

## 摘 要

多酸化合物是由前过渡金属离子通过氧连接而形成的金属-氧簇类化合物。多酸具有优异的光、电、磁和化学反应特性,使其在催化、医学以及材料科学等诸多领域显示出广泛的应用前景。随着计算机技术的发展,量子化学计算作为一种理论研究方法进入多酸化学领域。早期的 *ab initio* Hartree-Fock (HF)近似在多酸化合物的结构及电子性质方面取得了一些成果。然而深入系统分析多酸化合物的分子及电子结构,氧化还原、催化、光学等性质,从而指导和预测实验合成及材料制备是十分必要的。在过去的十年,少数活跃于多酸化学计算领域的研究组已经在电子和磁性方面取得了一些进展。但是由于多酸阴离子体系大、过渡金属多以及荷载负电荷高等限制因素,使得多酸化学的理论研究发展尚处于起步阶段。

本论文通过量子化学计算探讨了一系列 Keggin 型多酸衍生物的电子性质,稳定性,质子化作用,氧化还原性质、成键特征及非线性光学性质。研究工作主要包括以下五个方面:

1. 采用密度泛函理论(DFT)方法研究五种二钛取代 $\alpha$ -Keggin型 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 同分异构体的电子性质、氧化还原性质、质子化作用以及稳定性。结果表明:五种同分异构体中 $[\alpha\text{-}1,5\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ,  $[\alpha\text{-}1,4\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $[\alpha\text{-}1,11\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 较稳定,但是它们的氧化还原能力较弱;而 $[\alpha\text{-}1,2\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $[\alpha\text{-}1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 的稳定性较弱,氧化还原能力却较强。同时,在二钛取代体系的单电子还原反应中,还原中心均为钨原子。分析分子静电势发现:五种取代物中桥氧( $\text{OTi}_2$ 和 $\text{OTiW}$ )和与钛相连的端氧( $\text{OTi}$ )易于发生质子化反应,尤其是对称性为 $C_s$ 的两种同分异构体( $[\alpha\text{-}1,2\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $[\alpha\text{-}1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ )中连接两个钛的桥氧( $\text{OTi}_2$ )最易发生质子化反应。键能分析表明,五种异构体相对稳定性次序为: $[\alpha\text{-}1,4\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-}1,5\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-}1,11\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-}1,2\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-}1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 。此外,我们对五种异构体的单电子还原体系 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$ 也进行了讨论。

2. 选择六种  $\alpha$ -Keggin 型多酸阴离子 $[\text{V}_{13}\text{O}_{40}]^{15-}$ 可能的质子化异构体,运用 DFT 方法研究其最佳的质子化位置,分析确定 $[\text{H}_{12}\text{V}_{13}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的准确质子态。研究表明:体系中位于同一三金属簇中的桥氧最易于质子化(异构体 B 和 C)。气态条件下,质子态 B 和 C 较稳定;但是水溶液条件下,由于溶剂与体系之间的静电稳定作用使得只有质子态 B 能够稳定存在。同时我们还讨论了质子化作用和溶剂化效应对体系几何、能隙以及能量的影响。

3. 选择一系列缺位  $\alpha$ -Keggin 型多酸衍生物 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ,  $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  ( $\text{X} = \text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$  和  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ),  $[\text{XW}_9\text{M}_2\text{O}_{39}]^{n-}$ 和 $[\text{XW}_9\text{M}_3\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$  和  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$  和  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ), 采用 DFT 方法系统探讨了几何结构及元素取代对其二阶非线性光学性质的影响,揭示了此类体系非线性光学性质的一般规律。分析体系的静场二阶极化率计算值( $\beta_0$ )发

现：通过取代中心杂原子或配位过渡金属可以有效调节体系的二阶非线性光学活性。例如，中心杂原子 Al 或配位过渡金属 V 的取代均导致体系非线性光学响应的显著提升。此外， $\beta_0$  值的大小与体系的缺位结构密切相关。总之，此类无机化合物具有很大的分子非线性光学活性，尤其是部分取代体系 $[\text{SiW}_9\text{Nb}_2\text{O}_{39}]^{10-}$  ( $\beta_0 = 2071.0 \text{ a.u.}$ )。

4. 采用含时密度泛函理论(TDDFT)方法计算三有机锡取代的  $\beta$ -Keggin 型多酸衍生物 $[\text{XW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{(11-n)-}$  ( $\text{X} = \text{P, Si, Ge, R} = \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{Si, R} = \text{PhNO}_2, \text{PhC}=\text{CPh}$ )的二阶极化率，分析其二阶非线性光学性质的起源。结果表明：此类有机-无机杂化体系具有显著的分子二阶非线性光学响应，特别是 $[\text{SiW}_9\text{O}_{37}(\text{SnPhC}\equiv\text{CPh})_3]^{7-}$ ，其静场二阶极化率计算值( $\beta_{\text{vec}}$ )为  $1569.66 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 。因此，所研究体系有望成为优异的二阶非线性光学材料。分析  $\beta_{\text{vec}}$  值的主要贡献发现，沿  $z$  轴方向从无机杂多阴离子到有机部分的电荷转移对体系 $[\text{XW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{(11-n)-}$ 的非线性光学性质起决定作用。同时， $\beta_{\text{vec}}$  计算值随着中心重杂原子的引入而增加， $\text{Ge} > \text{Si} > \text{P}$ 。此外，强吸电子基的引入及共轭长度的增加均有利于提高体系的二阶非线性光学响应。

5. 用 TDDFT 结合完全态求和(SOS)方法系统研究 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]^{n-}$  ( $n = 3-7$ )的可逆氧化还原性质与二阶非线性光学响应之间的关系。结果表明， $\text{PW}_{11}\text{ReN}$  五种氧化态的连续还原过程为： $\text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{VI}} \rightarrow \text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{V}} \rightarrow \text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{V}}1\text{e} \rightarrow \text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{V}}2\text{e}$ 。此外，我们还成功地拟合了它们的电化学行为。值得注意的是，通过可逆氧化还原反应能够调控所研究体系的二阶非线性光学行为。完全氧化能够方便地调低体系的二阶非线性光学响应。而通过向体系注入额外电子能够有效提高其二阶非线性光学响应，特别是第三还原态，其静场二阶极化率计算值( $\beta_{\text{vec}}$ )几乎是完全氧化态的 144 倍。分析对  $\beta_{\text{vec}}$  值有重要贡献的电荷跃迁特征表明，以金属为中心的氧化还原过程影响体系分子内的给受体特征。因此，这类具有灵活可逆氧化还原态的体系有望成为优异的可调控非线性光学材料。

**关键词：**多酸化合物；电子性质；稳定性；质子化作用；氧化还原性质；非线性光学性质；密度泛函理论

## Abstract

Polyoxometalates (POMs) are a rich and diverse family of metal-oxygen clusters made up of early transitional metals with unique photonic, electronic, and magnetic properties and chemical reactivity that has promised dramatic applications in quite diverse disciplines, including catalysis, medicine, and materials sciences. Following the development of the computer technology, quantum chemistry calculation as a theoretical study method has been introduced to the field of POMs. In early time, the *ab initio* Hartree-Fock (HF) approximation provided a reasonable starting point for understanding structures and electronic properties of POMs. However, it is necessary to analyze systematically molecular and electronic structures, redox, catalysis and optics of POMs, consequently these could direct synthesis and material preparation. In the last ten years, a few groups have been especially active and have made important progress in describing and rationalising the electronic and magnetic properties of POMs. But a combination of three factors—the large size of polyoxoanions, the presence of transition metal ions and the high negative charge—produce, in practice, important computational limitations. The *ab initio* and density-functional theory (DFT) modeling of polyoxoanions is still incipient.

In this thesis, quantum chemistry calculations have been carried out to investigate electronic properties, stability, protonation, redox, bond character, and the second-order nonlinear optical (NLO) properties of a series of Keggin-type POM derivatives. The present work has been focus on the following five aspects:

1. The electronic properties, redox properties, protonation, and stability of five  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  isomers have been investigated employing DFT method. The results reveal that the stability of  $[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  and  $[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  is weaker and the redox ability is higher among five isomers, while for  $[\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ,  $[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ , and  $[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  the stability is higher, but the redox ability is weaker. At the same time, Ti-substituted systems are preferentially reduced in the tungsten centers. An analysis of molecular electrostatic potential maps of  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  isomers suggests that the preferred protonation site corresponds to bridging oxygens (OTi<sub>2</sub> and OTiW) and terminal oxygens (OTi), especially bridging oxygens bonded to titaniums (OTi<sub>2</sub>) in  $[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  and  $[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  with C<sub>3</sub> symmetry. By means of total bonding energies of  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  isomers, the relative sequence of stability has then been shown to be  $[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-} > [\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ . In addition, the one-electron-reduced species of  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  are also discussed.

2. DFT calculations were carried out to characterize the optimal site of the protons and the precise protonation state in the POM anions  $[V_{13}O_{40}]^{15-}$  and  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ . Six kinds of possible protonated stable isomers with the whole Keggin anion units are discussed. The calculations reveal that the preferred protonation site corresponds to bridging oxygens that belong to the same trimetallic group (isomers B and C). Both isomers B and C are comparatively stable in the gas phase, but only isomer B could exist stably in aqueous solution because of being stabilized by the electrostatic interaction. The solvent effects and protonation are also discussed.

3. Systematic DFT calculations have been carried out on the lacunary  $\alpha$ -Keggin POM derivatives  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ ,  $[XW_9O_{34}]^{n-}$  ( $X = Al^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V, \text{ and } Sb^V$ ),  $[XW_9M_2O_{39}]^{n-}$ , and  $[XW_9M_3O_{40}]^{n-}$  ( $X = P^V \text{ and } Si^{IV}$ ,  $M = Mo^{VI}, V^V, Nb^V, \text{ and } Ta^V$ ) to investigate the geometric structure and element substitution effects on the molecular NLO response. Analysis of the computed static second-order polarizability ( $\beta_0$ ) predicts that the molecular NLO activity of lacunary Keggin POM derivatives can be modified by replacing the central heteroatom and the addenda metal atom. Substitution of the central Al atom or the addenda V atom causes significant enhancement in the molecular nonlinearity. Moreover, the  $\beta_0$  values are substantially dependent on the defect structures. This class of inorganic complexes possesses remarkably large molecular optical nonlinearity, especially for the partial substitution complex  $[SiW_9Nb_2O_{39}]^{10-}$ , which has a computed  $\beta_0$  value of 2071.0 a.u.

4. The dipole polarizabilities, second-order polarizabilities, and origin of second-order NLO properties of trisorganotin-substituted  $\beta$ -Keggin POM  $[XW_9O_{37}(SnR)_3]^{(11-n)-}$  ( $X = P, Si, Ge, R = Ph; X = Si, R = PhNO_2, PhC\equiv CPh$ ) have been investigated by using time-dependent density functional response theory. This class of organic-inorganic hybrid complexes possesses a remarkably large molecular second-order NLO response, especially for  $[SiW_9O_{37}(SnPhC\equiv CPh)_3]^{7-}$  with the static second-order polarizability ( $\beta_{vec}$ ) computed to be  $1569.66 \times 10^{-30}$  esu. Thus, these complexes have the possibility to be excellent second-order NLO materials. Analysis of the major contributions to the  $\beta_{vec}$  value suggests that the charge transfer from the heteropolyanion to the organic segment along the  $z$ -axis plays the key role in the NLO response of  $[XW_9O_{37}(SnR)_3]^{(11-n)-}$ . The computed  $\beta_{vec}$  values increase as a heavy central heteroatom changes in the order  $Ge > Si > P$ . Furthermore, nitro substitution on the aryl segment and the lengthening of organostannic  $\pi$ -conjugation are more important in enhancing the optical nonlinearity, especially for the latter factor.

5. In this work, the relationship between the reversible redox properties and the second-order NLO responses for  $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$  ( $n = 3-7$ ) has been systematically investigated by using TDDFT method combined with the sum-over-states (SOS) formalism. The results reveal that the successive reduction processes of five  $PW_{11}ReN$  redox states should be  $PW_{11}Re^{VII} \rightarrow PW_{11}Re^{VI} \rightarrow PW_{11}Re^V \rightarrow PW_{11}Re^V 1e \rightarrow PW_{11}Re^V 2e$ . Furthermore,

their electrochemical properties have been reproduced successfully. It is noteworthy that the second-order NLO behaviors can be switched by reversible redox for the present studied complexes. Full oxidation constitutes a convenient way to switch off the second-order polarizability. The incorporation of extra electrons causes significant enhancement in the second-order NLO activity, especially for the third reduced state, whose static second-order polarizability ( $\beta_{vec}$ ) is about 144 times larger than that of fully oxidized 1. The characteristic of the charge-transfer transition corresponded to the dominant contributions to the  $\beta_{vec}$  values indicates that metal-centered redox processes influence the intra-molecular donor or acceptor character. Therefore, this kind of complexes with the facile and reversible redox states could become excellent switchable NLO materials.

**Keywords:** Polyoxometalate; Electronic Property; Stability; Protonation; Redox; Nonlinear Optical Property; Density Functional Theory

## 独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。据我所知，除了特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：关威 日期：2008.6.6

## 学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解东北师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：东北师范大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北师范大学可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编本学位论文。同意将本学位论文收录到《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》（中国学术期刊（光盘版）电子杂志社）、《中国学位论文全文数据库》（中国科学技术信息研究所）等数据库中，并以电子出版物形式出版发行和提供信息服务。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：关威  
日 期：2008.6.6

指导教师签名：苏志臣  
日 期：2008.6.6

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：东北师范大学化学学院 电话：85099291

通讯地址：长春市人民大街5268号 邮编：130024

## 第一章 引言

多酸(Polyoxometalates, 简称为 POMs)是指一些前过渡元素(Mo, W, V, Nb, Ta 等),以  $MO_6$  为单元通过共角、共边氧联结缩聚成多金属氧化合物,即多酸化合物,更广义地称为金属-氧簇化合物(Metal-oxygen Clusters)<sup>[1,2]</sup>。多酸化学是关于同多酸和杂多酸的化学<sup>[3]</sup>,是无机化学中一个重要的研究领域。

1826 年, J. Berzerius 成功合成了第一个多酸化合物—12-钼磷酸铵 $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ <sup>[4]</sup>,但当时还无法测定其组成。1864 年, C. Marignac 合成了钨硅酸,并用化学分析方法对钨硅酸的组成进行了确定,真正开拓了多酸化学的新时代。1934 年, J. F. Keggin 通过 X-射线粉末衍射测定了  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$  的晶体结构,提出了著名的 Keggin 结构模型<sup>[5]</sup>。此后,不断有新的结构模型被科学家们发现。Keggin 结构以及 Dawson、Anderson、Waugh、Silverton 和 Lindqvist 结构一起被称为多酸化合物的六种基本结构(图 1-1)<sup>[2]</sup>。

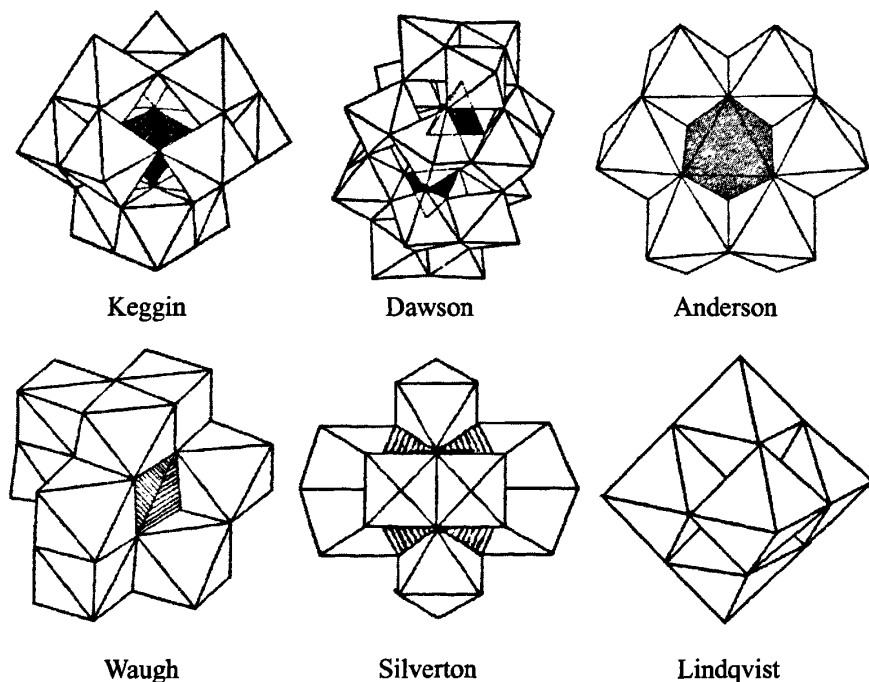


图 1-1 多酸化合物的六种基本结构多面体图

在多酸阴离子中,作为配位原子的元素主要是 Mo、W、V、Nb、Ta,而作为杂原子的元素目前已知有近 70 种,包括全部的第一系列过渡元素,几乎全部的第二、三系列过渡元素,再加上 B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、Se、Te、I 等元素,

而每种杂原子又往往可以以不同价态存在于多酸阴离子中，所以多酸种类繁多，数目巨大。

随着多酸化学研究的深入，其合成方法已由传统的水溶液合成方法、非水溶剂合成方法，扩展到了水热合成、室温固相合成和高温固相合成等方法。水热合成方法由于能够合成特种结构和凝聚态的新化合物，有利于生成低价、中间价态与特殊价态化合物，同时便于生长取向规则、晶形完美的晶体材料，且利于合成高纯度产物等特点，越来越得到研究者的重视。利用水热合成技术，使多酸化合物的结构大大突破了多酸经典结构范畴，大量结构新奇的多酸晶体得以合成。

## 一、多酸的实验研究现状和热点

目前，多酸合成化学主要呈现出以下几种发展趋势：(1)多酸修饰化；(2)多酸多维多孔化；(3)多酸高核化；(4)多酸仿生化；(5)新型无机模板；(6)多酸纳米材料；(7)多酸催化及药物研究。

### (一) 多酸的修饰化

多酸的修饰化学是近年来多酸化学研究的一个热点领域。以往的多酸化学研究多基于分立簇的研究，而多酸修饰化学的目的是将经典的多酸结构进行衍生化。在结构上，通过对多酸的修饰，可以丰富多酸的分立结构，并且通过修饰得到的多酸衍生物还可以成为潜在的次级建筑单元，用于构筑较高维的分子框架。在性质上通过对多酸的修饰，可以对其表面性质进行调节和改进，从而更有利于其在材料领域和药物化学领域中的应用。

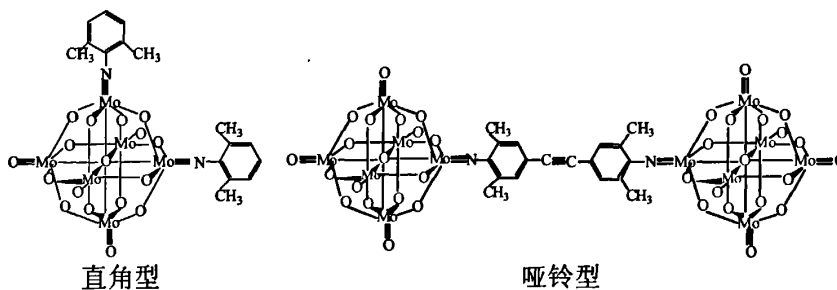


图 1-2 多酸亚氨基化衍生物

美国的彭中华教授和清华大学的魏永革课题组制备了一系列的亚氨基化的多酸化合物<sup>[6]</sup>。他们利用 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 多阴离子和多芳胺类有机化合物反应，合成出具有直角型和哑铃型的多酸亚氨基化衍生物，为进一步形成聚合物奠定了基础(图 1-2)。2002 年，德国 Kortz 小组将手性氨基酸衍生物修饰到多酸上<sup>[7]</sup>，利用手性  $\beta$ -氨基酸羧基基团的羧基化作用合成了一系列有机官能化的 Anderson 型杂多钼酸盐。王恩波教授以哌嗪为模板剂合成一个被高度还原的双帽结构的混价钼钒磷酸盐， $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]_4(\text{H}_3\text{O})[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{-Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[8]</sup>，并用水热方法合成了首例以二价过渡金属为帽的 Keggin 型多酸化合物 $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{PMo}^{\text{VI}}_9\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{O}_{40}\{\text{Ni}(\text{phen})\}_2]$ <sup>[2]</sup>。在该化合物中，Keggin 型多阴



离子 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_9\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{O}_{40}]^{6-}$ 的两端分别通过四个桥氧原子扣了两个二价的Ni帽。

## (二) 多酸的多维多孔化

多酸化学的一个重要的方向是多酸化合物的多维多孔化，这类化合物不仅具有新颖的结构特点，拓扑的美学特征，而且在气体存储、分子选择、离子交换和选择性传感材料中的应用十分广泛。此类化合物的合成不仅极大的丰富了多酸的结构化学，并且由于金属化合物等连接体的引入使得这类化合物比孤立的多酸化合物具有更优越的性质，从而具有更广阔的应用前景。

根据多酸建筑单元之间的连接方式的不同，可将已见报道的此类化合物分为四类：(1)以过渡金属化合物为桥的多维多孔结构；(2)以稀土化合物为桥的多维多孔结构；(3)通过共用端氧自聚形成的多维多孔结构；(4)以有机基团为桥的多维多孔结构。

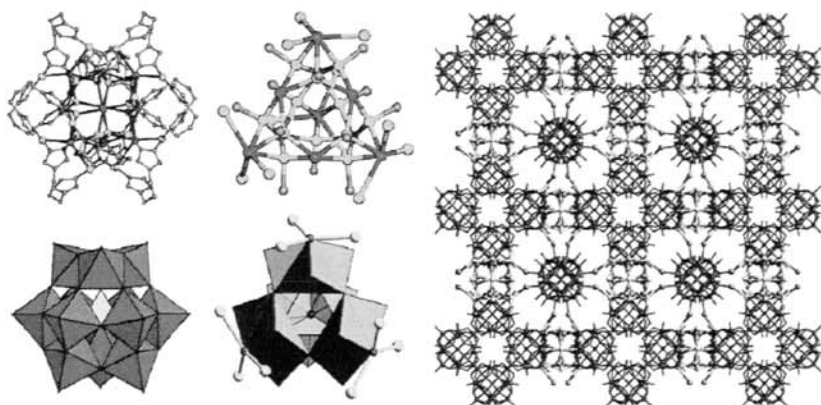


图 1-3 4,12-连接的多酸基高维网络

2002年，福建物构所的卢灿忠课题组，通过水热合成方法得到了一个新的Silverton型多酸 $[\text{GdMo}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$ ，九配位的Gd(III)位于簇的中心<sup>[9]</sup>。此外，通过同样方法合成了一个具有篮子形结构的三电子还原杂多蓝 $[\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}]^{11-}$ ，这个结构与Dawson结构相似，额外的磷酸根离子位于球壳的表面。2003年，美国Clearfield等报道了基于 $[\text{H}_4\text{V}_{14}\text{O}_{44}(\text{SiO})_8]^{12-}$ 簇的三维结构多酸化合物 $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{46}(\text{SiO})_8(\text{DAB})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。钒丁二胺配合物将 $[\text{H}_4\text{V}_{14}\text{O}_{44}(\text{SiO})_8]^{12-}$ 簇连接形成三维结构<sup>[10]</sup>。2006年，Mizuno课题组报道了一个能够独立吸附和选择疏水性及亲水性分子的离子晶体 $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot [\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 。大阳离子与多酸阴离子形成了层状结构， $\text{Cs}^+$ 离子位于相邻层中。直的疏水通道由层间的丙酸酯配体围绕，并且沿着[110]方向存在亲水通道。亲水孔道最窄和最宽的窗口为4.0 Å和5.2 Å<sup>[11]</sup>。东北师范大学刘术侠课题组合成了一个具有三维孔状的多酸化合物 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_2]_2[\text{V}^{\text{IV}}_7\text{V}^{\text{V}}_9\text{O}_{38}\text{Cl}] \cdot (4,4'\text{-bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，在该化合物中 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ 组成了一个三维框架，该框架含有两种通道。其中， $\{\text{V}^{\text{IV}}_7\text{V}^{\text{V}}_9\text{O}_{38}\text{Cl}\}$ 簇以共价键与该框架相连并占据较大的通道，而较小的孔道中则占据着水和4,4'-bpy分子<sup>[12]</sup>。2006年，东北师范大学王恩波、苏忠民及其合作者利用高核Cu-I簇和Keggin型多阴离子桥连构筑了一例具有(4,12)-连接的三维网络，在这个网络中，Keggin型多阴离子作为4连接节点，

$[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]$ 簇作为12连接节点，这是目前已有报道中由多酸化合物参与构筑的最高连接的网络(图1-3)<sup>[13]</sup>。

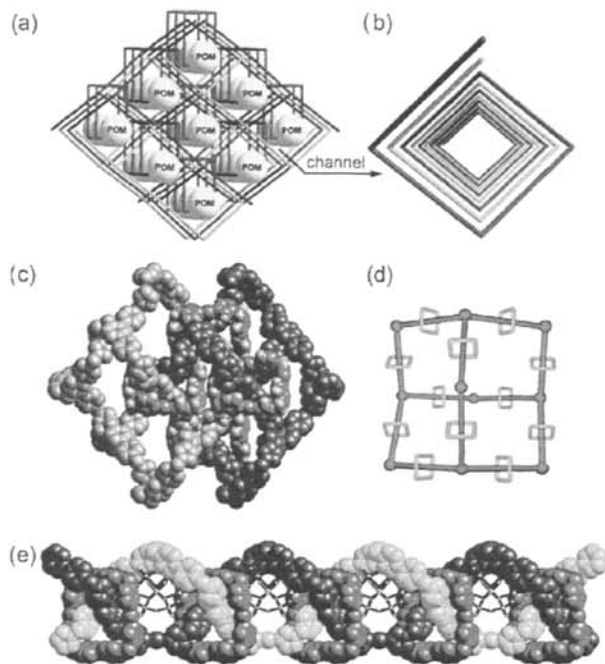


图 1-4 多酸基三维聚轮烷网络

多酸化合物在高维化的基础上，一些有趣的结构也被大量合成。第一个多酸的缠结结构是 2001 年由中山大学的童明良课题组合成的 $[\text{Zn}_2(\text{tp})(4,4'\text{-bpy})\text{V}_2\text{O}_6]$ <sup>[14]</sup>。该化合物通过多阴离子 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4+}$ 簇作为连接节点，通过对苯二甲酸和 4,4'-联吡啶配体在空间桥连形成一个分子双层结构，相邻的分子双层在空间通过平行连锁的形式排列，形成三维超分子多连锁网络。2006 年，台湾的廖儒修课题组报道了一例由 $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 和 Cd 盐作为基本建筑单元构筑的假聚轮烷网络 $\{\text{Cu}_3(4,4'\text{-bpy})_3(\text{H}_2\text{O})[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ，在这个化合物中，Cd 离子作为平面四连接节点，多阴离子 $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 簇和线型的类吡啶配体作为连接剂构筑了一个具有平面(4,4)的二维格子层，在层中含有比较大的四边形窗口，另外一个结晶学独立的 Cd 离子被线型的 bpy 配体桥联，DMF 分子作为终端配位剂形成一条结晶学独立的一维链状结构，有趣的是两个独立的组分在空间并不是孤立存在的，而是以多轮烷的方式在空间形成这种三维的超分子结构<sup>[15]</sup>。同年，东北师范大学彭军课题组报道了一例分子梯型化合物 $\{\text{Cu}_3(4,4'\text{-bpy})_3(\text{H}_2\text{O})[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的倾斜连锁网络。在这个化合物中，Cu 离子作为三连接节点，帽式 Keggin 型多阴离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ 和线性配体作为二连接的连接剂，在空间形成分子梯状结构，进而相邻的分子梯通过倾斜连锁的方式在空间形成三维超分子网络<sup>[16]</sup>。2007 年，东北师范大学许林课题组报道了一例由同多钒酸离子 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4+}$ 参与构筑的三维 8 连接自穿插网络，在该结构中每个 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4+}$ 多阴离子通过共用端氧桥连 4 个 Cu 离子，共同形成一个 8 连接节点，相邻的 8 连接节点通过配体连接形成三维 8 连接自穿插网络<sup>[17]</sup>。刘术侠课题组报

道了一例由二钛取代的 Keggin 型多阴离子构筑的二重互穿网络<sup>[18]</sup>。王恩波、苏忠民及其合作者在多酸的缠绕结构研究方面做了大量的工作。2007 年，王恩波、苏忠民及其合作者利用长柔性配体和铜离子反应合成了一例新颖的三维聚轮烷网络，在这个聚轮烷网络中含有一维的螺旋形隧道，经典的 Keggin 型多酸化合物被包裹在隧道中，这是一例罕见的可以包裹纳米尺寸多阴离子的聚轮烷网络(图 1-4)<sup>[19]</sup>。

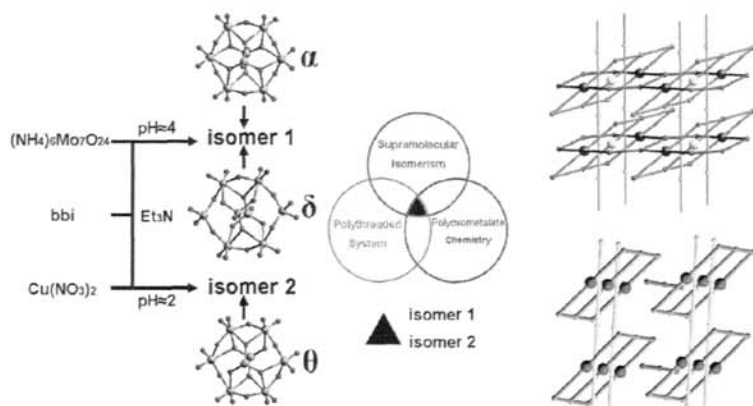


图1-5 多酸基超分子异构体合成示意图

同年，王恩波、苏忠民及其合作者利用不同的 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 异构体的诱导构筑了两个多酸基超分子异构体，首次将超分子异构现象、多酸化学和缠结网络三种方式结合起来，设计并合成多功能化学材料(图 1-5)<sup>[20]</sup>。

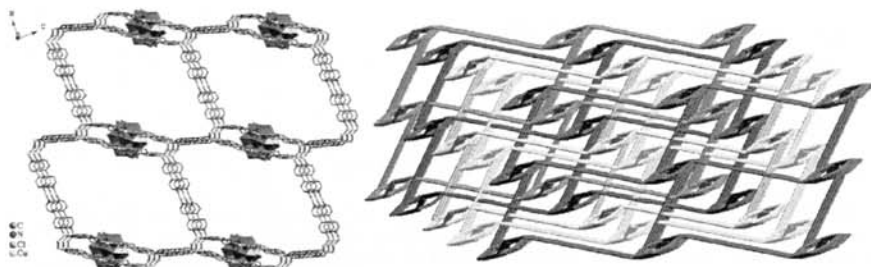


图 1-6 多酸基五重互穿网络

2007 年，该课题组利用 Keggin 型多阴离子为基本建筑单元利用 Cu 和 4,4'-联吡啶作为桥连构筑了一例具有五重互穿的多酸网络 $[(\text{bpy})_7\text{Cu}_7\text{Cl}_2(\text{PW}^{\text{VI}}_{10}\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_{40})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[21]</sup>。在这个化合物中 Cu 离子作为三连接节点，具有 Keggin 型多阴离子和 4,4'-联吡啶作为线性配体在空间形成三维网络，在单一网络中含有非常大的孔洞，尺寸为  $21.875 \times 33.180 \times 13.239 \text{ \AA}^3$ (图 1-6)。

### (三) 多酸的高核化

多酸高核化合物体积庞大、聚合度高、具有混合价态，同时具有令人瞩目的拓扑结

构和纳米级尺寸，因此合成具有高核结构的多酸化合物已成为众多学者孜孜以求的目标。

### 1. 高核钼酸盐簇

近年来，许多化学家将低聚的 $\{Mo_xO_y\}$ 片段通过各种方法连接起来，构筑新型的高核钼酸盐簇或具有“纳米尺寸”的超大钼酸盐簇。 $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$ 是最先被报道的高核钼簇。其结构是由两个 $Mo_{18}$ 亚单元以中心对称排布方式构成。每个 $Mo_{18}$ 亚单元可认为是由共边、共角相连的 $MoO_6$ 八面体围绕着一个 $Mo_7O_{24}$ 单元构成。在高核钼酸盐簇的研究中，德国的 Müller 小组的工作最具有代表性。该课题组相继报道了“篮子”形的 $Mo_{116}^{[22]}$ 、“车轮”形的 $Mo_{154}^{[23]}$ 和扣帽环状的 $Mo_{248}^{[24]}$ 等一系列的高核钼簇。该课题组报道的 $[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ 簇是至今为止最大的钼簇<sup>[25]</sup>，其直径大约为 6 nm，与血红蛋白的尺寸相近。其结构是由 64 个 $\{Mo1\}$ ，32 个 $\{Mo2\}$ ，40 个 $\{Mo(Mo5)\}$ 型单元通过对称分裂方式相连接而形成的(图 1-7)。

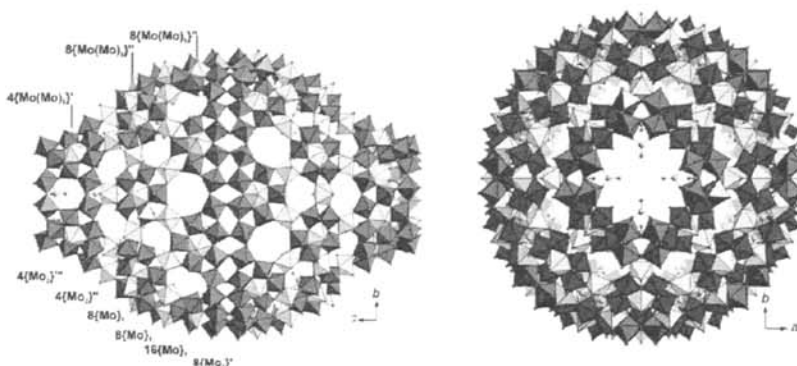


图 1-7  $\{Mo_{368}\}$  簇，左边的是侧视图，右边的是上视图

### 2. 高核钨酸盐簇

与高核钼簇不同，高核钨簇多是由 Keggin 或 Dawson 结构部分降解后的片段，通过自聚或其它简单金属离子、非金属离子或低聚钨氧簇连接而形成。Preyssler 阴离子 $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ 和 $[P_8W_{48}O_{184}]^{12-}$ 簇是由 Keggin 结构部分降解后的片段自聚形成高核钨簇的代表。它们都是由 Keggin 结构失去两个共角的三金属簇后形成的 $PW_6$ 片段自聚形成的，分别具有饼型和环型结构。

过渡金属和镧系离子由于它们具有多配位几何构型以及很好的亲氧性，而被广泛用于连接 Keggin 或 Dawson 结构部分降解后的片段来形成高核簇。2003 年，报道的多阴离子 $[(SiW_9O_{34})(SiW_9O_{33}(OH))(Cu(OH))_6Cu]_2^{22-}$ <sup>[26]</sup>就是由 $Cu^{2+}$ 连接 $SiW_9$ 单元形成的。而多阴离子 $[K\{Eu(H_2O)_2(\alpha-AsW_9O_{33})\}_6]^{35-}$ <sup>[27]</sup>则是由 $Eu^{3+}$ 连接 $AsW_9$ 形成的风车型簇。目前含钨原子数最高的高核钨簇 $[Ln_{16}As_{12}W_{148}O_{324}(H_2O)_{36}]^{76-}$  ( $W_{148}$ )<sup>[28]</sup>也是由镧系离子连接钨氧簇组成的(图 1-8)。另外，Kortz 课题组利用有机锡连接 $XW_9$  ( $X = P, As$ )得到了新颖的球形簇 $\{[Sn(CH_3)_2(H_2O)]_{24}\{Sn(CH_3)_2\}_{12}(A-XW_9O_{34})_{12}\}^{36-}$ <sup>[29]</sup>。

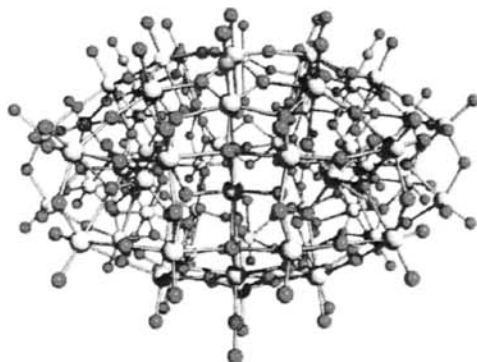


图 1-8  $[\text{Ln}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{324}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{7-}$  球棍结构

此外，杨国昱课题组还利用缺位钨酸盐与过渡金属簇在水热条件合成了一系列含有过渡金属簇的多核钨酸盐簇<sup>[30]</sup>。王恩波、苏忠民及其合作者利用常规合成的方法，通过改变反应条件，控制缺位多酸片段，进而合成新型的多核钨酸盐簇，为这一领域的发展做了大量的工作<sup>[31]</sup>。

### 3. 高核钒氧簇

对于高核钒氧簇来说，其重要的特征是存在多种类型的 $(\text{MO}_x)$ 多面体建筑单元，例如 $(\text{VO}_4)$ 、 $(\text{VO}_5)$ 和 $(\text{VO}_6)$ 等，利于在自组装过程中形成笼型的结构。此外，无机酸根离子，有机小分子以及较小的金属氧簇片段也极易成为构筑高核钒氧簇时的模板，在形成笼型“主体”单元时自身做为“客体”被封入笼内，并影响笼型的拓扑学几何构型。迄今为止，含钒原子数目最高的钒氧簇是 $\{[(\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_4)\text{O}_4]\text{V}^{\text{IV}}_{12}\text{V}^{\text{V}}_{18}\text{O}_{74}\}^{10-}$ <sup>[32]</sup>，其中 $[(\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_4)\text{O}_4]$ 单元被封裹在笼型钒氧簇 $(\text{V}_{30}\text{O}_{74})$ 内部。

2005年，福建物构所洪茂椿课题组采用一种新颖的合成路线，在有机溶液中合成出具有混价的钒酸盐 $(\text{Et}_4\text{N})_5(\text{V}_{14}\text{O}_{36}\text{Cl})$ ，这个新颖的多钒酸盐具有花篮型结构，同时还可以在室温条件下发蓝光，基于这个混价钒酸盐和它的蓝光发射性质，作者推测该化合物具有光氧化活性和催化活性(图 1-9)<sup>[33]</sup>。

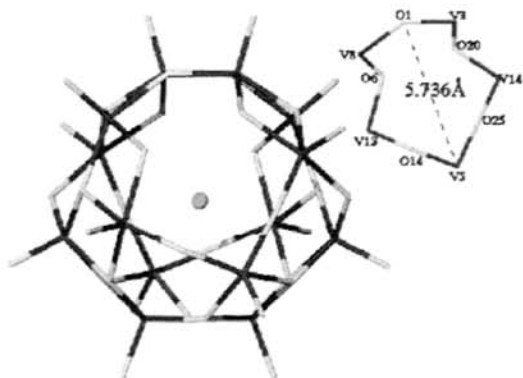


图 1-9  $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{5-}$  结构

#### 4. 其它高核金属氧簇

多酸的高核化引起了广大多酸工作者的关注,除了上述三种高核金属氧簇以外,还有其它一些有代表性的高核多酸被合成及报道。

2007年,福建物构所的杨国显课题组利用溶剂热条件合成了一例由有机胺导向的InGe簇,  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{dien})$ , 该化合物是一例开放式的具有一维12圆环的InGe簇。在该结构中, Ge-O簇形成一个二维具有(6,3)网络的层状结构,并通过共边相连的In-O八面体桥连形成三维微孔化合物<sup>[34]</sup>。河南大学生景杨课题组利用经典的同多铌酸盐( $\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ )<sup>7-</sup>作为反应前驱体在溶液中自组装合成了一系列高核的同多铌酸盐。结构分析表明,这些高核铌酸盐是由基本建筑单元( $\text{Nb}_7\text{O}_{22}$ )<sup>9-</sup>通过Cu离子桥连构筑形成的(图1-10)<sup>[35]</sup>。

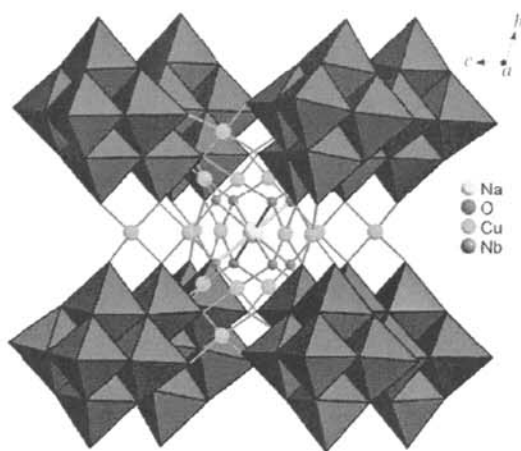


图1-10  $[\text{H}_{23}\text{NaO}_8\text{Cu}_{24}(\text{Nb}_7\text{O}_{22})_8]^{16-}$  结构

#### (四) 多酸的仿生化

多酸的仿生化研究主要集中在两大方面,一方面是采用多种方法合成由无机元素组成的DNA螺旋结构化合物,从而证明在地球的创生期DNA结构是最稳定的结构,为生命起源无机说奠定基础。另一方面基于“铜蓝”出发采用各种建筑块合成具有纳米尺寸的轮型化合物,通过对“铜蓝”溶液的组分及结构研究打开一扇由无机化学通往生命科学的桥梁。

手性在生命科学、材料科学、药物化学、不对称催化等领域都具有重要意义,手性多酸化合物的合成引起了科研工作者的广泛关注。王恩波、苏忠民及其合作者采用三种合成策略构筑手性多酸化合物:(1)利用手性配合物片段桥连多阴离子构筑手性多酸网络;(2)利用手性多阴离子为基本建筑单元构筑手性多酸网络;(3)利用非手性自发拆分的方式构筑手性多酸网络。

2006年,王恩波、苏忠民及其合作者利用 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 作为建筑块,通过端氧与铜-脯氨酸的一维配位聚合物链连接构筑了两个三维开放式手性化合物,  $\text{KH}_2[(\text{D}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4-(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  D-1和  $\text{KH}_2[(\text{L}-\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  L-1。在这

两个化合物的框架中，通道的尺寸接近 $10.6 \times 7.2 \text{ \AA}$ 。这是首例以多酸作为构筑单元获得的手性孔道(图1-11)<sup>[36]</sup>。2007年，该课题组利用手性多酸阴离子 $[\text{MnMo}_9]$ 作为基本建筑单元构筑了一例手性的三维无机网络(图1-12)。在该网络中，相邻的多酸阴离子通过过渡金属桥连，在空间形成三维pcu网络，两个同样的网络在空间形成二重互穿网络<sup>[37]</sup>。

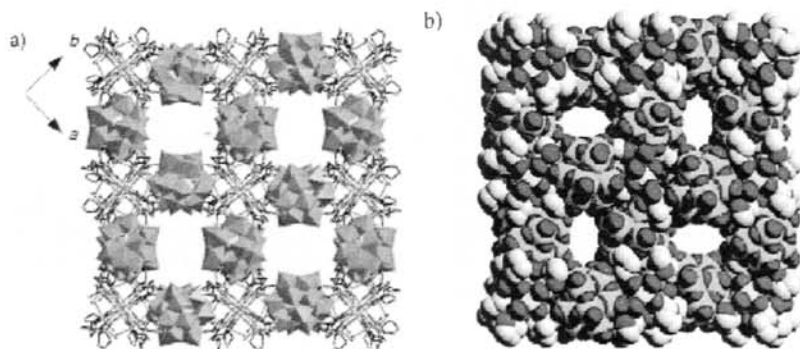


图1-11 手性三维多酸基开放式网络

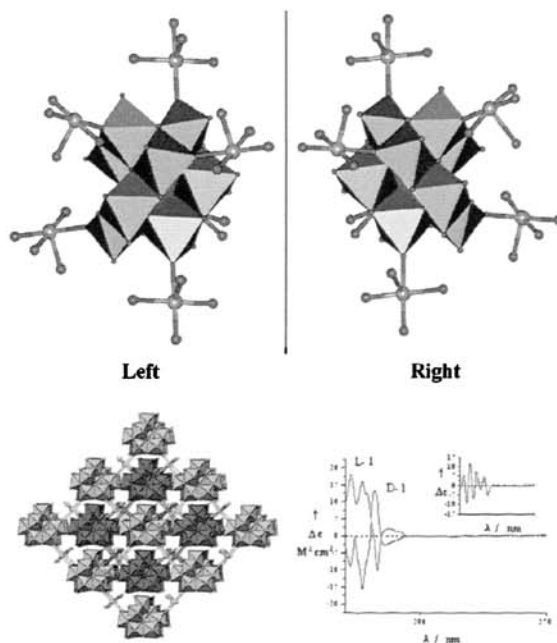
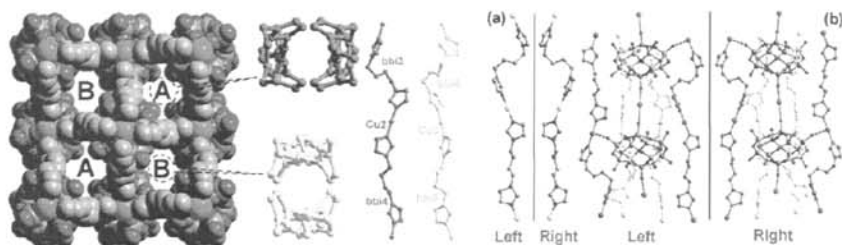


图 1-12 基于手性多酸构筑的三维无机网络

利用非手性配体与多酸化合物构筑三维手性网络是一项具有挑战性的课题。苏忠民、王恩波及其合作者利用非手性配体 1,4-di(1H-imidazol-1-yl)butane、钒氧簇 $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ 和混价 Cu 离子构筑了多酸基手性的三维网络结构(图 1-13)。该化合物代表了第一例由非手性配体出发，在没有任何手性源的情况下，自发拆分构筑手性多酸的化合物，同时也是一个罕见的双螺旋链穿过扭曲的 $\alpha$ -Po的聚线穿网络<sup>[38]</sup>。


 图 1-13 非手性配体、钒氧簇 $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ 与混价 Cu 离子构筑的三维手性网络

### (五) 新型无机模板

在超分子组装体的构筑过程中，阴离子被广泛用作客体单元并在组装中起到了模板剂和结构指导剂的作用。多酸阴离子，同简单的阴离子相比，显示出更大的尺寸、更丰富的拓扑学模型和更高的电荷数，如果将其作为客体单元引入到超分子主体中，就有可能得到具有更大的孔穴、孔道或者空腔的超分子主体。

多酸阴离子具有结构稳定、电荷高、适于调变等特点，因此适合于将其作为无机模板，在其表面沉积一些小分子，来合成一些超分子化合物。

美国的 Keller 课题组分别报道了两种新型的主客体化合物， $[Cu_3(4,4'-bpy)_5(MeCN)_2] \cdot PW_{12}O_{40} \cdot 2C_6H_5CN$ <sup>[39]</sup> 和  $[Cu_6(4,7-phen)_8(MeCN)_4]_2 PM_{12}O_{40} (M = Mo \text{ 或 } W)$ <sup>[40]</sup>，首次将 Keggin 型杂多阴离子作为模板引入到三维大孔的 Cu-4,4'-bpy 的配位聚合物中。2004 年，Katsuki Konish 课题组报道了两个多孔的有机-无机杂化化合物  $[1-Na]_3[PW_{12}O_{40}]$  和  $[2-Na]_3[PW_{12}O_{40}]$ <sup>[41]</sup>，它由 Keggin 型多酸( $Na_3PW_{12}O_{40}$ )和 [4]杯芳烃衍生物(1,2)- $Na^+$ 配合物之间的主客体相互作用组建而成。2006 年，大连理工大学段春迎课题组报道了一个以 Keggin 型多阴离子  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  为模板构造的三维金属-有机多孔骨架， $[Co_4(dpdo)_{12}][H-(H_2O)_{27}(CH_3CN)_{12}][PW_{12}O_{40}]_3$ <sup>[42]</sup>。该化合物中，方形孔道中占据着质子化的水簇  $H^+(H_2O)_{27}$ 。2006 年，厦门大学龙腊生课题组报道了一系列基于多酸敞开的金属-有机骨架<sup>[43]</sup>。该系列化合物中，多酸阴离子与二维金属-有机网络组装进而形成多酸基础上的三维配合物。晶体结构分析表明二维网络中空隙的尺寸与多酸的尺寸之间的关系是成功合成该类化合物的关键。

王恩波、苏忠民及其合作者报道了一系列由多酸和冠醚建筑块组建而成的新型主客体化合物  $[(DB18C6)Na(H_2O)_{1.5}]_2 Mo_6O_{19} \cdot CH_3CN$  (1)，和  $\{[Na(DB18C6)(H_2O)_2]_3(H_2O)_2\} \cdot XMo_{12}O_{40} \cdot 6DMF \cdot CH_3CN$  (X = P, 2, 和 As, 3; DB18C6 = dibenzo-18-crown-6; DMF = *N,N*-dimethylformamide) (图 1-14)<sup>[44]</sup>。化合物 1 是一个具有一维沙漏型通道的三维网络，由  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  多阴离子和冠醚分子之间广泛的弱作用组建而成，通道尺寸为  $7.77 \times 0.97 \text{ \AA}^2$ 。在化合物 2 和 3 中， $\{[Na(DB18C6)(H_2O)_2]_3(H_2O)_2\}^{3+}$  阳离子堆积形成有趣的二维“蜂窝型”主体结构， $[XMo_{12}O_{40}]^{3-}$  多阴离子作为客体位于其中。2007 年，该课题组报道了一个新颖的以双 Keggin 型多阴离子为模板的钼氧化物有机-无机开放骨架  $\{[Mn(bpy)(py)(H_2O)_2]\} \cdot [Mo_{12}O_{34}(bpy)_{12}][PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 2H_2O$  (bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine) (图 1-15)<sup>[45]</sup>。该化合物中，金属-配合物片段首先通过氢键作用形成二维网状结构，该超分子网络具有很



大的孔（尺寸约 $28.3 \times 11.7 \text{ \AA}$ ）。有趣的是，该孔道中填充着两个肩并肩排列的Keggin结构多阴离子。相邻的二维层彼此平行并堆积为三维超分子网络。但是相邻的二维层并没有完全重叠，而是互相交错，因而形成的三维超分子网络中通道的尺寸变为 $14.1 \times 11.7 \text{ \AA}^2$ 。在通道中， $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 作为模板以ABAB方式沿着c-轴堆积。这是首例以双Keggin型多阴离子为模板的有机-无机杂化开放骨架。

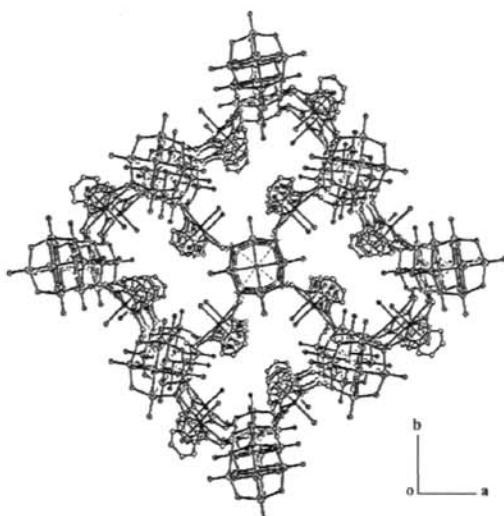


图 1-14 冠醚分子为模板的多酸网络

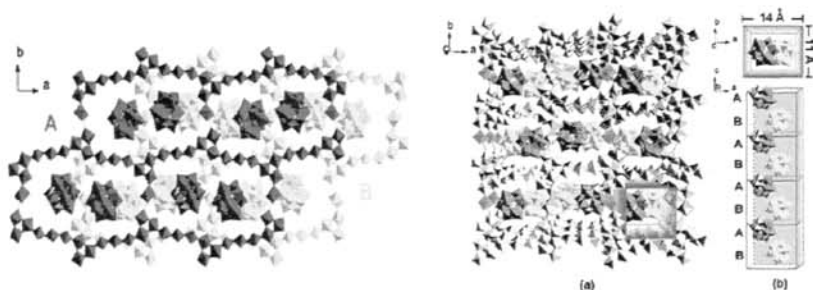


图 1-15 Keggin 多阴离子作为模板的类分子筛网络

### (六) 多酸纳米材料的研究

多酸化合物最近在纳米科学领域也吸引了广泛的注意力。从所利用的思路来说，主要有两种，一是结合经典的纳米合成方法，将多酸作为功能单元构筑到纳米结构中，主要方法包括经典的层-层自组装法、室温固相反应法、微乳液法，以及最近发展起来的表面活性剂包埋多酸复合物自组装法和基于吸附剂包裹等的方法。二是利用多酸的光学、酸性、氧化还原和配位化学等方面的优异性质，将其引入到各种反应体系中辅助合成其他纳米材料。

通过采用表面活性剂体系修饰多酸化合物晶面，影响纳米晶优势生长，王恩波课题组成功地利用表面活性剂的自组装行为完成了 Keggin、Dawson 等多种构型杂多酸盐纳米粒子的制备与形状控制，并进一步进行不同维度不同聚集形状的组装以及在高压下的

静电纺丝。以表面活性剂体系为主线，考察其影响多酸纳米粒子制备的主要因素，寻找最佳途径。大量细致的实验优化了表面活性剂/水体系自发形成的自组装体，以此为软模板对多酸纳米粒子的维度，形状与尺寸进行控制。聚乙二醇在水中可形成链状结构。这样，在聚乙二醇-水这个液相体系中，这种链状结构会把反应空间分割开，形成若干线形反应场。当水量逐渐加大时反应场变得宽阔，就可以根据水量的变化来控制线形反应场的宽阔程度。当化学反应在线形反应场中发生时，产物的形貌受到聚乙二醇分子组装体的严格限制，将沿着线形反应场的开口方向生长。而纳米晶的直径由于受到线形反应场的限制将会停止生长。所以水量可以控制纳米棒的直径。改变聚乙二醇的种类，既采用不同聚合度的聚乙二醇可实现对纳米棒长短的控制。图 1-16 给出了不同水量下，由聚乙二醇-400 和聚乙二醇-600 分别与水构成的液相体系得到的多酸盐纳米棒的透射电镜照片<sup>[46]</sup>。

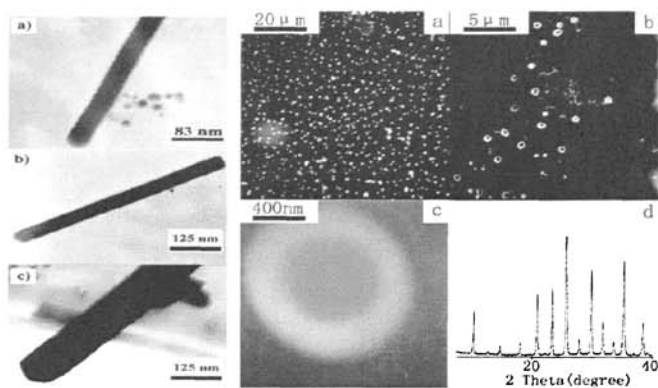


图 1-16 多酸盐纳米棒的透射电镜照片及多酸盐纳米棒的电镜照片

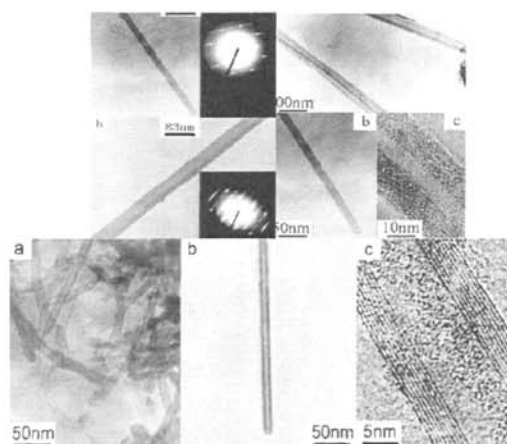


图 1-17 多酸辅助合成的碳纳米管

考虑到多酸是一类金属-氧簇，多酸化合物具有优秀的光、电、磁、催化及抗病毒的生物活性。很多工作表明多酸有超常的催化活性。结合多酸优秀的催化性质，以及独特的得失电子行为(即可以同时获得或给出多个电子，而结构保持不变)，王恩波、苏忠

民及其合作者尝试着把杂多酸引入水辅助的纳米材料合成体系。成功地制备出碳纳米管、纳米带、纳米粒子等多种碳的纳米实体。选择不同种类的多酸，并将其在水热的条件下吸附在活性炭的表面，完成 C-H-O 体系中碳纳米结构的可控合成。图 1-17 是已得到的典型的碳纳米结构<sup>[47]</sup>。

吉林大学吴立新课题组利用两性表面活性剂分子和多酸作用构筑的多酸基超分子复合物体系为多酸在材料科学和超分子化学领域的发展提供了一个新的方向。2005 年，该课题组利用两性分子 DODA 和  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  作用制备出具有多酸基的囊泡结构和固体表面的蜂窝型排列<sup>[48]</sup>。2007 年，他们又利用 DODA 和  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  作用，构筑了多酸基类洋葱结构的杂化材料<sup>[49]</sup>。

### (七) 多酸的催化及医药研究

多酸化合物具有优秀的催化活性，在酸催化和氧化催化工业上已经得到了广泛的应用。1972 年，日本率先以 12-钨硅酸为催化剂进行丙烯水合工业化并获成功，至今已有 8 个万吨级的工业化生产采用多酸化合物作为催化剂。我国从 20 世纪 80 年代初开始，多酸催化的基础和应用研究活跃起来，对酯化、烷基化、酯交换及烯烃环氧化等类型的催化反应进行了深入研究。近年来，多酸化学家们仍致力于多酸催化性质的研究，例如日本的 Mizuno 课题组，大连物理化学研究所的李灿课题组和北京理工大学的胡长文课题组等<sup>[50-56]</sup>。

多酸在药物化学方面显示出诱人的前景，对多酸的抗艾滋病、抗肿瘤药物的药理和毒理研究，抗艾滋病、抗肿瘤活性和作用机理研究，以及多酸纳米药物对抗肿瘤活性的影响已成为该领域的热点方向。人们很早就知道多酸化合物能使生物碱沉淀，使蛋白质凝聚。1971 年，法国科学家最先报道了多酸阴离子  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  的抗病毒活性，1985 年，法国学者发现了多酸化合物  $[\text{NH}_4]_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$  具有抑制艾滋病病毒逆转录酶的作用，但用于临床没有成功。此后，日本、美国、英国、中国、澳大利亚等先后开展了大量的研究工作。王恩波、苏忠民及其合作者历经 10 年艰难地探索，在低毒性、高效抗艾滋病多酸药物方面已经取得重大突破。研制的杂多蓝多酸化合物具有确定的组成和结构，同时具有活性高(恒河猴体内抗艾滋病病毒活性高达 97%)、毒性低、价格低廉等特点，极具开发价值和应用前景。在抗肿瘤取代型多酸药物方面也已取得重要进展，已申报专利。该研究先后曾被列入了国家 863 高技术项目、国家 1035 工程新药项目，同时也曾是教育部重大项目和国家自然科学基金生命科学部重点项目。

## 二、多酸的理论研究

多样性的结构以及作为材料应用的多功能性，使得对多酸化合物性质的深入研究成为人们十分感兴趣的课题。这类研究在积累了大量实验知识的同时，还需要系统分析多酸化合物的电子性质，人们开始借助于量子化学手段来探讨其构效与性质之间的关系，实现对多酸结构-性质之间深入研究。随着计算科学的迅速发展，在早期的半经验方法初步探讨的基础上，人们目前尝试使用以 *ab initio* 和 DFT 等方法讨论多酸化合物的几何、电子结构、稳定性、磁性、氧化还原性质、催化活性和反应机理等性质。实践表明量子

化学计算的引入较好的解释了实验事实,使人们从实验数据和经验规律转向从微观水平来描述化合物的结构、性质及其相关性,这对于指导有效合成及材料制备具有十分必要的意义,同时又为多酸化合物的应用提供了广阔的思路。

### (一) 多酸化合物的质子化作用

多酸是一种很强的布朗斯特(J. N. Brønsted)酸。其质子化位置的确定对于理解多酸的催化活性、酸性、氧化还原以及其它性质等都是至关重要的一步。实验上,一般采用价态加和计算以及  $^{17}\text{O}$  NMR 数据两种方法推断出质子的所在位置,但是,现有的物理化学测试手段还不能确定质子的取向,即精确的质子态。量子化学计算方法(如 Hartree-Fock 和 DFT)的引入使这一难题得以解决。1992年, Bénéard 研究组采用 *ab initio* 方法从静电势 (Electrostatic Potential) 角度研究了  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  离子表面六种氧原子的相对碱性,从而解释实验上对于该体系质子化位置的测定<sup>[57]</sup>。在随后的研究中, Poble 研究组采用 *ab initio* 和 DFT 方法结合分子静电势图的定性分析与质子态的定量计算研究了一系列多酸化合物的质子位置,如 Linqvist 型  $[\text{HM}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  和  $\text{V}$ )、Keggin 型  $[\text{HPTi}(\text{O}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^4$  以及 Wells-Dawson 型  $[\text{HSiW}_9\text{M}_3\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$ , 和  $\text{Nb}$ )<sup>[58]</sup>。

### (二) 多酸化合物的稳定性

多酸的稳定性有很多种,如热稳定性、水解稳定性、结构稳定性等,它们的改变依赖于多酸的种类。Poble 课题组把插合物的模型  $([\text{XO}_4]^n @ \text{M}_{12}\text{O}_{36})$  应用到 Keggin 结构中研究片段之间的相互作用,以此来阐明何种原因导致异构体的结构稳定性发生变化<sup>[59]</sup>。山西师范大学张富强和武海顺等人也用 DFT 方法计算了  $\alpha/\beta$ - $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $\text{X} = \text{Cr}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}$  和  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) 电子结构和相对稳定性<sup>[60]</sup>。Bridgeman 用 DFT 方法研究了一系列同多与杂多酸阴离子的结构稳定性以及化学键性质<sup>[61]</sup>。此外,苏忠民课题组首次成功解释实验上 2,6-二甲基苯胺双取代六钼酸盐易形成直角型而非直线型结构的原因,分析得出多酸阴离子与有机胺基团形成的  $\text{Mo}=\text{N}$  三重强键由  $\text{R} \rightarrow \text{Mo}$  的  $\sigma$  键和  $\text{Mo} \rightarrow \text{R}$  反馈  $\pi$  键组成(图 1-18)<sup>[62]</sup>。



图1-18  $\text{R} \rightarrow \text{Mo}$  的  $\sigma$  键和  $\text{Mo} \rightarrow \text{R}$  反馈  $\pi$  键

### (三) 多酸化合物的催化机理

量子化学方法在催化研究领域发挥着越来越重要的作用:催化反应机理,都是原子、分子水平的电子效应;现代的催化研究手段涉及的波谱、能谱和光谱学都同量子力学紧密相联;准确的催化剂分子设计是离不开量子化学计算的。

多酸在酸碱性、氧化还原性、对阳离子的作用等方面的基本特征,决定了多酸是酸、碱催化和氧化催化,以及均相与多相催化相结合的颇具特色的催化体系。Neumann 课题组采用 DFT 方法以  $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$  取代的 Keggin 和 Dawson 型多酸阴离子为例探讨了混合配位杂多阴离子的  $\text{C}-\text{H}$  羟基化和  $\text{C}=\text{C}$  环氧化催化作用机理(图 1-19)<sup>[63]</sup>。结果表明,从

Keggin 型  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  衍生而来的高价态铁氧 POM- $FeO^4$  体系是一种十分有效的催化剂，比细胞色素 P450 的化合物 I 种类的催化活性还要强。Davis 及其合作者对烯烃在磷钨杂多酸表面的吸附机理及 Keggin 型结构的热力学和动力学分解进行了理论研究<sup>[64]</sup>。此外，Hill 和 Musaev 课题组用 DFT 方法研究了中心杂原子对  $\gamma$ -Keggin 型多酸离子结构和反应活性的作用，以及缺位多酸阴离子  $[\gamma-(SiO_4)W_{10}O_{32}H_4]^{4-}$  烯烃环氧化催化机理，其并且首次报道了“过氧羟基”机理<sup>[65]</sup>。

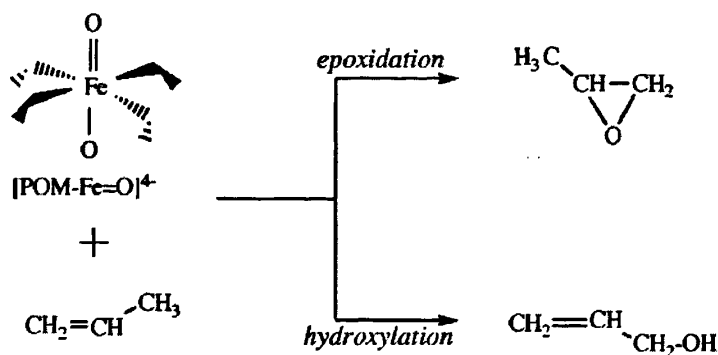


图 1-19 POM- $Fe=O^4$  催化丙烯环氧化和羟基化过程

#### (四) 多酸化合物的氧化还原性质

多酸化合物的重要应用主要依赖其氧化还原性质，离子电荷和导电性。而这些性质主要与多酸化合物接受电子而不发生明显的结构变化这一特殊能力有关。Poblet 课题组研究了  $\alpha$ -Keggin 离子  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $M = W, Mo$ ;  $X = Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}$ ),  $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$  ( $M = Mo$  和  $W$ ) 和  $[SiW_9M_3O_{40}]^{n-}$  ( $M = Mo, V$  和  $Nb$ ), 以及 Wells-Dawson 离子  $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$  ( $M = W$  和  $Mo$ ) 和  $[P_2M_{15}M'_3O_{62}]^{m-}$  ( $M = W$  和  $Mo, M' = W, Mo$  和  $V$ ) 的电子性质、氧化还原性质和外部氧原子的碱性<sup>[58c,66]</sup>。接下来，该课题组又采用 DFT 方法研究了 Lindqvist, Keggin, Dawson 和 Preyssler 型多酸阴离子的电子结构，尤其是 LUMO 轨道以及还原能量，试图寻找电荷相关的参数和笼状结构多酸阴离子还原势之间的关系<sup>[67]</sup>。近期，他们用量子化学方法研究了夹心型  $[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{6-}$  的电子及电化学性质，揭示了第一还原发生在与水配位的外部 Fe 原子中心，同时指出体系的还原电势与质子化过程密切相关<sup>[68]</sup>。Borshch 课题组以亚硝酰基十钼酸衍生物  $[Mo_{10}O_{25}(OMe)_6(NO)]^{2-}$  和  $\gamma$ -Keggin 型硅钨酸盐为例，应用 DFT 方法研究了杂多蓝电子的离域性<sup>[69]</sup>。苏忠民课题组从理论上分析取代型多酸  $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$  和  $[PW_{11}O_{39}(OsN)]^{2-}$  的结构特征，揭示电子还原对稳定性的影响，探索氧化还原规律，进而为探索反应机理做理论准备<sup>[70]</sup>。研究表明：ReN 和 OsN 基团的引入有效的改善了体系的电子性质，两类体系的 LUMO 分别主要分布在金属 Re 和 Os 的 d 轨道上。与  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  离子相比，ReN 和 OsN 基团的引入降低了体系的 LUMO 能量，从而增强体系的氧化还原能力。在  $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{3-}$  的单电子及双电子还原反应过程中，Re 原子为得电子还原中心。

## (五) 多酸化合物的磁学性质

多酸的磁学性质在实验领域不断取得进展的同时,理论研究也逐渐开展起来。Poblet 及其合作者采用 DFT 方法研究了双帽高还原态 Keggin 型多阴离子  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$  的磁学性质。该体系基态为三重态,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$  为顺磁性阴离子<sup>[71]</sup>。Bagno 课题组采用 DFT 方法研究了单核钨络合物和 Keggin 型钨酸盐中  $^{183}\text{W}$  的屏蔽性质,同时也研究了分子几何对核屏蔽数值的影响<sup>[72]</sup>。Borshch 及其合作者研究了  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{25}(\text{OMe})_6(\text{NO})]^{-}$  异构体的电荷分布和自旋态。最低能量对称性破损态表明单重态具有反铁磁本质。在外部微扰条件下通过调整还原态多酸阴离子的磁相互作用,为分子磁性材料的设计提供了可能性<sup>[69a]</sup>。该课题组采用 DFT 方法研究了  $\gamma$ -钨硅酸盐中的两个铁中心的反铁磁性作用以及多酸骨架对双铁核间的交换耦合的影响<sup>[73]</sup>。Suaud 课题组采用从头算结合模型哈密顿方法研究了还原态多酸阴离子的磁性行为,计算了混合价态 Keggin 型阴离子  $\alpha$ - $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  中最临近的钨原子间的有效电子转移积分和库仑排斥力,进而研究以上两个参数对双电子还原 Keggin 阴离子的磁性的影响<sup>[74]</sup>。Musacv 及其合作者在 DFT 水平上研究了过渡金属二取代  $\gamma$ -Keggin 型多钨酸盐和多钨酸盐  $[(\text{X}^{n+}\text{O}_4)\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{M}_{\text{FW}})_{10}\text{-O}_{32}]^{(8-n)-}$  的化学成分对该类多阴离子的几何结构、电子构型和磁性性质的影响<sup>[75]</sup>。Thouvenot 及其合作者研究了溶液中手性多酸  $\alpha_1$ - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  和  $\alpha_1$ - $[\text{YbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$  的  $^{183}\text{W}$  核磁共振光谱的完全分布<sup>[76]</sup>。最近, Poblet 课题组采用相对论 DFT 方法(ZORA)计算了大体系钨酸盐,包括  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{OTiW}_5\text{O}_{18}^{3-}$ ,  $\text{W}_5\text{O}_{18}\text{W}^{\text{II}}\text{NO}^{3-}$ ,  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ,  $\alpha$ - $\delta$ - $\gamma$ - $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ,  $\beta$ - $\text{PW}_9\text{O}_{28}\text{Br}_6^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ,  $\text{PW}_2\text{O}_{14}^{3-}$ , 和  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  以及还原态钨酸盐  $\text{W}_5\text{O}_{18}\text{W}^{\text{II}}\text{NO}^{3-}$ ,  $\gamma$ - $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ,  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$ , 和  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$  的  $^{183}\text{W}$  和  $^{17}\text{O}$  的 NMR 化学位移<sup>[77]</sup>。苏忠民课题组运用密度泛函理论结合破损态方法(DFT-BS)研究了双锰取代的 Sandwich 型多酸阴离子  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{X}^{n+}\text{Mo}_9\text{O}_{33})_2]^{(n-10)-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$  和  $\text{Se}^{\text{VI}}$ ) 的磁交换作用。计算得到的磁交换耦合常数( $J$ )为负值,表明在这类体系中存在反铁磁交换作用。随着中心杂原子 X 的改变( $\text{P}^{\text{V}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}} \rightarrow \text{Se}^{\text{VI}}$ )使体系的磁交换作用减小,这些体系具有相似的磁交换方式,都是通过 Mn-桥氧-Mn 的超交换途径,其中 yz-yz 超交换是最主要的贡献(图 1-20)<sup>[78]</sup>。

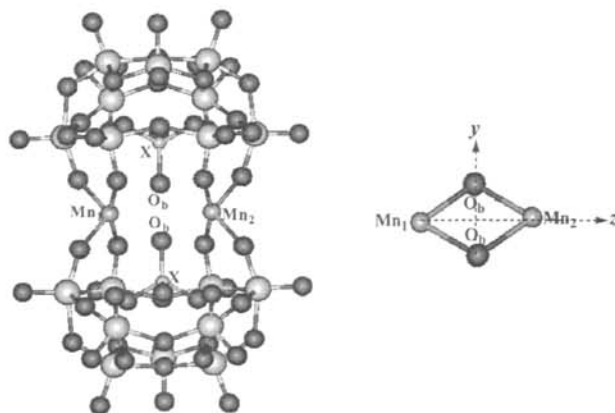


图 1-20  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{X}^{n+}\text{Mo}_9\text{O}_{33})_2]^{(n-10)-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$  和  $\text{Se}^{\text{VI}}$ ) 的结构模型

### (六) 多酸化合物的非线性光学性质

自 1961 年首次利用红宝石激光器观察到二次谐波产生后，人们开始了非线性光学(NLO)性质的研究<sup>[79]</sup>。近年来，光生色材料和非线性光学材料因其在光开关，电讯和光学计算方面具有广泛的应用而倍受人们的关注。早期 NLO 材料的研究主要集中于无机晶体材料，已经使用的有磷酸二氢钾，铌酸锂，石英等。随着研究的深入，分子基有机非线性光学材料因其优越的 NLO 特性而引起人们关注<sup>[80]</sup>。目前，有机合成已达到分子设计水平，可以通过引入取代基，改变取代基的位置，增加共轭分子的离域性等改变非线性光学性质。研究发现 NLO 性质起源于分子内的电荷转移，大量研究表明电子给体-受体络合物是潜在的高效 NLO 材料。

事实上，多酸化合物具有多样的结构和电子性质，除了在催化反应，生物化学过程和磁学方面具有重要作用外，是否能够成为有应用前景的 NLO 材料呢？众所周知，多酸是良好的电子受体，能够形成给体-受体络合物<sup>[81]</sup>，所以多酸有望成为新的、有较好应用前景的 NLO 材料。近年来，许多多酸电荷转移盐被合成<sup>[82]</sup>。这些电荷转移盐通常由多酸阴离子和有机或者有机金属阳离子组成。在这类电荷转移盐中，有机和无机基团之间较弱的相互作用阻碍了两部分之间有效的电荷转移。为了获得较强的电子通讯，合成有机分子与多酸阴离子以共价键直接相连的多酸化合物成为研究热点<sup>[83]</sup>。作为电子受体的多酸通过共价键与共轭有机物连接形成具有光生色效应的高效光导材料将是得到多酸非线性光学材料的较好途径。多酸有机胺衍生物具有良好的电荷转移性质，研究该类化合物的结构-性质关系必然对设计合成新的 NLO 材料提供有益信息。

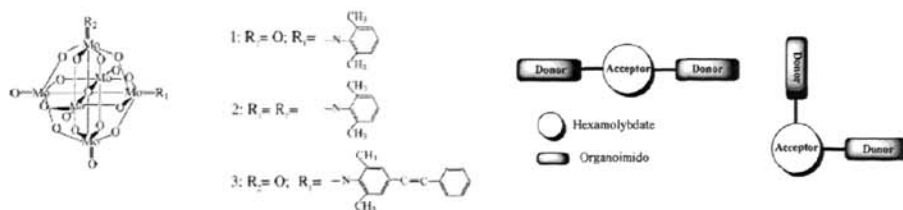


图 1-21 计算及电荷转移模型

从理论的角度，研究多酸的 NLO 性质能够合理解释已观测的 NLO 现象，同时也能为设计结构新颖，性能优异的多酸 NLO 材料提供理论指导。基于之前对六钼酸盐芳胺衍生物的研究发现，Mo≡N 的引入使体系的电荷转移更加明显，因此苏忠民课题组第一次用 DFT 方法预测了有机胺六钼酸盐衍生物的非线性光学性质，并阐述了该类多酸化合物的 NLO 性质的起源，以期更好的理解多酸的 NLO 性质(图 1-21)<sup>[84]</sup>。结果表明六钼酸盐有机胺衍生物具有较大的二阶 NLO 系数，多酸离子是一种良好的受体；双取代衍生物的二阶 NLO 系数增大，但比单取代衍生物的 2 倍小；给体的共轭增强有助于离域能增大，体系 NLO 系数增大。有机胺部分通过 C≡C 加长使给电子能力增强，从而使体系的二阶 NLO 系数最大；体系在外场作用下的色散行为表明，该类材料有望成为频率转换光学材料。

同时苏忠民课题组也研究了有机胺钼酸盐衍生物的电子光谱和三阶非线性光学性质，从微观机制角度阐述了结构和性质间的关系，采用 LB94，SAOP 和 GRAC 方法研究了该类衍生物的电子光谱<sup>[85]</sup>，结果表明，有机胺钼酸盐衍生物盐的精确的电子光谱可以通过 GRAC 方法得到，与 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 相比，增加有机胺可以增加跃迁几率，线型取代衍生物的跃迁本质与角型衍生物不同。采用 TD-DFT 结合 SOS 方法计算了有机胺钼酸盐衍生物物的静态和动态三阶极化率，结果表明，与典型的有机化合物相比，有机胺六钼酸盐衍生物具有较大的静态三阶极化率，增加有机胺基团可以增加  $\gamma$  值，其原因归为不同的电子跃迁特征。线型衍生物的  $\gamma$  值比角型衍生物大。动态三阶 NLO 响应表明所研究的体系均具有较小的色散行为，该类体系可以作为光学转换材料。

此外，苏忠民课题组运用分子动力学方法模拟 SARS 3CL 蛋白水解酶及其可能的二钛取代 Keggin 型多酸抑制剂(图 1-22)<sup>[86]</sup>。结果表明在多酸药物分子与 3CL<sup>pro</sup> 形成复合体系过程中，静电和氢键起到了关键的作用，它克服了空间位阻带来的不利影响，对于复合物的稳定性起到了关键作用；多酸分子中，具有较强电负性的 OTi<sub>2</sub> 原子对静电能起到了很重要的作用，这导致了含有 OTi<sub>2</sub> 的配体在与受体分子进行复合时体系相对稳定。

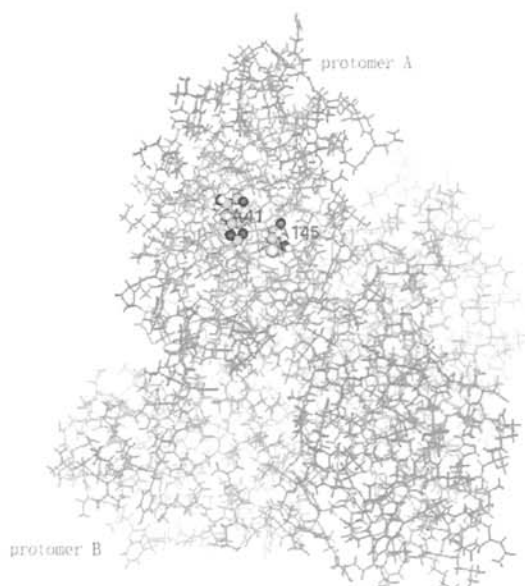


图 1-22 SARS-3CL<sup>pro</sup> 复合物结构  
(绿色表示残基活性位点、球棍模型表示催化位点 Cys145-His41)

综上所述，量子化学研究较好地解释实验事实，使人们从实验数据和经验规律转向从微观水平来描述化合物的结构、性质及其规律，同时又为多酸的应用提供了广阔的思路。从微观角度进行系统研究，加强理论指导作用成为目前多酸化学研究的一项重要内容。基于目前的理论研究，还需要系统分析多酸的电子性质，把多酸的性能与其组成元素、化学键及分子结构联系起来，深入揭示该类化合物的酸性、氧化还原性质，非线性光学性质，催化反应活性，抗病毒机理。



### 三、本论文的意义及研究内容

#### (一) 选题意义

多酸吸引着越来越多的化学工作者投身于这一领域的研究,从而使多酸化学近年来的发展极为迅速。多酸化学是一个具有显著的发展趋势、与材料科学交叉渗透、并在功能材料方面具有优异的性质的学科分支。具有电荷转移特征的多酸类非线性光学材料以及以共轭有机物为配体的发光配合物材料,导电与磁性材料的优异性质更加引起人们的注意。在无机药物化学等方面的研究和应用已有突破性进展。多酸的合成已经进入分子剪裁和组装阶段,在分子水平上对分子材料进行设计,使合成具有光、电、磁等多种物理性质的多酸复合物成为可能,并从对稳定氧化态物种的合成、研究、进入到亚稳态及变价化合物及超分子化合物的研究。除催化应用研究外,现已跻身于材料科学以及药物化学中的抗艾滋病、抗肿瘤、抗病毒研究。然而,相对于大量的实验工作报告,多酸化学的理论研究发展缓慢,国内相关的高水平理论计算很少。因此,在清楚各类多酸阴离子的结构及电子性质的基础上,运用量子化学计算方法研究多酸的氧化还原、光学、磁学和催化等性质能够成功解释实验事实,并从微观水平上描述多酸化合物的结构及其相关性质。随着各类多酸衍生物实验研究不断取得进展,过渡金属、有机基团及有机金属对多酸有效的修饰作用引起人们的极大兴趣,深入研究多酸衍生物的成键特征,稳定性,物理化学性质的变化以及具有电荷转移特征的衍生物的光学性质对于指导实验合成,设计开发结构新颖,性能优异的实验材料具有重要意义。

#### (二) 研究内容

本论文通过量子化学计算研究了一系列 Keggin 型多酸衍生物的电子性质,稳定性,质子化作用,氧化还原性质、成键特征及非线性光学性质。研究内容主要由以下五部分组成:

1. 从理论上分析二钛取代 $\alpha$ -Keggin型 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 的结构特征,探索其异构体的稳定性和氧化还原规律,揭示电子还原对稳定性的影响。

2. 探讨六种 $\alpha$ -Keggin型多酸阴离子 $[\text{H}_{12}\text{V}_{13}\text{O}_{40}]^{3-}$ 异构体在气态和溶剂化效应影响下的质子化作用。分析确定其准确的质子态,同时讨论了质子化作用和溶剂化效应对体系几何、能隙以及能量的影响。

3. 系统研究 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ ,  $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  ( $\text{X} = \text{Al}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ 和 $\text{Sb}^{\text{V}}$ ),  $[\text{XW}_9\text{M}_2\text{O}_{39}]^{n-}$ 和 $[\text{XW}_9\text{M}_3\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ 和 $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$ 和 $\text{Ta}^{\text{V}}$ )19个代表性的体系,探讨了几何结构及元素取代对二阶非线性光学性质的影响,揭示了此类体系非线性光学性质的一般规律。

4. 计算三有机锡取代的 $\beta$ -Keggin型多酸衍生物 $[\text{XW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{(11-n)-}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{Si}, \text{R} = \text{PhNO}_2, \text{PhC}=\text{CPh}$ )的二阶极化率,分析其二阶非线性光学性质的起源,讨论吸电子和共轭基团对体系二阶非线性光学性质的影响规律,深入进行分子设计研究。

5. 系统研究 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]^{n-}$  ( $n = 3-7$ )的可逆氧化还原性质与二阶非线性光学响应

之间的关系。把多酸的性能与其化学键及分子结构联系起来，深入探讨此类化合物的电荷转移及非线性光学特点。

## 参考文献

- [1] Pope M T, Müller A. Polyoxometalate Chemistry[M]. Dordrecht: Kluwer, 2001, 1.
- [2] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 4.
- [3] Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates[M]. New York: Springer Verlag, 1983, 1.
- [4] Berzelius J. The preparation of the phosphomolybdate ion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^3-$ [J]. Pogg Ann. 1826, 6: 369-371.
- [5] (a) Keggin J F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid[J]. Nature, 1933, 131(3321): 908-909. (b) Keggin J F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid[J]. Proc R Soc A, 1934, 144: 75-100.
- [6] (a) Lu M, Wei Y G, Xu B B, et al. Hybrid molecular dumbbells: bridging polyoxometalate clusters with an organic pi-conjugated rod[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(9): 1566-1568. (b) Xu L, Lu M, Xu B B, et al. Towards main-chain-polyoxometalate containing hybrid polymers: a highly efficient approach to bifunctionalized organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(21): 4129-4132. (c) Peng Z H. Rational synthesis of covalently bonded organic-inorganic hybrids[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(8): 930-935. (d) Li Q, Wei Y G, Hao J, et al. Unexpected C=C bond formation via doubly dehydrogenative coupling of two saturated  $\text{sp}^3$  C-H bonds activated with a polymolybdate[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(18): 5810-5811.
- [7] Kortz U, Savelieff M G, Ghali F Y A, et al. Heteropolymolybdates of  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ , and  $\text{Te}^{\text{IV}}$  functionalized by amino acids[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(21): 4070-4073.
- [8] Yuan M, Li Y G, Wang E B, et al. Modified polyoxometalates: hydrothermal syntheses and crystal structures of three novel reduced and capped Keggin derivatives decorated by transition metal complexes[J]. Inorg Chem, 2003, 42(11): 3670-3676.
- [9] Wu C D, Lu C Z, Zhuang H H, et al. Hydrothermal assembly of a novel three-dimensional framework formed by  $[\text{GdMo}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$  anions and nine coordinated  $\text{Gd}^{\text{III}}$  cations[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(15): 3836-3837.
- [10] Tripathi A, Hughbanks T, Clearfield A. The first framework solid composed of vanadosilicate clusters[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(35): 10528-10529.
- [11] Jiang C, Lesbani A, Kawamoto R, et al. Channel-selective independent sorption and collection of hydrophilic and hydrophobic molecules by  $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  ionic crystal[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(44): 14240-14241.
- [12] Liu S X, Xie L H, Gao B, et al. An organic-inorganic hybrid material constructed from a three-dimensional coordination complex cationic framework and entrapped hexadecavanadate clusters[J]. Chem Commun, 2005, (40): 5023-5025.

- [13] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. Self-assembly of nanometer-scale  $[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]^{14+}$  cages and ball-shaped Keggin clusters into a (4,12)-connected 3D framework with photoluminescent and electrochemical properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(44): 7411-7414.
- [14] Tao J, Zhang X M, Tong M L, et al. A novel polycatenated double-layered hybrid organic-inorganic material constructed from  $[\text{Zn}_2(\text{tp})(4,4\text{-bpy})]_n^{2n+}$  layers and  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  pillars[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, (6): 770-771.
- [15] Liao J H, Juang J S, Lai Y C. Supermolecular architecture of a polypseudo-rotaxane:  $[\text{Cd}(\text{BPE})(\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26})][\text{Cd}(\text{BPE})(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (BPE = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane, DMF = *N,N*-dimethylformamide)[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(2): 354-356.
- [16] Shi Z Y, Gu X J, Peng J, et al. From molecular double-ladders to an unprecedented polycatenation: a parallel catenated 3D network containing bicapped Keggin polyoxometalate clusters[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (2): 385-388.
- [17] Qu X S, Xu L, Gao G G, et al. Unprecedented eight-connected self-catenated network based on heterometallic  $\{\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{12}\}$  clusters as nodes[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(12): 4775-4777.
- [18] Wang C L, Liu S X, Xie L H, et al. New 3D two-fold interpenetrating polyoxometallate compounds built up of dititanium-substituted Keggin polyoxotungstates and transition metals[J]. *Polyhedron*, 2007, 26(13): 3017-3022.
- [19] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. An unusual polyoxometalate-encapsulating 3D polyrotaxane framework formed by molecular squares threading on a twofold interpenetrated diamondoid skeleton[J]. *Chem Commun*, 2007, (41): 4245-4247.
- [20] Lan Y Q, Li S L, Wang X L, et al. Supramolecular isomerism with polythreaded topology based on  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  isomers[J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(2): 529-534.
- [21] Fan L L, Xiao D R, Wang E B, et al. An unprecedented fivefold interpenetrating network based on polyoxometalate building blocks[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(4): 592-594.
- [22] Müller A, Polarz S, Das S K, et al. "Open and Shut" for guests in molybdenum-oxide-based giant spheres, baskets, and rings containing the pentagon as a common structural element[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(21): 3241-3245.
- [23] Müller A, Krickemeyer E, Meyer J, et al.  $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$ : a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24000[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(19): 2122-2124.
- [24] Müller A, Shah S Q N, Bögge H, et al. Molecular growth from a  $\text{Mo}_{176}$  to a  $\text{Mo}_{248}$  cluster[J]. *Nature*, 1999, 397(6714): 48-50.
- [25] Müller A, Beckmann E, Bögge H, et al. Inorganic chemistry goes protein size: a  $\text{Mo}_{368}$  nano-hedgehog initiating nanochemistry by symmetry breaking[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(7): 1162-1167.
- [26] Pierre M, Anne D, Jérôme M, et al. A supramolecular tetradecanuclear copper(II) polyoxotungstate[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(20): 3523-3526.
- [27] Fukaya K, Yamase T. Alkali-metal-controlled self-assembly of crown-shaped ring complexes of

- lanthanide/ $[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ :  $[\text{Kc}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_6]^{35-}$  and  $[\text{Cs}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})\}_4]^{23-}$  [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(6): 654-658.
- [28] Müller A, Plass W, Krickemeyer E, et al.  $[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$ : a highly symmetrical giant cluster with an unusual cavity and the possibility of positioning paramagnetic centers on extremely large cluster surfaces [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33(8): 849-851.
- [29] Kortz U, Hussain F, Reicke M. The ball-shaped heteropolytungstates  $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(4\text{-XW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$  [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(24): 3773-3777.
- [30] (a) Zheng S T, Yuan D Q, Jia H P, et al. Combination between lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions: I. from isolated cluster to 1-D chain [J]. *Chem Commun*, 2007, (18): 1858-1860. (b) Zheng S T, Yuan D Q, Zhang J, et al. Combination of lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions. 3. structure and characterization of  $[\text{Cu}(\text{enMe})_2]_2\{[\text{Cu}(\text{enMe})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}_6(\text{enMe})_2(\beta\text{-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(11): 4569-4574. (c) Zhao J W, Jia H P, Zhang J, et al. A combination of lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition-metal clusters under hydrothermal conditions. part II: From double cluster, dimer, and tetramer to three-dimensional frameworks [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(36): 10030-10045. (d) Zhao J W, Zhang J, Zheng S T, et al. Combination between lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions: first (3,6)-connected framework constructed from sandwich-type polyoxometalate building blocks containing a novel  $\{\text{Cu}_8\}$  cluster [J]. *Chem Commun*, 2008, (5): 570-572.
- [31] (a) Zhang Z M, Li Y G, Wang E B, et al. Synthesis, characterization, and crystal structures of two novel high-nuclear nickel-substituted dimeric polyoxometalates [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(11): 4313-4315. (b) Zhang Z M, Wang E B, Qi Y F, Synthesis, characterization, and crystal structures of double-cubane-substituted and asymmetric penta-ni-substituted dimeric polyoxometalates [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(7): 1305-1311. (c) Chen W L, Li Y G, Wang Y H, et al. Building block approach to nanostructures: step-by-step assembly of large lanthanide-containing polytungstoarsenate aggregates [J]. *Dalton Trans*, 2007, (38): 4293-4301.
- [32] Müller A, Rohlfing R, Döring J, et al. Formation of a cluster sheath around a central cluster by a self-organization process: the mixed valence polyoxovanadate  $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$  [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(5): 588-590.
- [33] Chen L, Jiang F L, Lin Z Z, et al. A basket tetradecavanadate cluster with blue luminescence [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(24): 8588-8589.
- [34] Liu G Z, Zheng S T, Yang G Y.  $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{dien})$ : an open-framework indate germanate with one-dimensional 12-ring channels [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(16): 2827-2830.
- [35] Niu J Y, Ma P T, Niu H Y, et al. Giant polyniobate clusters based on  $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$  units derived from a  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  precursor [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(31): 8739-8748.
- [36] An H Y, Wang E B, Xiao D R, et al. Chiral 3D architectures with helical channels constructed from

- polyoxometalate clusters and copper-amino acid complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(6): 904-908.
- [37] Tan H Q, Li Y G, Zhang Z M, et al. Chiral polyoxometalate-induced enantiomerically 3D architectures: a new route for synthesis of high-dimensional chiral compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(33): 10066-10067.
- [38] Lan Y Q, Li S L, Su Z M, et al. Spontaneous resolution of a 3D chiral polyoxometalate-based polythreaded framework consisting of an achiral ligand[J]. *Chem Commun*, 2008, (1): 58-60.
- [39] Inman C, Knaust J M, Keller S W. A polyoxometalate-templated coordination polymer: synthesis and crystal structure of  $[\text{Cu}_3(4,4'\text{-bipy})_5(\text{MeCN})_2]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [J]. *Chem Commun*, 2002, (2): 156-157.
- [40] Knaust J M, Inman C, Keller S W. A host-guest complex between a metal-organic cyclotrimeratrylene analog and a polyoxometalate:  $[\text{Cu}_6(4,7\text{-phenanthroline})_8(\text{MeCN})_4]2\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  (M = Mo or W)[J]. *Chem Commun*, 2004, (5): 492-493.
- [41] Ishii Y, Takenaka Y, Konishi K. Porous organic-inorganic assemblies constructed from Keggin polyoxometalate anions and calix[4]arene- $\text{Na}^+$  complexes: structures and guest-sorption profiles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(20): 2702-2705.
- [42] Wei M, He C, Hua W, et al. A large protonated water cluster  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}$  in a 3D metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(41): 13318-13319.
- [43] Kong X J, Ren Y P, Zheng P Q, et al. Construction of polyoxometalates-based coordination polymers through direct incorporation between polyoxometalates and the voids in a 2D network[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(26): 10702-10711.
- [44] Li Y G, Hao N, Wang E B, et al. New high-dimensional networks based on polyoxometalate and crown ether building blocks[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(8): 2729-2735.
- [45] Li Y G, Dai L M, Wang Y H, et al. A new molybdenum-oxide-based organic-inorganic hybrid framework templated by double-Keggin anions[J]. *Chem Commun*, 2007, (25): 2593-2595.
- [46] Kang Z H, Wang E B, Jiang M, et al. Convenient controllable synthesis of inorganic 1D nanocrystals and 3D high-ordered microtubes[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2003, (2): 370-376.
- [47] Kang Z H, Wang E B, Mao B D, et al. Controllable fabrication of carbon nanotube and nanobelt with a polyoxometalate-assisted mild hydrothermal process[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(18): 6534-6535.
- [48] Bu W F, Li H L, Sun H, et al. Polyoxometalate-based vesicle and its honeycomb architectures on solid surfaces[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(22): 8016-8017.
- [49] Li H L, Sun H, Qi W, et al. Onionlike hybrid assemblies based on surfactant-encapsulated polyoxometalates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(8): 1300-1303.
- [50] Kamata K, Kotani M, Yamaguchi K. Olefin epoxidation with hydrogen peroxide catalyzed by lacunary polyoxometalate  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(2): 639-648.
- [51] Yamaguchi K, Fujiwara H, Ogasawara Y, et al. A tungsten-tin mixed hydroxide as an efficient heterogeneous catalyst for dehydration of aldoximes to nitriles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(21):

3922-3925.

- [52] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, et al. Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation tea propylene oxide[J]. *Science*, 2001, 292(5519): 1139-1141.
- [53] Li C, Gao J B, Jiang Z X, et al. Selective oxidations on recoverable catalysts assembled in emulsions[J]. *Top Catal*, 2005, 35(1-2): 169-175.
- [54] Lu H Y, Gao J B, Jiang Z X, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis[J]. *Chem Commun*, 2007, (2): 150-152.
- [55] Guo Y H, Wang Y H, Hu C W, et al. Microporous polyoxometalates POMs/SiO<sub>2</sub>: Synthesis and photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticides[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(11): 3501-3508.
- [56] Guo Y H, Hu C W, Jiang C J, et al. Preparation and heterogeneous photocatalytic behaviors of the surface-modified porous silica materials impregnated with monosubstituted Keggin units[J]. *J Catal*, 2003, 217(1): 141-151.
- [57] Kempf J Y, Rohmer M M, Poblet J M, et al. Relative basicities of the oxygen sites in [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup>. An analysis of the ab initio determined distributions of the electrostatic potential and of the Laplacian of charge density[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(4): 1136-1146.
- [58] (a) Maestre J M, Sarasa J P, Bo C, et al. Ab initio study of the relative basicity of the external oxygen sites in M<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>19</sub><sup>4-</sup> (M = Nb and V)[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(12): 3071-3077. (b) Kholdeeva O A, Trubitsina T A, Maksimovskaya R I, et al. First isolated active titanium peroxo complex: Characterization and theoretical study[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(7): 2284-2292. (c) López X, Bo C, Poblet J M. Electronic properties of polyoxometalates: Electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells-Dawson anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(42): 12574-12582.
- [59] (a) López X, Maestre J M, Bo C, et al. Electronic properties of polyoxometalates: A DFT study of  $\alpha/\beta$ -[XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> relative stability (M = W, Mo and X a main group element)[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(39): 9571-9576. (b) López X, Poblet J M. DFT Study on the five isomers of PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>: Relative stabilization upon reduction[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(22): 6863-6865. (c) López X, Bo C, Poblet J M, et al. Relative stability  $\alpha$ - and  $\beta$ -Wells-Dawson heteropolyanions: A DFT study of [P<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>n-</sup> (M = W and Mo) and [P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub>O<sub>62</sub>]<sup>n-</sup>[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(8): 2634-2638.
- [60] Zhang F Q, Zhang X M, Wu H S, et al. Structural and electronic properties of hetero-transition-metal Keggin anions: A DFT Study of  $\alpha/\beta$ -[XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (X = Cr<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>, Ti<sup>IV</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>, Ni<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, and Zn<sup>II</sup>) relative stability[J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(1): 159-166.
- [61] (a) Bridgeman A J, Cavigliasso G. Electronic structure of the  $\alpha$  and  $\beta$  isomers of [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4+</sup>[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(13): 3500-3507. (b) Bridgeman A J, Cavigliasso G. A comparative investigation of structure and bonding in Mo and W [TeM<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> and [PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> heteropolyanions[J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107(34): 6613-6621.
- [62] Yan L K, Su Z M, Guan W, et al. Why does disubstituted hexamolybdate with arylimido prefer to form an orthogonal derivative? Analysis of stability, bonding character, and electronic properties on

- molybdate derivatives by density functional theory (DFT) study[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(45): 17337-17343.
- [63] (a) Kumar D, Derat E, Khenkin A M, et al. The high-valent iron-oxo species of polyoxometalate, if it can be made, will be a highly potent catalyst for C-H hydroxylation and double-bond epoxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(50): 17712-17718. (b) Khenkin A M, Kumar D, Shaik S, Characterization of manganese(V)-oxo polyoxometalate intermediates and their properties in oxygen-transfer reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(48): 15451-15460. (c) Derat E, Kumar D, Neumann R, et al. Catalysts for monooxygenations made from polyoxometalate: An iron(V)-oxo derivative of the Lindqvist anion[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(21): 8655-8663.
- [64] (a) Campbell K A, Janik M J, Davis R J. Ab initio and microcalorimetric investigations of alkene adsorption on phosphotungstic acid[J]. *Langmuir*, 2005, 21(10): 4738-4745. (b) Janik M J, Davis R J, Neurock M. A quantum chemical study of tertiary carbenium ions in acid catalyzed hydrocarbon conversions over phosphotungstic acid[J]. *Catal Today*, 2006, 116(2): 90-98.
- [65] Prabhakar R, Morokuma K, Hill C L, et al. Insights into the mechanism of selective olefin epoxidation catalyzed by  $[\gamma\text{-(SiO}_4\text{)W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}_4]^{4-}$ . A computational study[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(14): 5703-5709.
- [66] Maestre J M, López X, Bo C, et al. Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -Keggin anions: A DFT study of  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  (M = W, Mo; X = Al<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>) and  $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{m-}$  (M = Mo and W)[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(16): 3749-3758.
- [67] López X, Fernández J A, Poblet J M. Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect[J]. *Dalton Trans*, 2006, (9): 1162-1167.
- [68] Romo S, Fernández J A, Maestre J M, et al. Density functional theory and ab initio study of electronic and electrochemistry properties of the tetranuclear sandwich complex  $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(10): 4022-4027.
- [69] (a) Duclusand H, Borshch S A. Electron delocalization and magnetic state of doubly-reduced polyoxometalates[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(12): 2825-2829. (b) Zueva E M, Chermette H, Borshch S A. Exchange coupling of paramagnetic ions in a polyoxometalate matrix: Density functional study of diiron(III) substituted  $\gamma$ -silicotungstates[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(9): 2834-2844.
- [70] Yan L K, Dou Z, Guan W, et al. A DFT study on the electronic and redox properties of  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]^{7-}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) and  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{OsN})]^{2-}$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (24): 5126-5129.
- [71] Maestre J M, Poblet J M, Bo C, et al. Electronic structure of the highly reduced polyoxoanion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ : A DFT study[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(13): 3444-3446.
- [72] Bagno A, Bonchio M. Effective core potential DFT calculations of nuclear shielding as a tool for the prediction and assignment of the tungsten chemical shift in mono- and polynuclear complexes[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 317(1-2): 123-128.
- [73] Bagno A, Bonchio M, Autschbach J. Computational modeling of polyoxotungstates by relativistic DFT calculations of <sup>183</sup>W NMR chemical shifts[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(33): 8460-8471.
- [74] Suaud N, Gaita-Ariño A, Clemente-Juan J M, et al. Ab initio calculations of the transfer parameters



- and coulombic repulsion and estimation of their effects on the electron delocalization and magnetic coupling in mixed-valence Keggin polyoxotungstates[J]. *Polyhedron*, 2003, 22(14-17): 2331-2337.
- [75] Wang Y, Zheng G S, Morokuma K, et al. Density functional study of the roles of chemical composition of di-transition-metal-substituted  $\gamma$ -Keggin polyoxometalate anions[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(11): 5230-5237.
- [76] Lenoble G, Hasenknopf B, Thouvenot R. A strategy for the analysis of chiral polyoxotungstates by multinuclear ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) NMR spectroscopy applied to the assignment of the  $^{183}\text{W}$  NMR spectra of  $\alpha_1$ - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  and  $\alpha_1$ - $[\text{YbP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(17): 5735-5744.
- [77] (a) Gracia J, Poblet J M, Autschbach J, et al. Density-functional calculation of the  $^{183}\text{W}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR chemical shifts for large polyoxotungstates[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (6): 1139-1148. (b) Gracia J, Poblet J M, Fernández J A, et al. DFT calculations of the  $^{183}\text{W}$  NMR chemical shifts in reduced polyoxotungstates[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (6): 1149-1154.
- [78] Fang L, Guan W, Yan L K, et al. *Eur J Inorg Chem*, (to be submitted).
- [79] (a) Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(11): 4971-5004. (b) Locknar S A, Peteanu L A, Shuai Z G. Calculation of ground and excited state polarizabilities of unsubstituted and donor/acceptor polyenes: A comparison of the finite-field and sum-over-states methods[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103(14): 2197-2201. (c) Brédas J L, Adant C, Tackx P, et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects[J]. *Chem Rev*, 1994, 94(1): 243-278. (d) Su Z M, Wang X J, Huang Z H, et al. Nonlinear optical properties for pyridines and stilbazoles adducted by borane[J]. *Synth Met*, 2001, 119(1-3): 583-584.
- [80] (a) Song S Y, Lee S J, Cho B R, et al. Side-chain nonlinear optical polymers containing a styrylfuran-based chromophore with large electro-optic properties[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(6): 1406-1408. (b) Collman J P, Kendall J L, Chen J L, et al. Zirconium(IV) sandwich complexes of porphyrins and tetraazaporphyrins: Synthesis, structure, and nonlinear optical properties[J]. *Inorg Chem*, 1997, 36(24): 5603-5608.
- [81] Williamson M M, Bouchard D A, Hill C L. Characterization of a weak intermolecular photosensitive complex between an organic substrate and a polyoxometalate. Crystal and molecular structure of  $\alpha$ - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{DMA}\cdot \text{CH}_3\text{CN}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (DMA = N,N-dimethylacetamide)[J]. *Inorg Chem*, 1987, 26(9): 1436-1441.
- [82] (a) Attanasio D, Bonamico M, Fares V, et al. Organic-inorganic charge-transfer salts based on the  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  isopolyanion: synthesis, properties and x-ray structure[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, (16): 2523-2528. (b) Attanasio D, Bachechi F. Weak ternary CT salts formed by  $\alpha$ -Keggin polyoxometalates and tetraphenylporphyrinato  $\text{Zn}^{\text{II}}$  in the presence of halide-ions[J]. *Adv Mater*, 1994, 6(2): 145-147. (c) Niu J Y, You X Z, Duan C Y, et al. A novel optical complex between an organic substrate and a polyoxometalate. Crystal and molecular structure of  $\alpha$ - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{HMPA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HMPA = hexamethylphosphoramide)[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(14): 4211-4217. (d) Xu L, Li M Q, Wang E B.

- Nanosized inorganic-organic hybrid between polyoxometalate anion  $[\text{PW}_9\text{Co}_3\text{O}_{37}]^{9-}$  and p-phenylenediamine[J]. *Mater Lett*, 2002, 54(4): 303-308.
- [83] Coronado E, Gómez-García C J. Polyoxometalate-based molecular materials[J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 273-296.
- [84] Yan L K, Yang G C, Guan W, et al. Density functional theory study on the first hyperpolarizabilities of organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(47): 22332-22336.
- [85] Yang G C, Guan W, Yan L K, et al. Theoretical study on the electronic spectrum and the origin of remarkably large third-order nonlinear optical properties of organoimide derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(46): 23092-23098.
- [86] Hu D H, Shao C, Guan W, et al. Studies on the interactions of Ti-containing polyoxometalates (POMs) with SARS-CoV 3CL<sup>pro</sup> by molecular modeling[J]. *J Inorg Biochem*, 2007, 101(1): 89-94.

## 第二章 量子化学计算方法及原理

### 一、量子化学的发展和应用前景

量子化学是理论化学的一个分支学科，是应用量子力学的基本原理和方法，通过求解“波动方程”，得到原子及分子中的电子运动，核运动以及它们相互作用的微观图像，用以阐明波谱，光谱及电子能谱等，总结基元反应规律，预测分子的稳定性和反应活性，解释物质和化学反应所具有的特定的内在本质及其规律。

量子化学的发展始于二十世纪二十年代末。1926年和1927年，物理学家 W. K. Heisenberg 和 E. Schrödinger 各自发表了物理学史上著名的测不准原理和 Schrödinger 方程<sup>[1]</sup>，标志着量子力学的诞生。此后，展现在物理学家面前的是一个完全不同于经典物理学的新世界，同时也为化学家提供了认识物质化学结构的新理论工具。1927年，物理学家 W. H. Heitler 和 F. London 将量子力学处理原子结构的方法应用于氢气分子，成功地阐释了两个中性原子形成化学键的过程，标志着量子力学与化学的交叉学科-量子化学的诞生。

随后，化学家们开始应用量子力学理论，建立了三套阐释分子结构的理论。L. C. Pauling 在最早的氢分子模型基础上发展了价键理论，并因这一理论获得了1954年的诺贝尔化学奖。1928年，物理化学家密勒根提出了最早的分子轨道理论。1931年，E. Hückel 发展了 R. S. Mulliken 的分子轨道理论，并将其应用于对苯分子共轭体系的处理。H. A. Bethe 于1931年提出了配位场理论，并将其应用于过渡金属元素在配位场中能级裂分状况的理论研究。后来，配位场理论与分子轨道理论相结合发展出现代配位场理论。价键理论，分子轨道理论及配位场理论是量子化学描述分子结构的三大基础理论。早期，由于计算手段非常有限，计算量相对较小，较为直观的价键理论在量子化学研究领域占据着主导地位。1950年后，随着计算机的出现和飞速发展，大量计算的实现已成为可能，分子轨道理论的优势渐渐显现出来，逐渐取代价键理论的位置，目前在化学键理论中占主导地位。

量子化学是通过求解 Schrödinger 方程，得到分子中电子的运动状态。因为精确求解 Schrödinger 方程的计算量相当大，要依靠高存储、大容量、运算速度快的计算工具。因此寻找求解 Schrödinger 方程的近似方法一直是量子化学家努力探索的工作。M. Born 和 J. R. Oppenheimer 提出定核近似<sup>[2,3]</sup>，将 Schrödinger 方程分解为核运动方程和电子运动方程。在此基础上，英国物理学家 D. R. Hartree 和 V. Fock 建议把所有电子对于每个个别电子运动的影响替换成某种有效场的作用，提出单电子近似。从而，整个多电子体系波函数为所有单电子波函数的乘积，并设想用自洽迭代方法求解，即 Hartree-Fock(HF)方法<sup>[4]</sup>。HF 方法是 Schrödinger 方程的一种近似，此方法将波函数写成单电子函数反称

化乘积,可以得到尽可能精确的 Schrödinger 方程的解。1951 年, C. C. J. Roothaan 将分子轨道用原子轨道的线性组合展开(LCAO 近似),得到 Hartree-Fock-Roothaan(HFR)方程,这个方程以及在这个方程基础上进一步发展的方法是现代量子化学处理问题的根本方法。从此方程出发,计算出分子中每个电子波函数,继而求出分子波函数,得到分子的键长、键角、能量等性质。

在计算方法方面,随着计算机的发展,量子化学计算方法也飞速发展,1960 年以前,基于一些实验参数的半经验方法占主导地位。60 年代至今的数十年内,涌现出了组态相互作用方法、多体微扰理论、密度泛函理论(Density Functional Theory)以及数量众多形式不一的旨在减少计算量的半经验计算方法,由于量子化学家们的不断努力,很多商用量子化学计算软件都能够在普通 PC 机上实现高精度的量化计算,昔日神秘的量子化学理论,已经成为化学家常用的理论工具。W. Kohn 和 J. A. Pople 两位科学家分别因为提出密度泛函理论和发展第一个普及的量子化学软件(Gaussian)而获得 1998 年诺贝尔化学奖,充分表明量子化学在化学领域的指导意义日趋明显。

## 二、量子化学计算方法

### (一) 从头算方法

#### 1. Schrödinger 方程和两个近似

确定任何一个分子的可能稳定状态的电子结构和性质,在非相对论近似下,必须求解 Schrödinger 方程<sup>[1]</sup>:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Schrödinger 方程的解即分子波函数,依赖于电子和原子核的坐标,即  $\Psi = \Psi(r_i, R_i)$ ,  $r_i$  为电子坐标,  $R_i$  为原子核坐标。Hamiltonian 算符包括电子动能及电子间的静电排斥算符、原子核的动能算符、电子与核相互作用及核间的排斥能。

$$\hat{H} = \hat{H}^e + \hat{H}^N + \hat{H}^{eN} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}^e = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \frac{1}{r_{pq}}$$

$$\hat{H}^N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2$$

$$\hat{H}^{eN} = -\sum_{A,p} \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

式中的  $Z_A$ ,  $M_A$  是原子核 A 的电荷和质量,  $r_{pq} = |r_p - r_q|$ ,  $r_{pA} = |r_p - r_A|$ , 和  $R_{AB} = |R_{Aa} - R_{Bb}|$  分别是电子 p 和 q, 核 A 和电子 p 及核 A 和 B 间距离(均以原子单位表示)。由于原子的质量比电子的质量大  $10^3 \sim 10^5$  倍,因而分子中电子运动的速度比原子核快得多,核运动的平均速度比电子小千倍。因此在求解电子运动问题时,允许把电子运动看作独立于核的运动,这是求解 Schrödinger 方程的第一个近似,即 Born-Oppenheimer 近似或绝热近似<sup>[2,3]</sup>。假定分子波函数  $\Psi$  可以确定为电子运动和核运动波函数的乘积:

$$\Psi'(R, r) = \Psi(R, r)\Phi(R) \quad (2.3)$$

其中 $(R)$ 只与核坐标有关, 将上式代入 Schrödinger 方程, 分离变量后得到两个方程:

$$-\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 \psi + V(R, r) \psi = E(R) \psi \quad (2.4)$$

$$-\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi + E(R) \phi = E_T \phi \quad (2.5)$$

方程(2.4)为在某种固定核位置时电子体系的运动方程, 而方程(2.5)是核运动方程。 $E(R)$ 为固定核时体系的电子能量, 但在核运动方程中它又是核运动的位能, 此时分子的总能量用  $E_T$  代表。

因此, 在 Born-Oppenheimer 近似下, 分子体系波函数为两个函数的乘积(2.3)。分子中电子运动波函数 $(R, r)$ 和原子核运动波函数  $E(R)$ 分别由(2.4)和(2.5)式确定。电子能量  $E(R)$ 为分子的核坐标函数, 又是核运动的位能。在空间中  $E(R)$ 随  $R$  的变化关系称为势能面。

在多电子体系中, 各电子的运动是相互关联的。Hartree<sup>[4]</sup>建议将所有电子对每个个别电子的影响用某种有效场代替。这样, 在这个有效场中固定核位置, 单电子的运动仅依赖于该电子的坐标, 因此多电子波函数可分解成单电子波函数的乘积, 即:

$$\psi = \prod_i \varphi(r_i) \quad (2.6)$$

考虑电子自旋, 在非相对论近似和不存在外磁场时, 电子的自旋与空间坐标无关, 则波函数可写成:

$$\psi = \prod_i \varphi(r_i) = \prod_i \varphi_i(x, y, z, \zeta) = \prod_i \varphi'_i(x, y, z) \eta(\zeta) \quad (2.7)$$

构成体系多电子波函数 $\psi$ 时, 必须考虑 $\psi$ 相对于任一对电子交换的反对称性要求, 此谓 Pauli 原理。因此, 一般不求出 Hartree 方程的简单乘积型波函数 $\psi$ , 而是求出对应于按自旋轨道电子的所有可能置换方式的 Slater 行列式波函数, 这就是 Hartree-Fock 方法。

对于置于  $n=N/2$  个轨道的上的  $N$  电子体系, 单电子近似下的波函数为:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \varphi_1 \alpha(1) \varphi_1 \beta(2) \cdots \varphi_{n/2} \alpha(n-1) \varphi_{n/2} \beta(n) \right| \quad (2.8)$$

## 2. 分子轨道理论

计算机的发展给分子轨道理论提供了发展空间, 使量子化学分子轨道理论得到了广泛的应用。量子化学计算的实现, 意味着对于时间无关的 Schrödinger 方程的求解。然而, 要严格求解这个方程还是相当困难的, 到目前为止, 仅对简单的  $H_2$  和  $H_2^+$  得到了精确的解。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_p \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} + \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} \right\} \psi = E \psi \quad (2.9)$$

由于组成分子体系的原子核的质量比电子的质量大  $10^3 \sim 10^5$  倍, 因此分子中的电子运动速度将比原子核的运动速度快得多, 当原子核间进行任一微小运动时, 迅速运动的

电子都能立刻进行调整，建立起与变化后的核力场相对应的运动状态。Born 和 Oppenheimer 依据上述物理思想对分子体系下的 Schrödinger 方程(2.9)进行处理，将分子中核的运动与电子运动分离开来，从而得到在某种固定核位置时体系的电子运动方程：

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{p,j} \frac{Z_p}{r_{pj}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi^{(e)} = E^{(e)} \Psi^{(e)} \quad (2.10)$$

其中， $E^{(e)}$  代表在固定原子核时分子体系的电子能量。分子轨道理论的核心是 Hartree-Fock-Roothann 方程。

### (1) 闭壳层分子的 HFR 方程

闭壳层分子意味着分子中所有电子均按自旋相反的方式进行配对，即对含有  $N$  个电子的分子体系，必须有  $n = \frac{N}{2}$  个空间轨道，这  $n$  个空间轨道记为  $\left\{ \Phi_i, i = 1, 2, 3, \dots, \frac{N}{2} \right\}$ ，表示为行列式波函数形式：

$$\Psi_0 = \left| \Phi_1 \alpha_1 \Phi_1 \beta_{(2)} \Phi_2 \alpha_{(3)} \Phi_2 \beta_{(4)} \cdots \Phi_{N/2} \alpha_{(N-1)} \Phi_{N/2} \beta_{(N)} \right|$$

不考虑磁相互作用，体系的 Hamiltonian 量表示为： $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^N \hat{g}(i, j)$ ，其中，

单电子算符  $\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N'} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}$  ( $N'$  代表原子核数目)，双电子算符为  $\hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$ 。体系的能量可以表示为：

$$E = 2 \sum_i \langle \Phi_i | h(i) | \Phi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^{N/2} \left[ 2 \langle \Phi_i \Phi_j | g(i, j) | \Phi_i \Phi_j \rangle - \langle \Phi_i \Phi_j | g(i, j) | \Phi_j \Phi_i \rangle \right] \quad (2.11)$$

如果将分子轨道表示为基函数的线性组合，用变分法确定组合系数，就得到 Roothann 方程<sup>[5]</sup>。选用的基函数，既可以是正交的，也可以是非正交的。常用的基函数有 Slater 基函数、Gauss 基函数或类氢函数。如果将分子轨道向基函数的完全集合展开，会得到单粒子近似下的精确解，但实际的计算只选取有限个基函数。假设分子轨道用基函数集合  $\{\chi_\mu, \mu = 1, 2, 3, \dots, m\}$  形式展开： $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu$ ，

于是(2.11)式展开为：

$$E = 2 \sum_{\mu, \nu} \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} \sum_{i, j} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \left[ 2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (2.12)$$

要计算系数  $c_{\mu i}$  在满足空间轨道正交归一性 ( $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ) 条件下的最优值，必须建立函数  $w = E - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ ，对其变分求极值，则有：

$$\begin{aligned} \delta w &= \delta E - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \delta \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \\ &= 2 \sum_i \sum_{\mu, \nu} \delta c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_{i,j} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} (\delta c_{\mu i}^* c_{\nu i}^* c_{\lambda j} c_{\sigma j} + c_{\mu i}^* \delta c_{\nu i}^* c_{\lambda j} c_{\sigma j}) \left[ 2 \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \end{aligned}$$

$$-2 \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} \varepsilon_{ij} \delta c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu} + \dots = 0$$

由于  $\delta c_{\mu}^*$  是任意的，并且  $|\varepsilon_{ij}|$  是 Hermite 矩阵。于是有：

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu} &= 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \\ F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} (\sum_j c_{\sigma j} c_{\lambda j}^*) (2\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle) \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} (2\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle) P_{\sigma\lambda} \end{aligned} \quad (2.13)$$

(2.13)式即为闭壳层分子的 Hartree-Fock-Roothann 方程。

一般地，(2.13)式被表示为矩阵形式：

$$FC = SCE \quad (2.14)$$

其中  $F = H + G$ 。(2.14)式中的  $F$ 、 $H$ 、 $G$  矩阵分别被称为 Fock 矩阵、单电子 Hamiltonian 矩阵、电子排斥矩阵。

(2.14)HFR 方程在形式上是求解本征值问题， $\varepsilon$  相当于算符  $F$  的本征值， $C$  相当于算符  $F$  的本征向量，但是它与一般的本征值问题不同，因为算符  $F$  本身与轨道组合系数有关，于是在求解 HFR 方程时只能用迭代的方法，即所谓的自洽场(Self-Consistent-Field)方法。迭代是否收敛的判据有两种，一种是本征向量判据，一种是本征值判据。

## (2) 开壳层分子的 HFR 方程

对于开壳层体系分子而言，存在两种可能的电子排布方法。一种是自旋限制 Hartree-Fock 理论，通常以 RHF 来表示，即对于由  $N$  个原子核和  $N$  个电子组成的分子体系， $2p$  个电子填充在闭壳层轨道  $\{\Phi_j, j = 1, 2, 3, \dots, p\}$ ，另外  $(N-2p)$  个电子填充在开壳层轨道  $\{\Phi_j, j = p+1, p+2, \dots, N-2p\}$  中。该理论与闭壳层情况类似，其 HFR 方程为：

$$\gamma F^0 C_m = \sum_j S C_j \varepsilon_{jm}$$

其中  $C_k$  和  $C_m$  分别为闭壳层和开壳层分子轨道的系数矩阵。第二种是自旋非限制 Hartree-Fock 理论，以 UHF 来表示。在该理论下，空间轨道被分为  $\alpha$ 、 $\beta$  两套，分别记为  $\Psi_i^\alpha$  和  $\Psi_i^\beta$  ( $i=1, 2, 3, \dots, N$ )，从而对于由  $N'$  原子核和  $N$  个电子组成的分子体系（其中含有  $p$  个  $\alpha$  电子、 $q$  个  $\beta$  电子， $p+q=N$ ），在该理论下，两套分子轨道  $\Psi_i^\alpha$  和  $\Psi_i^\beta$  将由两套不同的组合系数加以确定：

$$\Psi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{\mu}^{\alpha} \Phi_{\mu} \quad \Psi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu}^{\beta} \Phi_{\mu}$$

$c_{\mu}^{\alpha}$  与  $c_{\mu}^{\beta}$  线性无关。类似地，按照闭壳层体系处理方法得到：

$$\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) C_{\mu\nu}^{\alpha} = 0 \quad \sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) C_{\mu\nu}^{\beta} = 0$$

其中 Fock 矩阵定义为：

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}) \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda,\sigma=1}^N [(P_{\lambda\sigma}^{\beta} + P_{\lambda\sigma}^{\alpha}) \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\beta} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

密度矩阵定义为:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha_{occ}} C_{\mu i}^{\alpha*} C_{\nu i}^{\alpha} \quad P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\alpha_{occ}} C_{\mu i}^{\beta*} C_{\nu i}^{\beta}$$

而重叠矩阵  $S$ 、单电子 Hamiltonian 矩阵  $H_{\mu\nu}^{core}$  与闭壳层分子体系一致。

## (二) 半经验计算方法

由于从头算计算过程相当费时, J. A. Pople 提出半经验化近似, 主张用实验值代替某些双电子积分, 陆续出现了一系列半经验方法, 如 EHMO<sup>[6]</sup>、NDDO<sup>[7]</sup>、CNDO<sup>[8]</sup>、INDO<sup>[9]</sup>、ZINDO<sup>[10]</sup>、AM1<sup>[11]</sup>、PM3<sup>[12]</sup>等。半经验方法引入的一些近似极大地简化了计算工作量, 从而可能对一些较复杂的分子进行计算。

### 1. CNDO 法

1965 年, Pople, Santry 和 Segal 提出全忽略微分重叠(Complete Neglect of Differential Overlap Method)简称 CNDO 法。CNDO 方法是一种 SCF 分子轨道法, 在 Fock 矩阵元素中使用积分近似求解 Roothaan 方程,

$$\sum_{\nu} C_{\nu} \{H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\nu} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]\} = \epsilon \sum_{\nu} C_{\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.15)$$

若  $\mu$ 、 $\nu$ 、 $\lambda$  和  $\sigma$  均不相同, 即 4 个原子轨道属于 4 个不同的原子, 方程中的积分为四中心积分, 求解非常麻烦。Pople 提出假设两个原子轨道在空间任何地方都不重叠, 即采取忽略微分重叠(Neglecting Differential Overlap, NDO)近似, 即零微分重叠(Zero Differential Overlap, ZDO)近似<sup>[13,14]</sup>, 可表示为:  $\int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau = 0$ 。

式中  $\mu \neq \nu$ 。此时电子排斥积分为:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \phi_{\mu}(1)\phi_{\lambda}(1) | 1/r_{12} | \phi_{\nu}(2)\phi_{\sigma}(2) \rangle = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}\gamma_{\mu\lambda} \quad (2.16)$$

这样许多电子排斥积分被忽略, 尤其是三中心和四中心电子排斥积分都被忽略, 从而简化了计算。此时 Roothaan 方程中四中心积分可以处理为  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$ , 忽略三中心和四中心积分, 只计算单中心积分( $\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle$ )和双中心积分( $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$ )。

Roothaan 方程中的  $F_{\mu\nu}$  为:

$$F_{val,\mu\nu} = H_{val,\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1} \sum_{\sigma=1} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] \quad (2.17)$$

CNDO 方法把内层电子和原子核看做一个整体, 只处理全价电子。其价电子 Hamiltonian 算符为:

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right] + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i}^{n_{val}} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i}^{n_{val}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$



$$\hat{H}_{val}^{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i)$$

$n_{val}$  为价电子数目,  $V(i)$  是第  $i$  个价电子在原子核和内层电子所形成的场中的势能,  $\hat{H}_{val}^{core}(i)$  是  $\hat{H}_{val}$  的单电子部分。

CNDO 方法对所有原子轨道的重叠积分和电子排斥积分采取 NDO 近似, 并忽略所有双电子排斥积分中的微分重叠, 余下的库仑积分值仅与所属原子有关, 而与轨道类型无关。可以有:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \begin{cases} \gamma_{AA} & \mu, \lambda \in A \text{ (同属 } A \text{ 原子, 包括 } \mu = \lambda) \\ \gamma_{AB} & \mu \in A, \lambda \in B \end{cases}$$

即在 CNDO 方法中, 原子 A 的单中心电子排斥积分为  $\gamma_{AA}$ , 原子 A 和 B 的双中心电子排斥积分为  $\gamma_{AB}$ ,  $\gamma_{AA}$  和  $\gamma_{AB}$ , 积分使用原子 A 和原子 B 的轨道计算, 其值依赖轨道指数, 价电子数目以及原子 A 和原子 B 之间的距离。

对含核实的积分, 忽略单原子微分重叠,  $H_{\mu\mu}$  和  $H_{\mu\nu}$  表示为:

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B \hat{V}_B | \mu \rangle \quad (\text{设 } \mu \in A) \quad (2.19)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B \hat{V}_B | \nu \rangle \quad (\mu \neq \nu) \quad (2.20)$$

当  $\mu$  和  $\nu$  属于同一个原子 A, 即  $\mu, \nu \in A$  时,  $H_{\mu\nu}$  表示

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B \hat{V}_B | \nu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu | \hat{V}_B | \nu \rangle = 0$$

当  $\mu$  属于原子 A,  $\nu$  属于原子 B, 即  $\mu \in A, \nu \in B$  时,  $H_{\mu\nu}$  表示为:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B \hat{V}_B | \nu \rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \mu | V_C | \nu \rangle = \hat{\beta}_{AB} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}$$

采取上述近似后的 Roothaan 方程为  $\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu} = \epsilon C_{\mu}$ 。

其中  $F_{\mu\nu}$  矩阵元为:

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \\ &= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle + \sum_{\lambda \in A} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} \\ &= U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} \\ &= U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \end{aligned}$$

$$F_{\mu\nu} \frac{ZDO}{H_{\mu\nu}} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \frac{CNDO}{\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA} \quad (\mu, \nu \in A) \\ \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (\mu \in A, \nu \in B) \end{array} \right\}}$$

进一步整理得到 CNDO 近似下的 Roothaan 方程为:

$$\sum_{\nu} C_{\nu} \left\{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\nu} P_{\lambda\nu} [\langle \mu\nu | \lambda\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\lambda | \nu\sigma \rangle] \right\} = \varepsilon \sum_{\nu} C_{\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.21)$$

通过计算可求得组合系数  $\{C_{j\mu}\}$  和轨道能量  $\{\varepsilon_j\}$ , 进一步得到体系的总能量:

$$E_{\text{总}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} \frac{Z_A^{\text{core}} - Z_B^{\text{core}}}{R_{AB}}$$

其中第一部分为电子总能量, 第二部分为核间排斥能。也可以将总能量分割为单中心和双中心两部分, 即:

$$E_{\text{总}} = \sum_A^{all} E_A + \sum_{A < B}^{all} E_{AB}$$

这里  $E_A$  为单中心部分,  $E_{AB}$  为双中心部分, 可分别表示为:

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu}^A \left( P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \right) \gamma_{AA}$$

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \left( 2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB} \right) + \left( Z_A^{\text{core}} Z_B^{\text{core}} R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{AB} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} \right)$$

CNDO 按照参量化方案不同, 可分为 CNDO/1, CNDO/2, CNDO/SW, CNDO/BW, CNDO/S 等。

## 2. INDO

间忽略微分重叠法 (Intermediate Neglect of Differential Overlap Method) 简称为 INDO, 是对 CNDO 方法的改进, 即同一原子的原子轨道间的微分重叠不被忽略, 但是忽略双中心电子排斥积分。或者说, 它只是对单中心积分不作近似, 其余部分都和 CNDO 一样。在双电子积分处理上, INDO 方法比 CNDO 方法所做的忽略要少, 但两种方法在本质上是相同的。INDO 方法针对 CNDO 的结果进行改进, 尤其是在计算电子自旋共振谱时, 电子自旋分布的改进是很重要的。

在 INDO 方法中, 当  $\mu, \nu$  属于原子 A, 而  $\lambda, \sigma$  属于原子 B (但  $\mu \neq \nu, \lambda \neq \sigma$ ) 时, 积分  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  被忽略。因为这个积分是涉及同一原子的各对轨道重叠的排斥积分, 但不是单中心积分, 这也是 INDO 方法的特点, 即:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \frac{CNDO}{0} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

它是典型的交换积分形式, 其反应自旋相互作用, 可弥补 CNDO 计算自旋密度不好的缺陷。其余与 CNDO 方法相同, 包括参数的输入, 并且以 NDO 近似为前提。

### 3. NDDO

忽略微分重叠法(Neglect of Differential Overlap Method)简称 NDDO 方法是在 INDO 基础上进行改进发展起来的, 对于涉及同一原子的各轨道重叠的排斥积分全部予以保留, 不同原子间的重叠积分被忽略:

$$\varphi_{\mu}(1)\varphi_{\nu}(1)d\tau \begin{cases} \neq 0 & \mu, \nu \in A \\ = 0 & \mu \in A, \nu \in B \end{cases}$$

即只有当  $\mu$  和  $\nu$  是属于不同原子的原子轨道时才使用 NDO 近似。

NDDO 方法的 Roothaan 方程的 Fock 矩阵元素为:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu}^{AA} + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \quad (2.22)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\nu}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \quad (2.23)$$

核实矩阵元素为:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = U_{\mu\nu}^{AA} - \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | \hat{V}_B | \nu_A \rangle \quad (2.24)$$

$$H_{\mu\nu}^{AB} = \beta_{\mu\nu}^0 (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu}^{AB} \quad (2.25)$$

### 4. NDDO-G

1999 年, Rösch 及其合作者在 NDDO 近似基础上, 发展了使用点电荷模型和 Mataga-Nishimoto 公式计算双中心双电子积分的 NDDO-G 方法。NDDO-G 方法对 H, C, N 和 O 元素参量化, 可以计算分子的几何结构和光谱性质。

对于正交化的原子轨道, 闭壳层体系的 Fock 方程可以写成:  $FC = CE$ 。

Fock 矩阵元可以表示为:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu} P_{\nu\nu} (g_{\mu\nu} - 1/2h_{\mu\nu}) + \sum_B \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} \langle \mu\mu, \sigma\lambda \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + 1/2 P_{\mu\nu} (3h_{\mu\nu} - g_{\mu\nu}) + \sum_B \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} \langle \mu\nu, \sigma\lambda \rangle$$

$$F_{\mu\sigma} = \beta_{\mu\sigma} - 1/2 \sum_{\nu\lambda} \langle \mu\nu, \sigma\lambda \rangle$$

这里  $\mu$  和  $\nu$  为原子 A 的原子轨道,  $\sigma$  和  $\lambda$  为原子 B 的原子轨道。Fock 矩阵中的各项描述如下:

(I) 单中心单电子能量  $U_{\mu\mu}$  为原子轨道  $\mu$  中的一个电子动能的总和以及核吸引势能。

(II) 库仑积分  $g_{\mu\nu} = (\mu\mu, \nu\nu)$ , 交换积分, 计算中使用这些参数的光谱值。

(III) 原子 A 的单中心电子分布  $\mu\nu$  和原子 B 核间的核与电子吸引项  $V_{\mu\nu,B}$  使用相应的双中心双电子积分,  $V_{\mu\nu,B} = -Z_B (\mu\nu, s^B s^B)$ ,  $s^B$  代表 s 轨道,  $Z_B$  是原子 B 的有效核电荷。

(IV) 双中心单电子共振积分  $\beta_{\mu\sigma}$  为:  $\beta_{\mu\sigma} = (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) S_{\mu\sigma}$

参数  $\beta_{\mu}$  和  $\beta_{\nu}$  取自实验值, 重叠积分  $S_{\mu\sigma}$  使用指数为  $\zeta_s$  和  $\zeta_p$  的 Slater 型轨道计算。 $\sigma$ -共振相互作用使用参数  $\beta_s$  和  $\beta_p$  计算,  $\pi$ -共振相互作用使用参数  $\beta_{\pi}$ 。

NDDO-G 方法的局限性是三重态的激发能明显低于实验值, 若将参数  $\beta_{\pi}$  增大 1.35 倍, 则三重态的激发能会明显改进, 因此, 不能同时得到相同精度的单重态和三重态激发能。

### 5. AM1 方法

AM1(Austin Model 1)<sup>[15]</sup>是在 MINDO 方法基础上改进的。MINDO 方法的特点是采用半经验模型处理双电子排斥积分, 该方法所用的方程为:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu}^{AA} + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^B \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^A \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \quad (2.26)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\nu}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma}^A \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\sigma | \phi\lambda \rangle \quad (2.27)$$

其中核实 Hamiltonian 量的矩阵元选为:

$$H_{\mu\nu}^{AA} = U_{\mu\nu}^{AA} - \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | \hat{V}_B | \nu_A \rangle \quad (2.28)$$

该方法对于所需的单中心量  $U_{\mu\mu}, g_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$  和  $h_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$  的处理是仿照 MINDO/3 方法。MINDO 方法把双原子的电荷分布  $\phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^A$  和  $\phi_{\lambda}^B \phi_{\sigma}^B$  间相互作用看成是两堆电荷分布的多极矩相互作用之和。

$$\langle \mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B] \quad (2.29)$$

其中  $l, m$  分别为多极矩  $M_{lm}$  的级数和取向。这种近似展开必须保证多极矩相互作用应有好的渐近行为: 当  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时, 它们应收敛到经典相互作用; 当  $R_{AB} = 0$  时, 它们应当重现相应的单中心积数值。Dewar 等人将多极矩—多极矩相互作用选为:

$$[M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_i(R_{ij}) \quad (2.30)$$

其中  $f_i(R_{ij})$  是当  $R_{AB} \rightarrow \infty$  时和当  $R_{AB} \rightarrow 0$  时有好的渐近行为的半经验表达式。数值为  $e^2/2^l$  的点电荷相距  $D_l$  时多极矩记为  $[M_{lm}]$ 。对于第二周期原子(sp 价壳层), 它们得到:

$$D_1 = \frac{5}{3^{1/2}} \frac{(4\xi_{2s}\xi_{2p})^{5/2}}{(\xi_{2s} + \xi_{2p})^6} \quad (2.31)$$

$$D_2 = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \xi_{2p}^{-1} \quad (2.32)$$

其中  $\xi_{2s}$  和  $\xi_{2p}$  是 2s 和 2p 轨道的指数, 对于方程(2.30)中半经验函数  $f_i$ , 它们近似为:

$$f_i(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_i^A + \rho_i^B)^2]^{-1/2} \quad (2.33)$$

对于 sp 基组来说, 只用三个相加项  $\rho_i$ , 同时  $l=0, 1, 2$  分别表示单极、偶极和四极的性质。选择  $\rho_i$  使得(2.33)式可以给出正确的单中心半经验极限, 即对于两个单极相互作用给出极限  $g_{ss}$ , 两个偶极相互作用给出  $h_{sp}$ 。从而对于 Dewar-Sabelli-Kloman 近似,

$\rho_0 = e^2 / 2g_{ss}$ ,  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别由数值计算给出。于是, 根据公式(2.31)-(2.32), 使用确定的电荷距离  $D_i$  和相加项  $\rho_i$  表示出 MNDO 方法中的电子排斥积分。对于核实-电子吸引能和核实-核实排斥能以及共振积分  $\beta_{\mu\lambda}$ , 分别选成:

$$V_{\mu\nu}^B = \langle \mu_A \hat{V}_B | \nu_A \rangle = -C_B \langle \mu_A \nu_A | S_B S_B \rangle + f_2(R_{AB}) \quad (2.34)$$

$$V_{AB}^{\text{实}} = C_A C_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle + f_3(R_{AB}) \quad (2.35)$$

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (2.36)$$

经过细致地参数化处理后他们得到了用于 MNDO 方法中的最优化参数函数形式为:

$$f_2(R_{AB}) = 0 \quad (2.37)$$

$$f_3(R_{AB}) = C_A C_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle (e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (2.38)$$

$$f_3(R_{AB}) = C_H C_X \langle S_H S_H | S_X S_X \rangle (R_{HX} e^{-\alpha_A R_{HX}} + e^{-\alpha_B R_{HX}}) \quad (2.39)$$

$$f_4(R_{AB}) = \frac{(\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B)}{2} \quad (2.40)$$

从这些公式可以看出, MNDO 方法只含原子型参数。当在大约为范德华距离时, 原子间核-核的排斥被过高估计。这种倾向成为人们期望改进 MNDO 的主要原因。AM1 在理论框架上与 MNDO 相似, 不同的是 AM1 修正了核-核排斥。

$$E_{AB} = E_{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_i K_{A_i} \exp[-L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})^2] + \sum_j K_{B_j} \exp[-L_{B_j} (R_{AB} - M_{B_j})^2] \right\} \quad (2.41)$$

AM1 方法对 H, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br, I, Zn 和 Hg 进行参数化。与 MNDO 不同, AM1 方法在同一个原子的价轨道指数  $\zeta_s$  和  $\zeta_p$  可以是不同值。MNDO 方法过高估计原子间的排斥, AM1 方法对此进行修改, 即 AM1 方法主要对 MNDO 中的核-核排斥函数(CRF)进行了修正, AM1 中的 CRF 表达式为:

$$\text{CRF}(AB) = Z_A Z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)]$$

$$\text{这里 } F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{A_i} \exp[L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})^2]$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{B_j} \exp[L_{B_j} (R_{AB} - M_{B_j})^2]$$

除了 CRF 外, AM1 中的公式与 MNDO 在本质上相同, 单中心电子排斥保持不变。

Dewar 的 AM1 由大量实验数据参量化, 在参量化时又未用组态相互作用 CI, 故其参数中包含了一定电子相关考虑。所以对一般化学反应问题只要不涉及非动态相关起重要作用的情况, AM1 的研究可以不必再加 CI 计算。与 CNDO 和 INDO 方法相比, 参量化后的 MNDO, AM1 的计算可靠性得到改善, 而 CNDO, INDO 等一般只用了一些小分子的低水平从头计算数据及少量光谱数据作参量化依据。

AM1 中的参量化是固定的, 各种参数不能由使用者随意改动以适合其所处理问题, 这与 EHMO,  $X_{\alpha}$ , CNDO 和 INDO 等的参量化不同。其目的是力图保证计算结果的一致

性、可靠性和可比性。

### 6. Parametric Method 3 方法 (PM3)

早期对于 MNDO 模型有两种参量化方法, 除 AM1 外, 1989 年, Stewart 将 AM1 重新参量化, 提出一种基于 MNDO 模型的 MNDO-PM3 方法<sup>[12,16]</sup>, 或简记为 PM3。

PM3 与 AM1 的区别在于单中心电子排斥积分被看作是进行优化的参数, 每个原子的核排斥函数包含两个 Gauss 项。PM3 方法对 H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Cd 和 Hg 参量化。

PM3 对于每一个原子有 18 个参数组成的参数集, 记为  $P = P_1, \dots, P_b, \dots, P_N (i = 1, \dots, N)$ 。这 18 个参数为  $U_{ss}, U_{pp}, \beta_s, \beta_p, \zeta_s, \zeta_p, \alpha, G_{ss}, G_{sp}, G_{pp}, G_p^2, H_{sp}, a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$ 。对于氢原子则只有 11 个参数, 涉及到 p 轨道的项不存在。在参数的优化过程中用参考函数来代替实验观察函数, 实验观察函数可以通过多次生成热测定值的权重处理得到, 这个量是无维数量。同时分子的性质可以用于定义理论参考函数, 依据实验与理论参考函数差值的平方可以调节优化参数。在 PM3 中使用以上三种类型的参考函数。

可以依据生成热、电离势和偶极矩的实验值与计算值分别得到实验与理论参考函数。由于要求参考函数是无维数的, 所以需要加入一个权重因子( $\omega$ )来转换。例如, 下面三个式子分别是生成热、偶极矩和电离势参考函数( $q$ ):

$$q_i = \omega_i \Delta H_{f_i}^{calc}; \quad q_i = \omega_i D_i^{calc}; \quad q_i = -\omega_i \epsilon(-n)_i$$

式中:  $\epsilon(-n)_i$  是最高占据能级以下  $n-1$  个分子轨道能级。几何构型函数可从  $\Delta H_f$  得来,

$$q_i = -\omega_i \frac{\delta \Delta H_f}{\delta \chi_i}, \quad \text{式中: } \chi_i \text{ 是由实验确定的坐标, 可以是键长、键角或二面角。}$$

依据生成热的参考函数可以表示为:  $q_i(\Delta P) = C_i + \sum_j \sum_k \alpha'_{jk} \Delta P_j^k$ 。式中:  $C_i$  是所计算的生成热,  $\Delta P_j = P_j^0 - P_j$ ,  $P_j^0$  是 MNDO 计算的值。如果参数值只有小的差异, 可以简化为:  $q_i(\Delta P) = C_i + \sum_j \alpha_{ij} \Delta P_j$ 。

参考函数和参数的关系可以表示为:  $\frac{\delta q_i}{\delta U_{ss}(k)} = -10 \sum_{\lambda} C_{\lambda}^2 \delta(\lambda, s_k)$ 。若  $\lambda$  表示类型  $k$  的一个 s 原子轨道, 则  $\phi(\lambda, s_k) = 1$ ; 否则  $\phi(\lambda, s_k) = 0$ 。可以定义一个误差函数:  $S = \sum_i (q_i^{calc} - q_i^{exp})^2$ 。依据上述一系列公式进行优化以得到合理的参数值结果。

PM3 与 AM1 相比有明显的改进, 但也有一些不足: 现在使用 PM3 进行计算的分子还不多, 因此它的局限性还有待进一步考察。

### (三) 密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)

近年来, 密度泛函理论(DFT)<sup>[17]</sup>在分子和固体的电子结构研究中得了广泛应用, 由于计算量只随电子数目的 3 次方增长, 可用于较大分子的计算, 而且结果的精度优于 Hartree-Fock 方法, 一般可达 MP2 的水平, 对于含有过渡金属的体系更显示出优越性。

DFT 方法已被成功的应用于分子的结构和性质、光谱、能谱、热化学、反应机理、过渡态结构和活化能垒等许多问题的研究<sup>[18-23]</sup>。

密度泛函理论起源于 20 世纪 20 年代的量子力学研究，其理论基础是通过普遍的电子密度泛函来模型电子相关。现代密度泛函理论是在 Thomas-Fermi-Dirac 模型以及 Slater 在量子力学方面所做的基础工作和 Hohenberg-Kohn 理论<sup>[24]</sup>基础上形成的。

1964年，Hohenberg 和Kohn创立了电子密度泛函理论。1976年，Kohn和Sham提出电子密度泛函理论中的单电子方程，即著名的Kohn-Sham(KS)方程<sup>[25]</sup>。密度泛函理论跳出了前面所有理论中以电子波函数作为变量的框架，以电子密度作为基本变量，降低了自由度，从而大大简化了计算，为量子化学的发展开辟了一条新途径。密度泛函理论完全基于量子力学的从头算(*ab initio*)理论，为了与其他量子化学从头算方法区分，人们通常把基于密度泛函理论的计算叫做第一性原理(First Principles)计算。

### 1. Thomas-Fermi 模型

1927年，Thomas和Fermi<sup>[26]</sup>提出建立在均匀电子气模型上的Thomas-Fermi模型。在均匀电子气模型中，电子不受外力作用，彼此间也无相互作用。这时，电子运动的 Schrödinger方程是最简单的波动方程，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) = E(r) \quad (2.42)$$

通过求解、推导得到电子密度，

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (2.43)$$

$$\text{和单电子的动能 } T_e = \frac{3E_F}{5} \quad (2.44)$$

其中 $E_F$ 是体系的Fermi能，于是体系的动能密度为：

$$t[\rho] = \rho T_e = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \equiv C_k \rho^{5/3} \quad (2.45)$$

考虑到原子核等因素产生的外场 $v(r)$ 和电子间的经典库仑相互作用，可以得到电子体系的总能量：

$$E_{TF}[\rho] = C_k \int \rho^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.46)$$

这样，能量仅取决于电子密度函数 $\rho(r)$ ，称为电子密度泛函(Density Functional)。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)因此得名。Thomas-Fermi模型是一个比较粗糙的模型，忽略了电子间的交换相关作用。为考虑电子的交换相关效应，最简单的方法就是在(2.46)的能量公式里直接加入一项或几项修正项，如Thomas-Fermi-Dirac理论，在(2.46)中加上电子交换项：

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r)dr$$

其中  $C_x = 3(3/\pi)^{1/3}/4$ 。

1964年, Hohenberg和Kohn在这个模型的基础上打破了其能量泛函形式的束缚, 创立了严格的密度泛函方法。

## 2. Hohenberg-Kohn 定理

密度泛函理论的严格理论基础是Hohenberg-Kohn(HK)第一和第二定理<sup>[24]</sup>。第一定理证明体系的基态电子密度与体系受到的外势场之间有一一对应关系, 从而对于给定的体系基态电子密度存在唯一的哈密顿算符与之对应。外势是指除了电子相互作用以外的势, 例如体系中原子核的库仑势等。系统的Hamiltonian量为:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$$

其中  $\hat{T}$  为电子动能,  $\hat{V}$  为外势,  $\hat{U}$  是电子相互作用势。不同体系的  $\hat{H}$  中,  $\hat{T}$  和  $\hat{U}$  的表达式是一样的, 只有外势  $\hat{V}$  不同, 确定了外势, 也就确定了体系的  $\hat{H}$ 。因此, 这一定理表明由电子密度可以决定系统Hamiltonian量  $\hat{H}$  所决定的所有性质。由  $\hat{H}$  通过  $\hat{H}^a = E_0^a$  可唯一确定系统的波函数, 因此电子密度也决定了系统波函数所决定的所有性质。

第二定理为对任意一个试探单粒子密度  $\tilde{\rho}(r)$ , 只要  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ,  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$  则有  $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ ,  $E_0$  为体系的基态总能量。根据变分原理, 这个定理显而易见是成立的。

## 3. Kohn-Sham 方程

1965年, Kohn和Sham提出了Kohn-Sham方程, 提取  $\hat{T}$  和  $\hat{U}$  中的主要部分, 把其余次要部分合并为一个交换相关项, 引进了一个与相互作用  $N$  电子体系有相同电子密度的假想的非相互作用  $N$  电子体系作为参照体系  $R$ 。因为电子之间无相互作用, 因此其Hamiltonian量、基态波函数和动能算符可以写为:

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_R(r) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{Ri}(r_i) \right) \quad (2.47)$$

$$\psi_R(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_N(r_N)| \quad (\phi_i(r_i) \text{ 被成为KS轨道}) \quad (2.48)$$

$$T_R = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2.49)$$

真实体系的电子总能量  $E = T + V + U$ , 其中  $T$ ,  $V$ ,  $U$  分别是电子动能, 外势能, 电子相互作用能。电子相关能为:

$$E_{XC} = (T - T_R) + \left( U - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \right) \quad (2.50)$$

电子总能量为:



$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T_R + V + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc} \\
 &= T_R + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho]dr
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

由于  $\int \rho(r)dr = N$ ，根据变分原理得到：

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho] \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{2.52}$$

其中  $v_{xc}[\rho] = \delta \int \epsilon_{xc}[\rho]\rho(r)dr / \delta\rho$  是交换相关势密度

(2.52)即为著名的KS方程。在KS方程中，有效势 $v_{eff}$ 由电子密度决定，而电子密度又由KS方程的本征函数(即KS轨道)求得，所以我们需要自洽求解KS方程。这种自洽求解过程通常被称为自洽场(SCF)方法。当我们得到一个自洽收敛的电荷密度 $\rho_0$ 后，我们就可以得到系统的总能：

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(r)\rho_0(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho_0(r)\epsilon_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho_0] \tag{2.53}$$

当考虑自旋极化时，由于交换相关能泛函是近似的，因此需要把电子密度 $\rho(r)$ 分成自旋 $\alpha$ 的电子密度 $\rho^\alpha(r)$ 和自旋 $\beta$ 的电子密度 $\rho^\beta(r)$ 两个部分。Kohn-Sham方程虽然正确计算了体系的大部分动能，但是却重新引入轨道波函数，使整个方法的变量数目又变为 $3N$ ，失去了密度泛函理论的简洁。但是由于交换相关部分通常很小，而且对目前各种近似，交换相关能泛函都能取得很好的结果，所以Kohn-Sham方法的精度通常优于MP2(MP二级多体微扰)，而计算量也要小。

#### 4. 交换相关泛函

在DFT方法中将分子电子的总能量泛函拆分为四项：

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc}$$

其中， $E^T$ 是动能项， $E^V$ 为核与电子间的吸引能和核间的排斥能， $E^J$ 为电子间的排斥能， $E^{xc}$ 为交换-相关能项，(包括自旋平行的电子间的交换能以及被HF单电子近似所忽略的电子动态相关能项)。

$E^{xc}$ 可表达为包含自旋密度和可能梯度的积分，即：

$$E^{xc}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r}))\rho(r)d\vec{r} \tag{2.54}$$

其中 $\rho_\alpha, \rho_\beta$ 分别为 $\alpha, \beta$ 电子的自旋密度， $\rho$ 为总电子密度(即 $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ) $E^{xc}$ 称交换相关能泛函，一般将 $E^{xc}$ 分成交换和相关两部分：

$$E^{xc}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \tag{2.55}$$

交换和相关两个部分分别对应于同自旋和混自旋作用。(2.55)左右两项都是电子密度的泛函，将它们分别定义为交换泛函和相关泛函。两个组分均有两种不同精度的近似

等级, 即仅考虑电子密度  $\rho$  的局域泛函和取决于  $\rho$  和它的梯度  $\nabla\rho$  的梯度校正泛函。

### (1) 局域密度近似泛函

从最简单的均匀电子气模型出发, 可以得到局域密度近似(Local-Density approximation, LDA)泛函<sup>[27]</sup>。交换泛函仅和局域的电荷密度有关, 而与密度的变化无关, 它是交换相关能量泛函的简单近似。在局域密度近似下, 交换相关能量可以写为:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.56)$$

这里  $\epsilon_{xc}$  是  $\rho$  的一般“函数”, 而不是KS方程中的“泛函”。比较常用的是由Slater交换泛函和VWN 相关泛函组合得到的SVWN交换泛函。Slater交换泛函<sup>[28]</sup>是均匀电子气交换泛函的精确形式。如果在HF方法中加入Slater交换泛函, 则被称为HFS方法, 进一步改变Slater交换泛函的常数系数, 就得到所谓的  $X\alpha$  方法。VWN相关泛函<sup>[29]</sup>是用Monte-Carlo方法数值拟合出来的对均匀电子气模型精度很高的相关泛函。此外, 最新的局域密度交换泛函是1992年由Perdew和Wang提出的, 目前被广泛使用(例如在DMol中被称为PWC 泛函)。

LDA方法虽然形式简单, 但由于实际计算中的加和效应和平均效应<sup>[30]</sup>, 因此LDA对许多体系都能给出很好的结果。在共价键、离子键或金属键结合的体系中, LDA可以很好地预测分子的几何构型, 对键长、键角、振动频率等也都可以给出很好的结果。但是LDA方法普遍过高地估计了结合能, 特别是对于结合较弱的体系, 过高的结合力使得键长过短, 误差较大。此外, 它在  $r \rightarrow \infty$  时的渐近行为不是理论上的  $-1/r$ , 而是指数下降。

### (2) 广义梯度近似泛函

在LDA基础上一个自然的改进就是引入电荷密度的梯度, 以考虑电荷分布的不均匀性。其中最常用的是广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)。在GGA近似下, 交换相关能是电子(自旋)密度及其梯度的泛函。即:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) dr$$

通常将  $E_{xc}$  分为交换  $E_x$  和相关  $E_c$  两个部分, 分别寻找合适的泛函。

常用的交换泛函中, Becke1988交换泛函<sup>[31]</sup>(简称B88或B), 是参照惰性气体原子He到Rn的数据拟合得到的泛函, 满足在  $r \rightarrow \infty$  时的渐近行为  $-1/r$ 。在B88的基础上做一些改进, Perdew和Wang得到了PW91泛函<sup>[32]</sup>, Barone和Adamo得到了改进的PW91泛函<sup>[33]</sup>(MPW91或MPW)。另一类无实验参数的泛函, 以Perdew, Burke和Ernzerh的1996泛函<sup>[34]</sup>(PBE), 以及早些时候的Perdew86泛函<sup>[35]</sup>(P86)为代表, 它们都是约化梯度  $s$  的有理函数及其开方形式。

相关泛函的形式相对更加繁琐, 其中P86泛函包含了一个拟合Ne原子的实验参数, Lee, Yang和Parr1988泛函<sup>[36]</sup>(LYP)包含一个拟合He原子的实验参数; 在P86的基础上得到了无实验参数泛函PW91, 此外PBE泛函也是无实验参数的泛函。原则上可以使用这些交换和相关泛函的任意组合形式作为交换相关泛函进行计算, 但实际上只有某些组合是比较常用的, 例如BP86, BLYP, PW91PW91, 以及LDA的SVWN等。不同的LDA方案之间大同小异, 但不同的GGA方案可能给出完全不同的结果<sup>[37]</sup>。

### (3) 杂化密度泛函

除了LDA和GGA以外，还有杂化密度泛函。杂化密度泛函考虑了HF形式的交换作用，即采用杂化的方法，将HF形式的交换泛函包含到 $E_{XC}$ 中，

$$E_{XC} = c_1 E_{XC}^{HF} + c_2 E_{XC}^{DFA}$$

其中， $E_{XC}^{DFA}$ 表示LDA或GGA的交换相关泛函。例如最常用的B3LYP泛函<sup>[38]</sup>，B3LYP中，3表示三个参数，B和LYP分别表示用到的交换和相关泛函是B88和LYP。同样的三参数杂化泛函有B3P86，B3PW91等。此外还有单参数的杂化泛函，例如MP-W1PW91<sup>[39]</sup>等。一般认为，在能量计算方面，杂化泛函可得到相对最好的结果<sup>[40]</sup>。

### (四) 时间依赖的密度泛函理论 (TD-DFT)

1978年，Peukert首先得到时间依赖Kohn-Sham方程，但是传统的Kohn-Sham方程只能处理基态分子，扩展密度泛函方法处理激发态成为一个研究的热点问题。继Zangwill和Soven将动态定域密度近似应用到有限体系的动态反应中，这是最初应用在稀有体系的动态光反应的计算中和稀有气体的光吸收上。Deb和Ghosh<sup>[41]</sup>，Bartolotti<sup>[42]</sup>对于限制性的外部微扰的时间依赖密度泛函理论进行了系统阐述。Bartolotti考虑了绝热过程，而Ghosh和Deb则考虑了重要体系的周期性势能。

这里介绍一下Gross及其合作者对于时间依赖DFT的最近研究。我们知道含时Schrödinger方程为：

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (2.57)$$

这里的哈密顿函数 $\hat{H}$ 包含动能 $\hat{T}$ ，库仑相互作用 $\hat{W}$ 和含时的外部势能 $\hat{V}(t)$ ：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}(t)$$

Runge-Gross的研究是以初始定态 $\Psi(t_0) = \Psi_0$ 为起点发展起来的。其中外部势能 $\hat{V}(t)$ 可能包含几个外部的含时势能，每个在指定时间 $t_0$ 附近的Taylor系列中能够扩展。Runge和Gross的证明表明，分别在标量势能 $v(r,t)$ 和 $v'(r,t)$ 的作用下，相同起始态 $\Psi(t_0)$ 的两个体系的密度 $\rho(r,t)$ 和 $\rho'(r,t)$ 在 $t_0$ 附近Taylor扩展时与多个不同的纯粹的含时函数 $C(t)$ 变化时是不同的。结果属于一定含时密度 $\rho(r,t)$ 的含时外部势能与纯粹的含时函数 $C(t)$ 不同，它决定了整个的含时波函数。这与含时过程中参数 $\alpha(t)$ 不同：

$$\Psi(t) = e^{-i\alpha(t)} \tilde{\Psi}[\rho](t) \quad (2.58)$$

很明显含时量子力学算符 $\hat{O}(t)$ 的期望值是一个完全独特的密度函数：

$$O[\rho](t) = \langle \tilde{\Psi}[\rho](t) | \hat{O}(t) | \tilde{\Psi}[\rho](t) \rangle \quad (2.59)$$

在这里仅考虑标量势能，即不考虑向量势能 $A(r,t)$ ，这就暗示了对磁效应的完全处理需

要对该方法进行扩展。这个扩展被称为时间依赖密度流函数理论(TDCDFT)，因为含时密度  $\rho(r,t)$  对于一个磁性体系的描述是不够的，而密度流  $j(r,t)$  却是必须的了。用于静态的近似密度流函数由 Vignale 和 Rasolt 提出，它是建立在密度和顺磁密度流的基础上。Colwell, Lee 和 Handy 在 Vignale-Rasolt 近似的基础上扩展了其在磁性方面的应用。近年来 Capelle 和 Gross 提出了新的有意义的建议，建立了自旋密度函数理论和密度流函数理论二者之间的联系，同时在二者之间联系的基础上引入了新的近似，在这里只考虑了电场的作用。

为了得到计算电子密度的一个常规方法，在基态的处理中，应用了对 HK 定理的第二部分的总能量的 Rayleigh-Ritz 最低原理。但因为没有适用的最低能量原理，该方法在含时条件下是不可能的，而只能采用静态作用原理。

应用以上提到的在  $t_0$  边界条件下，解决含时 Schrödinger 方程找到等同的积分作用 A 的静止点：

$$A = \int_0^1 dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (2.60)$$

为了使含时密度和波函数一致，可以看作是 A [ $\rho$ ] 的密度函数：

$$A[\rho(r,t)] = \int_0^1 dt \langle \Psi[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi[\rho](t) \rangle \quad (2.61)$$

在精确的含时密度中必须有一个静止点，这个确切的密度可以从 Euler-Lagrange 方程中求得：

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r,t)} = 0 \quad (2.62)$$

密度函数 A [ $\rho$ ] 可重新写成：

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_0^1 dt \int dr \rho(r,t) v(r,t)$$

这里常函数  $\beta$  (广泛的对于库仑相互作用  $\hat{W}$  的特殊选择) 为：

$$\beta[\rho] = \int_0^1 dt \langle \Psi[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{W} | \Psi[\rho](t) \rangle$$

在含时理论中起着普遍函数 F( $\rho$ ) 的作用。

以上提出了求含时电子密度  $\rho(r,t)$  的一个常规方法，但却不是一个可行的方法，为了应用以上的理论，必须引入一系列含时 KS 方程。为了做到这些，假定存在一个非相互作用的粒子体系，其中，粒子在固定的含时势能  $v_s(r,t)$  作用下运动，此时的密度与相互作用的密度是相同的。在基态中，假设存在一个唯一势能  $v_s(r,t)$ ，因为 Runge-Gross 原理和准确的含时密度只能通过含时的 Kohn-Sham 方程得到：

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\vec{r}, t) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho](r, t) \right) \varphi_j(r, t) \quad (2.63)$$

密度由非相互作用轨道得到:

$$\rho(r, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r, t)|^2 \quad (2.64)$$

势能  $v_s[r, t]$  通常称为含时 KS 势能, 公式为:

$$v_s[\rho](r, t) = v(r, t) + \int dr' \frac{\rho(r', t')}{|r - r'|} + v_{xc}(r, t) \quad (2.65)$$

其中,  $v[r, t]$  是外场能,  $v_{xc}[r, t]$  含时的相关交换势能, 这个未知的部分  $v_s[r, t]$  是实际应用中的近似。它通过下式的关系与作用函数 A 中的  $A_{xc}$  部分相关:

$$v_{xc}[\rho](r, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)}$$

在这里, 相互作用函数的 xc 部分定义为:

$$A_{xc}[\rho] = B_s[\rho] - B[\rho] - \frac{1}{2} \int_0^t dt \int dr \int dr' \frac{\rho(r, t) \rho(r', t)}{|r - r'|}$$

$B_s$  对应于 B 的非相互作用。

1996 年, Petersilka<sup>[43]</sup> 等提出根据时间依赖密度泛函理论计算激发态能量的方法。设体系外势  $V(\vec{r}, t) = V_0(\vec{r}) + V_1(\vec{r}, t)$ , 式中  $V_0(\vec{r})$  为对应于体系基态的外势,  $V_1(\vec{r}, t)$  为与时间有关的微扰外势。密度响应函数定义为:

$$\chi(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \frac{\delta \rho[V](\vec{r}, t)}{\delta V(\vec{r}', t')} \Big|_{V|_{\rho_0}} \quad (2.66)$$

$\rho_0(\vec{r})$  为体系基态电荷密度。对微扰势  $V_1(\vec{r}, t)$  的线性密度响应  $\rho_1(\vec{r}, t)$  为:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int dt' \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}t, \vec{r}'t') V_1(\vec{r}'t') \quad (2.67)$$

定义 Kohn-Sham 相应函数为:

$$\chi_s(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \frac{\delta \rho[V_s](\vec{r}, t)}{\delta V_s(\vec{r}', t')} \quad (2.68)$$

$V_s(\vec{r}, t)$  为 Kohn-Sham 方程中的有效势, 即:

$$f_{xc}[\rho](\vec{r}t, \vec{r}'t') = \frac{\delta V_{xc}[\rho](\vec{r}t)}{\delta \rho(\vec{r}'t')}$$

$V_{xc}[\rho](\vec{r}t)$  为交换相关势, 则有:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}t, \vec{r}'t') &= \chi_s(\vec{r}t, \vec{r}'t') + \int d\vec{x} \int d\tau \int d\vec{x}' \int d\tau' \chi_s(\vec{r}t, \vec{x}\tau) \\ &\times \left( \frac{\delta(\tau - \tau')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} + f_{xc}[\rho_0](\vec{x}\tau, \vec{x}'\tau') \right) \chi(\vec{x}'\tau', \vec{r}'t') \end{aligned}$$

而  $\rho_1(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \chi_s(\vec{r}t, \vec{r}'t') V_{s1}(\vec{r}'t')$

$$V_{s1}(\vec{r}t) = V_1(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' \int d\tau' f_{xc}[\rho_0](\vec{r}t, \vec{r}'t') \rho_1(\vec{r}', t') \quad (2.69)$$

对上式进行 Fourier 交换, 得到精确的与频率有关的线性密度响应为:

$$\rho_1(\vec{r}\omega) = \int d\vec{r}' \chi_s(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) [V_1(\vec{r}'\omega) + \int d\vec{x} \left( \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{x}|} + f_{xc}[\rho_0](\vec{r}', \vec{x}; \omega) \right) \rho_1(\vec{x}\omega)] \quad (2.70)$$

可将(2.70)式改写为:

$$\int d\vec{x} \left[ \delta(\vec{r} - \vec{x}) - \int d\vec{r}' \chi_s(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \left\{ \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{x}|} + f_{xc}[\rho_0](\vec{r}', \vec{x}; \omega) \right\} \right] \rho_1(\vec{x}\omega) = \int d\vec{r}' \chi_s(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) V_1(\vec{r}'\omega)$$

$\rho_1(\vec{x}\omega)$  作为  $\omega$  的函数, 在  $\omega = \Omega$  (激发能) 处有极点, 而  $\chi_s$  在  $\omega = \omega_{jk}$  处有极点。一般  $\Omega \neq \omega_{jk}$ , 当  $\omega = \Omega$  时方程右边为有限值, 故要求上式左边的积分算符具有零本征值, 即下式成立:

$$\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \chi_s(\vec{x}, \vec{r}'; \omega) \left[ \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + f_{xc}[\rho_0](\vec{r}', \vec{r}'; \omega) \right] \xi(\vec{r}'\omega) = \lambda(\omega) \xi(\vec{x}\omega) \quad (2.71)$$

(2.71)式原则上可求得精确的激发能  $\Omega$ 。用这个方法计算第二族原子(Be、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd)的最低激发能, 结果误差在 0.05eV 以内。

在用上述 TD-DFT 响应理论计算激发能时只用到基态 Kohn-Sham 方程的本征值与轨道, 只需作一次自洽场计算。与上面说过的两种方法不同, 在绝热近似下, 只用到基态时的交换相关能泛函。激发能的计算自然地解决了多重态结构问题。但上述方法由于对交换相关势采用了绝热近似, 只适用于低激发态, 对高激发态计算误差比较大, 并且由于要计算双电子排斥积分, 计算量比较大, 迄今只用来计算过原子或一些简单分子。

### (五) 密度泛函计算软件

目前采用 Gaussian 基的密度泛函程序主要有 GAUSSIAN、MOLPRO、TURBOMOLE 等。采用 Slater 基的代表程序是 ADF。采用数值基(外加 Slater 基)的程序有 Dmol。下面简单介绍纯粹的 DFT 程序 ADF、包含 HF 和 DFT 的 Gaussian 等。

#### 1. Gaussian (<http://www.gaussian.com>)

1998 年度诺贝尔化学奖授予了两位成就卓越的量子化学家-美国加利福尼亚大学的 Walter Kohn 和美国西北大学的 John A. Pople, 以奖励 Walter Kohn 的密度泛函理论和 John A. Pople 的量子化学计算方法对化学的巨大贡献。目前量子化学理论界使用最为广泛的计算程序就是由 John A. Pople 研究组发展起来的 Gaussian。该程序的第一版本 Gaussian70 于 1970 年完成。此后, 从 Gaussian76 到 Gaussian03 九个版本的逐步完善, Gaussian 已经成为量子化学理论界中最流行的计算软件, 以其功能强大而闻名, 可执行程序可以在不同

型号的超级计算机、工作站和个人计算机上运行，并相应有不同的版本。Gaussian除了提供多种泛函的密度泛函方法以外，还提供分子动力学方法、半经验方法、HF以及后自洽场方法等。可以计算分子能量和结构，过渡态的能量和结构，化学键以及反应能量，分子轨道，偶极矩和多极矩，原子电荷和电势，振动频率，红外和拉曼光谱，NMR，极化率和超极化率，热力学性质，反应路径。计算可以模拟气相和溶液中的体系、模拟基态或激发态。Gaussian也是研究取代效应，反应机理，势能面和激发态能量的有力工具。Gaussian03增加了PBC模块，用于研究周期体系，例如聚合物，表面，和晶体。PBC模块可以对一维、二维或三维重复性分子或波函求解具有边界条件的Schrödinger方程。Gaussian03在激发态计算方面做了增强，由于改善了在完全组态相互作用计算中求解CI矢量的算法，提高了CASSCF执行效率。对能量和梯度计算可以使用约14个轨道。增强了限制活性空间(RAS)的SCF方法，RASSCF把分子轨道分成五个部分：最低占据轨道(计算中作为非活性轨道考虑)，计算中作为双占据的RAS1空间，包含对所研究问题非常重要的分子轨道的RAS2空间，弱占据的RAS3空间，以及未占据轨道(计算中做冻结处理)。在基本算法方面Gaussian03使用Harris泛函产生初始猜测，这个泛函是对DFT非迭代的近似，它产生的初始轨道比Gaussian98要好，对有机体系有所改善，对金属体系有明显改善。

Gaussian的基组采用收缩的Gaussian基函数，可对任何一般的收缩gaussian函数进行单电子和双电子积分。这些基函数可以是笛卡尔高斯函数或纯角动量函数，多种基组存储于程序中，通过名称调用。积分可储存在内存，外接存储器上，或用到时重新计算。对于某些类型计算，计算花费可以使用快速多极方法(FMM)和稀疏矩阵技术线性化。

## 2. ADF (<http://www.scm.com>)

ADF(Amsterdam Density Functional)发展于20世纪七十年代，主要研究小组在Amsterdam的Vrije大学和Canada的Calgray大学。ADF是专门作密度泛函计算的软件，它可以比较好地处理重元素的相对论效应，包括ADF和BAND两部分。ADF功能有单点计算、几何优化、过渡态、频率和热力学性质、跟踪反应路径，理论预测化学催化过程、计算任意电子组态、激发能和(超)极化率、使用含时密度泛函(TDDFT)理论(于1999年和2002年分别加入到ADF模块和BAND模块中)、NMR化学位移、激发能、超极化率、范德瓦尔斯系数、用QM/MM(量子力学/分子力学)混合近似处理大体系环境、用ZORA方法处理重金属元素的相对论效应。ADF使用的全部是Slater型基组。2002版的基组库包含了核电荷数从1到118的所有元素，而且对常见元素有不同尺寸的基组，并且对在ZORA近似中的相对论计算和需要附加弥散基函数的响应计算提供了特殊的基组。

## 3. Material Studio (<http://www.accelrys.com>)

MS是一个专门的材料模拟和建模的平台，能够深入分析有机、无机晶体、无定形材料以及聚合物，可以在催化剂、聚合物、固体化学、结晶学以及材料特性等材料科学研究领域进行性质预测、聚合物建模和X射线衍射模拟，它包括两个密度泛函计算模块，DMol<sup>3</sup>和CASTEP。DMol<sup>3</sup>是密度泛函程序，可用于研究均相催化、多相催化、分子反应性、分子结构等，也可预测溶解度、蒸气压、配分函数、溶解热、混合热等性质。DMol<sup>3</sup>

采用数值原子轨道基函数，并且采用Hartree势的多级展开方法，因此DMol<sup>3</sup>的计算速度较快。虽然它的精度不如Gaussian，但是由于它计算速度较快，且可以自动判断体系的能量最低的自旋多重度，因此常可以用其计算结果作为初步结果，以供Gaussian做进一步计算。而且，由于计算量不大，DMol<sup>3</sup>可以用于更大体系的计算。DMol<sup>3</sup>以前的版本主要是用来模拟分子体系，而当前的版本加入了周期性边界条件的处理，也可用来计算固体。CASTEP用Fortran90语言编写，使用密度泛函理论模拟固体、界面和表面的特性，研究的材料包括陶瓷，半导体，金属，矿物，沸石，液晶等。可以计算总能量、力和张量，包含或不包含内部/外部束缚的几何结构放松，NVE/NVT/Langevin分子动力学，过渡态搜索，弹性系数，用线性响应理论计算声子频率。CASTEP选择局域和非局域交换-相关泛函，整个周期表的超软和平面波赝势，显示能带结构、局域和部分态密度，计算含频介电函数和光学特性。

#### 4. VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/welcome.html>)

VASP的全称是“维也纳从头计算模拟包”，使用赝势和平面波基组，进行从头量子力学、分子动力学计算的软件包，它是基于CASTEP(1989版)开发的。主要用于具有周期性的晶体或表面的计算，通过采用大单胞，也可以用于处理小的分子体系。与同类软件相比，它较早地实现了超软赝势，计算量相对于一般的模守恒赝势方法大为减少。最近，VASP又加入了对PAW方法的支持，使之应用范围更加广泛。

VASP中的方法基于有限温度下的局域密度近似(用自由能作为变量)以及对每一MD步骤用有效矩阵对角方案和有效Pulay混合求解瞬时电子基态。这些技术可以避免原始的Car-Parrinello方法存在的一切问题，而后者是基于电子、离子运动方程同时积分的方法，离子和电子的相互作用超软Vanderbilt赝势(US-PP)或投影扩充波(PAW)方法描述。两种技术都可以相当程度地减少过渡金属或第一行元素的每个原子所必需的平面波数量。力与张量可以用VAMP/VASP很容易地计算，用于把原子衰减到其瞬时基态中。

#### 5. CPMD (<http://www.cpmc.org>)

CPMD是基于平面波赝势框架，用于分子动力学从头计算。CPMD软件中包括自由能密度泛函、LDA、LSD、GGA。基组主要使用模型守恒赝势或超软赝势加平面波，此外还可以使用GTO，STO，NAO和PAO。可以用于孤立体系和周期边界体系的计算，对分子和晶体使用对称性。可以进行波函优化，几何优化与过渡态寻找，恒定能量，恒温，恒压的分子动力学，线性响应函数计算，NMR，Raman和IR计算，使用TDDFT计算激发态和激发态的分子动力学。



## 参考文献

- [1] Schrödinger E. An introductory theory of the mechanics of atoms and molecules[J]. *Phys Rev*, 1926, 28(6): 1049-1070.
- [2] Born M, Oppenheimer J R. Zur quantentheorie der molekeln[J]. *Ann Physik*, 1927, 84(20): 457-484.
- [3] Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*[M]. New York: Oxford University Press, 1954.
- [4] Hartree D R. *Calculations of Atomic Structure*[M]. Wiley, 1957.
- [5] Roothaan C C J. New developments in molecular orbital theory[J]. *Rev Mod Phys*, 1951, 23(2): 69-89.
- [6] Hoffmann R. An extended Hückel theory I. Hydrocarbons[J]. *J Chem Phys*, 1963, 39(6): 1397-1412.
- [7] Pople J A, Santry D P, Segal G A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. I. invariant procedures[J]. *J Chem Phys*, 1965, 43(10): S129-S135.
- [8] Pople J A, Segal G A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. I. Calculations with complete neglect of differential overlap approximate self-consistent molecular orbital theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap[J]. *J Chem Phys*, 1965, 43(10): S136-S151.
- [9] Pople J A, Beveridge D L. 近似分子轨道理论方法[M]. 江元生译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [10] Ridley J E, Zerner M C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines[J]. *Theor Chim Acta*, 1976, 42(3): 223-236.
- [11] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model [J]. *J Am Chem Soc*, 1985, 107(13): 3902-3909.
- [12] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method[J]. *J Comput Chem*, 1989, 10(2): 209-220.
- [13] Pariser R, Parr R G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules[J]. *J Chem Phys*, 1953, 21(5): 767-776.
- [14] Pople J A, Binkley J S, Seeger R. Theoretical models incorporating electron correlation[J]. *Int J Quant Chem Symp*, 1976, 10: 1-19.
- [15] Dewar M J S, Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters[J]. *J Am Chem Soc*, 1977, 99(15): 4899-4907.
- [16] Stewart J J P. Reply to "Comments on a comparison of AM1 with the recently developed PM3 method"[J]. *J Comput Chem*, 1990, 11(4): 543-544.
- [17] Koch W, Holthausen M C. *A chemist's guide to density functional theory*[M], Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000.
- [18] Hong G Y, Lin X J, Li L M, et al. Linkage isomerism and the relativistic effect in interaction of lanthanoid and carbon monoxide[J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101(49): 9314-9317.
- [19] Lu H G, Li L M. Density functional study on zerovalent lanthanide bis(arene)-sandwich complexes[J]. *Theor Chem Acc*, 1999, 102(1-6): 121-126.
- [20] Roy A K, Singh R, Deb B M. Density functional calculations on triply excited states of lithium isoelectronic sequence[J]. *Int J Quantum Chem*, 1997, 65(4): 317-332.
- [21] Raghavachari K, Pople J A, Replogle E S, et al. Fifth-Order moller-pleiset perturbation theory: comparison of existing correlation methods and implementation of new methods correct to fifth-order[J]. *J Phys Chem*, 1990, 94(14): 5579-5586.
- [22] Deng L, Branchadell V, Ziegler T. Potential energy surfaces of the gas-phase  $S_N2$  reactions  $X^- + CH_3X$

- =XCH<sub>3</sub> + X<sup>-</sup> (X=F, Cl, Br, I): A comparative study by density functional theory and ab initio methods[J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(23): 10645-10656.
- [23] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, et al. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(1):135-149.
- [24] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Phys Rev*, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [25] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Phys. Rev*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [26] Thomas L H. The Calculation of Atomic Fields[J]. *Proc Camb Phil Soc*, 1927, 23: 542-548.
- [27] Slater J C. Simplification of the Hartree-Fock method[J]. *Phys Rev*, 1951, 81(3): 385-390.
- [28] Slater J C. *Quantum Theory of Molecular and Solids*[M]. McGraw- Hill, 1974.
- [29] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, 58(8): 1200-1211.
- [30] Martin R M. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [31] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Phys Rev A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [32] Burke K, Perdew J P, Wang Y. *Electronic density functional theory: Recent progress and new directions*[M]. Ed. Dobson J F, Vignale G, Das M P, Plenum, 1998.
- [33] Adamo C, Barone V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The MPW and MPW1PW models[J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(2): 664-675.
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [35] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8822-8824.
- [36] Lee C T, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [37] Filippi C, Umrigar C J, Taut M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model[J]. *J Chem Phys*, 1994, 100(2): 1290-1296.
- [38] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [39] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(7): 1396-1396.
- [40] Koch W, Holthausen M C. *A chemist's guide to density functional theory*[M]. Second Edition, Wiley-VCH, 2001.
- [41] Deb B M, Chosh S K. Schrödinger fluid dynamics of many-electron systems in a time-dependent density-functional framework[J]. *J Chem Phys*, 1982, 77(1): 342-348.
- [42] Bartolotti L J. Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional[J]. *Phys Rev A*, 1981, 24(4): 1661-1667.
- [43] Petersilka M, Gossmann U J, Gross E K U. Excitation energies from Time-dependent density-functional theory[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(8): 1212-1215.

### 第三章 二钛取代的 $\alpha$ -Keggin 型磷钨杂多酸 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 稳定性和电子性质的理论研究

#### 一、前言

多酸化合物以其结构多样、性质独特,及在催化、光电材料、医药等领域的潜在应用价值而备受关注<sup>[1]</sup>。Keggin 结构<sup>[2]</sup>多酸化合物是目前合成最多、研究最充分,同时也是一类最具应用前景的多酸材料。特别是低价过渡金属(如  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  等)取代型钨酸盐可有效改变化合物的酸碱性、氧化还原性、热稳定性以及光电磁等性质,而且可以与有机或有机金属基团共价相连,因而引起人们广泛重视和研究<sup>[3]</sup>。其中,二钛取代的  $\alpha$ -Keggin 型多酸阴离子 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 表现出较高的催化活性,同时具有抗肿瘤、抑制 DNA 和 RNA 聚合酶以及艾滋病毒复制等活性<sup>[4]</sup>。

1983 年,Knöth 等人通过  $^{183}\text{W}$  NMR 谱发现了 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 结构<sup>[5]</sup>。随后,Domaille 等人提出 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 具有五种异构体,对称性分别对应  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_{2v}$  和两个  $C_s$ <sup>[6]</sup>。直到 1991 年,Yamase 等人通过 X-射线晶体衍射验证了该结构的存在<sup>[7]</sup>。然而,截至目前实验上只合成了一种具有  $C_2$  对称性的阴离子。根据它们的结构预测,通常每一个异构体无论在溶液还是固态条件下都能够以单体形式独立存在。但是实验上却发现它们多以二聚体形式存在, $[\alpha\text{-}1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]_2^{10-}$ ,该结构通过 Ti-O-Ti 桥连<sup>[8]</sup>。那么,为什么会形成这种现象呢?这需要通过量子化学手段加以解释,从而进一步为实验合成研究提供理论指导。同时,这也有利于人们认识其它二钛取代的多酸化合物,如 $[\text{SiTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$ 或 $[\text{CoTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 。

鉴于目前针对多酸化合物电子性质和稳定性的理论研究尚显不足,本章选择二钛取代的  $\alpha$ -Keggin 型磷钨杂多酸 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ,运用 DFT 方法第一次探讨了该体系的电子性质、氧化还原性质、质子化作用以及异构体相对稳定性。

#### 二、计算方法

本章所研究体系的几何构型优化均采用 ADF2003.01 程序中的密度泛函理论(DFT)方法<sup>[9]</sup>。相关泛函采用 Vosko-Willk-Nusair(VWN)<sup>[10]</sup>参数化的局域密度近似(LDA)。此外,交换和相关泛函分别运用 Beck<sup>[11]</sup>梯度校正和 Perdew<sup>[12]</sup>非局域校正。使用 3-zeta 加极化 Slater 型基组函数描述 H、O、P、Ti 和 W.4d 的价轨道。相对论效应采用零阶正则近似(ZORA)。六种基态结构采用自旋限制性计算,而体系单电子还原态使用自旋非限制性计算。计算积分精度的参数为 5.5。分子轨道图通过 MOLEKEL 4.3 程序显示<sup>[13]</sup>。

所有计算模型均采用对称性限制计算。 $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (体系 1)的对称性为  $T_d$ ,

$[\alpha-1,11\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系 2)的对称性为  $C_{2v}$ ,  $[\alpha-1,5\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系 3)的对称性为  $C_1$ ,  $[\alpha-1,4\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系 4)的对称性为  $C_2$ ,  $[\alpha-1,2\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系 5)和 $[\alpha-1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系 6)的对称性为  $C_s$ (图 3-1)。

本章的研究讨论主要以孤立的多酸阴离子为主,未考虑外部的抗衡离子和晶体场环境。因为这些环境不至于改变多酸体系的相对分子轨道顺序或者能量<sup>[14]</sup>,因此这种近似对于目前的研究是合理的。

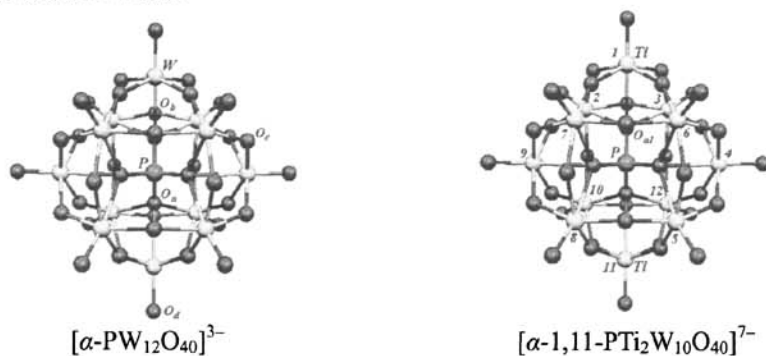


图 3-1 计算模型

表 3-1  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和 $[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 的部分优化键长(Å)

	(1) $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$		
	TZP	TZP <sup>c</sup>	exp. <sup>a</sup>
P-O <sub>a</sub>	1.577	1.554	1.53
W-O <sub>a</sub>	2.518	2.472	2.43
W-O <sub>b</sub>	1.964	1.932	1.90-1.91
W-O <sub>c</sub>	1.973	1.939	1.90-1.91
W-O <sub>d</sub>	1.754	1.725	1.69
	(2) $[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$		
	TZP	TZP <sup>c</sup>	exp. <sup>b</sup>
P-O <sub>a</sub>	1.575-1.587	1.552-1.564	1.51-1.54
W-O <sub>a</sub>	2.484-2.579	2.441-2.540	2.40-2.47
W-O <sub>d</sub>	1.795-1.797	1.764-1.767	1.69-1.76
W-O <sub>b</sub> (W <sub>2</sub> )	1.880-2.008	1.924-1.974	1.86-2.01
W-O <sub>b</sub> (TiW)	1.880	1.845	1.83-1.91
W-O <sub>c</sub> (W <sub>2</sub> )	1.976-2.011	1.924-1.975	1.85-1.99
W-O <sub>c</sub> (TiW)	1.892	1.845-1.858	1.84-1.90
Ti-O <sub>b</sub> (TiW)	2.033	2.030	1.91-1.98
Ti-O <sub>c</sub> (TiW)	2.042	2.036	1.94-2.02

注: <sup>a</sup>来自文献 15; <sup>b</sup>来自文献 8b; <sup>c</sup>表示考虑 ZORA 的计算结果。

### 三、结果与讨论

#### (一) 分子结构

Keggin结构及其衍生物中的氧原子共分为三类：中心四面体氧( $O_a$ )；桥氧( $O_b$ 和 $O_c$ )；以及端氧( $O_d$ )。其中桥氧分为不同三金属簇间的桥氧( $O_b$ )和同一三金属簇中的桥氧( $O_c$ )。 $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (体系1)和 $[\alpha-1,11-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ (体系2)部分优化后的键长示于表3-1。表中体系1键长的实验值缩写为exp<sup>a</sup>， $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 异构体键长的平均测量值缩写为exp<sup>b</sup>，这些实验值取自文献<sup>[8b,15]</sup>。由表中数据可以看出，ZORA BP86方法所计算的键长较短，与实验值吻合较好，因此本章接下来的讨论均基于ZORA几何优化计算结果。

除了M-O<sub>d</sub>和M-O<sub>a</sub>键长计算值与实验值偏差达0.04 Å之外，体系1的其它键长计算值与实验值吻合的很好。这一规律与最近Poblet的综述一致<sup>[16]</sup>。而对于体系2-6，由于实验上很难分离这五种同分异构体，因此不能一一与计算值进行对比。

表 3-2  $[\alpha-1,5-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 、 $[\alpha-1,4-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 、 $[\alpha-1,2-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 和  
 $[\alpha-1,6-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  ZORA 的部分优化键长(Å)

	(3) $[\alpha-1,5-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$	(4) $[\alpha-1,4-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$
P-O <sub>a</sub>	1.546-1.572	1.548-1.569
W-O <sub>a</sub>	2.411-2.535	2.443-2.502
W-O <sub>d</sub>	1.764-1.767	1.765-1.768
W-O <sub>b</sub> (W <sub>2</sub> )	1.889-2.033	1.870-2.062
W-O <sub>b</sub> (TiW)	1.830-1.881	1.829-1.847
W-O <sub>c</sub> (W <sub>2</sub> )	1.902-2.038	1.881-2.081
W-O <sub>c</sub> (TiW)	1.847-1.900	1.842-1.859
Ti-O <sub>b</sub> (TiW)	1.979-2.071	2.011-2.059
Ti-O <sub>c</sub> (TiW)	1.971-2.064	2.016-2.048
	(5) $[\alpha-1,2-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$	(6) $[\alpha-1,6-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$
P-O <sub>a</sub>	1.530-1.574	1.549-1.575
W-O <sub>a</sub>	2.407-2.556	2.437-2.554
W-O <sub>d</sub>	1.764-1.770	1.763-1.769
W-O <sub>b</sub> (W <sub>2</sub> )	1.861-2.084	1.879-2.054
W-O <sub>b</sub> (TiW)	1.803-1.814	1.825
W-O <sub>c</sub> (W <sub>2</sub> )	1.888-2.062	1.876-2.087
W-O <sub>c</sub> (TiW)	1.835	1.814-1.827
Ti-O <sub>b</sub> (TiW)	2.102-2.183	2.065
Ti-O <sub>c</sub> (TiW)	2.063	2.097-2.176

$[\alpha-1,5-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ (体系3)、 $[\alpha-1,4-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ (体系4)、 $[\alpha-1,2-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ (体

系5)和 $[\alpha-1,6\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ (体系6) ZORA的部分优化键长示于表3-2。从表中可以看出, Ti-O键长要大于W-O键长,这主要是因为 $\text{Ti}^{\text{IV}}$ 的离子半径(0.68 Å)大于 $\text{W}^{\text{VI}}$ (0.62 Å)。为了看清楚钛取代对P-O<sub>a</sub>键长的影响,我们可以固定一个钛的位置(Ti<sub>1</sub>),只考虑另一个钛原子取代位置不同对二钛取代体系中P-O<sub>a1</sub>键长的影响(图3-1)。结果表明, Ti-O<sub>a1</sub>与P-O<sub>a1</sub>键长变化成正比关系。此外,与磷钨杂多酸(体系1)相比,钛取代体系中的P-O<sub>a1</sub>键长稍短。

表 3-3  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 异构体的净电荷计算值

	(1) $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	(2) $[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$	(3) $[\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$
PO <sub>4</sub>	-1.66	-1.63	-1.64
O <sub>d</sub> (W)	-0.69	-0.83	-0.83
O <sub>d</sub> (Ti)		-0.84(9)	-0.85(1)
O <sub>b</sub> (W <sub>2</sub> )	-0.90	-0.91	-0.90
O <sub>c</sub> (W <sub>2</sub> )	-0.90	-0.92	-0.92
O <sub>b</sub> (TiW)		-0.88	-0.88
O <sub>c</sub> (TiW)		-0.89	-0.90
Ti		1.68	1.68
W	2.37	2.29	2.29
	(4) $[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$	(5) $[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$	(6) $[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$
PO <sub>4</sub>	-1.64	-1.62	-1.64
O <sub>d</sub> (W)	-0.83	-0.83	-0.83
O <sub>d</sub> (Ti)	-0.84(4)	-0.86(1)	-0.86(3)
O <sub>b</sub> (W <sub>2</sub> )	-0.90	-0.91	-0.90
O <sub>c</sub> (W <sub>2</sub> )	-0.91	-0.92	-0.92
O <sub>b</sub> (TiW)	-0.88	-0.84	-0.88
O <sub>c</sub> (TiW)	-0.89	-0.88	-0.85
O(TiTi)		-0.94	-0.94
Ti	1.67	1.63	1.65
W	2.29	2.29	2.29

## (二) Mulliken 电荷分析

尽管有些时候 Mulliken 电荷不是特别准确,但是分析电荷差异是有意义的<sup>[15]</sup>。体系 1-6 的净电荷计算值列于表 3-3,从表中数据分析得出:

1. 桥氧负电荷大于端氧,特别是体系 5-6 中的 O<sub>c</sub>(TiTi)和 O<sub>b</sub>(TiTi),它们具有相同的净电荷, -0.94 e。这表明连接两个钛之间的桥氧碱性较高,易于接受质子。

2. 端氧与钨或钛之间的电荷转移大于桥氧，因此  $M=O_d$  键较强。

3. 通过对比钛取代体系和磷钨杂多酸中端氧的负电荷发现，随着钛的取代，端氧到钨和钛的电荷转移有所降低，特别是  $O_d(Ti)$ ，这表明  $Ti=O_d$  键弱于  $W=O_d$  键。此外，比较钛取代同分异构体中  $O_d(Ti)$  的负电荷，可以得出  $O_d(Ti)$  到钛的电荷转移次序为：体系 4 > 体系 2 > 体系 3 > 体系 5 > 体系 6。这与  $Ti=O_d$  键的强弱次序是一致的。从而，我们推测体系 6 中的钛原子表面易于形成有机金属共价键

4. Mulliken 电荷布居分析表明体系 1 中  $PO_4$  荷载电荷为  $-1.66 e$ 。当钛取代后， $PO_4$  的荷载负电荷变化微乎其微。我们发现这是由于钛取代钨原子所产生的额外负电荷主要分布在多酸簇的外表面所致。

### (三) $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 异构体的质子化位置

由于质子位置与质子取向的不同， $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  质子化后可以产生很多异构体。通过分子静电势可以对多酸化合物外部氧原子的相对亲核性进行定性分析<sup>[15]</sup>。 $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$  和  $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  异构体的分子静电势图示于图 3-2。图中红色区域表示负的静电势，也就是亲核位置；绿色区域代表正的静电势。对这些颜色差异的分析有益于确定质子化位置。首先对分子静电势图的定性分析指出：体系 1 中的桥氧( $O_b$  和  $O_c$ )和端氧( $O_d$ ) 易于质子化；而体系 2-6 中的桥氧( $OTi_2$  和  $OTiW$ )和少量端氧( $OTi$ )易于质子化，尤其是体系 5 和 6 中两钛相连的桥氧( $OTi_2$ )碱性最强，易于发生亲核反应。然而，钛取代体系中的端氧( $OW$ )酸性较强，不易质子化。

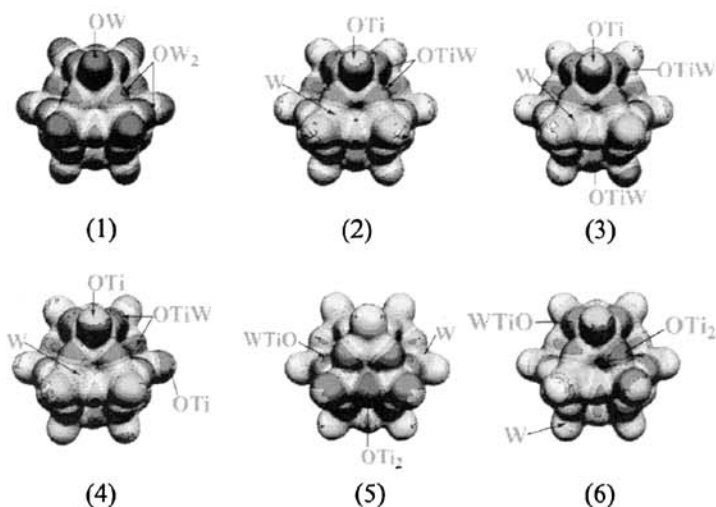


图 3-2  $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$  和  $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  五种异构体的分子静电势图  
(红色表示亲核区域；绿色表示亲电区域)

根据上述定性结论，我们选择体系 4 的单质子态  $[\alpha-1,4-HPTi_2W_{10}O_{40}]^{6-}$  展开下面的定量描述。由图 3-2 可以看出，体系 4 中三种最可能的质子化位置分别是： $Ti_2W_2O_4$  环中的桥氧( $OTiW$ )；端氧( $OTi$ )；桥氧( $OW_2$ )。因此，我们选择这三种氧进行质子化位置的定量分析(图 3-3)。当这些氧原子发生质子化后，发现四种可能的质子态。本章的计算表

明：结构 A 最为稳定，即端氧 (O=Ti) 是最易接受质子的位置，该质子与附近两个桥氧几乎等距(图 3-3A)。这与 Domaille 和 Knoth 对  $[H_2PTi_2W_{10}O_{40}]^{5-}$  质子化位置的  $^{17}O$  NMR 测定一致<sup>[6]</sup>。结构 B 中的质子指向  $TiW_2O_3$  环心，其能量要比 A 高出  $3.70 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；而结构 C 中的质子指向  $Ti_2W_2O_4$  环心，其相对于 A 的能量为  $4.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；质子与桥氧( $OW_2$ )相连的结构 D 由于桥氧( $OW_2$ )碱性最弱，故该质子态最不稳定。

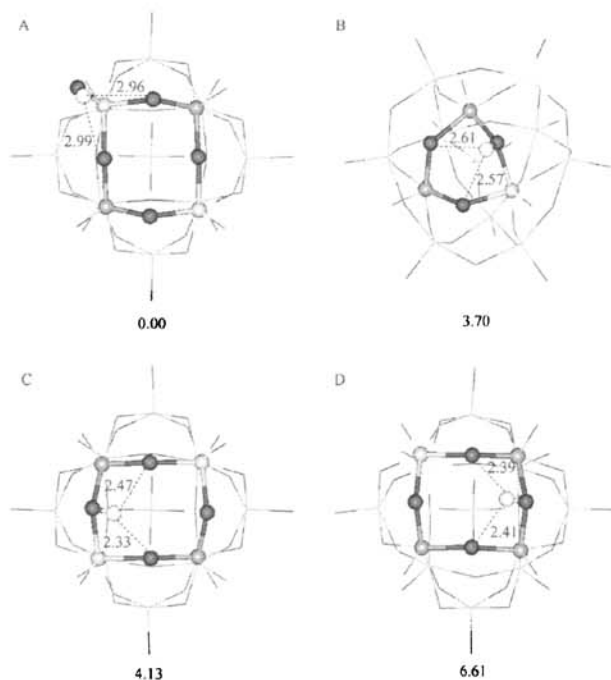


图 3-3  $[\alpha-1,4-HPTi_2W_{10}O_{40}]^{6-}$  的四种可能质子态的优化几何结构，相对能量( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )以及  $H \cdots O$  距离( $\text{\AA}$ )

虽然这些计算结果仅局限于气态条件下，但溶剂效应的引入会使体系能量有所降低，特别是质子更加暴露在溶剂中的结构 A，因此推测结构 A 在溶液中也最稳定。此外，Poblet 课题组报道氧原子的固有碱性与  $H \cdots O$  距离对于确定多酸化合物的质子化位置具有至关重要的作用<sup>[17]</sup>。但是图 3-3 清晰地表明  $H \cdots O$  相互作用与多酸质子态的稳定性存在反比关系，因此我们认为决定多酸质子化位置的因素与特定的多酸种类有关。

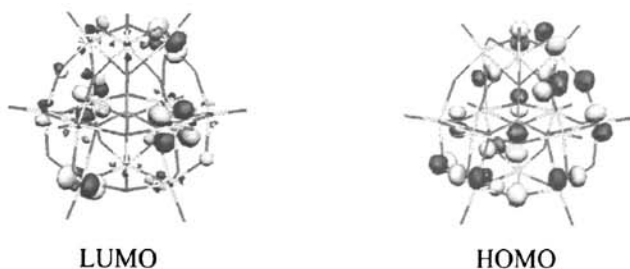
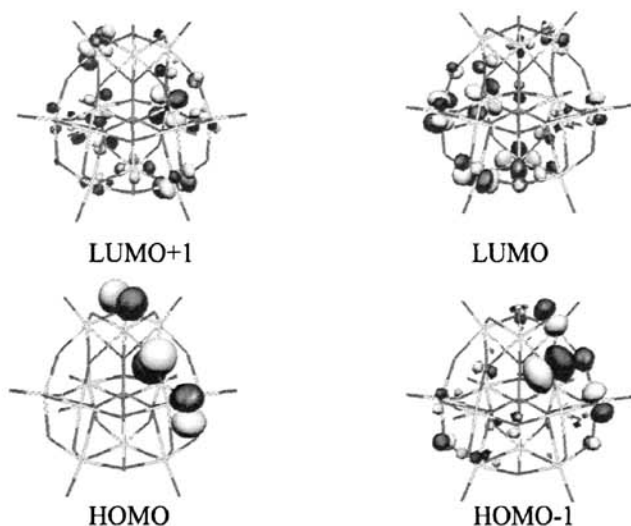


图 3-4  $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$  的 LUMO 和 HOMO




 图 3-5  $[\alpha-1,6-PTiW_{12}O_{40}]^{7-}$  的前线分子轨道图

#### (四) $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 异构体的电子性质

$[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$  的最高占据轨道(HOMO)主要离域在桥氧原子上和少量的钨原子上, 而最低空轨道(LUMO)则由钨原子的d轨道以及部分反键的氧原子p轨道组成(图3-4)。然而, 与  $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$  相比, 钛取代体系的前线分子轨道发生较大变化。以  $[\alpha-1,6-PTiW_{12}O_{40}]^{7-}$  为例, 其前线分子轨道示于图3-5。由钛取代体系的前线分子轨道分布特征我们总结如下:

1. 钛取代体系的占据轨道主要离域在与钛邻近的氧原子 p 轨道上, 其次是钛原子的 p 和 d 轨道。对于体系 5 和 6, HOMO 几乎完全离域于连接两个钛之间的桥氧原子( $OTi_2$ ) 以及与钛相连的端氧原子( $OTi$ )上。并且  $Ti(d)=O_d(p)$  键具有反键特征。而体系 2 的 HOMO 主要分布在两个钛原子的两侧。

2. 钛取代体系的最低空轨道主要分布在距离钛原子较远的钨原子 d 轨道上、氧原子的 p 轨道上及少量的钛原子 d 轨道上。这表明与体系 1 相似, 钛取代体系中钨原子的 d 轨道在氧化还原反应中起重要作用。然而, 体系 1 中钨原子的 d 轨道的分布与五个钛取代体系不同, 这说明钛的取代改变了体系氧化还原反应的活性位点。此外, 在体系 5 和 6 的空轨道中,  $Ti(d)-O_b(p)$  和  $Ti(d)-O_c(p)$  具有成键相互作用特征; 但是其它钛取代体系的空轨道主要由  $M(d)-O_b(p)$ ,  $M(d)-O_c(p)$  和  $W(d)=O_d(p)$  的反键轨道组成。

#### (五) $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 异构体的稳定性

截至目前,  $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  的五种异构体仍不能完全分离提存, 得到的实验产物通常是混合物, 其中以具有  $C_2$  对称性的  $[\alpha-1,4-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$  为主要产物<sup>[6]</sup>。这里, 我们通过总键能分析异构体的稳定性。根据 Ziegler 和 Rauk 的过渡态理论<sup>[18]</sup>, 分子键能( $E_B$ )可以分解为:

$$E_B = E_E + E_P + E_O$$

式中  $E_E$ ,  $E_P$  和  $E_O$  分别表示静电相互作用、Pauli 排斥、轨道混合项。Landrum, Goldberg, Hoffmann<sup>[19]</sup>和 Baerends<sup>[20]</sup>对这些性质进行了物理描述。 $E_E$  表示静电项, 主要是核与电子之间的相互吸引作用。Pauli 排斥项<sup>[21]</sup>是由反键轨道到成键轨道较大的能量迁移所致, 起到去稳定化作用。 $E_O$  项源自占据与空轨道之间的混合。因此,  $E_E$  和  $E_O$  起稳定化作用。

体系2-6的键能及其轨道混合项、Pauli排斥项、静电相互作用的贡献示于表3-4。键能分析表明, 五种异构体相对稳定次序为: 体系4>体系3>体系2>体系5>体系6。具有 $C_2$ 对称性的 $[\alpha-1,4-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 最稳定, 与上面提到的实验结果一致。体系6的键能是最高的, 说明该异构体是最活泼的。这也是体系6易于形成二聚体的原因之一。分析各个物理项的作用,  $E_P$ 和 $E_O$ 项对异构体的稳定性起主要贡献, 而 $E_E$ 项贡献较小。体系5和6中两个钛比邻, 并且Ti-O键相对较长(表3-1和表3-2)。较长的距离意味着较小的轨道和电荷分布重叠, 所以 $E_E$ 和 $E_O$ 项贡献较小, 从而导致体系5和6较不稳定、更为活泼, 特别是体系6。 $E_P$ 项对体系2-4的稳定性起主要作用。但是相对比较,  $E_P$ 项对体系4影响较小, 也就是去稳定化作用较小, 所以体系4较体系2和3更稳定。而体系2和3由于具有相似的 $E_P$ 值, 导致相似的稳定性。

表 3-4 体系 2-6 的键能及其轨道混合项、Pauli 排斥项和静电相互作用的贡献(eV)

	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$E_O$	-1112.6743	-1112.5108	-1112.1764	-1110.3178	-1111.3419
$E_E$	-386.5434	-386.4687	-386.2624	-385.4198	-385.6831
$E_P$	1080.6608	1080.4025	1079.7465	1077.5077	1078.8075
$E_B$	-418.5571	-418.5769	-418.6923	-418.2300	-418.2177

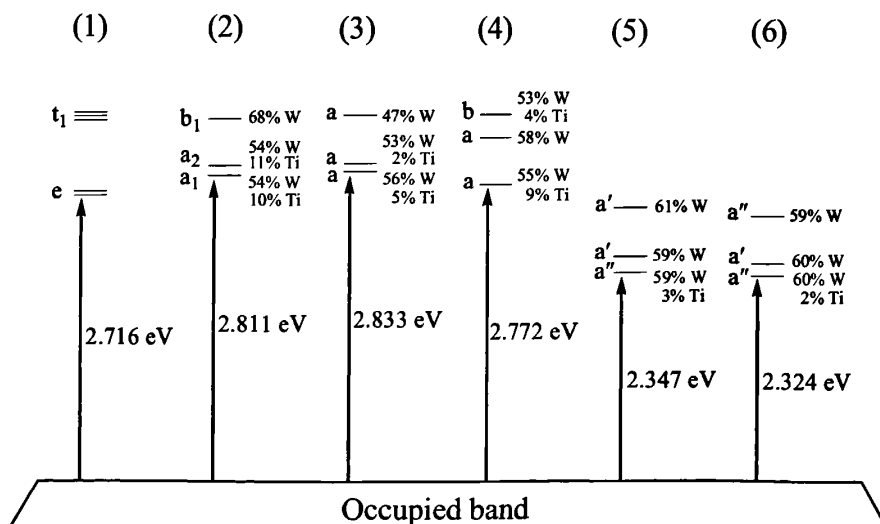


图 3-6  $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 $[\alpha-PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 异构体的分子轨道能级图

(六)  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  异构体的氧化还原性质

多酸化合物电子性质的改变与其占据轨道有关，它们也影响着最低空轨道，从而导致体系氧化还原性质的改变。众所周知，如果  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  中的钨原子被一个高电负性原子取代后，如 Mo, V 等，体系的氧化还原性质能够得到显著改变。但是在本章的计算中，Ti 与 W 的电负性相当，所以由钛取代位置差异所引起的结构变化成为体系电子和氧化还原性质改变的决定因素。图 3-6 列出了  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  和  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  异构体的分子轨道能级图。如图所示，体系 HOMO-LUMO 能隙随体系对称性的不同而改变。与体系 1 相比，体系 5 和 6 的能隙分别降低 0.369 和 0.392 eV。而体系 2-4 的能隙却分别增加 0.095、0.117 和 0.056 eV。根据这些结果并结合钛取代体系的高负电荷特征，我们得出体系 2-4 稳定性较好，但是由于较高的 LUMO 能级其氧化还原能力较弱；体系 5 和 6 的稳定性较差，但是氧化还原能力较强。此外，LUMO, LUMO+1 和 LUMO+2 主要分布于钨原子上，这说明钨原子易于捕获额外的还原电子。

自旋密度分析进一步验证了上述有关还原活性中心的定性预测。如表3-5所示，五种单电子还原异构体  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$  的自旋密度说明，79%以上的额外电子离域在钨原子上，这表示钨原子捕获电子的能力强于钛原子， $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$  异构体的单电子还原活性中心为钨原子。

此外，五种单电子还原异构体  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$  的键能说明还原前后异构体的相对稳定性次序不变(表3-6)。

表 3-5 五种单电子还原异构体  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$  的自旋密度( $\alpha\text{-}\beta$ )

单电子还原体系	自旋密度	
	W	Ti
$[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	0.79	0.24
$[\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	0.84	0.18
$[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	0.81	0.22
$[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	0.91	0.03
$[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	0.90	0.03

表 3-6 五种单电子还原异构体  $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$  的键能(eV)

单电子还原体系	$E_B$
$[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	-402.6204
$[\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	-402.6146
$[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	-402.8016
$[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	-402.3690
$[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$	-402.3577

#### 四、结论

本章第一次用 DFT 方法讨论了五种 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 异构体的电子性质、氧化还原性质、质子化作用和稳定性。

1. 分子静电势图的分析表明：体系 1 中的桥氧( $\text{O}_b$  和  $\text{O}_c$ )和端氧( $\text{O}_d$ )易于质子化；而体系 2-6 中的桥氧( $\text{OTi}_2$  和  $\text{OTiW}$ )和少量端氧( $\text{OTi}$ )易于质子化，尤其是体系 5 和 6 中两钛相连的桥氧( $\text{OTi}_2$ )。对 $[\alpha\text{-1,4-HPTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ 的计算表明，与实验  $^{17}\text{O}$  NMR 测定一致，端氧( $\text{O}=\text{Ti}$ )是最易接受质子的位置。同时我们推测该  $\text{TiO-H}$  质子化体系在溶液中也是最稳定的。

2. 钛取代体系的占据轨道主要离域在与钛邻近的氧原子 p 轨道上，其次是钛原子的 p 和 d 轨道。空轨道主要分布在距离钛原子较远的钨原子 d 轨道上、氧原子的 p 轨道上及少量的钛原子 d 轨道上。与磷钨杂多酸相比，钛取代后增强了体系的电子跃迁能力。

3. 键能分析表明，五种异构体相对稳定次序为：体系 4>体系 3>体系 2>体系 5>体系 6。其单电子还原态 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$ 的相对稳定性次序不变。

4. 由钛取代位置差异所引起的结构变化对体系电子和氧化还原性质的改变起决定因素。 $[\alpha\text{-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 异构体的单电子还原活性中心为钨原子。五种异构体中，体系 $[\alpha\text{-1,2-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $[\alpha\text{-1,6-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 的稳定性较差，但是氧化还原能力较强； $[\alpha\text{-1,5-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ， $[\alpha\text{-1,4-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $[\alpha\text{-1,11-PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 稳定性较好，但是较高的 LUMO 能级使其氧化还原能力较弱。

参考文献

- [1] (a) Baker L C W, Figgis J S. New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives[J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92(12): 3794-3797. (b) Pope M T, Müller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(1): 34-48. (c) Yamase T. Photochemical studies of alkylammonium molybdates. Part 9. Structure of diamagnetic blue species involved in the photoredox reaction of  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1991, (11): 3055-3063. (d) Hill C L, Prosser-McCarthy C M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters[J]. *Coord Chem Rev*, 1995, 143: 407-455. (e) Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds[J]. *Adv Catal*, 1996, 41: 113-252. (f) Hill C L, Guset Editor. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems[J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 1-2. (g) Baker L C W, Glick D C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation[J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 3-49. (h) Neumann R. Polyoxometalate complexes in organic oxidation chemistry[J]. *Prog Inorg Chem*, 1998, 47: 317-370. (i) Zeng H D, Newkome G R, Hill C L. Poly(polyoxometalate) dendrimers: Molecular prototypes of new catalytic materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(10): 1771-1774. (j) Pope M T, Müller A, Editors. Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications[M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [2] Keggin J F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid[J]. *Nature*, 1933, 131(3321): 908-909.
- [3] (a) Barcza L, Pope M T. Heteroconjugation of inorganic anions in nonaqueous solvents. I. Perchlorate and halide complexes of 1,2-dihydroxybenzene[J]. *J Phys Chem*, 1973, 77(14): 1795-1796. (b) Finke R G, Droege M W. Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogs. 1. The preparation, characterization, and reactions of organic solvent soluble forms of the silicon-niobium heteropolytungstates  $\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Nb}_6\text{O}_{77}^{8-}$ ,  $\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}^{7-}$ , and the  $\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}^{7-}$  supported organometallic complex  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}\cdot\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{5-}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(23): 7274-7277. (c) Suslick K S, Cook J C, Rapko B, et al. Characterization of very large polyoxoanions by fast atom bombardment mass spectroscopy (FABMS)[J]. *Inorg Chem*, 1986, 25(2): 241-243. (d) Finke R G, Rapko B, Saxton R J, et al. Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogs. 3. Synthesis, characterization,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{51}\text{V}$ , and 1- and 2-D  $^{183}\text{W}$  NMR, deprotonation, and  $\text{H}^+$  mobility studies of organic solvent solute forms of  $\text{H}_x\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{x-7}$  and  $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}^{x-9}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(11): 2947-2960. (e) Nomiyama K, Kaneko M, Kasuga N C, et al. The nonasodium salt of the

- tri-niobium-substituted polyoxoanion  $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ : A water soluble, readily crystallized form of this dawson-based soluble metal-oxide organometallics-support system[J]. *Inorg Chem*, 1994, 33(7): 1469-1472. (f) Weiner H, Aiken III J D, Finke R G. Polyoxometalate catalyst precursors. improved synthesis,  $H^+$ -titration procedure, and evidence for  $^{31}P$  NMR as a highly sensitive support-site indicator for the prototype polyoxoanion-organometallic-support system  $[(n-C_4H_9)_4N]_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ [J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(26): 7905-7913. (g) Harmalkar S P, Leparulo M A, Pope M T. Mixed-valence chemistry of adjacent vanadium centers in heteropolytungstate anions. 1. Synthesis and electronic structures of mono-, di-, and trisubstituted derivatives of  $\alpha$ - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(13): 4286-4292. (h) Domaille P J. The 1- and 2-dimensional tungsten-183 and vanadium-51 NMR characterization of isopolymetalates and heteropolymetalates[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(25): 7677-7687. (i) Domaille P J, Watunya G. Synthesis and  $^{183}W$  NMR characterization of vanadium-substituted polyoxometalates based on B-type  $PW_9O_{34}^{9-}$  precursors[J]. *Inorg Chem*, 1986, 25(8): 1239-1242. (j) Domaille P J, Harlow R L. Synthesis and structural characterization of the first phosphorus-centered Baker-Figgis  $\gamma$ -dodecametalate:  $\gamma$ - $Cs_5[PV_2W_{10}O_{40}] \cdot xH_2O$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(8): 2108-2109. (k) Finke R G, Droegge M W, Cook J C, et al. Fast atom bombardment mass spectroscopy (FABMS) of polyoxoanions[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(19): 5750-5751. (l) Canny J, Thouvenot R, Teze A, et al. Disubstituted tungstosilicates. 2.  $\gamma$ - and  $\beta$ -isomers of  $[SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$ : Syntheses and structure determinations by  $^{183}W$ ,  $^{51}V$  and  $^{29}Si$  NMR spectroscopy[J]. *Inorg Chem* 1991, 30(5): 976-981. (m) Rapko B M, Pohl M, Finke R G. Synthesis, isolation, and spectroscopic characterization of trivanadium polyoxoanion-supported  $(C_5H_5)Ti^{3+}$ :  $(Bu_4N)_4[CpTi-SiW_9V_3O_{40}]$  and  $(Bu_4N)_6[CpTi-P_2W_{15}V_3O_{62}]$ [J]. *Inorg Chem*, 1994, 33(17): 3625-3634.
- [4] (a) Yamase T, Sugeta M. Photoreduction of  $CO_2$  to  $CH_4$  in water using ditanodecatungstophosphate as multielectron transfer catalyst[J]. *Inorg Chim Acta*, 1990, 172(2): 131-134. (b) Yamase T, Ishikawa E, Asai Y, et al. Alkene epoxidation by hydrogen peroxide in the presence of titanium-substituted Keggin-type polyoxotungstates  $[PTi_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+2x)-}$  and  $[PTi_xW_{12-x}O_{40-x}(O_2)_x]^{(3+2x)-}$  ( $x = 1$  and  $2$ )[J]. *J Mol Catal A*, 1996, 114(1-3): 237-245. (c) Ishikawa E, Yamase T. Kinetics of epoxidation of cyclooctene with  $H_2O_2$  by  $\alpha$ -Keggin  $[PTi_2W_{10}O_{38}(O_2)_2]^{7-}$  catalyst in acetonitrile[J]. *J Mol Catal A*, 1999, 142(1): 61-76. (d) Gao F, Yamase T, Suzuki H.  $H_2O_2$ -based epoxidation of bridged cyclic alkenes with  $[P\{Ti(O_2)\}_2W_{10}O_{38}]^{7-}$  in monophasic systems: active site and kinetics[J]. *J Mol Catal A*, 2002, 180(1-2): 97-108. (e) Ikeda S, Nishiya S, Yamamoto A, et al. Activity of the Keggin polyoxotungstate PM-19 against herpes simplex virus type 2 infection in immunosuppressed mice: Role of peritoneal macrophage activation[J]. *J Med Virol*, 1993, 41(3): 191-195. (f) Shigeta S, Mori S, Kodama E, et al. Broad spectrum anti-RNA virus activities of titanium and vanadium substituted polyoxotungstates[J]. *Antivir Res*, 2003, 58(3): 265-271. (g) Dan K, Miyashita K, Seto Y, et al. The memory effect of heteropolyoxotungstate (PM-19) pretreatment on infection by herpes simplex virus at the penetration stage[J]. *Pharmacol Res*, 2002, 46(4): 357-362. (h) Take Y, Tokutake Y, Inoue Y, et al. Inhibition of proliferation of human-immunodeficiency-virus type-1 by novel

- heteropolyoxotungstates invitro[J]. *Antivir Res*, 1991, 15(2): 113-124. (i) Fukuma M, Seto Y, Yamase T. Invitro antiviral activity of polyoxotungstate (PM-19) and other polyoxometalates against herpes-simplex virus[J]. *Antivir Res*, 1991, 16(4): 327-339.
- [5] Knoth W H, Domaille P J, Roe D C. Halometal derivatives of  $W_{12}PO_{40}^{3-}$  and related  $^{183}W$  NMR studies[J]. *Inorg Chem*, 1983, 22(2): 198-201.
- [6] Domaille P J, Knoth W H.  $Ti_2W_{10}PO_{40}^{7-}$  and  $[CpFe(CO)_2Sn]_2W_{10}PO_{38}^{5-}$ . Preparation, properties, and structure determination by tungsten-183 NMR[J]. *Inorg Chem*, 1983, 22(5): 818-822.
- [7] Ozeki T, Yamase T. Structure of a ditiitanodecatungstophosphate[J]. *Acta Crystallogr C*, 1991, 47: 693-696.
- [8] (a) Nomiya K, Takahashi M, Widegren J A, et al. Synthesis and pH-variable ultracentrifugation molecular weight measurements of the dimeric, Ti–O–Ti bridged anhydride form of a novel di- $Ti^{IV}$ -1,2-substituted  $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate. Molecular structure of the  $[(\alpha-1,2-PW_{10}Ti_2O_{39})_2]^{10-}$  polyoxoanion[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, (19): 3679-3685. (b) He J H, Wang X H, Chen Y G, et al. Synthesis and crystal structure of the dimeric, Ti–O–Ti bridged hydrid form polyoxoanion  $[\alpha-1,2-PW_{10}Ti_2O_{39}]_2^{10-}$ [J]. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5(10): 796-799.
- [9] (a) te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, et al. Chemistry with ADF[J]. *J Comput Chem*, 2001, 22(9): 931-967. (b) Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, et al. Towards an order-N DFT method[J]. *Theor Chem Acc*, 1998, 99(6): 391-403. (c) ADF2002.03[CP]. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [10] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations—A critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, 58(8): 1200-1211.
- [11] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior[J]. *Phys Rev A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [12] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8822-8824.
- [13] (a) Flükiger P, Lüthi H P, Portmann S, et al. MOLEKEL 4.3[CP]. Swiss Center for Scientific Computing, Switzerland: Manno, 2000-2002. (b) Portmann S, Lüthi H P. MOLEKEL: An interactive molecular graphics tool[J]. *Chimia*, 2000, 54(12): 766-770.
- [14] Maestre J M, Poblet J M, Bo C, et al. Electronic structure of the highly reduced polyoxoanion  $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$ : A DFT study[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(13): 3444-3446.
- [15] Maestre J M, López X, Bo C, et al. Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -Keggin anions: A DFT study of  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $M = W, Mo; X = Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}$ ) and  $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(16): 3749-3758.
- [16] Poblet J M, López X, Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates[J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32(5): 297-308.
- [17] Kholdeeva O A, Trubitsina T A, Maksimovskaya R I, et al. First isolated active titanium peroxo

- complex: Characterization and theoretical study[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(7): 2284-2292.
- [18] (a) Ziegler T, Rauk A. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Pt}^0$  or  $\text{Pt}^{2+}$  and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method[J]. *Inorg Chem*, 1979, 18(6): 1558-1565. (b) Ziegler T, Rauk A. CO, CS,  $\text{N}_2$ ,  $\text{PF}_3$ , and  $\text{CNCH}_3$  as  $\sigma$  donors and  $\pi$  acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method[J]. *Inorg Chem*, 1979, 18(7): 1755-1759. (c) Ziegler T, Rauk A. Calculation of bonding energies by Hartree-Fock-Slater method. 1. Transition-state method[J]. *Theor Chim Acta*, 1977, 46(1): 1-10.
- [19] Landrum G A, Goldberg N, Hoffmann R. Bonding in the trihalides ( $\text{X}_3^-$ ), mixed trihalides ( $\text{X}_2\text{Y}^-$ ) and hydrogen bihalides ( $\text{X}_2\text{H}^-$ ). The connection between hypervalent, electron-rich three-center, donor-acceptor and strong hydrogen bonding[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1997, (19): 3605-3613.
- [20] Bickelhaupt F M, Baerends E J. Kohn-Sham density functional theory: Predicting and understanding chemistry[J]. *Rev Comp Chem*, 2000, 15: 1-86.
- [21] Albright T A, Burdett J K, Whangbo M H. *Orbital interactions in chemistry*[M]. New York: Wiley, 1985.



## 第四章 $\alpha$ -Keggin 型同钒酸 $[V_{13}O_{40}]^{15-}$ 质子化位置的理论研究

### 一、前言

多酸化合物由于具有独特的分子和电子结构以及优越的物理化学性能等特点，在光、电、磁、催化、药物和材料科学等领域存在广阔的应用前景，近年来日益受到人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。

Keggin<sup>[7]</sup>结构多酸是其中最著名的，同时也是研究得最多的一种类型。1992年，Pettersson 等人发现了一个崭新的具有  $\alpha$ -Keggin 结构的同钒酸离子 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ ，但是它很不稳定，只能瞬间存在<sup>[8]</sup>。因此，该研究组没能得到适合 X-射线衍射的单晶，这样也就不能确定该离子精确的质子态。众所周知，质子化作用和质子的位置对多酸化合物的酸性、氧化还原性和催化等性质影响很大。实验上，一般可以采用价态加和计算以及  $^{17}O$  NMR 数据两种方法推断出质子的所在位置<sup>[9]</sup>。然而，诸如 X-射线单晶衍射等实验方法无法测定精确的质子态。鉴于实验方法的局限性，致使人们开始使用量子化学计算来研究多酸化合物的物理化学性质<sup>[10-24]</sup>。Bénard<sup>[10]</sup>、Poblet<sup>[11]</sup>、Bridgeman 和 Cavigliasso<sup>[12-15]</sup>以及 Borshch 和 Duclusand<sup>[16,17]</sup>等研究组已经分别研究了一系列同多酸和杂多酸的相关性质。此外，之前的研究表明密度泛函(DFT)理论计算能够成功确定多酸化合物的质子位置与取向<sup>[18-22]</sup>。最近，我们也系统研究了多种类型多酸体系的电子性质、成键特征、氧化还原性质以及稳定性，包括 $[X_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ 、 $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 和 $[Mo_6O_{17}R_2]^{2-}$ <sup>[22-25]</sup>。为了进一步拓展我们的工作，本章运用 DFT 方法研究了六种 Keggin 型多酸 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ 异构体在气态和溶剂化效应影响下的质子化作用。分析确定其准确的质子态，同时讨论了质子化作用和溶剂化效应对体系几何、能隙以及能量的影响。

### 二、计算方法

本章所研究体系的几何构型优化均采用ADF2003.01程序中的密度泛函理论(DFT)方法<sup>[26-28]</sup>。相关泛函采用Vosko-Willk-Nusair(VWN)<sup>[29]</sup>参数化的局域密度近似(LDA)。此外，交换和相关泛函分别运用Beck<sup>[30]</sup>梯度校正和Perdew<sup>[31]</sup>非局域校正。使用3-zeta加极化Slater型基组函数描述主族元素(H和O)，对过渡金属钒原子采取冻核近似，冻结到2p态。相对论效应采用零阶正则近似(ZORA)。溶剂化效应采用类导体屏蔽模型COSMO<sup>[32]</sup>。此外，计算积分精度的参数为6.0。

$[V_{13}O_{40}]^{15-}$ (体系A)及其六种可能的质子化异构体 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ (体系B-G)示于图4-1。为了简化，体系B-G中的中心四面体 $VO_4$ 和一个三金属簇 $V_3O_6H_3$ 代表整个 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ 的Keggin结构单元。我们选择三种氧原子讨论质子化位置，包括来自同一三金属簇的桥氧 $O_c$ (体系B和C)；连接不同三金属簇间的桥氧 $O_b$ (体系D和E)；与钒相连的端氧 $O_t$ (体系F

和G)。此外, 每种类型氧原子上的质子都有两种取向: 即指向邻近三金属簇 $V_3O_3$ 环心(体系B、D和G)和背离 $V_3O_3$ 环心(体系C、E和F)。本章中所有体系无论在气态还是溶液环境下均采用 $T_d$ 对称性限制。

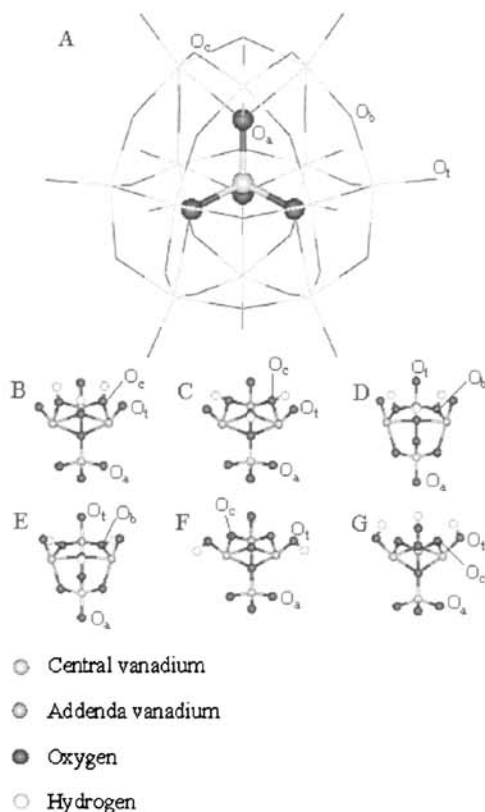


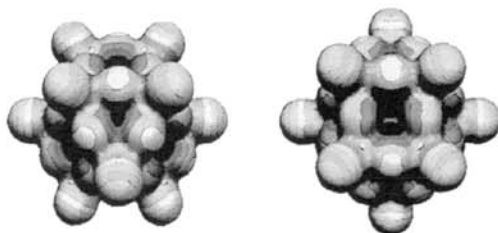
图 4-1 计算模型

### 三、结果与讨论

由于质子位置与质子取向的不同,  $[V_{13}O_{40}]^{15-}$  质子化后可以产生很多异构体。通过分子静电势可以对多酸阴离子外部氧原子的相对亲核性进行定性分析<sup>[10,20-22]</sup>。目前, 为了寻求定量的质子化能, 研究者们采用加入额外质子的办法对质子化位置进行详细研究<sup>[18-22]</sup>。

首先, 我们选择体系 A  $[V_{13}O_{40}]^{15-}$  在气态和溶剂化条件下进行几何优化。最近, López 等人报道, 由于多酸体系的高负电荷和体积大的限制因素很难在气态条件下准确研究其相关性质<sup>[33]</sup>。本章的计算发现溶剂化效应使体系 HOMO-LUMO 能隙增加 1.16 eV, 并且使  $V=O_t$  键长缩短了 0.09 Å。这与 López 等人所总结的规律一致。

体系 A 的分子静电势图示于图 4-2。图中红色区域表示负的静电势, 也就是亲核位点; 绿色区域代表正的静电势。定性分析分子静电势图表明: 与之前的研究结果一致<sup>[18,19,22]</sup>, 体系的桥氧易于发生质子化反应。端氧酸性最强, 不易质子化。


 图 4-2  $[V_{13}O_{40}]^{15-}$  的两侧分子静电势图

然而,质子的实际结合位置与取向不能仅凭分子静电势图简单阐明。基于上述定性分析结果,我们同时考虑气态和溶液条件对体系 A 的 12 质子化体系  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^3$  进行定量描述。我们选择六种可能的质子化异构体以期确定准确的质子态。(参见图 4-1B-G) 通过几何优化,发现各自最稳定的构型。六种质子化异构体的相对能量列于表 4-1。Pettersson 等人之前已经通过  $^{17}O$  NMR 发现桥氧原子是最易于质子化的位置<sup>[8]</sup>,这与本章的计算结果一致,但是他们没能给出  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^3$  阴离子精确的质子态。本章通过深入的研究将解决这一遗留下来的问题,给出精确的质子化位置与取向。由表 4-1 得出,体系 F 和 G 无论是在气态还是溶液下都明显不稳定,这意味着端氧( $O_t$ )不易质子化。体系 D 和 E 在气态下的能量相当。而体系 C 是气态条件下最为稳定的。体系 B 的能量与 C 相近,只高出  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。体系 D 和 E 相对于 C 的能量分别为 30 和  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。体系 F 和 G 之所以最不稳定,是由于端氧原子的碱性较弱。因此,气态计算表明来自于同一三金属簇的桥氧( $O_c$ )是最易于质子化的位置。

 表 4-1 六种质子化异构体  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^3$  的相对能量( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

异构体	气态	溶液
B	8	-66
C	0	0
D	30	82
E	25	71
F	816	669
G	817	672

溶剂化效应对质子化异构体的几何和 HOMO-LUMO 能隙影响较小,而对稳定性影响较大。由表 4-1 所见,溶剂化效应改变了六种异构体的相对能量。COSMO 属于电介质模型,溶质分子被植入一个类分子型的空穴,而这些空穴由一系列通过介电常数表征的点电荷包围。在这个连续介质模型方法中,溶质与溶液之间的作用由静电相互作用所致,它对多酸阴离子起稳定化作用。与气态计算相比,溶剂化效应只改变了体系 B 和 C 的相对稳定性顺序,使体系 B 更为稳定。最近, Poblet 课题组指出氧原子的固有碱性与  $H\cdots O$  距离对于确定多酸化合物的质子化位置具有至关重要的作用<sup>[21]</sup>。对于本章所研究

的体系，体系 B 和 C 的质子化氧原子属于同一种桥氧( $O_c$ )，并且  $H\cdots O$  相互作用相当(图 4-3)。所以，多酸阴离子和空穴表面点电荷之间的静电相互作用将对不同质子化异构体的稳定性起主要作用。比较体系 B 和 C 的质子取向发现，体系 B 的质子更易受溶剂化效应影响。从而溶剂化效应使体系 B 变得比 C 更加稳定。溶液条件下，体系 B 相对于体系 C 的能量为  $-66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而对于体系 D-G 中的质子化氧原子表现出较弱的固有碱性，特别是体系 F 和 G。因此，即使考虑溶剂化效应，体系 F 和 G 依然相当不稳定，但是我们仍能看到溶剂化效应对体系 B-G 所起到的稳定化作用。体系 F 和 G 相对于体系 C 的能量分别为  $816$  和  $817 \text{ kJ mol}^{-1}$ (气态条件下)以及  $669$  和  $672 \text{ kJ mol}^{-1}$ (溶液条件下)。综上所述，在六个  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$  质子化异构体中，气态条件下体系 B 和 C 相对稳定，但是溶液条件下只有体系 B 能够稳定存在。

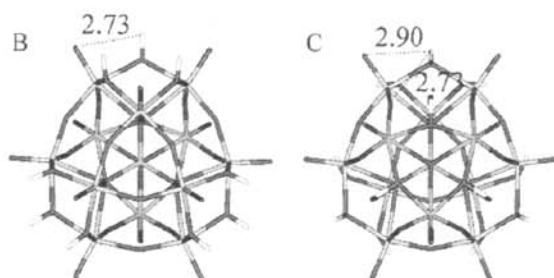


图 4-3 水溶液条件下体系 B 和 C 的  $H\cdots O$  距离

此外，体系 A 和 B 之间的几何参数比较示于表 4-2。显而易见，质子化作用使  $V-O_c$  键增长  $0.11 \text{ \AA}$ ，使  $V-O_b$  和  $V=O_t$  键分别缩短  $0.06$  和  $0.08 \text{ \AA}$ 。

表 4-2 未质子化体系 A 和质子化体系 B 在溶液条件下的部分优化键长( $\text{\AA}$ )和键角( $^\circ$ )

	A	B
$V-O_b$	1.89	1.83
$V-O_c$	1.92	2.03
$V-O_t$	1.70	1.62
$V-O_b-V$	150	148
$V-O_c-V$	118	120

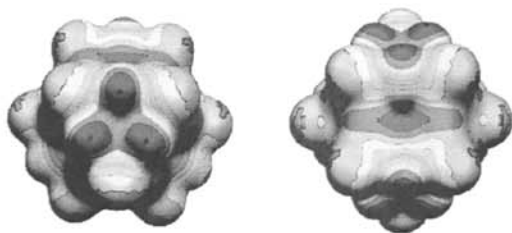


图 4-4 体系 B 的两侧分子静电势图(氢原子的蓝色区域表示亲电位置)

作为多酸体系稳定性的一个标志,值得注意的是除了体系 F 和 G,质子化异构体的 HOMO-LUMO 能隙都比 $[V_{13}O_{40}]^{15-}$  (1.66 eV)大,特别是体系 B(2.32 eV)。Mulliken 布居分析表明,质子化后配位钒原子(1.18 e)和氧原子增加了少量正电荷,特别是体系 B 的端氧原子(0.27 e)受溶剂化效应影响较大。如图 4-4 所示,质子位置表现出较小的碱性(0.27 e)。

#### 四、结论

运用 DFT 研究了六种  $\alpha$ -Keggin 型多酸阴离子 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ 异构体在气态和溶剂化效应影响下的质子化作用。研究表明:虽然在气态条件和溶液条件下体系最稳定的质子态有所不同,但是位于同一三金属簇的桥氧最易质子化,这为 Pettersson 等人的发现<sup>[8]</sup>提供了理论支持。同时我们比较了六种异构体的能量,并确定了体系准确的质子态。气态条件下体系 B 和 C 相对稳定,但是溶液条件下受溶剂化效应影响较大的体系 B 更为稳定。此外,溶剂化效应也改善了体系的几何参数、能隙以及能量。

## 参考文献

- [1] Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates[M]. New York: Springer Verlag, 1983.
- [2] Hill C L, Guset Editor. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems[J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 1-2.
- [3] Zeng H D, Newkome G R, Hill C L. Poly(polyoxometalate) dendrimers: Molecular prototypes of new catalytic materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(10): 1771-1774.
- [4] Yang Y, Guo Y H, Hu C W, et al. Lacunary Keggin-type polyoxometalates-based macroporous composite films: preparation and photocatalytic activity[J]. Appl Catal A, 2003, 252(2): 305-314.
- [5] Casañ-Pastor N, Gómez-Romero P. Polyoxometalates: From inorganic chemistry to materials science[J]. Front Biosci, 2004, 9: 1759-1770.
- [6] Ishii Y, Takenaka Y, Konishi K. Porous organic-inorganic assemblies constructed from Keggin polyoxometalate anions and calix[4]arene- $\text{Na}^+$  complexes: Structures and guest-sorption profiles[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(20): 2702-2705.
- [7] Keggin J F. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid[J]. Nature, 1933, 131(3321): 908-909.
- [8] Pettersson L, Andersson I, Howarth O W. Tridecavanadate,  $[\text{H}_{12}\text{V}_{13}\text{O}_{40}]^3-$ [J]. Inorg Chem, 1992, 31(20): 4032-4033.
- [9] Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database[J]. Acta Crystallogr B, 1985, 41: 244-247.
- [10] Rohmer M M, Bénard M, Blaudau J P, et al. From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts: Ab initio modelling of the structure and reactivity of polyoxometalates[J]. Coord Chem Rev, 1998, 178-180: 1019-1049.
- [11] Poblet J M, López X, Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates[J]. Chem Soc Rev, 2003, 32(5): 297-308.
- [12] Bridgeman A J, Cavigliasso G. Electronic structure of the  $\alpha$  and  $\beta$  isomers of  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ [J]. Inorg Chem, 2002, 41(13): 3500-3507.
- [13] Bridgeman A J, Cavigliasso G. A comparative investigation of structure and bonding in Mo and W  $[\text{TeM}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  and  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  heteropolyanions[J]. J Phys Chem A, 2003, 107(34): 6613-6621.
- [14] Bridgeman A J, Cavigliasso G. Molecular and electronic structures of six-coordinate W complexes and polyanions containing tri-oxo groups[J]. Polyhedron, 2001, 20(26-27): 3101-3111.
- [15] Bridgeman A J, Cavigliasso G. Bonding in  $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$  isopolyanions[J]. Polyhedron, 2002, 21(21): 2201-2206.

- [16] Borshch S A. Electron distribution in the two-electron reduced isopolytungstate  $[W_{10}O_{32}]^{6-}$ [J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(12): 3116-3118.
- [17] Duclusand H, Borshch S A. Electron delocalization and magnetic state of doubly-reduced polyoxometalates[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(12): 2825-2829.
- [18] Bardin B B, Bordawekar S V, Neurock M, et al. Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(52): 10817-10825.
- [19] Ganapathy S, Fournier M, Paul J F, et al. Location of protons in anhydrous Keggin heteropolyacids  $H_3PMo_{12}O_{40}$  and  $H_3PW_{12}O_{40}$  by  $^1H\{^{31}P\}/^{31}P\{^1H\}$  REDOR NMR and DFT quantum chemical calculations[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(26): 7821-7828.
- [20] López X, Bo C, Poblet J M. Electronic properties of polyoxometalates: Electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells-Dawson anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(42): 12574-12582.
- [21] Kholdeeva O A, Trubitsina T A, Maksimovskaya R I, et al. First isolated active titanium peroxo complex: Characterization and theoretical study[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(7): 2284-2292.
- [22] Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Electronic properties and stability of dititanium<sup>IV</sup> substituted  $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(1): 100-107.
- [23] Yan L K, Su Z M, Guan W, et al. Why does disubstituted hexamolybdate with arylimido prefer to form an orthogonal derivative? Analysis of stability, bonding character, and electronic properties on molybdate derivatives by density functional theory (DFT) study[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(45): 17337-17343.
- [24] Yue S M, Yan L K, Su Z M, et al. Crystal and electronic structure of a protonated imidazole diphosphopentamolybdenum(VI) polyoxometalate:  $(C_4H_7N_2)_4[HP_2Mo_5O_{23}] \cdot H_3O \cdot 4.5H_2O$ [J]. *J Coord Chem*, 2004, 57(2): 123-132.
- [25] Yan L K, Su Z M, Tan K, et al. Electronic properties of Strandberg anions: A DFT study of  $[X_2Mo_5O_{23}]^{n-}$ , ( $X = P^V, S^{VI}, As^V, Se^{VI}$ ), and  $[(RP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$  ( $R = H, CH_3, C_2H_5$ )[J]. *Int J Quantum Chem*, 2005, 105(1): 37-42.
- [26] te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, et al. Chemistry with ADF[J]. *J Comput Chem*, 2001, 22(9): 931-967.
- [27] Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, et al. Towards an order-N DFT method[J]. *Theor Chem Acc*, 1998, 99(6): 391-403.
- [28] ADF2003.01[CP]. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [29] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations—A critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, 58(8): 1200-1211.
- [30] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior[J]. *Phys Rev A*, 1988, 38(6): 3098-3100.

- [31] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8822-8824.
- [32] Pye C C, Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package[J]. *Theor Chem Acc*, 1999, 101(6): 396-408.
- [33] López X, Fernández J A, Romo S, et al. Are the solvent effects critical in the modeling of polyoxoanions?[J]. *J Comput Chem*, 2004, 25(12): 1542-1549.



## 第五章 理论研究几何结构及元素取代对缺位 Keggin 型多酸阴离子非线性光学性质的影响规律

### 一、前言

由于在光通信、光限制、光开关和数据储存等方面应用的不断扩展，基于分子化合物的非线性光学(NLO)材料引起了人们越来越浓厚的兴趣。无机非线性光学材料中的硼酸盐、磷酸盐以及铈酸盐(如  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 LiNbO<sub>3</sub> 等)已得到大量的研究。然而，与近年来有机和有机金属化合物非线性光学性能的广泛研究相比，无机非线性光学材料的研究相对较少，尽管无机化合物具有光损伤阈值较高、物化性能稳定、光学均匀性好、透光范围适当、易生长大晶体等优点。

在各种无机物中，多酸化合物由于具有奇特的结构和性质以及在催化、药物和材料科学等方面的大量应用而引起人们广泛重视和研究<sup>[1]</sup>。其中， $\alpha$ -Keggin 结构多酸是最著名的一种类型。它通常可以表示为 $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $X = \text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  等;  $M = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$  和  $\text{V}^{\text{V}}$ )。  $\alpha\text{-XM}_{12}$  结构具有  $T_d$  对称性，由 12 个配原子 M 形成的八面体和中心 X 原子形成的四面体构成，12 个八面体分成 4 组，每 3 个八面体通过共边相连形成三金属簇，4 组三金属簇通过共顶点相连形成笼形结构，中心四面体位于笼的中心，四面体的 4 个顶点与三金属簇的共顶点相连。通过移走  $\alpha\text{-XM}_{12}$  中的一个 MO<sub>6</sub> 八面体可以得到单缺位的  $\alpha$ -Keggin 结构多酸( $\alpha\text{-XM}_{11}$ ，图 5-1 XW<sub>9</sub>M<sub>2</sub> 系列)。而移走来自于不同三金属簇的 3 个 MO<sub>6</sub> 八面体可以得到三缺位的  $\alpha$ -Keggin 结构多酸(A- $\alpha\text{-XM}_9$ ，图 5-1 XW<sub>9</sub> 系列)；移走来自同一三金属簇的 3 个 MO<sub>6</sub> 八面体可以得到 B- $\alpha\text{-XM}_9$ 。缺位多酸化合物作为一类无机结构筑块，具有较强的接受电子的能力，是一类良好的电子受体，它可以与金属和有机电子给体相互作用，形成具有良好光、电、磁性质的特殊空间结构的衍生物。缺位多酸化合物在分子设计上具有较大的可塑性。不同过渡金属离子能够部分或全部填充缺位多酸的空穴，从而产生一系列具有磁性和催化活性的物种<sup>[2]</sup>，例如 PW<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Ni、PW<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub> 或 PW<sub>11</sub>Co。有机金属基团与  $\alpha$ -Keggin 型缺位多酸反应也能生成大量的崭新化合物(如开放型的 $[\text{SiW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{7-}$  和夹心型的 $[(\text{SnR})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{7-}$ )。缺位多酸化合物已引起人们的广泛关注<sup>[3]</sup>，这更加促使我们进一步从理论上分析其结构与性质之间的联系。

最近，Murakami 等人通过常规的粉末二次谐波产生(SHG)方法发现缺位多酸纳米材料具有较高的 NLO 响应，其响应值高于 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>。同时，他们还阐述了多酸非线性光学材料的设计标准。这些实验发现启发我们进一步系统研究缺位  $\alpha$ -Keggin 型多酸衍生物的电子和 NLO 性质。在过去的十年间，DFT 方法被证明能够成功预测分子及材料的性质，包括 NLO 性质<sup>[5]</sup>。同时，多酸化合物的 DFT 研究也取得了一定进展<sup>[6]</sup>。最近，

我们也系统研究了一系列多酸化合物的成键特征、氧化还原性质、质子化作用、稳定性以及 NLO 性质, 包括 $[X_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ 、 $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 、 $[Mo_6O_{17}R_2]^{2-}$ 和 $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ [7]。理论研究表明, 运用量子化学计算方法研究多酸化合物, 能够较好地解释多酸的性质, 得出规律性结论, 为实验合成研究提供理论指导。本章采用 DFT 和 HF 方法系统研究了 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 、 $[XW_9O_{34}]^{n-}$  ( $X = Al^{III}$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $As^V$  和  $Sb^V$ ),  $[XW_9M_2O_{39}]^{n-}$  和  $[XW_9M_3O_{40}]^{n-}$  ( $X = P^V$  和  $Si^{IV}$ ,  $M = Mo^{VI}$ ,  $V^V$ ,  $Nb^V$  和  $Ta^V$ ) 19 个代表性的体系(图 5-1), 探讨了几何结构及元素取代对其二阶非线性光学性质的影响, 揭示了此类体系非线性光学性质的一般规律。

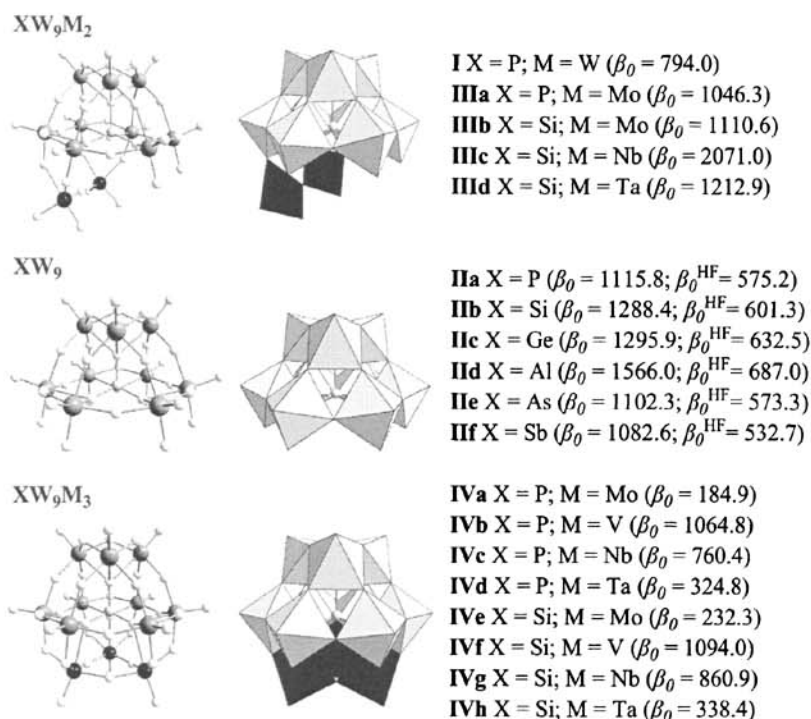


图 5-1 计算模型的球棍和多面体结构, 括号中的数值对应各体系的静场二阶极化率计算值(a.u.)

## 二、计算方法

本章所研究体系的几何构型优化均采用 ADF2004.01 程序中的密度泛函理论(DFT)方法<sup>[8]</sup>。相对论效应采用零阶正则近似(ZORA)<sup>[9]</sup>。交换和相关泛函分别运用 Beck<sup>[10]</sup>梯度校正和 Perdew<sup>[11]</sup>非局域校正。使用 3-zeta 加极化(TZP)Slater 型基组函数描述所有元素的价电子, 对所有原子均采取冻核近似(O: 1s; Al, Si, P, V: 2p; Ge, As: 3p; Sb: 4p; Nb, Mo: 3d; Ta, W: 4d)。在优化几何构型的基础上, 应用 ADF-RESPONSE 模块<sup>[12]</sup>计算体系的静场二阶极化率。对于所有响应性质的计算都采用 van Leeuwen-Baerends 势<sup>[13]</sup>(LB94)进行渐近校正。此外, 计算积分精度的参数为 6.0。同时, 为了与 DFT 计算结果比较, 我们还采用

Gaussian03程序<sup>[14]</sup>中的从头算计算方法Hartree-Fock (HF)计算了体系的二阶极化率。Al、Si、P和O采用6-31G(d)基组，而对于3d、4d和5d过渡金属采取有效核势，使用LANL2DZ基组<sup>[15]</sup>。

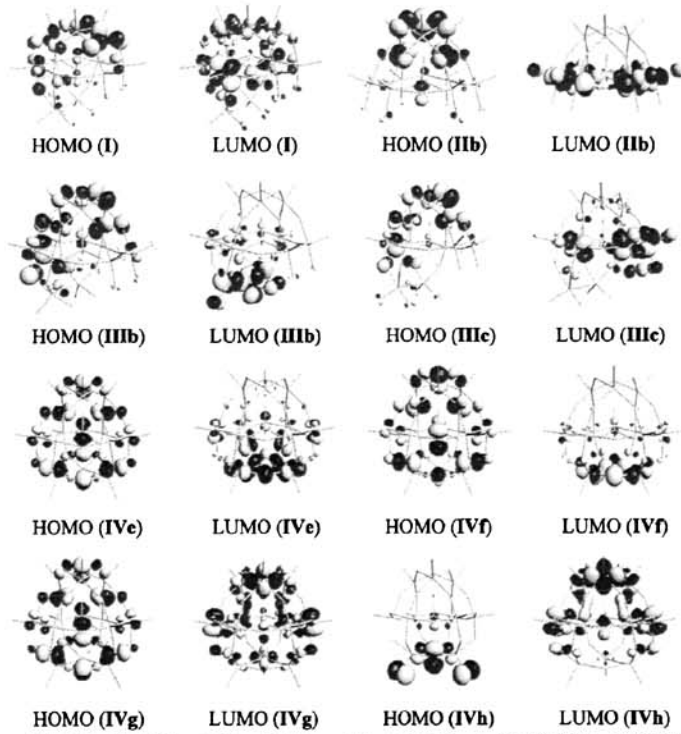


图 5-2 体系 I、IIb、IIIb、IIIc 和 IVe-h 的前线分子轨道

### 三、结果与讨论

#### (一) 电子结构

所有体系具有典型的多酸化合物前线分子轨道特征：占据轨道离域于氧原子的 p 轨道上，而空轨道分布在配原子的 d 金属轨道上<sup>[6,7]</sup>。其中 O→M 的电荷转移决定了缺位  $\alpha$ -Keggin 型多酸衍生物的 NLO 性质。图 5-2 列出了体系 I、IIb、IIIb、IIIc 和 IVe-h 的前线分子轨道图，由这些体系的前线分子轨道分布特征我们总结如下：

1. 体系 II 系列具有相似的前线分子轨道特征：与体系 I 相似，它们的 HOMO 分布于远离空穴的桥氧原子上；LUMO 主要离域于邻近空穴的六个钨原子上，及部分端氧原子上。此外，体系 II 系列中的 W(d)-O(p)具有反键特征。

2. 体系 III 系列的 HOMO 分布与体系 II 系列相似。然而，体系 III 系列中 Mo 原子的 d 轨道对 LUMO 贡献最大，这与体系 II 系列有明显差别。当 Mo 原子被 Nb 或 Ta 原子取代后(IIIc 和 III d)，体系的 LUMO 主要分布在临近空穴的两个 W 原子上。

3. 对于三取代体系，除 Ta 取代体系 IVd 和 IVh 之外，剩余体系 IV 系列的 HOMO 离域于整个氧原子的 p 轨道上，而体系 IVd 和 IVh 的 HOMO 几乎完全定域在连接两个

Ta 原子之间的桥氧原子[O(TaTa)]以及连接 Ta 原子的端氧原子上[O(Ta)]。体系 IVa、IVb、IVe 和 IVf 的 LUMO 主要集中在三个取代配原子上,这表明 Mo 和 V 的 d 轨道在三取代体系的氧化还原反应中发挥重要作用<sup>[6b]</sup>。而 Nb 和 Ta 的取代显然增强了体系 LUMO 的离域性。

## (二) 几何结构和元素取代对二阶极化率的影响

基于上述分子轨道特征,我们运用 DFT 方法计算了所有体系的静场二阶极化率( $\beta_0$ )。从理论的角度,研究多酸化合物的 NLO 性质能够合理解释已观测的 NLO 现象,同时也能为设计结构新颖,性能优异的多酸 NLO 材料提供理论指导。我们选择一系列单缺位和三缺位 Keggin 型多酸及其取代衍生物探讨几何结构和元素取代对二阶非线性光学性质的影响规律。体系 I、IIa-c、IIIa 和 IVa 的  $\beta_0$  计算值列于图 5-1。与 Murakami 等人的预测规律一致<sup>[4]</sup>,分析体系的  $\beta_0$  计算值发现:三缺位体系(IIa、IIb 和 IIc)的  $\beta_0$  值大于单缺位体系(I)。体系 IIa、IIb 和 IIc 的  $\beta_0$  值均在 1100 a.u.以上,而体系 I 的  $\beta_0$  值仅为 794.0 a.u.。其次,中心杂原子的取代能够略微改变体系 IIa、IIb 和 IIc 的二阶非线性光学活性,其  $\beta_0$  值随着重原子的引入而增加  $Ge > Si > P$ 。此外,通过部分 Mo 原子的取代(IIIa)能够有效提高体系的二阶非线性光学响应。由图 5-1 看出,体系 IIIa 的  $\beta_0$  值远大于体系 IVa,二者的差距超过 800 a.u.,这与它们的前线分子轨道特征一致(图 5-2 IIIb 和 IVe)。

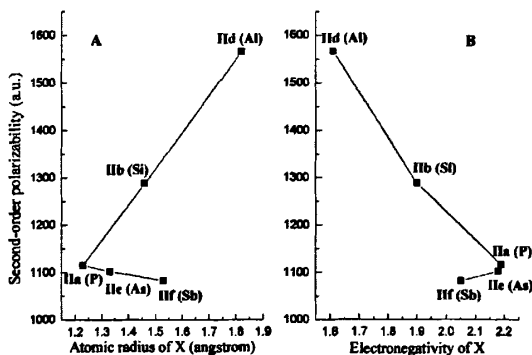


图 5-3 三缺位体系 IIa-f 的二阶极化率分别与中心杂原子半径(A)和电负性(B)的关系

为了进一步阐明缺位Keggin型多酸及其衍生物的二阶非线性光学性质,我们选择了更多有代表性的体系(体系IIId-f、IIIb-d以及IVb-h)系统探讨中心杂原子(X)和配位金属原子(M)对NLO性质的影响规律。由图5-3所示,五个元素(Al、Si、P、As和Sb)分别取代三缺位体系的X原子呈现出不同的规律。Al原子取代对 $\beta_0$ 值影响较Si原子大,同样Si原子的影响要大于P原子,(IIId > IIb > IIa)。当X原子来自于15族中的P、As和Sb时,它们的 $\beta_0$ 计算值表明体系二阶非线性光学响应强弱顺序为:IIa > IIe > IIc。从这两个规律可以得出,三缺位体系 $\beta_0$ 值的变化既依赖于X的原子半径(图5-3A)又取决于它的电负性(图5-3B)。当取代元素来自同一周期(如第三周期元素Al, Si和P)时 $\beta_0$ 值与中心杂原子半径成正比,而与其电负性成反比;当取代元素位于同一主族(如15族元素P, As和Sb)时

$\beta_0$ 值变化规律与同一周期相反,  $\beta_0$ 值与中心杂原子电负性成正比, 而与其原子半径成反比。为了与DFT计算结果比较, 我们还采用HF方法计算了体系II系列的二阶极化率。如图5-1所示, 两种方法给出了一致的规律。但是, HF方法由于没有考虑电子相关性从而对二阶极化率有所低估, 而DFT方法相对高估了体系二阶极化率值。这一现象与文献报道一致<sup>[16]</sup>。因此, 可以得出DFT方法对于本章所计算的体系是合理的。此外, 对于体系III和IV系列而言, 中心杂原子的取代同时遵守上面所总结的规律。Si取代体系的 $\beta_0$ 值大于P取代体系(IIIb > IIIa, IVe > IVa, IVf > IVb, IVg > IVc和IVh > IVd)。我们认为图5-3将有助于设计结构新颖, 性能优异的多酸NLO材料。

通过对体系III和IV系列(图5-1 IIIb-d和IVa-h)的计算发现配位原子对NLO性质的影响规律与中心杂原子相同。四个金属原子(Mo, V, Nb和Ta)分别取代M能够有效改变体系的 $\beta_0$ 值(IIIc > IIId > IIIb, IVb > IVc > IVd > IVa, IVf > IVg > IVh > IVe), 随着M的改变(V > Nb > Ta > Mo)而增加。因此,  $\beta_0$ 计算值预测, 通过取代中心杂原子或配位金属原子能够很好的调控缺位Keggin型多酸及其衍生物的非线性光学活性。其中, 中心Al原子或V配位原子的取代使体系的分子非线性显著提升。此外, 缺位结构对 $\beta_0$ 值的增加起关键作用。

由图5-1所见, 缺位多酸化合物具有较大的二阶极化率值, 特别是部分取代体系IIIc的 $\beta_0$ 值甚至比同尺度的Au<sub>20</sub>簇还要大。体系IIIc的 $\beta_0$ 值为2071.0 a.u., 而Au<sub>20</sub>簇的二阶极化率为1655.3 a.u.<sup>[17]</sup>。同时, 本章所研究的体系在可见光区具有较高的透明性。因此, 基于此类化合物的良好特性, 它们有望成为一类优异的无机非线性光学材料。

#### 四、结论

采用DFT和HF方法系统研究了[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>, [XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>n-</sup> (X = Al<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, As<sup>V</sup>和Sb<sup>V</sup>), [XW<sub>9</sub>M<sub>2</sub>O<sub>39</sub>]<sup>n-</sup>和[XW<sub>9</sub>M<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (X = P<sup>V</sup>和Si<sup>IV</sup>, M = Mo<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>, Nb<sup>V</sup>和Ta<sup>V</sup>) 19个代表性的体系, 探讨了几何结构及元素取代对其二阶非线性光学性质的影响, 揭示了此类体系非线性光学性质的一般规律。分析体系的二阶极化率值( $\beta$ )发现:  $\beta$ (三缺位结构) >  $\beta$ (单缺位结构); 改变体系的中心杂原子和配位过渡金属将有效改变其二阶非线性光学活性。当取代元素位于同一主族(X = P, As和Sb; M = V, Nb和Ta)时 $\beta$ 值与中心杂原子及配位金属的原子半径成反比, 而与其电负性成正比; 当取代元素来自同一周期(X = Al, Si和P; M = Nb和Mo)时 $\beta$ 值变化规律与同一主族相反。此类缺位Keggin型多酸及其衍生物具有较大的二阶极化率值, 特别是部分取代体系IIIc ([SiW<sub>9</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>39</sub>]<sup>10-</sup>)的 $\beta_0$ 值为2071.0 a.u.。前线分子轨道特征表明O→M的电荷转移决定了缺位 $\alpha$ -Keggin型多酸衍生物的非线性光学性质。

## 参考文献

- [1] (a) Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates[M]. New York: Springer Verlag, 1983. (b) Pope M T, Müller A. Polyoxometalates: From platonic solid to anti-retroviral activity[M]. Dordrecht: Kluwer, 1994. (c) Hill C L, Guset Editor. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems[J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 1-2. (d) Pope M T, Müller A, Editors. Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications[M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [2] (a) Hill C L, Prosser-McCartha C M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters[J]. Coord Chem Rev, 1995, 143: 407-455. (b) Clemente-Juan J M, Coronado E. Magnetic clusters from polyoxometalate complexes[J]. Coord Chem Rev, 1999, 193-195: 361-394. (c) Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates[J]. Coord Chem Rev, 2005, 249: 1944-1956.
- [3] (a) Bonchio M, Bortolini O, Conte V, et al. Electrospray behavior of lacunary Keggin-type polyoxotungstates  $[XW_{11}O_{39}]^{P-}$  (X = Si, P): Mass spectrometric evidence for a concentration-dependent incorporation of an  $MO^{VI}$  (M = W<sup>VI</sup>, Mo<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>) unit into the polyoxometalate vacancy[J]. Eur J Inorg Chem, 2003, (4): 699-704. (b) Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, et al. Efficient epoxidation of olefins with  $\geq 99\%$  selectivity and use of hydrogen peroxide[J]. Science, 2003, 300(5621): 964-966. (c) Musaev D G, Morokuma K, Geletii Y V, et al. Computational modeling of di-transition-metal-substituted  $\gamma$ -Keggin polyoxometalate anions. Structural refinement of the protonated divacant lacunary silicodecatungstate[J]. Inorg Chem, 2004, 43(24): 7702-7708. (d) Anderson T M, Neiwert W A, Kirk M L, et al. A late-transition metal oxo complex:  $K_7Na_9[O=Pt^{IV}(H_2O)L_2]$ , L =  $[PW_9O_{34}]^{9-}$ [J]. Science, 2004, 306(5704): 2074-2077. (e) Nyman M, Celestian A J, Parise J B, et al. Solid-state structural characterization of a rigid framework of lacunary heteropolyniobates[J]. Inorg Chem, 2006, 45(3): 1043-1052.
- [4] Murakami H, Kozeki T, Suzuki Y, et al. Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(22): 3564-3566.
- [5] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Calculating frequency-dependent hyperpolarizabilities using time-dependent density functional theory[J]. J Chem Phys, 1998, 109(24): 10644-10656.
- [6] (a) Rohmer M M, Bénard M, Blaudeau J P, et al. From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts: Ab initio modelling of the structure and reactivity of polyoxometalates[J]. Coord Chem Rev, 1998, 178-180: 1019-1049. (b) Poblet J M, López X, Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of

- polyoxometalates[J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32(5): 297-308. (c) Bridgeman A J, Cavigliasso G. A comparative investigation of structure and bonding in Mo and W  $[\text{TeM}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  and  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  heteropolyanions[J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107(34): 6613-6621. (d) Zueva E M, Chermette H, Borshch S A. Exchange coupling of paramagnetic ions in a polyoxometalate matrix: Density functional study of diiron(III) substituted  $\gamma$ -silicotungstates[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(9): 2834-2844. (e) Yang X, Waters T, Wang X B, et al. Photoelectron spectroscopy of free polyoxoanions  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  and  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$  in the gas phase[J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108(46): 10089-10093. (f) Janik M J, Davis R J, Neurock M. Anhydrous and water-assisted proton mobility in phosphotungstic acid[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(14): 5238-5245. (g) Watras M J, Teplyakov A V. Infrared and computational investigation of vanadium-substituted Keggin  $[\text{PV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(n+3)-}$  polyoxometallic anions[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(18): 8928-8934. (h) López X, Nieto-Draghi C, Bo C, et al. Polyoxometalates in solution: molecular dynamics simulations on the  $\alpha$ - $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  Keggin anion in aqueous media[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(6): 1216-1222. (i) Bridgeman A J. Computational study of solvent effects and the vibrational spectra of Anderson polyoxometalates[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(7): 2094-2102. (j) Gracia J, Poblet J M, Autschbach J, et al. Density-functional calculation of the  $^{183}\text{W}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR chemical shifts for large polyoxotungstates[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (6): 1139-1148. (k) Gracia J, Poblet J M, Fernández J A, et al. DFT calculations of the  $^{183}\text{W}$  NMR chemical shifts in reduced polyoxotungstates[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (6): 1149-1154. (l) López X, Fernández J A, Poblet J M. Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect[J]. *Dalton Trans*, 2006, (9): 1162-1167. (m) Janik M J, Bardin B B, Davis R J, et al. A quantum chemical study of the decomposition of Keggin-structured heteropolyacids[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(9): 4170-4178. (n) Laurencin D, Villanneau R, Gérard H, et al. Experimental and theoretical study of the regiospecific coordination of  $\text{Ru}^{\text{II}}$  and  $\text{Os}^{\text{II}}$  fragments on the lacunary polyoxometalate  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ [J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(19): 6345-6355.
- [7] (a) Yan L K, Su Z M, Guan W, et al. Why does disubstituted hexamolybdate with arylimido prefer to form an orthogonal derivative? Analysis of stability, bonding character, and electronic properties on molybdate derivatives by density functional theory (DFT) study[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(45): 17337-17343. (b) Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Electronic properties and stability of ditanium<sup>IV</sup> substituted  $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(1): 100-107. (c) Yan L K, Su Z M, Tan K, et al. Electronic properties of Strandberg anions: A DFT study of  $[\text{X}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{n-}$ , ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Se}^{\text{VI}}$ ), and  $[(\text{RP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )[J]. *Int J Quantum Chem*, 2005, 105(1): 37-42. (d) Yan L K, Yang G C, Guan W, et al. Density functional theory study on the first hyperpolarizabilities of organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(47): 22332-22336. (e) Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Density functional study of protonation sites of  $\alpha$ -Keggin isopolyanions[J]. *Int J Quantum Chem*, 2006, 106(8): 1860-1864.
- [8] (a) te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, et al. Chemistry with ADF[J]. *J Comput Chem*, 2001, 22(9): 931-967. (b) Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, et al. Towards an order-N DFT method[J].

- Theor Chem Acc, 1998, 99(6): 391-403. (c) ADF2004.01[CP]. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [9] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic regular 2-component hamiltonians[J]. J Chem Phys, 1993, 99(9): 4597-4610.
- [10] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior[J]. Phys Rev A, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [11] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas[J]. Phys Rev B, 1986, 33(12): 8822-8824.
- [12] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Implementation of time-dependent density functional response equations[J]. Comp Phys Commun, 1999, 118(2-3): 119-138.
- [13] van Leeuwen R, Baerends E J. Exchange-correlation potential with correct asymptotic-behavior[J]. Phys Rev A, 1994, 49(4): 2421-2431.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN03, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 2003.
- [15] Hay P J, Wadt W R. Abinitio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals[J]. J Chem Phys, 1985, 82(1): 299-310.
- [16] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Accurate density functional calculations on frequency-dependent hyperpolarizabilities of small molecules[J]. J Chem Phys, 1998, 109(24): 10657-10668.
- [17] Wu K C, Li J, Lin C S. Remarkable second-order optical nonlinearity of nano-sized Au<sub>20</sub> cluster: a TDDFT study[J]. Chem Phys Lett, 2004, 388(4-6): 353-357.



## 第六章 三有机锡取代的 $\beta$ -Keggin 型多酸衍生物

$[\text{XW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{(11-n)-}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{R} = \text{Ph}; \text{X} = \text{Si}, \text{R} = \text{PhNO}_2, \text{PhC}=\text{CPh}$ )二阶非线性光学性质的理论研究

### 一、前言

多酸化合物是一种优良的无机构筑块，能够形成大量的功能活性材料<sup>[1]</sup>。其中，将有机或有机金属基团以共价键形式连接到多酸阴离子结构骨架上能够形成新型有机-无机杂化多酸衍生物，此类化合物不仅能够结合有机材料的优点还有利于研究有机-无机之间的协同效应。由于有机-无机杂化化合物在催化、药物、磁性、光学和传导材料等方面具有潜在的应用价值，而被人们广泛关注并快速发展<sup>[2,3]</sup>。其中，基于多酸的有机金属衍生物尤为重要。自从第一个有机金属取代型多酸阴离子 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{TiCp})]^{4-}$ 于 1978 年被报道<sup>[4]</sup>至今，人们已合成大量的此类杂化材料，并做了相应的性质表征<sup>[2]</sup>。在众多的此类化合物中，由于 Sn-C 键的稳定性以及  $\text{WO}^{4+}$  和  $\text{SnR}^{3+}$  良好的尺度匹配性，有机锡多酸衍生物格外引人注目<sup>[5,6]</sup>。并且，Sn-C 的共价特征与生理条件之间的相互兼容性有利于发挥有机锡多酸衍生物在药物方面的潜在应用价值<sup>[6]</sup>。Pope, 刘景福, Knoth 和 Kortz 研究组分别研究了  $\text{RSnCl}_3$  与 Keggin 和 Dawson 型缺位多酸阴离子的反应性<sup>[5-8]</sup>。通过该反应能够生成很多结构新颖的化合物(如三取代 Keggin 型 $[\text{SiW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{7-}$ ，三取代 Dawson 型 $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}(\text{SnR})_3]^{9-}$ 和夹心型 $[(\text{SnR})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{7-}$ )。

随着光通信、光电子学和光信息处理等实用领域的飞速发展，兼具高非线性、良好透明性和稳定性的光活性材料在这一领域中得到了越来越广泛的重视。而有机-无机杂化非线性光学材料作为其中的一种光活性材料因其突破了传统的有机、无机材料的界限，将有机分子和无机基质在分子水平上融为一体，与单一的无机或有机非线性材料相比，兼具两者的优势，是一种具有广阔研究前景的材料。众所周知，多酸是一种良好的电子受体，能够形成给受体模型化合物，它们有望成为具有较好应用前景的非线性光学材料。Attansiao 等人合成了系列可逆光致变色材料，它可由 Keggin 离子或  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  离子与有机基团结合而成<sup>[9]</sup>。游效曾等人研究了基于 Lindqvist 和  $\alpha$ -Keggin 型电荷转移盐的非线性光学性质<sup>[10]</sup>。此外，其他一些课题组也对这一领域做出了重要贡献<sup>[11]</sup>。然而，固态条件下，这种电荷转移盐中较弱的有机-无机相互作用阻碍了两组分之间的有效电荷转移。为了获得较强的电子通讯，研究者们力求合成有机或有机金属基团与多酸共价连接的杂化化合物<sup>[3]</sup>。此类有机-无机杂化化合物能够为创造多功能 NLO 材料提供更广阔的平台，它们具有低跃迁能和强电子跃迁等优点。最近，我们对六钼酸盐芳胺衍生物的非线性光学性质进行了研究，揭示了有机胺到六钼酸盐的电荷转移本质<sup>[12]</sup>。同时发现给体

的共轭增强有助于离域能增大，体系 NLO 系数增大。那么，基于多酸的有机金属衍生物的二阶 NLO 性质的根源是什么呢？我们选择三有机锡取代的  $\beta$ -Keggin 型钨酸盐衍生物<sup>[5d]</sup>探讨这种杂化化合物的 NLO 性质。

DFT 方法已经成为计算材料和分子性质的重要工具，也必将能够准确预测化合物的 NLO 性质<sup>[13]</sup>。多酸化合物的 DFT 研究已经有很大的进展<sup>[14]</sup>。最近，我们用 DFT 方法探讨了多酸阴离子的电子性质，氧化还原性质、稳定性、成键特征和 NLO 性质<sup>[12,15]</sup>。从理论的角度，研究多酸的 NLO 性质能够合理解释已观测的 NLO 现象，同时也能为设计结构新颖，性能优异的多酸 NLO 材料提供理论指导。本章首次采用 TDDFT 方法预测了三有机锡取代的  $\beta$ -Keggin 型钨酸盐衍生物 $\{[XW_9O_{37}(SnR)_3]^{(11-n)-} (X = P, Si, Ge, R = Ph; X = Si, R = PhNO_2, PhC=CPh)\}$  的 NLO 性质，并阐述了该类多酸化合物的 NLO 性质的起源，以期更好的理解多酸的 NLO 性质。

## 二、计算方法

本章所有计算均采用 ADF2004.01 程序中的 DFT 方法<sup>[16]</sup>。相对论效应采用零阶正则近似(ZORA)<sup>[17]</sup>。几何优化计算中的交换和相关泛函分别运用 Beck<sup>[18]</sup>梯度校正和 Perdew<sup>[19]</sup>非局域校正。使用 3-zeta 加极化(TZP)Slater 型基组函数描述所有元素的价电子，对所有原子均采取冻核近似(C, N, O: 1s; P, Si: 2p; Ge: 3p; Sn: 4p; W: 4d)。在优化几何构型的基础上，应用 ADF 中的 RESPONSE 和 EXCITATION 模块<sup>[20]</sup>计算体系的静场二阶极化率和跃迁性质。对于所有响应性质的计算，对分子的外层区域使用 van Leeuwen-Baerends 势<sup>[21]</sup>(LB94)校正定域密度近似(LDA)。此外，计算积分精度的参数为 6.0。

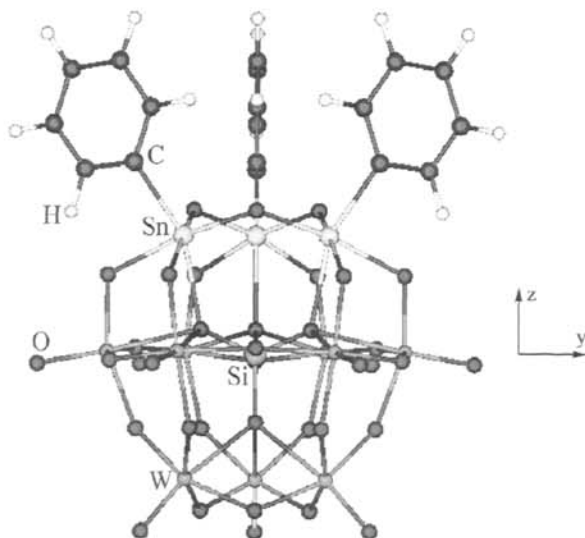


图 6-1  $[\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{37}(\text{SnPh})_3]^{7-}$  的结构与坐标取向

### 三、结果与讨论

#### (一) 分子结构

本章选择五个三有机锡取代的  $\beta$ -Keggin 型钨酸盐衍生物  $\{[XW_9O_{37}(SnR)_3]^{(11-n)-} (X = P, Si, Ge, R = Ph; X = Si, R = PhNO_2, PhC \equiv CPh)\}$  研究其二阶 NLO 性质。它们具有相似的几何结构, 以  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPh)_3]^{7-}$  为例, 其结构示于图 6-1。  $[\beta-XW_9O_{37}(SnR)_3]^{(11-n)-}$  阴离子结构是由三个  $R\text{SnO}_5$  基团取代  $\beta$ -Keggin 型多酸结构中三个共角连接的  $WO_6$  八面体所致, 因此该衍生物仍然保持  $\beta$ -结构, 并具有  $C_{3v}$  对称性。为了探讨中心杂原子(X)、吸电子基团以及  $\pi$ -共轭强度对此类体系 NLO 性质的影响, 我们基于实验上已报道的  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPh)_3]^{7-}$  阴离子<sup>[5d]</sup>(体系 2) 设计了其它四个体系。它们分别为:  $[\beta-PW_9O_{37}(SnPh)_3]^{6-}$ (体系 1);  $[\beta-GeW_9O_{37}(SnPh)_3]^{4-}$ (体系 3);  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPhNO_2)_3]^{7-}$ (体系 4);  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPhC \equiv CPh)_3]^{7-}$ (体系 5)。

所有计算体系均采用  $C_{3v}$  对称性限制计算。表 6-1 列出了  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPh)_3]^{7-}$  的部分平均优化键长。其键长的平均测量值缩写为 **exp**, 实验值取自文献<sup>[5d]</sup>。由表中数据可以看出, 本章所计算的键长实验值吻合较好。

表 6-1  $[\beta-SiW_9O_{37}(SnPh)_3]^{7-}$  的部分平均优化键长(Å)

	键长	
	DFT	expt <sup>a</sup>
Si-O	1.66	1.66
Sn-C	2.26	2.06
Sn-O(Si)	2.32	2.28
Sn-O(Sn)	2.02	2.08
Sn-O(W)	2.18	2.07
W=O	1.77	1.74
W-O(Si)	2.44	2.42
W-O(Sn)	1.85	1.85
W-O(W)	1.96	1.93

注: <sup>a</sup>来自文献 5d。

#### (二) 极化率

通过研究分子线性极化率( $\alpha$ )的物理机制有助于我们进一步讨论它的二阶极化率( $\beta$ )。平均分子极化率 $\langle\alpha\rangle$ 可以表示为:

$$\langle\alpha\rangle = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}). \quad (6.1)$$

表 6-2 列出了体系 1-3 的极化率计算值。由于所研究体系具有  $C_{3v}$  对称性, 只有对

角极化率张量  $\{\alpha_{ii} (i = x, y, z)\}$  非零。在所有  $\alpha_{ii}$  分量中,  $\alpha_{zz}$  分量最大, 而  $\alpha_{xx}$  和  $\alpha_{yy}$  分量相对较小。因此, 体系的性质主要取决于  $z$  方向上的电子跃迁(图 6-1)。由表 6-2 所示, 所有极化率分量随着中心重原子的改变( $\text{Ge} > \text{Si} > \text{P}$ )而增加。

表 6-2 体系 1-3 的极化率计算值( $10^{-24}$  esu)

	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$
(1)	125.59	125.59	152.44	134.54
(2)	128.59	128.59	157.16	138.11
(3)	129.47	129.47	158.40	139.11

$z$  方向上的分子极化率可表示为:

$$\alpha_{zz} \propto \frac{(M_z^{gm})^2}{E_{gm}} \quad (6.2)$$

根据 6.2 式,  $\alpha$  与跃迁矩的平方成正比, 与跃迁能成反比。因此, 具有强电子吸收峰和低跃迁能的体系能够产生较大的  $\alpha$  值。体系 1-3 的跃迁波长( $\lambda_{gm}$ ), 跃迁矩( $M_z^{gm}$ )以及主要跃迁贡献列于表 6-3。由此看出, 体系 1-3 的  $M_z^{gm}$  相当, 而  $\lambda_{gm}$  随着中心重原子的改变( $\text{Ge} > \text{Si} > \text{P}$ )而增加, 这说明体系的跃迁能对  $\alpha$  值起主要作用。

表 6-3 体系 1-3 的跃迁波长( $\lambda_{gm}$ , nm), 跃迁矩( $M_z^{gm}$ , a.u.)<sup>a</sup> 以及主要跃迁贡献

体系	$\lambda_{gm}$	$M_z^{gm}$	对称性	主要跃迁贡献
(1)	400	0.5540	$A_1$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+7 (94%)
(2)	489	0.5276	$A_1$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+2 (97%)
(3)	505	0.4714	$A_1$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (97%)

注: <sup>a</sup> 表示  $M_x^{ng} = M_y^{ng} = 0$ 。

在  $C_{3v}$  对称性限制下, 基态到  $A_1(z$  方向)和  $E(x$  方向)单重激发态的电子跃迁为电偶极允许跃迁。对于本章所研究体系, 主要的电子跃迁具有  $A_1$  对称性(表 6-3)。根据 TDDFT 计算结果, 体系 1 的电子跃迁主要是沿  $z$  方向从多酸阴离子(HOMO-1)到芳香基团(LUMO+7)的电荷转移。体系 2 和 3 具有相似的电荷转移特征, 二者分别对应 HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+2 和 HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1。体系 1-3 的主要电子跃迁分子轨道示于图 6-2。由图可见, 占据轨道主要分布在两个锡原子间的桥氧  $p$  轨道上, 而空轨道由有机基团的  $\pi$  轨道组成。尽管分子结构的变化改变了电子跃迁的贡献, 但是所研究体系的主要电子跃迁仍具有相同的  $A_1$  对称, 即沿  $z$  方向从多酸阴离子簇到芳香基团的电荷转移。

这说明芳基基团充当电子受体，而多酸阴离子为电子给体。这一现象不同于我们之前所研究的六钨酸盐芳胺衍生物的电荷转移特征<sup>[12]</sup>。

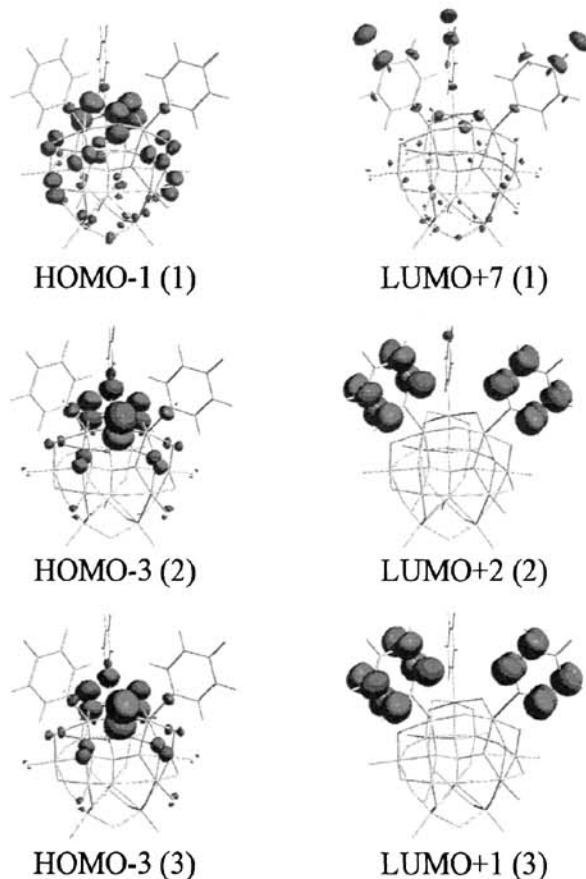


图 6-2 体系 1-3 的主要电子跃迁分子轨道

### (三) 静场二阶极化率

二阶极化率与二次谐波产生有关。对于本章所研究体系，静场二阶极化率 $\beta_{vec}$ 可表示为：

$$\beta_{vec} = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} (\beta_{zii} + \beta_{izi} + \beta_{iiz}). \quad (6.3)$$

$\beta_{vec}$  也被称为零频超极化率，它可以在缺少外场条件下估算分子固有超极化率。表 6-4 列出了体系 1-3 的静场二阶极化率及其分量。由于体系具有  $C_{3v}$  对称性，其二阶极化率有 11 个非零分量，但是其中只有三个独立分量( $\beta_{yyz} = \beta_{xxz} = \beta_{yzy} = \beta_{zyy} = \beta_{xzx} = \beta_{zxx}$  和  $\beta_{yyx} = \beta_{xyy} = \beta_{yxy} = -\beta_{xxx}$ )。与上面对极化率的讨论一样， $\beta_{zzz}$  分量是所有分量中最大的。因此， $\beta_{zzz}$  分量对分子的二阶极化率贡献最大，其主要电子跃迁是沿 z 方向从多酸阴离子簇到芳基基团的电荷转移(图 6-2)。如表 6-4 所示，体系 1-3 具有较大的二阶极化率系数。例如，

体系 2 的  $\beta_{vec}$  值大约是有机尿素分子<sup>[22]</sup>的 450 倍,是高共轭体系苯基亚氨基甲基二茂铁复合物<sup>[23]</sup>的 10 倍。这表明表 6-4 中的所有体系具有优异的二阶 NLO 响应,  $\beta_{vec}$  值大小次序为: 体系 3 > 体系 2 > 体系 1。虽然体系 1-3 中除中心杂原子(X)外,它们具有相同的分子组成,但是体系 2 和 3 的  $\beta_{vec}$  值却相当于体系 1 的二倍。

表 6-4 体系 1-3 的静场二阶极化率及其分量<sup>a</sup>( $10^{-30}$  esu)

	1	2	3
$\beta_{zzz}$	19.09	42.92	47.37
$\beta_{yyz}$	6.56	14.68	16.25
$\beta_{yyx}$	3.80	8.72	9.29
$\beta_{vec}$	19.33	43.36	47.92

注: <sup>a</sup>  $\beta_{yyz} = \beta_{xzx} = \beta_{yzy} = \beta_{zyy} = \beta_{xzx} = \beta_{zxx}; \beta_{yyx} = \beta_{xyy} = \beta_{yxy} = -\beta_{xxx}$

为了进一步研究体系的二阶 NLO 性质,有必要阐明体系结构与性质之间的关系。为什么体系之间的二阶 NLO 响应差别如此之大呢?从复杂的完全态求和公式<sup>[24]</sup>简化出用于联系  $\beta_{vec}$  和低能电荷转移跃迁的两态模型公式:

$$\beta_{CT} \propto \frac{\Delta\mu_{gm} f_{gm}}{E_{gm}^3}, \quad (6.4)$$

式中  $f_{gm}$ ,  $E_{gm}$  和  $\Delta\mu_{gm}$  分别表示基态到跃迁最大的激发态的振子强度、跃迁能和基态与激发态间的偶极矩差。从 6.4 式可以看出,  $\beta_{CT}$  正比于  $f_{gm}$  和  $\Delta\mu_{gm}$ , 反比于  $E_{gm}$  的立方值。因此,对于本章所研究的体系,低跃迁能是  $\beta$  值的决定因素。

由表 6-3 可以看出,  $\lambda_{gm}$  值与体系的结构特征有关。体系 1-3 的  $M_r^{gm}$  值相当,但是  $\lambda_{gm}$  值从体系 1 到 3 单调递增。其中体系 1 的  $\lambda_{gm}$  值仅为 400 nm,而体系 3 的  $\lambda_{gm}$  值增至 505 nm。吸收光谱的红移归因于体系中心重原子的取代效应(Ge > Si > P)。根据 6.4 式,这种红移行为较大的提高了  $\beta_{vec}$  值。无疑,激发能将对所研究体系的  $\beta_{vec}$  值起主要贡献。从以上结果看,中心重原子的取代有助于提高体系的二阶 NLO 系数(Ge > Si > P)。

体系 1-3 特殊的电荷转移特征以及较大的  $\beta$  值促使我们探究吸电子基团和  $\pi$ -共轭强度对此类体系 NLO 性质的影响(体系 4 和 5)。DFT 计算表明体系 4 和 5 的  $\beta_{vec}$  值分别为  $618.01 \times 10^{-30}$  和  $1569.66 \times 10^{-30}$  esu。值得注意的是体系 4 具有与对硝基苯胺相似的几何特征,即偶极分子结构。该体系中电子给体基团与电子受体基团通过  $\pi$  共轭桥连。在场频为 0.65 eV 的外场条件下,对硝基苯胺的  $\beta$  实验测定值为  $9.2 \times 10^{-30}$  esu<sup>[25]</sup>,而采用本章的 DFT 方法得到  $\beta$  计算值为  $11.28 \times 10^{-30}$  esu。此外,在静场条件下,对硝基苯胺的  $\beta_{vec}$  值为  $8.9 \times 10^{-30}$  esu。而体系 4 的  $\beta_{vec}$  计算值大约是对硝基苯胺的 70 倍。体系 5 中由于 C≡C 的引入,提高了体系的  $\pi$  共轭强度和离域程度。这使得体系获得较小的跃迁能,从而提高电荷转移程度,获得较大的  $\beta$  值。

#### 四、结论

通过 DFT 计算发现三有机锡取代的  $\beta$ -Keggin 型多酸衍生物  $[\text{XW}_9\text{O}_{37}(\text{SnR})_3]^{(11-m)-}$  ( $\text{X} = \text{P, Si, Ge, R} = \text{Ph; X} = \text{Si, R} = \text{PhNO}_2, \text{PhC}=\text{CPh}$ ) 具有显著的二阶非线性光学响应。电子光谱表明,沿  $z$  轴方向从无机杂多阴离子到有机基团部分的电荷转移对体系的二阶非线性光学响应发挥关键作用。根据两态模型,低跃迁能是  $\beta$  值的决定因素,具有较大吸收波长的体系表现出较高的  $\beta$  值。结构-性质关系研究表明有三种方法可以提高此类有机-无机杂化体系的二阶非线性光学响应。首先是中心重原子的取代 ( $\text{Ge} > \text{Si} > \text{P}$ );其次是在  $\pi$  共轭桥的末端引入吸电子基团;最后是增加  $\pi$  共轭长度。其中第三种方法效果最为明显。因此,本章研究表明基于多酸的有机-无机杂化化合物有望成为较好的非线性光学材料。

参考文献

- [1] (a) Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates[M]. New York: Springer Verlag, 1983. (b) Pope M T, Müller A. Polyoxometalates: From platonic solid to anti-retroviral activity[M]. Dordrecht: Kluwer, 1994. (c) Rhule J T, Hill C L, Judd D A. Polyoxometalates in medicine[J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 327-357. (d) Hasenknopf B. Polyoxometalates: Introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications[J]. Front Biosci, 2005, 10: 275-287. (e) Yin C X, Sasaki Y, Finke R G. Autoxidation-Product-Initiated dioxygenases: vanadium-based, record catalytic lifetime catechol dioxygenase catalysis[J]. Inorg Chem, 2005, 44(23): 8521-8530. (f) Gong Y, Hu C W, Liang H. Research progress in synthesis and catalysis of polyoxometalates[J]. Prog Nat Sci, 2005, 15(5): 385-394. (g) Proust A. Functionalized polyoxometalates: a new generation of soluble oxides[J]. Actual Chimique, 2000, (7-8): 55-61. (h) Casañ-Pastor N, Gómez-Romero P. Polyoxometalates: From inorganic chemistry to materials science[J]. Front Biosci, 2004, 9: 1759-1770.
- [2] Gouzerh P, Proust A. Main-group element, organic, and organometallic derivatives of polyoxometalates[J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 77-111.
- [3] Coronado E, Gómez-García C J. Polyoxometalate-based molecular materials[J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 273-296.
- [4] Ho R K C, Klemperer W G. Polyoxoanion supported organometallics: synthesis and characterization of  $\alpha[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$ [J]. J Am Chem Soc, 1978, 100(21): 6772-6774.
- [5] (a) Zonnevjlle F, Pope M T. Attachment of organic groups to heteropoly oxometalate anions[J]. J Am Chem Soc, 1979, 101(10): 2731-2732. (b) Xin F, Pope M T. Polyoxometalate derivatives with multiple organic groups. 1. Synthesis and structures of tris(organotin)  $\beta$ -Keggin and  $\alpha$ -Dawson tungstophosphates[J]. Organometallics, 1994, 13(12): 4881-4886. (c) Xin F, Pope M T. Polyoxometalate derivatives with multiple organic groups. 3. Synthesis and structure of bis(phenyltin) bis(decaturgostosilicate),  $[(\text{PhSnOH}_2)_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ [J]. Inorg Chem, 1996, 35(19): 5693-5695. (d) Xin F, Pope M T, Long G J, et al. Polyoxometalate derivatives with multiple organic groups. 2. Synthesis and structures of tris(organotin)  $\alpha$ ,  $\beta$ -Keggin tungstosilicates[J]. Inorg Chem, 1996, 35(5): 1207-1213. (e) Sazani G, Dickman M H, Pope M T. Organotin derivatives of  $\alpha$ - $[\text{X}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$  (X = As, Sb) heteropolytungstates. Solution- and solid-state characterization of  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_2\text{O}]_2\text{H}(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{9-}$  and  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_3\text{Na}_3(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{6-}$ [J]. Inorg Chem, 2000, 39(5): 939-943. (f) Sazani G, Pope M T. Organotin and organogermanium linkers for simple, direct functionalization of polyoxotungstates[J]. Dalton Trans, 2004, (13): 1989-1994.
- [6] (a) Knoth W H. Derivatives of heteropolyanions. 1. Organic derivatives of  $\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$ , and  $\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$ [J]. J Am Chem Soc, 1979, 101(3): 759-760. (b) Knoth W H. Derivatives of



- heteropolyanions. 2. Metal-metal-bonded derivatives[J]. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(8): 2211-2213. (c) Knoth W H, Domaille P J, Roe D C. Halometal derivatives of  $W_{12}PO_{40}^{3-}$  and related  $^{183}W$  NMR studies[J]. *Inorg Chem*, 1983, 22(2): 198-201. (d) Domaille P J, Knoth W H.  $Ti_2W_{10}PO_{40}^{7-}$  and  $[CpFe(CO)_2Sn]_2W_{10}PO_{38}^{5-}$ . Preparation, properties, and structure determination by tungsten-183 NMR[J]. *Inorg Chem*, 1983, 22(5): 818-822. (e) Knoth W H, Domaille P J, Farlee R D. Anions of the type  $(RMOH_2)_3W_{18}P_2O_{68}^{9-}$  and  $[H_2OC]_3W_{18}P_2O_{68}^{12-}$ . A reinvestigation of " $B_4\beta$ - $W_9PO_{34}^{9-}$ "[J]. *Organometallics*, 1985, 4(1): 62-68.
- [7] (a) Yang Q H, Dai H C, Liu J F. Heteropolytungstates containing organotin and cobalt or zinc atoms[J]. *Transit Metal Chem*, 1998, 23(1): 93-95. (b) Wang X H, Dai H C, Liu J F. Synthesis and characterization of organotin-substituted heteropoly tungstosilicates and their biological activity I[J]. *Polyhedron*, 1999, 18(17): 2293-2300. (c) Wang X H, Dai H C, Liu J F. Synthesis, properties and biological activity of organotin decatungstophosphates, Part 2[J]. *Transit Metal Chem*, 1999, 24(5): 600-604. (d) Wang X H, Liu J F. Synthesis and characterization of organotin substituted heteropolytungstophosphates and their biological activity[J]. *J Coord Chem*, 2000, 51(1): 73-82. (e) Wang X H, Liu J T, Zhang R C, et al. Synthesis of isomers of organotin substituted polyoxotungstates and comparison of the antitumor activity of isomers[J]. *Main Group Met Chem*, 2002, 25(9): 535-539.
- [8] (a) Hussain F, Kortz U, Clark R J. The bis-phenyltin-substituted, lone-pair-containing tungstoarsenate  $[(C_6H_5Sn)_2As_2W_{19}O_{67}(H_2O)]^8-$ [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(10): 3237-3241. (b) Hussain F, Reicke M, Kortz U. The hybrid organic-inorganic 2-D material  $(CsNa_2[\{Sn(CH_3)_2(H_2O)_4(\beta-XW_9O_{33})\}_1 \cdot 7H_2O]_\infty$  ( $X = As^{III}, Sb^{III}$ ) and its solution properties[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, (13): 2733-2738. (c) Hussain F, Kortz U. Polyoxoanions functionalized by diorganotin groups: the tetrameric, chiral tungstoarsenate(III),  $[\{Sn(CH_3)_2(H_2O)\}_2\{Sn(CH_3)_2\}As_3(\alpha-AsW_9O_{33})_4]^{21-}$ [J]. *Chem Commun*, 2005, (9): 1191-1193. (d) Kortz U, Hussain F, Reicke M. The ball-shaped heteropolytungstates  $[\{Sn(CH_3)_2(H_2O)\}_{24}\{Sn(CH_3)_2\}_{12}(A-XW_9O_{34})_{12}]^{36-}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(24): 3773-3777.
- [9] (a) Attanasio D, Bonamico M, Fares V, et al. Weak charge-transfer polyoxoanion salts: the reaction of quinolin-8-ol (Hquin) with phosphotungstic acid and the crystal and molecular-structure of  $[H_2quin]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 4EtOH \cdot 2H_2O$ [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1990, (11): 3221-3228. (b) Attanasio D, Bonamico M, Fares V, et al. Organic-inorganic charge-transfer salts based on the  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  isopolyanion: synthesis, properties and x-ray structure[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, (16): 2523-2528. (c) Attanasio D, Bachechi F. Weak ternary CT salts formed by  $\alpha$ -Keggin polyanions and tetraphenylporphyrinato  $Zn^{II}$  in the presence of halide-ions[J]. *Adv Mater*, 1994, 6(2): 145-147.
- [10] (a) Niu J Y, You X Z, Duan C Y, et al. A novel optical complex between an organic substrate and a polyoxometalate. Crystal and molecular structure of  $\alpha$ - $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 4HMPA \cdot 2H_2O$  (HMPA = hexamethylphosphoramide)[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(14): 4211-4217. (b) Xu X X, You X Z, Huang X Y. Potential molecular materials based on organic-inorganic charge-transfer salts derived from  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  isopolyoxoanion and hemicyanine dyes: synthesis, spectra properties and x-ray structure[J]. *Polyhedron*, 1995, 14(13-14): 1815-1824. (c) Zhang X M, Shan B Z, Duan C Y, et al. Second-order

- non-linear optical response of a novel type of charge-transfer complex,  $[4\text{-DMSP}]_4[\text{NH}_2\text{Me}_2]_2\text{HSiFe-Mo}_{11}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chem Commun*, 1997, (12): 1131-1132.
- [11] Xu L, Wang E B, Li Z, et al. Preparation and nonlinear optical properties of ultrathin composite films containing both a polyoxometalate anion and a binuclear phthalocyanine[J]. *New J Chem*, 2002, 26(6): 782-786.
- [12] Yan L K, Yang G C, Guan W, et al. Density functional theory study on the first hyperpolarizabilities of organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(47): 22332-22336.
- [13] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Calculating frequency-dependent hyperpolarizabilities using time-dependent density functional theory[J]. *J Chem Phys*, 1998, 109(24): 10644-10656.
- [14] (a) Rohmer M M, Bénard M, Blaudeau J P, et al. From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts: Ab initio modelling of the structure and reactivity of polyoxometalates[J]. *Coord Chem Rev*, 1998, 178-180: 1019-1049. (b) Poblet J M, López X, Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates[J]. *Chem Soc Rev*, 2003, 32(5): 297-308. (c) Bridgeman A J, Cavigliasso G. A comparative investigation of structure and bonding in Mo and W  $[\text{TeM}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  and  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  heteropolyanions[J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107(34): 6613-6621. (d) Zueva E M, Chermette H, Borshch S A. Exchange coupling of paramagnetic ions in a polyoxometalate matrix: Density functional study of diiron(III) substituted  $\gamma$ -silicotungstates[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(9): 2834-2844. (e) Janik M J, Davis R J, Neurock M. Anhydrous and water-assisted proton mobility in phosphotungstic acid[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(14): 5238-5245.
- [15] (a) Yan L K, Su Z M, Guan W, et al. Why does disubstituted hexamolybdate with arylimido prefer to form an orthogonal derivative? Analysis of stability, bonding character, and electronic properties on molybdate derivatives by density functional theory (DFT) study[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(45): 17337-17343. (b) Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Electronic properties and stability of dititanium<sup>IV</sup> substituted  $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(1): 100-107. (c) Yan L K, Su Z M, Tan K, et al. Electronic properties of Strandberg anions: A DFT study of  $[\text{X}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{n-}$ , ( $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Se}^{\text{VI}}$ ), and  $[(\text{RP})_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )[J]. *Int J Quantum Chem*, 2005, 105(1): 37-42. (d) Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Density functional study of protonation sites of  $\alpha$ -Keggin isopolyanions[J]. *Int J Quantum Chem*, 2006, 106(8): 1860-1864.
- [16] (a) te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, et al. Chemistry with ADF[J]. *J Comput Chem*, 2001, 22(9): 931-967. (b) Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, et al. Towards an order-N DFT method[J]. *Theor Chem Acc*, 1998, 99(6): 391-403. (c) ADF2004.01[CP]. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [17] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic regular 2-component hamiltonians[J]. *J Chem Phys*, 1993, 99(9): 4597-4610.
- [18] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior[J].

- Phys Rev A, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [19] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas[J]. Phys Rev B, 1986, 33(12): 8822-8824.
- [20] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Implementation of time-dependent density functional response equations[J]. Comp Phys Commun, 1999, 118(2-3): 119-138.
- [21] van Leeuwen R, Baerends E J. Exchange-correlation potential with correct asymptotic-behavior[J]. Phys Rev A, 1994, 49(4): 2421-2431.
- [22] Kanis D R, Ratner M A, Marks T J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects[J]. Chem Rev, 1994, 94(1): 195-242.
- [23] Pal S K, Krishnan A, Das P K, et al. Schiff base linked ferrocenyl complexes for second-order nonlinear optics[J]. J Organomet Chem, 2000, 604(2): 248-259.
- [24] (a) Oudar J L, Chemla D S. Hyperpolarizabilities of nitroanilines and their relations to excited-state dipole-moment[J]. J Chem Phys, 1977, 66(6): 2664-2668. (b) Oudar J L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic-compounds[J]. J Chem Phys, 1977, 67(2): 446-457.
- [25] Cheng L, Tam W, Stevenson S H, et al. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives[J]. J Phys Chem, 1991, 95(26): 10631-10643.

## 第七章 Keggin 型多酸阴离子 $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$ ( $n = 3-7$ )非线性光学特性的可逆氧化还原开关效应

### 一、前言

多酸是一类骨架结构中富含 Mo、W、V、Nb 和 Ta 过渡元素的金属-氧簇化合物，因其具有独特的化学、物理和生物性质而在催化、药物、磁性、光学等领域有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。通常，多酸的应用主要要依赖其氧化还原性质、光化学响应以及离子电荷等性质<sup>[2]</sup>。而这些性质主要与多酸化合物接受电子而不发生明显的结构变化这一固有特性有关<sup>[3]</sup>。多酸是一种良好的电子受体，能够形成有机-无机杂化化合物，此类化合物不仅能够结合有机材料的优点还有利于研究有机-无机之间的协同效应。在过去的几年里，氮功能化和有机胺功能化的多酸衍生物研究得到了广泛的关注<sup>[11]</sup>。Errington、Maatta 和 Peng 研究组分别独立合成了大量的六钨酸盐有机胺功能化衍生物<sup>[4]</sup>。魏永革课题组利用钼催化的碳-碳偶联反应，以可控方式将六钨酸根成功地用共轭有机亚胺配体桥联起来，得到了长度可调的哑铃状分子纳米杆<sup>[5]</sup>。然而，与 Lindqvist 结构相比，Keggin 和 Dawson 型多酸分子材料具有更广阔的潜在应用价值，从而吸引了实验和理论化学家的极大兴趣。其中，Maatta 和 Proust 合成了三个 Keggin 型氮功能化的多酸阴离子，分别为  $[PW_{11}O_{39}\{Re^VI N\}]^{4-}$ 、 $[PW_{11}O_{39}\{Re^{VII} N\}]^{3-}$  和  $[PW_{11}O_{39}\{Os^VI N\}]^{4-}$ <sup>[6]</sup>。随后，Keggin 型有机胺功能化的多酸阴离子  $[PW_{11}O_{39}\{Re^V NC_6H_5\}]^{4-}$  也被合成<sup>[7]</sup>。最近，Duncan 等人报道了一例 Keggin 型有机胺功能化的磷钨杂多酸结构， $[PW_{12}O_{39}\{NC_6H_5\}]^{3-}$ <sup>[8]</sup>。此外，我们课题组也对  $[PW_{11}O_{39}\{ReN\}]^{n-}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) 和  $[PW_{11}O_{39}\{Os^{VIII} N\}]^{2-}$  的电子及氧化还原性质进行了 DFT 研究<sup>[3e]</sup>。

由于在光通信、光电计算和光信息处理等方面应用的不断扩展，基于分子化合物的非线性光学(NLO)材料引起了人们越来越浓厚的兴趣。其中，开关效应的引入将进一步扩展 NLO 材料在光电和光子技术等新兴领域的应用<sup>[9]</sup>。尽管通过光学异构<sup>[10]</sup>、光学互变异构<sup>[11]</sup>以及光环化<sup>[12]</sup>等作用可以对 NLO 行为起到开关效应，但是更为吸引人的方法是通过氧化还原控制，它易于在固体器件中得到实现。Coe 等人利用金属 Ru 的氧化还原开关效应设计了各种各样 NLO 开关材料<sup>[13]</sup>。随后，其他课题组相继报道了具有该效应的二阶和三阶非线性光学材料<sup>[14]</sup>。尽管如此，目前基于可逆氧化还原性质的 NLO 研究相对不足，特别是理论研究。为了成功实现这种明显的开关效应，要求分子两态均能够稳定存在，并显示出截然不同的 NLO 响应。同时，实际应用中对完全可逆和高转换速率的需求也是十分重要的。绝大部分多酸化合物由于具有丰富的可逆氧化还原性质能够满足上述要求。此外，实验和理论研究表明多酸基有机-无机杂化体系具有非常好的

NLO 性质<sup>[15]</sup>。上述优点促使我们进一步对多酸及其衍生物的 NLO 性质展开理论研究。运用量子化学计算方法研究多酸化合物的 NLO 性质有助于确立其结构-性质关系,能够阐明 NLO 活性产生的机理,得出规律性结论,为实验合成研究提供理论指导。本章的研究目标是结合多酸的氧化还原性质和 NLO 响应,分析二者之间的关系,设计 NLO 开关材料。我们选择 Keggin 型氮功能化的多酸阴离子 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{ReN})]^{n-}$  ( $n = 3-7$ )为模型体系,该体系具有四个单电子可逆氧化还原峰<sup>[6]</sup>,五个氧化态分别对应 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{3-}$ (体系 1)、 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{4-}$ (体系 2)、 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{5-}$ (体系 3)、 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{6-}$ (体系 4)和 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{ReN}\}]^{7-}$ (体系 5)。研究表明通过单电子氧化还原过程能够有效调控体系的 NLO 活性。因此,随着分子 NLO 领域的成熟,此类 NLO 材料有望实现其新的应用价值。

## 二、计算方法

本章所有计算均采用 ADF2006.01 程序中的 DFT 方法<sup>[16]</sup>。相关泛函采用 Vosko-Willk-Nusair(VWN)<sup>[17]</sup>参数化的局域密度近似(LDA)。此外,交换和相关泛函分别运用 Beck<sup>[18]</sup>梯度校正和 Perdew<sup>[19]</sup>非局域校正。使用 3-zeta 加极化(TZP)Slater 型基组函数描述所有元素的价电子,对所有原子均采用冻核近似(C, N, O: 1s; P, W, Re: 4d)。相对论效应采用零阶正则近似(ZORA)<sup>[20]</sup>。为了减少气相和溶液条件下的误差,本章的几何优化和激发态计算均考虑溶剂化效应,采用溶剂化的类导体屏蔽模型 COSMO<sup>[21]</sup>,空穴采取溶剂排斥曲面(SES)<sup>[22]</sup>。溶质的介电常数设为 37.5(乙腈)。为了确定 COSMO 模型中的空穴,体系中 N、O、P、W 和 Re 原子的范德华半径分别采用 1.41、1.40、1.92、2.10 和 2.17 Å<sup>[23]</sup>。无论在气相还是乙腈溶液中的计算,所有体系均放开对称性优化。外壳层体系使用自旋非限制性计算。

在优化几何构型的基础上,应用 ADF 中的 RESPONSE 和 EXCITATION 模块<sup>[24]</sup>计算体系的电子光谱,同时考虑气相和溶剂化效应对计算结果的影响。对于所有响应性质的计算,对分子的外层区域使用 van Leeuwen-Baerends 势<sup>[25]</sup>(LB94)校正定域密度近似(LDA)。此外,计算积分精度的参数为 6.0。

采用完全态求和(SOS)方法<sup>[26]</sup>计算体系的二阶极化率。利用微扰理论、辐射场与分子的电偶极子作用及Born-Oppenheimer近似可以导出 $\beta$ 张量的表达式。 $\beta_{ijk}$ 的表达式为:

$$\beta_{ijk} = \frac{1}{4\hbar^2} P(i, j, k; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) \times \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \left[ \frac{(\mu_i)_{gm} (\bar{\mu}_j)_{mn} (\mu_k)_{ng}}{(\omega_{mg} + \omega_\sigma - i\gamma_{mg})(\omega_{ng} - \omega_1 - i\gamma_{ng})} \right] \quad (7.1)$$

其中 $(\mu_i)_{gm}$ 表示沿笛卡尔坐标*i*轴方向的基态-激发态电子跃迁矩; $(\bar{\mu}_j)_{mn}$ 等于 $(\mu_i)_{gm} - (\mu_i)_{gg}$ ; $\omega_{mg}$ 表示跃迁能; $\omega_1$ 和 $\omega_2$ 是微扰辐射场的频率; $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$ 是极化响应频率; $P(i, j, k; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2)$ 表示对 $\omega_\sigma, i, \omega_1, j, \omega_2, k$ 各种可能交换求和。 $\gamma_{mg}$ 是阻尼因子。我们课题组通过自编程序能够结合 TDDFT 结果和 SOS 公式求得二极化率,并使用这种方法研究了一系列体系的 NLO 性质<sup>[15g,27]</sup>。

此外,为了进一步解释体系中的 Re-N 键的成键特征,在优化几何构型的基础上采

用 Gaussian03 程序包<sup>[28]</sup>中的 B3LYP 方法对所有氧化态进行自然键轨道(NBO)计算。其中 N, O 和 P 原子采用 6-31G(d)基组, W 和 Re 采用考虑准相对论赝势的 SDD<sup>[29]</sup>基组。

### 三、结果与讨论

#### (一) 基态

由于  $PW_{11}ReN$  中的过渡金属 Re 具有未充满的 d 轨道, 因此体系可能存在多种自旋组态。首先, 为了寻找每个体系的最稳定结构(即基态), 我们对可能的自旋态都进行了几何优化计算。由于体系 1 是闭壳层体系, 显然单重态为体系的基态。而体系 2 存在一个单电子, 其基态为双重态。表 7-1 列出了体系 3, 4 和 5 各种可能自旋态在气相和溶液条件下的相对能量。此外本章计算表明, 非限制性计算的自旋污染较小, 可以忽略不计。从表 7-1 中可以看出体系 3, 4 和 5 的各自基态分别为单重态, 双重态和单重态。在气相和乙腈溶液条件下体系 3 的基态比其三重态分别低 7.57 和 7.66 kcal/mol。体系 4 同样存在两种自旋态, 分别是双重态和四重态, 前者很稳定。体系 5 有三种自旋态, 其中单重态最稳定, 但是单重态和三重态的能量差别很小, 在气相和乙腈溶液条件下分别为 1.37 和 1.08 kcal/mol。而体系 5 的五重态显然很不稳定, 无论在气相还是乙腈溶液中皆比基态高出 10 kcal/mol 以上。因此, 接下来的讨论都是基于各个体系的基态展开的。

表 7-1 体系 3, 4 和 5 各种可能自旋态在气相和溶液条件下的相对能量 $\Delta E$  (kcal/mol)

体系	3		4		5		
	1	3	2	4	1	3	5
$\Delta E$ (气相)	0.00	7.57	0.00	9.11	0.00	1.37	12.3
$\Delta E$ (乙腈)	0.00	7.66	0.00	8.11	0.00	1.08	11.7

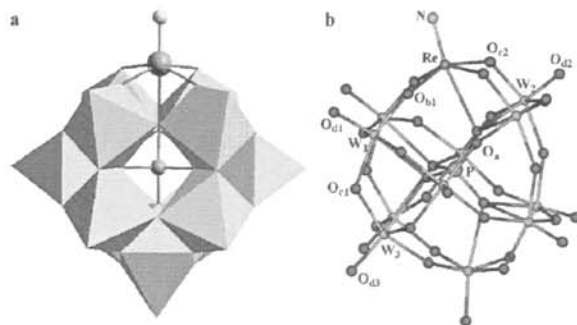


图 7-1 计算模型  $PW_{11}ReN$  的多面体(a)和球棍结构(b)

#### (二) 分子结构

Keggin 结构阴离子由一个中心杂原子形成的四面体  $XO_4$  和四组共边八面体的三金属簇  $M_3O_{13}$  构成(图 7-1a)。根据氧原子的成键情况将氧原子分为三类, 它们分别为中心四面体氧( $O_a$ ); 桥氧( $O_b$  和  $O_c$ ); 端氧( $O_t$ )。其中, 桥氧又分为不同三金属簇间的桥氧( $O_b$ )以及同三金属簇中的桥氧( $O_c$ ) (图 7-1b)。气相和乙腈溶液中体系 1-5 的部分优化键长列

于表 7-2。从表中可以看出,大部分键长随着连续的单电子还原而增加,这表明还原过程致使体系不断膨胀<sup>[3e]</sup>。与气相计算结果相比,溶剂化效应普遍使体系键长缩短,明显改善体系的结构参数。此外,随着杂多阴离子负电荷的增加,体系的几何参数受溶剂化效应影响越明显。

我们注意到在还原过程中 Re-N 键长几乎保持不变。这种 Re 和 N 间的强相互作用与实验上报道的 Re≡N 三键特征一致<sup>[6]</sup>。为了进一步解释其成键本质,我们对 PW<sub>11</sub>ReN 的五种氧化态进行了 NBO 计算。为了简化列表,表 7-3 列出了体系 1 的部分自然键轨道、占据数、轨道系数和杂化以及轨道类型。NBO 分析表明 Re≡N 三重键由一个 Re-N σ 键和两个 Re-N π 键组成。以体系 1 为例,Re (*sd*<sup>3.13</sup>)轨道与 N (*sp*<sup>3.67</sup>)轨道形成 σ 键;而两个 π 键分别由杂化的 Re 轨道和纯的 p-N 轨道组成。其它体系同样具有类似的 Re≡N 三重键特征。此外,根据体系的 Wiberg 键级,Re 和 N 间的相互作用随着还原电子的注入变得越来越强。这种强相互作用有利于形成多酸基杂化化合物<sup>[7]</sup>。

表 7-2 气相和乙腈溶液中体系 1-5 的部分优化键长(Å)

	1		2		3		4		5	
	气相	乙腈	气相	乙腈	气相	乙腈	气相	乙腈	气相	乙腈
Re-N	1.679	1.678	1.680	1.677	1.681	1.673	1.692	1.679	1.698	1.682
Re-O <sub>b1</sub>	1.939	1.939	1.982	1.981	1.994	1.987	1.994	1.986	1.996	1.983
Re-O <sub>c2</sub>	1.930	1.930	1.983	1.981	2.009	2.003	2.012	2.004	2.012	2.003
W <sub>1</sub> -O <sub>b1</sub>	1.921	1.920	1.875	1.873	1.850	1.849	1.867	1.862	1.874	1.873
W <sub>1</sub> -O <sub>d1</sub>	1.726	1.725	1.735	1.734	1.743	1.734	1.755	1.741	1.763	1.745
W <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1.943	1.943	1.979	1.977	2.017	2.012	2.012	2.006	2.000	1.993
W <sub>2</sub> -O <sub>c2</sub>	1.953	1.953	1.897	1.896	1.866	1.867	1.877	1.879	1.893	1.895
W <sub>2</sub> -O <sub>d2</sub>	1.726	1.726	1.733	1.732	1.745	1.733	1.754	1.741	1.763	1.745
W <sub>3</sub> -O <sub>c1</sub>	1.939	1.938	1.918	1.916	1.903	1.904	1.911	1.908	1.918	1.913
W <sub>3</sub> -O <sub>d3</sub>	1.725	1.725	1.734	1.732	1.747	1.732	1.756	1.740	1.760	1.742

表 7-3 体系 1 的部分自然键轨道, 占据数, 轨道系数和杂化以及轨道类型

自然键轨道	占据数	轨道系数和杂化	轨道类型
Re-N	1.95	0.63 ( <i>sd</i> <sup>3.13</sup> ) <sub>Re</sub> + 0.78 ( <i>sp</i> <sup>3.67</sup> ) <sub>N</sub>	σ
Re-N	1.63	0.63 ( <i>pd</i> <sup>2.33</sup> ) <sub>Re</sub> + 0.78 ( <i>p</i> ) <sub>N</sub>	π
Re-N	1.64	0.63 ( <i>pd</i> <sup>2.58</sup> ) <sub>Re</sub> + 0.78 ( <i>p</i> ) <sub>N</sub>	π

### (三) 氧化还原性质

通过我们之前的研究发现, Re≡N 的引入有效改善了 Keggin 型多酸化合物的电子性质<sup>[3e]</sup>。多酸化合物电子性质的改变与其占据轨道有关, 它们也影响着最低空轨道, 从而

导致体系氧化还原性质的改变。为了进一步阐明此类氮功能化 Keggin 型多酸化合物的氧化还原性质，我们在气相和乙腈溶液中对体系的各种氧化态进行了系统研究。气相计算结果表明体系的前线分子轨道能量为正值，而溶剂条件对体系起到稳定化效应，使轨道能量趋于合理<sup>[30]</sup>。体系 1-5 在乙腈溶液中的前线分子轨道能级和成分示于图 7-2。完全氧化态 1 的 HOMO 主要离域在桥氧原子上和部分氮原子上；而 LUMO 的 39% 分布于铼的 d 轨道，15% 在钨的 d 轨道。这与磷钨杂多酸的前线分子轨道分布特征有很大不同<sup>[34]</sup>。体系 1 的 LUMO+1 集中分布在钨原子上和少量桥氧原子上。因此，我们推测体系 1 的第一电子还原优先发生在铼的 d 轨道上。第二电子还原中心将有两种可能，铼原子中心(见体系 2 的  $\beta$ -LUMO)和钨原子中心(见体系 2 的  $\alpha$ -LUMO)。计算表明两种还原态间的能量差约为 7.6 kcal/mol (表 7-1)。与前两次还原相比，第三和第四电子还原有所不同。与图 7-2 中的前线分子轨道分布以及上述对体系基态的分析结果一致，钨原子将成为体系 1 的第三和第四电子还原中心。通过 Mulliken 自旋布居分析，验证了上述推测结论。表 7-4 列出了乙腈溶液中体系 2 和 4 的部分自旋密度分布(气相和溶液中相似)。从表 7-4 可以看出，体系 2 中增加的额外电子主要定域在 Re 原子上(0.67 个自旋  $\alpha$  电子)，其余部分分布在 W、N 和 O 原子上。所以体系 1 的第一和第二电子还原过程应为： $PW_{11}Re^{VII}(1) \rightarrow PW_{11}Re^{VI}(2) \rightarrow PW_{11}Re^V(3)$ 。这一结论与先前实验和理论研究结果一致<sup>[3c,6]</sup>。接下来，根据同样的道理我们讨论了第三和第四电子还原过程。与图 7-2 中的前线分子轨道分布一致，体系 4 中大多数额外电子离域在 W 原子上。这表示在第三电子还原过程中 W 原子捕获电子的能力强于 Re 原子，所以体系 3 的单电子还原将生成杂多蓝体系  $PW_{11}Re^Vlc(4)$ ，而不是  $PW_{11}Re^{IV}$ 。同样，还原体系 4 也将生成杂多蓝体系。因此，体系 1 的第三和第四电子还原过程应为： $PW_{11}Re^V(3) \rightarrow PW_{11}Re^Vlc(4) \rightarrow PW_{11}Re^{V}2e(5)$ 。然而，这与实验上报道的  $Re^V \rightarrow Re^{IV} \rightarrow Re^{III}$  的连续还原过程不同<sup>[6]</sup>。

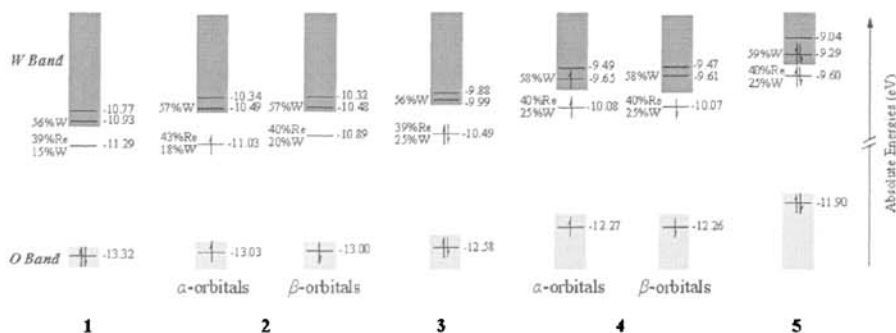


图 7-2 体系 1-5 在乙腈溶液中的的前线分子轨道能级和组成

表 7-4 乙腈溶液中体系 2 和 4 的部分自旋密度分布

	Re	N	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	O <sub>b1</sub>	O <sub>c1</sub>	O <sub>c2</sub>	O <sub>d1</sub>	O <sub>d2</sub>	O <sub>d3</sub>
2	0.67	-0.09	0.04	0.04	0.00	0.01	0.01	0.02	-0.00	-0.00	-0.00
4	-0.03	0.00	0.12	0.12	0.12	0.01	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.01



基于已经确立的氧化还原过程，我们试图拟合所研究体系的电学性质。研究表明通过理论计算能够预测分子在溶液中的氧化还原电势<sup>[31]</sup>。从理论上预测多酸化合物的氧化还原电势要求我们先确定反应的自由能。



$\Delta G$  表示溶液中还原过程的自由能。为了计算  $\Delta G$ ，必须先知道由电子、平动、转动和振动组分构成的熵值。由于多酸体系的频率计算将耗费大量的机时，人们便不得不引入一些近似。对于多酸阴离子体系，较大的电子贡献使得熵的忽略是合理的<sup>[30]</sup>。因此，我们可以用体系在溶液中的还原能近似表示  $\Delta G$ 。最近，标准氢电极(NHE)的半反应电极电位被重新计算值为-4.36 V<sup>[32]</sup>。因此，饱和甘汞电极(SCE)应为-4.60 V。结合能斯特方程  $E^\circ = -\Delta G^\circ/nF$  与参比值-4.60 V，我们可以通过计算预测体系的还原电势( $E_{cal}$ )。表 7-5 列出了以 SCE 为参比电极的还原电势计算值  $E_{cal}$  和实验值  $E_{pc}$ 。从表中数据可以看出，理论计算值与实验值吻合较好。如果考虑体系在还原过程中的质子化作用，将可能改善  $E_{cal}$  和  $E_{pc}$  间的差异<sup>[30]</sup>。

表 7-5 体系的还原电势计算值  $E_{cal}$  和实验值  $E_{pc}$ (V)

	第一还原峰	第二还原峰	第三还原峰	第四还原峰
$E_{pc}$	0.47	-0.49	-1.46	-1.92
$E_{cal}$	0.10	-0.45	-1.24	-1.60

注：<sup>a</sup>来自文献 6b。

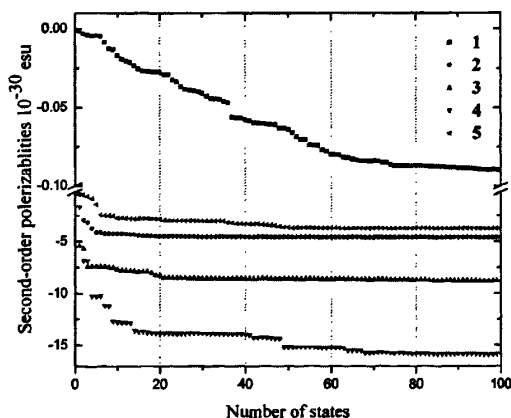


图 7-3 体系 1-5 的收敛曲线

#### (四) 二阶极化率

还原电子的注入对  $PW_{11}ReN$  的几何和电子性质均有一定影响。这促使我们采用 TDDFT-SOS 方法进一步研究还原作用对体系二阶 NLO 性质的影响规律。计算表明：与气相计算相比，溶剂化效应不仅影响体系的跃迁能还影响跃迁强度，所以本章接下来的

讨论均基于溶液条件下的计算结果。SOS 方法的准确度主要取决于计算结果的收敛情况。图 7-3 是体系 1-5 二阶极化率( $\beta_{vec}$ )和激发态数目的关系曲线图。从图中的收敛曲线看,参与计算的激发态数目达到 70 个态时, $\beta$  值的计算结果已经收敛,这表明取 100 个激发态已经能够满足计算精准度的需要。

计算结果显示, $\beta_{vec}$  值与  $PW_{11}ReN$  的氧化还原态存在很强的依赖关系。如图 7-4 所示,还原态体系的  $\beta_{vec}$  值比完全氧化态 1 大 30 倍以上。这表明还原电子的注入显著增加了体系的二阶 NLO 响应。然而,体系 1-5 的  $\beta_{vec}$  值不是随着还原过程而单调递增的。 $\beta_{vec}$  极大值出现在第三还原态(体系 4),为  $-15.83 \times 10^{-30}$  esu。体系 4 的  $\beta_{vec}$  值大约是体系 1 的 144 倍。体系 2-4 的  $\beta_{vec}$  值大小次序为:体系 4>体系 3>体系 2。体系 4 的  $\beta_{vec}$  值相当于体系 3 的两倍,而体系 3 的  $\beta_{vec}$  值相当于体系 2 的两倍。但是第四还原态体系 5 的  $\beta_{vec}$  值较体系 4 下降了 75%。因此,这种具有可逆及易操控氧化还原态的多酸体系有望成为优秀的 NLO 开关材料。

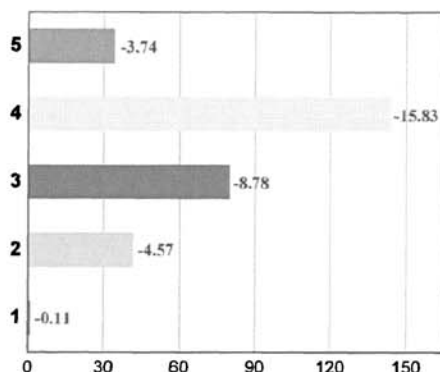


图 7-4 比较体系 1-5 的  $\beta_{vec}$  值( $1 \times 10^{-30}$  esu)

为了阐明这类体系二阶 NLO 响应的起源,我们选择对  $\beta_{vec}$  值贡献最大的几个主要跃迁态进行了仔细研究。体系 1 中没有起决定贡献的跃迁态出现,显然两态模型并不适用于该体系。然而,从体系 1 的前线分子轨道分布看出(图 7-2),p-O 轨道 $\rightarrow$ d-Re 轨道或者 p-O 轨道 $\rightarrow$ d-W 轨道的跃迁应对  $\beta_{vec}$  值起主要贡献。对于还原态体系,图 7-5 列出了一些主要的激发态。体系 2 中的激发态 S2 对其  $\beta_{vec}$  值有主要贡献,激发态 S3、S4 和 S5 贡献相当。体系 3 的  $\beta_{vec}$  值主要由激发态 S2 和 S4 贡献。对于体系 4 和 5,  $\beta_{vec}$  值主要贡献分别归因于激发态 S2 和 S4 以及激发态 S6 和 S7,其它激发态贡献相对较小。TDDFT 计算表明体系 4 中的激发态 S2 和 S4 具有相似的轨道组成。类似的现象发生在体系 5 的激发态 S6 和 S7 上。因此,我们更应该关注体系 2-4 的激发态 S2 和体系 5 的激发态 S6。从表 7-6 可以看出,体系 2-4 的激发态 S2 分别主要由  $\alpha$  HOMO  $\rightarrow$   $\alpha$  LUMO+1、HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 和  $\alpha$  HOMO  $\rightarrow$   $\alpha$  LUMO+1 组成。体系 5 的激发态 S6 主要由 HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 组成。与之相对应的分子轨道示于图 7-6。如图所示, $\alpha$  HOMO  $\rightarrow$   $\alpha$  LUMO+1 (2)和 HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 (3)跃迁显然是 d-Re 轨道到 d-W 轨道的电荷转移;而  $\alpha$  HOMO  $\rightarrow$   $\alpha$  LUMO+1 (4)和 HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 (5) 跃迁是 d-W 轨道间的电荷转移。这些跃迁特性显示,以金

属为中心的氧化还原过程影响分子内给-受体特征，从而导致体系  $\beta_{vec}$  值的变化。从图 7-2 和图 7-6 可以看出，体系 1 中 Re 或 W 中心担当受体角色，配体氧充当给体部分。而体系 2 和 3 中，Re 中心变成了给体，W 中心依然担当受体角色。体系 4 和 5 中，W 中心同时具有给体和受体特性。

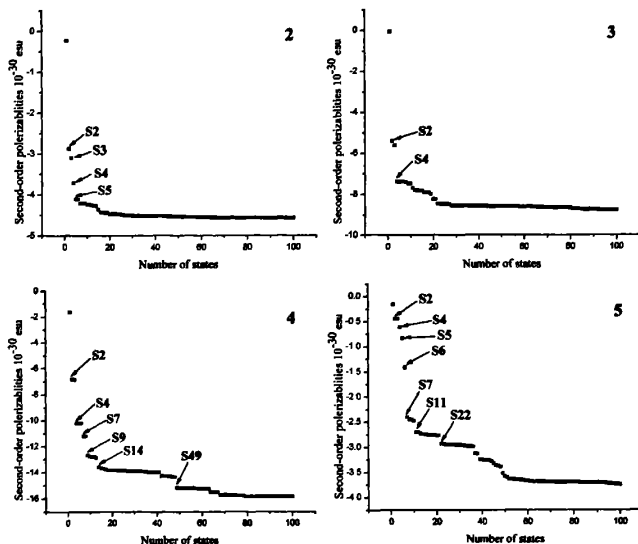


图 7-5 体系 2-5 的收敛曲线

表 7-6 体系 2-4 的 S2 激发态和体系 5 的 S6 激发态的跃迁能( $E$ , eV)，振子强度( $f$ )以及跃迁贡献

体系	激发态	$E$	$f$	跃迁贡献
2	S2	0.74701	0.0044	$\alpha$ HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
3	S2	0.78116	0.0131	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
4	S2	0.31745	0.0013	$\alpha$ HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
5	S6	0.73136	0.0057	HOMO $\rightarrow$ LUMO+4

为什么体系的  $\beta_{vec}$  值与氧化还原态有如此强的依赖关系呢？从复杂的完全态求和公式<sup>[33]</sup>可以简化出用于联系  $\beta$  和低能电荷转移跃迁的两态模型公式。对于静场情况，用下面的模型表达式计算  $\beta_{CT}$ ：

$$\beta_{CT} \propto \frac{\Delta\mu_{gm} f_{gm}}{E_{gm}^3}, \quad (7.3)$$

式中  $f_{gm}$ 、 $E_{gm}$  和  $\Delta\mu_{gm}$  分别表示基态到跃迁最大的激发态的振子强度、跃迁能和基态与激发态间的偶极矩差。从 6.4 式可以看出， $\beta_{CT}$  正比于  $f_{gm}$  和  $\Delta\mu_{gm}$ ，反比于  $E_{gm}$  的立方值。因此，对于本章所研究的体系，低跃迁能是  $\beta_{vec}$  值的决定因素。如表 7-6 所见，与其它体系相比，体系 4 具有较小的跃迁能。这样，在外场条件下体系 4 会产生较大的电荷转

移。此外，体系 4 具有较多的激发态对其  $\beta_{vec}$  值发挥相对较大的贡献(图 7-5)。这些行为能够很好的解释  $\beta_{vec}$  极大值出现在第三还原态的原因。其它体系的跃迁能相当，然而体系 3 的振子强度最大，这有助于提高  $\beta_{vec}$  值。对于余下的体系，通过分析两态模型和  $\beta_{vec}$  值的主要贡献也能够解释  $\beta_{vec}$  值变化的原因。因此，对于具有结构大和开壳层等特性的多酸体系而言，尽管严格应用两态模型可能存在一定问题，但是这种简单的模型仍然可以合理地说明本章的结论。

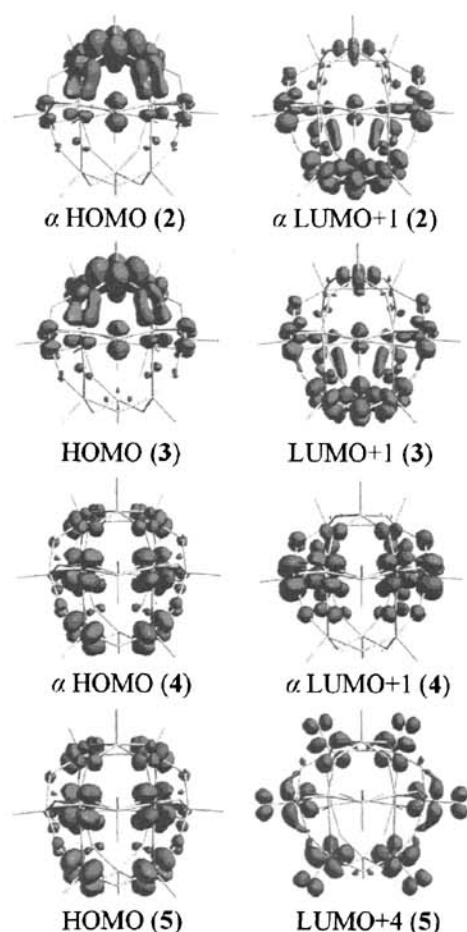


图 7-6 体系 2-4 的 S2 激发态和体系 5 的 S6 激发态对应的分子轨道

#### 四、结论

本章选择氮功能化 Keggin 型多酸阴离子  $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$  ( $n = 3-7$ ) 首次利用量子化学方法研究其可逆氧化还原性质和二阶 NLO 性质间的关系。首先，为了寻找每个氧化态的基态，我们在气相和乙腈溶液中对可能的自旋态都进行了几何优化计算。NBO 分析表明  $Re \equiv N$  三重键由一个  $Re-N$   $\sigma$  键和两个  $Re-N$   $\pi$  键组成。根据体系的 Wiberg 键级，Re 和 N 间的相互作用随着还原电子的注入变得越来越强。DFT 计算表明  $PW_{11}ReN$  连续

的单电子还原过程为： $PW_{11}Re^{VII} (1) \rightarrow PW_{11}Re^{VI} (2) \rightarrow PW_{11}Re^V (3) \rightarrow PW_{11}Re^V 1e (4) \rightarrow PW_{11}Re^V 2e (5)$ 。而且，我们成功拟合了所研究体系的电化学性质。TDDFT-SOS 计算表明单电子可逆氧化还原过程能够有效调控体系的 NLO 活性。完全氧化可以作为关闭体系二阶 NLO 响应的一种简便方法。还原电子的注入显著增加了体系的二阶 NLO 响应，特别是第三还原态(体系 4)，其  $\beta_{vec}$  值大约是体系 1 的 144 倍。分析  $\beta_{vec}$  值的主要贡献发现，p-O 轨道 $\rightarrow$ d-Re 轨道或者 p-O 轨道 $\rightarrow$ d-W 轨道的跃迁对体系 1 的二阶 NLO 响应贡献最大；体系 2 和 3 的二阶 NLO 响应源于 d-Re 轨道到 d-W 轨道的电荷转移；此外，d-W 轨道间的电荷转移对体系 4 和 5 的二阶 NLO 响应起关键作用。这些跃迁特性表明以金属为中心的氧化还原过程影响分子内给-受体特征，从而导致体系  $\beta_{vec}$  值的变化。因此，此类多酸体系有望成为一类具有良好的 NLO 特性的氧化还原开关材料。

## 参考文献

- [1] (a) Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates[M]. New York: Springer Verlag, 1983. (b) Pope M T, Müller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30(1): 34-48. (c) Pope M T, Müller A. Polyoxometalates: From platonic solid to anti-retroviral activity[M]. Dordrecht: Kluwer, 1994. (d) Hill C L, Prosser-McCartha C M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters[J]. *Coord Chem Rev*, 1995, 143: 407-455. (e) Hill C L, Guset Editor. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems[J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 1-2. (f) Müller A, Kögerler P. From simple building blocks to structures with increasing size and complexity[J]. *Coord Chem Rev*, 1999, 182: 3-17. (g) Kazansky L P, McGarvey B R. NMR and EPR spectroscopies and electron density distribution in polyoxoanions[J]. *Coord Chem Rev*, 1999, 188: 157-210. (h) Clemente-Juan J M, Coronado E. Magnetic clusters from polyoxometalate complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 1999, 193-195: 361-394. (i) Proust A. Functionalized polyoxometalates: a new generation of soluble oxides[J]. *Actual Chimique*, 2000, (7-8): 55-61. (j) Pope M T, Müller A, Editors. Polyoxometalate chemistry from topology via self-assembly to applications[M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. (k) Casañ-Pastor N, Gómez-Romero P. Polyoxometalates: From inorganic chemistry to materials science[J]. *Front Biosci*, 2004, 9: 1759-1770. (l) Coronado E, Giménez-Saiz C, Gómez-García C. Recent advances in polyoxometalate-containing molecular conductors[J]. *J Coord Chem Rev*, 2005, 249: 1776-1796. (m) Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates[J]. *Coord Chem Rev*, 2005, 249: 1944-1956. (n) Hasenknopf B. Polyoxometalates: Introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications[J]. *Front Biosci*, 2005, 10: 275-287. (o) Yin C X, Sasaki Y, Finke R G. Autoxidation-Product-Initiated dioxygenases: vanadium-based, record catalytic lifetime catechol dioxygenase catalysis[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(23): 8521-8530. (p) Gong Y, Hu C W, Liang H. Research progress in synthesis and catalysis of polyoxometalates[J]. *Prog Nat Sci*, 2005, 15(5): 385-394. (q) Xie Y B. Photoelectrochemical reactivity of polyoxophosphotungstates embedded in titania tubules[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(14): 3340-3346. (r) Xie Y B. Photoelectrochemical reactivity of a hybrid electrode composed of polyoxophosphotungstate encapsulated in titania nanotubes[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(14): 1823-1831. (s) Long D L, Burkholder E, Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(1): 105-121.
- [2] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates[J]. *Chem Rev*, 1998, 98(1): 359-387.
- [3] (a) Maestre J M, López X, Bo C, et al. Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -Keggin anions: A DFT

- study of  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $M = W, Mo; X = Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}$ ) and  $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$  ( $M = Mo$  and  $W$ )[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(16): 3749-3758. (b) López X, Bo C, Poblet J M. Electronic properties of polyoxometalates: Electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells-Dawson anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(42): 12574-12582. (c) Duclusand H, Borshch S A. Electron delocalization and magnetic state of doubly-reduced polyoxometalates[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(12): 2825-2829. (d) Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Electronic properties and stability of ditanium<sup>IV</sup> substituted  $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(1): 100-107. (e) Yan L K, Dou Z, Guan W, et al. A DFT study on the electronic and redox properties of  $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) and  $[PW_{11}O_{39}(OsN)]^{2-}$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (24): 5126-5129.
- [4] (a) Clegg W, Errington R J, Fraser K A, et al. Functionalization of  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$  with aromatic-amines: synthesis and structure of a hexamolybdate building-block with linear difunctionality[J]. *Chem Commun*, 1995, (4): 455-456. (b) Du Y H, Rheingold A L, Maatta E A. A polyoxometalate incorporating an organoimido ligand: preparation and structure of  $[Mo_5O_{18}(MoNC_6H_4CH_3)]^{2-}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(1): 345-346. (c) Strong J B, Yap G P A, Ostrander R, et al. A new class of functionalized polyoxometalates: synthetic, structural, spectroscopic, and electrochemical studies of organoimido derivatives of  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(4): 639-649. (d) Wei Y G, Xu B B, Barnes C L, et al. An efficient and convenient reaction protocol to organoimido derivatives of polyoxometalates[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(17): 4083-4084. (e) Xu L, Lu M, Xu B B, et al. Towards main-chain-polyoxometalate containing hybrid polymers: A highly efficient approach to bifunctionalized organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(21): 4129-4132.
- [5] Li Q, Wei Y G, Hao J, et al. Unexpected C=C bond formation via doubly dehydrogenative coupling of two saturated sp<sup>3</sup> C-H bonds activated with a polymolybdate[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(18): 5810-5811.
- [6] (a) Kwen H, Tomlinson S, Maatta E A, et al. Functionalized heteropolyanions: high-valent metal nitrido fragments incorporated into a Keggin polyoxometalate structure[J]. *Chem Commun*, 2002, (24): 2970-2971. (b) Dablemont C, Hamaker C G, Thouvenot R, et al. Functionalization of heteropolyanions-osmium and rhenium nitrido derivatives of Keggin- and Dawson-type polyoxotungstates: synthesis, characterization and multinuclear (<sup>183</sup>W, <sup>15</sup>N) NMR, EPR, IR, and UV/Vis fingerprints[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(36): 9150-9160.
- [7] Dablemont C, Proust A, Thouvenot R, et al. Functionalization of polyoxometalates: from lindqvist to Keggin derivatives. 1. Synthesis, solution studies, and spectroscopic and ESI mass spectrometry characterization of the rhenium phenylimido tungstophosphate  $[PW_{11}O_{39}\{ReNC_6H_5\}]^{4-}$ [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43(11): 3514-3520.
- [8] Duhacek J C, Duncan D C. Phenylimido functionalization of  $\alpha$ - $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(18): 7253-7255.

- [9] (a) Lehn J M. Supramolecular chemistry concepts and perspectives[M]. VCH, Weinheim, 1995. (b) Coe B J. Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties[J]. Chem Eur, 1999, 5(9): 2464-2471. (c) Asselberghs I, Clays K, Persoons A, et al. Switching of molecular second-order polarisability in solution[J]. J Mater Chem, 2004, 14(19): 2831-2839. (d) Coe B J. Switchable nonlinear optical metallochromophores with pyridinium electron acceptor groups[J]. Acc Chem Res, 2006, 39(6): 383-393.
- [10] Loucif-Saïbi R, Nakatani K, Delaire J A, et al. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and one-functionalized poly(methyl methacrylate) films[J]. Chem Mater, 1993, 5(2): 229-236.
- [11] Nakatani K, Delaire J A. Reversible photoswitching of second-order nonlinear optical properties in an organic photochromic crystal[J]. Chem Mater, 1997, 9(12): 2682-2684.
- [12] (a) Gilat S L, Kawai S H, Lehn J M. Light-triggered molecular devices: photochemical switching of optical and electrochemical properties in molecular wire type diarylethene species[J]. Chem Eur J, 1995, 1(5): 275-284. (b) Fernandez-Acebes A, Lehn J M. Optical switching and fluorescence modulation properties of photochromic metal complexes derived from dithienylethene ligands[J]. Chem Eur J, 1999, 5(11): 3285-3292.
- [13] (a) Coe B J, Houbrechts S, Asselberghs I, et al. Efficient, reversible redox-switching of molecular first hyperpolarizabilities in ruthenium(II) complexes possessing large quadratic optical nonlinearities[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(3): 366-369. (b) Coe B J, Harris J A, Jones L A, et al. Syntheses and properties of two-dimensional charged nonlinear optical chromophores incorporating redox-switchable cis-tetraammineruthenium(II) centers[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(13): 4845-4859.
- [14] (a) Weyland T, Ledoux I, Brasselet S, et al. Nonlinear optical properties of redox-active mono-, bi-, and trimetallic  $\sigma$ -acetylide complexes connected through a phenyl ring in the CP\*(dppe)Fe series. An example of electro-switchable NLO response[J]. Organometallics, 2000, 19(24): 5235-5237. (b) Malaun M, Reeves Z R, Paul R L, et al. Reversible switching of the first hyperpolarisability of an NLO-active donor-acceptor molecule based on redox interconversion of the octamethylferrocene donor unit[J]. Chem Commun, 2001, (1): 49-50. (c) Cifuentes M P, Powell C E, Humphrey M G, et al. Organometallic complexes for nonlinear optics. 24. Reversible electrochemical switching of nonlinear absorption[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(42): 9625-9627. (d) Hurst S K, Cifuentes M P, Morrall J P L, et al. Organometallic complexes for nonlinear optics. 22. Quadratic and cubic hyperpolarizabilities of *trans*-bis(bidentate phosphine)ruthenium  $\sigma$ -arylvinylidene and  $\sigma$ -arylalkynyl complexes[J]. Organometallics, 2002, 20(22): 4664-4675. (e) Paul F, Costuas K, Ledoux I, et al. Redox-switchable second-order molecular polarizabilities with electron-rich iron  $\sigma$ -aryl acetylides[J]. Organometallics, 2002, 21(24): 5229-5235. (f) Asselberghs I, Clays K, Persoons A, et al. In situ reversible electrochemical switching of the molecular first hyperpolarizability[J]. Chem Phys Lett, 2003, 368(3-4): 408-411. (g) Sortino S, Petralia S, Bella S D. Reversible light-driven redox switching of



- multifunctional dipolar ruthenium(III/II) pentaammine(4,4'-bipyridinium) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(19): 5610-5611. (h) Sporer C, Ratera I, Ruiz-Molina D, et al. A molecular multiproperty switching array based on the redox behavior of a ferrocenyl polychlorotriphenylmethyl radical[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(39): 5266-5268. (i) Dalton G T, Cifuentes M P, Petrie S, et al. Independent switching of cubic nonlinear optical properties in a ruthenium alkynyl cruciform complex by employing protic and electrochemical stimuli[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(39): 11882-11883.
- [15] (a) Niu J Y, You X Z, Duan C Y, et al. A novel optical complex between an organic substrate and a polyoxometalate. Crystal and molecular structure of  $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{HMPA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HMPA = hexamethylphosphoramide)[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35(14): 4211-4217. (b) Xu X X, You X Z, Huang X Y. Potential molecular materials based on organic-inorganic charge-transfer salts derived from  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  isopolyoxoanion and hemicyanine dyes: synthesis, spectra properties and x-ray structure[J]. *Polyhedron*, 1995, 14(13-14): 1815-1824. (c) Zhang X M, Shan B Z, Duan C Y, et al. Second-order non-linear optical response of a novel type of charge-transfer complex,  $[\text{4-DMSP}]_4[\text{NH}_2\text{Me}_2]_2\text{HSiFe-Mo}_{11}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chem Commun*, 1997, (12): 1131-1132. (d) Murakami H, Kozeki T, Suzuki Y, et al. Nanocluster crystals of lacunary polyoxometalates as structure-design-flexible, inorganic nonlinear materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(22): 3564-3566. (e) Xu L, Wang E B, Li Z, et al. Preparation and nonlinear optical properties of ultrathin composite films containing both a polyoxometalate anion and a binuclear phthalocyanine[J]. *New J Chem*, 2002, 26(6): 782-786. (f) Yan L K, Yang G C, Guan W, et al. Density functional theory study on the first hyperpolarizabilities of organoimido derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(47): 22332-22336. (g) Yang G C, Guan W, Yan L K, et al. Theoretical study on the electronic spectrum and the origin of remarkably large third-order nonlinear optical properties of organoimide derivatives of hexamolybdates[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(46): 23092-23098. (h) Guan W, Yang G C, Yan L K, et al. Prediction of second-order optical nonlinearity of trisorganotin-substituted  $\beta$ -Keggin polyoxotungstate[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(19): 7864-7868. (i) Guan W, Yang G C, Yan L K, et al. How do the different defect structures and element substitutions affect the nonlinear optical properties of lacunary Keggin polyoxometalates? A DFT study[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (20): 4179-4183.
- [16] (a) te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, et al. Chemistry with ADF[J]. *J Comput Chem*, 2001, 22(9): 931-967. (b) Guerra C F, Snijders J G, te Velde G, et al. Towards an order-N DFT method[J]. *Theor Chem Acc*, 1998, 99(6): 391-403. (c) ADF2006.01[CP]. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [17] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations—A critical analysis[J]. *Can J Phys*, 1980, 58(8): 1200-1211.
- [18] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior[J]. *Phys Rev A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [19] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(12): 8822-8824.

- [20] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic regular 2-component hamiltonians[J]. *J Chem Phys*, 1993, 99(9): 4597-4610.
- [21] (a) Klamt A, Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient[J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1993, 2(5): 799-805. (b) Klamt A. Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(7): 2224-2235. (c) Klamt A, Jones V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models[J]. *J Chem Phys*, 1996, 105(22): 9972-9981. (d) Pye C C, Ziegler T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package[J]. *Theor Chem Acc*, 1999, 101(6): 396-408.
- [22] Pascualahir J L, Silla E, Tunon I. GEPOL: An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface[J]. *J Comput Chem*, 1994, 15(10): 1127-1138.
- [23] Hu S Z, Zhou Z H, Tsai K R. Average van der Waals radii of atoms in crystals[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2003, 19(11): 1073-1077.
- [24] van Gisbergen S J A, Snijders J G, Baerends E J. Implementation of time-dependent density functional response equations[J]. *Comp Phys Commun*, 1999, 118(2-3): 119-138.
- [25] van Leeuwen R, Baerends E J. Exchange-correlation potential with correct asymptotic-behavior[J]. *Phys Rev A*, 1994, 49(4): 2421-2431.
- [26] Orr B J, Ward J F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system[J]. *Mol Phys*, 1971, 20(3): 513-526.
- [27] (a) Yang G C, Su Z M, Qin C S. Theoretical study on the second-order nonlinear optical properties of asymmetric spiroilabifluorene derivatives[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(14): 4817-4821. (b) Yang G C, Liao Y, Su Z M, et al. Theoretical study on photophysical and charge transport properties of 1,6-bis(2-hydroxyphenyl)pyridylboron bis(4-*n*-butylphenyl)phenyleneamine compound[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(28): 8758-8762.
- [28] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN03, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 2003.
- [29] Andrae D, Haussermann U, Dolg M, et al. Energy-adjusted abinitio pseudopotentials for the 2nd and 3rd row transition-elements[J]. *Theor Chim Acta*, 1990, 77(2): 123-141.
- [30] (a) Romo S, Fernández J A, Maestre J M, et al. Density functional theory and ab initio study of electronic and electrochemistry properties of the tetranuclear sandwich complex  $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(10): 4022-4027. (b) Fernández J A, López X, Bo C, et al. Polyoxometalates with internal cavities: Redox activity, basicity, and cation encapsulation in  $[\text{X}^{n+}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{(15-n)-}$  Preyssler complexes, with X = Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, and Th<sup>4+</sup>[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(40): 12244-12253.
- [31] (a) Winget P, Weber E J, Cramer C J, et al. Computational electrochemistry: aqueous one-electron oxidation potentials for substituted anilines[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(6): 1231-1239. (b)

- Baik M H, Silverman J S, Yang I V, et al. Using density functional theory to design dna base analogues with low oxidation potentials[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(27): 6437-6444. (c) Patterson E V, Cramer C J, Truhlar D G. Reductive dechlorination of hexachloroethane in the environment: mechanistic studies via computational electrochemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(9): 2025-2031. (d) Baik M H, Friesner R A. Computing redox potentials in solution: density functional theory as a tool for rational design of redox agents[J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(32): 7407-7412. (e) Arnold W A, Winget P, Cramer C J. Reductive dechlorination of 1,1,2,2-tetrachloroethane[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(16): 3536-3541. (f) Fu Y, Liu L, Yu H Z, Wang Y M, Guo Q X. Quantum-chemical predictions of absolute standard redox potentials of diverse organic molecules and free radicals in acetonitrile[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(19): 7227-7234. (g) Fu Y, Liu L, Wang Y M, et al. Quantum-chemical predictions of redox potentials of organic anions in dimethyl sulfoxide and reevaluation of bond dissociation enthalpies measured by the electrochemical methods[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110(17): 5874-5886.
- [32] Lewis A, Bumpus J A, Truhlar D G, et al. Molecular modeling of environmentally important processes: reduction potentials[J]. *J Chem Educ*, 2004, 81(4): 596-603.
- [33] (a) Oudar J L, Chemla D S. Hyperpolarizabilities of nitroanilines and their relations to excited-state dipole-moment[J]. *J Chem Phys*, 1977, 66(6): 2664-2668. (b) Oudar J L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic-compounds[J]. *J Chem Phys*, 1977, 67(2): 446-457.

## 致 谢

在本论文即将完成之际，回首这五年走过的科研之路，经历的点点滴滴都值得我永久珍藏。首先，衷心感谢导师苏忠民教授在我遇到困难的时候，给予我的关怀、鼓励和教导。论文完成的每一步都凝结着导师辛勤的汗水。导师高尚的情操、严谨的治学风范、渊博的学识、诲人不倦的工作作风和朴素的生活态度，将使我终生受益。此时此刻，我衷心祝愿苏老师在以后的岁月里身体健康，工作顺利，万事如意！

感谢多酸科学教育部重点实验室的王恩波教授、许林教授、刘术侠教授和王晓红副教授，他们给本文工作提供了许多有建设性意义的意见。

感谢仇永清副教授和潘秀梅副教授多年来对我的鼓励和帮助。感谢同组的颜力楷副教授和杨国春博士对本文给予的大量指导以及许多实质性建议，与他们的合作令我受益匪浅。

我同时要感谢同组的阚玉和副教授、张珉博士、赵亮、杨双阳和吴水星，他们在量化程序使用及计算机应用方面的指导和帮助，使得本文计算工作顺利完成。感谢研究组全体成员的关心和帮助。可以说本论文的完成与他们的无私精神是密不可分的。

另外，感谢东北师范大学化学学院九年来对我的培养，并向所有关心、支持、帮助过我的老师、同学、同事及朋友们表示深深的谢意。

最后，衷心感谢我的父母，他们对我无私的爱和关怀，才让我在人生的道路上不断前进。感谢我的妻子在学业、生活和事业上的相伴、相知。感谢女儿的出生，是你的到来，给了我做父亲的权利，让我的生活充满了更多色彩。我希望他们永远快乐，身体健康！

2008年6月

在学期间公开发表论文情况

文章名称	发表刊物 (出版社)	刊发时间	刊物级别	第几作者
Electronic properties and stability of dititanium <sup>IV</sup> substituted $\alpha$ -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT	《Inorganic Chemistry》	2005 年第 1 期	SCI	1
Prediction of second-order optical nonlinearity of trisorganotin-substituted $\beta$ -Keggin polyoxotungstate	《Inorganic Chemistry》	2006 年第 19 期	SCI	1
How do the different defect structures and element substitutions affect the nonlinear optical properties of lacunary Keggin polyoxometalates? A DFT study	《European Journal of Inorganic Chemistry》	2006 年第 20 期	SCI	1
Density functional study of protonation sites of $\alpha$ -Keggin isopolyanions	《International Journal of Quantum Chemistry》	2006 年第 8 期	SCI	1
Reversible Redox-switchable second-order optical nonlinearity in polyoxometalate: A quantum chemical study of $[PW_{11}O_{39}(ReN)]^{n-}$ ( $n = 3-7$ )	《Inorganic Chemistry》	accepted	SCI	1
Electronic structures of 5d transition metal monoxides by density functional theory	《Theoretical Chemistry Accounts》	2007 年第 1 期	SCI	2
Electronic structures of 4d transition metal monoxides by density functional theory	《Theoretical Chemistry Accounts》	2007 年第 3 期	SCI	2
Theoretical study on the electronic spectrum and the origin of remarkably large third-order nonlinear optical properties of organoimide derivatives of hexamolybdates	《Journal of Physical Chemistry B》	2006 年第 46 期	SCI	2

东北师范大学博士学位论文

Density functional studies of diatomic LaO to LuO	《Journal of Cluster Science》	2007 年第 2 期	SCI	2
Studies on the interactions of Ti-containing polyoxometalates (POMs) with SARS-CoV 3CL <sup>pro</sup> by molecular modeling	《Journal of Inorganic Biochemistry》	2007 年第 1 期	SCI	3
A DFT study on the electronic and redox properties of [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> (ReN)] <sup>n-</sup> (n = 3, 4, 5) and [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> (OsN)] <sup>2-</sup>	《European Journal of Inorganic Chemistry》	2006 年第 24 期	SCI	3
Density functional theory study on the first hyperpolarizabilities of organoimido derivatives of hexamolybdates	《Journal of Physical Chemistry B》	2005 年第 47 期	SCI	3
Why does disubstituted hexamolybdate with arylimido prefer to form an orthogonal derivative? Analysis of stability, bonding character, and electronic properties on molybdate derivatives by density functional theory (DFT) study	《Journal of Physical Chemistry B》	2004 年第 45 期	SCI	3
Hyperpolarizabilities of para-nitroaniline and bis[4-(dimethylamino)phenyl] squaraine: The effects of functional/basis set based on TDDFT-SOS method	《Journal of Molecular Structure-Theochem》	2006 年第 1-3 期	SCI	3