

二硫属过渡金属化合物的结构与 润滑性能的关系的初步探讨*

顾 则 鸣

(中国科学院兰州化物所)

摘 要

利用对称点群的不可约表示, 计算了某些二硫属过渡金属化合物 TX_2 ($T = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W}$; $X = \text{S, Se}$) 的配位体群轨道能量, 定性地给出了 TX_2 的分子轨道能级简图和简单的键结构模型。探讨了这类化合物的结构与润滑性能的关系。指出这类物质的堆积方式、对称类型和电子占有 d 轨道的情况对润滑性能有较大影响。

前 言

二硫属过渡金属化合物中的层状化合物 TX_2 (T 为除 Cr 以外的 IV B、V B、VI B 族过渡金属; $X = \text{S, Se}$) 具有不同程度的润滑性能, 这类化合物的结构对其润滑性能的影响有多大? 这个问题越来越引起人们的重视。W. E. Jamison 等对此进行了较深入的研究^[1, 2]。但由于问题的复杂性, 其阐明不够清晰, 且缺少理论根据。

本文利用对称点群的不可约表示, 计算 TX_2 的配位体群轨道能量, 进而定性地给出 TX_2 的分子轨道能级简图及其简单的键结构模型, 并对它们的层间堆积方式进行了初步探讨, 得出了 TX_2 结构上的差别对于它们的润滑性能有一定影响的结论。

计 算

一、对于 VI 族 TX_2

(一) 六个配位体群轨道的计算

众所周知, VI 族 TX_2 为三角棱柱配位, 属于 D_{3h} 对称点群^[3, 4], 上下 X 层高度等于晶格常数 a ^[5, 7]。

这里我们作一近似: 由于六个 X 原子的 π 类轨道 (即 P_x 、 P_y 轨道, 假设 Z 轴为键轴) 同金属原子的相互作用较小, 故先只考虑 σ 轨道 (P_z 、S 轨道)。

*本文刊登于 ASLE TRANSACTIONS, 25(1982), 2: 207~212, 本刊系转载。

以六个配位体的Pσ轨道为例，根据群的不可约表示（简称为IR），我们求得Ⅵ族TX₂的配位体群轨道为：

$$\psi_{A_1'} = \sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\psi_{A_2''} = \sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\psi_{E'}^{(1)} = \sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\psi_{E'} = \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\psi_{E''}^{(1)} = \sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_1 - 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\psi_{E''} = \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_5 + \sigma_6)$$

其次求配位体群轨道的能量。我们先作以下几点近似：

$$\text{库仑积分 } \int \sigma_i^* H \sigma_i d\tau = \alpha$$

$$\text{交换积分 } \int \sigma_i H \sigma_j d\tau = \begin{cases} \beta & (i, j \text{ 相邻}) \\ 0 & (i, j \text{ 不相邻}) \end{cases}$$

$$\text{重叠积分 } \int \sigma_i \sigma_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

且设 $\psi_1 = \psi_{A_1'}$ ，由 $H_{11} - E_1 = 0$ ，求得：

$$E_1 = H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \alpha + 3\beta$$

又设 $\psi_2 = \psi_{A_2''}$ ，由 $H_{22} - E_2 = 0$ ，求得：

$$E_2 = H_{22} = \int \psi_2 H \psi_2 d\tau = \alpha + \beta$$

又设 $\psi_3 = \psi_{E'}^{(1)}$ ， $\psi_4 = \psi_{E'}$ ，两者简并，有同一能量，由

$$\begin{vmatrix} H_{33} - E_3 & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - E_3 \end{vmatrix} = 0,$$

求得 $E_3 = (H_{33} + H_{44}) \div 2 = \alpha$

又设 $\psi_5 = \psi_{E''}^{(1)}$ ， $\psi_6 = \psi_{E''}$ ，两者简并，有同一能量 E_4 ，

$$E_4 = \alpha - 2\beta$$

所以配位体Pσ群轨道的能级图（图1）为：

这里，取 α 为能量起点， β 为能量单位。

同理，对于配位体的Sσ群轨道的能级图与上面Pσ群轨道的相同（当然这里的 α 、 β 值与上面的 α 、 β 值是各不相同的）。

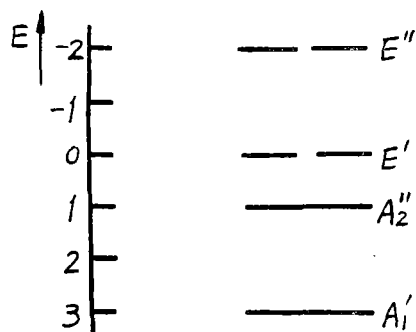


图1 配位体Pσ群轨道的能级图

(二)中心金属原子轨道与配位体Pσ群轨道的匹配

由于配位体的Sσ轨道能量低,不与金属原子轨道匹配,所以为非键轨道。我们只考虑配位体的Pσ群轨道与金属原子轨道的匹配问题。

由 D_{3h} 群的特征标表知,中心金属原子T上合适的原子轨道集合为:

A_1' : S, d_{z^2}

E' : P_x , P_y , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}

A_2'' : P_z

E'' : d_{xz} , d_{yz}

由于配位体群轨道及中心金属原子轨道的不可约表示必须对应相等,且两者轨道必须遵循最大重叠原则,故配位体群轨道 $\psi_{A_1'}$ 、 $\psi_{A_2''}$ 、 $\psi_{E'}^{(1)}$ 、 $\psi_{E'}^{(2)}$ 、 $\psi_{E''}^{(1)}$ 、 $\psi_{E''}^{(2)}$ 分别与中心金属原子的S、 P_z 、 P_y 、 P_x 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道匹配(图2),组成分子轨道。

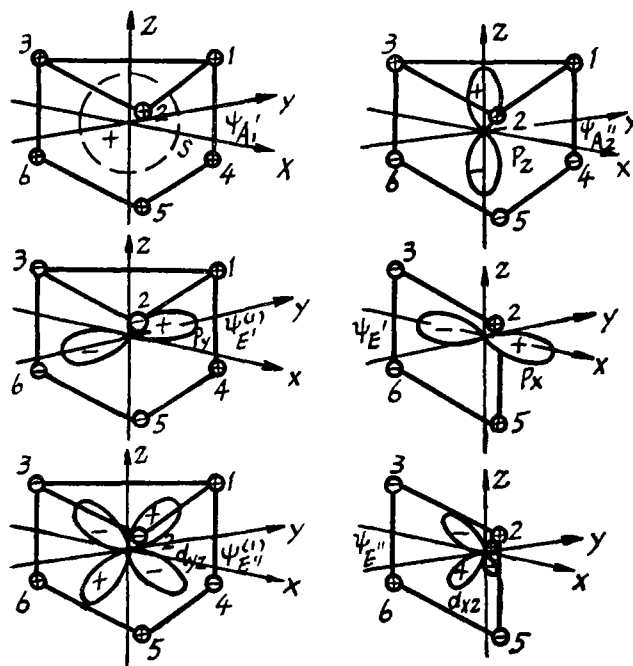


图2 VI族 TX_2 中配位体群轨道与对应的金属原子轨道简图

若进一步考虑配位体 π 轨道(P_x 、 P_y),则在 D_{3h} 群中,与各操作关联的群表示的特征标为:

	I	2 C_3	3 C_2	σ_h	2 S_3	3 σ_v
X(R)	12	0	0	0	0	0

所有这些 π 轨道按 $A_1' + A_2' + 2E' + A_1'' + A_2'' + 2E''$ 变换。其中 π 轨道组成的 E' 表示的群轨道和 A_1' 表示的群轨道分别与原先为非键轨道的金属原子的 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 和 d_{z^2} 匹配, 组成分子轨道, 这结果与自洽场计算基本是一致的〔6〕(图 3)。

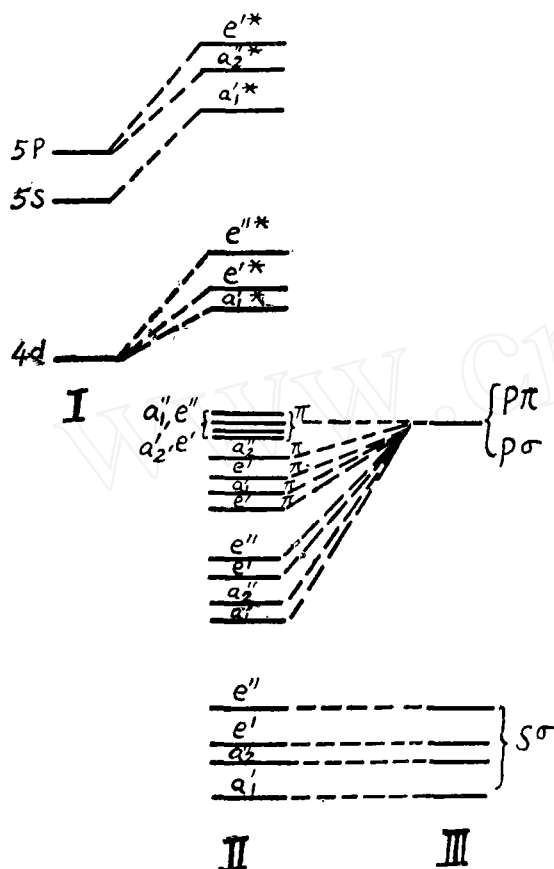


图 3 VI族 TX_2 分子轨道简图

I—金属原子轨道; II— TX_2 的分子轨道; III—配位体群轨道

二、对于 IV 族 TX_2

(一) 六个配位体群轨道的计算

IV 族 TX_2 为正八面体配位, 属于 O_h 对称点群〔4〕, 上下 X 层的高度为 $0.816a$ 〔5〕, 其中 a 为晶格常数。

用同样的方法求得配位体 $P\sigma$ 群轨道:

$$\psi'_{1u} = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_1 - \sigma_6)$$

$$\psi''_{1u} = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$$

$$\psi'''_{1u} = \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_4 - \sigma_3)$$

$$\psi_{A1g} = \sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$\psi'_{Eg} = \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_4 + \sigma_5 - \sigma_3)$$

$$\psi''_{Eg} = \sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 + 2\sigma_6 - \sigma_3 - \sigma_5)$$

配位体 $P\sigma$ 群轨道的能量

$$E_{A1g} = \alpha + 4\beta$$

$$E_{Eg} = \alpha - 2\beta$$

$$E_{T1u} = \alpha$$

所以配位体群轨道的能级简图

(图 4) 为:

同理, 配位体 $S\sigma$ 群轨道能级图与 $P\sigma$ 群轨道的相同 (仅是 α 、 β 值各不相同)。

(二) 中心金属原子轨道与配位体群轨道的匹配

由 O_h 群的特征标表知, 中心金属原子 T 上合适的原子轨道集合为:

$$A_{1g}: S$$

$$E_g: d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

$$T_{2g}: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}; T_{1u}: P_x, P_y, P_z$$

所以, 金属原子的 S 轨道与群轨道 ψ_{A1g} 匹配, P 轨道与 ψ_{T1u} 匹配, $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 与 ψ_{Eg} 匹配, 组成分子轨道 (图 5)。

如果考虑配位体的 π 轨道 (P_x 、 P_y) (图 6), 则 O_h 群中与各操作关联的群表示的特征

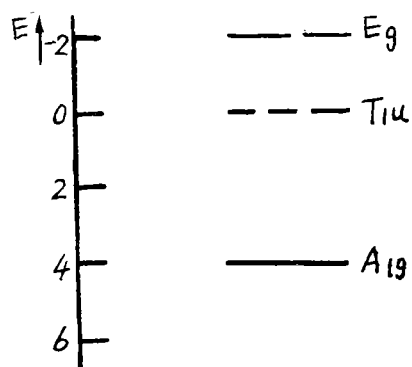


图4 配位体群轨道的能级简图

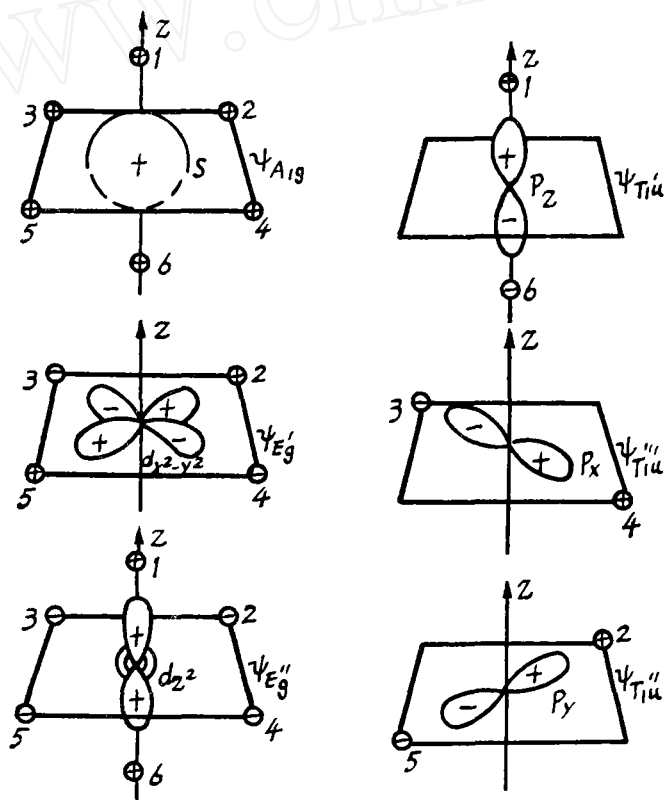


图5 IV族 TX_2 中配位体群轨道与金属原子轨道匹配

标为:

	1	6C ₄	3C ₂	6C ₂ '	8C ₃	i	6S ₄	3σ _d	8S ₆
X(R)	12	0	-4	0	0	0	0	0	0

这个可约表示的线性组合形式为 $T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ ；由于金属原子中没有 T_{2u} 和 T_{1g} 的轨道，且金属原子中属于 T_{1u} 的 P_x 、 P_y 、 P_z 轨道已与配位体 $P\sigma$ 群轨道中的 T_{1u} 匹配，所以配位体 $P\pi$ 轨道中的 T_{2u} 与 T_{1g} 、 T_{1u} 轨道是非键轨道；而 $P\pi$ 轨道组成的群轨道 T_{2g} 与金属原子的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道匹配，组成分子轨道（图 7）。

值得指出的是在未考虑配位体 π 轨道时，金属原子的 T_{2g} 轨道（ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} ）为非键轨道，考虑后，则形成了 π 配键。

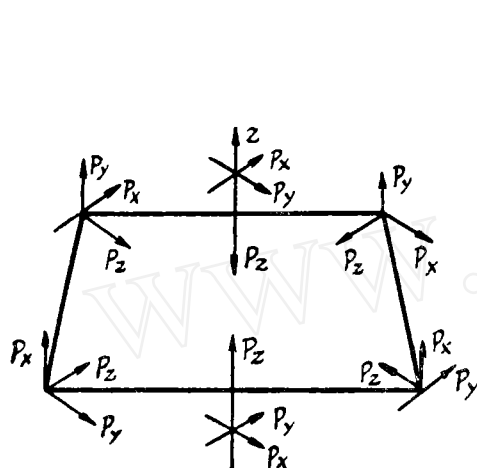


图 6 配位体 $P\pi$ 轨道

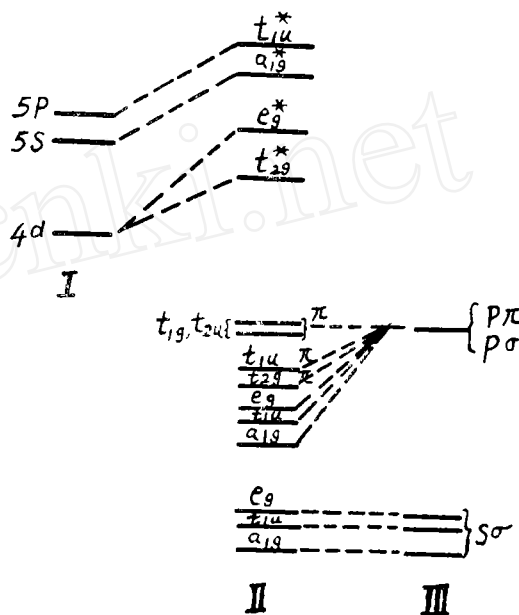


图 7 IV 族 TX_2 分子轨道简图

I — 金属原子轨道；II — TX_2 的分子轨道；III — 配位体群轨道

三、V 族 TX_2

V 族 TX_2 有三角棱柱和正八面体两种配位形式，可分别按上述两种情况进行处理。因较复杂，故不作详细讨论。

讨 论

1. 由 TX_2 分子轨道简图知，在低能量区域存在着价带，其中最低部分基本上是配位体原子的 S 带的特性，稍上面基本上是配位体原子的 P 带，但已经具有金属原子 d 带的特性；再上面是金属原子的 d 态；最高能量区存在着以金属 “S” 轨道、“P” 轨道组成的导带。而 IV 族与 VI 族二硫属过渡金属化合物的区别就在于：前者价带与 d 态的能量间隔比后者大，且 d 带混杂到价带的程度要小〔6〕。

2. 鉴于价键理论对成键的看法形式上与定域分子轨道模型的解释相似，为了直观起见，仍用价键理论来解释上面得到的结果。

在 TX_2 中,存在着24个配位体群轨道,分别属于由 P_z 轨道构成的6个 $P\sigma$ 群轨道,由S轨道构成的6个 $S\sigma$ 群轨道以及由 P_x 、 P_y 轨道构成的12个 $P\pi$ 群轨道(以Z轴为键轴)。

由于配位体中的S轨道能量较低,与金属原子轨道能量相差较大,故根据分子轨道成键原则中能量相似原则,这些S轨道不与金属原子轨道发生相互作用,为非键轨道。

因此,我们可得到12个成键分子轨道,6个非键 $P\pi$ 轨道和6个非键 $S\sigma$ 轨道。由于6个X原子与1个T原子配位,而3个T原子又与1个X原子配位(图8),所以对 TX_2 的实际效果可得到4个成键轨道、2个非键的 $P\pi$ 轨道和2个非键的 $S\sigma$ 轨道,其中每一非键轨道被孤对电子占有,其它4个成键轨道由2个X原子的4个外层电子和1个金属原子提供的4个外层电子填满^[5](图9)。在Ⅳ族 TX_2 中,共有16个外层电子,恰好填满这8个轨道,而在Ⅴ族和Ⅵ族 TX_2 中,金属原子中分别多余的1个和2个电子则填入d轨道中去^[8]。而这些化合物的某些性质正是根据d轨道的填充程度及其位置来确定。

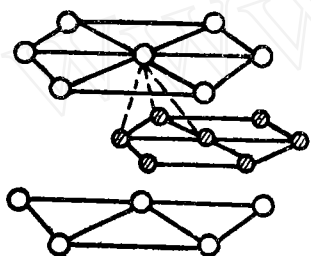
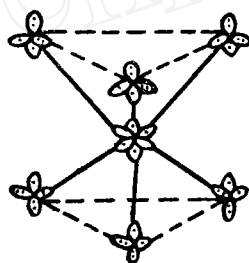
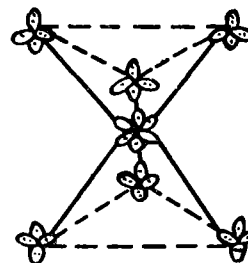


图8 TX_2 (以三角棱柱配位为例)中,T与X配位情况



(a)三角棱柱配位



(b)正八面体配位

图9 TX_2 的键结构模型

3.从 TX_2 的堆积类型进一步讨论。层状的 TX_2 之所以有自润滑性,首先是由于它们具有夹心层结构,其次是均具有伸向范德华区域(亦即两夹心层之间的区域)的孤对电子。对于任何堆积类型的 TX_2 ,下一夹心层的上层一个X原子的孤对电子正好伸进上一夹心层的下层三个X原子组成的空穴中,反之亦然。影响 TX_2 润滑性能的因素之一可能就在于X原子孤对电子伸进去的空穴区带电的正负性。

1T堆积类型属于变形的八面体配位;2H,3R,4H₁均属于三角棱柱配位;4H₂,6R则两种配位共存(图10)。

a.对于Ⅳ族 TX_2 ,全为1T型堆积: $A_nC\cdots$ (其中大写字母代表X原子,小写字母代表T原子)。以1T-HfS₂为例(图11(a)),在上夹心层中一个Hf原子正好位于2、3、5号硫原子组成的空穴中心的上方,它将2、3、5号硫原子靠近空穴的一面极化,使之带负电,从而使这些硫原子的另一面带正电。下一夹心层的上层6、8号硫原子的孤对电子正好分别伸向1、2、5号硫原子组成的和3、4、5号硫原子组成的带正电空穴区。同理,上一夹心层下层硫原子的孤对电子伸入到下一夹心层上层硫原子群组成的带正电空穴区。由于静电吸引作用,增大了两夹心层之间的剪切力,这是1T-HfS₂润滑性能较差的一个结构因素。

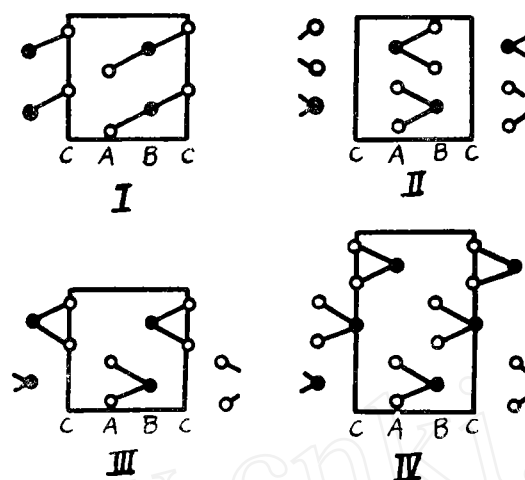


图10 TX_2 中堆积多型体的1120截面

●为T原子，○为X原子，A、B、C为X原子或T原子的位置
 I—|AbC|AbC|变形 $L8TX_2$ ，I—|AbA BaB|
 $2H-MoS_2$ ， WS_2 ， $MoSe_2$ ， WSe_2 ；
 II—|AbA CbC| $2H-NbS_2$ ， $NbSe_2$ ， TaS_2 ， $TaSe_2$ ；
 III—|AbA BcB CaC| $3R-MoS_2$ ， $MoSe_2$ ， WS_2 ，
 NbS_2 ， $NbSe_2$

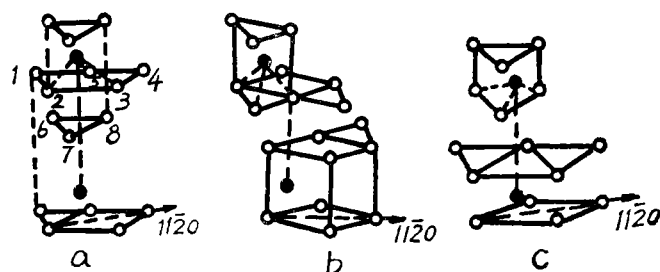


图11 TX_2 层状多形体结构

(a) $1T-HfS_2$ ，(b) $2H-MoS_2$ ，(c) $2H-NbSe_2$

b. 对于 $2H-MoS_2$ ，下一夹心层上层硫原子的孤对电子正好伸进上一夹心层下层硫原子群组成的带负电空穴区，反之亦然。由于静电排斥，使之容易剪切，故 $2H-MoS_2$ 有较好的润滑性能〔图11(6)〕。

配位、堆积类型与 $2H-MoS_2$ 相同的 $2H-WS_2$ 、 $2H-MoSe_2$ 、 $2H-WSe_2$ 等的润滑性能，也可作类似的解释。

c. 对于 V 族 TX_2 ，特别是 NbS_2 ，有关其润滑性能的优劣的报道是不一致的。原因之一可能是由于 V 族的 TX_2 具有两种配位形式、多种堆积类型所造成的。

结 论

1. 各种层状的 TX_2 中均存在着X原子的孤对电子, 它们的区别仅在于这一孤对电子伸入的空穴区的带电正负性, 这是影响这些 TX_2 润滑性能的一个结构因素。而空穴区的带电正负性由配位和堆积类型所决定。

2. IV族 TX_2 属于正八面体配位, VI族 TX_2 属于三角棱柱配位, V族 TX_2 则两种配位类型兼有之。

IV族与VI族 TX_2 的区别在于前者价带与d态的能量间隔比后者大, 且d带混杂到价带的程度前者比后者小。

3. VI族及V族的 TX_2 分别有两个和一个电子填到d轨道中去, 而IV族 TX_2 的d轨道为空轨道。

后两点对于在摩擦过程中 TX_2 同各种底材的相互作用的研究有着重要的作用, 有待于进一步研究。

参 考 文 献

- (1) Jamison, W.E., *ASLE Transaction*, 15(1972), 4: 296.
- (2) Jamison, W.E., *ASLE Proceedings—2nd International Conference on Solid Lubrication*, 1978, PP1~8.
- (3) Murry, R.B., Bromley, R.A. and Yoffe, A. D., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5(1972), 7: 759.
- (4) Huismau, R., Jonge, R.DE., Haus, C. and Jellinek, F., *J. Solid State Chem.* 3(1971), 56.
- (5) Wilson, J.A. and Yoffe, A.D., *Advances in Physics*, 18(1969), 73.
- (6) Groot, R.A.de and Haus, C., *Solid state Communications*, 17(1975), 7: 887~890.
- (7) Murry, R. B., Bromley, R. A., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5(1972), 7: 746.
- (8) Bell, M.G. and Liang, W.Y., *Advances in Physics*, 25(1976), 1.