

砷原子团簇结构的量子化学密度泛函理论研究*

池贤兴^{a**}, 田善喜^b, 徐克尊^b

(a. 温州师范学院物理系, 温州 325003;

b. 中国科学技术大学选键化学开放实验室, 原子分子物理实验室, 合肥 230027)

摘要: 采用密度泛函理论的三种方法: 局域自旋密度近似 SVWN、梯度修正 BLYP、杂化密度泛函 B3LYP, 优化了中性 As_n 、负离子 As_n^- ($n = 25$) 的结构, 在优化结构基础上计算了它们的振动光谱, 获得它们稳定的最低能量态的结构. 其中中性 As_n ($n = 25$) 的稳定结构的计算结果, 与已有的理论结果以及实验数据进行了比较. 而对负离子 As_n^- ($n = 25$) 的稳定结构作了预言. 同时计算了 As_n ($n = 25$) 的绝热电子亲和能 (EA_a), 与有关光电子谱学的实验值符合较好.

关键词: 砷原子团簇; 密度泛函理论; 绝热电子亲和能

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 由于 V 族元素 (N、P、As、Sb 和 Bi) 的原子团簇在固体、表面物理、分子物理以及催化等方面的重要作用, 一直受到广泛关注^[1-5]. 对于中性 As_n ($n \geq 2$) 团簇, 已有不少实验和理论研究^[6-9], 其中 Igel - Mann 等人对 As_n ($n = 26$) 的稳定结构和原子化能 (D_e)、电离势 (IP) 作了比较系统的理论计算^[6]. 但对负离子 As_n^- ($n \geq 2$), 目前理论与实验研究很少. Lippa 等人对 As_n^- ($n = 25$) 进行了光电子谱实验^[1], 测出了它们的绝热电子亲和能 (EA_a) 等一些化学性质. 本文采用密度泛函方法, 对中性 As_n ($n = 25$) 和负离子 As_n^- ($n = 25$) 的稳定结构、振动频率和绝热电子亲和能进行理论计算. 其中中性 As_n ($n = 25$) 的稳定结构的计算结果与 Igel - Mann 等人的理论结果^[6]以及已有的实验数据进行了比较. 并对负离子 As_n^- ($n = 25$) 的稳定结构作了预言. 同时, 计算了 As_n ($n = 25$) 的绝热电子亲和能, 并与 Lippa 等人由光电子谱实验获得的 EA_a 实验值^[1]作了比较.

2 计算方法

考虑到 As_n 团簇中电子关联比较强, 根据我们的计算经验^[10], 采用三种密度泛函方法: 局域自旋

密度近似 SVWN^[11]、梯度修正 BLYP^[12]、杂化密度泛函 B3LYP^[13], 并且使用较大基组 6-311 + G(3df), 以期获得较好结果. 我们先对 As_n ($n = 25$) 中性和负离子团簇的各种可能结构进行结构优化, 然后在优化结构的基础上计算它们的振动频率, 将出现虚频的不稳定结构去掉, 最后得到 As_n ($n = 25$) 中性和负离子团簇的稳定结构. 同时, 利用优化结构与振动频率计算获得的数据, 计算了它们的绝热电子亲和能 (EA_a).

绝热电子亲和能 (EA_a) 是指中性团簇获得一个电子并且团簇结构发生了驰豫而放出的能量, 按优化结构的中性团簇总能加零点能 (ZPE) 修正与优化结构的负离子团簇总能加 ZPE 修正的差来计算, 即

$$EA_a = E_{tot}(As_n) + E_{ZPE}(As_n) - [E_{tot}(As_n^-) + E_{ZPE}(As_n^-)]$$

其中, E_{tot} 表示团簇自洽场电子总能量; E_{ZPE} 表示团簇的振动零点能.

我们使用的计算软件是 Gaussian 软件包—Gaussian98w(A.7)^[14], 所有计算都在 PC 机上完成.

3 结果与讨论

3.1 As_n 和 As_n^- ($n = 25$) 的稳定结构

我们探索的 As_n 和 As_n^- ($n = 25$) 各种可能结构

* 国家自然科学基金资助项目(19634040). ** 通讯联系人, Email: chixx@mail.wzptt.zj.cn 或 chixx@wztc.edu.cn

收稿日期: 2001-05-10; 修回日期: 2001-08-13.

见图 1,在优化结构基础上用 B3LYP/6-311+G(3df)方法计算得到的振动频率见表 1,最后获得的稳定的最低能量态结构见图 2,它们优化结构的键长与键角数据见表 2.表 1、表 2 分别列出目前所有有关 As_n ($n = 25$) 振动频率、键长与键角的实验数据,表 2 中也列出了 Igel - Mann 等人对中性 As_n ($n = 25$) 采用价从头算 SCF (valence ab initio self - con-

sistent field)方法进行结构优化计算的理论计算结果^[6],以便比较.从表 1、表 2 可以看出,我们用密度泛函方法计算的 As_2 和 As_4 (Td) 振动频率与键长的理论结果与实验值符合很好.由于目前理论计算以及实验数据极少,对负离子 As_n^- ($n = 25$),我们就与 V 族其它元素负离子团簇 X_n^- ($X = P, Sb, Bi, n = 2-5$) 稳定结构的一些理论结果作类比.

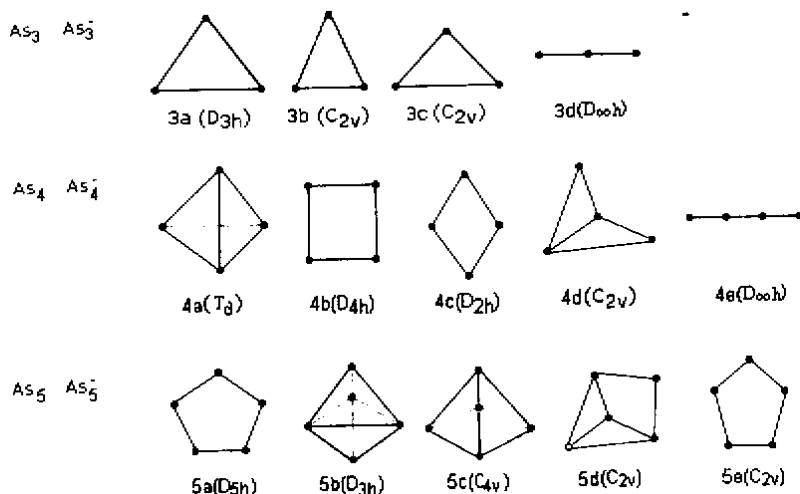


图 1 密度泛函理论探索的 As_n 与 As_n^- ($n = 25$) 可能的几种结构

Fig. 1 Several possible structures of As_n 与 As_n^- ($n = 25$) investigated by DF theory

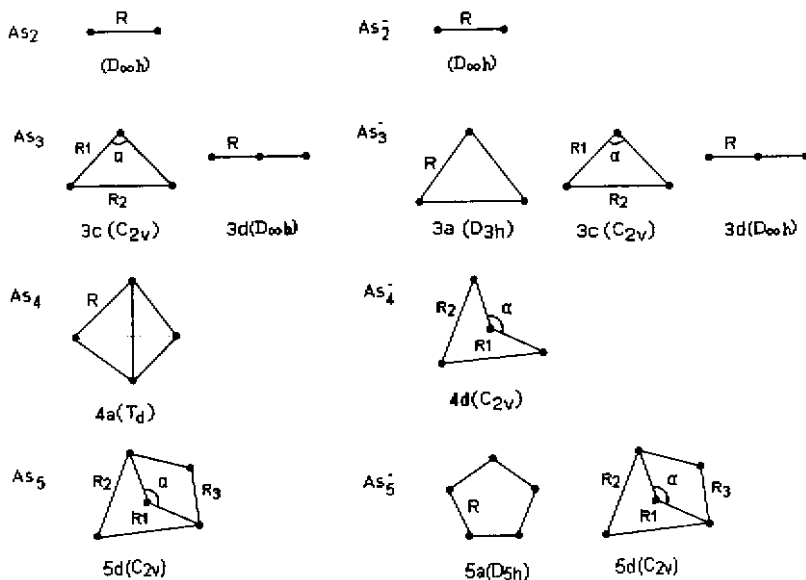


图 2 密度泛函理论得到的 As_n 与 As_n^- ($n = 25$) 稳定结构

Fig. 2 The stable structures of As_n 与 As_n^- ($n = 25$) obtained by DF theory

表 1 用 B3LYP/6-311+G(3df)方法获得的 As_n 、 As_n^- ($n=25$)各种可能结构的振动频率(cm^{-1})Table 1 Vibration frequencies(cm^{-1}) of several possible structures of As_n and As_n^- ($n=25$) with B3LYP/6-311+G(3df)

As_2	($D_{\infty h}$)	422.14	(430) ^c					
As_2^-	($D_{\infty h}$)	372.35						
As_3	3d(D_{3h})	i260.83 ^b	259.05	349.09				
	3i(C_{2v})	i167.61	260.33	366.31				
	3c(C_{2v})	128.38	226.83	355.69				
	3c($D_{\infty h}$)	51.94	69.86	265.73	367.78			
As_3^-	3d(D_{3h})	220.87	329.50	413.31				
	3i(C_{2v})	i1292.02	242.24	366.07				
	3c(C_{2v})	168.26	249.07	354.12				
	3c($D_{\infty h}$)	82.52	263.90	434.92				
As_4	4d(Td)	203.04	259.30	349.48	(200 250 340) ^c			
	4i(D_{4h})	i92.20	140.27	246.98	270.58	284.05	440.63	
	4c(D_{2h})	i200.31	145.19	252.87	283.47	285.67	504.97	
	4c(C_{2v})	202.44	202.88	258.81	258.96	259.00	349.63	
	4c($D_{\infty h}$)	i546.14	i53.43	i5.68	22.88	196.41	323.26	452.85
As_4^-	4d(Td)	i238.83	174.29	227.17	316.30	1373.92	1377.79	
	4i(D_{4h})	i429.20	48.66	154.08	218.08	256.41	279.27	
	4c(D_{2h})	i226.95	i33.42	155.71	219.53	261.19	279.62	
	4c(C_{2v})	119.96	171.66	220.50	231.22	244.52	325.94	
	4c($D_{\infty h}$)	i167.42	i83.90	i65.36	28.94	203.17	238.27	415.80
As_5	5d(D_{5h})	i53.20	i47.31	155.46	163.89	248.55		
		254.17	266.89	287.78	1108.03			
	5i(D_{3h})	i238.62	i124.37	142.72	215.47	231.34		
		241.88	243.46	255.00	285.54			
	5c(C_{4v})	i29.02	i29.02	55.24	114.08	225.50		
		239.26	239.26	262.38	297.35			
	5c(C_{2v})	71.09	139.37	195.23	207.52	211.11		
	242.40	251.07	255.23	312.98				
	5c(C_{2v})	i123.17	26.54	102.51	142.83	243.49	257.57	267.11
		289.79	309.49					
As_5^-	5d(D_{5h})	109.11	161.11	255.84	280.33	283.31		
	5i(D_{3h})	i68.71	i68.71	159.30	241.14	241.14	242.18	243.59
		243.59	282.74					
	5c(C_{4v})	i102.08	93.38	105.19	105.19	205.97	215.14	215.14
		236.24	291.78					
	5c(C_{2v})	110.34	138.46	163.84	179.28	214.15		
		214.70	240.93	246.08	300.20			
	5c(C_{2v})	108.73	109.28	161.01	161.01	255.93	280.27	280.27
		283.27	283.35					

a. Experimental data from Ref. [15]. b. i indicates this frequency is an imaginary one. c. Experimental data from Ref. [16].

表 2 As_n 、 As_n^- ($n = 25$) 稳定结构的键长与键角(键长: nm, 键角: $^\circ$)Table 2 Bond lengths(nm) and bond angles(degree) of As_n 、 As_n^- ($n = 25$) stable structures

		SVWN	BLYP	B3LYP	SCF ^[6]	Expt.	
As_2	R	0.2088	0.2133	0.2103	0.2043	0.2103 ^[15]	
As_2^-	R	- ^a	0.2234	0.2202			
As_3	3d(C_{2v})						
	R_1	0.2288	0.2349	0.2319	0.2265		
	R_2	0.2458	0.2539	0.2499	0.2434		
	α	64.99	65.41	65.22	65		
	3d($D_{\infty h}$)						
	R	-	0.2210	0.2181	0.2127		
As_3^-	3d(C_{2v})						
	R_1	0.2276	0.2338	0.2302			
	R_2	0.2658	0.2773	0.2715			
	α	71.46	72.73	72.24			
	3d($D_{\infty h}$)						
	R	0.2157	0.2217	0.2183			
As_4	3d(D_{3h})						
	R	-	-	0.2407			
	4d(T_d)						
	R	0.2415	0.2488	0.2454	0.2471	0.2435 ^[17]	
	4d(C_{2v})						
As_4^-	R_1	0.2384	0.2452	0.2421			
	R_2	0.2422	0.2504	0.2467			
	α	75.41	77.71	77.64			
	As_5	5d(C_{2v})					
		R_1	0.2392	0.2460	0.2428	0.2466	
R_2		0.2464	0.2546	0.2507	0.2397		
R_3		0.2416	0.2501	0.2467	0.2445		
α		81.37	81.38	81.62	70		
As_5^-	5d(D_{5h})						
	R	0.2296	0.2368	0.2335			
	5d(C_{2v})						
	R_1	0.2425	0.2497	0.2461			
	R_2	0.2478	0.2563	0.2516			
	R_3	0.2415	0.2501	0.2469			
	α	75.43	76.33	77.03			

a. The geometry optimization is not successful when using this DFT approach.

As_2 和 As_2^- : 只有一种线性结构. 同一种方法计算出来的 As_2^- 键长比 As_2 要长些, As_2^- 振动频率比 As_2 要小些, 这是合理的. 因为获得的电子占据了 As_2

的最低未占据轨道(LUMO)— $1\pi_g$, 而此轨道为反键轨道, 故 As_2^- 键要长些, 振动频率要小些.

As_3 和 As_3^- : 我们选了四种结构(见图 1 中的

3a、3b、3c、3d),分别进行结构优化和振动光谱计算.对中性 As_3 , Igel - Mann 等人用价从头算 SCF 方法研究了这四种结构^[6],按稳定性减少顺序排列,它们是:3b 与 3c(C_{2v}) λ 3a(D_{3h}) λ 3d($D_{\infty h}$),认为其中 C_{2v} 对称的二种等腰三角形结构(3b、3c)的基态能量是一样的;同时还认为,由于 D_{3h} 结构的最高单电子占据轨道是简并的,通过 Jahn - Teller 效应, D_{3h} 结构就变形为 3c(钝角等腰三角形)和 3f(锐角等腰三角形).Igel - Mann 等人最后获得的 As_3 的三种稳定结构是:3b、3c、3d.并用 CEPA - 1 方法(the coupled - electron pair approximation)计算 C_{2v} 结构能量比 $D_{\infty h}$ 结构低 1.6 eV.我们的计算结果与 Igel - Mann 等人基本上相同,最后稳定的最低能量态结构是 3c(C_{2v} , 钝角等腰三角形)与 3d($D_{\infty h}$).用 B3LYP 方法计算 3c(钝角等腰三角形)能量(包括零点能修正)比 $D_{\infty h}$ 结构低 1.4 eV.而 3a(D_{3h})结构与 3f(锐角等腰三角形)结构,在优化结构基础上计算振动光谱时都出现一个虚频,说明它们不是稳定结构,其中 3a(D_{3h})结构不稳定是 Jahn - Teller 效应的结果.对 As_3^- ,我们获得稳定的最低能量态结构是:3c(C_{2v} , 钝角等腰三角形) λ 3d($D_{\infty h}$) λ 3a(D_{3h}).用 B3LYP 方法计算 3c 结构能量(包括零点能)最低,3d($D_{\infty h}$) λ 3a(D_{3h})能量比 3c(C_{2v})分别高 0.13 与 0.57 eV.而 3f(锐角等腰三角形)结构,在优化结构基础上计算振动光谱时也出现一个虚频,是一种不稳定的结构.

As_4 和 As_4^- :我们选了五种结构(见图 1 中的 4a、4b、4c、4d、4e),分别进行结构优化和振动光谱计算.对中性 As_4 , Igel - Mann 等人优化了二种稳定的结构:4d(Td)和 4f(D_{4h})结构,计算 Td 结构能量比 D_{4h} 低 2 eV.我们计算结果只有 4a(Td)结构是稳定的能量极小态,而 4c(C_{2v} , 称 roof 型)结构在初始为 C_{2v} 对称条件下,通过优化结构计算,最后优化到 Td 对称的 4a 结构.这从表 1 中 4a(Td)与 4c(C_{2v})结构的振动频率的比较很容易看出,我们计算 4c(C_{2v})结构有 6 个频率:202.44 与 202.88 cm^{-1} 属于二重简并 e 对称,258.88、258.81、259.00 cm^{-1} 属三重简并 t_2 对称,349.63 cm^{-1} 是属 a_1 对称,正好与 4a(Td)结构的三个频率数值和对称类一致.并且从优化结构的几何参数看,二者也是一致的:用 B3LYP/6 - 311 + G(3df)方法对 4c(C_{2v})进行结构优化,获得几何参数为: $R_1 = 0.2454$ nm, $R_2 = 0.2453$ nm, $\alpha = 59.99$,正好趋于 Td 结构,并且与表 2 中用同样方法得到的 4a

(Td)优化结构的键长 $R = 0.2454$ nm 一致.在计算振动光谱时,4f(D_{4h}) λ 4c(D_{2h}) λ 4e($D_{\infty h}$)都出现虚频,都不是稳定结构.对 As_4^- ,只有 4d 结构(C_{2v} , roof 型)是稳定的最低能量态,而 4a(Td) λ 4b(D_{4h}) λ 4c(D_{2h}) λ 4e($D_{\infty h}$)在优化结构基础上计算振动光谱时都出现虚频,所以也都是不稳定结构.其中 4a(Td)不稳定是 Jahn - Teller 效应的结果,其基态电子组态: $1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e_1^4 1t_1^1$,最高占据分子轨道 $1t_1$ 是三重简并的,且只占据一个电子.比较 P_4^- 、 Sb_4^- 、 Bi_4^- 团簇,都发现它们的 C_{2v} (roof 型)结构最稳定^[2, 18, 19].

As_5 和 As_5^- :我们也选了五种结构(见图 1 中的 5a、5b、5c、5d、5e),分别进行结构优化和振动光谱计算.对 As_5 , Igel - Mann 等人也研究了这 5 种结构,认为 5e(C_{2v} , 平面型)结构能量最低,5a(D_{5h})与 5d(C_{2v} , 称 bridged roof 型)结构能量分别比 5e(C_{2v} , 平面型)高 0.1 与 0.78 eV.我们的计算结果是:只有 5d 结构(C_{2v} , bridged roof 型)是稳定的能量极小态,5a、5b、5c、5e 四种结构在优化结构基础上计算振动光谱时都出现虚频,都不是稳定结构,其中 5a(D_{5h})结构不稳定是 Jahn - Teller 效应的结果,因为它的基态电子组态为 $2a_1'^2 2e_1'^4 2e_2'^4 1a_2'^2 1e_1'^3$,最高占据分子轨道 $1e_1'$ 是二重简并的,且只占据 3 个电子.对 As_5^- ,5a(D_{5h})结构与 5d(C_{2v} , bridged roof 型)结构是稳定的能量极小态.用 B3LYP 方法计算 5a(D_{5h})结构能量比 5d(C_{2v} , bridged roof 型)结构要低 1.3 eV.而 5e(C_{2v} , 平面型)结构在初始为 C_{2v} 对称条件下,通过优化结构计算,最后到 D_{5h} 对称的 5a 结构,这从表 1 中 5a(D_{5h})与 5e(C_{2v} , 平面型)结构的振动频率的比较很容易看出.并且从优化结构的几何参数看,二者也是一致的.5f(D_{3h}) λ 5c(C_{4v})二种结构在优化结构基础上计算振动光谱时都出现虚频,所以 As_5^- 的这二种结构也是不稳定,比较 V 族其他元素的 X_5 ($X = P, Sb, Bi$)团簇,不少研究结果与我们对 As_5 的研究结果相似, Jones 等研究了 $P_5^{[2]}$, Gausa 等研究了 Sb_5 、 $Bi_5^{[18]}$,认为它们中性的 C_{2v} (bridged roof 型)结构与负离子的 D_{5h} 结构最稳定.

3.2 绝热电子亲和能 EA_n

我们利用上述计算振动光谱时获得的 As_n 和 As_n^- 的各种稳定结构的自洽场能量和零点能(ZPE)修正,计算了 As_n ($n = 25$)的绝热电子亲和能(EA_n),结果见表 3.它们的实验值也列在表 3 中,以便比较.对于 n 从 3 开始的 As_n ,无论中性或负离子团簇,其

稳定结构有多种,计算它们绝热电子亲和能时,都用它们中性与负离子最稳定结构的能量(包括 ZPE 修正)差来获得对应团簇的 EA_n . 具体说,对 As_3 , 用中性的 $3d(C_{2v})$ 结构与负离子的 $3d(C_{2v})$ 结构的能量差; 对 As_4 , 用中性的 $4d(Td)$ 结构与负离子的 $4d(C_{2v})$ 结构的能量差; 对 As_5 , 用中性的 $5d(C_{2v})$ 结构与负离子的 $5d(D_{5h})$ 结构的能量差. 由表 3 可见,密度泛函方法计算结果与实验值符合较好,并且从 As_2 到 As_5 , EA_n 也是一小一大, 交替变化, 与 Lippa 等人由光电电子谱实验获得的 EA_n 实验值^[1] 的变化趋势一致. 对于 As_4 、 As_5 , 光电电子谱实验只给出了它们 EA_n 的上限或下限^[1], 其中 As_5 的下限是一个估计值. BLYP 与 B3LYP 方法计算 As_4 、 As_5 的 EA_n 结果都在实验给出的范围之内, 其中 As_5 的 EA_n 比实验给出的下限大了不少, 这需要实验的进一步验证.

表 3 $As_n(n=25)$ 的绝热电子亲和能 EA_n (eV)Table 3 Adiabatic electron affinities EA_n (eV) of $As_n(n=25)$

	As_2	As_3	As_4	As_5
SVWN	-	2.00	0.93	3.46
BLYP	0.76	1.30	0.47	2.97
B3LYP	0.95	1.35	0.59	3.06
Expt. ^[1]	0.739 ± 0.008	1.45 ± 0.03	< 0.8	> 1.7

4 结 论

1. 我们用密度泛函理论计算得到的 $As_n(n=25)$ 最稳定结构是: As_2 , 线型($D_{\infty h}$); As_3 , 钝角等腰三角形(C_{2v}); As_4 , 正四面体(Td); As_5 , bridged roof 型(C_{2v}). $As_n^-(n=25)$ 最稳定结构是: As_2^- , 线型($D_{\infty h}$); As_3^- , 钝角等腰三角形(C_{2v}); As_4^- , roof 型(C_{2v}); As_5^- , 正五边形(D_{5h}). As_n 团簇的这些结构与 V 族其他元素中性和负离子团簇 $X_n(n=25, X=P, Sb, Bi)$ 的稳定结构^[2-4, 18, 19] 是一致的.

2. $As_3(D_{3h})$ 、 $As_4^-(Td)$ 、 $As_5(D_{5h})$ 的结构高度对称, 它们的基态电子组态是简并态: $As_3(D_{3h})$ 为 $2a_1'^2 2e_1'^4 1a_2'^2 1e_1'^1$, $As_4^-(Td)$ 为 $1a_1'^2 1t_2'^2 a_1'^2 t_2'^6 1e_1'^4 1t_1'^1$, $As_5(D_{5h})$ 为 $2a_1'^2 2e_1'^4 2e_2'^4 1a_2'^2 1e_1'^3$, 由于 Jahn-Teller 效应, 它们的结构必然是不稳定的. 当它们获得或失去一个电子时, 简并的电子组态遭到破坏, 基态去简并, 因而团簇的几何结构也伴随变形以达到稳定的

结构.

3. 密度泛函理论的三种方法 SVWN、BLYP 和 B3LYP 中, BLYP 和 B3LYP 二种方法计算结果与实验符合得要好些. 在计算绝热电子亲和能时, SVWN 方法计算的结果与实验偏差较大.

参 考 文 献

- [1] Lippa T P, Xu S J, Lyapustina S A, et al. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 10727
- [2] Jones R O, Ganteor G, Hunsicker S, Pieperhoff P. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**: 9549
- [3] Polak M L, Joe Ho, Gustav Gerber, Lineberger W C. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**: 3053
- [4] Polak M L, Joe Ho, Gustav Gerber, Lineberger W C. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 8990
- [5] Hongxing Zhang, Balasubramanian K. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 3437
- [6] Igel-Mann G, Stoll H, Preuss H. *Mol. Phys.*, 1993, **80**: 325
- [7] Yoo R K, Ruscic B, Berkowitz J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 6696
- [8] Ballone P, Jones R O. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**: 4941
- [9] Mingzuo Shen, Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 2261
- [10] Chi Xianxing(池贤兴), Tian Shanxi(田善喜), Xu Kezun(徐克尊). *Spectroscopy and Spectroscopic Analysis* (光谱学与光谱分析), 2000, **20**: 704
- [11] Voako S H, Wilk L, Nusair M. *Can. J. Phys.*, 1980, **58**: 1200
- [12] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 785
- [13] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [14] Frisch M J, et al. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998
- [15] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979
- [16] Bondybey V E, Schwartz G P, Griffiths J E. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **89**: 328
- [17] Morino Y, Ukaji T, Ito T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, **39**: 64
- [18] Gausa M, Kaschner R, Seifert G, et al. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 9719
- [19] Gausa M, Kaschner R, Lutz H O, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **230**: 99L

Density Functional Theory Study on the Structures and Electron Affinities of Neutral As_n and Anionic As_n^- ($n = 25$) Clusters^{*}

Chi Xianxing^{a**}, Tian Shanxi^b, Xu Kezun^b

(*a.* Department of Physics, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325003,

b. Open Laboratory of Bond – Selective Chemistry, Laboratory of Atomic and Molecular Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027)

Abstract Three density functional theory approaches: the local – spin – density approximation Slater – VWN functional, the gradient – correction Becke88 – LYP functional and the hybrid Becke3 – LYP functional are used in the geometry optimizations and frequency calculations on As_n ($n = 25$) clusters and their anionic clusters, with 6 – 311 + G(3df) basis sets. Several possible structures for each cluster size n of neutral and anionic clusters have been investigated. Their equilibrium structures have been found. The equilibrium structures of neutral As_n clusters obtained in the present DFT calculations are compared with other theoretical results in literature and experimental data. The agreement between them is very good. The equilibrium structures of anionic As_n^- clusters are predicted. The most stable structures of anionic As_n^- ($n = 3-5$) clusters determined by DFT calculations are as follows: a isosceles triangle (C_{2v}) for As_3^- , a roof – type (C_{2v}) for As_4^- , a pentagon (D_{5h}) for As_5^- . These most stable structures of anionic Arsenic clusters are similar to those of anionic clusters formed by other group V elements including P, Sb, Bi.

The adiabatic electron affinities (EA_a) of these arsenic clusters are also calculated, which is in good agreement with the experimental EA_a values of As_n clusters from the work by Lippa *et al.* The present theoretical study shows that Jahn – Teller effect is very obvious in determining the stable structure of Arsenic clusters. In the D_{3h} structure of As_3 , the Td structure of As_4^- , and the D_{5h} structure of As_5 , the highest occupied molecular orbital (HOMO) for one structure in the ground state is all degenerate. These degeneracies result in Jahn – Teller distortions and make these structures with high symmetries unstable.

Key words Neutral As_n and anionic As_n^- , Density Functional Theory, Adiabatic electron affinity

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19634040).

** To whom correspondence should be addressed, Email: chixx@mail.wzptt.zj.cn or chixx@wztc.edu.cn