

## 四核簇离子 $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 、 $Bi_4^{2-}$ 、 $Sn_4^{2-}$ 和 $Ge_4^{2-}$ 的电子结构与化学键\*

陈志达\*\* 林应章 徐光宪

(北京大学化学系)

本文用EHMO法计算四核簇离子  $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 、 $Bi_4^{2-}$ 、 $Sn_4^{2-}$  和  $Ge_4^{2-}$  的电子结构。讨论了平面正四边形  $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$  和  $Bi_4^{2-}$  簇离子与蝴蝶形四核原子簇在成键性质上的不同。比较  $Sn_4^{2-}$ 、 $Ge_4^{2-}$  簇离子与  $P_4$ 、 $As_4$  原子簇电子结构的差别, 分析  $Sn_4^{2-}$  和  $Ge_4^{2-}$  稳定性较差的原因。

**关键词:** 四核簇离子 电子结构和化学键

主族原子簇已成为一类引人注目的原子簇化合物。随着结构测定、合成方法和用途开发工作的迅速发展, 人们越来越迫切要求探明这类原子簇的结构和成键规律。最近, 徐光宪<sup>[1]</sup>提出用四个参数, 即分子片数  $n$ , 超额价电子数  $x$ , 结构拓朴图的循环数  $c$  和多重键数  $\pi$  讨论包括这类原子簇在内的无机和有机分子的结构与成键规律, 以下简称为  $(nxc\pi)$  规则。

$S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$  和  $Bi_4^{2-}$  含有22个价电子, 按  $(nxc\pi)$  规则,  $n = 4$ ,  $x = 6$ , 骨架成键数  $B = 2n - \frac{x}{2} = 5$ , 即四个原子之间应有五个键, 通常应为蝴蝶形, 如  $B_4H_{10}$ 。

有意思的是, X-射线结构分析表明它们是平面正方形<sup>[2,3,4]</sup>。  $P_4$ 、 $As_4$  与  $Sn_4^{2-}$ 、 $Ge_4^{2-}$  都是四面体原子簇<sup>[5]</sup>, 但前两者有20个价电子, 而后两者只有18个价电子, 且不稳定。由此引起人们对这六个簇离子电子结构和成键能力的兴趣。本文的目的是, 用EHMO方法<sup>[6]</sup>计算这六个四核离子的电子结构, 研究它们的成键性质。

本文于1986年4月7日收到。

\* 中国科学院科学基金资助的课题。

\*\* 现在中国科学院福建物质结构研究所工作。

## 计 算

### 一、方法

用EHMO法的BD-200语言程序在6912型计算机上进行计算。计算包括全部价电子,选择 $ns$ 和 $np$ 的Slater型轨道作为基函数。应用Mulliken集居数分析法计算分子轨道中各原子轨道所占的成分。

### 二、参数选择

根据价轨道平均半径 $\langle r \rangle$ 数据,<sup>[7]</sup>采用Burns方法计算原子轨道指数 $\zeta$ 。哈密顿(Hamiltonian)矩阵的对角元 $H_{ii}$ 是用文献[9]的经验公式计算得到的价轨道电离势(VOIP)的负值。 $k$ 值取1.75。EHMO参数列在表1。

表1 EHMO参数  
Table 1 EHMO Parameters

atom	Ge	Sn	P	As	Bi	S	Se	Te	
$\zeta$	S	2.022	2.127	1.811	2.217	2.556	2.034	2.407	2.469
	P	1.570	1.693	1.507	1.791	2.107	1.698	1.954	2.044
VOIP (eV)	S	15.81	13.91	18.21	18.82	16.90	21.33	21.53	18.66
	P	7.81	7.13	9.83	9.67	8.14	11.61	11.27	10.42

计算时 $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 和 $Bi_4^{2-}$ 取平面正四边形构型。 $Sn_4^{2-}$ 和 $Ge_4^{2-}$ 取正四面体构型。键长用实验测定值<sup>[2,3,4,5]</sup>。

## 结果与讨论

### 一、 $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 和 $Bi_4^{2-}$

这四个簇离子具有平面正方形构型,属 $D_{4h}$ 点群对称性。22个价电子占据11个分子轨道;空轨道为5。按 $(nxc\pi)$ 规则,它们的 $(nxc\pi)$ 数为(4611),成键数 $B = 2n - \frac{x}{2} = 5$ ,即四个原子之间应有五个键。

图1是这四个簇离子的能级图,图中给出 $S_4^{2+}$ 的分子轨道示意图和轨道组成成分。根据这些轨道的系数和能级,得到如下结果:(1)最低能级 $1a_{1g}$ 轨道主要成分是 $s$ 轨道, $1e_u$ 和 $1b_{2g}$ 轨道混合相当成分的 $p$ 轨道。 $1a_{1g}$ 是强成键轨道, $1e_u$ 近似为非键轨道, $1b_{2g}$ 是反键轨道。填充这四个轨道,相应于价键理论的四对孤对电子。(2)由 $p$ 轨道组成的 $1b_{1g}$ 轨道以及混合少量 $s$ 轨道的 $2a_{1g}$ 轨道都是成键轨道。 $2e_u$ 轨道的主要成分是 $p$ 轨道。在 $S_4^{2+}$ 中, $2e_u$ 轨道的能级计算值略为偏高,但是从这一等电子系列能级图可以看到, $2e_u$ 是弱成键轨道。 $1b_{1g}$ 、 $2a_{1g}$ 和 $2e_u$ 四个分子轨道形成 $S_4^{2+}$ 的四个 $\sigma$ 型骨架成键轨道,成键数

$B = 4$ 。(3)  $1a_{2u}$ 和 $1e_g$ 轨道是由  $p_z$  轨道形成的离域 $\pi$ 轨道。前者是成键轨道, 后者是非键轨道。这两组轨道形成 $\pi_4^6$ , 净成键数 $B = 1$ 。

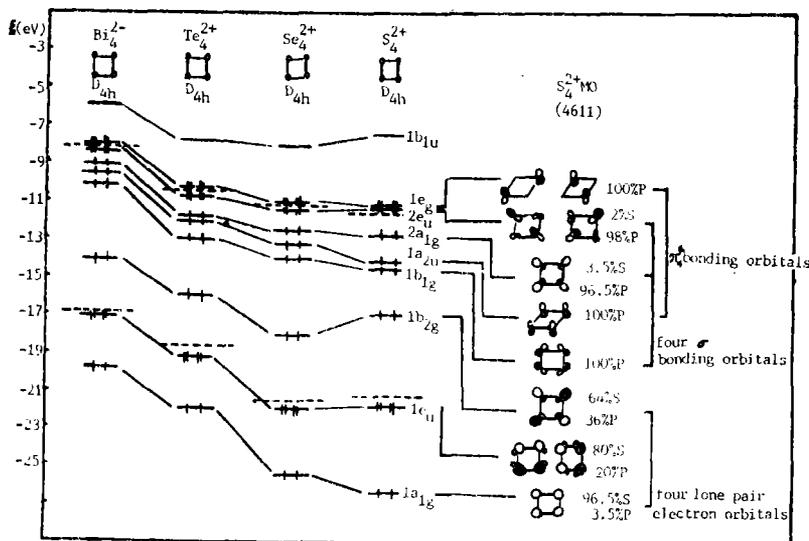


图1 四核簇离子 $Bi_4^{2-}$ 、 $Te_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 和 $S_4^{2+}$ 的能级图  
(虚线表示自由原子的轨道能级)

Fig 1 Energy level diagram of  $Bi_4^{2-}$ ,  $Te_4^{2+}$ ,  $Se_4^{2+}$  and  $S_4^{2+}$   
(----: energy levels of the free atom)  
●: S orbital, ○: P orbital, ⊙: hybrid orbital

EHMO计算结果表明, 与蝴蝶形四核原子簇  $B_4H_6$  有五个骨架 $\sigma$ 键不同,  $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 和 $Bi_4^{2-}$ 只有四个 $\sigma$ 键, 另外的一个 $\pi_4^6$ 键代替了第五个 $\sigma$ 键, 总成键数 $B$ 也等于5, 两原子之间的成键数为  $1 \frac{1}{4}$ , 与  $(nxc\pi)$  规则一致。这一结果也与实验测定的键长一致。在链状  $S_3^{2-}$ 、 $Se_3^{2-}$ 和 $Te_3^{2-}$ 离子中, 两个原子之间的成键数为1, 原子间距离明显大于 $S_4^{2+}$ 、 $Se_4^{2+}$ 、 $Te_4^{2+}$ 的原子间距离(详见表2)<sup>(10)</sup>。

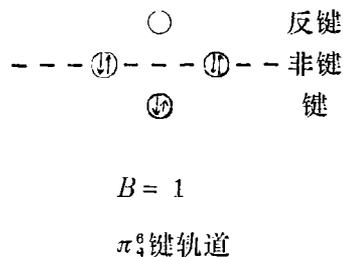


表2 簇离子的原子间距离  
Table 2 Interatomic Distances

cluster ion	$S_3^{2-}$	$S_4^{2+}$	$Se_3^{2-}$	$Se_4^{2+}$	$Te_3^{2-}$	$Te_4^{2+}$
interatomic distance (Å)	2.076	2.00	2.40	2.283	2.70	2.66

## 二、 $\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$

$\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$ 与 $\text{Sn}_4^{2-}$ 、 $\text{Ge}_4^{2-}$ 同为正四面体构型。我们用EHMO法同时计算了这四个原子簇的电子结构，得到分子轨道能级如图2。图中同时给出 $\text{P}_4$ 的占据分子轨道示意图和轨道成分。根据这些轨道的系数和能级，得到如下结果：(1)最低能级 $1a_1$ 轨道的主要成分是 $s$ 轨道，它是强成键的向心骨架轨道。(2) $1t_2$ 轨道的主要成分是 $s$ 轨道，混合相当成分的 $p$ 轨道，近似为非键轨道，相应于价键理论的孤对电子的占据轨道。(3) $2t_2$ 轨道的主要成分是 $p$ 轨道。 $1e$ 轨道只含 $p$ 轨道。这两组轨道形成 $\text{P}_4$ 分子的五对 $p$ 电子填充的骨架切向轨道。(4) $2a_1$ 轨道的主要成分是 $p$ 轨道，从能级上看，这一轨道是非键轨道，相应于价键理论的孤对 $p$ 电子的占据轨道。由此可知， $\text{P}_4$ 原子簇有六个骨架成键轨道和四个孤对轨道。

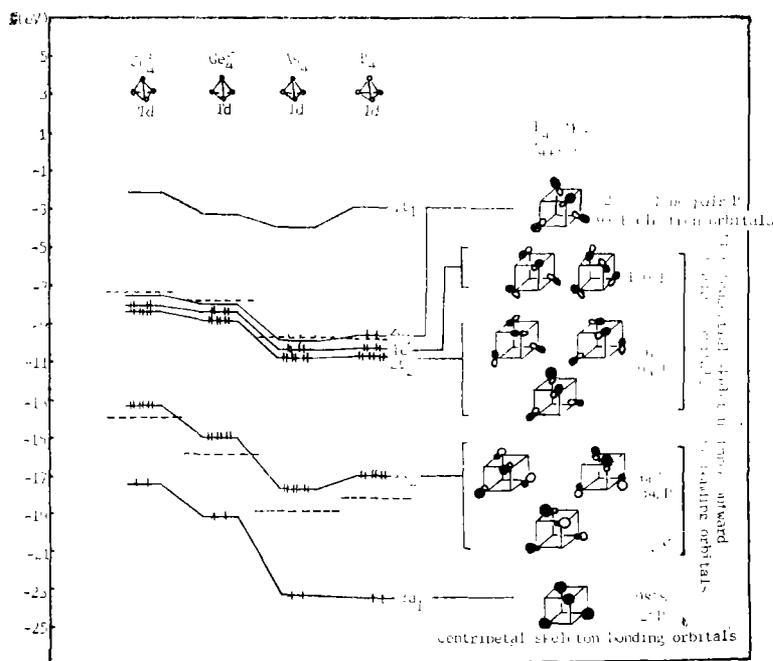


图2 四核原子簇 $\text{Sn}_4^{2-}$ 、 $\text{Ge}_4^{2-}$ 、 $\text{As}_4$ 和 $\text{P}_4$ 的能级图

(虚线表示自由原子的轨道能级)

Fig 2 Energy level diagram of  $\text{Sn}_4^{2-}$ ,  $\text{Ge}_4^{2-}$ ,  $\text{As}_4$  and  $\text{P}_4$

(-----: energy levels of the free atom)

●: S orbital, ○: P orbital, ■: hybrid orbital

计算结果表明，(1) $\text{Sn}_4^{2-}$ 、 $\text{Ge}_4^{2-}$ 的分子轨道能级分布和成键性质与 $\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$ 相似。(2) $\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$ 只有18个价电子，比 $\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$ 少一对价电子，致使这两个簇离子的 $2a_1$ 非键轨道空缺，使得HOMO与LUMO之间的能量间隔比较小，形成一种不稳定的电子结构。由此可知， $\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$ 的电子结构不稳定，它们将获得两个价电子，填充到 $2a_1$ 非键轨道，变成具有类似 $\text{P}_4$ 、 $\text{As}_4$ 的稳定电子结构，这就是簇离子 $\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$ 不稳定的原因。事实上，人们也已经合成了簇离子 $\text{Sn}_4^{4-}$ 和 $\text{Ge}_4^{4-}$ <sup>[11]</sup>，这两个离子同样是正四面体构型。

在我们完成对 $\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$ 的电子结构分析工作的同时, Corbett等纠正了关于 $\text{Sn}_4^{2-}$ 存在的报道, 认为实际上得到的是 $\text{Sn}_2\text{Bi}_2^{2-}$ 簇离子<sup>[12]</sup>。

正四面体构型簇离子 $\text{Sn}_4^{2-}$ , 其 $n=4$ ,  $x=2$ ,  $c=3$ 和 $\pi=0$ , 这一组 $(nxc\pi)$ 数不符合 $(nxc\pi)$ 规则中的 $(nxc\pi)$ 关系式:  $c+\pi=n+1-x/2$ , 故 $\text{Sn}_4^{2-}$ 不能稳定存在; 同样,  $\text{Ge}_4^{2-}$ 的 $(nxc\pi)$ 数为(4230), 不符合 $(nxc\pi)$ 关系式, 它的存在值得怀疑; 而 $\text{Sn}_4^{4-}$ 、 $\text{Ge}_4^{4-}$ 和 $\text{Sn}_2\text{Bi}_2^{4-}$ 的 $(nxc\pi)$ 数均为(4130), 符合 $(nxc\pi)$ 关系式, 实验已经证实了它们的稳定存在。可见,  $(nxc\pi)$ 规则能够指导我们设计和合成原子簇化合物, 还有助于我们分析和判断实验结果是否正确。

$\text{Sn}_4^{2-}$ 和 $\text{Ge}_4^{2-}$ 一例说明 $(nxc\pi)$ 规则与原子簇化合物稳定性的对应关系。一般说来, 结构类型符合 $(nxc\pi)$ 规则的原子簇, 具有稳定的电子结构; 反之, 结构类型不符合 $(nxc\pi)$ 规则的原子簇, 其电子结构不稳定。

### 参 考 文 献

- [1] 徐光宪, 高等学校化学学报, 3 (专刊) 114 (1982).
- [2] Burns, R.C., Gillespie, R.J., *Inorg.Chem.*, 21, 3877(1982).
- [3] Gillespie, R.J., Passmore, J., *Adv. Inorg.Chem. Radiochem.*, 17, 19 (1985).
- [4] Cisar, A., Corbett, J.D., *Inorg.Chem.*, 16, 2482(1977).
- [5] Critchlow, S.C., Corbett, J.D., *J.C.S.Chem.Comm.*, 236(1981).
- [6] Hoffmann, R.J., *Chem.Phys.*, 39, 1397(1963).
- [7] Fischer, C.F., *The Hartree-Fock Method for Atom*, John Wiley, New York, (1977).
- [8] Burns, G., *J.Chem.Phys.*, 41, 1521(1964).
- [9] (1) Turi Nagy, L., Pelikan, P., *Mol.Phys.*, 29, 1279(1975).  
(2) Pelikan, P., Turi Nagy, L., *Mol.Phys.*, 32, 587(1976).  
(3) Pelikan, P., Liska, M., Breza, M., Turi Nagy, L., *Chem.Zvesti.*, 33, 300(1979).  
(4) Pelikan, P., Liska, M., Boca, R., Turi Nagy, L., *Chem.Zvesti.*, 32, 577(1978).
- [10] Cisar, A., Corbett, J.D., *Inorg.Chem.*, 16, 632(1977).
- [11] Hewaidy, I.F., Busmann, E., Klemm, W.Z., *Anorg.Allg.Chem.*, 328, 283(1964).  
Von Schnering, H.G., *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 20, 33(1981).
- [12] Critchlow, S.C., Corbett, J.D., *Inorg.Chem.*, 21, 3286(1982).

ELECTRONIC STRUCTURE AND BONDING  
PROPERTIES OF CLUSTER IONS  $S_4^{2+}$ ,  
 $Se_4^{2+}$ ,  $Te_4^{2+}$ ,  $Bi_4^{2-}$ ,  $Sn_4^{2-}$  AND  $Ge_4^{2-}$

Chen Zhida Lin Yingzhang Xu Gungxian  
(*Department of Chemistry, Beijing University*)

The electronic structure and bonding properties of cluster ions  $S_4^{2+}$ ,  $Se_4^{2+}$ ,  $Te_4^{2+}$ ,  $Bi_4^{2-}$ ,  $Sn_4^{2-}$  and  $Ge_4^{2-}$  have been investigated by EHMO method. The comparison of the bonding property between  $S_4^{2+}$ ,  $Se_4^{2+}$ ,  $Te_4^{2+}$ ,  $Bi_4^{2-}$  with the plane square geometry and the butterfly geometry was performed. The stability of  $Sn_4^{2-}$  and  $Ge_4^{2-}$  ions was interpreted by the comparison of the electronic structure between  $Sn_4^{2-}$ ,  $Ge_4^{2-}$  ions and  $P_4$ ,  $As_4$  clusters.

**Keywords:** tetranuclear cluster ion    electronic structure and chemical bonding