

HC_nS⁺ 和 HSC_n⁺ (n = 1 ~ 9) 结构的 ab initio 研究*

刘朝阳 黄荣彬 郑兰荪**

(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 应用量子化学从头计算方法, 在 HF/6-31G* 水平上, 采用 Berny 优化法, 优化了 HC_nS⁺ 和 HSC_n⁺ (n = 1 ~ 9) 两种同分异构簇离子的几何构型, 计算了它们的电子总能量、相邻簇离子的能量差及其平均原子结合能。计算结果表明, HC_nS⁺ 比相应的 HSC_n⁺ 稳定。计算结果还显示, 无论是优化后的几何构型, 还是各种能量值, 均显示出明显的奇偶交替变化的趋势, n 为奇数的簇离子比相应的 n 为偶数的簇离子稳定, 这和以前得到的实验结果完全相符。此外, 还计算了 HC_nS⁺ 分别碎裂 H、HC、HC₂、S、CS 与 C₂S 六条解离途径的解离能。计算结果同样证明成簇碳原子数为奇数的簇离子比较稳定。

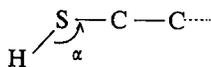
关键词 从头计算 HC_nS⁺ 结构稳定性 解离能

1 前 言

我们曾经以脉冲激光直接溅射硫和碳粉的混合物, 产生了一系列含有 1 个氢原子与 1 个硫原子的碳原子簇离子, 其分子式可用 HC_nS⁺ 表示。HC_nS⁺ 的相对信号强度呈现出明显的奇偶交替的变化规律, 其中 n 为奇数的簇离子有较强的信号强度, 而 n 为偶数簇离子在质谱中几乎观察不到, 说明前者比后者稳定。为此, 我们提出了 HC_nS⁺ 的直链构型, 并且 H 和 S 分别位于链的两端^[1]。为了进一步加深对 HC_nS⁺ 构型的认识, 我们利用量子化学从头 (abinitio) 计算法, 在 HF/6-31G* 水平上优化了 HC_nS⁺ 的结构和能量, 同时对 H 和 S 均在碳链一端的同分异构体 HSC_n⁺ 也进行了结构和能量的优化, 此外, 还考虑与计算了 HC_nS⁺ 的多种可能的解离通道和解离能, 计算结果可以很好地符合实验数据。

2 计算方法

对碳原子簇的理论和实验结果均表明^[2], 当成簇原子数比较小时, 碳原子簇主要为直线构型。而对含有一个杂原子的碳原子簇的理论计算也发现, 杂原子位于一端的直链构型是所有构型中最稳定的^[3-5]。而当簇离子中含有两个杂原子时, 其结构就具有多种可能性。对 HC_nS⁺ 来说, 两个杂原子 (H, S) 有可能分别位于碳链的两端, 也可能先形成 HS 基团, 再和碳链相连。我们只考虑这两种连接方法, 由于在后者的构型中, 氢原子可能不在碳和硫原子构成的直链上, 因此除了键长外, 还优化了相应的键角:



* 国家教委“跨世纪优秀人才计划”基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1996-10-16; 修回日期: 1997-05-10。

在计算中, 采用 Berny 优化法, 用 RHF/6-31G* 基组优化了构型, 计算了它们的电子总能量、平均原子化能、多种碎片化能以及 HC_nS 和 HSC_n 的垂直电离能。所有计算均在 GAUSSIAN-92 量子化学从头计算程序上进行^[6]。

2 计算结果及讨论

2.1 体系能量

体系的能量是描述物质稳定性的重要标志, 然而对于原子团簇来说, 相邻簇离子的能量差更能体现它们之间的相对稳定性, 同时, 原子的平均结合能和电离能(或电子亲和势)也是衡量结构稳定性的重要参数^[7]。表 1 和表 2 分别列出了优化得到的簇离子的总能量 E_n 及由此得到的相邻簇离子之间的能量差 ΔE_n , $\Delta E_n = E_n - E_{n-1}$, 成簇碳原子的平均原子结合能 E_b 以及电离能 IP 。在进行能量优化的过程中, 发现 n 为奇数的 HC_nS^+ 和 HSC_n^+ 的单重态的能量相对

表 1 直链 HC_nS^+ 的 E_n 、 ΔE_n 、 E_b 和 IP

Table 1 E_n , ΔE_n , E_b of HC_nS^+ and IP of HC_nS .

	E_n	ΔE_n	E_b	IP
HCS^+	-435.610		0.037	0.249
HC_2S^+	-473.416	-37.806	0.046	0.244
HC_3S^+	-511.312	-37.896	0.104	0.241
HC_4S^+	-549.116	-37.804	0.109	0.223
HC_5S^+	-587.002	-37.886	0.130	0.235
HC_6S^+	-624.806	-37.804	0.129	0.207
HC_7S^+	-662.686	-37.880	0.140	0.233
HC_8S^+	-738.490	-37.804	0.138	0.202
HC_9S^+	-738.369	-37.879	0.145	0.230

Note: Unit in a. u.

表 2 HSC_n^+ 的 E_n 、 ΔE_n 、 E_b 和 IP

Table 1 E_n , ΔE_n , E_b of HSC_n^+ and IP of HC_nS .

	E_n	ΔE_n	E_b	IP
HSC^+	-435.496		0.151	0.330
HSC_2^+	-473.316	-37.820	0.004	0.351
HSC_3^+	-511.195	-37.879	0.065	0.291
HSC_4^+	-549.016	-37.821	0.085	0.325
HSC_5^+	-586.886	-37.870	0.106	0.277
HSC_6^+	-624.706	-37.820	0.112	0.369
HSC_7^+	-662.571	-37.865	0.123	0.271
HSC_8^+	-700.392	-37.821	0.126	0.301
HSC_9^+	-738.253	-37.861	0.132	0.268

Note: Unit in a. u.

较低, 而 n 为偶数的簇离子则以三重态的能量较低。我们在对 C_nP^- 的计算中也发现了这一变化规律。比较相同大小的 HC_nS^+ 和 HSC_n^+ 的能量后可以看出, HC_nS^+ 比相应的 HSC_n^+ 稳定。它们在结构上的唯一差别是氢原子的位置是与碳原子连接还是和硫原子连接。由于硫原子的半径比碳原子大, H-S 键的键长比 H-C 键长, 稳定性相对较差。因此, 在实验产生的簇离子中, 氢与硫原子应当分处于碳链的两端, 具有直链型的结构, 本文将主要讨论这一种构型。

HC_nS^+ 稳定性的奇偶交替变现象从相邻簇离子的能量差 ΔE_n 显著地反应出来。从 ΔE_n 的计算公式可以看出, ΔE_n 能够反映出相邻的 HC_nS^+ 的相对稳定性。如表 1 所示, n 为奇数时 ΔE_n 的值较小, 说明 n 为奇数的 HC_nS^+ 比较稳定, 这和我们所记录的实验结果^[1]是一致的。表 1 列出的 E_b 、 IP 等计算数据同样反映出了奇偶交替变化的趋势, 并均与实验结果一致。

同分异构体 HSC_n^+ 的稳定性虽然较差, 但是从表 2 所列出的各项数据同样可以看出奇偶交替变化的趋势, 并且也表明 n 为奇数的 HC_nS^+ 比 n 为偶数的簇离子稳定。

2.2 几何构型优化

图 1 和图 2 分别列出了优化得到的 HC_nS^+ 的键长以及 HSC_n^+ 的键长和 HSC 键角。为了表示方便, 在图 2 中将 HSC 键角列在键长数据的下面。实验中观察到的奇偶交替变化现象

在优化后的键长和键角中也得到了充分体现。如在 HC_nS^+ 中, C-S 键的键长随成簇碳原子数的奇偶交替变化, 其中 n 为奇数的 HC_nS^+ 的 C-S 键长相对较短。这从一个侧面反应了它们的相对稳定性: 即 n 为奇数的 HC_nS^+ 比较稳定。此外, 簇离子中的 C-C 键长均为单键与叁键

H	<u>1.0739</u>	C	<u>1.4542</u>	S																
H	<u>1.0676</u>	C	<u>1.2909</u>	C	<u>1.5022</u>	S														
H	<u>1.0654</u>	C	<u>1.1950</u>	C	<u>1.3491</u>	C	<u>1.4739</u>	S												
H	<u>1.0643</u>	C	<u>1.2007</u>	C	<u>1.3331</u>	C	<u>1.2684</u>	C	<u>1.5242</u>	S										
H	<u>1.0626</u>	C	<u>1.1916</u>	C	<u>1.3609</u>	C	<u>1.2063</u>	C	<u>1.3339</u>	C	<u>1.4826</u>	S								
H	<u>1.0622</u>	C	<u>1.1928</u>	C	<u>1.3581</u>	C	<u>1.2157</u>	C	<u>1.3130</u>	C	<u>1.2745</u>	C	<u>1.5228</u>	S						
H	<u>1.0610</u>	C	<u>1.1899</u>	C	<u>1.3690</u>	C	<u>1.2007</u>	C	<u>1.3487</u>	C	<u>1.2110</u>	C	<u>1.3277</u>	C	<u>1.4870</u>	S				
H	<u>1.0608</u>	C	<u>1.1901</u>	C	<u>1.3684</u>	C	<u>1.2027</u>	C	<u>1.3437</u>	C	<u>1.2226</u>	C	<u>1.3048</u>	C	<u>1.2758</u>	C	<u>1.5237</u>	S		
H	<u>1.0599</u>	C	<u>1.1887</u>	C	<u>1.3746</u>	C	<u>1.1970</u>	C	<u>1.3595</u>	C	<u>1.2039</u>	C	<u>1.3442</u>	C	<u>1.2133</u>	C	<u>1.3246</u>	C	<u>1.4891</u>	S

图 1 直链 HC_nS^+ 优化后的键长 (Å)

Fig. 1 The optimized bond length of linear HC_nS^+ (Å)

H	<u>1.3502</u>	S	<u>1.6093</u>	C																
88.2965																				
H	<u>1.3351</u>	S	<u>1.6336</u>	C	<u>1.3335</u>	C														
95.1424																				
H	<u>1.3328</u>	S	<u>1.6376</u>	C	<u>1.2311</u>	C	<u>1.3181</u>	C												
94.8896																				
H	<u>1.3309</u>	S	<u>1.6430</u>	C	<u>1.2285</u>	C	<u>1.3141</u>	C	<u>1.3106</u>	C										
95.7075																				
H	<u>1.3296</u>	S	<u>1.6567</u>	C	<u>1.2146</u>	C	<u>1.3211</u>	C	<u>1.2374</u>	C	<u>1.3096</u>	C								
95.6300																				
H	<u>1.3294</u>	S	<u>1.6513</u>	C	<u>1.2192</u>	C	<u>1.3231</u>	C	<u>1.2328</u>	C	<u>1.3136</u>	C	<u>1.3005</u>	C						
96.1816																				
H	<u>1.3282</u>	S	<u>1.6705</u>	C	<u>1.2068</u>	C	<u>1.3385</u>	C	<u>1.2189</u>	C	<u>1.3146</u>	C	<u>1.2407</u>	C	<u>1.3051</u>	C				
95.8998																				
H	<u>1.3286</u>	S	<u>1.6568</u>	C	<u>1.2151</u>	C	<u>1.3288</u>	C	<u>1.2266</u>	C	<u>1.3222</u>	C	<u>1.2276</u>	C	<u>1.3213</u>	C	<u>1.2915</u>	C		
96.5601																				
H	<u>1.3274</u>	S	<u>1.6814</u>	C	<u>1.2029</u>	C	<u>1.3562</u>	C	<u>1.2092</u>	C	<u>1.3342</u>	C	<u>1.2206</u>	C	<u>1.3132</u>	C	<u>1.2422</u>	C	<u>1.3029</u>	C
96.0171																				

图 2 HSC_n^+ 优化后的键长 (Å) 与键角 (°)

Fig. 2 The optimized bond length (Å) in HSC_n^+ and the angle of HSC (°)

交替 (奇簇离子更为显著一些)。根据图 1 中的键长数据, 可以定性用下面的价键结构式来描述这些簇离子的结构特性:



从图 1 的键长数据可以看出, C-S 与相邻的 C-C 键的键长趋于相近: 在奇簇离子中, 与硫原子相邻的 C-C 键比标准的 C-C 叁键长, C-S 键比标准的 C-S 单键短; 而在偶簇离子中,

与硫原子相邻的 C-C 键则比标准的 C-C 单键短, C-S 键则比标准的 C-S 双键长。这一趋势反映了簇离子的共轭效应, 说明硫原子上的孤对电子具有一定的 p- π 共轭作用。

与 HC_nS^+ 相比, 图 2 所示的 HSC_n^+ 的相应键长均明显增长, 显然较不稳定。

2.3 解离通道和解离能

如上所述, H 和 S 分别位于碳链两端的 HC_nS^+ 相对比较稳定, 实验中产生的簇离子应当采取这种构型, 因此, 我们仅讨论 HC_nS^+ 的解离过程。由于碳链的两端并不对称, 解离反应既有可能发生在 H 端, 也有可能发生在 S 端, 所以本文计算了 HC_nS^+ 分别碎裂 S、CS、 C_2S 、H、HC、 HC_2 6 种基团(原子)的解离能, 相应的解离通道可以用 (1) ~ (6) 式表示



图 3 描绘出了各解离能与成簇碳原子数的关系。由图可以看出, 除了上述的解离反应 (5) 以外, 其他解离通道的解离能均呈现出奇偶交替变化的趋势, n 为偶数的簇离子的解离能

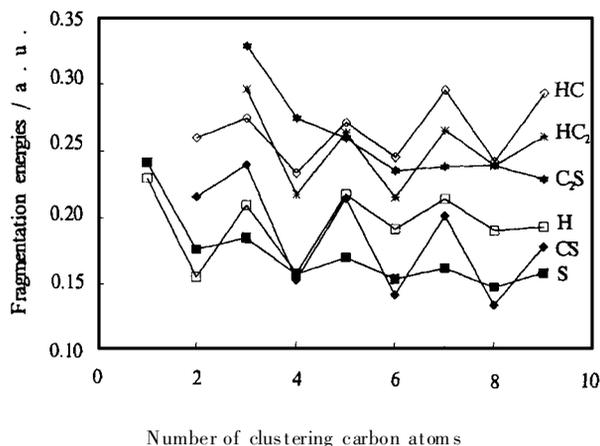


图 3 HC_nS^+ 解离能与簇离子尺寸 n 的函数关系

Fig. 3 Dissociation energies of HC_nS^+ vs cluster size n

相对较低, 说明它们较不稳定, 易于离

从图 3 还可以看出, HC_nS^+ 中最薄弱的是其中的 C-S 键以及与硫原子相邻的 C-C 键, 其中 C-C 键的削弱与图 1 中的键长数据是一致的, 反映了硫原子 p- π 共轭的结果。n 为奇数的簇离子以解离 S 原子所需的能量最低, 而偶簇离子能量最低的解离途径则是失去 CS, 两者的解离产物都是 n 为奇数的 C_nH^+ 。由此不难看出, C_nH^+ 也应当具有奇强偶弱的结构稳定性。这些计算结果和我们最近对这些簇离子所进行的碰撞诱导解离的实验结果也是一致的^[8]。

4 结 论

在 HF/6-31G* 水平上, 对两种同分异构的簇离子, HC_nS^+ 和 HSC_n^+ 进行了量子化学的从头计算, 计算结果显示:

(1) 对于 n 为奇数的簇离子, 单重态比较稳定; 而当 n 为偶数时, 三重态的能量较低。

(2) 在两种同分异构体中, HC_nS^+ 比相应的 HSC_n^+ 稳定。

(3) 计算得到的各种能量值, ΔE_n 、 E_b 、 IP 等, 均呈现明显的奇偶交替变化的规律, n 为奇数的簇离子比较稳定, 它的 C-S 键相对较短。所计算的 6 个解离通道的解离能也都有奇偶交替变化的现象。从所计算的解离能看, 簇离子中最易裂解的是 C-S 键及与硫原子相邻的 C-C 键。这些计算结果均与实验结果完全一致。

参 考 文 献

- [1] 黄荣彬, 刘朝阳, 林逢辰, 郑兰荪. 自然科学进展, 1994, **4** (增刊): 862
- [2] Heldon G V, Hsu M T, Gotts N, Bowers M T. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 8182
- [3] Watts J D, Barlett R J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 3445
- [4] 刘朝阳, 黄荣彬, 郑兰荪. 高等学校化学学报,
- [5] 李光平, 张华北, 田安民, 鄢国森. 物理化学学报 1995, **11**: 211
- [6] Frish M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Wong M W, Foresman J B, Bobb M A, Head- Gordon M, Replogle E S, Gomperers R, Andres J L, Raghavachari K, Binkley J S, Gonzalez C, Martin R L, Fox D J, Defrees D J, Stewart J J P, Pole J A. Gaussian 92/DFT, Revision G3 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993
- [7] Bonacic- koutecky V, Fantucci P, Koutecky J. *Chem. Rev.*, 1995, **91**: 1035
- [8] 石 磊, 唐紫超, 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪. 物理化学学报,

Ab initio Calculations on the Structures of

 HC_nS^+ and HSC_n^+ ($n = 1 \sim 9$)

Liu Zhaoyang Huang Rongbin Zheng Lansum

*(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface**Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)*

Abstract Carbon cluster ions with a sulfur atom and a hydrogen atom have been generated in the experiments. The recorded mass spectra show that the cluster ions with odd number of clustering carbon atoms are more stable. To verify the experimental observations, ab initio calculations on HF/6-31G* level were carried on the species. Two structural isomers, HC_nS^+ and HSC_n^+ , have been considered in the calculation, and the former is found to be more stable. Based on the optimized geometry, the total system energy, the energy difference between the neighboring cluster ions, the average binding energy per clustering carbon atom and the fragmentation energies of six dissociation channels have been calculated. All calculated results exhibit the odd/even alternation and indicate that the cluster ions with odd n are more stable, which agrees very well with the experimental results.

Keywords Ab initio calculation HC_nS^+ Structural stability Fragmentation energy