

山西大学

2016 届硕士学位论文

硼球烯 B_{39}^- 的异构化及化学修饰

作者姓名	高婷婷
指导教师	李思殿 教授
学科专业	无机化学
研究方向	材料模拟与计算
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2013 年 9 月至 2016 年 6 月

二〇一六年六月

Thesis for Master's degree, Shanxi University, 2016

Isomerization and Chemical Modifications of Borospherene



Student Name	Ting-Ting Gao
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Simulation and Computing of Material
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2013.09-2016.06

June, 2016

目 录

中 文 摘 要	I
英 文 摘 要	III
第一章 课题研究背景	1
1.1 硼团簇的研究现状	1
1.2 富勒烯-C ₆₀	2
1.3 全硼富勒烯	3
1.4 课题的选择思路和内容	5
第二章 理论基础与研究方法	7
2.1 量子化学的计算基础和方法	7
2.1.1 薛定谔方程及近似	7
2.1.2 分子轨道理论与电子相关问题	9
2.1.2.1 Hartree-Fock 方程	9
2.1.2.2 耦合簇方法(Coupled Cluster Method)	9
2.1.3 密度泛函理论	10
2.2 课题相关程序及具体方法	11
2.2.1 全局极小结构搜索	11
2.2.2 Gaussian 程序	11
2.2.2.1 结构优化和频率分析	12
2.2.2.2 反应路径追踪	12
2.2.2.3 阴离子电子剥离能与中性分子电离能的计算	12
2.2.3 适配性自然密度划分程序	13
2.2.4 利用 CP2K 程序进行分子动力学模拟	14
第三章 硼球烯 B ₃₉ ⁻ 异构化反应中的“W-X-M”转变	15
3.1 引言	15
3.2 计算方法	15
3.3 结果与讨论	16
3.3.1 结构分类	16
3.3.2 动力学模拟	18
3.3.3 转变机理	21

3.3.4 拓扑结构解析	23
3.4 总结	24
第四章 金属硼球烯 MB ₃₉ 的理论研究	27
4.1 引言	27
4.2 计算方法	28
4.3 结果与讨论	28
4.3.1 结构和稳定性	28
4.3.2 化学成键分析	33
4.3.3 模拟光电子能谱	35
4.3.4 模拟红外光谱，拉曼光谱和紫外光谱	36
4.3.5 分子动力学模拟	39
4.3.6 MB ₃₉ (M =Na, K, Rb)的系统研究	40
4.4 结论	41
第五章 总结与展望	43
5.1 本论文主要结论	43
5.2 工作展望	44
参考文献	45
攻读硕士学位期间取得的研究成果	57
致 谢	58
个人简况及联系方式	59
承诺书	60
学位论文使用授权声明	61

Contents

Chinese Abstract	I
Abstract	III
Chapter 1 Research Background	1
1.1 Research Status of Pure Boron Clusts	1
1.2 Carbon Fullerene C ₆₀	2
1.3 All-Boron Fullerene.....	3
1.4 Research Ideas and Main Content	5
Chapter 2 Theoretical Background and Research Method	7
2.1 Basical Equation and Method of Quantum Chemical Computation	7
2.1.1 Schrodinger Equation	7
2.1.2 Molecular Orbital Theory and Electronic Related Issues.....	9
2.1.2.1 Hartree-Fock Equation	9
2.1.2.2 Coupled Cluster Method	9
2.1.3 Density Functional Theory	10
2.2 Relative Programs and Computational Methods	11
2.2.1 Global Minimum Search	11
2.2.2 Gaussian Program.....	11
2.2.2.1 Structure Optimization and Frequency Analysis	12
2.2.2.1 Intrinstic Reaction Coordinates	12
2.2.2.3 Electron Detachment Energy and Ionization Energy	12
2.2.3 AdNDP Analysis	13
2.2.4 Molecular Dynamic Simulation	14
Chapter 3 “W-X-M” Transformation in Isomerization of B₃₉⁻ Borospherenes	15
3.1 Introduction	15
3.2 Calculation Methods.....	15
3.3 Results and Discussion	16
3.3.1 Structure Classification	16
3.3.2 Molecular Dynamic Simulation	18
3.3.3 Mechanism of Transformation	21

3.3.4 Topology Analysis	23
3.4 Conclusion.....	24
Chapter 4 Theory investigation of metalloborosphenes MB₃₉	27
4.1 Introduction	27
4.2 Calculation Methods.....	28
4.3 Results and Discussion	28
4.3.1 Structures and Stabilities	28
4.3.2 CMO and AdNDP Analysis	33
4.3.3 Simulated PES	35
4.3.4 Simulated IR, Raman, UV	36
4.3.5 Molecular Dynamic Simulation	39
4.3.6 System Research of MB ₃₉ (M =Na, K, Rb).....	40
4.4 Conclusion.....	41
Chapter 5 Conclusions and Prospects	43
5.1 Main Conclusions.....	43
5.2 Future Prospects	44
References	45
Research Achievements	57
Acknowledgement	58
Personal Profile	59
Letter of Commitment	60
Authorization Statement	61

中 文 摘 要

信息时代高速发展的今天,化学家们预测新型纳米团簇、探索新材料的物理、化学性质的主要方式是量子化学理论计算。自 1986 年富勒烯 C_{60} 发现以来,不同尺寸的碳富勒烯得以大量制备和应用,而用其他元素替代碳形成类似结构成为化学家的目标。2014 年新发现的全硼富勒烯(又称硼球烯) B_{40} 及 B_{39}^- 分子极大地扩展了无机富勒烯家族。本论文在密度泛函理论基础上,对新发现的两个手性全硼富勒烯的异构化反应及化学修饰进行了系统研究,主要内容如下:

1. 硼球烯 B_{39}^- 异构化反应中的“W-X-M”转变

手性硼球烯 B_{39}^- 团簇是继 B_{40} 之后发现的第二个全硼富勒烯,两个 B_{39}^- 负离子最低能量异构体分别具有 C_3 和 C_2 对称性,动力学模拟显示两个结构可以相互转变。由 C_{60} 异构化发现的 Stone-Wales 转换在富勒烯和石墨烯异构化反应中扮演一个重要的角色,然而,硼球烯的异构化机理仍然是未知的。经仔细研究发现从 $C_3 B_{39}^-$ 到 $C_2 B_{39}^-$ 的互换,需要通过两个中间体(M1, M2),连接反应物、中间体、产物则共需要三个过渡状态(TS1,TS2,TS3)结构。我们确定了位于转变中心的三个活性硼原子,并把周围涉及的五个硼原子构型标记成“W”,“X”和“M”。这些活性硼原子及其近邻硼双链上原子的运动使笼子上的六元环与七元环产生了互变,把这种涉及五个原子的运动称为“W-X-M”转换。从 $C_3 B_{39}^-$ 转变为 $C_2 B_{39}^-$ 时最大的能垒只有 3.89 kcal/mol,而逆反应从 $C_2 B_{39}^-$ 转变为 $C_3 B_{39}^-$ 时的能垒只有 2.1 kcal/mol,比 Stone-Wales 转换的能垒小很多,这也解释了 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 的流变性。这种新的“W-X-M”转换机制解释了硼双链结构中六元环与七元环互变的机理,也可以解释硼富勒烯笼子的增长机理。类似于解释碳笼子按偶数 (C_{20+2N}) 增长机理的 Stone-Wales 转变在富勒烯、石墨烯、碳纳米管异构化系统中扮演着重要的角色一样,此机理也可以扩展到其他硼富勒烯基纳米材料或硼纳米管、硼纳米单层中。

2. 金属硼球烯 MB_{39} 的理论研究

基于全局低能量异构体搜索和第一性原理计算,我们对在实验上观察到的轴手性硼球烯的碱金属盐进行了系统性的理论研究,文章以 Li 原子为代表进行阐述: Li 原子分别外挂于 C_3 和 $C_2 B_{39}^-$ 的七元环上形成的 $C_1 LiB_{39}$ (1)和(2)是最稳定和次稳定异构体,其中金属原子覆盖于 B_{39} 笼子的七元孔洞上。电荷分析结果显示所有这些金

属硼球烯都是典型的电子转移复合物 $M^+B_{39}^-$ ，其独特的电子结构和物理性质使他们成为最有吸引力的特殊电子材料，两结构最高占据轨道与最低空轨道的能差分别是 2.72 eV 和 2.84 eV，生成焓为 -83.1 和 -78.2 kcal/mol。详细的分子轨道分析表明，与硼球烯 B_{40} 、 B_{39}^- 类似，金属硼球烯团簇 $Li_2B_{39}(1/2)$ 的所有价电子全部参与形成典型而独特的 $\sigma+\pi$ 双重离域键，并沿硼-硼双链均匀分布在硼笼子的表面。分子动力学模拟显示，高于 300K 时两个 Li_2B_{39} 异构体间可以相互转变。我们对两个金属硼球烯的光电子能谱和红外、拉曼、紫外光谱进行了预测，进一步证实了硼球烯 B_{39}^- 主体结构的化学和谱学稳定性，为将来的实验提供了理论依据。这种中性硼球烯盐或许可在未来的实验中实现宏观量制备，作为硼球烯基纳米材料的基本构建单元。这些研究为金属硼球烯和硼球烯在分子器件、场发射材料等方面的潜在应用，提供了有参考意义的信息，它们可以构成一类在某些方面可与碳纳米材料相媲美的新型纳米材料。

关键词：硼球烯异构化；金属硼球烯；密度泛函理论； $\sigma+\pi$ 双离域

ABSTRACT

Today, for chemists, quantum chemical theoretical calculation has been one main method to study the application of new materials and to predict the physical and chemical properties of novel nano structures. Since the discovery of C_{60} , carbon fullerenes with different dimensions have been synthesized in macroquantities as well as practical application, motivated by this, attempts have been made to seek alternative freestanding fullerene structures constructed by other atoms. The observation of all-boron fullerene B_{40} and B_{39}^- tremendously stretch the inorganic fullerene architecture. Based on density functional theory, a systemic theoretical investigation has been performed on the isomerization and chemical modify of B_{39}^- borospherenes, the main contents are as follows:

1. “W-X-M” Transformation in Isomerization of B_{39}^- Borospherenes

The first axially chiral all-boron fullerenes $C_3/C_2 B_{39}^-$ are as the second experimentally observed borospherene after $D_{2d} B_{40}^{-/0}$, first-principles molecular dynamics simulations demonstrated that B_{39}^- fullerenes hop between the two C_3 and C_2 lowest-energy isomers. The Stone-Wales transformation plays an important role in the isomerization of fullerenes and graphenic systems. However, the isomerization mechanism of the recently discovered borospherenes (all-boron fullerenes) still remains unknown. Extensive first-principles molecular dynamics simulations and quadratic synchronous transit transition-state searches indicate that, via three transition states (TS1, TS2, TS3) and two intermediate species (M1 and M2), the $C_3 B_{39}^-$ global minimum structure convert into its C_2 isomer. In the first axially chiral borospherenes $C_3 B_{39}^-$ and $C_2 B_{39}^-$, we identify three active boron atoms which are located at the center of three alternative sites involving five boron atoms denoted as “W”, “X”, and “M”, respectively. The concerted movements of these active boron atoms and their close neighbors on the

boron double chains between neighboring hexagonal and heptagonal holes define the “W-X-M” transformation of borospherenes. The maximum barriers are only 3.89 kcal/mol from C₃ to C₂ B₃₉⁻ and 2.1 kcal/mol from C₂ to C₃ B₃₉⁻, rendering dynamic fluxionalities to these borospherenes. The new “W-X-M” transformation mechanism not only explain the interchange of hexagon and heptagon in the interwoven boron double-chains structures, but also as the grow mechanism of borospheren. Just as the Stone-Wales transformation play an important role in isomerization of carbon materials and the grow mechanism of C_{20+2n}, the “W-X-M” transformation can be easily extended to other borospherenes and borospherene-based nanostructures.

2. Theory investigation of metalloborospherenes MB₃₉

Based on global minimum structural searches and first-principles theory calculations, we report herein a systematic theoretical investigation on their alkali metal neutral salts, present by lithium in this article: the exohedral C₁ Li&B₃₉ (**1**) and C₁ Li&B₃₉ (**2**) which are the global minima and the second lowest-lying isomer of the system obtained by capping a Li atom on a heptagon on the cage surface of C₂ B₃₉⁻ and C₃ B₃₉⁻, respectively. These metalloborospherenes turn out to be charge-transfer complex Li⁺B₃₉⁻ in nature, with the huge HOMO-LUMO energy gaps 2.72 eV and 2.84 eV and formation energy of -83.1 and -78.2 kcal/mol, respectively, their unique electronic structures and physical properties have made them as attractive candidates for especial electronic nanomaterials. Detailed molecular orbital analyses indicate that Li&B₃₉ (**1/2**) possess σ plus π double delocalization bonding patterns similar to their C₂/C₃ B₃₉⁻ parents and B₄₀. Extensive molecular dynamics simulations reveal that those metalloborospherenes fluctuate between low-lying isomers above room temperature. The simulative photoelectron spectroscopy (PES) and UV, IR, and Raman spectra of Li&B₃₉ (**1/2**), preparing for the production and detection, will positively stimulate future experimental studies of metalloborospherenes. Such neutral borospherene salts may be produced in macro-quantities in future

experiments, serve as building blocks to form borospherene-based nanomaterials. Those theoretical searches have made them as attractive candidates for especial nanomaterials, such as molecule device and field-emission materials, and they may constitute a new class of nanostructures complementary to the carbon nanometer materials.

Key words: Isomerization of Borospherenes; Metalloborospherene; DFT; σ plus π Double Delocalization

第一章 课题研究背景

团簇在人类的科学和生活实践中及自然界中普遍存在，是一种微观或亚微观聚集体，由几个甚至上千个原子、分子或离子组合而成。它们有一定的稳定性，是材料在纳米尺度的一个新概念，通过物理结合力或化学作用团聚在一起。团簇研究涉及各种物质的变化过程与现象，例如化学实验中常见的晶体生长、溶胶等，它成为位于物理学科与化学学科间的一个新的学科交叉点，同时又是材料科学、生物无机和有机科学领域内新的研究热点。

团簇是物质结构的新层次，介于原子、分子与宏观固体之间，是一种原子、分子向大体积物质转变过程中的过渡状态。它的空间尺度在几埃至几百埃的范围之间，团簇所含原子数目的不同会导致其物理和化学性质的不同，此时的性质不但区别于单个原子、分子，而且与固体和液体性质也有很大不同。

研究原子、分子演化时的过程是团簇科学研究的基本问题，团簇的结构和性质在演化过程中的变化也是研究的热点问题。团簇是新兴的、由微观的原子向宏观的固体过渡过程中产生的、一门亟待探索的多学科交叉学科，把物理、化学、材料科学等学科的概念及方法交织在一起，形成其研究的中心议题。当前团簇科学研究的重点被科学研究人员分为团簇的组成、制备、成核、性质及能解释和预知结构的理等几个主要方向。

1.1 硼团簇的研究现状

近年来纯硼团簇的研究，得到化学、物理、材料科研人员的广泛关注，作为团簇化学中的重要分支，成为非常有前景的新兴研究热点。Boustani 等人^[1-3]对 B_n ($n=2-14$) 裸硼团簇进行了系统研究，由于体系小、计算量少因而使用了精准的从头算计算方法，发现它们的全局极小结构是一系列平面或准平面结构。对于硼团簇，尽管团簇的全局极小结构受所带电荷的影响有所差异，但美国布朗大学的王来生教授等^[4-14]从光电子能谱实验和理论两方面，先后证明了 B_n ($n=3-36$) 硼团簇也都倾向于形成平面或者准平面结构。另一方面，令人鼓舞的是，这些裸硼团簇可以与某些相应的碳氢化合物有类似的成键方式和电子性质^[15]，这从一个全新的角度建立起硼团簇和碳化合物的对应关系。其中特别值得我们深入研究的是： B_7 的极小结构为六棱锥形^[2]，以它为基础构造单元，可以构建比较稳定的平面链状硼团簇；准平面结构 B_{19}^- 分子^[7]具有与碳化合物环轮烯 $C_{24}H_{10}$ 相似的双 π 芳香性；四元环、五元环存在于 B_n ($n=17-19, 21-23$) 的平面结构中^[5,7,10]； B_{20} 和 B_{24} 的中性最稳定异构体是双环管状

结构,可看作硼纳米管的基本结构单元^[8,9,11];第一个含六元环的手性硼平面结构 B_{30}^- 可以作为设计新型手性纳米材料的基本单元^[12];含两个相邻六元环的平面 B_{35} 结构和具有完美 B-B 三链包围六边形结构的 B_{36} 为将来形成单层类硼石墨烯提供了实验依据^[13,14]。Oger 等人^[15]把研究的重点放在了纯硼团簇 $B_n^+(n = 12-25)$ 的正一价阳离子结构,认为当硼原子团簇的数目达到十六时会从平面结构向立体结构过渡,而王来生和赵季军^[16-18]则证实了 B_n 团簇从平面或准平面到笼状结构过渡的分界在 $N \sim 38-40$ 左右,造成这种差异的原因,据我们的经验推测,一种可能是硼团簇电荷的数目不同,另一种可能是每个课题组采用的计算方法不同,虽然具体的团簇结构转折点有微小差异,但这都证实了这样一个客观事实,即团簇尺寸增大的同时,纯硼团簇会由二维的平面结构向三维的立体结构转变,自 2014 年以来最新发现的一系列硼球烯结构证明了这种转变。

1.2 富勒烯- C_{60}

Kroto、Smalley 和 Curl 三位科学家因对富勒烯(图 1.1)化学的杰出贡献而共同分享了 1996 年 Nobel 化学奖。其实早在 1970 年,科学家们已经预言了 C_{60} 富勒烯的结构,不但数亿年前的地下矿石中而且宇宙星云中,都有 C_{60} 存在的证据,然而 1985 年才正式发现了富勒烯的^[19,20]结构,它是不同于已知的碳的三种同素异形体(无定形碳、金刚石、石墨)之外的另一种同素异形体。富勒烯的发现使得人们对碳化学有了全新的认识,同时它们独特的结构、电子性质引起了化学、物理和材料研究者的广泛关注,将碳化学研究推向了新的顶峰。 C_{60} 分子对化学及相关学科的研究产生了巨大的推动力,因此具有划时代意义,在磁性、润滑、药物、光学器件、精细化工及功能分子器件等很多领域得到广泛应用。随后,不同尺寸的碳富勒烯 C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{94} 也实现了大规模制备,并在很多领域得到应用^[20-23]。

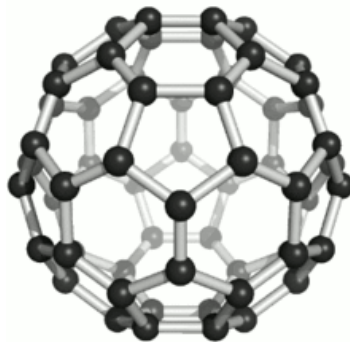


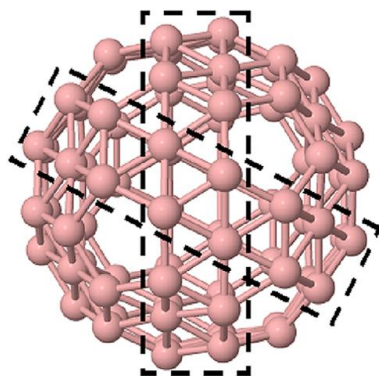
图 1.1 C_{60} 的结构

Fig. 1.1 The structure of C_{60}

用不同的原子对 C_{60} 进行修饰已经有相当多的理论和实验研究。 C_{60} 的内腔直径约为 7.1 Å, 在已发现壳层结构中属于较大的, 因此可以容纳一些体积稍大的原子或小分子, 形成内嵌式的富勒烯复合物^[24,25], 例如, 碱金属、碱土金属、多数镧系元素及 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 等都可以内嵌于 C_{60} 中形成相应的富勒烯包合物^[26-31], 应用前景非常广泛, 目前研究主要集中在光学、超导及铁磁性材料等特殊领域。用 Li 原子覆盖在富勒烯的每一个五边形上形成 $Li_{12}C_{60}$ 分子, 最多可存储 60 个 H_2 分子^[32]。在 $[Li@C_{60}](SbCl_6)$ 晶体中, Li^+ 离子在外部电场的控制下可以在碳笼子内外自由穿梭, 从而可作为单分子开关^[33]。 C_{60} 掺杂碱金属形成的分子固体 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} 在一定条件下具有超导性能^[34,35]。当然, 还可以通过加成、取代、氧化、还原等反应对各种不同尺寸的富勒烯进行化学修饰, 以形成多种不同种类的衍生物, 进而探索其研究和应用价值^[36-38]。

1.3 全硼富勒烯

在元素周期表中, 硼元素与碳元素处于相邻位置, 由于硼元素的缺电子性, 有某些特殊的性质优于碳纳米材料。受碳富勒烯材料的启发, 科研工作者一直尝试寻求由其他元素替代碳构成类似的富勒烯结构^[39-42]。然而在 2007 年第一个全硼富勒烯 B_{80} (图 1.2) 没有理论设计出之前^[43], 全硼富勒烯一直没有被发现, 尽管后来证实这个结构并没有核-壳结构的异构体稳定^[44], 程龙玖提出的由两个七元环交错形成的最小硼笼子 B_{14} , 并没有得到实验证明^[45]。令我们欣慰的是在 2014 年, 第一个全硼富勒烯 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$, 在实验上被我们课题组和美国王来生教授、清华大学李隽教授、复旦大学刘志攀教授课题组一起合作发现^[18,19]; 随后第一个轴向手性全硼富勒烯 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 也在实验上被我们课题组和王来生课题组发现, 成为继 B_{40} 之后在实验中观察到的第二个全硼富勒烯^[17]; 基于全局低能量异构体搜索和第一性原理计算, 手性 B_{41}^+ 、 B_{42}^{2+} 笼子结构也被发现^[46], 由此形成了系列硼富勒烯家族, 我们也称为硼球烯家族, 他们都是由相互交织的硼-硼双链组成, 表面有六元环和七元环, 这些发现也从侧面证实了 B_n 团簇从平面或准平面到笼状结构过渡的分界在 $N \sim 38-40$ 左右。

图 1.2 B_{80} 的结构Fig. 1.2 The structure of B_{80}

2007 年, 基于密度泛函计算, 美国 Boris. I. Yakobson 教授课题组用量子化学计算方法设计并预测了笼状 B_{80} 富勒烯结构, 而且详细研究了结构的电子性质、形成的机理^[47,48]。用硼原子代替碳原子并在 C_{60} 每个六元环的中心位置填充一个硼原子, 填充的过程中不改变十二个五元环的分布, 这样 B_{80} 富勒烯结构与 C_{60} 互为等价电子体系, 保持了 C_{60} 的 I_h 对称性, 此结构也可以看作由硼-硼双链相互交织而成(图 1.2), 其前线轨道 (HOMO-LUMO) 的能隙约为 1.0 eV^[47]。对 B_{80} 富勒烯进行化学修饰, 可以改变其理化性质。类似于 $La_2@C_{80}$ 与 $Sc_3N@C_{80}$, 科研工作者对硼富勒烯包合物 $La_2@B_{80}$ 与 $Sc_3N@B_{80}$ 进行了理论研究^[49]。随后, 对内嵌硼富勒烯 $Co_{12}@B_{80}$ 与 $Co_{13}@B_{80}$ 进行研究^[50], 发现其内层与外层之间存在较强的相互作用, 能量上很稳定。硼与碳类似属于轻元素系列, 因此在理论上 B_{80} 富勒烯也可能像碳富勒烯一样成为理想的储氢材料。值得欣慰的是理论研究证实了这种推断, B_{80} 富勒烯被碱金属、碱土金属、过渡金属修饰后有很好的储氢性能^[51-53], 另外 B_{80} 也可以像富勒烯那样吸附小分子, 作为电子器件等^[54,55]。 B_{80} 富勒烯的提出, 为团簇科学家们的研究打开了新思路, 激发了人们探索类似纳米材料的兴趣, 为以后的制备实验类似的硼富勒烯或相关的硼纳米材料提供了理论指导。

第一个全硼富勒烯 B_{40} (图 1.3), 可以用来吸附 CO_2 , 经 Ti 修饰后可用于储氢^[56,57], 金属硼富勒烯 $M@B_{40}$ (M = 钙、锶、钪、钇、镧) 和 M_2B_{40} (M = 铍、镁) 的理论研究, 为它们的电子结构等提供了有价值的信息^[58,59]。对中性 B_{39} 结构来说在 PBE0 水平上, 全局极小结构是一个三环的管状结构, 而对于 B_{39}^- 负离子最低能量异构体是笼状结构^[17], 因此, 有必要对 B_{39}^- 进行修饰, 使笼子结构成为能量最低的、可稳定存在的、外挂或内嵌式中性团簇。 C_3/C_2 B_{39}^- 阴离子由相互交织的硼-硼双链组成, 在表面上有三个六元环 (B_6) 和三个七元环 (B_7), 而表面上的 B_6 , 尤其是

B_7 七元环很容易与金属原子配位以外挂方式形成金属硼球烯。所以，我们有必要对 MB_{39} 的一些基本特性进行研究，为以后的制备和检测实验提供理论依据。

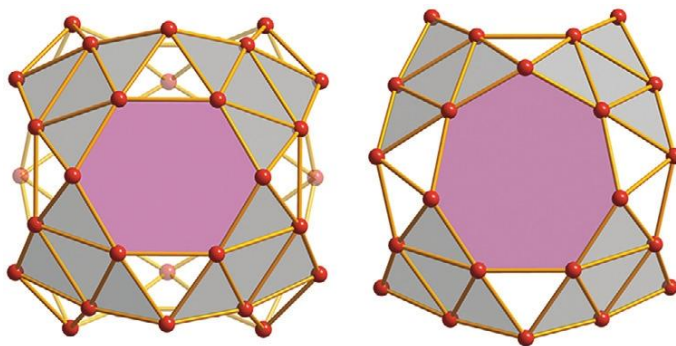


图 1.3 B_{40} 的结构

Fig. 1.3 The structure of B_{40}

1.4 课题的选择思路和内容

综合目前的研究进展发现，虽然硼球烯的研究近年来已取得相当多的进展，但是仍有很多细节及更深层次的问题亟待探索：

1. 根据硼、碳相似性，虽然已经设计并预测出多种不同的由硼-硼双链相互交织而成的全硼类石墨烯二维平面结构及全硼类碳纳米管一维管状结构，但是这种硼-硼双链构成的硼球烯在硼纳米结构中到底扮演怎样举足轻重的角色、硼-硼双链与碳单链之间的对应关系等仍需深入研究。富勒烯 C_{60} 被发现之后，人们就开始对富勒烯的各种性质、化学修饰进行研究，拓展其在化学、材料学、生物学中的应用价值。尽管用光电子能谱证明了硼球烯存在的必然性，但是迄今为止，实验上还没有实现硼球烯的宏观大量制备。因此，到底硼球烯是否能在常规条件下存在，是否会与 C_{60} 异构化反应类似，有一个通用的 Stone-Wales 转换机理，经化学修饰后能否在超导、能量储存与转化、润滑、药物、光学器件、精细化工及功能分子器件等方面具有潜在应用，是否有可能成为新一代纳米材料？这些仍然是科研工作者需要探讨的问题。基于以上问题，整篇论文的研究内容可概括为如下几部分：

1. 第一章简要阐述碳、硼富勒烯等团簇的研究概况，利用硼、碳相似性及相互对应关系，进一步阐述硼球烯的研究现状和课题设计思路及研究内容。

2. 第二章对研究本论文用到的相关理论基础及其计算方法进行详细介绍，其中主要介绍了薛定谔方程、密度泛函理论、分子轨道理论与电子相关问题、全局极小结构搜索程序、Gaussian 程序、适配性自然密度划分成键分析程序及动力学模拟程序介绍等。

3. 第三章基于最近发现的手性硼球烯 B_{39}^- ，发现最稳定的两个异构体在室温下可以相互转化，为找出两结构的转化机理，仔细研究其动力学模拟轨迹文件，进行了中间体及过渡态搜索，并对过渡态进行反应路径追踪，最终确定了整个转变过程涉及的两个中间体、三个过渡态结构。仔细研究发现整个过程中只有两个原子的位置发生了变化，从七元环上转移到六元环上。根据转变过程中涉及的五个原子的位置变化提出了 W-X-M 转变机理，并与广泛存在于碳富勒烯及石墨烯异构化反应中的 Stone-Wales 转换进行了比较。

4. 第四章基于密度泛函理论和异构体搜索，在手性硼球烯 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 的基础上，对 B_{39}^- 进行化学修饰，用碱金属对手性硼球烯进行研究型探索。以 Li 为代表，系统研究了掺杂金属原子 Li, Na, K, Rb 与 B_{39}^- 笼子之间的关系，从而确定金属原子与在修饰硼球烯时的结构是选择内嵌型还是外挂型。通过与 B_{39}^- 、 B_{40} 进行对比， B_{39}^- 、 B_{40} 两个实验上观察到的硼富勒烯进一步被证实了结构稳定性、化学稳定性和光谱学稳定性。采用含时密度泛函理论方法预测修饰后金属硼球烯阴离子的光电子能谱，过程中需要计算对应结构的绝热剥离能及垂直剥离能，从而为下一步将要进行的表征实验提供必要的理论依据，此外对团簇的红外、拉曼、紫外等常规光谱进行模拟，为日后将要进行的红外光解离实验提供参考。通过分子动力学模拟程序确定它们的结构稳定性，经结构对照、能量对比及化学成键分析等必要的方法探索金属硼球烯的稳定性，并通过适配性自然密度划分程序分析，深入探讨硼双链在硼球烯结构中的主导性作用，为进一步研究硼球烯化学指明方向。

5. 第五章总结对本论文的所有研究内容，思考存在的问题找出解决方法，并展望以后的研究工作。

第二章 理论基础与研究方法

理论化学顾名思义就是运用纯理论计算而非常规的实验方法来研究化学反应的本质问题，以理论的方法作为研究过程中的主要方法，以大型高性能计算机群模拟运算作为辅助工具来完成设定的研究目标，而量子化学是理论化学不可忽略的分支。

现代科学界普遍认为，1925 年物理学家海森堡(W. Heisenberg) 建立的矩阵力学和 1926 年薛定谔(E. Schrödinger) 建立的波动力学标志着量子力学的诞生。量子力学为化学家开拓了认识物质化学结构和性质的新工具。量子化学与实验为主的常规化学研究不同，它利用量子力学特有的规律和不同于宏观牛顿力学的方法来研究更加细致精确的化学相关问题，上世纪七八十年代以来，随着电子晶体管技术的发展和计算速度的飞速提升，随之而来的是量子化学的飞跃式发展，它被科研人员们广泛地应用在各个学科中，在化学和相邻学科中发挥的作用举足轻重。量子化学计算已经快速发展成为化学学科的主流方法，正如 Pople 教授所说：“今天，化学学科正在经历着从实验科学向数学科学拓展的改革阵痛”。

2.1 量子化学的计算基础和方法

量子化学发展的两个里程碑式的标志是 1998 年和 2013 年的诺贝尔化学奖，以表彰理论化学家在发展波函数方法和密度泛函理论方面的开创性贡献，而另三位生物物理和化学家，因给生物大分子的核心部分设计简便而合理的计算模型而获诺贝尔奖。这两次诺贝尔化学奖的颁发使越来越多的科研工作者认识到理论化学的方便性、重要性，也使理论研究成为新的研究热点和研究工具。由此可见，量子化学计算作为一种新型快捷方便的研究方法已日益成为强有力的理论研究工具，正被越来越多的研究领域所重视，同时它的应用范围正急剧扩大。

2.1.1 薛定谔方程及近似

薛定谔方程不仅是量子力学中一个基本方程，也是量子力学的一个基本假定，是由奥地利二十世纪著名物理学家薛定谔提出并建立的二阶偏微分方程，由物质波的概念和相应的波动方程结合而成，主要用来描述微观粒子而不是宏观的物质的运动。因此每个微观系统都有一个相应的独特的薛定谔方程式，通过数学计算解方程即可得到波函数的具体形式以及对应微观粒子的能量，这样就从微观角度了解了系统的特有性质。在量子化学计算中，尽管应用的理论方法，但是计算的核心问题都归结于薛定谔方程的近似求解。

解薛定谔波动方程，首先了解其含义，表达式如下：

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

其中， H 为体系的哈密顿算符， Ψ 为描述体系定态（位置坐标和自旋坐标）的状态波函数， E 为体系处于定态 Ψ 下的能量本征值。求解薛定谔方程的波函数便可以描述体系的性质。当研究体系为对多电子体系时，薛定谔方程可以全面描述电子间及核间的相互作用。而对多粒子体系，哈密顿算符必须要包含所有原子核电子的动能、势能项，其表达通式为：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (2.2)$$

表达式中的五项分别表示、核动能、电子动能、核对电子的吸引能、电子互斥能和核间斥能。简化时可用原子单位(a.u.)表示：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (2.3)$$

多电子体系的物理与化学运动用 Schrödinger 方程可反映其基本规律，但要想具体求解体系的波动方程就还原为一个数学问题。但是由于多电子体系非常复杂，根本无法精确求解波动方程，然而通过近八十多年来量子化学家建立的各种模型，已可以求出薛定谔方程的近似解。解薛定谔方程时通常用到三个基本近似：非相对论近似、定核近似和轨道近似。

(1)非相对论近似即粒子速度变化不会影响质量，也就是忽略相对论效应，不需要再求解狄拉克方程，因此误差主要归结于内层电子，价电子影响很小。但是当体系含有重元素时，不能忽略相对论效应的影响。

(2)定核近似，由于电子质量和原子核的运动速度差别非常大，在原子的热运动过程中，电子可以根据原子核位置的变化迅速调整运动状态来适应库仑场的变化。因而，电子和原子核的运动是相对独立的，这样可以分开再进行求解，简化了计算过程。

(3)轨道近似又称单电子近似，即在多电子体系中把任意单电子的运动都看作为独立运动在原子核及其它电子形成的平均势场中，运动状态用其波函数描述，求解拆分后的 N 个单电子波函数就可以求解含 N 个电子旋轨坐标的复杂体系的总波函数，用一种合理又简洁明了的近似表达分子波函数，不但求解方程的自变量数目锐减，而且大幅度降低了求解难度。

2.1.2 分子轨道理论与电子相关问题

Hartree-Fock 方程是分子轨道理论的核心，它是发展最快的化学键理论。从头算方法(ab initio) 从分子轨道理论在物理模型上的三个近似出发，在计算中不引入任何实验参数，只利用四个基本物理常量，包括原子序数 Z 、普朗克常量 h 、电子的质量 m_e 和电量 e 。上世纪七八十年代以来，计算速度的提高，明显的带动了从头算分子轨道理论的应用。

2.1.2.1 Hartree-Fock 方程

在非相对论近似、定核近似和轨道近似三个基本近似的基础上，Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程用自洽场(SCF)迭代方法解分子轨道的组合系数，它源于 Hartree-Fock 方程把一组非线性积分的一级微分方程转变为数目有限的一组代数方程，用自洽的方法求解方程得到体系的分子轨道和相应的能量，进而得到其他相关性质，该方程的具体表达式如下：

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} &= 0 \quad (\mu = 1, \dots, m, i = 1, \dots, m) \\ F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] P_{\sigma\lambda} \\ P_{\sigma\lambda} &= \sum_i c_{\sigma i} c_{\lambda i} \end{aligned} \quad (2.4)$$

其中， F , h , G 分别为 Fock 矩阵、Hamilton 矩阵、电子排斥矩阵， P 、 S 分别表示密度矩阵、轨道重叠矩阵。

内层电子的运动速度会随着体系电荷的增加而明显变大，相对论效应会逐渐明显而无法忽略，从头算方法中这种误差是由非相对论近似引起的误差，在重原子中较为严重。不考虑组态相互作用带来的电子相关能误差，也称轨道或单电子近似造成的误差，这是从头算方法中存在的两种主要误差中的另一种。

2.1.2.2 耦合簇方法(Coupled Cluster Method)

虽然在 Hartree-Fock(HF)理论的自洽场方法中考虑了粒子间平均相互作用，但是却没有考虑电子之间的瞬时相关。而后自洽场(Post-SCF)方法解决了这一问题，它成功地处理了电子相关问题^[19]，包括组态相互作用理论(CI)，微扰理论(MP)和耦合簇理论(CC)。在 20 世纪 50 年代提出的耦合簇方法(Coupled Cluster Method)属于从头算中一种高精度的计算方法^[60,61]。耦合簇展开式与 CI 展开式用不同的展开思想展开激发态组态函数。CI 展开式中电子数越多，所造成的误差越大，这是 CI 展开式收敛很慢的重要原因之一，同时也导致了非完全 CI 展开没有大小一致性，而耦合簇方法

以连接相关簇为基组，并考虑不同相关簇的作用，从电子相关的角度出发引入相关算符 T ，从而避免了 CI 展开式中出现的缺点^[19]。

本论文中研究纯硼团簇及金属掺杂硼团簇时用到的耦合簇方法是在它们一级微扰和二级微扰的基础上添加了三级相关能的 CCSD(T)方法。CCSD(T)方法在处理处于平衡结构的分子时，可在达到要求的计算精度的同时达到资源最大节约，因此常被称为量子化学的黄金标准。

$$\Psi_{CCSD} = \exp(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0 \quad (2.5)$$

尽管目前耦合簇方法在量子化学计算中已取得很大成功，但它也存在一定缺点：用 CCSD 方法计算时，所需计算量与基函数数目的七次方成正比，因而以目前计算机群的计算能力用这种方法很难完成原子数大于 100 的大分子体系的计算。所以为了节约计算资源，在保证计算精度的前提下，要用耦合簇方法与其他方法结合来计算大分子体系。

2.1.3 密度泛函理论

泛函是以函数为变量的函数，密度泛函(DFT, Density Functional Theory)是以体系的电子密度函数为变量的泛函，指导思想是用密度函数来描述和定量计算体系的性质而不用体系波函数。密度泛函理论是使用最多的一种量子力学方法，由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 等在研究多电子体系的电子结构时，共同建立的理论并对其进行深入发展。由于密度泛函理论在 Hatree-Fock 近似的基础上，考虑了电子交换和相关能，因此使得体系中电子结构的计算方便而有效。Hohenberg-Kohn 定理从理论上证明了多粒子量子力学体系中，唯一决定其性质的是基态密度，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：

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_{NE}(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (2.6)$$

基于密度泛函理论，DFT 方法首要的是设计精确的泛函，而设计根本是第一项和第四项。Kohn-Sham 方程的建立为 DFT 方法中泛函的发展做了关键贡献。目前，一般将 E_{XC} 分为交换能和相关能两部分：

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (2.7)$$

交换能泛函、相关能泛函发展都很快，特别是引入密度梯度后，能够获得更加精确的交换相关能^[63-65]。近年来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、LC-wPBE、wB97XD 等^[66-68]。然而实际计算选择泛函时，需要根据所研究的体系及而定，研究本论文中的硼团簇及金属硼团簇时用到的密度泛函方

法主要有以下几种：

1. PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof): 该泛函属于广义梯度近似 (GGA, generalized gradient approximation) 交换相关泛函^[69], 不含参数, 于 1996 年提出。其中, RPBE 用于计算周期性, mPBE 包含一个参数。

2. PBE0 (也称为 PBE1PBE): 它属于 H-GGA (Hybrid-meta-GGA) 交换相关泛函, 使用 25% 的交换和 75% 的关联的权重, 掺入的成分通过理论推导而来, 因此不含任何拟合参数。此方法即文献中常说的 PBE0^[70], 多用于计算硼团簇。

3. B3LYP (X+B88+LYP+Slater+VWN3): 由 Stephens 于 1994 年提出, 是 Becke 交换泛函与 LYP 关联泛函的组合, 系数与 B3PW91 相同, 是目前整体上最好的泛函。但是也有以下几个不足之处: 对多参考态体系而言不如纯密度泛函、对弱相互作用特别是 vander Waals 作用不好、TD-DFT 计算电荷转移激发态及高阶 Rydberg state 不精确。一般情况下, 计算性能在 MP2 与 MP4 之间, 但是速度要比 MP2 快很多。此杂化密度泛函适合于计算强关联体系。

4. CAM-B3LYP: 是用库伦衰减方法考虑了长程校正的 B3LYP, 于 2004 提出^[66]。但是在高斯计算中特别长程时建议使用 LC-, 即 100% 的 HF 交换泛函, 可添加在任意纯泛函之前, 它是 2001 年被提出的, 是标准的长程校正形式, 完全用 HF 的。短程不变, 仍然是纯 DFT 交换泛函。LC-关键词不能用于杂化 DFT 泛函, 主要是因为 HF 交换项本身就已经是非局域的, 再用造成重复。

2.2 课题相关程序及具体方法

2.2.1 全局极小结构搜索

当团簇所含原子数目增加时, 仅仅依靠人为的构造和搭建几乎不可能, 而且很难获得含几十个原子的大团簇, 更不用说全部异构体^[19]。值得庆幸的是, 目前已有一些比较好的全局极小结构搜索算法, 如剑桥大学的 Basin-hopping (BH) 算法, Minima-hopping (MH) 算法及复旦大学的 Stochastic Surface Walking (SSW) 算法等^[71-75]。Basin-hopping (BH) 是 1997 年 Wales 等人研发的结构搜索方法, 该方法主要用蒙特卡洛方法和 Metropolis 准则来探索结构的势能面。Minima-hopping (MH) 则通过分子动力学模拟和局域优化来探索团簇的势能面, 由 Stefan Goedeckera 于 2004 年提出。Stochastic Surface Walking (SSW) 算法则利用势能面上二阶导数信息来进行结构搜索, 是刘智攀教授于 2013 年提出, 同时可以结构搜索和预测反应, 本文在进行异构体搜索时主要使用 MH 算法。

2.2.2 Gaussian 程序

理论化学界公认的功能最强大计算程序就是 Gaussian 程序，它是目前国内外应用最广泛，也最成功的商业化的程序之一，是三十多年以来 John Pople 带领的研究团队历经艰辛研发并不断更新的计算方法，现在最新的使用最广泛的版本是 Gaussian 09，高斯软件提供多种接口和扩充方法，使它的计算功能得到扩展。本论文的多数计算工作是由 Gaussian09 软件包完成的^[76]。

2.2.2.1 结构优化和频率分析

团簇的很多性质是由其结构决定的，所以研究团簇性质的基础是构型优化。在高斯中进行结构优化时关键词为 freq，由此关键词还可以得到该结构的红外、拉曼光谱。对于方法的选择，通常根据计算的体系、精度要求、计算资源等进行合理的选择，对最优构型进行其它性质分析时，应当在同等理论水平下进行计算。

特别需要注意的是，当体系中含有过渡金属元素时，需要对体系选择不同的自旋多重度进行并对结果进行比较，因为过渡金属元素的电子结构非常复杂，且电子排布受体系环境影响较大。

2.2.2.2 反应路径追踪(IRC)

用反应内坐标积分的方式反应路径追踪(IRC, Intrinstic Reaction Coordinates)进行计算时，最初的分子几何结构是过渡状态的结构，路径可以对此结构振动的一个方向或双向的反应路径进行计算。当过渡矢量的最大分量为正值时，过渡向量指向的方向定义为向前的方向。IRC 计算需要最初的作用力常数才能进行，需以某种方式输入数据，通常使用的方式是保存先前频率计算的检查点文件，用以检验 IRC 计算所用的优选过的几何结构的确是一个过渡状态结构，另一种常用的方式是在 IRC 计算开始时计算作用力常数(CalcFC)。若坐标变化的一个方向对应着反应物，而另一个方向恰好对应着生成物，则说明此前找到了正确的过渡态，否则继续寻找正确的过渡态结构。

2.2.2.3 阴离子电子剥离能与中性分子电离能的计算

阴离子的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，也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。阴离子的垂直剥离能(VDE)即结构保持不变，因为速度太快没来的及发生弛豫，所以，计算时用阴离子基态结构的能量减去此结构的中性分子的单点能。而用阴离子基态结构的能量减去中性分子基态结构的能量则得到绝热剥离能(ADE)^[19]。本论文通过含时密度泛函方法(TD-DFT)计算^[77]，获得阴离子的垂直剥离能(VDE)与绝热剥离能(ADE) (阴

离子的 ADE 值等于中性分子的 EA 值), 随后进行光电子能谱模拟, 以便为后期实验提供理论参考。

2.2.3 适配性自然密度划分程序

研究缺电子体系硼团簇时, 分析体系中化学成键类型应用最多的工具就是 AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning, 适配性自然密度划分)程序, 它由 Zubarev 和 Boldyrev 共同开发, 可对所研究体系的离域键和定域键进行完整的描述^[78]。在本质上来说, AdNDP 对体系轨道进行成键分析是在自然原子轨道(NAO)的基础上, 搜索出所有的 nc-2e 键($1 \leq n \leq$ 体系总原子数), 弥补了 NBO 程序不能分析多中心离域键的缺陷^[19]。

对研究体系进行 AdNDP 分析时, 如果搜索到成键类型的占据数大于 $1.60|e|$ 甚至接近 $2.00|e|$, 则说明这个键元素是合理的。当通过 AdNDP 程序找到的所有 nc-2e 键叠加在分子骨架上, 应该而且必须满足该体系原有的点群对称性。而研究时参考用户指导下完成的 AdNDP 程序, 主要被用作分析程序自动分析不合理而人为指定的分子片段, 该程序自开发至今, 特别适合含硼团簇的研究^[79-85]。但是 AdNDP 方法容易受人为因素的影响, 因此可配合普遍使用且比较成熟的电子定域函数分析(ELF)等方法共同使用, 通过对比分析获得可靠的结论。

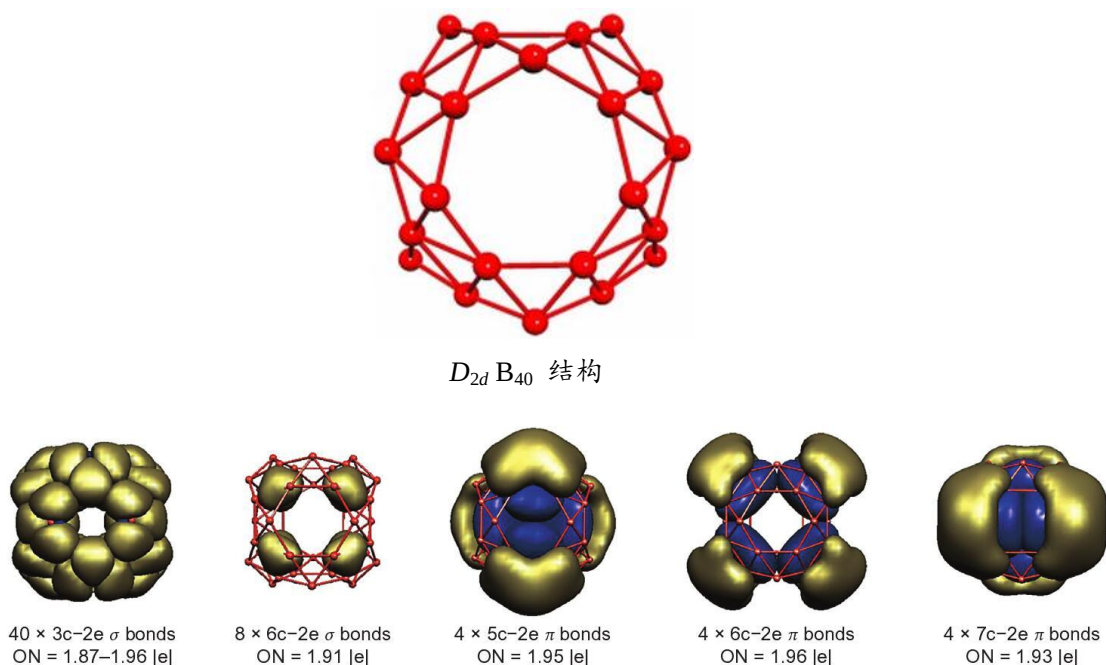


图 2.1 全硼富勒烯 B_{40} 的化学成键分析结果。

Fig. 2.1 Results of chemical bonding analyses for B_{40} .

如图2.1所示，是利用AdNDP程序对第一个全硼富勒烯 B_{40} 进行分析的结果。在 B_{40} 中存在40个3c-2e σ 键，8个6c-2e σ 键，4个5c-2e π 键，4个6c-2e π 键，4个7c-2e π 键，此时 B_{40} 的120个价电子全部分析完，所有价电子要么参与形成离域 σ 键，要么参与形成离域 π 键，因此形成了 $\sigma+\pi$ 双离域模型。

2.2.4 利用 CP2K 程序进行分子动力学模拟

基于密度泛函理论，使用混合的高斯平面波近似，以及多粒子势的从头算分子动力学模拟软件 CP2K^[86-87] 广泛用于各体系的原子和分子模拟，其中基于第一性原理的动力学模拟是 CP2K 软件的主要优势。通过分析动力学模拟的轨迹文件，可以观察到模拟过程中结构的稳定性或结构变化特性。CP2K 使用的交换-相关泛函有：交换部分 Slater、VWN、Pade、Becke88、Perdew86、PBE；相关部 VWN、Pade、LYP、Perdew86、PBE。本论文中进行的分子动力学模拟，一般选择在 200K、300K、500K 或 1000K，研究团簇的结构变化时，通过跟踪特定键的变化来研究结构的异构化过程，通过计算动力学模拟过程中键长的变化程度来确定结构的稳定性。

2.2.5 光电子能谱(PES)模拟

基于光电效应原理研究固体表面的电子结构的技术称为光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)研究。对于原子或分子，光电子能谱可以得到其价电子与内层电子的电子结合能，据此再进一步分析可得到其分子轨道能级信息^[19]。通过质量门选出特定的团簇粒子，进行光电子能谱测量，获得的光电子能谱图结合理论计算，就能够获得团簇的轨道能级、电子态、振动态等重要信息，从而可以确定所研究团簇的基态结构。而负离子光电子能谱，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，此外还可以得到研究对象的价电子态密度等信息，进一步配合理论计算就可以确定它们的几何结构。

第三章 硼球烯 B_{39}^- 异构化反应中的“W-X-M”转变

3.1 引言

富勒烯发现后不久, Stone-Wales 转换作为富勒烯同分异构体间异构化反应的机理便被提了出来^[88]。经过 C-C 单键 90° 旋转, Stone-Wales 转换的一种方式使两个相对五元环和两个相对七元环的位置发生了互换, 另一种方式使四个相邻六元环变成两个相对五元环和两个相对七元环。这种转变在富勒烯、碳纳米管和石墨烯异构化过程中得到了广泛研究, 也是它们异构化过程中普遍存在的、需要能量最少的转变方式^[89-91]。第一个在理论和实验上都得到证实的全硼富勒烯在 2014 年发现以来引起了化学家的广泛关注, 激起了他们对硼化学的兴趣, 引领了一个可与碳富勒烯家族媲美的硼球烯家族。随后发现了第一个在实验上观察到的轴手性硼球烯 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$, 而基于全局低能量异构体搜索和第一性原理计算, 手性 B_{41}^+ 、 B_{42}^{2+} 和 B_{44} 笼子结构也相继被发现。所有这些硼球烯都是由相互交织的硼-硼双链构成, 表面有六元环、七元环或九元环^[17,18,46,92]。

由于硼的缺电子性, 在硼的平面、准平面或笼子结构中有大量多中心两电子键, 这些离域键使结构有一定的流变性^[93], 利用小团簇的流变性可以设计很多纳米分子发动机。例如, 使用 B_{11}^- , B_{13}^+ , B_{18}^{2-} 和 B_{19}^- 作为一系列的“汪克尔分子发动机”已被理论上用第一性原理方法证实^[94-98], 而分子动力学模拟表明, 在高温下(大于 1200K 时) B_{40} 结构中的六元环与七元环可以发生互换^[99], 另外手性 B_{39}^- 富勒烯 300K 下的分子动力学模拟显示出独特的流动性, $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 同分异构体之间可以相互转化, 因此 B_{39}^- 体系相对于 B_{40} 更加适合用来研究硼球烯结构间的转化或体系的异构化反应。

本章中我们仔细研究了 B_{39}^- 富勒烯的结构特性, 发现 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 富勒烯可以视为一个球形 B_{36} 骨架和硼-硼双链上六元环和七元环间三个活跃的硼原子组合而成。正是这些活性中心原子和相邻键长的变化引起了 B_{39}^- 富勒烯的同分异构体之间的互变, 并把过程中相关原子的运动称为“W-X-M”转换。

3.2 计算方法

所有 B_{39}^- 同分异构体的结构分别在 CAM-B3LYP/6-311+G* 和 PBE0/6-311+G* 水平进行了优化^[66,70], 为获得更准确的相对能量, 几个异构体用 MOLPRO 软件^[100] 在 CCSD(T)/6-31G* 水平下进行了单点能量的计算。虽然用 CAM-B3LYP 和 PBE0

优化的几何结构差异很小可以忽略，但用 CAM-B3LYP 方法计算结构的相对能量相比 PBE0，更接近 CCSD(T)的结果，因此，CAM-B3LYP 方法被选来研究硼球烯的特性。使用 CP2K 软件对 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 异构体进行了分子动力学模拟，仔细研究结构转变过程的轨迹文件发现了两个中间体，在 CAM-B3LYP /6-31G*水平下，使用二次同步过渡方法(QST)在 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 和两个中间体间搜索到了三个过渡态，为确认过渡态和相邻两个极小结构的连通性，用内禀反应坐标积分法对发现的过渡态进行反应路径追踪，同时前后在两个方向进行扫描，步长为 0.05 波尔。除了 CCSD(T)外的所有这些第一性原理计算都是通过 Gaussian09 程序包完成的，只是版本有所不同，主要是 A 版本和 D 版本。

$C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 硼球烯的第一性原理分子动力学模拟在 CP2K 软件的 QUICKSTEP 模块下进行^[87]，温度分别设为 200K、300K 和 500K。电子相关的计算部分使用 BLYP 泛函处理，采用高斯函数和平面波函数混合的方法。高斯基为含 Goedecker-Teter-Hutter 赝式的 double-zeta 极化基，平面波的截断能设为 280 Rydbergs。动力学模拟过程设定在边长为 1.5 纳米的立方盒子中，系综为 NVT，使用 Hoover 热浴、模拟总时间为 30 ps、步长为 1.0 fs。对整个模拟轨迹中位于活性原子上面和下面的所有 B-B 键长都进行了跟踪，以便更加仔细的研究结构转变的过程。

3.3 结果与讨论

3.3.1 结构分类

仔细观察 B_{39}^- 全局极小结构 $C_3 B_{39}^-$ 和次稳定结构 $C_2 B_{39}^-$ 发现，他们可以被视为一个球形 B_{36} 骨架和硼-硼双链上六元环与七元环间三个活跃的硼原子（以红、绿、蓝三种颜色表示）组合而成，如(图 3.1 a 和 3.1 d)。把每个活性硼原子与邻近的、异构化过程中位置稍有移动四个硼原子合并起来，看作一个含有五个硼原子的整体单元。 $C_3 B_{39}^-$ 中所有三个活性硼原子位于要跟踪的 B-B 键上面，此时，对异构化过程涉及的五个硼原子整体而言，上面三个原子和下面两个原子，可用三个“W”型表示(图 3.1a)。而在 $C_2 B_{39}^-$ 中三个活性硼原子的位置各不相同，分别在五个硼原子单元的上、中、下三个位置，构成“W”、“X”、“M”型(图 3.1 d)。因此，每个活性硼原子与相邻硼原子构成的五个硼原子单元都可能呈现出“W”、“X”、“M”型。显然，这三个活性原子的构型会有 $3^3 = 27$ 种“W”、“X”、“M”组合来构成相应的 B_{39}^- 异构体， $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 富勒烯则分别定义为“WWW”和“MXW”型。

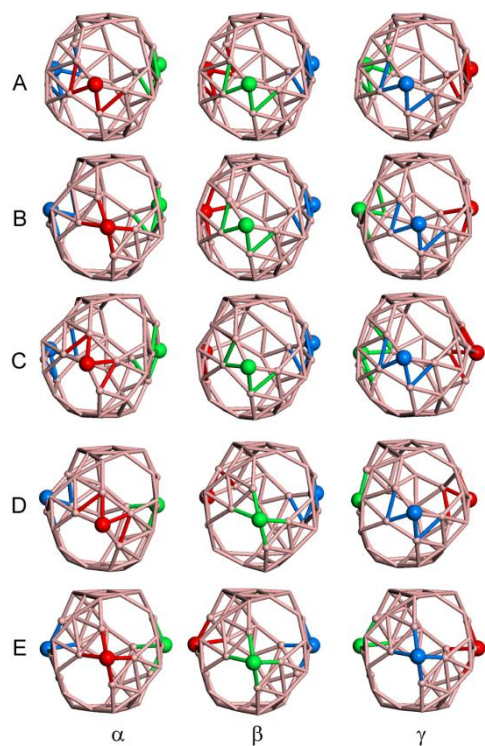


图 3.1 硼球烯 B₃₉⁻ 的几种典型结构, (A) C₃、(B) M1、(C) M2、(D) C₂、(E) D₃, 另外 α、β、γ 分别代表前面、左面、右面三个视角, 红、绿、蓝分别表示腰部的三个活性原子。
Fig.3.1 Typical geometric structures of the B₃₉⁻ fullerenes: (A) C₃, (B) M₁, (C) M₂, (D) C₂, and (E) D₃. The α、β、and γ are their front, right-back, and left-back views, and the red, green, and blue balls indicate three active boron atoms at the waist, respectively.

可以把整个系列的 27 个 B₃₉⁻ 笼子分为六个非等价的群: D₃、C₂、C₃、M1、M2、M3 (M1、M2 是 C₃ B₃₉⁻ 转变为 C₂ B₃₉⁻ 过程中的两个中间体, M3 为更高温度下可能出现的中间体, 由此而命名, 其他按结构的对称性命名), 各包括 1、2、6、6、6、6 个具体几何结构, 分别表示为表 3.1 的构型。高对称的“XXX”型 D₃ B₃₉⁻ 富勒烯可被视为整个系列的核心, 由它可直接转化为剩余 26 个结构中的任意一个。M3 群组的异构体并不是真正的局部最小结构, 因此不能稳定存在。在 CCSD(T)/6-31G* 水平下 D₃、M1、M2 异构体的能量相比于全局极小结构 C₃ B₃₉⁻ 只有 4.64、3.78、3.98 kcal/mol 的能差。因此, 在特定条件下它们可能共存, 只是占得比例可能很小。

表 3.1 几种硼球烯 B₃₉⁻ 的结构分类及相对能量。
Table 3.1 Specific geometric structures and relative energies (kcal/mol) of the B₃₉⁻ fullerenes.

Name	Symmetry	Geometric structures	$E_{\text{CAM-B3LYP}}$	E_{PBE0}	$E_{\text{CCSD(T)}}$
D ₃	D ₃	XXX	4.62	7.04	4.64

C_3	C_3	WWW MMM	0.00	0.00	0.00
M_1	C_1	XWW, WXW, WWX XMM, MXM, MMX	2.84	4.57	3.78
M_2	C_1	MWW, WMW, WWM WMM, MWM, MMW	2.68	4.67	3.98
C_2	C_2	MXW, WMX, XWM WXM, MWX, XMW	0.73	3.07	1.74
M_3	-	XXW, XWX, WXX XXM, XMX, MXX	-	-	-

3.3.2 动力学模拟

用 CP2K 软件在 200K、300K、500K 下，分别对 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 富勒烯的分子动力学进行模拟（参考文献 17 附件和图 3.2）。在 200K 条件下， $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 富勒烯都很稳定，不能转化为另一个异构体。然而，在 300K 特别是 500K 时，异构体间发生了频繁的互变，过程中涉及了 M_1 、 $M_2 B_{39}^-$ 异构体，没有出现 D_3 “XXX” 型异构体(图 3.4)。在 300K（图 3.4、3.5）和 500K（图 3.4、3.6）时， $C_3 B_{39}^-$ 经过两个中间体 M_1 、 M_2 ，可以转变为 $C_2 B_{39}^-$ ，过程又分为三个相互独立且可逆的部分：从 C_3 到 M_1 ， M_1 到 M_2 ，从 M_2 到 C_2 ，所有这些结构间的转换源于活性硼原子的运动。在第一个过程中第一个活性硼原子向下运动，下面的 B-B 双键断裂，由 “W” 型变为 “X” 型（图 3.3），第二个过程中第一个活性硼原子继续向下运动，上面两个原来不相邻的硼原子间生成新的 B-B 键，由 “X” 型变为 “M” 型，第三个过程中第一个活性硼原子不再移动，改为第二个活性硼原子向下运动，下面的 B-B 双键断裂，第二组五个硼原子单元由 “W” 型变为 “X” 型。整个过程中涉及的活性硼原子只有两个基本变换。“W” 型变为 “X” 型时 B-B 双键断裂，六元环变为与相邻七元环共用一个硼原子的七元环，双链出现缺陷，“X” 型变为 “M” 型时，上面生成 B-B 双键，原来的独立七元环变为含共用硼原子的七元环后再变为六元环。因此我们提出用 “W-X-M” 转变来表示硼-硼双链富勒烯中七元环和六元环互换的过程（图 3.3）。也许将来这种转变机理可以扩展到其他硼球烯结构或平面、管状硼团簇结构中。

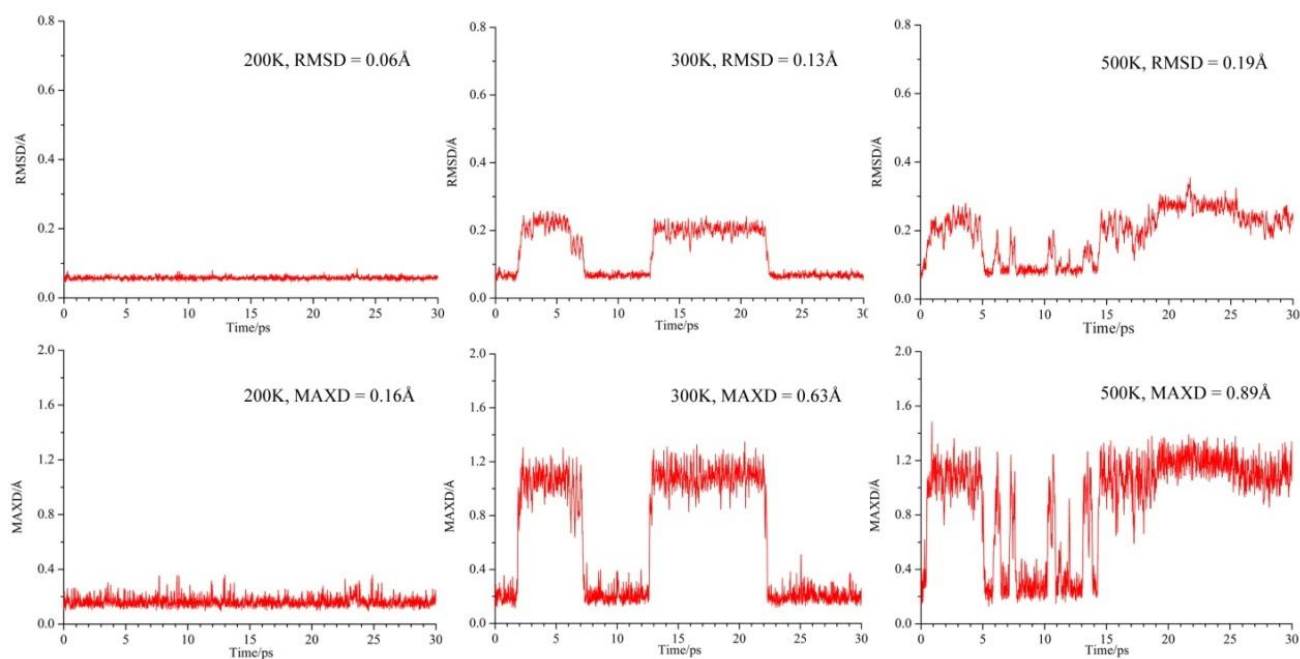


图 3.2 硼球烯 $C_2B_{39}^-$ 在 200、300、500K 下的第一性原理模拟动力学模拟结果，键长的均方根值和最大键长偏差结果也在图中给予表明。

Fig. 3.2 First principle molecular dynamics simulations of borospherene $C_2B_{39}^-$ at 200, 300 and 500K for 30 ps. The values of root-mean-square-deviation (RMSD), maximum bond length deviation (MAXD) (in Å) are indicated.

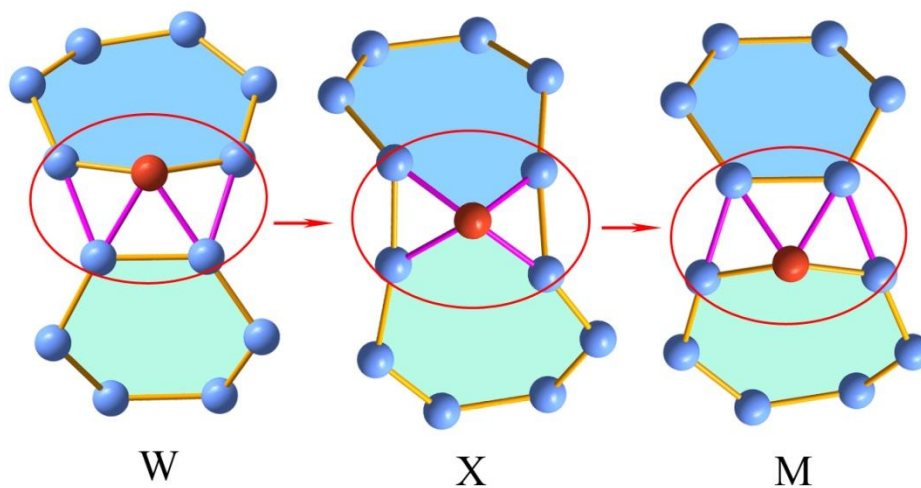


图 3.3 六元环和七元环互变过程中的“W-X-M”转变。

Fig. 3.3 “W-X-M” transformation between neighboring hexagon and heptagon.

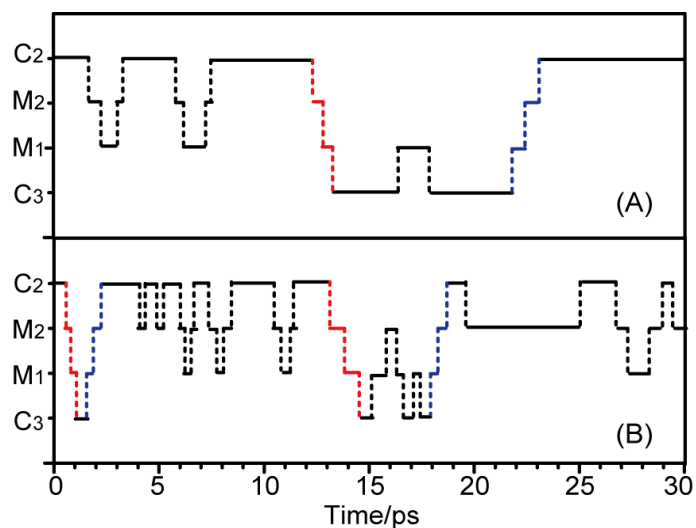


图 3.4 300K (A)和 500K(B)动力学模拟过程中的 C_3 、 M_1 、 M_2 、 $C_2 B_{39}^-$ 硼球烯彼此间的互相转变，水平线表示结构不变的过程，垂直线表示转变过程。

Fig. 3.4 Presences (horizontal solid lines) and transformations (vertical dashed lines) of C_3 , M_1 , M_2 , and $C_2 B_{39}^-$ fullerenes at 300K (A) and 500K (B).

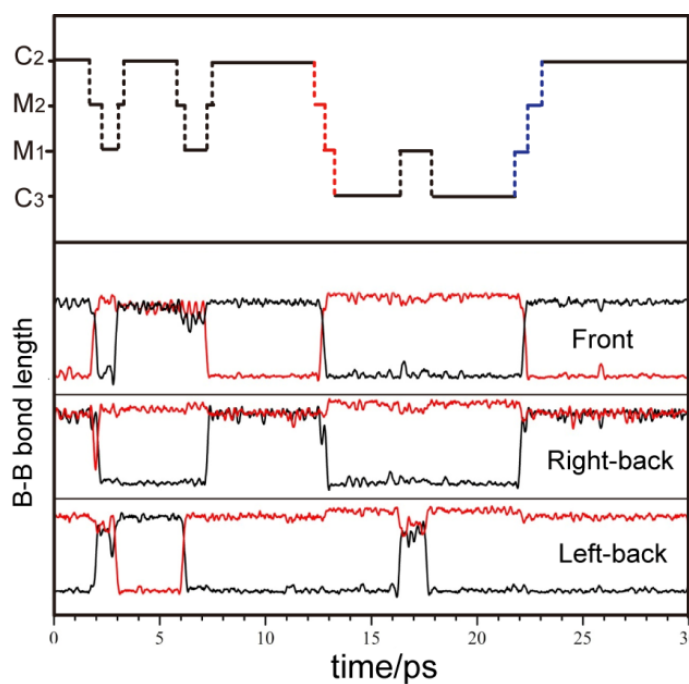


图 3.5 300K 下的动力学模拟过程中三个活性原子上下的六个 B-B 键长的变化和相应的 B_{39}^- 结构（从 $C_2 B_{39}^-$ 出发）。

Fig. 3.5 Change of six monitored B-B bond lengths above and under three active boron atoms and their corresponding B_{39}^- geometric structures (upper) in the first principle molecular dynamics simulation at 300K.

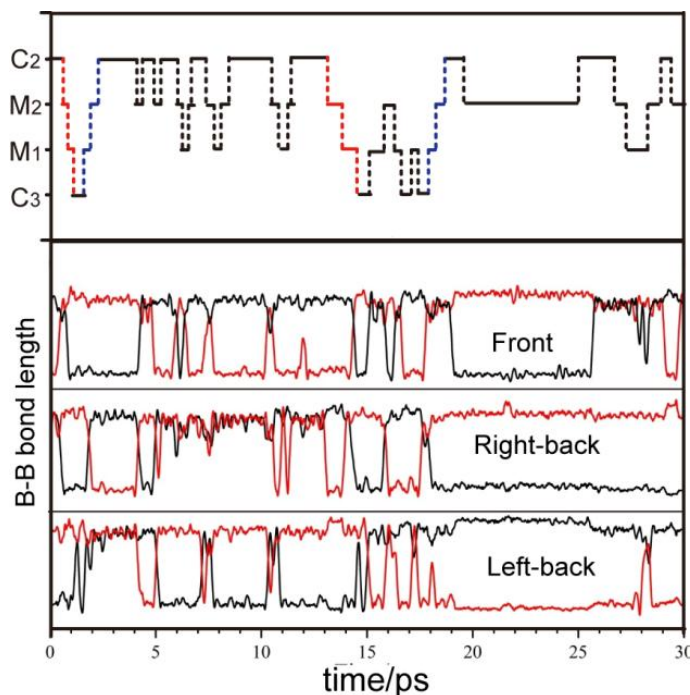


图 3.6 500K 下的动力学模拟过程中三个活性原子上下六个 B-B 键长的变化和相应的 $C_3 B_{39}^-$ 到 $C_2 B_{39}^-$ 结构 (从 $C_2 B_{39}^-$ 出发)。

Fig. 3.6 Change of six monitored B-B bond lengths above and under three active boron atoms and their corresponding B_{39}^- geometric structures (upper) in the first principle molecular dynamics simulation at 500K.

$C_3 B_{39}^-$ 转变为 $C_2 B_{39}^-$ 的过程中包括一个活性原子的“W-X”和“X-M”转变，另一个活性原子的“W-X”转变。由于 $C_3 B_{39}^-$ 的对称性，三个活性原子是等价的，若三个原子都完成“W-X-M”过程，则 $C_3 B_{39}^-$ 完成了由“WWW”到“MMM”的转变。具体变化为： $C_3(WWW) \rightarrow M_1(XWW) \rightarrow M_2(MWW) \rightarrow C_2(MXW) \rightarrow M_2(MMW) \rightarrow M_1(MMX) \rightarrow C_3(MMM)$ 。由于各个过程彼此间是相互独立且可逆的，因此有一些不完整的异构化过程，如 $C_2-M_2-C_2$ ， $C_3-M_1-C_3$ ， $C_3-M_1-M_2-M_1-C_3$ 彼此间的转换。虽然在 1000K 以下硼球烯 B_{40} 被证明是稳定的，然而温度高于 1200K 时在六元环与七元环间也有类似于 B_{39}^- 的“W-X-M”转换，由此可见，“W-X-M”转换在硼球烯异构化中扮演着重要的角色，正如 Stone-Wales 转换在富勒烯、石墨烯、碳纳米管异构化系统中的重要性一样。Stones-Wales 转变中主要是 C-C 单键的旋转，使两个五元环两个七元环的位置发生了互换，然而，相比之下“W-X-M”转变主要是活性原子的运动，引起结构中六元环与七元环的互换。

3.3.3 转变机理

为了研究 B_{39}^- 异构化反应的机理，我们使用二次同步过渡态搜索方法(QST2)寻找到了在 C_3 和 M_1 之间的过渡态 TS1、 M_1 和 M_2 之间的过渡态 TS2， M_2 和 C_2 之

间的过渡态 TS3。之后用内禀反应坐标积分法对各过渡态进行反应路径追踪，从过渡态结构出发，在两个方向进行扫描，步长设为 0.05 波尔，最终确认了各过渡态对相邻两个极小结构的连通性(图 3.7)，其中 TS1、TS2 为向前、向后分别扫描的结果，TS3 为直接向两个方向扫描的结果。整个 $C_3 B_{39}^-$ 转变为 $C_2 B_{39}^-$ 的过程都源于活性硼原子的运动，TS1、TS2、TS3 结构中活性硼原子分别位于第一个由“W”型变为“X”型、第二个由“X”型变为“M”型、第三个另一组五个硼原子单元由“W”型变为“X”型过程的中间位置，是一种向两边过渡的状态。三个过渡态都有一个不算太大的虚频(TS₁: 104i, TS₂: 55i, TS₃: 89i cm^{-1})，也证实了异构化反应是个温和的过程。

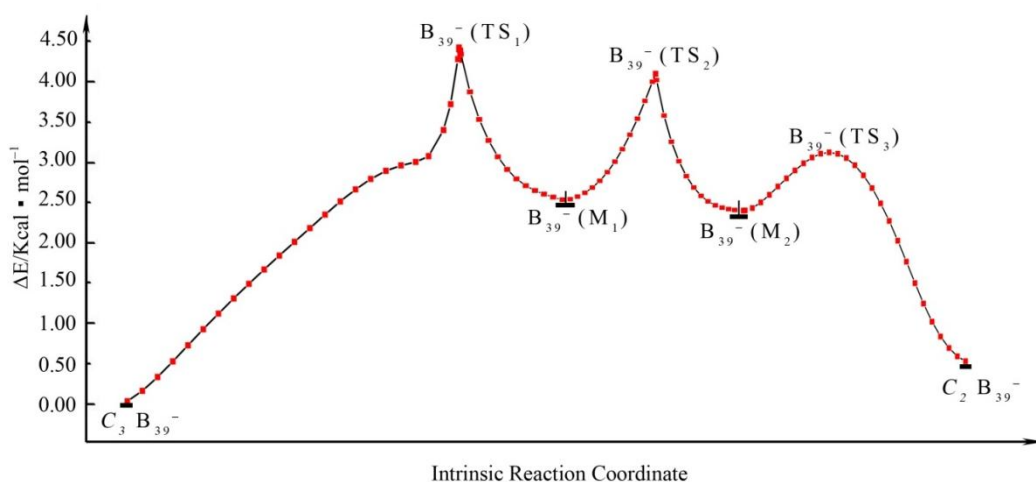


图 3.7 在 CAM-B3LYP/6-31G*水平下确认过渡态时， $C_3 B_{39}^-$ 到 $C_2 B_{39}^-$ 的反应路径追踪过程中结构的相对能量。

Fig. 3.7 Relative energy change along the intrinsic reaction coordinates from C_3 to $C_2 B_{39}^-$ fullerenes at the CAM-B3LYP/6-31G* level of theory.

为确定反应的能垒，在 CAM-B3LYP/6-311+G* 水平下，我们计算了处于这些过渡状态结构的能量，相对于全局极小结构 $C_3 B_{39}^-$ ，三个过渡态的能差分别是 3.89、3.60、2.84 kcal/mol，可见三个独立的基元反应的能垒分别是 3.89、0.76、0.16 kcal/mol，因此 C_3 到 M1 转换是整个反应的决速步，现将整个转变过程总结于图 3.8 中。 C_3 、 $C_2 B_{39}^-$ 异构化反应最大能垒是 3.89 kcal/mol，意味着反应可以在室温下发生，正如在 300K 的分子动力学模拟结果一样。在同等水平下 C_2 到 $C_3 B_{39}^-$ 的逆反应的能垒分别是 2.11、0.92、1.05 kcal/mol，低于正反应的最大能垒(3.89 kcal/mol)，因此，异构化反应的逆过程比正向反应更容易发生。 B_{39}^- 富勒烯异构化的最大能垒(3.89 kcal/mol)明显低于碳材料中 Stone–Wales 转换的能垒 (162.9 kcal/mol)，

B3LYP/6-311G* level 水平), 说明硼材料中这种“W-X-M”转变反应更容易发生。因此许多硼笼子与其异构体在室温下可共存, 这也为硼的多态性提供了一个反应动力学方面的解释和依据。

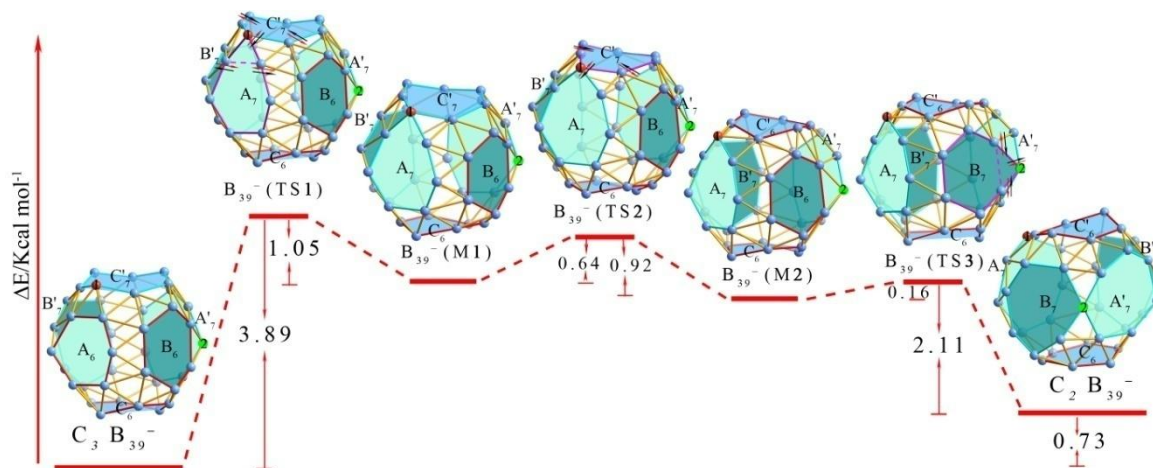


图 3.8 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 硼球烯异构化过程的整个反应路径

Fig. 3.8 Reaction pathway between the C_3 and $C_2 B_{39}^-$ fullerenes.

3.3.4 拓扑结构解析

我们使用内投影法绘制结构转换过程的拓扑图, 如图 3.9 所示, 红色环表示六元环, 浅蓝色环表示七元环, 紫色环表示过渡状态的环结构。稳定的碳富勒烯结构是由至少 12 个五元环和不定数目(N)的六元环组成的凸多面体, 每个顶点连接三个键, 用欧拉公式表示为 $E + F = V + 2$, $2E = 3V$, 碳多面体的骨架公式为 $C_{20+2N}(N \neq 1)$, 遵循独立五元环规则的最小富勒烯是 C_{60} ($N = 20$)。 B_{39}^- 异构化过程中的所有异构体和已发现的硼球烯 B_{40} 、 B_{41}^+ 、 B_{42}^+ 都符合欧拉公式: $E + F = V + 2$ 。与碳富勒烯不同的是硼球烯表面有三元环和七元环, 且顶点原子的配位数是 4 和 5, 所以顶点、面、棱的关系式为 $2E = 5V_5 + 4V_4 = 3F_3 + 6F_6 + 7F_7$ 。对 $C_3 B_{39}^-$, $F_3 = 47$, $F_6 = 3$, $F_7 = 3$, $V_4 = 15$, $V_5 = 24$, $E = 90$; 对 $C_2 B_{39}^-$, $F_3 = 46$, $F_6 = 2$, $F_7 = 4$, $V_4 = 17$, $V_5 = 22$, $E = 89$ 。异构化过程中其他结构的顶点、面、棱的数目间也符合上面提出的格式, 在此不再赘述。

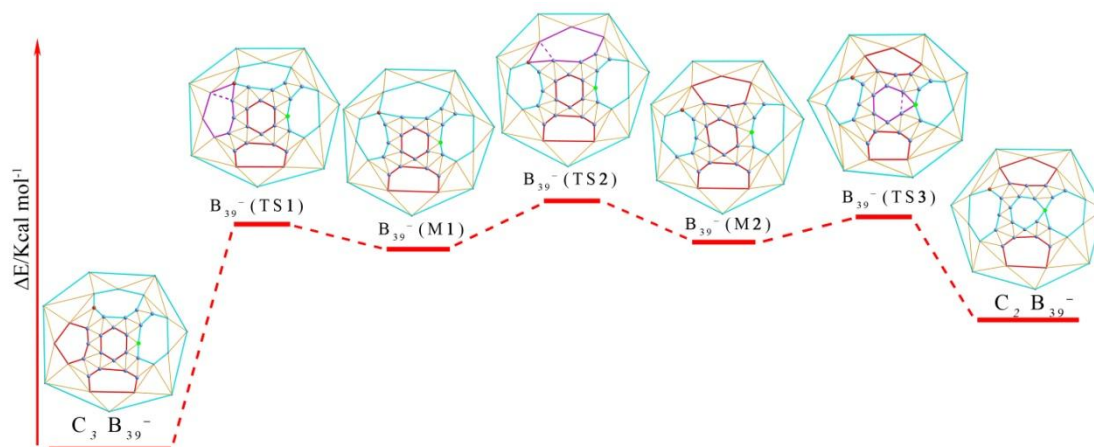

 图 3.9 从 $C_3 B_{39}^-$ 到 $C_2 B_{39}^-$ 转变过程的拓扑结构表示。

 Fig. 3.9 Topologies of the transformation process from C_3 to $C_2 B_{39}^-$ fullerenes.

Stones-Wales 转变中主要是 C-C 单键的旋转，涉及两个碳原子，已有文献证明 Stones-Wales 可以看作碳笼子按偶数 (C_{20+2N}) 增长的机理^[90]，硼球烯“W-X-M”异构化过程主要是单个活性原子在双链间的运动，或许可以解释已发现的硼笼子 B_{39}^- 、 B_{40} 、 B_{41}^+ 、 B_{42}^+ 依次增长的机理 (B_{39+N})。而更重要的是，活性硼原子在双链之间的交换现象与染色体变异中的同源染色体交叉互换现象非常相似，类比的图 3.10 展示了这种现象的相似性。

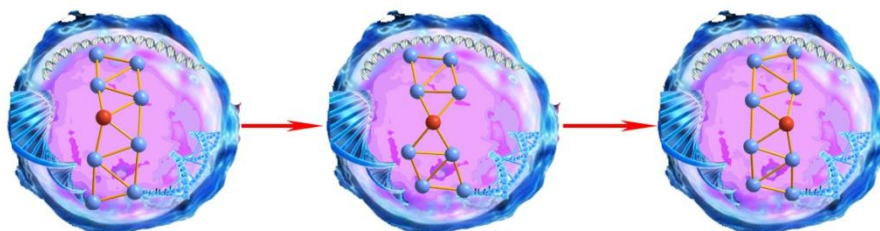


图 3.10 在细胞中展示硼原子在双链间的交叉互换

Fig. 3.10 Atom's interchange between boron double-chain show in cell.

3.4 总结

本章使用 CP2K 软件对 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 异构体进行了分子动力学模拟，找到了两结构相互转化过程中位于转变中心起主导作用的三个活性硼原子，并把周围涉及的五五个硼原子标记成“W”、“X”和“M”。这些活性硼原子及其近邻硼双链上的原子运动使笼子上的六元环与七元环产生了互变，把涉及原子的运动称为“W-X-M”转换。经细致的分子动力学模拟研究、过渡态搜索发现若要实现从 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 间的互换，需通过两个中间体(M1 和 M2)、三个过渡状态(TS1,TS2 和 TS3)结构。从 $C_3 B_{39}^-$ 转变为 $C_2 B_{39}^-$ 时最大的能垒只有 3.89 kcal/mol，而逆反应的能垒只有 2.1 kcal/mol，

能垒比 Stone-Wales 转换小很多，这也解释了 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 的流变性。这种新的“W-X-M”转换机制解释了硼-硼双链结构中六元环与七元环互变的机理，此机理也可以用于解释硼球烯异构化过程，作为笼子按原子数依次增长的机理，类似于解释碳笼子按偶数 (C_{20+2N}) 增长机理的 Stones-Wales 转变。这种变化方式解释了含硼材料的流变性和多态性，也存在于其他硼球烯结构中，因而此机理也可以扩展到其他硼球烯、硼球烯基纳米材料或硼纳米管、硼纳米单层中。

第四章 金属硼球烯 MB₃₉ 的理论研究

4.1 引言

在元素周期表中, 硼与碳相邻, 有些性质与碳相似^[101], 而由于特殊的缺电子性硼材料某方面的性质可能优于碳纳米材料。然而不同尺寸的碳富勒烯 C₆₀~ C₉₄^[19-22], 不同形态的碳纳米材料-碳纳米管、石墨烯, 已经可以大规模制备^[102-104], 并在很多领域得到广泛应用。受到碳材料的启发, 科研工作者已经尝试寻求由硼替代碳构成类似的硼球烯、硼纳米管、类硼石墨烯结构^[105-108]。然而, 对于硼团簇, 全局极小结构易受所带电荷的影响, 小尺寸硼团簇 B_n^{-/0} (n<37) 结构倾向于形成平面或准平面结构^[1-14]。B₂₀ 和 B₂₄ 的中性最稳定异构体是双环管状结构^[8,11], 可看做硼纳米管的基本结构单元; 第一个含六元环的手性硼平面结构 B₃₀⁻ 可以作为设计新型手性纳米材料的基本单元^[12]; 含两个相邻六元环的平面 B₃₅ 结构和具有完美结构的 B-B 三链包围六边形的 B₃₆ 结构为将来形成单层类硼石墨烯提供了实验依据^[13-14]。在 2007 年第一个全硼富勒烯 B₈₀ 没有理论设计出之前, 全硼富勒烯一直没有被发现, 尽管后来发现这个结构并没有核-壳结构稳定, 但它的提出激起了科学家对硼富勒烯的兴趣和憧憬^[43,44]。在 2012 年程龙玖提出了两个七元环交错形成的最小硼笼子 B₁₄, 却一直没有实验证据表明此结构的可行性^[45]。令我们鼓舞的是第一个轴向手性全硼富勒烯 C₃/C₂ B₃₉⁻ 在实验上被我们课题组和王来生课题组合作报道, 成为继 D_{2d} B₄₀^{-/0} 后实验中观察到的第二个全硼富勒烯, 也证实了 B_n 团簇从平面或准平面到笼状结构过渡的分界在 N~38-40 左右^[17,18]。

对中性 B₃₉ 结构来说在 PBE0 水平上, 全局最小结构是一个三环的管状结构, 而对于 B₃₉⁻ 负离子最低能量异构体是笼状结构, 因此, 有必要对 B₃₉⁻ 进行修饰, 形成可稳定存在的中性结构。外挂和内嵌金属硼富勒烯 M@B₄₀ (M = Ca, Sr, Sc, Y, La) 和 M&B₄₀ (M = Be, Mg) 的理论研究为它们的电子结构等提供了有价值的信息^[58,59]。用不同数目的 Li 原子对 C₆₀ 进行修饰也已经有相当多的理论和实验研究。用 12 个 Li 原子覆盖在富勒烯的每一个五边形上形成 Li₁₂C₆₀, 最多可存储 60 个 H₂ 分子^[32]。在 [Li@C₆₀](S₆Cl₆) 晶体中 Li⁺ 离子在外部电场的控制下可以在碳笼子内外自由穿梭, 从而它可作为单分子开关^[33]。C₃/C₂ B₃₉⁻ 阴离子由相互交织的硼-硼双链组成, 在表面上有三个六元环 B₆ 和三个七元环 B₇, 在表面上的 B₆, 尤其是 B₇ 很容易与金属原子配位以外挂方式形成金属硼球烯。这些研究激发了我们的灵感, 在本章中我们研究了 MB₃₉ 的一些基本特性, 为以后的制备和检测提供理论依据。

我们提出了一个新的配体方式，它使用碱金属来稳定第一个轴向手性硼球烯 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 负离子，并用密度泛函理论对这些金属硼球烯进行了系统的理论研究。我们以 Li 原子为代表，研究碱金属系列元素对 B_{39}^- 的修饰作用，广泛的结构的搜索表明，Li 原子分别外挂于 C_2 和 $C_3 B_{39}^-$ 的七元环上形成的 $C_1 Li\&B_{39}(1)$ 和 (2) 是最稳定和次稳定异构体，形成了电荷转移复合物。这种中性硼球烯盐或许可以在未来的实验中实现宏观量制备。

4.2 计算方法

我们在 DFT 水平下用最小值跳跃 (MH) 算法对 LiB_{39} 的同分异构体进行了全面搜索^[73]，并结合已知的平面，笼状和管状 B_{39}^- 异构体进行大量的人工结构搭建，共找到超过两千个的 LiB_{39} 异构体。研究发现 DFT-PBE1PBE 杂化泛函结合 6-311+G* 基组在计算硼团簇异构体能量方面是很可靠的方法，这些结构都进行了频率计算以进一步证实是极小结构。为获得更准确的相对能量，能量最低四个异构体用 MOLPRO 软件在 CCSD (T) /6-31G*//PBE0/6-311+G* 水平进行单点能量计算。相对于全局极小结构能量在 0.55 eV 以内的所有异构体，在 CAM-B3LYP/6-311+G* 水平重新进行了优化和能量计算，这种方法计算的相对能量与 CCSD (T) 方法基本一致。在 PBE1PBE/6-311+G* 水平使用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 模拟了光电子能谱^[77]。使用 CP2K 软件对两个最低能量异构体进行了分子动力学模拟，通过 NBO 程序对该体系的自然原子电荷进行分析^[109]，采用适配性自然密度划分 (AdNDP) 程序对其进行化学成键分析^[78]，并用 Molekel 软件并对其进行可视化^[110]，本章硼球烯体系及金属修饰体系的所有电子结构计算都通过 Gaussian09 程序完成^[76]，体系电子光谱模拟也在同等理论水平下完成。

4.3 结果与讨论

4.3.1 结构和稳定性

我们主要集中对金属硼球烯 $Li\&B_{39}$ 进行研究，用极小值跳跃算法 (MH) 对 LiB_{39} 进行全局极小结构搜索，选择了七个结构差别大且相互独立的初始结构作为种子结构，找到了异构体势能面上 2000 多个驻点。基于 B_{39}^- 的典型低能量异构体，我们用人为构造的方式组织搭建了几十个典型金属富勒烯异构体。图 4.1 给出了中性分子 $Li\&B_{39} (^1A_1)$ $(1/2)$ 和稍微扭曲的负离子的结构，且在杂化泛函 CAM-B3LYP 水平下进行了优化，其他低能量异构体总结在图 4.3 中，在 PBE0 水平下 $Li\&B_{39}$ 的构型能量谱列于图 4.2 中。令人鼓舞和意想不到的，经结构优化和能量对比计算，自己构造

的外挂式金属硼球烯 Li&B₃₉ (**1**)是全局极小结构, 能量最低四个异构体的更精确的相对能量, 用 MOLPRO 软件在 CCSD (T) /6-31G*//CAM-B3LYP/6-311+G * 水平下进行单点能计算。结果表明异构体 Li&B₃₉ (**1**), 在 C₂ B₃₉⁻ 笼上的一个七元环(此七元环与相邻七元环共享一个 B 原子)上覆盖 Li 原子, 构成全局极小结构, Li&B₃₉ (**2**) 是 Li 原子覆盖在 C₃ B₃₉⁻ 笼的一个七元环上, 比全局极小结构的能量只高 0.02 eV, 从而, 异构体 **1** 和 **2** 在实验中也许可以共存。异构体 LiB₃₉ (图 4.3-4), Li 原子覆盖在三环管状硼环上, 在 CCSD (T) 水平下比全局极小结构高 0.27 eV。Li&B₃₉ (图 4.3-3) Li 原子覆盖在 C₃ B₃₉⁻ 的六元环上, 比全局极小结构高 0.08 eV。

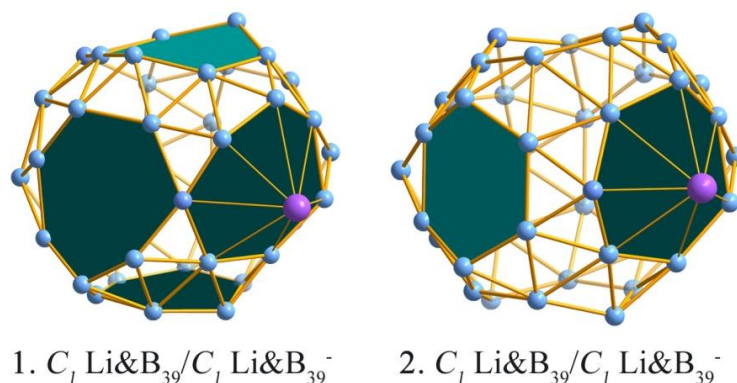


图 4.1 CAM-B3LYP/6-311+G*水平下, $C_1 \text{ Li\&B}_{39}$ (**1**) 和 $C_1 \text{ Li\&B}_{39}$ (**2**)的最优结构, 由于和中性分了结构差别很小, 因此省略了阴离子结构。

Fig.4.1 Optimized structures of $C_1 \text{ Li\&B}_{39}$ (**1**) and $C_1 \text{ Li\&B}_{39}$ (**2**) at the CAM-B3LYP/6-311+G* level. Due to the little difference between the anion and the neutral structure, it is omitted.

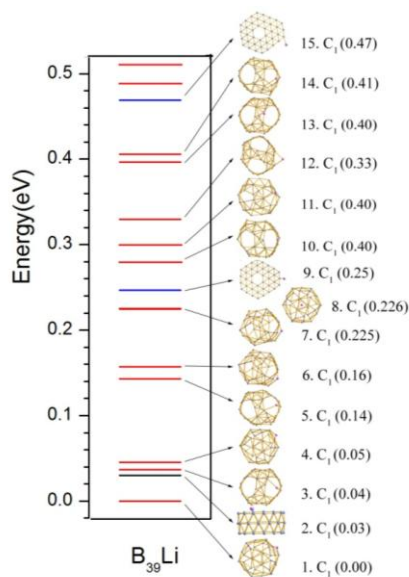
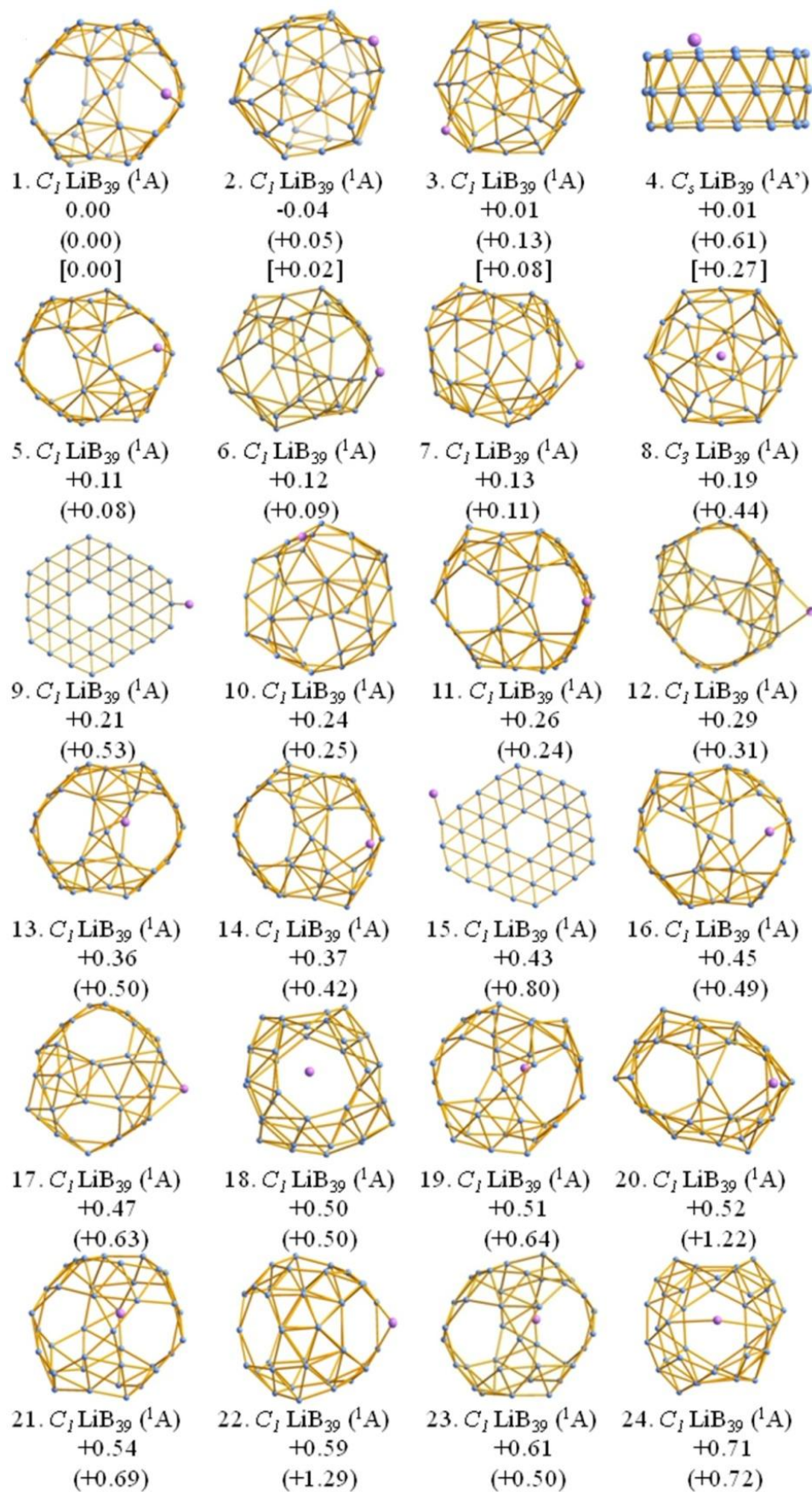
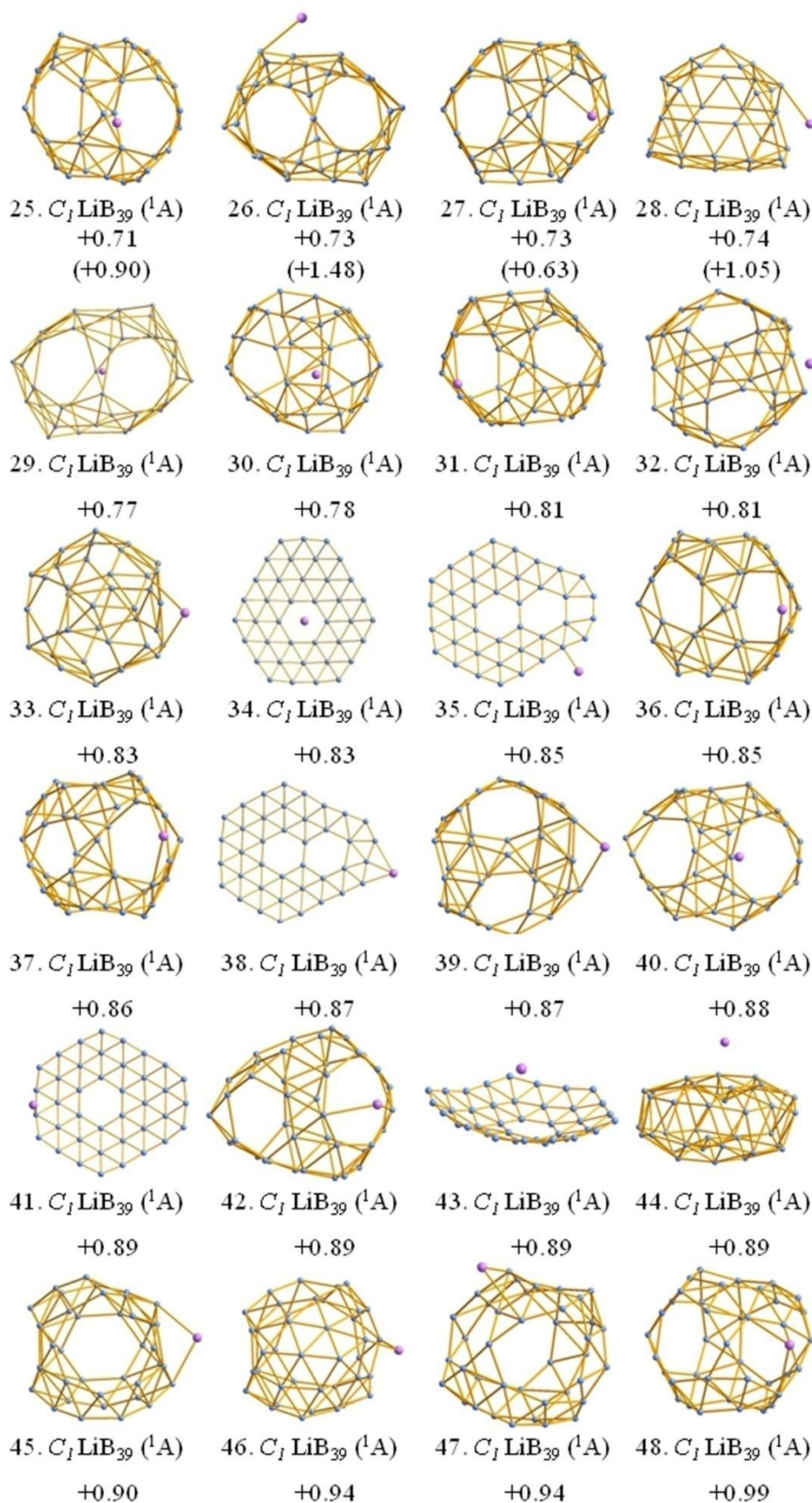


图 4.2 PBE0/6-311+G*水平下, Li&B₃₉ 的构型能量谱。

Fig. 4.2 Configurational energy spectra at the PBE0/6-311+G* level.





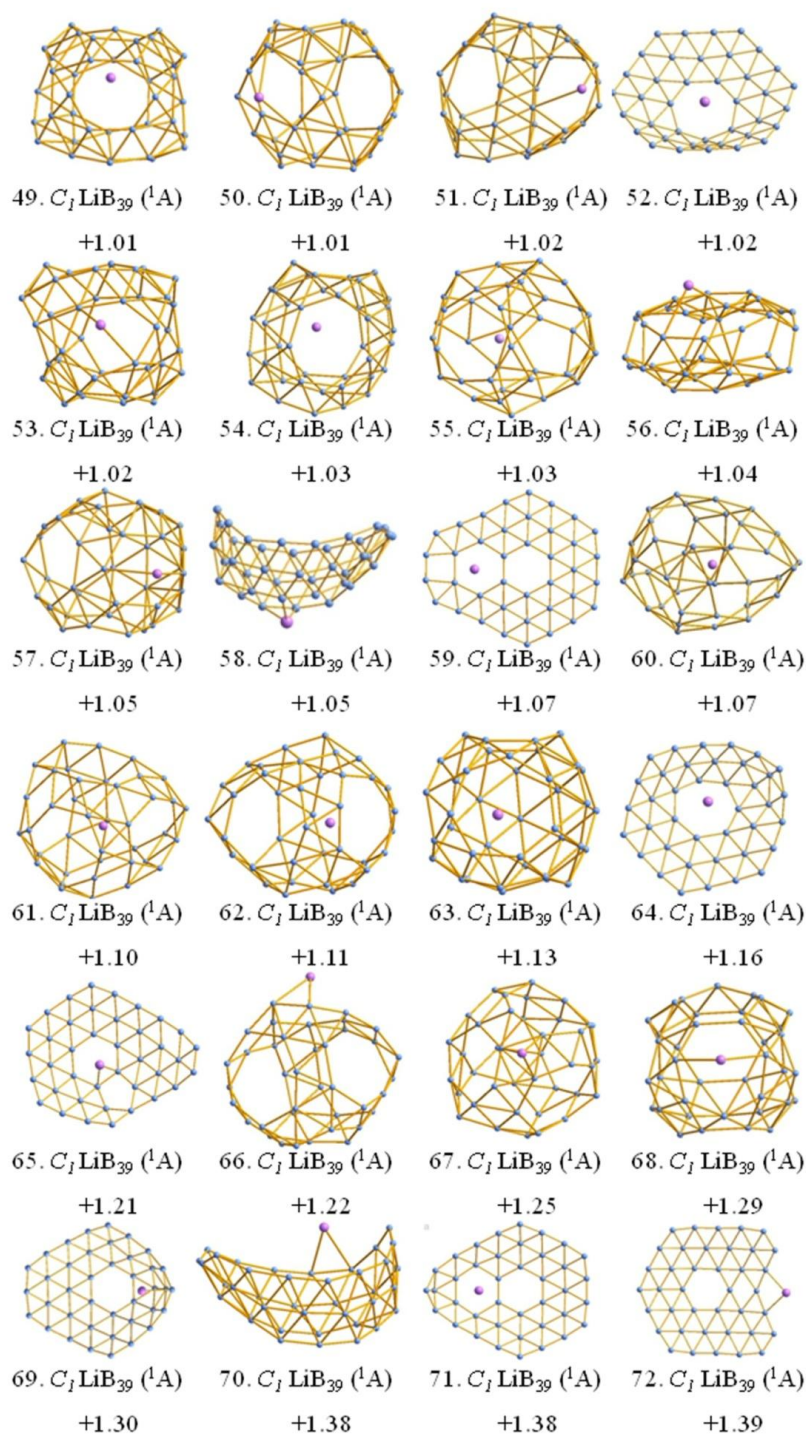


图 4.3 在 PBE0/ 6-311+G*, CAM-B3LYP/6-31G* (小括号内), CCSD(T)/6-31G**/PBE0/ 6-311+G* (中括号内) 水平下, LiB₃₉ 的低能量异构体, 以 eV 为单位标注相对能量值, 所有值都是相对最低异构体的能量值并计算了零点校正能。

Fig. 4.3 Low-lying isomers of LiB₃₉ with their relative energies indicated in eV at PBE0/ 6-311+G*, CAM-B3LYP/6-31G* (in parentheses), CCSD(T)/6-31G**/PBE0/ 6-311+G* (in square brackets) levels. All the energies are standard with the first and corrected for zero-point energies.

Li&B₃₉ 的芳香性通过计算核独立化学位移 (NICS) 的值来判断, 这是一个普遍通用的判定方法^[111], 其中正值意味着反芳香性、负值表示结构具有芳香性, 也就是稳定性相对较高。在笼子中心处, 两个 Li&B₃₉ 同分异构体的 NICS 值分别为 -41.2 ppm 和 -39.3 ppm, 可媲美同一理论水平下 B₄₀ 笼子的值, 即 -42.4 ppm, 这意味着它们相似的芳香稳定性。PBE0 水平下, 在 Li+B₃₉ = Li&B₃₉ 反应中, 两个 C₁ Li&B₃₉ (1/2) 同分异构体的形成能分别是 -83.1 kcal/mol 和 -78.2 kcal/mol, 为金属硼球烯较高的稳定性进一步提供了证据。在 PBE0 水平它们的理论预测垂直电离势 (VIPs) 为 7.08 eV、7.11 eV, 这两个数值与 D_{2d} B₄₀ 的值近似 (在同一水平 7.49 eV), 更加确认了 Li&B₃₉ 的电子性质和稳定性与 B₄₀ 相似。

4.3.2 化学成键分析

通过计算最高占据轨道 (HOMO) 与最低空轨道 (LUMO) 的带隙进一步证实了中性 Li&B₃₉ 的稳定性, 如图 4.4。计算结果表明, 在 PBE0/6-311+G* 水平下, Li 原子外挂在 C₂ B₃₉⁻ 外的异构体 Li&B₃₉ (1) 相比于 C₂ 硼球烯, HOMO-LUMO 带隙增大了 1.12 eV 达到 2.72 eV, 而异构体 Li&B₃₉ (2) 相比于 C₃ B₃₉ 增加 1.56 eV 达到 2.84 eV, 媲美于同一水平下 C₆₀ (3.02 eV) 和 B₄₀ (3.13 eV) 的结果, 相比下, Ca@B₄₀ 的 HOMO-LUMO (1.64 eV) 带隙相对较小, 正是由于它们 HOMO-LUMO 能隙的差异, 反映这些结构稳定性的差异, 因此 Li&B₃₉ 比 Ca@B₄₀ 更加稳定。外挂的 Li 原子提供了一个电子给 C₂/C₃ B₃₉ 笼子, 从而使团簇整体结构的稳定性增加, 因此 Li&B₃₉ 可能是第一种可以在将来的实验中合成的金属。

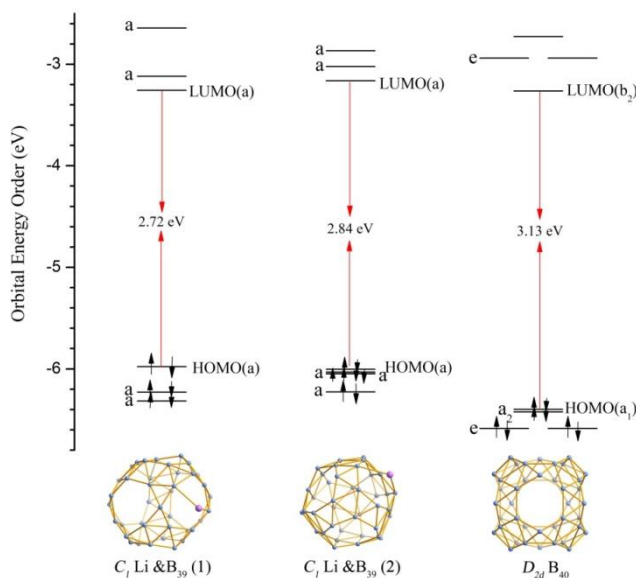


图 4.4 C₁ Li&B₃₉ (1/2) 的前线分子轨道, 并与 D_{2d} B₄₀ 进行对比。

Fig. 4.4 Molecular orbital energy levels of C₁ Li&B₃₉ (1/2) as compared with those of D_{2d} B₄₀.

Li 原子类似于 Be 和 Mg 与第一个全硼富勒烯 B_{40} 的结构关系，形成外挂式的金属硼球烯，外挂在 B_{39} 的七元环外，而不是像 Ca 与 B_{40} 的关系内嵌在笼子里面。这其中有一个主要原因可能是尺寸效应，另一个重要原因是元素 Ca 可以形成 d-p 杂化轨道从而能形成配位键，而 Li 却不能形成配位键。 $Li\&B_{39}$ 相对高的化学稳定性，还主要归因于 Li 原子捐献一个电子给 B_{39} 笼子，结构 $Li\&B_{39} (1/2)$ 中 Li 原子的自然原子电荷分别是 $0.927 |e|$ 和 $0.933 |e|$ ，证实了 Li 原子和 B_{39} 笼子之间实质性的电荷相互作用，形成典型电荷转移复合物 $M^+B_{39}^-$ ，弥补了 B_{39} 笼子的缺电子性。因此，Li 原子与超卤素团簇 $C_2/C_3 B_{39}$ 形成了硼球烯盐，而稳定了第一个轴向手性硼球烯。

为了进一步理解金属硼球烯 $Li\&B_{39} (1/2)$ 的稳定性，我们使用适配性自然密度划分程序(AdNDP)对两个最低能量的异构体进行化学成键分析，从原理上来讲 AdNDP 程序是自然键轨道(NBO)分析程序的拓展。这种方法通常用于分析硼团簇的化学成键，从而可以实现系统的定域和离域键的完整分析。如图 4.5(a)所示，AdNDP 分析结果显示，在 $Li\&B_{39}(1)$ 笼子表面 38 个 B_3 三角形上有 38 个三中心两电子(3c-2e) σ 键，8 个六中心两电子(6c-2e) σ 键则分布在 8 个准平面的 B_6 三角形上。事实上以上提到的 46 个 σ 键都可以看作离域 3c-2e σ 键，因为在准平面密堆积 B_6 三角形中，中心 B_3 三角形对 6c-2e σ 键作了主要贡献，所以，一个 σ 键对应一个 B_3 三角形，还有一个 5c-2e σ 键位于 B_{39}^- 笼子表面上缺陷硼原子所在位置。其余键形成了 12 个 π 键骨架，并且很容易将它们分成 4 类 π 体系：4 个 5c-2e π 键和 4 个 7c-2e π 键均匀分布在 $C_2 B_{39}^-$ 笼子的顶部与底部，在笼子的腰部有 3 个 6c-2e π 键覆盖在相互交织的硼-硼双链上，另一个 5c-2e π 键与 5c-2e σ 键相似覆盖在了“缺陷”硼-硼双链处。对于异构体 $Li\&B_{39} (2)$ 的成键方式与异构体 (1) 除了两个 5c-2e 键外几乎相同，如图 4.5(b)所示。总体而言， $Li\&B_{39}$ 的所有 118 价电子几乎均匀地覆盖于整个笼子表面相互交织的硼-硼双链上，形成类似于 $C_2 / C_3 B_{39}^-$ 和 $D_{2d} B_{40}$ 的 $\sigma+\pi$ 双离域成键模型^[17,18]，进一步证实了硼笼子骨架的化学和电子结构稳定性。

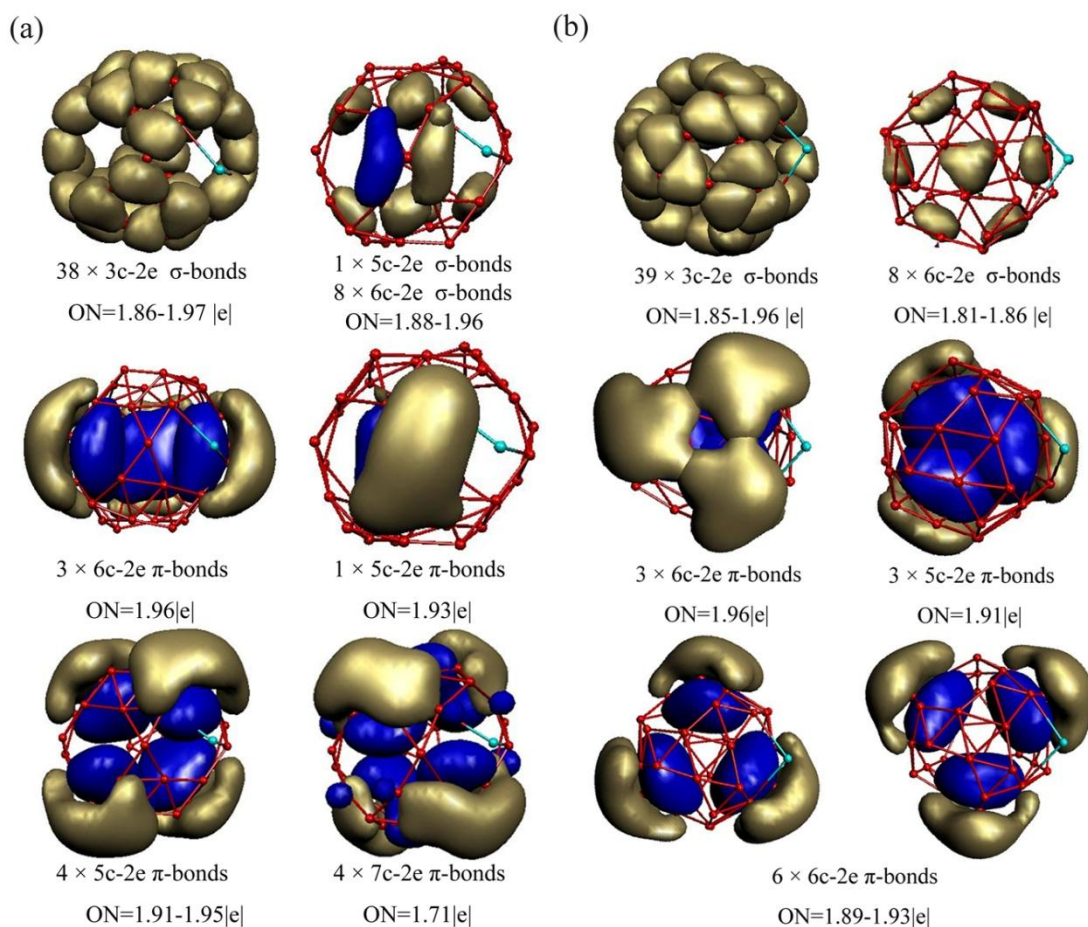


图 4.5 C₁ Li&B₃₉ (1/a) 和 C₁ Li&B₃₉ (2/b) 的 AdNDP 成键模式, 并标注了相应的占据值。

Fig. 4.5 Chemical bonding pattern of (a) C₁ Li&B₃₉ (1) and (b) C₁ Li&B₃₉ (2) the analyses were done using the AdNDP method. The occupation numbers (ONs) are indicated.

4.3.3 模拟光电子能谱

我们采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 方法对 Li&B₃₉⁻ 负离子的光电子能谱 (PES 谱) 进行模拟 (图 4.6), 期望有助于将来实验上表征此类金属硼球烯。除了前面的一个弱峰, Li&B₃₉⁻ 负离子的 PES 模拟谱与 B₃₉⁻ 负离子的 PES 谱很相似, 这主要由于金属提供的一个电子只排在了硼球烯 B₃₉⁻ 的最高占据轨道上, 并没有影响的它内层电子排布。理论预测结果显示两个 Li&B₃₉⁻ 负离子结构都有一个非常低的第一垂直剥离能 (VDE = 2.51 eV/2.46 eV), 该值甚至比 D_{2d} B₄₀⁻ 的 VDE 值都低 (实验第一 VDE 值为 2.62 eV)。计算的绝热电子剥离能 (ADEs), Li&B₃₉⁻ (1, 2.36 eV) 和 Li&B₃₉⁻ (2, 2.29 eV) 也代表中性结构的电子亲和势 (EAs), 该值比 D_{2d} B₄₀ 的同等水平下电子亲和势 (2.39 eV) 更小, 因为 EA 正是电子从最高占据轨道跳跃到最低空轨道的能量, 这表明了 Li&B₃₉ 团簇的高度稳定性。

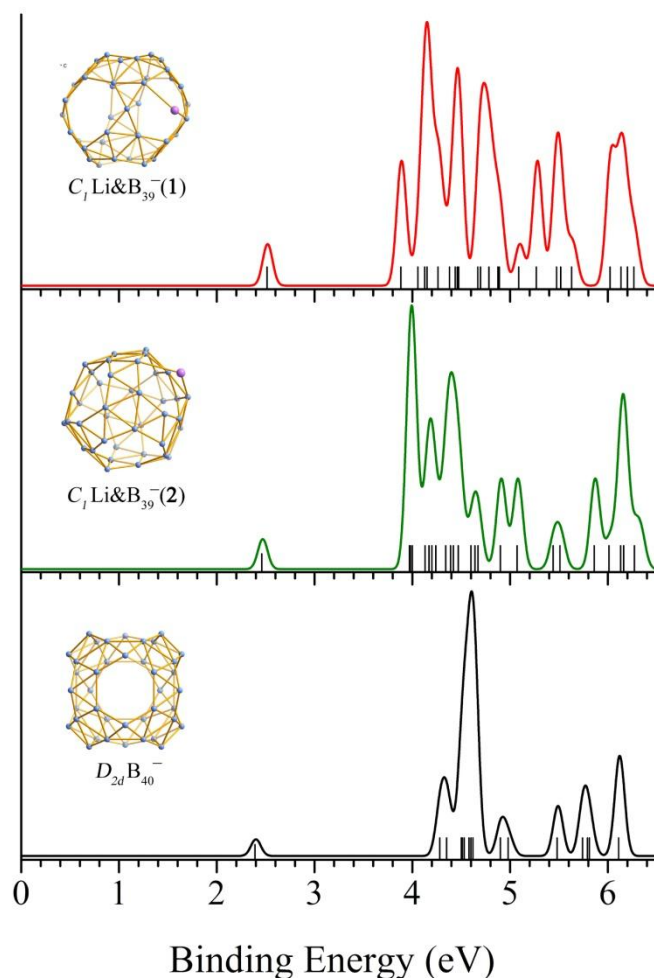

 图 4.6 $C_1 Li\&B_{39}^- (1/2)$ 的模拟光电子能谱，并与 B_{40}^- 相对比

 Fig. 4.6 Simulated PES of $C_1 Li\&B_{39}^- (1/2)$ and compared with that of $D_{2d} B_{40}^-$.

4.3.4 模拟红外光谱，拉曼光谱和紫外光谱

$C_2 B_{39}^-$ 、 $C_3 B_{39}^-$ 和两个 $C_1 Li\&B_{39}$ 振动模式的不可约表示分别为: $T_{tot} = 56a + 55b$, $T_{tot} = 37a + 37e$ 和 $T_{tot} = 114a$, 与各自的点群对称性相匹配。图 4.7 展示了 $C_1 Li\&B_{39}^- (1/2)$ 和对应的纯硼 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 团簇的模拟红外吸收光谱 (IR), 七个波数在 1320, 1270, 1240, 1000, 830, 585 和 380cm^{-1} 周围的特征振动峰与 $D_{2d} B_{40}$ 结构的红外吸收光谱类似。值得关注的是, 在 1240 和 1270cm^{-1} 左右的最高峰可以指认为这些硼球烯或金属硼球烯中 B-B 交织双链的伸缩振动特征峰, 可以作为将来红外吸收光谱实验中确认硼球烯或金属硼球烯的依据。与 $D_{2d} B_{40}$ 有 43 个有效红外震动不同, $C_2/C_3 B_{39}^-$ 和 $C_1 Li\&B_{39} (114 a)$ 的所有振动模式都是有红外活性的, 然而, 大多数的红外吸收强度非常弱。在整个光谱中没有 Li 原子振动的显著吸收光谱, 因为 Li 原子的震动多在 390cm^{-1} 以下且与 B_{39}^- 笼子的震动相互混杂, 这也支持了 B_{39}^- 笼子的整体稳定性。 $C_1 Li\&B_{39}$ 的主要峰值相对于 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 有稍微的红移, 这与电子供体对 IR

振动的影响相匹配。需要注意的是, $C_2 B_{39}^-$ 主要红外震动活性有 b 对称性, 而 $C_3 B_{39}^-$ 主要的红外震动是二重简并的 e 对称性。这些模拟光谱可为将来的、已在团簇性质测定中广泛使用的红外光解离 (IR-PD) 实验提供理论依据, 因为即使体系所带电荷不同, 红外光谱却依然很相似。

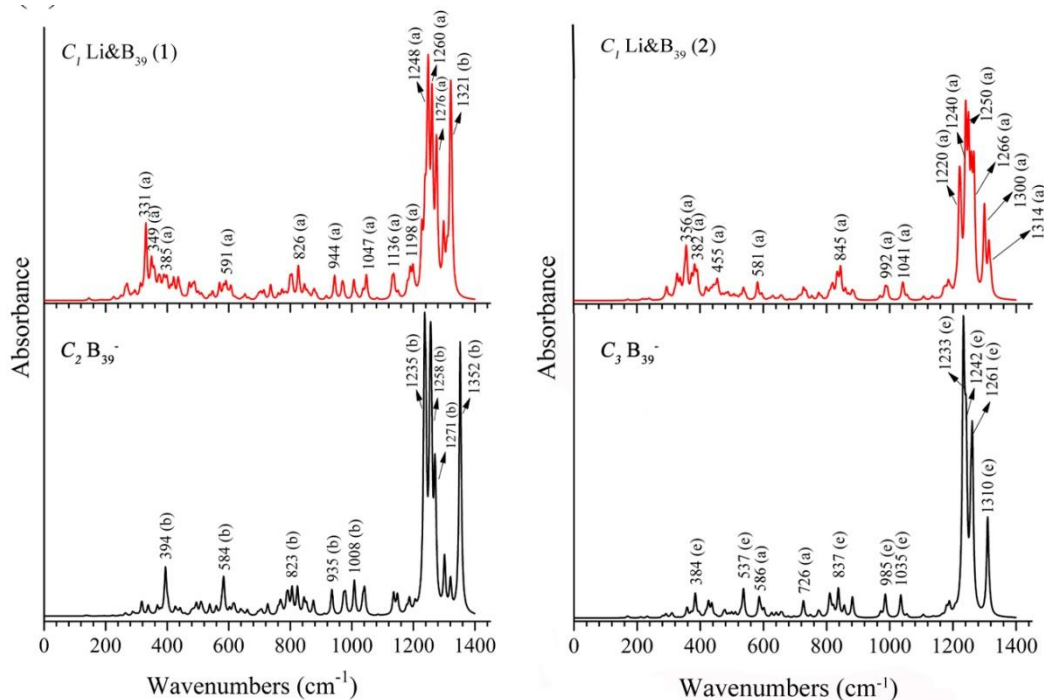


图 4.7 $C_1 Li\&B_{39} (1/2)$ 和 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 的模拟红外光谱

Fig. 4.7 Simulated IR spectra of $C_1 Li\&B_{39} (1/2)$ and $C_2/C_3 B_{39}^-$ anion.

不同于红外光谱, 笼子的大小、对称性、所带电荷对拉曼光谱影响很明显。图 4.8 展示的是 $C_1 Li\&B_{39} (1/2)$ 和 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 的模拟拉曼散射光谱。 $D_{2d} B_{40}$ 拉曼光谱中的七个特征峰在 1320, 1270, 1190, 660, 450, 240 和 170 cm^{-1} 处, 在此得到很好的保留。在这些拉曼活性震动模式中, 240 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 处的两个振动属于笼子典型的“径向呼吸震动模式”(RBMS), 它们分别近似于先前报道的单壁硼纳米管的拉曼实验光谱和理论上 B_{80} 的拉曼光谱: 拉曼实验光谱中单壁硼纳米管径向呼吸模式的典型峰值是在 210 cm^{-1} 处^[105], 而 B_{80} 呼吸模式的峰值在 474 cm^{-1} 处, 应当指出的是呼吸模式的频率依赖于纳米管的直径, 所以直径不同波数会有所变化。在先前硼纳米管的拉曼光谱试验中^[105], 作者将在 400~600 cm^{-1} 的峰归属于直径较小的纳米管或样品中存在的其它硼结构, 有趣的是, 在 $C_1 Li\&B_{39} (1/2)$ 和 $C_2/C_3 B_{39}^-$ 的拉曼模拟光谱中, 418 cm^{-1} 和 540 cm^{-1} 之间的几个特征峰与他们的实验值有些类似。

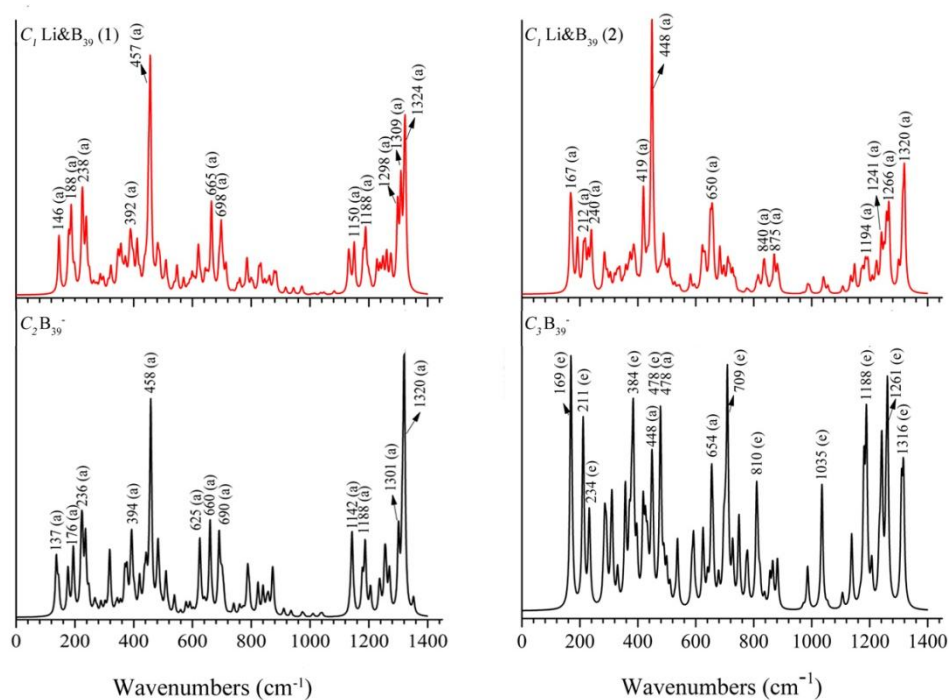

 图 4.8 C₁ Li&B₃₉ (1/2) 和 C₂/C₃ B₃₉⁻ 的模拟拉曼光谱

 Fig. 4.8 Simulated Raman spectra of C₁ Li&B₃₉ (1/2) and C₂/C₃ B₃₉⁻ anion.

PBE0/6-311+G*下的 C₁ Li&B₃₉ (1/2) 和 C₂/C₃ B₃₉⁻ 的模拟紫外吸收 (UV-VIS) 光谱示于图 4.9, 波长 400 nm 区域下有类似于 B₄₀ 的较强的偶极允许跃迁, 我们将 220 nm 左右处, 振子吸收强度非常大的峰归因于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 这也与我们 AdNDP 分析显示硼笼子中含有几个 π 占据轨道和 π^* 空轨道的结果相一致。

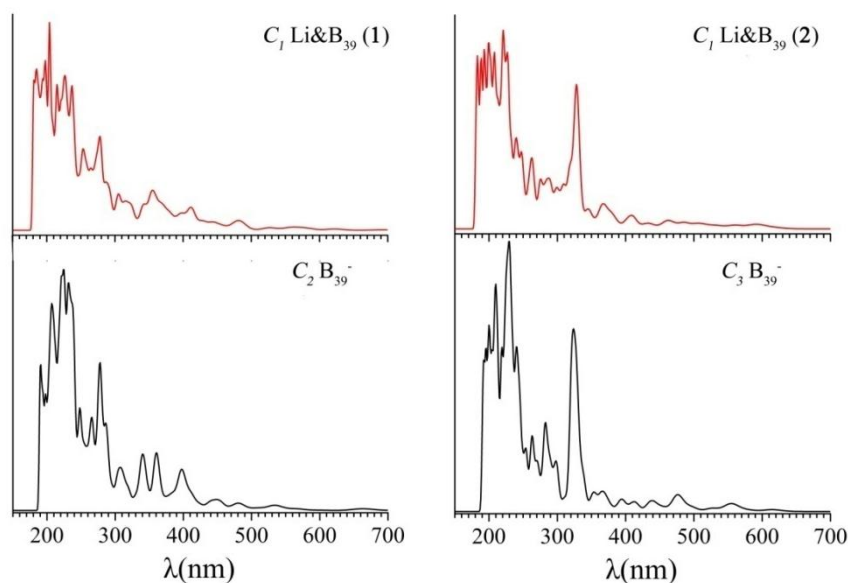

 图 4.9 C₁ Li&B₃₉ (1/2) 和 C₂/C₃ B₃₉⁻ 的模拟紫外光谱

 Fig. 4.9 Simulated UV spectra of C₁ Li&B₃₉ (1/2) and C₂/C₃ B₃₉⁻ anion.

4.3.5 分子动力学模拟

分子动力学模拟结果证明了外挂金属硼球烯 $C_1 \text{ Li}\&\text{B}_{39}$ (1/2) 的动力学特性, 结果总结于图 4.10 中。在 200K 下, 30 ps 内的分子动力学模拟过程中两结构都很稳定, 并没有表现出结构流动性, 具有相对小的均方根偏差 (RMSD) 和最大键长偏差 (MAXD)。在 300K 和 500K 时动力学模拟显示 $C_1 \text{ Li}\&\text{B}_{39}$ (2) 异构体会转变为 $C_1 \text{ Li}\&\text{B}_{39}$ (1), 整个“阶梯式变化”过程中有几个其他笼状异构体的贡献, 与纯硼 C_3 和 $C_2 \text{ B}_{39}^-$ 结构转变类似。所不同的是全局最小 $C_1 \text{ Li}\&\text{B}_{39}$ (1) 比 $C_2 \text{ B}_{39}^-$ 更稳定, 500K 时依然保持了结构稳定性。因此引入外挂式的 Li 原子配体, 可以在适当的温度下实现 $C_3/C_2 \text{ B}_{39}^-$ 团簇的分离。

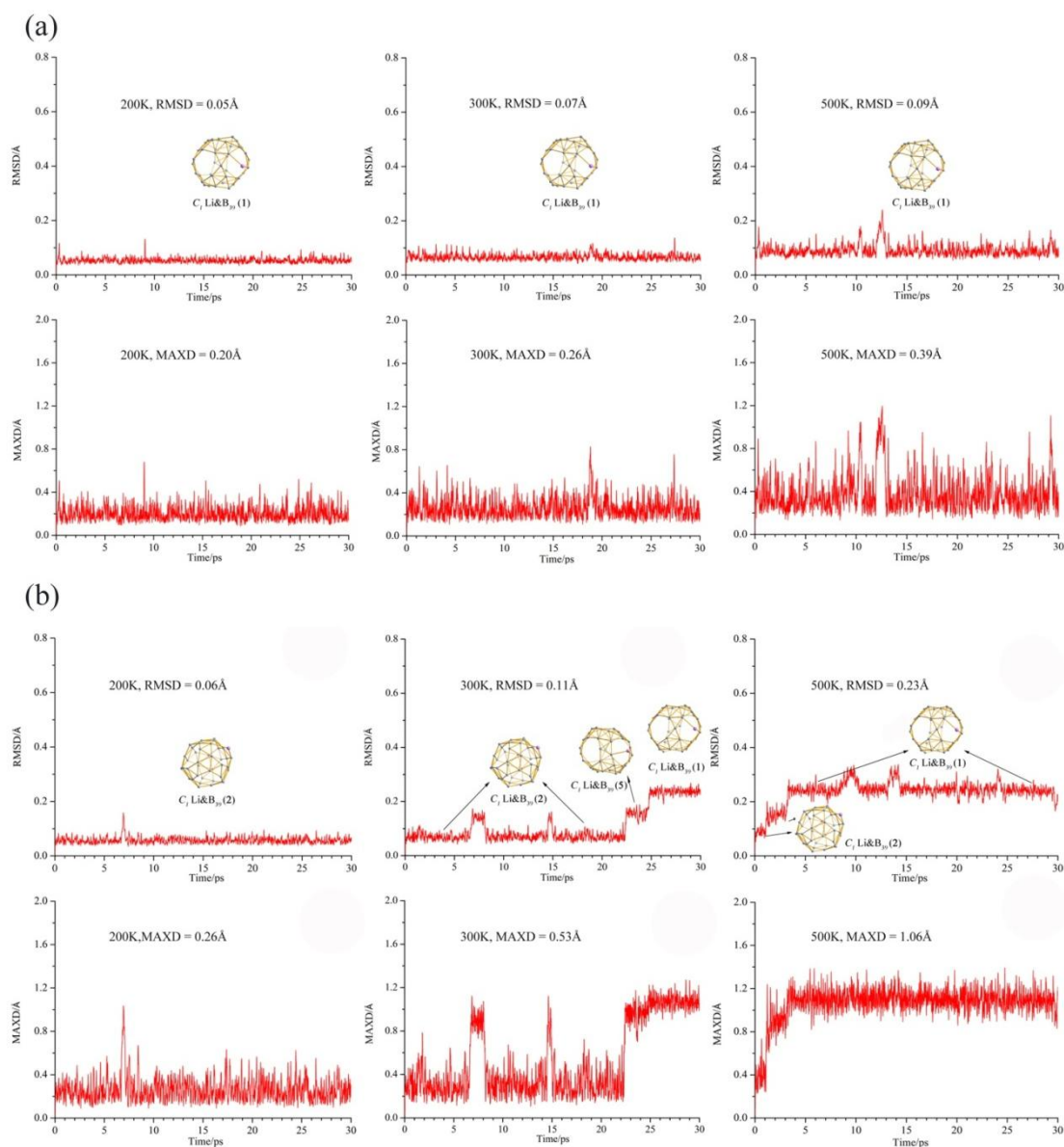


图 4.10 金属内嵌硼球烯 $C_1 \text{ Li}\&\text{B}_{39}$ (1/2) 在 200K、300K、500K 下 30 ps 内的分子动力学模

拟结果，并标注了以 Å 为单位的均方根偏差值和最大键长偏离值。

Fig. 4.10 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of metalloborospherene $C_1 Li\&B_{39}$ (1/2) at 200, 300 and 500K for 30 ps. The root-mean-square-deviation (RMSD), maximum bond length deviation (MAXD) values (on average in Å) and typical structures picked up during the simulations are indicated.

4.3.6 MB_{39} (M = Na, K, Rb) 的系统研究

Na、K、Rb和Li在周期表中属于同一族，基于已获得的 $Li\&B_{39}$ 结果，我们按同样方法对其他碱金属与 B_{39} 形成的复合物进行了结构搜索和DFT计算。选择PBE0/6-311+G*方法和基组，对搜索发现的低能量异构体进行优化，由于原子半径逐渐增大，相对论效应不可忽略，而对Rb则采用斯图加特赝式基组，并通过频率计算检测得到的结构是否为极小结构。DFT-PBE0水平下，与Li不同的是，Na原子半径稍有增大，与 B_{39} 形成内嵌化合物所需尺寸吻合，因此Na倾向于形成内嵌式金属硼球烯结构 $C_3 Na@B_{39}$ ，由于K和Rb原子半径相对较大，修饰笼状 B_{39} 后倾向于形成外挂金属硼球烯结构 $C_1 K\&B_{39}$ 和 $C_1 Rb\&B_{39}$ ，然而K和Rb修饰 B_{39} 三环管状结构所得的结构能量更低，以K为例，在PBE0水平下其能量分别比相应的金属外挂硼球烯结构 $C_1 K\&B_{39}$ 和金属内嵌硼球烯结构 $C_3 K@B_{39}$ 低0.85和1.30 eV（由于异构体数量太多且与 LiB_{39} 相似，只放了几个典型的结构，图4.11）。这可能由于尺寸效应的影响，K和Rb与内嵌式和与外挂式构型所需尺寸不太匹配，而与13个原子构成的十三元环匹配较好，结构的高度稳定性也跟管状 B_{39} 与K、Rb空的d轨道之间存在的反馈作用有关。通过NBO程序对该体系的自然原子电荷进行分析，计算结果显示笼状结构 $C_3 Na@B_{39}$ 、管状结构 KB_{39} 、 $Rb B_{39}$ 中Na, K, Rb的自然原子电荷分别为+0.87|e|, +0.98|e|, +1.00|e|，表明在 B_{39} 与碱金属形成的二元体系中与最稳定异构体的构型无关，金属原子都表现出强还原性，作为电子供体给 B_{39} 缺电子体系提供一个电子，与金属形成电子转移复合物 $M^+B_{39}^-$ ，进一步证实了 B_{39} 体系与其他纯硼团簇类同的缺电子性。笼状结构 MB_{39} (M = Na, K, Rb) 的成键性质、光谱学性质、动力学性质与 $Li\&B_{39}$ 差别不是很大，在此不再阐述。

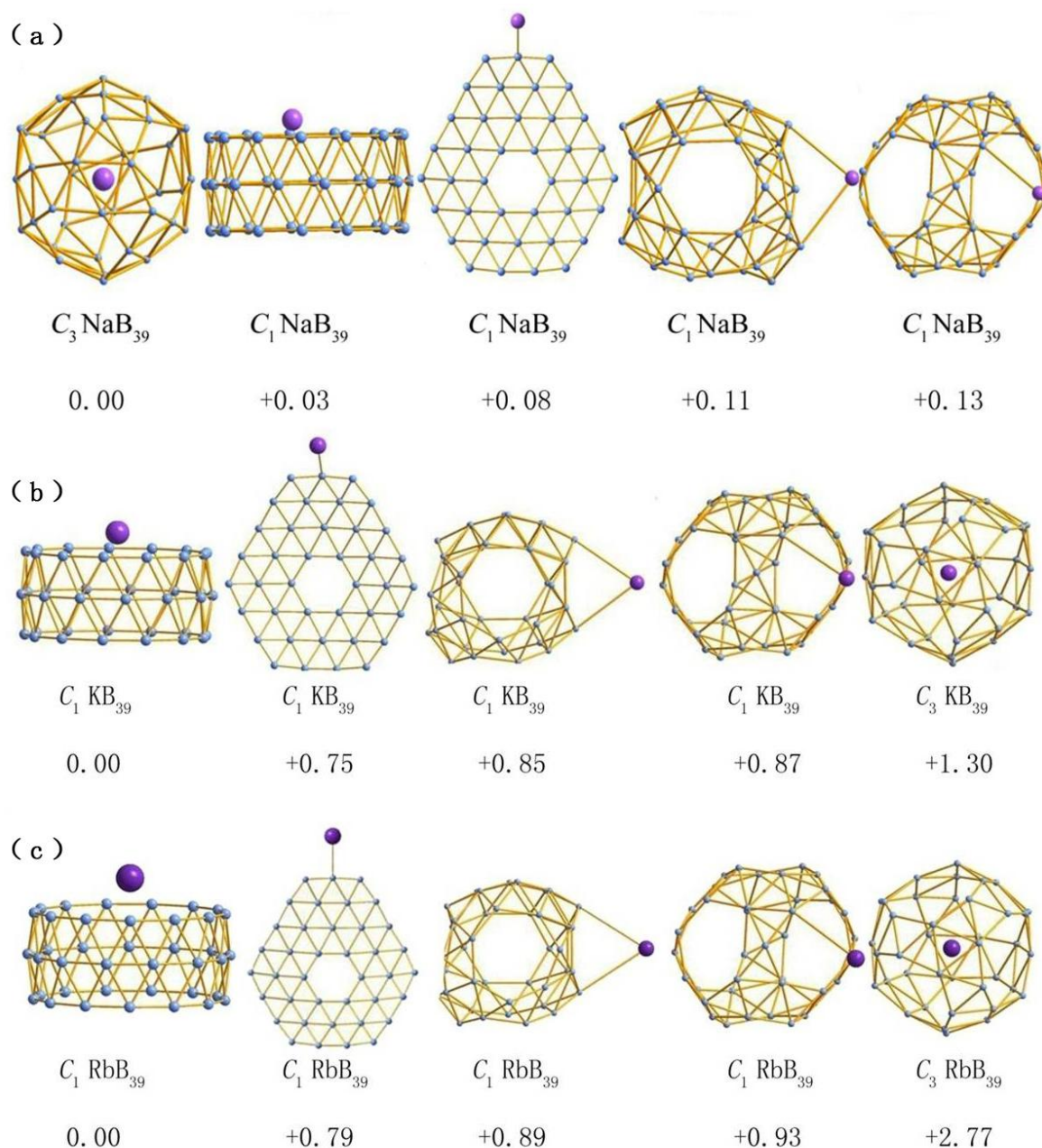


图 4.11 PBE0/6-311+G*水平下, (a)NaB₃₉、(b)KB₃₉ 和(c)RbB₃₉ 的典型结构和相对能量。

Fig.4.11 Typical structures and relative energies of (a) NaB₃₉, (b) KB₃₉ and (c) RbB₃₉ at the PBE0/6-311+G* level.

4.4 结论

综上所述, 本章通过全局结构搜索、电子结构计算、化学成键分析等必要手段对金属硼球烯 LiB₃₉ 进行了全面探索。理论计算结果显示, LiB₃₉ (1/2) 倾向于形成外挂式金属硼球烯结构, 其中 Li 原子以七配位键覆盖在 B₃₉ 笼子的七元孔洞上。我们也对其他碱金属进行了初步探索, 发现 Li, K, Rb 与笼状 B₃₉ 结合倾向形成外挂

式的结构，而 Na 内嵌在笼子里面时形成最稳定异构体，正如对 B_{40} 进行修饰的研究结果，掺杂金属 M 的原子半径大小直接影响着金属硼球烯的构型，即整个体系形成内嵌或外挂式构型主要取决于修饰原子的半径^[19]。我们的结果进一步证实了实验上观察到的硼球烯 B_{39}^- 的结构、化学和光谱学稳定性。与硼球烯 B_{40} 、 B_{39}^- 、金属硼球烯 $Ca@B_{40}$ 类似^[19]，成键分析结果显示，金属硼球烯团簇 $Li@B_{39}(1/2)$ 的所有价电子全部参与形成典型而独特的 $\sigma+\pi$ 双重离域键，并沿硼-硼双链均匀分布在硼笼子的表面。理论模拟的 PES、紫外、红外和拉曼光谱将为以后的制备检测工作提供指导。电荷分析结果显示所有这些金属硼球烯都是典型的电子转移复合物 $M^+B_{39}^-$ ，其独特的电子结构和物理性质使他们成为最有吸引力的特殊的电子材料。这些研究为将来金属硼球烯和全硼富勒烯能否像其他硼材料那样，可以在分子器件、超导材料和场发射材料方面应用^[112-114]，提供了有价值的信息，或许它们可以构成一类新的纳米材料作为碳纳米材料的候补，或在某些方面与之媲美。

第五章 总结与展望

5.1 本论文主要结论

本论文基于硼碳相似性，在密度泛函理论和波函数理论基础上，对硼-硼双链相互交织形成的第一个轴手性硼球烯作了系统研究。包括两个最稳定结构间的异构化反应，化学修饰形成的金属硼球烯及它们的几何结构、电子性质、成键特征、芳香性、热力学、动力学稳定性及光谱性质等。主要结论如下：

1、由 B-B 双链交织而成的笼状 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 结构是第一个在实验上观察到的轴手性硼球烯，分子动力学模拟显示，高于 300K 时两个 B_{39}^- 异构体间可以相互转变。经仔细研究发现完成从 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 间的互换，需要通过两个中间体(M1 和 M2)、三个过渡状态(TS1,TS2,TS3)结构。我们确定了位于转变中心的三个活性硼原子，并把周围涉及的五个硼原子标记成“W”，“X”和“M”。这些活性硼原子及其邻近硼-硼双链上的原子运动使笼子上的六元环与七元环产生了互变，把这种涉及五个原子的运动称为“W-X-M”转换。从 $C_3 B_{39}^-$ 转变为 $C_2 B_{39}^-$ 时最大的能垒只有 3.89kcal/mol，而逆反应的能垒只有 2.1kcal/mol，比 Stone-Wales 转换小很多，这也解释了 $C_3 B_{39}^-$ 和 $C_2 B_{39}^-$ 的流变性。这种新的“W-X-M”转换机制解释了硼-硼双链结构中六元环与七元环互变的机理，也可以解释硼球烯笼子的增长机理，类似于解释碳笼子按偶数 (C_{20+2N}) 增长机理的 Stones-Wales 转变在富勒烯、石墨烯、碳纳米管异构化系统中扮演着重要的角色一样，此机理也可以扩展到其他硼球烯结构中或硼球烯基纳米材料或硼纳米管、硼纳米单层中。

2、基于全局低能量异构体搜索和第一性原理计算，我们对轴手性硼球烯的碱金属盐进行了系统的理论研究：Li 原子分别外挂于 C_2 和 $C_3 B_{39}^-$ 的七元环上形成的 $C_1 Li\&B_{39}(1)$ 和(2)是最稳定和次稳定异构体，其中 Li 原子选择覆盖在 B_{39}^- 笼子的七元孔洞上。掺杂金属 M 的原子半径大小直接影响着金属硼球烯是选择内嵌还是外挂式构型。电荷分析结果显示所有这些金属硼球烯都是典型的电子转移复合物 $M^+B_{39}^-$ ，其独特的电子结构和物理性质使他们成为最有吸引力的特殊电子材料。两结构最高占据轨道与最低空轨道的能差分别是 2.72 eV 和 2.84 eV，生成焓为-83.1 和-78.2 kcal/mol。详细的分子轨道分析表明，与硼球烯 B_{40} 、 B_{39}^- 类似，金属硼球烯团簇 $Li\&B_{39}(1/2)$ 的所有价电子全部参与形成典型而独特的 $\sigma+\pi$ 双重离域键，并沿硼-硼双链均匀分布在硼笼子的表面。分子动力学模拟显示，高于 300K 时两个 $Li\&B_{39}$ 异构体间可以相互转变。对两个金属硼球烯的光电子能谱、紫外、红外、拉曼光谱进行

了预测,进一步证实了硼球烯 B_{39}^- 主体结构的化学和谱学稳定性,为将来的实验提供理论依据。这些研究为金属硼球烯和硼球烯在分子器件方面的潜在应用,提供了有价值的信息,它们可以构成一类在某些方面可与碳纳米材料相媲美的新型纳米材料。

5.2 工作展望

对硼-硼双链构成的硼球烯及金属硼球烯体系进行研究,不仅深入了解了硼结构的特殊性、丰富了硼化学,为研究新型硼纳米材料奠定了理论基础,而且这些新的机理和电子特性表明一个不同于碳领域的新兴研究领域正悄悄崛起。因此,我们的研究有待继续、亟待拓展,特别是对硼球烯化学的研究刚处于起步阶段。对于与本论文相关的后续工作,我们研究重点在以下几部分:

1、Stones-Wales 转变在富勒烯、石墨烯、碳纳米管异构化反应中扮演着重要的角色,“W-X-M”转换机制解释了 B_{39}^- 中六元环与七元环互变的机理,它是否也存在于其他环数互变的硼球烯中,是否可以类似于 Stones-Wales 转变解释碳笼子按偶数 (C_{20+2N}) 增长一样,解释硼笼子增长机理,是否也可以存在于硼球烯基纳米材料或硼纳米管、硼纳米单层中,这些问题都是我们接下来研究的重点。

2、全硼富勒烯 B_{40} 、 B_{39}^- 的发现标志着硼球烯家族实验和理论研究的开端,预示着一个新兴研究领域的崛起。可以肯定发现的这几个硼笼子结构只是冰山一角,在相邻或更大尺寸范围内,可能存在着系列的硼球烯结构,类似于碳富勒烯的 C_{20+2N} 序列。这一硼化学领域的未知问题需要非常多的工作量,必须理论和实验工作者共同解决、协同并进。接下来我们的工作主要集中于用第一性原理理论方法,系统预测和研究中等尺寸硼团簇($B_n^{-/0/+}$, $n=30-80$) 的几何和电子结构并对结构进行简单修饰以使它们更加稳定、展现出新的奇特性质。

3、我们用碱金属对硼球烯 $B_{39}^{-/0/+}$ 进行化学修饰,发现最稳定异构体是外挂的方式,这才刚刚拉开硼球烯修饰化学的序幕,第 IIIB 族或其他金属原子修饰后最稳定异构体是否为内嵌结构,所以下一步可以先对内嵌式手性硼球烯 MB_{39} 进行系统的理论研究。与 C_{60} 类似,笼状硼球烯或许可以作为分子器件,作为吸附小分子或储氢的材料,另外需要进行各种化学修饰,或选择金属进行掺杂、或选用配体保护,并研究相应结构的性质,判断将来是否可在能量储存与转换、立体选择性催化和光电子器件等领域进行应用。

参考文献

- [1] Boustani I., Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B_n ($n=2-14$) [J]. *Phy.Rev B.*, 1997, 55, 16426–16438.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] W. L. Li, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li, L. S. Wang, $[B_{30}]^-$: A quasisplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 5540–5545.
- [13] 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.
- [14] 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, 3113,1-6.
- [15] E. Oger, N. R. M. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, Boron cluster cations: Transition from planar to cylindrical structures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8503–8506.
- [16] J. Lv, Y. Wang, L. Zhu, Y. Ma, B_{38} : an all-boron fullerene analogue [J]. *Nanoscale*, 2014, 6, 11692–11696.
- [17] Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, S. Y. Zhang, H. S. Hu, H. R. Li, W. J. Tian, H. G. Lu, J. Li and L. S. Wang, Experimental and Theoretical Evidence of an Axially Chiral Borospherene[J]. *ACS Nano.*, 2015, 9, 754–760.
- [18] 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, Observati on of an all-boron fullerene [J]. *Nature Chem.*, 2014, 6, 727–731.
- [19] 白慧. 硼球烯 B_{40} 的化学修饰. 山西大学博士学位论文, 2015.
- [20] 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.
- [21] 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.

- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, Noble gas atoms inside fullerenes [J]. *Science*, 1996, 271, 1693–1697.
- [25] 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.
- [26] T. A. Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Hühne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid C_{60} [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 1075–1080.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] C. Thilgen, A single water molecule trapped inside hydrophobic C_{60} [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 587–589.
- [32] 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.

- [33] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro and H. Tobita, A layered ionic crystal of polar $Li@C_{60}$ superatoms[J], *Nat. Chem.* 2010, 2, 678–683.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, Functionalized heterofullerenes for hydrogen storage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 013111.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] J. Li, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, Au_{20} : A Tetrahedral Cluster [J]. *Science*, 2003, 299, 864–866.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] N. G. Szwacki, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, B_{80} fullerene: An ab initio prediction of geometry, stability, and electronic structure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 166804.
- [44] 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.

- [45] L. J. Cheng, B₁₄: An all-boron fullerene [J]. *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 104301.
- [46] 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 and S. D. Li, Cage-like B₄₁⁺ and B₄₂²⁺: New Chiral Members of the Borospherene Family, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 8160–8164.
- [47] A. Ceulemans, J. T. Muya, G. Gopakujnar, M. T. Nguyen, Chemical bond in the boron buckyball [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 46, 226–228.
- [48] 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.
- [49] P. Jin, C. Hao, Z. X. Gao, S. B. Zhang, Z. F. Chen, Endohedral metalloborofullerenes La₂@B₈₀ and Sc₃N@B₈₀: A density functional theory prediction [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 11613–11618.
- [50] J. T. Wang, C. F. Chen, E. G. Wang, D. S. Wang, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Highly stable and symmetric boron caged B@Co₁₂@B₈₀ core-shell cluster [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 133102.
- [51] Y. C. Li, G. Zhou, J. Li, B. L. Gu, W. H. Duan, Alkali-metal-doped B₈₀ as high-capacity hydrogen storage Media [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 19268–19271.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] Q. Sun, M. Wang, Z. Li, A. Du, D. J. Searles, Carbon dioxide capture and gas separation on B₈₀ fullerene [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 2170–2177.
- [55] G. F. Wu, J. L. Wang, X. Y. Zhang, L. Y. Zhu, Hydrogen storage on metal-coated B₈₀ buckyballs with density functional theory [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 7052–7057.

- [56] H. L. Dong, B. Lin, K. Gilmore, T. J. Hou, S. T. Lee, Y. Y. Li, B₄₀ fullerene: An efficient material for CO₂ capture, storage and separation, *Curr. Appl. Phys.*, 2015, 15, 1084-1089.
- [57] H. L. Dong, T. J. Hou, S. T. Lee, Y. Y. Li, New Ti-decorated B₄₀ fullerene as a promising hydrogen storage material[J], *Sci. Rep.*, 2015, 5, 09952.
- [58] H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes: M@B₄₀ (M = Ca, Sr) and M@B₄₀ (M = Be, Mg) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 941–945.
- [59] P. Jin, Q. H. Hou, C. C. Tang, Z. F. Chen, Computational investigation on the endohedral borofullerenes M@B₄₀ (M = Sc, Y, La), [J] *Theor. Chem. Acc.*, 2015, 134, 13, 1–10.
- [60] 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.
- [61] R. J. Bartlett, M. Musial, Coupled-cluster theory in quantum chemistry [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2007, 79, 291–352.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5652.
- [66] 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.

- [67] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, Assessment of a long range corrected hybrid functional [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 234109.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6158–6170.
- [71] 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.
- [72] D. J. Wales, H. A. Scheraga, Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules [J]. *Science*, 1999, 285, 1368–1372.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] C. Shang, Z. P. Liu, Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9, 1838–1845.
- [76] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, *et al.*, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [77] 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.

- [78] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5207–5217.
- [79] 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.
- [80] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, Deciphering chemical bonding in golden cages [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 866–868.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] <http://www.cp2k.org/>
- [87] 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.
- [88] Stone, A. J. and Wales, D. J. Theoretical-studies of icosahedral C_{60} and some related species [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 128, 501–503.

- [89] H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, Scratching the Surface of Buckminsterfullerene: The Barriers for Stone Wales Transformation through Symmetric and Asymmetric Transition States[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 5572–5580.
- [90] P. W. Dunk, N. K. Kaiser, C. L. Hendrickson, J. P. Quinn, C. P. Ewels, Y. Nakanishi, Y. Sasaki, H. Shinohara, A. G. Marshall, H. W. Kroto, Closed network growth of fullerenes[J], *Nat. Chem.*, 2012, 3, 855, 1–9.
- [91] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, Energetics of atomic scale structure changes in graphene[J], *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3143–3176.
- [92] T. B. Tai, M. T. Nguyen, A new chiral boron cluster B_{44} containing nonagonal holes [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52, 1653–1656.
- [93] 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.
- [94] Y. J. Wang, X. Y. Zhao, Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li, B_{11}^- : a moving subnanoscale tank tread [J]. *Nanoscale*. 2015, 7, 16054–16060.
- [95] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta and A. N. Alexandrova, B_{13}^+ : A Photodriven Molecular Wankel Engine [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 8512–8515.
- [96] D. Moreno, S. Pan, L. L. Zeonjuk, R. Islas, E. Osorio, G. Martínez-Guajardo, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, B_{18}^{2-} : a quasi-planar bowl member of the Wankel motor family [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8140-8143.
- [97] J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, T. Heine, G. Merino, B_{19}^- : An Aromatic Wankel Motor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 5668–5671.
- [98] F. C. Navarro, G. M. Guajardo, E. Osorio, D. Moreno, W. Tiznado, R. Islas, K. J. Donald, G. Merino, Stop rotating! One substitution halts the B_{19}^- motor [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 10680–10682.
- [99] G. M. Guajardo, J. L. Cabellos, A. D. Celaya, S. Pan, R. Islas, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, Dynamical behavior of Borospherene: A Nanobubble[J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5, 11287, 1-6.
- [100] H. J. Werner, et al. MOLPRO, version 2012.1 (www.molpro.net).

- [101] E. D. Jemmis, E. G. Jayasree, Analogies between boron and carbon [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 816–824.
- [102] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56–58 (1991)
- [103] H. W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature[J]. *Science*, 2001, 293, 76–79.
- [104] 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.
- [105] D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. M. Zhu, L. Pfefferle, Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 3967–3969.
- [106] A. Quandt, I. Boustani, Boron nanotubes [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 2001–2008.
- [107] 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).
- [108] C. Özdoğan, S. Mukhopadhyay, W. Hayami, Z. B. Güvenc, R. Pandey, I. Boustani, The unusually stable B₁₀₀ 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.
- [109] 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.
- [110] U. Varetto, MOLEKEL, version 5.4, Swiss National Supercomputing Centre, Lugano, Switzerland.
- [111] 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.
- [112] F. Liu, C. M. Shen, Z. J. Su, X. L. Ding, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, H. J. Gao, Metal-like single crystalline boron nanotubes: synthesis and in situ study on electric transport and field emission properties[J]. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 2197–2205.

- [113] L.M. Cao, Z. Zhang, L. L. Sun, C. X. Gao, M. He, Y. Q. Wang, Y. C. Li, X. Y. Zhang, G. Li, J. Zhang, W. K. Wang, Well-Aligned Boron Nanowire Arrays[J]. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1701–1704.
- [114] J. F. Tian, J. M. Cai, C. Hui, C. D. Zhang, L. H. Bao, M. Gao, C. M. Shen, H. J. Gao, Boron nanowires for flexible electronics[J]. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 122105, 1–3.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

已发表论文

1. T. T. Gao, Q. Chen, Y.W. Mu, H. G. Lu, S. D. Li, “W-X-M” Transformation in Isomerization of B_{39}^- Borospherenes.(审稿中)

待发表论文

1. T. T. Gao, H. Bai, Q. Chen, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Exohedral metalloborospherenes $Li@B_{39}$: a first-principles theory investigation.(待投)

致 谢

在即将完成论文之时，猛然意识到三年的硕士学习生活已经接近尾声，即将离开校园，开始人生的又一段征程。在此向所有帮助我的人道声感谢！

首先，感谢导师——李思殿教授，本论文在选题及研究过程中得到了您的悉心指导，每次讨论时，您都是耐心的从基本理论入手，既加深了我对基础知识的理解，又让我对计算材料模拟化学的最新进展有了新的认识。虽然在某些方面有些代沟，但感谢您的包容，让我顺利完成学业。

感谢分子所吕海港老师！您对文章的修改完善，对语言逻辑和用词的严谨，使我受益颇深，并在自己将来的科研道路上努力践行。在您的指导下，我对科学前沿有了新的认识，眼界得到开阔，思路得到拓宽。您帮我解决科研难题时的耐心，修改论文时的细心，都让我内心充满感激。

感谢分子所翟华金老师、穆跃文老师、吴艳波老师、田欣欣老师！在硕士研究生三年时间里，您们耐心的指导我学会了许多新方法、新程序，更学会了许多为人师表的道理。您们对量子化学的专业程度，让我折服！

感谢课题组陈强、田文娟、李海茹、赵晓云、罗雪梅、欧婷、王迎进、王康、闫苗、刘辉、白慧、张素燕、王伟等师兄师姐师弟师妹们，感谢大家共同营造了一个团结的学习研究环境。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 and 同学们，在此致以深深的祝福！

感谢百忙之中认真审阅和评议本论文的所有专家学者！

高婷婷

2016 年 3 月于太原

个人简况及联系方式

个人简况

姓名：高婷婷

性别：女

籍贯：山东省聊城市冠县

个人简历：

2013.9-2016.7 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

2012.7-2013.7 青海省循化撒拉族自治县农业局 化验员

2008.9-2012.7 烟台大学 应用化学专业 学士

工作去向：

联系方式

电话：18835128906

Email: gao1990ting@126.com

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

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

