

$\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇结构特征和稳定性的密度泛函理论研究*

吕瑾 杨丽君 王艳芳 马文瑾†

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2014年3月26日收到; 2014年4月18日收到修改稿)

采用密度泛函理论的B3LYP方法, 在6-311G**水平上对 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇的几何结构和电子结构进行了理论计算. 讨论了铝硫二元离子混合团簇基态结构的变化规律、电荷转移和成键特征. 结果表明, 在S簇中掺杂Al原子会使 S_n 结构发生明显改变. $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇基态结构是以 Al_2S_2 四元环为骨架或桥梁, 分别与S原子或S簇相结合形成单环到三环的平面和立体结构. 结构中化学键键型和成键数目影响团簇的稳定性. 通过对基态结构的解离能和能量二次差分值的分析得到了 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的稳定性信息.

关键词: 密度泛函理论, $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇, 基态结构, 稳定性

PACS: 36.40.-c, 31.15.ae, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.163601

1 引言

硫和铝在工业生产和日常生活中的应用十分广泛. 硫团簇中掺杂金属铝在分子催化和超导材料等方面有着重要的应用前景^[1]. 由于硫元素具有较多的同素异构体^[2-8], 掺入金属铝原子会使硫团簇的电子结构和物理化学性质发生明显的变化^[9-19]. 因此, 对铝硫二元簇合物的理论和实验研究一直受到人们的关注, 以期望从理论上揭示这种混合团簇的形成机理和稳定性规律. Nakajima等^[20-22]通过光电子能谱实验和*ab initio*方法分别研究了 Al_mS_n^- ($m = 1-9$, $n \leq 10$) 团簇的电子结合能、绝热电子亲和势与垂直电离能, 发现 AlS_2^- 和 Al_3S_3^- 团簇具有较好的稳定性. Zhong等^[23]采用B3PW91方法研究了 Al_mS_n ($2 \leq m+n \leq 6$) 中性和阴离子团簇的能隙、垂直电子亲和势、垂直电离能和绝热电离能, 发现 $m+n \leq 4$ 的中性和阴离子团簇二维平面结构稳定, $5 \leq m+n \leq 6$ 时稳定结构为三维立体

结构. Zhang等^[24]通过质谱和光电子能谱实验得到了 Al_mS_n^- ($m = 3-15$; $n = 1, 2$) 团簇的质谱图和光电谱图, 并采用B3LYP方法计算了 Al_mS_n^- ($m = 12, 13$; $n = 1, 2$) 团簇的垂直电离能和绝热电离能, 得到了其稳定的笼状几何结构. Jensen^[25,26]分别采用HF, B3LYP和MP2方法研究了 Al_4S_6 和 Al_8S_{12} 团簇的几何构型和振动频率, 得到了 Al_4S_6 为笼状的四面体结构, Al_8S_{12} 为6个 Al_4S_4 八元环面连接的船形结构, 并在B3LYP/6-311G*水平上计算了 $2\text{Al}_4\text{S}_6 \rightarrow \text{Al}_8\text{S}_{12}$ 反应的吉布斯自由能大约为 $-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zhang等^[27]用直接激光消融实验方法得到了 $\text{AlS}^+\cdot(\text{Al}_2\text{S}_3)_n$ ($n = 1-31$) 铝硫正离子团簇的飞行时间质谱图, 并采用半经验和*ab initio*方法研究了 $\text{AlS}^+\cdot(\text{Al}_2\text{S}_3)_n$ ($n = 1-3$) 团簇的几何结构、焓变和电离能. Li等^[28]采用B3LYP方法研究了 AlS_n ($n = 2-9$) 团簇的几何结构和稳定性规律, 发现S原子均匀分布在Al原子两侧形成的 AlS_n 面状或立体双环结构较稳定, 其中 AlS_4 和 AlS_6 稳定性好. 然而对 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇系列

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 21301112)、教育部博士点基金(批准号: 20131404120001)和山西省自然科学基金(批准号: 2012011009-4, 2012021020-1)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ma_w_j@163.com

的理论研究至今尚未见有文献报道. 本文通过对 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇系统的理论研究得到了基态结构的几何特征与稳定性规律, 研究结果对于理解 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的形成机理和稳定性规律, 以及了解其物理化学性质和指导 AlS 团簇聚合材料的功能化应用具有一定的理论意义.

2 计算方法

虽然密度泛函理论(DFT)比收敛的量子力学耦合簇理论计算规模小, 但采用DFT的B3LYP^[29,30]方法得到的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 计算结果与文献报道的理论和实验结果^[18-21]具有较好的一致性, 表明采用梯度较正的DFT计算 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 体系是适当的. 计算过程是首先采用B3LYP方法在6-311 G**水平上对Mole-Adjust分子设计程序设计的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇各种可能的构型进行结构优化和振动频率计算, 优化过程考虑不同自旋多重度且不使用对称性限制; 其次将初次优化所得能量较低的稳定结构进行点群确定, 再作为B3LYP/6-311 G**的初始参数重新进行结构优化和频率计算, 最终确定了 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n=2-10$) 团簇的基态结构. 全部工作均采用Gaussian 03程序^[31], 在山西师范大学化学与材料科学学院完成.

3 结果与讨论

3.1 基态结构的几何特征

3.1.1 基态结构的选择和确定

确定团簇的基态结构对于研究团簇的原子组态和物理化学性质、认识固体材料的局域性质有着十分重要的意义. 理论上对于不同几何尺寸的

$\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇, 各种拓扑构型均应作为初次输入的可能构型. 因此, 较小的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇几何结构是采用穷举法设计得到的各种可能的构型. 然而随着原子数的增加, 初始设计的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇各种可能构型的数目急剧增多. 基于较小的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇几何结构优化得到的稳定性规律, 结合前人的理论研究成果^[23,24,32-34]发现能量较低的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇异构体几何特征存在着一定的规律性.

图1给出了 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 团簇由一维到三维的11种几何异构体, 表1分别列出了采用B3LYP/6-311 G**理论优化得到的这些同分异构体的对称性、总能量 E_T 和相对能 E_R . 由图1和表1可以看出, $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 双聚体可能存在的4种线状异构体 $a^\pm$, $b^\pm$, $c^\pm$ 和 $d^\pm$ 都含有3个化学键, 只含Al—S键的结构 $a^\pm$ 能量比含有S—S或Al—Al键的结构 $b^\pm$, $c^\pm$ 和 $d^\pm$ 能量降低约1.525—297.852 kJ·mol⁻¹, 表明Al—S键数目的减少或Al—Al和S—S键的形成会降低结构的稳定性. 将各线状异构体首尾相连形成的2个四元环结构 $e^\pm$ 和 $f^\pm$ 均含有4个化学键, 只含Al—S键的四元环结构 $e^\pm$ 比含Al—Al和S—S键的结构 $f^\pm$ 能量分别降低194.695和274.134 kJ·mol⁻¹ (数据排序分别指正、负离子的情况, 后同), 缩短结构 $e^\pm$ 中对角原子间距离分别使Al—Al或S—S成键的菱形结构 $g^\pm$ 和 $h^\pm$ 能量比含有4个Al—S键的结构 $e^\pm$ 能量升高约147.017—312.445 kJ·mol⁻¹, 同样反映出只含Al—S键的结构比含有Al—Al和S—S键的结构稳定性好. 对于改变结构 $g^\pm$ 或 $h^\pm$ 面夹角形成的立体结构 $i^\pm$, 以及 Al_2 和 S_2 端位与边桥相连的平面结构 $j^\pm$ 和 $k^\pm$, 由于结构中都形成Al—Al和S—S键, 其能量比结构 $e^\pm$ 能量升高约140.986—337.925 kJ·mol⁻¹.

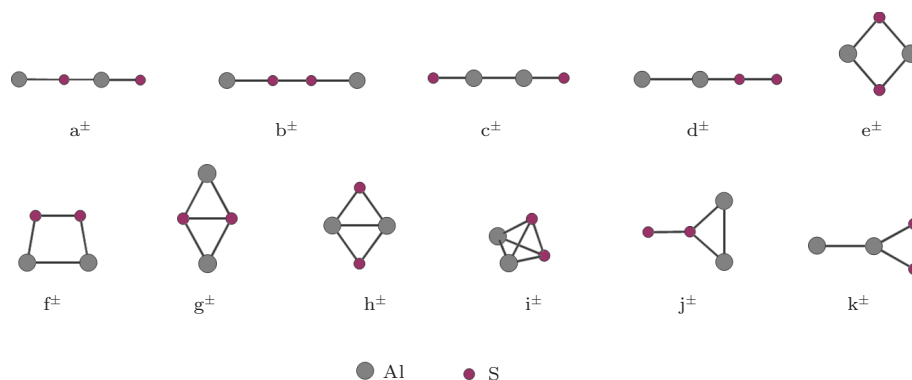


图1 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 团簇的几何结构

表 1 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 团簇几何结构的总能量 E_T 和相对能 E_R

结构	对称性	$E_T/\text{a.u.}$	$E_R/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
a^+	$C_{\infty v}$	-1281.125373	94.628
b^+	$D_{\infty v}$	-1281.073308	231.325
c^+	$D_{\infty v}$	-1281.069805	240.522
d^+	$C_{\infty v}$	-1281.040184	318.292
e^+	D_{2h}	-1281.161415	0
f^+	C_{2v}	-1281.087260	194.695
g^+	D_{2h}	-1281.105419	147.017
h^+	D_{2h}	-1281.103956	150.860
i^+	C_{2v}	-1281.107716	140.986
j^+	C_{2v}	-1281.076308	223.449
k^+	C_{2v}	-1281.059833	266.705
a^-	$C_{\infty v}$	-1281.478459	139.687
b^-	$D_{\infty v}$	-1281.443339	231.895
c^-	$D_{\infty v}$	-1281.477878	141.213
d^-	$C_{\infty v}$	-1281.365013	437.540
e^-	D_{2h}	-1281.531663	0
f^-	C_{2v}	-1281.427251	274.134
g^-	D_{2h}	-1281.412659	312.445
h^-	D_{2h}	-1281.434978	253.845
i^-	C_{2v}	-1281.439266	242.588
j^-	C_{2v}	-1281.402954	337.925
k^-	C_{2v}	-1281.415749	304.332

综上可知, 在可能含有 Al—S, Al—Al 和 S—S 键的 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 团簇的几何异构体中, 团簇的稳定性主要是由键能较大的 Al—S 键成键数目决定, 而不是

由 Al—Al 和 S—S 键决定, 并且稳定性随着 Al—Al 和 S—S 键的生成而降低. 采用这种将结构中键型差异和成键数目的多少与稳定性相结合寻找团簇基态结构的分析方法, 既可大幅减少 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇初始构型的设计数量, 又能大量节省计算时间, 还能较快找到并正确确定 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的基态结构.

3.1.2 基态结构的几何构型

图 2 为采用 B3LYP/6-311G** 理论优化得到的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇基态结构的示意图和相应的对称性. 正负离子团簇的构型和点群相同时, 我们只列出一种结构. 从图 2 可以看出, $n \leq 3$ 的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇基态结构中所有原子均处在同一平面内, 结构中只含 Al—S 键, Al—S 键长变化范围为 0.220—0.229 nm. 其中 Al_2S_3^- 结构比文献 [23] 报道的折线形结构 (−1679.800734 a.u.) 能量低 80.955 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n > 3$ 的 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇基态结构趋向于三维立体构型, 结构中只可能存在 Al—S 键和 S—S 键, Al—S 和 S—S 键长变化范围分别为 0.220—0.230 和 0.202—0.215 nm. 其中 Al_2S_4^- 与文献 [35, 36] 报道的 $(\text{SiO}_2)_2$ 几何构型一致, 但 Al—S 平均键长为 0.220 nm, 比 Si—O 平均键长 0.159 和 0.163 nm 分别伸长了 0.061 和 0.057 nm.

结合铝硫离子二元混合团簇几何构型的变化规律可以看出, $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇基态结构都是以 Al_2S_2 四元环为骨架或桥梁, 分别与 S 原子或 S 簇相结合形成单环到三环的平面和立体结构. 结构中 2 个较小的 AlS_m ($m < n$) 环中 Al 原子通过共用 2 个桥位 S 原子相连形成的多环结构能量较低, 2 个 Al 原子相连或处于 S 环其他位置, 以及 Al 原子置换 S_n 簇上 2 个 S 原子或位于 S_n 簇外部都会

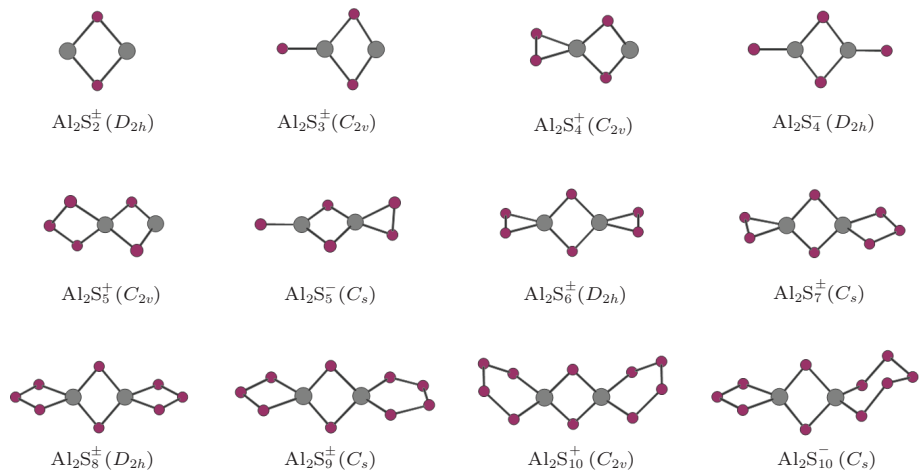


图 2 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇基态结构的几何构型和对称性

使结构的稳定性下降, 表明在S簇中掺杂Al原子会使 S_n 结构发生明显改变^[28]. 分析基态结构的成键特征不难发现, 结构中的Al原子多为4配位成键, S原子多为2配位成键, 与文献^[4]报道非晶态团簇中的S原子大部分为2配位成键、Al原子为4配位^[37]成键的结论一致. 团簇的稳定性由于受结构中键型和数量的影响, 所以在 $n \leq 3$ 的 $Al_2S_n^\pm$ 团簇基态结构中, 稳定性主要是由键能较大的Al—S成键数目决定, 结构中只存在Al—S键; $n > 3$ 的基态结构中由于Al原子成键达到饱和, S原子间成键机会增加, 结构中Al—S和S—S键共存.

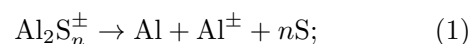
3.2 基态结构的稳定性

3.2.1 热力学性质和原子化能

通过计算发现 $Al_2S_n^\pm$ ($n = 2-10$)团簇基态结构的谐振频率均为正值, 表明优化所得结构均为势能面上的稳定点. 为了进一步寻求各基态结构随 n 变化的规律, 由表2所列的各离子团簇基态结构的

总能量 E_T , 零点能 E_Z , 摩尔定压热容 C_P 和标准熵 $S^\ominus$ 值可以看出, E_Z , C_P 和 $S^\ominus$ 数值随着 n 的增大均呈现线性增大趋势. 其中, E_Z 的平均增大幅度分别为4.33和4.47 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; C_P 的平均增大幅度分别为21.53和21.37 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $S^\ominus$ 的平均增大幅度分别为37.50和37.70 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 各基态结构的 E_Z , C_P 和 $S^\ominus$ 数值平均增加幅度基本一致.

在研究 $Al_2S_n^\pm$ 团簇稳定性规律的过程中, 可考虑如下反应:



相应的能量变化定义为

$$\Delta E_n^\pm = [E_{Al} + E_{Al}^\pm + nE_S] - E_{Al_2S_n}^\pm. \quad (2)$$

由(2)式得到表2所列的 $Al_2S_n^\pm$ 团簇原子化能 $\Delta E_n^\pm$ 数值可以看出, $Al_2S_n^\pm$ 团簇的 $\Delta E_n^\pm$ 随着 n 的增大也呈现出近似等梯度的增加趋势, $\Delta E_n^\pm$ 的平均增大幅度分别为435.26和448.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表2 $Al_2S_n^\pm$ ($n = 2-10$)团簇基态结构的能量及热力学性质

结构	$E_T/\text{a.u.}$	$E_Z/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E_n^\pm/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_P/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S^\ominus/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$Al_2S_2^+$	-1281.161415	13.15	1723.20	63.15	307.33
$Al_2S_3^+$	-1679.402961	18.06	2171.87	83.59	362.88
$Al_2S_4^+$	-2077.661105	23.19	2664.13	104.13	395.76
$Al_2S_5^+$	-2475.896838	27.80	3097.54	125.40	430.28
$Al_2S_6^+$	-2874.133400	29.13	3533.13	150.37	488.09
$Al_2S_7^+$	-3272.366755	33.66	3960.30	171.81	524.35
$Al_2S_8^+$	-3670.596298	40.33	4377.47	190.41	535.80
$Al_2S_9^+$	-4068.827795	44.85	4799.76	212.36	573.53
$Al_2S_{10}^+$	-4467.054273	48.05	5208.87	234.70	618.26
$Al_2S_2^-$	-1281.531663	10.26	1251.90	66.95	320.12
$Al_2S_3^-$	-1679.831568	17.52	1853.80	84.58	356.29
$Al_2S_4^-$	-2078.110759	21.50	2401.31	106.46	392.25
$Al_2S_5^-$	-2476.345547	25.61	2832.25	128.43	440.07
$Al_2S_6^-$	-2874.586135	29.94	3278.41	150.06	469.55
$Al_2S_7^-$	-3272.814359	34.07	3692.11	171.64	516.89
$Al_2S_8^-$	-3671.045622	38.81	4113.79	192.61	538.82
$Al_2S_9^-$	-4069.269118	42.83	4515.07	214.87	586.42
$Al_2S_{10}^-$	-4467.493221	47.60	4917.95	235.88	620.57

3.2.2 原子上净电荷分布与成键

由自然键轨道得到 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇基态结构各原子上的净电荷分布不难发现, Al 原子上电荷在形成 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇过程中发生了向 S 原子上的转移, 这种电荷转移的作用使得 Al 原子显正电性, S 原子呈负电性, Al—S 键离子化. 由于结构中形成了较强的 Al—S 键, 这不仅导致 S 原子间的相互作用减弱, 而且易于 Al 原子介入 S 簇中形成 $\text{Al}_2\text{S}_{2-\text{core}}\text{S}_{m-\text{shell}}$ 的多环结构.

分子的最高占据轨道 (HOMO) 和次最高占据轨道 (NHOMO) 的成键方式与形状直接反映了团簇几何结构的变化规律、化学键结构的特点和团簇的稳定性信息. 单环 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 和多环 $\text{Al}_2\text{S}_6^\pm$ 构型和点群相同, HOMO 和 NHOMO 成键方式一致, 只是

正负离子结构中原子间的电子云密度有差异. 由图 3 给出的 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 和 $\text{Al}_2\text{S}_6^\pm$ 中 HOMO 与 NHOMO 正交等值面图可以看出, HOMO 中的 Al 原子与 S 原子间形成 σ 键, 三环桥位上的 S 原子间形成大 π 键, 表明 HOMO 对分子中的 Al—S 和 S—S 成键均有贡献. NHOMO 中在 Al—S 和 S—S 间形成 π 型成键分子轨道, 进一步分析 NHOMO 的不同轨道 (s, p) 成分的局部态密度发现, 成键轨道主要是 Al 原子的 s 和 p 轨道与 S 原子的 p 轨道杂化. Al 原子和 S 原子提供的 p 轨道在桥位四元环内部叠加而成电子云交盖中心, 产生的离域效应使得整个环上电荷分布均匀, Al—S 键长平均化, 从而提高了整个结构的稳定性.

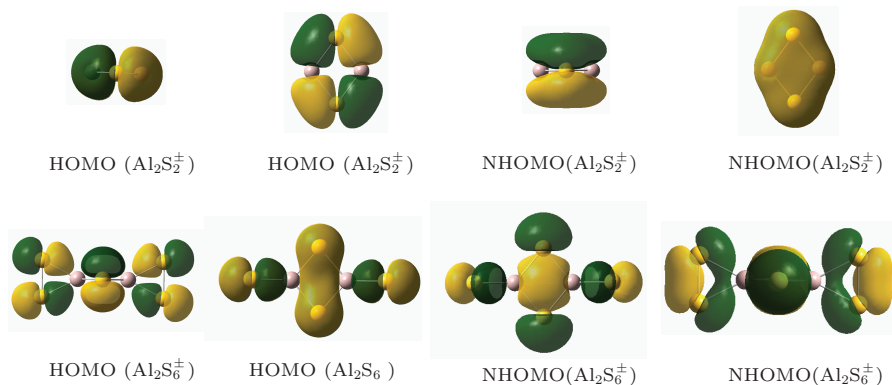


图3 $\text{Al}_2\text{S}_2^\pm$ 和 $\text{Al}_2\text{S}_6^\pm$ 团簇基态结构的 HOMO 和 NHOMO

3.2.3 解离能和能量二次差分

为了进一步考察 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇的稳定性, 通过计算各基态结构的解离能 $\Delta E_d^\pm$ 和能量二次差分 $\Delta^2 E_n^\pm$ 可以得到各离子团簇的相对稳定性与团簇几何尺寸变化的规律和特点. 其数值越大, 相应结构的稳定性越好^[38].

由式 $\Delta E_d^\pm = [E_{\text{Al}_2\text{S}_{n-1}}^\pm + E_S] - E_{\text{Al}_2\text{S}_n}^\pm$ 得到的解离能随 n 变化的曲线 (图 4) 可以看出, $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇的 $\Delta E_d^\pm$ 值随着 n 的增大总体呈现交替振荡的下降趋势. 正离子的 ΔE_d^+ 值以 $n = 5$ 为界, 在 $n \leq 5$ 的单环和双环结构范围内, $n = 3, 5$ (奇数) 时对应的团簇 ΔE_d^+ 值较小, 能量出现极小值; $n = 4$ 时对应的 ΔE_d^+ 值较相邻奇数团簇 ΔE_d^+ 大, 能量出现峰值. 这表明 n 为奇数 3 和 5 的 Al_2S_n^+ 团簇稳定性差, 而 n 为偶数 4 的 Al_2S_4^+ 团簇较稳定. $n > 5$ 的三环 Al_2S_n^+ 团簇稳定性规律与前者正好相反, n 为奇数所对应的 Al_2S_n^+ 团簇稳定性好. 阴离

子的 ΔE_d^- 值曲线开始几乎直线下降, $n > 5$ 后出现奇偶峰谷交替变化且增减幅度逐渐缩小. 其中 Al_2S_3^- 团簇的 ΔE_d^- 值较大, 表明其具有相对较低的化学活性和较高的动力学稳定性. 解释了文献^[22] 实验中易于形成 Al_2S_3^- 团簇、而未能观察到更大 Al_2S_n^- 团簇的原因.

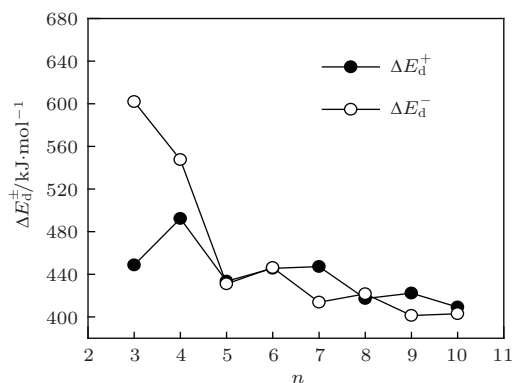


图4 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的 $\Delta E_d^\pm$ 与 n 的关系

能量的二次差分值是判别团簇相对稳定性比较灵敏的量^[39], 其数值大小可几何放大团簇相对稳定性的高低. 由式

$$\Delta^2 E_n^\pm = [E_{\text{Al}_2\text{S}_{n-1}}^\pm + E_{\text{Al}_2\text{S}_{n+1}}^\pm] - 2E_{\text{Al}_2\text{S}_n}^\pm$$

得到的能量的二次差分值随 n 变化的曲线(图5)可以看出, $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇的 $\Delta^2 E_n^\pm$ 值随着 n 的递增总体也呈交替振荡逐渐下降的变化趋势, 且相对稳定性变化幅度逐渐缩小. $\Delta^2 E_n^+$ 值以 $n = 5$ 为界, 相对稳定性呈现奇偶相反的变化规律, n 为偶数的 Al_2S_n^- 团簇 $\Delta^2 E_n^-$ 值高于相邻奇数团簇的 $\Delta^2 E_n^+$. $\Delta^2 E_n^\pm$ 与 $\Delta E_d^\pm$ 值的变化规律基本一致.

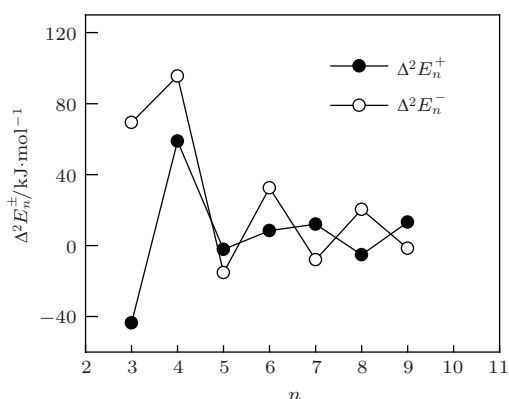


图5 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的 $\Delta^2 E_n^\pm$ 与 n 的关系

4 结 论

$\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇基态结构都是以 Al_2S_2 四元环为骨架或桥梁, 分别与 S 原子或 S 簇相结合形成单环到三环的平面和立体结构. 表明在 S 簇中掺杂 Al 原子会使 S_n 结构发生明显改变. $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ 团簇的稳定性主要是由键能较大的 Al—S 成键数目决定, 结构中的键型数量和差异都影响着团簇的稳定性. 基态结构中的 Al 原子多为 4 配位成键, S 原子多为 2 配位成键. 因此, $n \leq 3$ 的基态结构中只存在 Al—S 键; $n > 3$ 的基态结构中由于 Al 原子成键达到饱和, S 原子间成键机会增加, 结构中 Al—S 和 S—S 键共存. 在 $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 团簇的基态结构中, $n \leq 5$ 的 Al_2S_n^+ 偶数团簇较稳定, $n > 5$ 的 Al_2S_n^+ 奇数团簇稳定性好, n 为偶数对应的 Al_2S_n^- 团簇相对较奇数团簇稳定.

参考文献

- [1] Cui M, Feng J K, Ge M F, Wang S F, Sun J Z, Liu J B, Gao Z, Kong F A 1999 *Acta Chim. Sin.* **57** 1062 (in Chinese) [崔勐, 封继康, 葛茂发, 王素凡, 孙家钟, 刘剑波, 高振, 孔繁敖 1999 化学学报 **57** 1062]
- [2] Zakrzewski V G, Niessen W V 1994 *Theor. Chim. Acta* **88** 75
- [3] Suontamo R J, Laitinen R S, Pakkanen T A 1994 *J. Mol. Struct.-Theochem.* **313** 189
- [4] Chen M D, Liu M L, Luo H B, Zhang Q E, Au C T 2001 *J. Mol. Struct.-Theochem.* **548** 133
- [5] Bai Y L, Chen X R, Yang X D, Lu P F 2003 *Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 1102
- [6] Chen M D, Liu M H, Liu J W, Jiao Y C, Zhang Q E 2002 *Chin. J. Chem. Phys.* **15** 357 (in Chinese) [陈明旦, 刘明宏, 刘建文, 焦毓才, 张乾二 2002 化学物理学报 **15** 357]
- [7] Chen M D, Liu M H, Liu J W, Jiao Y C, Zhang Q E 2002 *Chin. J. Struct. Chem.* **21** 557 (in Chinese) [陈明旦, 刘明宏, 刘建文, 焦毓才, 张乾二 2002 结构化学 **21** 557]
- [8] Chen M D, Liu M H, Luo H B, Qiu Z J, Zhang Q E 2001 *Chin. J. Struct. Chem.* **20** 399 (in Chinese) [陈明旦, 刘明宏, 罗海彬, 邱志军, 张乾二 2001 结构化学 **20** 399]
- [9] Zhao Y C, Yuan J Y, Zhang Z G, Xu H G, Zheng W J 2011 *Dalton Trans.* **40** 2502
- [10] Liang B Y, Wang X F, Andrews L 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 5375
- [11] Liang B Y, Wang X F, Andrews L 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 3336
- [12] Feng X Q, Feng X H, Jiang Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7838 (in Chinese) [冯选旗, 冯雪红, 姜振益 2010 物理学报 **59** 7838]
- [13] Guo L 2010 *J. Alloys. Compd.* **498** 121
- [14] Feng X J, Luo Y H 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 2420
- [15] Li X, Wang L S, Boldyrev A I, Simons J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 6033
- [16] Averkiev B B, Boldyrev A I, Li X, Wang L S 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 34
- [17] Averkiev B B, Call S, Boldyrev A I, Wang L M, Huang W, Wang L S 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 1873
- [18] Yang P, Ge J H, Jiang Z Y 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 1014
- [19] Gu J B, Yang X D, Wang H Q, Li H F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043102
- [20] Nakajima A, Taguwa T, Nakao K, Hoshino K, Iwata S, Kaya K 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 660
- [21] Nakajima A, Taguwa T, Nakao K, Hoshino K, Iwata S, Kaya K 1996 *Surf. Rev. Lett.* **3** 417
- [22] Nakajima A, Zhang N, Kawamata H, Hayase T, Nakao K, Kaya K 1995 *Chem. Phys. Lett.* **241** 295
- [23] Zhong M M, Kuang X Y, Wang Z H, Shao P, Ding L P 2013 *J. Mol. Model.* **19** 263
- [24] Zhang N, Shi Y, Gao Z, Kong F A, Zhu Q H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 1219
- [25] Jensen J O 2003 *J. Mol. Struct.-Theochem.* **664** 37
- [26] Jensen J O 2004 *Spectrochim. Acta Part A* **60** 2547
- [27] Zhang Z G, Xu H G, Feng Y, Zheng W J 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 161103

- [28] Li T X, Wang L, Wang F, Chen J, Jiang Z Y, Li L S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 033101
- [29] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [30] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C J, Pople A 2004 *Gaussian 03 Revision D.01* (Wallingford: Gaussian Inc.)
- [32] Guo L, Wu H S 2007 *Eur. Phys. J. D* **42** 259
- [33] Chen X H, Gao T, Luo S Z, Ma M Z, Xie A D, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [谌晓洪, 高涛, 罗顺忠, 马美仲, 谢安东, 朱正和 2006 物理学报 **55** 1113]
- [34] Xu W G, Zhang Y C, Zhai L 2009 *Sci. China B: Chem.* **52** 2237
- [35] John A W H, Dorothea K S, Frank H S 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 1098
- [36] Zhao G F, Zhi L L, Guo L J, Zeng Z 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 234705
- [37] Gutiérrez G, Johansson B 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104202
- [38] Bonacic K V, Fantucci P, Koutecký J 1991 *Chem. Rev.* **91** 1035
- [39] Wang J L, Wang G H, Zhao J J 2001 *J. Phys. Rev. B* **64** 205411

Density functional theory study of structure characteristics and stabilities of $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) clusters*

Lü Jin Yang Li-Jun Wang Yan-Fang Ma Wen-Jin[†]

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

(Received 26 March 2014; revised manuscript received 18 April 2014)

Abstract

The geometric configurations and electronic structures of the $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) clusters are calculated by the B3LYP (density functional theory) method at 6-311G** level. The variations of the ground state structure, charge transfer and bonding characteristic of the aluminum-sulfur doped clusters are discussed in detail. The results show that the structures of pure S_n clusters are fundamentally changed due to the doping of the Al atoms. Our work exhibits that the all the ground states of $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ clusters share the same four-member Al_2S_2 ring, and from single ring to three rings plane and three-dimensional structure structures are formed by inserting one S atom or S clusters. The stability of cluster structure is influenced by both the chemical bond structure and number. The stability information of $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ clusters is obtained by analyzing the dissociation energies and the second-order difference energies of the ground state structures.

Keywords: density functional theory, $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ cluster, ground state structure, stability

PACS: 36.40.-c, 31.15.ae, 36.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.63.163601

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21301112), the Ph. D. Program Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20131404120001), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 2012011009-4, 2012021020-1).

[†] Corresponding author. E-mail: ma_w_j@163.com