

金属串配合物 $[\text{MoMoCo}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ 的配位结构及其与电场的关系

赵 静¹ 徐志广¹ 许 旋^{*,1,2,3}

(¹ 华南师范大学化学学院, 广州 510006)

(² 环境理论化学教育部重点实验室, 广州 510006)

(³ 广州市能源转化与储能材料重点实验室, 广州 510006)

摘要: 应用密度泛函理论 B3LYP 方法研究了具有分子导线潜在应用的金属串配合物 $[\text{MoMoCo}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{npo}=1, 8$ -萘基-2-酮) 的配位结构及其受电场作用的影响。配位方式记为 (n, m) , 其中 n, m 分别表示 4 个赤道配体 npo^- 的 O 与 Co 和 Mo 配位的个数: $n=0, 1, 2, 3, 4; m=4, 3, 2, 1, 0$ 。结果表明: (1) 零电场下, 基态能量高低为 $(0, 4) > (4, 0) > (3, 1) \approx (1, 3) > (2, 2)$, 5 种配位方式均可稳定存在且互为竞争态。 Z 方向偶极矩 $\mu(Z)$ 值大小为 $(0, 4)(+) > (1, 3)(+) > (2, 2)(-) > (3, 1)(-) > (4, 0)(-)$ (+, - 表示 $\mu(Z)$ 值的正负, 与 Z 方向相同即为正, 相反即为负), 4 个 npo^- 趋向越一致能量越高极性越大。(2) Mo-Mo 具有四重键, 键长随 $\mu(Z)$ 值减小而减小, 而 Mo-Co 键长则相反。随 $\mu(Z)$ 值减小前线轨道中 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道能降低, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能升高。(3) Z 方向电场作用下, 除 $(0, 4)$ 外所有配位方式的 Mo1-N8 键显著增长, 结构不稳定。(4) 电场作用下前线轨道能级交错, $\mu(Z)$ 为正值的 $(0, 4), (1, 3)$ 的能隙 $E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 在 $-Z$ 方向电场中降低更显著, $\mu(Z)$ 为负值的 $(2, 2), (3, 1)$ 和 $(4, 0)$ 的能隙在 Z 方向电场中降低更显著。分子极性越大, 随电场强度增强能隙降低越显著, 分子导电性可能越好。 $(0, 4), (3, 1)$ 和 $(4, 0)$ 可能具有整流效应, 但 $(3, 1)$ 和 $(4, 0)$ 的稳定性较低。

关键词: 金属串配合物; 配位方式; 密度泛函理论; 电场; 分子极性

中图分类号: O614.61²; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)04-0666-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.077

Coordination Structures of Metal String Complexes $[\text{MoMoCo}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ and Relationship with External Electric Field

ZHAO Jing¹ XU Zhi-Guang¹ XU Xuan^{*,1,2,3}

(¹ School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(² Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education,
South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(³ Key Laboratory of Materials Energy Conversion and Storage of Guangzhou,
South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Metal string complexes, with the structure of linear metal chain helically wrapped by four equatorial ligands, have attracted extensively attention due to their unique electronic, magnetic, and potential applications in molecular electronics. Some factors such as difference of metal atoms, axial ligands and equatorial ligands would affect the physical properties of conductance and magnetic properties of metal string complexes. The diversity of equatorial ligands provides more possibilities for such changes. The coordination structures of metal string complexes $[\text{MoMoCo}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ ($\text{npo}=1, 8$ -naphthyl-2-ketone) with potential applications as molecular wires have been investigated using the density functional theory B3LYP method by considering the effects of an external electric field (EF). The coordination mode is denoted as (n, m) , where n and m represent the number of oxygen

收稿日期: 2019-08-29。收修改稿日期: 2019-12-31。

广东省自然科学基金(No.9151063101000037)和广东省教育厅产学研项目(No.2010B090400184)资助。

*通信联系人。E-mail: xuxuan@sncu.edu.cn

atoms coordinated with the Co3 and Mo1, respectively, and $n=0, 1, 2, 3, 4$; $m=4, 3, 2, 1, 0$. The energies and polarities of these molecules increase gradually as the coordination modes of four npo^- ligands become more and more consistent, but all of them can exist stably and compete with each other. The Mo-Mo quadruple bond exists in all molecules, and the bond length decreases with the decrease of the Z-direction dipole moment $\mu(Z)$. In addition, as the value of $\mu(Z)$ decreases, the orbital energy of $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ decreases but that of $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ increases. The geometric and electronic structures of the five coordination modes change regularly under the action of electric field. Under the electric field effect of Z direction, the Mo1-N8 bond lengths of all coordination modes except (0, 4) increase obviously, leading to structural instability. Moreover, the phenomenons of energy level interlacing in the frontier orbitals, and the reduction of LUMO-HOMO energy gap are related to the value of $\mu(Z)$. When $\mu(Z)$ is positive, the energy gaps of (0, 4) and (1, 3) decrease more significantly under the electric field effect of -Z direction. However, when $\mu(Z)$ is negative, the energy gaps of (2, 2), (3, 1) and (4, 0) decrease more obviously under the electric field effect of Z direction. Therefore, the complexes of (0, 4), (3, 1) and (4, 0) may have the rectification effect, but (3, 1) and (4, 0) are less stable.

Keywords: metal string complexes; coordination mode; density functional theory; electric field; molecular polarity

0 引言

自1990年Hathaway^[1-2]首次合成金属串配合物 $\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (dpa=二吡啶胺),该类配合物金属链与轴向配体成直线排列、4个赤道配体 dpa^- 螺旋盘绕的新颖结构以及在光、电、磁方面的独特性质^[3-7]引起了国内外研究者的广泛关注,研究多集中在含 dpa^- 的同三核金属串配合物。研究表明:金属原子种类、轴向配体及赤道配体会影响金属串配合物的M-M键强和电磁性质^[6-12]。

近年此类配合物的研究涉及含杂核金属、其它轴向配体和赤道配体的金属串配合物^[13-23]。McGrady等^[18]对杂三核金属串配合物 $\text{MoMoM}(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$ (M=Co, Cr, Mn)进行电子输运性质的模拟计算,发现 $\text{MoMoCo}(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$ 具有较强的整流效应。赤道配体的研究则从对称配体 dpa^- 发展到非对称配体,如 PhPyF^- (苯吡啶二胺)、 $\text{PhNC}(\text{Ph})\text{NPy}^-$ (N,N'-二苯基吡啶基甲脒)、 npa^- (萘啶胺)、 npo^- 等。这些非对称配体的配位方式多样,Cotton等^[12,19]合成了 $\text{Cr}_3(\text{PhPyF})_4\text{Cl}_2$ ((2, 2))和 $\text{Cr}_3(\text{PhNC}(\text{Ph})\text{NPy})_4\text{Cl}_2$ ((3, 1));Peng等^[20]合成了杂三核金属串配合物 $[\text{CuCuM}(\text{npa})_4\text{Cl}]\text{PF}_6$ ((4, 0), M=Pd, Pt)。2012年黄晓等^[21]采用密度泛函UBP86^[24]方法研究电场对该配合物结构的影响,预测其具有整流效应。以上(n' , m')中的数字 n' , m' 表示4个赤道配体朝向同一端的数目。2017年,Peng等^[22]合成了 $[\text{MoMoM}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ ((2, 2), M=Fe, Co, Ni)并测定其导电性,发现 npo^- 赤道配体的金属串配合物比

dpa^- 相应的配合物具有更高的导电性。

至今对非对称赤道配体的配位方式的理论研究甚少。2015年,本研究组^[23]通过设计含非对称 PhPyF^- 的 $\text{Cr}_3(\text{PhPyF})_4\text{Cl}_2$ 得到3种配位结构((2, 2)、(3, 1)和(4, 0)),研究表明随4个 PhPyF^- 配位方式趋于一致,分子极性逐渐增大,电场作用下能隙下降更为显著,有利于提高分子导电性。对已合成的 $[\text{MoMoM}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$ (M=Fe, Co, Ni)尚没有关于其配位方式和性质的理论研究。因此,本文选取与具有整流效应的 $[\text{MoMoCo}(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2]$ 具有相同金属原子的 $[\text{MoMoCo}(\text{npo})_4(\text{NCS})_2]$,采用密度泛函理论研究其5种配位结构的稳定性和极性,并模拟外加电场作用下配合物几何结构和电子结构的变化规律,为设计此类分子器件提供更多的理论依据。

1 计算方法

非对称的 npo^- 作为赤道配体有5种配位方式,以(n, m)表示:(2, 2)、(1, 3)、(3, 1)、(0, 4)和(4, 0)(图1), n, m 分别表示4个赤道配体 npo^- 的O与Co和Mo配位的个数。应用密度泛函理论B3LYP^[25]和BP86方法,C、N、O和H用6-31G*基组,S用6-311G*基组,金属原子Mo、Co用LanL2DZ基组^[24,26],对已合成的((2, 2))的各种可能组态进行几何优化(Supporting information,表S1)。结果发现四重态最稳定,与磁性实验结果^[22]一致。采用B3LYP和BP86方法优化得到的((2, 2))几何构型无显著性差异,故本文选用B3LYP方法对其他配位方式的各种自旋态进

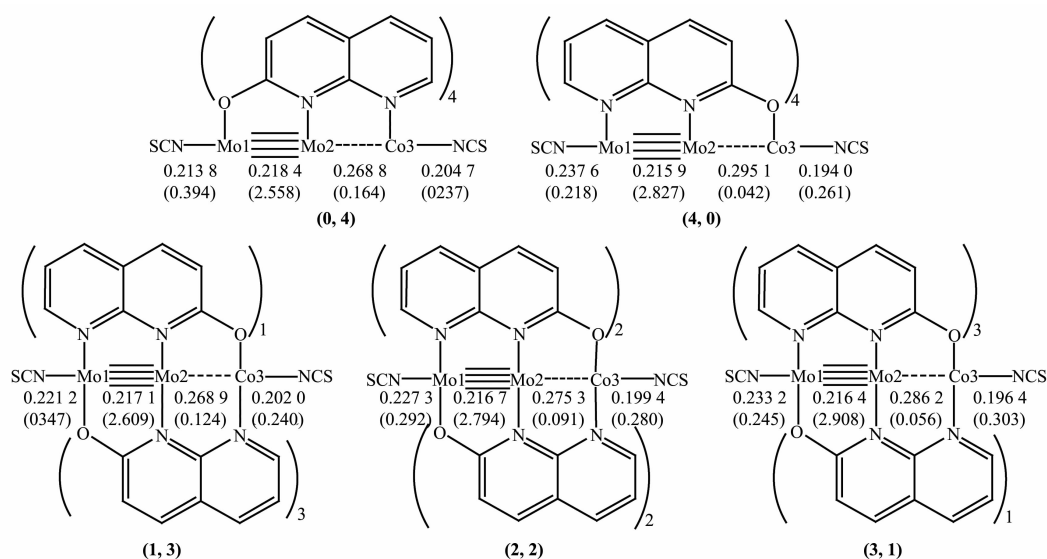


图 1 $[\text{MoMoCo}(\text{npq})_4(\text{NCS})_2]$ 的结构简图与优化的键长 (nm) 以及 Wiberg 键级 (括号内)

Fig.1 Structure sketches of $[\text{MoMoCo}(\text{npq})_4(\text{NCS})_2]$ with bond lengths (nm) and wiberg bond orders in parentheses

行几何优化。经过振动频率分析,发现优化构型均无虚频。

为模拟外电场对分子结构的影响,固定分子链两端 S4、S5 的坐标,沿 Z 方向(图 2)施加均匀电场进行几何优化,电场范围为 $-5.142 \sim 5.142 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ (正负值分别表示沿 Z 正、负方向的电场强度)。所有计算均使用 Gaussian 03 程序包^[27]。

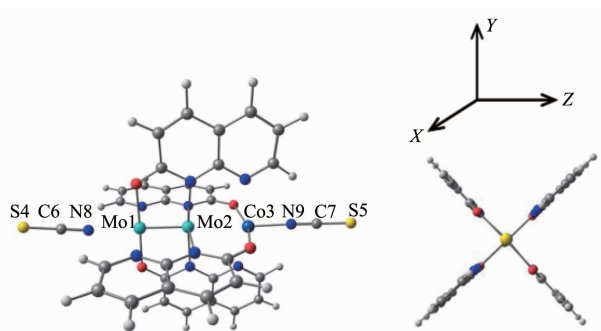


图 2 配合物(2, 2)的优化构型

Fig.2 Optimized structures of complex (2, 2)

2 结果与讨论

2.1 配合物稳定性、几何结构和 M-M 键

由表 1 可知,5 种配位方式的基态能量高低为

$(0, 4) > (4, 0) > (3, 1) \approx (1, 3) > (2, 2)$, 说明 (2, 2) 配位方式最稳定, 其他的能量高了 $11.82 \sim 48.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 5 种配位方式互为竞争态, 与文献^[22]报道的实验事实一致。各配合物的键角 $\angle \text{Mo1-Mo2-Co3}$ 接近 180° , 表明金属链近似直线排列(表 S2)。如图 1 所示, Mo1-Mo2 键长次序为 $(0, 4) > (1, 3) > (2, 2) > (3, 1) > (4, 0)$, Mo2-Co3 键长次序则相反, 表明 Mo1 或 Co3 与越多赤道配体的 O 配位使 Mo-Mo 或 Mo-Co 键越长, 与越多 N 配位使 Mo-Mo 或 Mo-Co 键越短。这是因为 O 的电负性较大, 给电子能力较弱, 与 O 配位的金属原子正电性较大(表 S3), 相邻金属原子的正电排斥增强, 使 M-M 键增长。5 种配位方式中, 计算的 Mo-Mo 键长 ($0.2159 \sim 0.2184 \text{ nm}$) 均接近 Mo_2 四重键实验值范围^[28-30], Mo 与 Co 的距离 ($0.2688 \sim 0.2951 \text{ nm}$) 远大于其共价半径和, 说明 Mo-Mo 存在四重键, 而 Mo-Co 间仅存在弱相互作用。此外, Mo1、Co3 与轴向配体 N 的距离分别为 $0.2138 \sim 0.2376 \text{ nm}$ 和 $0.1940 \sim 0.2047 \text{ nm}$, 均大于其共价半径和, 表明 Mo1-N8、Co3-N9 间仅存在弱相互作用。

Mo^{2+} 和 Co^{2+} 分别为 d^4 、 d^7 价电子组态, 金属链由 $d_{x^2-y^2}$ 形成的 δ 反键轨道(与赤道配体的 N 或 O 的 $2p$

表 1 配合物相对能量及偶极矩

Table 1 Relative energies and dipole moments of the complexes

	(0, 4)	(1, 3)	(2, 2)	(3, 1)	(4, 0)
$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	48.07	11.82	0	11.82	33.62
$\mu(Z) / \text{Debye}$	12.463 1	5.970 2	-0.300 2	-6.748 0	-12.849 4

以 σ^* 结合)标记为 $\delta_{\text{M-N}}^*$ 或 $\delta_{\text{M-O}}^*$,其余4个 d 轨道组成包括 σ 、 π 、 δ 类型的12个分子轨道,填充15个 d 电子(图3)。5种配位方式电子组态一样,均有3个单电子,分别填充在 α 自旋的 δ_{Co} 、 $\delta_{\text{Co-N(O)}}^*$ 及 σ_{nb} 轨道中。此外各配位方式中 Mo-Mo 为四重键($\sigma^2\sigma_{\text{nb}}^1\sigma^*0$, $\pi_{\text{Mo-Mo}}^4\pi_{\text{Mo-Mo}}^*0$, $\delta_{\text{Mo-Mo}}^2\delta_{\text{Mo-Mo}}^*0$)。如图4所示, σ 轨道沿金属轴离域,故(MoMoCo)⁶⁺链均具有三中心三电子 σ 键; π 、 δ 类型轨道均定域在 Mo1、Mo2 上,故还存在2个定域的 $\pi_{\text{Mo-Mo}}$ 键和1个定域的 $\delta_{\text{Mo-Mo}}$ 键。

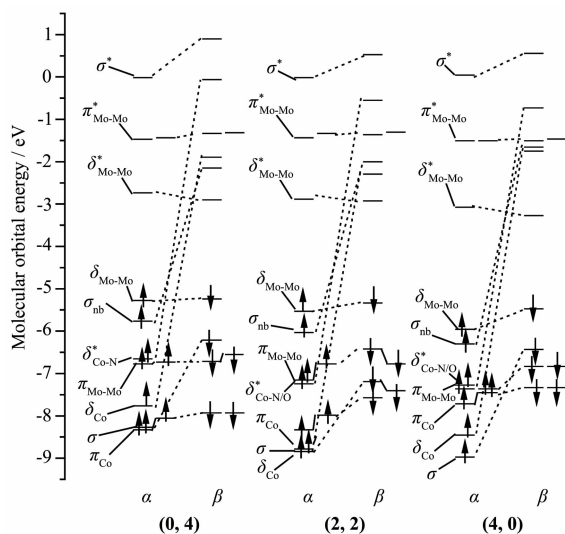


图3 零电场下配合物的金属特征轨道能级图

Fig.3 Metallic character orbital energy diagrams for the complexes under zero electric field

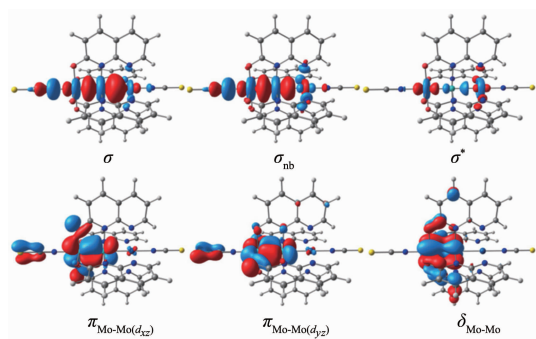


图4 配合物(0,4)的分子轨道图

Fig.4 Molecular orbital diagrams for complex (0,4)

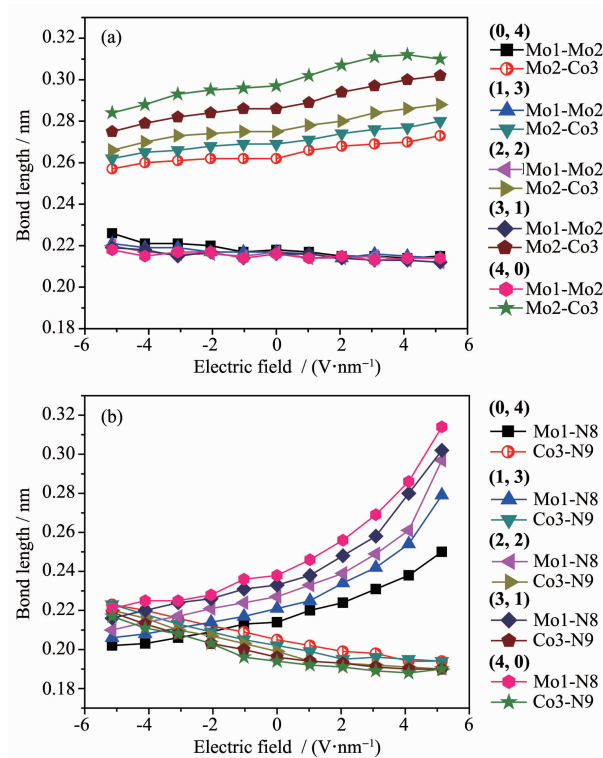
2.2 配合物的极性

各配位方式沿金属链方向具有结构不对称性,这种不对称性一是来自于杂金属链 Mo-Mo-Co,一是来自于非对称赤道配体 npo⁻的配位方式。(2,2)中2对 npo⁻方向相反,消除了赤道配体的不对称影响,Z方向偶极矩 $\mu(Z)$ 值较小(-0.300 2 Debye),反映了杂金属链不对称性引起的极性。随同方向赤道配体

增多,分子的极性显著增大,(3,1)、(1,3)的 $\mu(Z)$ 值约为6 Debye,(4,0)、(0,4)的 $\mu(Z)$ 值约为12 Debye(表1)。可见,非对称赤道配体的配位方式对分子极性的影响更显著。极性次序为(4,0)≈(0,4)>(3,1)≈(1,3)>(2,2)。(2,2)、(3,1)和(4,0)的极性指向Z轴负方向, $\mu(Z)$ 为负值;而(0,4)和(1,3)的极性指向Z轴正方向, $\mu(Z)$ 为正值。

2.3 电场对几何结构的影响

电场作用下,带电原子的移动、化学键的束缚是影响键长的主要原因。如图5所示,Z方向电场下,带正电的金属原子顺着电场方向移动,因 Mo1-N8 键较弱,高电势端 Mo1-N8 键显著增长;相反,低电势端因 Co 的正电性较小移动不太显著,故 Co3-N9 键缩短幅度较小;因 Mo1 正电荷略大于 Mo2,移动更明显,但因 Mo-Mo 四重键束缚力大,故 Mo-Mo 键长只略为缩短;而较弱的 Mo-Co 键则略为增长。5种配位方式 Mo1-N8 键增长幅度为(4,0)>(3,1)>(2,2)>(1,3)>(0,4),除(0,4)外,其他配位方式的 Mo1-N8 键在电场作用下显著增长,结构不稳定。如电场强度为 5.142 V·nm⁻¹ 时,(4,0)、(3,1)、(2,2)、(1,3)和



(a) Mo1-Mo2 and Mo2-Co3; (b) Mo1-N8 and Co3-N9

图5 电场作用下各配合物的部分键长的变化

Fig.5 Variation of some bond lengths under electric field for the complexes

(0,4)的 Mo1-N8 键分别增长了 0.076 8、0.070 0、0.069 8、0.057 8 和 0.036 1 nm, 其它的化学键长变化不明显。总体上,键的增长显著大于键的缩短,沿 Z 轴的分子链显著增长。因计算时为模拟分子器件在电场中的工作环境,固定了分子链两端 S4、S5 的坐标,故 Z 方向电场下轴向配体发生弯曲,且随电场强度增强弯曲越明显(图 S2)。-Z 方向电场下,因高电势端 Co 的正电荷比 Mo 小得多,故带正电的金属原子向电场方向移动不太明显,虽使 Co3-N9 键增长,Mo1-N8 键缩短,但键的增长与键的缩短基本抵消,分子链长基本不变,故分子链保持直线。

2.4 电场对前线分子轨道的影响

分析电场对前线轨道能级及其分布的影响有助于了解分子的电子传输。前 3 个最高占据轨道为 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 、 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 和 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ (因 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 、 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 的电子云分别集中在 Mo1、Co3 端的 NCS-上,不是金属特征

轨道,故图 3 未列出)。如图 6 所示,零电场下,前线轨道能级随配位方式不同呈规律性变化: $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道能按 (0,4)>(1,3)>(2,2)>(3,1)>(4,0) 次序降低, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能则按此次序显著升高。这表明当 Mo1 与越多 npo- 中的 O 配位时 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道能越高, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能越低。因此,(0,4)和(1,3)的 HOMO 轨道为 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$,(2,2)的 HOMO 轨道为 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$,(3,1)和(4,0)的 HOMO 轨道为 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$;所有配位方式的 LUMO 轨道均为 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ 。能隙 $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 次序为(2,2)(2.696 6 eV)>(1,3)(2.544 3 eV)>(0,4)(2.449 0 eV)>(3,1)(2.386 4 eV)>(4,0)(2.027 2 eV),表明当 4 个 npo- 的朝向趋于一致时,能隙减小,导电性增强。

从图 6 还可看到,电场作用下, $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 、 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 的轨道能变化较明显。Z 方向电场下, $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道能降低, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能升高;-Z 方向电场下则相反。如图 7 所示,Z 方向电场下, $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道中金属原子贡

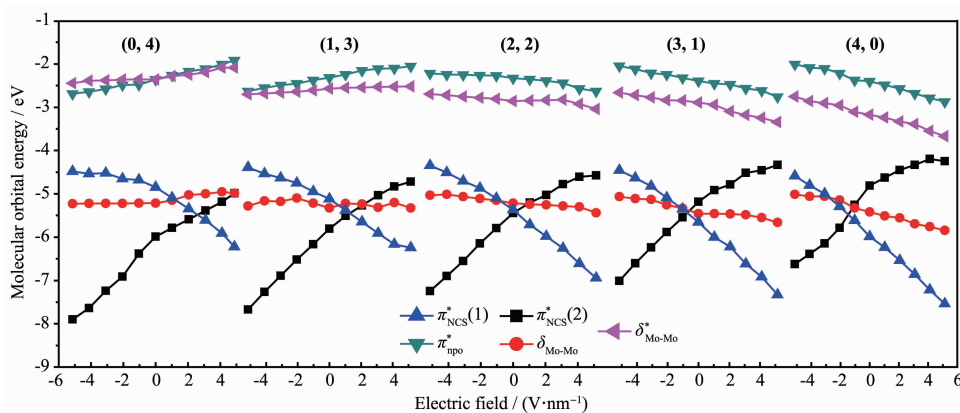


图 6 电场作用下配合物分子轨道能级的变化

Fig.6 Variation of molecular orbital energies under electric field for the complexes

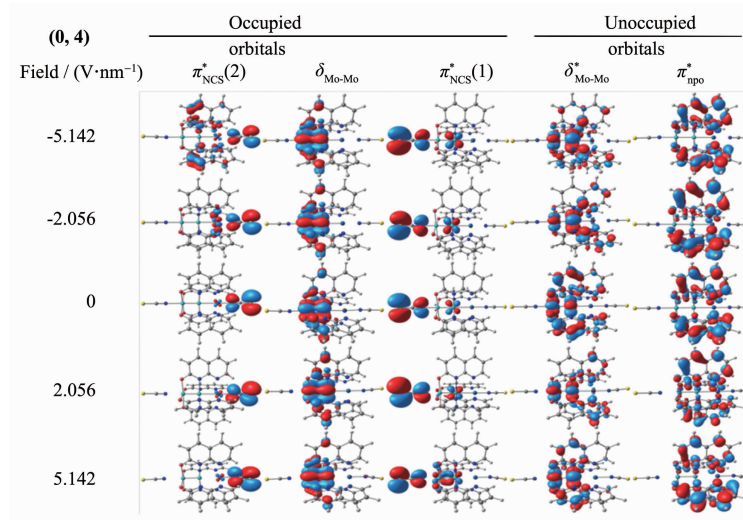


图 7 电场作用下配合物(0, 4)的分子轨道空间分布

Fig.7 Variation of spatial distribution of molecular orbitals under electric field for complex (0, 4)

献增大,离域性增大,且 Mo-Mo 为同相,成键特征更明显,故轨道能降低; $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道中金属原子贡献减少,离域性减小,使轨道能升高。而 $-Z$ 方向电场下, $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道中 Mo2 贡献增大,Mo1 贡献减小,Mo-Mo 成键特征减小,故轨道能升高; $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道中电子云向赤道配体或金属链离域,故轨道能降低。 Z 方向电场下, $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 和 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能变化幅度为 $(0,4)<(1,3)<(2,2)<(3,1)<(4,0)$; $-Z$ 方向电场下, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能变化幅度则相反。随偶极矩 $\mu(Z)$ 值按 $(0,4)(+)>(1,3)(+)>(2,2)(-)>(3,1)(-)>(4,0)(-)$ 次序由正变负, $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ 和 π_{npo}^* 在 Z 方向电场中由升高转为降低; $-Z$ 方向电场中则由降低转为升高。 Z 方向电场下, $\mu(Z)$ 为正值 $(0,4)$ 、 $(1,3)$ 的 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ 电子云由 npo 向 Mo1、Mo2 转移,电子云偏向 $-Z$ 方向,离域性减小,故轨道能略为升高;而 $-Z$ 方向电场中电子云偏向 Z 方向,离域性增大,故轨道能略为降低。 $\mu(Z)$ 为负值的 $(2,2)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 的 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ 在电场作用下电子云由 Mo1、Mo2 向 npo 转移, Z 方向电场中电子云偏向 Z 方向,故轨道能略为降低;而 $-Z$ 方向电场中电子云偏向 $-Z$ 方向,故轨道能略为升高。电场作用下,各配位方式的 LUMO 轨道基本都是 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$,只有 $-Z$ 方向电场下 $(0,4)$ 的是 π_{npo}^* 。前线占据轨道 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 、 $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 和 $\delta_{\text{Mo-Mo}}^*$ 在电场作用下出现能级交错现象。

如图 8 所示, $\mu(Z)$ 为正值 $(0,4)$ 、 $(1,3)$ 的 $E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 能隙在 $-Z$ 方向电场中降低更显著,而 $\mu(Z)$ 为负值的 $(2,2)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 的能隙在 Z 方向电场中降低更显著。分子极性越大,能隙随电场强度增大而下降得越显著,导电性可能越强,且在正、负电

场作用下变化的差异越大。其中, $(0,4)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 在正负电场下能隙差异大,可能具有整流效应;但 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 在 Z 方向电场下 Mo1-N8 键增长较显著,且能隙在 Z 方向电场中降低至 0.9 eV 左右,热力学稳定性也较低。

3 结 论

对 MoMoCo(npo)₄(NCS)₂ 中 npo 的 5 种配位方式及电场作用下的结构和性质的研究表明:(1) 5 种配位方式均可能存在,基态能量顺序为 $(0,4)>(4,0)>(3,1)\approx(1,3)>(2,2)$, Z 方向偶极矩 $\mu(Z)$ 值按 $(0,4)(+)>(1,3)(+)>(2,2)(-)>(3,1)(-)>(4,0)(-)$ 次序由正到负,4 个 npo 趋向越一致,能量越高极性越大。(2) 零电场下随 $\mu(Z)$ 值减小前线轨道中 $\pi_{\text{NCS}}^*(1)$ 轨道能降低, $\pi_{\text{NCS}}^*(2)$ 轨道能升高。能隙 $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ 次序为 $(2,2)>(1,3)>(0,4)>(3,1)>(4,0)$ 。(3) Z 方向电场中 $(1,3)$ 、 $(2,2)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 的 Mo1-N8 键显著增长,结构不稳定; $-Z$ 方向电场中 Mo1-N8 键长变化不大。(4) 电场中前线轨道有能级交错现象, $\mu(Z)$ 为正值 $(0,4)$ 、 $(1,3)$ 的能隙在 $-Z$ 方向电场中降低更显著,而 $\mu(Z)$ 为负值的 $(2,2)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 的能隙在 Z 方向电场中降低更显著,分子极性越大变化越显著,导电性可能越强, $(0,4)$ 、 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 可能具有整流效应,但 $(3,1)$ 和 $(4,0)$ 的稳定性较低。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Wu L P, Field P, Morrissey T, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**,12:3835-3840
- [2] Aduldech S, Hathaway B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 4:993-998
- [3] Yang E C, Cheng M C, Tsai M S, et al. *Chem. Commun.*, **1994**,20:2377-2378
- [4] Cotton F A, Daniels L M, Jordan G T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,119:10223-10224
- [5] Clérac R, Cotton F A, Jeffery S P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40:1265-1270
- [6] Berry J F, Cotton F A, Murillo C A, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,43(7):2277-2283
- [7] Clérac R, Cotton F A, Daniels L M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,122:6226-6236
- [8] Ismayilov R H, Wang W, Lee G H, et al. *Dalton Trans.*, **2007**,21(27):2898-2907

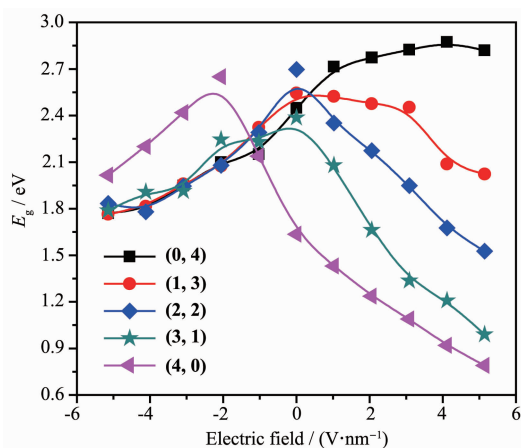


图 8 电场作用下配合物能隙的变化

Fig.8 Variation of energy gaps under electric field for the complexes

- [9] Nippe M, Berry J F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(42):12684-12685
- [10] Nippe M, Turov Y, Berry J F. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(21):10592-10599
- [11] Clérac R, Cotton F A, Daniels L M, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(4):752-756
- [12] Cotton F A, Lei P, Murillo C A. *Inorg. Chem. Acta*, **2003**, **349**:173-181
- [13] Yu L C, Lee G H, Sigrist M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, **26**:4250-4256
- [14] ZHI Sha-Sha(鄧莎莎), BAN Ying(班颖), XU Zhi-Guang(徐志广), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2019**, **40**(5):980-987
- [15] Spivak M, Lopez X, Graaf C D. *J. Phys. Chem. A*, **2019**, **123**:1538-1547
- [16] Chipman J A, Berry J F. *Inorg. Chem.*, **2018**, **57**:9354-9363
- [17] Chipman J A, Berry J F. *Chem.-Eur. J.*, **2018**, **24**:1494-1499
- [18] DeBrincat D, Keers O, McGrady J E. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**:9116-9118
- [19] Cotton F A, Lei P, Murillo C A, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2003**, **349**(5):165-172
- [20] Liu I P C, Chen C H, Chen C F, et al. *Chem. Commun.*, **2009**, **7**(5):577-579
- [21] HUANG Yan(黄燕), HUANG Xiao(黄晓), XU Xuan(许旋). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**, **29**(6):1225-1232
- [22] Chang W C, Chang C W, Sigrist M, et al. *Chem. Commun.*, **2017**, **53**:8886-8889
- [23] DING Dan-Dan(丁丹丹), XU Xuan(许旋), XU Zhi-Guang(徐志广). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**, **31**(7):1323-1330
- [24] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(7):5648-5652
- [25] Becke A D. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**(6):3098-3100
- [26] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev.*, **1988**, **37**:785-789
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision D.02*, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2003**.
- [28] Pal K, Nakao K, Mashima K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, **36**:5668-5674
- [29] Holste G, Schäfer H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, **391**:263-270
- [30] Cotton F A, Norman J G. *J. Coord. Chem.*, **1972**, **1**:161-171