

## 硫原子团簇负离子的螺旋结构

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)

在使用 B3LYP 密度泛函进行几何构型优化和振动频率计算得到的硫原子团簇负离子的结构中, 分子的总能量最低的  $S_9^-$  到  $S_{13}^-$  的同分异构体呈螺旋状构型。另外也计算了螺旋状的  $S_n^-$  ( $n = 14 \sim 20$ ) 的结构。大多数的硫负离子是链状结构, 这与相应中性硫原子团簇的环状构型完全不同。

关键词: 硫原子团簇负离子,  $S_n^-$ , 同分异构体, B3LYP, 密度泛函

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。最近非碳原子团簇也引起广泛的研究兴趣。对硫原子团簇的理论研究主要集中在少量的中性  $S_3 \sim S_{12}$ <sup>[1-9]</sup>。我们使用精确的 B3LYP 密度泛函方法研究了中性硫原子团簇的结构稳定性<sup>[10, 11]</sup>。Hunsicker 等人使用 PACIS 方法发现了大至  $S_{19}^-$  的硫原子团簇负离子<sup>[12]</sup>。郑兰荪等人得到的激光轰击产生的硫原子团簇负离子飞行时间质谱图<sup>[13]</sup> (见图 1), 从图 1 可观察到部分谱峰具有很大的信号强度, 因此存在着在特定的条件下生成硫原子团簇负离子的可能性。据已有的文献, 对硫原子团簇负离子的理论研究的报道很少, Hunsicker 等人使用分子动力学和密度泛函方法计算了负离子  $S^- \sim S_9^-$  的结构<sup>[12, 14]</sup>。Zakrzewski 等人用从头算和 CI 计算了某些  $S_3^- \sim S_4^-$  和  $S_5^-$  的结构<sup>[7]</sup>。Koch 等人使用从头算方法计算了  $S_3$  和  $S_3^-$  的平衡构型<sup>[9]</sup>。本文讨论了  $S_n^-$  ( $n = 3 \sim 13$ ) 的最稳定结构和  $S_n^-$  ( $n = 4 \sim 20$ ) 螺旋状结构, 并探讨硫原子团簇负离子的结构规律性。本文的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参考, 并丰富硫原子团簇化学的研究。

### 1 计算方法

本文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>[15]</sup> 和 Desktop Molecular Modeller 3.0 for Windows 程序<sup>[16]</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。其次, 对初始模型进行 MM+ 分子力学优化, 再进行半经验 PM3 量子化学的初步优化。最后, 使用 Gaussian 98 程序中的 B3LYP 密度泛函方法进行开壳层的几何构型优化和振动频率计算<sup>[17]</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 6-31+G\* 基组<sup>[18]</sup>。所有的计算在 PC 集群服务器上完成。

图 2 是几何构型优化后  $S_3^- \sim S_9^-$  的最稳定和螺旋状的同分异构体。图 3 是几何构型优化后  $S_{10}^- \sim S_{14}^-$  和  $S_{20}^-$  的螺旋构型的同分异构体。这些分子均为振动频率为正值局域极小点结构, 大部分未见有文献报道 (特别是还没有大于  $S_9^-$  的理论研究报道)。表 1 列出图 2 和图 3 结构的对称性、电子态和总能量。表 2 是上述结构的几何参数 (键长、键角和二面角)。

2001-10-30 收到; 2002-03-16 接受

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

## 2 结构模型

### 2.1 $S_3^- \sim S_9^-$

图 2a 是具有  $C_{2v}$  对称性唯一的  $S_3^-$  开环结构。图 2b 是具有  $C_{2h}$  对称性的平面反式  $S_4^-$  结构, 具有  $C_{2v}$  对称性的平面顺式  $S_4^-$  结构能量略高于图 2b。图 2c 是  $S_5^-$  的全反式螺旋链状结构, 其总能量略低于五员环的开环结构。图 2d 是  $S_6^-$  的全顺式螺旋链状结构, 它是总能量最低的结构。图 2e 和图 2f 是 2 种  $S_7^-$  的结构。图 2e 是类椅式七员环的开环结构 ( $C_3$  对称性), 原子 1 与 7 间距离为 3.09 Å, 因此可以推测原子 1 与 7 间存在弱成键, 而使分子的总能量降低。图 2f 是具有  $C_2$  对称性的全反式螺旋结构, 它的总能量比图 2e 高。图 2g 和图 2h 是 2 种具有  $C_2$  对称性的  $S_8^-$  的结构, 图 2g 是顺-反-反-反-顺链状。图 2h 是全反式螺旋

结构。Hunsicker 等人认为由冠状  $D_{4d}$  变形得到的  $D_2$  对称性的环状  $S_8^-$  最稳定<sup>[12]</sup>, 根据我们的振动频率计算, 此构型不是局域极小点结构。图 2i 是具有  $C_2$  对称性的全反式螺旋构型, 它是最稳定的  $S_9^-$  结构。

### 2.2 $S_{10}^- \sim S_{20}^-$

图 3a 至 3d 分别是  $S_{10}^-$ 、 $S_{11}^-$ 、 $S_{12}^-$ 、 $S_{13}^-$  的最稳定的结构, 它们都是具有  $C_2$  对称性的全反式螺旋结构。图 3e 具有  $C_2$  对称性的全反式螺旋  $S_{14}^-$  结构。图 3f 具有  $C_2$  对称性的全反式螺旋  $S_{20}^-$  结构。图 3g 是图 3f 沿着螺旋轴方向观看的显示图, 它由 7 个原子组成 1 个螺旋, 以 8.72 Å 的长度重复, 螺旋半径约为 0.92 Å。螺旋状  $S_n^-$  ( $n = 15 \sim 19$ ) 的结构与图 3f 相类似, 只不过其螺旋结构的长度不同。

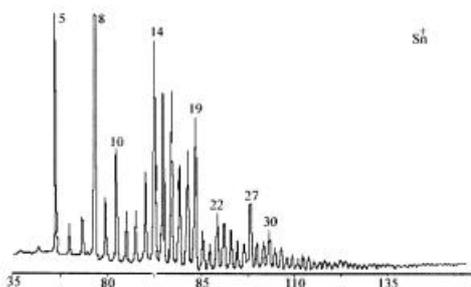


图 1. 硫原子团簇负离子飞行时间 ( $t/\mu\text{s}$ ) 质谱图  
Fig. 1. Time-flight mass spectrum ( $t/\mu\text{s}$ ) of anionic sulfur clusters

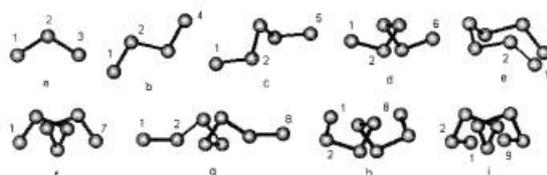


图 2.  $S_3^-$ 、 $S_4^-$ 、 $S_5^-$ 、 $S_6^-$ 、 $S_7^-$ 、 $S_8^-$  和  $S_9^-$  的最稳定和螺旋结构  
Fig. 2. The most stable and helical structures of  $S_3^-$ 、 $S_4^-$ 、 $S_5^-$ 、 $S_6^-$ 、 $S_7^-$ 、 $S_8^-$  and  $S_9^-$

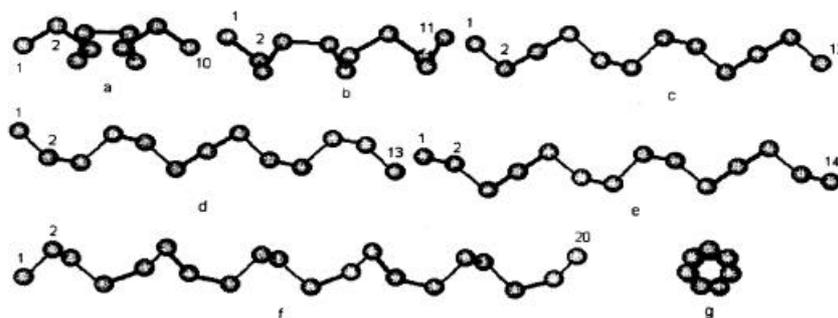


图 3.  $S_{10}^-$ 、 $S_{11}^-$ 、 $S_{12}^-$ 、 $S_{13}^-$ 、 $S_{14}^-$  和  $S_{20}^-$  的螺旋结构  
Fig. 3. The helical structures of  $S_{10}^-$ 、 $S_{11}^-$ 、 $S_{12}^-$ 、 $S_{13}^-$ 、 $S_{14}^-$  and  $S_{20}^-$

表 1. 图 2 和图 3 硫原子团簇负离子结构的对称性、电子态和总能量 (eV)

Table 1. Symmetries, Electronic State and Total Energies (eV) of Anionic Structures of Sulfur Cluster Shown in Figs. 2 and 3

N	图形	对称性	电子态	总能量	n	图形	对称性	电子态	总能量
3	2a	$C_{2v}$	$^2B_1$	-32508.28862	11	3b	$C_2$	$^2B$	-119192.72163
4	2b	$C_{2h}$	$^2B_g$	-43343.80440	12	3c	$C_2$	$^2A$	-130028.27870

N	图形	对称性	电子态	总能量	n	图形	对称性	电子态	总能量
5	2c	$C_2$	$^2B$	-54179.27168	13	3d	$C_2$	$^2B$	-140863.82761
6	2d	$C_2$	$^2B$	-65014.95475	14	3e	$C_2$	$^2A$	-151699.37245
7	2e	$C_s$	$^2A_{1/2}$	-75850.57604	15		$C_2$	$^2B$	-162534.91292
	2f	$C_2$	$^2B$	-75850.46502	16		$C_2$	$^2A$	-173370.45231
8	2g	$C_2$	$^2A$	-86686.01448	17		$C_2$	$^2B$	-184205.98408
	2h	$C_2$	$^2B$	-86686.00958	18		$C_2$	$^2A$	-195286.42080
9	2i	$C_2$	$^2B$	-97521.60911	19		$C_2$	$^2B$	-205877.04762
10	3a	$C_2$	$^2A$	-108357.1684	20	3f	$C_2$	$^2A$	-216712.57912

表 2. 图 2 和图 3 硫原子团簇负离子结构的几何参数值,  $r_{ij}$  为原子  $i$  与  $j$  的键长 ( $\text{\AA}$ ),  $\angle_{ijk}$  为原子  $ij$  与  $jk$  键之间形成的键角 ( $^\circ$ ),  $\angle_{ijkl}$  为原子  $ijk$  与  $jkl$  平面形成的二面角二面角 ( $^\circ$ )

Table 2. Geometrical Parameters for the Anionic Structures of Sulfur Cluster Shown in Figs. 2 and 3  
The Parameter  $r_{ij}$  Denotes the Bond Length Between Atoms  $i$  and  $j$  in Angstrom ( $\text{\AA}$ )  
The Parameter  $\angle_{ijk}$  Denotes the Bond Angle Formed by Bond  $ij$  and  $jk$  ( $^\circ$ )  
The Parameter  $\angle_{ijkl}$  Denotes the Dihedral Angle Between the Planes Formed by the Atoms  $ijk$  and  $jkl$  ( $^\circ$ )

N	模型	几何参数值				
3	2a	$r_{12}=2.04,$	$\angle_{123}=116.10$			
4	2b	$r_{12}=2.02,$	$\angle_{123}=108.76,$	$\angle_{1234}=180$		
5	2c	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.15,$	$\angle_{234}=103.09,$	$\angle_{123}=112.32,$	$\angle_{1234}=106.78$
6	2d	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.09,$	$r_{34}=2.21,$	$\angle_{123}=113.89,$	$\angle_{234}=112.12,$
		$\angle_{1234}=80.33,$	$\angle_{2345}=84.93$			
7	2e	$r_{12}=2.03,$	$r_{23}=2.16,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{17}=3.09,$	$\angle_{123}=110.53,$
		$\angle_{234}=107.51,$	$\angle_{345}=110.88,$	$\angle_{1234}=-101.05,$	$\angle_{2345}=84.76$	
7	2f	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.14,$	$r_{34}=2.12,$	$\angle_{123}=113.66,$	$\angle_{234}=111.61,$
		$\angle_{345}=111.81,$	$\angle_{1234}=-69.67,$	$\angle_{2345}=-80.98$		
8	2g	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.14,$	$r_{34}=2.12,$	$r_{45}=2.10,$	$\angle_{123}=112.71,$
		$\angle_{234}=108.07,$	$\angle_{345}=110.04,$	$\angle_{1234}=-93.12,$	$\angle_{2345}=-93.19,$	$\angle_{3456}=-91.93$
8	2h	$r_{12}=2.02$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.10,$	$\angle_{123}=112.23,$
		$\angle_{234}=110.09,$	$\angle_{345}=109.51,$	$\angle_{1234}=-81.44,$	$\angle_{2345}=-79.94,$	$\angle_{3456}=-78.35$
9	2i	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.14,$	$r_{34}=2.12,$	$r_{45}=2.10,$	$\angle_{123}=112.62,$
		$\angle_{234}=110.25,$	$\angle_{345}=109.97,$	$\angle_{456}=109.75,$	$\angle_{1234}=-80.61,$	$\angle_{2345}=-83.02,$
		$\angle_{3456}=-81.09$				
10	3a	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.11,$	$r_{56}=2.11,$
		$\angle_{123}=112.59,$	$\angle_{234}=110.25,$	$\angle_{345}=110.00,$	$\angle_{456}=109.70,$	$\angle_{1234}=-77.22,$
		$\angle_{2345}=-81.39,$	$\angle_{3456}=-80.50,$	$\angle_{4567}=-80.77$		
11	3b	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.11,$	$r_{56}=2.11,$
		$\angle_{123}=112.47,$	$\angle_{234}=110.02,$	$\angle_{345}=109.85,$	$\angle_{456}=109.42,$	$\angle_{567}=109.51,$
		$\angle_{1234}=-77.50,$	$\angle_{2345}=-81.49,$	$\angle_{3456}=-81.13,$	$\angle_{4567}=-80.53$	
12	3c	$r_{12}=2.02,$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.11,$	$r_{56}=2.11,$
		$r_{67}=2.11,$	$\angle_{123}=112.40,$	$\angle_{234}=109.96,$	$\angle_{345}=109.78,$	$\angle_{456}=109.33,$
		$\angle_{567}=109.34,$	$\angle_{1234}=-78.45,$	$\angle_{2345}=-81.43,$	$\angle_{3456}=-80.48,$	$\angle_{4567}=-80.62,$
		$\angle_{5678}=-80.89$				
13	3d	$r_{12}=2.01,$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.11,$	$r_{56}=2.11,$
		$r_{67}=2.11,$	$\angle_{123}=112.53,$	$\angle_{234}=109.04,$	$\angle_{345}=109.83,$	$\angle_{456}=109.45,$
		$\angle_{567}=109.36,$	$\angle_{678}=109.28,$	$\angle_{1234}=-77.39,$	$\angle_{2345}=-80.00,$	$\angle_{3456}=-79.88,$
		$\angle_{4567}=-80.18,$	$\angle_{5678}=-79.69$			
14	3e	$R_{12}=2.01,$	$r_{23}=2.15,$	$r_{34}=2.11,$	$r_{45}=2.11,$	$r_{56}=2.11,$
		$r_{67}=2.10,$	$r_{78}=2.11,$	$\angle_{123}=112.38,$	$\angle_{234}=109.89,$	$\angle_{345}=109.61,$
		$\angle_{456}=109.17,$	$\angle_{567}=109.20,$	$\angle_{678}=109.04,$	$\angle_{1234}=-78.16,$	$\angle_{2345}=-80.93,$
		$\angle_{3456}=-80.28,$	$\angle_{4567}=-80.77,$	$\angle_{5678}=-80.84,$	$\angle_{6789}=-80.60$	

### 3 结果与讨论

目前, 分子轨道计算程序的几何优化无法象

分子力学那样跨越过能垒得到更低能量, 它无法保证优化后结构是最稳定的, 而只能说得到 1 个稳定点。该稳定点可能是局域极小点或鞍点 (或

过渡态)。振动频率为正值所对应的是局域极小点,反之则是鞍点(或过渡态)<sup>[19]</sup>。硫原子团簇(中性、正离子或负离子)存在着大量的非局域极小点,本文的计算排除了许多振动频率为负值的非局域极小点结构。文献报道中的大部分计算没有进行振动频率计算,某些振动频率为负值的结构被错误地认为是同分异构体<sup>[1-9]</sup>, Hunsicker等人计算了  $S_2^- \sim S_9^-$  的环状和链状结构,但只对  $S_n$ ,  $n = 2, 3, 4, 6, 9$  和  $S_2^-$ 、 $S_3^-$  进行振动频率的计算,但对  $S_4^-$  至  $S_9^-$  则没有计算振动频率<sup>[12]</sup>。Zakrzewski 等人使用 HF/6-31+G\* 计算了  $S_3^-$ 、 $S_4^-$  和  $S_5^-$  的振动频率<sup>[7]</sup>。根据我们的频率计算结果,许多局域极小点的中性硫原子团簇增加了 1 个电子进行几何构型优化之后,其振动频率改变为负值。

在硫原子团簇中,虽然个别原子会采用一、三配位,但二配位仍是最常见的成键方式。环状结构的硫原子均是二配位。先前对硫原子团簇中性和正离子的理论研究表明,大部分中性或正离子的环状结构能量较低,除了原子数目很小的  $S_3$  和  $S_4$  之外<sup>[10,11]</sup>。在链状硫原子团簇中,头尾原子是一配位的,其余原子仍是二配位的。当大部分的中性硫原子团簇失去 1 个电子成为正离子时,其优化后的构型没有发生根本的改变,但其键长、键角和二面角发生变化。当中性硫原子团簇增加了 1 个电子之后,其优化后构型的改变是相当普遍的,局域极小点大部分不是环状构型,而是链状结构。最稳定的  $S_5^-$  至  $S_{13}^-$  的结构是链状结构,它们与相应的中性及正离子的环状构型完全不同。一般说来,在硫原子团簇负离子中,环状结构较链状结构更不稳定。Zakrzewski 等人认为的环状  $S_5$  ( $C_5$  对称性)增加 1 个电子后导致 1 个键的断裂开环的主要原因是结构松弛<sup>[7]</sup>。Hunsicker 等人也认为在中性环状  $S_5$ 、 $S_6$  和  $S_7$  增加 1 个电子后会使环断裂<sup>[12]</sup>。同样,对大分子环状的硫原子团簇负离子(大于  $S_8$ )也会使环断裂生成链状结构。

硫原子团簇能以顺式或反式排列在链状的头尾增加原子,使其原子链加长。具有  $C_2$  对称性的构型具有顺反排列的镜像结构。例如,图 2g 具有  $C_2$  对称性的顺-反-反-反-顺链状结构,在顺反排列中第 1 个与第 5 个均为顺式,第 2 个与第 4 个同为反式结构,链的中间为反式结构。如果链状分

子构型没有对称性,其顺反排列没有任何规律。每增加 1 个链原子会组成新的顺反排列。随着原子数目的增多,改变每 1 个顺反排列,可以衍生出大量的构型。另外,具有同样顺反排列的结构,每个 S-S 键都可以旋转,因此可以生成许多具有不同键长、键角和二面角的构型。在这些构型具有局域极小点的可能性。在所有元素中,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(1.8~2.6 Å 范围之间),S-S-S 的键角的变化在 90~180° 之间,S-S-S-S 的二面角变化在 0~180° 之间<sup>[20]</sup>。随着原子数目的增加,原子团簇的同分异构体数目也必然大量增加。

在大量的链状硫原子团簇中,最重要的能量最低基态构型。十分有趣的是全反式的螺旋状结构是  $S_9^-$  到  $S_{13}^-$  的最稳定构型。图 2h 的全反式的螺旋状结构  $S_8^-$  的能量只稍稍高于图 2g 的最稳定  $S_8^-$  (0.00490 eV)。全反式螺旋结构与全顺式螺旋结构具有镜像关系,它们的总能量是相同的。在螺旋结构中,7 个原子转 2 圈为 1 周期。如表 2 的数值所示,螺旋结构的第 1 个 S-S 键长约为 2.02 Å,第 2 个 S-S 键长约为 2.15 Å,位于中间位置的 S-S 键长约为 2.11 Å,第 1 个 S-S-S 键角约为 112°,其它的键角约为 109°。第 1 个 S-S-S-S 二面角约为 78°,其它的二面角约为 80°。对于螺旋状的硫原子团簇的理论研究几乎没有文献报道。根据原子的电荷分布,很强的负电荷集中在螺旋状硫原子团簇的头尾的一配位原子(-0.34)上。

单质弹性硫可以重复地伸张到其正常长度的 15 倍,而不会明显地削弱其弹性。弹性硫是呈螺旋状长链  $S_x$  组成,其分子的构型数据为:S-S 键长为 2.066 Å,S-S-S 键角为 106.0°,S-S-S-S 二面角为 85.3°,10 个原子转三圈为一周期,相应于每 1 螺旋周期为 3.35 个硫原子,螺旋管的半径为 0.95 Å 且长度 13.80 Å 周期重复,各螺旋管距离以 4.63 Å 周期重复<sup>[20]</sup>。当中性硫原子簇增加 1 个电子之后,环状结构会断裂生成螺旋结构。在复杂的生成过程中,硫原子团簇负离子的螺旋结构是否与弹性硫一样具有可塑性,这是一个有趣的课题值进一步探讨。本文的理论研究只是预测,有待于实验的进一步证实。

## 参 考 文 献

- (1) Hohl, D.; Jones, R. D.; Car, R.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6823- 6835.
- (2) Jug, K.; Iffert, R. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1989**, 186, 347- 359.
- (3) Raghavachari, K.; Rohlfing, C. M.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5862- 5874.
- (4) Quelch, G. E.; Schaefer, III H. F.; Marsden, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8719- 8733.
- (5) Yilmaz, H.; Erkoc, S. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 231, 63- 76.
- (6) Niessen, W. V. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8301- 8308.
- (7) Zakrzewski, V. G.; Niessen, W. V. *Theo. Chim. Acta* **1994**, 88, 75- 96.
- (8) Suontamo, R. J.; Laitinen, R. S.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1994**, 313, 189- 197.
- (9) Koch, W.; Natterer, J.; Heinemann, C. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6159- 6167.
- (10) Chen, M. D.; Liu, M. H.; Luo, H. B.; Zhang, Q. E.; Au, C. T. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2001**, 548, 133- 141.
- (11) 陈明旦; 刘明宏; 罗海彬; 邱志金; 张乾二. *结构化学* **2001**, 20, 339- 405.
- (12) Hunsicker, S.; Jones, R. O.; Gantefön, G. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 5917- 5936.
- (13) 黄荣彬; 刘朝阳; 张鹏; 朱永宝; 林逢辰; 赵剑虹; 郑兰荪. *结构化学* **1993**, 12, 180- 186.
- (14) Gantefön, G.; Hunsicker, S.; Jones, R. O. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 43- 49.
- (15) Hypercube Inc., *Hyperchem Reference Manual*, Hypercube Inc.: Waterloo, Ontario, Canada: **1996**, 79- 290.
- (16) James, M.; Crabbe, C.; Appleyard, J. R.; Lay, C. R. *Desktop Molecular Modeller*, Oxford University Press: Walton Street, Oxford, Great Britain, **1994**, 57- 124.
- (17) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann Jr., R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98 (Revision A.7)*. Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.
- (18) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, von R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York **1986**, 81- 86.
- (19) Clark T. *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York **1985**, 119- 121.
- (20) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Read Educational and Professional Publishing Ltd.: Oxford **1998**, 488- 493.

## Structural Stabilities of Small Cationic Sulfur Clusters

CHEN Ming-Dan LIU Ming-Hon LIU Jian-Wen JIAO Yu-Cai ZHANG Qian-Er

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

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

### Abstract

Several isomers of sulfur clusters were acquired by means of geometry optimization and frequency calculations of the B3LYP DFT approach. According to the total energies, the most stable  $S_n^+$  ( $n = 9 \sim 13$ ) isomers are of helical configurations. The helical  $S_n^+$  ( $n = 14 \sim 20$ ) structures are also calculated. Most of the anionic clusters are of chain configurations that are completely different from those of the corresponding neutral and cationic clusters in which the ring clusters are in higher total energy.

**Keywords:** anionic sulfur clusters, isomers,  $S_n^+$ , B3LYP, density functional