

Dawson 结构硫钼杂多阴离子的电子结构*

杨胜勇 肖慎修** 陈天朗 王荣顺

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要: 使用第一原理密度泛函理论中的离散变分方法(DFT-DVM)对 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的电子结构进行了理论计算,并与Keggin结构 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的电子结构作了比较分析,结果表明, $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 中的电子离域地分布在整个阴离子骨架中,但极位和赤道位原子的电荷分布有明显差异,端氧与Mo之间的键均较强,中心氧与Mo之间形成的键最弱, $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的化学行为的活性中心是赤道位钼Moe、极位端氧Opt、极位共顶桥氧Opea、赤道位端氧Oet和赤道位共边桥氧Oeb,与 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 相比, $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的稳定性和氧化性均较弱,但在两种类型的硫钼杂多阴离子中,Mo对其氧化性的产生起了重要的作用。

关键词: $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$; DFT-DVM; 电子结构

中图分类号: O641.121 **文献标识码:** A

1 前言

自从1953年Dawson首次测定2:18系列杂多阴离子 $(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$ 的结构(该类结构后来称为Dawson结构)以来^[1],仅有为数很少的几种2:18系列杂多化合物被合成出来,本文标题化合物 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 由于其特殊的电化学和氧化还原性质,近年来也成为很多研究的主题^[2-4]。但是,关于其电子结构的理论研究,到目前为止,还未见文献报道。

本文使用第一原理密度泛函理论中的离散变分方法(DFT-DVM)^[5,6],对 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的电子结构进行了理论计算,并与Keggin结构杂多阴离子 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的电子结构进行了比较分析。

2 计算模型

$(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 是典型的Dawson结构杂多阴离子,Dawson结构可看成是由Keggin结构衍生而得到的,典型的Keggin结构的杂多阴离子 $(XM_{12}O_{40})^{2-}$ 是由1个 XO_4 四面体和4个 M_3O_{13} 环绕而成,其中 M_3O_{13} 三聚体是由3个共边的 MO_6 的八面体所组成,当从3个 M_3O_{13} 中分别移去1个 MO_6 八面体时,得到1个Dawson结构的半单元 XM_6O_{30} ,2个半单元通过共用6个氧原子组合而成1个2:18系列的Dawson结构的 $(X_2M_{18}O_{62})^{m-}$,其中,X称为中心杂原子,M称为骨架金属原子。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: nic3002@scu.edu.cn

收稿日期: 1999-02-03; 修回日期: 1999-05-10。

图 1(a) 给出了 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的 Dawson 结构模型。 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 具有 D_{3h} 对称性, 顶和底端的 2 个 Mo_3O_{13} 结构位置称为极位, 中间 2 个六员环 Mo_6O_{27} 结构位置称为赤道位, 18 个 Mo 原子分成两组, 6 个极位 Mo 和 12 个赤道位 Mo, 极位用 p 作标注, 赤道位用 e 作标注。62 个氧首先按所处的位置, 分为极位和赤道位, 然后根据配位情况又分为三大类: 端氧 (用 t 作标注), 即仅属于一个 MoO_6 八面体; 共顶桥氧 (用 a 作标注), 即以共顶方式连接两个 MoO_6 八面体的氧; 共边桥氧 (用 b 作标注), 即以共边方式连接两个 MoO_6 八面体的氧; 中心氧 (用 i 作标注), 即连接 MoO_6 八面体和 SO_4 中心四面体的氧。图 1(a) 对所有对称性不等价的原子进行了标注, 其标注原则是, 先用 p 或 (和) e 标注其所处位置, 再用 t, a, b 或 i 标注其配位情况, 如, Opt 代表极位的端氧, Opi 则代表极位的中心氧, Ooea 代表连接两个赤道位 MoO_6 八面体的共顶桥氧等。

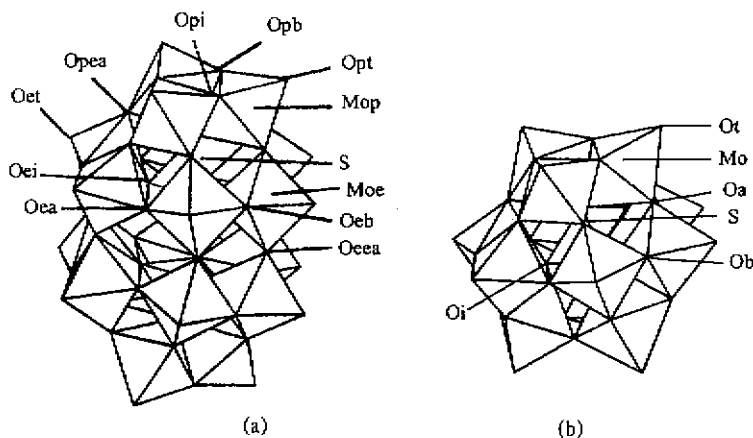


图 1 Dawson 结构 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ (a) 和 Keggin 结构 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ (b) 的结构模型

Fig. 1 The structure models of Dawson anion $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ (a) and Keggin anion $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ (b)

计算程序为 Ellis 等人编写的 DFT-DVM 程序^[5, 6], $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的结构参数见文献 [7], 采用冻芯近似, 各原子所取轨道分别为, S^{6+} : $3s^0, 3p^0, 3d^0, 4s^0$; Mo^{6+} : $4s^2, 4p^6, 4d^0, 5s^0, 5p^0$; O^{2-} : $2s^2, 2p^6, 3s^0$. 选取的空间积分网格点的总数为 40×600 .

3 结果与讨论

3.1 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的电子结构

表 1 中给出了 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 中各种对称性不等价原子的电荷分布, 可以看出, S 的电荷不是 +6, 而是 3.151, 极位和赤道位的 Mo 的电荷也不是 +6, 而分别是 3.936 和 3.681. 氧的电荷均小于 -2, 表明中心杂原子 S 和骨架金属原子 Mo 都从氧上得到了电子, 同时说明在该阴离子中, 电子是离域地分布在整个阴离子骨架中的。

进一步分析位置的不同对电荷分布的影响, 不难发现极位 Mo 的正电荷大于赤道位 Mo, 表明, 赤道位 Mo 吸引了更多的电子, 而极位氧的负电荷普遍较赤道位的氧多。

S 的 3d 轨道有 0.397 个电子的占据, 表明在中心四面体 SO_4 中, S 的 3d 轨道也参与了成键作用, 其形成过程为, S 原子首先用 sp^3 杂化轨道与氧原子的 2p 轨道形成 σ 键, (若设该键轴为 x 轴), 而氧的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 又分别与 S 原子的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{xz}$ 的对称性相同, 可以重叠形成 $p \rightarrow$

表1 $(S_2Mo_{18}O_{60})^{4-}$ 中各种对称性不等价原子的原子轨道电子占据数Table 1 The population numbers of electrons of symmetrically non-equivalent atoms of $(S_2Mo_{18}O_{60})^{4-}$

	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	Qval
S			0.924	1.182	0.397	0.347					3.151
Mop						2.000	6.000	1.806	0.050	0.178	3.936
Moe						2.000	6.000	1.839	0.133	0.253	3.681
Opt	1.935	5.011	0.060								-1.007
Opb	1.904	5.474	0.091								-1.468
Opea	1.895	5.479	0.087								-1.461
Opi	1.778	5.538	0.118								-1.435
Oet	1.950	4.935	0.080								-0.965
Oeb	1.958	5.180	0.110								-1.248
Oea	1.977	5.187	0.069								-1.233
Oei	1.817	5.528	0.277								-1.622
Oeea	1.815	5.502	0.089								-1.406

$d\pi$ 配键。

在各种不同类型的氧中,端氧的电荷较少,共顶桥氧、共边桥氧和中心氧的电荷分布没有明显的规律,但处于极位的 Opea、Opb、Opi 和处于赤道位的 Oei、Oeea 的电荷均较高,在 -1.400 以上。一般认为,氧原子上分布的电荷多,这种氧具有亲核性,氧原子上分布电荷少,这种氧具有亲电性。通过这种电荷的分布,不难推测 Dawson 结构的亲电活性中心是端氧,而亲核活性中心是 Opea、Opb、Opi、Oei、Oeea。

表 2 给出了 $(S_2Mo_{18}O_{60})^{4-}$ 阴离子中部分键级数据。键级数据表明,同种类型的氧与 Mo 之间形成的键,极位较赤道位强,而且其共同点是明显的,即无论是极位或赤道位,一配位的端氧与 Mo 之间的键均较强,中心氧与 Mo 之间形成的键最弱。中心四面体 SO_4 其对称性由 Keggin 中的 T_d 降为 C_{3v} ,其中存在两种不同的 S-O 键,且 S-Opi 较 S-Oei 强。

表 2 $(S_2Mo_{18}O_{60})^{4-}$ 中部分键级和 IR 光谱数据^[6]Table 2 The bond orders and IR data of $(S_2Mo_{18}O_{60})^{4-}$

Bonds	S-Opi	S-Oei				
Bond orders	0.856	0.762				
Bonds	Mop-Opi	Mop-Opea	Mop-Opb	Mop-Opi		
Bond orders	0.419	0.230	0.284	0.129		
Bonds	Moe-Oet	Moe-Opea	Moe-Oea	Moe-Oeea	Moe-Oeb	Moe-Oei
Bond orders	0.411	0.221	0.257	0.264	0.241	0.117
IR / cm^{-1}	$\nu(S-Oi)$: 1169, 1069		$\nu(Mo-Ot)$: 998, 946		$\nu(Mo-Oa-Mo)$: 873, 834	
	$\nu(Mo-Ob-Mo)$: 784, 756					

表 2 中给出了 IR 光谱实验数据,其中 1169 和 1069 cm^{-1} 是 S-O 的反对称伸缩振动,998 和 946 cm^{-1} 是 Mo 与端基氧的反对称伸缩振动,而 873、834 cm^{-1} 带均为 Mo-Oa-Mo 的共顶氧桥键振动,而 784、756 cm^{-1} 带为 Mo-Ob-Mo 的共边氧桥键振动。利用我们的计算结果可以进一步对其进行解释和归属,我们认为,在 S-O 反对称伸缩振动的两个频率中,1169 cm^{-1}

属于 S-Opi 的反对称伸缩振动,而 1069 cm^{-1} 属于 S-Oei 键的反对称伸缩振动。 998 cm^{-1} 属于极位端氧与极位钼的反对称伸缩振动, 946 cm^{-1} 属于赤道位端氧与赤道钼的反对称伸缩振动,文献 [3] 对共顶和共边氧桥键振动的归属是因为氧桥键振动角度越大,振动频率越高。而且振动频率较高者,为处于极位的共顶或共边桥氧键振动。

前线轨道对于研究分子或团簇的氧化还原性、催化活性中心都具有重要的作用,表 3 给出了 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的前线轨道 HOMO、LUMO 及以上的两个空轨道的组成。

表 3 前线轨道的组成

Table 3 The components of the frontier orbitals

Orbitals	Energy/eV	Components
HOMO (34A, B)	-8.745	S(0.173), Mop(0.002), Moe(0.057), Opt(0.005), Oph(0.002), Opea(0.011), Oet(0.195), Oeb(0.381), Oea(0.001), Oei(0.097), Opi(0.086)
LUMO(52E)	-8.740	Moe(0.761), Oet(0.192), Oeb(0.018), Opi(0.015)
LUMO+1 (55E)	-8.735	Mop(0.001), Moe(0.123), Opt(0.004), Opea(0.124), Oet(0.054), Oeb(0.669), Oei(0.004), Oeca(0.016)
LUMO+2 (20A, B)	-6.879	Mop(0.004), Moe(0.781), Opea(0.185), Oet(0.007), Oeb(0.018), Oea(0.003), Oeca(0.002)

$(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的 HOMO 主要由中心杂原子 S(0.173)、赤道位端氧 Oet(0.195)、赤道位共边桥氧 Oeb(0.381) 组成。LUMO 则主要由赤道位 Moe(0.761) 和赤道位端氧 Oet(0.192) 组成。LUMO+1 轨道则主要由赤道位 Moe(0.123)、极位和赤道位之间的共顶氧 Opea(0.124)、赤道位的共边氧 Oeb(0.669) 组成。LUMO+2 轨道则主要由极位 Moe(0.781)、极位和赤道位之间的共顶氧 Opea(0.124) 组成。在 LUMO 及其以上的两个空轨道的组成中,赤道位的 Moe 均有相当的比重。表明, $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 被还原后,其还原电子主要集中在赤道位的 Mo 上。

虽然 HOMO 和 LUMO 在研究 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的电子结构方面具有重要的作用,但是 HOMO 和 LUMO 并不能完全代表前线轨道,因为在 HOMO 和 LUMO 附近,有许多在能量上非常接近的前线轨道(包括占据轨道和空轨道),这些轨道对 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的光谱、氧化还原性质等均有较大的影响。通过观察态密度,可以更准确地了解各原子对前线轨道的贡献。

由于 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 中的势类型太多,各种对称性不等价原子对总态密度的贡献非常复杂,图 2 和图 3 分别给出了 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的总态密度和在 Fermi 能级附近对总态密度贡献较大的原子的部分态密度。

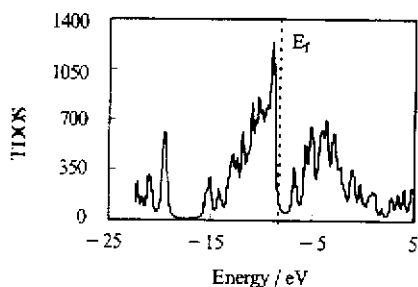
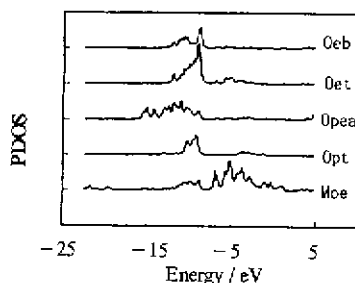
图 2 $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 的总态密度Fig. 2 The total density of states of $(\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{4-}$ 

图 3 几个原子的部分态密度

Fig. 3 The partial density of states of several atoms

从图 2 中可见,在 Fermi 能级附近,总态密度出现了一个强峰,表明 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 具有作为优良催化剂的内在条件^[9].图 3 的部分态密度分布显示了一些明显的信息,在 Fermi 能级附近,对总态密度贡献最大的原子是 Moe、Opt、Opea、Oet 和 Oeb,这一点与前面前线轨道的组成结论一致.从表 2 和图 3 可以看出,在 Fermi 能级以上赤道位 Moe 对态密度的贡献较大,进一步说明当 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 被还原后,其还原电子主要集中在赤道位的 Moe 上.由于赤道位有两个 Mo_6O_{27} 六员环,因此,还原后分布在赤道位 Moe 上的电子是均匀分布在两个环的金属原子上,形成环状结构.这种环形电流可能产生抗磁性,这在其它 Dawson 结构杂多阴离子中已经观察到这种现象^[9].

在 Fermi 能级附近,对总态密度贡献最大的原子,显然是化学行为的活性中心,不难看出, $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的化学活性中心是 Moe、Opt、Opea、Oet 和 Oeb.

LUMO 轨道的能量为 -8.740 eV ,而且, LUMO+1 和 LUMO+2 轨道的能量均较负,说明 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 是一个可接受多个电子的氧化剂,文献也报道了其 2、4、6 杂多蓝的存在^[10].

3.2 与 Keggin 结构 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的差异

在相同组成元素的不同结构之间进行比较,可以得到由于结构不同而导致的电子结构和性质的差异.为此,我们使用 DFT-DVM 方法计算了 Keggin 结构的 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的电子结构(关于 Keggin 结构杂多阴离子的深入研究工作将另文报道). $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的结构模型示于图 1(b).

Keggin 结构的 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 具有 T_d 对称性,所有 Mo 均等价,氧原子按其配位情况分为四类,即端氧 Ot,共顶桥氧 Oa,共边桥氧 Ob,中心氧 Oi.

计算得到 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 中各种对称性不等价原子的净电荷分别为: S(3.459)、Mo(4.243)、Ot(-1.114)、Oa(-1.570)、Ob(-1.494)、Oi(-1.560),在四种不同类型的氧中,以端氧上的电荷最少,这在 Dawson 结构中也有类似情况.只是 Dawson 结构中有极位和赤道位之分.

表 4 给出了 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的键级数据.与 Dawson 结构相比, Keggin 结构中 MoO_6 八面体中各种不同类型的氧与 Mo 之间形成的键均稍强,说明 Dawson 结构 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的稳定性较 Keggin 结构的 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 弱.

表 4 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的键级数据

Table 4 The bond orders of $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$

S-Oi	Mo-Ot	Mo-Oa	Mo-Ob	Mo-Oi
0.794	0.645	0.428	0.415	0.162

计算得到 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的前线轨道 LUMO 的主要成分为: S(0.413)、Mo(0.17)、Ob(0.24),说明两种结构中骨架金属 Mo 对氧化性均有较大的贡献,计算得到 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 的 LUMO 轨道能量为 -11.369 eV ,比较 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的 LUMO 轨道能量,说明 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的氧化性较 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 弱.

4 结 论

1. $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的电子离域地分布在整個阴离子骨架中,极位和赤道位位置的不同对电荷的分布有影响, S 的 3d 轨道上有部分的电子占据,说明 SO_4 中存在 $p \rightarrow d\pi$ 配键.在各种不同类型的氧中,端氧的电荷较少,它是亲电活性中心, Opea、Opb、Opi、Oei、Ocea 的电荷较

多,它是亲核活性中心。

2. $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 阴离子的键级数据表明,在同种类型的氧中,极位 Mo-O 键强于赤道位 Mo-O 键,且其共同点是明显的,即无论是极位或赤道位,端氧与 Mo 之间的键均较强,中心氧与 Mo 之间形成的键最弱。键级数据能对文献给出的实验 IR 光谱数据进行很好的解释和进一步归属。

3. 前线轨道的组成和态密度分析,结果表明,在 LUMO 及其以上的两个空轨道的组成中,赤道位的 Moe 均有相当的比重。表明 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 被还原后,其还原电子主要集中在赤道位的 Mo 上。在 Fermi 能级附近,总态密度出现了一个强峰,表明 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 具有作为优良催化剂的内在条件。 $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的化学行为的活性中心是 Moe、Opt、Opea、Oet 和 Oeb。

4. 与 Keggin 结构的 $(SMo_{12}O_{40})^{2-}$ 相比, $(S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ 的稳定性和氧化性均较弱。在两种类型的硫钼杂多阴离子中,Mo 对其氧化性的产生起了重要的作用。

参 考 文 献

- [1] Dawson B. *Acta Crystallog.*, 1953, 6: 113
- [2] Bond A M, Way D M, Wedd A G, Compton R G, Booth J, Eklund J C. *Inorg. Chem.*, 1995, 34: 3378
- [3] Cooper J B, Way D M, Bond A M, Wedd A G. *Inorg. Chem.*, 1993, 32: 2416
- [4] Himeno S, Hori T, Saito A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62: 2184
- [5] Xiao Shenxiu (肖慎修), Wang Congyu (王崇愚), Chen Tianlang (陈天朗). Applications of the Discrete Variational Method of Density Functional Theory in Chemistry and Materials Physics (密度泛函理论的高散变分方法在化学和固体物理中的应用), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1998
- [6] Ellis D E, Guanzburger D. The Discrete Variational Method and Its Applications to Large Molecules and Solid State Systems, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasília, 1997
- [7] Hori T, Tamada O, Himeno S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989: 1491
- [8] Tang Aqing (唐敖庆). Quantum Chemistry (量子化学), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1980
- [9] Wang Enbo (王恩波), Xu Ling (许林). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 1992, 5: 5
- [10] Beier R, Trojanowski C, Mattes R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995: 2521

The Electronic Structures of Dawson-type Heteropoly Anion Molybdodisulfate*

Yang Shengyong Xiao Shenxiu** Chen Tianlang Wang Rongsun

(Institute of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The electronic structures of Dawson anion ($S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ have been calculated by the discrete variational method coupled with the first principal density functional theory (DFT-DVM). And the comparison with Keggin anion ($SMo_{12}O_{40})^{2-}$ has been made. The results show that the electrons delocalize around the all anion. But the difference of the electronic distribution of polar and equator sites exists. The bonds which formed by terminal oxygen and Mo are stronger and the bonds formed by centre oxygen and Mo are weakest. The active centers of chemical actions are Moe (which is at the equator sites), Opt, Opea (at polar sites) Oet, Oeb (at equator sites). Compared with ($SMo_{12}O_{40})^{2-}$, the stability and oxidation ability of ($S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$ are weaker. To the two anions, the Molybdenum atoms pay an important role in their redox effects.

Keywords ($S_2Mo_{18}O_{62})^{4-}$, DFT, DVM, Electronic structure

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.