

# 浅谈计算原子簇结构划分

作者：W 利普斯科姆

原子簇的结构一直是一个吸引理论化学界的课题，即使在计算化学相当发达的今天，关于原子簇结构分析的理论也依然有很大的发展空间，也有很多关于原子簇的问题并没有得到完全解决。笔者根据维德-明戈斯规则、骨架电子对理论、等瓣相似模型和有效原子序数规则，提出一个计算原子簇结构划分的通用公式。笔者认为原子簇是无机化学的核心，不了解原子簇就不算了解无机化学，为了了解原子簇就首先要知道如何计算原子簇结构划分。

计算原子簇结构划分的根本方法是依据骨架原子数  $a$  和骨架电子对数  $b$  的关系。一般规定  $b-a \leq 0$  的原子簇为 hypercloso 型， $b-a=1$  的为 closo 型， $b-a=2$  的为 nido 型， $b-a=3$  的为 arachno 型， $b-a=4$  的为 hypho 型。骨架电子对数越(正向)偏离骨架原子数，原子簇就越敞开。由于骨架原子数是相对固定并且易于计算的，那么计算的重点将是骨架电子对数。这里将对计算的细节进行详细的列举。

对于结构可以用  $M_xA_yL_z^p$  形式表示的原子簇，有：

$$b=1/2*[\Sigma(m_i-12)x_i+\Sigma(a_i-2)y_i+\Sigma l_i z_i-p+2t]$$

第一：公式的适用范围。本公式适用于结构比较简单的缺电子型原子簇。这类原子簇的几何特征为：其骨架是由三角型面(为主，可以含有其它的简单多边形)直接构成的(单一笼体)多面体及其简单加冠产物，所谓加冠即在三角面的中心堆积一个额外的原子，此原子称为加冠原子，它和三角面形成一个和骨架多面体共面的四面体。由于维德-明戈斯规则的局限性，本公式不适用于以下五种情况：由多个多面体亚单位融合产生的复杂原子簇；含有铂、金和汞(受到相对论效应强烈影响)或 s 区、f 区(因为金属性较强)这些严重偏离有效原子序数规则的原子直接构成或参与构成的原子簇；主要由次级相互作用维系的原子簇；骨架电子对数大于多面体边数的非缺电子型原子簇；金属原子数较多而配体数较少(这种情况下金属配体比往往大于等于 1)的高度缺电子的原子簇。

第二：骨架原子数的计算。原子簇骨架原子数是骨架原子和加冠原子两者数量之和，骨架原子即直接构成多面体的那些原子，加冠原子在这一点中进行了叙述。当原子簇中存在两个或多个由西格玛键连接的亚单元时，应该用本公式分别判断这些亚单元的结构形式，此时对于某个亚单元来说，骨架原子数并非整个原子簇所有的亚单元拥有的所有骨架原子和加冠原子，而是该亚单元拥有的所有骨架原子和加冠原子。

第三： $M$ 、 $X$ 、 $m_i$  和  $x_i$ 。 $M$  是所有的过渡金属元素原子的集合， $X$  是过渡金属元素原子的总数， $m_i$  是某一种过渡金属元素原子的价电子数(d 亚层和 s 亚层的电子数之和)， $x_i$  是该种过渡金属元素原子的数量。

第四： $A$ 、 $Y$ 、 $a_i$  和  $y_i$ 。 $A$  是所有的 p 区元素原子的集合， $Y$  是 p 区元素原子的总数， $a_i$  是某一种 p 区元素原子的价电子数(s 亚层和 p 亚层的电子数之和)， $y_i$  是该种 p 区元素原子的数量。需要指出的是  $M$ 、 $X$ 、 $A$  和  $Y$  只是结构通式中的抽象表达，并且这四个参数并不会参与到具体的计算中。

第五： $L$ 、 $Z$ 、 $l_i$  和  $z_i$ 。 $L$  是所有的配体的集合， $Z$  是配体原子或分子的总数， $l_i$  是某一种配体(在某一种环境下的，同一个配体物种可以提供不同的电子数)原子或分子提供的电子数， $z_i$  是该种配体原子或分子的数量。配体是计算的重点，这里将详细列举配体参数的确定。所有的原子簇都可以视为骨架原子、加冠原子和配

体的结合，配体不仅仅是传统意义上拥有孤对电子的物种，在这里是指原子簇中除了骨架原子数的所有部分的集合。

1. 氢配体：氢原子配体在任何情况下都视为 1 电子给体，氢分子配体在任何情况下都视为 2 电子给体；
2. 卤素配体：卤素原子的配位数为 1 时(即作为端基配体)视为 1 电子给体，配位数为 2 时(即作为棱桥基配体)视为 3 电子给体，配位数为 3 时(即作为面桥基配体)视为 5 电子给体；
3. 氧族元素：首先要判断氧族元素原子是属于配体还是骨架原子或加冠原子。**因此计算原子簇结构划分的过程中必须要知道原子簇的结构，不应该仅凭化学式进行直接计算。**当氧族元素原子属于多面体的一部分时它是骨架原子，此时氧族元素原子不视为配体。当氧族元素原子是在多面体的某个三角面上进行加冠时，氧族元素原子视为配体，是 4 电子给体。当氧族元素原子仅和某个骨架原子或加冠原子直接连接时，氧族元素原子视为配体，是 0 电子给体。当氧族元素原子作为棱桥基配体时，氧族元素原子视为 2 电子给体。对氧族元素原子参数的确定的原理可以类推至氮族元素原子。在四种情况下氮族元素原子分别不视为配体、是 3 电子给体、是 -1 电子给体、视为 1 电子给体；
4. 环多烯烃类配体：此类配体参数确定时不考虑电荷转移，其提供电子数目即为和所有骨架原子和加冠原子直接连接的所有配体碳原子和杂原子拥有的离域派电子数目。常见的茂基配体是 5 电子给体，苯配体是 6 电子给体；
5. 链多烯烃配体：同环多烯烃配体的计算；
6. 一氧化碳配体：当一氧化碳作为端基、棱桥基和面桥基配体时视为 2 电子给体，作为桥基配体时视为 4 电子给体；
7. 一氧化氮配体：一氧化氮采取直线型配位时视为 3 电子给体，采取折线形配位时视为 1 电子给体，作为棱桥基和面桥基配体时均视为 3 电子给体；
8. 有机硫磷类配体：中性有机硫  $R_2S$  和有机磷  $R_3P$  分子视为 2 电子给体。巯基  $RS$  和膦基  $R_2P$  同卤素原子的计算。亚膦基  $RP$  同氧族元素原子的计算；
9. 烷氧基与烷胺基配体：同有机硫磷类配体的计算；
10. 卡宾与卡拜配体：卡宾和卡拜分别视为 2 电子给体和 3 电子给体。需要指出的是，对于有机硫磷、烷氧烷胺合卡宾卡拜配体来说，首先要判断配体的配位原子是否属于骨架原子，如果属于骨架原子则不应选择配体参数代入计算；
11. 填隙原子：填隙原子指被封印于一个原子簇多面体骨架的空腔(往往是多面体的几何中心区域)的 p 区元素原子，填隙原子属于特殊的配体。填隙原子不和除了骨架原子和加冠原子之外的其它任何原子连接，填隙原子的配位数至少为 4。当填隙原子处于四面体配位环境时作为全电子给体，即对原子簇给出所有价电子，此数值等于族氧化态。当填隙原子处于 T 型配位环境(配位数为 4)时，给出(族氧化态减去二)个电子。当填隙原子配位数为 5 或更高时，无论配位环境如何都作为全电子给体。

第六：P。P 是电荷数，计算时 p 即为物种所带电荷，直接代入化学式中的值即可。

第七：t。t 是一个特殊的参数，用于对骨架电子对数进行加冠修正。一般来说只有金属羰基原子簇的结构划分计算中需要用到此值。t 是加冠的金属原子数。首先确定核心多面体，主要是蝴蝶型、四面体、四方锥和八面体，该多面体的选取要求尽可能排除 p 区元素，即尽可能减少加冠的金属原子总数。需要指出三角双锥骨架可以视为单一的三角双锥笼体(轴向两个顶点全部为 p 区元素原子)，也可以视为加冠的四面体(轴向两个顶点之一为 p 区元素原子或没有 p 区元素原子)。**选取 t 时必须知道原子簇结构。**

下面两个例子：

1.  $Fe(C_5H_5)_3B_8H_{11}$  (已知其骨架结构为二十面体)：

$$b = 1/2 * [(8-12) * 1 + (4-2) * 3 + (3-2) * 8 + 5 * 1 + 11 * 1 - 0 + 2 * 0] = 13$$

$$a=1+3+8=12$$

b-a=1, 该原子簇属于 closo 结构;

2.H<sub>2</sub>Os<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>(已知其骨架结构为加冠四方锥):

$$b=1/2*[(8-12)*6+0+1*2+2*18-0+2*1]=8$$

$$a=6$$

b-a=2, 该原子簇属于 nido 结构。

全文完。若有疑问或建议, 请加入 QQ 群 542601267(多面体)进行讨论, 入群申请时注明原因, 谢谢。