



Y3334490



山西大学

Shanxi University

2017 届硕士学位论文

中等尺寸硼团簇及其金属掺杂复合物研究

作者姓名 罗雪梅

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 2014 年 9 月至 2017 年 6 月

二〇一七年六月



山西大学

2017 届硕士学位论文

中等尺寸硼团簇及其金属掺杂复合物研究

作者姓名	罗雪梅
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	2014 年 9 月至 2017 年 6 月

二〇一七年六月

Thesis for Master' s degree, Shanxi University, 2017

**Investigations on medium-sized boron clusters and their
metal-doped complexes**

Student Name	Xue-Mei Luo
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Simulation and Computing of Material
Department	Institute of Molecular Chemistry
Research Duration	2014.09-2017.06

June, 2017

目 录

中 文 摘 要.....	I
ABSTRACT	III
第一章 课题研究背景及设计思路	1
1.1 团簇	1
1.2 裸硼团簇研究现状	2
1.3 金属掺杂的硼团簇研究现状	3
1.4 课题设计思路及主要研究内容	5
第二章 理论计算与研究方法	7
2.1 理论计算基础与方法	7
2.1.1 从头算方法	7
2.1.2 密度泛函理论(DFT).....	8
2.2 课题相关的理论计算与具体方法	9
2.2.1 Gaussian 09 程序	9
2.2.1.1 结构优化与频率分析	9
2.2.1.2 分子轨道分析	10
2.2.2 全局极小结构搜索	10
2.2.2.1 Minima Hopping 搜索方法	11
2.2.2.2 Basin-hopping (TGMin) 搜索方法	11
2.2.3 适配性自然密度划分(AdNDP)程序	12
2.3 光电子能谱(photoelectron spectroscopy)技术与原理	13
第三章 具有六元环孔洞的最小裸硼团簇 $B_{26}^{-/0}$ 实验和理论研究	15
3.1 引言	15
3.2 实验与理论方法	16
3.2.1 实验方法	16
3.2.2 理论方法	16
3.3 实验与理论结果	17
3.3.1 实验光谱解析	17
3.3.2 结构搜索	18

3.3.3 吉布斯自由能校正	22
3.4 实验与理论结果对比	22
3.5 结果讨论	27
3.5.1 几何结构分析	27
3.5.2 分子轨道分析	28
3.5.3 化学成键分析	28
3.6 结论	30
第四章 半夹心 NiB_{13}^+ 和完美平面 NiB_{13}^- 理论研究	33
4.1 引言	33
4.2 理论方法	34
4.3 NiB_{13}^+ 结果与讨论	34
4.3.1 结构搜索与分析	34
4.3.2 化学成键分析	35
4.3.3 红外与拉曼光谱模拟	38
4.4 NiB_{13}^- 结果与讨论	41
4.4.1 结构分析	41
4.4.2 光电子能谱模拟	42
4.5 本章小结	42
第五章 总结与展望	45
5.1 论文主要结论	45
5.2 工作展望	45
参 考 文 献	47
攻读学位期间取得的研究成果	59
致 谢	61
个人简况及联系方式	63
承 诺 书	65
学位论文使用授权说明	66

Contents

Chinese Abstract	I
ABSTRACT	III
Chapter 1 Research Background and Design Ideas	1
1.1 Clusters.....	1
1.2 Research Status of Pure Boron Clusters	2
1.3 Research Status of Metal-Doped Boron Clusters	3
1.4 Research Ideas and Main Content	5
Chapter 2 Theoretical Calculations and Research Methods	7
2.1 Theoretical Basis and Method	7
2.1.1 Ab initio Calculation	7
2.1.2 Density Functional Theory	8
2.2 Relative Programs and Computational Methods	9
2.2.1 Gaussian Program.....	9
2.2.1.1 Structure Optimization and Frequency Analysis	9
2.2.1.2 Molecular Orbital Analysis	10
2.2.2 Global Minimum Search	10
2.2.2.1 Minima Hopping Search Method	11
2.2.2.2 Basin-hopping (TGMin) Search Method	11
2.2.3 AdNDP Program.....	12
2.3 Introduction to Photoelectron Spectroscopy	13
Chapter 3 Experimental and theoretical studies on the smallest planar boron cluster	
B₂₆⁻ with a hexagonal vacancy	15
3.1 Introduction	15
3.2 Experimental and Theoretical Methods.....	16
3.2.1 Photoelectron Spectroscopy	16
3.2.2 Computational Methods	16
3.3 Experimental and Theoretical Results.....	17
3.3.1 Experimental Results.....	17

3.3.2 Global Minimum Searches and Low-lying Isomers.....	18
3.3.3 Gibbs Free Energy Corrections	22
3.4 Comparison between Experiment and Theory	22
3.5 Discussion	27
3.5.1 Structures Analysis	27
3.5.2 Molecular Orbital Analysis	28
3.5.3 Chemical Bonding Analyses	28
3.6 Conclusions	30
Chapter 4 Theoretical investigations on half-sandwich NiB_{13}^{+} and perfect planar NiB_{13}^{-} complexes.....	33
4.1 Introduction	33
4.2 Computational Methods	34
4.3 Conclusions and Discussion of NiB_{13}^{+}	34
4.3.1 Structural Searches and Analyses	34
4.3.2 Chemical Bonding Analyses	35
4.3.3 Infrared and Raman Spectra	38
4.4 Conclusions and Discussion of NiB_{13}^{-}	41
4.4.1 Structural Analyses	41
4.4.2 Simulated Photoelectron Spectra of NiB_{13}^{-}	42
4.5 Conclusions	42
Chapter 5 Conclusions and Prospects	45
5.1 Main Conclusions.....	45
5.2 Future Prospects	45
References	47
Research Achievements.....	59
Acknowledgement	61
Personal Profile.....	63
Letter of Commitment	65
Authorization Statement.....	66

中文摘要

随着计算化学的快速发展,理论模拟在预测和探索新颖团簇结构与性质方面展现出独特的优势。近年来,硼及硼基纳米材料结构与性质的研究备受学界关注,硼与碳在结构与性质方面体现出一定的相似性又存在显著差异。本论文结合第一性原理理论计算和光电子能谱(PES)实验,对尺寸选择的裸硼团簇 $B_{26}^{-/0}$ 及过渡金属掺杂硼团簇 $NiB_{13}^{+/-}$ 的几何结构、成键模式以及光谱性质等进行了系统的研究。论文的主要内容和结论如下:

1. 具有六元环孔洞的最小裸硼团簇 $B_{26}^{-/0}$ 实验和理论研究

目前,研究负离子裸硼团簇的几何结构与光谱性质主要采用第一性原理理论计算与光电子能谱实验相结合的方法。负离子硼团簇 B_n^- ($n=3-25, 27-30$) 在气相光电子能谱实验上均呈平面或准平面全局极小结构,其中 B_{27}^- 是实验上看到的第一个含六元孔洞的负离子硼团簇。在 B_n^- ($n=3-30$) 尺寸范围内, B_{26}^- 由于其复杂的 PES 光谱和势能面结构,一直未能得到实验表征。本论文通过分析 B_{26}^- 的光电子能谱,并结合严格的理论计算以及广泛的全局极小结构搜索,对 B_{26}^- 几何结构、成键特征以及光谱性质进行了探索。采用 PBE0、CCSD(T) 方法对搜索得到的备选异构体进行相对能量的计算,TD-PBE0 方法进行光电子能谱模拟并与实验谱图对照,发现在气相光电子能谱中,至少存在三个具有不同几何结构特征的异构体(I、II、III)。异构体 I ($C_{1h}, {}^2A$) 在实验温度范围内具有最低的吉布斯自由能,是实验上看到的主要异构体, B_{26}^- (I) 是几何中心带有六元环孔洞的最小准平面负离子硼团簇。异构体 III ($C_{1h}, {}^2A$) 的基态 VDE 值可以解释实验谱的特征峰 X', 是实验光谱上看到的次要异构体。在绝对 0 K 时,异构体 II ($C_{1h}, {}^2A$) 是全局极小结构,对实验也有一定的贡献。化学成键分析表明,异构体 I 是多环碳氢化合物 $C_{17}H_{11}^+$ 的全硼类似物,它们都具有类似的 8 个离域 π 轨道。

2. 半夹心 NiB_{13}^+ 和完美平面 NiB_{13}^- 理论研究

已知较小尺寸的裸硼团簇为平面或准平面结构,它们可以作为配体与过渡金属形成新型的配位化合物。早期理论计算结合实验的方法对硼团簇掺杂金属体系的研究表明,金属配位对整个体系的结构、成键及其他性质有重要的影响。 B_{13}^+ 团簇全局极小为类似苯分子的双环结构,该结构由内环 B_3 与外环 B_{10} 组成(B_3 - B_{10} 结构)。通

过广泛的全局极小结构搜索和高水平量化计算,发现 NiB_{13}^+ 倾向于形成半夹心的极小结构,即 Ni 原子处于准平面 B_{13} 结构的中心上方与硼原子进行配位, B_{13} 配体发生重排会形成内环 B_4 和外环 B_9 的准平面结构($\text{B}_4\text{-B}_9$),与在光电子能谱实验中看到的 CoB_{12}^- 、 RhB_{12}^- 的半三明治结构类似。与此形成显明对照的是, NiB_{13}^- 负离子体系最稳定的异构体为完美平面结构,其中 Ni 原子处于 B_8 环的中心与硼原子作用,形成具有八配位 Ni 的平面结构 $\text{Ni}\in\text{B}_{13}^-$ 。此结构类似于文献报道的 $\text{Co}\in\text{B}_{18}^-$ 全局极小结构,是迄今报道的最小的镍杂硼墨烯团簇。

关键词: 硼团簇; 第一性原理计算; 光电子能谱; 结构与成键

ABSTRACT

With the rapid development of computational chemistry, theoretical calculations exhibit unique advantages in predicting and exploring the structures and properties of novel clusters. Because of the similarities and differences in the structures and properties of boron and carbon, researches on boron and boron-based nanomaterials have attracted much attention from chemists and materials scientists in recent years. In this thesis, we present a joint first-principles theory calculations and photoelectron spectroscopy (PES) study on the geometric structures, bonding mode and spectral properties of the size-selected boron clusters $B_{26}^{-/0}$ and metal-doped boron clusters $NiB_{13}^{+/-}$. The main contents of this thesis are as follows:

1. Experimental and theoretical studies on the smallest planar boron cluster B_{26}^{-} with a hexagonal vacancy

The study of geometric and spectral properties of the B_n^{-} monoanions is mainly based on the combination of theoretical calculations and experiment currently. The B_n^{-} ($n=3-25, 27-30$) clusters have been systematically investigated both experimentally and theoretically and have all been proved to be planar or quasi-planar in their global minima and the B_{27}^{-} is the first cluster with a hexagonal hole in the experiment. In this size range, only B_{26}^{-} cluster has remained unknown due to its complicated PES spectrum and potential energy surface. Based on the analysis of the photoelectron spectrum of B_{26}^{-} and the rigorous theoretical calculations and the extensive global searches, we investigated the geometric structures, bonding pattern and spectral properties of this cluster. We calculated the relative energy of the selected isomers at the PBE0 and CCSD(T) levels, the TD-PBE0 method was used to simulate photoelectron spectra and compared with experimental data. It is found that at least three isomers(I, II, III) with different geometric characteristics in the gas phase contribute to the measured photoelectron spectroscopy. Isomer I is the most stable structure in Gibbs free energy at

finite temperatures and is found to be the major isomer in the experiment, indicating that B_{26}^- is the smallest 2D boron cluster with a hexagonal hole at the geometric center. The ground state VDE of isomer III could be used to explain the distinct spectral feature of the experimental spectrum, which has a pentagonal hole and is found to be a minor species. Isomer II is the global minimum in total energy at 0 K. It may also contribute to the observed spectrum. Isomer I can be viewed as an all-boron π -analog of the polycyclic hydrocarbon $C_{17}H_{11}^+$.

2. Theoretical investigations on half-sandwich NiB_{13}^+ and perfect planar NiB_{13}^- complexes

Smaller boron clusters are known to be planar or quasi-planar which may serve as inorganic ligands to form new complexes with transition metals. Earlier theoretical studies of metal-doped boron clusters indicate that metal atoms have important influence on the structures, bonding and other properties of boron clusters. The global minimal structure of B_{13}^+ possesses three inner boron atoms and ten boron atoms at the outer ring (B_3 - B_{10} structure), similar to benzene. Unbiased global searches combined with the high level of quantitative calculations show that NiB_{13}^+ tends to form a half-sandwich structure, with Ni lying above the bowl-shaped B_{13} ligand which consists of a quasi-planar B_4 unit as inner ring and B_9 unit as outer ring (B_4 - B_9 structure), similar to the experimentally known half-sandwich structures of CoB_{12}^- and RhB_{12}^- . NiB_{13}^- monoanion, on the other hand, possesses a perfect planar $Ni \in B_{13}^-$ structure with an octacoordinate Ni center, similar to the global minimum of $Co \in B_{18}^-$ reported in the literature. It is the smallest Ni-doped heteroborophene-typed cluster.

Key words: Boron clusters; First-principle calculations; Photoelectron spectroscopy; Structures and bonding

第一章 课题研究背景及设计思路

1.1 团簇

通常我们所说的原子团簇或分子团簇,简称为团簇^[1]。它是由几个乃至上千个、上万个甚至更多数目的粒子组成的。这些粒子间通过物理或是化学作用形成较为稳定的聚集体。团簇的空间范围无论是用微观分子还是宏观块体去描述都不太合适^[2,3],其很多的物理化学性质更是因组成粒子的种类、数目不同而存在显著差异。另外,随着最初状态的微观粒子向着宏观凝聚态转变过程的推进,团簇会出现很多奇特的性质比如说:量子尺寸效应,幻数的稳定性等。因此,人们常把团簇看作是不同于微观和宏观物质的一种新层次结构,也有人将其称之为物质的“第五态”^[4]。团簇的组成和特殊的性质使得该学科在众多学科领域出现了新的现象,其研究正迅速发展,成为当代科学热门的研究领域之一。

目前,团簇领域探索的问题主要包括以下几个方面^[2-5]:研究团簇的形成机理、几何结构、电子组态、幻数稳定性以及新颖性质等;研究团簇的制备方法以及材料的合成;研究不同类型团簇在光、电、磁、力学等众多学科领域的特殊性质;研究不同类型团簇与结构尺寸之间的关系,同外界环境相互作用的规律以及向大尺寸固体物质演化过程中转变的关节点。因此,弄清楚粒子是如何一步步发展形成团簇^[5],以及在形成团簇的过程中,团簇的结构与性质将发生哪些变化,是团簇领域研究的基本问题。

团簇的起源要从 E. M. Beck 等人于 1956 年在喷嘴束中发现氢分子团簇^[6]算起,至今已有将近 60 年的历史。1985 年, Sussex 大学的 Kroto 教授和 Rice 大学的 Smalley 教授采用大功率激光束轰击石墨使其汽化,意外的发现了足球状富勒烯 C_{60} ^[7],即后来被人们熟知的足球烯。1990 年,美国 Huffman 教授和德国的 Kratshmer 教授用碳极电弧放电法制备出了宏观量的 C_{60} ^[8]。 C_{60} 的发现于整个团簇化学来说都具有开创性的意义,也使得碳化学进入了全新的研究时代。这之后,便出现很多的理论和实验工作来研究不同尺寸、不同性质的富勒烯。富勒烯的发现不仅丰富了团簇化学,同时也带动了团簇科学的发展,在理论计算和实验方面引起了化学学者们广泛的重视。

依据组成的原子种类数目不同,团簇主要可以分为一元团簇:金属团簇(Au_n ^[9,10]、 Ru_n ^[11])和非金属团簇^[12](C_{60} 、 C_{70});二元团簇(硼氢团簇^[13]、硼氧团簇^[14-17]、硼金团簇^[18-20]、硼碳团簇^[21])以及多元团簇^[22]。从大量有关团簇研究的文献可知,

目前该领域中不同类型、不同大小的团簇已引起众多研究者的探索兴趣。

1.2 裸硼团簇的研究现状

继实验上成功制备富勒烯 C_{60} ^[8]、碳纳米管^[23-25]和石墨烯^[26]之后,低维纳米材料便成为纳米科学研究领域的前沿和热点。硼的 p 轨道上只有 1 个电子,在元素周期表中属于典型的缺电子元素,可以与其他元素形成较强的共价键。由于硼和碳结构与性质上的相似和差异,硼及以硼为基础形成的纳米材料也成为了人们的探索重点。以碳元素为基础形成的二维(2D)体系是碳的稳定晶体结构,而其团簇则主要形成三维(3D)笼状结构;硼在形成稳定晶体以及团簇方面正好与碳相反,晶体结构大部分是基于 B_{12} 的 3D 笼状立体结构^[27],而团簇则以 2D 平面结构为主。

有关硼的低维纳米团簇实验及理论研究开始于上世纪 80 年代。早期 Anderson^[28]、Kawai^[29]和 Boustani^[30]教授等人先后对 B_{13}^+ 团簇结构性质进行了探索;直到后来实验上证明, B_{13}^+ 是一个类似苯环的双环准平面结构^[31]。20 世纪 90 年代以后,对硼团簇的实验及理论研究便多了起来。1992 年,La Placa 等人对 B_n ($n=2-52$)^[32]裸硼团簇进行了实验探索。1995 年 Boustani 在密度泛函理论(DFT)水平上,研究了裸硼团簇 B_n ($n=2-14$)^[33]的几何结构和性质,结果发现这些小尺寸团簇主要形成 2D 平面结构。2009 年, Tai 课题组对 B_n ($n=5-13$)^[34]的中性以及负离子结构进行了热化学与 ELF 电子结构的分析。本世纪初,随着光电子能谱(PES)在分析电子结构等方面的广泛应用,采用该方法对负离子硼团簇的结构性质进行研究也更加地深入与广泛。美国 Brown 大学 LS Wang 课题组采用实验结合理论计算的方法,对中小尺寸裸硼团簇进行了电子结构与成键等性质的研究。一系列的研究结果显示,硼团簇 $B_n^{-/0}$ ($n=3-25, 27-30, 35, 36$)气相实验上看到的均为平面或是准平面结构^[35-47](图 1.1^[47])。在这些工作中,有很多重要的成果,对今后开展硼低维纳米团簇的研究,具有深远意义和重大影响。 B_8^- 和 B_9^- 团簇实验上看到的是平面七配位和八配位的轮状分子^[48]。 B_{11}^- 、 B_{13}^+ 、 B_{15}^+ 、 B_{18}^{2-} 以及 B_{19}^- 经研究被证实为 Wankel 马达^[49-53]。负离子硼团簇中首个出现六边形孔洞的是 $C_1 B_{30}^{-}$ ^[41],并且极小结构是一对手性对映体。具有同轴双重 π 芳香性的类晕苯体系,中心带有六元环孔洞的准平面 $B_{36}^{-/0}$ ^[43,44]团簇,该几何结构可以充当 α -sheet^[54-56]的基本构建单元。 B_{35}^{-} ^[42]是第一个具有紧邻六边形孔洞的硼团簇,成键分析发现该体系是三重 π 芳香性体系。2014 年,本课题组和国内外小组合作,通过实验光谱与理论计算结合发现第一个全硼 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ ^[57]立体笼状结构,又称为全硼富勒烯或是硼球烯,这是在实验上首次看到

的 3D 笼状结构的硼团簇, 是裸硼团簇研究领域中的突破性进展。前不久, Yakobson 课题组对硼球烯 B_{40} 的前驱体^[58]进行了探索, 文献给出带有八元环、七元环和六元环的硼单层结构即为笼状硼球烯 B_{40} 的前驱体。另外, 轴手性全硼富勒烯 $C_3/C_2 B_{39}^-$ ^[59] 在实验上被证实, 成为硼球烯家族中的新成员。基于全局搜索和第一性原理理论预测, 发现 B_{41}^+ 、 B_{42}^{2+} 最稳定结构也为手性笼状结构^[60], 丰富了硼球烯家族。

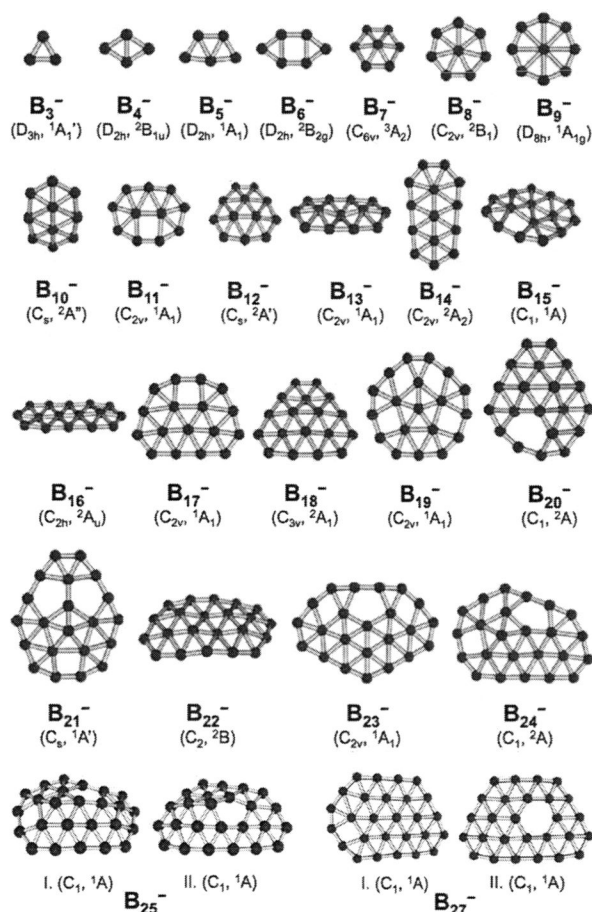


图 1.1 气相光电电子能谱实验上确认的 B_n^- ($n = 3-25, 27$) 全局极小结构^[47]。

Fig 1.1 A summary of the global minima of B_n^- ($n = 3-25, 27$) clusters confirmed by experiment^[47]

1.3 金属掺杂的硼团簇研究现状

硼球烯的发现, 为硼团簇体系开创了全新的研究领域。首个硼球烯 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 于 2014 年在气相实验上证实。该结构具有高对称性, 是一个完美的笼状结构。在过去的几年里, 采用第一性原理不仅研究了 B_n^q ($q=n-40$)^[57,59-62] 系列中的纯硼体系, 而且还研究了对其掺杂金属体系的结构与性质。这些工作主要有: $M@B_{40}$ ^[63] ($M =$

Ca, Sr), $M\&B_{40}^{[63]}$ ($M = Be, Mg$), $Ca@B_{39}^{-[64]}$, $Ca@B_{38}^{[65]}$, $Ca@B_{37}^{-[66]}$, 以及 $Li_4\&B_{36}^{[67]}$ 。研究发现, 这些掺杂金属形成的杂硼球烯体系具有类似的结构与成键特点: 结构方面, 均由双链交织而成, 具有一定数目的六元环和七元环; 成键方面满足 $\sigma+\pi$ 双重芳香性。

从早期较小尺寸硼团簇的气相光电子能谱实验可知, B_8^- 和 $B_9^{-[48]}$ 是具有高对称性的平面七配位和八配位轮状分子, 具体表现为单个硼原子处于 B_8 或 B_9 单环的中央。那么, 采用金属原子替换中心硼原子形成以金属为中心的硼单环结构 $M\odot B_n$ 和 $M\odot B_n^{-[68]}$ 是否为稳定轮状结构, LS Wang 等人对其结构及性质进行了实验与理论的探索。Al 与 B 是同族元素, 具有相同数目的价电子; 用 Al 替换 B 之后, 发现 AlB_7^- (C_{7v}) 和 AlB_8^- (C_{8v})^[69] 最稳定的并不是轮状结构, 而是伞状结构; 其中 Al 与硼单环之间仅仅是离子作用, 并未参与离域键的形成。类似的结果也出现在 AlB_6^- 、 $AlB_{11}^{-[70]}$ 和 $AuB_{10}^{-[71]}$ 团簇研究中, 这些体系同样没有得到期望的轮状结构。结合理论计算与光电子能谱分析发现: $Co\odot B_8^-$ 、 $Ru\odot B_9^{-[72]}$, $Rh\odot B_9^-$ 、 $Ir\odot B_9^{-[73]}$ 和 $Nb\odot B_{10}^-$ 、 $Ta\odot B_{10}^{-[74]}$, 这些负离子平面团簇掺杂过渡金属之后, 全局极小结构均为轮状平面分子, 且金属原子处于整个分子中心形成较高配位数的配合物^[75,76]。尺寸再大一点的硼团簇掺杂过渡金属体系比如说: CoB_{12}^- 和 $RhB_{12}^{-[77]}$, 发现金属原子配位于碗状 B_{12} 片段的上方, 形成新颖的半三明治夹心结构。 $CoB_{16}^{-[78]}$ 在气相光谱实验上看到两个具有不同高对称(D_{8d}/C_{4v}), 能量几乎简并的鼓状结构, 即 Co 处于两个 B_8 环形成的双环管中心, 与 16 个 B 原子形成配位键。近期, 我们课题组与同行小组合作, 在全局极小结构搜索的基础上, 结合 PES 实验和成熟的理论计算, 成功地观测到目前化学上具有最高配位数的硼基金属配合物分子转子 $[B_2-Ta@B_{18}]^-$ 结构和完美双环管状结构 $[Ta@B_{20}]^{-[79]}$ 。

已知较大尺寸的二维平面硼团簇中, $B_{36}^{-/0}$ 与 B_{35}^- 结构中带有六元环孔洞, 具有这样特征的结构可认为是二维硼单层^[80,81]的基本构建单元。2015 年, 基于 Ag(111) 衬底的 2D 硼单层^[82,83]被两个独立的课题组实验上合成。有趣的是, 这些基于 Ag 衬底的硼单层中含有典型的硼双链(BDCs)和双胞胎六元环(THV)结构, 暗示出 BDCs 以及 THV 在低维硼纳米结构中的重要性。理论预测发现, $FeB_2^{[84]}$ 和 $FeB_6^{[85]}$ 的稳定结构是褶皱的单层。2016 年, Li 等人研究发现 $Co\in B_{18}^{-[86]}$ 的全局极小是一个完美的平面结构; 该结构中, Co 的参与不同于先前在 $Co\odot B_8^-$ 和 CoB_{16}^- 中的配位方式, 而是与平面中的七元环孔洞作用形成以金属原子为配位中心的结构, 为实

验设计合成带有平面七配位过渡金属中心的 2D 杂硼石墨烯提供了基础。

1.4 课题设计思路及主要研究内容

综合以上裸硼团簇以及硼团簇掺杂金属的研究概况可知,学者们对硼团簇的研究在逐渐深入,其中研究体系的电子结构、成键模式、光谱性质以及是否可用来设计和合成新型纳米材料是被关注的重点。从众多已报道的有关硼团簇的研究发现,理论预测与实验结果的相互配合已成为研究团簇结构性质的的重要手段。而近年来,由于计算机技术的发展以及计算机软件的开发,理论计算化学不仅在研究简单体系时游刃有余,针对复杂体系也可以得心应手。目前,中小尺寸硼团簇 $B_n^{-/0}$ 的研究中,只有负离子团簇 B_{26}^- 尚未在实验上看到,这是本论文重点解决的问题之一。另外,较小尺寸阳离子硼团簇中 B_{13}^+ 具有“幻数”特性^[28],其结构特别稳定;团簇 B_{13}^- 也早已在气相上观测到为完全密堆积的三链结构。那么,在这些已知结构的基础上对其掺杂过渡金属 Ni,其结构与性质会发生哪些变化?这是本论文中另一个重点探索的课题。本论文包括以下五个部分:

第一章首先介绍了团簇的基本概念以及研究概况,然后介绍了有关裸硼团簇以及硼团簇掺杂金属原子体系的研究现状。

第二章介绍了本论文中研究体系所用的理论计算方法、计算软件和搜索程序。另外,论文其中一部分内容涉及光电子能谱。因此在本章中,也有对光电子能谱实验技术原理的简要介绍。

第三章,采用极小值跳跃算法(Minima Hopping)和谷跳跃方法(Basin Hopping)搜索 $B_{26}^{-/0}$ 体系的全局极小结构。模拟负离子 B_{26}^- 低能量异构体的光电子能谱,与实验光谱进行对照,并结合严格的理论计算方法确定了 B_{26}^- 实验上存在的结构。实验光谱上的主要异构体是中心带有六边形孔洞,边缘有四元环缺陷的准平面结构。通过 AdNDP 分析平面的 B_{26}^{2-} 及其对应碳氢类似物的化学成键,理解它们的成键本质所在。

第四章,基于全局极小搜索和密度泛函理论计算,对 NiB_{13}^+ 以及 NiB_{13}^- 体系的结构、成键及光谱性质等进行了探索。硼团簇掺杂金属原子的体系其势能面上异构体的搜索同样采用极小值跳跃算法和谷跳跃方法。对搜索以及搭建得到的结构采用多种方法进行相对能量计算。结果表明,阳离子体系最稳定结构为半夹心结构,而负离子体系则形成稳定的完美平面结构。另外对 NiB_{13}^+ 半夹心结构进行了红外(IR)和拉曼(Raman)光谱模拟,对 NiB_{13}^- 平面结构模拟了光电子能谱,希望模拟谱图上的特征

峰可以为将来的实验提供一定的理论参考。

第五章，归纳与总结本论文中主要研究内容和创新点，解决课题中存在的问题，并对今后的研究工作进行了展望。

第二章 理论计算与研究方法

2.1 理论计算基础与方法

2.1.1 从头算方法

量子化学研究体系性质时，计算过程中首要解决的问题是对薛定谔方程的求解，即进行第一性原理计算，也称为从头算。该计算方法基于量子力学原理，根据原子核与核外电子间的相互作用以及微观状态下体系的基本运动规律，经过一些有效近似处理后直接对薛定谔方程进行求解，且计算过程中只需要一些基本物理量，不需要使用任何的经验性参数。通常我们研究的体系并不只是由单个原子组成，当体系含有多个原子时，可把它近似看作由原子核和核外运动电子组成的研究体系，并根据量子力学基本原理对全电子体系进行非经验性的计算。

量子力学研究微观体系基于几个基本的假设，这些假设有助于学习和理解量子力学这门学科。其中假设 I 是我们开展量化计算模拟的基础。具体内容为微观体系的粒子其运动状态可以由波函数或状态函数来描写。1926 年，Schrodinger 提出微观体系粒子的运动定态与具有量子化特征的驻波有联系。基于该假设建立了用来描述微观体系中运动粒子的基本规律及其相关性质的薛定谔波动方程 $\hat{H}\Psi=E\Psi$ ^[87-89]。方程中，体系的状态用波函数 $\Psi(\mathbf{x},t)$ 来确定，即体系的状态不再是以力学量为变量的函数。定态的薛定谔方程为：

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

当研究体系为多电子体系时，薛定谔方程可以全面描述电子与电子、电子与核、核与核之间的相互作用。方程中， Ψ 是用来描述微观粒子空间状态的波函数； E 代表体系定态波函数 Ψ 下相应的能量本征值； $\hat{H}$ 是哈密顿算符，包含有体系所有能量的微分算符。具体在表达式中体现为核动能、电子动能、核与电子之间的吸引能、电子互斥能以及核间的排斥能。这样在具体求解体系的波动方程时便转化为一个数学问题。但是多电子体系的微观运动状态很难精确描述，其波动方程在求解过程中也会更加地繁琐与复杂，因此从头算方法在研究包含原子数目较多的体系时，主要采用三个基本近似。第一个近似为非相对论近似，主要考虑内层电子的相对能量对体系总能量的影响。所以当体系不含重金属元素时，相对论效应并不会对体系造成很大影响，而对包含第二周期过渡元素以及其后元素的体系来说，具体计算时要重

点考虑相对论效应。第二个近似为定核近似,由于原子核的质量与电子质量相比大的多,它们的运动速度差别也很大,所以在原子的热运动过程中,可认为原子核相对于电子的运动是固定不变的。轨道近似又称为单电子近似,是基本近似的第三点。处于原子核外的电子运动时会受到核的库仑作用以及其他电子对它的作用,这些作用共同叠加形成势场。单电子近似即把单个电子在核与其他电子形成势场中的运动看作是等同的。采取该近似的结果是将原先需要求解含有 N 电子体系的总波函数化简为去求解 N 个单电子的波函数,使得多体的薛定谔方程在求解过程中容易很多。

从头算方法的基本特征包括三个方面。首先,除采用三个基本近似(非相对论近似、定核近似以及轨道近似)外,不引入其他的近似。计算过程中,除采用三个基本物理常数(m_0 、 e 、 h)外,不借助任何经验性常数。最后从头算方法考虑的是全部电子的运动,在精确计算分子全部积分的基础上通过自洽场迭代求解 Roothaan 方程,这便是从头算中“头”的重点内容。另外,从头算方法虽然考虑了全电子的运动,但还存在相对论误差和轨道近似引起的误差。产生相对论效应的主要来源是体系包含的电子数目及其运动速度,这种误差在含有重原子体系中较为明显。第二种是考虑单电子近似时,并没有考虑多电子间的相互作用,忽略了电子之间的交换积分能,计算得到的体系能量并不是最精确的。

2.1.2 密度泛函理论(DFT)

将能量看作体系粒子密度的泛函是密度泛函理论^[90,91](DFT)的核心内容。该理论是 Walter Kohn 最初于 1965 年发展起来的一种计算方法,至今已成功用于理论计算模拟中的各学科领域。DFT 理论基于量子力学原理以及从头算中的定核近似,主要用于研究含有多个电子体系的电子结构。密度泛函理论建立在 Hohenberg-Kohn 定理的基础上,用体系电子密度的分布来决定其微观状态。对于含有 N 个电子的体系而言,由于每个电子均包含 3 个空间维度的变量,体系的波函数便有 $3N$ 个变量,而体系电子密度 ρ 仅仅是三个空间坐标变量(x,y,z)的函数。换句话说,当体系电子数目越大时,三维空间自由度数目也会成倍增加,要确定它们的微观状态是很困难的;而电子在空间中的密度仍然只需要 3 个坐标的函数来描写。在 DFT 中,用电子密度来取代波函数,这种计算不再考虑拥有庞大数量的三维空间自由变量,有效解决了多体薛定谔方程较难求解的问题。

Hohenberg-Kohn 第二定理是密度泛函理论中的另一条重要定理。该定理证明以体系电子密度为变量,经过自洽迭代求解得到体系最低能量值即为体系的基态能

量。Kohn-Sham 方程是 DFT 的延伸与扩展应用。在 KS 方程中, 包括了电子动能, 电子与电子之间的排斥能, 电子与核之间的作用能, 以及电子彼此的交换-相关作用能。在该扩展方程中, 所考虑内容的范围要比 Hatree-Fock 方法多。总之, 用密度泛函理论可以更全面地去计算所研究体系的能量, 分析几何结构和化学性质等, 是目前普遍应用于计算化学与材料模拟学科等领域的主要原因。

2.2 课题相关的理论计算与具体方法

2.2.1 Gaussian 09 程序

高斯程序(Gaussian), 是目前量化计算中使用最多、应用最广泛的软件包。其多种版本的可运行程序可以分别在不同类别的计算机以及工作站等平台快捷运行。目前高斯软件包的安装过程简易快速, 是众多研究者广泛使用的原因。高斯的强大功能表现在可以研究体系的很多性质, 包括: 分子的结构和能量, 化学反应路径及能垒, 原子电荷和电势, 紫外可见、红外拉曼光谱, 热力学性质以及过渡态等等。还可以对周期体系进行理论预测。因此, 不管是理论化学工作者还是实验研究人员, 都可以使用 Gaussian 程序去研究不同领域的不同课题, 得到理想的预测结果。该程序包常常与具有图形输入输出界面功能的 GaussView 连用, 而且还包含针对不同研究体系所需的不同等级精度要求的计算方法, 比如说 HF、DFT 以及耦合簇方法等, 广泛地用于化学、物理学、生物学和材料学的研究中。早期 Gaussian 程序有很多不同的版本, 比如说: Gaussian 70, 76, 80, 82, 86, 88, 03 等。Gaussian 09^[92]是在先前版本的基础上于 2009 年开发的最新版本。该计算程序是以 John Pople 为代表的研究团队经过多年努力研发出来的计算软件。

2.2.1.1 结构优化与频率分析

分子结构的优化就是在势能面上寻找极小点结构的过程。在团簇性质的研究领域, 结构优化是一切研究的基础。如果搜索或者搭建的结构并不能合理的优化, 那么说明该结构在势能面上是没有意义的。高斯程序中进行结构优化时选择关键词 opt, 采用此关键词计算后, 输出文件中不仅可以查看到体系的能量, 还可以得到该结构的对称性、电子组态、最优构型等信息。在量子化学 opt 计算中, 对于方法与基组的选择, 通常根据计算体系的属性、精度要求和计算量等进行初步的判断, 再进行合理的选择。目前针对硼团簇体系而言, 主要使用的基组是劈裂价键基组, 并在此基础上引入额外的极化和弥散函数, 全面地描述体系状态的波函数。我们常用的该类基组有 6-31G、6-311G、6-311+G*等。对优化正常结束的结构进行能量比较

以及分析其它性质时，应当在相同的理论方法下进行计算，这样得到的计算结果才是合理可信的。另外，当体系中含有过渡元素时，需要对体系考虑不同自旋多重度的计算，可能会得到异于含有主族元素体系的结果。

在体系的势能面上，存在很多的局域极小结构。获得这些结构我们主要采用两种方法：一是根据化学直觉和经验，采用 **GaussView** 手工搭建可能异构体；二是通过已知有效的搜索方法，搜索异构体。每一个异构体都需要结构优化结合频率分析来确定是否为极小结构，即频率分析得到的结构是没有虚频的。高斯程序中采用关键词 **freq** 进行频率分析。频率计算重点是求得振动频率。可见，振动频率是表征体系势能面上结构是否为真正极小的重要参数。这就表现在频率计算后的输出文件中，振动频率是没有负值的。

2.2.1.2 分子轨道分析

由分子轨道理论可知，原子轨道通过线性组合形成分子轨道，有几个原子轨道就可以形成相同数目的分子轨道；且形成分子轨道时，遵循对称性匹配、能量最低以及轨道最大重叠三个基本原则。正是基于三个基本原则，原子轨道在形成分子轨道时会形成三种不同的类型：成键分子轨道(σ 、 π)、反键分子轨道(σ^* 、 π^*)以及非键分子轨道。

分子轨道的探究可以直观反映出体系的电子云密度分布即成键本质。**Gaussian 09** 中，通常采用 **Population** 关键词来控制分子轨道的输出信息。其中关键词“**pop=allorbital**”可以打印出包括 n 个占据轨道和 n 个空轨道的全部分子轨道以及对应能级，同时也给出形成分子轨道时每个原子轨道参与的贡献，有利于我们分析轨道的具体组成。“**orbital**”选项可以限定输出的轨道范围。高斯单机优化计算或是采用服务器进行结构优化，生成的输出文件中有 **.log** 以及 **.chk** 文件。使用 **GaussView** 打开输出的 **.chk** 文件，调整可视化界面的相关参数，便可以看到相应轨道的电子密度分布轮廓图，进而分析每一个轨道的成键类型。

2.2.2 全局极小结构搜索

寻找团簇结构的全局极小点是团簇研究领域的首要出发点。换句话说，研究团簇的第一步是寻找势能面上的最稳定构型，也就是团簇的基态结构。从理论计算角度来看，结构的预测就是寻找这个势能面上的全局极小点。对于不同种类的团簇来说，原子会以不同方式组合形成几何结构各异的异构体，且异构体的数目会随着原子数的增加而呈现指数级的增加，使得团簇整个势能面非常复杂。对于原子数较少

或者是由同种元素组成的团簇来说，其势能面较为简单；基于化学直觉和经验，采用高斯程序手工搭建可以容易地找到能量最低的异构体。但对于原子数目较大的体系，仅仅依靠手动搭建去寻找能量最低结构，是十分繁琐甚至很困难的。但是如果寻找全局极小结构这个过程用计算机来做的话，相对而言是更容易实现的。

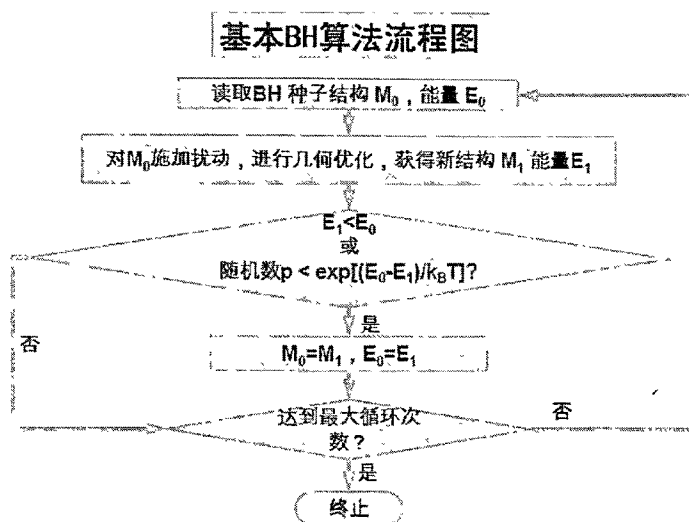
目前，已有很多的搜索程序可以很好地实现全局极小结构搜索。其中已在文章中发表，且被广大学者认可的有效结构搜索方法主要有：CALYPSO^[93]：粒子群算法，适用于材料结构；Basin-hopping (BH)^[94]：盆地跳跃算法；Coalescence-Kick (CK)^[95,96]；Minima-Hopping (MH)^[97,98]：最小值跳跃算法；Stochastic Surface Walking (SSW)^[99]：随机表面行走；TGMin 算法^[100,101]等。本论文中主要采用 MH 搜索算法和基于 Basin-hopping 原理改进的 TGMin 算法。MH 方法是 Stefan 团队于 2004 年开发的，该程序开发之初便成功预测出目前能量最低的 B₈₀ 团簇核壳结构^[102]。TGMin 是清华大学赵亚帆博士在 BH 算法基础上改进开发的结构搜索算法，成功搜索到第一个全硼富勒烯 B₄₀⁻^[57]。

2.2.2.1 Minima Hopping 搜索方法

Stefan Goedeckera 教授于 2004 年研发了 Minima Hopping (MH) 极小值跳跃算法。该方法目前已广泛用于本课题组研究课题的结构搜索。MH 方法与体系的热力学性质无关，主要通过分子动力学和局域优化对体系的势能面进行搜索。搜索过程中，往往会出现对势能面上同一区域进行反复搜索，无法跳出当前局域极小的情况，这样不但无效而且会浪费时间与计算资源。为保证搜索有效，在势能面搜索的过程中保留搜索的历史轨迹，每一步产生的新结构都与已有过的结构进行几何结构上的对比以及能量的比较，来判断新结构是否之前出现过。另外，根据当前搜索情况，程序中设置的参数诸如 α_1 , β_1 可以自动进行调整，以达到提高搜索效率的目的，当然这也是我们所期望的，即花费最少的时间与计算资源达到最好的搜索效果。该程序目前被广泛用于搜索金属团簇(金团簇)、非金属团簇(硼团簇)以及二元团簇等。本论文中我们主要采用该程序进行 B₂₆⁻ 团簇势能面上异构体的搜索。

2.2.2.2 Basin-hopping (TGMin) 搜索方法

Basin-hopping (BH)，盆地跳跃算法是 1997 年 Wales 等人基于蒙特卡罗思想和 Metropolis 准则所研发的对势能面上结构进行搜索的方法。该算法具体流程图如图 2.1 所示：

图 2.1 Basin-hopping 步骤流程图^[100]。Fig. 2.1 The flow chart of Basin-hopping^[100].

虽然, BH 算法探索势能面全局极小具有一定的效率, 但依然存在几个问题:

1)存在无效扰动; 2)扰动后结构不合理; 3)无法避免重复搜索; 4)仅以能量为更新种子结构的判据, 易陷入局域极小点。清华大学的赵亚帆博士在 BH 算法原理基础上, 开发了新的结构搜索算法: TGMIn。该方法在原先算法的基础上, 通过扰动控制形成更有效的初始结构; 通过预优化, 得到更合理地初始结构; 添加了快速形状识别算法, 有效去掉搜索得到的重复结构; 同时采用平面度控制, 实现不同维度结构的空分治。通过对原先算法参数的修改与改进, 弥补了 BH 算法的不足, 使得团簇结构搜索更加快速有效。本论文两部分研究内容均采用了此方法进行异构体的搜索, 得到很多有效的异构体。

2.2.3 适配性自然密度划分(AdNDP)程序

2008 年, Zubarev 和 Boldyrev 教授合作研发出适配性自然密度划分(AdNDP)^[103,104]程序。该程序可以对体系中不同的成键类型进行分析。AdNDP 程序不同于我们之前采用的 CMO 分子轨道分析, 它是自然键轨道 NBO 分析程序的拓展与延伸。CMO 分子轨道分析得到的轨道是完全离域的, 结构的电子云密度分布于整个分子上, 不单单属于某几个原子。

AdNDP 程序在分析成键时, 不仅分析离域键, 对定域键也进行了全面的描述。在整个从一中心二电子到多中心二电子键的分析过程中, 因分析方案的不同, 键元素的占据值也会有很大的差异。如果分析得到的成键其占据数(ON)值接近 $2.00 |e|$, 那么这个成键被认为是在合理范围内。所以, AdNDP 分析不仅能找到 1c-2e 和 2c-2e 键(典型的 Lewis 键), 而且能分析出多中心(≥ 3)的离域键。而离域键往往会体现出体系是否具有芳香性或反芳香性。

除典型的 AdNDP 程序之外, 还有用户指导下的 AdNDP 指定片段程序分析。在 AdNDP 指定分析体系成键的过程中, 需要去判断各种键型的合理性, 这样得到的分析结果容易受到主观因素的干扰, 且在合理的范围内, 体系会出现多种的成键模式。为了尽可能地避免主观因素, 选出合理科学且符合体系的化学成键分析结果, 我们一般会结合正则分子轨道(CMO)、电子定域函数(ELF)成键分析结果, 选取最优的成键分析方案。

2.3 光电子能谱(photoelectron spectroscopy)技术与原理

光电子能谱依据光电效应原理来分析固体表面的电子结构。最初的光电子能谱技术是由瑞典 Uppsala 大学 Siegbahn 等人^[105]建立并发展起来的。当时设备采用的是软 X 射线光源, 此方法后来被广泛应用于分析电子能谱。1962 年, 伦敦帝国学院的 Turner 等人^[106]开发创制了具有真空紫外光源的紫外光电子能谱。因此, 根据光源的不同, 光电子能谱可以分为不同的种类。除了上述提到的这两种典型的光电子能谱, 还有用于对固体进行元素和价态的分析的俄歇电子能谱。这些光电子能谱技术目前已广泛应用于化学学科各个领域, 是固体表面电子结构分析不可缺少的关键技术。

近年来, 科研工作者们经过努力开发出了用于研究具有较低电子结合能的负离子的光电子能谱技术(Negative Ion PES)^[107-111], 进而分析负离子及其对应中性结构的电子结构以及轨道能级信息。但是, 该技术测绘出的光谱信息只显示出负离子体系的电子指纹信息, 体系的几何结构需要通过理论计算, 并与光电子能谱对照才可以确定它们的构型, 从而研究负离子体系的其它物理化学性质。本课题组同布朗大学 LS Wang 教授课题组合作, 采用负离子光电子能谱技术研究负离子裸硼团簇的光谱性质。图 2.2 为 LS Wang 教授课题组的负离子光电子能谱实验装置示意图。该设备不仅可以测绘出负离子纯硼团簇的电子信息, 也可以测绘出金属掺杂硼团簇的光电子能谱。这些实验谱图为我们的理论预测提供了方向性的指导, 是探索团簇新颖

结构与性质的重要手段。

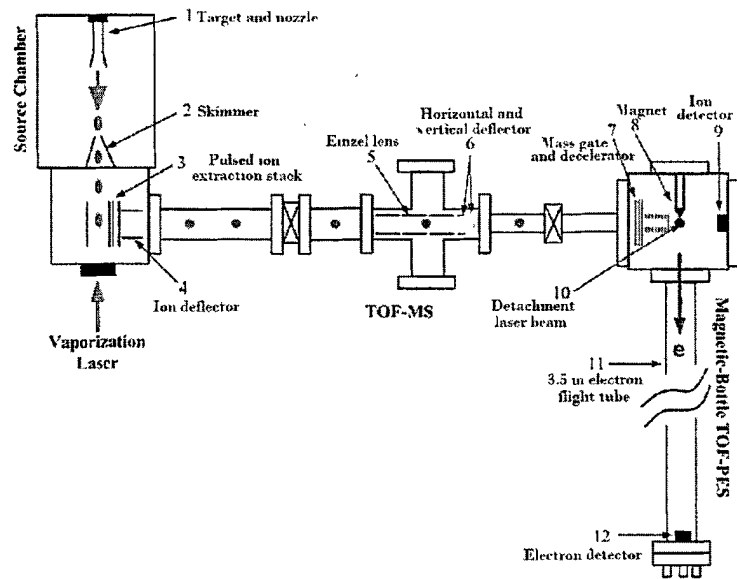


图 2.2 激光蒸发-磁瓶式光电子能谱仪示意图^[46]。

Fig. 2.2 The schematic view of the laser vaporization, magnetic-bottle photoelectron spectrometer^[46].

第三章 具有六元环孔洞的最小裸硼团簇 $B_{26}^{-/0}$ 实验与理论研究

3.1 引言

由于硼典型的缺电子性质，在其同素异形体和多相化合物中常形成强的多中心键^[112,113]。过去的二十年中，硼团簇的结构以及化学成键研究备受化学家们的关注^[28-62,114]。结合高分辨的光电子能谱以及第一性原理计算，气相负离子团簇 B_n^- ($n = 3-25, 27-30, 35, 36$)^[35-47] 的全局极小结构均已在实验上看到。这些负离子团簇全局极小均为二维平面结构，且这些结构中同样存在典型的由硼原子形成的多中心键。这些二维的硼团簇结构主要由 B_3 单元组成，另外在特殊情况下还包含有四元环、五元环或六元环缺陷。在一定的理论计算水平下， B_{27}^- ^[38] 实验上看到的主要异构体是带有六元环孔洞的密堆积 2D 结构。因此该团簇被认为是第一个带有六元环孔洞的负离子硼团簇。在这些已知的 2D 负离子硼团簇中，结构外围的硼原子均形成了定域的 2c-2e σ 键，而内部的硼原子则通过离域的 σ 和 π 键相互作用，使得体系具有芳香性或反芳香性。另外，芳香性与反芳香性的概念已不仅仅只是用来描述有机化合物的性质。在团簇研究领域，平面硼团簇与多环芳香性的碳氢化合物(PAHs)之间存在 π 成键模式的对应关系；比如说，早期研究得到的 B_{12}^- ^[115] 是苯分子(benzene)的类似物， B_{16}^{2-} ^[116] 与萘环(naphthalene)之间存在着对应关系。这两个概念的应用可以更好地帮助我们理解硼团簇的电子结构与性质。

对于更大尺寸的负离子硼团簇来说，二维 B_{36}^- ^[43,44] 结构的几何中心具有一个完美的六边形孔洞，其对应的碳氢类似物为晕苯分子 $C_{24}H_{12}$ ；该结构的发现首次为 2D 硼单层也就是硼墨烯提供了直接的证据。之后发现， B_{35}^- ^[42] 全局极小结构中含有紧邻的两个六元环孔洞，是目前最小的包含双胞胎六元孔洞的平面结构，为硼墨烯的研究与合成提供了更有力的基础。2014 年，本课题组与国内外其他课题组合作，气相光电子谱上发现第一个全硼富勒烯，并命名为硼球烯^[57]。接着，轴手性的硼球烯 B_{39}^- ^[59] 以及贝壳状结构的 B_{28}^- ^[39] 也在实验上观测到，揭示了负离子硼团簇随着尺寸的变化其结构正经历着一个有趣的演变过程(从 2D 结构到 3D 结构的过渡)。

在 B_n^- ($n = 3-30$) 整个区域内，只有 B_{26}^- 实验上还未看到相应的全局极小，尽管已有相关的理论工作报道^[117]。经过长时间探索，我们发现 B_{26}^- 的势能面是相当复杂的，几个低能量异构体在势能面上相互竞争，均有可能对实验有贡献。所以，本

课题致力于 B_{26}^- 全局极小结构的探索, 结合高水平的从头算方法, 以得到可以与实验光谱相吻合的理想结果。

本章我们探究了 B_{26}^- 的光电子能谱, 并结合理论计算研究其结构与成键。包括全局极小搜索在内的理论计算主要采用了三种方法: PBE0、CCSD(T) 和不同温度下的吉布斯自由能校正。研究发现, 两个准平面 2D 结构 (异构体 I、III) 共同存在于 B_{26}^- 的光电子能谱上, 且异构体 II 也无法排除。在绝对 0 K 时, 异构体 II 在能量上很占优势, 是异构体中最稳定的结构, 这与早期理论预测的结果相同。然而, 当温度升高至一定温度时, 异构体 I 成为全局极小。该结构的发现预示着 B_{26}^- 成为含有六元环孔洞的最小尺寸负离子硼团簇, 其 -2 价平面结构的 π 分子轨道以及化学成键与对应的碳氢化合物 $C_{17}H_{11}^+$ 相类似。

3.2 实验与理论方法

3.2.1 实验方法

B_{26}^- 团簇的光电子能谱实验主要采用配备有激光溅射团簇源的磁瓶式光电子能谱装置完成^[111]。首先, 通过激光溅射蒸发 ^{10}B 同位素 (富有 98%) 盘状靶材产生硼团簇等离子体, 得到的 B_{26}^- 等离子体经过含有 5% Ar 气的 He 载气, 并在超声分子束的作用下发生碰撞和冷却, 再经过飞行时间质谱仪进行质量选择, 最后在 193 nm (6.424 eV) ArF 准分子激光下完成光电子剥离实验^[118,119]。所得实验光谱用已知的 Au^- 光谱进行比对校准。尽管产生 B_{26}^- 团簇的实验温度是无法精确测量的, 根据早期的实验经验认为, 产生该团簇的温度应该在室温左右^[118,119]。

3.2.2 理论方法

在 DFT 水平下, 对 B_{26}^- 团簇进行势能面上的全局极小结构搜索, 主要采用两种独立的搜索程序: Minima Hopping (MH)^[97,98] 和 Basin Hopping (BH)^[94]。除此之外, 基于早期一些已在文献中发表的中等尺寸硼团簇结构, 采用 GaussView 手工搭建存在的异构体。对于由搜索或者是手工搭建得到的初始结构, 我们主要采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0) 交换-相关泛函^[120], 6-31G* 基组进行相对能量的计算。采用 MH、TGMin 程序搜索时, 分别从不同几何形状的初始结构出发, 得到很多具有不同几何特征的备选异构体: 有的为密堆积结构, 有的是带有四元环、五元环或六元环的平面结构, 还有管状或笼状立体结构。可见, B_{26}^- 团簇势能面上异构体的分布是比较复杂的。为了得到更加精确可信的计算结果, 在 PBE0 水平下采用更大的基组 6-311+G*^[121] 对异构体进行优化。最终在该计算水平下, 1.0 eV 以内共

得到 80 个低能量的结构。随后, 在 PBE0/6-311+G*水平对得到的 B_{26}^{-} 低能量异构体及 B_{26} 的中性结构进行频率分析, 确保这些低能量异构体都没有虚频, 是势能面上的真正极小。为进一步确定全局极小结构, 我们对能量靠前的前五个低能量异构体, 采用目前团簇计算方法中较高精度的 CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G*[¹²²⁻¹²⁴] 方法计算它们的单点能, 发现完全密堆积的准平面结构在能量上很占优势。不管是 PBE0 还是 CCSD(T)水平下, 负离子和中性异构体的相对能量的比较均考虑了零点校正能(ZPE)。

垂直剥离能(VDE)与绝热剥离能(ADE)的计算主要通过 PBE0 方法和含时的密度泛函 TD-PBE0 方法完成[¹²⁵]。VDE 的具体计算是指最稳定的负离子基态结构的能量与该结构下对应中性单点能能量之间的差值, 即 $VDE = E_{[A^-]} - E_{[A]}$ 。而激发能与基态 VDE 值相加可以得到激发态的 VDE 值。ADE 值则是通过负离子最稳定结构的能量减去该结构下中性优化后基态的能量而得, 具体表达式为 $ADE = E_{[A^-]} - E_{[A]}$ 。化学成键分析采用 AdNDP 程序[^{103,104}], 所得成键的可视化采用 Molekel 程序[¹²⁶]完成。课题中所有涉及 PBE0 水平的计算都是通过 Gaussian 09 程序[⁹²]完成, 单点能 CCSD(T)计算则是通过 Molpro 程序[¹²⁷]完成。团簇异构体与分子轨道的可视化是通过 GaussView[¹²⁸]实现的。

3.3 实验与理论结果

3.3.1 实验光谱解析

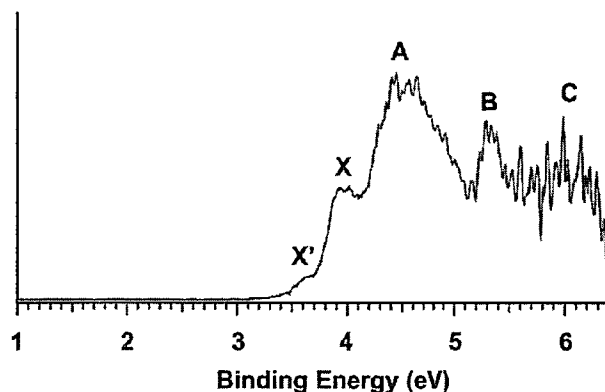


图 3.1 193 nm 光子能量下 B_{26}^{-} 团簇的光电子能谱

Fig. 3.1 Photoelectron spectrum of B_{26}^{-} at 193 nm.

如图 3.1 所示为团簇 B_{26}^{-} 在 193 nm 下的光电子能谱。光谱图中主要分布四个能带 X、A、B、C。能带 A 与 C 谱峰较宽, 意味着该谱峰中包含有多个电子的剥

离跃迁。另外，在实验光谱的低能量区域还有一个弱的 X' 峰，可能是实验上存在的一个次要异构体。实验测量的 VDE、ADE 与理论计算值相比较列于表 3.1。能带 X 代表从基态的 B_{26}^- 与其所对应中性 B_{26} 的单电子跃迁。该能带顶点处测量的基态 ADE 值为 3.82 eV，VDE 值为 3.99 eV。高能量区域的 A、B、C 带，对应于负离子的基态结构与相应中性结构激发态之间的电子剥离跃迁。其中，A 带较宽 (4.2 eV ~ 5.1 eV)，峰位最大值对应于 ~ 4.6 eV。B 带较好分辨，其相应谱峰顶点处测量值为 5.35 eV。高结合能区域的 C 带测量 VDE 值为 ~ 6.0 eV，该峰分辨率较低。X' 弱峰没有可分辨的振动结构，其实验 ADE 值需要特定的方式测量。沿 X 谱峰的前沿画一条直线，该直线与横坐标轴(电子结合能)相交对应的数值，并在该数值基础上考虑仪器分辨率即为 ADE 值。经过测量，X' 弱峰所对应的实验 VDE 值为 3.65 eV，ADE 值为 3.55 eV。整体来说， B_{26}^- 的实验光电子谱是比较清晰的，经过分析认为该实验光谱上存在多个异构体。

3.3.2 结构搜索

B_{26}^- 异构体的搜索主要采用 MH 和 BH 程序，结合高斯程序的手工搭建，共在势能面上找到将近 6500 个驻点。低能量异构体的结构优化以及相对能量的计算主要在 PBE0/6-311+G*水平下进行。图 3.2 给出 1.0 eV 以内的 80 个能量靠前的异构体，其中大部分结构为平面或准平面结构或带有多元环缺陷的 2D 结构，还有少部分为管状或 3D 笼状结构。在前五个异构体中，只有异构体 III 是双环管状结构，其他均为 2D (I–III and V) 平面结构。在 PBE0/6-311+G*水平下，异构体 II 是最稳定的，且管子结构仅仅比它能量高 0.01 eV。在 CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G*水平下，异构体 II 依旧是最稳定的，而异构体 I 与双环管状结构的能量很接近，较异构体 II 能量高 0.15 eV；这两种计算方法得到的相对能量结果可以在图 3.3(a)看到。2015 年，阮明涛课题组对 B_n ($n=26-29$) 电子结构进行了预测，并在 PBE 方法下模拟了负离子团簇的实验光谱。文献中给出，对于负离子来说异构体 II 是最稳定的，异构体 III 是次稳定的。这与我们目前计算得到的数据相吻合。

B_{26} 的势能面与其负离子团簇不同。图 3.3(b)给出了在 PBE0 水平下，中性 B_{26} 能量排在最前面的五个低能量异构体。其中，中性的三重态管状结构是最稳定的，完全密堆积准平面结构是次稳定的。这两个结构分别与负离子中异构体 II 和 IV 的几何结构是一致的。中性前五个异构体中的后三个结构，均为三维的笼状结构，能量较最稳定管状结构至少高 0.5 eV。

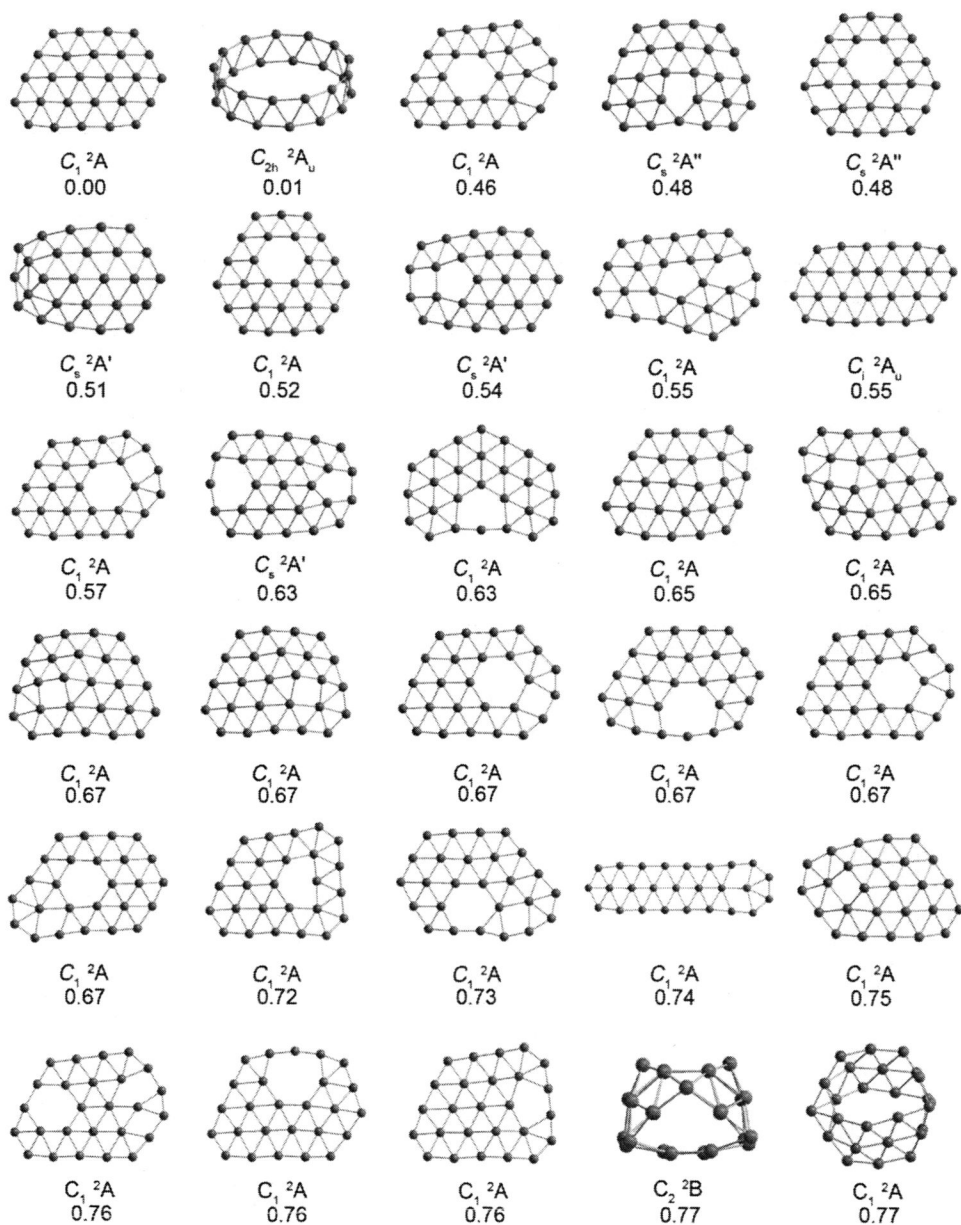


图 3.2 B_{26}^{-} 1.0 eV 以内的低能量异构体。对所有结构在 PBE0/6-311+G* 水平进行相对能量计算。

所有能量均进行零点能校正。相对能量单位为 eV。

Fig. 3.2 All optimized structures for the B_{26}^{-} cluster within 1.0 eV of the global minimum at the PBE0/6-311+G* level. Zero-point energy (ZPE) corrections were done at PBE0, and the relative energies are shown in eV.

Fig. 3.2 Continued

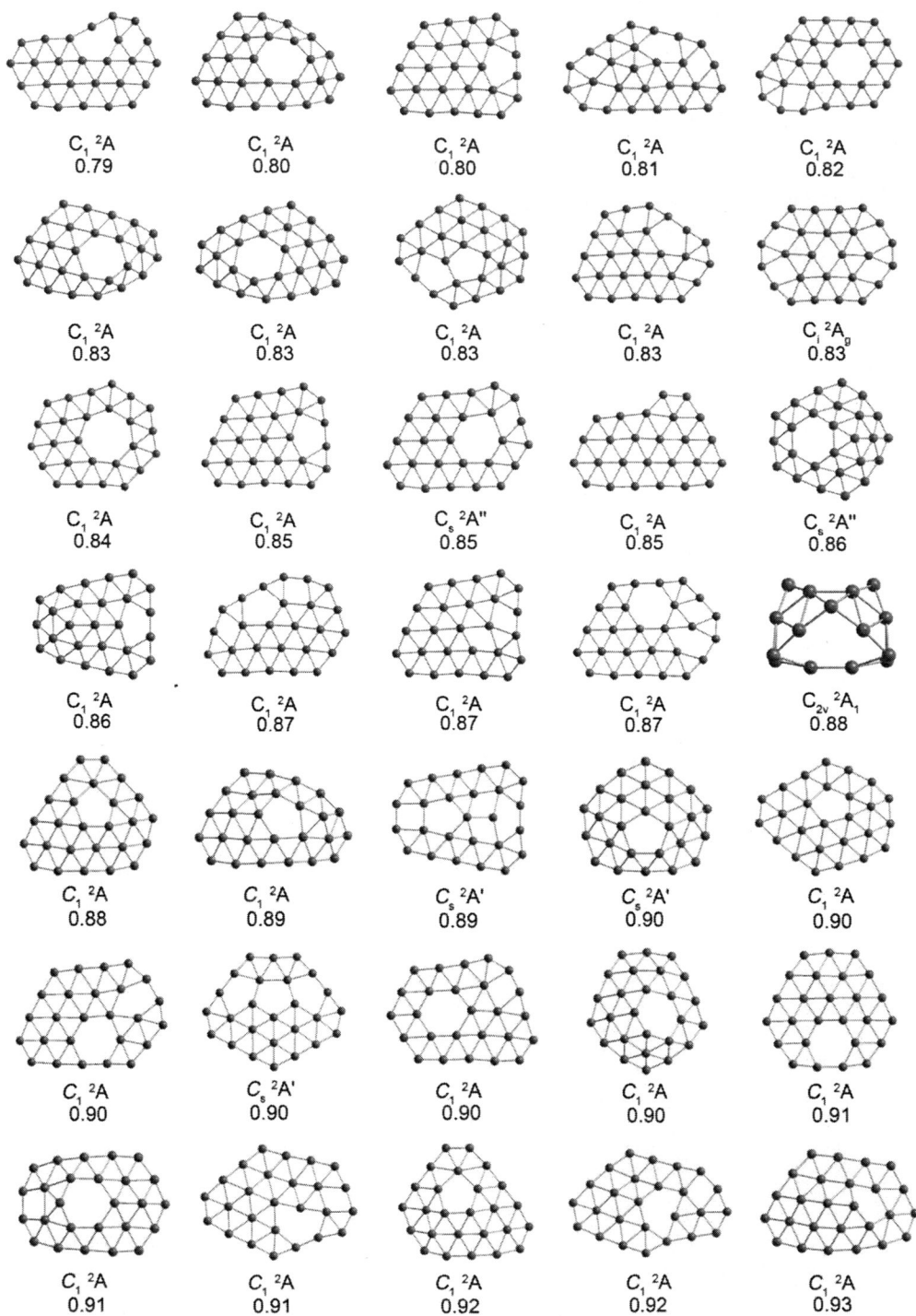


Fig. 3.2 Continued

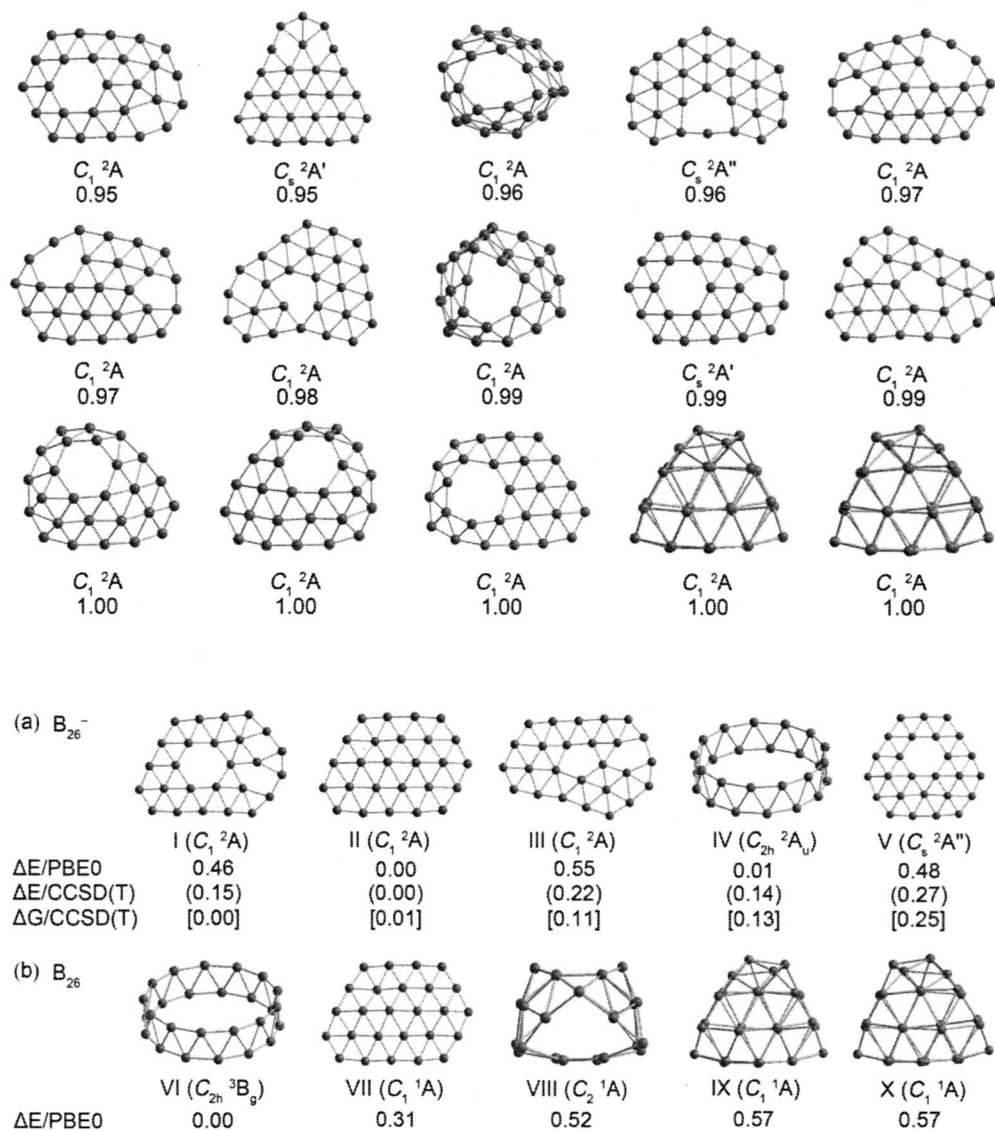


图 3.3 B_{26}^{-} 的全局极小结构和前五个低能量异构体(a)。对所有结构在 PBE0/6-311+G*、CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G*(圆括号中数据)以及 CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G*考虑 460K 吉布斯自由能后(方括号中数据)进行相对能量计算。PBE0 和 CCSD(T)下的能量考虑 PBE0/6-311+G*水平下的零点校正。吉布斯自由能的计算基于 CCSD(T)下的能量与 PBE0 水平下的焓效应。 B_{26} PBE0 水平下的前五个异构体(b)。

Fig. 3.3 The top low-lying isomers of B_{26}^{-} (a). Relative energies are shown in eV at the PBE0/6-311+G*, CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G* (in parenthesis), and

CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G* with corrections for Gibbs free energy at 460 K (in square brackets) levels. The PBE0 and CCSD(T) data are corrected for zero-point energies at the PBE0/6-311+G* level. Gibbs free energies are calculated using the CCSD(T) energies with corrections for entropic effects at the PBE0/6-311+G* level. The top Low-lying isomers for B_{26} neutral at the PBE0 level are also shown (b).

3.3.3 吉布斯自由能校正

根据 PBE0/6-311+G*、CCSD(T)/6-311G*水平下计算得到的结果不难发现, 异构体 II 在能量上是非常占优势的。但是, 在对其采用 TD-PBE0 方法计算激发态, 模拟 PES 谱图并与实验光电子能谱对照时, 发现该结构并不能很好的去解释实验光谱。这样的结果困扰了我们很长时间, 也是 B_{26}^- 一直尚未解决的问题。为了解决理论结果与实验不相符合的问题, 我们对前五个异构体考虑了不同温度下的熵效应, 即计算了不同温度下的吉布斯自由能。图 3.4 展示了从 0 K ~ 600 K, 前五个异构体考虑吉布斯自由能之后的相对能量曲线, 曲线图中使用异构体 II 的能量值作为基准。从曲线图可以看出, 异构体 IV、V 的能量在整个温度变化区域内始终高于异构体 II, 而异构体 I 和 III 的能量在考虑不同温度的吉布斯自由能之后, 与异构体 II 能量相比还是有变化的。在大约 440 K 时, 异构体 I 稳定于异构体 II。图 3.3 中也给出了异构体 I-V 在 460 K 下考虑吉布斯自由能之后的相对能量。在该温度下, 异构体 I 和 II 能量几乎是相同的, 异构体 III 比异构体 I 高 0.11 eV, 异构体 IV 比异构体 I 高 0.13 eV。基于之前负离子团簇光电子能谱的实验经验, 认为产生团簇的实验温度在室温附近。计算结果表明 B_{26}^- 前几个异构体的稳定性受不同温度的影响, 暗示出理论结果在与实验光谱做比较时, 应该考虑多个异构体的存在。

3.4 实验与理论结果对比

B_{26}^- 电子总数为奇数, 即其最高占据轨道(HOMO)上有一个单电子, 体系中所有的异构体均为开壳层结构。电子激发后, 最终得到电子激发态不仅有单重态, 也存在三重态。图 3.5 中给出, 异构体 I、II、III 理论计算模拟的谱图与实验谱图的对照; 同时, 理论 VDE 值与实验 VDE 值也在表 3.1 进行了对照。异构体 IV、V 的模拟谱图与实验谱图也进行了对照(图 3.6)。结果表明, 具有较高对称性的异构体 IV(双环管状)的模拟谱图较为简单, 但整体与实验谱图是不符合的。异构体 V 不论是其能量还是模拟谱图, 都可以从实验上将其排除。

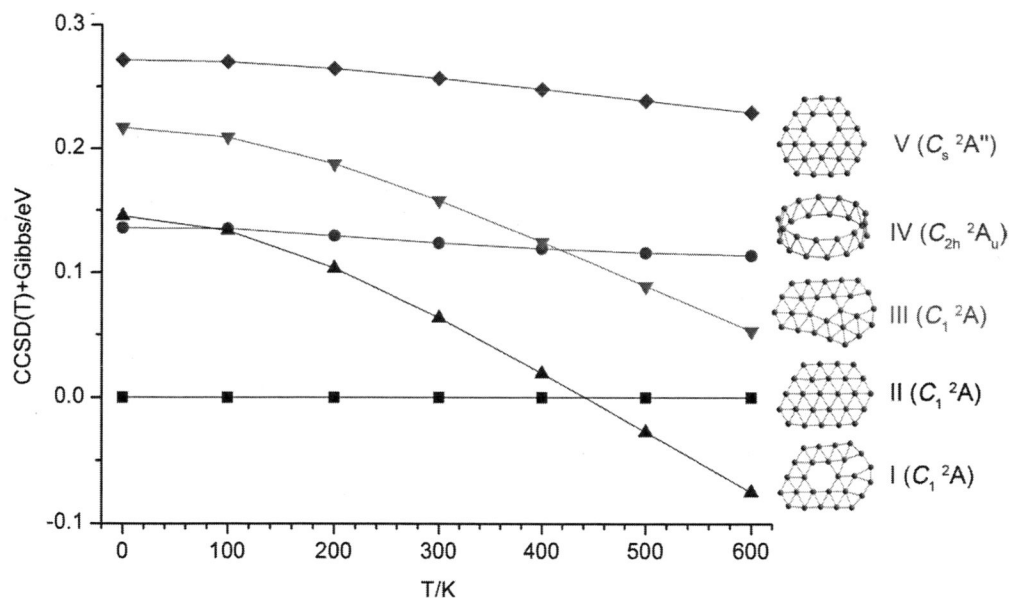


图 3.4 B_{26}^{-} 前五个低能量异构体考虑 0 K~600 K 熵效应的吉布斯自由能。能量值由 CCSD(T) 下单点能考虑 PBE0 水平下的熵效应得到，相对能量的比较以异构体 II 的能量为基准。

Fig. 3.4 Gibbs free energies of the top five low-lying isomers of B_{26}^{-} cluster as a function of temperature (from 0 to 600 K). The energies are at the single-point CCSD(T) level with Gibbs free energy corrections at PBE0/6-311+G*, plotted relative to the free energy of isomer II.

对于异构体 I 来说，理论 VDE 值与 ADE 值分别为 3.97 eV 和 3.76 eV，这与实验谱图上 X 峰所测量的 VDE 值(3.99 eV)、ADE 值(3.82 eV)基本是一致的。较高的理论 VDE 值与实验谱图高能量区域的峰位也是可以对应的。特别是，对于较宽的 A 带，包含有多个电子的激发；同样在理论上发现 4.3~5.0 eV 之间存在多个电子的能级跃迁。异构体 I 的整体模拟谱图与实验谱是吻合的，这就证明实验上可以看到异构体 I 这样的主要异构体。该结论与之前计算不同温度下考虑吉布斯自由能后相对能量大小的结果是相同的，即异构体 I 在考虑熵效应后是最稳定的，是全局极小结构。

异构体 III 的理论 VDE 值为 3.64 eV，而实验谱图上弱峰 X' 测量的 VDE 值为 3.65 eV，这两个数值基本等同；这就意味着异构体 III 可以用来解释实验谱图的 X' 峰，是实验上存在的一个次要异构体。从能量的角度来看，异构体 II 也应该在实验上看到。然而，它的模拟谱图并不像异构体 I 一样与实验谱图很好的吻合，因此它

并不是实验光谱上看到的主要异构体。但是在实验谱的某些能量区域内，它有跟结构 I 相似的特征峰，因此该结构在实验上无法将其排除。综合三个结构的模拟谱图分析，认为异构体 I 对实验光谱有着最主要的贡献，结构 III 是一个次要异构体，而结构 II 无法排除，是可能存在的异构体。对于其他负离子硼团簇，也存在实验光谱上看到多个异构体的现象，比如说 $B_{40}^{-[57]}$ 、 $B_{39}^{-[59]}$ 以及近期发现的 $B_{29}^{-[40]}$ 。这似乎存在一种特殊的结构变化：从密堆积的准平面到平面带有六元环孔洞以及多环管状甚至是笼状结构。大部分情况下，势能面上的多种结构类型在相互竞争，这给实验和理论计算带来了挑战。本课题中，前三个异构体共同来解释实验光谱，且这三个异构体各自有独立的几何结构特征。最主要的异构体带有中心六元环、边缘有四元环缺陷。六元环在二维硼团簇结构中是一个重要的结构特征，首次在 $B_{36}^{-[43,44]}$ 团簇中出现，且 B_{36}^{-} 团簇结构的发现提出了硼石墨烯的概念，也为实验上制备新型 2D 材料提供了间接的证据。

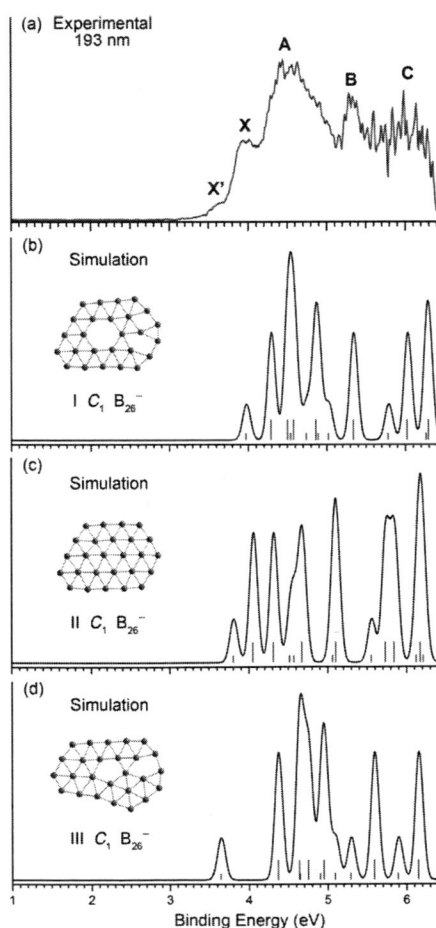


图 3.5 193 nm 下 B_{26}^{-} 的光电子能谱(a)与 PBE0/6-311+G*水平下异构体 I(b)、异构体 II(c)和异

构体 III (d) 模拟光电子能谱对比。图中竖线代表理论预测的单重态与三重态的 VDE 值，强度比为 3:1。

Fig. 3.5 Photoelectron spectrum of the B_{26}^{-} cluster at 193 nm (6.424 eV) (a) and comparison with the simulated spectra at the PBE0/6-311+G* level for isomers I (b), II (c), and III (d). Vertical bars in (b), (c), and (d) represent the calculated VDEs, and an intensity ratio of 3 to 1 is assumed in the fitting for triplet versus singlet final states.

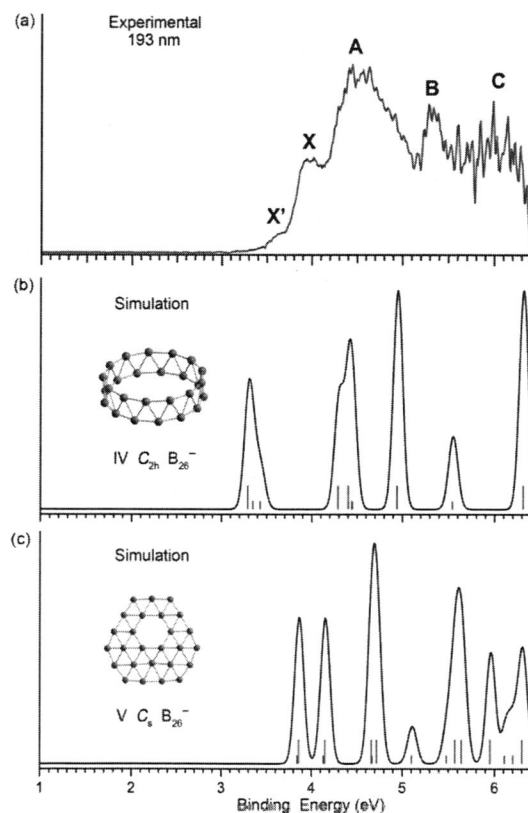


图 3.6 193 nm 下 B_{26}^{-} 的光电子能谱(a)与 PBE0/6-311+G* 水平下异构体 IV (b)、异构体 V (c) 模拟光电子能谱对比。图中竖线代表理论预测的单重态与三重态的 VDE，强度比为 3:1。

Fig. 3.6 Experimental photoelectron spectrum of B_{26}^{-} at 193 nm (a) and comparison with the simulated spectra for isomers IV (b) and V (c). Vertical bars in (b), (c), and (d) represent the calculated VDEs, and an intensity ratio of 3 to 1 is assumed in the fitting for triplet versus singlet final states.

表 3.1 实验测得 B_{26}^- 的垂直电子剥离能 VDE 与 PBE0/6-311+G* 水平下 B_{26}^- 异构体 I-III 理论预测 VDE 对比。能量单位为 eV。

TABLE 3.1 Experimental vertical detachment energies (VDE in eV) of B_{26}^- compared with those calculated at the PBE0/6-311+G* and time-dependent PBE0/6-311+G* (TD-PBE0) levels for isomers I-III.

Feature	VDE (exp) ^a	Final state	Electronic configuration	VDE (TD-PBE0) ^b
Isomer I (C_{1v} , 2A)				
X ^c	3.99 (5)	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^0$	3.97
A	~4.6	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.29
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.50
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.54
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.58
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.74
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.86
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.89
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.02
B	5.35 (5)	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.34
C	~6.1	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.78
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^1(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.02
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^1(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.26
		3A	$(32a)^2(33a)^1(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.29
Isomer III (C_{1v} , 2A)				
X' ^d	3.65 (5)	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^0$	3.64
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.37
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.64
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.65
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.75
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.90
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.95
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.09
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.29
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.59
		1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.89
		3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^1(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.15

		Isomer II ($C_1, {}^2A$)	
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^0$	3.80
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.05
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.31
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^1(40a)^1$	4.52
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^1(39a)^2(40a)^1$	4.57
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	4.67
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^1(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.06
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.10
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^2(36a)^1(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.55
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.73
	3A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^1(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	5.84
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^2(35a)^1(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.12
	3A	$(32a)^2(33a)^1(34a)^2(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.17
	1A	$(32a)^2(33a)^2(34a)^1(35a)^2(36a)^2(37a)^2(38a)^2(39a)^2(40a)^1$	6.21

^aThe number in the parenthesis means the uncertainty in the last digit.

^bGround-state VDEs were calculated at PBE0/6-311+G* level and higher VDEs at TD-PBE0/6-311+G*.

^cThe ADE for band X was measured to be 3.82 (5) eV.

^dThe ADE for band X' was measured to be 3.55 (5) eV.

3.5 结果讨论

3.5.1 几何结构分析

实验上看到的三个异构体具有不同的几何结构特征。结构 I 中心带有六元环缺陷, 这样的结构特征在之前的 $B_{27}^{-[38]}$ 、 $B_{36}^{-[43,44]}$ 理论与实验研究中也出现过。 $B_{35}^{-[42]}$ 和 $B_{40}^{-[57]}$ 中出现相邻的六元环孔洞, 意味着从较小尺寸到中等尺寸硼团簇正经历着未知的结构过渡。在结构 I 的边缘还带有四元环缺陷, 整个结构可看作是 $B_{27}^{-[38]}$ 团簇中第一异构体移除一个中心六配位的硼原子而得到, 这说明 B_{26}^{-} 与 B_{27}^{-} 结构之间存在一定的联系。

异构体 II 是一个全充满的密堆积准平面结构, 与更小尺寸的 B_{18}^{-} 、 $B_{22}^{-[36]}$ 在实验上看到的主要异构体是一样的。该结构在理论计算时能量很稳定, 它也可以等同于去掉 $B_{27}^{-[38]}$ 第一个异构体外围四元环的一个硼原子, 同样也可以通过去掉 $B_{28}^{-[39]}$ 密堆积结构边缘上的两个硼原子而得到。异构体 III 中心带有五元环孔洞。五元环最早是在 $B_{21}^{-[36]}$ 实验上看到, 之后实验上看到带有五元环的团簇有 $B_{23}^{-[35]}$ 、 $B_{24}^{-[36]}$ 、 $B_{25}^{-[37]}$ 以及最近本课题组研究发现的 $B_{29}^{-[40]}$ 。

3.5.2 分子轨道分析

B_n^- ($n=3-25$) 在实验上看到的结构大都为平面或者准平面的结构, 其中有的是全充满密堆积结构, 有的会带有四元环、五元环缺陷。 B_{27}^- 是之前在实验上看到的第一个带有六元环的准平面硼团簇。由目前本课题的结果可知, B_{26}^- 在实验光谱上看到的最主要的异构体是中心带有六元环的准平面结构, 也就意味着 B_{26}^- 是带有六元环孔洞最小尺寸的裸硼团簇。本课题采用 Gaussian 程序对异构体 I 进行分子轨道分析。因为异构体 I 有单电子, 是开壳层的准平面结构。因此分析时选择其相应的平面、-2 价的闭壳结构来分析轨道及成键。通过分析发现 B_{26}^{2-} 有 8 个离域的 π 轨道。然后, 针对 -2 价的 B_{26}^{2-} 的平面几何结构以及离域的 π 轨道数目, 寻找其对应的碳氢化合物。通过几何相似性的比较以及一定的理论计算, 发现含有 4 个碳六元环的平面结构 $C_{17}H_{11}^+$ 具有与 B_{26}^{2-} 相同数目和类似形状的 π 轨道, 比较可以看出二者的 π 轨道基本是一一对应的(图 3.7)。因此, 结构 I 可看作是 $C_{17}H_{11}^+$ 的全硼类似物。另外, 对于实验光谱上看到的次要异构体 III 和无法排除的异构体 II, CMO 分析发现它们 -2 价的闭壳结构均有 9 个离域 π 轨道(图 3.8 和图 3.9)。

3.5.3 化学成键分析

图 3.10 是异构体 I (B_{26}^{2-}) 与其碳氢类似物 $C_{17}H_{11}^+$ 的 AdNDP 成键分析对照。对于 B_{26}^{2-} 来说, 共有 40 对价电子。其中有 16 个 B-B 形成的 2c-2e σ 定域键, 这些键由分布在整個结构外围的一圈硼原子形成, 它们的占据值为 1.78-1.96 |e|; 结构内部的 10 个硼原子除了彼此成键, 还与外围的硼原子成键, 这样便形成 16 个离域的 3c-2e σ 键, 其占据值为 1.64-1.94 |e|。剩下的电子正好可以形成 8 个多中心的 π 键: 1 个 4c-2e π 键, 5 个 5c-2e π 键以及 2 个 6c-2e π 键, 它们的占据值为 1.60-1.93 |e|。

碳氢类似物 $C_{17}H_{11}^+$ 的成键与硼团簇结构是类似的。首先, 有 20 个 C-C 形成的 2c-2e σ 定域键, 11 个 C-H 形成的定域 2c-2e σ 键。多中心 π 键成键的位置与硼团簇结构 I (B_{26}^{2-}) 中的分布是一样的, 包括 4 个 3c-2e π 键和 4 个 4c-2e π 键, 占据值为 1.66-1.89 |e|。另外, 体系的成键主要采用 AdNDP 程序中用户指导下的方法进行分析。因此, 体系的成键分析方案往往不止一种。图 3.11 给出了异构体 I (B_{26}^{2-}) 的另一种成键模式。其中, 结构的 σ 键与之前的方案中的成键是一样的。不同之处在于 8 个多中心 π 键的分析。该方案包括 4 个 4c-2e π 键(ON=1.64-1.86 |e|), 2 个 5c-2e π 键(ON=1.85-1.89 |e|), 1 个 6c-2e π 键(ON=1.57 |e|)和 1 个 8c-2e π 键(ON=1.86 |e|)。整体成键的占据值都在可接受范围内。

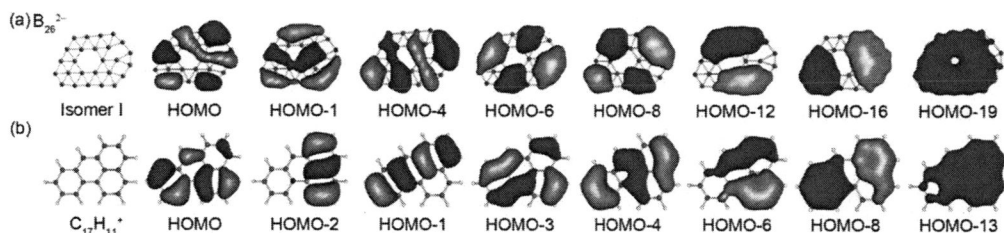


图 3.7 闭壳层 B_{26}^{2-} (异构体 I) 的 π 轨道(a)与多环碳氢化合物 $C_{17}H_{11}^+$ (b) π 分子轨道对比。

Fig. 3.7 Comparison of the canonical π molecular orbitals of the closed-shell B_{26}^{2-} (a) and the polycyclic aromatic hydrocarbon $C_{17}H_{11}^+$ (b).

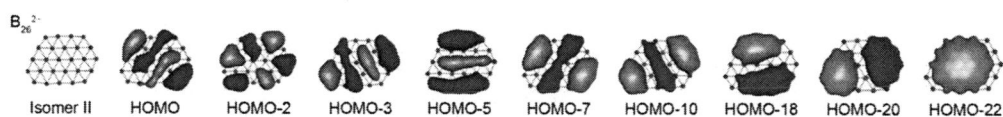


图 3.8 闭壳层 B_{26}^{2-} (异构体 II) 的 π 分子轨道。

Fig. 3.8 The canonical π molecular orbitals of the isomer II of closed-shell B_{26}^{2-} .

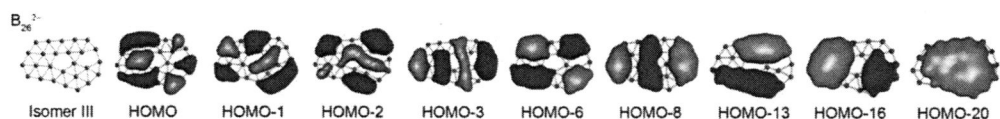


图 3.9 闭壳层 B_{26}^{2-} (异构体 III) 的 π 分子轨道。

Fig. 3.9 The canonical π molecular orbitals of the isomer III of closed-shell B_{26}^{2-} .

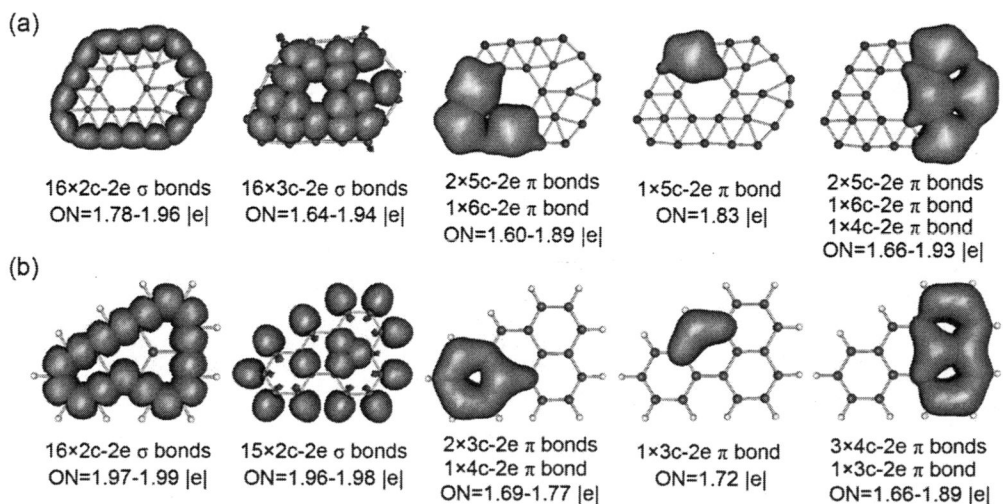


图 3.10 B_{26}^{2-} (异构体 I) AdNDP 成键分析(a)与多环碳氢化合物 $C_{17}H_{11}^+$ (b)成键对比。

Fig. 3.10 Comparison of the AdNDP analyses for B_{26}^{2-} corresponding to isomer I of B_{26}^{2-} (a)

and the polycyclic aromatic hydrocarbon $C_{17}H_{11}^+$ (b). The occupation numbers (ONs) are shown.

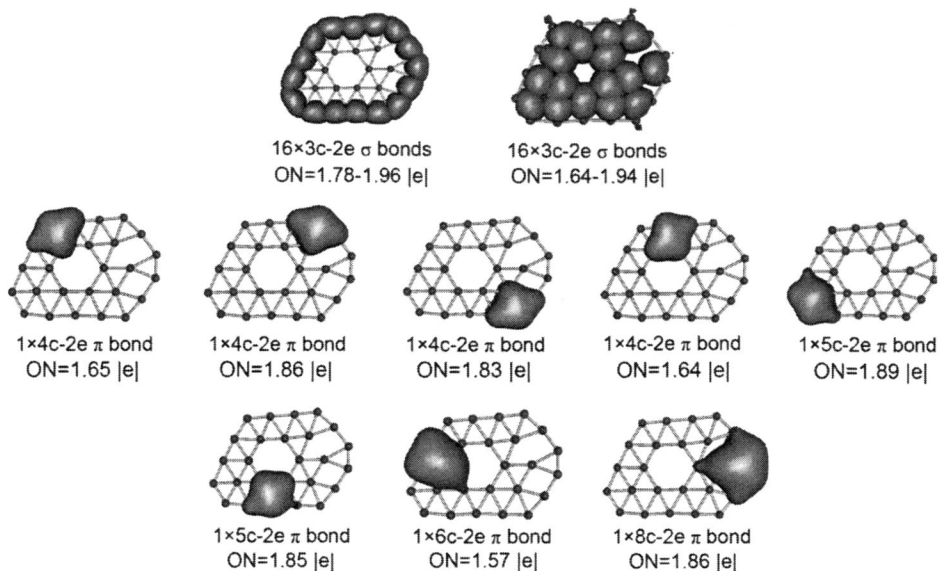


图 3.11 另一种 B_{26}^{2-} (异构体 I) AdNDP 成键分析。

Fig. 3.11 Another AdNDP analyses for B_{26}^{2-} corresponding to isomer I of B_{26}^{2-} .

3.6 结论

通过第一性原理计算与实验光电子能谱相结合的方法,对 B_{26}^{2-} 几何电子结构与光谱性质进行了探索。基于高水平的从头算方法,采用两种独立搜索程序对其进行全局极小结构搜索,发现有三个低能量异构体对实验光谱有贡献。异构体 I 是带有中心六元环的最小负离子硼团簇,结构 II 是准平面的密堆积结构,而异构体 III 带有中心五元环。在绝对 0 K 时,结构 II 是能量最低即最稳定结构;随着温度的增加,结构 I 和 III 的能量发生变化,且结构 I 在 440 K 左右稳定于结构 II,成为全局极小结构。理论模拟谱图与实验谱图对照后发现,实验谱图上主要的峰可以用结构 I 来解释;起峰位置处的弱峰,异构体 III 可以与之相对应;而异构体 II 同样存在可以与实验谱图对应的特征峰。因此,在实验光谱上这三个异构体共存。目前的研究结果可看出, B_{26}^{2-} 的势能面比较复杂。结合已有裸硼团簇的研究发现, B_{26}^{2-} 是从 B_{25}^{2-} (带有五元环)到 B_{27}^{2-} (带有六元环)的结构过渡。六元环这一几何特点,是更大尺寸平面硼团簇甚至于硼石墨烯形成的关键特征结构之一。

本章我们对 B_{26}^{-} 几何电子结构与光谱性质理论计算方面，主要采用 PBE0/6-311+G* 以及 CCSD(T)/6-311G*//PBE0/6-311+G* 的方法进行相对能量的计算，结合实验光谱从而确定该负离子团簇势能面上的最稳定结构。基于众多有关硼团簇的理论与实验文献报道，杂化泛函 PBE0 方法对于中等尺寸裸硼团簇 B_n^{-} ($n = 3-30$) 尺寸范围内异构体的电子结构能量计算是合适的。而耦合簇方法是目前理论计算中最精确的从头算方法，本课题采用三级相关能微扰的 CCSD(T) 方法计算异构体的能量，其计算结果是精确可信的。在基组选择方面，使用考虑极化和弥散函数后的劈裂价键基组 6-311+G*，这样的组合基组可以全面地描述体系状态的波函数。但必须指出，本课题采用 Molpro 程序下 CCSD(T)/6-311G* 计算时，并没有采用更高级别的基组，这主要是因为 CCSD(T) 方法尤其是对开壳层体系的计算，采用更高级别的基组，对计算资源、计算机硬件和计算时长等各方面都需要更高的要求。因此，我们使用 CCSD(T)/6-311G* 方法进行异构体能量的计算，在有限的计算资源条件下得到相对可靠的计算结果。

第四章 半夹心 NiB_{13}^+ 和完美平面 NiB_{13}^- 理论研究

4.1 引言

硼典型的缺电子性质使其团簇主要形成具有多中心键的结构。气相 $\text{B}_n^{-/0}$ 团簇在 $n = 3-30, 35, 36$ ^[35-47] 尺寸范围内其光电子能谱实验上均被证明是二维的平面或准平面结构。近期, 课题组与同行小组合作不仅在气相实验中看到了第一个全硼富勒烯 $D_{2d} \text{B}_{40}^{-[57]}$, 而且还观测到了硼球烯家族的新成员 $\text{C}_3/\text{C}_2 \text{B}_{39}^{-[59]}$ 。随后, 基于从硼球烯团簇出发总结出的结构以及成键规律, 涌现出很多对新型硼球烯家族成员以及在此基础上对其进行化学修饰的研究^[57-67]。李思殿等人对手性阳离子硼球烯 $\text{C}_1 \text{B}_{41}^+$ 和 $\text{C}_2 \text{B}_{42}^{2+ [60]}$ 以及金属硼球烯 $\text{Ca@B}_{39}^{-[64]}$, $\text{Ca@B}_{38}^{[65]}$, $\text{Ca@B}_{37}^{-[66]}$ 体系进行了理论预测。Bai 等人在 DFT 水平下研究了金属硼球烯 $\text{M@B}_{40}^{[63]}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{M@B}_{40}^{[63]}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}$)。Tian 等人理论预测了 $\text{Li}_4\text{B}_{36}^{[67]}$, 发现该体系全局极小结构为外挂式的金属硼球烯。

近年来, 负离子光电子能谱结合密度泛函理论计算已成为探究气相中负离子硼团簇体系的有效手段。同样该研究手段也可以有效地用于研究由裸硼团簇掺杂金属原子形成的体系, 其结构与性质可以得到很好的预测和表征。早期, 最先研究的是较小尺寸负离子团簇 $\text{B}_6^- - \text{B}_{11}^{-[69,70]}$ 掺杂金属包括主族元素 Al, 过渡金属 Au、Co、Ru 等体系, 结果表明金属原子的加入对整个体系的结构与性质有着不同程度地影响^[68,71-76], 同时金属原子与硼体系的相互作用也因体系而异。 CoB_{12}^- 和 $\text{RhB}_{12}^{-[77]}$ 具有相似的光电子能谱特征, 在气相上看到的均为半三明治结构。 $\text{CoB}_{16}^{-[78]}$ 在气相光谱实验上看到是两个能量几乎简并, 具有不同对称性的鼓状结构, Co 处于 B_{16} 环形成的双环管子中心, 与 16 个 B 原子形成高配位数的配位键。而 $\text{Co@B}_{18}^{-[86]}$ 的全局极小结构却是一个完美的平面结构, Co 与分子内部的 7 个 B 原子形成七配位键, 与 18 个 B 原子处于同一平面内。近期, 通过光电子能谱实验、广泛的全局结构搜索以及高精度的理论计算对 $\text{Ta@B}_{20}^{-[79]}$ 进行结构和性质研究, 发现该负离子团簇气相光谱上看到两个异构体, 其中 $[\text{B}_2\text{-Ta@B}_{18}]^-$ 是目前硼团簇乃至化学上配位数最高的分子转子, 另一个 $[\text{Ta@B}_{20}]^-$ 则是高对称性的双环鼓状结构。

本章主要基于较小尺寸 $\text{B}_{13}^{+/0}$ 团簇的全局极小结构, 对其掺杂 Ni 原子后的全局极小结构以及性质进行理论预测。初步结果发现, 不管是在 B_{13}^+ 分子马达结构的基础上掺杂 Ni 还是 B_{13}^- 的密堆积三链结构上掺杂 Ni, 这些结构均不是能量最稳定的结构, 反而是相对能量较高的异构体。本课题主要采用 MH 算法和 TGMIn 算法

对 $\text{NiB}_{13}^{+/-}$ 进行全局结构的搜索,从得到的备选异构体看出其势能面是比较复杂的,出现具有许多不同几何特征的异构体。对于 NiB_{13}^{+} 来说,在 PBE0、TPSSh 以及 CCSD(T)方法下,异构体 1 能量均是最稳定的。异构体 1 整体为碗状结构,Ni 原子处于由外围 9 个硼原子与内部 4 个硼原子组成的分子片段的中心上方。而对于 NiB_{13}^{-} 体系来说,在 PBE0 水平下能量最低的同样为半夹心结构(7),较结构 6 仅稳定 0.02 eV。然而,在 TPSSh 以及 CCSD(T)方法下,最稳定的结构是异构体 6。该结构中 Ni 原子处于 8 个硼原子的中心,与硼原子配位形成具有 C_{2v} 对称性的完美平面结构。

4.2 理论方法

所有异构体单重态、三重态的电子结构计算均采用 Gaussian 09 程序完成。 NiB_{13}^{+} 和 NiB_{13}^{-} 团簇的全局极小结构搜索,同样采用两种搜索程序:MH^[97,98]和 TGMIn^[100,101]。在 PBE0/6-311+G*、TPSSh^[129]/6-311+G*水平下对初始结构进行优化与频率分析,进而比较相对能量。采用高斯程序下的 CCSD(T)/6-311+G*方法对能量靠前的异构体进行单点能计算,确定最稳定结构。初始结构大部分从搜索程序获得;除此之外,还采用 GaussView 手工搭建可能存在的结构,并基于早期一些已知的小尺寸硼团簇异构体。进行 MH、TGMIn 程序搜索时,分别从不同的初始结构出发,搜索得到很多具有不同几何形状的备选异构体。其中,有 Ni 原子处于分子上方形成的半三明治结构;有的 Ni 原子与 B 原子处于同一平面,形成共平面结构;还有 Ni 原子处于结构中心形成的半管状或是笼状结构。可见,该裸硼团簇掺杂金属体系其原子数虽然较少,但其势能面上的结构分布情况还是较难探索的。随后,我们对阳离子体系以及负离子体系在相应计算方法下,对能量在前面的异构体进行了频率分析计算,以确保这些低能量异构体都没有虚频,保证是势能面上的真正极小结构。上述计算方法下相对能量比较时均考虑了零点校正能。采用 AdNDP 程序^[103,104]进行异构体的化学成键分析,不同类型的成键可视化均采用 Molekel 程序^[126]完成。通过 GaussView^[128]软件实现团簇异构体和分子轨道的可视化。

4.3 NiB_{13}^{+} 结果与讨论

4.3.1 结构搜索与分析

NiB_{13}^{+} 的异构体搜索主要采用 MH 和 TGMIn 程序,结合高斯程序手工搭建,目前共在体系势能面上找到大约 1500 个驻点。采用程序搜索结构时,从不同的初始结构出发,根据搜索情况,对所设置的参数不断调整,从而获得数目较多且有效

的结构。从不同的初始结构出发搜索, 均能得到现在最稳定的结构, 即结构 **1**。比如说初始结构为异构体 **2**, 在 Minima Hopping 程序下设置适合体系的参数, 轻易地找到了目前最稳定的异构体 **1**。图 4.1 给出了 NiB_{13}^+ 在 PBE0 水平下 2.0 eV 以内的所有低能量异构体和相对能量大小。这些相对能量的计算均包括了零点校正能。对于包含过渡金属原子的体系来说, 通常进行几何结构优化时会考虑多重态结构的出现, 因此我们在比较该阳离子团簇结构的能量时, 对多个异构体的三重态也进行了优化, 确保计算数据的完整以及正确性。在 PBE0、TPSSH 以及 CCSD(T) 三种方法下, 异构体 **1** 能量分别比异构体 **2** 稳定 0.38 eV、0.43 eV 和 0.35 eV (图 4.2(a))。在目前计算得到的前五个异构体中, 结构 **3** 是 **1** 对应的三重态, 可见该结构的三重态并没有单重态稳定。我们也对 1.0 eV 以内其他异构体的三重态进行了优化计算, 它们的能量较高, 不是最稳定的结构。

异构体 **1** 是半夹心结构。作为配体的 B_{13} 片段不同于 B_{13}^- 光电子能谱上看到的密堆积硼三链结构, 而是与 B_{13}^+ 的分子马达(外围 B_{10} +内部的 B_3)具有相似的几何结构特征, 表现为外围有 9 个 B 原子, 内部有 4 个 B 原子。该结构与我们最初设想的结构有一定的类似之处, Ni 原子同处于硼原子形成的分子片段上方, 不同的是 B_{13} 片段外围少了 1 个 B 原子, 内部多了 1 个 B 原子, 意味着 B_{13} 配体发生了原子的重排。结构 **2** 是在 B_{13}^- 团簇气相光电子能谱上看到主要结构的基础上掺杂 Ni 原子得到, Ni 原子处于硼三链结构中心上方, 整个结构同样是碗状半三明治结构。结构 **4** 和结构 **5** 是通过搜索程序搜索得到的结构。从几何角度来看, 与半管状的结构类似, Ni 原子处于半管状结构的中心位置与硼原子相互作用。从具有这样结构特征的异构体出发, 同样找到了较它们稳定的结构 **1**, 这就暗示出异构体 **1** 极有可能就是全局极小结构, 当然我们需要与实验结果相比较才能得以证实。

4.3.2 化学成键分析

图 4.3 是 NiB_{13}^+ 异构体 **1** 的 AdNDP 成键分析。对于 NiB_{13}^+ 体系来说, 共有 48 个价电子, 即可以形成 24 个键。异构体 **1** 的外围有 9 个硼原子, 形成 9 个 B-B 的 2c-2e 定域 σ 键, 它们的占据值为 1.82-1.91 |e|; 结构内部的 4 个硼原子除了彼此成键, 还有外围的硼原子相互作用, 因此内部的硼原子与外部的硼原子共形成 7 个离域的 σ 键包括 6 个 3c-2e σ 键以及 1 个 4c-2e σ 键, 占据值为 1.87-1.92 |e|。Ni 共有 10 个价电子, 除形成 2 个径向方向的孤对电子($3d_{xz}^2$ 、 $3d_{yz}^2$), 剩余的电子与 B_{13} 片段配位共形成 6 个键。其中, Ni 与内部的 B_4 形成 1 个 5c-2e π 键, 占据值为 1.99 |e|;

与外围的 B_9 形成 2 个 $10c-2e$ σ 键, 占据值为 1.91-2.00 $|e|$; 这三个键的形成主要是以 Ni 的 $3d_z^2$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{xy}$ 的贡献为主。另外, Ni 还与整个的 B_{13} 片段形成 3 个完全离域的多中心 π 键, 这三个键则主要来源于 B_{13} 片段, 它们的占据值为 2.00 $|e|$ 。

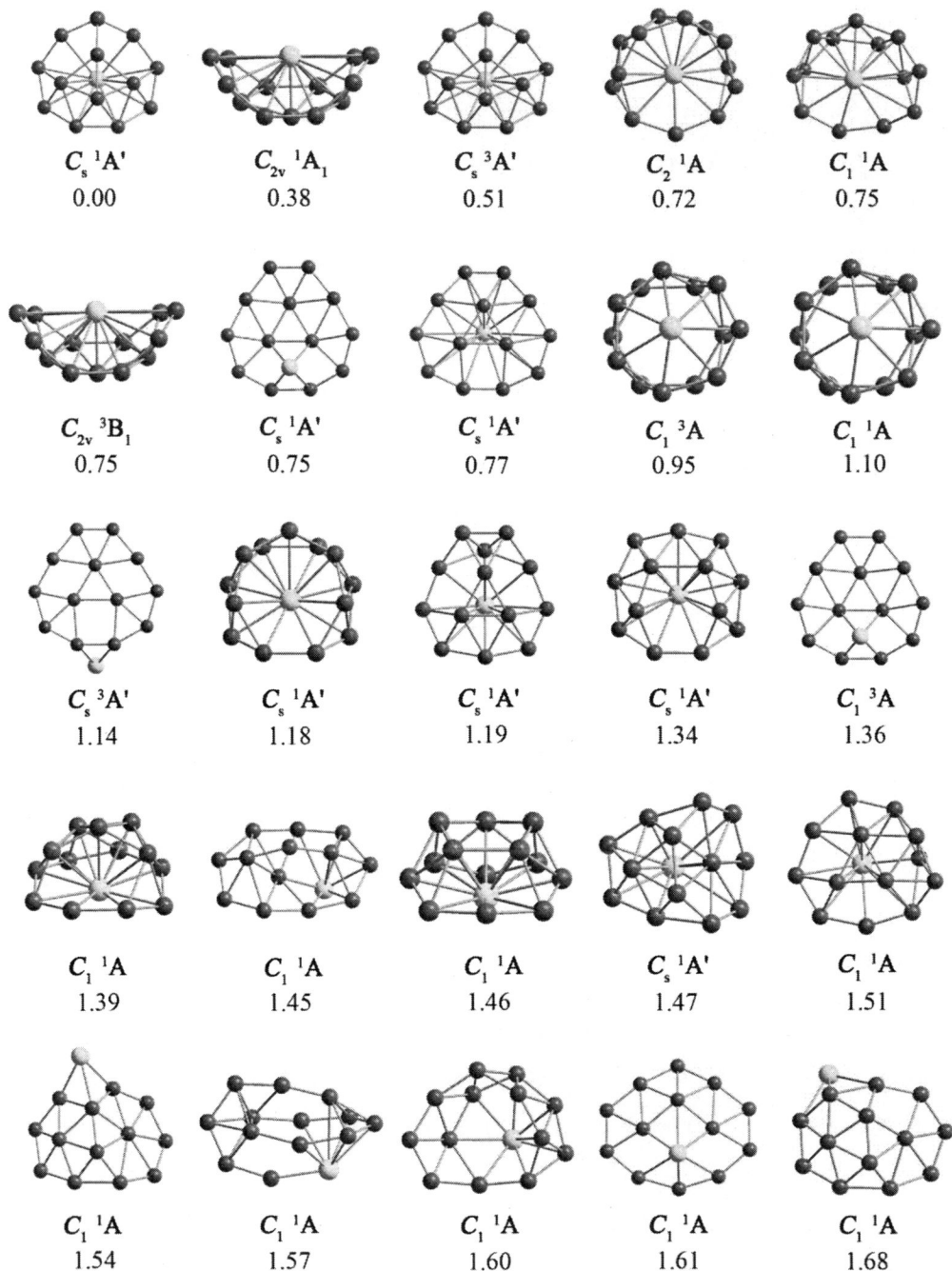
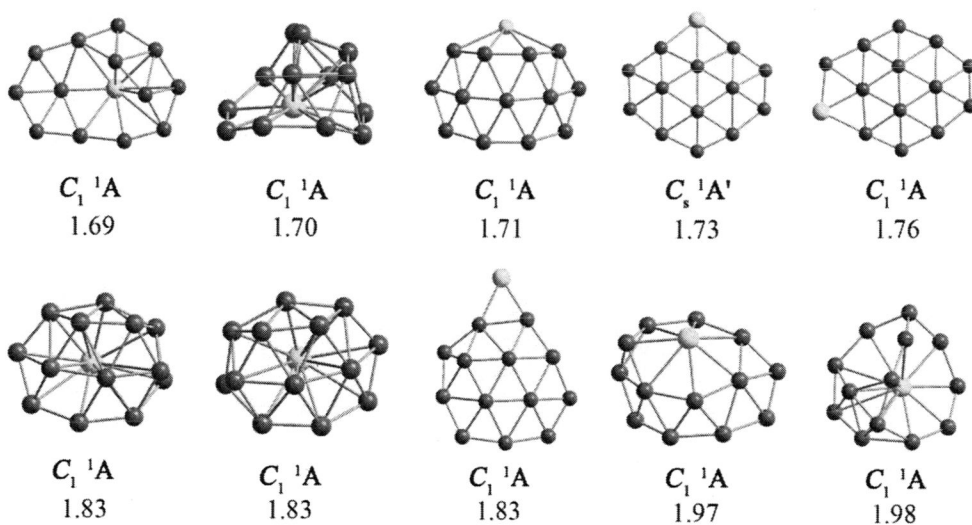


图 4.1 NiB_{13}^+ 在 2.0 eV 以内的低能量异构体。对所有结构在 PBE0/6-311+G* 水平进行相对能量

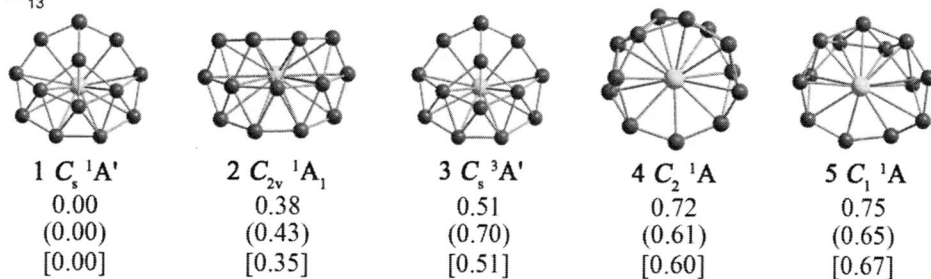
计算。所有能量值均包括零点能校正。相对能量单位为 eV。

Fig. 4.1 All optimized structures for the NiB_{13}^+ cluster within 2.0 eV of the global minimum at the PBE0/6-311+G* level. Zero-point energy (ZPE) corrections were done at PBE0, and the relative energies are shown in eV.

Fig. 4.1 Continued



(a) NiB_{13}^+



(b) NiB_{13}^-

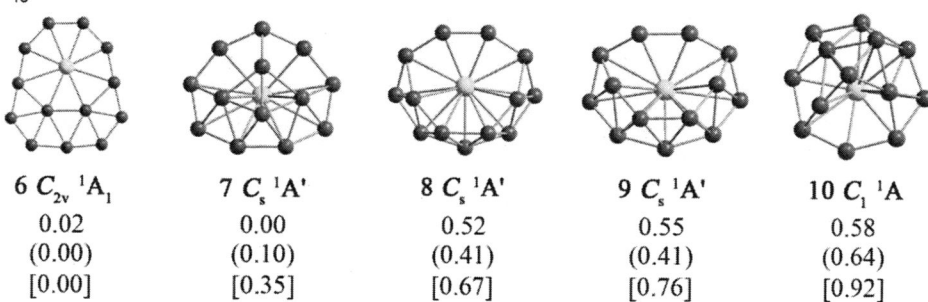


图 4.2 NiB_{13}^+ (a)与 NiB_{13}^- (b)前五个低能量异构体。对所有结构在 PBE0/6-311+G*、TPSSH/6-311+G*(圆括号中数据)以及 CCSD(T)/6-311+G*/PBE0/6-311+G*(方括号中数据)进行相对能量计算。相对能量单位为 eV。

Fig. 4.2 The top low-lying isomers of NiB_{13}^+ (a) and NiB_{13}^- (b). Relative energies are shown in eV at the PBE0/6-311+G*, TPSSH/6-311+G* (in parenthesis), and CCSD(T)/6-311+G*/PBE0/6-311+G* (in square brackets) levels. The energies are shown in eV.

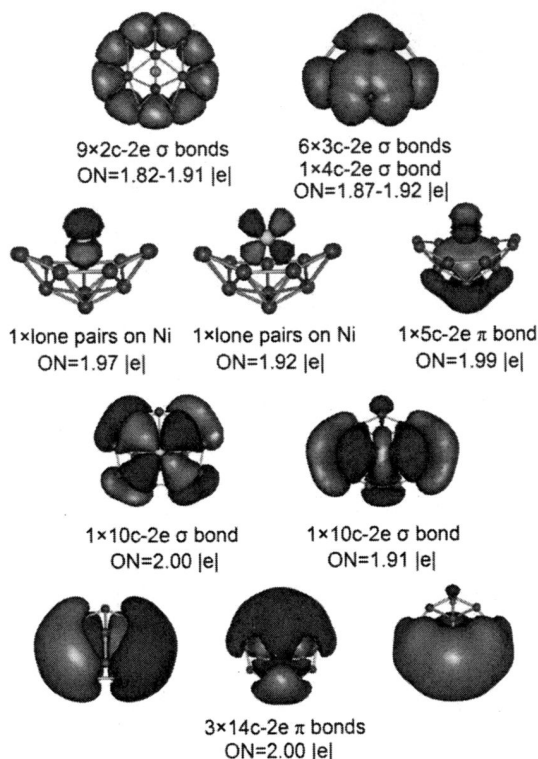


图 4.3 $C_5 \text{NiB}_{13}^+$ (1)的 AdNDP 成键模式。

Fig. 4.3 AdNDP bonding patterns of $C_5 \text{NiB}_{13}^+$ (1).

4.3.3 红外与拉曼模拟光谱

目前, 实验上主要采用红外光解离(IR-PD)的方法制备^[130,131]阳离子团簇, 而理论计算方面主要采用 DFT 方法对其结构与性质进行预测。图 4.4 给出了 NiB_{13}^+ 异构体 1 在 PBE0/6-311+G*方法下的 IR 与 Raman 模拟谱图。在 $0\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现很多的 IR 谱峰, 其中强度较高的 IR 谱峰主要在 $1205\text{ cm}^{-1}(\text{a}'')$, $1129\text{ cm}^{-1}(\text{a}')$, 888

$\text{cm}^{-1}(\text{a}'')$, $803 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$ 和 $623 \text{ cm}^{-1}(\text{a}'')$, 其它的 IR 活性振动相对来说较弱。同样, Raman 模拟谱在整个波数范围内也出现了强度不同的很多峰, 强度较高的 Raman 谱峰出现在 $1129 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$, $803 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$, $758 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$, $708 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$ 和 $406 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$ 。谱图中这些强度较高的峰主要来自于 B_{13} 片段的振动。Raman 谱图中, $758 \text{ cm}^{-1}(\text{a}')$ 对应的是异构体 **1** 的“呼吸振动”模式, 其中 Ni 原子在振动过程中是基本保持不动的。

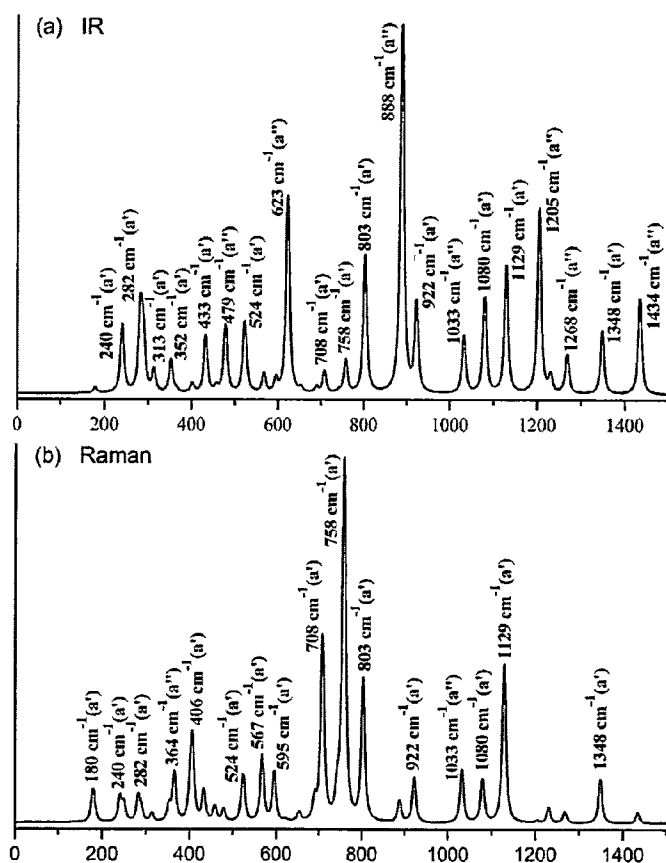


图 4.4 $\text{C}_5 \text{NiB}_{13}^+(1)$ 的红外(a)及拉曼模拟谱(b)。振动频率单位为 cm^{-1} 。

Fig. 4.4 Simulated (a) Infrared and (b) Raman spectra of $\text{C}_5 \text{NiB}_{13}^+(1)$ with typical vibrational frequencies indicated in cm^{-1} .

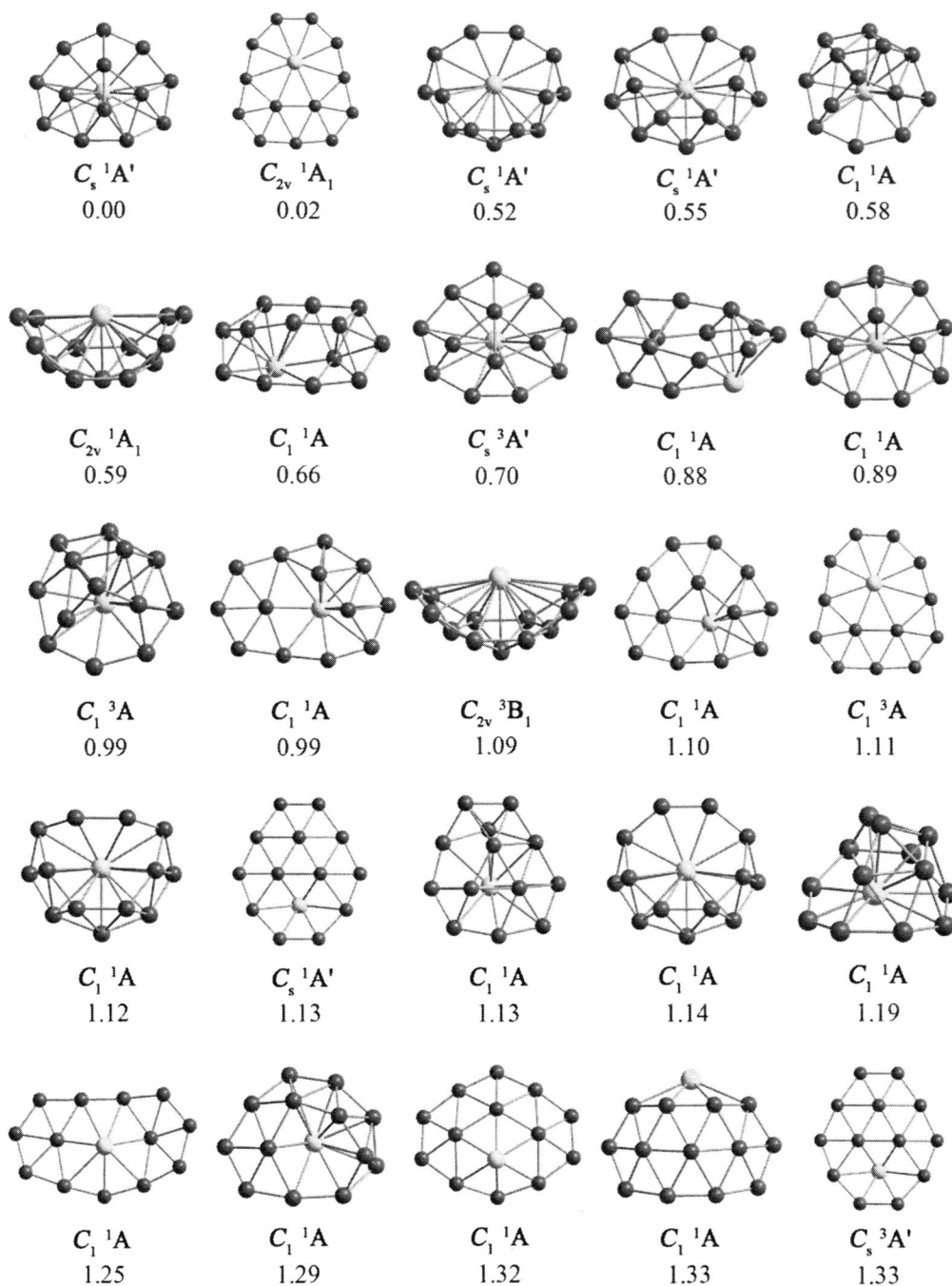
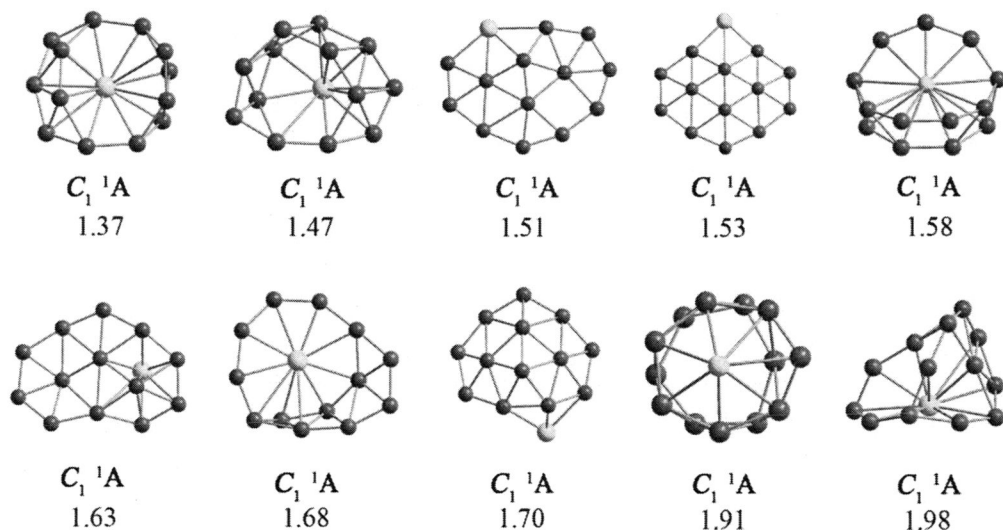


图 4.5 NiB_{13}^- 在PBE0/6-311+G*下2.0 eV以内的低能量异构体及考虑零点校正能后的相对能量, 相对能量单位为 eV。

Fig. 4.5 Low-lying isomers and their relative energies of NiB_{13}^- with ZPE corrections indicated in eV

at PBE0/6-311+G*level.

Fig. 4.5 Continued



4.4 NiB_{13}^- 结果与讨论

4.4.1 结构分析

针对 NiB_{13}^- 体系的异构体搜索我们同样采用 MH 和 TGMIn 程序。同文章上文提到的，在搜索过程中从不同的初始结构出发，探索负离子体系势能面上的全局极小点。目前，搜索得到的异构体数目并不是很多，大约在体系势能面上找到 500 个驻点。除了计算比较搜索得到异构体的能量，我们还对 NiB_{13}^+ 体系中已有的异构体加 2 个电子后的结构也进行了优化计算。目前在 PBE0/6-311+G*水平下，2.0 eV 以内的低能量异构体共有 50 个。图 4.5 给出了 NiB_{13}^- 在 PBE0 水平下 2.0 eV 以内的 50 个低能量异构体及相对能量大小，相对能量的计算均包括了零点校正能。同理，低能量异构的三重态结构其能量计算也是要考虑在内的。图 4.2(b)给出目前负离子体系前五个异构体在三种不同计算方法下的相对能量大小。结果可以看出，在 PBE0/6-311+G*水平下，同 $C_5 \text{NiB}_{13}^+(1)$ 相同的半夹心结构 7 是负离子体系中最稳定的。在该计算方法下，异构体 6 仅比异构体 7 能量高 0.02 eV，二者几乎是等能量异构体。在 TPSSh/6-311+G*以及 CCSD(T)/6-311+G*水平下， $C_{2v} \text{NiB}_{13}^-(6)$ 成为最稳定结构，较半夹心结构 7 分别稳定 0.10 eV 和 0.35 eV。因此，我们认为该结构可能为全局极小。结构 6 整体呈现平面特征，且具有较高的对称性，其中 Ni 原子处于 8

个硼原子的中心并与之作用,体现出类似 $\text{Co} \in \text{B}_{18}^{-[86]}$ 全局极小结构的结构特征。另外,该结构的上半部分与小尺寸金属掺杂的负离子硼团簇 CoB_8^- 、 $\text{RuB}_9^{-[72]}$ 的轮状分子相似。

4.4.2 光电子能谱模拟

我们在 PBE0/6-311+G* 水平下计算了目前最稳定的异构体 **6** 的垂直电子剥离能 VDE, 并采用 TD-PBE0 方法对结构 **6** 进行了 PES 模拟(图 4.6), 希望可以为今后 NiB_{13}^- 的实验表征提供一定的理论依据。 NiB_{13}^- 为闭壳层体系, 电子激发后得到的激发态均为二重态, 模拟图中的竖线代表相应峰位处的激发态。理论计算得到的基态 VDE 值为 4.12 eV, 代表基态负离子结构与其所对应中性结构之间的单电子跃迁。

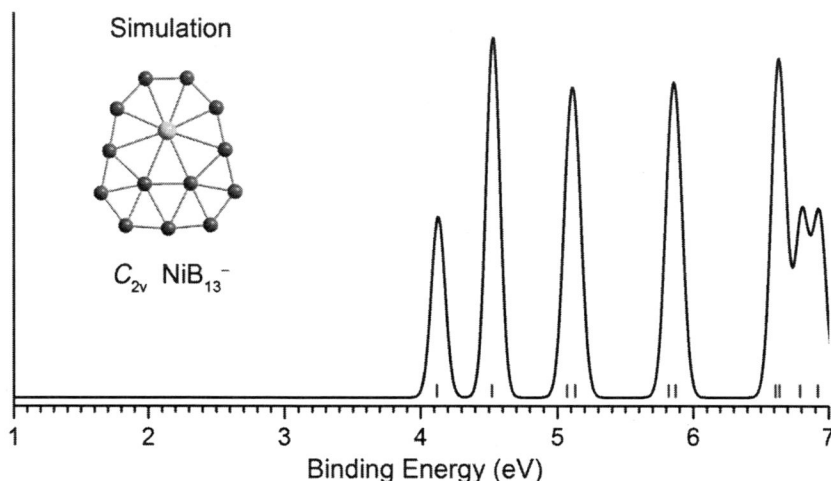


图 4.6 TD-PBE0/6-311+G* 水平下 $\text{C}_{2v} \text{NiB}_{13}^-$ (**6**) 的 PES 模拟谱。

Fig. 4.6 Simulated photoelectron spectra of $\text{C}_{2v} \text{NiB}_{13}^-$ (**6**) at the PBE0/6-311+G* and TD-PBE0 levels.

4.5 本章小结

基于早期的实验探索, 我们知道 B_{13}^+ 是典型的 Wankel motor, 结构外围有 10 个 B 原子, 内部有 3 个 B 原子; 内部的 B_3 几乎可以绕着外围的 B_{10} 进行自由的转动, 其 σ 与 π 成键均满足 $4n+2$ 休克尔规则, 是双重芳香性体系。而 B_{13}^- 则是密堆积的准平面结构。本章我们主要通过 MH 和 TGMIn 全局极小搜索程序、DFT 计算以及化学成键分析对 $\text{B}_{13}^{+/-}$ 基础上掺杂过渡金属 Ni 所形成的 NiB_{13}^+ 和 NiB_{13}^- 两个

体系进行了初步的探索。通过全局搜索以及 PBE0、TPSSH 和 CCSD(T)水平下的理论计算发现, NiB_{13}^+ 形成半夹心结构, NiB_{13}^- 则形成具有八配位 Ni 的完美平面结构。特别是负离子体系中平面结构的出现, 有望成为目前理论预测的最小镍杂硼石墨烯团簇, 为金属掺杂硼石墨烯的实验探索提供了参考价值。

第五章 总结与展望

5.1 论文主要结论

本论文主要采用第一性原理理论计算结合负离子光电子能谱实验，对中等尺寸裸硼团簇 $B_{26}^{-/0}$ 以及较小尺寸 $B_{13}^{+/0}$ 掺杂过渡金属 Ni 体系进行了系统的理论与实验研究。本论文主要结论和创新点如下：

1. 通过大量的结构搜索以及对异构体在不同方法下的能量计算，并结合对 B_{26}^{-} 的光电子能谱解析，成功的找到了可以完美解释其实验光谱的全局极小结构。在 B_{26}^{-} 的光电子能谱上观察到三个低能量异构体的存在。主要存在的异构体 I 结构中心带有六元环孔洞，边缘有四元环缺陷，与 B_{27}^{-} 实验上看到的主要结构相似。 B_{26}^{-} 由于其光电子能谱和势能面的复杂性，长期以来未得到表征。本论文结合理论与实验，首次确定 B_{26}^{-} 是最小的含 B_6 六元环孔洞的负离子硼团簇，并且该结构可看作是硼墨烯的结构单元。

2. 我们对 NiB_{13}^{+} 和 NiB_{13}^{-} 两个体系主要采用 MH 和 TGMIn 程序进行全局极小搜索。结果发现， NiB_{13}^{+} 具有半夹心状结构。该异构体中 B_{13} 片段不再是准平面结构，而是较为弯曲的碗状结构，Ni 原子处于碗状结构的中心上方，与 B_{13} 片段(外环的 B_9 +内环的 B_4) 进行配位，形成以金属原子为配位中心的配合物。与 NiB_{13}^{+} 不同的是， NiB_{13}^{-} 呈稳定的完美平面结构。其中 Ni 原子处于 B_8 环中心，形成具有 η^8 - B_8 单元的最小镍杂硼墨烯团簇。

5.2 工作展望

1. B_{26}^{-} 全局极小结构的发现填补了 B_n^{-} ($n=3-30$) 尺寸区域内长久以来的空白。接下来，我们采用第一性原理理论计算，探索具有多个六元环的更大尺寸的 2D 平面硼团簇，研究它们的成键模式以及发现体系稳定存在的本质，为硼墨烯的理论与实验研究提供一定基础。

2. 目前，对于 NiB_{13}^{+} 和 NiB_{13}^{-} 体系，不管是势能面全局结构的搜索还是异构体能量的计算都只进行了初步的探索。因此，我们还需要更多的时间与精力来确定 NiB_{13}^{+} 和 NiB_{13}^{-} 势能面上的全局极小结构，分析它们的化学成键，并期望与相关的实验工作相互补充，发现具有新颖结构的金属掺杂的硼团簇。

参 考 文 献

- [1] F. A. Cotton, Transition – metal compounds containing clusters of metal atoms [J]. Quarterly Review, Chemistry Society, 1966, 20, 389.
- [2] 王广厚, 团簇物理学 [M]. 上海, 上海科学技术出版社, 2003.
- [3] S. Bjornholm, Clusters, condensed matter in embryonic form [J]. Comtemp Phys., 1990, 31, 309.
- [4] G. D. Stein, Atoms and molecules in small aggregates [J]. Phys. Teach., 1979, 17, 503.
- [5] 王广厚, 团簇物理的新进展 [J]. 物理学进展, 1994, 14, 121.
- [6] E. W. Becker, Strahlen aus kondensierten atomen und molekelnim hochvakuum [J]. Z. Phys., 1956, 146, 333-338.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318, 162-163.
- [8] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon [J]. Nature, 1990, 347, 354-358.
- [9] J. Li, X. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, Au₂₀: a tetrahedral cluster [J]. Science, 2003, 299, 864-867.
- [10] M. Ji, X. Gu, X. Li, X. G. Gong, J. Li and L. S. Wang, Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic and Geometrical Structures of the Au₃₂ Cluster [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 7119-7123.
- [11] 涂学炎, 王登武, 陈秀敏, Ru_n (n = 2~8) 金属团簇的结构和能级分布的 DFT 研究 [J]. 结构化学, 2004, 23, 940-945.
- [12] R. Taylor, J. P. Hare, A. a. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto, Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C₆₀ and C₇₀: The third form of carbon [J]. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, 1423-1425.
- [13] W. J. Tian, H. Bai, H. G. Lu, Y. B. Wu and S. D. Li, Planar D_{2h} B₂₆H₈, D_{2h} B₂₆H₈²⁺, and C_{2h} B₂₆H₆: Building Blocks of Stable Boron Sheets with Twin-Hexagonal Holes [J]. J Clust Sci, 2013, 24, 1127-1137.
- [14] L. J. Zhao, W. J. Tian, T. Ou, H. G. Xu, G. Feng, X. L. Xu, H. J. Zhai, S. D. Li and W. J. Zheng, Structures and chemical bonding of B₃O₃⁻⁰ and B₃O₃H⁻⁰: A combined

- photoelectron spectroscopy and first-principles theory study [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 124301.
- [15] W. J. Tian, L. J. Zhao, Q. Chen, T. Ou, H. G. Xu, W. J. Zheng, H. J. Zhai and S. D. Li, Photoelectron spectroscopy of $B_4O_4^-$: Dual 3c-4e π -hyperbonds and rhombic 4c-4e σ -bond in boron oxide clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142, 134305.
- [16] W. J. Tian, X. R. You, D. Z. Li, T. Ou, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, A first-principles study on the $B_5O_5^{+/0}$ and $B_5O_5^-$ clusters: The boronoxide analogs of $C_6H_5^{+/0}$ and CH_3Cl [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143, 064303.
- [17] J. C. Guo, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Face-Capping μ^3 -BO in $B_6(BO)_7^-$: Boron Oxide Analogue of $B_6H_7^-$ with Rhombic 4c-2e Bonds [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 11587-11591.
- [18] 姚文志, 硼氧及硼金团簇结构与性质的理论研究. 山西大学博士学位论文, 2010.
- [19] 姚文志, 姚建斌, 李新宝等, $B_2Au_2^{0/-/-2}$: 硼金团簇中的硼-硼多重键 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29, 1219-1224.
- [20] 姚文志, 卢章辉, 李思殿, 从头计算方法比较研究 B_2Au_4 , Al_2Au_4 和 $BAlAu_4$ 的几何和电子结构 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30, 2233-2240.
- [21] 王若曦, 张冬菊, 朱荣秀等, 硼碳团簇 $B_nC_2(n=1-6)$ 的理论研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65, 2092-2096.
- [22] W. J. Tian, H. G. Xu, X. Y. Kong, Q. Chen, W. J. Zheng, H. J. Zhai and S. D. Li, Photoelectron spectroscopy of lithium and gold alloyed boron oxide clusters: charge transfer complexes, covalent gold, hyperhalogen, and dual three-center four-electron hyperbonds [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 5129.
- [23] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354, 56-58.
- [24] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, 363, 603-605.
- [25] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls [J]. *Nature*, 1993, 363, 605-607.
- [26] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films [J].

- Science, 2004, 306, 666-669.
- [27] C. L. Perkins, M. Trenary and T. Tanaka, Direct observation of $(B_{12})(B_{12})_{12}$ supericosahedra as the basic structural element in YB66 [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77, 4772-4775.
- [28] L. Hanley, J. L. Whitten and S. L. Anderson, Collision-induced dissociation and ab initio studies of boron cluster ions: Determination of structures and stabilities [J]. J. Phys. Chem., 1988, 92, 5803-5812.
- [29] R. Kawai and J. H. Weare, Anomalous stability of B_{13}^+ clusters [J]. Chem. Phys. Lett., 1992, 191, 311-314.
- [30] I. Boustani, Systematic LSD investigation on cationic boron clusters: B_n^+ ($n = 2-14$) [J]. Int. J. Quantum Chem., 1994, 52, 1081-1111.
- [31] J. E. Fowler and J. M. Ugalde, The curiously stable B_{13}^+ cluster and its neutral and anionic counterparts: The advantages of planarity [J]. J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 397-403.
- [32] S. J. Laplaca, 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] I. Boustani, Structure and stability of small boron clusters A density functional theoretical study [J]. Chem. Phys. Lett., 1995, 240, 135-140.
- [34] T. B. Tai, D. J. Grant, M. T. Nguyen and D. A. Dixon, Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron Clusters (B_n , $n = 5-13$) and Their Anions [J]. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 994-1007.
- [35] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, B_{22}^- and B_{23}^- : All-boron analogues of anthracene and phenanthrene [J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 18065-18073.
- [36] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W. L. Li, C. Romanescu, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Understanding boron through size-selected clusters: Structure, chemical bonding, and fluxionality [J]. Accounts Chem. Res., 2014, 47, 1349-1358.
- [37] Z. A. Piazza, I. A. Popov, W. L. Li, R. Pal, X. C. Zeng, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, A photoelectron spectroscopy and ab initio study of the structures and chemical bonding of the B_{25}^- cluster [J]. J. Chem. Phys., 2014, 141, 034303.
- [38] W. L. Li, R. Pal, Z. A. Piazza, X. C. Zeng and L. S. Wang, B_{27}^- : Appearance of the

- smallest planar boron cluster containing a hexagonal vacancy [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142, 204305.
- [39] Y. J. Wang, Y. F. Zhao, W. L. Li, T. Jian, Q. Chen, X. R. You, T. Ou, X. Y. Zhao, H. J. Zhai, S. D. Li, J. Li, and L. S. Wang, Observation and characterization of the smallest borospherene: B_{28}^- and B_{28} , [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 064307.
- [40] H. R. Li, T. Jian, W. L. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, Q. Chen, X. M. Luo, K. Wang, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Competition between quasi-planar and cage-like structures in the B_{29}^- cluster: photoelectron spectroscopy and ab initio calculations [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 29147.
- [41] W. L. Li, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li and L. S. Wang, $[B_{30}]^-$: A quasiplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem.*, 2014, 126, 5646-5651.
- [42] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12257-12260.
- [43] Z. A. Piazza, H. S. Hu, W. L. Li, Y. F. Zhao, J. Li and L. S. Wang, Planar hexagonal B_{36} as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3113.
- [44] 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 [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 18282-18287.
- [45] C. Romanescu, D. J. Harding, A. Fielicke and 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.
- [46] L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy of size-selected boron clusters: from planar structures to borophenes and borospherenes [J]. *Int Rev. Phys. Chem.* 2016, 35, 69.
- [47] A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Beyond organic chemistry: aromaticity in atomic clusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 11589-11605.
- [48] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev and 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.

- [49] Y. J. Wang, X. Y. Zhao, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, B_{11}^- : A moving subnanoscale tank tread [J]. *Nanoscale*, 2015, 7, 16054-16060.
- [50] 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.
- [51] Y. J. Wang, X. R. You, Q. Chen, L. Y. Feng, K. Wang, T. Ou, X. Y. Zhao, H. J. Zhai and S. D. Li, Chemical bonding and dynamic fluxionality of a B_{15}^+ cluster: a nanoscale double-axle tank tread [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 15774.
- [52] D. Moreno, S. Pan, L. L. Zeonjuk, R. Islas, E. Osorio, G. Martinez-Guajardo, P. K. Chattaraj, T. Heine and G. Merino, B_{18}^{2-} : A quasi-planar bowl member of the Wankel motor family [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8140-8143.
- [53] J. O. Jimenez-Halla, R. Islas, T. Heine and G. Merino, B_{19}^- : An aromatic wankel motor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 5668-5671.
- [54] H. Tang and 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, 115501.
- [55] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, Polymorphism of two-dimensional boron [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12, 2441-2445.
- [56] H. Lu, Y. Mu, H. Bai, Q. Chen and S. D. Li, Binary nature of monolayer boron sheets from ab initio global searches [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 024701.
- [57] 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 and L. S. Wang, Observation of an all-boron fullerene [J]. *Nat. Chem.*, 2014, 6, 727-731.
- [58] Y. Yang, Z. H. Zhang, E. S. Penev and B. I. Yakobson, B_{40} cluster stability, reactivity, and its planar structural precursor [J]. *Nanoscale*, 2017, 9, 1805.
- [59] 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 and L. S. Wang, Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene [J]. *ACS Nano*, 2015, 9, 754-760.
- [60] 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 B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : New chiral members of the borospherene family [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 8160-8164.
- [61] H. R. Li, Q. Chen, X. X. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Cage-like B_{40}^+ : a

- perfect borospherene monocation. [J]. *J. Mol. Model.*, 2016, 22, 124.
- [62] X. Y. Zhao, Q. Chen, H. R. Li, Y. W. Mu, H. G. Lu and S. D. Li, Cage-like B_{39}^+ clusters with the bonding pattern of $\sigma+\pi$ double delocalization: new members of the borospherene family [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, submitted.
- [63] H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes: $M@B_{40}$ ($M=Ca, Sr$) and $M\&B_{40}$ ($M=Be, Mg$) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 941-945.
- [64] 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 and S. D. Li, Endohedral $C_3 Ca@B_{39}^+$ and $C_2 Ca@B_{39}^+$: axially chiral metalloborospherenes based on B_{39}^- [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 19690-19694.
- [65] Q. Chen, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, H. G. Lu, Y. W. Mu, G. M. Ren, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral $Ca@B_{38}$: stabilization of a B_{38}^{2-} borospherene dianion by metal encapsulation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 11610-11615.
- [66] Q. Chen, H. R. Li, W. J. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral charge-transfer complex $Ca@B_{37}^-$: stabilization of a B_{37}^{3-} borospherene trianion by metal-encapsulation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 14186-14190.
- [67] W. J. Tian, Q. Chen, H. R. Li, M. Yan, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Saturn-like charge-transfer complexes $Li_4\&B_{36}$, $Li_5\&B_{36}^+$, and $Li_6\&B_{36}^{2+}$: Exohedral metalloborospherenes with a perfect cage-like B_{36}^{4-} core [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 9922-9926.
- [68] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Transition-Metal-Centered Monocyclic Boron Wheel Clusters ($M@B_n$): A New Class of Aromatic Borometallic Compounds [J]. *Accounts Chem. Res.*, 2013, 46, 350-358.
- [69] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Valence isoelectronic substitution in the B_8^- and B_9^- molecular wheels by an Al dopant atom: Umbrella-like structures of AlB_7^- and AlB_8^- [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 104301.
- [70] C. Romanescu, A. P. Sergeeva, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Planarization of B_7^- and B_{12}^- clusters by isoelectronic substitution: AlB_6^- and AlB_{11}^- [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8646-8653.
- [71] H. J. Zhai, C. Q. Miao, S. D. Li and L. S. Wang, On the analogy of B-BO and B-Au

- chemical bonding in $B_{11}O^-$ and $B_{10}Au^-$ clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 12155-12161.
- [72] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Aromatic metal-centered monocyclic boron rings: $Co@B_8^-$ and $Ru@B_9^-$ [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 9334-9337.
- [73] W. L. Li, C. Romanescu, T. R. Galeev, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Transition-metal-centered nine-membered boron rings: $M@B_9^-$ and $M@B_9^-$ ($M = Rh, Ir$) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 165-168.
- [74] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Observation of the highest coordination number in planar species: Decacoordinated $Ta@B_{10}^-$ and $Nb@B_{10}^-$ anions [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 2101-2105.
- [75] Z. F. Pu, K. Ito, P. V. R. Schleyer and Q. S. Li, Planar hepta-, octa-, nona-, and decacoordinate first row d-block metals enclosed by boron rings [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 10679-10686.
- [76] C. Q. Miao, J. C. Guo and S. D. Li, $M@B_9$ and $M@B_{10}$ molecular wheels containing planar nona- and deca-coordinate heavy group 11, 12, and 13 metals ($M = Ag, Au, Cd, Hg, In, Tl$) [J]. *Sci. China, Ser. B: Chem.*, 2009, 52, 900-904.
- [77] I. A. Popov, W. L. Li, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Complexes between Planar Boron Clusters and Transition Metals: A Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of CoB_{12}^- and RhB_{12}^- [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 8098-8105.
- [78] I. A. Popov, T. Jian, G. V. Lopez, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the CoB_{16}^- cluster [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8654.
- [79] W. L. Li, T. Jian, X. Chen, H. R. Li, T. T. Chen, X. M. Luo, S. D. Li, J. Li and L. S. Wang, Observation of a metal-centered $B_2-Ta@B_{18}^-$ tubular molecular rotor and a perfect $Ta@B_{20}^-$ boron drum with the record coordination number of twenty [J]. *Chemcomm.*, 2017, DOI: 10.1039/c6cc09570d.
- [80] R. R. Zope and T. Baruah, Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 501, 193-196.
- [81] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang and X. C. Zeng, Two-dimensional boron

- monolayer sheets [J]. ACS Nano, 2012, 6, 7443-7453.
- [82] A. J. Mannix, X. F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam and N. P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs [J]. Science, 2015, 350, 1513-1516.
- [83] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. B. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen and K. H. Wu, Experimental realization of two-dimensional boron sheets [J]. Nat. Chem., 2016, 8, 563-568.
- [84] H. J. Zhang, Y. F. Li, J. H. Hou, A. J. Du and Z. F. Chen, Dirac State in the FeB₂ Monolayer with Graphene-Like Boron Sheet [J]. Nano Lett., 2016, 16, 6124-6129.
- [85] H. J. Zhang, Y. F. Li, J. H. Hou, K. X. Tu and Z. F. Chen, FeB₆ Monolayers: The Graphene-like Material with Hypercoordinate Transition Metal [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 5644-5651.
- [86] W. L. Li, T. Jian, X. Chen, T. T. Chen, G. V. Lopez, J. Li and L. S. Wang, The Planar CoB₁₈⁻ Cluster as a Motif for Metallo-Borophenes [J]. Angew. Chem., 2016, 128, 7484-7489.
- [87] C. J. Barden and I. Henry F. Schaefer, Quantum chemistry in the 21st Century [J]. Pure. Appl. Chem., 2000, 72, 1405-1423.
- [88] 徐光宪, 黎乐民, 王德民, 量子化学——基本原理和从头计算 (第二版) 上册 [M]. 2007, 北京: 科学出版社.
- [89] 中国科学院, 科学发展报告 [M]. 1999, 北京: 北京出版社.
- [90] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Phys. Rev., 1965, 140, A1133-A1138.
- [91] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas [J]. Phys. Rev., 1964, 136, B864-B871.
- [92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson, *et al.* Gaussian 09 Revision, B.01; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [93] Y. C. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. M. Ma, Crystal Structure Prediction via Particle Swarm Optimization [J]. Phys. Rev. B, 2010, 82, 094116.
- [94] D. J. Wales and 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.
- [95] M. Saunders, Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface [J]. *J. Comput. Chem.*, 2004, 25, 621-626.
- [96] P. P. Bera, K. W. Sattelmeyer, M. Saunders, H. F. Schaefer, 3rd and P. Schleyer, Mindless chemistry [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 4287-4290.
- [97] 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.
- [98] S. Goedecker, W. Hellmann and T. Lenosky, Global minimum determination of the Born-Oppenheimer surface within density functional theory [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 055501.
- [99] C. Shang and Z. P. Liu, Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9, 1838-1845.
- [100] X. Chen, Y. F. Zhao, L. S. Wang and J. Li, Recent Progresses of Global Minimum Searches of Nanoclusters with a Constrained Basin-Hopping Algorithm in the TGMIn Program *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, doi:10.1016/j.comptc.2016.12.028.
- [101] Y. F. Zhao, X. Chen and J. Li, TGMIn: A global-minimum structure search program based on constrained basin-hopping algorithm 2017, DOI:10.1007/s12274-017-1553-z.
- [102] S. De, A. Willand, M. Amsler, P. Pochet, L. Genovese and S. Goedecker, Energy landscape of fullerene materials: a comparison of boron to boron nitride and carbon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 225502.
- [103] D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5207-5217.
- [104] D. Y. Zubarev and 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.
- [105] C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn, Precision method for obtaining

- absolute values of atomic binding energies [J]. *Phys. Rev.*, 1957, 105, 1676-1677.
- [106] D. W. Turner and M. I. A. Jobory, Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 3007-3008.
- [107] D. G. Leopold, J. Ho and W. C. Lineberger, Photoelectron spectroscopy of mass-selected metal cluster anions. I. Cu_n^- , $n=1-10$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 1715-1726.
- [108] S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, 61, 3686-3693.
- [109] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley, Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1987, 58, 2131-2137.
- [110] H. Wu, S. R. Desai and L. S. Wang, Evolution of the electronic structure of small vanadium clusters from molecular to bulklike [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 2436-2439.
- [111] L. S. Wang, H. S. Cheng and J. Fan, Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe_n^- , $n=3-24$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102, 9480-9493.
- [112] W. N. Lipscomb, The Boranes and Their Relatives [J]. *Science*, 1977, 196, 1047-1055.
- [113] B. Albert and H. Hillebrecht, Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 8640.
- [114] 沈艳芳, 徐 畅, 黄 敏等, 硼团簇、硼烷及金属硼化物的研究现状 [J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28, 1601-1614.
- [115] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and 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.
- [116] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- [J]. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 224304.
- [117] T. B. Tai and M. T. Nguyen, Electronic structure and photoelectron spectra of B_n with $n = 26-29$: an overview of structural characteristics and growth mechanism of

- boron Clusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 13672.
- [118] J. Akola, M. Manninen, H. Hakkinen, U. Landman, X. Li and L. S. Wang, Photoelectron spectra of aluminum cluster anions: Temperature effects and ab initio simulations [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60, R11297.
- [119] W. Huang and L.S. Wang, Probing the 2D to 3D structural transition in gold cluster anions using argon tagging [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 153401.
- [120] C. Adamo and V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999-6170, 110, 6158.
- [121] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, Self - consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 650-654.
- [122] J. Čížek, R. LeFebvre and C. Moser, On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules [J]. *Adv. chem. phys.*, 1969, 14, 35-89.
- [123] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople and M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 157, 479-483.
- [124] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples [J]. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1910.
- [125] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, 454-464.
- [126] U. Varetto, Molekel 5.4.0.8; Swiss National Supercomputing Center: Manno, Switzerland, 2009.
- [127] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut et al., MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, 2012; see <http://www.molpro.net>.
- [128] R. Dennington, T. Keith and J. Millam, GaussView, version 5.0.9, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [129] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation

Designed for Molecules and Solids [J]. Phys. Rev. Lett. 2003, 91,146401.

- [130] G. Wang, J. Cui, C. Chi, X. Zhou, Z. H. Li, X. Xing and M. Zhou, Bonding in homoleptic iron carbonyl cluster cations: A combined infrared photodissociation spectroscopic and theoretical study [J]. Chem. Sci., 2012, 3, 3272-3279.
- [131] G. Wang, M. Zhou, J. T. Goettel, G. J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder and S. Riedel, Identification of an iridium-containing compound with a formal oxidation state of IX [J]. Nature, 2014, 514, 475-477.

攻读学位期间取得的研究成果

1. **X. M. Luo**, T. Jian, L. J. Cheng, W. L. Li, Q. Chen, R. Li, H. J. Zhai, S. D. Li, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang, B_{26}^- : The smallest planar boron cluster with a hexagonal vacancy and a complicated potential landscape [J]. Chem. Phys. Lett. 2016, DOI: 10.1016/j.cplett.2016.12.051.
2. H. R. Li, T. Jian, W. L. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, Q. Chen, **X. M. Luo**, K. Wang, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Competition between quasi-planar and cage-like structures in the B_{29}^- cluster: photoelectron spectroscopy and ab initio calculations [J]. Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 29147-29155.
3. H. R. Li, X. X. Tian, **X. M. Luo**, M. Yan, Y. W. Mu, H. G. Lu and S. D. Li, Heteroborospherene clusters $Ni_n \in B_{40}$ ($n=1-4$) and heteroborophene monolayers $Ni_2 \in B_{14}$ with planar heptacoordinate transition-metal centers in η^7-B_7 heptagons [J]. Sci. Rep. 2017.

致 谢

时光飞逝，转眼间三年的硕士学习生活已接近尾声，至此多年的读书生活也将结束。我将离开校园踏入社会，开启新的人生历程。在硕士研究生学习的这三年中，我不仅感受到了探究化学问题的快乐，也体会到学术科研探索之路的艰辛与不易。三年来，感谢曾经给予我耐心指导和帮助的各位老师同学，正是你们的帮助，我才能克服困难，解决疑惑，直到学业的顺利完成。

首先，我要感谢我的导师李思殿教授。本人的学位论文是在我的导师李思殿教授耐心指导下进行并完成的。李老师治学严谨、学识渊博、待人和善，在我三年的硕士学习期间，不仅在学业上给我精心的指导，在生活上也给与无微不至的关心和帮助。在课题开展研究的过程中，李老师耐心听取我们的阶段汇报，及时提出修改意见，保证了课题的顺利进行。本论文从课题的选择、实施以及最后的论文完成，都离不开李老师悉心的指导。在此谨向李老师致以诚挚的谢意。

感谢分子所翟华金教授、吕海港教授、吴艳波教授、穆跃文老师以及田欣欣老师。他们专业的化学知识，精益求精的工作态度，深深地感染和激励着我，让我受益匪浅。当我在学习和科研过程中遇到问题时，他们总给我以认真和耐心的解答。在我生活遇到困难时给我以热情的帮助，让我专心致志的完成了硕士研究生的学习。

感谢课题组所有的师兄师姐师弟师妹们对我学习与生活的帮助！感谢你们陪我一起度过了美好的硕士学习生活。

最后，感谢我的家人这么多年对我的养育和支持。他们默默的奉献是我多年求学生涯的动力，没有他们对我的支持和理解就没有现在的我，愿我的家人永远健康幸福。

个人简历及联系方式

个人简况:

姓名: 罗雪梅

性别: 女

籍贯: 山西省忻州市五台县

个人简历:

2010.09---2014.07	忻州师范学院	化学专业	本科
2014.09---2017.07	山西大学	无机化学专业	硕士研究生

联系方式:

电话: 15735171812

电子信箱: luoxuemei_163com@163.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：罗雪梅

2017年5月26日

学位论文使用授权说明

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：罗雪梅

导师签名：李思殷

2017年5月26日

