

$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]_2$ [$\text{i-mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})^{2-}$] 阴离子的能带结构研究

蔡淑惠¹⁾ 陈 忠^{2)*}

(厦门大学¹⁾物理系²⁾化学系 厦门 361005)

孙福侠 高宪成 卢绍芳

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 二核钼簇合物 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]_2$ [$\text{i-mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})^{2-}$] 的阴离子在晶体中构成独特的链状结构, 本文采用扩展的 Hückel 近似下的紧束缚能带方法, 计算了它们的能带结构. 结果表明, 相邻簇阴离子间存在弱的相互作用, 它是形成链状结构的基础. 链状结构与晶体的半导体性质相关联. 态密度和晶体轨道重叠布居反映了晶体中电荷分布状况及化学成键特点, 与晶体结构分析、NMR 谱学表征结果相符合.

关键词 [$\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2$]²⁻ 簇阴离子, 紧束缚能带计算, 结构与性能

钼硫原子簇化合物获得广泛研究已有二十余年, 特别是八十年代后期及九十年代初, 有关这方面的综述为数不少^[1-6]. 就结构类型而言, 钼硫原子簇大体可分为两类, 即分立型簇合物如 MoFe 辅基模型物^[7], 以及非分子型的扩展簇合物如 $[\text{Mo}_3\text{S}_3]_n$, $[\text{Mo}_4\text{S}_4]_n$ ^[8], 前者是无机生物化学的主要课题, 后者作为具有优良物理性能的功能材料受到重视. 为探讨扩展簇合物结构与性能的关系, 本文以我们新近合成的二核钼簇合物 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ (**1**) 和 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]_2$ (**2**) [$\text{i-mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})^{2-}$] 阴离子的扩展结构^[9] 为对象, 采用扩展的 Hückel 近似下的紧束缚能带方法研究它们的能带结构.

1 结构与计算

标题簇合物(**1**)属单斜晶系, 空间群 $C2/m$, (**2**)属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 它们都是以 i-mnt 为配体并具有聚合堆积的 Mo 二核簇, 由簇阴离子 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]^{2-}$ 和阳离子 $(\text{Et}_4\text{N})^+$ 组成, **2** 中还有 K^+ 离子. 两簇阴离子均具有 $[\text{Mo}_2\text{S}_4]^{2+}$ 簇芯, 端硫原子取顺式结构, 如图 1 所示. 其中 **1** 的簇阴离子具有严格的 C_s 对称性, 两个桥硫原子 $[\text{S}(1)$ 和 $\text{S}(2)$, 简称 S_b] 位于镜面上, **2** 的簇阴离子则稍微偏离对称结构, 且 **2** 的结构中同一不对称单元里含有两个结晶学独立的簇阴离子. 虽然 **1** 和 **2** 的簇阴离子在结构上很相似, 但两簇合物的堆积方式差别很大. 在晶胞中, **1** 的两个以对称中心相关的簇阴离子的端硫 $[\text{S}(5)$, 简称 S_t] 距离 0.356nm , 短于 $\text{S}\cdots\text{S}$

* 男, 33 岁, 博士, 副教授

收稿日期: 1997-09-03, 国家自然科学基金(19605004)、福建省自然科学基金和结构化学国家重点实验室基金资助项目

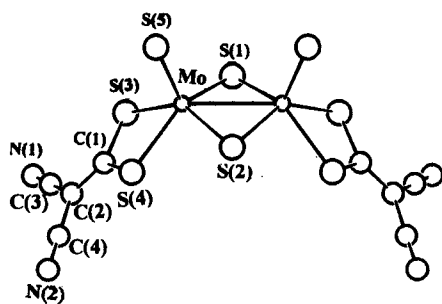
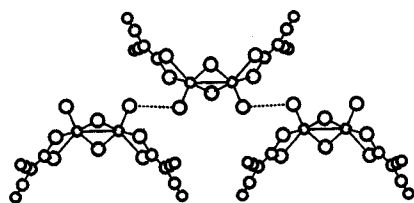


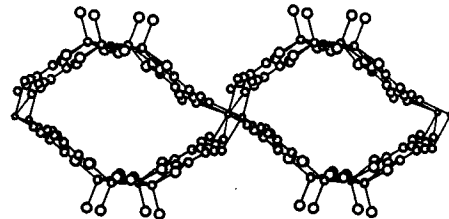
图1 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]^{2-}$
簇阴离子的结构示意图

van der Waals forces 距离 ($\sim 0.370\text{nm}$), 表明簇阴间存在一定的相互作用(我们把它称为 $\text{S}\cdots\text{S}$ 超相互作用), 由此形成沿着 b 轴的 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2$ 无限链, 如图2(a)所示. 2的K由八个分属于 i-mnt 的 N 原子配位, 每个 i-mnt 以两个 CN 和晶胞中的两个 K 相连, K—N 距离在 $0.27\sim 0.322\text{nm}$ 之间, 属成键范围, 因此晶胞中存在两形链, 链的结点是 K 离子, 如图2(b). 根据两簇的上述结构特点, 我们抽取簇阴离子 $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]^{4-}$ 和 $\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]^{3-}$ 的扩展结构[记为(i)和(ii)]进行能带计算, 此时(i)为一维

(ii)为二维结构. 表1和2列出了计算所用独立单元的结构数据^[9], 其余数据由空间群的操作获得.



(a)



(b)

图2 簇阴离子链的结构示意

(a) 簇合物1; (b) 簇合物2

表1 1的原子位置参数

atom	x	y	z	atom	x	y	z
Mo	0.22192	0.09218	0.09822	N(1)	0.0987	0.3670	0.3064
S(1)	0.11775	0	0.0648	N(2)	0.3515	0.3396	0.4505
S(2)	0.32442	0	0.1702	C(1)	0.2236	0.2360	0.2380
S(3)	0.14108	0.19651	0.1449	C(2)	0.2249	0.2957	0.3103
S(4)	0.30379	0.18481	0.23533	C(3)	0.1558	0.3349	0.3090
S(5)	0.22680	0.13959	-0.03641	C(4)	0.2944	0.3197	0.3881

$a = 1.8748 \text{ nm}$, $b = 1.5360 \text{ nm}$, $c = 1.4322 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.02^\circ$

本文计算采用 Hoffmann 的 NNEW3 程序, 原子轨道采用 Slater 型函数, 轨道指数和价离势列于表3^[10], 所有计算均在 586 微机上进行.

2 结果与讨论

图3给出了Fermi能级(E_F)附近能带计算的结果.总体上看,除维数的差别外,1和2的结大体相似.由于簇阴离子单胞中所含原子数多,导致能带结构复杂.从能带图上看,能带的色很小,且具有明显的成簇特性,即整个能带图由许多组互不交叠的能带组成,各组之间存在隙,但除Fermi能级上、下的带隙较大,分别在1.0eV和0.5eV左右外,其余的带隙一般都小0.15eV.这种能带结构的特点反映了簇阴离子之间的相互作用很弱.能带的平坦造成了态度(DOS)图上诸多的尖峰.Fermi能级处于价带顶,即电子填充状态为价带全满,导带全空,带与价带之间的能隙值约为1.0eV,呈半导体性质.对簇合物1和2的变温电导率的测量结果表明,当温度从30℃逐渐上升到80℃时,1的电导率从 $2.28 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $2.40 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,2的电导率从 $2.54 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $2.44 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,显然,1和2电导率均处于半导体范围,且它们随温度的升高而增大,符合半导体材料电导变化规律,所1和2均为半导体.由于晶体中 $(\text{Et}_4\text{N})^+$ 阳离子为孤立的基团,因此导电性主要取决于簇阴离子链,理论计算与实验测量结果一致.

表2 2的原子位置参数

atom	x	y	z	atom	x	y	z
Mo(1)	0.59220	0.66200	0.4137	N(11)	0.8956	0.4043	0.2773
Mo(2)	0.57010	0.85210	0.4230	N(12)	0.3426	0.3787	0.2830
Mo(3)	0.61130	0.83770	0.0910	N(21)	0.2082	1.1820	0.3333
Mo(4)	0.57240	0.65020	0.0842	N(22)	0.7631	1.1817	0.3046
K	0.0663	1.2466	0.2480	N(31)	0.9572	1.0809	0.2139
S(1)	0.6120	0.6011	0.4804	N(32)	0.3949	1.1411	0.2203
S(2)	0.5864	0.8776	0.4939	N(41)	0.1971	0.3391	0.1672
S(3)	0.6190	0.8951	0.0241	N(42)	0.7506	0.2945	0.1900
S(4)	0.5814	0.6217	0.0136	C(14)	0.5991	0.5196	0.3444
S(01)	0.8059	0.7602	0.4017	C(13)	0.6027	0.4526	0.3117
S(02)	0.3526	0.7602	0.4100	C(12)	0.4551	0.4104	0.2956
S(03)	0.3651	0.7624	0.0996	C(11)	0.7633	0.4246	0.2925
S(04)	0.8166	0.7205	0.1015	C(24)	0.5287	1.0255	0.3677
S(11)	0.7728	0.5714	0.3612	C(23)	0.5060	1.1043	0.3415
S(12)	0.4168	0.5620	0.3716	C(22)	0.6491	1.1456	0.3201
S(21)	0.3629	0.9705	0.3934	C(21)	0.3441	1.1470	0.3358
S(22)	0.7195	0.9659	0.3771	C(34)	0.6426	0.9845	0.1573
S(31)	0.4524	0.9485	0.1383	C(33)	0.6553	1.0499	0.1879
S(32)	0.8107	0.9198	0.1352	C(32)	0.5130	1.1014	0.2058
S(41)	0.3568	0.5516	0.1165	C(31)	0.8211	1.0693	0.2033
S(42)	0.7131	0.5242	0.1286	C(44)	0.5176	0.4783	0.1377
				C(43)	0.4977	0.3965	0.1608
C(41)	0.3307	0.3666	0.1658	C(42)	0.6393	0.3403	0.1786

$$a = 0.78930 \text{ nm}, \quad b = 1.47880 \text{ nm}, \quad c = 2.88269 \text{ nm}$$

$$\alpha = 87.50^\circ, \quad \beta = 88.9780^\circ, \quad \gamma = 86.2530^\circ$$

表 3 计算所用原子参数

原子	轨道	H_{ii}/eV	ζ_1	ζ_2	c_1	c_2
Mo	5s	-8.77	1.960			
	5p	-5.60	1.900			
	4d	-11.06	4.540	1.900	0.5899	0.5899
S	3s	-20.00	1.817			
	3p	-13.30	1.817			
	3d	-8.00	1.500			
K	4s	-4.34	0.874			
	4p	-2.73	0.874			
N	2s	-26.00	1.950			
	2p	-13.40	1.950			
C	2s	-21.40	1.625			
	2p	-11.40	1.625			

在态密度图中, Fermi 能级处的 DOS 似不为零, 与能带结构不相符合, 这是由程序本身数值拟合过程引起的误差, 即当能带平坦的时候, 数值拟合未采用突变函数而仍然采用渐变函数, 导致峰宽加大, 这种误差在整个态密度和晶体轨道重叠布居(COOP)图上均有反映, 在分析时应予以考虑. 总体上看, 态密度图反映了能带结构的特点. 将总的态密度对各组分原子进行分解(如图 3 态密度图中的虚线所示), 并求出 $-11.8 \sim -11.6\text{eV}$ 范围内态密度的组成成分, 可以看到(表 4), 它基本上由 Mo 和 S_b 贡献, 并以 Mo 的 d 态和 S_b 的 p, d 态为主. N 和 C 的占据态能量均较低, 而 K 的价轨道填充数为 0.2 个电子, 即基本上仍为 K^+ . 1 中 Mo 原子上的净电荷为 +1.48, 2 中尽管同一簇阴离子上的两个 Mo 不对称, 但其上净电荷相当(四个 Mo 原子分别为 +1.47, +1.48, +1.45 和 +1.47), 端硫、桥硫和配体硫[S(3)和 S(4), 简记为 S_d]上的电荷分布也是如此(大致数值分别为 -0.8, -0.8 和 -0.5), 表明簇阴离子结构的不对称对性质影响很小, 这可从 ^{95}Mo NMR 的测量结果得到验证. 在 ^{95}Mo NMR 谱中, 1 和 2 的信号峰均为单峰, 其中 1 的化学位移值为 1527.2, 2 为 1526.7, 两者非常接近. 从三种硫上的电荷分布看, 端硫、桥硫与配体上的硫明显不同, 表明 Mo_2S_4 簇芯的相对独立性.

表 4 计算所得 $-11.8 \sim -11.6\text{eV}$ 范围内态密度的组成(e)

结构	total	Mo	S_b	S_t	S_d	N	C	K
1	4.00	$s^{0.00}p^{0.00}d^{2.43}$	$s^{0.00}p^{0.36}d^{0.58}$	0.09	0.29	0.06	0.19	
2	4.00	$s^{0.03}p^{0.00}d^{2.42}$	$s^{0.00}p^{0.35}d^{0.53}$	0.12	0.30	0.05	0.20	0.00

对化学键晶体轨道重叠布居的计算结果(表 5 和图 3)显示, 两簇阴离子具有相似的成键作用, 结构差异影响甚微. 簇阴离子中 Mo—Mo 之间存在一定的相互作用, 而且它是 E_F 处主要的成键作用. E_F 处另一较明显的成键作用是 Mo— S_b 作用, 这与该处能带的主要构成成分一致. 在三种 Mo—S 相互作用中, 成键强度随原子间距离的增大而减弱, Mo— S_t 键最强, 具有双键的性质. 1 中相邻簇阴离子上近邻端硫间的 COOP 值约为 0.05, 表明簇阴离子间确实存在一定的 $S \cdots S$ 超分子相互作用, 使簇阴离子得以形成无限长链, 奠定其半导体性质的基础. 同样, 2

中 K—N 间的 COOP 值亦在 0.04~0.06 之间,表明 K 在链联中起着与上述 S···S 超分子相互作用相当的作用.上述结果还表明,簇阴离子链联的方式与其结构组成密切相关.

表 5 计算所得晶体轨道重叠布居平均值(P)及其对应的平均键长(d/nm)

结构	$d_{\text{Mo-Mo}}$	$P_{\text{Mo-Mo}}$	$d_{\text{Mo-S}_b}$	$P_{\text{Mo-S}_b}$	$d_{\text{Mo-S}_t}$	$P_{\text{Mo-S}_t}$	$d_{\text{Mo-S}_d}$	$P_{\text{Mo-S}_d}$
1	0.283	0.122	0.231	0.721	0.210	1.148	0.245	0.535
2	0.283	0.121	0.231	0.714	0.209	1.152	0.245	0.540

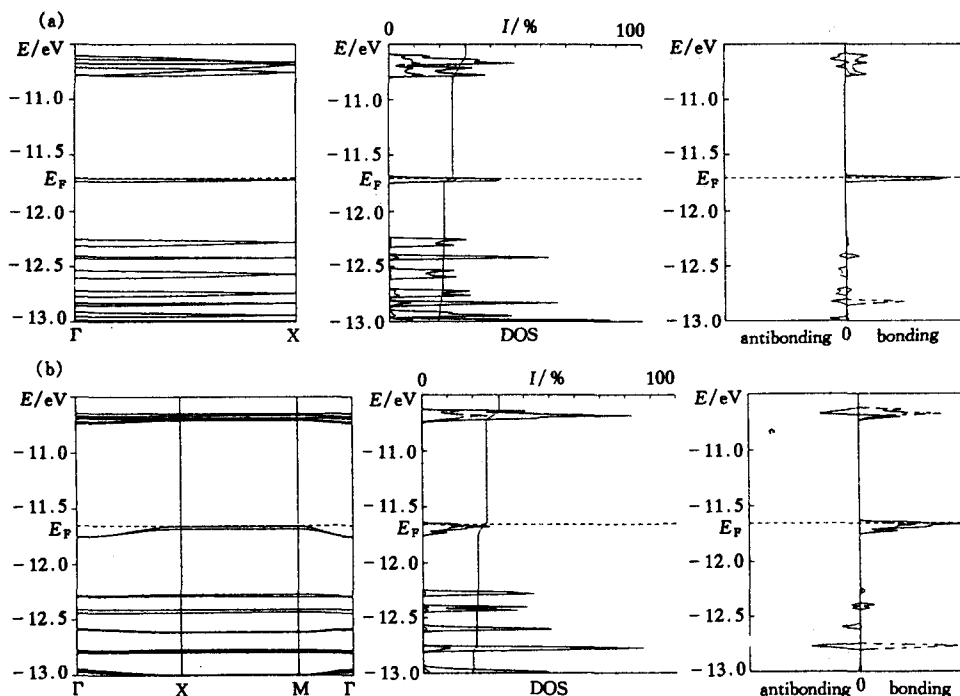


图 3 1 和 2 在 E_F 附近的能带结构、态密度分布和晶体轨道重叠布居

(a) 1, (b) 2 (DOS 图中实线表示总态密度和积分态密度,

虚线表示 Mo 的投影态密度;

COOP 图中实线表示 Mo—Mo 键,虚线表示 Mo— S_b 键)

本文对两钼硫簇合物 $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ 和 $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i-mnt})_2]_2[\text{i-mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})_2^-]$ 阴离子的扩展结构进行了紧束缚能带计算,结果表明,两者的能带结构相似,都呈窄能隙半导体的特点;Fermi 能级附近的主要成分为 Mo 和 S,主要成键作用为 Mo—Mo 键和 Mo—S 键;相邻簇阴离子间存在弱的相互作用,由此形成扩展结构.计算结果与实验测量结果相符合.

References

- 1 A. Muller, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 323.
- 2 F. A. Cotton, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 3.
- 3 S. Harris, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 2843.
- 4 T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 73.
- 5 T. Saito, "Early Transition Metal Clusters with π - Donor Ligands", ed. by M. H. Chisholm, VCH publishers, Inc., New York, **1995**, p. 63.
- 6 I. Haioluc, D. B. Sowerby, S. F. Lu, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3389.
- 7 J. Kim, D. C. Rees, *Science*, **1992**, *257*, 1677.
- 8 M. Sergent, C. Perrin, S. Ilhmaine, A. Perrin, H. B. Yaich, Q. Pena, R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *88*, 2123.
- 9 F. X. Sun, *Master Thesis*, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fujian, **1997** (in Chinese).
- 10 a) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1150.
 b) J. Hinze, H. H. Jaffe, *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*, 1501.
 c) E. Canadell, M. - H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1488.
 d) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397.

The Investigation on the Band Structures of the Anions of $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i} - \text{mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ and $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i} - \text{mnt})_2]_2[\text{i} - \text{mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})^{2-}]$ Complexes

CAI Shu - Hui¹⁾ CHEN Zhong²⁾ *

(Department of ¹⁾ Physics and ²⁾ Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

SUN Fu - Xia GAO Xian - Cheng LU Shao - Fang

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou, 350002)

Abstract The anions of complexes $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i} - \text{mnt})_2(\text{Et}_4\text{N})_2$ and $(\text{Et}_4\text{N})_3\text{K}[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i} - \text{mnt})_2]_2[\text{i} - \text{mnt} = \text{S}_2\text{C}(\text{CN})^{2-}]$ form special chains in the crystals. In this paper, their band structures have been studied by using the tight - binding energy band method within the extended Hückel scheme. It is found that there exist weak interactions between adjacent anions and this kind of interactions is the basis for the formation of the chain. The chain structures are correlated with the semiconducting properties of the crystals. The calculated densities of states and crystal orbital overlap populations show the charge distributions and chemical bonding properties which coincide with the experimental results.

Keywords $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{i} - \text{mnt})_2]^{2-}$ anions, tight - binding energy band calculations, structures and properties