山西大学
Shanxi University

2015 届 博 士 学 位 论 文

硼球烯 B_{40} 的化学修饰

作者姓名　白　慧

指导教师　李思殿　教 授

学科专业　无机化学

研究方向　计算化学

培养单位　分子科学研究所

学习年限　2012 年 9 月至 2015 年 6 月

二〇一五年六月

万方数据

目 录

中 文 摘 要.....I

英 文 摘 要.....V

第一章 前言.....1

1.1 碳富勒烯 C_{60}.....1

1.2 硼双链形成的全硼类石墨烯.....2

1.3 全硼富勒烯.....6

1.4 论文课题的选择、目的和内容.....9

第二章 理论背景与研究方法.....11

2.1 密度泛函理论.....11

2.2 耦合簇方法.....12

2.3 与本论文相关的程序及具体研究方法.....13

2.3.1 全局极小结构搜索.....13

2.3.2 适配性自然密度划分成键分析.....13

2.3.3 利用 CP2K 程序进行分子动力学模拟.....15

2.3.4 光电子能谱(PES)模拟.....15

2.3.4.1 光电子能谱原理简介.....16

2.3.4.2 光电子能谱实验装置简介.....16

2.3.4.3 阴离子电子剥离能与中性分子电离能的计算.....17

第三章 硼双链纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$与 $Li_2B_nH_2$.....19

3.1 引言.....19

3.2 计算方法.....20

3.3 结果与讨论.....21

3.3.1 硼双链纳米带团簇 $B_{14}H_2^{2-}$、$B_{18}H_2^{2-}$和 $B_{22}H_2^{2-}$及其锂盐.....21

3.3.2 $Li_2B_nH_2$ 和 $B_nH_2^{2-}$ 中的σ与π双共轭现象.....24

3.3.3 $Li_2B_nH_2$ 电子亲和能与电离势中的 $4n$ 模式.....25

3.3.4 带状芳香性和$(4n+2)$电子计数规则.....29

3.4 本章小结.....32

第四章 稠环芳香性硼烯 $B_{3n}H_m$.....33

万方数据

4.1 引言 33
4.2 计算方法 34
4.3 结果与讨论 36
4.3.1 结构与稳定性 36
4.3.2 CMO 与 AdNDP 分析 40
4.3.4 电子剥离能 47
4.4 本章小结 49
第五章 硼球烯 B_{40} 的热力学与动力学稳定性 51
5.1 引言 51
5.2 研究方法 51
5.3 结果与讨论 52
5.3.1 硼球烯 B_{40} 的结构与稳定性 52
5.3.2 硼球烯 B_{40} 的分子动力学模拟 56
5.3.3 硼球烯 B_{40} 的化学成键 56
5.3.4 硼球烯 B_{40}^- 的 PES 模拟谱 60
5.4 本章小结 61
第六章 金属硼球烯 $M@B_{40}$ (M =Ca, Sr)与 $M\&B_{40}$ (M =Be, Mg) 63
6.1 引言 63
6.2 计算方法 64
6.3 结果与讨论 64
6.3.1 金属内嵌硼球烯 C_{2v} $Ca@B_{40}$ 的结构与稳定性 64
6.3.2 金属内嵌硼球烯 C_{2v} $Ca@B_{40}$ 的成键特征 71
6.3.3 金属内嵌硼球烯 C_2 $Ca@B_{40}^-$ 的 PES 模拟谱 72
6.3.4 对比 $M@B_{40}$ (M =Ca,Sr)与 $M\&B_{40}$ (M =Be,Mg) 74
6.4 本章小结 79
第七章 金属内嵌硼球烯阳离子团簇 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac) 81
7.1 引言 81
7.2 计算方法 81
7.3 结果与讨论 82

万方数据

7.3.1 M@B_{40}^+ (M =Sc, Y, La, Ac)的结构与稳定性.....82
7.3.2 La@B_{40}^+的红外(IR)和拉曼(Raman)模拟光谱.....86
7.4 本章小结.....86
第八章 硼球烯 B_{40} 的储氢性能.....89
8.1 引言.....89
8.2 计算方法.....90
8.3 结果与讨论.....90
8.3.1 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)的结构与稳定性.....90
8.3.2 Ca 修饰 B_{40} 后对氢气的吸附.....91
8.3.3 Li 修饰 B_{40} 后对氢气的吸附.....92
8.3.4 Li 修饰 $B_{40}H_{16}$ 后对氢气的吸附.....94
8.4 本章小结.....95
第九章 总结与展望.....97
9.1 本论文主要结论.....97
9.2 工作展望.....99
参考文献.....101
攻读博士学位期间取得的研究成果.....117
致 谢.....121
个人简况及联系方式.....123
承 诺 书.....124
学位论文使用授权声明.....125

万方数据

万方数据

Contents

Chinese Abstract..... I

Abstract..... V

Chapter 1 Preface..... 1

1.1 Carbon Fullerene C_{60}..... 1

1.2 All-Boron Graphene..... 2

1.3 All-Boron Fullerene..... 6

1.4 Research Ideas and Main Content..... 9

Chapter 2 Theoretical Background and Research Method..... 11

2.1 Density Functional Theory..... 11

2.2 Coupled Cluster Method..... 12

2.3 Correlative Programs and Research Methods..... 13

2.3.1 Global Minimum Search..... 13

2.3.2 AdNDP Analysis..... 13

2.3.3 Molecular Dynamic Simulation..... 15

2.3.4 PES Simulation..... 15

2.3.4.1 Principles of PES..... 16

2.3.4.2 Experimental Apparatus of PES..... 16

2.3.4.3 Electron Detachment Energy and Ionization Energy..... 17

Chapter 3 Boron Double-Chain Nanoribbons $B_nH_2^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$..... 19

3.1 Introduction..... 19

3.2 Calculation Methods..... 20

3.3 Results and Discussion..... 21

3.3.1 $B_{14}H_2^{2-}$, $B_{18}H_2^{2-}$, $B_{22}H_2^{2-}$ and their Dilithiated $Li_2B_nH_2$ Salts..... 21

3.3.2 σ and π Double Conjugation in $Li_2B_nH_2$ and $B_nH_2^{2-}$..... 24

3.3.3 The 4*n* Pattern in EAs and IPs of $Li_2B_nH_2$..... 25

3.3.4 Ribbon Aromaticity and (4*n*+2) Electron Counting Rule..... 29

3.4 Conclusion..... 32

Chapter 4 Polycyclic Aromatic Hydroboron (PAHB) Clusters $B_{3n}H_m$..... 33

万方数据

4.1 Introduction..... 33
4.2 Calculation Methods.....34
4.3 Results and Discussion.....36
4.3.1 Structures and Stabilities..... 36
4.3.2 CMO and AdNDP Analysis.....40
4.3.4 Electron Detachment Energy.....47
4.4 Conclusion.....49
Chapter 5 Thermodynamic and Dynamic Stability of Borospherene B_{40}..... 51
5.1 Introduction..... 51
5.2 Research Methods..... 51
5.3 Results and Discussion.....52
5.3.1 Structure and Stability of B_{40}..... 52
5.3.2 Molecular Dynamic Simulation of B_{40}.....56
5.3.3 Chemical Bonding of B_{40}..... 56
5.3.4 Simulated PES of B_{40}^-..... 60
5.4 Conclusion.....61
Chapter 6 Metalloborospherenes M@B_{40} (M =Ca, Sr) and M&B_{40} (M =Be, Mg).....63
6.1 Introduction..... 63
6.2 Calculation Methods.....64
6.3 Results and Discussion.....64
6.3.1 Structure and Stability of C_{2v} Ca@B_{40}..... 64
6.3.2 Bonding Characteristics of C_{2v} Ca@B_{40}.....71
6.3.3 Simulated PES of C_2 Ca@B_{40}^-..... 72
6.3.4 Comparison of M@B_{40} (M =Ca, Sr) and M&B_{40} (M =Be, Mg)..... 74
6.4 Conclusion.....79
Chapter 7 Endohedral Metalloborospherene Cations M@B_{40}^+ (M =Sc, Y, La, Ac)...81
7.1 Introduction..... 81
7.2 Calculation Methods.....81
7.3 Results and Discussion.....82

万方数据

7.3.1 Structures and Stabilities of $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)..... 82
7.3.2 Simulated IR and Raman Spectra of $La@B_{40}^+$.....86
7.4 Conclusion.....86
Chapter 8 Borospherene B_{40} as Hydrogen-Storage Materials..... 89
8.1 Introduction..... 89
8.2 Calculation Methods.....90
8.3 Results and Discussion.....90
8.3.1 Structures and Stabilities of $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16).....90
8.3.2 H_2 Adsorption on Ca-Coated B_{40}.....91
8.3.3 H_2 Adsorption on Li-Coated B_{40}.....92
8.3.4 H_2 Adsorption on Li-Coated $B_{40}H_{16}$..... 94
8.4 Conclusion.....95
Chapter 9 Conclusions and Prospects..... 97
9.1 Main Conclusions.....97
9.2 Future Prospects..... 99
References..... 101
Research Achievements.....117
Acknowledgement..... 121
Personal Profile.....123
Letter of Commitment..... 124
Authorization Statement.....125

万方数据

万方数据

中 文 摘 要

目前，借助量化理论计算来预测新型纳米团簇的结构与性质已经成为化学家们一个重要的研究方向。本论文在密度泛函理论和波函数理论的基础上,对硼双链纳米带团簇、稠环芳香性硼烯、硼球烯(又称为全硼富勒烯)以及对硼球烯进行化学修饰后形成的金属内嵌硼球烯和金属外挂硼球烯的结构与性质进行研究，并预测了其阴离子光电子能谱。同时，对硼球烯的储氢性能进行初步探讨。本论文首次对硼球烯化学进行了系统研究，期望为后续实验研究与实际应用提供一定理论依据。本论文主要研究内容如下：

1. 硼双链纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$与 $Li_2B_nH_2$

结合密度泛函理论与耦合簇理论对硼氢化物二价负离子团簇 $B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)及其相应的锂盐 $Li_2B_nH_2^{0/-}$进行研究。硼双链平面纳米带被证明是 $B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)系列团簇的全局极小结构。研究结果证实电荷是一项稳定与延伸这种硼双链平面纳米结构的有效机制，可以产生可变长度在 4.3-17.0 Å之间的硼双链纳米带。对于其锂盐，一直到 $Li_2B_{14}H_2$，这种硼双链平面纳米带都是其能量上最稳定的结构。对于整个 $Li_2B_nH_2^{0/-}$系列团簇，这种硼双链平面纳米带结构都是其势能面上真正的极小点。这类纳米带可以看做是一种分子拉链，即两列原子宽度的分子线通过离域键结合在一起。成键分析结果表明，硼双链纳米带 $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6-22)系列模型团簇中存在σ键与π键双共轭现象。而且计算结果显示 $Li_2B_nH_2^-$ 负离子团簇的绝热剥离能，$Li_2B_nH_2$ 中性团簇的电离势以及所有 $Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇总能量的二级能量差都满足 $4n$ 模式(n 代表硼原子数目)。同时，对无限延伸的硼双链纳米带结构进行能带分析发现σ与π电子都参与了导电，这与只有π电子作为载体的硼单层结构α-sheet 有着显著差异。我们针对这种准一维体系首次提出“带状芳香性”的概念，其中离域σ与离域π电子云规律性地交替出现在一系列“幻数”硼双链纳米带中，从而加强了这类团簇的结构稳定性。满足带状芳香性的体系其离域σ电子与π电子的总数符合 $4n$+2 休克尔规则。我们预测带状芳香性同样存在于其他纳米带体系中。

2. 稠环芳香性硼烯 $B_{3n}H_m$

在从头算理论水平上，以平面同心π芳香性团簇 $B_{18}H_6^{2+}$作为基本结构单元提出一类新颖的稠环芳香性硼烯团簇(PABH) $B_{3n}H_m$：$B_{30}H_8$，$B_{39}H_9^{2-}$，$B_{42}H_{10}$，$B_{48}H_{10}$ 和 $B_{72}H_{12}$，它们分别是相应的稠环芳香性碳氢化物(C_nH_m)：萘 $C_{10}H_8$，$C_{13}H_9^-$，菲/蒽 $C_{14}H_{10}$，芘 $C_{16}H_{10}$，及晕苯 $C_{24}H_{12}$ 的无机类似物，其中硼碳原子数目比都是 3 比 1。详细的正

万方数据

则分子轨道(CMO)，适配性自然密度划分(AdNDP)和电子定域函数(ELF)分析结果表明这些由硼双链交织而成的稠环芳香性硼烯团簇本质上都是芳香性体系，并且表现出σ岛芳香性和π岛芳香性。事实上，它们都是全硼类石墨烯 *snub* sheet 中分子片段的氢化物。同时，我们还对稠环芳香性硼烯中性团簇的电离势和负离子团簇的电子剥离能进行预测，期望为今后 PES 实验表征提供一定的理论依据。该研究结果不仅将基于硼的平面团簇拓展到超越 B_{20} 的新领域，而且如果可以通过氢化相应的裸 B_{3n} 团簇来合成这些 $B_{3n}H_m$ 团簇的话，同样为硼化学的研究开辟了一个新方向。

3. 硼球烯 B_{40} 的热力学与动力学稳定性

我们与国内外同行合作，通过光电子能谱实验和第一性原理理论计算首次证实气相全硼富勒烯 B_{40}^-团簇的存在，并命名其为“硼球烯”。对负离子团簇 B_{40}^-而言，有两个相邻六元孔洞的准平面结构稍微比富勒烯结构更稳定。然而，对中性团簇 B_{40} 而言，富勒烯结构被证明是其全局极小结构。值得注意的是，B_{40}^-和 B_{40} 富勒烯结构均具有 D_{2d} 高对称性，包含 16 个四配位 B 和 24 个五配位 B。它们可以看作是由顶端和底端两个 B_6 六元环和腰上四个 B_7 七元环相互融合而成，沿 C_2 二重主轴方向稍微拉长，整体结构酷似中国传统的红灯笼；也可以看作是由水平方向八条 B_9 双链和垂直方向四条 B_{10} 双链彼此交织而成，表明硼双链在低维硼纳米材料形成过程中的基元作用。不同温度下的分子动力学模拟过程中，全硼富勒烯 B_{40} 的结构完整性保持的非常好。成键分析结果显示 B_{40} 的 120 个价电子均为离域于硼双链表面的多中心σ或π键，均匀覆盖于整个 B_{40} 分子表面。据我们所知，这种化学成键现象在已知分子和团簇中尚属首例。该研究进展标志着硼富勒烯实验和理论研究的开端，预示着一个与碳富勒烯平行、大有可为的新兴研究领域的崛起。

4. 金属硼球烯 M@B_{40} (M =Ca, Sr)与 M&B_{40} (M =Be, Mg)

最近发现的硼球烯 D_{2d} $B_{40}^{-/0}$，为进一步研究硼球烯化学奠定了基础。紧随其后，我们对金属硼球烯 M@B_{40}(M =Ca, Sr)与 M&B_{40}(M =Be, Mg)的可行性进行密度泛函理论研究。广泛的全局结构搜索表明，Ca@B_{40} (C_{2v}, $^1A_1$)和 Sr@B_{40} (D_{2d}, $^1A_1$)都拥有近乎完美的金属内嵌硼球烯结构，其中金属原子位于 B_{40} 笼子的中心，而 Be&B_{40} (C_s, $^1A'$)和 Mg&B_{40} (C_s, $^1A'$)却拥有金属外挂硼球烯结构，其中金属原子以七配位的形式面覆盖于 B_{40} 笼子腰部的七元孔洞上。金属硼球烯为硼球烯结构单元的稳定性提供了间接证据。金属内嵌硼球烯 Ca@B_{40} 和 Sr@B_{40} 的高度稳定性是由 B_{40} 笼子和掺杂原子的尺寸匹配所决定的。这类金属硼球烯可以被看作是电荷转移复合物 $M^{2+}B_{40}^{2-}$，其中一个碱土金属原子提供两个电子给 B_{40} 笼子。化学成键分析表明体系中所有 122 个

万方数据

价电子都形成了离域σ键或离域π键，并且几乎均匀分布在 B_{40} 笼子表面，与具有 D_{2d} 对称性的硼球烯 B_{40} 的成键非常相似。同时，我们对 C_2 $M@B_{40}^-$ (M =Ca, Sr)和 C_s $M\&B_{40}^-$ (M =Be, Mg)的光电子能谱进行模拟，希望为今后的实验表征提供一定的理论依据。该研究结果也为进一步探讨 $B_{40}^{-/0}$ 作为分子器件的潜在应用提供了有价值的信息。

5. 金属内嵌硼球烯阳离子团簇 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)

以最新发现的硼球烯 D_{2d} B_{40} 作为分子器件，我们对金属内嵌硼球烯阳离子团簇 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)的可行性进行探讨。系统的第一性原理研究结果表明 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$，C_{2v} $Y@B_{40}^+$，C_{2v} $La@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$分别是其最稳定构型。从 Sc、Y、La 到 Ac，金属原子与 B_{40} 笼子中心的距离从 0.75，0.49，0.10 依次递减到 0.00 Å，而金属原子与最近的 B 原子之间的距离则从 2.52，2.68，2.99 依次递增到 3.10 Å。可见，Sc，Y，La 都稍微偏离 B_{40} 笼子中心，而 Ac 却与 B_{40} 笼子完美匹配。对于反应 $M^+ + B_{40} = MB_{40}^+$而言，在 PBE0 水平下 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$，C_{2v} $Y@B_{40}^+$，C_{2v} $La@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$都有很大的形成能，分别为–163.8，–178.1，–157.4 和–129.5 kcal/mol，表明极有可能从实验上合成或表征这些金属内嵌硼球烯团簇。同时，我们对 C_{2v} $La@B_{40}^+$阳离子的红外光谱和拉曼光谱进行模拟，期望为此类金属内嵌硼球烯阳离子团簇的实验表征提供一定的理论依据。

6. 硼球烯 B_{40} 的储氢性能

采用密度泛函理论计算，对硼球烯 B_{40} 的储氢性能进行初步探索。研究结果显示 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)系列团簇中 H 原子都是以端基-H 的形式与 B_{40} 的四配位B成键，特别是在具有 D_{2d} 对称性的 $B_{40}H_{16}$ 中，十六个 H 原子正好与硼球烯 B_{40} 的十六个四配位B形成B–H化学键，但是其化学储氢效率仅为 3.57 wt%。我们进一步对碱土金属 Ca 和碱金属 Li 修饰后 B_{40} 的储氢性能进行研究发现，六个 Ca 原子和六个 Li 原子分别覆盖于 B_{40} 的六个孔洞上后都可以吸附 30 个 H_2 分子，其 H_2 分子的平均吸附能分别为 0.27 和 0.31 eV/H_2，符合目前对储氢材料的要求。Ca_6B_{40} 和 Li_6B_{40} 中金属原子与 B_{40} 之间的平均结合能分别为 2.53 和 3.07 eV。我们推测金属原子之所以能够以如此大的结合能覆盖于 B_{40} 表面，主要是由于金属原子与 B_{40} 之间发生了电荷转移，而电荷转移所产生的电场使得 H_2 发生极化，从而实现了对 H_2 的吸附。计算得知 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 和 $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ 的储氢效率分别达到 8.2 和11.2 wt%，可见，Ca 或 Li 修饰后的 B_{40} 有可能成为一种有前景的新型纳米储氢材料。

万方数据

关键词：硼双链纳米带；硼球烯；金属硼球烯；密度泛函理论；σ与π双离域；

万方数据

ABSTRACT

At present, it has been one main investigation direction by means of quantum chemical theoretical calculation to predict and research the structures and properties of novel nanoclusters for chemists. Based on density functional theory and wave function theory, a systemic theoretical investigation has been performed on their structures and properties of boron double-chain nanoribbon clusters, polycyclic aromatic hydroboron clusters, borospherene (or called as all-boron fullerene) and endohedral and exohedral metalloborospherenes in this thesis. And photoelectron spectra of the corresponding anions have been predicted to facilitate their spectroscopic characterizations. Furthermore, an initial investigation were performed to explore the hydrogen storage capacity of borospherene. The results of this thesis will help people further know and understand borospherene chemistry and provide some theoretical basis for experimental researchs and applications in the future. The main contents are as follows:

1. Boron Double-Chain Nanoribbons $B_nH_2^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$

We report an extensive density-functional theory and coupled-cluster CCSD(T) study on boron dihydride dianion clusters $B_nH_2^{2-}$ (n =6−22) and their dilithiumated $Li_2B_nH_2^{0/-}$ salt complexes. Double-chain (DC) nanoribbon structures are confirmed as the global minima for the $B_nH_2^{2-}$ (n =6−22) clusters. Charging proves to be an effective mechanism to stabilize and extend the DC nanostructures, capable of producing elongated boron nanoribbons with variable lengths between 4.3−17.0 Å. For the dilithiumated salts, the DC nanoribbon structures are lowest in energy up to $Li_2B_{14}H_2$ and represent true minima for all $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6−22) species. These boron nanostructures may be viewed as molecular zippers, in which two atomically-thin molecular wires are zipped together via delocalized bonds. Bonding analysis reveals the nature of σ plus π double conjugation in the

万方数据

lithiumated DC nanoribbon $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n up to 22) model clusters, which exhibit a 4n pattern in adiabatic detachment energies, ionization potentials, and second-order differences in total energies. Band structure analysis of the infinite DC boron nanoribbon structure also reveals that both σ and π electrons participate in electric conduction, much different from the monolayer boron α-sheet in which only π electrons act as carriers. A concept of "ribbon aromaticity" is proposed for this quasi-one-dimensional system, where regular σ versus π alternation of the delocalized electron clouds along the nanoribbons results in enhanced stability for a series of "magic" nanoribbon clusters. The total number of delocalized σ and π electrons for ribbon aromaticity collectively conforms to the (4n+2) Hückel rule. Ribbon aromaticity appears to be a general concept in other nanoribbon systems as well.

2. Polycyclic Aromatic Hydroboron (PAHB) Clusters $B_{3n}H_m$

Calculations performed at *ab initio* level using the planar concentric π-aromatic $B_{18}H_6^{2+}$as building block suggest the possible existence of a new class of $B_{3n}H_m$ polycyclic aromatic hydroboron (PAHB) clusters made of interwoven boron double-chain ribbons, which appear to be inorganic analogs of the corresponding C_nH_m polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHC) molecules, in a universal atomic ratio of B:C =3:1. Detailed canonical molecular orbital (CMO), adaptive natural density partitioning (AdNDP), and electron localization function (ELF) analyses indicate that, as hydrogenated fragments of boron *snub* sheet, these PAHB clusters are aromatic in nature, and exhibit the formation of islands of both σ- and π-aromaticity. The predicted ionization potentials of PAHB neutrals and electron detachment energies of small PAHB monoanions should permit them to the characterized experimentally in the future. The results expand the domain of planar boron-based clusters to a region well beyond B_{20}, and experimental syntheses of these *snub* $B_{3n}H_m$ clusters through partial hydrogenation of the corresponding bare B_{3n} may open up a new area of boron chemistry parallel

万方数据

to that of PAHCs in carbon chemistry.

3. Thermodynamic and Dynamic Stability of Borospherene B_{40}

By joint photoelectron spectroscopy (PES) and first-principle investigations, we and coworkers successfully characterized the first cage-like all-boron fullerene B_{40}^-, for which we propose the name "borospherene" . Theoretical calculations show that a quasi-planar isomer of B_{40}^- with two adjacent hexagonal holes is slightly more stable than the fullerene structure. In contrast, for neutral B_{40} the fullerene-like cage is calculated to be the most stable structure. Both B_{40}^- and B_{40} have D_{2d} symmetry, with 16 tetracoordinated and 24 pentacoordinated boron atoms. The all-boron fullerenes are elongated slightly along the two-fold main molecular axis, with two hexagonal holes at the top and bottom and four heptagonal holes on the waist. These structures are akin to a perforated chinese red lantern. Alternatively, they can be built from interwoven double-chain boron ribbons that consist of eight horizontal B_9 ribbons and four vertical B_{10} ribbons, showing the important role of the boron double chain structural units in the formation of low-dimensional boron nanostructures. Molecular dynamics simulations of B_{40} show that it is highly robust at different temperatures. D_{2d} B_{40} possesses a unique bonding pattern, with 120 valence electrons all being delocalized in multi-center σ and π bonds which cover the whole molecular surface almost evenly. To the best of our knowledge, such a bonding pattern only exists in these all-boron fullerences. The observation of all-boron fullerene represents the onset of all-boron fullerenes, a promising research area that possibly parallels that of the well-known carbon fullerenes.

4. Metalloborospherenes M@B_{40} (M =Ca, Sr) and M&B_{40} (M =Be, Mg)

The recent discovery of borospherenes D_{2d} $B_{40}^{-/0}$, paves the way for borospherene chemistry. We perform a density functional theory study on the viability of metalloborospherenes: endohedral M@B_{40} (M =Ca, Sr) and exohedral M&B_{40} (M =Be, Mg). Extensive global structural searches indicate

万方数据

that Ca@B_{40} (C_{2v}, $^1A_1$) and Sr@B_{40} (D_{2d}, $^1A_1$) possess almost perfect endohedral borospherene structures with a metal atom at the center, while Be&B_{40} (C_s, $^1A'$) and Mg&B_{40} (C_s, $^1A'$) favor exohedral borospherene geometries with a η^7-M atom face-capping a heptagon on the waist. Metalloborospherenes provide indirect evidence for the robustness of borospherene structural motif. The metalloborospherenes are characterized as charge-transfer complexes ($M^{2+}B_{40}^{2-}$), where an alkaline earth metal atom donates two electrons to the B_{40} cage. The high stability of endohedral Ca@B_{40} and Sr@B_{40} is due to the match in size between the host cage and the dopant. Bonding analyses indicate that all 122 valence electrons in the systems are delocalized as σ or π bonds, being distributed evenly on the cage surface, akin to the D_{2d} B_{40} borospherene. And photoelectron spectra of C_2 M@B_{40}^- (M =Ca, Sr) and C_s M&B_{40}^- (M =Be, Mg) have been predicted to facilitate future experimental characterizations. The results provide valuable information for potential applications of borospherene B_{40} as a molecular device.

5. Endohedral Metalloborospherene Cations M@B_{40}^+ (M =Sc, Y, La, Ac)

Using the newly discovered borospherene D_{2d} B_{40} as a molecular device, we perform a systematic first-principles theory investigation on four endohedral metalloborospherene cations C_{2v} Sc@B_{40}^+, C_{2v} Y@B_{40}^+, C_{2v} La@B_{40}^+, and D_{2d} Ac@B_{40}^+ which all turn out to be the most stable structures of the system. From Sc, Y, La, to Ac, the distances between the metal atom and B_{40} cage center decrease from 0.75, 0.49, 0.10, to 0.00 Å and the nearest metal-boron distances increase from 2.52, 2.68, 2.99, to 3.10 Å, indicating that Sc, Y, La are slightly off-centered, while Ac matches the B_{40} cage perfectly. With respect to M^++B_{40} =MB_{40}^+, the M@B_{40}^+ series have the huge formation energies of −163.8, −178.1, −157.4 and −129.5 kcal/mol for M =Sc, Y, La, and Ac at PBE0 level, respectively, suggesting the high possibility to produce these endohedral metalloborospherene cations in experiments. The

万方数据

infrared and raman spectra of the C_{2v} La@B_{40}^{+} are predicted to facilitate future spectroscopic characterizations of these endohedral metalloborospherene cations.

6. Borospherene B_{40} as Hydrogen-Storage Materials

An initial study is performed on hydrogen adsorption and storage in borospherene B_{40} by means of density functional computations. Our results indicate that H atoms in $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16) species all can be bonded terminally with the tetracoordinate B sites of B_{40}. And especially, 16 terminal -H in D_{2d} $B_{40}H_{16}$ exactly coordinate with 16 tetracoordinate B in borospherene B_{40}, however, its chemical hydrogen storage capacity is only 3.57 wt%. Then, we further study the hydrogen storage properties of Ca- and Li-coated B_{40} and find that B_{40} coated with six Ca or Li atoms capping onto the six holes in B_{40} all can store up to 30 H_2 molecules with a binding energy of 0.27 and 0.31 eV/H_2, respectively. Due to charge transfer between M and B_{40}, Ca and Li atoms strongly bind to B_{40} with an average binding energy of 2.53 and 3.07 eV, separately. The charge redistribution induces strong electric field which polarizes H_2 molecules and makes hydrogen adsorption feasible. The gravimetric densities of hydrogen of $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ and $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ can rearch 8.2 and 11.2 wt% , respectively, so Ca- or Li-coated borospherene B_{40} may be a promising nanomaterial for hydrogen storage.

Key words: Boron double chain nanoribbons; Borospherenes; Metalloborospherenes; Density functional theory; σ and π double delocalization;

万方数据

万方数据

第一章 前言

纳米团簇(nanoclusters)[1]处于化学、物理学、材料科学、表面与催化科学、纳米科技等多学科交叉的范畴，是基础科学研究的重要领域之一。纳米团簇的研究可以填补人们对物质由原子分子向凝聚态演变方面的认识空白，发现不同于凝聚态的物质结构及电、磁、光特性等，探讨全新的键合类型并发展统一的分子键合模型。团簇研究能够提供合成新型纳米结构和纳米材料的科学基础，并可通过化学修饰等方法裁剪其物理和化学性质。当今纳米团簇科学的另一前沿是利用团簇作为性质可控、可调的微观模型，从分子层面上探讨表面、界面科学和催化科学的基础问题, 并由此改良和发展新型表面材料、传感器和催化剂。这种研究方法在环境和能源研究中发挥了重要作用。以原子团簇作为出发点，理性地设计和合成团簇组装材料(cluster assembled materials)[2,3,4]，是现代团簇科学雄心勃勃的奋斗目标之一。这一研究理念和路线与当今纳米科技方法有显著差异，专注于稍微不同的几何尺度范畴。理想中的团簇组装材料包括纳米材料和块体材料等，其性能原则上可以在原子和分子水平上设计、裁剪和精确调控。团簇组装材料的均一性和调控精度较纳米科技更高，因此也更具挑战性。基于团簇组装纳米材料最成功的经典范例是从 1985 年 C_{60} 富勒烯的气相质谱观测和结构猜想[5]到 1990 年首次采用电弧放电法制备宏观量 C_{60}[6]。这一从气相团簇到宏观量材料的征程长达五年。

1.1 碳富勒烯 C_{60}

实际上，C_{60} 富勒烯的结构预言可追溯到 1970 年，后来人们发现在俄罗斯数亿年前的一种地下矿石中、在 6500 光年以外的宇宙星云中，都能找到 C_{60} 存在的证据。1985 年 9 月，英国苏塞克斯大学(Sussex University)的 H. W. Kroto 教授与美国莱斯大学(Rice University)的 R. E. Smalley 教授及 R. F. Curl 教授通过石墨的激光蒸发实验，首次在实验上发现了以 C_{60} 为主(其中 C_{60} 和 C_{70} 的含量较高)的碳原子团簇[5]，并获得了其质谱图。他们提出 C_{60} 是由十二个五边形和二十个六边形所组成的笼状结构(图 1.1)。1989 年德国两位科学家在实验中证实了 C_{60} 的笼状结构。由于该结构与美国建筑学家 Richard Buckminster Fuller 的作品——加拿大蒙特利尔展览会中的美国展厅很相似，所以将其命名为 Buckminsterfullerene。人们也将其称为富勒烯(fullerene)，或足球烯。这一发现使得人们对碳化学世界有了全新的了解，C_{60} 被认为是除金刚石、石墨、无定形碳以外，碳的另一种同素异形体。随后，以 C_{60} 为代表的越来越多的富

万方数据

勒烯家族[7,8]被发现，由于其独特的结构和新奇的性质迅速引起了化学家、物理学家和材料学家的广泛关注，成为科学家们研究的热点，同时也将碳化学推向一个崭新的研究阶段。C_{60} 富勒烯的发现者 Kroto、Smalley 和 Curl 三位科学家，由于在富勒烯化学领域的杰出贡献而共同获得了 1996 年 Nobel 化学奖。这个具有划时代意义的明星分子 C_{60} 对化学、物理和其他学科的研究产生了巨大的推动力，并且在磁性材料、催化工程及能量储存与转化等方面具有潜在的应用前景。

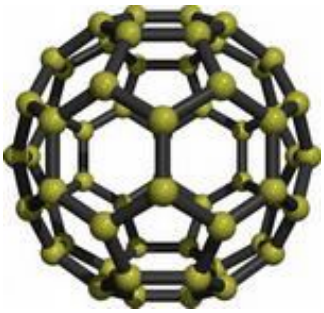


图 1.1 C_{60} 的结构

Fig. 1.1 The structure of C_{60}

富勒烯及其衍生物的结构多样、性质新颖，因此具有广泛的应用前景，特别是 C_{60} 及其衍生物。一方面，C_{60} 掺杂碱金属后在一定条件下可以形成具有面心立方结构、且具有超导性能的分子固体[6,9]，比如 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 超导体[10,11]。C_{60} 除了可以形成分子固体，还可以形成聚合物[12]。另一方面，富勒烯结构具有较大的内部空腔，直径约为 7.1 Å，可以容纳一些原子或小分子从而形成多种类型的内嵌富勒烯结构，比如碱金属、碱土金属及多数镧系元素等都可以内嵌于 C_{60} 中形成金属富勒烯包合物[13–16]，从而在光学材料、超导材料及铁磁性材料等领域有所应用。当然，C_{60} 也会形成一些其他类型的包合物，像非金属富勒烯包合物和惰性气体富勒烯包合物。除此之外，人们还通过加成和取代等手段对富勒烯 C_{60} 进行化学修饰，从而产生多种稳定的富勒烯衍生物，并对其几何结构、电子性质、生成机理及谱学特性等进行系统的研究，例如 $C_{64}X_4$ (X =F, Cl, Br, H)、$C_{60}H_{36}$[17]、$C_{50}Cl_{10}$[18]和 $C_{64}H_4$[19]等。同时，富勒烯 C_{60} 中的碳原子如果被其他元素取代，还可以形成富勒烯家族中一类非常重要的衍生物—杂富勒烯衍生物。由于其独特的结构、性质及反应活性，从而受到科研工作者的广泛关注，如 $C_{59}N$[20]、$C_{48}B_{12}$[21]等。

1.2 硼双链形成的全硼类石墨烯

万方数据

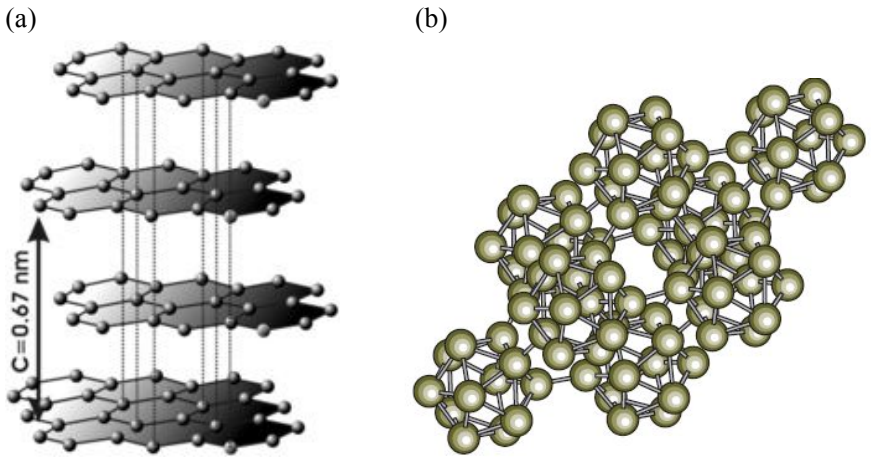


图 1.2 碳元素和硼元素形成结构的差异性: (a)石墨; (b) α-菱形硼;

Fig. 1.2 The difference of structures that are constructed by C and B: (a) graphite; (b) α-rhombohedral boron;

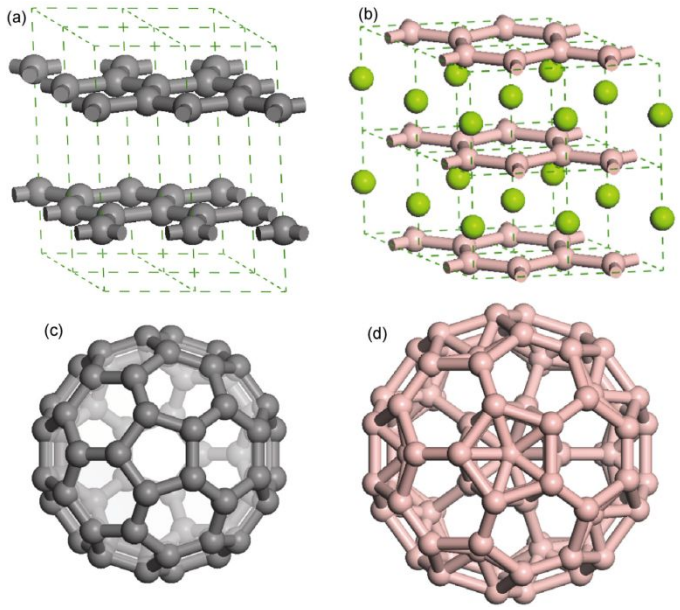


图 1.3 碳元素和硼元素形成结构的相似性: (a)石墨; (b) MgB_2; (c) C_{60}; (d) β-菱形硼中的 B_{84} 单元;
(此图引自：中国科学：物理学 力学 天文学, 2011 ,41, 29–48)

Fig. 1.3 The similarity of structures that are constructed by C and B: (a) graphite; (b) MgB_2; (c) C_{60}; (d) The B_{84} unit of β-rhombohedral boron;

硼和碳之间到底有什么联系呢？在周期表中，硼与碳相邻，但硼比碳少一个电子，从而导致其成键方式要比碳复杂很多，二者结构体系既存在差别又存在相似。比如碳的稳定晶体结构石墨具有二维平面结构，层与层之间通过π-π相互作用结合；而碳团簇则是以三维笼状结构为主。硼却恰好相反，自然界中最稳定的硼单质α-菱形

万方数据

硼是由 B_{12} 正二十面体笼子结合形成的三维立体结构；而目前发现的小的硼团簇都是以二维平面结构为主(图 1.2)。当然，硼和碳形成的许多结构也存在一定相似性[22]。众所周知，石墨是由 sp^2 杂化的碳原子组成，以六角蜂巢结构周期性堆积而成的一种碳材料，而 MgB_2 结构中的硼层就与石墨单层结构很相似，层层之间由 Mg 原子隔开(图 1.3)。另外，如图 1.3 所示，β-菱形硼晶体结构单元的核心部分也与碳富勒烯 C_{60} 结构非常相似，同样体现了硼碳相似性。

2004 年英国曼彻斯特(Manchester)大学 Geim 和 Noveselov 两位科学家首次在实验中成功制得单层石墨结构——石墨烯(Graphene)[23]，并因此荣获 2008 年欧洲物理奖和 2010 年荣诺贝尔物理学奖。科研工作者们开始设想既然硼与碳之间存在相似性，那么硼是否可以形成一些类似于碳的稳定结构，比如石墨烯，硼是否也能形成单层类石墨烯结构呢？带着这些问题，人们开始逐步探索。2007 年[24]人们发现，如果从三角形密堆积的二维硼单层结构中扣除一定比例的硼原子，那么会产生一些六边形孔洞缺陷，由此可以设计出α-sheet 硼单层结构(图 1.4)。α-sheet 硼单层结构是由硼双链相互交织而成，孔洞率为 1/9，其价电子恰好充满态密度分布中的成键态，而反键态保持全空。完美α-sheet 硼单层能量上高度稳定，体现典型的金属导电性。含六边形孔洞缺陷的硼单层中，改变三角形与六边形的相对位置，或者改变六边形孔洞缺陷的相对浓度，可以产生多种构型的硼单层(如图 1.5 是一种典型的硼单层 *snub* sheet 的几何结构)[25–27]，包括β-和γ-硼单层等[24,28]。本课题组理论研究表明，这些硼纳米层具有显著的二元结构特征(binary nature)，可以按照一定的规则由两类基本结构剪接而成[26](图 1.6)。我们发现已预测的这些全硼类石墨烯二维平面结构都是由硼双链相互交织而成。

2012 年本课题组通过量化计算证明，B_nH_2 系列结构(图 1.7)都具有硼双链纳米带结构，在π电子共轭方面与多烯非常相似，并提出一个 B_4 单元等价于一个 C_2 单元的概念[29]。同年，美国布朗大学王来胜教授课题组也通过光电子能谱实验证实了我们理论预测结果的正确性[30](图 1.8)。然而随着硼原子数的增加，这种硼双链结构不再稳定，那是否有可能将其稳定下来呢？值得我们进一步探讨。2011 年[31]本课题组对完美α-sheet 硼单层与石墨烯的结构进行对比，发现二者在本质上是等价晶格，或称等价电子体系。但是硼双链与碳单链之间到底存在怎样的对应关系？在其他体系中是否也存在类似的对应关系？这种硼双链在硼纳米结构中到底扮演怎样的角色？目前这些问题都尚未明确。

万方数据

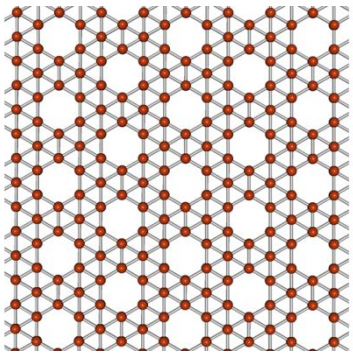


图 1.4 全硼类石墨烯α-sheet 的几何结构[31]

Fig. 1.4 Geometric structure of the all-boron graphene α-sheet

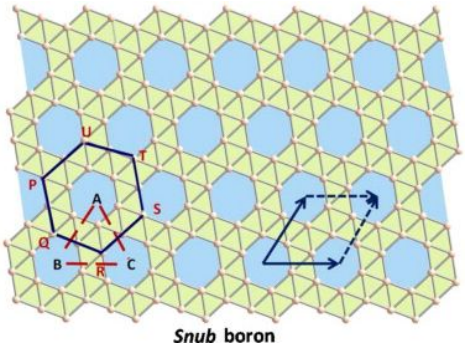


图 1.5 全硼类石墨烯 *snub* sheet 的几何结构[27]

Fig. 1.5 Geometric structure of the all-boron grapheme *snub* sheet

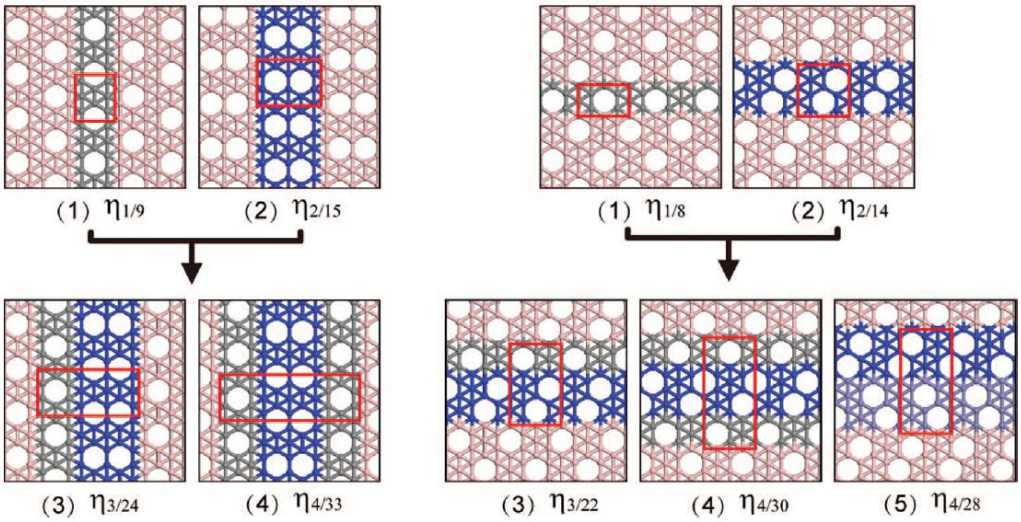


图 1.6 不同类型的二维硼单层结构及相互之间的结合关系[26]

Fig. 1.6 Different 2D boron sheets and their combinational relationships

万方数据

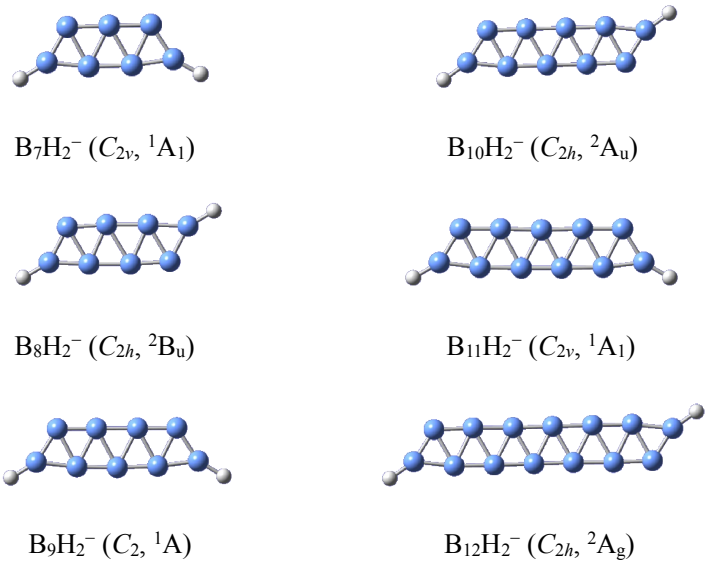


图 1.7 优化后 $B_nH_2^-$ (n =7-12)系列团簇的全局极小结构

Fig. 1.7 Optimized global-minimum structures of $B_nH_2^-$ (n =7-12)

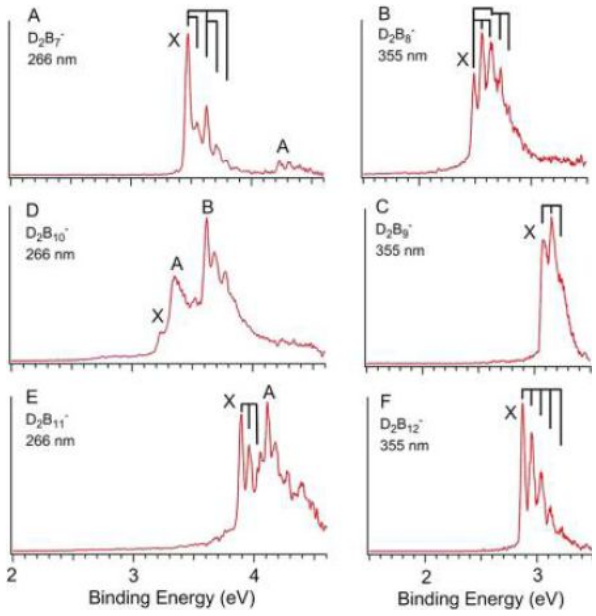


图 1.8 $B_nD_2^-$ (n =7-12)系列团簇的光电子能谱[30]

Fig. 1.8 Photoelectron spectra of $B_nD_2^-$ (n =7-12)

1.3 全硼富勒烯

在硼碳相似性的启发下，富勒烯 C_{60} 被发现之后，人们就开始猜测 B_{60} 富勒烯存在的可能性[32]。但是早期硼团簇的相关质谱实验中，并没有观察到 B_{60} 的特殊丰度，因此 B_{60} 的稳定性也因之成疑。在过去的十几年里，人们结合光电子能谱实验与理论

万方数据

计算已经系统的研究并阐明了硼团簇的电子与结构演变，从而揭示了一个崭新的平面硼领域[33−44]。对于 B_n^- (n =3-25, 30, 35, 36)负离子团簇，由于受到离域σ键和离域π键的控制，其最稳定结构都是平面或准平面结构。B_{36}^-被发现是中心含有一个完美六元孔洞的二维结构，该结果表明具有原子层厚度的硼墨烯(borophene)在实验上是可能的。事实上，人们已经在理论上对低维硼纳米结构进行研究[24,45,46]。

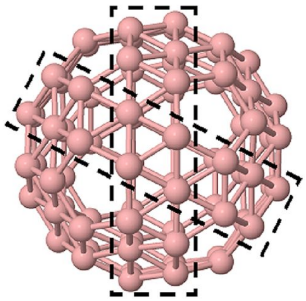


图 1.9 B_{80} 的结构[47]

Fig. 1.9 The structure of B_{80}

2007 年，美国赖斯大学(Rice University) Boris. I. Yakobson 教授课题组基于密度泛函计算从理论上预测了笼状 B_{80} 富勒烯团簇的稳定性和电子结构[47]。Yakobson 教授提出 B_{80} 与 C_{60} 互为等价电子体系，B_{80} 富勒烯结构可从 C_{60} 出发，在其二十个六元环的每个环中心填充一个 B 原子，保持其五元环分布不变。这样建构的 B_{80} 富勒烯结构保持了 C_{60} 的 I_h 对称性，其 HOMO-LUMO 能隙计算值约为 1.0 eV。值得注意的是，这种 B_{80} 结构也可以看作是由硼双链相互交织而成(图 1.9)。然而，B_{80} 富勒烯理论工作的致命弱点是并未进行充足的结构搜索和基本的频率分析。广泛的全局结构搜索和严格的理论计算表明，具有 I_h 对称性的 B_{80} 富勒烯结构并不是其最稳定构型，但是它仍然具有与碳富勒烯 C_{60} 类似的电子性质[48,49]。进一步理论计算结果表明，笼状 B_{80} 在热力学上根本不稳定，B_{80} 可能具有核-壳(core-shell)全局极小结构[50−53]。即便如此，B_{80} 富勒烯的提出仍然激发了人们探索全硼富勒烯团簇及相关纳米材料的极大热情与兴趣，也受到科学媒体的广泛关注。但令人遗憾的是，2014 年之前实验上都没有成功合成或表征出任何全硼富勒烯结构。因此，全硼富勒烯结构是否存在仍然是一个有待解决的问题。

虽然笼状 B_{80} 富勒烯在热力学上并不稳定，但由于其与碳富勒烯 C_{60} 电子结构的相似性，并受碳富勒烯化学的启发，人们通过理论计算对笼状 B_{80} 富勒烯进行化学修饰，从而改变其理化性质，为今后实验上制备并分离出类似的硼富勒烯或相关纳米材料奠定了一定的理论依据。对比金属富勒烯包合物 $La_2@C_{80}$ 与 $Sc_3N@C_{80}$，科研工

万方数据

作者[54]对硼富勒烯包合物 $La_2@B_{80}$ 与 $Sc_3N@B_{80}$ 进行了研究(图 1.10)。随后，Wang 等人[55]又对内嵌硼富勒烯 $B@Co_{12}@B_{80}$ 与 $Co_{13}@B_{80}$ 进行研究，计算结果发现其内层与外层之间存在较强的相互作用，能量上也很稳定性。人们还将 B_{80} 富勒烯中部分 B 原子用-CH(次甲基)进行替代后形成的 $B_{68}(CH)_{12}$、$B_{72}(CH)_8$ 和 $B_{76}(CH)_4$ 进行研究[56]。振动频率分析结果预测只有内嵌式 $B_{72}(CH)_8$ 和 $B_{76}(CH)_4$ 是其势能面上的真正极小。硼与碳类似，都属于轻元素，理论上 B_{80} 富勒烯也可能成为潜在的储氢材料。理论研究证实碱金属[57]、碱土金属[58]、过渡金属[59]覆盖后的 B_{80} 富勒烯都是很好的储氢材料。例如 Ca 较稳定的覆盖于 B_{80} 富勒烯表面后形成的 $Ca_{12}B_{80}$ 能够吸附 60 个 H_2 分子，H_2 分子的吸附能为 0.12-0.40 eV/H_2，储氢效率可达 8.2 wt% (图 1.11)。

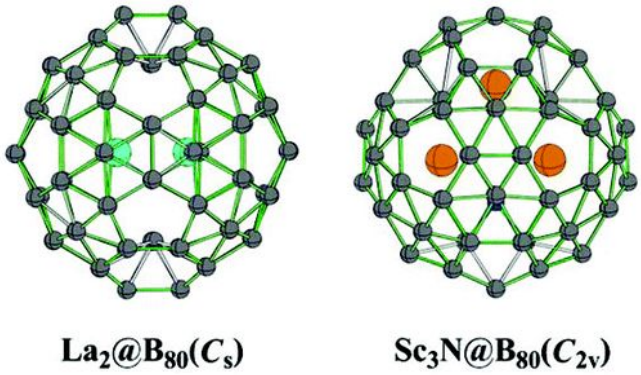


图 1.10 $La_2@C_{80}$ 和 $Sc_3N@C_{80}$ 的结构[54]

Fig. 1.10 The structures of $La_2@C_{80}$ and $Sc_3N@C_{80}$

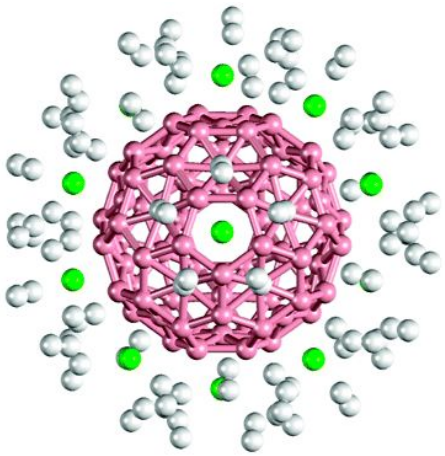


图 1.11 $Ca_{12}B_{80}$ 中每个 Ca 原子吸附 5 个 H_2 分子后的优化构型[58]

Fig. 1.11 Optimized configuration of five H_2 molecules on each Ca atom of $Ca_{12}B_{80}$

万方数据

1.4 论文课题的选择、目的和内容

综上所述，虽然全硼类石墨烯和全硼富勒烯的研究已取得许多进展，但是仍有很多问题亟待解决：

1. 尽管人们已经预测出多种由硼双链相互交织形成的全硼类石墨烯二维平面结构，但是这种硼双链在硼纳米结构中到底扮演怎样的角色？虽然根据硼碳相似性，已经将全硼类石墨烯与石墨烯结构进行对比，但是硼双链与碳单链之间的对应关系尚未明确。如果的确存在某种对应关系，那么是否在其他体系中也存在类似的对应关系呢？

2. 为了研究硼双链与碳单链之间的对应关系，本课题组已经对一些尺寸较小的硼双链纳米带体系 B_nH_2 进行了研究，然而随着硼原子数的增加，这种硼双链纳米带结构不再稳定，那么是否有可能通过某种方法将其稳定下来，从而继续研究硼双链在硼纳米结构中的主导作用呢？值得我们进一步探讨。

3. 虽然早期富勒烯 C_{60} 被发现之后，人们就开始猜测全硼富勒烯存在的可能性，但是迄今为止实验上还未实现全硼富勒烯的成功制备。因此，到底全硼富勒烯是否存在，这仍然是一个有待解决的问题。如果全硼富勒烯存在，那么它是否会与 C_{60} 类似，经化学修饰后可能在超导、功能分子器件及能量储存与转化等方面具有潜在应用？是否有可能成为一种新型材料？

基于以上问题，整篇论文的内容如下：

1. 第一章简要阐述碳富勒烯 C_{60} 研究概况，通过硼碳相似性及其对应关系，进一步阐述全硼类石墨烯和全硼富勒烯的研究概况。

2. 第二章对与本论文研究相关的理论背景和计算方法进行介绍。

3. 第三章基于密度泛函理论和耦合簇理论，对具有硼双链纳米带结构的硼氢化物二价负离子团簇 $B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)及其相应的锂盐 $Li_2B_nH_2^{0/-}$进行研究。首先采用 Basin-Hopping 方法对其进行系统的异构体搜索，确定其最稳定构型。结合详细的正则分子轨道(CMO)，适配性自然密度划分(AdNDP)和电子定域函数(ELF)分析对 $B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)及 $Li_2B_nH_2^{0/-}$的化学成键和芳香性进行探讨，从而解释硼双链纳米带结构为何能够稳定存在以及它在低维硼纳米结构中的重要作用。

4. 第四章在从头算理论水平上，提出一类新颖的稠环芳香性硼烯团簇(PABH) $B_{3n}H_m$，通过与相应的稠环芳香性碳烯团簇 C_nH_m 进行对比，探讨对偶空间中硼氢化物和碳氢化物的相似性关系。采用 TD-DFT 方法计算其阴离子的绝热剥离能和垂直

万方数据

剥离能，从而对其光电子能谱进行预测，为今后实验表征提供一定的理论依据。

5. 第五章结合广泛的全局结构搜索和严格的第一性原理理论计算，对照其光电子能谱实验数据，确定 B_{40}^-和 B_{40} 的基态结构。通过分子动力学模拟确定其结构稳定性，经能量比较、结构对照及化学成键分析等探寻硼球烯 B_{40} 具有高度稳定性的原因，并通过 AdNDP 分析深入探讨硼双链在 B_{40} 中的主导性作用。同时，将 B_{40} 与 C_{60} 进行对比，从而发现其异同，为进一步研究硼球烯化学指明方向。

6. 第六章在硼球烯 D_{2d} $B_{40}^{-/0}$ 的基础上，对“中国红灯笼分子”B_{40} 进行化学修饰，对金属内嵌硼球烯 $M@B_{40}$(M =Ca, Sr)和金属外挂硼球烯 $M\&B_{40}$(M =Be, Mg)的可行性进行探索。采用全局结构搜索、电子结构计算和化学成键分析等手段，系统研究掺杂金属原子 Be，Mg，Ca，Sr 与 B_{40} 笼子之间的关系，从而确定金属硼球烯是形成内嵌构型还是外挂构型。通过与 B_{40} 进行对比，进一步考察实验上观察到的硼球烯 B_{40} 的结构、化学和谱学稳定性。

7. 第七章同样基于硼球烯 B_{40}，对第 IIIB 族金属原子修饰后形成的金属内嵌硼球烯阳离子体系 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)进行系统的第一性原理研究。首先在金属内嵌硼球烯 $M@B_{40}$(M =Ca, Sr)的基础上，对 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)的结构与稳定性进行研究。其次通过 CMO 分析、NBO 分析等探究金属内嵌硼球烯构型能够稳定存在的原因。最后对 C_{2v} $La@B_{40}^+$阳离子的红外光谱和拉曼光谱进行模拟，为今后在红外光解离实验中对其进行表征而奠定理论基础。

8. 第八章对硼球烯 B_{40} 的储氢性能进行初步探讨。首先对 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)系列团簇的结构、稳定性及化学储氢效率进行研究。考虑到如果通过化学吸附来储氢，可能无法实现 H_2 的可逆释放，所以我们继续对碱土金属 Ca 和碱金属 Li 修饰后 B_{40} 的储氢性能进行探讨，包括金属原子与 B_{40} 的结合能，H_2 分子的吸附能及其储氢效率等。

9. 第九章对本论文的研究内容进行总结，并且对下一步工作进行展望。

万方数据

第二章 理论背景与研究方法

2013 年 10 月 9 日，诺贝尔化学奖在瑞典揭晓，犹太裔美国理论化学家马丁 •卡普拉斯(Martin Karplus)、美国斯坦福大学生物物理学家迈克尔 •莱维特(Michael Levitt)和南加州大学化学家亚利耶 • 瓦谢尔[60,61,62](Arieh Warshel)因给复杂化学体系设计了多尺度模型而荣获该奖项。该模型指出对于影响体系性质的关键部分用量子力学处理(量子化学)，周围的环境用经典力学处理。复杂化学体系多尺度模型从 1972 年左右开始发展，历经 40 余年终于获得业界认可。可见，量子化学计算已被越来越多的研究领域所重视，其应用范围也急剧扩大，它作为一种特殊的研究手段已日益成为科研工作者强有力的理论研究工具。

2.1 密度泛函理论

密度泛函(DFT，Density Functional Theory)理论由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 等共同建立并发展[63,64]，它是对多电子体系的电子结构进行研究的一种量子力学方法。该理论的建立为体系中电子结构的计算提供了一条方便而有效的途径。假设核处于静态，原则上 DFT 理论可以准确预测原子、分子及固体的键长、键角、电子自旋密度和基态能量等信息。Hohenberg-Kohn 定理[63]定理从理论上证明：多粒子量子力学体系中，基态密度唯一决定其性质，在精确泛函条件下，便能得到该体系基态的精确解。基于该理论，电子的能量可分解为：

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_{NE}(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC}(\rho) \tag{2.1}$$

以上式子中将电子的能量分解为四项，第一项为电子的动能，第二项为原子核与电子之间的吸引势能，第三项为电子与电子间的排斥能，第四项为交换相关能。DFT 方法的关键是设计精确的泛函，而第一项 E_T 和第四项是设计精确泛函的根本所在。Kohn-Sham 方程[63]的建立为 DFT 方法中泛函的发展做出了不容小觑的贡献。目前，一般将 E_{XC} 分为交换能和相关能两部分：

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \tag{2.2}$$

其中，交换能泛函[63–65]与相关能泛函[66–72]都发展很快，特别是引入密度梯度后，我

万方数据

们能够获得更加精确的交换相关能。近年来人们还提出了考虑分子间长程作用力与色散力校正的泛函，比如 CAM-B3LYP[73]、LC-wPBE[74−76]等。计算过程中根据研究体系及所关注性质的不同选择合适的泛函。本论文中用到的密度泛函方法主要有以下几种[77]：

1. B3LYP (X+B88+LYP+Slater+VWN3)：1994 年由 Stephens 提出，系数与 B3PW91 相同。除对弱相互作用尤其是范德华作用不好、TD-DFT 计算电荷转移激发态及高阶里德堡态不好、多参考态体系不如纯密度泛函以外，是目前整体上最好的泛函。一般情况下，性能在 MP2 与 MP4 之间，速度要比 MP2 快很多。这类杂化密度泛函算强关联体系较好。

2. PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)：1996 年提出，该泛函属于 GGA 交换相关泛函，不含参数。其中，RPBE 用于计算周期性，mPBE 包含一个参数。

3. PBE0 (也称为 PBE1PBE)：它属于 H-GGA (Hybrid-meta-GGA)交换相关泛函。它在 PBE 基础上引入 25%的 HF 交换项，掺入的成分是通过理论推导而来，不含拟合参数。该方法适合计算硼团簇。

4. TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria)：它属于 M-GGA (meta-GGA)交换相关泛函，也是 PBE 的改进，是 PKZB (Perdew-Kurth-Zupan-Blaha)泛函的进一步发展。

5. TPSSh：该泛函属于 HM-GGA (Hybrid-meta-GGA)交换相关泛函。2003 年，在 TPSS 的基础上引入 10%的 HF 交换项，该方法也适合计算硼团簇。

6. CAM-B3LYP：该方法于 2004 被提出，是考虑长程校正的 B3LYP，短程用 19%的 HF 交换项(B3LYP 原本是 20%)，长程用 65%的 HF 交换项。但是特别长程的时候建议使用 LC-，即 100%的 HF 交换泛函。它是 2001 年被提出的，是标准的长程校正形式。短程不变，仍然是纯 DFT 交换泛函，长程交换项则完全用 HF 的。在高斯中，可以用 LC-关键词加上任何纯 DFT 泛函来对体系进行长程校正。比如 LC-BLYP。但是不能用于非纯 DFT 泛函，这是因为 HF 交换项本身就已经是非局域的，再用就会重复。

2.2 耦合簇方法

耦合簇方法(Coupled Cluster Method)是量子化学从头算中一种高精确的计算方法，于上世纪 50 年代由 Fritz Coester 和 Hermann Kümmel 首先提出[78,79]。该方法是一种有较大发展潜力的理论计算方法。耦合簇展开式与 CI 展开式都是用激发态组态函数展开，但二者展开的思想是不同的。CI 展开式将组态函数按照激发等级进行分

万方数据

类，并没有考虑与电子相关效应之间的关系，故而出现大小不一致的问题；而耦合簇方法从电子相关的角度出发引入相关算符 **T** ，它以连接相关簇为基组，并考虑了不同相关簇的作用，从而避免了以上缺点。

本论文中用到的耦合簇方法有只包含一级微扰和二级微扰的 CCSD 方法，以及在 CCSD 方法的基础上用微扰方法添加了三级相关能的 CCSD(T)方法。

$$\Psi_{CCSD} = \exp(1 + \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2)\Psi_0 \tag{2.3}$$

尽管目前耦合簇方法在量子化学计算中已经取得巨大成功，但必须指出的是，它还存在一定缺点：对 CCSD 而言，计算时所需要的时间和资源与基函数数目的七次方成正比，这使得 CCSD 在计算大分子体系时几乎是不可能的。所以我们在使用耦合簇方法时一定要注意与其他方法结合，从而在保证计算精度的前提下尽量减少计算量。

2.3 与本论文相关的程序及具体研究方法

2.3.1 全局极小结构搜索

团簇的结构决定其稳定性与理化性质，所以确定团簇的结构一直都是研究其相关性质的第一步。因为实验上很难或无法直接检测到团簇的结构，因此理论研究就成为人们确定团簇稳定结构的主要方法之一。从几何结构上考虑，团簇异构体的数量会随其所含原子数目的增加而呈现出指数增长的趋势，仅仅依靠手工搭建很难获得含几十个原子的较大团簇的全部异构体。目前已有一些较好的全局极小结构搜索算法来解决这一问题，如 Basin-hopping (BH)算法[80,81]，Minima-hopping (MH)算法[82,83]及 Stochastic Surface Walking (SSW)算法[84]等。Basin-hopping (BH)是 1997 年剑桥大学 Wales 等人发展的一种结构搜索方法，该方法主要通过蒙特卡洛(Monte Carlo)运动和 Metropolis 准则来探索结构的势能面。Minima-hopping (MH)是 2004 年 Stefan Goedeckera 发展的一种结构搜索方法。该方法通过分子动力学模拟和局域优化来探索结构的势能面。Stochastic Surface Walking (SSW)算法是复旦大学刘智攀教授于 2013 年最新提出的一种结构搜索和反应预测方法，是一种利用势能面上二阶导数信息来进行结构搜索的新方法。本文在进行异构体搜索时主要将 BH 算法、MH 算法和 SSW 算法配合使用。

2.3.2 适配性自然密度划分成键分析

AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning，适配性自然密度划分)由 Zubarev

万方数据

和 Boldyrev[85]共同开发，是用来分析体系中化学成键类型的一种工具。该程序可以对所研究体系的离域键和定域键进行完整的描述。本质上，AdNDP 是一种在波函数的基础上对体系轨道进行成键分析的有效方法。AdNDP 程序弥补了 NBO 程序不能分析多中心离域键的缺陷，它在自然原子轨道(NAO)的基础上，通过体系的密度矩阵信息可以搜索出所有的 nc-2e 键(n 小于等于体系中总原子数目)。我们在进行 AdNDP 分析时，首先要扣除掉对成键没有影响的内核轨道对密度矩阵的贡献，然后才开始寻找 1c-2e 键(孤对电子)，扣除掉孤对电子对密度矩阵的贡献以后，才会继续寻找 2c-2e 键、3c-2e 键、一直到 n 值最大的 nc-2e 键，以上键元素对密度矩阵的贡献在每一步的搜索中依次被扣除。如果搜索到键元素的占据数接近 2.00|e|，说明这个键元素是合理的，那么它可以被接受，该键元素对矩阵的贡献就会被扣除掉，紧接着继续寻找下一个键元素。用户指导下的 AdNDP 程序主要被用来分析体系中指定的分子片段。该程序开发至今，已经成功应用于很多工作中，特别是在含硼平面团簇的研究中。但是 AdNDP 方法也存在缺点，即很容易受人为因素的影响。所以我们最好配合电子定域函数(ELF)、多中心键级等共同使用，通过对比分析最终获得可靠的结论。

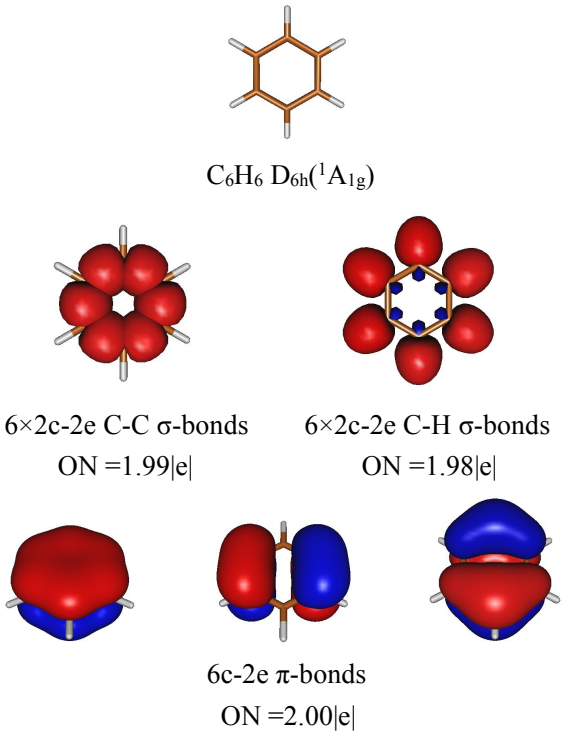


图 2.1 苯环 C_6H_6 的化学成键分析结果

Fig. 2.1 Results of chemical bonding analyses for C_6H_6

万方数据

如图2.1所示，是利用AdNDP程序对苯环分子C_6H_6进行分析的结果。在C_6H_6中，C与H之间存在6个2c-2e C-H σ键，C与C之间存在6个2c-2e C-C σ键，这12个σ键都是定域键。在六元环中则存在3个6c-2e离域π键，此时C_6H_6的30个价电子全部分析完。

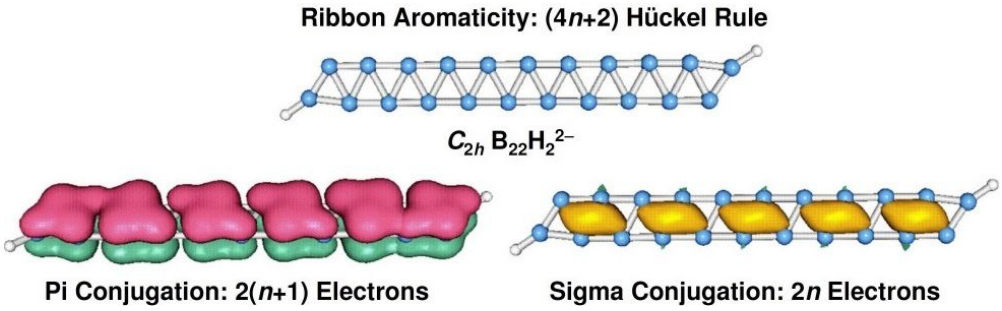


图 2.2 带状芳香性分子 C_{2h} $B_{22}H_2^{2-}$的离域π键和离域σ键

Fig. 2.2 The delocalized π- and σ-bondings of ribbon aromaticity molecule C_{2h} $B_{22}H_2^{2-}$

如图 2.2 所示，是结合 AdNDP 程序和用户指导下的 AdNDP 程序对本论文中一个典型的带状芳香性分子 C_{2h} $B_{22}H_2^{2-}$进行成键分析的结果。除 2 个 2c-2e B-H σ键和硼双链周边 22 个 2c-2e B-B σ键以外，其余价电子分别形成 6 个 4c-2e 离域σ键和 5 个 4c-2e 离域π键，离域σ和离域π电子云规律性地交替覆盖于硼双链表面，并且离域电子总数满足 4*n*+2 休克尔规则。因此，C_{2h} $B_{22}H_2^{2-}$分子满足带状芳香性。

2.3.3 利用 CP2K 程序进行分子动力学模拟

CP2K 是一款知名的从头算分子动力学软件[86,87]。该软件基于密度泛函理论(DFT)，使用混合的高斯平面波(GPW)近似，以及多粒子势，用于液体、固体、分子及生物体系的原子和分子模拟。例如：材料表面结构驰豫、量子点的结构计算、相变过程(如冰的融解、液态水的模拟)等。其中基于第一性原理的分子动力学模拟是CP2K 程序的一大优势。CP2K 使用的交换-相关泛函有：交换部分包括 Slater，VWN，Pade； Becke88， Perdew86，PBE；相关部分包括：VWN，Pade；LYP， Perdew86，PBE；其中自旋极化只用于 Becke88。本论文中，我们一般选择在 200K、300K、500K、700K 或 1000K 下进行分子动力学模拟，以结构键长变化的均方根偏差值(RMSD)和最大键长偏离值(MAXD)作为判断结构是否稳定的标准。

2.3.4 光电子能谱(PES)模拟

光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)[88]是基于光电效应原理，测量单色辐射从样品中打出的光电子动能从而获得其光电子强度、电子结合能等信息，并通过以上信息来研究原子、分子和凝聚相，特别是固体表面电子结构的一种技术。对

万方数据

于原子或分子，光电子能谱可以得到其价电子与内层电子的电子结合能，据此再进一步得到其分子轨道能级信息。

光电子能谱是研究团簇电子结构的一项重要技术，该技术通过质量门选出特定的团簇粒子，然后进行光电子能谱测量。获得的光电子能谱图再结合理论计算，就能够获得团簇的轨道能级、电子态、振动态等重要信息，从而可以确定团簇结构。人们已经发展了负离子光电子能谱(Negative Ion PES)技术，该技术通过研究具有较低结合能的负离子来获得相应的中性分子的信息，此外利用该技术还可以得到研究对象的价电子态密度等信息，从而进一步配合理论计算就可以确定它们的几何结构。本论文中涉及到的光电子能谱是由美国布朗大学(Brown University)王来生教授课题组完成。

2.3.4.1 光电子能谱原理简介

光电效应方程是光电子能谱(PES)的基本原理，光电子在脱附过程中保持能量守恒，即

$$M^- + h\upsilon \rightarrow M + e^-$$

$$EKE = h\upsilon - EBE \quad (2.4)$$

其中和 M^-代表负离子，M 代表相应的中性分子，hυ是脱附过程中的激光光子，e^-是脱附过程中产生的的光电子，EKE 代表脱附的光电子的动能，EBE 则代表电子的结合能。在负离子的光电子能谱实验中，经尺寸选择后的负离子或其团簇离子与一束具有固定波长的激光发生相互作用，然后可以根据所测量的脱附光电子的动能来获得电子的结合能。

2.3.4.2 光电子能谱实验装置简介

图 2.3 为光电子能谱仪的结构示意图，主要包括激光溅射团簇源(Laser vaporization cluster source)、飞行时间质谱仪(Time-of-flight mass spectrometer)和磁瓶式光电子分析仪(Magnetic-bottle photoelectron analyzer)等。其中激光溅射团簇源首先经脉冲激光聚焦到固体样品的表面，然后高温下产生的等离子体会通过超声分子束的作用发生碰撞和冷却，最终产生具有不同尺寸与强度的团簇离子。飞行时间质谱仪包括团簇离子源、离子加速区、离子自由飞行区及检测区，通过以上区域来对离子进行检测，然后确定其质荷比(m/z)，最后对激光蒸发所产生的离子种类及其组分进行分析。飞行时间质谱仪与磁瓶式光电子分析仪相互垂直，它们共同组成了激光溅射团簇源-飞行时间质谱-磁瓶式光电子能谱装置。

万方数据

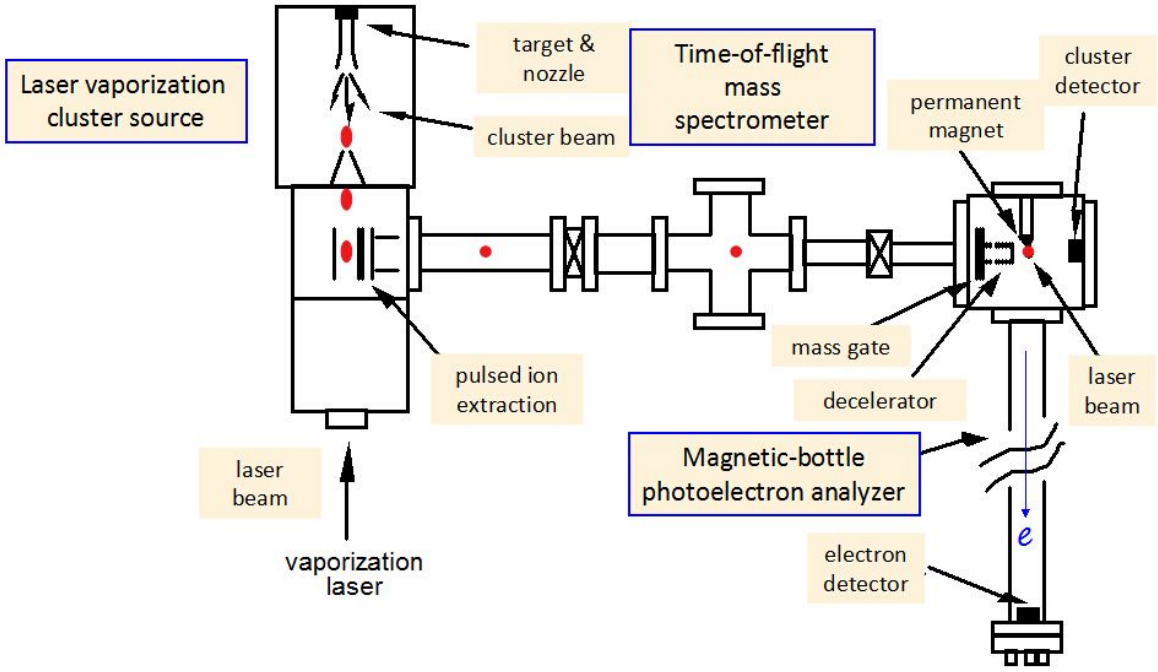


图 2.3 激光溅射团簇源–飞行时间质谱–磁瓶式光电子能谱仪的示意图

Fig. 2.3 The diagram of Laser vaporization cluster source-Time-of-flight mass spectrometer-Magnetic-bottle photoelectron analyzer

2.3.4.3 阴离子电子剥离能与中性分子电离能的计算

阴离子基态结构失去一个电子转变为中性分子所需要的能量即为电子剥离能。基于单粒子近似，它可以理解为从某个分子轨道上剥离掉一个电子所需要的能量。我们首先通过理论计算获得阴离子的垂直剥离能(Vertical Detachment Energy，VDE)与绝热剥离能(Adiabatic Detachment Energy，ADE) (阴离子的 ADE 值等于中性分子的 EA 值)，然后进行光电子能谱模拟。其中，阴离子的垂直剥离能(VDE)等于阴离子基态结构的能量(E[A^-])减去具有阴离子基态结构的中性分子的单点能(E[A']) (从阴离子基态结构剥离掉一个电子的过程太快，结构没来的及发生弛豫，所以保持不变)。阴离子的绝热剥离能(ADE)等于阴离子基态结构的能量(E[A^-])减去中性分子基态结构的能量(E[A])。

万方数据

万方数据

第三章 硼双链纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$与 $Li_2B_nH_2$

3.1 引言

作为周期表中典型的缺电子元素，关于硼的结构和化学成键的探索已经有很长一段历史。众所周知，硼的固体是以正二十面体 B_{12} 结构单元组成的各种晶型存在，然而硼烷则以具有三维结构的多面体形式存在。恰恰相反的是，裸硼团簇已经被证明拥有二维平面或准平面结构[33–44]。裸硼团簇正离子的这种平面或准平面结构一直保持到 B_{16}^+[36]，中性分子一直保持到 B_{20}[35]，负离子至少保持到 B_{24}^-[40]。在二维硼团簇中，周边的 B 原子形成二中心二电子的 B-B σ单键，然而为了最好的补偿硼原子的缺电子性，二维结构内部的 B 原子通过与其他内部原子以及周边原子相互作用而形成离域多中心键。这种二维硼团簇中的π键类型与芳香烃中的π键类型非常相似[89,90]。虽然对中性硼团簇而言，从二维到三维的结构过渡发生在具有双环管状结构，D_{2d} 对称性的 B_{20} 分子处[35]，但是 B_{20}^-负离子团簇仍然是具有低对称性的二维结构。最近的一项理论研究进一步证实当给 B_{20} 团簇增加两个额外电子后，它会发生令人惊讶的反转，从而形成具有双重π芳香性(或称为盘状芳香性)，完美平面结构的环状二价负离子团簇 C_{2v} B_{20}^{2-}[91]。显然，额外电子能够使硼团簇发生戏剧性的结构转变，从而改变或调节它们的结构、电子和成键特性。

如果对二维裸硼团簇进行部分氢化，会导致其周边的 B-B σ键断裂，随着氢原子数目的增加最终形成多面体硼烷。典型的二维到三维的结构过渡已经被预测：对于 $B_{12}H_n^{0/-}$团簇在 n =4-5 附近发生结构过渡[92]，而对于 $B_6H_n^{0/-}$团簇则在 n =4 处发生结构过渡[93]。对于其他氢化硼团簇的理论研究还包括完美平面结构 C_{2v} $B_7H_2^-$[94]，D_{3h} $B_{12}H_6$ (被称作硼烯)[95]，D_{3h} $B_{18}H_3^-$、D_{2h} $B_{18}H_4$、C_{2v} $B_{18}H_5^+$和 D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$(被称作硼轮烯)[96], C_{3h} $B_6H_3^+$和 C_{2h} B_8H_2[97]，准二维结构 $B_{16}H_6$[98]，双环芳香性分子 $B_{30}H_8$ 和 $B_{26}H_8$[100,101]。引人注目的是，最近的光电子能谱(PES)实验和量化计算已经证明硼氢团簇 $B_nH_2^{0/-}$ (n =3-12)具有拉长的硼双链(Boron Double Chain)平面纳米带结构，在π电子共轭方面与多烯相似[29,30]。然而，对于 B_nH_2 团簇，在 n =12 处这种纳米带结构就不再稳定。一个基于实验上观测到的凸面 C_{3v} B_{12}[34]而形成的准平面 C_s $B_{12}H_2$ 似乎是其全局极小结构[29]。那么在这个阶段一个有趣而重要的问题就自然而然地被提出：是否有可能进一步将这种硼双链平面纳米带团簇延伸到更长的尺寸？如果可能的话，它们是否还会与更大尺寸的多烯相类似？在该部分工作中，我们的目标就是探

万方数据

索一种方法来解决以上问题。

在这里，我们结合密度泛函理论(DFT)和耦合簇(CCSD(T))理论对二价负离子团簇$B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)及其相应的锂盐进行研究。所有的硼双链纳米带二价负离子团簇$B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)都被证明是其全局极小结构，而对于其相应的锂盐这种硼双链纳米带结构只保持到n =14。与$B_nH_2^{0/-}$ 系列团簇[29,30]的有限长度11.1 Å相比，$B_nH_2^{2-}$ (n =6-22)团簇将硼双链平面分子的纳米带结构一直延伸到17.0 Å。这些纳米带团簇可以看作是一种有趣的分子拉链，两条分子线通过离域键结合在一起。为了研究这些准一维团簇的性质，我们对硼双链纳米带团簇$Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6-22)的化学成键进行分析，其中n > 14的双链纳米带结构都是模型团簇。正则分子轨道(CMO)、适配性自然密度划分(AdNDP)[85]、电子定域函数(ELF)[102,103,104]及核独立化学位移(NICS)[105]的分析结果显示这些分子带本质上都是具有独特的π与σ双共轭的全局芳香性团簇。硼双链纳米带$Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6-22)团簇是多烯的锂化硼氢类似物。我们提出一个新概念“带状芳香性”来解释一系列幻数团簇$B_nH_2^{0/-/2-}$和$Li_2B_nH_2^{0/-}$的高度稳定性，这些团簇拥有2(n+1)个离域π电子和2n个离域σ电子, 并且离域电子的总数符合(4n+2)休克尔规则。这样带状芳香性的基本作用机制与电子计数规则得到解决。该部分工作同样也表明，电荷是一种延伸和稳定这种拉长的硼双链平面纳米带结构的重要手段，这种手段可以用来设计和制造新型硼纳米材料。

3.2 计算方法

利用 Gaussian09[106]程序，在 PBE1PBE/6-311+G(d,p)[107,108]水平上进行结构优化与频率计算，同时在 B3LYP/6-311+G(d,p)[109,110]水平上进行对照计算。通过在同一基组下对 $B_{14}H_2^{2-}$ 和 $B_{18}H_2^{2-}$团簇做 CCSD(T)[111,112,113]单点计算来进行方法的标定。结果表明对于我们所研究的硼氢体系，PBE1PBE 方法下计算得到的能量与 CCSD(T)结果定量一致，然而 B3LYP 方法下计算得到的能量却远远偏离 CCSD(T)结果。因此，我们选择 PBE1PBE 方法作为该部分工作的主要计算方法。

采用 Basin-Hopping 程序[80,81]对 $B_nH_2^{2-}$ (n =6, 10, 14, 18, 22)二元团簇的全局极小结构进行搜索。另外，初始结构的构建也参考了已经报道的 $B_n^{0/-/2-}$ 团簇的低能量异构体。三元 $Li_2B_nH_2$ (n =6, 10, 14, 18)团簇的低能量异构体主要是基于 $B_nH_2^{2-}$ 结构在双链平面骨架的不同位置添加 Li 原子而获得。随后，在 PBE1PBE 和 B3LYP 水平上对整个系列的纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$ 和 $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6–22)进行充分优化。CMO、AdNDP、ELF 和 NICS 分析是为了说明这些团簇的成键模式。ELF_σ与 ELF_π分叉值的选取是通

万方数据

过 Molekel5.4 软件完成的[114]。

3.3 结果与讨论

3.3.1 硼双链纳米带团簇 $B_{14}H_2^{2-}$、$B_{18}H_2^{2-}$和 $B_{22}H_2^{2-}$及其锂盐

为了探索超过 B_{12} 团簇的双链平面纳米带结构，我们从准平面 C_{2v} B_{14}^- 和凸面 C_{3v} B_{18}^-团簇的氢化产物 $B_{14}H_2^{2-}$和 $B_{18}H_2^{2-}$ 开始研究。因为在硼双链平面纳米带结构中每个B原子贡献一个离域电子，所以这些二价负离子团簇被期望拥有与相应的 $B_{4n}H_2$[29,30] 团簇数目相同的离域电子。$B_{14}H_2^{2-}$与 $B_{18}H_2^{2-}$ 优化好的结构和能量整理于图3.1中。所有的 PBE1PBE、B3LYP 和 CCSD(T)计算结果一致表明拉长的硼双链平面纳米带结构是 $B_{14}H_2^{2-}$和 $B_{18}H_2^{2-}$的全局极小结构，并且它们分别比相应的其他异构体至少稳定17和14 kcal/mol。虽然对于 $B_nH_2^{0/-}$ 团簇，在 n =12 处这种硼双链平面纳米带结构就不再稳定，但是电荷提供了一种机制可以拉长更大的 $B_nH_2^{2-}$团簇(n > 12)。在能量方面，PBE1PBE 数据明显与 CCSD(T)很接近，然而 B3LYP 数据却大幅度偏离 CCSD(T)结果。图 3.1(a)和图 3.1(b)中的数据可以作为计算方法方面一项有价值的、可靠的基准。这项基准表明对于 B-H 体系，PBE1PBE 方法的表现更胜一筹，所以整个工作都采用该计算方法。PBE1PBE 与 CCSD(T)相比，有效地节约了计算资源。

为了进一步研究更大的硼双链平面纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$，我们对准平面 B_{22}^{2-}团簇[39]的氢化物 $B_{22}H_2^{2-}$进行结构搜索。PBE1PBE 能量显示硼双链平面纳米带 $B_{22}H_2^{2-}$比能量最接近的异构体还稳定约8 kcal/mol(图 3.1(c))。所以，硼双链平面纳米带结构是 $B_{22}H_2^{2-}$的全局极小结构，并且它将此类纳米带结构延伸到17.0 Å。更长的双链平面纳米带团簇 $B_nH_2^{2-}$ (n > 22)也是可能存在的，n 值的上限仍然是未知的。但是目前对我们而言，计算资源太过昂贵而无法对如此大的二元团簇进行全局搜索。

对于小尺寸的 $B_nH_2^{2-}$ (n < 12)二价负离子团簇，硼双链平面纳米带结构定是它们的全局极小结构，比如 $B_6H_2^{2-}$和 $B_{10}H_2^{2-}$ (图 3.1(c))。得出此结论主要有以下两方面原因。第一，最近的实验与理论研究[29,30]已经证实在小尺寸范围内，双链平面纳米带结构是中性和负离子团簇 $B_nH_2^{0/-}$ 的全局极小结构。第二，对于小尺寸的二价负离子团簇 $B_nH_2^{2-}$，分子间库仑斥力提供了一种额外的动力使延长的硼双链结构稳定下来。总之，基于以上结果我们得出结论，所有二价负离子团簇 $B_nH_2^{2-}$ ($n \leq 22$) 的全局极小结构都是硼双链平面纳米带结构，相应的结果总结于图 3.1(d)中。由于电子自剥离现象，$B_nH_2^{2-}$ (n =6–22) 二价负离子团簇是不稳定的，所以我们对其相应的锂盐 $Li_2B_nH_2^{0/-}$进行研究，其中锂盐 $Li_2B_nH_2^{0/-}$是在 $B_nH_2^{2-}$ 的基础上有效结合两个 Li^+而得

万方数据

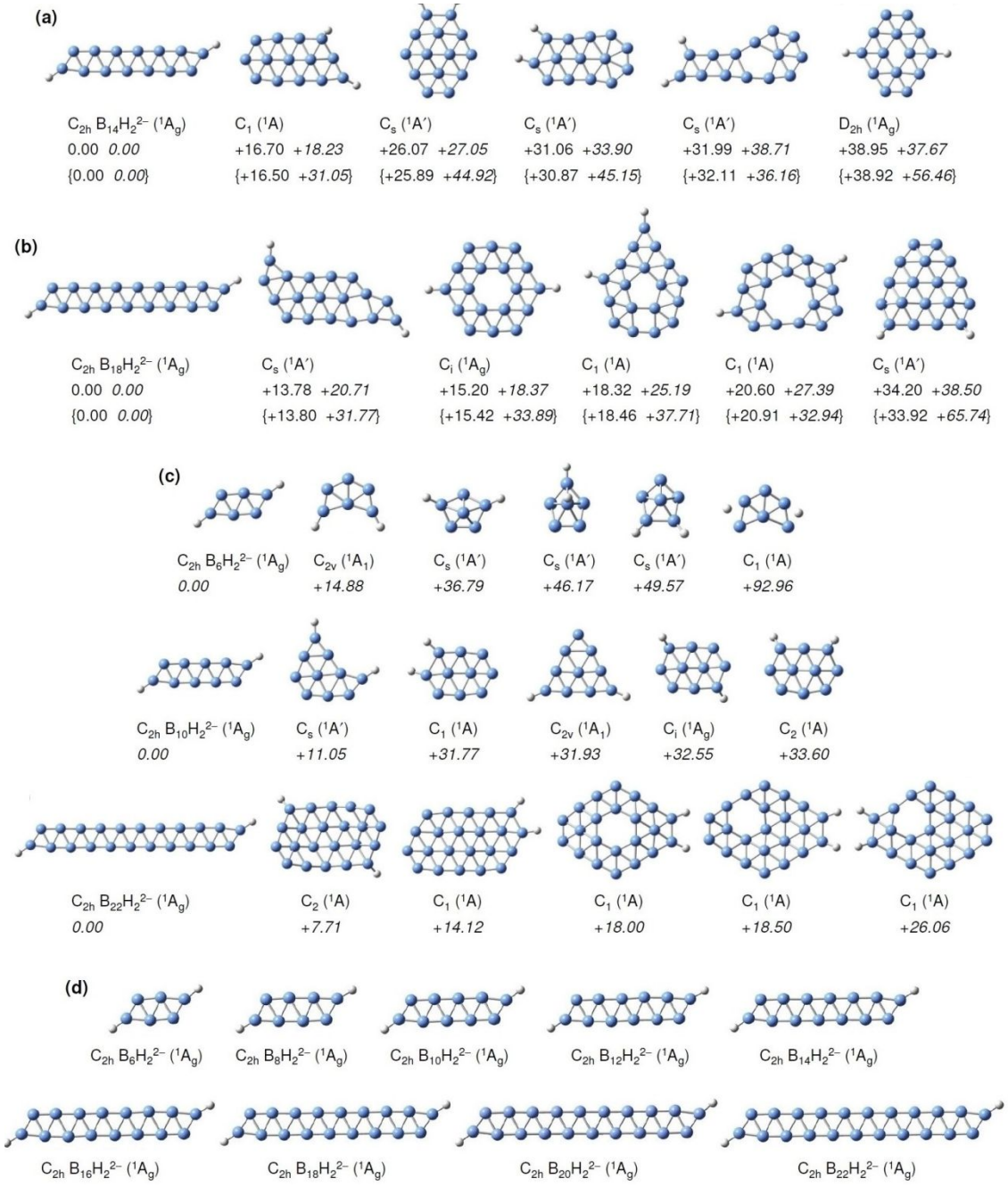


图 3.1. 在 PBE1PBE 水平下(a) $B_{14}H_2^{2-}$(b) $B_{18}H_2^{2-}$, (c) $B_6H_2^{2-}$, $B_{10}H_2^{2-}$ 和 $B_{22}H_2^{2-}$, (d)系列硼双链平面纳米带 $B_nH_2^{2-}$ (n =6,8,10,12,14,16,18,22)的优化结构，并且标明了 CCSD(T)//PBE1PBE,PBE1PBE (斜体)和 CCSD(T)//B3LYP (方括号中)水平下以 kcal/mol 为单位的相对能量值。其中 B 是蓝色，H 是灰白色。

Fig. 3.1 Optimized structures at the PBE1PBE level for (a) $B_{14}H_2^{2-}$, (b) $B_{18}H_2^{2-}$, (c) $B_6H_2^{2-}$, $B_{10}H_2^{2-}$, and $B_{22}H_2^{2-}$, and (d) the series of DC planar nanoribbon global minima of $B_nH_2^{2-}$ (n = 6, 8, 10, 12,14, 16, 18, and 22) clusters. Relative energies are labeled in kcal/mol at CCSD(T)//PBE1PBE, PBE1PBE (*italic*), CCSD(T)//B3LYP (in curly brackets), and B3LYP (*italic* in curly brackets). Boron is in blue,1 and H in gray.

万方数据

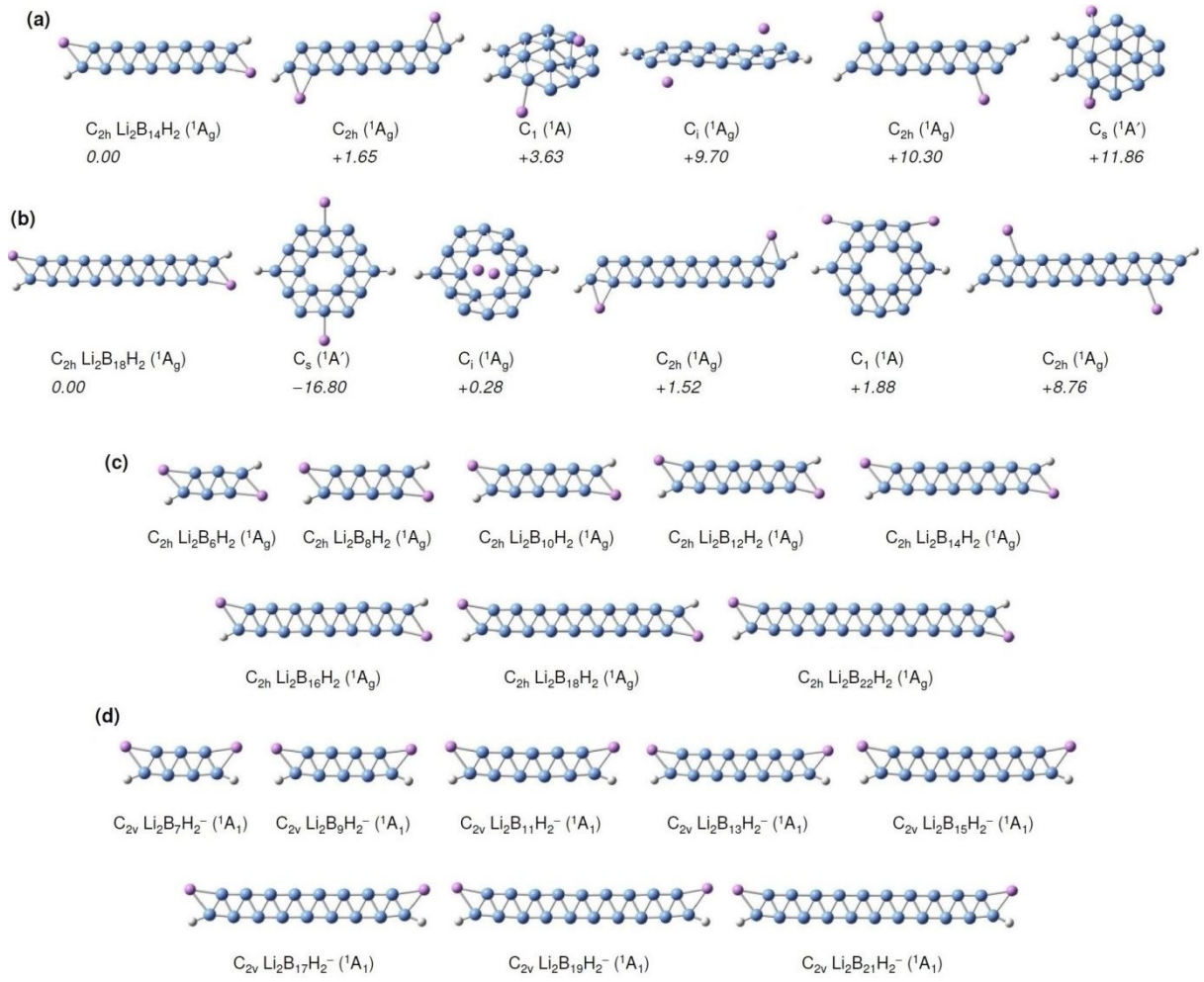


图 3.2 在 PBE1PBE 水平下(a) $Li_2B_{14}H_2$, (b) $Li_2B_{18}H_2$和系列硼双链平面(c)反式 C_{2h}和(d)顺式 C_{2v}纳米带结构 $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6–22)的优化结构。(c)和(d)中的所有纳米带结构都是真正的极小结构，其中 n =6–14 尺寸内的结构是其全局极小结构。(a)和(b)中标明了以 kcal/mol 为单位的相对能量值。其中 B 是蓝色，H 是灰白色，Li 是紫色。

Fig. 3.2 Optimized structures of (a) $Li_2B_{14}H_2$, (b) $Li_2B_{18}H_2$, and the series of DC planar (c) *trans* C_{2h} and (d) *cis* C_{2v} nanoribbon structures of $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n = 6–22) clusters at the PBE1PBE level. All nanoribbon structures in (c) and (d) are true minima and those for n =6–14 are global minima. Relative energies are labeled in kcal/mol in (a) and (b). Boron is in blue, H in gray, and Li in purple.

到。计算要求太高而无法对 $Li_2B_nH_2^{0/-}$三元团簇进行系统的全局搜索，我们选择在 $B_{14}H_2^{2-}$和 $B_{18}H_2^{2-}$结构的各种可能位置添加 Li 原子而得到 $Li_2B_{14}H_2$和 $Li_2B_{18}H_2$的结构。PBE1PBE 结果表明，硼双链平面纳米带结构是 $Li_2B_{14}H_2$的全局极小结构，而在分子中心具有六元孔洞的环状结构是 $Li_2B_{18}H_2$的全局极小结构，相应的硼双链平面纳米带结构只是 $Li_2B_{18}H_2$的一个低能量异构体(图 3.2)。因此，锂化使得 $Li_2B_nH_2$硼双

万方数据

链纳米带结构的上限尺寸移动到 n =14 附近，这进一步显示电荷是稳定纳米带结构的一项有效机制。这项结果表明两个 Li^+能有效中断 $B_nH_2^{2-}$中的库仑排斥，导致库仑斥力在中性 $Li_2B_nH_2$ 化合物中不再起主要作用。在气相中，由于自剥离硼双链纳米带二价负离子结构 $B_nH_2^{2-}$不再稳定，通过继续增加电荷可能使其稳定下来。作为模型体系，闭壳层 C_{2h} $Li_2B_nH_2$ (n 是偶数)中性分子和 C_{2v} $Li_2B_nH_2^-$ (n 是奇数)负离子分别具有完美平面硼双链反式和顺式纳米带结构。这些结构都可以用含有 B_n 核的 $[Li(HB_nH)Li]^{0/-}$通式来表示，并且它们都被证明是其势能面上的极小点。

3.3.2 $Li_2B_nH_2$ 和 $B_nH_2^{2-}$ 中的σ与π双共轭现象

硼双链平面纳米带团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$(n =6–22)呈现出有价值的化学键模型。从正则分子轨道结果可以看出(图 3.3 与图 3.4)，$Li_2B_6H_2$/$Li_2B_7H_2^-$/$Li_2B_8H_2$ 、$Li_2B_9H_2^-$/$Li_2B_{10}H_2$/$Li_2B_{11}H_2^-$/$Li_2B_{12}H_2$ 与 $Li_2B_{13}H_2^-$/$Li_2B_{14}H_2$/$Li_2B_{15}H_2^-$/$Li_2B_{16}H_2$ 体系含有两个、三个和四个离域π轨道，分别与 1,3-丁二烯 C_{2h} C_4H_6、1,3,5-己三烯 C_{2h} C_6H_8 和 1,3,5,7-辛四烯 C_{2h} C_8H_{10} 相似。同样地，$Li_2B_{17}H_2^-$/$Li_2B_{18}H_2$/$Li_2B_{19}H_2^-$ 与 $Li_2B_{20}H_2$/$Li_2B_{21}H_2^-$/$Li_2B_{22}H_2$ 体系含有五个和六个离域π轨道，分别与 C_{2h} $C_{10}H_{12}$ 和 C_{2h} $C_{12}H_{14}$ 相似。总之，依据π键相似性，$Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇可以看作是多烯的锂化硼氢类似物。

进一步的分析结果显示硼双链平面纳米带团簇 $Li_2B_6H_2$ 拥有一个离域σ轨道，而系列 $Li_2B_7H_2^-$/$Li_2B_8H_2$/$Li_2B_9H_2^-$/$Li_2B_{10}H_2$，$Li_2B_{11}H_2^-$/$Li_2B_{12}H_2$/$Li_2B_{13}H_2^-$/$Li_2B_{14}H_2$，$Li_2B_{15}H_2^-$/$Li_2B_{16}H_2$/$Li_2B_{17}H_2^-$/$Li_2B_{18}H_2$/$Li_2B_{20}H_2$ 与 $Li_2B_{19}H_2^-$/$Li_2B_{21}H_2^-$/$Li_2B_{22}H_2$ 团簇分别拥有两个、三个、四个和五个离域σ轨道(图 3.3 与图 3.5)。特别强调的是，经典的多烯不含有离域多中心σ轨道，它们只含有由 C 的 $2p_z$ 轨道形成的离域π轨道(图 3.3)，这是硼双链与多烯在成键方面的主要区别。的确，所有的 $Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇都拥有独特的σ与π双共轭现象，而且σ与π成分是彼此独立的，在决定体系成键本质方面都起到同等关键的作用。$B_nH_2^{2-}$ (n =6–22)二价负离子团簇具有相同的成键模式，我们以 $B_{20}H_2^{2-}$ 为例进行了描述(图 3.4 与图 3.5)。我们注意到虽然σ与π双共轭现象存在，但是与之前在 $B_nH_2^{0/-}$ (n =3–12)体系中描述有所不同。

对无限双链平面硼纳米带的能带结构进行研究是非常有趣的[115,116]。如图 3.6 所示，在费米面附近σ带与π带发生交叉表明双链硼纳米带本质上是金属性的。在无限双链平面硼纳米带中σ与π电子作为导电载体，这与较短的双链硼纳米带团簇中σ与π双共轭是一致的。这种情况与二维硼单层结构α-sheet 完全不同[24]。σ带与π带都几乎

万方数据

是半充满的，在费米面处σ带的态密度大于π带的态密度，表明事实上参与导电的σ电子要多于π电子。

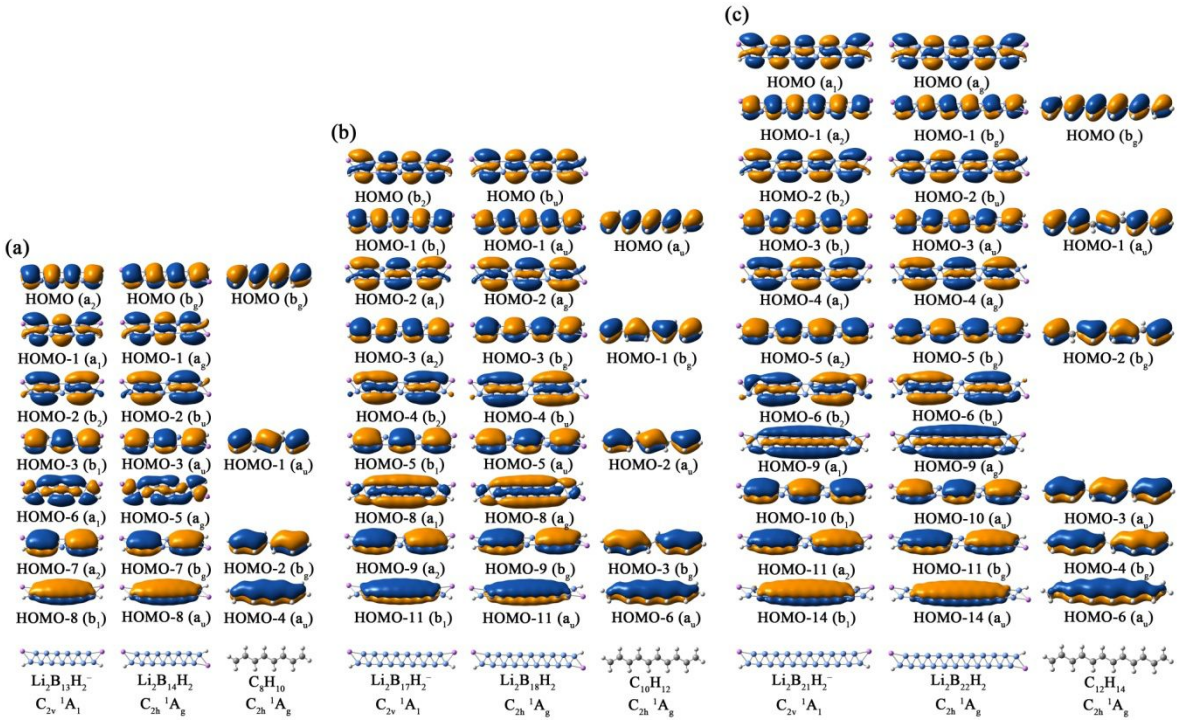


图 3.3 (a) $Li_2B_{13}H_2^-$与 $Li_2B_{14}H_2$, (b) $Li_2B_{17}H_2^-$与 $Li_2B_{18}H_2$ 及(c) $Li_2B_{21}H_2^-$与 $Li_2B_{22}H_2$ 的离域π和离域σ轨道分别与 C_8H_{10}, $C_{10}H_{12}$ 和 $C_{12}H_{14}$ 的离域π轨道的对比图。注意多烯 C_nH_{n+2} 并没有离域σ轨道。

Fig. 3.3 Delocalized π and σ CMOs of (a) $Li_2B_{13}H_2^-$ and $Li_2B_{14}H_2$, (b) $Li_2B_{17}H_2^-$ and $Li_2B_{18}H_2$, and (c) $Li_2B_{21}H_2^-$ and $Li_2B_{22}H_2$, as compared with the delocalized π CMOs of C_8H_{10}, $C_{10}H_{12}$, and $C_{12}H_{14}$, respectively. Note that C_nH_{n+2} polyenes possess no delocalized σ framework.

3.3.3 $Li_2B_nH_2$ 电子亲和能与电离势中的 4*n* 模式

硼双链平面纳米带 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇的电子亲和能(EAs)就等于 $Li_2B_nH_2^-$负离子团簇的绝热剥离能(ADEs), 相应的结果总结在图3.7 (a)中。如图3.7 (b)所示是这些中性团簇的电离势(IPs)。随着团簇尺寸的变化，$Li_2B_nH_2^-$的 ADEs 呈现出 4*n* 模式，即每四个 B 原子为一个周期，分别在 *n* =9, 13, 17 和 21 处达到“幻数”极大值，在 *n* =10, 14, 18 和 22 处达到极小值。这种模式将 $Li_2B_nH_2^-$负离子分成四个周期：*n* =6–9，10–13，14–17 和 18–21。幻数 $Li_2B_nH_2^-$负离子团簇分别拥有闭壳层电子构型 $\pi^6\sigma^4$，$\pi^8\sigma^6$，$\pi^{10}\sigma^8$ 和$\pi^{12}\sigma^{10}$ (图3.7 (a))。然而在极小点处的结构都具有开壳层电子构型，其中有一个额外电子占据 $Li_2B_nH_2^-$负离子的 HOMOs (形成 SOMOs)，正好对应 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇的 LUMOs。

万方数据

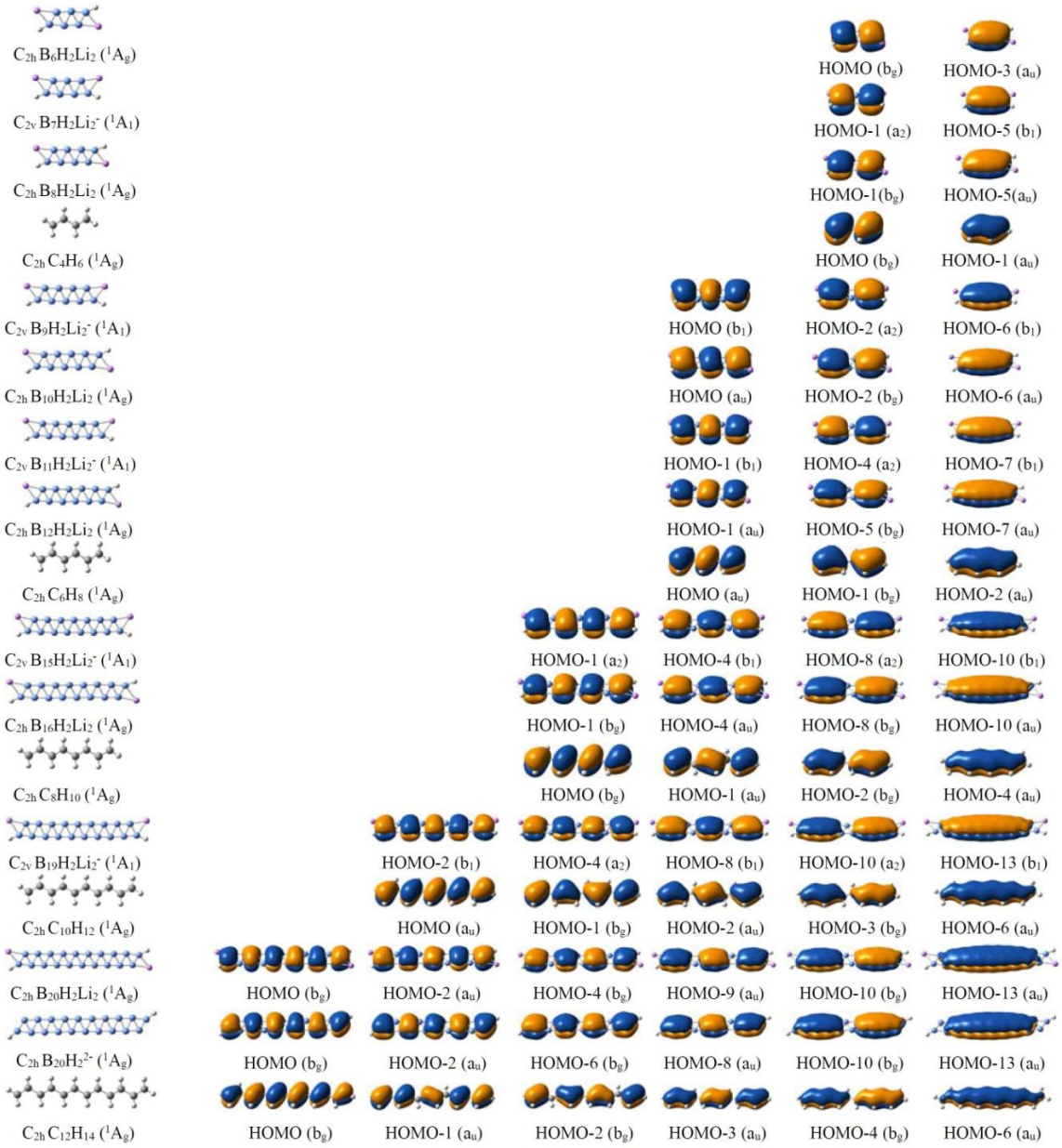


图 3.4 $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6−12,15,16,19,20)的π轨道分别与 C_4H_6, C_6H_8, C_8H_{10}, $C_{10}H_{12}$ 及 $C_{12}H_{14}$ 的π轨道进行对比，图中也给出了 $B_{20}H_2^{2-}$的π轨道。

Fig. 3.4 π CMOs of $Li_2B_nH_2^{0/-}$ (n =6−12,15,16,19, and 20) compared with those of C_4H_6, C_6H_8, C_8H_{10}, $C_{10}H_{12}$, and $C_{12}H_{14}$. Also shown are π CMOs of $B_{20}H_2^{2-}$.

在 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇的 IPs 结果中可以观察到一个相似的但更为明显的 4n 周期(图3.7 (b))，分别在 n =6, 10, 14, 18 和 22 处达到“幻数”极大值，在 n =7, 11, 15 和 19 处达到极小值。幻数 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇分别拥有闭壳层电子构型 $\pi^4\sigma^2$，$\pi^6\sigma^4$，$\pi^8\sigma^6$，$\pi^{10}\sigma^8$ 和 $\pi^{12}\sigma^{10}$，与 ADEs 中的幻数团簇是相同的。正如预期所料，与 $Li_2B_nH_2$ 相邻增

万方数据

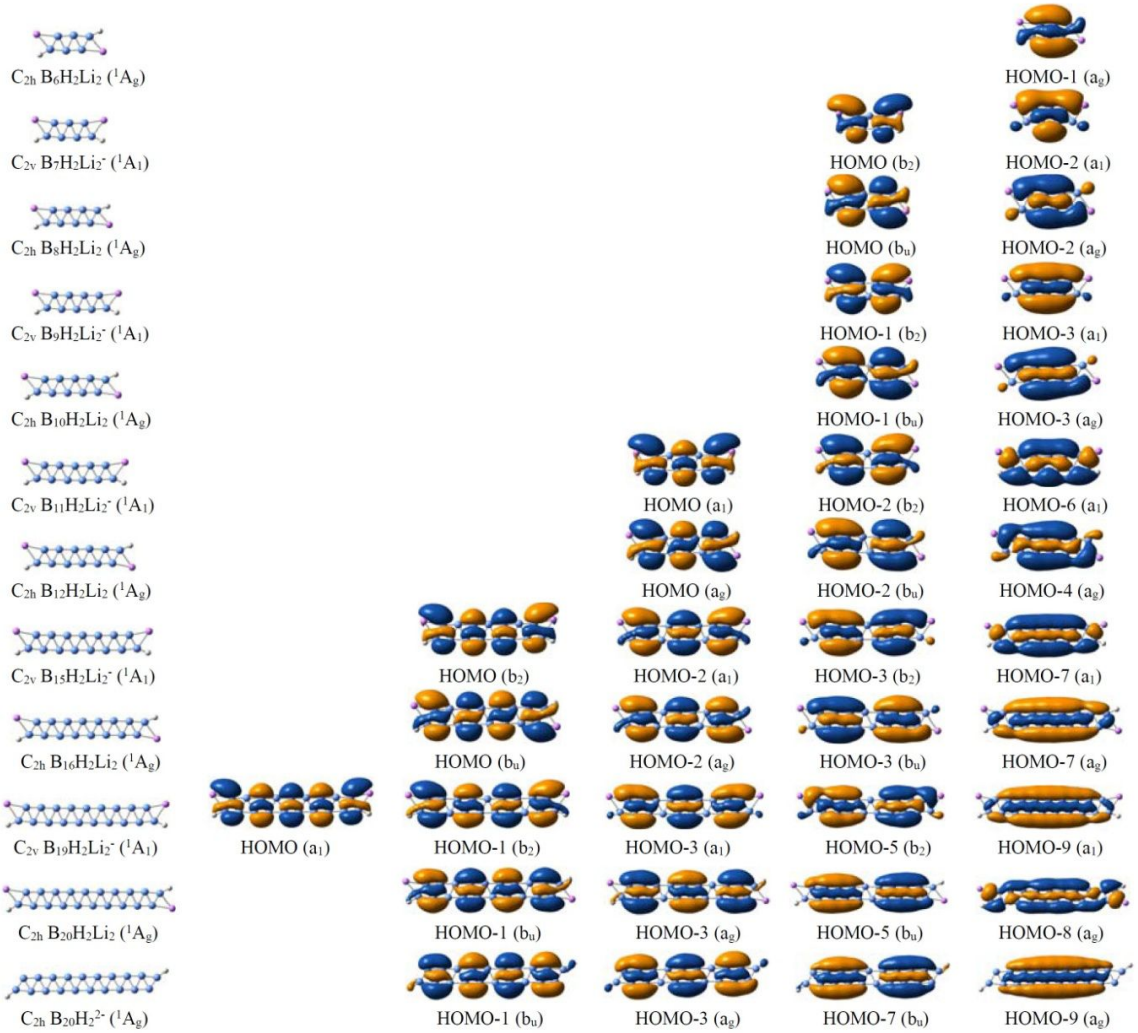


图 3.5 $Li_2B_nH_2^{0/-}$(n =6−12,15,16,19, 20)和 $B_{20}H_2^{2-}$的σ轨道。

Fig. 3.5 σ CMOs of $Li_2B_nH_2^{0/-}$(n =6−12,15,16,19, and 20) and $B_{20}H_2^{2-}$.

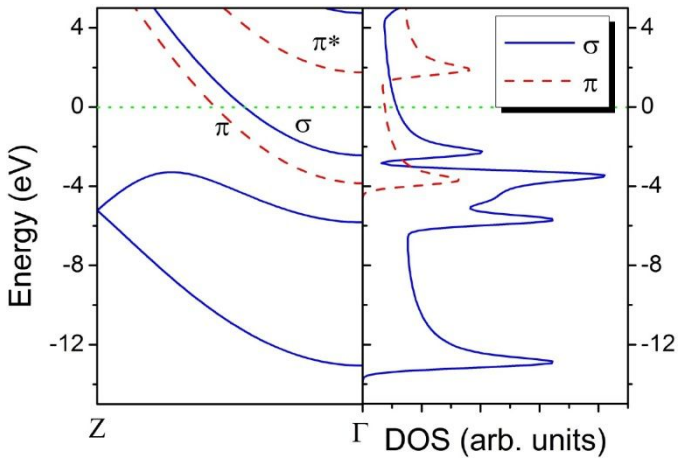


图 3.6 无限硼双链纳米带结构的能带图和态密度图。

Fig. 3.6 Band structure and density of states of an infinite double-chain boron nanoribbon.

万方数据

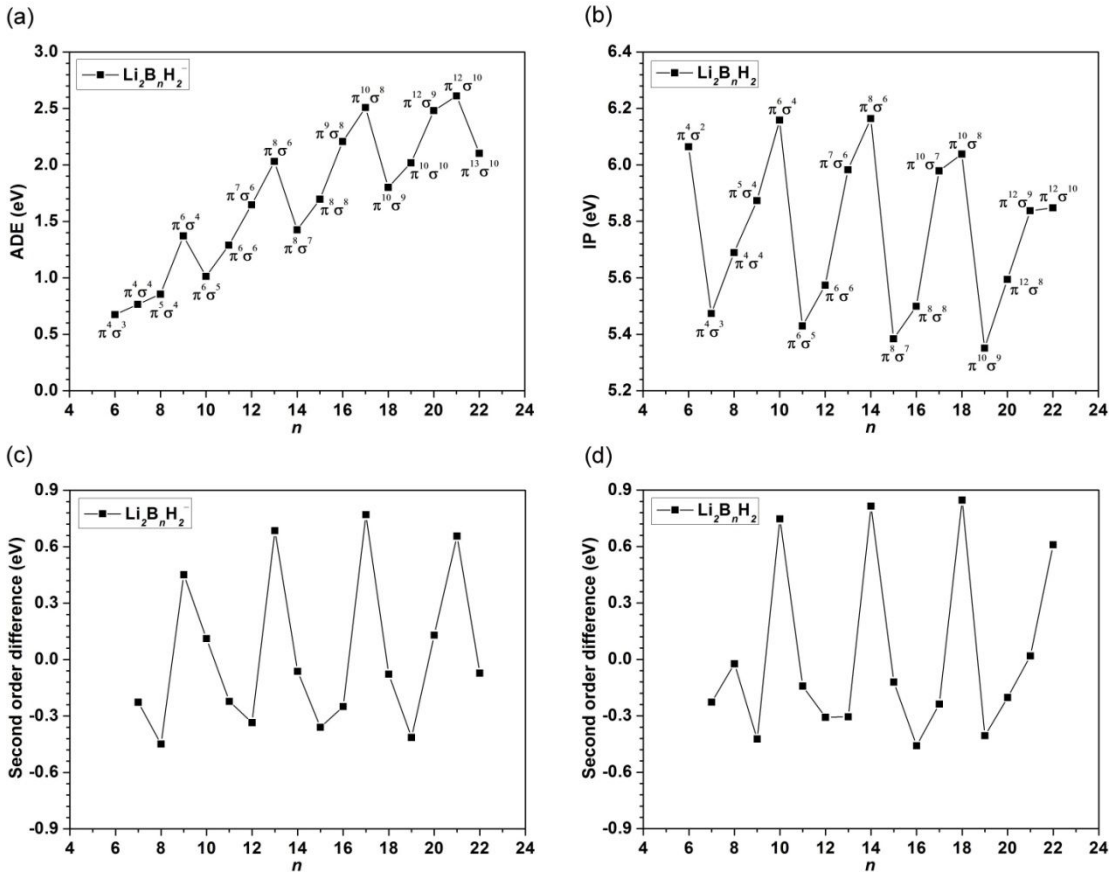


图 3.7 在 PBE1PBE 水平下(a) $Li_2B_nH_2^-$ (n =6-22)的 ADE 值与(b) $Li_2B_nH_2$ (n =6-22)的 IP 值随尺寸 n 的变化曲线，以及(c) $Li_2B_nH_2^-$ (n =7-22)和(d) $Li_2B_nH_2$ (n =7-22)的二级能量差(Δ_2E)曲线。

Fig. 3.7 Calculated curves as a function of size n at the PBE1PBE level for (a) ADEs of DC planar $Li_2B_nH_2^-$ (n =6-22) clusters, (b) IPs of $Li_2B_nH_2$ (n =6-22), and second-order difference in total energy (Δ_2E) of (c) $Li_2B_nH_2^-$ (n =7-22) and (d) $Li_2B_nH_2$ (n =7-22).

加一个离域电子的开壳层团簇 $Li_2B_{n+1}H_2$ 具有最低的 IPs 值。我们注意到 $Li_2B_nH_2^-$负离子的 ADEs 值比 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇的 IPs 值早一个 B 原子到达其最大值，这是因为负离子比其中性分子多一个离域电子(π或σ)。因此，幻数团簇的出现完全取决于电子的影响而非结构的影响。同时，我们发现 $Li_2B_nH_2^-$负离子的 ADEs 最小值几乎随着团簇尺寸的增加而线性减小(图3.7)，$Li_2B_nH_2$ 中性团簇的 IPs 最小值也随着团簇尺寸的增加而线性减小，这表明随着纳米带长度的增加硼双链平面 $Li_2B_nH_2$ 中性团簇的稳定性在逐渐受到破坏。

$Li_2B_nH_2^{0/-}$(n =6–22)系列团簇中的幻数团簇也可以通过一项能量标准来表征，即总能量的二级能量差：$\Delta_2(E_n) = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n$，[117]其中 E_n 是 $Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇的总能量。

万方数据

$\Delta_2(E_n)$ 值显示 $Li_2B_nH_2^-$的最大值在 n =9, 13, 17 和 21 处(图3.7 (c))，$Li_2B_nH_2$ 的最大值在 n =10, 14, 18 和 22 处，这与 ADEs 和 IPs 中观察到的幻数值是完全一致的。

3.3.4 带状芳香性和(4*n*+2)电子计数规则

芳香性是化学界最为普及但有时又富有争议的一个概念。各种各样的标准被用来评价体系的整体和局域芳香性，包括(4*n*+2)休克尔规则，共振能，ELF 和 NICS 等。在该部分工作中，我们选择采用 ELF 和 $NICS_{zz}$ 来评价幻数硼双链平面纳米带团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$的芳香性。Santos 和他的合作者[118]通过对各种有机和无机体系进行研究表明芳香性分子的平均分叉值 ELF_{av} (ELF_{av} =(ELF_σ+ELF_π)/2))大于 0.70(平均分叉值 ELF_{av} 的取值在 0 到 1 之间)。如表 3.1 所示，所有 $Li_2B_nH_2^{0/-}$的分叉值 ELF_σ =0.83–0.84，ELF_π =0.65–0.83 以及它们的平均分叉值 ELF_{av} =0.74–0.83。因此，依据 ELF 标准，这些硼双链平面纳米带团簇本质上都是全局芳香性分子。这些 $Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇拥有相似的 ELF 值和 AdNDP 成键模式，即沿着硼双链纳米带离域电子都形成了π和σ岛芳香性。计算得知在每个离域σ键的中心 $NICS_{zz}$(0)的取值在–39.6 和–44.5 ppm 之间，在每个离域π键中心上方 1.0 Å处 $NICS_{zz}$(1)的取值在–6.8到–18.9 ppm 之间，所以 NICS 计算结果也证明了岛芳香性的存在。

为了阐明 ADEs 与 IPs 最大值符合 4*n* 模式(图3.7)的幻数硼双链平面纳米带团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$非同寻常的高度稳定性，我们提出了一种新的芳香性，称之为“带状芳香性”。具有带状芳香性的团簇共享电子构型通式$\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}$，即含有(*n*+1)个离域π轨道和 *n* 个离域σ轨道。因此，总的离域电子数满足 2(*n*+1)π+2*n*σ，即(4*n*+2)。在硼双链平面纳米带团簇中计算离域π电子和离域σ电子的总数主要基于以下几点：(i)硼双链平面纳米带中所有离域σ和π轨道都是源于 B 单链中 B 原子的 2p 原子轨道(AOs)与相邻原子轨道的重叠(以“π”的形状)。只有在两条单链结合成纳米带之后，B 单链中的这些“π”轨道才能配对形成双链平面团簇中的π或σ轨道。简言之，双链平面团簇中的π和σ轨道有着相同的起源，即 B 单链中的“π”轨道。基于以上理解，双链平面硼纳米带可以看作分子拉链模型，其中两条 B 原子线通过带状芳香性的独特成键结合在一起。(ii)基于能量，离域π轨道和离域σ轨道依次高度混合，体系中有效价电子相继填充。事实上，在硼双链纳米带团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$的生长过程中，每一个新添加的B原子都会引入一个额外的离域电子(硼双链纳米带结构中每个 sp 杂化的边缘 B 原子都会贡献一个电子形成离域π键或离域σ键，而两个 sp^2 杂化的角 B 原子则分别与端 H 原子成键)，这个电子最终进入π轨道还是σ轨道是由体系尺寸所决定的。一般地，当两个电子占据一个π轨道时，接下来的两个电子会占据σ轨道。所以在硼硼双链纳米

万方数据

带体系中，离域π电子和离域σ电子通常是等价且不可区分的，那么将它们一起计数

表 3.1 硼双链纳米带中性团簇 $Li_2B_nH_2$ (n =6,10,14,18,22)的 ELF 和 AdNDP 成键模式。ELF_σ, ELF_π 及 ELF_{av} 的近似分叉值，每个离域σ键中心的 $NICS_{zz}(0)$值和每个离域π键中心上方 1.0 Å处的 $NICS_{zz}(1)$值也列于表中。

Tab. 3.1 The ELF and AdNDP bonding patterns of DC planar nanoribbon C_{2h} $Li_2B_nH_2$ (n =6,10,14,18, and 22) neutral clusters. Approximated bifurcation values of ELF_σ, ELF_π, and their averages ELF_{av} are also tabulated. $NICS_{zz}(0)$ values are calculated at the center of each delocalized σ-bond and $NICS_{zz}(1)$ values at 1.0 Å above the center of each delocalized π-bond.

structure		ELF_σ	ELF_π	ELF_{av}
a b C_{2h} $Li_2B_6H_2$ (^1A_g)	ELF	0.83	0.65	0.74
	AdNDP			
	NICS	−44.3(b)	−11.7(a)	
c d e C_{2h} $Li_2B_{10}H_2$ (^1A_g)	ELF	0.84	0.76	0.80
	AdNDP			
	NICS	−44.0(d)	−13.6(c) −6.8(e)	
f g h i C_{2h} $Li_2B_{14}H_2$ (^1A_g)	ELF	0.84	0.81	0.83
	AdNDP			
	NICS	−44.1(g) −40.7(i)	−16.2(f) −9.5(h)	
j k l m n C_{2h} $Li_2B_{18}H_2$ (^1A_g)	ELF	0.84	0.82	0.83
	AdNDP			
	NICS	−44.3(k) −40.4(m)	−17.8(j) −10.2(l) −11.6(n)	
o p q r s t C_{2h} $Li_2B_{22}H_2$ (^1A_g)	ELF	0.83	0.83	0.83
	AdNDP			
	NICS	−44.5(p) −40.3(r) −39.6(t)	−18.9(o) −10.7(q) −12.2(s)	

万方数据

来评价纳米带结构的全局稳定性就不足为奇了。(4*n*+2)电子计数规则的一个结论是产生一种独特的成键模式，从 AdNDP 分析结果可知π和σ电子云有规律地沿着硼双链纳米带交替出现(表 3.1)。在这种幻数团簇中，电子云几乎是均匀地分布在纳米带的每个片段上，同时在B_3/B_4单元中保持最佳的离域π键或离域σ键，从而有效地减小了体系中分子间的静电排斥作用。这可能是构成带状芳香性和(4*n*+2)规则的关键机制。

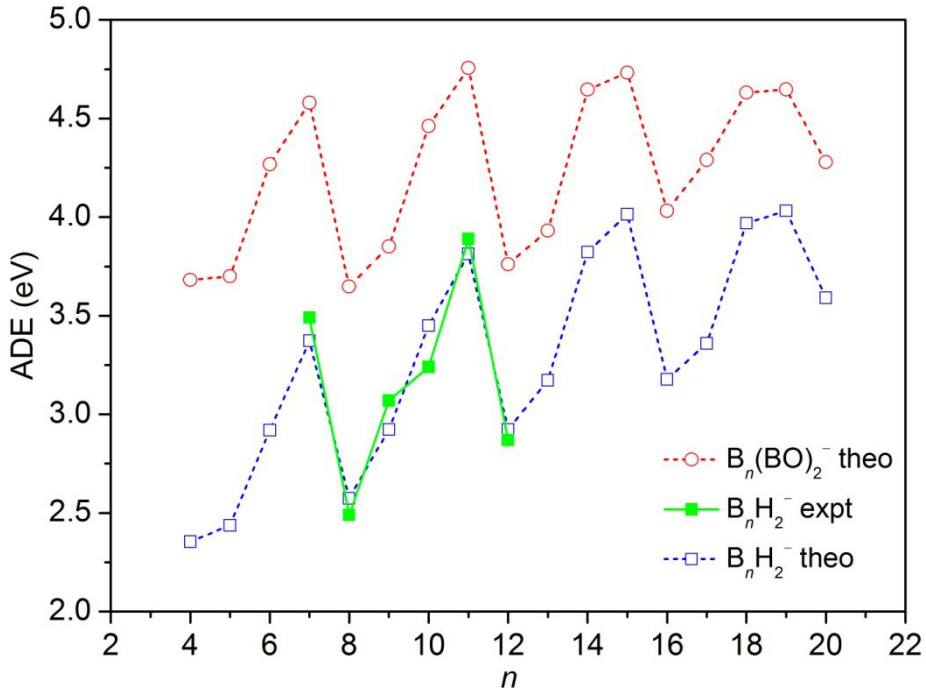


图 3.8 PBE1PBE/6-311+G(d,p)水平下硼双链纳米带团簇 $B_nH_2^-$ (*n* =4−20)的 ADE 值随 *n* 的变化曲线，同时与 $B_nH_2^-$ (*n* =7−12)的 ADE 实验值进行对比。另外，图中也给出了同一理论水平下硼双链纳米带团簇 $B_n(BO)_2^-$ (*n* =4−20)的 ADE 值随 *n* 的变化曲线。

Fig. 3.8 Computational ground-state adiabatic detachment energies (ADEs) of DC planar $B_nH_2^-$ (*n* = 4−20; empty squares) nanoribbon clusters as a function of *n* at the PBE1PBE/6-311+G(d,p) level, as compared with their experimental values (*n* =7−12; solid squares). Also shown for comparison are theoretical ADEs of DC planar $B_n(BO)_2^-$ (*n* =4−20; empty dots) nanoribbon clusters.

对于 $B_nH_2^{2-}$二价负离子团簇，额外电子提供了一种动力使得它们的结构拉长，从而使额外电子之间的库仑排斥力最小化，所以与 B_nH_2 团簇相比，$B_nH_2^{2-}$团簇可以使这种硼双链纳米带结构延伸到更大的尺寸，一直到 *n* =22。这种双链平面纳米结构是最窄的具有带状芳香性的分子带。我们预测带状芳香性可能广泛存在于具有共轭σ和π轨道的纳米带分子中，比如早先研究过的 $B_nH_2^-$团簇以及它们的硼羰基类似物

万方数据

$B_n(BO)_2^-$(图 3.8)。近来人们感兴趣的单层硼[24–28]可能也具有带状芳香性的特征，这还需要进一步的理论研究来证明。值得注意的是，准一维硼纳米带是各种低维硼纳米结构的重要组成部分，包括管状 B_n 团簇，B_{80} 富勒烯，硼纳米管[119]以及由硼双链相互交织而成的二维硼层。类似的纳米结构也可能在 Li_mB_n 二元固体中以延长的或者锯齿状的结构存在，同时它们也是环境友好型锂离子电池中一种非常有潜力的正极材料。

3.4 本章小结

基于 PBE1PBE 和 CCSD(T)计算，我们发现一直到 n =22，$B_nH_2^{2-}$二价负离子团簇都具有拉长的硼双链纳米带结构，而且在它们相应的锂盐团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$中，一直到 n =14 相似的硼双链纳米带结构也是稳定的，这些纳米带结构可以作为分子拉链的模型。电荷提供了一种非常有价值的机制来稳定这些拉长的双链纳米带结构，所以一直到 17.0 Å的长度，$B_nH_2^{2-}$团簇都是稳定的。$Li_2B_nH_2^{0/-}$双链纳米带结构是多烯的锂化硼氢类似物，本质上都是具有σ和π双共轭的全局芳香性分子。计算得知 $Li_2B_nH_2$ 的电子亲和能与电离势都呈现 $4n$ 模式，在电子亲和能中团簇尺寸 n =9, 13, 17 和 21 处呈现幻数特征，在电离势中团簇尺寸 n =10, 14, 18 和 22 处呈现幻数特征。相同的幻数特征也在二级能量差中得到体现。我们提出一个新概念“带状芳香性”来解释这些幻数团簇，从而将芳香性概念从二维，三维延伸到准一维。在带状芳香性中，具有$\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}$电子构型的硼双链纳米带团簇显示出更强的稳定性，而且离域σ电子和π电子总数符合(4n+2)休克尔规则。沿着纳米带方向σ电子和π电子规律性地交替出现，从而使得该体系中电子云均匀分布，减小了彼此间的静电排斥。因此我们的研究合理解释了硼双链纳米带结构的高度稳定性，幻数团簇和带状芳香性的出现。

万方数据

第四章 稠环芳香性硼烯 $B_{3n}H_m$

4.1 引言

硼作为周期表中典型的缺电子元素，具有多中心二电子键(mc-2e)及仅次于碳的丰富的硼化学。硼氢化物B_nH_m (n =2–20, n<m)在硼化学的发展过程中起到了至关重要的作用，特别是在成键理论方面[120]。已经报道的小的硼氢团簇包括：B_2H_4[121]，BH_3, B_2H_6, B_3H_7, B_4H_{10}, B_5H_9和B_5H_{11}[122]， B_nH^+ (n =1–13)[123]， B_2H^+, $B_2H_2^+$和$B_2H_3^+$[124], $B_2H_{2n}^{2+}$二价正离子(n =1–4)[125]，B_nH_n中性分子(n =5–13,16,19,22)以及更典型的笼状$B_nH_n^{2-}$二价负离子团簇(n =5–13)[126–128]。对多聚硼烷而言，统一的mno规则已经被提出[129,130]。近来，对于硼原子数小于五的系列富氢硼氢团簇的理论研究也已经报道[132,133,134,135]。然而，对于氢原子数小于硼原子数(n>m)的富硼团簇B_nH_m的研究却很少。这类团簇的典型例子主要有：平面或准平面的$B_7H_2^-$[94]，B_4H_n (n =1–3)[136]，$B_6H_5^+$[137]，$B_{12}H_n$ (n =1–6)[93,95]，$B_{16}H_6$[98]，$B_{18}H_n$ (n =1–6)[96]，$B_6H_3^+$和B_8H_4[97]。最近我们课题组对硼双链平面B_nH_2中性团簇(n =4, 6, 8, 10, 12)和$B_nH_2^-$负离子团簇(n =3, 5, 7, 9, 11)进行了系统的第一性原理研究，发现它们是共轭碳氢化合物的硼氢类似物，该结果表明硼氢化物团簇中的硼双链(DCs)与共轭碳氢化物中的碳单链(SCs)具有一一对应关系[29]。之后，王来生教授课题组结合光电子能谱(PES)实验和从头算研究证实了我们的预测[30]。到目前为止，累积的证据足以证明部分氢化会导致小的富硼团簇B_nH_m平面化，而且平面硼氢团簇与它们的碳氢类似物之间存在一种有趣的对应关系，这值得我们去深入探讨。

PES实验与从头算研究已经证明小的纯硼团簇B_n^-，至少到n =24都是由硼三角形组成的平面或准平面结构，然而在无限二维平面α-sheet硼层(理论上被证实是最稳定的硼层结构)和*snub* sheet硼层[27](它是第二个稳定硼层结构，仅比α-sheet不稳定0.02 eV/atom)都是由硼三角形和硼六元环杂交而成，同时均匀分布的硼六元环被延伸的，呈锯齿状的硼双链所包围，其中硼六元孔洞作为电子受体，而相互交织的硼双链作为电子供体，这项发现是非常重要的[31]。诸多研究结果表明在二维硼层中包含合适比例的六元孔洞是必要的。有趣的是，沿着B_n (n≥18)团簇的边缘对其角硼位置进行部分氢化也会在B_nH_m团簇的中心位置形成六元孔洞，正如我们最近报道的平面同心双环π芳香性体系：D_{3h} $B_{18}H_3^-$, D_{2h} $B_{18}H_4$, C_{2v} $B_{18}H_5^+$ 和D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$，它们是由硼三角形和硼六边形组成，中心含有六元孔洞的最小体系。造成这种现象的原因是：对B_n

万方数据

团簇的角硼位置进行部分氢化拉长了周边的B-B键，从而有助于二维硼层形成空腔来容纳六元孔洞。通过比较*snub* sheet硼层和石墨烯结构发现前者锯齿状的硼双链相似于后者锯齿状的碳单链。众所周知在无机化学中稠环芳香性碳烯分子(PAHC)，像苯C_6H_6，萘$C_{10}H_8$，蒽$C_{14}H_{10}$和晕苯$C_{24}H_{12}$都可以看作是通过对石墨烯片段的角碳位置进行氢化而得到。这就激发我们尝试对*snub* sheet硼层片段的角硼位置进行部分氢化去设计一类稠环芳香性硼烯分子，成为相应的稠环芳香性碳烯(PAHC)的无机类似物。

基于以上分析和我们之前报道的单环分子$B_{18}H_6^{2+}$(**1**)[96]，在从头算理论水平上对*snub* sheet硼层片段的角硼进行氢化而设计的一类新的稠环芳香性团簇$B_{3n}H_m$：$B_{30}H_8$ (**2**), $B_{39}H_9^{2-}$ (**3**), $B_{42}H_{10}$ (**4**/**5**), $B_{48}H_{10}$ (**6**)和$B_{72}H_{12}$ (**7**)进行计算。按照硼碳原子数目比等于3比1，这类团簇分别是相应的稠环芳香性碳氢化物(C_nH_m)萘$C_{10}H_8$，$C_{13}H_9^-$，菲/蒽$C_{14}H_{10}$，芘$C_{16}H_{10}$及晕苯$C_{24}H_{12}$的无机类似物。详尽的正则分子轨道(CMO)，适配性自然密度划分(AdNDP)和电子定域函数(ELF)分析表明这些稠环芳香性硼氢团簇本质上都是芳香性的，表现出σ岛芳香性和π岛芳香性。这些*snub* $B_{3n}H_m$团簇将基于硼的平面团簇延伸到超越B_{20}的新领域。同时，实验合成与表征这些团簇可能在平面硼氢团簇和相应的碳氢团簇之间建立一种清晰的对应关系。

4.2 计算方法

从之前报道的同心双环π芳香性团簇$B_{18}H_6^{2+}$出发，初始稠环芳香性硼烯的构建是通过相继增加边缘共享的B_{18}结构单元而完成，其中两个相邻的B_{18}单元共享一个B_6双链菱形结构(见图4.1和图4.2)。这些设计的稠环芳香性硼烯，正好对应于在每个角硼位置进行终端氢化的*snub* sheet硼层片段。然后利用Gaussian09程序[105]，采用密度泛函理论(DFT) B3LYP方法[108,109]和二级微扰理论MP2方法[138−142]，在6-311+G(d,p)基组下对它们进行优化。两种方法基本上产生了一样的优化结构(在某些情况下分子轨道能级稍微有所不同)。图4.1是优化后没有虚频的平面或准平面稠环芳香性硼烯与它们的对应物稠环芳香性碳烯的对照图。清华大学Zhao采用basin-hopping程序[80,81]对$B_{18}H_6^{2+}$，$B_{30}H_8$和$B_{30}H_8^{2+}$进行更加广泛的结构搜索($B_{30}H_8$和$B_{30}H_8^{2+}$的其他低能量异构体总结在图4.3和图4.4中)。

准平面双环结构C_2 $B_{30}H_8$、D_{2h} $C_{18}H_{16}$和D_{2h} $C_{10}H_8$的的CMOs及AdNDP成键模式对比结果分别整理于图4.7和图4.9中。表4.1列出了完美平面结构D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$，C_{2h} $B_{30}H_8$，C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$，C_s $B_{42}H_{10}$，C_{2h} $B_{42}H_{10}$，C_{2h} $B_{48}H_{10}$和C_{6h} $B_{72}H_{12}$的ELF成键模式。图4.10是无限二维硼层 *snub* sheet 的 ELF 图。C_2 $B_{30}H_8^-$，C_1 $B_{39}H_9^-$，C_2 $B_{42}H_{10}^-$和 C_1 $B_{42}H_{10}^-$

万方数据

负离子的 PES 模拟光谱整理于图4.12中。

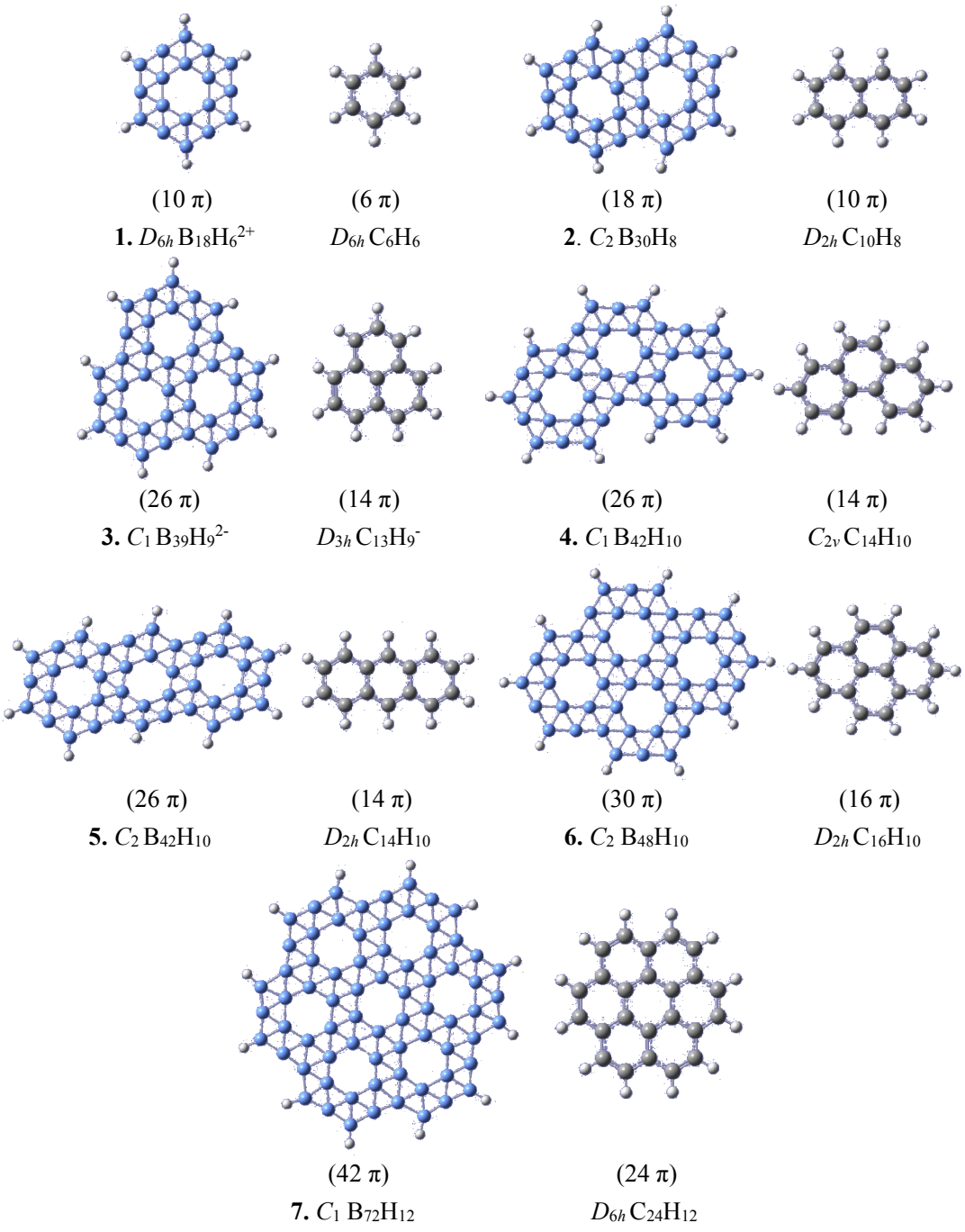


图 4.1 *snub* PAHB 团簇 $B_{3n}H_m$ (n =6,10,13,14,16,24; m =6,8,9,10,10,12)和相应 PAHC 团簇 C_nH_m 的优化构型，离域π电子数标记于括号中。

Fig. 4.1 Optimized structures of *snub* PAHB clusters $B_{3n}H_m$ (n =6,10,13,14,16, and 24; m =6,8,9,10,10, and 12) compared with that of the corresponding PAHC molecules C_nH_m, with the numbers of delocalized π-electrons indicated in parentheses.

万方数据

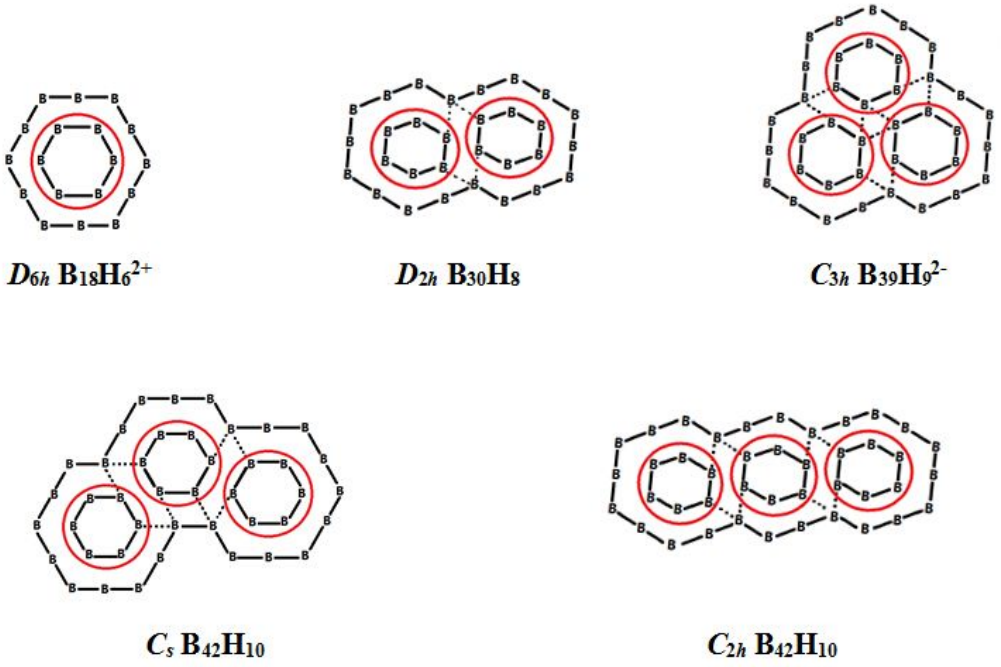


图 4.2 D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$, D_{2h} $B_{30}H_8$, C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_s $B_{42}H_{10}$ 和 C_{2h} $B_{42}H_{10}$ 的π键模型。

Fig. 4.2 π-bonding patterns of D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$, D_{2h} $B_{30}H_8$, C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_s $B_{42}H_{10}$, and C_{2h} $B_{42}H_{10}$.

4.3 结果与讨论

4.3.1 结构与稳定性

我们考查了苯环硼氢类似物，单环分子D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$(**1**)的热力学和动力学稳定性。首先，广泛的basin-hopping全局极小结构搜索再次表明硼硼平均键长为1.66 Å的完美平面同心双环π芳香性结构D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$(**1**)是该体系中一个真正的极小点，比其他二维和三维低能量异构体至少稳定51 kcal/mol。分子动力学模拟进一步显示在分子动力学模拟过程中$B_{18}H_6^{2+}$(**1**)的六边形骨架和基本的原子间成键仍然是完整的。因此，这个同心双环π芳香性平面分子$B_{18}H_6^{2+}$(**1**)在热力学和动力学上都是稳定的。这个含有10个离域π电子且具有六元孔洞完美平面结构的$B_{18}H_6^{2+}$二价正离子可以看作是稠环芳香性硼烯及*snub* sheet硼层的基本结构单元，正如人们熟知的含有6个离域π电子的苯环是稠环芳香性碳烯分子和石墨烯的基本结构单元。

稠环芳香性硼烯中的第二个成员，准平面双环分子C_2 $B_{30}H_8$(**2**)是萘环D_{2h} $C_{10}H_8$的类似物，其硼硼平均键长约为1.67 Å，它至少比获得的其他二维和三维低能量异构体稳定17 kcal/mol(见图4.3)。与能量上高出7.8 kcal/mol的完美平面结构C_{2h} $B_{30}H_8$相比，C_2 $B_{30}H_8$(**2**)结构稍微有些扭曲(见图4.3)。广泛的basin-hoppping全局搜索结果显示双环二价正离子C_{2h} $B_{30}H_8^{2+}$ ($r_{B\text{-}B}$≈1.67Å)具有完美平面结构。作为该体系的振动平

万方数据

均结构，C_{2h} $B_{30}H_8^{2+}$至少比获得的其他低能量异构体稳定49 kcal/mol (见图4.4，考虑零点校正能的情况下，完美平面结构C_{2h} $B_{30}H_8^{2+}$比略微扭曲的准平面结构C_2 $B_{30}H_8^{2+}$稳定0.006 kcal/mol)。

对于含有两个以上六元孔洞的稠环芳香性硼氢团簇，基于硼碳原子数目比等于3比1，准平面三环C_1 $B_{39}H_9^{2-}$ (**3**)，三环C_1 $B_{42}H_{10}$ (**4**)，三环C_2 $B_{42}H_{10}$ (**5**)，四环C_2 $B_{48}H_{10}$ (**6**)和七环C_1 $B_{72}H_{12}$ (**7**)分别是D_{3h} $C_{13}H_9^-$，菲C_{2v} $C_{14}H_{10}$，蒽D_{2h} $C_{14}H_{10}$，芘D_{2h} $C_{16}H_{10}$和晕苯D_{6h} $C_{24}H_{12}$的类似物。线性类蒽分子C_2 $B_{42}H_{10}$ (**5**)仅比马鞍状类菲分子C_1 $B_{42}H_{10}$ (**4**)稳定1.0 kcal/mol。这些平均B-B键长在1.66 Å到1.68 Å之间的稠环芳香性硼烯都比

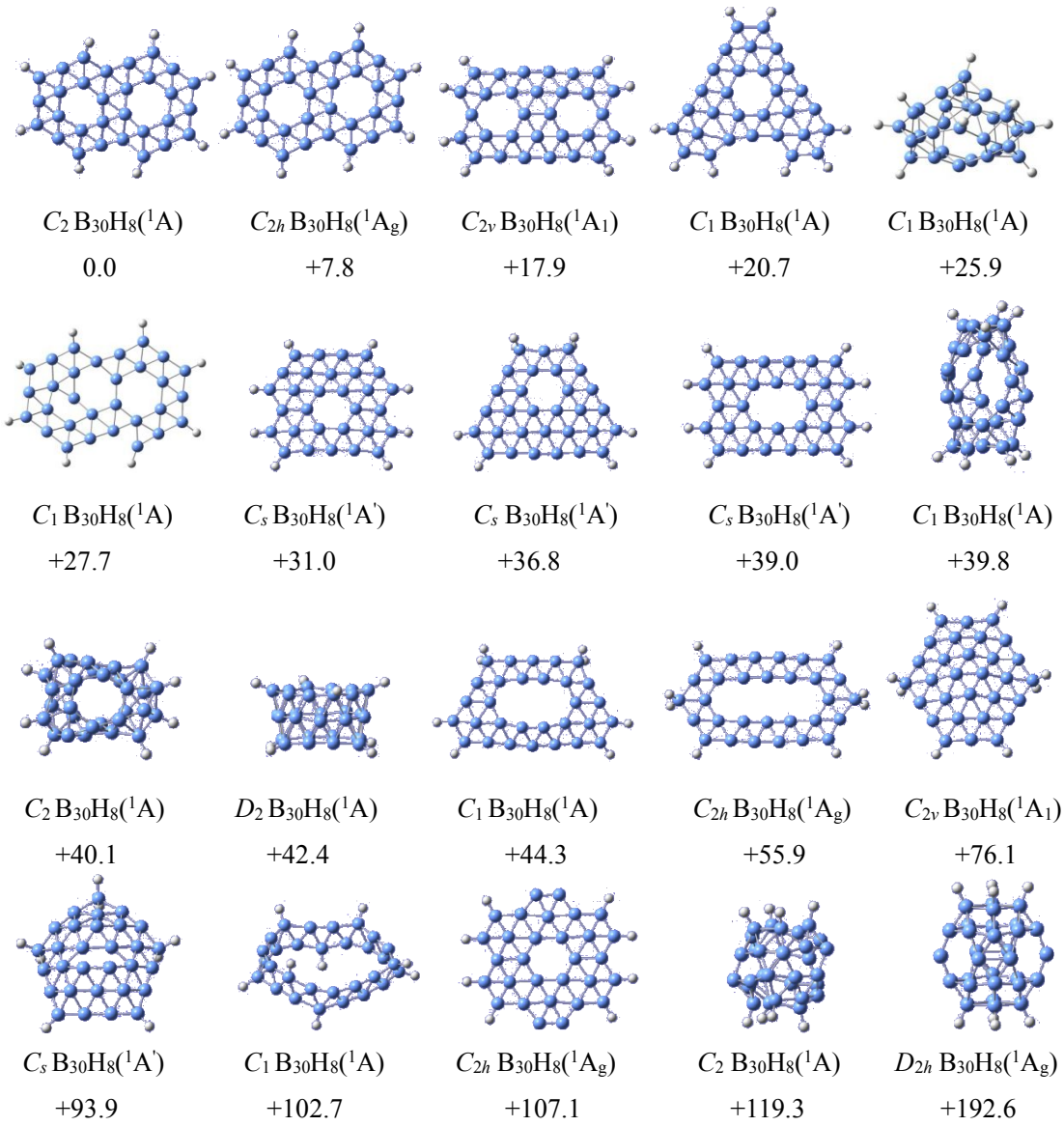


图 4.3 B3LYP 水平下 $B_{30}H_8$ 低能量异构体的优化构型，并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 4.3 Optimized isomers of $B_{30}H_8$ at B3LYP with relative energies indicated in kcal/mol.

万方数据

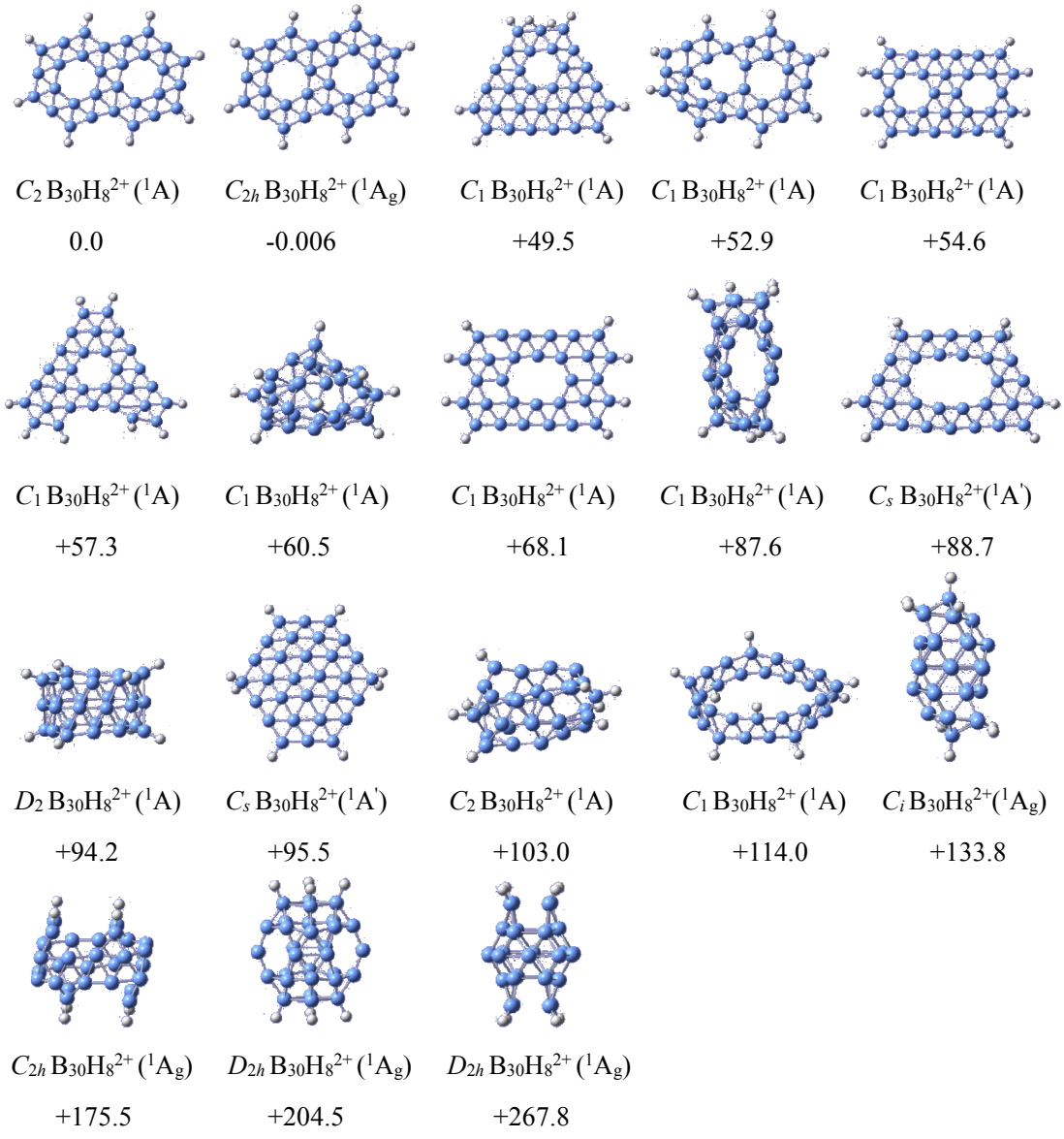


图 4.4 B3LYP 水平下 $B_{30}H_8^{2+}$低能量异构体的优化构型，并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 4.4 Optimized isomers of $B_{30}H_8^{2+}$ at B3LYP with relative energies indicated in kcal/mol.

它们相应的典型双管和三管异构体稳定(见图4.5)。稠环芳香性硼烯中锯齿状硼双链的高度稳定性与实验观察到的结果一致，这将硼双链结构延伸到共轭双链平面分子C_{2h} B_4H_2，C_{2h} B_8H_2和C_{2h} $B_{12}H_2$中。我们推测在平均分布的六元孔洞周围形成锯齿状硼双链有助于维持这些平面稠环芳香性硼烯和*snub* sheet硼层的稳定性。

为了进一步研究稠环芳香性硼烯团簇的热力学稳定性，我们对最稳定的双环管状B_{30}，三环B_{42}和B_{48}与它们相应的部分氢化稠环芳香性硼烯团簇的能量差进行计算。如图4.6所示，对B_{30}(C_i)+4H_2 =$B_{30}H_8$(C_2)反应而言，通过氢化双环管状C_i B_{30}而形成C_2

万方数据

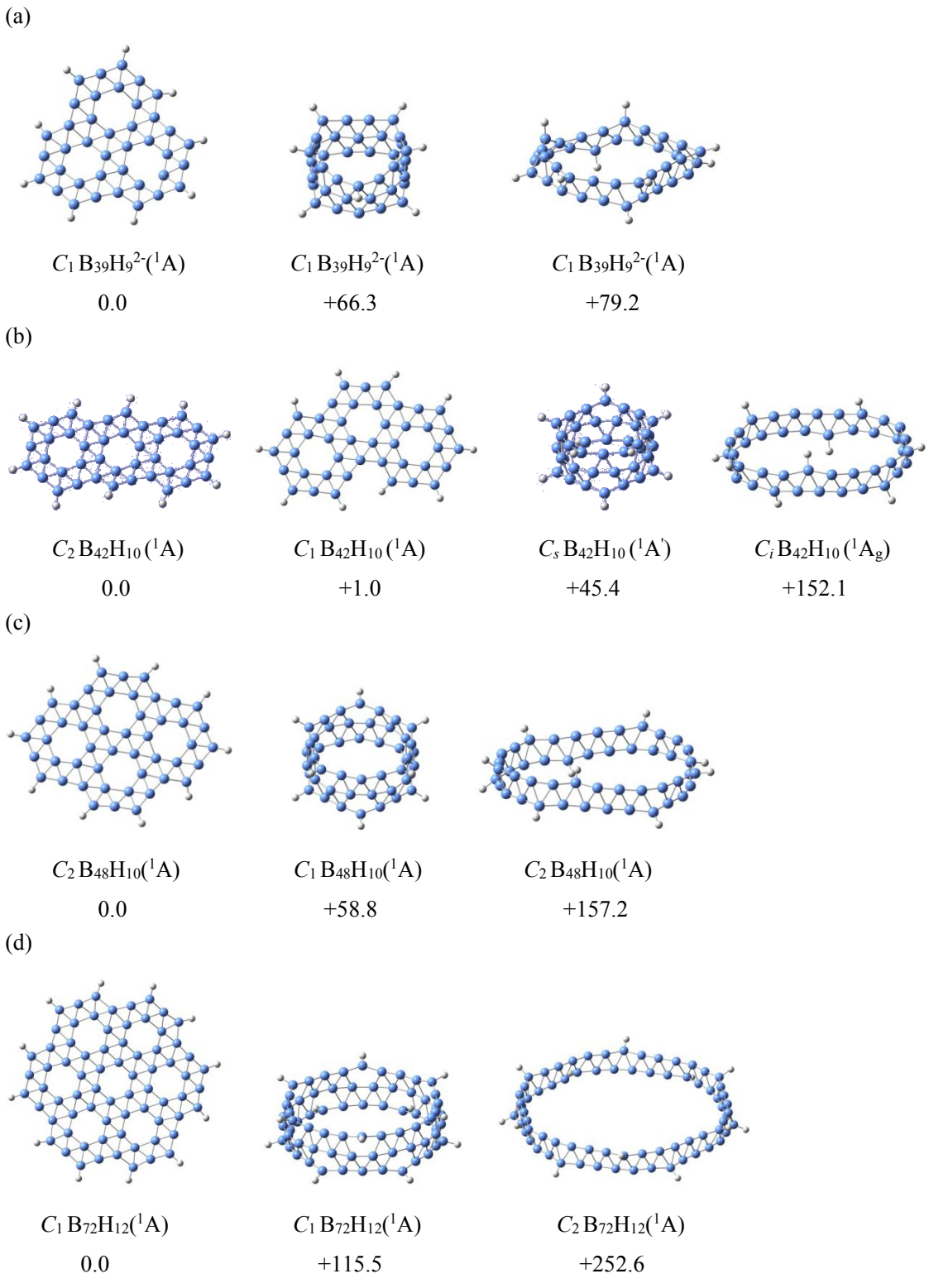


图 4.5 B3LYP 水平下 $B_{39}H_9^{2-}$, $B_{42}H_{10}$, $B_{48}H_{10}$ 和 $B_{72}H_{12}$ 的平面与管状异构体，并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 4.5 Optimized planar and tubular isomers of $B_{39}H_9^{2-}$, $B_{42}H_{10}$, $B_{48}H_{10}$, and $B_{72}H_{12}$ at B3LYP with relative energies indicated in kcal/mol.

万方数据

$B_{30}H_8$ (^1A)的氢化能为44.61 kcal/mol。然而，双环管状异构体在能量上比准平面双环结构C_2 $B_{30}H_8$(**2**)高出102.66 kcal/mol，对于$B_{30}(C_i)+4H_2 = B_{30}H_8(C_2$，**2**)而言，其氢化能为147.27 kcal/mol。类似地，三环C_2 $B_{42}H_{10}$ (**5**)和四环C_2 $B_{48}H_{10}$ (**6**)也分别比它们相应的三环管状异构体C_s $B_{42}H_{10}$和C_s $B_{48}H_{10}$稳定(见图4.6)。相对于三环管状C_i B_{42}和C_8 B_{48}而言，其氢化能分别为160.77和229.18 kcal/mol。相对于最稳定的多环管状B_n团簇具有如此大的氢化能，可见气相稠环芳香性硼烯团簇在热力学方面是稳定的。

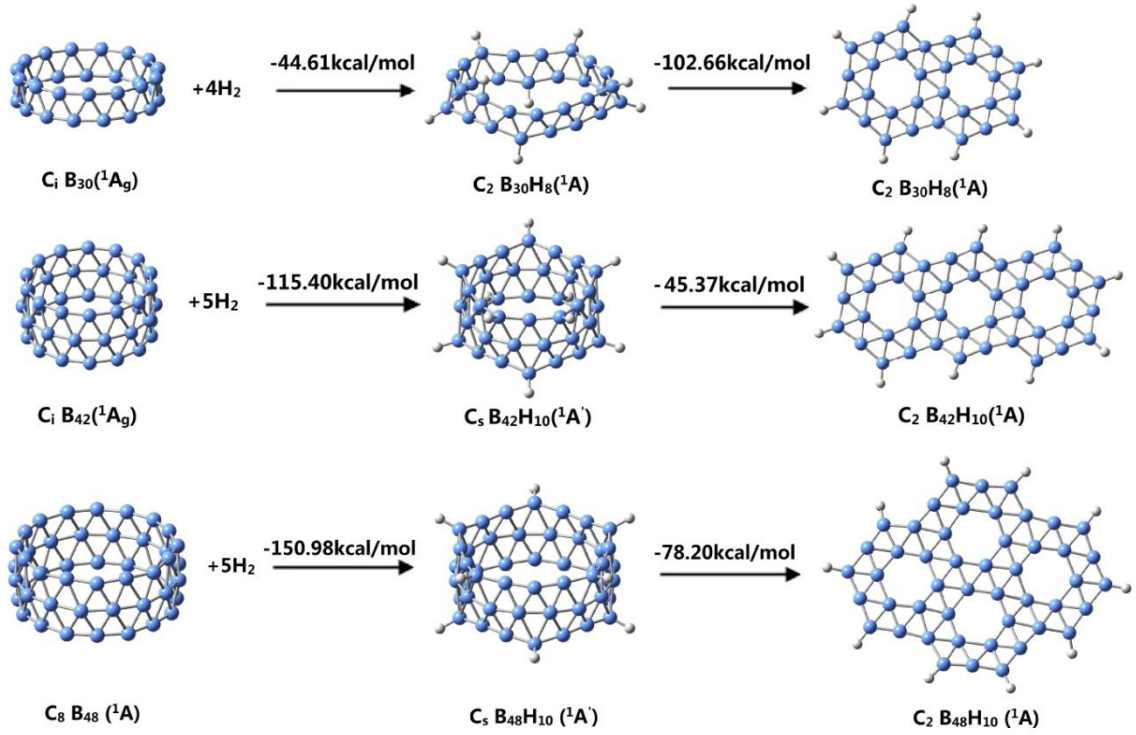


图 4.6 从管状 B_{30}, B_{42} 和 B_{48} 生成 $B_{30}H_8$, $B_{42}H_{10}$ 和 $B_{48}H_{10}$ 的氢化能。

Fig. 4.6 Hydrogenation energies from the multi-ring tubular B_{30}, B_{42}, and B_{48} to polycyclic *snub* $B_{30}H_8$, $B_{42}H_{10}$, and $B_{48}H_{10}$.

4.3.2 CMO与AdNDP分析

正则分子轨道为稠环芳香性硼烯的化学成键提供了至关重要的信息。为了简洁和清晰，图4.7 (a)给出了完美平面分子C_{2h} $B_{30}H_8$的九个离域π轨道(与稍微扭曲的C_2 $B_{30}H_8$(**2**) 的π-CMOs 非常相似)，包括HOMO(a_u)，HOMO-2(a_u)，HOMO-3(b_g)，HOMO-4(b_g)，HOMO-6(a_u)，HOMO-9(a_u)，HOMO-10(b_g)，HOMO-15(b_g) 和HOMO-18(a_u)，它们与D_{2h} $C_{18}H_{16}$的CMOs，HOMO(a_u)，HOMO-1(b_{3u})，HOMO-2(b_{2g})，HOMO-3(b_{1g})，HOMO-5(b_{3u})，HOMO-10(a_u)，HOMO-7(b_{3u})，HOMO-13(a_g)和HOMO-15

万方数据

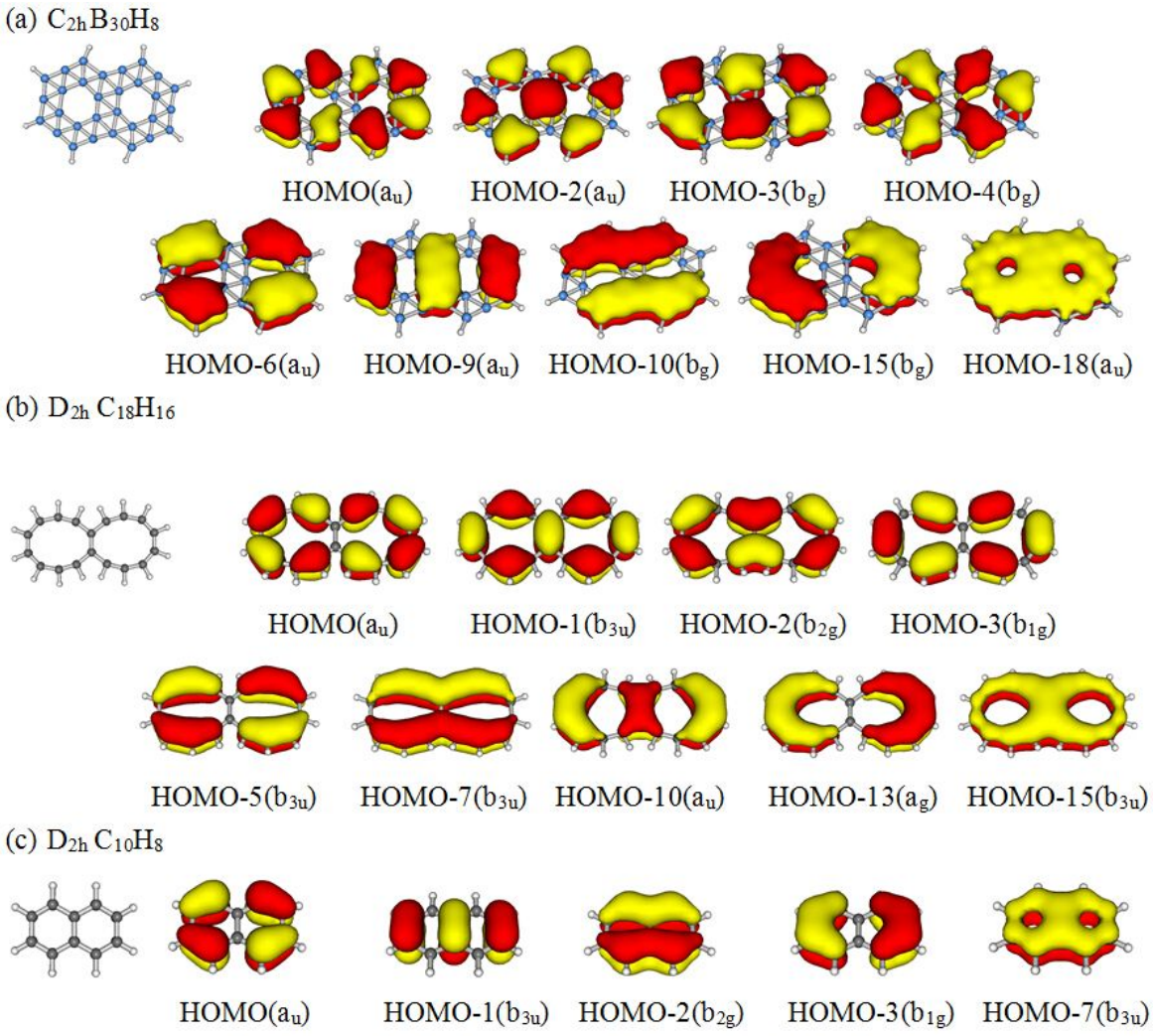


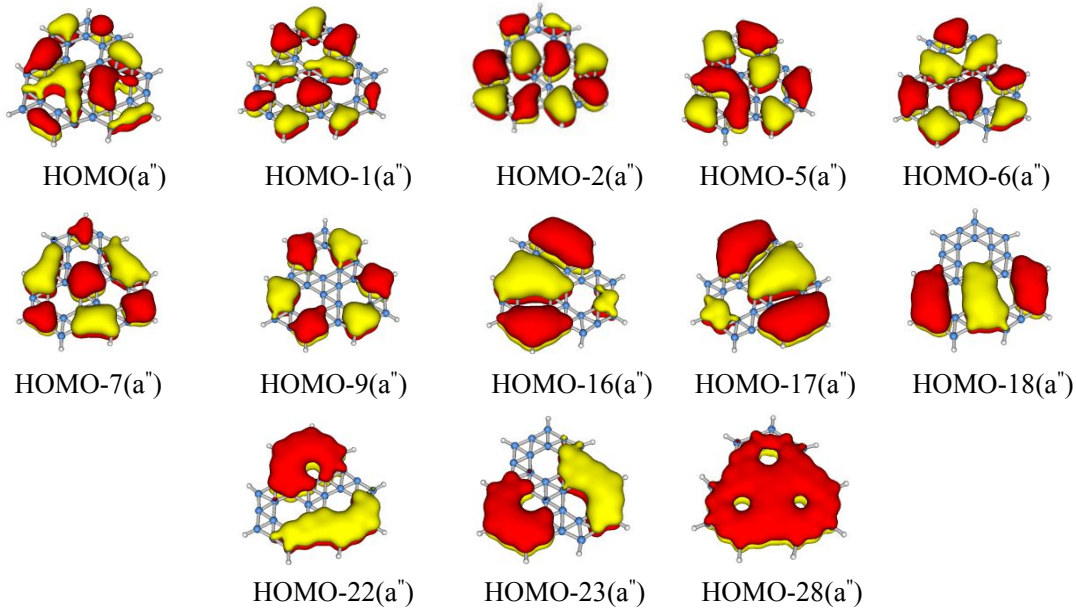
图 4.7 C_{2h} $B_{30}H_8$ (a), D_{2h} $C_{18}H1_6$ (b)和 D_{2h} $C_{10}H_8$ (c)的离域π轨道对比图。

Fig. 4.7 Delocalized π-CMOs of C_{2h} $B_{30}H_8$ (a) compared with those of D_{2h} $C_{18}H_{16}$ (b) and D_{2h} $C_{10}H_8$ (c).

(b_{3u})存在清晰的一一对应关系(虽然对于D_{2h} $C_{18}H_{16}$而言，HOMO-7(b_{3u})与HOMO-10(a_u)的轨道能级有所交换)。值得注意的是，类似于单环D_{10h} $C_{10}H_{10}$，双环D_{2h} $C_{18}H_{16}$并不是体系的局域极小结构。而且，C_{2h} $B_{30}H_8$的五个低能级轨道HOMO-6(a_u)，HOMO-9(a_u)，HOMO-10(b_g)，HOMO-15(b_g)，HOMO-18(a_u)分别与萘环D_{2h} $C_{10}H_8$的五个离域π-轨道HOMO(a_u)，HOMO-1(b_{3u})，HOMO-2(b_{2g})，HOMO-3(b_{1g})，HOMO-7(b_{3u})准确对应(图4.7)。显然，具有18个离域π电子的C_2 $B_{30}H_8$(**2**)分子，其π电子总数满足4*n*+2休克尔规则(*n* =4), 与具有18个π电子的芳香性分子D_{2h} $C_{18}H_{16}$(*n* =4)和具有10个π电子的芳香性分子D_{2h} $C_{10}H_8$(*n* =2)都相似。我们还发现在MP2和B3LYP水平下，C_{2h} $B_{30}H_8^{2+}$具有与C_{2h} $B_{30}H_8$相同的π-CMOs。详尽的CMO分析表明三环C_1 $B_{39}H_9^{2-}$ (**3**)，三环C_1

万方数据

(a) C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$

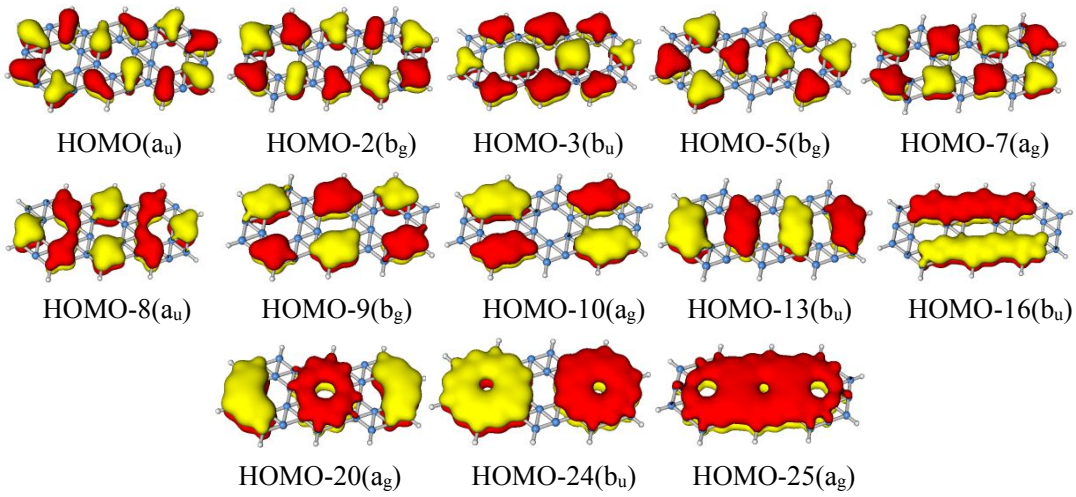


HOMO(a") HOMO-1(a") HOMO-2(a") HOMO-5(a") HOMO-6(a")

HOMO-7(a") HOMO-9(a") HOMO-16(a") HOMO-17(a") HOMO-18(a")

HOMO-22(a") HOMO-23(a") HOMO-28(a")

(b) C_{2h} $B_{42}H_{10}$

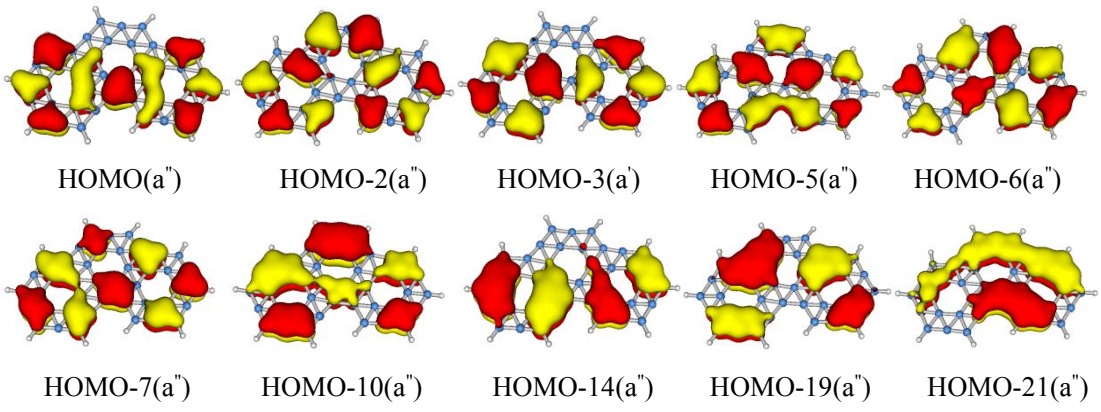


HOMO(a_u) HOMO-2(b_g) HOMO-3(b_u) HOMO-5(b_g) HOMO-7(a_g)

HOMO-8(a_u) HOMO-9(b_g) HOMO-10(a_g) HOMO-13(b_u) HOMO-16(b_u)

HOMO-20(a_g) HOMO-24(b_u) HOMO-25(a_g)

(c) C_s $B_{42}H_{10}$



HOMO(a") HOMO-2(a") HOMO-3(a') HOMO-5(a") HOMO-6(a")

HOMO-7(a") HOMO-10(a") HOMO-14(a") HOMO-19(a") HOMO-21(a")

万方数据

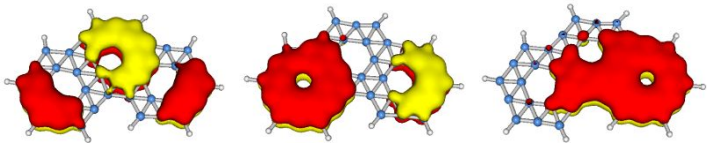


图 4.8 B3LYP 水平下 C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_{2h} $B_{42}H_{10}$ 和 C_s $B_{42}H_{10}$ 的π轨道。

Fig. 4.8 π-CMOs of C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_{2h} $B_{42}H_{10}$, and C_s $B_{42}H_{10}$ at B3LYP.

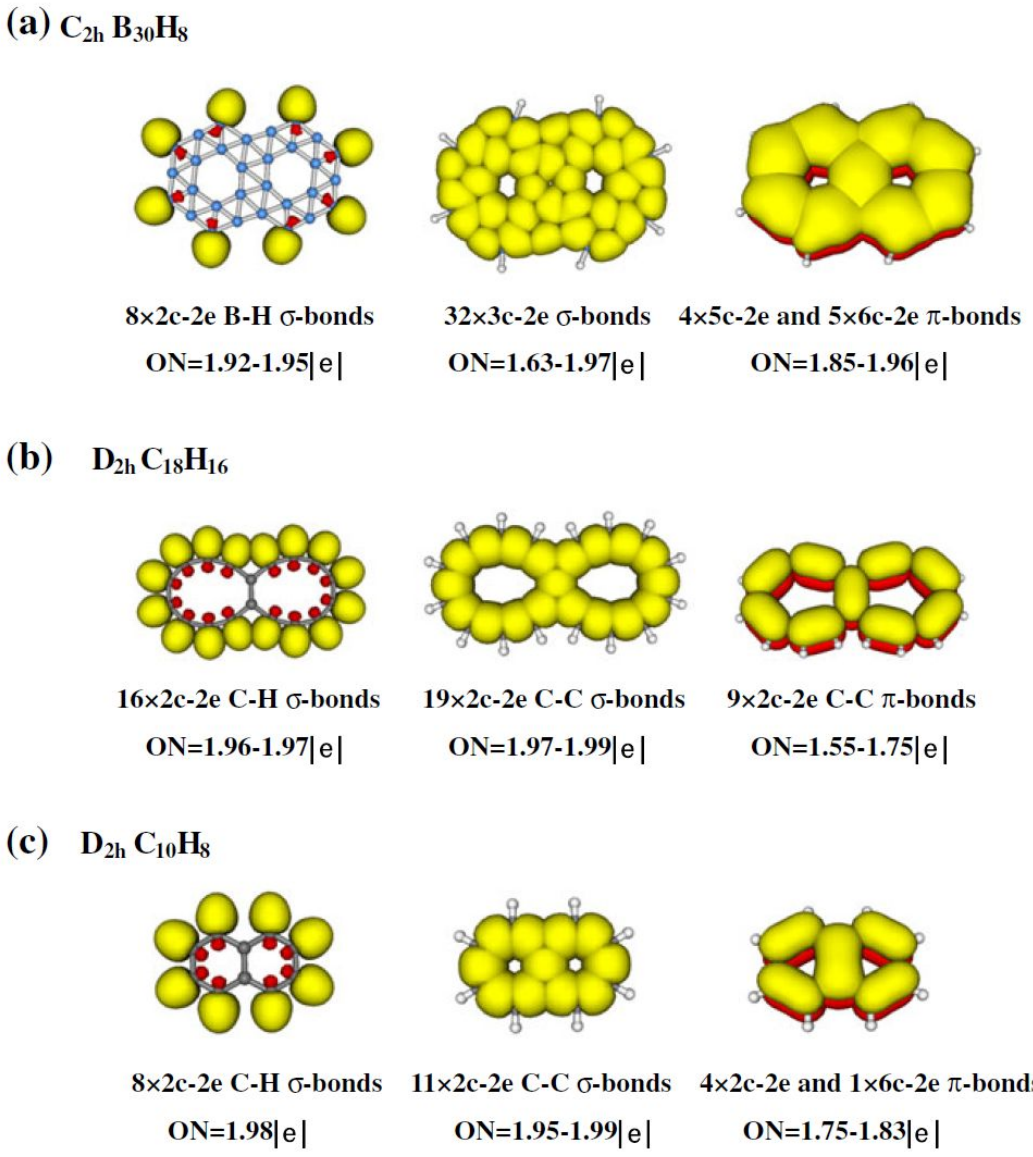


图 4.9 C_{2h} $B_{30}H_8$ (a), D_{2h} $C_{18}H1_6$ (b)和 D_{2h} $C_{10}H_8$ (c)的 AdNDP 成键模式对比图，并标注了各自的占据值。

Fig. 4.9 AdNDP bonding patterns of planar C_{2h} $B_{30}H_8$ (a) compared with those of D_{2h} $C_{18}H_{16}$ (b) and D_{2h} $C_{10}H_8$ (c), with the occupation numbers (ON) indicated.

万方数据

$B_{42}H_{10}$ (**4**)，三环C_2 $B_{42}H_{10}$ (**5**)，四环C_2 $B_{48}H_{10}$ (**6**)和七环C_1 $B_{72}H_{12}$ (**7**)分别具有26个，26个，26个，30个和42个离域π电子(见图4.8)，它们的π电子总数都满足4*n*+2休克尔规则。

AdNDP程序已经被证实是一种分析各种有机和无机分子成键模式的有效工具[85,143,144]。图4.9比较了C_{2h} $B_{30}H_8$ (**a**)，D_{2h} $C_{18}H_{16}$ (**b**)和D_{2h} $C_{10}H_8$ (**c**)的AdNDP成键模式。C_{2h} $B_{30}H_8$包含8个沿着分子边缘的面内定域B-H二中心二电子σ键，其占据数ON在1.92到1.95|e|之间；32个面内离域三中心二电子σ键(在分子片段中每个B_3三角形中各有一个离域σ键)，其占据数ON在1.63到1.97|e|之间；4个面外离域五中心二电子π键和5个面外离域六中心二电子π键，其占据数ON在1.85到1.96|e|范围内，而且这些离域π键覆盖了整个分子片段。这9个离域π键围绕两个六元孔洞形成了两套芳香性体系，其中两个六元孔洞之间的B_6菱形共享一个离域的六中心二电子π键。相对于D_{2h} $C_{18}H_{16}$ (它包含19个2c-2e C-C σ键和9个定域2c-2e C-C π键，见图4.9(b))和D_{2h} $C_{10}H_8$ (它包含11个2c-2e C-C σ键，4个定域2c-2e C-C π键和1个横跨两个六元孔洞的6c-2e π键，见图4.9(c))而言，C_{2h} $B_{30}H_8$的成键模式是非常独特的。十分重要的是，在C_{2h} $B_{30}H_8$中，B_{30}片段通过离域σ键(32个3c-2e σ键)和离域π键(4个5c-2e π键和5个6c-2e π键)来克服该体系的缺电子性，与已经观察到的$B_{18}H_6^{2+}$ (**1**)的成键情况很相似。这种平均分布的离域σ键和离域π键覆盖了整个分子片段，从而在$B_{30}H_8$中形成了σ-岛芳香性和π-岛芳香性，类似于Li_6，$B_{18}H_6^{2+}$和其他富硼硼氢团簇中的σ-与π-岛芳香性。

单环D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$，双环D_{2h} $B_{30}H_8$，三环C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$，四环C_{2h} $B_{42}H_{10}$和四环C_s $B_{42}H_{10}$系列分子的π成键模式已经总结于图4.2中。图中每一个环代表一个离域π体系(两个相邻的π体系共享一个居于二者之间的B_6菱形离域π键)。这种成键模式分别与苯环，萘环$C_{10}H_8$，$C_{13}H_9^-$，菲环$C_{14}H_{10}$和蒽环$C_{14}H_{10}$的π键非常相似，从而进一步揭示了稠环芳香性硼烯与相应的稠环芳香性碳烯之间的相似性关系。

4.3.3 ELF 分析

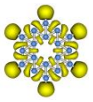
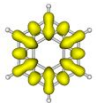
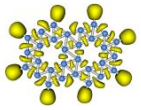
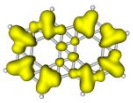
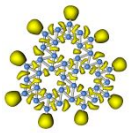
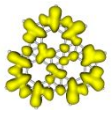
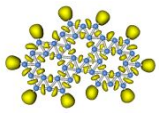
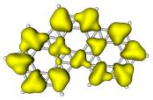
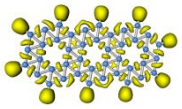
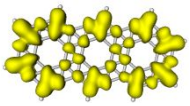
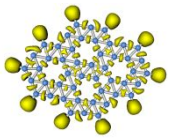
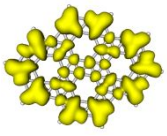
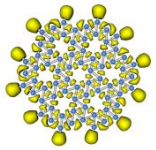
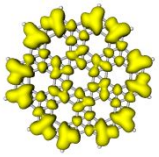
为了研究稠环芳香性硼烯团簇的全局芳香性，我们对其进行了详细的ELF分析。ELF主要是反映在特殊的盆中寻找到一个电子或一对电子的可能性[117,145,146]。在对各种有机和无机分子进行大量计算的前提下，Santos与合作者发现芳香性分子的平均分叉值ELF_{av} (ELF_{av} =(ELF_σ+ELF_π)/2))大于0.70 (平均分叉值ELF_{av}的取值在0到1之间)。如表4.1所示，完美平面稠环芳香性硼烯团簇(与它们完全优化的准平面几何构型非常相似)的分叉值ELF_σ =0.55~0.89，ELF_π =0.73~0.87，所以其平均分叉值ELF_{av} =0.70~0.87。因此，基于ELF判据，我们所讨论的所有稠环芳香性硼烯团簇本质上都

万方数据

是全局芳香性分子，这与CMO和AdNDP分析结果是一致的。

表4.1 完美平面系列结构D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$, C_{2h} $B_{30}H_8$, C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_s $B_{42}H_{10}$, C_{2h} $B_{42}H_{10}$和C_{6h} $B_{72}H_{12}$的ELF成键模式，并标注了相应的分叉值ELF_σ, ELF_π和ELF_{av}。

Tab. 4.1 ELF bonding patterns of D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$, C_{2h} $B_{30}H_8$, C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$, C_s $B_{42}H_{10}$, C_{2h} $B_{42}H_{10}$, and C_{6h} $B_{72}H_{12}$, with the estimated bifurcation values of ELF_σ and ELF_π and their averages ELF_{av} indicated.

	ELF_σ	ELF_π	ELF_{av}
D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$	 0.55	 0.85	0.70
C_{2h} $B_{30}H_8$	 0.87	 0.87	0.87
C_{3h} $B_{39}H_9^{2-}$	 0.87	 0.74	0.81
C_s $B_{42}H_{10}$	 0.89	 0.81	0.85
C_{2h} $B_{42}H_{10}$	 0.88	 0.83	0.86
C_{2h} $B_{48}H_{10}$	 0.87	 0.73	0.80
C_{6h} $B_{72}H_{12}$	 0.76	 0.77	0.77

万方数据

表4.1中的ELF分析显示，与三个周边六元孔洞共享顶点原子的B_3三角形中存在面内3c-2e σ键，而每个与相邻六元孔洞共享一条边的B_3三角形沿着共享边存在一个2c-2e ELF σ键。这种2c-2e σ键中有很重要的一部分贡献是来自于三角形中的第三个顶点原子，如$B_{30}H_8$ (**2**)的AdNDP成键模式图4.9(a)所示，在AdNDP分析中这种2c-2e σ键被认为是3c-2e σ键，其中每个B_3三角形拥有一个3c-2e σ键。在$B_{18}H_6^{2+}$(**1**)中已经观察到类似的情况。我们也注意到稠环芳香性硼烯团簇中的面外ELF π键是高度离域的，这表明它们与$B_{18}H_6^{2+}$中观察到的18c-2e离域π键是相似的。*C*$_{6h}$ $B_{72}H_{12}$分子中心的平面B_{18}片段中包含了这种典型的离域σ键和离域π键(见表4.1)，这与接下来要讨论的*snub* sheet硼层的ELF成键模式也很相似。

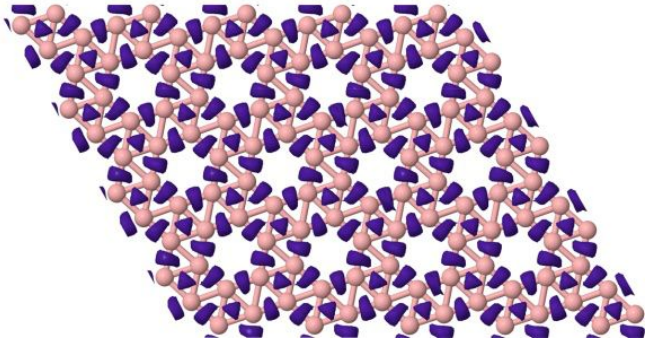


图 4.10 *snub* sheet 硼层的 ELF 图，ELF_{av} =0.73。

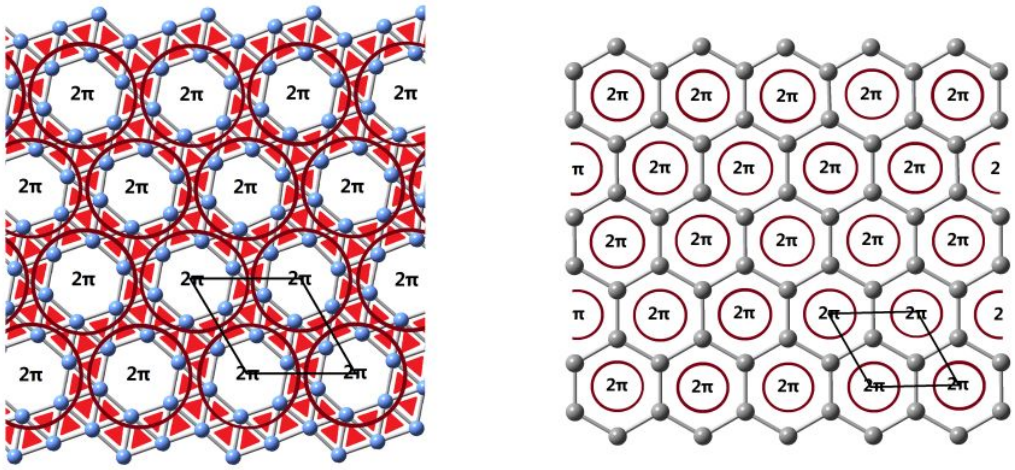
Fig. 4.10 ELFs of boron *snub* sheet with ELF_{av} =0.73.

利用二维周期性条件，我们也对*snub* sheet硼层进行了详细的ELF分析。如图4.10所示，*snub* sheet硼层的ELF分叉值为0.73(这表明*snub* sheet硼层具有芳香性本质)，其中与三个周边六元孔洞共享三个顶点原子的每个B_3三角形包含一个3c-2e σ键，而主要贡献是来自与相邻六元孔洞共享边的其他B_3三角形所包含的2c-2e σ键。正如上述讨论，这类2c-2e σ键对应于AdNDP方法中的3c-2e σ键。*C*$_{6h}$ $B_{72}H_{12}$分子中心的同心平面B_{18}片段正是拥有这种σ成键模式，它是由六个平均分布的六元孔洞来模拟*snub* sheet硼层中的周期性条件。

基于以上分析，我们提出了*snub* sheet硼层的成键模式，并且与最近报道的石墨烯的AdNDP成键模式进行比较(见图4.11)。该图中，沿着锯齿状硼双链的方向每个由六个硼原子组成的原始晶胞都拥有8个面内离域3c-2e σ键，在同心平面B_{18}结构单元中拥有一个面外18c-2e π键(它包含一个同心B_6内部六元环和B_{12}外部六元环)。这种平均

万方数据

分布的18c-2e π键使得*snub* sheet硼层具有芳香性和金属性。这种成键模式与石墨烯非常相似，每个由两个碳原子组成的石墨烯原始晶胞都拥有3个面内2c-2e σ键和1个位于六元孔洞之上的面外6c-2e π键[104]。稠环芳香性硼烯与相应的稠环芳香性碳烯的硼碳原子个数比为3比1，主要是由于它们分别是*snub* sheet硼层和石墨烯的氢化片段，其原始晶胞中分别含有6个硼原子和2个碳原子。



(a) *Snub* boron sheet　　(b) Graphene

图 4.11 *snub* boron 硼单层(a)和石墨烯(b)结构的 AdDNP 成键模式对比图。

Fig. 4.11 Comparison of the AdNDP bonding patterns of *snub* boron sheet (a) and graphene (b)

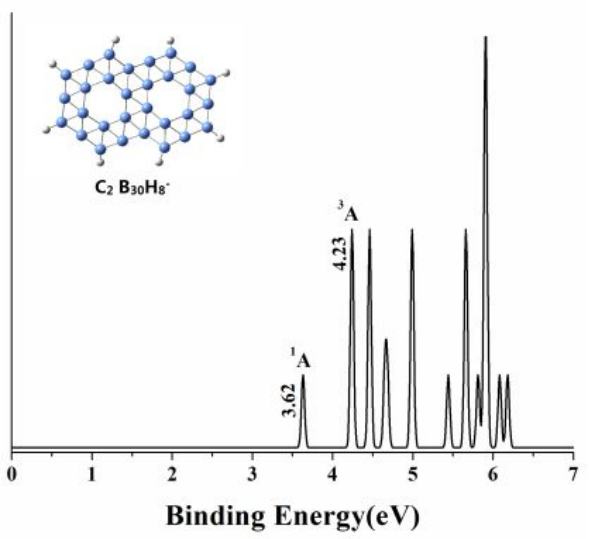
4.3.4 电子剥离能

DFT计算结果表明$B_{30}H_8$(**2**)，$B_{42}H_{10}$(**4**)，$B_{42}H_{10}$(**5**)，$B_{48}H_{10}$(**6**)和$B_{72}H_{12}$(**7**)的垂直电离势(VIP)分别为6.74，6.15，6.02，5.98和5.99 eV。该部分数据对相关稠环芳香性硼氢中性分子的稳定性提供了支持。

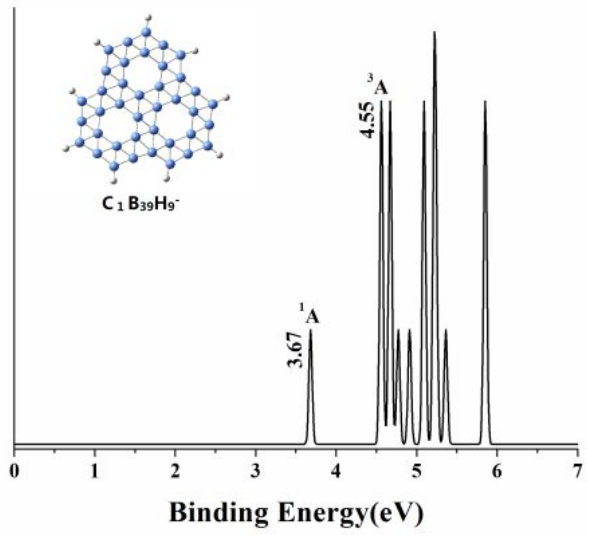
我们对双环 C_2 $B_{30}H_8^-$，三环 C_1 $B_{39}H_9^-$和四环 C_2 $B_{42}H_{10}$，C_1 $B_{42}H_{10}$最稳定结构的垂直剥离能(VDEs)进行预测。如 PES 模拟谱所示(见图 4.12)，C_2 $B_{30}H_8^-$，C_1 $B_{39}H_9^-$，C_2 $B_{42}H_{10}$和 C_1 $B_{42}H_{10}$的第一垂直剥离能分别为 3.62，3.67，3.37 和 3.56 eV，第一个单重态能带和第二个三重态能带之间的能量差(ΔE_{gap})分别为 0.61，0.88，0.56 和 0.41 eV。因为在该系列团簇中 C_1 $B_{39}H_9^-$具有最大的ΔE_{gap}值，所以它可能是将来 PES 实验中最容易检测到的负离子单体。由于 VDE 峰值都很接近，所以在 PES 检测中可能出现叠加现象。C_2 $B_{30}H_8$(**2**)，C_1 $B_{42}H_{10}$(**4**)和 C_2 $B_{42}H_{10}$(**5**)的对称呼吸振动频率分别为 1037，1027 和 1049 cm^{-1}，这些数据可能在今后的 PES 振动谱中被观察到，从而有助于表征相应的稠环芳香性硼烯负离子。

万方数据

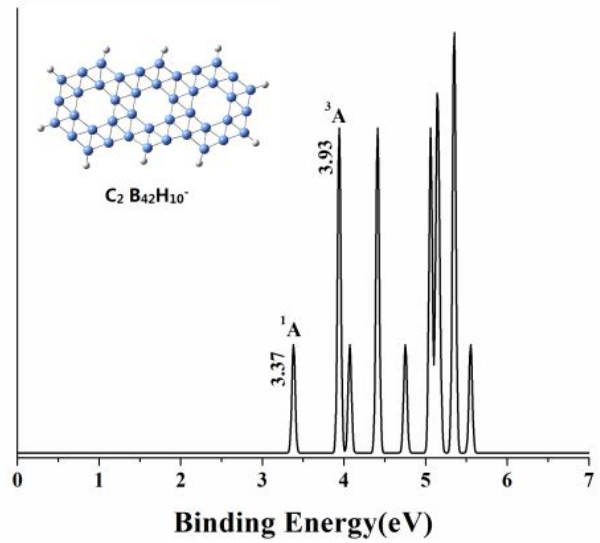
(a)


C2 B30H8-
3A
4.23
1A
3.62
0
1
2
3
4
5
6
7
Binding Energy(eV)

(b)


C1 B39H9-
3A
4.55
1A
3.67
0
1
2
3
4
5
6
7
Binding Energy(eV)

(c)


C2 B42H10-
3A
3.93
1A
3.37
0
1
2
3
4
5
6
7
Binding Energy(eV)

万方数据

(d)

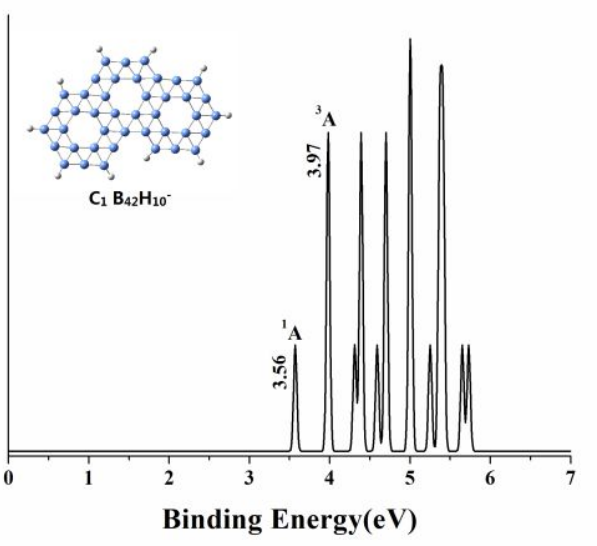


图 4.12 B3LYP 水平下 C_2 $B_{30}H_8^-$(a), C_1 $B_{39}H_9^-$(b), C_2 $B_{42}H_{10}^-$(c)和 C_1 $B_{42}H_{10}^-$(d)的 PES 模拟谱。

Fig. 4.12 Simulated PES spectra of C_2 $B_{30}H_8^-$(a), C_1 $B_{39}H_9^-$(b), C_2 $B_{42}H_{10}^-$(c), and C_1 $B_{42}H_{10}^-$(d) at B3LYP.

4.4 本章小结

基于从头算原理，我们提出了一类新的 *snub* 稠环芳香性硼烯团簇 $B_{3n}H_m$，它们分别是相应的稠环芳香性碳烯团簇 C_nH_m 的无机类似物。根据 ELF 标准，这些稠环芳香性硼烯团簇本质上都具有全局芳香性，而且形成了σ-岛芳香性和π-岛芳香性。更具有权威性的芳香性标准核独立化学位移(NICS)，被用来进一步研究这些稠环硼氢团簇的芳香性。由于在各种含硼化合物中已经观察到 H/Au/BO 的相似性，所以 $B_{3n}H_m$ 中的 H 原子可以分别用 Au 原子和 BO 自由基代替形成 *snub* $B_{3n}Au_m$ 与 $B_{3n}(BO)_m$。近年来已报道的结果及我们对大量富硼硼氢团簇的研究结果都强有力地支持了对偶空间中硼氢化物和碳氢化物的相似性关系。为了开辟硼化学的新领域，希望人们可以尝试对部分氢化的 B_n 团簇进行实验合成与气相表征。大量的实验与理论证据已经表明与碳相似，硼也可以从平面出发形成具有相应碳类似物性质的低维纳米结构。

万方数据

万方数据

第五章 硼球烯 B_{40} 的热力学与动力学稳定性

5.1 引言

富勒烯 C_{60} 被发现后，人们花费了近二十年的时间来思考基于硼的富勒烯结构 B_{60} 存在的可能性，但是迄今为止都没有硼富勒烯的任何实验证据[147]。早期硼团簇的质谱中也并没有发现 B_{60} 团簇的存在[148]。在过去的十年里，人们结合实验与理论已经系统的研究并阐明了硼团簇的电子与结构演变，从而揭示了一个崭新的平面硼领域[33−44]。对于 B_n^- 负离子团簇，由于受到离域σ键和离域π键的控制，直到 n =24，平面或准平面结构都被证明是其最稳定构型。最近，B_{36}^- 被发现是中心含有一个完美六元孔洞的二维结构[42]，该结果表明具有原子层厚度的二维硼层(borophene)在实验上是可行的。事实上，人们已经在理论上对低维硼纳米结构进行研究。特别是 B_{80} 富勒烯结构的提出激发了人们研究全硼富勒烯的兴趣，尽管进一步的理论研究结果显示核壳结构在能量上比 B_{80} 富勒烯结构更稳定[47−53]。因此，全硼富勒烯是否存在仍然是一个有待解决的问题。我们与国内外同行合作，通过实验观察并表征了一个由硼双链相互交织而成的全硼富勒烯团簇 B_{40}^-，与其一同被观察到的还有一个二维准平面异构体。含有两个相邻六元孔洞的二维准平面 B_{40}^- 是其全局极小结构，而富勒烯状的 B_{40}^- 笼子在能量上要稍微高于其全局极小结构。但是对于中性团簇，富勒烯结构 B_{40} 以绝对优势成为其全局极小结构，同时富勒烯笼子表面全部由离域键所覆盖，这种化学成键在已知团簇中尚属首例。

5.2 研究方法

该实验由课题组翟华金教授和美国布朗大学 Lai-Sheng Wang 教授课题组通过装配有激光蒸发团簇源的磁瓶式光电子能谱装置[149]完成。我们采用随机表面行走搜索算法 SSW[84]对 B_{40} 进行结构搜索，从球形盒子中随机分布的原子出发，运行了 16 组独立的 SSW 运算，共找到 3027 个极小结构，发现具有 D_{2d} 对称性的 B_{40} 富勒烯结构是其全局极小。为了证明该极小结构的稳定性，我们又从 D_{2d} B_{40} 富勒烯结构出发执行了 40 组 SSW 运算，在获得的 3565 个极小结构中并未找到比 D_{2d} B_{40} 富勒烯结构更稳定的结构。同样地，通过一些猜测的初始结构进行搜索找到了具有 C_s 对称性的 B_{40}^- 平面结构，我们也执行了 24 组独立的 SSW 运算来证明其稳定性，最终发现每一组运算都找到了具有 C_s 对称性的平面结构。这两个极小结构在其势能面上被很好的分离开来，在当前 SSW 搜索过程中二者并不能相互转化。同时也采用清华大学开发

万方数据

的 TGmin 程序独立地对 B_{40}^-的全局极小结构进行搜索。TGmin 程序先前被用来搜索过 B_{36}^-的全局极小结构，该程序是在盆跳跃(BH)算法的基础上开发的，同时又增加了许多约束性条件来减小搜索空间的尺寸。我们对平面和非平面 B_{40}^-负离子团簇都进行搜索，共找到 5300 个结构，其中包括具有 D_{2d} 对称性的富勒烯结构。相似地，也采用 SSW 和 TGmin 方法对 B_{40} 中性团簇的全局极小结构进行搜索。随后分别在 PBE，PBE0 和 TPSSh 水平上采用 6-311+G*基组对所有低能量异构体进行优化。为了获得更精确的相对能量值，又通过 NWCHEM 6.3 程序对其进行 CCSD/6-31G*单点能计算[150]。在 DFT 水平上对基态结构的 ADE 值和 VDE 值进行计算，激发态的 VDE 值和 PES 模拟谱通过 TDDFT 方法完成。本章中所有的电子结构计算都是通过 Gaussian09 程序完成[105]，而 CCSD 计算是通过 NWCHEM 和 MOLPRO 程序完成[151]。

5.3 结果与讨论

5.3.1 硼球烯 B_{40} 的结构与稳定性

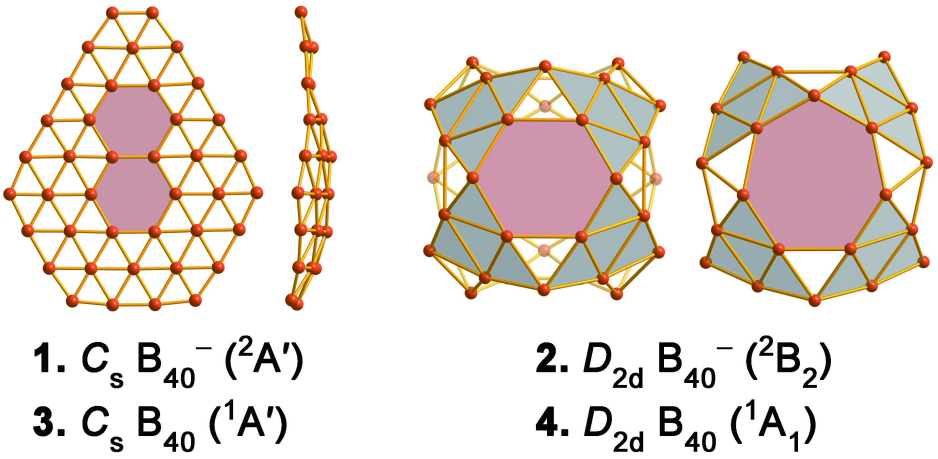


图 5.1 PBE0/6-311+G*水平下 B_{40}^-和 B_{40} 的全局极小结构及低能量异构体的俯视图与侧视图。

Fig. 5.1 Top and side views of the global minimum and low-lying isomers of B_{40}^- and B_{40} at the PBE0/6-311+G* level.

采用随机表面行走(SSW)和盆跳跃(BH)算法对 B_{40}^-和 B_{40} 进行无偏见的全局极小结构搜索。在三种密度泛函理论 PBE[152]、PBE0[107]和 TPSSh[153]水平下，分别采用 6-311+G*基组[154]对搜索得到的低能量异构体进行全面优化，从而获得其相对能量顺序。对于目前所研究的体系，在 PBE0/6-311+G*水平下得到的相对能量顺序是可靠的，因为该方法已经在先前的工作中得到测试，并且适用于硼团簇的研究。为了获得更加精确的相对能量值，对 PBE0 水平下优化好的两个最低能量异构体进行

万方数据

CCSD/6-31G*水平下的单点计算。所有 DFT 水平下的结果都表明准平面结构 **1** (C_s, ^{2}A')是 B_{40}^-的全局极小结构，并且在 PBE0 水平下 B_{40}^-的低能量异构体笼状富勒烯结构 **2** (D_{2d}, $^2B_2$)在能量上比全局极小结构 **1** (C_s, ^{2}A')高出约 2 kcal/mol (图 5.1)。CCSD 计算结果表明结构 **2** 的能量比结构 **1** 高出约 1.7 kcal/mol，这与 DFT 的计算结果是一致的。

实验上观察到的结构 **2** 是迄今为止合成和表征的第一个全硼富勒烯，我们提出一个新名称“硼球烯”。尽管人们已经从理论上对硼笼状结构进行了推测和探索[47–53]。研究结果表明结构 **2** 及其相应的中性团簇结构 **4** 都具有 D_{2d} 对称性，结构中包含十六个四配位硼和二十四个五配位硼。硼球烯结构 **2** 和 **4** 沿着分子的二重主轴稍有拉长，结构顶部与底部有两个六元孔洞，结构腰部有四个七元孔洞(图 5.1 中紫色阴影部分)。这些结构与有孔的中国红灯笼非常相似，其垂直方向上有两个凸起的灯笼帽，中间由四根双链笼骨作为支撑。硼球烯结构也可以看作是由八根水平方向的 B_9 带和四根垂直方向的 B_{10} 带形成的硼双链相互交织而成；或者 B_{40} 笼子还可以看作是由八个等价的，几乎是完美平面的，密堆积 B_6 三角形构建而成(图 5.1 中灰色阴影部分)，并且在笼子的上半部分和下半部分分别共享四个角 B。硼球烯结构满足欧拉公式：E(92 条棱) =F(48 个三角形面+2 个六边形面+4 个七边形面)+V(40 个顶点)-2。结构 **2** 和结构 **4** 中观察到的七元孔洞在先前研究过的硼团簇和提出的硼纳米结构中是不存在的。

虽然已经有人提出碳纳米管中存在七元孔洞是为了缓解曲率[155]，但是在原始富勒烯结构中并没有观察到该结构特征。在富勒烯中碳原子采取 sp^2 杂化，由五元环和六元环组成的富勒烯表面呈现出最小的表面张力。然而，一些卤代富勒烯已经被合成，并且其中包含七元孔洞[156]。在卤代富勒烯中，七元孔洞的存在减缓了由 sp^3 杂化碳原子所带来的表面张力，但是这些富勒烯中的七元孔洞并不是完美的平面。如图 5.1 所示(结构 **2** 和结构 **4**)，B_{40} 笼子的表面也并不光滑，正如卤代富勒烯中七元孔洞的存在是为了减小表面张力一样，B_{40} 中的七元孔洞可能也起到相类似的作用，从而保证结构的异常稳定性。

我们在 PBE0 水平上对 B_{40} 的单原子结合能与过去得到实验表征的其他中性硼团簇的单原子结合能进行对比，从而通过研究硼团簇从二维到三维的结构过渡来进一步理解硼球烯 B_{40} 的稳定性。如图 5.2 所示，从 B_7 到 B_{40}，随着二维硼团簇尺寸的增加，其单原子结合能单调递增。有趣的是，在 B_{32} 处开始出现低能量三维笼状异构体。B_{32} 和 B_{36} 三维笼状异构体的单原子结合能分别比各自的二维平面异构体低 0.028 eV 和 0.081 eV。我们预计三维笼状异构体和二维平面异构体出现交叉的位置是在 B_{38}

万方数据

处。虽然对于 B_{40}^-，其二维平面结构略微比三维富勒烯结构稳定，但是 B_{40} 富勒烯结构却以绝对优势稳定于其他二维异构体。B_{40}^-富勒烯结构之所以不稳定是因为该结构存在一个较大的 HOMO-LUMO 能隙，也正是该能隙反应了硼球烯 B_{40} 的稳定性。

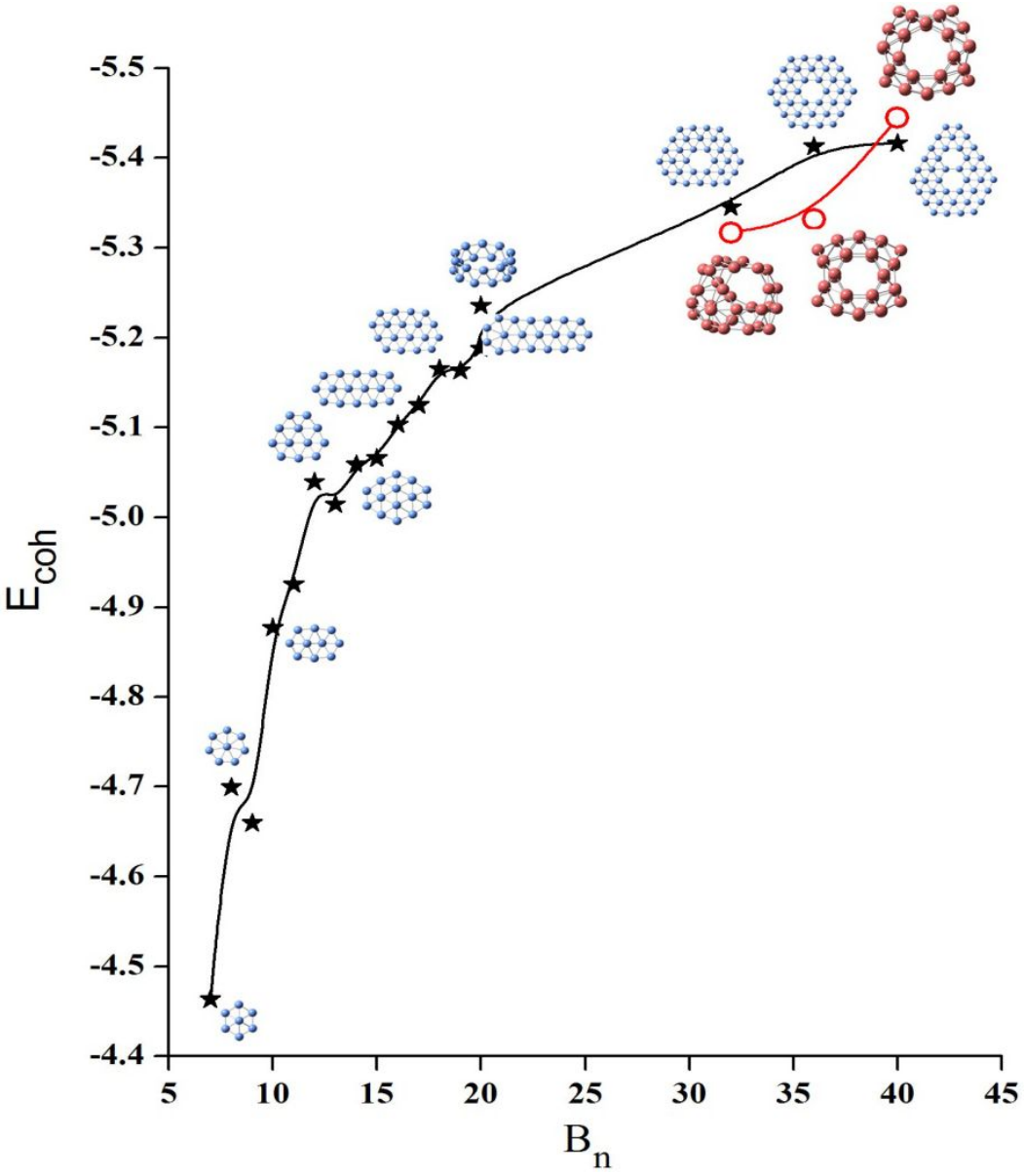
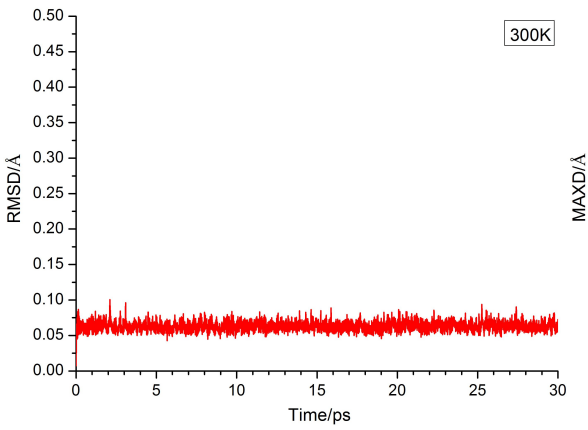


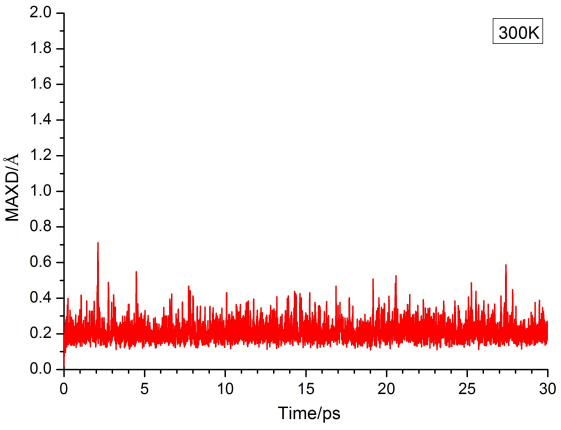
图 5.2 PBE0 水平下 B_n (n =7–40)中性团簇的单原子结合能随团簇尺寸的变化曲线，其中黑色五角星代表 B_n (n =7–40)的平面、准平面或双环管状(B_{20})结构，红色圆圈代表 B_{32}, B_{36} 和 B_{40} 的笼状结构。

Fig. 5.2 The cohesive energies per atom for B_n (n =7–40) neutral clusters obtained at the PBE0 level of theory. The black stars stand for the planar, quasi-planar, or double-ring tubular (B_{20}) structures of B_n (n =7–40). The red circles stand for the cage structures of B_{32}, B_{36} and B_{40}.

万方数据

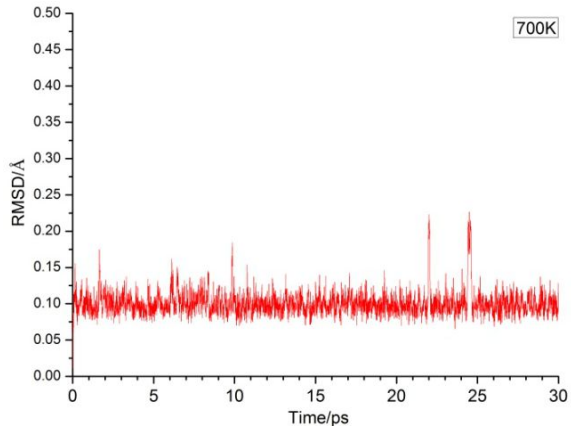
(a)

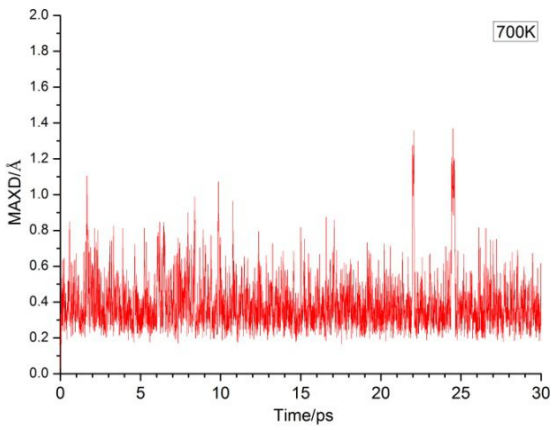




RMSD =0.06Å (on average)　　MAXD =0.21Å (on average)

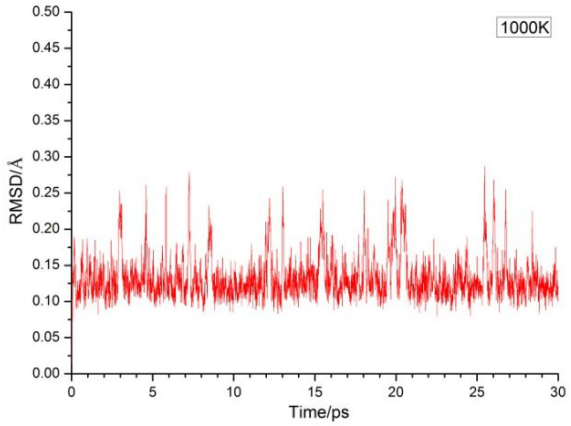
(b)

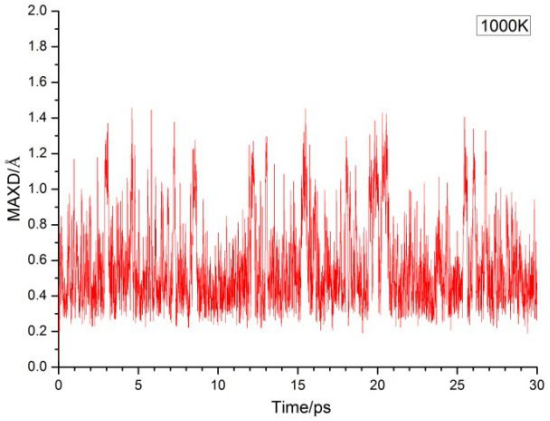




RMSD =0.10 Å (on average)　　MAXD =0.39 Å (on average)

(c)





RMSD =0.13 Å (on average)　　MAXD =0.57 Å (on average)

万方数据

图 5.3 D_{2d} B_{40} 在(a) 300K，(b) 700K 和(c) 1000K 下的分子动力学模拟结果，并标注了以Å为单位的均方根偏差值(RMSD)和最大键长偏离值(MAXD)。

Fig. 5.3 Molecular dynamics simulations of D_{2d} B_{40} at (a) 300K, (b) 700K and (c) 1000K for 30 ps, with the root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) indicated in Å.

5.3.2 硼球烯 B_{40} 的分子动力学模拟

分子动力学模拟是一种综合化学、数学和物理的计算机模拟实验方法，其基本思想是通过原子间相互作用势，求出每个原子所受的力，从而在给定的初始位置、初始速度、时间步长及边界条件下，对一定数目分子或原子所构成的体系建立牛顿动力学方程组，然后通过数值方法求解，得到体系中原子的运动速度和轨迹，最后对足够长时间内的模拟结果计算统计平均值，从而获得研究该体系所需要的宏观物理量和力学量。在本章中，我们采用 CP2K 程序对硼球烯 B_{40} 进行不同温度下的分子动力学模拟，结果总结于图 5.3 中。

在 300K 下，长达 30 ps 的分子动力学模拟结果显示，硼球烯 B_{40} 键长变化的均方根偏差值(RMSD)为 0.06 Å，键长的最大偏离值(MAXD)为 0.21 Å，从而证明室温下硼球烯 B_{40} 结构的稳定性与完整性。类似地，700K 和 1000K 下持续 30 ps 的分子动力学模拟结果显示：在 700K 下，硼球烯 B_{40} 键长变化的均方根偏差值(RMSD)为 0.10 Å，键长的最大偏离值(MAXD)为 0.39 Å；在 1000K 下，硼球烯 B_{40} 键长变化的均方根偏差值(RMSD)为 0.13 Å，最大键长偏离值(MAXD)为 0.57 Å。虽然在动力学模拟过程中，随着温度的逐渐升高，硼球烯 B_{40} 键长变化的均方根偏差值(RMSD)和最大键长偏离值(MAXD)也在逐渐增大，但是并没有破坏 B_{40} 的结构完整性，可见硼球烯 B_{40} 在动力学上是稳定的。

5.3.3 硼球烯 B_{40} 的化学成键

在 PBE0 水平上我们计算得知中性笼子 **4** 拥有一个非常大的 HOMO-LUMO 能隙：3.13 eV，这与同等水平上 C_{60} 的 HOMO-LUMO 能隙 3.02 eV 是非常接近的。图 5.4 显示结构 **4** 的 LUMO 是一个非兼并的 b_2 轨道，B_{40}^-中的额外电子正好填充于该轨道中，这便解释了为什么结构 **2** 和结构 **4** 具有相同的 D_{2d} 对称性，即当增加一个电子或剥离掉一个电子后，结构对称性并未受到破坏。一方面，结构 **4** 较大的 HOMO-LUMO 能隙成为硼球烯 B_{40} 具有高度稳定性的基础。同时，该能隙也解释了 B_{40}^-富勒烯结构为何不稳定，这是因为在负离子中额外电子不得不占据能量较高的 LUMO。

万方数据

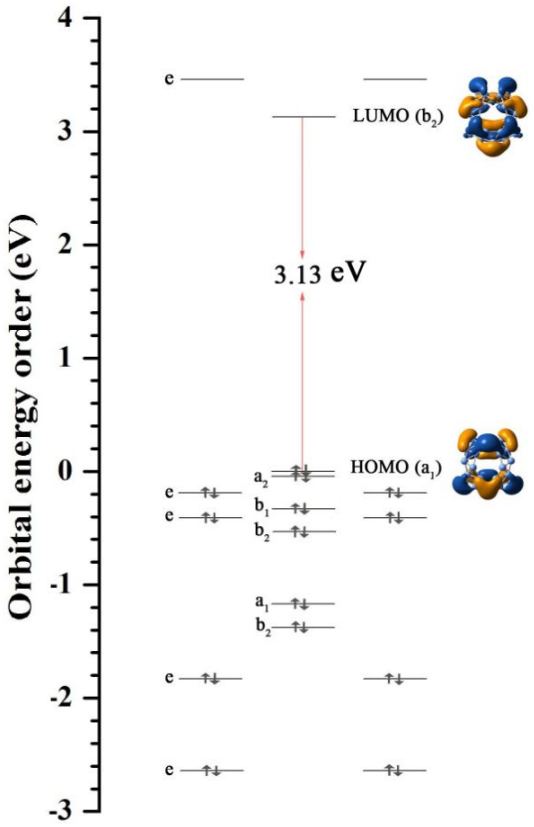


图 5.4 D_{2d} B_{40} 的前线轨道能级图，并标注了 HOMO 与 LUMO 轨道图及 HOMO-LUMO 能隙。

Fig. 5.4 Frontier molecular orbital energy levels of the cage-like D_{2d} B_{40}, with the HOMO and LUMO pictures and the energy gap between them indicated.

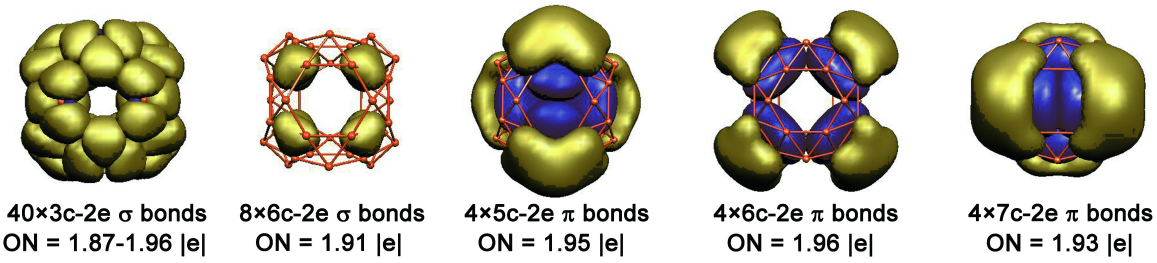


图 5.5 硼球烯 B_{40} 的化学键分析结果。

Fig. 5.5 Results of chemical bonding analyses for borospherene B_{40}.

我们采用 AdNDP 程序对结构 **4** (硼球烯 B_{40})的成键进行分析(图 5.5)。结构 **4** 中共有 60 对价电子，48 个离域σ键很容易被确定，其中在 B_3 三角形上有 40 个 3c-2e σ键，在准平面密堆积 B_6 单元上有 8 个 6c-2e σ键，实际上 B_6 单元的中心 B_3 三角形为

万方数据

6c-2e σ键做出主要贡献。所以 48 个σ键都可以被看作是 3c-2e σ键，而且它们恰好与结构 **4** 表面的 B_3 三角形数目相匹配。即它们均匀地分布在 B_{40} 笼子表面，一个 3c-2e σ键对应一个 B_3 三角形，正好将其全部覆盖。结构 **4** 中剩下的 12 个键被确定为离域π键：沿着相互交织的硼双链 4 个 5c-2e π键，4 个 6c-2e π键和 4 个 7c-2e π键同样均匀分布于 B_{40} 笼子表面。因此，结构 **4** 中所有价电子要么形成离域σ键，要么形成离域π键，与 2D 硼团簇不同的是 B_{40} 中并没有形成定域 2c-2e 键。根据 AdNDP 分析结果可知，平均每个 B 原子为π键骨架贡献 0.6 个电子。硼球烯 B_{40} 中存在的离域σ键和离域π键是非常特殊的，在已知团簇的成键中尚属首例，这正是它具有异常稳定性的潜在原因。配合 AdNDP 成键分析，我们也对硼球烯 B_{40} 进行了 ELF 分析，结果列于图 5.6 中。如图所示，硼球烯 B_{40} 中离域σ键和离域π键所处的位置正好与 AdNDP 成键分析结果一致，只是 ELF 分析结果中部分 2c-2e σ键在 AdNDP 成键模式中被指认为 3c-2e σ键，这种现象在研究稠环芳香性硼烯团簇的成键时已经被观察到。分析结果显示硼球烯 B_{40} 的分叉值 ELF_{σ} =0.80，ELF_{π} =0.59，其平均分叉值 ELF_{av} =0.69。因此基于 ELF 判据，硼球烯 B_{40} 本质上是芳香性体系。此外，在硼球烯 B_{40} 和 B_{40}^-的中心位置计算其核独立化学位移值(NICS)分别为–43 ppm 和–42 ppm，表明硼球烯 B_{40} 和 B_{40}^-都具有三维芳香性(3D-aromaticity)。

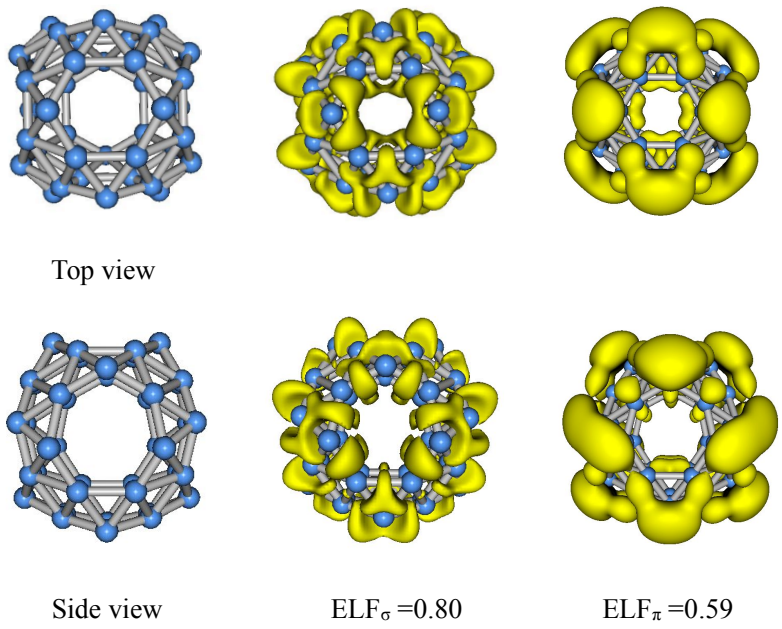


图 5.6 硼球烯 B_{40} 的 ELF 成键模式。

Fig. 5.6 ELF bonding patterns of borospherene B_{40}.

万方数据

B_{40}^-的准平面异构体结构 **1**(C_s, ^{2}A')也是非常有趣的。对于硼正离子团簇而言，2D 到 3D 结构的过渡发生在 B_{16}^+处，但是对于中性硼团簇而言，至今仍未确定其过渡位置[157]。人们已经熟知至少在 n =24 时，B_n^-负离子硼团簇仍然具有 2D 结构，甚至在 n =36 时，B_{36}^-负离子硼团簇也具有 2D 结构。本章研究结果表明对于 B_n^-负离子硼团簇而言，可能 n =40 处是其发生 2D 到 3D 结构过渡的关键尺寸。在 PBE0 水平上计算得知准平面 C_s B_{40}^-的 ADE 值约为 0.7 eV，所以该结构在气相中具有热力学稳定性(图 5.7)。计算结果表明具有准平面结构的 C_s B_{40}^{2-}比具有富勒烯结构的 D_{2d} B_{40}^{2-}稳定 1.46 eV。更有趣的是，结构 **1** 三角晶格中两个相邻的六元孔洞很容易让人联想到 2D β-硼层[24]。如果 B_{36} 被看作是 2D α-sheet 硼层的胚胎，那么不同类型的 2D β-硼层[158]或许可以通过结构 **1** 或结构 **3** 来构筑，从而暗示了延伸或拓展不同类型 2D β-硼层或者α-与β-二元硼层的可行性。

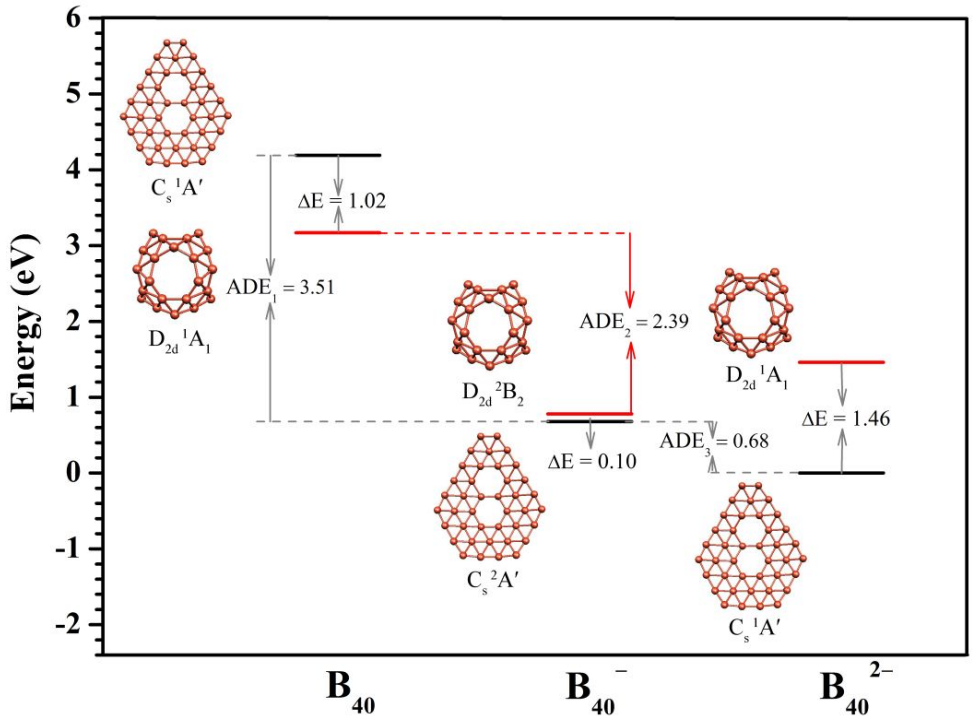


图 5.7 PBE0 水平下 B_{40}, B_{40}^-和 B_{40}^{2-}的两个最低能量异构体的 ADE 值对比图(单位: eV)，包括从准平面 C_s B_{40}^-到 C_s B_{40} 的 ADE_1，从笼状 D_{2d} B_{40}^-到 D_{2d} B_{40} 的 ADE_2 及从笼状 D_{2d} B_{40}^{2-}到 D_{2d} B_{40}^-的 ADE_3。

Fig. 5.7 Comparison of the two lowest-lying isomers of B_{40}, B_{40}^-, and B_{40}^{2-}, with the calculated adiabatic detachment energies (ADEs) from quasi-planar C_s B_{40}^- to C_s B_{40} (ADE_1), from cage-like D_{2d} B_{40}^- to D_{2d} B_{40} (ADE_2) and from cage-like D_{2d} B_{40}^{2-} to D_{2d} B_{40}^- (ADE_3) indicated in eV at PBE0 level.

万方数据

5.3.4 硼球烯 B_{40}^- 的 PES 模拟谱

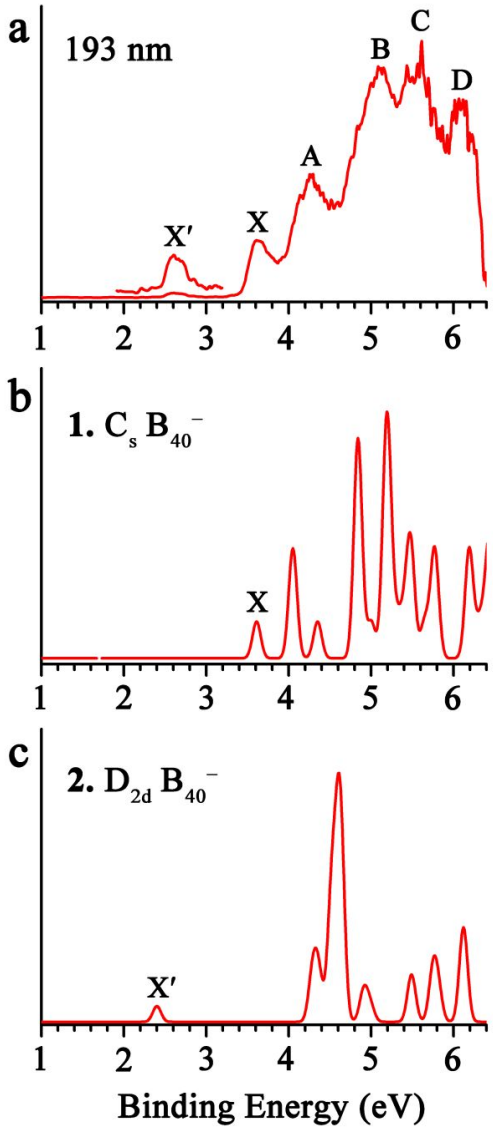


图 5.8 B_{40}^-团簇的 PES 实验谱与模拟谱对比图。

Fig. 5.8 Photoelectron spectrum of the B_{40}^- cluster and comparison with simulated spectra.

为了确定 B_{40}^-的全局极小结构，我们采用 TDDFT 方法[159]对其 ADE 值和 VDE 值进行计算。图 5.8 对结构 **1** 和结构 **2** 的 PES 模拟谱与 B_{40}^-的实验光谱进行对照，发现不论是结构 **1** 还是结构 **2** 都不能单独产生该实验谱。然而，若将二者结合则能很好的解释实验数据。在 PBE0 水平下计算得知结构 **1** 基态 ADE 值为 3.51 eV，VDE 值为 3.60 eV，与实验谱中 X 带所对应的数据 ADE/VDE：3.51/3.63 eV 保持一致。从结构 **1** 获得的更高的结合能值也与实验谱中观察到的谱带 A–D 一一对应。然而，在

万方数据

PBE0 水平下计算得知结构 **2** 基态 ADE 和 VDE 都为 2.39 eV，与实验谱中 X′ 带所对应的数据 ADE/VDE：2.50/2.62 eV 也非常接近。由于结构 **2** 更高的结合能值与结构 **1** 的结合能值发生重叠，所以详细的区分它们是不可行的。尽管如此，我们预测结构 **2** 对其光电子能谱的贡献是较小的，因为与结构 **1** 相比它拥有较高的能量。综上所述，只有将结构 **1** 和结构 **2** 结合才能很好的解释 B_{40}^-团簇的 PES 实验谱。

5.4 本章小结

结合光电子能谱实验和第一性原理计算，我们与国内外同行合作首次在气相中观察到由硼双链交织而成的硼球烯结构 D_{2d} $B_{40}^{-/0}$。硼球烯 B_{40} 可以看作是由顶端和底端二个 B_6 六元环及腰上四个 B_7 七元环相互融合而成，并且沿二重主轴方向稍微拉长，整体分子结构恰似中国红灯笼。我们也可以认为也它是由水平方向八个 B_9 双链和垂直方向四个 B_{10} 双链彼此交织而成，再次表明硼双链在低维硼纳米材料中的重要作用。B_{40} 结构中含有稳定的七元孔洞结构单元，这在传统的碳富勒烯结构中是不存在的，它是继 C_{60} 之后第二个从实验和理论上完全确认的无机非金属团簇。在不同温度下进行分子动力学模拟发现，B_{40} 硼球烯结构非常稳定。B_{40} 的化学成键也非常独特，其表面 48 个 B_3 三角形中形成 48 个三中心二电子离域σ键，12 条硼双链上则覆盖 12 个离域π键。所有离域键在 B_{40} 笼子表面均匀分布，整个分子呈现出立体芳香性。这种双离域笼状芳香性分子在已知分子和团簇中尚属首例。

我们预测由于硼的缺电子性，在凝聚相中相邻的 B_{40} 之间将存在强共价相互作用，从而很难以 B_{40} 作为独立的结构单元形成基于 B_{40} 的材料，比如富勒烯类似物，但是对硼球烯 B_{40} 进行化学修饰和功能化设计应该是可能的。初步计算结果显示用金属原子 Ca，Y，La 对结构 **4** 进行掺杂可以形成金属内嵌硼球烯 M@B_{40}，其中金属原子 M 沿着 B_{40} 的二重轴稍微偏离笼子中心，与 Ca@C_{60} 类似。事实上，结构 **2** 和结构 **4** 都拥有一个比 C_{60} (7.1 Å)略微偏小的直径 6.2 Å，从而比 C_{60} 更适合容纳一个内嵌原子或小分子。初步计算结果也证实结构 **2** 和结构 **4** 可以为 H_2 储存提供有价值的模型体系。比如一个 H_2 分子可以在内嵌 H_2@$B_{40}^{-/0}$分子中被激活，并且直到16个H原子都可以以端基-H的形式与结构 **2** 和结构 **4** 的十六个四配位硼成键。特别是 Ca 覆盖的 B_{40} 有可能成为一种有前景的吸附 H_2 分子的新型材料，结构 **2** 和结构 **4** 中每个 B 原子都在六元孔洞或七元孔洞的边缘上，这可能会促进 H 原子或 H_2 分子的吸附与释放。到目前为止，只有少数笼状团簇得到实验表征，包括 Au_{16}^-，Sn_{12}^{2-}和 Pb_{12}^{2-}[160–162]。该部分工作不仅丰富了硼化学，而且为研究新型硼纳米材料开辟了新道路。

万方数据

万方数据

第六章 金属硼球烯 M@B_{40} (M =Ca, Sr)与 M&B_{40} (M =Be, Mg)

6.1 引言

自从 C_{60} 巴基球被发现之后，人们立即合成了金属内嵌富勒烯结构 La@C_{60}[163]，其中一个 La 原子被内嵌于 C_{60} 笼子中。随后，各式各样的金属内嵌富勒烯，非金属掺杂的富勒烯被报道[164–171]，其中包括具有 C_{5v} 对称性的 Ca@C_{60}，它们的出现很大程度上丰富了富勒烯家族。作为周期表中元素 C 的近邻元素，在过去的十几年中，人们通过一系列结合气相光电子能谱(PES)和第一性原理计算的研究证实硼团簇 $B_n^{-/0}$ 在很大尺寸范围内(n =3-25,30,35,36)都具有平面或准平面结构[33–44]。最近，本课题组与其合作者报道了第一个全硼富勒烯或称硼球烯 D_{2d} $B_{40}^{-/0}$。该项实验观测结果不仅表明 $B_n^{-/0}$ 硼团簇从二维到三维的结构过渡发生在一个前所未有的尺寸 n =40 附近，而且标志着硼球烯化学的起源。同时，期望硼球烯拥有类似于碳富勒烯的丰富化学。人们已经证实理论上提出的笼状 B_{80} 富勒烯结构并没有具有核壳结构(core-shell)的异构体稳定，B_{40} 正好是 B_{80} 团簇尺寸的一半。实验结果表明硼球烯 B_{40}^- 和 B_{40} 是由硼双链相互交织而成，结构顶部与底部分别有一个六元孔洞，同时结构腰部有四个七元孔洞。作为与其他低能量异构体分离很好的全局极小结构，D_{2d} B_{40} 本质上是具有σ与π双离域特性的三维芳香性体系。硼球烯 B_{40} 的直径为 6.2 Å，分别比 C_{60} (7.1 Å)和 B_{80} (8.2 Å)小 1.0 和 2.0 Å，这使得 B_{40} 可以在其结构内部容纳一些原子或小分子从而形成内嵌硼球烯 M@B_{40}，类似于内嵌 M@C_{60} 和 M@B_{80}[54,55,172,173]。同时，B_{40} 笼子表面上的六元孔洞，特别是七元孔洞的存在使得金属原子有可能以外挂的形式与 B_{40} 笼子配位。不管从基础研究的角度还是从实际应用的角度，这类内嵌式和外挂式化合物都能激发起人们的研究兴趣。

在密度泛函理论(DFT)水平上，我们对一系列金属内嵌硼球烯 M@B_{40} 和金属外挂硼球烯 M&B_{40}(M = Be,Mg,Ca,Sr)进行了系统的理论计算，目的在于探索硼球烯 B_{40} 作为分子器件的潜能。广泛的结构搜索表明 Ca@B_{40} (**1**, C_{2v}, $^1A_1$)和 Sr@B_{40} (**3**, D_{2d}, $^1A_1$)的全局极小结构都是金属内嵌硼球烯结构，其中金属原子内嵌于笼子中心，而 Be&B_{40} (**5**, C_s, $^1A'$)和 Mg&B_{40} (**7**, C_s, $^1A'$)则拥有金属外挂硼球烯结构，其中金属原子以七配位的形式面覆盖于 B_{40} 笼子腰部的七元孔洞上。这些金属硼球烯都被证明是 M^{2+} 与 B_{40}^{2-} 之间的电荷转移复合物，并且保持了 B_{40} 笼子的结构与化学完整性。与 D_{2d} B_{40} 类似，它们也具有σ电子和π电子双离域的化学成键特征。该部分工作提出了金属硼球烯

万方数据

MB_{40} 的可行性，虽然只是最简单的硼球烯化学，但却标志着对硼球烯进行化学修饰研究的开始。

6.2 计算方法

我们采用极小值跳跃(MH)算法对 CaB_{40} 进行全局极小结构搜索[82,83]，并且配合广泛的手工搭建。基于已经报道的硼球烯 $B_{40}^{-/0}$ 的低能量异构体，从不同的初始结构出发开展了七组独立的 MH 运算，共找到其势能面上的 3500 个驻点。随后，在 PBE0/6-311+G*水平上[107,152]对找到的低能量异构体进行优化，PBE0 方法已经在先前的工作中作为基准方法来研究硼团簇[174]。作为对比，我们又对在 PBE0/6-311+G*水平上高于全局极小结构 1 eV 以内的低能量异构体在 TPSSh/6-311+G*[151]水平上进行计算。所有能量都考虑了零点校正能。MB_{40} (M =Sr, Be, Mg)相应的低能量异构体也在 PBE0/6-311+G*水平上进行优化(对 Sr 则采用斯图加特赝式基组[175,176])。为了保证所研究的结构都是真正的极小，我们都对其进行频率计算。通过 NBO 程序[177]对该体系的自然原子电荷进行分析。通过 TD-DFT 方法[178]对该体系相应的负离子进行光电子能谱模拟。采用适配性自然密度划分(AdNDP)程序对其进行化学成键分析[85]。分子动力学模拟通过 CP2K 软件[86,87]来完成。本章所有电子结构计算都是通过 Gaussian09 程序完成[105]。

6.3 结果与讨论

6.3.1 金属内嵌硼球烯 C_{2v} $Ca@B_{40}$ 的结构与稳定性

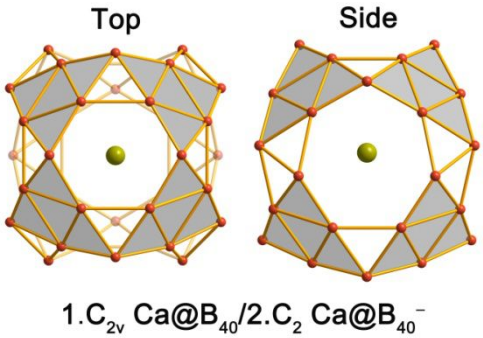
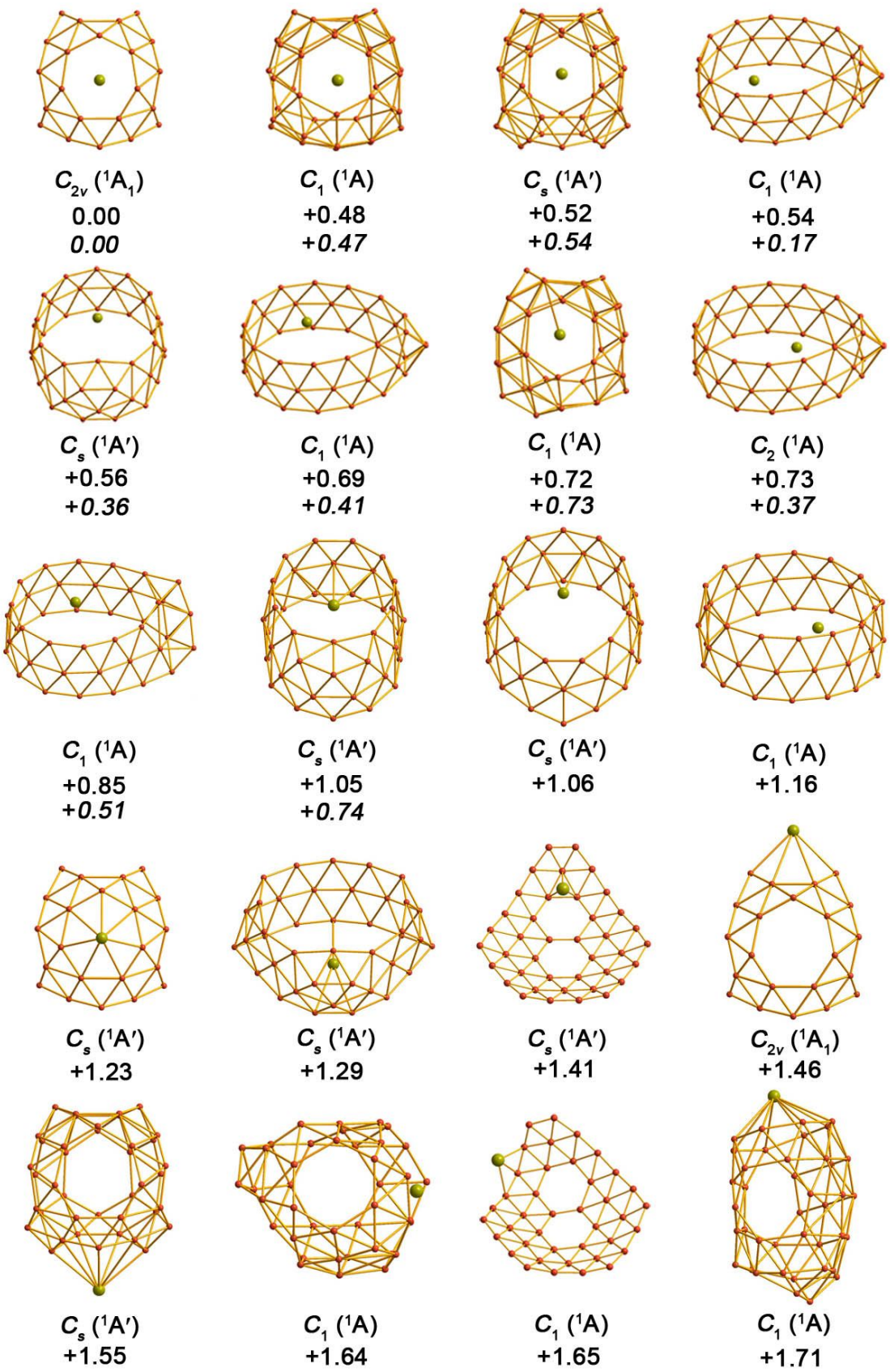


图 6.1 PBE0/6-311+G*水平下 C_{2v} $Ca@B_{40}$ (**1**)和 C_2 $Ca@B_{40}^-$ (**2**)的优化构型，左边为俯视图，右边为侧视图。

Fig. 6.1 Optimized structures of C_{2v} $Ca@B_{40}$ (**1**) and C_2 $Ca@B_{40}^-$ (**2**) at the PBE0/6-311+G* level. Left: top view. Right: side view.

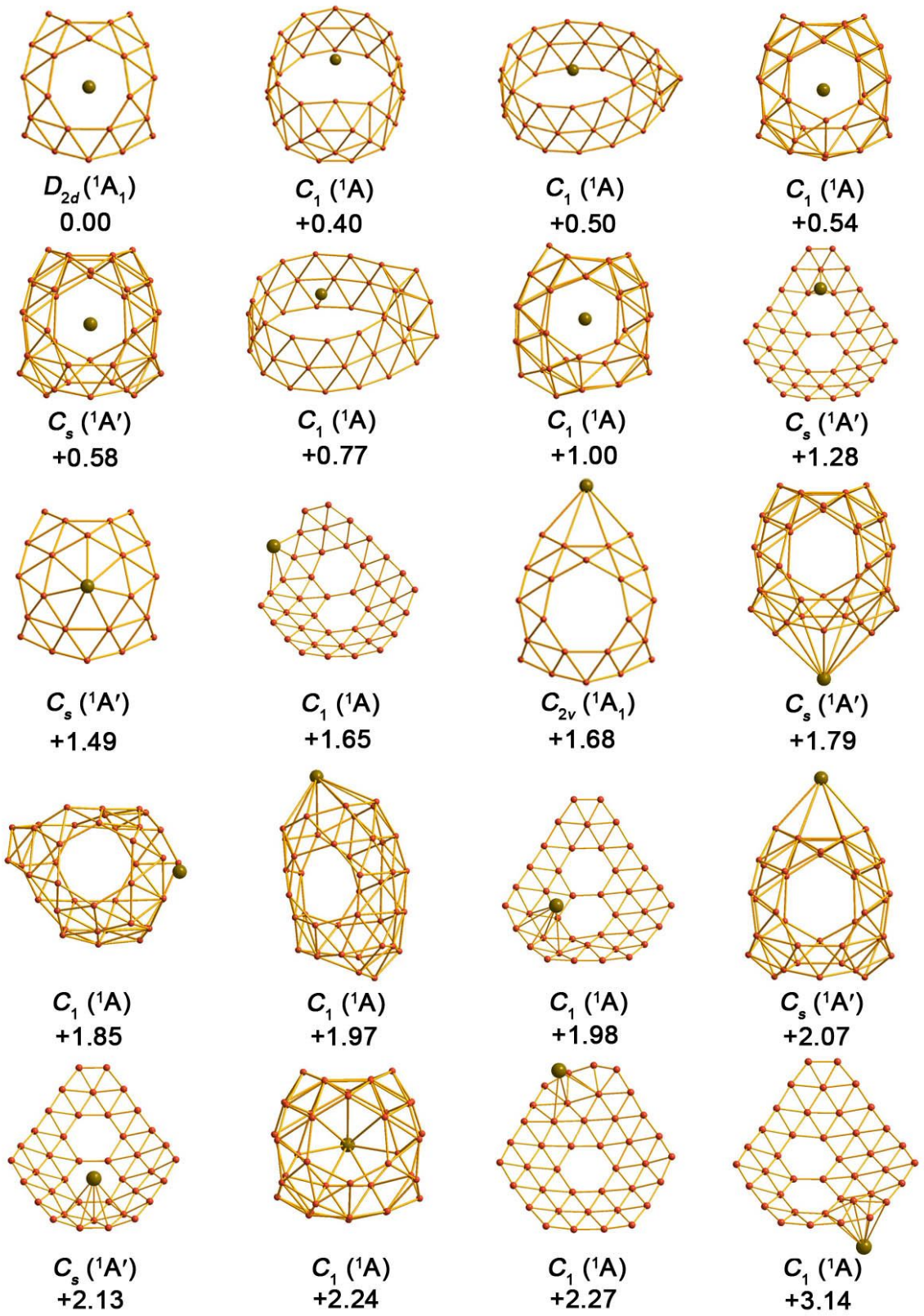
万方数据

(a) Ca-B_{40}


C_{2v} ($^1A_1$)
0.00
0.00
C_1 (^1A)
+0.48
+0.47
C_s ($^1A'$)
+0.52
+0.54
C_1 (^1A)
+0.54
+0.17
C_s ($^1A'$)
+0.56
+0.36
C_1 (^1A)
+0.69
+0.41
C_1 (^1A)
+0.72
+0.73
C_2 (^1A)
+0.73
+0.37
C_1 (^1A)
+0.85
+0.51
C_s ($^1A'$)
+1.05
+0.74
C_s ($^1A'$)
+1.06
C_1 (^1A)
+1.16
C_s ($^1A'$)
+1.23
C_s ($^1A'$)
+1.29
C_s ($^1A'$)
+1.41
C_{2v} ($^1A_1$)
+1.46
C_s ($^1A'$)
+1.55
C_1 (^1A)
+1.64
C_1 (^1A)
+1.65
C_1 (^1A)
+1.71

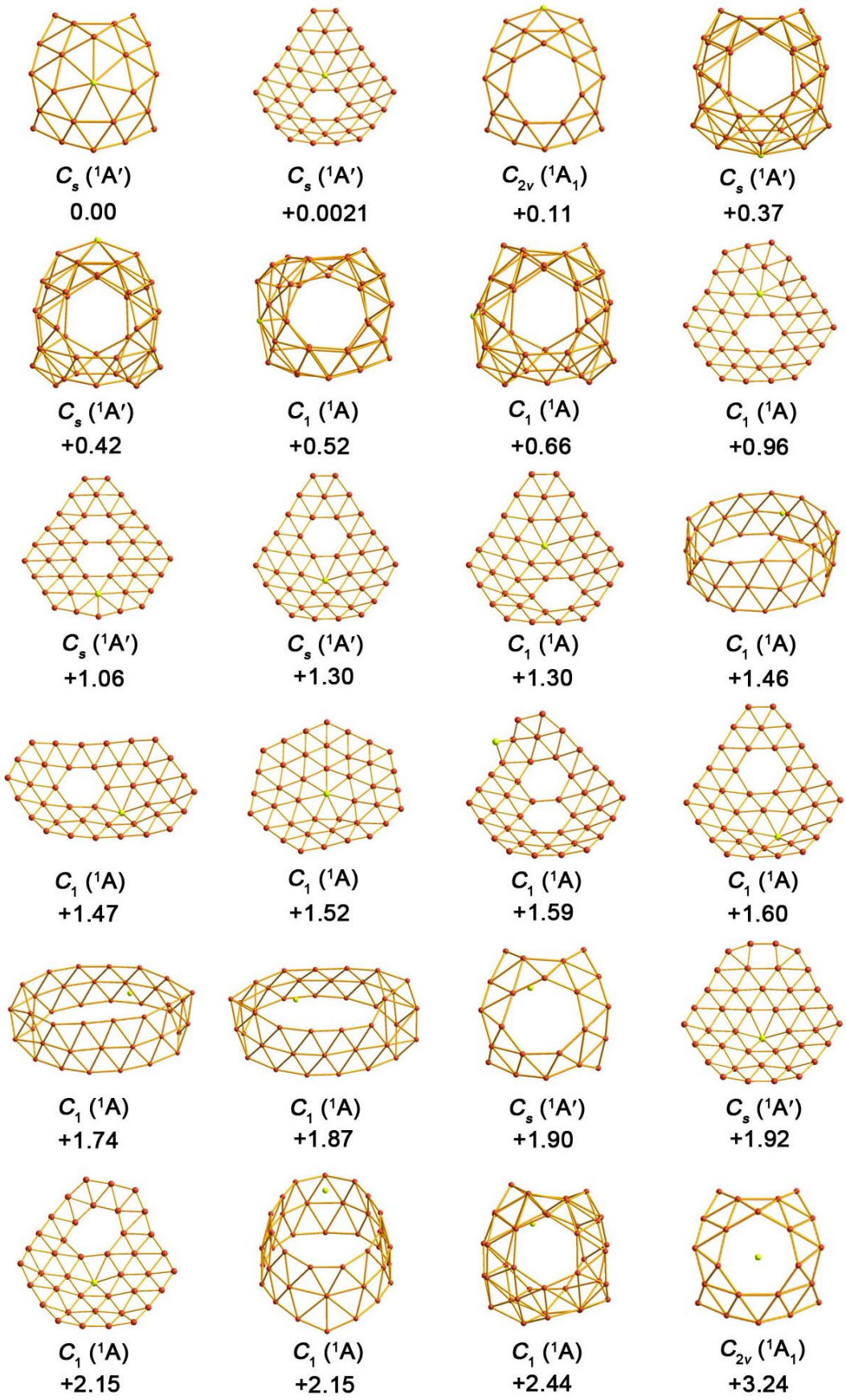
万方数据

(b) Sr-B_{40}


D_{2d} ($^1A_1$)
0.00
C_1 (^1A)
+0.40
C_1 (^1A)
+0.50
C_1 (^1A)
+0.54
C_s ($^1A'$)
+0.58
C_1 (^1A)
+0.77
C_1 (^1A)
+1.00
C_s ($^1A'$)
+1.28
C_s ($^1A'$)
+1.49
C_1 (^1A)
+1.65
C_{2v} ($^1A_1$)
+1.68
C_s ($^1A'$)
+1.79
C_1 (^1A)
+1.85
C_1 (^1A)
+1.97
C_1 (^1A)
+1.98
C_s ($^1A'$)
+2.07
C_s ($^1A'$)
+2.13
C_1 (^1A)
+2.24
C_1 (^1A)
+2.27
C_1 (^1A)
+3.14

万方数据

(c) Be-B_{40}


C_s (^{1}A′)
0.00
C_s (^{1}A′)
+0.0021
C_{2v} (^{1}A$_1$)
+0.11
C_s (^{1}A′)
+0.37
C_s (^{1}A′)
+0.42
C_1 (^{1}A)
+0.52
C_1 (^{1}A)
+0.66
C_1 (^{1}A)
+0.96
C_s (^{1}A′)
+1.06
C_s (^{1}A′)
+1.30
C_1 (^{1}A)
+1.30
C_1 (^{1}A)
+1.46
C_1 (^{1}A)
+1.47
C_1 (^{1}A)
+1.52
C_1 (^{1}A)
+1.59
C_1 (^{1}A)
+1.60
C_1 (^{1}A)
+1.74
C_1 (^{1}A)
+1.87
C_s (^{1}A′)
+1.90
C_s (^{1}A′)
+1.92
C_1 (^{1}A)
+2.15
C_1 (^{1}A)
+2.15
C_1 (^{1}A)
+2.44
C_{2v} (^{1}A$_1$)
+3.24

万方数据

(d) Mg-B_{40}

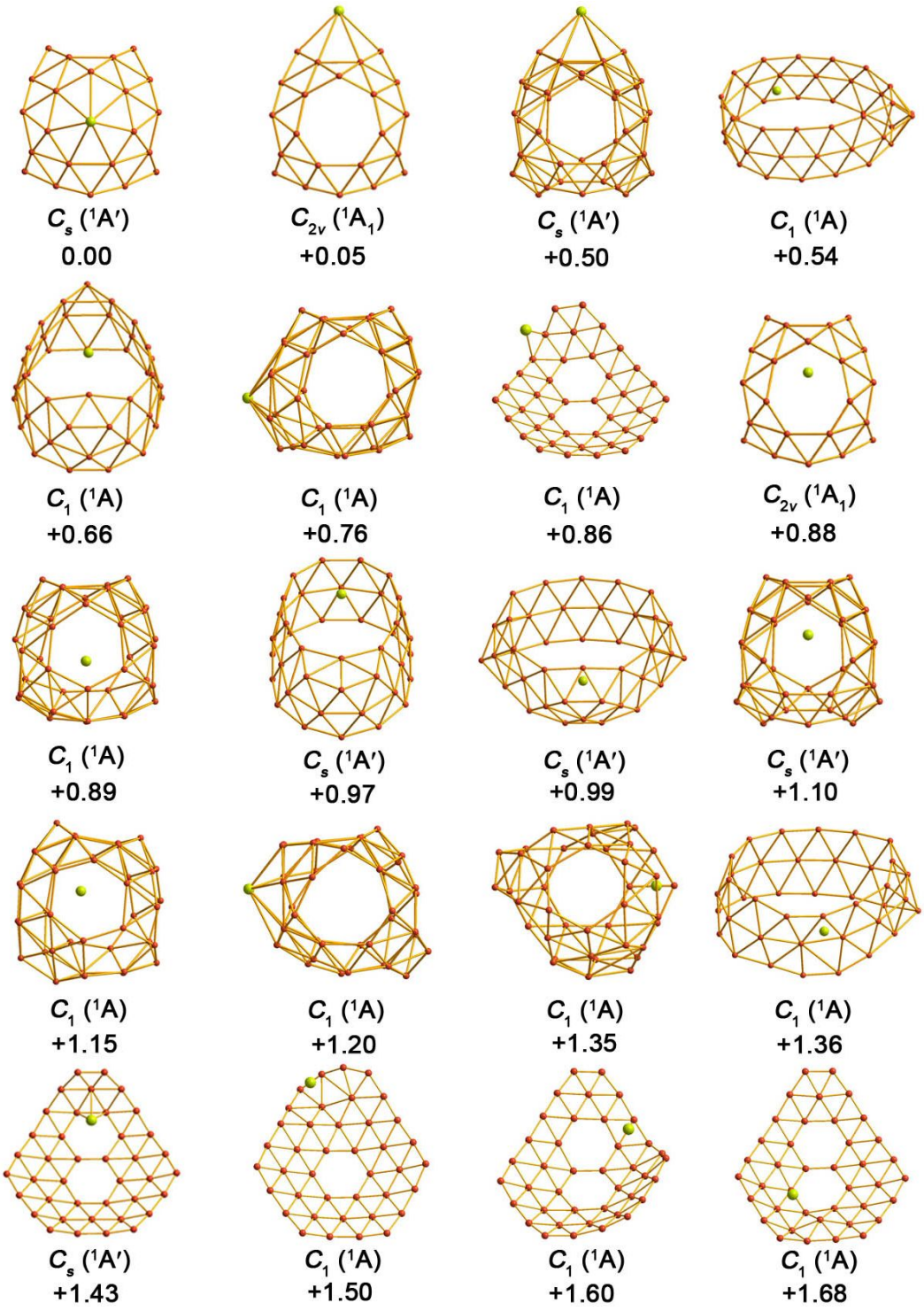


图 6.2 PBE0 和 TPSSh(斜体)水平下(a) CaB_{40}, (b) SrB_{40}, (c) BeB_{40} 和(d) MgB_{40} 的低能量异构体，并标注以 eV 为单位的相对能量值，且所有能量值都考虑了零点校正能。

Fig. 6.2 Low-lying isomers of (a) CaB_{40}, (b) SrB_{40}, (c) BeB_{40}, and (d) MgB_{40} with their relative energies indicated in eV at the PBE0 and TPSSh (*in italic*) levels. All the energies have been corrected for zero-point energies.

万方数据

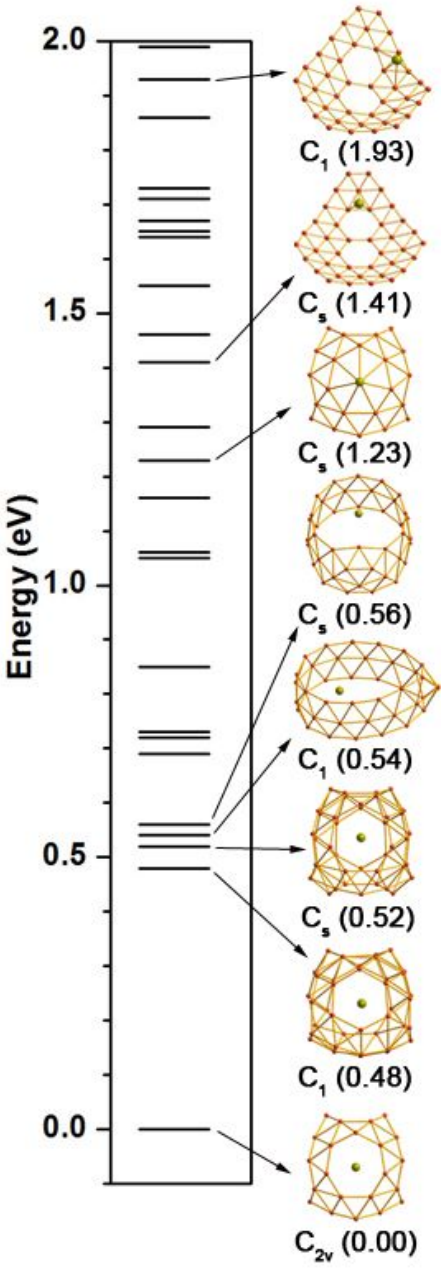


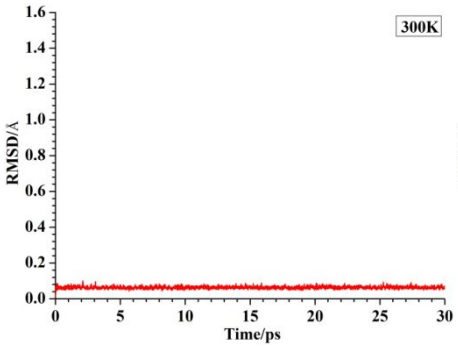
图 6.3 PBE0/6-311+G*水平下 CaB_{40} 的构型能量谱。

Fig. 6.3 Configurational energy spectrummof CaB_{40} at the PBE0/6-311+G* level.

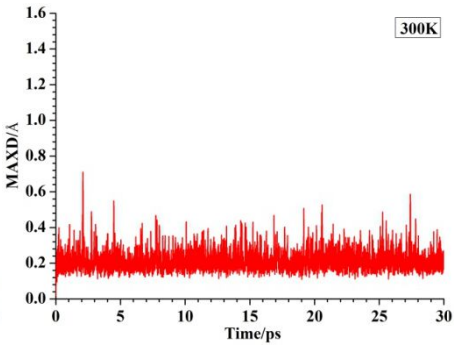
我们主要集中对金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)进行研究，与其相对应的碳富勒烯类似物 C_{5v} Ca@C_{60} 已经在实验上被观察到[165]。采用极小值跳跃算法(MH)对 CaB_{40} 进行全局极小结构搜索，从七个独立且结构迥异的初始结构出发，我们找到其势能面上 3500 多个驻点。基于 B_{40} 低能量异构体，我们也手工搭建了大量异构体。图 6.1 给出了杂化密度泛函 PBE0 水平下，中性分子 C_{2v} Ca@B_{40} ($^1A_1$) (**1**)和稍微扭曲的负离

万方数据

(a)

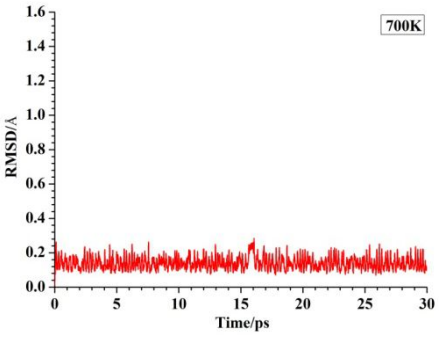


RMSD =0.11Å (on average)

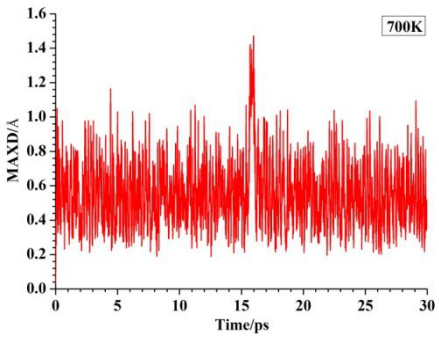


MAXD =0.43Å (on average)

(b)

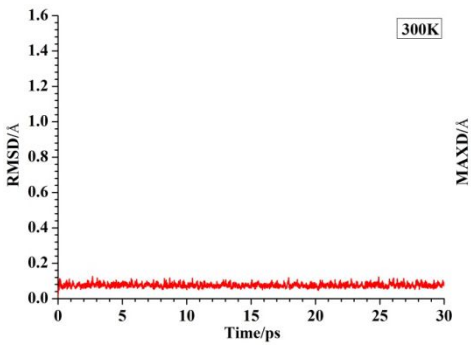


RMSD =0.14Å (on average)

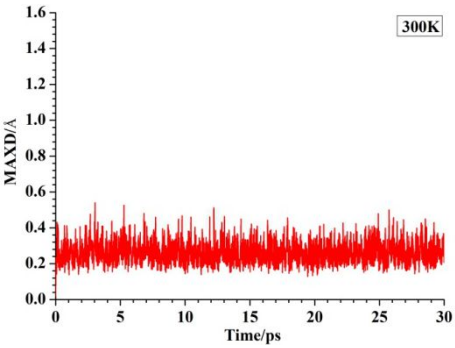


MAXD =0.55Å (on average)

(c)

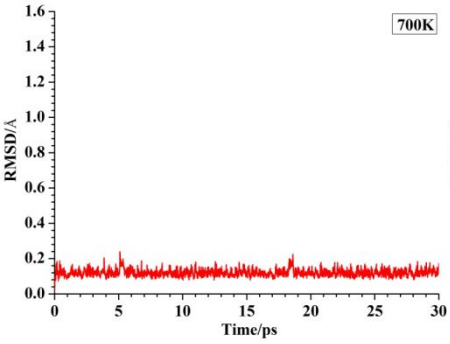


RMSD =0.08Å (on average)

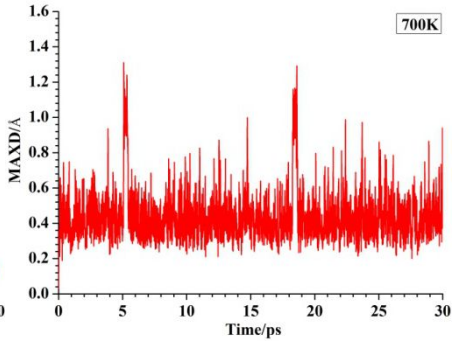


MAXD =0.26Å (on average)

(d)



RMSD =0.12Å (on average)



MAXD =0.44Å (on average)

万方数据

图 6.4 金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} 在(a) 300K 与(b) 700K 以及 D_{2d} Sr@B_{40} 在(c) 300K 与(d) 700K 下 30 ps 的分子动力学模拟结果，并标注了以Å为单位的均方根偏差值(RMSD)和最大键长偏离值(MAXD)。

Fig. 6.4 Molecular dynamics simulations of endohedral metalloborospherene C_{2v} Ca@B_{40} at (a) 300K and (b) 700K and D_{2d} Sr@B_{40} at (c) 300K and (d) 700K for 30 ps, respectively. The root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) are indicated in Å.

子 C_2 Ca@B_{40} (^{2}A) (**2**)的结构俯视图与侧视图，其他低能量异构体总结在图 6.2 中。在 PBE0 水平下 CaB_{40} 的构型能量谱列于图 6.3 中。有趣且鼓舞人心的是，手工搭建的金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)被证实是其全局极小结构，在 PBE0 水平下它至少比其他异构体稳定 0.5 eV。在 Ca@B_{40} (**1**)中 Ca 原子沿着 C_2 轴稍微偏离笼子中心约 0.27 Å。作为对照，已有报道指出在 C_{5v} Ca@C_{60} 中 Ca 原子沿着 C_5 轴偏离笼子中心约 0.70 Å。完美金属内嵌硼球烯结构 D_{2d} Ca@B_{40} 在能量上仅比 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)高出 0.02 eV，在 PBE0 水平下 D_{2d} Ca@B_{40} 被证明是拥有一个 80 cm^{-1} 虚频的过渡态。因此，Ca@C_{40} 实际上有两个等价的全局极小结构，如果将过渡态 D_{2d} Ca@B_{40} 中的 Ca 原子沿着 C_2 轴慢慢移动，二者几乎可以无能垒地相互转化。我们注意到第二个、第三个和第七个低能量异构体也都是金属内嵌硼球烯结构(图 6.2 (a))。在 PBE0 水平下，金属外挂硼球烯结构 C_s Ca&B_{40} 在能量上比全局极小结构高出 1.23 eV，它们之间所有的其他低能量异构体都具有三环管状构型，其中金属原子位于管子内部。在 DFT-TPSSh 水平下计算的前十个低能量异构体的相对能量顺序与 PBE0 水平下的能量顺序是一致的(图 6.2 (a))。所以 PBE0 与 TPSSh 水平下的计算结果都证明 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)是该体系的最低能量异构体。

分子动力学模拟结果证明了金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)的动力学稳定性，结果总结于图 6.4 中。在 300K 和 700K 下，30 ps 的分子动力学模拟过程中其结构完整性保持的很好。相对于全局极小结构，300K 下其键长变化的均方根偏差值为 0.11 Å，最大键长偏离值为 0.43 Å；700K 下其键长变化的均方根偏差值为 0.14 Å，最大键长偏离值为 0.55 Å。因此在动力学过程中，B_{40} 作为非常稳定的结构单元以某种机制将金属原子很好的束缚于笼子中心。

6.3.2 金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} 的成键特征

为了进一步理解金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)的稳定性，我们通过适配性自然密度划分分析程序(AdNDP)对其化学成键进行分析，AdNDP 程序是自然键轨道(NBO)

万方数据

分析程序的拓展。如图 6.5 所示，AdNDP 分析结果显示在 B_{40} 笼子表面 40 个 B_3 三角形上有 40 个 3c-2e σ键，8 个准平面密堆积 B_6 三角形上有 8 个 6c-2e σ键。由于在准平面密堆积 B_6 三角形中，中心 B_3 三角形对 6c-2e σ键提供了主要贡献，所以事实上以上提到的 48 个σ键都可以看作离域 3c-2e σ键，一个σ键对应一个 B_3 三角形。其余 13 个键形成了π键骨架，并且很容易将它们分成 4 套π体系：在笼子的顶部与底部分别有 4 个 5c-2e π键和 4 个 7c-2e π键，在笼子的腰部有 4 个 6c-2e π键以及环绕整个笼子表面有一个 40c-2e π键。总体而言，这 13 个离域π键又一次几乎均匀地覆盖于整个笼子表面。因此，尽管 B_{40} 本质上是缺电子体系，但是在分子表面沿着相互交织硼双链的电子云中存在σ电子与π电子双离域，从而致使该体系表现出高度稳定性。除了与 D_{2d} B_{40} 的 LUMO 相对应的 40c-2e π键，金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)的成键模式与 D_{2d} B_{40} 硼球烯[179]非常相似。随后我们发现 Ca@B_{40} (**1**)本质上是 Ca^{2+}与 B_{40}^{2-}之间的电子转移复合物。显而易见的是，将 Ca^{2+}反离子引入 D_{2d} B_{40}^{2-}中后，有效地稳定了该体系(图 6.5)。C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)与 D_{2d} B_{40} 在成键方面的相似性进一步证实了 D_{2d} B_{40} 硼球烯的化学稳定性。

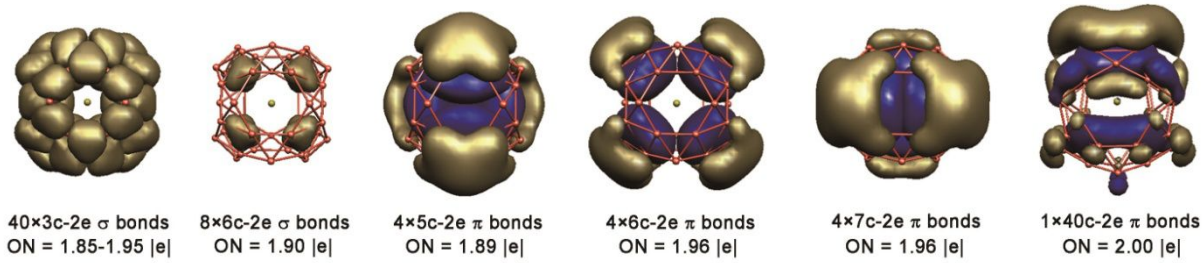


图 6.5 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)的 AdNDP 成键模式，并标注了相应的占据值(ONs)。

Fig. 6.5 Bonding pattern of C_{2v} Ca@B_{40} (**1**) from adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses. The occupation numbers (ONs) are indicated.

6.3.3 金属内嵌硼球烯 C_2 Ca@B_{40}^-的 PES 模拟谱

我们采用 TD-DFT 方法对 C_2 Ca@B_{40}^-负离子的 PES 谱进行模拟，期望将来有助于实验上表征金属内嵌硼球烯 C_{2v} Ca@B_{40} (**1**) (图6.6)。除了前面的三个弱峰，C_2 Ca@B_{40}^-负离子的 PES 模拟谱与实验上观察到的 D_{2d} B_{40}^-的 PES 谱很相似。理论预测结果显示 C_2 Ca@B_{40}^-有一个非常低的第一垂直剥离能(VDE) 2.35 eV (^{1}A)，该值甚至比 D_{2d} B_{40}^-的 VDE 值都低(实验第一 VDE 值为 2.62 eV)。C_2 Ca@B_{40}^-的第一个弱峰源于从单占据分子轨道(α-SOMO)中剥离掉一个电子，在 D_{2d} B_{40}^-中该轨道是不被占据

万方数据

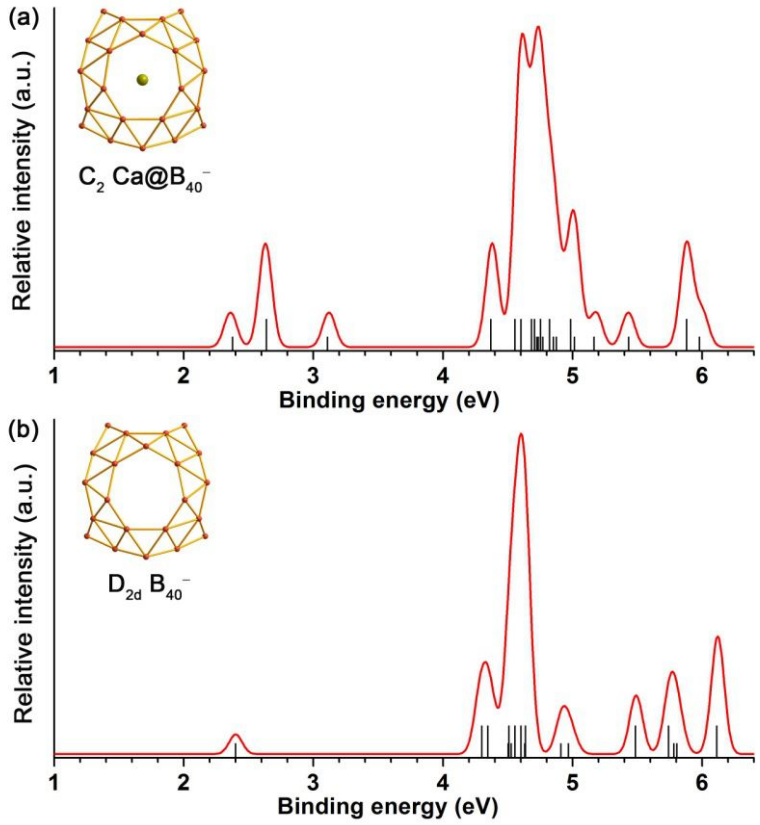


图6.6 (a) C_2 Ca@B_{40}^- 与(b) D_{2d} B_{40}^-的PES模拟谱对照图。

Fig. 6.6 Simulated photoelectron spectrum of (a) C_2 Ca@B_{40}^-, as compared with that of (b) D_{2d} B_{40}^-.

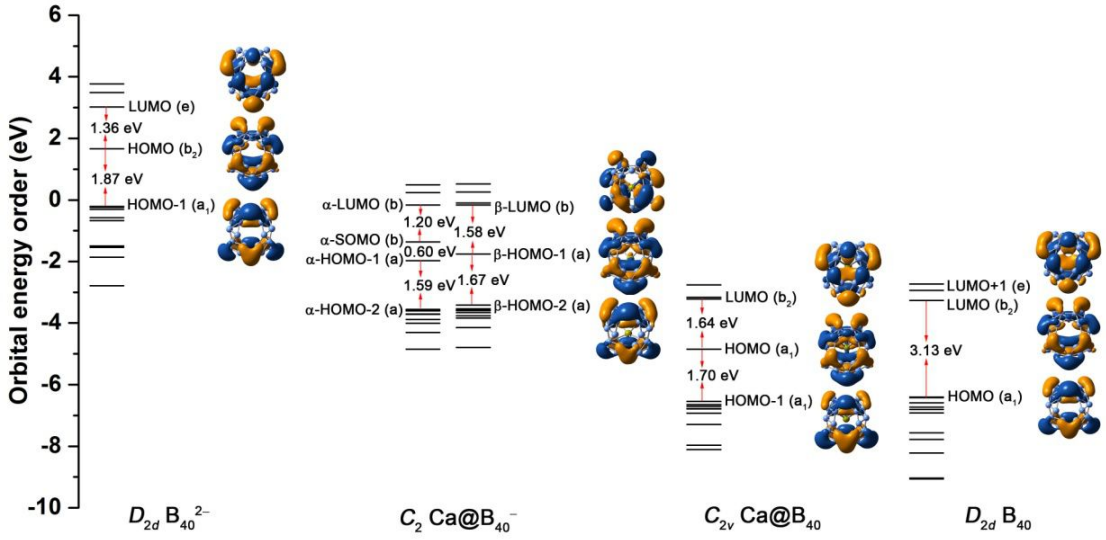


图6.7 金属内嵌硼球烯C_{2v} Ca@B_{40}和C_2 Ca@B_{40}^-与硼球烯D_{2d} B_{40}^{2-}和D_{2d} B_{40}的前线轨道能级对比图。

Fig. 6.7 Frontier molecular orbital energy levels of endohedral metalloborospherenes C_{2v} Ca@B_{40} and C_2 Ca@B_{40}^-, as compared with those of borospherenes D_{2d} B_{40}^{2-} and D_{2d} B_{40}.

万方数据

的(图6.7)。计算得知 C_2 Ca@B_{40}^-的第二个 VDE 值为 2.62 eV (^{3}B)，源于从β-HOMO-1剥离掉一个电子，而 C_2 Ca@B_{40}^-的第三个 VDE 值为 3.11 eV (^{1}B)，源于从α-HOMO-1剥离掉一个电子。C_2 Ca@B_{40}^-中3.1 eV 到4.4 eV 之间的能隙，粗略地反应了 D_{2d} B_{40}^-中的能隙，从而证实了硼球烯 D_{2d} B_{40} 电子结构的稳定性。虽然 D_{2d} B_{40}^-与 C_2 Ca@B_{40}^-能级不同，但是硼球烯 D_{2d} B_{40}^- 的 PES 中更高的激发态也在 C_2 Ca@B_{40}^-的 PES 模拟谱中有所体现。

6.3.4 对比 M@B_{40}(M =Ca,Sr)与 M&B_{40}(M =Be,Mg)

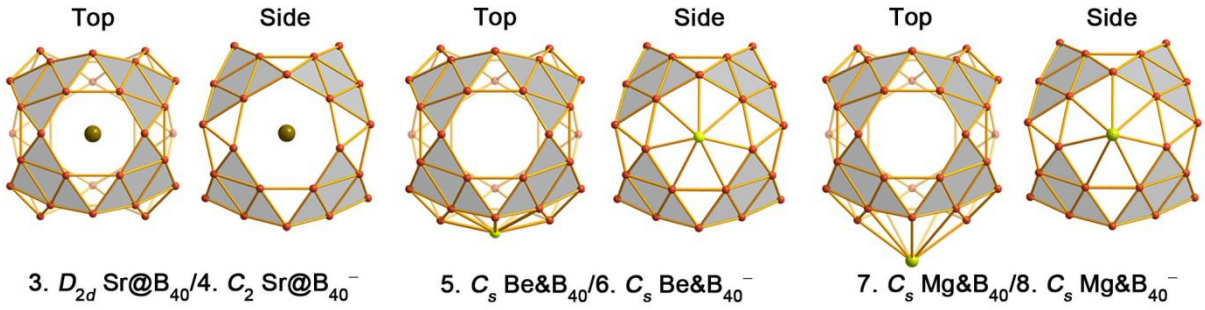


图6.8 PBE0/6-311+G*水平下D_{2d} Sr@B_{40} (^{1}A$_1$) (**3**), C_s Be&B_{40} (^{1}A′) (**5**), C_s Mg&B_{40} (^{1}A′) (**7**), C_2 Sr@B_{40}^- (^{2}A) (**4**), C_s Be&B_{40}^- (^{2}A′) (**6**)及C_s Mg&B_{40}^- (^{2}A′) (**8**)优化构型的俯视图与侧视图。

Fig. 6.8 Top and side views of the optimized structures of D_{2d} Sr@B_{40} (^{1}A$_1$) (**3**), C_s Be&B_{40} (^{1}A′) (**5**), and C_s Mg&B_{40} (^{1}A′) (**7**) at the PBE0/6-311+G* level, along with their monoanions C_2 Sr@B_{40}^- (^{2}A) (**4**), C_s Be&B_{40}^- (^{2}A′) (**6**), and C_s Mg&B_{40}^- (^{2}A′) (**8**).

考虑到Be、Mg、Ca和Sr在周期表中属于同一族，基于已获得的CaB_{40}和CaB_{40}^-的结果，我们也对照地对其他碱土金属与B_{40}形成的复合物进行结构搜索和DFT计算。图6.8给出了在DFT-PBE0水平下D_{2d} Sr@B_{40} (^{1}A$_1$) (**3**)，C_s Be&B_{40} (^{1}A') (**5**)，C_s Mg&B_{40} (^{1}A') (**7**)以及它们的负离子C_2 Sr@B_{40}^- (^{2}A) (**4**)，C_s Be&B_{40}^- (^{2}A') (**6**)，C_s Mg&B_{40}^- (^{2}A') (**8**)优化构型的俯视图与侧视图。SrB_{40}，BeB_{40}和MgB_{40}的典型低能量异构体整理于图6.2中。具有完美D_{2d}对称性的金属内嵌硼球烯Sr@B_{40} (**3**)被证明是SrB_{40}体系的全局极小结构，它至少比其他异构体稳定0.40 eV。该结果表明在金属内嵌硼球烯构型中Sr作为中心原子在几何上与B_{40}笼子完美匹配。而金属外挂硼球烯构型C_s Sr&B_{40}却非常不稳定，与金属内嵌硼球烯D_{2d} Sr@B_{40} (^{1}A$_1$) (**3**)相差1.49 eV。相似地，分子动力学结果显示(图6.4)30 ps的分子动力学模拟过程中D_{2d} Sr@B_{40} (^{1}A$_1$) (**3**)的结构完整性保持的很好。相对于全局极小结构，300K下其键长变化的均方根偏差值为0.08 Å，最大

万方数据

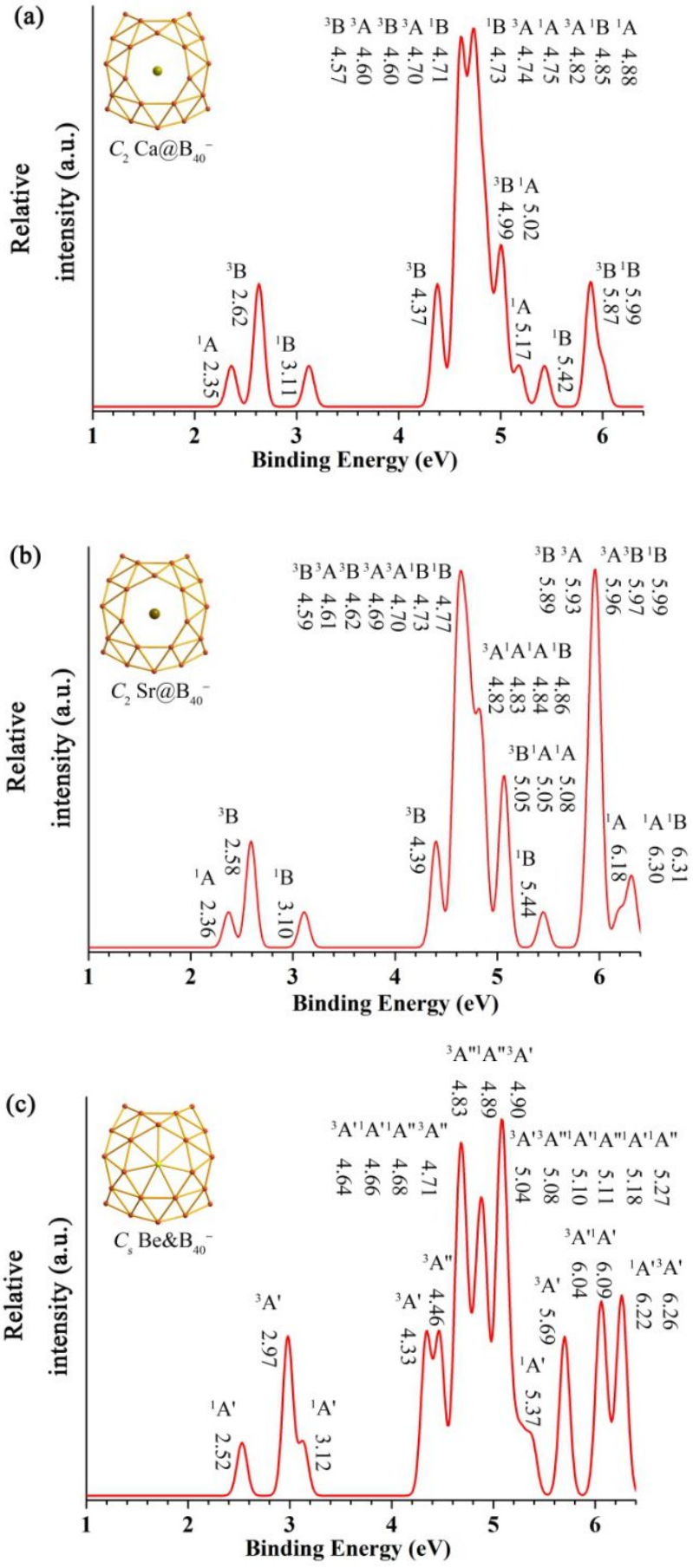
键长偏离值为0.26 Å；700K下其键长变化的均方根偏差值为0.12 Å，最大键长偏离值为0.44 Å。综上所述，D_{2d} Sr@B_{40} ($^1A_1$) (**3**)的RMSD值和MAXD值比C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)都小，所以D_{2d} Sr@B_{40} (**3**)在动力学上甚至比Ca@B_{40} (**1**)还要稳定。

与 Ca 和 Sr 相反的是，由于 Be 和 Mg 原子半径较小，用 Be 和 Mg 修饰 B_{40} 后倾向于形成金属外挂硼球烯结构 C_s Be&B_{40} (^{1}A') (**5**)和 C_s Mg&B_{40} (^{1}A') (**7**)，在 PBE0 水平下其能量分别比相应的金属内嵌硼球烯结构 C_{2v} Be@B_{40} 和 C_{2v} Mg@B_{40} 高出 3.24 和 0.88 eV。在金属外挂硼球烯构型中，Be 和 Mg 以面覆盖η^7形式占据了 B_{40} 腰部的 B_7 七元孔洞。这主要是由于内嵌式构型中小尺寸的 Be 和 Mg 与 B_{40} 笼子不匹配，而外挂式构型中 Be 原子在尺寸上与 B_{40} 笼子的 B_7 七元孔洞非常匹配，形成了一个近乎完美的七配位金属中心。由于尺寸效应的影响，Mg 在巨大张力作用下形成了一个凸面结构(图 6.8)。因此，从 Sr (2.15Å)、Ca (1.97Å)、Mg (1.60Å)到 Be (1.13Å)，随着原子半径的减小，碱土金属原子从 B_{40} 笼内移动到笼外，其中 Sr 恰好位于笼子的中心，而 Be 则在 B_{40} 笼子表面形成几乎完美的填充七边形。

在 PBE0 水平下对于反应 M+B_{40} =MB_{40}，C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)，D_{2d} Sr@B_{40} ($^1A_1$) (**3**), C_s Be&B_{40} (^{1}A') (**5**)和 C_s Mg&B_{40} (^{1}A') (**7**)的形成能都是负值，分别为−78.5 kcal/mol，−82.2 kcal/mol，−67.1 kcal/mol 和−20.0 kcal/mol，表明 M 与 B_{40} 之间存在强相互作用。我们注意到该系列团簇中 C_s Mg&B_{40} (^{1}A') (**7**)具有最低的形成能，这主要是由尺寸效应所导致，即 Mg 原子离 B_{40} 笼子中心最远(图 6.8)。计算结果显示体系中 Be、Mg、Ca 和 Sr 的自然原子电荷分别为+1.57|e|，+1.18|e|，+1.60|e|和+1.58|e|，表明在金属硼球烯中碱土金属原子都是作为电子供体给 B_{40} 笼子提供约两个电子，形成典型的电子转移复合物 $M^{2+}B_{40}^{2-}$。此外，C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)和 D_{2d} Sr@B_{40} ($^1A_1$) (**3**)的高度稳定性也跟 B_{40} 与 Ca、Sr 空的 d 轨道之间存在弱反馈作用有关。的确，在结构 **1** 中其中心金属原子 Ca 的电子组态为 $4s^{0.21}3d^{0.15}$，在结构 **3** 中其中心金属原子 Sr 的电子组态为 $5s^{0.16}4d^{0.20}$。然而，在 BeB_{40} 和 MgB_{40} 中这种配位作用是不存在的。

正如图 6.9 所示，尽管 C_2 Ca@B_{40}^- (^{2}A) (**2**)，C_2 Sr@B_{40}^- (^{2}A) (**4**)，C_s Be&B_{40}^- (^{2}A') (**6**)及 C_s Mg&B_{40}^- (^{2}A') (**8**)的几何结构并不相同，但针对该系列金属硼球烯团簇所模拟的 PES 光谱都与 D_{2d} B_{40}^-的 PES 光谱非常相似。C_{2v} Ca@B_{40} (**1**)与 D_{2d} Sr@B_{40} ($^1A_1$) (**3**)的红外(IR)模拟谱列于图 6.10 中，该结果同样体现了 D_{2d} B_{40} 结构的主要振动特征峰，三个特征峰分别位于 1274(e) cm^{-1}，821(e) cm^{-1} 和 380(e) cm^{-1} 处。该理论结果为 D_{2d} B_{40} 的结构完整性、化学完整性和光谱完整性提供了有力的支持。同时，期望我们预测的光谱能为金属内嵌硼球烯和金属外挂硼球烯的实验表征提供一定帮助。

万方数据


(a)
C_2 Ca@B_{40}^-
Relative intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(b)
C_2 Sr@B_{40}^-
Relative intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c)
C_s Be&B_{40}^-
Relative intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

万方数据

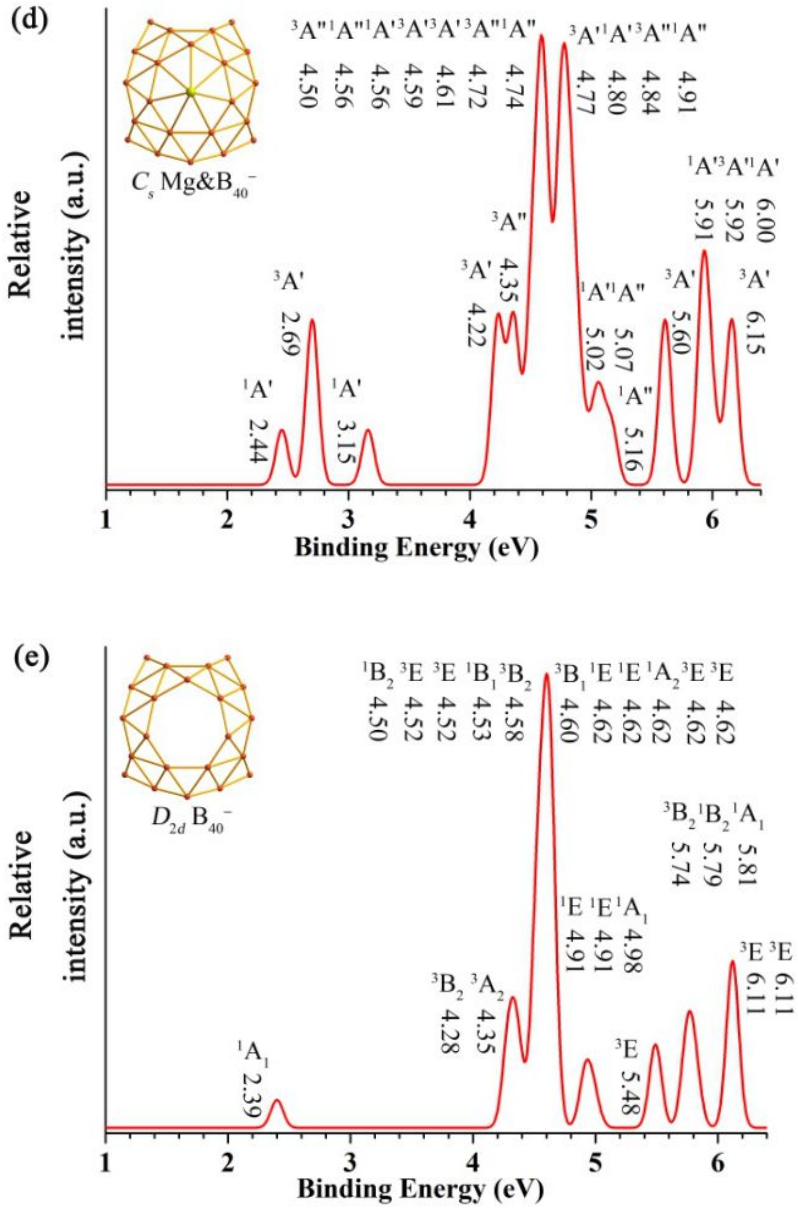


图6.9 (a) C_2 Ca@B$_{40}^-$, (b) C_2 Sr@B$_{40}^-$, (c) C_s Be&B$_{40}^-$, (d) C_s Mg&B$_{40}^-$及(e) D_{2d} B$_{40}^-$的PES模拟谱对照图。

Fig. 6.9 Simulated photoelectron spectra of (a) C_2 Ca@B$_{40}^-$, (b) C_2 Sr@B$_{40}^-$, (c) C_s Be&B$_{40}^-$, and (d) C_s Mg&B$_{40}^-$, as compared with that of (e) D_{2d} B$_{40}^-$.

在 PBE0 水平下，C_s Be&B$_{40}$ (^{1}A') (**5**)，C_s Mg&B$_{40}$ (^{1}A') (**7**)，C_{2v} Ca@B$_{40}$ (**1**)和 D_{2d} Sr@B$_{40}$ (^{1}A$_1$) (**3**)的垂直电离势分别为 6.01 eV，5.94 eV，5.94 eV 和 5.90 eV。这与 D_{2d} B$_{40}$ 的电离势明显不同(在 PBE0 水平下其垂直电离势为 7.49 eV)，说明可以通过金属原子对硼球烯进行掺杂来微调其电子性质。

万方数据

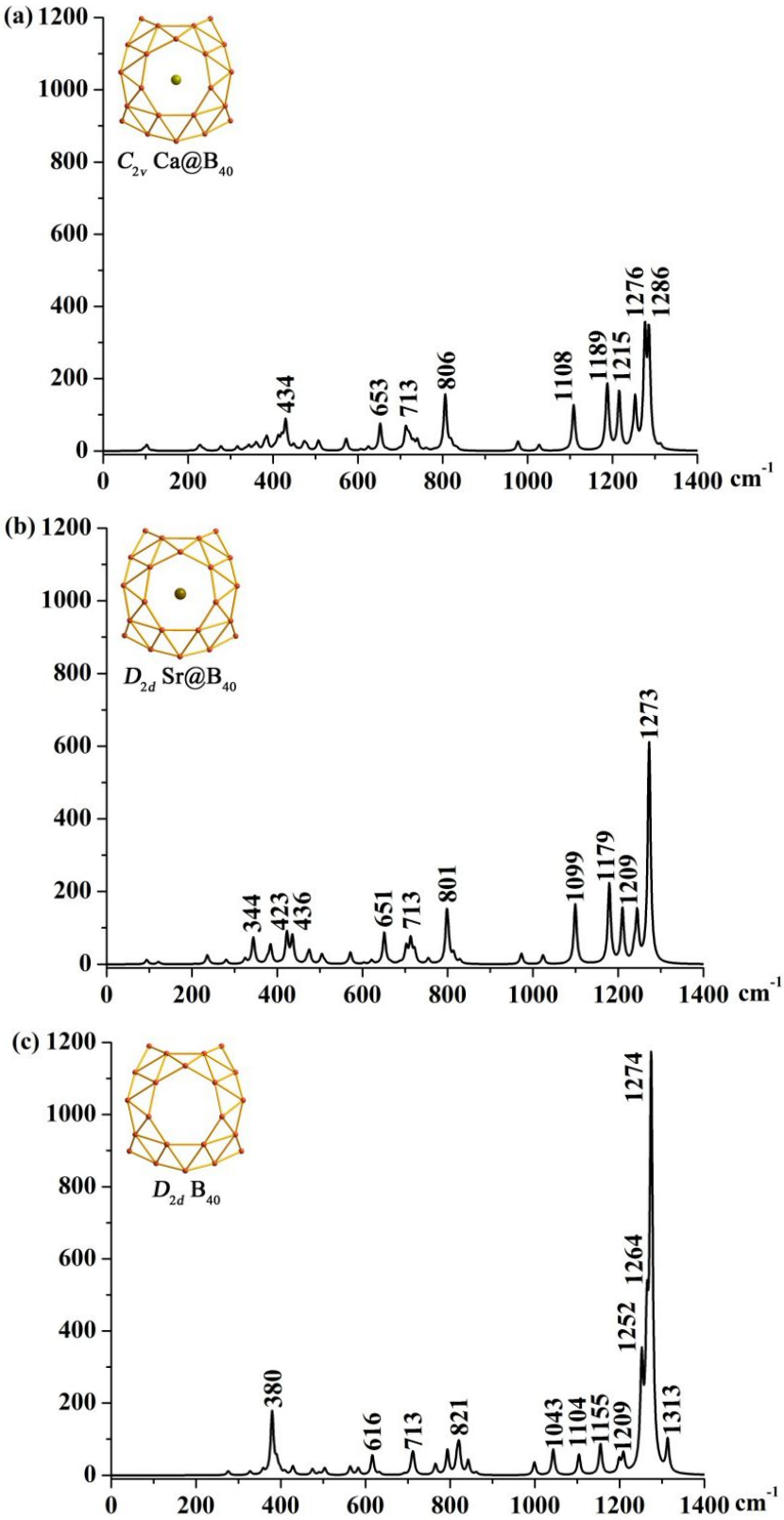


图6.10 理论模拟(a) C_{2v} Ca@B_{40}，(b) D_{2d} Sr@B_{40} ($^1A_1$)及(c)D_{2d} B_{40}的红外吸收谱(IR)对比图。

Fig. 6.10 Calculated infrared (IR) absorption spectra (in cm^{-1}) of (a) C_{2v} Ca@B_{40} and (b) D_{2d} Sr@B_{40}, as compared with that of (c) D_{2d} B_{40}.

万方数据

6.4 本章小结

综上所述，本章通过全局结构搜索，电子结构计算和化学成键分析对金属内嵌硼球烯 M@B_{40}(M =Ca, Sr)和金属外挂硼球烯 M&B_{40}(M =Be, Mg)的可行性进行探索。理论计算结果显示，Ca@B_{40} (C_{2v}, $^1A_1$)和 Sr@B_{40} (D_{2d}, $^1A_1$)都拥有近乎完美的金属内嵌硼球烯结构，其中金属原子位于 B_{40} 笼子的中心，而 Be&B_{40} (C_s, $^1A'$)和 Mg&B_{40} (C_s, $^1A'$)则形成金属外挂硼球烯结构，其中金属原子以七配位的形式面覆盖于 B_{40} 笼子腰部的七元孔洞上。掺杂金属 M 的原子半径大小对于稳定金属硼球烯的内嵌与外挂构型是非常关键的。Ca@B_{40} 之于 B_{40}，恰如 Ca@C_{60} 之于 C_{60}。我们的结果进一步证实了实验上观察到的硼球烯 B_{40} 的结构、化学和谱学稳定性。成键分析结果表明与硼球烯 B_{40} 类似，该系列金属硼球烯团簇的所有价电子都参与形成沿硼双链均匀分布的离域键，构成典型的σ与π双重离域体系。电荷分析结果显示所有这些金属硼球烯 M@B_{40} (M =Ca, Sr)和 M&B_{40} (M =Be, Mg)都是典型的电子转移复合物 $M^{2+}B_{40}^{2-}$。该研究结果为今后探讨 $B_{40}^{-/0}$ 作为分子器件的潜在应用提供了有价值的信息。

万方数据

万方数据

第七章 金属内嵌硼球烯阳离子团簇 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)

7.1 引言

自从 C_{60} 被发现之后，人们就开始探索碳富勒烯的全硼类似物存在的可能性。然而，到目前为止都没有任何有关硼富勒烯的固体实验证据，大部分都是在 2007 年 B_{80} 富勒烯被提出后理论方面的一些进展[47−53]。其中，原始的硼笼子或者金属覆盖或掺杂后的硼笼子可以作为一种吸附气体的新型材料[58,59,180,181]。最近，有关中等尺寸硼团簇的研究进展是鼓舞人心的。我们课题组与同行合作在光电子能谱实验中检测到 B_{40}^-的存在。结合实验与理论研究指出 $B_{40}^{-/0}$的结构与中国红灯笼非常相似，即上下两端有两个六元孔洞，中间有四个七元孔洞，我们将其称之为硼球烯[177]。而且，通过第一性原理计算，人们还预测了一个非常稳定的 B_{38} 富勒烯结构，该结构具有 D_{2h} 对称性，包含四个六元孔洞[182]。毋庸置疑的是，这些突破性进展将掀起硼富勒烯化学研究的新浪潮。

对于碳富勒烯而言，内嵌金属富勒烯的形成已经被广泛用来稳定或合成一些不稳定的富勒烯结构，其中金属原子被用来促进金属内嵌富勒烯的生长。类似地，由于 B_{80} 笼子内部也存在很大的空腔，所以它的许多内嵌衍生物也已经在理论上被预测出来[54,55,170,171]。就在最近，本课题组已经通过理论计算对金属内嵌硼球烯 $M@B_{40}$ (M =Ca, Sr)进行预测[183]。本章中，我们继续探讨硼球烯 B_{40} 笼子内嵌其他金属原子的可能性。采用密度泛函理论对金属内嵌硼球烯阳离子团簇 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)的几何结构、稳定性及电子性质进行研究，期望在今后的红外光解离实验中对其进行表征。

7.2 计算方法

在 PBE0 水平上对 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)系列团簇进行几何优化[107]，对于 B 和 Sc 采用 6-311+G*基组[152]，对于 Y、La 和 Ac 则采用斯图加特赝式基组[184−187]。几何优化完成后，在同一理论水平上对所有结构进行振动频率分析。通过 NBO 程序[175]对该体系的自然原子电荷进行分析。采用 TD-DFT 方法[176]对该体系相应的负离子进行光电子能谱模拟。为了评估实验上能否检测到这些金属内嵌硼球烯阳离子，我们对其结合能(E_b)进行计算。结合能(E_b)被定义为金属内嵌硼球烯阳离子团簇的总能量($E_{tot}(M@B_{40}^+)$)与空的 B_{40} 笼子($E_{tot}(B_{40})$)和内嵌金属阳离子 M^+($E_{tot}(M^+)$)的总能量之

万方数据

和的差值，即：$E_b = E_{tot}(M@B_{40}^+) - (E_{tot}(B_{40}) + E_{tot}(M^+))$。本章所有电子结构计算都是通过 Gaussian09 程序完成[105]。

7.3 结果与讨论

7.3.1 $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac)的结构与稳定性

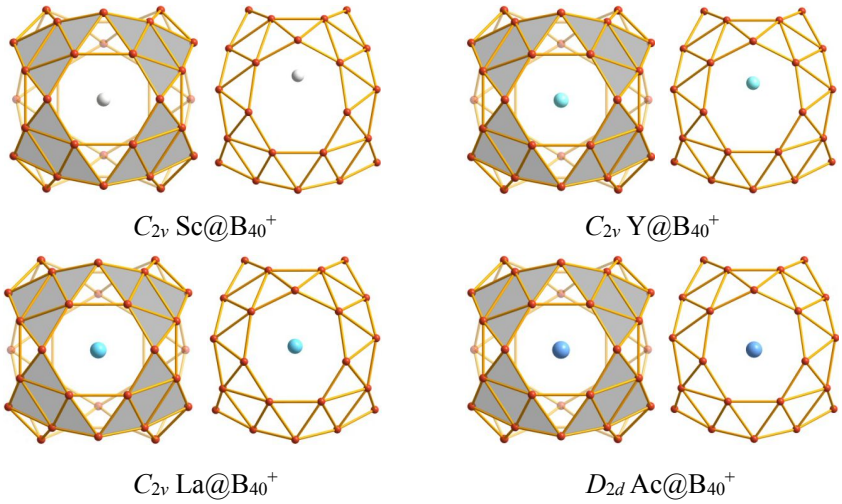


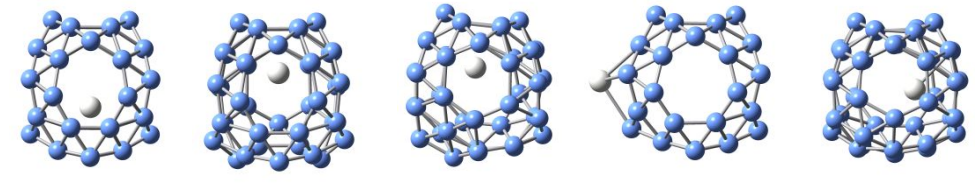
图 7.1 PBE0 水平下 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$, C_{2v} $Y@B_{40}^+$, C_{2v} La $@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$的优化构型，左边为俯视图，右边为侧视图。

Fig. 7.1 Optimized structures of 下 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$, C_{2v} $Y@B_{40}^+$, C_{2v} La $@B_{40}^+$ and D_{2d} $Ac@B_{40}^+$ at the PBE0 level. Left: top view. Right: side view.

我们考虑了 MB_{40}^+ (M =Sc, Y, La, Ac)系列团簇的笼状、管状和准平面等典型异构体(图 7.1 和图 7.2)，特别是对改变金属离子与硼球烯 B_{40} 的相对位置所形成的内嵌式和外挂式异构体进行探讨。此外，我们还将 PBE0 水平下 LaB_{40}^+的构型能量谱列于图 7.3 中，并根据相对能量顺序，将代表性结构列于构型能量谱右侧。计算结果表明金属内嵌硼球烯结构 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$，C_{2v} $Y@B_{40}^+$，C_{2v} La $@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$分别是其最稳定构型(图 7.1)，在 PBE0 水平下至少比其他低能量异构体稳定 0.35 eV。金属原子外挂于七元孔洞上方的外挂式硼球烯结构在能量上分别比其内嵌式硼球烯结构高出 0.52，1.11，1.34 和 1.53 eV，而金属原子外挂于六元孔洞上方的外挂式硼球烯结构更不稳定，分别比其金属内嵌硼球烯结构高出 1.55，2.05，2.24 和 2.25 eV。在 C_{2v} $M@B_{40}^+$(M =Sc, Y, La)中，金属原子沿着 C_2 轴分别偏离笼子中心 0.75，0.49 和 0.10 Å。具有完美 D_{2d} 对称性的内嵌式硼球烯 $Ac@B_{40}^+$被证明是 AcB_{40}^+体系的最稳定结构，至少比其他低能量异构体稳定 0.56 eV。该结果表明在内嵌式构型中 Ac 作为中心金

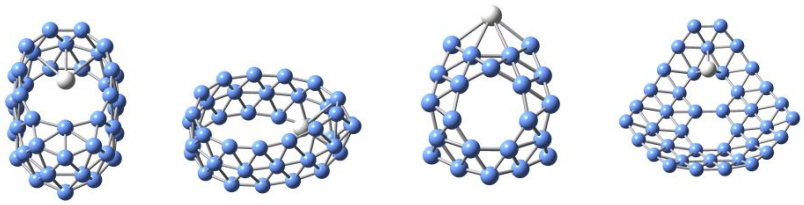
万方数据

(a) ScB_{40}^+



C_{2v} $^1A_1$ | C_s $^1A'$ | C_1 ^1A | C_s $^1A'$ | C_1 ^1A

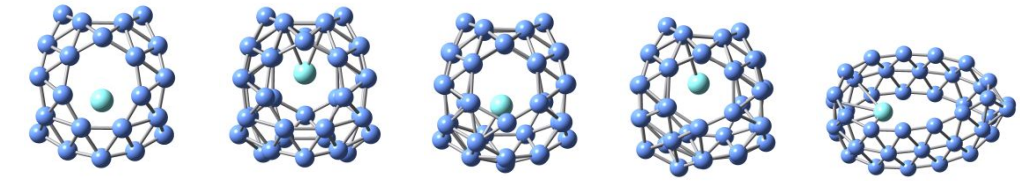
0.00 | +0.35 | +0.45 | +0.52 | +0.87



C_s $^1A'$ | C_2 ^1A | C_{2v} $^1A_1$ | C_s $^1A'$

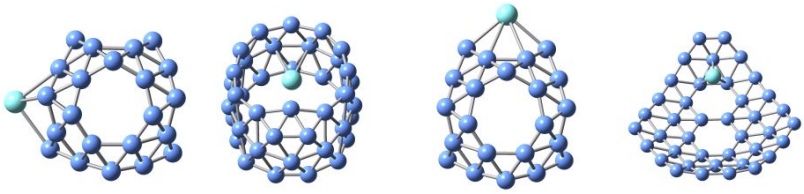
+1.09 | +1.43 | +1.55 | +2.23

(b) YB_{40}^+



C_{2v} $^1A_1$ | C_s $^1A'$ | C_1 ^1A | C_1 ^1A | C_2 ^1A

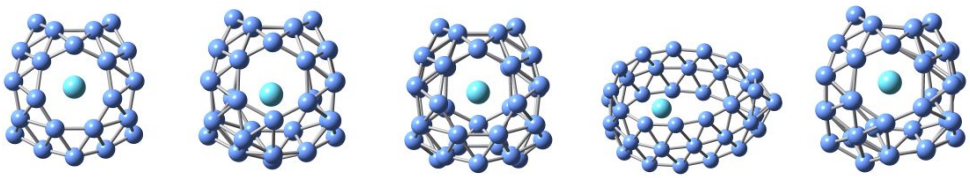
0.00 | +0.48 | +0.51 | +0.59 | +1.09



C_s $^1A'$ | C_s $^1A'$ | C_{2v} $^1A_1$ | C_s $^1A'$

+1.11 | +1.25 | +2.05 | +2.33

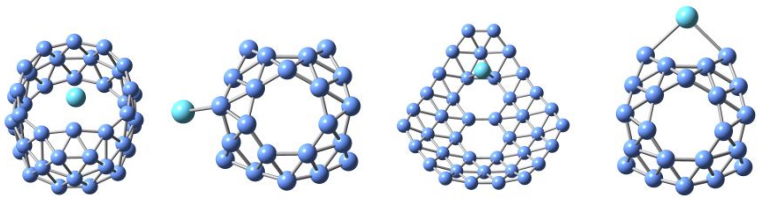
(c) LaB_{40}^+



C_{2v} $^1A_1$ | C_1 ^1A | C_s $^1A'$ | C_2 ^1A | C_1 ^1A

0.00 | +0.52 | +0.61 | +1.04 | +1.05

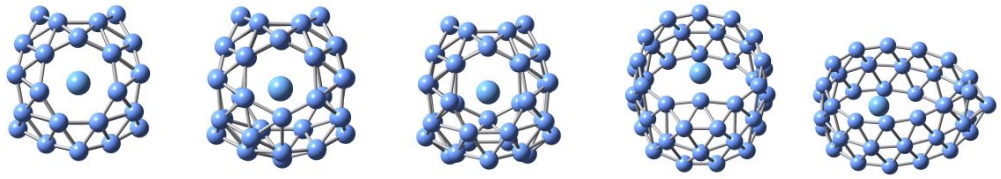
万方数据



C_1 ^{1}A　　C_s ^{1}A′　　C_1 ^{1}A　　C_{2v} ^{1}A$_1$

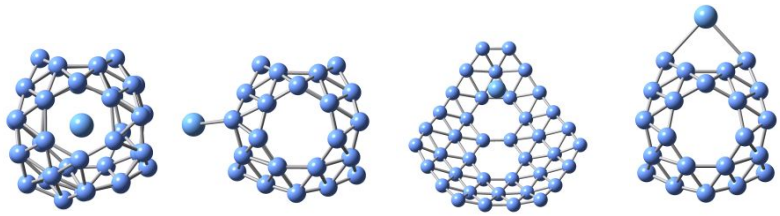
+1.08　　+1.34　　+1.95　　+2.24

(d) AcB_{40}^+



D_{2d} ^{1}A$_1$　　C_1 ^{1}A　　C_s ^{1}A′　　C_s ^{1}A′　　C_2 ^{1}A

0.00　　+0.56　　+0.66　　+0.73　　+0.84



C_1 ^{1}A　　C_s ^{1}A′　　C_1 ^{1}A　　C_{2v} ^{1}A$_1$

+1.28　　+1.53　　+1.92　　+2.25

图 7.2 PBE0 水平下(a) ScB_{40}^+, (b) YB_{40}^+, (c) LaB_{40}^+和(d) AcB_{40}^+的低能量异构体，并标注以 eV 为单位的相对能量值，且所有能量值都考虑了零点校正能。

Fig. 7.2 Low-lying isomers of (a) ScB_{40}^+, (b) YB_{40}^+, (c) LaB_{40}^+, and (d) AcB_{40}^+ with their relative energies indicated in eV at the PBE0 level. All the energies have been corrected for zero-point energies.

属在几何尺寸上与 B_{40} 笼子完美匹配。在 $M@B_{40}^+$(M =Sc, Y, La, Ac)整个系列中，从 Sc、Y、La 到 Ac，金属原子到最近的 B 原子的距离从 2.52，2.68，2.99，一直递增到 3.10 Å。金属内嵌硼球烯结构 $M@B_{40}^+$(M =Sc, Y, La, Ac) 都拥有较大的 HOMO-LUMO 能隙，分别为 2.17，1.98，1.67 和 1.71 eV。

在 PBE0 水平下相对于反应 $M^+ + B_{40} = MB_{40}^+$，C_{2v} $Sc@B_{40}^+$，C_{2v} $Y@B_{40}^+$，C_{2v} $La@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$的形成能都是负值，分别为–163.8，–178.1，–157.4 和–129.5 kcal/mol，表明 M^+与 B_{40} 之间存在很强的相互作用。该理论结果表明今后有可能在实

万方数据

验上表征或合成这些金属内嵌硼球烯团簇。此外，以 C_{2v} Sc@B_{40}^+为例进行 NBO 分析发现 Sc 的自然原子电荷为+0.56|e|，电子组态为 $4s^{0.23}3d^{0.75}$，表明在金属内嵌硼球烯 C_{2v} Sc@B_{40}^+中 Sc 是作为电子供体给硼球烯 B_{40} 笼子提供电子，但是带负电荷的 B_{40} 笼子又将部分电子反馈给 Sc 的 d 轨道，从而形成配位作用。

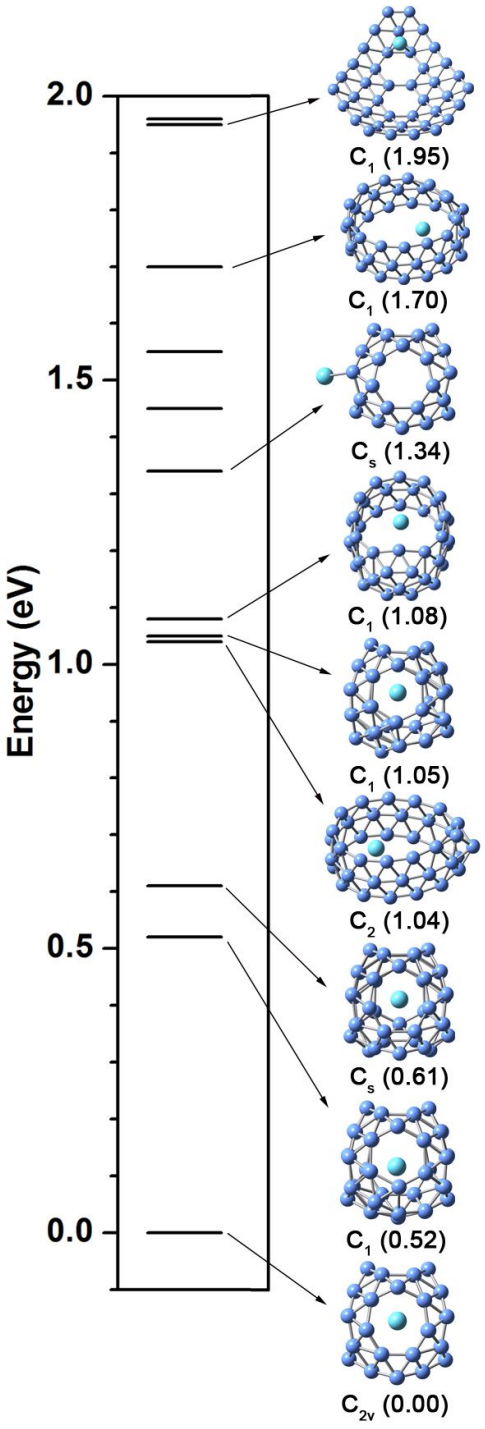


图 7.3 PBE0 水平下 LaB_{40}^+的构型能量谱。

Fig. 7.3 Configurational energy spectrummof LaB_{40}^+ at the PBE0 level.

万方数据

7.3.2 $La@B_{40}^{+}$的红外(IR)和拉曼(Raman)模拟光谱

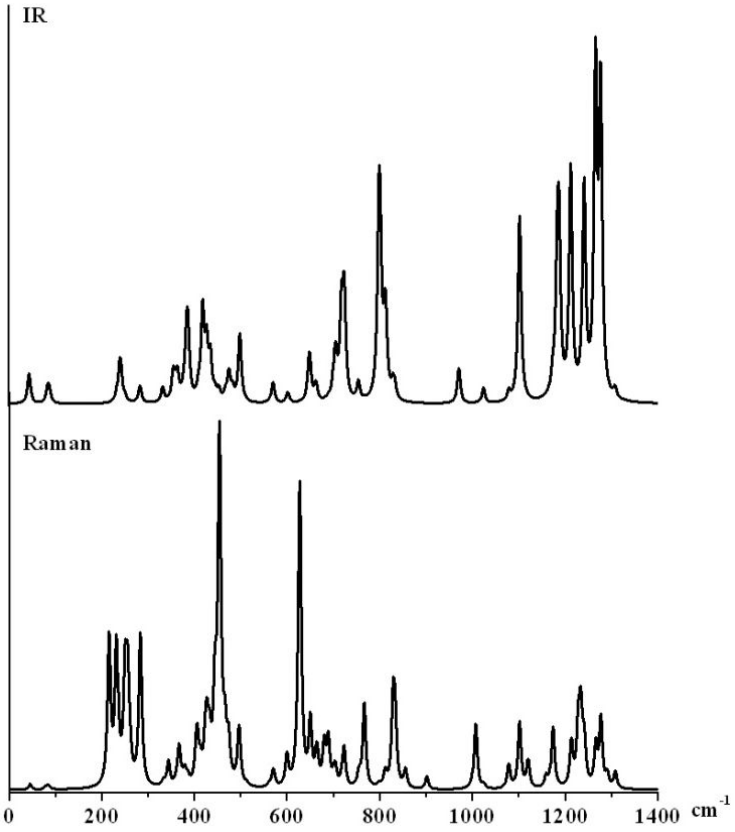


图7.4 C_{2v} $La@B_{40}^{+}$的红外和拉曼模拟谱对照图。

Fig. 7.4 Simulated infrared and Raman spectra of C_{2v} $La@B_{40}^{+}$.

图 7.1 给出了 DFT-PBE0 水平下 C_{2v} $La@B_{40}^{+}$的俯视图与侧视图。其结构与先前所研究的 C_{2v} $Ca@B_{40}$ 很相似，金属原子沿着 C_2 主轴稍微偏离硼球烯 B_{40} 笼子中心。我们对 C_{2v} $La@B_{40}^{+}$阳离子的红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)进行模拟(图7.4)，期望我们预测的光谱数据将来能为此类金属内嵌硼球烯阳离子团簇的实验表征提供一定帮助。在其红外模拟谱中同样体现了 D_{2d} B_{40} 结构的主要振动特征峰，三个特征峰分别位于 1274(e) cm^{-1}，821(e) cm^{-1} 和 380(e) cm^{-1} 处。可见，该理论结果的预测也为硼球烯 B_{40} 的光谱完整性以及作为结构单元的热力学稳定性提供了有力佐证。

7.4 本章小结

我们以最新发现的硼球烯 D_{2d} B_{40} 为基础，对四个金属内嵌硼球烯阳离子团簇 C_{2v} $Sc@B_{40}^{+}$，C_{2v} $Y@B_{40}^{+}$，C_{2v} $La@B_{40}^{+}$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^{+}$进行系统的第一性原理研究，它

万方数据

们都被证实是其最稳定构型。计算结果显示从 Sc、Y、La 到 Ac，金属原子与 B_{40} 笼子中心的距离从 0.75，0.49，0.10 依次递减到 0.00 Å，而金属原子与最近的 B 原子之间的距离则从 2.52，2.68，2.99 依次递增到 3.10 Å。可见，Sc，Y，La 都稍微偏离 B_{40} 笼子中心，而 Ac 却与 B_{40} 笼子完美匹配。对于反应 $M^+ + B_{40} = MB_{40}^+$，在 PBE0 水平下 C_{2v} $Sc@B_{40}^+$，C_{2v} $Y@B_{40}^+$，C_{2v} La $@B_{40}^+$和 D_{2d} $Ac@B_{40}^+$都具有很大的形成能，分别为−163.8，−178.1，−157.4 和−129.5 kcal/mol，表明极有可能从实验上合成或表征这些金属内嵌硼球烯团簇。同时，我们对 C_{2v} $La@B_{40}^+$阳离子的红外光谱和拉曼光谱进行模拟，期望为此类金属内嵌硼球烯阳离子团簇的实验表征提供一定的理论依据。该部分工作不仅为硼球烯 B_{40} 结构的稳定性提供了又一佐证，而且也为理论与实验工作者进一步开拓硼球烯化学领域奠定了基础。

万方数据

万方数据

第八章 硼球烯 B_{40} 的储氢性能

8.1 引言

随着不可再生能源煤炭和石油等的无节制开采利用，以及在利用过程中所带来的环境问题，使得人们对新能源的需求越来越迫切。氢能作为一种高效清洁能源，有着很好的应用前景。尽管目前人们已经对各种储氢材料进行研究，但是由于它们自身的局限性，仍然不能很好的满足人们对氢能的实际利用要求。这就需要我们继续探寻新型储氢材料，并深入研究储氢材料和氢气之间的相互作用。自 C_{60} 富勒烯问世以来，人们就开始对其储氢性能进行研究，但是纯的 C_{60} 对氢气的吸附性能很弱，人们就提出在纯的 C_{60} 富勒烯中引入杂原子来调节其对 H_2 的吸附能力。研究发现通过 Li[188,189,190]覆盖 C_{60} 后形成的 $Li_{12}C_{60}$ 能够吸附多达 60 个 H_2 分子，H_2 的吸附能为 0.075 eV/H_2。电荷分析结果表明 $Li_{12}C_{60}$ 中 Li 带+0.5|e|的正电荷，离子化的 Li 通过极化作用来吸附 H_2。但是在温和条件下 $Li_{12}C_{60}$ 表面覆盖的 Li 对 H_2 的吸附作用很弱，且极易分解为 C_{60} 和 Li，所以 Li 修饰后的 C_{60} 并不是一种适用的储氢材料。随后有报道[191]指出碱土金属 Ca 能够覆盖在 C_{60} 表面形成 $Ca_{32}C_{60}$，其储氢效率可达 8.4 wt%。该研究结果也得到其他科研工作者的进一步验证[192,193]，储氢效率分别达到 6.2 wt%和 9 wt%。Ca 覆盖后的富勒烯和 H_2 之间的电荷转移及分布所产生的强电场使 H_2 发生极化，增强了该体系对 H_2 的吸附作用。因此用 Ca 作为 C_{60} 的修饰金属来储氢是可行的。

2007 年美国赖斯大学 Yakobson 教授从理论上提出了笼状 B_{80} 富勒烯，虽然后期人们发现 B_{80} 富勒烯结构在热力学上并不稳定，但是由于其与碳富勒烯 C_{60} 电子结构的相似性，并受碳富勒烯化学的启发，人们开始从理论上对 B_{80} 富勒烯的储氢性能进行探讨。2008 年 Li 等[57]发现 $Na_{12}B_{80}$ 和 $K_{12}B_{80}$ 能够吸附 72 个 H_2 分子，储氢效率分别达到 11.2 wt%和 9.8 wt%，但是对 H_2 的吸附能仅为 0.07 和 0.09 eV/H_2，并不符合我们对储氢材料的要求。2009 年一项研究[58]发现 Ca 能够较稳定的覆盖于 B_{80} 表面，形成的 $Ca_{12}B_{80}$ 能够吸附 60 个 H_2 分子，H_2 的吸附能为 0.12-0.40 eV/H_2，储氢效率可达 8.2 wt%。可见碱土金属 Ca 覆盖的 B_{80} 富勒烯有可能成为较好的储氢材料。最近，我们课题组与业内同行合作，结合光电子能谱实验和理论计算首次在光电子能谱实验中检测到硼球烯 $B_{40}^{-/0}$的存在。硼球烯 B_{40} 在尺寸上正好是 B_{80} 富勒烯的一半，那么很容易想到硼球烯 B_{40} 是否也可能成为一种新型的储氢材料呢？或者说它是否能为

万方数据

H_2 储存提供有价值的模型体系呢？带着这些问题，我们开始了以下研究。

8.2 计算方法

我们主要使用 VASP[114](Vienna Ab-initio Simulation Package)软件包进行结构优化和电子性质的计算。对离子实和价电子之间的相互作用采用缀加投影波赝势(Projector Augmented Wave, PAW)[115,194]来描述。在使用广义梯度近似(GGA)时，选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联势[195]。所有计算都考虑了范德华校正。平面波截断能设为 500 eV，对我们所研究的体系采用 25×25×25 $Å^3$ 的晶格。所有原子位置进行弛豫的收敛判据为：每个原子的最大力小于 0.01 eV/Å，能量差小于 10^{-4} eV。其中氢气的吸附能定义为吸附材料吸附氢气后体系的总能量减去吸附材料体系的能量，再减去氢气分子的能量。此外，对体系 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)的计算都是通过 Gaussian09 程序完成[105]的。

8.3 结果与讨论

8.3.1 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)的结构与稳定性

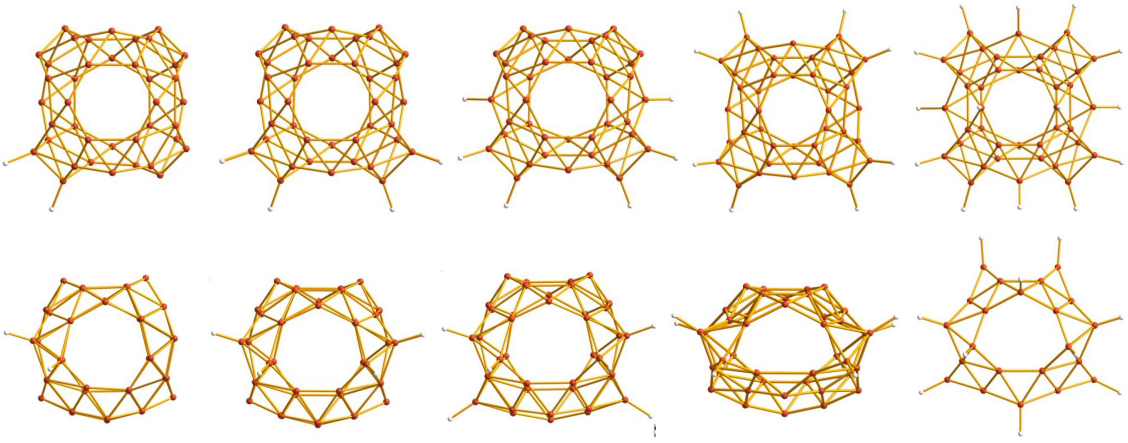


图 8.1 PBE0 水平下 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)团簇的最稳定构型，上方为俯视图，下方为侧视图。

Fig. 8.1 The most stable structures of $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16) at the PBE0 level. Top: top view; Bottom: side view.

在 PBE0 水平下，对 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)系列团簇的低能量异构体进行优化，主要考虑了十六个四配位硼原子上加氢的位置异构体，以及 H_2 分子内嵌或外挂于 B_{40} 笼子后形成的异构体，如图 8.1 是我们找到的系列团簇 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)的最稳

万方数据

定构型的俯视图和侧视图。$B_{40}H_2$ (C_2 ^1A)比 H_2 分子外挂于 B_{40} 后形成的异构体稳定 1.10 eV，比 H_2 分子内嵌于 B_{40} 后形成的异构体稳定 1.36 eV。对于反应 $B_{40}+H_2=B_{40}H_2$，$B_{40}H_2$ 的形成能为–29.44 kcal/mol。如果考虑其化学储氢效率的话仅有 0.50 wt%。对 $B_{40}H_4$ (C_s $^1A'$)而言，它比 2 个 H_2 外挂于 B_{40} 后形成的异构体稳定 2.34 eV，比 2 个 H_2 内嵌于 B_{40} 后形成的异构体稳定 4.93 eV。在 $B_{40}+2H_2=B_{40}H_4$ 反应中，$B_{40}H_4$ 的形成能为–62.25 kcal/mol，化学储氢效率为 0.92 wt%。对 $B_{40}H_6$ (C_s $^1A'$)和 $B_{40}H_8$ (C_s $^1A'$)而言，其形成能分别为–96.57 kcal/mol 和–126.96 kcal/mol，化学储氢效率分别为 1.37 wt% 和 1.82 wt%。如果继续加氢直到氢原子数 n 达到 16 时，我们得到了具有 D_{2d} 对称性的 $B_{40}H_{16}$ 分子，此时 16 个氢原子正好以端基-H 的形式与硼球烯 B_{40} 的十六个四配位 B 原子形成 B-H 化学键。对于反应 $B_{40}+8H_2=B_{40}H_{16}$，$B_{40}H_{16}$ 的形成能为–243.86 kcal/mol，其化学储氢效率达到 3.57 wt%。当然，我们也尝试在较低理论水平下对 $B_{40}H_{40}$ 进行计算，结果显示 $B_{40}H_{40}$ 的形成能为–392.02 kcal/mol，其化学储氢效率达到 8.47 wt%，但是此时 B_{40} 结构变形较大，无法保持硼球烯结构特征。而且如果通过化学吸附来储氢的话，将无法实现 H_2 的可逆释放，所以在储氢材料的实际应用中并不可行。

8.3.2 Ca 修饰 B_{40} 后对氢气的吸附

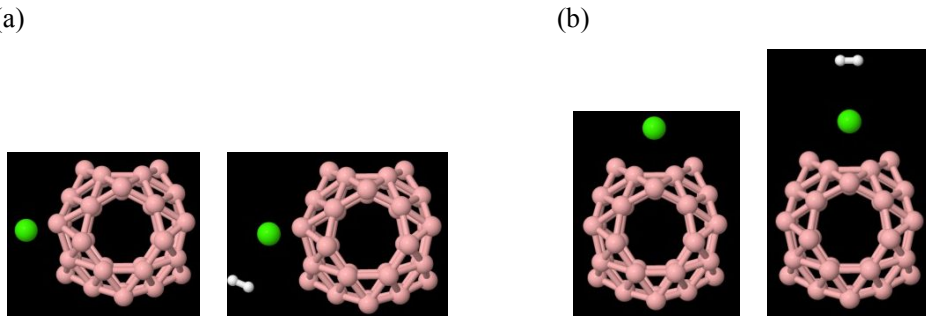


图 8.2 一个 Ca 原子覆盖于 B_{40} 硼球烯表面后吸附一个 H_2 分子的优化结构：(a) Ca 覆盖于七元孔洞；(b) Ca 覆盖于六元孔洞；

Fig. 8.2 Optimized configurations of Ca-coated B_{40} borospherene with one H_2 molecule: (a) Ca-coated heptagonal hole; (b) Ca-coate hexgonal hole;

首先考查一个 Ca 原子修饰的 B_{40} 体系，如图 8.2 所示 Ca 原子既可以吸附在 B_{40} 的七元孔洞上，也可以吸附在 B_{40} 的六元孔洞上，我们分别对其进行分析。当 Ca 原子覆盖于 B_{40} 的七元孔洞上时，Ca 原子与七元孔洞上 B 原子的平均距离为 2.66 Å，Ca 原子与 B_{40} 的结合能为 2.70 eV。在此基础上我们对 CaB_{40} 与一个 H_2 分子之间的相互作用进行研究，计算结果显示 H_2 在 CaB_{40} 表面的吸附能为 0.31 eV，Ca-H 距离为 2.58

万方数据

Å，Ca-B 之间的平均距离为 2.68 Å，与不吸附 H_2 分子时基本一致，H-H 键长为 0.76 Å，说明 H_2 并未解离，而是以分子形式吸附于 CaB_{40} 表面。当 Ca 原子覆盖于 B_{40} 的六元孔洞上时，Ca-B 原子的平均距离为 2.65 Å，Ca 原子与 B_{40} 的结合能为 2.68 eV。可见，Ca 原子吸附在七元孔洞上与六元孔洞上并无太大区别。此时，当一个 H_2 分子吸附在 CaB_{40}(Ca 吸附在六元孔洞上)上时，H_2 分子的吸附能为 0.13 eV，Ca-H 距离为 2.71 Å，Ca-B 平均距离为 2.64 Å，H-H 键长为 0.75Å。与 Ca 覆盖于七元孔洞上的 CaB_{40} 对比可知，Ca-H 距离增大，H_2 的吸附能降低。可见，当用 Ca 原子进行修饰时，硼球烯 B_{40} 的七元孔洞可能比六元孔洞更易于吸附 H_2 分子。

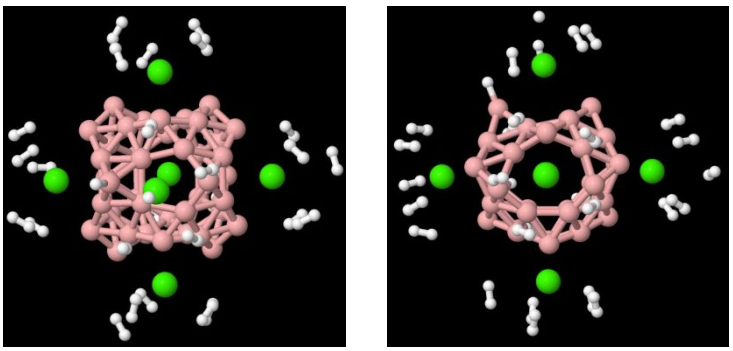


图 8.3 Ca_6B_{40} 中每个 Ca 原子上方吸附 5 个 H_2 分子后的优化结构。左边为俯视图，右边为侧视图。

Fig. 8.3 Optimized configurations of five H_2 molecules on each Ca atom of Ca_6B_{40}. Left: top view; Right: side view.

然后，用 6 个 Ca 原子将硼球烯 B_{40} 的 2 个六元孔洞和 4 个七元孔洞全部覆盖，经结构优化后，6 个 Ca 原子仍然在孔洞上方，B_{40} 也没有发生变形。此时 Ca_6B_{40} 中 6 个 Ca 原子与 B_{40} 的平均结合能为 2.53 eV。我们继续对 Ca_6B_{40} 中每个 Ca 原子分别吸附五个 H_2 分子后形成的 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 进行分析，图 8.3 给出了 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 优化构型的俯视图与侧视图。在该体系中氢气的平均吸附能达到 0.27 eV/H_2，Ca_6B_{40} 的储氢效率可达 8.2 wt%。但是优化结果显示在 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 中有一个 H_2 发生解离，其中一个 H 以离子形式存在，而另一个 H 则与 B_{40} 中的一个四配位 B 原子形成 B-H 化学键。所以此处计算出的 H_2 分子的平均吸附能会偏高。

8.3.3 Li 修饰 B_{40} 后对氢气的吸附

为了提高储氢效率，我们尝试用更轻的 Li 原子对 B_{40} 进行修饰，从而继续探讨其储氢性能(图 8.4)。类似地，当一个 Li 原子覆盖于 B_{40} 七元孔洞上时，Li–B 平均距离为 2.34 Å，Li 原子与 B_{40} 的结合能为 3.08 eV，比 Ca 原子与 B_{40} 的结合能(2.70 eV)

万方数据

要大。如果吸附一个 H_2 分子，计算结果显示 H_2 在 LiB_{40} 表面的吸附能为 0.25 eV，Li-H 距离为 1.97 Å，Li-B 平均距离为 2.35 Å，H-H 键长为 0.76Å。当 Li 原子覆盖于 B_{40} 的六元孔洞上时，Li-B 平均距离为 2.33 Å，Li 原子与 B_{40} 的结合能为 2.88 eV。当一个 H_2 分子吸附在 LiB_{40} (Li 吸附在六元孔洞上)上时，H_2 分子的吸附能为 0.22 eV，Li-H 距离为 1.97 Å，Li-B 平均距离为 2.34 Å，H-H 键长为 0.75 Å。可见，与 Ca 修饰后的 B_{40} 相比，不管 Li 原子覆盖于 B_{40} 的七元孔洞上方还是六元孔洞上方，对 H_2 分子的吸附基本没有影响。

(a) (b)

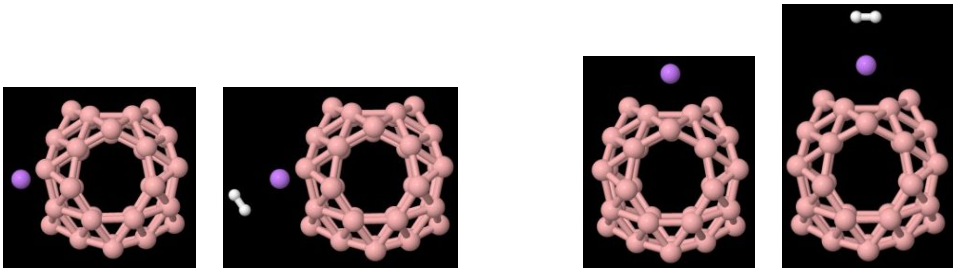


图 8.4 一个 Li 原子覆盖于 B_{40} 硼球烯表面后吸附一个 H_2 分子的优化结构：(a) Li 覆盖于七元孔洞；(b) Li 覆盖于六元孔洞；

Fig. 8.4 Optimized configurations of Li-coated B_{40} borospherene with one H_2 molecule: (a) Li-coated heptagonal hole; (b) Li-coated hexagonal hole;

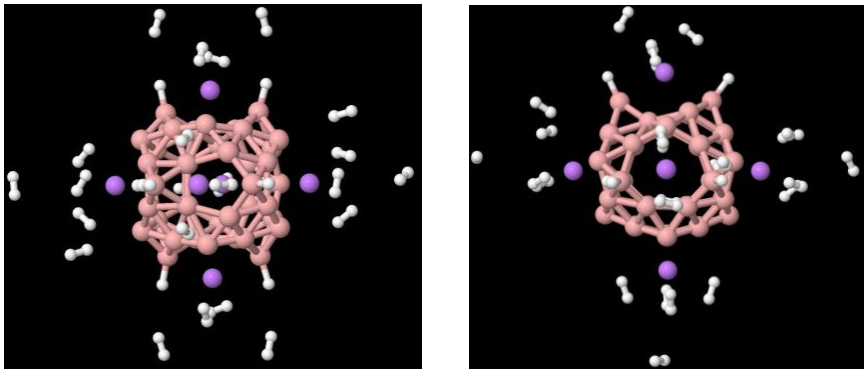


图 8.5 Li_6B_{40} 中每个 Li 原子上方吸附 5 个 H_2 分子后的优化结构。左边为俯视图，右边为侧视图。

Fig. 8.5 Optimized configurations of five H_2 molecules on each Li atom of Li_6B_{40}. Left: top view; Right: side view.

与 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 进行对照，我们同样用 6 个 Li 原子将 B_{40} 的 2 个六元孔洞和 4 个七元孔洞全部覆盖。此时 Li_6B_{40} 中 6 个 Li 原子与 B_{40} 的平均结合能为 3.07 eV。在 Li_6B_{40} 中每个 Li 原子上分别吸附五个 H_2 分子后形成的 $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ 体系中(图 8.5)，氢气的

万方数据

平均吸附能达到 0.31 eV/H_2，Li_6B_{40} 的储氢效率高达 11.2 wt%。但优化结果显示 $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ 中有六个 H 与 B_{40} 中的六个四配位 B 原子形成 B-H 键。所以此处大大高估了 H_2 分子的平均吸附能。

8.3.4 Li 修饰 $B_{40}H_{16}$ 后对氢气的吸附

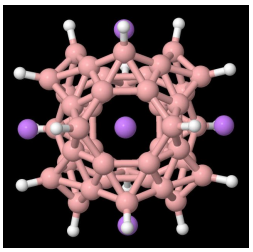
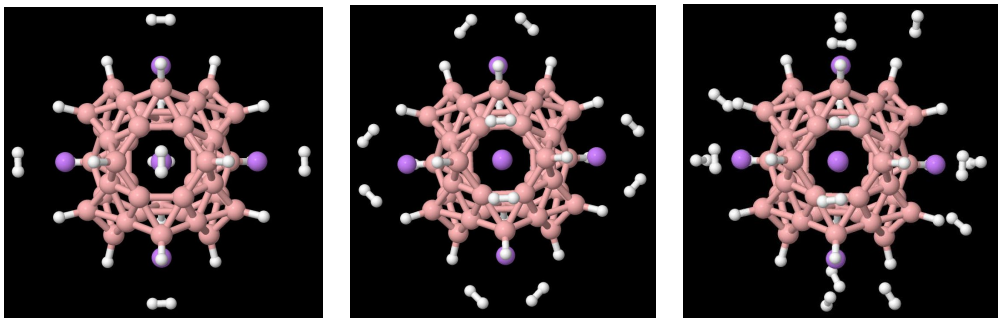


图 8.6 六个 Li 原子覆盖于 $B_{40}H_{16}$ 表面后的优化结构。

Fig. 8.6 Optimized configurations of Li-coated $B_{40}H_{16}$.

在研究碱金属 Li 修饰后硼球烯 B_{40} 对氢气的吸附性能时，我们发现随着每个 Li 原子上吸附 H_2 分子数目的增多，个别 H 原子会与 B_{40} 中的四配位 B 形成化学键，从而高估了 H_2 分子的吸附能。因此，我们尝试先将硼球烯 B_{40} 中较为活泼的十六个四配位 B 全部饱和掉，形成 $B_{40}H_{16}$ 体系，然后再对用 Li 原子将其修饰后形成的 $Li_6B_{40}H_{16}$ 体系的储氢性能进行研究。图 8.6 给出了 $Li_6B_{40}H_{16}$ 的优化构型，计算结果显示 $Li_6B_{40}H_{16}$ 中 Li 原子与 $B_{40}H_{16}$ 的平均结合能为 4.17 eV。与 Li_6B_{40} 中 Li 原子与 B_{40} 的平均结合能 3.07 eV 相比，$Li_6B_{40}H_{16}$ 中 Li 原子结合能明显增大。



(a) $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_6$ (b) $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_{12}$ (c) $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_{18}$

图 8.7 $Li_6B_{40}H_{16}$ 中每个 Li 原子上方分别吸附 1 个 H_2 (a)，2 个 H_2 (b)和 3 个 H_2 (c)分子后的优化结构俯视图。

Fig. 8.7 Optimized configurations of one H_2 (a), two H_2 (b), and three H_2 (c) molecules on each Li atom of $Li_6B_{40}H_{16}$, respectively.

万方数据

如图 8.7 所示，首先在 $Li_6B_{40}H_{16}$ 中的六个 Li 原子上方分别吸附 1 个 H_2，形成 $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_6$ 体系，此时 H_2 分子的平均吸附能为 0.22 eV/H_2，其储氢效率为 5.6 wt%，但是理论上能够释放出来的 H_2 分子仅为 2.4 wt%。然后继续吸附 H_2 分子，对在六个 Li 原子上方分别吸附 2 个 H_2 后形成的 $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_{12}$ 体系进行研究。计算结果显示，$Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_{12}$ 中 H_2 分子的平均吸附能为 0.15 eV/H_2，储氢效率达到 7.8 wt%，理论上能够释放出来的 H_2 分子为 4.7 wt%。类似地，我们在六个 Li 原子上方分别吸附 3 个 H_2，此时 $Li_6B_{40}H_{16}(H_2)_{18}$ 中 H_2 分子的平均吸附能为 0.18 eV/H_2，储氢效率高达 9.2 wt%，理论上能够释放出来的 H_2 分子达到 6.1 wt%，与 Li_6B_{40} 的储氢效率相比略有不足。如果继续吸附更多的 H_2 分子，H_2 会发生分解并与硼球烯 B_{40} 中的五配位 B 形成 B-H 化学键。

8.4 本章小结

本章基于密度泛函理论计算，首先对 $B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)系列团簇的结构、稳定性及化学储氢效率进行探讨。研究发现随着氢原子数目的增加，H 原子都是以端基-H 的形式与硼球烯 B_{40} 的四配位B成键。值得注意的是，$B_{40}H_{16}$ 中的十六个 H 原子正好将硼球烯 B_{40} 的十六个四配位B全部饱和，从而形成具有 D_{2d} 对称性的分子，其化学储氢效率仅为 3.57 wt%。同时，对碱土金属 Ca 和碱金属 Li 修饰后 B_{40} 的储氢性能进行了初步探讨。我们尝试在硼球烯 B_{40} 的表面覆盖6个 Ca 原子或 6 个 Li 原子后，形成的 Ca_6B_{40} 和 Li_6B_{40} 都能够吸附 30 个 H_2 分子，其 H_2 分子的平均吸附能分别为 0.27 和 0.31 eV/H_2，符合目前对储氢材料的要求。Ca_6B_{40} 和 Li_6B_{40} 中金属原子与 B_{40} 之间的平均结合能分别为 2.53 和 3.07 eV。我们推测金属原子之所以能够以如此大的结合能覆盖于 B_{40} 表面，主要是由于金属原子与 B_{40} 之间发生了电荷转移，而电荷转移及分布所产生的强电场使 H_2 发生极化，从而实现了对 H_2 的吸附。计算可知体系 $Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 和 $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ 的储氢效率分别达到 8.2 和11.2 wt%。可见，Ca 或 Li 修饰后的 B_{40} 有可能成为一种有前景的新型纳米储氢材料。

万方数据

万方数据

第九章 总结与展望

9.1 本论文主要结论

本论文采用密度泛函理论和波函数理论，基于碳硼相似性，对硼双链相互交织形成的纳米带团簇、稠环芳香性硼烯、硼球烯(或称为全硼富勒烯)以及对硼球烯进行化学修饰后形成的金属内嵌硼球烯和金属外挂硼球烯的几何结构与电子结构、成键特征、芳香性、热力学稳定性与动力学稳定性及光谱性质等进行系统研究。主要结论如下：

1. 基于密度泛函理论和耦合簇理论，我们发现一直到 n =22，硼氢化物二价负离子团簇 $B_nH_2^{2-}$都具有拉长的硼双链平面纳米带结构，而且一直到 $Li_2B_{14}H_2$，其相应的锂盐团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$也都具有相似的硼双链平面纳米带结构。研究表明在该类团簇中，电荷是稳定这些拉长的硼双链纳米带的有效机制，所以 $B_nH_2^{2-}$团簇一直到 17.0 Å都是稳定的。这些纳米带结构可以看做是一种分子拉链模型，即两列原子宽度的分子线通过离域键结合在一起。成键分析显示硼双链平面纳米带团簇 $Li_2B_nH_2^{0/-}$本质上是具有σ和π双共轭的全局芳香性分子，可以看作多烯的锂化硼氢类似物。理论计算结果显示 $Li_2B_nH_2^-$的绝热剥离能与 $Li_2B_nH_2$ 的电离势，以及所有 $Li_2B_nH_2^{0/-}$团簇总能量的二级能量差都呈现出 4n 模式，即 $Li_2B_nH_2^-$的绝热剥离能和二级能量差在团簇尺寸 n =9, 13, 17 和 21 处呈现幻数特征，而 $Li_2B_nH_2$ 的电离势和二级能量差则在团簇尺寸 n =10, 14, 18 和 22 处呈现幻数特征。据此，我们提出一个新概念“带状芳香性”来解释这些幻数团簇，从而将芳香性概念从二维，三维延伸到准一维。满足带状芳香性的硼双链平面纳米带团簇具有$\pi^{2(n+1)}\sigma^{2n}$电子构型，并且其离域π电子和σ电子总数符合(4n+2)休克尔规则。这(4n+2)个离域π电子和σ电子沿着硼双链纳米带方向规律性地交替出现，使得体系中电子云均匀分布，从而减小了彼此间的静电排斥，最终将硼双链纳米带结构稳定下来。

2. 基于从头算原理，我们提出了一类新颖的由硼双链交织而成的稠环芳香性硼烯团簇(PABH) $B_{3n}H_m$，它们分别是相应的 C_nH_m 稠环芳香性碳烯团簇的无机类似物，其中硼碳原子数目比都是 3 比 1。该研究结果强有力地支持了对偶空间中硼氢化物和碳氢化物的相似性关系。实际上，这些稠环芳香性硼烯都是全硼类石墨烯 *snub* sheet 中分子片段的氢化物。正则分子轨道(CMO)，适配性自然密度划分(AdNDP)和电子定域函数(ELF)分析结果显示这类稠环芳香性硼烯团簇本质上都具有全局芳香性，而且

万方数据

表现出σ岛芳香性和π岛芳香性。我们还对其相应的光电子能谱进行预测，期望为将来实验表征提供一定的理论基础。因此，与碳相似，硼也可以从平面出发形成具有相应的碳类似物性质的低维纳米结构。

3. 结合光电子能谱实验、广泛的全局结构搜索和严格的第一性原理计算，我们与国内外同行合作首次在气相中观察到硼球烯(又称全硼富勒烯)结构 B_{40}^-。对于 B_{40}^- 团簇，含有两个相邻六元孔洞的准平面结构稍微比富勒烯结构更稳定。但是，对于 B_{40} 团簇，富勒烯结构被证明是其全局极小结构。一方面，我们可以认为硼球烯 $B_{40}^{-/0}$ 是由顶端和底端二个 B_6 六元环及腰上四个 B_7 七元环相互融合而成。另一方面，也可以认为它是由水平方向八个 B_9 双链和垂直方向四个 B_{10} 双链彼此交织而成，再次表明硼双链在低维硼纳米材料中的重要作用。B_{40} 是继 C_{60} 之后第二个从实验和理论上完全确认的无机非金属团簇分子。$B_{40}^{-/0}$ 结构的独特之处在于，其表面由硼双链交织而成，含有稳定的七元环结构单元，这种现象在传统的碳富勒烯结构中是不存在的。在不同温度下进行分子动力学模拟都没有破坏 B_{40} 的结构完整性，可见硼球烯 B_{40} 在动力学上是稳定的。B_{40} 的化学成键也非常特殊，其表面 48 个 B_3 三角形中形成 48 个离域σ键，12 条硼双链棱上则覆盖 12 个离域π键。这些离域键均匀分布在 B_{40} 笼子表面，整个分子呈现出立体芳香性。

4. 通过全局结构搜索、电子结构计算和化学成键分析，首次对“中国红灯笼分子”硼球烯 B_{40} 进行化学修饰，对金属内嵌硼球烯 M@B_{40}(M =Ca, Sr)和金属外挂硼球烯 M&B_{40}(M =Be, Mg)的可行性进行探索。研究结果表明，Ca@B_{40} (C_{2v}, $^1A_1$)和 Sr@B_{40} (D_{2d}, $^1A_1$)都具有近乎完美的金属内嵌硼球烯结构，其中金属原子位于 B_{40} 笼子的中心，而 Be&B_{40} (C_s, $^1A'$)和 Mg&B_{40} (C_s, $^1A'$)却属于金属外挂硼球烯，金属原子以七配位形式覆盖于 B_{40} 表面的 B_7 七元孔洞上。Ca@B_{40} 之于 B_{40}，恰如 Ca@C_{60} 之于 C_{60}。该结果进一步证实了实验上观察到的硼球烯 B_{40} 的结构、化学和谱学稳定性。其中掺杂金属原子 M 的原子半径大小对于稳定金属硼球烯的内嵌与外挂构型是非常关键的。NBO 分析结果显示所有这些金属硼球烯 M@B_{40}(M =Ca, Sr)和 M&B_{40}(M =Be, Mg)都是典型的电子转移复合物 $M^{2+}B_{40}^{2-}$，其中金属原子是电子供体，B_{40} 是电子受体。由 AdNDP 分析结果可知，与硼球烯 B_{40} 类似，碱土金属硼球烯团簇的所有价电子都参与形成沿硼双链均匀分布的离域键，构成典型的σ与π双重离域体系。金属硼球烯的预测为硼球烯作为结构单元的热力学和动力学稳定性提供了有力佐证，为硼球烯的进一步修饰和改性指出了可能途径。此外，我们对 C_2 M@B_{40}^- (M =Ca, Sr)和

万方数据

C_s M&B_{40}^- (M =Be, Mg)的光电子能谱进行模拟，为在实验上合成和表征金属硼球烯奠定了理论基础。

5. 基于最新发现的硼球烯B_{40}，我们对M@B_{40}^+ (M =Sc, Y, La, Ac).系列团簇进行系统的第一性原理研究发现，四个阳离子团簇C_{2v} Sc@B_{40}^+，C_{2v} Y@B_{40}^+，C_{2v} La@B_{40}^+和D_{2d} Ac@B_{40}^+都具有金属内嵌硼球烯结构。理论计算结果显示从Sc、Y、La到Ac，金属原子与最近的B原子之间的距离从2.52，2.68，2.99依次递增到3.10 Å，相应地，金属原子与B_{40}笼子中心的距离却从0.75，0.49，0.10依次递减到0.00 Å。由此可见，Sc，Y，La原子都稍微偏离B_{40}笼子的中心位置，但Ac原子与B_{40}笼子完美匹配。因此，金属内嵌硼球烯结构的稳定性是由B_{40}笼子和掺杂原子的尺寸匹配所决定的。PBE0水平下C_{2v} Sc@B_{40}^+，C_{2v} Y@B_{40}^+, C_{2v} La @B_{40}^+和D_{2d} Ac@B_{40}^+的形成能都是负值，分别为–163.8，–178.1，–157.4和–129.5 kcal/mol，说明反应M^++B_{40} =MB_{40}^+(M =Sc, Y, La, Ac)都是吸热反应，极有可能从实验上合成或表征这些金属内嵌硼球烯。此外，我们还对C_{2v} La@B_{40}^+阳离子的红外光谱和拉曼光谱进行模拟，期望为今后实验表征提供一定的理论依据。

6. 在密度泛函理论基础上，对由硼双链交织而成的硼球烯 B_{40} 的储氢性能进行初步探讨。计算结果显示随着氢原子数目的增加，$B_{40}H_n$ (n =2, 4, 6, 8, 16)系列团簇中 H 原子都是以端基-H 的形式与 B_{40} 的四配位B成键，特别是具有 D_{2d} 对称性的 $B_{40}H_{16}$ 中，十六个 H 原子正好与硼球烯 B_{40} 的十六个四配位B形成B–H化学键，其化学储氢效率仅为 3.57 wt%。我们对碱土金属 Ca 和碱金属 Li 修饰后 B_{40} 的储氢性能进行研究发现，六个 Ca 原子和六个 Li 原子分别将 B_{40} 的六个孔洞覆盖后都可以吸附 30 个 H_2 分子，Ca_6B_{40} 和 Li_6B_{40} 中金属原子与 B_{40} 之间的平均结合能分别为 2.53 和 3.07 eV，其 H_2 分子的平均吸附能分别为 0.27 和 0.31 eV/H_2，$Ca_6B_{40}(H_2)_{30}$ 和 $Li_6B_{40}(H_2)_{30}$ 的储氢效率分别达到 8.2 和11.2 wt%，符合目前对储氢材料的要求。我们推测 Ca 或 Li 覆盖后 B_{40} 和 H_2 之间的电荷转移及分布所产生的强电场使 H_2 发生极化，从而实现了对 H_2 的吸附。所以碱土金属 Ca 和碱金属 Li 修饰后的硼球烯 B_{40} 有可能成为一种较好的纳米储氢材料。

9.2 工作展望

对硼双链纳米带团簇、稠环芳香性硼烯、硼球烯以及金属硼球烯体系进行研究，不仅丰富了硼化学，为研究新型硼纳米材料开辟了新道路，而且预示着一个与碳平行、大有可为的新兴研究领域的崛起。因此，我们的研究远非完善，特别是对硼球

万方数据

烯化学的研究才刚刚开始。对于与本论文相关的后续工作，我们将重点关注以下几个方面：

1. 根据 H/Au/BO 的等瓣相似性，将由硼双链形成的 $B_nH_2^{2-}$、$Li_2B_nH_2^{0/-}$及 $B_{3n}H_m$ 体系中的 H 原子分别用 Au 原子或者 BO 自由基代替，形成 $B_nAu_2^{2-}$、$Li_2B_nAu_2^{0/-}$及 $B_{3n}Au_m$，或者形成 $B_n(BO)_2^{2-}$、$Li_2B_n(BO)_2^{0/-}$及 $B_{3n}(BO)_m$，主要对其结构与稳定性、成键与芳香性以及谱学性质等进行探讨，通过对比研究来探索这种硼双链结构特征是否在硼羰基化合物和硼金团簇中也能稳定存在，从而进一步拓宽人们对硼双链纳米带的研究领域。

2. 硼球烯 B_{40}^-和 B_{40} 的发现标志着硼富勒烯实验和理论研究的开端，预示着一个与碳富勒烯平行、大有可为的新兴研究领域的崛起。可以推断，$B_{40}^{-/0}$ 仅仅是硼球烯家族中的第一批成员，在中等尺寸范围内(B_{30}-B_{80})可能存在一个完整的硼球烯系列，这一未知世界有待理论和实验工作者共同开拓。下一步我们将首先采用第一性原理理论方法系统研究和预测中等尺寸硼团簇($B_n^{-/0/+}$，n =30-80)及其氢化物的几何结构和电子结构。

3. 我们用碱土金属、第 IIIB 族金属原子对硼球烯 $B_{40}^{-/0}$ 进行化学修饰，才刚刚拉开硼球烯化学的序幕。事实上，$B_{40}^{-/0}$ 拥有一个比 C_{60} (7.1 Å)略微偏小的直径 6.2 Å，从而比 C_{60} 更适合内嵌原子或小分子，所以下一步可以先对内嵌硼球烯进行系统的理论研究。与 C_{60} 类似，笼状硼球烯 $B_{40}^{-/0}$ 可以作为分子器件，进行各种化学修饰、金属掺杂和配体保护，在能量储存与转换、立体选择性催化和光电子器件等领域具有重要应用前景。

4. 初步计算结果已经证实 Ca 或 Li 修饰后的 B_{40} 有可能成为一种有前景的新型储氢材料，但是目前的结果还不够完善，这急需我们进一步深入研究。此外，继续对过渡金属修饰后硼球烯 B_{40} 的储氢性能，以及 B_{40} 的储锂性能展开研究。硼球烯的发现表明硼球烯及相关纳米材料立体结构、化学成键和光电性质的多样性，预示着由硼双链交织而成的硼纳米管和二维硼纳米材料存在的可能性。

万方数据

参考文献

[1] R. F. Service, Ordering nanoclusters around [J]. *Science*, 1996, **271**, 921.

[2] A. C. Shelley, A. W. Castleman, Jr., N. K. Shiv, B. M. Christopher, S. Ayusman, S. W. Paul, Cluster-assembled materials [J]. *ACS Nano*, 2009, **3**, 244–255.

[3] P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao, Stability and electronic structure of cluster assembled materials [J]. *Mater. Sci. Forum*, 1996, **232**, 1–25.

[4] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L.Vaille, B. Palpant, J. Lerme, Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**, 709–721.

[5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C_{60}: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, **318**, 162–163.

[6] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Solid C_{60}: a new form of carbon [J]. *Nature*, 1990, **347**, 354–358.

[7] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C_{60} and C_{70}: The third form of carbon [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1423–1425.

[8] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, The higher fullerenes: Isolation and characterization of C_{76}, C_{84}, C_{90}, C_{94}, and $C_{70}O$, an oxide of D_{5h}-C_{70} [J]. *Science*, 1991, **252**, 548–551.

[9] S. Saito, A. Oshiyama, Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2637–2640.

[10] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} [J]. *Nature*, 1991, **350**, 600–601.

[11] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, Superconductivity at 28 K in Rb_xC_{60} [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 2830–2832.

[12] A. Hirsch, Fullerene polymers [J]. *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 859–861.

[13] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. Devries, C. S. Yannonia, Atoms in

万方数据

carbon cages: The structure and properties of endohedral fullerenes [J]. *Nature*, 1993, **366**, 123–128.

[14] L.-S. Wang, J. M. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S. M. McClure, T. Guo, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, The electronic structure of Ca@C_{60} [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**, 354–359.

[15] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Iwasaki, Electronic structure of metallofullerene LaC_{82}: Electron transfer from lanthanum to C_{82} [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 4261–4263.

[16] M. M. Olmstead, A. Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, Isolation and structural characterization of the endohedral fullerene Sc_3@C_{78} [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1223–1225.

[17] R. V. Bensasson, T. J. Hill, E. J. Land, S. Leach, D. J. McGarvey, T. G. Truscott, J. Ebenhoch, M. Gerst, C. Rüchardt, Spectroscopy and photophysics of $C_{60}H_{18}$ and $C_{60}H_{36}$ [J]. *Chem. Phys*., 1997, **215**, 111–123.

[18] S.-Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R.-B. Huang, C.-R. Wang, X. Zhang, M.-L. Liu, S.-L. Deng, L.-S. Zheng, Capturing the labile fullerene [50] as $C_{50}Cl_{10}$ [J]. *Science*, 2004, **304**, 699–699.

[19] C.-R. Wang, Z.-Q. Shi, L.-J. Wan, X. Lu, L. Dunsch, C.-Y. Shu, Y.-L. Tang, H. Shinohara, $C_{64}H_4$: Production, isolation, and structural characterizations of a stable unconventional fulleride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6605–6610.

[20] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, Isolation of the heterofullerene $C_{59}N$ as its dimer $(C_{59}N)_2$ [J]. *Science*, 1995, **269**, 1554–1556.

[21] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, Functionalized heterofullerenes for hydrogen storage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 013111.

[22] E. D. Jemmis, E. G. Jayasree, Analogies between boron and carbon [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 816–824.

[23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, **306**, 666–669.

[24] H. Tang, S. Ismail-Beigi, Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**,

万方数据

115501.

[25] X.-J. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z.-W. Zhuo, J.-L. Yang, X.-C. Zeng, Two-dimensional boron monolayer sheets [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**, 7443–7453.

[26] H.-G. Lu, Y.-W. Mu, H. Bai, Q. Chen, S.-D.Li, Binary nature of monolayer boron sheets from ab initio global searches [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 024701.

[27] R. R. Zope, T. Baruah, Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **501**,193–196.

[28] C. Özdoğan, S. Mukhopadhyay, W. Hayami, Z. B. Güvenc, R. Pandey, I. Boustani, The unusually stable B_{100} fullerene, structural transitions in boron nanostructures, and a comparative study of α- and γ-boron and sheets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4362–4375.

[29] D.-Z. Li, Q. Chen, Y.-B. Wu, H.-G. Lu, S.-D. Li, Double-chain planar D_{2h} B_4H_2, C_{2h} B_8H_2, and C_{2h} $B_{12}H_2$: conjugated aromatic borenes [J]. P*hys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14769–14774.

[30] W.-L. Li, C. Romanescu, T. Jian, L.-S. Wang, Elongation of planar boron clusters by hydrogenation: Boron analogues of polyenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 13228–13231.

[31] T. R. Galeev, Q. Chen, J.-C. Guo, H. Bai, C.-Q. Miao, H.-G. Lu, A. P. Sergeeva, S.-D. Li, A. I. Boldyrev, Deciphering the mystery of Hexagon holes in an all-boron Grapheme α-sheet [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **1**3, 11575–11578.

[32] S. J. La Placa, P. A. Roland, J. J. Wynne, Boron clusters (B_n, n =2-52) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 163–168.

[33] H.-J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, Hepta- and octacoordinate boron in molecular wheels of eight- and nine- atom boron clusters: Observation and confirmation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 6004–6008.

[34] H.-J. Zhai, B. Kiran, J. Li, L.-S. Wang, Hydrocarbon analogues of boron clusters planarity, aromaticity and antiaromaticity [J]. *Nature Mater.*, 2003, **2**, 827–833.

[35] B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai, S. Yoo, X.-C. Zeng, L.-S. Wang, Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B_{20} as the embryo of single-walled boron nanotubes [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, **102**, 961–964.

[36] E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, Boron

万方数据

cluster cations: Transition from planar to cylindrical structures [J]. A*ngew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8503–8506.

[37] A. P. Sergeeva, D. Yu. Zubarev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, A photoelectron spectroscopic and theoretical study of B_{16}^- and B_{16}^{2-}: An all-boron naphthalene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7244–7246.

[38] W. Huang, A. P. Sergeeva, H.-J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, A concentric planar doubly π-aromatic B_{19}^- cluster [J]. *Nature Chem.*, 2010, **2**, 202–206.

[39] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, B_{22}^- and B_{23}^-: All-Boron analogues of anthracene and phenanthrene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18065–18073.

[40] I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, A combined photoelectron spectroscopy and ab initio study of the quasi-planar B_{24}^- cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 144307.

[41] W.-L. Li, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, L.-S. Wang, $[B_{30}]^-$: A quasiplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 5540–5545.

[42] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, Planar hexagonal B_{36} as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets [J]. *Nature Commun.*, 2014, **5**, 3113.

[43] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, Understanding boron through size-selected clusters: Structure, chemical bonding, and fluxionality [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1349–1358.

[44] W.-L. Li, Q. Chen, W.-J. Tian, H. Bai, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12257–12260.

[45] A. Quandt, I. Boustani, Boron nanotubes [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 2001–2008.

[46] X.-B. Yang, Y. Ding, J. Ni, Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 041402(R).

[47] N. G. Szwacki, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, B_{80} fullerene: An ab initio prediction of

万方数据

geometry, stability, and electronic structure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 166804.

[48] A . Ceuleoans, J. T. Muya, G. Gopakujnar, M. T. Nguyen, Chemical bond in the boron buckyball [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **46**, 226–228.

[49] A. Sadrzadeh, O. V. Pupysheva, A. K. Singh, B. I. Yakobson, The boron buckyball and its precursors: An electronic structure study [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13679–13683.

[50] D. L. V. K. Prasad, E. D. Jemmis, Stuffing improves the stability of fullerenelikeboron clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008,**100**, 165504.

[51] S. De, A. Willand, M. Amsler, P. Pochet, L. Genovese, S. Goedecker, Energy landscape of fullerene materials: a comparison of boron to boron nitride and carbon [J].*Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 225502.

[52] F.-Y. Li, P. Jin, D.-E. Jiang, L. Wang, S.-B. Zhang, J.-J. Zhao, Z.-F. Chen, B_{80} and $B_{101-103}$ clusters: Remarkable stability of the core-shell structures established by validated density functional [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 074302.

[53] P. Boulanger, M. Moriniere, L. Genovese, P. Pochet, Selecting boron fullerenes by cage-doping mechanisms [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 184302.

[54] P. Jin, C. Hao, Z.-X. Gao, S.-B. Zhang, Z.-F. Chen, Endohedral metalloborofullerenes $La_2@B_{80}$ and $Sc_3N@B_{80}$: A density functional theory prediction [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 11613–11618.

[55] J.-T. Wang, C.-F. Chen, E. G. Wang, D.-S. Wang, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Highly stable and symmetric boron caged $B@Co_{12}@B_{80}$ core-shell cluster [J]. *Appl. Phys.Lett.*, 2009, **94**,133102.

[56] J. T. Muya, M. T. Nguyen, A. Ceulemans, Quantum chemistry study of symmetric methyne substitution patterns in the boron buckyball [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **483**, 101–106.

[57] Y.-C. Li, G. Zhou, J. Li, B.-L. Gu, W.-H. Duan, Alkali-metal-doped B_{80} as high-capacity hydrogen storage Media [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19268–19271.

[58] M. Li, Y.-F. Li, Z. Zhou, P.-W. Shen, Z.-F. Chen, Ca-coated boron fullerenes and nanotubes as superior hydrogen storage materials [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1944–1948.

[59] G.-F. Wu, J.-L. Wang, X.-Y. Zhang, L.-Y. Zhu, Hydrogen storage on metal-coated B_{80} buckyballs with density functional theory [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**,7052–7057.

万方数据

[60] A. Warshel, M. Karplus, Calculation of ground and excited state potential surfaces of conjugated molecules. I. Formulation parametrization [J]. *J. Am.Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5612–5625.

[61] A. Warshel, M. Levitt, Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of reaction of lysozyme [J]. *J. Mol. Biol.*, 1976, **103**, 227–249.

[62] M. Levitt, A. Warshel, Computer simulation of protein folding [J]. *Nature*, 1976, **253**, 694–698.

[63] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1954, **136**, B864–B871.

[64] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.

[65] J. C. Slater, The self-consistent field for molecular and solids. Quantum Theory of Molecular and Solids [M], Vol. 4, McGraw-Hill, New York, 1974.

[66] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis [J]. *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.

[67] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.

[68] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh,C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **46**, 200–206.

[69] J. P. Perdew, A. Zunger, A self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048–5079.

[70] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822–8824.

[71] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 6671–6687.

万方数据

[72] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**,16533–16539.

[73] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.

[74] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, Assessment of a long range corrected hybrid functional [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 234109.

[75] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. Krukau, G. E. Scuseria, Importance of short-range versus long-range Hartee-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 074106.

[76] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, Tests of functionals for systems with fractional electron number [J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 154109.

[77] http://ccc.keinsci.com/forum.php

[78] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, General application of a big molecule gaussian SCF/CI program for calculations of excited metastables and of negative ion bound states and resonances [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, **14**, 515–518.

[79] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, **14**, 545–560.

[80] D. J. Wales, J. P. K. Doye, Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms [J]. *J. Phys.Chem. A*, 1997, **101**, 5111–5116.

[81] D. J. Wales, H. A. Scheraga, Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules [J]. *Science*, 1999, **285**, 1368–1372.

[82] S. Goedecker, Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 9911–9917.

[83] S. Goedecker, W. Hellmann, T. Lenosky, Global minimum determination of the born-oppenheimer surface within density functional theory [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 055501.

[84] C. Shang, Z.-P. Liu, Stochastic surface walking method for structure prediction and

万方数据

pathway searching [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 1838–1845.

[85] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5207–5217.

[86] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2005, **167**, 103–128.

[87] http://www.cp2k.org/

[88] P. K. Ghosh, Introduction to photoelectron spectroscopy [M]. Jojn Whiley & Sons, 1983.

[89] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2811–2866.

[90] D. Yu. Zubarev, A. I. Boldyrev, Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters [J]. *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 251–268.

[91] T. B. Tai, A. Ceulemans, M. T. Nguyen, Disk aromaticity of the planar and fluxional anionic boron clusters $B_{20}^{-/2-}$ [J]. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4510–4512.

[92] H. Bai, S.-D. Li, Hydrogenation of $B_{12}^{0/-}$: A planar-to-icosahedral structural transition in $B_{12}H_n^{0/-}$(n =1-6) boron hydride clusters [J]. *J. Cluster Sci.*, 2011, **22**, 525–535.

[93] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, Planar to 3D transition in the B_6H_y anions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1614–1620.

[94] A. N. Alexandrova, E. Koyle, A. I. Boldyrev, Theoretical study of hydrogenation of the doubly aromatic B_7^- cluster [J]. *J. Mol. Model.*, 2006, **12**, 569–576.

[95] N. G. Szwacki, V. Weber, C. J. Tymczak, Aromatic borozene [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, **4**, 1085–1089.

[96] Q. Chen, H. Bai, J.-C. Guo, C.-Q. Miao,S.-D. Li,Perfectly planar concentric π-aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$,$B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character [J]. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20620–20626.

[97] D.-Z. Li, H.-G. Lu, S.-D. Li,Planar π-aromatic C_{3h} $B_6H_3^+$ and π-antiaromatic C_{2h} B_8H_2: Boron hydride analogues of D_{3h} $C_3H_3^+$ and D_{2h} C_4H_4 [J]. *J. Mol. Model.*, 2012, **18**, 3161–3167.

[98] Q. Chen and S.-D. Li, π-Aromatic $B_{16}H_6$: A neutral boron hydride analogue of

万方数据

naphthalene [J]. *J. Cluster Sci.*, 2011, **22**, 513−523.

[99] H. Bai, Q. Chen, Y.-F. Zhao, Y.-B. Wu, H.-G. Lu, J. Li, S.-D. Li, $B_{30}H_8$, $B_{39}H_9^{2-}$, $B_{42}H_{10}$, $B_{48}H_{10}$, and $B_{72}H_{12}$: Polycyclic aromatic snub hydroboron clusters analogous to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 1195−1204.

[100] W.-J. Tian, H. Bai, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, S.-D. Li, Planar D_{2h} $B_{26}H_8$, D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$, and C_{2h} $B_{26}H_6$: Building blocks of stable boron sheets with twin-hexagonal holes [J]. *J. Clust. Sci.*, 2013, **24**, 1127−1137.

[101] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions [J]. *Nature*, 1994, **371**, 683−686.

[102] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397−5403.

[103] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, An aromaticity scale based on the topological analysis of the electron localization function including σ and π contributions [J]. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2005, **1**, 83−86.

[104] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H.-J. Jiao, N. J. R. E. Hommes, Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6317−6318.

[105] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, *et al*., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.

[106] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865−3868.

[107] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158−6170.

[108] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648−5652.

[109] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785−789.

[110] J. Čížek, On the use of the cluster expansion and thetechnique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules [J]. *Adv. Chem. Phys.*, 1969, **14**, 35−89.

万方数据

[111] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD) [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3700–3703.

[112] R. J. Bartlett, M. Musial, Coupled-cluster theory in quantum chemistry [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291–352.

[113] U. Varetto, MOLEKEL, version 5.4, Swiss National Supercomputing Centre, Lugano, Switzerland.

[114] G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.

[115] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev.* B, 1999, **59**, 1758–1775.

[116] W. A. de Heer, The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611–676.

[117] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, An aromaticity scale based on the topological analysis of the electron localization function including σ and π Contributions [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 83–86.

[118] A. K. Singh, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, Probing properties of boron α-tubes by ab initio calculations [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**, 1314–1317.

[119] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murrillo, M. Bochmann, Advanced inorganic chemistry [M]. 6th edn. Wiley, New York, 1999.

[120] M. A. Vincent, H. F. Schaefer, Diborane(4) (B_2H_4):The boron hydride analog of ethylene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5677–5680.

[121] S.-X.Tian, Ab initio and electron propagator theory study of boron hydrides [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5471–5480.

[122] A. Ricca, C. W. Bauschlicher, The structure and stability of B_nH^+ clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2317–2322.

[123] L. A. Curtiss, J. A. Pople, Theroretical study of $B_2H_3^+$, $B_2H_2^+$, and B_2H^+ [J]. *J. Chem. Phys.*,1989, **91**, 4809–4812.

[124] J. F. Dias, G. Rasul, P. R. Seidl, G. K. Surya Prakash , G. A. Olah, Structures and stabilities of $B_2H_{2n}^{2+}$ dications (n =1−4) [J]. *J. Phys. Chem. A*., 2003, **107**, 7981–7984.

[125] M. L. McKee, Z.-X. Wang , Pv. R. Schleyer, Ab initio study of the hypercloso boron

万方数据

hydrides B_nH_n and $B_nH_n^-$. Exceptional stability of neutral $B_{13}H_{13}$ [J]. *J. Am. Chem. Soc*., 2000 , **122**, 4781−4793.

[126] Pv. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, Decisive evidence for nonclassical bonding in five-vertex closo-boranes, $X_2B_3H_3$, X =N, CH, P, SiH, BH^- [J]. *J. Am. Chem. Soc*., 1996, **118**, 9988−9989.

[127] A. Goursot, E. Pénigault, H. Chermette, J. G. Fripiat, Structure électronique des dianions $B_{12}H_{12}^{2-}$ et $B_9C_2H_n^{2-}$ [J]. *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 1752−1757.

[128] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, A unifying electron-counting rule for macropolyhedral boranes, metallaboranes, and Metallocenes [J]. *J. Am. Chem. Soc*., 2001, **123**, 4313−4323.

[129] P. D. Pancharatna, M. M. Balakrishnarajan, E. D. Jemmis, R. Hoffmann, Polyhedral borane analogues of the benzynes and beyond: Bonding in variously charged $B_{12}H_{10}$ isomers [J]. *J. Am. Chem. Soc*., 2012, **134**, 5916−5920.

[130] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, Ab initio search for global minimum structures of the novel B_3H_y (y =4 − 7) neutral and anionic clusters [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10060−10067

[131] J. K. Olson , A. I. Boldyrev, *Comp.* Ab initio characterization of the flexural $B_3H_8^-$ anion found in the reversible dehydrogenation [J]. *Theor. Chem.*, 2011, **967**, 1−4.

[132] J. K. Olson , A. I. Boldyrev, Electronic transmutation: Boron acquiring an extra electron becomes 'Carbon' [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **523**, 83−86.

[133] J. K. Olson , A. I. Boldyrev, Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic B_4H_5 clusters. Optical isomerism in B_4H_5 and $B_4H_5^-$ [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **517**, 62−67.

[134] M. Boyukata, C. Ozdogan, Z. B. Güvenc, An investigation of hydrogen bonded neutral B_4H_n (n =1-11) and anionic $B_4H_{11}^{(-1)}$ clusters: Density functional study [J]. *J. Mol. Struct.:(THEOCHEM)*, 2007, **805**, 91−100.

[135] H.-L. Yu , R.-L. Sang, Y.-Y. Wu, Structure and aromaticity of $B_6H_5^+$ cation: A novel borhydride system containing planar pentacoordinated boron [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 3382−3386.

[136] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**, 503−506.

万方数据

[137] S. Saebø, J. Almlöf, Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **154**, 83–89.

[138] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, A direct MP2 gradient method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 275–280.

[139] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 281–289.

[140] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **220**, 122–128.

[141] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, Revealing intuitively assessable chemical bonding patterns in organic aromatic molecules via adaptive natural density partitioning [J]. *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 9251–9258.

[142] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, Deciphering chemical bonding in golden cages [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 866–868.

[143] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions [J]. *Nature*, 1994, **371**, 683–686.

[144] A. Becke, K. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397–5403.

[145] Research Highlight: New balls, please [J]. *Nature*, 2007, **447**, 4.

[146] S. J. La Placa, P. A. Roland, J. J. Wynne, Boron clusters (B_n, n =2–52) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 163–168.

[147] L.-S. Wang, H.-S. Cheng, J. Fan, Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe_n^-, n =3−24 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 9480–9493.

[148] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski , T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477–1489.

[149] H. J. Werner, et al. MOLPRO, version 2012.1 (www.molpro.net).

[150] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzehof, Generalized gradient approximation made Simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.

[151] J. Tao, J. P. Perdew , V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Climbing the density

万方数据

functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.

[152] R. Krishnan, , J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions [J]. *J. Chem. Phys*., 1980, **72**, 650–654.

[153] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454–464.

[154] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, Pentagons, heptagons, and negative curvature in graphite microtubule growth [J]. Nature, 1992, 356, 776–778.

[155] P. A. Troshin, A. G. Avent, A. D. Darwish, N. Martsinovich, A. K. Abdul-Sada, J. M. Street, R. Taylor, Isolation of two seven-membered ring C_{58} fullerene derivatives: $C_{58}F_{17}CF_3$ and $C_{58}F_{18}$ [J]. *Science*, 2005, **309**, 278–281.

[156] C. Romanescu,, D. J. Harding, A. Fielicke, L.-S. Wang, Probing the structures of neutral boron clusters using infrared/vacuum ultraviolet two-color ionization: B_{11}, B_{16}, and B_{17} [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 014317.

[157] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, Polymorphism of two-dimensional boron [J]. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2441–2445.

[158] S. Bulusu, X. Li, L.-S. Wang, X.-C. Zeng, Evidence of hollow golden cages [J]. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* , 2006, **103**, 8326–8330.

[159] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, Sn_{12}^{2-}: stannaspherene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390–8391.

[160] L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, L.-S. Wang, Pb_{12}^{2-}: plumbaspherene [J]. *J. Phys. Chem. A* , 2006, **110**,10169–10172.

[161] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7779–7780.

[162] Z. Wan, J. F. Christian, S. L. Anderson, Collision of $Li^+$and Na^+ with C_{60}: Insertion, fragmentation, and thermionic emission [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**,1352–1355.

[163] P. Weis, R. D. Beck, G. Bräuchle, M. M. Kappes, Properties of size and composition selected gas phase alkali fulleride clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5684–5695.

万方数据

[164] Y. Kubozono, H. Maeda, Y. Takabayashi, K. Hiraoka, T. Nakai, S. Kashino, S. Emura, S. Ukita, T. Sogabe, Extractions of Y@C_{60}, Ba@C_{60}, La@C_{60}, Ce@C_{60}, Pr@C_{60}, Nd@C_{60}, and Gd@C_{60} with Aniline [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6998–6999.

[165] L.-S. Wang, J. M. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S. M. McClure, T. Guo, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, The electronic structure of Ca@C_{60} [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**, 354–359.

[166] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, Noble gas atoms inside fullerenes [J]. *Science*, 1996, **271**, 1693–1697.

[167] T. A. Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcala, J. M. Spaeth, Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid C_{60} [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1075–1078.

[168] J. Lu, X.-W. Zhang, X.-G. Zhao, Electronic structures of endohedral N@C_{60}, O@C_{60} and F@C_{60} [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **312**, 85–90.

[169] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel, A. Hirsch, Thermal stability of the endohedral fullerenes NaC_{60}, NaC_{70}, and PaC_{60} [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 045421.

[170] J.-L. Li, G. W. Yang, Iron endohedral-doped boron fullerene: A potential single molecular device with tunable electronic and magnetic properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 18292–18295.

[171] C. Thilgen, A single water molecule trapped inside hydrophobic C_{60} [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 587–589.

[172] H. Bai, Q. Chen, C.-Q. Miao, Y.-W. Mu, Y.-B. Wu, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Ribbon aromaticity in double-chain planar $B_nH_2^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$ nanoribbon clusters up to n =22: lithiated boron dihydride analogues of polyenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 18872–18880.

[173] D. *Feller,* The role of databases in support of computational chemistry calculations [J]. *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 1571–1586.

[174] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, Basis set exchange: A community database for computational Sciences [J]. *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045–1052.

万方数据

[175] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.0., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2001.

[176] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory [J].*Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454–464.

[177] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S.Wang, Observation of an all-boron fullerene [J]. *Nature Chem.*, 2014, **6**, 727–731.

[178] Q. Sun, M. Wang, Z. Li, A. Du, D. J. Searles, Carbon dioxide capture and gas separation on B_{80} fullerene [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2170–2177.

[179] Y. Li, G. Zhou, J. Li, B. L. Gu, W. Duan, Alkali-metal-doped B_{80} as high-capacity hydrogen storage media [J].. *J Phys Chem C*, 2008, **112**, 19268–19271.

[180] J. Lv, Y. Wang, L. Zhu, Y. Ma,B_{38}: an all-boron fullerene analogue [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**, 11692–11696.

[181] H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. L,i Endohedral and exohedral metalloborospherenes: M@B_{40} (M =Ca, Sr) and M&B_{40} (M =Be, Mg) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 941–945.

[182] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjustedab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements [J]. *Theor. Chim. Acta* , 1990, **77**, 123–141.

[183] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements [J]. *Theor. Chim. Acta*, 1989, **75**, 173–194.

[184] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds [J]. *Theor. Chim. Acta*, 1993, **85**, 441–450.

[185] A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, Quasirelativistic energy-consistent 5f-in-core pseudopotentials for trivalent actinide elements [J]. *Theor. Chem. Acc*., 2007, **117**, 473–481.

[186] D. Östling, A. Rosén, Electronic structure and optical properties of bare and coated C_{60} molecules [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 109–118.

万方数据

[187] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez, First-principles study of hydrogen storage on $Li_{12}C_{60}$[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9741–9745.

[188] B. K. Rao, P. Jena, Hydrogen uptake by an alkali metal ion [J]. *Europhys. Lett.*, 1992, **20**, 307–312.

[189] M. Yoon, S.-Y. Yang, C. Hicke, E. Wang, D. Geohegan, Z.-Y. Zhang, Calcium as the superior coating metal in functionalization of carbon fullerenes for high-capacity hydrogen storage [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 206806.

[190] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, Theoretical study of hydrogen storage in Ca-coated fullerenes [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 374–379.

[191] X.-B Yang, R. Q. Zhang, J. Ni, Stable calcium adsorbates on carbon nanostructures: Applications for high-capacity hydrogen storage [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 075431.

[192] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953.

[193] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made Simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.

万方数据

攻读博士学位期间取得的研究成果

已发表论文

1. **H. Bai**, Q. Chen, H. J. Zhai, and S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes: M@B_{40} (M = Ca, Sr) and M&B_{40} (M = Be, Mg), **Angew. Chem. Int. Ed**., 2015, 54, 941–945. **(SCI收录化学类一区, IF:13.455)**

2. **H. Bai**, Q. Chen, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Ribbon aromaticity in double-chain planar $B_nH_2^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$ nanoribbon clusters up to n = 22: lithiated boron dihydride analogues of polyenes, **Phys. Chem. Chem. Phys**., 2013, 15, 9646–9653. **(SCI收录化学类二区, IF:4.198)**

3. **H. Bai**, H. J. Zhai, S. D. Li, and L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy of aromatic compound clusters of the B_{12} all-boron benzene: $B_{12}Au^-$ and $B_{12}(BO)^-$, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2013,15, 18872–18880. **(SCI收录化学类二区, IF:4.198)**

4. **H. Bai**, Q. Chen, Y. F. Zhao, Y. B. Wu, H. G. Lu, J. Li, S. D. Li, $B_{30}H_8$, $B_{39}H_9^{2-}$, $B_{42}H_{10}$, $B_{48}H_{10}$, and $B_{72}H_{12}$: polycyclic aromatic snub hydroboron clusters analogous to polycyclic aromatic hydrocarbons, **J. Mol. Model.**, 2013, 19, 1195–1204. **(SCI收录化学类四区, IF:1.867)**

5. **H. Bai,** S. D. Li, Hydrogenation of $B_{12}^{0/-}$: A planar-to-icosahedral structural transition in $B_{12}H_n^{0/-}$ (n = 1–6) boron hydride clusters, **J. Clust. Sci**., 2011, 22, 525–535. **(SCI收录化学类四区, IF:1.356)**

6. D. Z. Li,* **H. Bai**,*(共同一作) Q. Chen, H. G Lu, H. J. Zhai, and S.D. Li, Perfectly planar boronyl boroxine D_{3h} B_6O_6: A boron oxide analog of boroxine and benzene, **J. Chem. Phys.**, 2013, 138, 244304. **(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

7. Q. Chen, S.Y. Zhang, **H. Bai**, W. J. Tian, T. Gao, H. R. Li, C. Q. Miao,Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Cage-like B_{41}^+ and B_{42}^{2+}: New chiral members of the borospherene family, **Angew. Chem. Int. Ed**., 2015, DOI: 10.1002/anie.200. **(SCI收**

万方数据

录化学类一区, IF:13.455)

8. H. J. Zhai, Q. Chen, **H. Bai**, S.D. Li, L. S. Wang, Boronyl chemistry: The BO group as a new ligand in gas-phase clusters and synthetic compounds, **Acc. Chem. Res.**, 2014, 47, 2435−2445. **(SCI收录化学类一区, IF:21.64)**

9. W. L. Li, Q. Chen, W. J. Tian, **H. Bai,** Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li, H. J. Zhai, S. D. Li, and L. S. Wang, The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene, **J. Am. Chem. Soc**., 2014, 136, 12257−12260. **(SCI收录化学类一区, IF:9.907)**

10. H. J. Zhai, Y. F. Zhao, W. L. Li, Q. Chen, **H. Bai**, H. S. Hu, Z. A. Piazza, W. J. Tian, H. G. Lu, Y. B. Wu, Y. W. Mu, G. F. Wei, Z. P. Liu, J. Li, S. D. Li, L. S. Wang, Observation of an all-boron fullerene, **Nature Chem.**, 2014, 6, 727–731. **(SCI收录化学类一区, IF:20.524)**

11.Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, S. Y. Zhang, H. S. Hu, **H. Bai**, H. R. Li,W. J. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, J. Li, L. S. Wang, Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene, **ACS nano**, 2015, 9, 754–760. **(SCI收录化学类一区, IF:12.033)**

12.D. Z. Li, **H. Bai**, T. Ou, Q. Chen, H. J. Zhai, and S. D. Li, Planar dicyclic B_6S_6, $B_6S_6^-$, and $B_6S_6^{2-}$ clusters: Boron sulfide analogues of naphthalene, **J. Chem. Phys.**, 2015, 142, 014302. **(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

13.Q. Chen, **H. Bai**, H. J. Zhai, S. D. Li, and L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy of boron-gold alloy clusters and boron boronyl clusters: $B_3Au_n^-$ and $B_3(BO)_n^-$ (n = 1, 2), **J. Chem. Phys.**, 2013, 139, 044308. **(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

14.W. J. Tian, **H. Bai**, H. G. Lu, Y. B. Wu, and S. D. Li, Planar D_{2h} $B_{26}H_8$, D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$, and C_{2h} $B_{26}H_6$: Building blocks of stable boron sheets with twin-hexagonal holes, **J. Clust. Sci**., 2013, 24, 1127–1137. **(SCI收录化学类四区, IF:1.356)**

15.Q. Chen, **H. Bai**, J. C. Guo, and S. D. Li, Perfectly planar concentric π-aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character, **Phys.Chem.Chem.Phys.**, 2011,13, 20620–20626. **(SCI收录化学类二区, IF:4.198)**

万方数据

16.Y. B. Wu, Y. Q. Li, **H. Bai**, H. G. Lu, S. D. Li, H. J. Zhai, and Z. X. Wang, D_{3h} $[A\text{-}CE_3\text{-}A]^-$ (E = Al and Ga, A = Si, Ge, Sn, and Pb): A new class of hexatomic mono-anionic species with trigonal bipyramidal carbon, **J. Chem. Phys.**, 2014, 140, 104302.**(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

17.H. G. Lu, Y. W. Mu, **H. Bai**, Q. Chen, and S. D. Li, Binary nature of monolayer boron sheets from ab initio global searches, **J. Chem. Phys.**, 2013, 138, 024701. **(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

18.H. J. Zhai, Q. Chen, **H. Bai**, H. G. Lu, W. L. Li, S. D. Li, and L. S. Wang, Pi and sigma double conjugations in boronyl polyboroene nanoribbons:$B_n(BO)_2^-$ and $B_n(BO)_2$ (n = 5−12), **J. Chem. Phys.**, 2013, 139, 174301. **(SCI收录物理类二区, IF:3.333)**

19.Q. Chen, G. F. Wei, W. J. Tian, **H. Bai**, Z. P. Liu, H. J. Zhai, and S. D. Li, Quasi-planar aromatic B_{36} and B_{36}^- clusters: all-boron analogues of coronene, **Phys. Chem. Chem. Phys.,** 2014,16, 18282–18287.**(SCI收录化学类二区, IF:4.198)**

20.T. R. Galeev, Q. Chen, J. C. Guo, **H. Bai**, C. Q. Miao, H. G. Lu, A. P. Sergeeva, S. D. Li, and A. I. Boldyrev, Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron grapheme α-sheet, **Phys. Chem. Chem. Phys**., 2011, 13, 11575–11578. **(SCI 收录化学类二区, IF:4.198)**

21.Y. F. Fan, G. R. Zhang, H. G. Lu, S. D. Li, and **H. Bai**, Theoretical investigation on structures and properties of boron-rich boron hydride clusters $B_{19}H_2^{0/-}$, **Journal of Shanxi University (Nat. Sci. Ed.)**, 2014, 37, 601–608.

待发表论文

1. **H. Bai**, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, et al, Theoretical study of endohedral metalloborospherene cations $M@B_{40}^+$ (M =Sc, Y, La, Ac). (*In preparation*)
2. S.Y. Zhang, **H. Bai**, Q. Chen,Y. W. Mu, T. Gao, H. G. Lu, S.D. Li, Ribbon aromaticity of double-chain $B_{2n}C_2H_2$ clusters (n =2-9): A first principle study, J. Clust. Sci., 2015 (*To be submitted*)
3. W. Wang, Q. Chen, Y. J. Wang, **H. Bai**, T. T. Gao, H. R. Li, H. J. Zhai, S. D. Li, Boronyl as a terminal ligand in boron oxide clusters: Hexagonal ring C_{2v} B_6O_4 and ethylene-like

万方数据

D$_{2h}$ $B_6O_4^{-/2-}$, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015 (*To be submitted*)

4.Q. Chen, T. Gao, W. J. Tian, **H. Bai**, S.Y. Zhang, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral *C*$_3$ Ca@B_{39}^+ and *C*$_2$ Ca@B_{39}^+: Axially chiral metalloborospherenes based on B_{39}, Nanoscale, 2015 (*To be submitted*)

万方数据

致 谢

在提笔即将完成我论文之时，猛然间发觉即将离开校园，离开我敬爱的导师和熟悉的同学，背上自己重重的行囊，重新开始人生的又一段征程。回味过去的这几年，我努力了，奋斗了，也收获了！

师恩如父，永刻于心。首先，感谢我的导师——李思殿教授！从我跟您做本科毕业论文到正式加入课题组读硕士、博士研究生的七年多来，您对我的影响，定会让我受益终身。在科研上，是您的言传身教让我从一个门外汉逐渐成长为理论计算化学的内里人。每次讨论时，您都是耐心的从基本理论和研究前沿入手，既加深了我对所求问题的理解，又让我对计算化学的最新进展有了新的认识。虽然在课题研究方面有过争论，但感谢您的包容，让我一路走来。在生活上，您总是给予我父亲般的关爱，一次次的感动我都铭记于心。在论文写作上，不论是选题、开题、文章框架的构筑，到最后的定稿都凝聚着您的心血。感谢您一直以来的平易近人和谆谆教导。一日为师，终生为父；涓涓师恩，情深意切；惟愿师生情谊一生延续。

感谢分子所翟华金教授！在您的指导与帮助下做研究的日子里，您对实验数据追求完美，哪怕有一点怀疑都要多次重复验证的态度，对文章逻辑和语言用词的严谨，使我受益颇深并在自己的科研道路上努力践行。在您的引领下，我对国外科研前沿有了新的认识，从而眼界得到开阔，思路也得到拓宽。您一次次帮我解决科研难题时的耐心，一次次帮我修改课题论文时的细心，都让我内心充满感激与敬佩。感谢您回国以来给予我的帮助、支持和理解！

感谢分子所吕海港老师和吴艳波老师！从硕士研究生到博士研究生长达六年的时间里，您们默默的指导我学会了诸多方法、程序，更学会了许多为人师表的道理。您们在给予我帮助时所表现出的耐心，让我深深折服！您们对量子化学的专业程度，让我不得不佩服！每每想到您们给予我的帮助，总想再说一次：谢谢吕老师！谢谢吴老师！

感谢分子所穆跃文老师！自从您来到山西大学，就与您亦师亦友。生活上我们是朋友，科研上我们是师生。您在编程方面的造诣，让我大开眼界。此刻，我只想说：感谢穆老师的到来！感谢您对我的帮助！

感谢课题组陈强同学在科研和生活中给予的热心帮助。感谢课题组姚文志、李大枝、郭谨昌、苗常青、田文娟、张素燕、王伟、李海茹、高婷婷、赵晓云、罗雪梅、王迎进、王康、欧婷等师兄师姐师弟师妹们，感谢大家共同营造了一个温暖而

万方数据

团结的实验室环境。感谢室友宋珍，无论何时你总是热情地向我伸出援助之手，让我的求学之路变得充实而愉悦。愿我们的友谊地久天长！

感谢分子所所有给予我鼓励、关心、支持和帮助的老师和同学们，在此致以深深的祝福！

感谢忻州师范学院材料科学研究所任光明老师、化学系刘素平老师、李满秀老师、尹爱萍老师和孙金鱼老师，不论在学习上还是生活上都给予我百般的照顾；在此向各位老师致以最诚挚的敬意！

感谢山西大学高性能计算中心!感谢美国布朗大学(Brown University)王来生教授在光电子能谱方面给予的支持！感谢美国犹他州立大学(Utah State University) Alexander I. Boldyrev 教授在 AdNDP 程序方面给予的帮助！感谢清华大学李隽教授及其学生赵亚帆、复旦大学刘志攀教授在结构搜索程序方面给予的支持和帮助！

感谢我的父母，多年来您们给予我足够自由的成长环境，以及最大程度上的支持和鼓励。您们对我的感情，是那么纯朴，那么真挚、那么无私！您们的默默付出是我求学路上的坚实后盾，更是我人生道路上的指明灯。此刻，我只想说：爸妈，我爱你们，谢谢你们为我所做的一切！感谢兄长对我的关心和帮助，特别是“隔三差五”在经济上的支援。

感谢我的老公，从大学认识到现在已经十年有余，谢谢你出现在我的生命里！正是你无私的关爱、付出和包容，才让我有勇气和力量走到现在。

感谢百忙之中认真审阅和评议本论文的所有专家学者！

最后谨以此文献给所有我爱和爱我的人！

白 慧

2015 年 3 月于太原

万方数据

个人简况及联系方式

个人简况

姓名：白慧

性别：女

籍贯：山西省忻州市五台县

个人简历：

2012.9-2015.7　山西大学分子科学研究所　无机化学专业　博士
师从李思殿教授

2009.9-2012.7　山西大学分子科学研究所　无机化学专业　硕士
师从李思殿教授

2005.9-2009.7　忻州师范学院　化学系　学士

工作去向：太原理工大学

联系方式

电话：15364715289

Email：baihui19861108@163.com

万方数据

承 诺 书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

作者签名：

20 年 月 日

万方数据

学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：

导师签名：

20　年　月　日

万方数据

万方数据