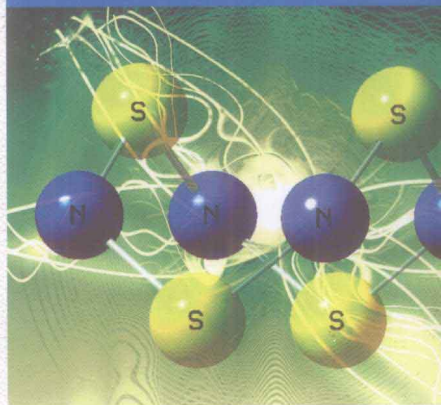


学者书屋系列

量子硫氮 化合物 研究的

张国华 李刚 迟庆国 王众 著



程大学出版社
University Press

本书由中国博士后基金(20110491298)和
黑龙江省教育厅科技项目(No. 12511115)共同资助出版

硫氮化合物的量子化学研究

张国华 李刚 迟庆国 王众 著

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

硫-氮分子团簇是看似古老但又具有极其重要理论实验应用价值的一系列平面或准平面环状的小分子,其众多成员的超导性、高能量密度特性、丰富的种类以及多样的稳定性都具有重要的实验和理论研究价值。本书结合著者最新的科研成果,利用现代量子化学方法,系统研究了一系列硫氮化合物的结构、稳定性以及芳香性等物理化学性质,为预测新型硫氮化合物以及理论化学的发展起到指导作用。

本书适用于理论化学专业研究生以及科研型教师阅读。

图书在版编目(CIP)数据

硫氮化合物的量子化学研究 / 张国华等著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社, 2011.6

ISBN 978-7-5661-0161-7

I. ①硫… II. ①张… III. ①硫化合物-量子化学-研究 ②氮化合物-量子化学-研究 IV. ①O613.51
②O613.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 123275 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 12
字 数 212 千字
版 次 2011 年 7 月第 1 版
印 次 2011 年 7 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

量子力学是 20 世纪最重要的科学发现之一。在量子力学基础上发展起来的理论物理、量子化学以及相关的计算为我们开辟了一条通往微观世界的路径。通过量子化学计算,我们可以避免实验中的繁琐和危险,了解化学反应的瞬息万变,预测反应过程和过渡态结构,设计新结构,研制新材料。

本书前部分介绍了量子化学的基本原理和方法,后部分介绍了作者的最新科研成果。第 1 章介绍团簇的基本情况,第 2 章介绍了本书应用的基本原理与计算方法,第 3 章介绍硫氮化合物的基本性质和研究现状,第 4 章介绍了芳香性的历史与发展现状,第 5 章介绍了群论的基础知识,第 6 至第 9 章介绍了关于若干种硫氮化合物的量子化学研究。

从 Gregory 于 1835 年发现 S_4N_4 以来,二元硫-氮环状物质一直就是理论和实验化学家所关注的焦点。小的硫-氮环状化合物可以通过对具有超导性质多聚物 $(SN)_x$ 的蒸发裂解实验或在气相中硫与氮原子的反应得到。含多个氮原子的硫-氮化合物在分解过程中放出巨大的热量,这种物质被称为高能量密度物质 (HEDM),具有作为大量能量存储物质以及爆炸物的实际应用价值,因其产物是氮气而具有环保优势。在理论方面,该类化合物具有诸多结构特性以及多样的稳定性,为研究分子稳定性提供了很好的研究对象,而且该类化合物能够很好地诠释 Hoffmann, Schleyer 和 Schaefer 关于“预测分子需要同时考虑热力学和动力学稳定性”这一新论点。平面环状结构富含 π 电子的性质使其具有芳香性,该研究扩大了芳香性的研究范围。这些都是理论化学发展最基本也是最重要的研究领域。本文利用密度泛函 (DFT - B3LYP) 和从头算方法二阶微扰论 (MP2) 方法着重研究了几种硫-氮环状化合物的几何结构、电子结构、分别基于热力学和动力学上的稳定性以及芳香性。

通过对硫-氮 $S_2N_3^+$ 环状化合物势能曲面的研究找到两个异构体,1,2-和 1,3- $S_2N_3^+$ 异构体。1,2- $S_2N_3^+$ 是实验上已经合成的,而势能面上具有能量最小值 1,3- $S_2N_3^+$ 至今无任何报道。根据 Hoffmann, Schleyer 和 Schaefer 提出的理论,对于这两种异构环的稳定性在动力学上的表现还要进一步考查。通过对各个环在

势能面分解路径的研究发现,在热力学上有较好稳定性的 $1,3-S_2N_3^+$ 极易分解,而处于亚稳态的 $1,2-S_2N_3^+$ 却具有较高的分解势垒,即在动力学可存在性高,实验上也正说明了这一点。 $1,3-S_2N_3^+$ 分解成 NNS 和 NS^+ 的反应过程是吸热反应,其逆过程就是实验上合成 $1,3-S_2N_3^+$ 可能的反应路径。电子结构分析以及核无关化学位移(NICS)计算揭示了 $S_2N_3^+$ 的两个环状异构体都具有相当大的 6π 电子芳香性。

五原子环 N_5^- , SN_4 和 $S_3N_2^{2+}$ 是与 $S_2N_3^+$ 具有等价电子的相似物,本书分别研究了它们的几何结构、异构体、势能面上分解路径以及芳香性。在实验中已探测到的 N_5^- 具有较高的分解势垒,但其较少的能量释放使其不适合作 HEDM。具有较高生成热产生的 SN_4 却因为很低动力学分解势垒而没有作为 HEDM 的应用价值。本书首次给出了 $S_3N_2^{2+}$ 的 $1,2$ -位异构体。 $1,2-S_3N_2^{2+}$ 在热力学上比在实验中已探测到的 $1,3-S_3N_2^{2+}$ 的能量高 16.2 kcal/mol (注: $1 \text{ cal} = 4.1855 \text{ J}$), 为亚稳态。分解路径的研究同样证实了 $1,2-S_3N_2^{2+}$ 的势垒要低于 $1,3-S_3N_2^{2+}$, 动力学稳定性较低。在热力学和动力学两方面都说明了 $1,2-S_3N_2^{2+}$ 的稳定性要低于 $1,3-S_3N_2^{2+}$, 这一点是与实验相吻合的,再次证明了动力学稳定性的关键作用。同为五原子环且具有六个 π 电子的 N_5^- , SN_4 和 $S_3N_2^{2+}$ 和 $S_2N_3^+$ 一样都具有与苯环和 $C_5H_5^-$ 相似的较强的芳香性,其中 N_5^- 因为具有相同的原子电负性而具有较大的芳香性。

无论是中性的还是带电的 S_2N_4 物质在实验中都没有报道过,这是动力学还是热力学的不稳定性的缘故? 本书利用 kick 程序对其中性 S_2N_4 分子势能面上的密度泛函研究,发现了十个稳定结构,其中有五个异构体具有较小能量。利用 CCSD(T)/6-311+G(3df) 的方法计算单点能得出,由六个原子组成的 $1,4-S_2N_4$ 环是热力学能量最小的结构。尽管作为能量上的全局最小, $1,4-S_2N_4$ 由于较小的分解成两个 N_2S 以及 N_2 和 $SNNS$ 部分的势垒(分别为 6.4 和 7.6 kcal/mol) 而并不能在实验中存在。除了一个 $1,3$ -位开链和能量最高的四原子环 $N(S_2N_2)N$, 其他的异构体也都具有较小的势垒,这一结论很好地解释了为何实验上没有 S_2N_4 物质的报道。与平面的环辛四烯一样,平面 D_{2h} $1,4-S_2N_4$ 过渡结构被它的角度限制和它的 8π 电子反芳香性破坏了对称性。NICS 分析揭示了 D_{2h} $1,4-S_2N_4$ 的最高占据轨道(HOMO) (σ) 和 HOMO-1 (π) 都具有较强的反芳香性贡献。结构的弯曲使这一效果大大减小,也同时增强了弯曲稳定结构的热力学稳定性。本书又研究

了一系列与平面 $1,4-S_2N_4$ 相关但具有不同 π 电子个数的物质。几何特征、负的振动频率个数和 HOMO-LUMO 能量差都通过电子结构分析作了研究。较低的稳定性(低于 $D_{2h} 1,4-S_2N_4$)决定了带电的 S_2N_4 是能够在实验中测得到的。

本书共分 9 章,其中第 6~9 章由张国华撰写,第 4,5 章由李刚撰写,第 1,2 章由迟庆国撰写,第 3 章由王众撰写。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请专家,学者及同行批评指正。

著者

2011 年 3 月 28 日

目 录

第 1 章 团簇化学概述	1
1.1 团簇的历史	1
1.2 团簇的分类	2
1.3 团簇的性质	3
1.4 团簇的理论模型	6
1.5 团簇物理研究进展	8
1.6 团簇研究的意义	11
1.7 团簇的制备方法	12
第 2 章 量子化学基础	15
2.1 理论基础	15
2.2 电子相关效应及其处理方法	23
2.3 振动频率的计算	39
2.4 势能曲面(PES)	42
2.5 内禀反应坐标理论(IRC)	43
2.6 本书研究的内容和方法	45
第 3 章 环状分子的芳香性	48
3.1 芳香性的发展历史	48
3.2 与芳香性有关的概念	53
3.3 芳香性的判据	54
3.4 核无关化学位移(NICS)	57
第 4 章 硫-氮化合物简介	63
4.1 硫-氮化合物基本性质	64
4.2 硫-氮化合物研究概况	67
4.3 富氮化合物的高能量密度性质	68
第 5 章 群论基础及其化学应用	73
5.1 群论的基础知识	73

5.2	分子对称性和对称点群	78
5.3	群表示理论	89
5.4	群论在化学中的应用	101
第6章	$S_2N_3^+$ 结构稳定性以及芳香性的理论研究	113
6.1	理论计算方法	114
6.2	环状 $S_2N_3^+$ 势能曲面上的异构体	115
6.3	$S_2N_3^+$ 两种异构体的稳定性分析	115
6.4	分子轨道分析	120
6.5	核无关化学位移计算与芳香性分析	122
6.6	本章小结	124
第7章	硫-氮五原子环 N_5^- , SN_4 和 $S_3N_2^{2+}$ 性质研究	125
7.1	理论计算方法	126
7.2	N_5^- 和 SN_4 高能量密度性质分析	126
7.3	$S_3N_2^{2+}$ 稳定性分析	130
7.4	等价电子体系 N_5^- , SN_4 和 $S_3N_2^{2+}$ 芳香性分析	133
7.5	本章小结	135
第8章	硫-氮二元化合物 S_2N_4 的密度泛函研究	136
8.1	计算方法的选择	137
8.2	S_2N_4 可能存在的异构体	138
8.3	S_2N_4 异构体所有可能的分解产物	142
8.4	S_2N_4 异构体稳定性分析	144
8.5	1,4- S_2N_4 环状异构体结构与稳定性的关系	150
8.6	相关物质的研究	155
8.7	本章小结	159
第9章	N_4X ($X = O, S, Se, Te$) 体系结构与稳定性研究	160
9.1	计算方法	161
9.2	结果与讨论	161
9.3	本章小结	171
参考文献		173

第 1 章 团簇化学概述

1.1 团簇的历史

团簇是指由几个到几百乃至上万个原子或分子结合在一起而构成的相对稳定的微观或亚微观体系。它具有一系列既不同于单个原子、分子,也不同于大块固体的物理和化学性质。它是单个原子、分子到宏观固体之间的过渡态,是联结微观与宏观之间物质结构的新层次。因此团簇研究为认识块体材料的性质及规律提供了线索和依据,在实践应用中也有着非常重要的意义。小分子团簇同样有很多的理论应用前景。

团簇的研究集合了多种学科的发展,包括原子物理、凝聚态物理、表面科学、量子化学、材料科学甚至核物理学等,构成了当今团簇物理学研究,形成了新的研究学科。由于团簇是有限个粒子组成的集合,而且所包含的粒子数可以在几个到几千个范围内任意选取,这就为研究量子 and 经典理论提供了合适的体系。另外,团簇的空间尺度跨越了从几个埃到几百个埃的范围,对其几何结构的不同选择可以提供多种结构模型,如纳米线、纳米管、富勒烯等。因此,团簇的理论研究将促进量子化学、理论物理和计算数学等各学科的进一步快速发展。团簇的微观结构特点和特殊的成键方式决定了团簇具有许多特殊的物理和化学性质。例如,团簇红外吸收系数、电导特性和磁化率的异常变化以及某些团簇超导临界温度的提高等性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条新的途径。再如,团簇的电子壳层结构和能带结构并存,气相、液相、固相并存和转化,幻数稳定性,量子尺寸效应等,涉及到原子分子物理、凝聚态物理、环境科学、天体物理和大气科学等许多基础理论和应用领域,是多种学科的交汇点,也成为了不同学科间的桥梁和纽带。团簇研究在半导体纳米材料科学、微电子和光电子学、能源研究、工业机械等许多方面也有重要的意义,并且随着这一领域的不断发展,它将对自身和其他学科起到有力的推动作用。

团簇的研究可以追溯到 1965 年 Becker 首先用超声喷注冷凝法获得 Ar 和 He 的团簇。20 世纪 60 年代,人们在星际物质中发现 HCN, HC_3N , MC_5N 等团簇,它们与天体的组成和起源直接相关。到了 20 世纪 80 年代初,团簇研究取得了突破性进展:其一是,1984 年 Knight 等发现超声膨胀产生的 Na_n 团簇的质谱具有电子壳层结构的幻数特征,于是将原子核结构的概念和特征引入原子团簇中,由此而发展的研究团簇电子特性的凝胶模型已经成为研究金属团簇,特别是简单金属团簇如 Na_n 的重要理论基础;其二是,1985 年 Kroto 与 Smalley 等用激光溅射石墨,在质谱仪上检测到了最高丰度 C_{60} ,他们预言 C_{60} 是由个五边形和个六边形构成的笼。随后 C_{60} 团簇固体的合成产生了除石墨和金刚石外的一种新的同素异形体——富勒烯,从而开创了一门新的学科——富勒烯学科。

1.2 团簇的分类

团簇的分类有多种不同的方法。根据团簇中原子键合的类型和强度大致可分为分子团簇、范德瓦尔斯团簇、金属键团簇、共价键团簇、离子键团簇、氢键团簇等。根据团簇的结构和性质随着它本身尺寸变化趋势不同可以大致分为小尺寸团簇、中等尺寸团簇和大尺寸团簇。这样划分的依据是:小尺寸团簇的结构和性质的尺寸效应剧烈;中等尺寸团簇的结构基本上按照确定的模式发展,团簇性质随尺寸变化比较缓慢,但是尺寸效应仍然比较明显;而大尺寸团簇已经基本具备了体材料的某些性质和特点,尺寸效应仍然存在但是不太明显。根据团簇中元素的组分可分为单元团簇和混合/掺杂团簇。混合/掺杂团簇是由若干个两种或两种以上的原子、分子或离子以物理或化学结合力组成的相对稳定的聚集体,它的性质依赖于组分的特性和尺寸的大小。

由于成键的不饱和性和无方向性以及开壳层电子结构的普遍存在,团簇具有特殊的成键规则和结构规律。到目前为止,还有许多团簇的结构尚不清楚,但已知的有线状、层状、管状、洋葱状、骨架状和球状等。

1.3 团簇的性质

1. 基态结构

团簇的稳定结构,包括局域稳定结构和全局最低能量结构(即基态结构),尤其是基态结构,它是研究各种团簇性质的基础,是团簇研究的首要问题。所以从理论上研究团簇的稳定结构、确定团簇的增长模式和基本结构单元都有着重要的意义。但是团簇的异构体很多,一些混合团簇的异构体更是随着组成团簇原子数目的增加而成几何级数的增长。目前确定团簇的基态结构不仅在实验上存在困难,而且在理论上也并非易事。特别是对大的团簇体系,即使采用最简单的经验模型势能函数进行全空间搜寻,也无法确保能够找到在特定函数模型下的最优构型。目前,有关团簇及其离子稳定结构的信息主要来源于各种理论模型和计算机模拟结果。经验模型方法如壳层模型、软球模型及各种势能函数方法对惰性气体团簇和碱金属团簇可以作出定性或半定量正确的预测;对共价团簇,如典型的半导体团簇,各种模型方法由于未能反映其成键本质而无法奏效,可信的结果主要来自第一性原理计算,即从头计算或密度泛函方法。

2. 幻数和壳层结构

在团簇的质谱分析中,人们发现含有某些特殊原子个数 n 的团簇的强度呈现峰值,这些峰值表明,具有这些原子数目的团簇的频率最高、最稳定,这些特殊的原子个数 n 称为“幻数”。团簇的幻数序列有两类:一类是位置序起主要作用的 Mackay 壳层结构,最为典型的是稀有气体呈现出的幻数特征,如 Echt 等人发现 Xe_n 离子团簇的幻数 n 为 13, 19, 25, 55, 71, 87, 147 等,它与原子按壳层堆积的方式(原子位置)有关;另一类是动量序起主要作用的电子壳层结构,这种现象在碱金属和贵金属团簇中最为显然,对金属团簇,超壳层结构也被发现,如 Li, Na, K 团簇的幻数 n 为 2, 8, (18), 20, (34), 40, 58, 92 等。这些幻数是不可用原子堆积的模型来解释的,它们与碱金属价电子在有效势阱中运动具有壳层结构的特征有关。对于大多数团簇,位置序和动量序同时起作用。

团簇幻数和壳层结构的研究是一个很复杂的问题,其具体值一方面取决于团簇的本征特性,另一方面依赖于制备条件。但是团簇幻数的存在的确是团簇的一个重要的物理特征。

3. 非金属 - 金属转变

团簇科学的一个基本研究问题是:分立的原子能级如何发展成为固体能带。人们在研究中发现小尺寸金属团簇的键合往往具有一定的共价键特征,但随着团簇尺寸的增加,出现了由非金属向金属特性的转变。从ⅡA族和ⅡB族的团簇可以观察到比较明显的非金属到金属的转变。比较典型的例子是Hg团簇,理论和实验都证实了在 $n=20\sim70$ 范围内发生了非金属-金属转变,并且关于Zn团簇和Be团簇的非金属-金属转变也有报道。

4. 磁性 - 非磁性转变

研究发现,磁性材料团簇(Fe, Co, Ni)平均原子磁矩高于相应的块状材料的磁矩,并随着团簇尺寸增加而高于块体值,而一些非磁性材料(如Cr, V, Rh, Pd)的团簇尺寸减小出现了磁矩等。这些过渡金属体系的异常磁性一直是人们研究的热点之一。因为对有限原子体系的磁行为的研究不仅有助于理解磁现象的本质,而且可以为金属团簇和磁性微粒在新型磁记录材料、软磁材料等方面的应用提供依据。

5. 久保(Kubo)效应

久保效应是关于金属粒子电子性质理论的效应,即当粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。Kubo最早提出了著名的公式 $\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{VN} \propto V^{-1}$,式中 δ 为能级间距, E_F 为费米能级, N 为一个超微粒子的总导电电子数, V 为超微粒子体积。对宏观物体而言, N 趋于无限大,由上式可得 $\delta \rightarrow 0$,即对宏观物体能级间距趋向于零;而对纳米团簇粒子,所包含的原子数有限, N 值很小,这就导致 δ 有一定值,即能级间距发生分裂而呈现出Kubo效应。在金属块体中,费米能级附近的电子能级是连续的,随着颗粒尺寸的减少,能级发生分裂,金属纳米团簇粒子的性质趋向于半导体;随着尺寸的继续减小,金属纳米团簇粒子的性质从半导体变为绝缘体,能量的吸收和辐射表现出量子效应。例如,有人估计Ag微粒在1 K时出现量子尺寸效应(由导体 $\rightarrow$ 绝缘体)的临界粒径为 $d < 20$ nm。实验结果也表明,类似于绝缘体,纳米团簇Ag的确具有很高的电阻。团簇对光的吸收,随着粒子尺寸的减小,能级差增大,吸收光的波长向短波方向移动,即所谓的蓝移现象。

6. 混合/掺杂团簇的偏析效应

混合/掺杂团簇是由若干个两种或两种以上的原子、分子或离子以物理或化学

结合力组成的相对稳定的聚集体,它的性质依赖于组分的特性和尺寸的大小,而且由于各组元原子半径不同,团簇的基态构型也随着各构成元素的组分比而发生轻微的形变。在有些混合/掺杂团簇,如 $\text{Ag}_x\text{Rh}_{N-x}$ ($N=13$) 和 $\text{Ni}_x\text{Al}_{N-x}$ ($N=13, 55$) 等合金团簇的基态构型中,各组元原子并不相互混杂,而是每种组元原子各自聚集在一起,形成一种割据状态,使得体系的对称性很低,即出现所谓的偏析现象。这种现象可以看作是微观不均匀性的具体体现。混合/掺杂团簇的这种特性导致了宏观上固溶体的出现,这充分说明了微观上团簇的结构和性质与宏观上块体材料的性质存在直接关联。

但是,并不是所有的混合/掺杂团簇均出现这种偏析现象。譬如,王广厚用遗传算法研究合金团簇 $\text{Ag}_x\text{Rh}_{N-x}$ 和 $\text{Ag}_x\text{Pt}_{N-x}$ 时发现, $\text{Ag}_x\text{Rh}_{N-x}$ ($N=13$) 出现这种偏析现象,而 $\text{Ag}_x\text{Pt}_{N-x}$ ($N=13$) 未出现这种偏析现象,只是在它表面上,Ag 原子和 Pt 原子充分混合,形成了高对称性的有序结构。由此看来,混合/掺杂团簇的稳定结构和原子排序不仅取决于表面能的高低和配位数的大小,而且与原子键合状态等密切相关。

7. 自发破碎与库仑爆炸

当团簇的两个或两个以上的电子被剥离后,则形成带多电荷的离子簇,正电荷分布的库仑排斥可能超过团簇的束缚能,于是发生自发破碎,这种自发破碎称为库仑爆炸,它是一种复杂的动力学过程。在决定多电荷的离子簇稳定性时,存在一个临界的原子数 n_c 的问题,只有当原子数目超过临界的原子数 n_c 才可能存在幻数。除了带正电荷的离子团簇存在库仑爆炸现象外,带负电荷的离子团簇也存在库仑爆炸问题。因此,发生爆炸前后,构成母团簇和子团簇的原子数目也存在一定的内在关系。对介于原子、分子与大块固体之间的原子团簇而言,因为团簇的尺寸很小,所以晶体的周期性边界条件被破坏,固体中连续的能带将分裂为分立的能级,能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时,就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性,如光波波长、电子的德布罗意波长、半导体材料砷化镓中电子波长、铝金属中电子波长、超导态的相干长度或磁场穿透深度等,这就使得团簇在光、电、磁、热力学等性质上出现异于体相的特征,如光吸收显著增加、超导相向正常相转变、金属熔点降低、微波吸收增强等,这被称为团簇的量子尺寸效应。尺寸效应还有一个表现,就是随团簇原子数目的增加,团簇的一些性质并不是呈单调的变化趋势。对于尺寸较小的团簇,每增加一个原子,团簇的结构都可能会发生重构,其他一些性质如电子亲和能、电离能、结

合能、反应活性等也可能会变大或变小,甚至奇偶振荡。

除了以上介绍的性质外,团簇还有很多特殊的性质,如大的表面活性、导电作用、红外吸收系数、导电特性和磁化率的异常变化以及某些团簇的超导临界温度大幅提高等。利用这些性质可研制新的敏感元件、储氢材料、磁性液体等。总之,团簇研究在许多方面都具有重要的意义。首先,团簇的研究将促进理论物理、计算物理和量子化学的发展。团簇是有限粒子构成的集合,其所含的粒子数目可多可少,它为量子 and 经典理论的研究提供了合适的研究对象。如团簇可以作为研究和理解固体表面及分子材料性质演化的基本单元;团簇作为分子与凝聚态物质之间的唯一联系,本身独特的结构性质对发展具有新颖功能的材料开辟了另一条途径,团簇是研究物质从分子过渡到大块晶体的一种可能性渠道。

小分子团簇尤其以种类和结构的多样性以及涉及物理化学深层次的理论而成为实验和理论工作者的主要研究对象,特别是对小分子团簇稳定结构的寻找更是它们所重点关注的。对于该项任务,理论计算和实验有着很好的相互指导关系,其中依靠近年来快速发展的大型计算机以及可靠的理论所进行的理论计算更加显示出其对实验的引领作用,发现、解释以及预测小分子团簇的物理化学性质。本书就是基于这一理念,选择硫-氮环状化合物作为研究对象,利用量子化学计算工具,对实验上得到的小分子的性质进行研究,解释其存在的原因,并对未知物质的性质进行预测,希望能通过理论计算得到一些该类化合物的内在规律,并指导未来对该类化合物的实验研究。

1.4 团簇的理论模型

20 世纪 80 年代以来,为了在理论上揭示团簇向体相物质过渡中所呈现出的各种奇异行为及其规律,人们提出了不少唯象模型并成功地解释了已知团簇的幻数和五次对称性等问题。

1. 幻数与电子壳层结构

1984 年 Knight 等人用超声速膨胀碱金属 Na 蒸气获得 Na_N 团簇,通过对其质谱的丰度研究,发现该团簇具有幻数特征。于是,对金属团簇提出了一种非常简单的模型,即壳层模型。他们认为在团簇内存在球对称性的有效单电子势阱,由量子力学可以导出用角动量 L 所表征的分离能级,简并度为 $2(2L+1)$ 。由于这种球对

称势是 Wood-Saxon 势(中心是有限而平坦的),能级次序为 $1s$ (2 个电子), $1p$ (6 个电子), $1d$ (10 个电子), $2s$ (2 个电子), $1f$ (14 个电子), $2p$ (6 个电子), $1g$ (18 个电子), $2d$ (10 个电子), $3s$ (2 个电子), $1h$ (22 个电子), $2f$ (14 个电子), $3p$ (6 个电子), $1i$ (26 个电子), $2g$ (18 个电子)等。具有封闭电子壳层结构的团簇是稳定的,所以对于一个价电子的碱金属而言,具有较大稳定性的团簇的原子数目为 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58 等,这些数目就是所谓的幻数,这与实验测量结果是一致的。

2. 凝胶模型

金属团簇具有电子和离子两个分量,但在团簇的总能量中,电子贡献占主要部分,而离子贡献可作为一个均匀正电荷背景与同价电子相平衡,这就是所谓的凝胶模型。简单球形凝胶模型在研究金属团簇(尤其是碱金属和贵金属)的主要特征(如幻数、电离势、电子亲和能等)方面取得了相当的成功,如用此模型计算了 Li, Na 和 K 团簇,得到了 $n=2, 8, 18$ 和 20 对应于 $1s, 1p, 1d$ 和 $2s$ 满壳层。

3. 球密堆积模型

这种模型是假定一些幻数对应于一系列离子密堆积的几何结构,这些结构具有低表面能,或者说具有大的平均键能。球密堆积模型又可分为硬球模型和软球模型。

4. 贵金属及其掺杂团簇的理论模型

贵金属元素 Cu, Ag 和 Au 的价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$, 由于独特的电子结构,它的 s 电子起支配作用,所以它既具有碱金属元素所形成团簇的相似特性即壳层模型适合于它们,又由于受价电子 d 的影响而具有过渡金属的一些特性,特别是对含贵金属混合/掺杂团簇表现得很明显。所以,对于贵金属及其掺杂元素所形成团簇的理论模型可采用如下方法:①壳层模型;②价电子离域均分和贵金属原子与掺杂原子之间的键数最多效应相结合,即在考虑团簇原子的成键离域、共轭“自由”电子体系具有封闭结构最稳定时,还应考虑其原子之间的相对空间结构,即与掺杂原子成键的键数多的异构体最稳定。例如,本书研究的 Ag_nX ($n=1\sim6$; $X=Al, Tl$) 团簇中 $Al-X$ 键等。

以上阐述了一些常用到的理论模型,但迄今为止没有一种模型可以统一地描述各种团簇的结构,也没有一种理论能够完美地解释众多实验结果。相信不久的将来,团簇研究在理论、实验和应用方面会有所突破。

1.5 团簇物理研究进展

团簇概念的最早提出者是 Becker 等人,他们于 1956 年用超声喷注法获得 Ar 团簇,但直到 20 世纪 70 年代初团簇研究仍然处于零星分散的状态。真正意义上的团簇物理的形成始于 20 世纪 80 年代的两个里程碑式的发现:其一是 1984 年美国加州大学伯克利分校的 Knight 等人发现了超声膨胀产生的碱金属钠团簇的质谱具有电子壳层结构的幻数特征,其二是 1985 年英国科学家 Kroto 等人在激光蒸发和脉冲分子束系统上首次发现 C_{60} 足球结构,引起科学界的轰动,获得了 1996 年诺贝尔化学奖。此后,团簇的研究蓬勃发展,取得了令人触目的进展。在全世界,很多著名大学和研究机构都积极开展了团簇研究,如瑞士无机分析和物化研究所、美国能源部、阿贡国家实验室、海军研究所、芝加哥大学、萨尔兰大学、日本分子科学研究所和东京大学等,并相继召开了一系列以团簇为中心议题的国际会议,如小颗粒与无机团簇国际会议 (ISSPIC)、小团簇物理和化学国际会议 (NATO)、元素和分子团簇国际会议 (ISEMC)、微团簇第一届 NEC 会议等。

研究较多的还有金属团簇、非团簇、分子团簇以及 Morse 团簇等。根据不同类型团簇粒子间的相互作用形式,采用特定的势能函数作为优化算法的评价函数。这些描述原子或分子间相互作用的经验势函数是原子或分子空间坐标的函数,它们多数为对势,包括两体势、三体势和多体势。Walse 课题组在团簇结构优化研究中做了大量的工作,他们建立了剑桥团簇数据库,该数据库列出了多种团簇在不同势能函数下的能量、结构以及与团簇相关的其他研究结果,同时还会根据文献报道的新结构及时更新该团簇数据库。剑桥数据库对于团簇的研究有很高的参考价值。

近年来,金属团簇一直是人们研究的热点之一。研究比较多的有贵金属团簇、碱金属团簇以及合金团簇等。

银团簇在催化与光学方面的特殊应用对它的研究特别有意义。目前在实验和理论上都已经有了很多有关银团簇的研究。对一个原子的银微团簇进行了量子力学计算, Doye 等用 Sutton-Chen 势来描述团簇原子之间的相互作用力,利用 basin-hopping 方法优化了 80 个原子以下的最低能量结构。Michaelian 等利用多体 Gupta 势计算了小尺寸银团簇的同分异构体的结构和键合能。Baletto 等用分子动力学的方法研究了 150 个原子以内的银团簇的构型转变。此外, Baletto 等还利

用建模的方法计算了银团簇在二十面体、十面体和截角八面体的结构转变发生的尺寸大小,计算的团簇大小达到 40 000 个原子。在他们的研究中指出当团簇尺寸较小时多为二十面体结构,而中间尺寸的团簇多为十面体结构,当团簇尺寸很大时为截角八面体的面心立方结构,同时他们考察了不同金属之间的发生转变的过渡尺寸后发现它的大小与金属的类型密切相关。

由于金元素具有特殊的物理化学性质,且其构成的团簇在团簇研究以及在微电子器件等方面具有重要的地位,陈华宝等采用可靠的多体 Gupta 势来描述金团簇中原子之间的相互作用,分析讨论了基态结构和能量随团簇尺寸的变化规律后发现, Au_{13} 为二十面体以及 Au_N 在 $N > 16$ 时呈现非晶无序结构的特征。Wilson 和 Johnston 在建模的基础上研究了 $N = 20 \sim 40$ 的金原子团簇,通过比较二十面体、十面体、八面体和六棱柱的能量发现了金团簇的最低能量构型。

碱金属团簇是一种实验上比较容易得到的体系,因而在过去 15 年里有大量的理论和实验工作。1985 年, Martins 等利用局域自旋密度泛函近似方法研究了小尺寸钠团簇的部分异构体结构。1988 年, Bonacic, Koutecky 等用 Hartree-Fock 自洽场加组态相互作用的量子化学计算方法研究了原子数小于等于 20 的钠团簇基态结构。1991 年, Rothlisberger 等利用冻结核 LDA 和分子动力学结合的 Car - Parrinello 方法系统研究了原子数小于等于 20 的钠团簇的结构。由于他们的方法是局域优化的,只能得到有限数目的异构体结构,因而无法真正确定基态结构。在实验方面,由于高精密光谱技术的发展,1995 年 Ernst 等用双光子共振技术获得了 Na_3 的转振动谱而确定基态构型的几何参数。对于尺寸更大的钠团簇,实验上还无法直接确定其基态结构的几何参数,因而钠团簇基态结构的确定还是一个有趣的课题。

在国内,最早南京大学于 1985 年在冯端先生的倡导下成立了团簇研究小组,开始了团簇物理的理论和实验研究。之后,四川大学、中科院化学所、北京大学等单位相继开展了这方面的理论和实验研究,在溅射团簇、自由团簇、支撑团簇、嵌埋团簇和团簇构成纳米固体等方面取得了一系列重要的理论和实验成果。1995 年 9 月我国成功召开了首届团簇科学和原子工程国际会议;2004 年 9 月,在我国南京又召开了第十二届小颗粒与无机团簇国际会议 (ISSPIC - 12),并选举南京大学王广厚教授为大会主席,这是国际学术界公认的纳米科学领域最高水平的国际会议第一次在发展中国家召开。1997 年,单层碳纳米管被列入国际科技十大新闻之一。团簇研究的飞速发展一方面得益于实验技术的不断提高,使得溅射不同尺寸的团簇和研究其物理化学性质更为方便;另一方面,计算机和计算技术的迅速发展使团