

铅硫二元团簇 Pb_5S_4^+ 的理论研究

崔 勐 封继康 王素凡 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)

刘剑波 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 用密度泛函方法对铅硫二元团簇 Pb_5S_4^+ 的结构和性能进行了理论研究. 结果表明, 具有 C_s 对称性的笼状结构的异构体最稳定. 根据计算所推测的该团簇的性质与实验结果相一致.

关键词 铅硫二元团簇; 几何构型; 电子结构

中图分类号 O641.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)02-0260-03

自 Catleman 等^[1]于 1992 年发现 Met-Cars 以来, 由金属和非金属组成的二元团簇更加引起人们的关注^[2~5]. 这是由于它们具有特殊的电子结构和性能, 可广泛地应用于无机化学和材料化学等领域.

最近, 我们利用激光烧蚀铅硫混合物, 发现了 Pb_nS_m^+ 和 Pb_nS_m^- 离子团簇的质谱峰, 证明了铅硫团簇的存在. 并且还发现铅硫正离子团簇峰呈现一定的规律, 即主要组分可用 $\text{Pb}_{n+1}\text{S}_n^+$ 通式来表示. 通过激光光解实验得到光解通道和产物, 为对该类团簇结构和性质的研究提供了实验依据.

本文以 Pb_5S_4^+ 团簇为例, 对其结构和性质进行进一步的理论研究, 同时对实验现象进行分析和比较, 结果表明, 根据理论计算所推测的 Pb_5S_4^+ 团簇的结构和性质与实验结果相一致.

1 理论方法

1.1 Pb_5S_4^+ 团簇构型的构造

通过对 Pb_5S_4^+ 二元团簇可能结构的分析和研究, 我们设计了 7 种异构体: (I) 具有 C_{4v} 对称性, 其中一个 Pb 原子占据一个 C_4 轴并连接 4 个等同的硫原子, 另外 4 个 Pb 原子在硫原子之间形成 S—Pb—S 桥; (II) 连接方式与 (I) 相同, 但为平面结构, 具有 D_{4h} 对称性; (III) 由一个铅硫相间的立方体结构外接一个铅原子形成 C_{2v} 结构; (IV) 与结构 (III) 相似, 但外接 Pb 原子除与两个 S 原子相连外, 还与一个 Pb 原子相连, 且 Pb1—S6 间的键断开, 整个分子具有 C_s 对称性; (V) 具有 C_s 对称性的单环结构, 其中一个 S 原子与环外的一个 Pb 原子相连; (VI) 与结构 (V) 相似, 但外接 Pb 原子是与环内的一个 Pb 原子相连, 形成的结构亦具有 C_s 对称性; (VII) 可看作两个由 Pb, S 原子相间的三棱柱合并组成的具有 C_{2v} 对称性的结构. 构型 (I) — (VII) 如图 1 所示.

1.2 计算方法

在 Origin 200 服务器上用 Gaussian 94 程序中的密度泛函(B3LYP)方法, 选择 LANL2DZ 双 ζ 基组, 并考虑极化函数, 对 Pb_5S_4^+ 团簇各种可能存在的构型进行了计算.

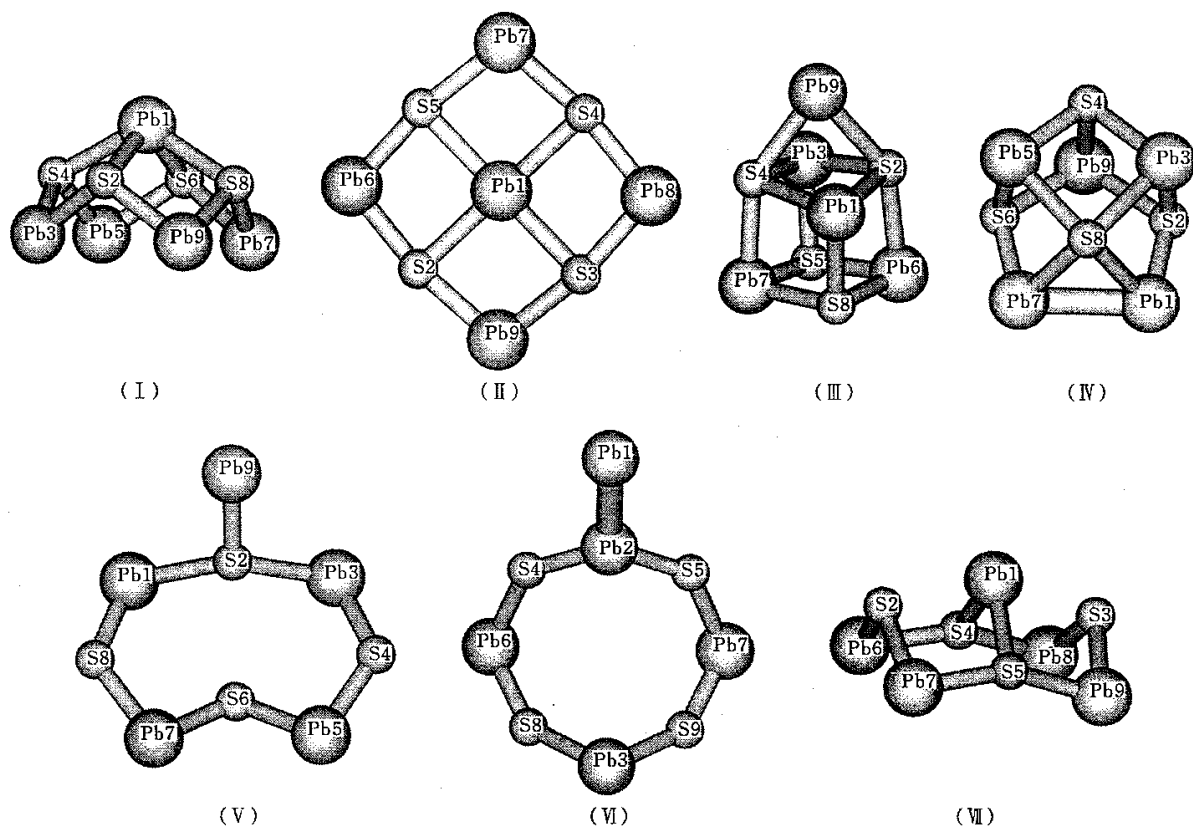
2 结果与讨论

对以上设计的 7 种异构体的构型进行全优化, 所得构型如图 1 所示, 其相应的 HOMO-LUMO 能隙、偶极矩和相对能量如表 1 所示. 由表 1 可见, 具有 C_s 对称性的构型 (IV) 最为稳定, 是 Pb_5S_4^+ 团簇基态最可能存在的形式. 而构型 (III) 和 (VII) 的能量次之, 也可能稳定存在, 构型 (III), (IV) 和 (VII) 相

收稿日期: 1999-01-11.

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 The possible structures of $Pb_5S_4^+$ I. C_{4v} ; II. D_{4h} ; III. C_{2v} ; IV. C_s ; V. C_s ; VI. C_s ; VII. C_{2v} .

应的键长, 重叠布居, Mulliken 电荷和自旋密度列于表 2.

Table 1 The HOMO-LUMO gap, dipole and relative energy of possible isomers of $Pb_5S_4^+$ clusters

No.	Symm.	State	$\Delta E_{LUMO-HOMO}/eV$	$10^{30}\mu/(C \cdot m)$	E_R/eV	No.	Symm.	State	$\Delta E_{LUMO-HOMO}/eV$	$10^{30}\mu/(C \cdot m)$	E_R/eV
I	C_{4v}	2A_1	1.095	17.895	0.795	V	C_s	$^2A''$	1.621	7.552	1.957
I	D_{4h}	$^2B_{1u}$	1.097	0.0	1.925	VI	C_s	$^2A'$	1.537	20.761	3.43
III	C_{2v}	2B_2	1.796	4.970	0.473	VII	C_{2v}	2B_2	1.076	16.051	0.632
IV	C_s	$^2A'$	1.567	6.878	0.0						

Table 2 The bond length, overlap population and Mulliken charge of the structure IV, III and VII of $Pb_5S_4^+$ clusters

No.	Bond length/ nm	Overlap population	Mulliken charge	Spin density	No.	Bond length/ nm	Overlap population	Mulliken charge	Spin density			
IV	Pb1—Pb7	0.324 5	0.058	Pb1 0.637	0.447	III	Pb1—S2	0.285 2	0.069	Pb1 0.792	0.032	
	Pb1—S2	0.262 5	0.116	S2 -0.693	0.017		Pb1—S8	0.270 5	0.081	S2 -0.773	0.007	
	Pb1—S8	0.282 3	0.064	Pb3 0.845	0.007		S2—Pb6	0.292 6	0.051	S5 -0.687	0.056	
	S2—Pb3	0.273 8	0.084	S4 -0.691	-0.003		S2—Pb9	0.285 4	0.052	Pb6 0.885	0.000	
	S2—Pb9	0.275 9	0.080	S8 -0.769	0.011		Pb6—S8	0.271 1	0.089	Pb9 0.565	0.808	
	Pb3—S4	0.268 0	0.101	Pb9 0.883	0.050		VII	Pb1—S4	0.273 9	0.068	Pb1 0.900	0.000
	Pb3—S8	0.292 1	0.055					S2—Pb6	0.261 3	0.122	S2 -0.678	0.010
S4—Pb9	0.276 4	0.080			S5—Pb7	0.263 2		0.092	S4 -0.758	-0.046		
								Pb6 0.743	0.268			

由表 2 可见, Pb1 和 Pb7 原子上的自旋密度值为 0.447, 表明在团簇 $Pb_5S_4^+$ 中 Pb1 和 Pb7 可以作为自由基反应的活性中心. Pb 和 S 原子分别带有较多的正电荷和负电荷, 因此可分别作为亲电和亲核反应的活性中心. 从 Pb1 和 Pb7 的键长和重叠布居来看, Pb1—Pb7 已有明显的成键. 计算所得的 $Pb_5S_4^+$ 团簇最稳定构型的电子结构信息为: 最稳定的异构体具有 C_s 对称性和 $^2A'$ 电子态, 其占据分子轨道为 $14a' + 8a''$, HOMO 轨道为 $14a'$, 由 S 原子的 $3p$ 轨道和 Pb 原子的 $6s6p$ 轨道组成, 能量为

-8.843 eV; LUMO 轨道为 $15a'$ 由 S 原子的 $3p$ 轨道和 Pb 原子的 $6s6p$ 轨道组成, 能量为 -7.276 eV. HOMO-LUMO 能隙为 1.567 eV. 由此可见, $Pb_5S_4^+$ 团簇的 LUMO 能量很低(-7.276 eV), 使其容易得到电子变为中性团簇 Pb_5S_4 . 这一结论与 Saito^[6] 利用原子炉加热 PbS, 产生的中性团簇存在 Pb_nS_{n-1} 的实验结果一致.

进一步所得 $Pb_5S_4^+$ 团簇激光光解发现, $Pb_5S_4^+$ 易被光解, 其主要光解通道为 $Pb_5S_4^+ \rightarrow Pb_3S_2^+ + (Pb_2S_2)$, 其次是 $Pb_5S_4^+ \rightarrow Pb_2^+ + (Pb_3S_4)$. 说明 $Pb_5S_4^+$ 团簇可离解出 Pb_2S_2 和 Pb_2^+ 碎片. 从算得的 $Pb_5S_4^+$ 的最稳定构型进行分析不难发现离解下来的碎片在该团簇中是连在一起的, 因此由激光光解所提供的能量可以使其离解. 可以认为实验中发现的 $Pb_5S_4^+$ 团簇很可能具有我们推测的结构.

此外, 还计算研究了 $Pb_5S_4^+$ 激光光解的主要通道 $Pb_5S_4^+ \rightarrow Pb_3S_2^+ + Pb_2S_2$ 的化学反应热. 计算得到的团簇 $Pb_5S_4^+(C_s)$, $Pb_3S_2^+(C_{2v})$ 和 $Pb_2S_2(C_{2v})$ 的总能量分别为 -57.988 171 7, -30.587 842 6 和 -27.316 169 8 a. u., 计算这一光解反应的化学反应热为 220.75 kJ/mol. 可见该光解反应是吸热反应, 且所需能量较高, 说明团簇 $Pb_5S_4^+(IV)$ 是稳定的.

$Pb_5S_4^+$ 团簇除了以上两种主要光解通道外, 还存在 $Pb_5S_4^+ \rightarrow Pb_3S_3^+ + (Pb_2S)$ 和 $Pb_5S_4^+ \rightarrow Pb^+ + (Pb_4S_4)$ 光解通道. 从构型(III)和(VII)的结构分析中不难看出, 对于构型(III)的外接 Pb 原子易在光解中失去, 而构型(VII)中的 Pb_2S 单元也易在光解中失去. 由此可见, 从构型(III)和(VII)的结构出发, 可以很好地解释以上两种光解通道, 因此可认为, 构型(III)和(VII)也是可能存在的, 特别是考虑到激光溅射时产生的团簇本身是亚稳态的情况. 但以上的两种光解通道光解效率较低, 因此构型(III)和(VII)并不是 $Pb_5S_4^+$ 团簇的最主要的存在形式.

参 考 文 献

- 1 Guo B., Kerns K., Catleman A.. Science[J], 1992, **255**: 1 411—1 414
- 2 Yu Z., Zhang N., Gao Z. *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1993, **99**: 1 765—1 770
- 3 Zhang N., Yu Z., Wu X. *et al.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. [J], 1993, **89**: 1 779—1 782
- 4 Zhang N., Shi Y., Gao Z. *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1994, **101**: 1 219—1 224
- 5 CUI Meng(崔 勳), 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**(3): 436—439
- 6 Saito Y., Mihama K., Noda T.. Jap. J. Appl. Phys. [J], 1983, **22**(3): L179—L181

Theoretical Studies of Lead-sulfur Binary $Pb_5S_4^+$ Clusters

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

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

LIU Jian-Bo, 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 structures and properties of $Pb_5S_4^+$ clusters were studied by using Density Functional Theory (B3LYP) method. The result shows that the most stable isomers is $Pb_5S_4^+(C_s)$ which has a cage structure. Our forecast to the properties of the clusters is agreement with experimental results.

Keywords Lead-sulfur binary clusters; Geometrical structure; Electronic structure

(Ed.: F, X)