

# 小分子硫原子团簇正离子的结构稳定性\*

陈明旦\*\*, 刘明宏, 刘建文, 焦毓才, 张乾二

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要:** 用分子图形软件设计出 49 种硫原子团簇  $S_n^+$  ( $n = 313$ ) 的结构, 使用 B3LYP 密度泛函进行几何构型优化和振动频率计算, 根据分子的总能量得出最稳定的同分异构体. 在硫原子团簇正离子中, 大部分原子为二配位成键, 带有一、三配位的原子结构的总能量较高. 部分最稳定硫原子团簇正离子的构型与最稳定的中性硫原子团簇的构型完全不同.

**关键词:** 硫原子团簇正离子;  $S_n^+$ ; 同分异构体; B3LYP; 密度泛函

中图分类号: O624 文献标识码: A

## 1 引言

用激光或高能电子轰击固体表面等方法可以获得大小和组分不同的碳、磷、硫等原子团簇<sup>[1]</sup>. 由于碳原子团簇具有神奇的结构和性能, 引起了人们对其广泛和深入的研究. 除了碳原子团簇之外, 其它元素的原子团簇是否也具有类似碳原子团簇的奇异的特性? 这是个十分有趣的研究课题. 在所有元素中, 硫元素具有数量最多同素异构体. Martin 等人检测到直至  $S_{56}^+$  的硫原子团簇正离子<sup>[2]</sup>. 从郑兰荪等人得到的激光轰击产生的硫原子团簇正离子飞行时间质谱图(图 1)中, 部分谱峰具有很大的信号强度<sup>[1]</sup>. 由于很难得到纯净的硫原子团簇或其同素异构体, 目前硫原子团簇的实验数据很少. 在实验手段受到各种条件的限制时, 精确理论研究是对实验数据缺乏的一种重要的补充. 因此, 有必要对硫原子团簇正离子的结构作进一步的理论研究. 对硫原子团簇的理论研究主要集中在少量的中性  $S_3S_{12}$  和负离子  $S^-$ 、 $S_9^-$  的结构<sup>[3-7]</sup>, 几乎没有涉及硫原子团簇正离子. 只有 Zakrzewski 等人用 HF 和 CI 计算了 3 种  $S_3$ 、9 种  $S_4$  和 3 种  $S_5$  的总能量、绝热电离能和电子亲和能<sup>[8]</sup>.

本工作采用被广泛提倡使用的精确的 B3LYP 密度泛函方法, 对  $S_3^+$ 、 $S_{13}^+$  的 49 种不同结构(其中多数结构未见报道)进行几何构型优化和振动频率计算, 进一步比较其结构的稳定性, 并总结硫原子团簇

正离子的结构规律性. 其结果可望为新型原子团簇材料的合成、开拓和进一步理论研究提供依据, 并丰富硫原子团簇化学的研究.

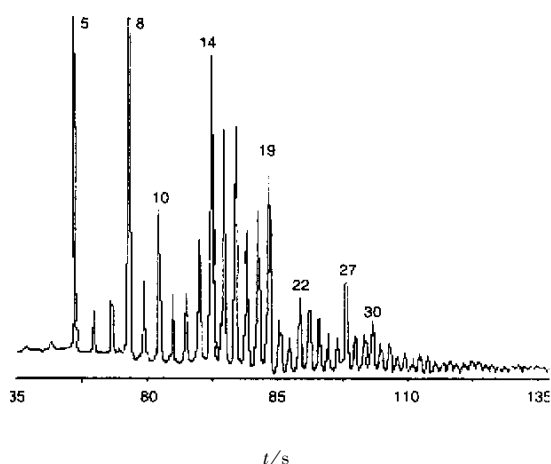


图 1 硫原子团簇正离子飞行时间质谱图

Fig. 1 The time-of-flight mass spectrum of cationic sulfur clusters

## 2 计算方法

本工作的计算采用分子图形、分子力学、量子化学结合并交互使用的方法. 首先在 PC/Pentium II 微机上运行 HyperChem 5.1 for Windows 程序<sup>[9]</sup>和 Desktop Molecular Modeller 3.0 for Windows 程序<sup>[10]</sup>编辑设计出所设想的原子团簇模型. 初始的分子结构模型的设计是通过断裂键、生成键、增加原子、删除原子、旋转碎片、平移碎片和合并碎片等方法完成的. 在硫

\* 国家自然科学基金资助项目(29573117)和优秀国家重点实验室研究基金(20023001).

\*\* 通讯联系人, E-mail: mdchen@xmu.edu.cn 收稿日期: 2001-10-11; 修回日期: 2002-03-14.

原子团簇中,二配位是最常见的成键方式.在某些硫原子团簇中,部分原子是一配位或三配位的,但大部分的原子仍是二配位的.其次,对此初始模型进行 MM+ 分子力学优化,再进行半经验 PM3 量子化学优化.最后,使用 Gaussian 98 程序中进行 B3LYP 密度泛函几何构型优化和振动频率计算<sup>[11]</sup>,优化后模型再使用上述的分子图形软件显示.几何构型优化和振动频率计算应用含有极化函数  $d$  的 6-31G\* 基组<sup>[12]</sup>,所有的计算在 Alpha 8200 计算机上完成.

### 3 结构模型

图 2 至图 5 显示几何构型优化后  $S_3^+$ 、 $S_{13}^+$  的局域极小点模型(图 2k 除外).

#### 3.1 $S_3^+$ 、 $S_4^+$ 、 $S_5^+$ 同分异构体

图 2 显示  $S_3^+$ 、 $S_4^+$ 、 $S_5^+$  的 11 种同分异构体.图 2a 是具有  $C_{2v}$  对称性的  $S_3^+$  开环结构.图 2 bf 显示 5

种  $S_4^+$  的结构.图 2b 是具有  $C_{2h}$  对称性的平面反式结构.图 2c 是具有  $C_{2v}$  对称性的平面顺式结构.图 2d 的对称性是  $D_{2d}$ ,它是非平面的四员环结构.图 2e 是具有  $D_{3h}$  对称性的平面结构,它的中心是 1 个三配位的原子.图 2f 是具有  $D_{4h}$  对称性的正方形结构.图 2gk 显示 5 种  $S_5^+$  的结构.图 2g 是具有  $C_{2v}$  对称性的 W 状平面结构.图 2h 是具有  $C_s$  对称性的平面勺状结构.图 2i 也具有  $C_s$  对称性,它带有 1 个三配位的原子.图 2j 具有  $C_s$  对称性五员环结构.图 2k 是具有  $C_2$  对称性的五员环结构.

#### 3.2 $S_6^+$ 、 $S_7^+$ 同分异构体

图 3 af 显示 6 种  $S_6^+$  的结构.图 3 a 和 b 均是具有  $C_2$  对称性的链状结构.图 3c 具有  $C_{2v}$  对称性的船式结构.图 3d 是具有  $D_{3d}$  对称性的椅式结构.图 3 e 和 f 均是链状结构,前者具有  $C_2$  对称性,后者没有对称性.图 3 gj 显示 4 种  $S_7^+$  的结构.图 3g 是

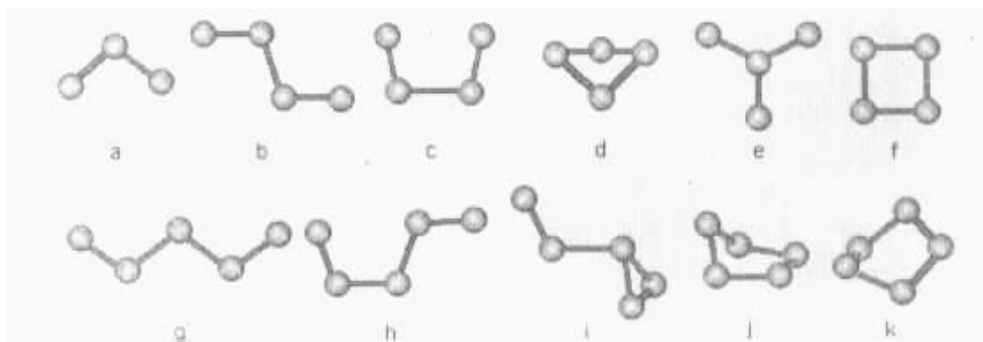


图 2  $S_3^+$ 、 $S_4^+$ 、 $S_5^+$  的 11 种结构

Fig.2 Eleven models of  $S_3^+$ ,  $S_4^+$  and  $S_5^+$

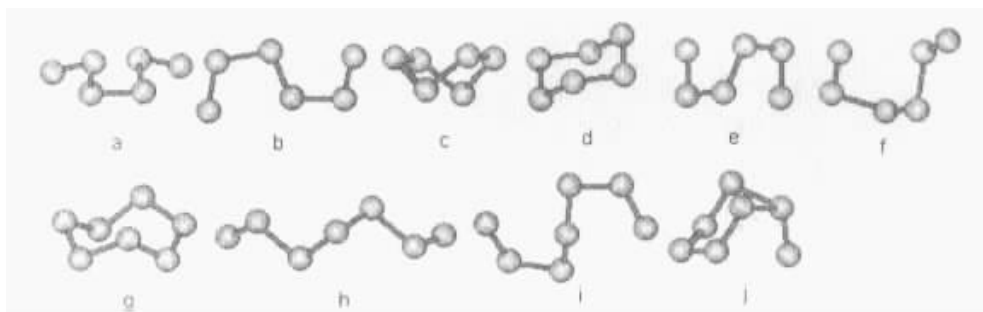


图 3  $S_6^+$ 、 $S_7^+$  的 10 种同分异构体

Fig.3 Ten models of  $S_6^+$  and  $S_7^+$  isomers

具有  $C_2$  对称性的环状结构.图 3 h 和 i 均是具有  $C_2$  对称性的链状结构,但其键长、键角和扭角不相同.图 3j 具有  $C_s$  对称性,它可视为是由图 3d 在顶端

增加 1 个原子生成的,带有 1 个三配位原子.

#### 3.3 $S_8^+$ 、 $S_9^+$ 同分异构体

图 4 af 显示 6 种  $S_8^+$  的结构.图 4 a 和 b 都是具

有  $C_2$  的对称性的链状结构,但其键长、键角和扭角不相同.图 4c 也具有  $C_2$  对称性,它是环状结构.图 4d 是具有  $C_{2h}$  对称性的椅式结构.图 4e 是具有  $C_{2v}$  对称性的船式结构.图 4f 是没有对称性的链状结构.图 4g 显示 9 种  $S_9^+$  的结构.图 4h 是具有  $C_2$  对称性的环状结构.图 4i 和 j 均是具有  $C_2$  对称性的链状结构,但键长、键角和扭角不相同.图 4k 和 l 都是具

有  $C_s$  对称性的船式结构,它们可视为在  $S_6$  船式结构上增加 1 个原子生成,但该原子的朝向不同.图 4k 是具有  $C_s$  对称性的椅式结构.图 4m、n 和 o 均没有对称性,图 4m 是在七员环的  $S_7$  与  $S_2$  相连接生成的.图 4n 和 o 均是链状结构.

### 3.4 $S_{10}^+$ 、 $S_{11}^+$ 、 $S_{12}^+$ 、 $S_{13}^+$ 同分异构体

图 5 ad 显示 4 种  $S_{10}^+$  的结构.图 5 eh 显示

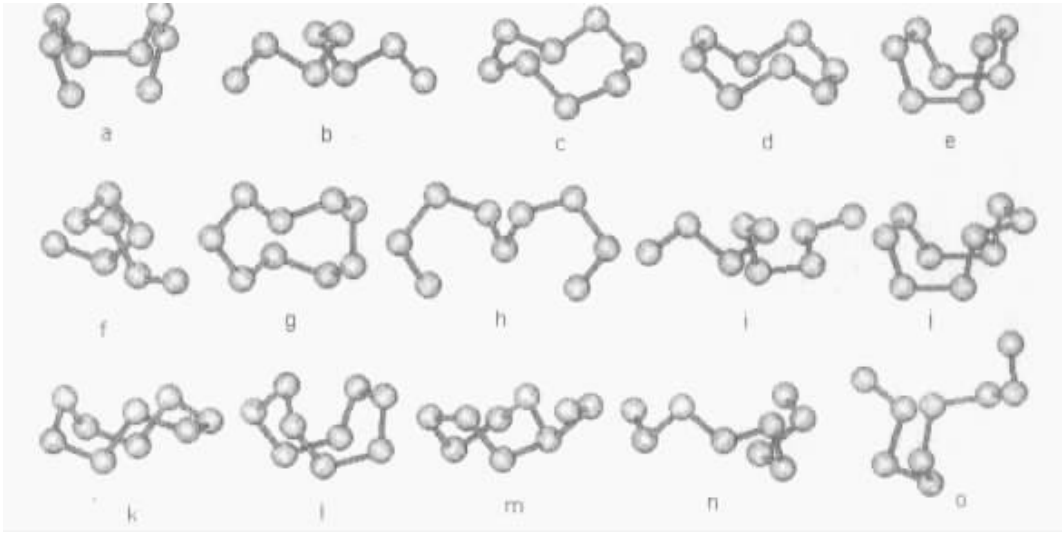


图 4  $S_8^+$ 、 $S_9^+$  的 15 种同分异构体

Fig.4 Fifteen models of  $S_8^+$  and  $S_9^+$  isomers

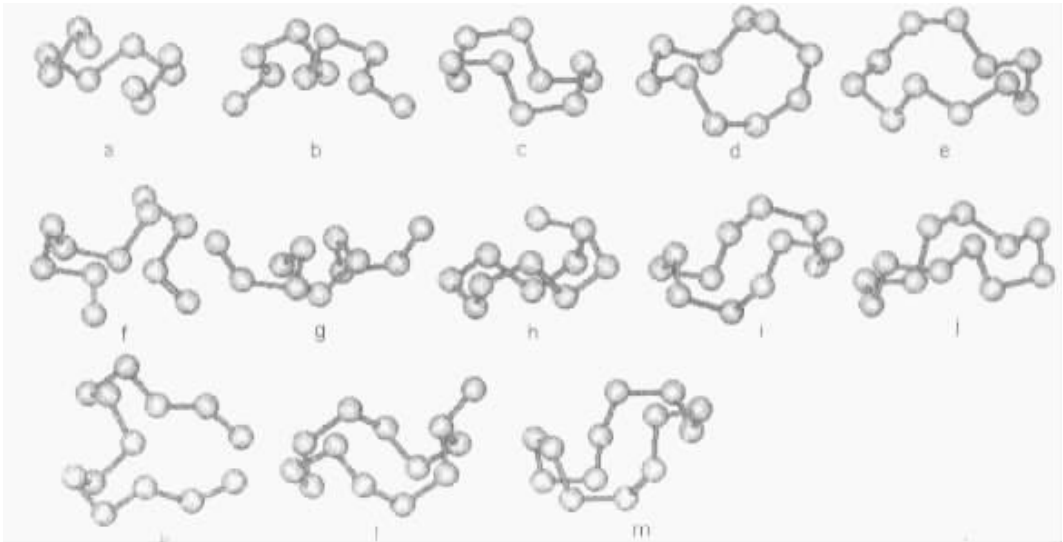


图 5  $S_{10}^+$ 、 $S_{11}^+$ 、 $S_{12}^+$ 、 $S_{13}^+$  的 13 种同分异构体

Fig.5 Thirteen models of  $S_{10}^+$ 、 $S_{11}^+$ 、 $S_{12}^+$  and  $S_{13}^+$  isomers

4 种  $S_{11}^+$  的结构.图 5 i、j 显示 2 种  $S_{12}^+$  的结构.图 5 km 显示 3 种  $S_{13}^+$  的结构.图 5 a 和 b 是具有  $C_2$  对称性的链状结构.图 5c 是具有  $C_{2h}$  对称性的类椅式结构,它可视为是由椅式  $S_8^+$  (图 4d) 的两端各增加一

个原子生成的.图 5d 是具有  $D_2$  对称性的环状结构.图 5e 是没有对称性的环状结构.图 5f 和 g 分别是具有不同键长、键角和扭角( $C_2$  对称性)的  $S_{11}^+$ .图 5h 是具有  $C_s$  对称性的  $S_{11}^+$  结构,它是由图 5c 增加一

1 个原子生成的.图 5j 是具有  $C_2$  对称性的  $S_{12}^+$  环状结构.图 5i 是具有  $D_{3d}$  对称性的环状  $S_{12}^+$  结构.图 5k 是具有  $C_2$  对称性的链状  $S_{13}^+$  结构.图 5m 是图 5i 的  $S_{12}^+$  上增加 1 个原子生成的  $S_{13}^+$  结构,具有  $C_s$  的对称性.

## 4 结果与讨论

表 1 列出 49 种图 2 图 5 结构的对称性和使用

B3LYP/6-31G\* 计算的总能量.从表 1 的总能量数值可以看出各种硫原子团簇正离子的相对稳定性.图 2a 是唯一的振动频率为正值的  $S_3^+$  结构.图 2c 是  $S_4^+$  中总能量最低的结构.图 2j 是  $S_5^+$  的最稳定结构.图 2k 的结构具有  $C_2$  对称性,Zakrzewski 等人则认为局域极小点,它的总能量也很低,与图 2j 的总能量相差很小(0.00009 a. u.),但根据我们的振动频率计算,它是非局域极小点结构.在计算其它

表 1 49 种  $S_n^+$  ( $n = 313$ ) 结构的对称性、总能量(a. u.)和相对能量(kJ/mol)

Table 1 Symmetries, total energies(a. u.) and relative energies(kJ/mol) of forty-nine cationic isomers  $S_n^+$  ( $n = 313$ ) shown in Fig. 14

<i>N</i>	Figure	Symmetry	Total energy	Relative energies	<i>N</i>	Figure	Symmetry	Total energy	Relative energies
3	2a	$C_{2v}$	-1194.18701	0	8	4e	$C_{2v}$	-3185.19052	82.91
4	2b	$C_{2h}$	-1592.41017	186.152		4f	$C_1$	-3185.20501	44.87
	2c	$C_{2v}$	-1592.41726	0	9	4g	$C_2$	-3583.40742	6.117
	2d	$D_{2d}$	-1592.36059	148.788		4h	$C_2$	-3583.40267	18.589
	2e	$D_{3h}$	-1592.34957	177.721		4i	$C_2$	-3583.39587	36.442
	2f	$D_{4h}$	-1592.40788	24.627		4j	$C_s$	-3583.40739	6.196
5	2g	$C_{2v}$	-1990.60761	44.896		4k	$C_s$	-3583.40975	0
	2h	$C_s$	-1990.60967	39.488		4l	$C_s$	-3583.40152	21.608
	2i	$C_s$	-1990.59377	81.233		4m	$C_1$	-3583.40775	5.251
	2j	$C_s$	-1990.62471	0		4n	$C_1$	-3583.38922	53.902
	2k	$C_2$	-1990.62462	0.236		4o	$C_1$	-3583.39295	44.109
6	3a	$C_2$	-2388.80730	46.445	10	5a	$C_2$	-3981.61172	22.711
	3b	$C_2$	-2388.81030	38.569		5b	$C_2$	-3981.59258	72.963
	3c	$C_{2v}$	-2388.81242	33.003		5c	$C_{2h}$	-3981.6119	222.186
	3d	$D_{3d}$	-2388.82499	0		5d	$D_2$	-3981.62037	0
	3e	$C_2$	-2388.81236	33.160	11	5e	$C_1$	-4379.80922	0
	3f	$C_1$	-2388.81010	39.094		5f	$C_2$	-4379.78962	51.460
7	3g	$C_2$	-2787.02535	0		5g	$C_2$	-4379.79505	37.203
	3h	$C_2$	-2787.00126	63.249		5h	$C_s$	-4379.76684	111.269
	3i	$C_2$	-2787.00589	51.092	12	5i	$D_{3d}$	-4778.00292	0
	3j	$C_s$	-2786.99342	83.833		5j	$C_2$	-4777.99894	10.450
8	4a	$C_2$	-3185.20820	36.495	13	5k	$C_2$	-5176.17518	63.249
	4b	$C_2$	-3185.20175	53.429		5l	$C_s$	-5176.17779	56.396
	4c	$C_2$	-3185.22104	2.783		5m	$C_s$	-5176.19927	0
	4d	$C_{2h}$	-3185.22210	0					

的同分异构体时,也存在着类似的现象,即某些非局域极小点结构的总能量只比最稳定的结构高一些.最稳定的图 3d 是  $D_{3d}$  的椅式结构.能量最低  $S_7^+$  是类船式结构(图 3g).图 4d 是  $S_8^+$  的最稳定结构,但是最稳定的  $S_8$  是  $D_{4d}$  的冠状结构.图 4k 的类椅式结

构是  $S_9^+$  的最稳定结构.图 5d 的环状结构是最稳定  $S_{10}^+$  构型.总能量最低的  $S_{11}^+$  也是环状结构(图 5e).在  $S_{12}^+$  中,图 5i 的能量较图 5j 低.图 5m 是最稳定的  $S_{12}^+$  构型.

现今的分子轨道计算程序,在给定对称性的几

何优化过程中,无法象分子力学那样跨越过能垒得到更低能量.因此,它无法保证优化后结构是最稳定的,而只能说得到一个稳定点,该稳定点可能是局域极小点或鞍点(或过渡态).对于局域极小点,其计算的振动频率都是正值.一个振动频率为负值的结构意味着该稳定点是鞍点(或过渡态)<sup>[13]</sup>.本文的计算排除了许多一个或多个振动频率为负值的非局域极小点结构.只有图2k的结构例外,该结构主要是便于与文献[8]比较和讨论.除了图2af、j和k外,其它41种结构均为尚未计算过的并经振动频率验证的局域极小点模型.

某些中性硫原子团簇的局域极小点结构,随着分子电荷的增加或减少,会转变成稳定的过渡态结构,反之亦然.图2f是对称性为 $D_{4h}$ 的平面局域极小点结构,而在中性分子中,此构型是一个振动频率为负值的鞍点结构.最稳定的中性 $S_7$ 是类船式结构,但是减少了1个电子后生成正离子却是一个振动频率为负值的鞍点结构.同样的情况,最稳定的 $S_8$ 是 $D_{4d}$ 的冠状结构,其总能量明显低于其它的中性结构,但此构型在 $S_8^+$ 中的一个振动频率为负值<sup>[7]</sup>.这说明,随着分子电荷的变化,局域极小点与非局域极小点会发生转化.另外, $S_3^+$ 、 $S_4^+$ 、 $S_5^+$ 、 $S_6^+$ 、 $S_9^+$ 和 $S_{12}^+$ 的最稳定结构与其对应的中性原子团簇具有相同的构型,但键长、键角和扭角不尽相同.最稳定 $S_7^+$ 、 $S_8^+$ 、 $S_{11}^+$ 和 $S_{13}^+$ 与最稳定的中性的构型不相同<sup>[7]</sup>.分子电荷的变化引起最稳定构型的变化是一个值得深入研究的有趣问题.

硫元素处于第三周期,在硫原子的价电子构型中,其基态价层电子的排布为 $3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$ .它具有2个未配对的p电子,容易以二配位方式成键.原子数目很少的 $S_3^+$ 和 $S_4^+$ 的最稳定结构为链状,从 $S_5^+$ 开始最稳定硫原子团簇正离子均为环状结构,虽然环状二配位结构能量普遍低于链状结构,但是还存在振动频率全为正值的链状结构,不过它们的总能量较高.例如,图2g、h、图3a、b、e、f、h、i、图4a、b、f、h、i、n、o、图5a、b、f、g和k,大部分结构是 $C_2$ 对称性,也有一些是无对称性.链状结构的头、尾原子是一配位的.带有一配位原子硫原子团簇正离子的总能量普遍较高.硫比其它的任何元素具有更多更复杂的同素异构体.事实上, $S-S$ 键可塑性很强,其键变化很大(1.82.6 Å), $S-S-S$ 的键角的

变化在 $90^\circ-180^\circ$ , $S-S-S-S$ 的扭角的变化在 $0^\circ-180^\circ$ <sup>[14]</sup>.因此,带有不同键长、键角和扭角的链状结构可有很多的变化.图2e、i和图3j是带三配位原子的结构.具有 $D_{3h}$ 对称性的图2e结构,其3个等长的键为1.93 Å.图2i结构的三配位原子的键长分别为2.08、2.08、2.59 Å.图3j结构的三配位原子的键长分别为2.54、2.54、1.90 Å.虽然其键长较长,但是,都在硫原子成键的范围内(1.82.6 Å).因此,可以认为是弱成键.虽然硫原子可以三配位成键,但已知带三配位的硫原子团簇正离子的总能量也较高,因此,难以生成笼状的结构.

### 参 考 文 献

- [1] Huang Rongbin (黄荣彬), Liu Zhaoyang (刘朝阳), Zhang Peng (张鹏), Zhu Yongbao (朱永宝), Lin Fengchen (林逢辰), Zhao Jianhong (赵剑虹), Zheng Lansun (郑兰荪). *Chin. J. Struct. Chem.* (结构化学), 1993, **12**: 180
- [2] Martin T P. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**: 4426
- [3] Hohl D, Jones R D, Car R, Parrinello M. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 6823
- [4] Raghavachari K, Rohlfing C M, Binkley J S. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 5862
- [5] Quelch G E, Schaefer III H F, Marsden C J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 8719
- [6] Niessen W V. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**: 8301
- [7] Chen M D, Liu M L, Luo H B, Zhang Q E, Au C T. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2001, **548**: 133
- [8] Zakrzewski V G, Niessen W V. *Theo. Chim. Acta*, 1994, **88**: 75
- [9] Hypercube Inc., Hyerchem Reference Manual, Waterloo, Ontario, Canada: 1996.
- [10] James M, Crabbe C, Appleyard J R, Lay C R. Desktop Molecular Modeller, Walton Street, Oxford, Great Britain, Oxford University Press, 1994.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [12] Hehre W J, Radom L, Schleyer P von R, et al. *ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [13] Clark T. A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.
- [14] Greenwood N N, Eamshaw A. Chemistry of Elements, Headington Hill Hall, Oxford, England, Pergamon Press Ltd., 1985.

# Structural Stabilities of Small Cationic Sulfur Clusters<sup>\*</sup>

Chen Mingdan<sup>\*\*</sup>, Liu Minghong, Liu Jianwen, Jiao Yucai, Zhang Qianer

(*State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surface*

*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

**Abstract** The cations of sulfur clusters exhibit intensities of significance on the mass spectra of sulfur clusters generated in direct laser vaporization. To our knowledge, theoretical investigations on cationic sulfur clusters are rare. Forty-nine isomers of sulfur clusters were acquired by means of the molecular model design, molecular mechanics and semi-empirical PM3 and the recently proposed and widely used B3LYP hybrid, non-local, DFT method with basis set 6-31G\*. To look for stable configurations, full geometry optimizations at the 6-31G\* level for all sulfur atoms were performed using Gaussian 98 program packages. The initial models were constructed by means of breaking bond(s), making bond(s), adding atom(s), deleting atom(s), rotating fragment(s), translating fragment(s) and merging fragment(s). The one-fold, two-fold and three-fold modes for modeling were considered, according to the bonding characteristics of the sulfur atom. Finally a total of eleven structures for S<sub>3</sub><sup>+</sup>, S<sub>4</sub><sup>+</sup> and S<sub>5</sub><sup>+</sup>; ten isomers of S<sub>6</sub><sup>+</sup> and S<sub>7</sub><sup>+</sup>; fifteen isomers of S<sub>8</sub><sup>+</sup> and S<sub>9</sub><sup>+</sup> and thirteen isomers of S<sub>10</sub><sup>+</sup>, S<sub>11</sub><sup>+</sup>, S<sub>12</sub><sup>+</sup> and S<sub>13</sub><sup>+</sup> are acquired, respectively. A large number of structural possibilities of non-minimum structures were not covered. According to total energies, the most stable S<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 313) isomers are predicted. The geometry, relative stability and structural rules of these cationic sulfur clusters were described. Some structures of neutral sulfur clusters with true minima transform upon ionization into non-minimum cationic structures and vice versa. The results of a large amount of calculations show that the two-fold coordination is generally favored in sulfur cationic clusters, though some sulfur atoms coordinated with the others in one-fold or three-fold mode are higher in total energy. The most stable isomer of some cationic clusters shows a structure completely different from that of the corresponding neutral cluster. In chain structures, the atoms at the two ends adopt the one-fold mode and the others are in two-fold mode. Theoretical studies on sulfur cationic structures with a three-fold atom are rare. It is unlikely to have a sulfur cationic cluster in cage structure, for the bondings of a three-fold atom are not strong enough. The calculation results can serve as guiding factors for future theoretical studies on large sulfur clusters.

**Key words** Cationic sulfur clusters, Isomers, S<sub>n</sub><sup>+</sup>, B3LYP, Density functional

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29573117) and the National Key Lab Research Foundation of China (20023001).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: mdchen@xmu.edu.cn