

# 2019 届博士学位论文

# 硼及过渡金属掺杂的硼纳米团簇研究

作者姓名	李海茹
	1 1 4 24

指导教师 李思殿 教 授

- 学科专业 无机化学
- **研究方向** 计算化学
- 培养单位 分子科学研究所
- **学习年限** 2013年9月至2019年6月

二O一九年六月

## 山西大学

2019 届博士学位论文

# 硼及过渡金属掺杂的硼纳米团簇研究

作者姓名	李海茹
指导教师	李思殿 教 授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2013年9月至2019

年6月

二O一九年六月

# A Thesis Submitted for PhD, Shanxi University, 2019

# Investigations on Boron and Transition-Metal-Doped Boron Nanoclusters

Student Name	Hai-Ru Li
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2013.09-2019.06

June, 2019

中 文	摘	要]	[
Abstra	act	V	1

目 录

### 第一部分 研究背景和方法概述

第−	-章	前言	3
	1.1	低维硼纳米材料	3
		1.1.1 平面硼团簇	1
		1.1.2 硼球烯	5
		1.1.3 硼墨烯	7
	1.2	低维杂硼纳米材料	)
		1.2.1 金属掺杂的小尺寸硼团簇	9
		1.2.2 杂硼球烯10	)
		1.2.3 杂硼墨烯11	1
	1.3	论文课题的选择、目的和内容12	2
第二	_章	理论基础和研究方法15	5
	2.1	薛定谔方程15	5
	2.2	第一性原理计算16	5
	2.3	密度泛函理论16	5
	2.4	本论文相关主要程序及研究方法17	7
		2.4.1 全局极小结构搜索程序18	3
		2.4.2 适配性自然密度划分 AdNDP 及 SSAdNDP 方法	1
		2.4.3 分子动力学模拟	1
		2.4.4VASP	2
		2.4.5 光电子能谱原理及应用	2

## 第二部分 裸硼团簇的理论与实验研究

第三章	平面和笼状 B29 <sup>-</sup> 团簇的理论与实验研究	27
3.1	引言	27
3.2	实验和理论方法	28

	3.2.1 实验方法	28
	3.2.2 理论方法	28
3.3	实验和理论结果2	29
	3.3.1 实验光谱解析	30
	3.3.2 理论结果	30
3.4	结果讨论	36
	3.4.1 实验与理论结果对比	36
	3.4.2 熵效应	38
	3.4.3 鳐鱼状准平面 $C_{s} B_{29}$ 的化学成键及碳氢类似物	39
	3.4.4 贝壳状硼球烯 C <sub>s</sub> B <sub>29</sub> <sup>-</sup> 的化学成键	41
3.5	本章小结4	12
第四章	笼状硼球烯 B40 <sup>+</sup> 理论预测	13
4.1	引言4	13
4.2	理论方法4	13
4.3	结果和讨论4	14
	4.3.1 B <sub>40</sub> <sup>+</sup> 几何结构	14
	4.3.2 动力学模拟及结构流变	<b>1</b> 7
	4.3.3 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱	19
4.4	本章小结	50

# 第三部分 过渡金属掺杂硼团簇的理论研究

第五章	含七配位过渡金属的杂硼球烯及杂硼墨烯理论预测	.53
5.1	引言	.53
5.2	计算方法	.54
5.3	结果与讨论	.54
	5.3.1 杂硼球烯的结构及稳定性	.54
	5.3.2 分子动力学模拟	.60
	5.3.3 成键分析	.61
	5.3.4 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱	.62
	5.3.5 杂硼墨烯单层 Ni <sub>2</sub> ∈B <sub>14</sub>	.63

5.4	本章小结	66
第六章	Ta@B <sub>22</sub> : 过渡金属-硼纳米团簇从管状到笼状的结构过渡	67
6.1	引言	67
6.2	计算方法	68
6.3	结果与讨论	68
	6.3.1 几何结构和稳定性分析	68
	6.3.2 分子动力学模拟	71
	6.3.3 电子结构和成键分析	73
	6.3.4 红外、拉曼、VCD 及紫外可见光谱模拟	77
6.4	本章小结	77
第七章	理论预测化学上配位数最高的 Ta@B <sub>n</sub> <sup>q</sup> 复合物(n = 22-28)	79
7.1	引言	79
7.2	计算方法	80
7.3	结果与讨论	80
	7.3.1 几何结构分析	80
	7.3.2 Ta@B <sub>n</sub> <sup>q</sup> 结构转变趋势	84
	7.3.3 电子结构及成键分析	85
7.4	本章小结	89
第八章	高对称性管状 Ta@B <sub>18</sub> <sup>3-</sup> 、Ta <sub>2</sub> @B <sub>18</sub> 和 Ta <sub>2</sub> @B <sub>27</sub> <sup>+</sup> 结构及含过渡金属线的 $\alpha$ -	硼
纳米管.		91
8.1	引言	91
8.2	计算方法	92
8.3	结果与讨论	92
	8.3.1 结构及稳定性	92
	8.3.2 成键分析及管状芳香性	97
	8.3.3 环流效应1	00
	8.3.4 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱1	02
8.4	本章小结1	03
第九章	金属掺杂硼纳米管 Ta@B20 <sup>-</sup> 、Ta@B21及 Ta@B22 <sup>+</sup> 中的流变键1	05

9.1 引言105
9.2 计算方法105
9.3 结果与讨论
9.3.1 结构和稳定性106
9.3.2 管状分子马达 C <sub>s</sub> B <sub>2</sub> -[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>-</sup> 中的流变键108
9.3.3 管状分子马达 C <sub>s</sub> B <sub>3</sub> -[Ta@B <sub>18</sub> ] 中的流变键109
9.3.4 管状分子马达 C <sub>3v</sub> B₄-[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>+</sup> 中的流变键110
9.3.5 B <sub>n</sub> -[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>q</sup> (n = 2-4, q = n-3)复合物的流变性112
9.4 本章小结112

# 第四部分 总结与展望

第十章 总结与展望	
10.1 本论文主要结论及创新点	115
10.2 工作展望	117
参考文献	119
攻读学位期间取得的研究成果	137
附录 A 结构	141
附录 B 成键分析	151
附录 C 光谱	
附录 D 表格	
致谢	175
个人简况及联系方式	177
承 诺 书	
学位论文使用授权声明	179

Abstract in Chinese	I
Abstract	V
Part I Background and Research Methods	
Chapter 1 Preface	3
1.1 Low-Dimensional Boron Nanomaterials	3
1.1.1 Planar Boron Clusters	4
1.1.2 Borospherenes	6
1.1.3 Borophenes	7
1.2 Low-Dimensional Hetero-Boron Nanomaterials	9
1.2.1 Metal-Doped Boron Clusters	9
1.2.2 Heteroborospherenes	10
1.2.3 Heteroborophenes	11
1.3 Research Proposals and Main Contents	12
Chapter 2 Theoretical Background and Research Methods	17
2.1 Schrödinger Equation	15
2.2 First-principle Theoretical Calculation	16
2.3 Density Functional Theory	16
2.4 Relevant Programs and Methods	17
2.4.1 Global Minimum Searchs	18
2.4.2 AdNDP and SSAdNDP Analyses Methods	21
2.4.3 Molecular Dynamics Simulation	21
2.4.4 VASP	22
2.4.5 Photoelectron Spectroscopy and Applacation	22
Part II Theoretical and Experimental Investigation of Boron Cl	usters
Chapter 3 Theoretical and Experimental Studies on B <sub>29</sub> <sup>-</sup> Clusters	27
3.1 Introduction	27
3.2 Experimental and Theoretical Methods	

# Contents

3.2.1 Experimental Methods	
3.2.2 Theoretical Methods	
3.3 Experimental and Theoretical Results	29
3.3.1 Photoelectron Spectroscopy	30
3.3.2 Theoretical Results	30
3.4 Results and Discussions	
3.4.1 Comparison between Experiment and Theory	
3.4.2 The Effect of Entropy	
3.4.3 Chemical Bonding of Stingray-shaped $C_s$ of $B_{29}^{-}$ and Analogue	
3.4.4 Chemical Bonding in the Seashell-like Borospherene of $B_{29}^{-}$	41
3.5 Conclusions	42
Chapter 4 Theoretical Prediction of Cage-like Structure B <sub>40</sub> <sup>+</sup>	43
4.1 Introduction	43
4.2 Theoretical Methods	43
4.3 Results and Discussions	44
4.3.1 Structure of $B_{40}^{+}$	44
4.3.2 Molecular Dynamics Simulation and Structural Fluxion	47
4.3.3 Simulated Spectra of IR, Raman, and UV-vis	49
4.4 Conclusions	50
Part III Theoretical Investigations on Transiton Metal Doped Boron Clu	sters
Chapter 5 Heteroborospherene and Heteroborophene Monolayers	53
5.1 Introduction	53
5.2 Computational Methods	54
5.3 Results and Discussions	54
5.3.1 Geometric Structure and Stability of Heteroborospherene	54
5.3.2 Molecular Dynamics Simulation	60
5.3.3 Bonding Analyses	61
5.3.4 Simulated Spectra of IR, Raman, and UV-vis	62
5.3.5 Heteroborophene Monolayer $Ni_2 \in B_{14}$	63

5.4 Conclusions	66
Chapter 6 Structural Transition in Metal-Centered Boron Clusters from	n Tubular to
Cage-like Structure at Ta@B <sub>22</sub> <sup>-</sup>	67
6.1 Introduction	67
6.2 Computational Methods	68
6.3 Results and Discussions	68
6.3.1 Geometric Structure and Stability Analyses	68
6.3.2 Molecular Dynamics Simulation	71
6.3.3 Electronic Structures and Bonding Analyses	73
6.3.4 Simulated Spectra of IR, Raman, VCD, and UV-vis	77
6.4 Conclusions	77
Chapter 7 The $Ta@B_n^q$ Complexes with the Highest Coordination	Number in
Chemisty	79
7.1 Introduction	79
7.2 Computational Methods	80
7.3 Results and Discussions	80
7.3.1 Geometries Structures Analyses	80
7.3.2 Ta@ $B_n^q$ Structural Transformation Trend	84
7.3.3 Electronic Structures and Bonding Analyses	85
7.4 Conclusions	89
Chapter 8 High-symmetry Tubular Structures as Embryos of $\alpha$ -boronar	notubes with
a Transition-metal Wire Coordinated Inside	91
8.1 Introduction	91
8.2 Computational Methods	92
8.3 Results and Discussions	92
8.3.1 Structures and Stability	92
8.3.2 Bonding Analyses and Tubular Aromaticity	97
8.3.3 Effect of Circulation	100
8.3.4 Simulated Spectra of IR, Raman, and UV-vis	

8.4 Conclusions	
Chapter 9 Fluxional Bonds in Ta@ $B_{20}^{-}$ , Ta@ $B_{21}$ , and Ta@ $B_{22}^{+}$	
9.1 Introduction	
9.2 Computational Methods	
9.3 Results and Discussions	
9.3.1 Structures and Stability	
9.3.2 Fluxional Bonds in $C_{\rm s}$ B <sub>2</sub> -[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>-</sup>	
9.3.3 Fluxional Bonds in $C_s B_3$ -[Ta@B <sub>18</sub> ]	
9.3.4 Fluxional Bonds in $C_{3v} B_4$ -[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>+</sup>	
9.3.5 Fluxional Properites of Complexes B <sub>n</sub> -[Ta@B <sub>18</sub> ] <sup>q</sup>	
9.4 Conclusions	

### Part V Conclusions and Prospects

Chapter 10 Conclusions and Prospects	
10.1 Main Conclusions	
10.2 Future Prospects	
References	
Research Achievements	
Appendix A Structures	141
Appendix B Bonding Analyses	
Appendix C Spectrums	
Appendix D Tables	
Acknowledgments	
Personal Profiles	
Letter of Commitment	
Authorization Statement	

## 中文摘要

自 1985 年富勒烯 C<sub>60</sub>发现以来,富勒烯、碳纳米管及石墨烯一直是纳米材料研究的主角,有关成果在各领域得到广泛应用。在元素周期表中,硼是碳的近邻,属于典型的缺电子元素,与碳具有一定的相似性,但更表现出显著的差异性。硼的缺电子性决定硼团簇有着独特的几何结构、化学成键和物理化学性质。近 20 年来,美国布朗大学 Lai-Sheng Wang 课题组与其理论合作者通过光电子能谱(PES)实验和密度泛函理论(DFT)研究,逐步揭示了小尺寸及中等尺寸范围内多数硼纳米团簇 B<sub>n</sub><sup>-</sup>(n = 3-28, 35, 36, 39, 40)的结构特征,但其中仍有部分裸硼团簇 B<sub>n</sub><sup>-</sup>(n = 29, 31-34, 37, 38)由于实测光谱复杂、多种异构体竞争共存长期未得到结构表征,影响了人们对硼纳米团簇几何和电子结构整体规律性的认识。理论和实验还表明,金属掺杂可有效调节硼团簇的几何结构和化学成键,进而影响平面-管状-笼状-核壳的结构过渡。金属掺杂硼纳米材料的结构和性质是一个方兴未艾的新领域。

基于以上进展,本论文分裸硼团簇和金属掺杂硼团簇两部分研究。第一部分为 裸硼团簇。结合 PES 实验和 DFT 理论研究,确定了 B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇结构,发现熵效应影响 B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的相对稳定性,出现平面 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>和笼状 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>在室温下相互竞争共存的现 象。基于硼球烯  $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>-0</sup>研究成果,本文理论研究发现  $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup>是 B<sub>40</sub><sup>+</sup>的全局极小, 结构流变符合"W-X-M"机理。第二部分研究了金属掺杂的硼团簇。在硼球烯  $D_{2d}$  B<sub>40</sub> 六边形或七边形孔洞中配位过渡金属镍,发现了系列镍杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-6), 计算表明 Ni 与  $\eta^7$ -B<sub>40</sub> 的配位比  $\eta^6$ -B<sub>40</sub> 能量上更为有利。以此构建了镍杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>14</sub>,它是镍杂硼球烯的前驱体,进而建立了镍杂硼球烯和镍杂硼墨烯的结构关系。 理论预测内嵌金属分子马达及内嵌金属硼球烯 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (q = -1~+3, n = 21-28)复合物, 发现管状分子马达 *C*<sub>s</sub> Ta@B<sub>21</sub> 和 *C*<sub>3v</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>分别在 400 K 和 300 K 发生结构流变。 提出目前化学上配位数最高的分子 Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>,其配位数为 CN<sub>max</sub> = 28。本文预测了 以 Ta@B<sub>9</sub>为结构单元生长的金属硼纳米管,为未来实验表征提供了理论依据。

具体研究内容如下:

一、裸硼团簇的理论预测及实验研究

1. 平面和笼状 B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的理论与实验研究

 $B_{29}^{-0}$ 的光电子能谱解析是  $B_n$  (n≥30)内长期悬而未决的问题。结合 PES 实验和第 一性原理计算,本工作研究了  $B_{29}^{-0}$  团簇的结构与成键。 $B_{29}^{-}$ 团簇具有复杂的实验 PES 光谱,谱峰重叠严重,预示着多种低能量异构体可能共存。理论计算表明, $B_{29}^{-}$ 团簇 前三个低能量异构体结合起来方可解释实验光谱,发现鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-}$ 和贝壳 状硼球烯  $C_s B_{29}^{-}$ 在能量上互相竞争。鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-}$ 含有一个五边形孔洞,贝 壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-}$ 是继硼球烯  $C_s B_{28}^{-}$ 第二个最小硼球烯结构。考虑熵效应,室温下 鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-}$ 与贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-}$ 的吉布斯自由能几乎相等,其中前者是 体系光电子能谱特征峰的主要贡献者。化学成键分析表明鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-}$ 是  $C_{18}H_{10}$ 的全硼类似物,贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-}$ 有 18 个离域  $\pi$  电子,符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2) 球状芳香性电子计数规则。

#### 2. 笼状硼球烯 B<sub>40</sub><sup>+</sup>的理论预测

笼状硼球烯 *D*<sub>2d</sub> *B*<sub>40</sub><sup>-/0</sup> 的发现开启了硼纳米结构研究的新阶段。气相实验已经检 测到 *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>质谱信号,但其几何和电子结构长期未知。基于第一性原理计算,本文预 测了 *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>的全局极小结构,发现 *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>与 *B*<sub>40</sub><sup>-/0</sup>有相同的几何构型,体系的对称性为 *D*<sub>2d</sub>。动力学模拟表明,*D*<sub>2d</sub> *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>在 300 K 时动力学稳定,当温度升到 500 K 时,结构 *D*<sub>2d</sub> *B*<sub>40</sub><sup>+</sup> (W)与 *C*<sub>s</sub> *B*<sub>40</sub><sup>+</sup> (M)通过过渡态 *C*<sub>1</sub> *B*<sub>40</sub><sup>+</sup> (X)结构相互流变。其 W-X-M 流变机理 与 *C*<sub>2</sub>/*C*<sub>3</sub> *B*<sub>39</sub><sup>-</sup>类似,流变过程中,正向与逆向的活化能(*E*<sub>a</sub>)分别为 14.6 和 6.9 kcal/mol。 本文预测了 *D*<sub>2d</sub> *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>的红外、拉曼及紫外可见光谱,为 *B*<sub>40</sub><sup>+</sup>实验合成和红外光解离 (PD-IR)表征提供了理论依据。

#### 二、硼团簇及其金属配合物的理论研究

#### 1. 含七配位过渡金属的杂硼球烯及杂硼墨烯

将过渡金属掺杂到硼球烯  $B_{40}$ 中,通过配位作用可有效稳定硼球烯。基于广泛的 全局搜索及第一性原理计算,本文预测了平面  $Ni \in B_{18}$ 、镍杂硼球烯  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-6) 及镍杂硼墨烯  $Ni_2 \in B_{14}$ ,这些结构都含有平面或准平面七配位过渡金属(phTM)中心。 计算结果表明,二维镍杂硼墨烯全局极小结构  $Ni_2 \in B_{14}$ 由硼双链互相交织而成,呈 现金属导电性,是镍杂硼球烯  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-4)的前驱体。成键分析表明, $Ni_n \in B_{40}$ (n = 1-4)和  $Ni_2 \in B_{14}$ 的硼骨架上具有统一的 $\sigma + \pi$  双离域成键模式,每个 phNi 中心在 径向方向形成 3 对孤对电子( $3d_{22}$ 、 $3d_{2x}$ 及  $3d_{y2}$ ),剩余 3d 轨道( $3d_{x2-y2}$ 和  $3d_{xy}$ )与 $\eta^7$ - $B_7$ 七边形在切线方向形成 2 个近乎平面的 8c-2e  $\sigma$  配位键。该研究建立了镍杂硼球烯和 镍杂硼墨烯的结构关系,为表征杂硼纳米材料提供了理论依据。

#### 2. Ta@B<sub>22</sub>-: 过渡金属-硼纳米团簇从管状到笼状的结构过渡

基于实验确认的管状分子马达  $C_s B_2$ -Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup>,本文在 DFT 理论水平预测了配位 数更高的管状分子马达  $C_s B_3$ -Ta@B<sub>18</sub>及  $C_{3v} B_4$ -Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>和最小轴手性金属内嵌硼球 烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>。研究表明,通过有效的配位作用,从管状结构向笼状结构的过渡发 生在 Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>。 $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>的垂直剥离能 VDE 为 4.05 eV,绝热剥离能 ADE 为 3.88 eV (即中性 Ta@B<sub>22</sub> 的电子亲和能),这意味着该分子可被看作是"超卤素"。成键分析表 明, $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>具有  $\sigma$  +  $\pi$  双离域成键模式,符合 18 电子规则,遵循球状芳香性 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)电子计数规则。

#### 3. 理论预测化学上配位数最高的 $Ta@B_n^q$ 复合物

Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物在平面和双管结构中 Ta 的最大配位数分别为 10 和 20, 理论预测 最小内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>配位数为 22。本工作基于严格的第一性原理计算预 测了 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 23-28, q = -1~+3)复合物:  $C_2$  Ta@B<sub>23</sub>、 $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>、 $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>、  $C_1$  Ta@B<sub>25</sub>、 $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>、 $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup>及  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>。发现了迄今为止化学上配位 数最高的体系  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>, 配位数为 CN<sub>max</sub> = 28。这些 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>全局极小结构表面 都含有填充的 B<sub>6</sub> 五边形或填充 B<sub>7</sub> 六边形。成键分析表明,这些负载不同电荷的笼状 结构作为超原子都具有 σ + π 双离域成键特征,符合 18 电子构型。Ta 中心与 B<sub>n</sub>配体 通过 *spd*-π 配位作用,使体系得以稳定。这些复合物可能作为新颖金属硼化物材料的 胚胎。

#### 4. 高对称管状结构 Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>、Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>和 Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>及含金属纳米线的 $\alpha$ -硼纳米管

在小尺寸硼团簇中掺杂过渡金属可引起结构改变,并产生新的成键模式和性质。 基于实验上观测到的 C<sub>9v</sub> Ta@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>及严格的第一性原理计算,本文预测了高对称性双 环管状 D<sub>9d</sub> Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>、C<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> 及三环管状 D<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>,这些结构可看作是生 成金属掺杂单壁硼纳米管 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub>的胚胎。α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub>管状结构中央含有一条 过渡金属线-Ta-Ta-,与硼管形成配位键。研究发现,沿 C<sub>9</sub>分子轴,Ta-Ta 之间的 d<sub>z2</sub>-d<sub>z2</sub> 轨道达到最大重叠, C<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> 及 D<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>符合统一的 σ + π 双离域成键模式, 每个 Ta 原子符合 18 电子规则。这些 Ta 杂硼纳米管团簇在外磁场作用下产生环状电 流,体系呈现管状芳香性。

5 管状分子马达 B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>及 B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>中的流变键

Ш

硼的缺电子性导致硼化物易形成多中心键,纯硼及金属掺杂的硼纳米团簇体现 出特殊的结构流变现象。已报道的管状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup>、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> 及 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>在给定温度下均呈现结构流变现象。为揭示结构流变的本质,我们对该 系列分子进行了详细的动力学模拟和化学成键分析。结果表明,管状分子马达 B<sub>n</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>q</sup> (n = 2-4, q = n-3)中的 B<sub>n</sub>单元可以在[Ta@B<sub>18</sub>]双环管状基座上方几乎自 由地旋转,其根本原因在于连接 B<sub>n</sub>单元和[Ta@B<sub>18</sub>]基座的 4c-2e σ和 3c-2e σ键可以 跨越极低的能垒、通过协同机理不断地破裂和生成,而其它键则基本保持不变。流 变过程中体系的基态和过渡态均符合 18 电子规则。

关键词: 第一性原理; 硼团簇; 金属掺杂硼团簇; 几何与电子结构; 流变键

### ABSTRACT

Since the discovery of fullerene  $C_{60}$  in 1985, fullerene, graphene and carbon nanotubes have been the focus of material science research widely applied in various applications. As a typical electron-deficient element, boron is the light neighbor of carbon in the periodic table, it exhibits both clear similarities and obvious defferences with carbon. The electron-deficiency determines the unique geometric structures and chemical bonding properties of boron clusters. In the past two decades, chemists have gradually revealed the structural characteristics of boron nanoclusters within a certain size range  $B_n^-$  (n = 3-28, 35, 36, 39, 40) through a large number of experiments and theoretical studies, but a few  $B_n^{-/0}$  clusters (n=29, 31, 32, 33, 34, 37, and 38) still remain experimentally unresolved. In addition, the reported work shows that the transition metal doping can effectively change the geometry of boron clusters.

In this thesis, we have systematically studied the  $B_{29}^{-/0}$  via the PES and theoretical calculation. It found that entropy effect affected the relative stability of clusters, and planar and cage structures compete with each other in different temperature. Based on the borospherene, it is found that  $D_{2d} B_{40}^+$  is the global minima of  $B_{40}^+$ , and the structural rheology conforms to the "W-X-M" mechanism. Transition metal Ni is doped on the hexagons or heptagons of borospherene  $D_{2d} B_{40}$  and found that Ni could effectively form coordination bonds with heptagons. We established the structural relationship between heteroborospherene and heteroborophene. Theoretical prediction of endohedral metal molecular rotor and endohedral metal borospherene TaB<sub>n</sub><sup>q</sup> (q =  $-1 \sim +3$ , n = 21-28) complexes, found that the rotary speed of molecular rotor  $C_8 Ta@B_{21}$  and  $C_{3v} Ta@B_{22}^+$  are different with temperature changes. We proposed the current chemical highest coordination number of Ta-B complexes. At the same time, we predict the metal boron nanotubues grown with Ta@B<sub>9</sub> as the structural unit.

The main contents and results are as follows:

#### I. The experimental and theoretical investigation on boron clusters

1. Competition between quasi-planar and cage-like structures in the  $B_{29}^{-}$  cluster Here we report a study on the structures and bonding of the  $B_{29}^{-}$  and  $B_{29}$  clusters using photoelectron spectroscopy and first-principles calculations and demonstrate the continued competition between the 2D and borospherene structures. The PES spectrum of  $B_{29}^{-}$  displays a complex pattern with evidence of low-lying isomers. Global-minimum searches and extensive theoretical calculations revealed a complicated potential energy surface for  $B_{29}^{-}$  with five low-lying isomers, among which the lowest three were shown to contribute to the experimental spectrum. A 3D seashell-like  $C_8 B_{29}^{-}$  isomer, featuring two heptagons on the waist and one octagon at the bottom, is the global minimum for  $B_{29}^{-}$ , followed by a 2D  $C_1 B_{29}^{-}$  isomer with a hexagonal hole and a stingray-shaped 2D  $C_8 B_{29}^{-}$  isomer with a pentagonal hole. However, by taking into account of entropic effects, the stingray-shaped  $C_8 B_{29}^{-}$  was shown to be the lowest in energy at room temperature and was found to dominate the PES spectrum. Chemical bonding analyses showed that stingray-shaped  $C_8 B_{29}^{-}$  is an all-boron analogue of benzo [*ghi*] fluoranthene ( $C_{18}H_{10}$ ), whereas the seashell-like  $C_8 B_{29}^{-}$  possesses  $18-\pi$  electrons, conforming to the  $2(n + 1)^2$  (n = 2) electron counting rule for spherical aromaticity.

**2.** Cage-Like  $B_{40}^+$ : A Perfect Borospherene Monocation

Recent discovery of the perfect cage-like  $D_{2d} B_{40}^{-}$  and  $D_{2d} B_{40}$  (borospherene) has led to the emergence of a borospherene family. However, the geometrical and electronic structures of their cationic counterpart  $B_{40}^{+}$  previously detected in gas phase still remain unknown to date. Based on extensive first-principles theory calculations, we present herein the possibility of a perfect cage-like  $D_{2d} B_{40}^{+}$  for the monocation which turns out to be the global minimum of the system similar to  $B_{40}^{-}$  and  $B_{40}$ , adding a new member to the borospherene family. Molecular dynamics simulations indicate that  $D_{2d} B_{40}^{+}$  is dynamically stable at 300 K, whereas it starts to fluctuate at 500 K between the two lowest-lying isomers  $D_{2d} B_{40}^{+}$  (W) and  $C_s B_{40}^{+}$  (M) in concerted W-X-M mechanisms via the transition state of  $C_1 B_{40}^{+}$  (X), with the forward (W $\rightarrow$ X $\rightarrow$ M) and backward (M $\rightarrow$ X $\rightarrow$ W) activation energies ( $E_a$ ) of 14.6 and 6.9 kcal/mol, respectively. The IR, Raman, and UV-vis spectra of  $D_{2d} B_{40}^{+}$  are computationally simulated to facilitate the future charaterizations of this important borospherene monocation.

#### **II.** Theoretical investigation of transiton-metal-doped boron clusters

**1.** Heteroborospherene clusters and heteroborophene monolayers with planar heptacoordinate transition-metal centers in  $\eta^7$ -B<sub>7</sub> heptagons

With inspirations from recent discoveries of the cage-like borospherene  $B_{40}$  and perfectly planar  $Co \in B_{18}^{-}$  and based on extensive global minimum searches and first-principles theory calculations, we present herein the possibility of the novel planar  $Ni \in B_{18}$ , cage-like heteroborospherenes  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-4), and planar heteroborophenes  $Ni_2 \in B_{14}$  which all contain planar or quasi-planar heptacoordinate transition-metal (phTM) centers in  $\eta^7$ - $B_7$  heptagons. The nearly degenerate  $Ni_2 \in B_{14}$  monolayers which may coexist in experiments are predicted to be metallic in nature, with  $Ni_2 \in B_{14}$  composed of interwoven boron double chains with two phNi centers per unit cell being the precursor of cage-like  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-4) clusters. Detailed bonding analyses indicate that  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-4) and  $Ni_2 \in B_{14}$  possess the universal bonding pattern of  $\sigma + \pi$  double delocalization on the boron frameworks, with each phNi forming three lone pairs in radial direction ( $3d_{z2}$ ,  $3d_{zx}$ , and  $3d_{yz}$ ) and two nearly in-plane  $8c-2e \sigma$ -coordination bonds between the remaining tangential Ni 3d orbitals ( $3d_{x2-y2}$  and  $3d_{xy}$ ) and the  $\eta^7$ - $B_7$  heptagon around it. The structural relationship between heteroborospherene and heteroborophene is established for the first time.

2. Tubular-to-cage-like structural transition in metal-centered boron clusters at  $Ta@B_{22}^{-}$ 

Inspired by recent discovery of the metal-centered tubular molecular rotor  $C_8$ B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup> with the record coordination number of CN = 20 and based upon extensive first-principles theory calculations, we present herein the possibility of the largest tubular molecular rotors  $C_8$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> and  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> and smallest axially chiral endohedral metalloborospherenes  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>, unveiling a tubular-to-cage-like structural transition in metal-centered boron clusters via effective spherical coordination interactions at Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> with CN = 22. The highly stable Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> as an elegant superatom possesses the 18-electron configuration with a bonding pattern of  $\sigma + \pi$  double delocalization and follows the 2(n + 1)<sup>2</sup> electron counting rule for spherical aromaticity (n = 2). Its calculated adiabatic detachment energy of ADE = 3.88 eV represents the electron affinity of the cage-like neutral  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub> which can be viewed as a superhalogen.

**3.** Cage-like  $Ta@B_n^q$  complexes in 18-electron configurations with the highest coordination number of twenty-eight

Experiments show that the highest coordination numbers of CN = 10 in planar wheel-type complexes in  $D_{10h}$  Ta@B<sub>10</sub><sup>-</sup> and CN = 20 in double-ring tubular species in  $D_{10d}$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup> and theoretical prediction of the smallest endohedral metalloborospherene  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> with CN = 22, we present herein the possibility of larger endohedral metalloborospherenes  $C_2$  Ta@B<sub>23</sub>,  $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>,  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>,  $C_1$  Ta@B<sub>25</sub>,  $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>,  $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup>, and  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> based on extensive first-principles theory investigations. These cage-like Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> complexes with B<sub>6</sub> pentagonal or B<sub>7</sub> hexagonal pyramids on the surface turn out to be global minima of the systems with, unveiling the highest coordination number of CN<sub>max</sub> = 28 in spherical environments known in chemistry in Ta-B complexes. Detailed bonding analyses show that Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> complexes as superatoms follow the 18-electron configuration with a universal  $\sigma + \pi$  double delocalization bonding pattern. They are effectively stabilized *via spd-π* coordination interactions between the Ta center and  $\eta^n$ -B<sub>n</sub> ligand which match both geometrically and electronically. Such complexes may serve as embryos of novel metal-boride nanomaterials.

**4.** High-symmetry tubular  $Ta@B_{18}^{3-}$ ,  $Ta_2@B_{18}$ , and  $Ta_2@B_{27}^+$  as embryos of  $\alpha$ -boronanotubes with a transition-metal wire coordinated inside

Transition-metal doped leads to dramatic structural changes and results in novel bonding patterns in small boron clusters. Based on the experimentally derived mono-ring planar  $C_{9v}$  Ta $^{\odot}B_{9}^{2^{-}}$  and extensive first-principles theory calculations, we present herein the possibility of high-symmetry double-ring tubular  $D_{9d}$  Ta $^{\odot}B_{18}^{3^{-}}$  and  $C_{9v}$  Ta $^{\odot}B_{18}$  and triple-ring tubular  $D_{9h}$  Ta $^{\odot}B_{27}^{+}$ . These clusters may serve as embryos of single-walled metalloboronanotube  $\alpha$ -Ta $^{\odot}B_{48(3,0)}$ , which are wrapped up from the recently observed most stable free-standing boron  $\alpha$ -sheet on Ag(111) substrate with a transition-metal wire (-Ta-Ta-) coordinated inside. Detailed bonding analyses indicate that, with an effective d<sub>z2</sub>-d<sub>z2</sub> overlap on the Ta-Ta dimer along the  $C_9$  molecular axis, both Ta $^{\odot}B_{18}$  and Ta $^{\odot}B_{27}^{+}$  follow the universal bonding pattern of  $\sigma + \pi$  double delocalization with each Ta center conforming to the 18-electron rule, rendering tubular aromaticity to these Ta-doped boron complexes with magnetically induced ring currents.

5. Fluxional bonds in  $B_2$ -Ta@B<sub>18</sub>,  $B_3$ -Ta@B<sub>18</sub>, and  $B_4$ -Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>

Boron and metal-doped boron nanoclusters possess unique fluxional behaviors in dynamics. Detailed bonding analyses performed in this work indicate that, similar to the experimentally observed  $C_s B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>, the theoretically predicted tubular molecular rotors  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] and  $C_{3v} B_4$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> possess typical fluxional 4c-2e and 3c-2e  $\sigma$ -bonds atop the Ta-centered [Ta@B<sub>18</sub>] double-ring tube between the B<sub>n</sub> unit (n = 3, 4) and upper B<sub>9</sub> ring, unveiling the fluxional bonding nature of the B<sub>n</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>q</sup> complex series (n = 2-4, q = n-3) which follow the 18-electron rule in different charge states. Chiral conversions are involved in the fluxional processes via pseudo-rotations between the B<sub>n</sub> unit (n = 2, 3, 4) and upper B<sub>9</sub> ring.

**Key words**: First-Principles Theory; Boron Clusters; Transition-Metal-Doped Boron; Geometrical and Electronic Structures, Fluxional Bonds

IX

# 第一部分 研究背景和方法概述

## 第一章 前 言

纳米团簇(cluster)广泛存在于自然界中,介于宏观和微观之间,是认识物质结构和功能关系的重要桥梁。研究团簇可以帮助人们理清团簇如何由原子或分子逐步演化而成,团簇的结构和性质如何变化。最经典的纳米团簇研究是 1985 年富勒烯 C<sub>60</sub>的气相质谱观测和分子结构猜想<sup>[1]</sup>,再到 1990 年首次采用电弧放电实现 C<sub>60</sub>的宏量制备<sup>[2]</sup>,随后发现碳纳米管和石墨烯<sup>[3-6]</sup>。碳化学的发展极大的推动了纳米团簇科学的发展,如:能源、生物技术、航天航空,超级电容,电子科技产品(芯片)等,这也激发了人们对其他纳米团簇探索的热情。相比于碳,硼受到的关注度略小。事实上,硼及其衍生物被广泛应用于国计民生的各个方面。上个世纪科学家发现,B<sup>10</sup>可以捕捉中子,发生核分裂,产生锂核及高能量氦核,选择性杀死癌细胞,由此建立了硼中子捕获治疗(BNCT)技术,BNCT 有望成为未来治疗恶性肿瘤的理想手段。

#### 1.1 低维硼纳米材料

在元素周期表中,硼(B[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>)作为碳(C[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>)的近邻,是典型的缺电子 元素,倾向于形成多中心离域键来补偿其缺电子性。基于碳团簇的研究思路,科学 家对硼团簇从类似的方向展开研究,包括:硼氢化物、硼氧化物、裸硼团簇(二维到 三维结构的过渡)、全硼富勒烯、硼墨烯、金属掺杂硼化物等。经过多年的深入研究, 在低维硼纳米材料多方面取得了重大进展,这对纳米材料科学的发展具有重要意义。

#### 1.1.1 平面硼团簇

关于硼团簇的实验研究,最早可以追溯到 20 世纪 80 年代。1988 年,S. L. Anderson 等人采用激光蒸发技术获得硼阳离子团簇的质谱分布,发现了 B<sub>13</sub><sup>+</sup>团簇"幻数"特 性<sup>[7]</sup>。众所周知,笼状正二十面体 B<sub>12</sub> 是构成三维块体硼的结构单元,图 1.1 是 β-菱 形硼最稳定的同素异形体,该片段可以用 B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub>结构单元描述:一个中心 B<sub>12</sub>二 十面体被 12 个 B<sub>12</sub> 单元围绕着,形成一个"超二十面体"<sup>[8]</sup>。Anderson 等提出的 B<sub>13</sub><sup>+</sup> 团簇结构是在 B<sub>12</sub> 笼子内部增加一个硼原子,这样的构型看似非常合理。然而,在 1992 年, R. Kawai 和 J. H. Weare<sup>[9]</sup>及 I. Boustani<sup>[10]</sup>通过理论计算发现,笼状 B<sub>13</sub><sup>+</sup>二十 面体并不是势能面上最稳定的结构。直到 1996 年 A. Ricca 和 C. W. Bauschlicher 才给 出正确的 B<sub>13</sub><sup>+</sup>团簇基态结构,该结构是由 B<sub>3</sub>内核和 B<sub>10</sub>外环构成的平面芳香性结构<sup>[11]</sup>。



图 1.1 β-菱形硼结构<sup>[8]</sup>。

Fig. 1.1 Structure of  $\beta$ -rhombohedral boron<sup>[8]</sup>.

从 2002 年开始,为了探索裸硼团簇几何结构的演变规律,Lai-Sheng Wang 及其 合作者对小尺寸阴离子硼团簇进行系统的光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)实验及理论研究。出乎意料的是,与碳团簇显著不同,阴离子裸硼团簇的全局 极小 B<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 3-28, 30, 35, 36)均是平面或准平面结构<sup>[12-44]</sup>,如图 1.2。

Lai-Sheng Wang 课题组与其理论合作者 Alex Boldyrev、Jun Li、Si-Dian Li 完成 了小尺寸硼纳米团簇  $B_n^{-0}$ 的大部分实验和理论工作(n = 3-28, 30, 35, 36)。典型的成果 有: (1) 通过成键分析,确立平面或准平面硼团簇与稠环芳香烃有类似的离域  $\pi$  成键 模式<sup>[18,19,25]</sup>,该发现对建立硼团簇和碳团簇的相似性起了极为关键的作用; (2) 观察 到同轴环状双重  $\pi$  芳香性平面  $B_{19}^{-}$ 团簇<sup>[21]</sup>,该分子后来被多个理论工作深入研究, 结果表明其结构可以流变,是平面分子马达。(3)发现准平面结构  $B_{35}^{-0}$ 和  $B_{36}^{-0}$ <sup>[36,37]</sup>, 提出硼墨烯(Borophene)的概念,为二维硼单层的存在提供了第一个间接实验证据(图 1.3)。(4)在国际上,首次观测到全硼富勒烯  $D_{2d} B_{40}$ ,并将其命名为"硼球烯",其成 键模式为  $\sigma + \pi$  双离域<sup>[45]</sup>。该工作被美国"化学与工程新闻"(C&E News)评论为: "…the culmination of a decades-long search (数十年探索的封顶之作)"<sup>[46]</sup>,下文详细 介绍。

纵观上述硼团簇的结构演变规律,我们会发现:  $B_n^{-/0}$  团簇(n = 3-28, 30, 35, 36) 的全局极小结构均以平面或准平面三角密堆积结构存在,随着硼团簇尺寸的增加, 结构中逐渐出现四边形、五边形及六边形孔洞<sup>[42-44]</sup>。与碳团簇相比, $C_n^{-/0}$  在该范围 内已经完成从环状到笼状结构的过度<sup>[47]</sup>,而 $B_n^{-/0}$ 仍保持平面或准平面构型,这是小



图 1.2 PES 实验及理论计算证实的  $B_n^-$  (n = 3-28, 30, 35, 36)纳米团簇全局极小结构<sup>[43,44]</sup>。 Fig. 1.2 Global-minima of  $B_n^-$  (n = n = 3-28, 30, 35, 36) clusters as confirmed by PES and calculations<sup>[43,44]</sup>.



图 1.3 B<sub>35</sub><sup>-</sup>和 B<sub>36</sub> 团簇与硼墨烯的结构关系<sup>[36,37]</sup>。

Fig. 1.3 Structural relationship between  $B_{35}^{-}/B_{36}$  and borophenes<sup>[36,37]</sup>.

尺寸范围内硼团簇与碳团簇的不同之处。大量的化学成键分析表明,在这些硼团簇 中,外环是由定域的二中心二电子(2c-2e)σ单键链接而成,而在内核更多的是形成 离域的σ和π多中心键。这样的离域成键模式,在一定程度上决定了小尺寸硼团簇 的结构构型,构型若从平面向笼状过渡,须克服离域键之间的张力。这也就决定了 硼团簇的结构过渡,无法在小尺寸范围内完成。

1.1.2 硼球烯

富勒烯 C<sub>60</sub> 发现以后,科研工作者就一直试图探索其它元素可能的笼状结构。硼 作为碳的近邻,2007年,美国莱斯大学 B. I. Yakobson 课题组以富勒烯 C<sub>60</sub> 结构为基 础,在密度泛函理论水平下,构建了对称性为 *I*<sub>h</sub> 的全硼富勒烯结构<sup>[48]</sup>。如图 1.4 所 示,*I*<sub>h</sub> B<sub>80</sub> 和 *I*<sub>h</sub> C<sub>60</sub><sup>[1]</sup>为等价电子体系,笼状 B<sub>80</sub> 是在 20 个六边形孔洞上各覆盖一个 B 原子,而 12 个五边形孔洞则保留。但该结果很快被人们用更加严格的理论方法和全 局极小搜索推翻,计算发现,全硼富勒烯 *I*<sub>h</sub> B<sub>80</sub> 在热力学上高度不稳定,B<sub>80</sub> 更倾向 于形成核-壳(core-shell)双层全硼富勒烯结构<sup>[49-53]</sup>。



图 1.4 富勒烯  $I_h C_{60}$  及全硼富勒烯  $I_h B_{80}^{[1,48]}$ 。 Fig. 1.4 The fullerene  $I_h C_{60}$  and all boron fullerene  $I_h B_{80}^{[1,48]}$ .

2014年,山西大学 Si-Dian Li 课题组与布朗大学 Lai-Sheng Wang 课题组、清华 大学 Jun Li 课题组、复旦大学 Zhi-Pan Liu 课题组合作,通过阴离子 PES 实验和全局 极小搜索及第一性原理计算,在国际上首次发现全硼富勒烯 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>-/0</sup> (被命名为硼球 烯,Borospherene)<sup>[45]</sup>。如图 1.5,硼球烯由 12 条硼双链交织而成,在顶端和底端, 形成两个交错的六边形孔洞,腰上形成四个两两相对的七边形孔洞。*D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub> 的发现, 标志着硼球烯化学的新开端,在此基础上,我们课题组理论预测了一系列硼球烯和 金属掺杂硼球烯<sup>[54-62]</sup>,硼球烯家族 B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 36-42, q = n-40)逐渐被建立起来。如图 1.6 所示,这些硼球烯结构都是由 12 条硼双链交织而成,有 6 个面,每个面上含有一个 多边形孔洞(六边形或七边形),符合统一的σ+π双离域成键模型。



图 1.5 硼球烯  $D_{2d} B_{40}$ 的顶视图和侧视图<sup>[45]</sup>。

Fig. 1.5 Top and side views of  $D_{2d} B_{40}$  borospherenes<sup>[45]</sup>.



Fig. 1.6 The  $B_n^q$  borospherene family (q = n-40, n = 36-42)<sup>[61]</sup>.

#### 1.1.3 硼墨烯

科研工作者在探索全硼富勒烯的同时,也一直在探索其前驱体-硼墨烯。多项理 论工作表明,硼可以形成类似于石墨烯的硼墨烯单层。早在 1999 年,I. Boustani 理 论预测平面硼单层,可能是具有褶皱三角密堆积的结构<sup>[63]</sup>。受  $I_h$  B<sub>80</sub>结构启发,Tang 等人将全硼富勒烯  $I_h$  B<sub>80</sub>展开,设计出含六边形孔洞的 α-sheet 硼单层(图 1.7)<sup>[64,65]</sup>, α-sheet 硼单层是石墨烯的等价电子体系。与石墨烯不同的是,硼墨烯单层中不存在 硼-硼单链,往往含硼-硼双链或三链,硼墨烯在结构形式上可以看成是平面硼团簇或 硼球烯的延伸。随后,Yakobson 课题组和 Ji-Jun Zhao 课题组在理论水平下分别预测 了不同衬底上硼单层的结构及生长规律<sup>[66,67]</sup>,他们发现在衬底 Ag(111)表面上形成的 硼单层结构最稳定,结构中含有六边形孔洞。本课题组在理论水平预测了系列硼二 维纳米结构,结果表明,理论水平上最稳定的硼二维纳米结构具有双胞胎六边形孔 洞,其孔隙率为η = 1/7。若两种基本结构进行不同形式的组合,可以得到具有二元 结构特征的二维硼单层<sup>[68]</sup>。



图 1.7 α-sheet 硼单层结构<sup>[64,65]</sup>。

Fig. 1.7 The structure of  $\alpha$ -sheet boron monolayer<sup>[64,65]</sup>.

美国阿贡国家实验室 Nathan P. Guisinger 课题组和中国科学院物理所吴克辉课题 组同时独立的在银衬底 Ag(111)表面上合成二维硼单层-硼墨烯<sup>[69,70]</sup>,但他们对硼墨烯 的结构表征不同。吴克辉课题组通过模拟 STM 图像提出硼墨烯是孔隙率 η = 1/6 和 1/5 的 β<sub>12</sub> 和 χ<sub>3</sub> 硼单层结构(图 1.8),而 Nathan P. Guisinger 课题组认为硼墨烯为褶皱 三角密堆积结构(如图 1.9)。这些实验成果都证明了硼墨烯的存在,说明低维硼纳米 结构的多晶现象。近期多项理论研究表明,银衬底支撑的密堆积硼墨烯在能量上不 利,其存在需要进一步验证。硼墨烯的发现将有效推动低维硼纳米材料的研究和应 用。实验上发现的这些结构验证了 Yakobson 课题组的理论预测<sup>[71-73]</sup>。



图 1.8 硼单层及 χ<sub>3</sub>结构<sup>[70]</sup>。

Fig. 1.8 The boron monolayer and structure models of  $\chi_3^{[70]}$ .



图 1.9 褶皱密堆积硼墨烯结构<sup>[69]</sup>。

Fig. 1.9 Fold and close packing borophene<sup>[69]</sup>.

#### 1.2 低维杂硼纳米材料

研究表明,将过渡金属掺杂到硼团簇中,可以有效改变硼纳米团簇的结构和性质,形成稳定的平面、管状和笼状等新颖结构。近二十年的 PES 实验和第一性原理计算表明,小尺寸裸硼团簇多数为平面或者准平面结构,但若在其中掺杂过渡金属,则可有效通过过渡金属-硼(TM-B)配位作用形成稳定的含过渡金属配位中心的平面、管状或笼状结构,提前实现平面向管状和笼状的结构过渡,从而改变其物理和化学性质。近年来,Lai-Sheng Wang 等人发现了系列过渡金属掺杂的硼团簇,实现了平面和立体的最高配位,该研究受到学界广泛关注。

#### 1.2.1 金属掺杂的小尺寸硼团簇

系列研究证实,过渡金属掺入到硼团簇中,可以形成系列完美车轮状团簇。P. v. R. Schleyer 等人在理论上预测了多种中性和带电荷的分子 TM©B<sub>n</sub> (n = 7-10),这些过 渡金属原子均在硼轮子中央<sup>[74,75]</sup>。Lai-Sheng Wang 课题组与多所大学合作,通过 PES 实验和第一性原理计算,证明了一系列金属硼轮团簇的存在,如图 1.10, Co©B<sub>8</sub><sup>-</sup>、  $M©B_9^-$  (M = Ru, Rh, Ir)、 $M©B_{10}^-$  (M = Ta, Nb)<sup>[76,81]</sup>等,随后又陆续发现半三明治结构 <sup>[82]</sup>。2015 年,Lai-Sheng Wang 等人首次发现完美  $D_{8d}$  Co@B<sub>16</sub><sup>-</sup>管状分子,这是光谱 实验中证实的第一个含十六配位过渡金属中心的硼纳米管结构<sup>[83]</sup>。Co 原子的加入有 效将平面硼团簇 B<sub>16</sub><sup>-</sup>调控为管状结构,形成稳定的过渡金属硼复合物。随后相继发 现完美管状 MnB<sub>16</sub><sup>-</sup>、Rh@B<sub>18</sub><sup>-</sup>和平面七配位  $C_{2v}$  CoB<sub>18</sub><sup>-</sup>等结构<sup>[84,86]</sup>。2016 年,观察 到两个管状 TaB<sub>20</sub><sup>-</sup>异构体<sup>[87]</sup>:一个为完美  $D_{10d}$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>管状分子,另一个为  $C_s$ Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>管状分子马达。TaB<sub>20</sub><sup>-</sup>是迄今实验上已知配位数(Coordination Number, CN) 最高的复合物,CN<sub>max</sub> = 20,见图 1.11。

9



图 1.10  $D_{8h}$  Co<sup>©</sup>B<sub>8</sub><sup>-</sup>、 $D_{9h}$  Ru<sup>©</sup>B<sub>9</sub><sup>-</sup>和 $D_{10h}$  Ta<sup>©</sup>B<sub>10</sub><sup>-</sup>纳米团簇全局极小结构<sup>[81]</sup>。 Fig. 1.10 Global Minima of  $D_{8h}$  Co<sup>©</sup>B<sub>8</sub><sup>-</sup>,  $D_{9h}$  Ru<sup>©</sup>B<sub>9</sub><sup>-</sup>, and  $D_{10h}$  Ta<sup>©</sup>B<sub>10</sub><sup>-</sup> clusters<sup>[81]</sup>.



1.11 结构 *D*<sub>8d</sub> CoB<sub>16</sub> 和 *C*<sub>2v</sub> CoB<sub>18</sub>。

Fig. 1.11 The structures of  $D_{8d} \operatorname{CoB_{16}^-}$  and  $C_{2v} \operatorname{CoB_{18}^-}$ .

#### 1.2.2 杂硼球烯

理论研究表明,碱土金属可以与硼球烯 B<sub>40</sub> 形成电荷转移复合物 MB<sub>40</sub> (M = Be, Mg, Ca, Sr)<sup>[56]</sup>。如图 1.12,金属硼球烯存在内嵌和外挂两种稳定的电荷转移复合物, 即内嵌金属硼球烯 M@B<sub>40</sub> (M = Ca, Sr)和外挂金属硼球烯 M&B<sub>40</sub> (M = Be, Mg),研 究发现金属半径的不同,会导致内嵌和外挂两种不同的稳定吸附位点。随后,Jin 和 Li 等人分别预测了内嵌式过渡金属硼球烯 M@B<sub>40</sub> (M = Sc, Y, La)<sup>[57]</sup>和外挂式过渡金 属硼球烯 M&B<sub>40</sub> (M = Cu, Ag, Au)<sup>[88]</sup>。研究还发现,对硼团簇掺杂金属原子,可以有 效稳定硼球烯结构,如 Ca@B<sub>38</sub>、Ca@B<sub>37</sub><sup>-</sup>及 Li<sub>4</sub>&B<sub>36</sub>等<sup>[60-62]</sup>。在硼球烯家族中,结 构表面都有七边形孔洞和六边形孔洞,孔洞数目的总和为 6。以笼状 B<sub>40</sub>为代表,其 表面含 4 个七边形孔洞和 2 个六边形孔洞,其中腰上的 4 个 η<sup>7</sup>-B<sub>7</sub>七边形孔洞和上下 的 2 个 η<sup>6</sup>-B<sub>6</sub>六边形孔洞可以作为有效的活性位点,与过渡金属原子配位,形成稳定 的杂硼球烯结构。



图 1.12 内嵌金属硼球烯 Ca@B40<sup>[56]</sup>。

Fig. 1.12 The endohedrol metalloborospherene Ca@ $B_{40}$ <sup>[56]</sup>.

#### 1.2.3 杂硼墨烯

从硼墨烯的理论和实验研究结果来看,无孔洞的三角形密堆积结构呈褶皱状, 能量上不稳定,而含不同类型孔洞的硼墨烯相对更稳定。目前遇到的问题是,实验 所制备的硼墨烯需要依靠不同的衬底才能稳定存在。那么,能否在孔洞里掺杂不同 类型的金属原子,形成稳定的自由金属杂硼墨烯?科研工作者在该方面不断的探索。 2016年,Zhongfang Chen 课题组提出了过渡金属掺杂的二维硼墨烯 FeB<sub>n</sub>,通过密度 泛函理论计算和全局搜索发现,Fe 与 B 可形成不同配位数的 FeB<sub>2</sub> (图 1.13)和 FeB<sub>6</sub> 单层<sup>[89,90]</sup>。FeB<sub>2</sub>体系具有独特的 Dirac 锥,是超级载流子,具有和石墨烯相媲美的性 质。FeB<sub>6</sub>包含三个异构体,分别为 α-FeB<sub>6</sub>、β-FeB<sub>6</sub>及 γ-FeB<sub>6</sub>,Fe 原子均在六边形或 八边形硼环中央。研究表明,Fe 可将电子提供给二维硼层,有效稳定硼墨烯单层。 能带分析显示,α-FeB<sub>6</sub>是金属性导体,而β-FeB<sub>6</sub>和 γ-FeB<sub>6</sub>是半导体。Lai-Sheng Wang 等人提出的完美平面  $C_{2v}$  Co $\in$ B<sub>18</sub><sup>-</sup>中,过渡金属 Co 与周边的 η<sup>7</sup>-B<sub>7</sub>单元产生有效的 配位作用,基于  $C_{2v}$  CoB<sub>18</sub><sup>-</sup>结构特点构建了过渡金属硼墨烯,提出了杂硼墨烯 (heteroborophenes)概念<sup>[86]</sup>,如图 1.14。



图 1.13 FeB2 单层优化结构图<sup>[89]</sup>。

Fig. 1.13 Optimized geometric structure the FeB<sub>2</sub> monolayer<sup>[89]</sup>.



图 1.14 以 CoB<sub>18</sub> 团簇构建的杂硼墨烯结构<sup>[86]</sup>。

### 1.3 论文课题的选择,目的和内容

如上所述,近年来科学家在硼团簇、硼球烯、硼墨烯及其衍生物等方面取得丰硕成果,但在探索硼基纳米材料的道路上,仍有许多问题亟待解决:

 从 B<sub>3</sub><sup>-</sup>到 B<sub>40</sub><sup>-</sup>,结合 PES 实验和第一性原理计算,逐渐揭开其结构演变规律。已 经报道的研究成果表明,B<sub>3</sub><sup>-</sup>到 B<sub>27</sub><sup>-</sup>,结构均为平面或准平面结构。在团簇 B<sub>28</sub><sup>-</sup>中发 现,贝壳状硼球烯和准平面结构共同解释实验 PES 谱,而 B<sub>30</sub><sup>-</sup>团簇为含六边形孔洞 的准平面结构。位于在二者之间的 B<sub>29</sub><sup>-/0</sup> 团簇,其几何及电子结构依然是未解之谜。

Fig. 1.14  $\text{CoB}_{18}^{-}$  cluster as a motif for heteroborophenes<sup>[86]</sup>.

 $D_{2d} B_{40}^{-70}$ 是实验上第一个证实的全硼富勒烯,其阳离子  $B_{40}^+$ 已经通过质谱检测到, 但到目前为止,有关  $B_{40}^+$ 的几何结构仍未有理论或实验报道。

2. 研究发现,过渡金属掺杂到裸硼团簇中,其d轨道可以有效和硼团簇配位,形成稳定的配合物。硼球烯 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>-/0</sup> 的表面共有6个孔洞,上下端有2个交错的六边形孔洞,腰上有4个两两相对的七边形孔洞。如果在这些孔洞中配位不同类型的过渡金属原子,孔洞会被破坏还是可以使硼球烯更稳定?稳定金属硼球烯是否存在前驱体?

3. 过渡金属掺杂到小尺寸硼团簇的配合物,目前实验和理论已经有较多报道。关于 TaB<sub>n</sub><sup>q</sup>体系,实验和理论已经报道了平面向管状结构的过渡,Ta的最大配位数分别为 10和20,关于管状向笼状结构的过渡尚未报道。由管状TaB<sub>n</sub>向笼状TaB<sub>n</sub>过渡的团 簇尺寸 n 为多大?单核笼状TaB<sub>n</sub>的最高配位数 CN<sub>max</sub>为多大?能否通过增加过渡金 属原子Ta 进一步构建过渡金属硼纳米管?

4. 硼因其缺电子性,表现出较强的成键能力,其成键特征多为离域多中心键,这与 之前报道的孤对电子和定域两中心两电子键显著不同。已经报道的硼团簇和金属掺 杂硼团簇,部分可发生结构流变。硼团簇结构流变的流变机理和本质是什么?

基于以上分析,本论文对裸硼团簇及过渡金属掺杂硼纳米团簇的几何结构、化 学成键及结构流变性进行了系统的理论和实验研究,主体工作分为以下两个部分:

#### 1. 裸硼团簇的实验与理论研究

第三章( $B_{29}^{-0}$ ):本章节结合 PES 实验和第一性原理计算,系统的研究了  $B_{29}^{-0}$ 团簇的几何结构和化学成键。发现在理论水平上, $B_{29}^{-1}$ 团簇的全局极小结构为贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-0}$ (类似于贝壳状硼球烯  $B_{28}^{-}$ )。考虑熵效应后,出现了平面与笼状结构相互竞争的现象,熵效应影响  $B_{29}^{-1}$ 团簇的相对稳定性。与实验光谱对照发现,鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-1}$ 结构是解释实验光谱的主要异构体,贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-1}$ 为次要结构。化学成键分析表明,鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}^{-1}$ 是  $C_{2v} C_{18}H_{10}$ 的全硼类似物,贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-1}$  电子符合  $2(n + 1)^2 (n = 2)$ 球状芳香性电子计数规则。

第四章( $B_{40}^+$ ):理论预测  $B_{40}^+$ 的全局极小为  $D_{2d} B_{40}^+$ 笼状结构,其几何结构与  $D_{2d} B_{40}$ 类似。分子动力学模拟表明, $D_{2d} B_{40}^+$ 结构中的六边形孔洞和七边形孔洞在给定的 温度下可以互相流变。其流变性与  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 类似,符合"W-X-M"流变机理,具有 结构流变的现象。

#### 2. 过渡金属掺杂硼团簇的理论研究

第五章(Ni<sub>n</sub>∈ $B_{40}$  (n = 1-6)及 Ni<sub>2</sub>∈ $B_{14}$ ): 过渡金属掺杂可以稳定硼球烯,我们将

过渡金属镍掺入 *D*<sub>2d</sub> *B*<sub>40</sub> 硼球烯中,优化得到镍杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>∈*B*<sub>40</sub> (n = 1-6)和镍杂硼 墨烯 Ni<sub>2</sub>∈*B*<sub>14</sub>。计算发现 *C*<sub>s</sub> Ni∈*B*<sub>40</sub> 和 *C*<sub>2</sub> Ni<sub>2</sub>∈*B*<sub>40</sub> 均是各自体系的全局极小结构。 镍杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>∈*B*<sub>14</sub> 具有金属导电性,是镍杂硼球烯的前驱体。通过几何结构和化 学成键分析,我们建立了镍杂硼球烯和镍杂硼墨烯的结构关系。该发现表明自由镍 杂硼球烯和镍杂硼墨烯存在的可能,为其实验合成提供理论依据。

第六、七章(Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 21-28, q = -1~+3): 基于广泛的全局搜索和第一性原理 计算,本文预测了内嵌金属硼团簇 Ta@<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 21-28, q = -1~+3)复合物存在的可能性。 发现  $C_s$  Ta@B<sub>21</sub>和  $C_{3v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>的结构均为内嵌金属管状分子马达,在给定的温度范 围内,结构可发生流变。内嵌金属硼球烯包括  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>、 $C_2$  Ta@B<sub>23</sub>、 $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>、  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>、 $C_1$  Ta@B<sub>25</sub>、 $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>、 $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup>及  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>,这些内嵌金属 硼球烯都符合统一的 $\sigma + \pi$ 双离域成键模式。球形化合物 $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>的配位数为28, 为目前已知发现的最高值。该研究揭示了 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物的结构变化规律。该金属配 合物的理论研究为合成催化材料、储能材料和纳米组装材料提供了理论支持。

第八章(Ta<sub>m</sub>@B<sub>n</sub><sup>q</sup> 管状结构): 在密度泛函理论水平,本章预测了单核双管 D<sub>9d</sub> Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>、双核双管 C<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> 及双核三管 D<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>存在的可能性,这些管状 结构具有统一的成键模式。同时可将其扩展到含-Ta-Ta-金属纳米线的单壁硼纳米管 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub>,提出了一种形成 α-内嵌金属硼纳米管的机制,该团簇内含-M-M-金属 纳米线。预测了单壁管状多核硼化物,该类硼化物具有形成新型材料体系的前景。

第九章(Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>、Ta@B<sub>21</sub>、Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>): 基于分子动力学模拟结果和第一性原理 计算,本章对管状分子马达  $C_s$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>、 $C_s$  Ta@B<sub>21</sub> 及  $C_{3v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>进行了详细的成 键分析。该类型管状分子马达均由 B<sub>n</sub> (n = 2, 3, 4)单元和基座[Ta@B<sub>18</sub>]构成。在给定 温度下,B<sub>n</sub> (n = 2, 3, 4)单元在基座[Ta@B<sub>18</sub>]上方自由流变。流变过程中主要涉及 4c-2e 和 3c-2e σ 键的不断转换,发现了该类分子马达的流变机制。

14
# 第二章 理论基础和研究方法

量子化学(quantum chemistry)是理论化学的一个分支学科,是应用量子力学基本 原理和方法,研究化学问题的一门基础科学。它的研究范围涉及原子、分子和晶体 的电子结构及性能,化学键理论、分子间相互作用、化学反应理论、波谱及电子能 谱,无机或有机化合物、生物大分子及各种功能材料的结构和性能关系等<sup>[91,92]</sup>。随 着高性能计算机及高精度计算方法的飞速发展,量子化学计算逐渐被越来越多的研 究领域所关注,其应用领域也不断扩大,已然成为科学家研究课题的主要手段和理 论研究工具。本章重点介绍与论文相关的重要理论基础以及本论文所涉及到的研究 方法。

### 2.1 薛定谔方程

用量子力学研究原子或者分子结构,首先就是对薛定谔方程的求解。对于多粒 子体系而言,其内部原子间相互作用产生能量,而原子的相互作用又分解为原子核 和电子的电磁作用。作为微观体系,电子的行为须使用量子力学的基本方程——薛 定谔波动方程来描述<sup>[93]</sup>。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (2.1)$$

其中, Ĥ为哈密顿算符;

Ψ为体系定态的状态波函数;

E为定态 $\Psi$ 下的能量本征值。

在多粒子体系中,哈密顿算符 Ĥ 包扩所有原子核和电子的动能项(坐标 x, y, z 的 二次微商)和势能项(主要来自于原子核和电子的静电作用),展开后为:

$$\hat{H} = -\sum_{p} \frac{\hbar^{2}}{2M_{p}} \nabla_{p}^{2} - \sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} - \sum_{p,i} \frac{Z_{p}e^{2}}{r_{p,i}} + \sum_{j < i} \frac{e^{2}}{r_{ij}} + \sum_{p < q} \frac{Z_{p}Z_{q}e^{2}}{R_{pq}}$$
(2.2)

方程式中,每一项分别代表核动能、电子动能、电子吸引能、电子互斥能和核 间排斥能。

其中, p、q为不同原子核;

i、j为电子; M<sub>p</sub>为第p个原子核质量;

m<sub>i</sub>为第i个电子质量。

我们知道,量子化学对 H<sub>2</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub> 等简单体系可以精确求解,对多电子体系,其 波动方程根本无法精确求解。因此,在尽可能精确的情况下,科学家提出多种近似 方法对多电子体系的薛定谔方程进行近似求解。

# 2.2 第一性原理计算

第一性原理(First-Principle Theory)是根据原子核和电子相互作用的原理及其基本运动规律,运用量子力学原理,从具体要求出发,经过一些近似处理后直接求解薛定谔方程的算法,即满足所有力学基本原理和假设的均可称为第一性原理。广义的第一性原理计算指的是一切基于量子力学原理的计算,而从头算(*ab initio*)是狭义的第一性原理计算,它是指不使用经验参数,只用电子质量,光速,质子,中子质量等少数实验数据去做量子计算。很早以前,第一性原理和从头算是等价的,后来随着新方法的不断发展有了区别。在量子化学领域,从头算仅包括 Hartree-Fock (HF)和 post-HF,以及相应的多组态方法。

从头算方法(*ab intio*)是根据分子轨道理论的基本假设,从薛定谔方程的波函数出 发对多电子体系进行近似描述。积分计算过程仅采用 5 个基本物理常数:电子质量 *m*<sub>0</sub>、原电荷 *e*、普朗克常量 *h*、光速 *c* 及玻尔兹曼常数 *k*<sub>b</sub>,不依赖任何经验参数即可 合理预测微观体系的状态和性质。HF 自洽场方法是最经典的从头算方法,该方法处 理多电子体系时采用的是单电子近似,忽略了组态相互作用引起的电子相关能误差。 目前对相关能的处理主要有耦合簇方法(CC)、多体微扰理论(MP)和组态相互作用(CI) 等<sup>[94-97]</sup>。本论文所应用的从头算方法主要使用的耦合簇方法。耦合簇方法是一种高 精度从头算方法,由 F. Coester 和 H. Kümmel 提出并建立,该方法从电子相关的角度 出发引入相关算符 T,有效避免了组态相互作用方法展开后的弊端。

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

通常耦合簇方法只包含一级和二级微扰 CCSD 方法。为了得到更准确的计算结果,在计算资源允许的情况下,本论文中考虑了三级相关能微扰的 CCSD(T)方法<sup>[98]</sup>。 虽然耦合簇方法因其"化学精度"高备受青睐,但是由于其对计算机硬件和计算时 长等要求也甚高,所以,CCSD(T)方法仅适合尺寸较小的体系计算,对于较大的体 系,在合理范围内可适当降低基组。

### 2.3 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法,是凝聚态物理和计算化学领域常用的方法之一。量子力学建立后,在电子、原子、分子和固体层面上遇到的一般理论问题原则上都可以解决,但依旧

有两点困难: 1、波函数是 3N 个坐标的函数(N 为体系电子数),难以想象多电子波函数形状; 2、求解多电子体系的 Schrödinger 方程很困难。基于这两点,人们就开始寻找能够用电子密度代替波函数的方法,也就是用电子密度取代波函数作为研究的基本量。

早在 1927 年和 1951 年, Thomans 和 Fermi 分别提出用电子密度描述体系的方法, 后来称为 Thomans-Fermi 模型。而现代的 DFT 是在 1964 年 P. Hohenberg 和 W. Kohn 证明两个定理的基础上建立的<sup>[99]</sup>,两个定理分别为: 1、体系的基态电子密度分布与 体系所处外势场有一一对应关系(除可加一个无关紧要的任意常数以外),从而完全确 定体系的所有性质; 2、对于任意的函数  $\rho'(\mathbf{r})$ ,若满足条件:  $\rho'(\mathbf{r}) \ge 0$ ,  $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , 则  $\mathbf{E}[\rho'(\mathbf{r})] \ge E_0$ , N 是体系包含的电子数,  $E_0$  是体系基态能量。后来,Kohn 和 Sham 在先前理论的基础上进一步提出将能量泛函的主要部分先分离出来,剩余部分再做 近似处理的办法<sup>[100]</sup>。因此,DFT 是由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 等人提出并共同建 立和发展<sup>[99,100]</sup>,该方法在 HF 近似的基础上进一步考虑了交换能和相关能。

DFT 就描写多电子体系而言,对于含有 N 个电子的多原子体系,其波函数有 3N 个变量(N 为电子数,每个电子包含三个空间变量),而电子密度ρ仅是空间坐标(x, y, z)三个变量的函数。DFT 假设原子核处于静态,其基态能量仅是电子密度ρ 的泛函。 所以,在精确泛函条件下,能得到体系基态的精确解。根据该理论,电子的能量可以描述为:

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{E}_{\mathrm{T}}(\rho) + \mathbf{E}_{\mathrm{NE}}(\rho) + \mathbf{E}_{\mathrm{J}}(\rho) + \mathbf{E}_{\mathrm{XC}}(\rho) \qquad (2.4)$$

上式中: E<sub>T</sub>为电子动能;

E<sub>NE</sub>为原子核与电子之间的吸引势能;

E<sub>J</sub>为电子之间的排斥能;

Exc为交换相关能,可分解为Ex(交换能)和Ec(相关能)。

其中  $E_T$ 、 $E_{NE}$ 和  $E_J$ 与 Hartree-Fock 方法一致,包含了体系总能量的绝大部分,  $E_{NE}$ 和  $E_J$ 为库仑作用, $E_{XC}$ 仅是很小的修正,且交换能大于相关能。因此 DFT 方法 中的  $E_{XC}$ 是设计精确泛函的关键,不同精度泛函的差异在于  $E_X$ 和  $E_C$ 的不同。本论 文中所采用的 DFT 方法有: PBE 泛函<sup>[101,102]</sup>、PBE0 泛函<sup>[103]</sup>、TPSSh<sup>[104]</sup>泛函、 B3PW91<sup>[105,106]</sup>、HSE06 泛函<sup>[107]</sup>等。

### 2.4 本论文相关主要程序及研究方法

本论文理论部分所涉及到的计算,主要通过 Gaussian 09/Gaussian 16 程序<sup>[108]</sup>、

Molpro 程序<sup>[109]</sup>、ADF<sup>[110]</sup>及 VASP<sup>[111,112]</sup>程序完成。全局极小结构搜索主要采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin<sup>[115,116]</sup>程序。化学成键分析采用正则分子轨道(canonical molecular orbitals, CMOs)、适配性自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP) 程序<sup>[117]</sup>及固态适配性自然密度划分(Solid State Adaptive Natural Density Partitioning, SSAdNDP)<sup>[118]</sup>进行。电子结构主要采用自然键轨道(Natural bond orbital, NBO) NBO 6.0<sup>[119]</sup>计算。光谱电子能谱模拟主要采用含时密度泛函(Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT)<sup>[120]</sup>方法。论文中阴离子团簇的光电子能谱实验通过布朗 大学 Lai-Sheng Wang 课题组的激光溅射光电子能谱仪测得<sup>[121]</sup>。

#### 2.4.1 全局极小结构搜索程序

众所周知,化学物质通常具多种同分异构体,研究纳米团簇的基础是寻找其势能面上的全局极小(Global Minima, GM)结构,而获得 GM 的方法一直被科学家所关注。本章 GM 结构的确定主要通过两种方法交叉确定:一种是根据原子特点及结构之间的联系手工搭建结构,另一种是通过程序搜索结构。

随着计算机的快速发展,科研工作者们根据科研需要,不断的开发不同原理的 多种全局结构搜索程序,如:模拟退火(Simulated Annealing)<sup>[122]</sup>、盆地跳跃 (Basin-Hopping, BH)<sup>[123]</sup>、Coalescence-Kick(CK)<sup>[124,125]</sup>、最小值跳跃 (Minima-Hopping, MH)<sup>[113,114]</sup>、遗传算法(Genetic Algorithm, GA)<sup>[126]</sup>、随机表面行走 (Stochastic Surface Walking, SSW)<sup>[127]</sup>、粒子群优化晶体结构分析(Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization, CALYPSO)<sup>[128]</sup>等。本论文,团簇搜索主要采用 MH 和 BH 程序, 二维结构搜索采用 CALYPSO 方法。

BH 算法<sup>[123]</sup>是剑桥大学 K. J. Wales 等人在 1997 年基于 Monte Carlo 运动和 Metropolis 准则<sup>[129]</sup>开发的一种结构搜索方法。MH 方法是 Geodecker Stefan 在 2004 年开发的搜索程序,它通过分子动力学和局域优化来探索势能面。科研实践证明这 两种程序均能很好地用于硼纳米团簇的结构搜索。

基于 BH 算法的全局最优化程序,清华大学李隽课题组赵亚帆博士等人开发了 TGmin 全局最优化软件<sup>[130-132]</sup>。该程序使用 Python 语言进行开发,根据需要可方便 外接各种程序,如 VASP、ADF、Gaussian、CP2K等,可以用于原子团簇、分子团 簇、表面吸附、合金等体系的全局最优结构搜寻,该程序已经成功被用到硼团簇的 搜索,搜索效率较高。本论文重点介绍 BH 算法和 TGmin 搜索原理。

BH 基本算法如下:

1、选择一个结构 M<sub>0</sub>作为初始结构,其能量为 E<sub>0</sub>;

- 2、对 M<sub>0</sub>进行随机扰动,进而对扰动后的结构进行结构优化,优化后得到新结构 M<sub>1</sub>, 能量为 E<sub>1</sub>;
- 3、根据 Metropolis 准则对新结构结构进行判断选择; 若 E<sub>1</sub> < E<sub>0</sub>,则选择新结构 M<sub>1</sub> 作为新的初始结构 M<sub>0</sub>; 若 E<sub>1</sub> > E<sub>0</sub>,则选取一个(0~1)之间的随机数 q,若随机数 q 小于 p = exp[(E<sub>0</sub> - E<sub>1</sub>) / k<sub>B</sub>T] (k<sub>B</sub> 为玻尔兹曼常数,T 为预设的温度),则选取 M<sub>1</sub> 作为 BH 新的初始结构 M<sub>0</sub>;否则选择 M<sub>0</sub> 作为新初始结构。
- 4、在搜索过程中不断重复过程 1-3, 直到达到预设的循环次数停止。



图 2.1 BH 算法流程<sup>[131]</sup>。

Fig. 2.1 The algorithm process of BH<sup>[131]</sup>.

BH 算法得到了较为广泛的应用,但其也有一些缺点,如存在无效扰动或扰动后结构不合理、无法避免重复搜索、仅以能量作为更新种子的判据,容易陷入局部极小点。TGmin 基于这些缺点做了进一步的改善,在 BH 的基础上,TGmin 主要的改进包括<sup>[131,132]</sup>:

a) 对扰动方向的控制:在 BH 中,对结构方向的扰动完全是随机的,这样虽然 排除了人为主观因素,但往往也会带来较多无意义的扰动。TGmin 对扰动过程进行 改进,控制对原子方向的扰动,从而尽量使得每次扰动都产生新的且合理的结构, 避免陷入到局部极小点中;

b) 对扰动原子的选择:对扰动原子,通过冻结部分原子和原子的配位数来决定 是否对其进行扰动。对于一些固定的基团,冻结部分原子很好的解决了不必要不合 理的扰动。从经验来看,很多低配位的团簇往往不是最佳构型,TGmin选择对低配 位的原子扰动,可较快的得到全局最优结构;

c)预优化函数的实现:结构预优化算法是对扰动后产生的新结构进行调整,这 里的调整采用了共价半径的概念<sup>[133-135]</sup>,以得到合理结构,这很好的解决了因扰动太 大得到不合理结构的问题;

d) 快速形状识别算法(Ultrafast-Shape Recognition, USR)<sup>[136-138]</sup>的使用。BH 算法 在寻找 GM 的过程中,经常会出现搜索的结构和前面已经搜出的结构相同,这样重 复计算浪费计算资源,TGmin 采用 USR 算法避免这种重复搜索。





Fig. 2.2 The algorithm process of TGmin<sup>[131]</sup>.

CALYPSO 是一种有效的结构预测方法,由吉林大学马琰铭教授课题组开发,该 程序首次将粒子群优化算法应用到晶体结构预测领域,该方法现在已经在国内外几 十个研究单位得到推广和使用。只要给定化合物的化学成分,该程序就可以在给定 外部条件(如温度、压力)下预测稳定结构,因此 CALYPSO 可以用于预测或确定晶体 结构和设计多功能材料等。

#### 2.4.2 适配性自然密度划分 AdNDP 及 SSAdNDP 方法

适配性自然密度划分 AdNDP 程序是 Utah 大学 D. Y. Zubarev 和 A. I. Boldyrev 在 2008 年开发的一种用户指导下的化学成键分析软件<sup>[117]</sup>,该程序已经被广泛应用到团 簇的化学成键分析中。此外, Tian Lu 等人所开发的 Multiwfn 程序也可用来进行成键 分析<sup>[139]</sup>。正则分子轨道(Canonical molecular orbital, CMO)是完全离域化的,而自然 键轨道(Natural bond orbital, NBO)是高度定域化,可以给出孤对电子 1c-2e 和 2c-2e 键,最高可以扩展到类似硼烷中的三中心两电子键(3c-2e),对于更多中心的键型无 法给出。而 AdNDP 是介于 CMO 和 NBO 两种方法之间,可对研究体系的定域键和 离域键进行完整描述,离域键可以搜索 3c-2e、4c-2e、5c-2e,直到 nc-2e 键(*n* 小于等 于体系的原子总数),有效的弥补了 CMO 和 NBO 的不足之处。

但 AdNDP 分析也有其不足之处,在分析过程中,不同体系的阈值设定和片段指 定受使用者操控,其结果易受到人为主观因素。因此,在化学成键分析的过程中, 一般会结合 CMO 和电子定域函数(Electron Local Function, ELF)<sup>[140]</sup>分析结果同 AdNDP 结果进行对比,同时我们遵循四个原则: 1、分析方案符合体系对称性; 2、 有较高的占据值(Occupation Number, ON); 3、符合化学直觉; 4、分析方案对类似体 系具有通用性,综合对比选取最优成键分析方案。

固态适配性自然密度划分 SSAdNDP 是将 AdNDP 方法推广到周期性系统中,由 Utah 大学 T. R. Galeev 和 A. I. Boldyrev 在 2013 年开发<sup>[118]</sup>。SSAdNDP 可以分析周期 性体系,允许用经典孤对和双中心以及多中心离域键来解释具有周期性体系中的化 学键,具体思想及使用方法与 AdNDP 类似。该程序被应用到硼 α-sheet、硼化镁等 多种体系中,本论文中杂硼墨烯的化学成键用到该程序。

#### 2.4.3 分子动力学模拟

分子动力学模拟是一种计算机模拟方法,以分子运动为主要模拟对象,研究体系在一定温度下随时间的演变过程。经典的分子动力学方法是 1957 年 Alder 和 Wainwright<sup>[141]</sup>首先在硬球模型下,采用分子动力学研究气体和液体的状态方程,该项工作开启了分子动力学模拟的先锋。随后,分子动力学模拟经过几十年的发展,在团簇、生物大分子、药物设计、材料等领域得到广泛应用,在适用范围越来越广的同时,随着计算机的发展,计算精度也不断得到提高。本论文中关于分子动力学模拟计算主要利用 CP2K 程序完成<sup>[142]</sup>, CP2K 程序是一个量子化学和固态物理软件包,可以对液体、分子、周期性材料、晶体等进行原子模拟。在本论文中,主要选择 0 K~1000 K 之间合适的温度进行动力学模拟,最终以结构键长变化的均方根偏差

值(root-mean-square deviation, RMSD)和最大键长偏离值(maximum bond length deviation, MAXD)作为判断结构稳定与否的标准。

2.4.4 VASP

VASP 的全称是 Vienna Ab-initio Simulation Package,由维也纳大学 Hafner 小组 开发的计算电子结构和量子力学-分子动力学模拟软件包,采用周期性边界条件(或超 原胞模型)处理原子、团簇、纳米管、晶体、无定性材料、表面体系等。VASP 通过 近似求解 Schrödinger 方程得到体系的电子态和能量,既可以在 DFT 框架内求解 Kohn-Sham 方程,也可以在 Hartree-Fock (HF)的近似下求解 Roothaan 方程。VASP 使用平面波基组,电子与离子间的相互作用使用模守恒赝势(NCPP)、超软赝势(USPP) 或投影缀加波(PAW)方法描述<sup>[143,144]</sup>,一般计算体系的性质包括:几何和电子性质、 状态方程和力学性质、表面性质、光学性质、磁学性质、分子动力学模拟等。本论 文中单层结构和硼纳米管主要运用 VASP 来优化结构、计算体系的能量、能带结构 及电子态密度等。

#### 2.4.5 光电子能谱原理及应用

光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)<sup>[145]</sup>技术是基于光电效应原理,通过 测量单色辐射从样品上打出的光电子动能,从而获得其光子强度、电子结合能及其 角度分布。基于以上信息进一步研究原子、分子和凝聚相及固体表面的电子结构, 因此,PES 技术是研究物质电子结构的重要手段之一。该项技术通过质量门选出指 定的体系,进而测量其 PES,所得到的光谱信息可作为体系的电子指纹,结合理论 模拟光电子能谱,与其对照可以确定体系几何结构。

PES 的基本原理是光电效应方程,从原理上讲,PES 在剥离光电子的过程中遵循能量守恒,即:

$$A^{-} + h\nu \rightarrow A + e^{-} \qquad (2.5)$$

$$E_{KE} = h\nu - E_{BE} \qquad (2.6)$$

其中: A<sup>-</sup>和 A 分别代表阴离子及其对应非弛豫的中性态;

hv是剥离激光光子能量;

e<sup>-</sup>代表被剥离的光电子;

EKE为光电子动能;

EBE光电子结合能。

在 PES 实验中,剥离光电子动能等于激光光子能量与剥离光电子结合能之差。 电子剥离能包括垂直剥离能(vertical detachment energy, VDE)和绝热剥离能 (adiabatic detachment energy, ADE)。各自计算方法如下:

- $VDE = |E_{[A]} E_{[A]}|$  (2.7)
- $ADE = |E_{[A]} E_{[A]}|$  (2.8)

上式中, E<sub>[A]</sub>为阴离子基态结构能量;

E<sub>[A1]</sub>为阴离子基态几何结构下未弛豫的中性结构能量;

E<sub>IAI</sub>为阴离子基态几何结构,进行中性态优化后所得极小结构的能量。

本论文中, B<sub>29</sub>-阴离子团簇的 PES 实验数据是在布朗大学 Lai-Sheng Wang 课题 组的阴离子光电子能谱设备上所测,该设备结构示意图如图 2.3 所示,主要部件已在 图中标注。

实验操作基本过程为:脉冲激光轰击固体样品靶材→高温下产生等离子体→在 超声分子束的作用发生碰撞和冷却→形成不同尺寸的团簇离子→团簇离子进入飞行 时间质谱仪→根据质荷比(m/z)对目标团簇进行选择→通过光电子能谱仪对经过质量 门选择和减速后的团簇离子进行电子脱附和光电子检测。



图 2.3 配有激光蒸发-磁瓶式 PES 设备示意图, 红点代表团簇的运动轨迹<sup>[42]</sup>。

Fig. 2.3 A schematic drawing of the magnetic-bottle PES apparatus equipped with a laser vaporisation supersonic cluster source, red dots represent the trajectory of the cluster<sup>[42]</sup>.

该设备已经成功表征多种团簇,如金属团簇 Au<sub>20</sub><sup>-[146]</sup>、裸硼团簇同轴四重芳香 性分子马达 B<sub>19</sub><sup>-</sup>、硼墨烯构建单元 B<sub>36</sub><sup>-</sup>/B<sub>35</sub><sup>-</sup>、硼球烯 B<sub>40</sub><sup>-</sup>、金属掺杂的硼二元团簇 CoB<sub>16</sub><sup>-</sup>及 Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>等,这些团簇的发现为材料科学提供更多的新颖纳米材料。

# 第二部分 裸硼团簇的理论与实验研究

# 第三章 平面和笼状 B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的实验与理论研究

# 3.1 引言

众所周知,硼因其缺电子性,易与自身或其他元素形成强的共价键。块体硼是 由二十面体 B<sub>12</sub>单元通过共价键作用形成。大量实验和理论证明,截止到 B<sub>28</sub><sup>-</sup>,阴离 子硼团簇 B<sub>3</sub><sup>-</sup>-B<sub>27</sub><sup>-</sup>的全局极小均为平面或准平面结构<sup>[42,43,147-149]</sup>。

研究表明,所有的平面阴离子  $B_n$  团簇结构都是由外围和内部的硼原子组成,结 构外围是经典的定域 2c-2e B-B  $\sigma$ 键,内部一般为离域  $\sigma$  和离域  $\pi$ 键,由此提出了硼 团簇的芳香性和反芳香性概念<sup>[19,42,150,151]</sup>。基于离域  $\pi$ 键,科研工作者在平面硼团簇 和多环芳香烃之间逐步建立了结构和成键的相似性<sup>[17,18,21,25,152-154,]</sup>。平面硼团簇的内 部结构主要由  $B_3 =$ 角形、 $B_4$ 四边形、 $B_5 =$ 五边形或  $B_6$  六边形构成。例如:系列硼团 簇  $B_n^-$  (n = 20, 21, 23-28)<sup>[22,42]</sup>包含一个或两个五边形孔洞,而  $B_{30}^-$ 、 $B_{35}^-$ 及  $B_{36}^-$ 都包 含六边形孔洞。准平面  $B_{35}^-$ 和  $B_{36}^-$ 团簇的发现,为二维硼单层的存在提供了第一个 间接实验证据,同时为硼墨烯提供多样的构造单元,团簇被命名为硼墨烯 (Borophene)<sup>[36,37]</sup>。2015年,中科院物理所吴克辉课题组和美国阿贡实验室 Nathan P. Guisinger 课题组,分别独立在银衬底 Ag(111)表面上合成硼墨烯,该发现是硼化学上 的一个重要里程碑<sup>[69,70]</sup>。硼化学另一重要发现是在气相上观测到硼球烯分子  $D_{2d}$  $B_{40}^{-70}$ <sup>[45]</sup>,这是第一个独立的全硼空笼子结构。近期,Wang 等人通过 PES 实验和理 论计算发现了贝壳状硼球烯  $C_2 B_{28}^-$ 和准平面  $C_2 B_{28}^-$ ,贝壳状硼球烯  $C_2 B_{28}$ 成为硼团 簇中最小的硼球烯<sup>[31,32]</sup>。

 $B_{29}$ <sup>-</sup>团簇因其复杂的 PES 光谱至今未知其结构。2015 年, Minh Tho Nguyen 课题 组理论上预测  $B_{29}$ <sup>-</sup>团簇的全局极小结构是含六边形孔洞的准平面  $C_1$ 结构<sup>[29]</sup>。本章结 合 PES 实验和理论计算对  $B_{29}$ <sup>-</sup>团簇进行系统研究。理论计算表明,  $B_{29}$ <sup>-</sup>团簇的前五 个低能量异构体能量非常接近,随着温度的改变,这五个结构的相对能量顺序不同。 在 0 K 时,贝壳状硼球烯  $C_8 B_{29}$ <sup>-</sup> (2, <sup>1</sup>A')是最稳定的,1 比 2 能量高 0.21 eV,而在室 温下,鳐鱼状准平面  $C_8 B_{29}$ <sup>-</sup> (1, <sup>1</sup>A')的能量略低于贝壳状硼球烯  $C_8 B_{29}$ <sup>-</sup> (2, <sup>1</sup>A')。第三 个准平面  $C_1 B_{29}$ <sup>-</sup> (3, <sup>1</sup>A)含一个六边形孔洞,结构特征与 $B_n$ <sup>-</sup> (n = 3-28, 30, 35, 36)一致。 实验光谱和模拟光谱对照表明,异构体 1、2、3 在实验上可能共存。在 PBEO 水平下,  $B_{29}$  中性团簇的贝壳状硼球烯是最稳定的,而鳐鱼状准平面比贝壳状硼球烯能量高 0.90 eV。化学成键分析表明, 鳐鱼状准平面  $C_8 B_{29}$ <sup>-</sup> (1, <sup>1</sup>A')是  $C_{2v} C_{18}H_{10}$  (benzo[ghi]fluoranthene)的类似物,贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}^{-}$  (2, <sup>1</sup>A')  $\pi$  电子满足 18 电子规则,符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球形电子计数规则<sup>[155]</sup>。

# 3.2 实验和理论方法

#### 3.2.1 实验方法

 $B_{29}$  团簇实验光电子能谱采用一个配有激光汽化源的瓷瓶 PES 装置分离得到<sup>[121]</sup>。 实验过程:用激光溅射富含<sup>10</sup>B (96%)的硼靶材,同时装置中通入含 5% Ar 气的 He 载气,高温下产生等离子体,经历超声膨胀形成平行光速,等离子体发生碰撞,冷 却后形成不同尺寸的团簇粒子,最后进入飞行时间质谱仪,根据质荷比(m/z)对目标 团簇进行选择。在 193 nm (6.424 eV)光子能量下,电子脱附实验在 ArF 准分子激光 器中通过瓷瓶式电子分析仪进行,最后在 3.5 米长的电子飞行管中收集光电子信号, 得到  $B_{29}$  光电子能谱,其 PES 谱用 Au 光谱进行校准,该装置的能量分辨率  $\Delta E/E$  约 为 2.5%,即 1 eV 动能的电子能量分辨率约为 25 meV<sup>[156,157]</sup>。

#### 3.2.2 理论方法

在密度泛函理论水平,B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的全局搜索主要采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin<sup>[115,116,158]</sup> 程序交叉进行,同时基于已知结构配合手工搭建。为了更全面的搜索不同类型的结 构,在结构搜索过程中选用不同的初始结构作为种子,MH 和 TGmin 程序分别得到 了 4100 和 1200 个驻点。1 eV 以内的低能量异构体,进一步在 PBE0/6-311+G<sup>\*[103,159]</sup> 水平重新优化,并计算其频率以确保每个低能量异构体是势能面上的真正极小结构。 对于 B<sub>29</sub><sup>-</sup>前五个低能量异构体,在 PBE0/6-311+G\*水平对中性 B<sub>29</sub>进行计算。为了得 到前五个低能量异构体更精确的相对能量,在 PBE0 对应的结构坐标下进一步采用 CCSD(T)<sup>[98,160,161]</sup>计算单点能,基组选用 6-311+G\*。第一个垂直剥离能(vertical detachment energy, VDE)是用阴离子能量减去阴离子构型下中性单点能量的绝对值。 更高的 VDEs 值为对应中性的激发态,分别采用两种方法计算:含时密度泛函 (TD-DFT)<sup>[120]</sup>和格林函数(outer valence Green's function, OVGF)<sup>[162-164]</sup>。成键分析主要 采用正则分子轨道(CMO)和适配性自然密度划分(AdNDP)<sup>[117]</sup>,AdNDP 可视化采用 Molekel 5.4.0.8 程序<sup>[165]</sup>。所有计算均采用 Gaussian 09 程序包<sup>[108]</sup>。

28

# 3.3 实验和理论结果



图 3.1 B<sub>29</sub> 团簇在 193 nm 光子能量下的(a)光电子能谱和 PBE0/6-311+G\*水平下(b)异构体 1、 (c)异构体 2、(d)异构体 3 的模拟光谱对比图, *I*<sub>rel</sub> 代表相对强度。

Fig 3.1 Photoelectron spectrum of B<sub>29</sub><sup>-</sup> at 193 nm (a) and comparison with simulated spectra of isomers 1 (b), 2 (c), and 3 (d) at the time-dependent PBE0/6-311+G\* (TD-PBE0) level. The simulations were done by fitting the calculated VDEs (vertical bars), with unit-area Gaussian functions of 0.05 eV half-width. *I*<sub>rel</sub> represents the relative intensity.

3.3.1 实验光谱解析

193 nm 处 B<sub>29</sub> 团簇的 PES 谱如图 3.1(a)所示。从标记的特征峰 X 和 A-E 来看, PES 谱图展现出较复杂的光谱峰值,光谱前端 3~4 eV 之间出现拖尾,结合能较低约 为 3.2 eV。从经验推测,这个弱的信号可能是热振动带,也可能是低能量异构体的 贡献。X 带对应 B<sub>29</sub> 团簇基态到相应中性结构的跃迁,VDE 值为 4.37 ±0.03 eV。对 于 X 带,因没有可分辨的振动结构,沿 X 带的前边缘画直线,该直线与电子结合能 坐标轴交点处所对应的值,再加上仪器分辨率即可得到绝热剥离能(adiabatic detachment energy, ADE)。B<sub>29</sub> 的 ADE 估计值为 4.15 ±0.05 eV,这也代表了对应中性 B<sub>29</sub> 团簇的电子亲合能(electron affinity, EA)。两个较弱的结合能信号可能源于次要异 构体,相应的光谱带分别标记为 X' (~3.4 eV)和 X" (~3.9 eV),将在下文讨论。B<sub>29</sub> 测 量的 VDE 值列于附录表格 D1 中,并与理论计算数值做对比。

A 带对应阴离子 B<sub>29</sub><sup>-</sup>的中性结构第一个激发态, VDE 为 4.84 eV, 与 X 带分离, 能 全为 0.47 eV。B 带的 VDE 值为 4.97 eV, 和 A 带有一定重叠。C 带 VDE 值为 5.44 eV, 与 B 带的能 全为 0.47 eV。超出 C 带的部分, 标记为 D 带(5.70 eV)和 E 带(6.04 eV)。

#### 3.3.2 理论结果

#### 3.3.2.1 B29 的全局搜索

结合 MH 和 TGmin 搜索程序,并配合手工搭建,在势能面上共得到约 5300 个 驻点。图 3.2 是 B<sub>29</sub> 团簇在 PBE0/6-311+G\*水平下优化得到的低能量异构体,能量在 1 eV 以内的共找到 97 个结构,其中 0.5 eV 以内有 25 个异构体。前五个低能量异构 体进一步采用 CCSD(T)方法计算其单点能(图 3.2 圆括号内)。B<sub>29</sub> 的低能量异构体中, 0.5 eV 以内只有三个笼状结构,其它低能量异构体均为平面或准平面结构,且大部 分平面结构中含有六边形孔洞。B<sub>29</sub> 团簇的部分低能量异构体与 B<sub>28</sub> 团簇的结构相似,可以通过增加或减少一个 B 原子互相得到。

图 3.3a 是 B<sub>29</sub><sup>-</sup>前五个低能量异构体在 PBE0 和 CCSD(T)水平的计算结果,同时 列出室温下 CCSD(T)水平下考虑吉布斯(PBE0 水平)自由能的相对能量,根据它们室 温下的吉布斯自由能相对稳定顺序,异构体分别标记为 1、2、3、4、5。对比结构 1-5 的相对能量可以发现,异构体 1、2、3 在室温下能量几乎是简并的,在一定温度 范围内,这对于实验光谱的解释至关重要。

30









图 3.2 PBE0/6-311+G\*水平下 B<sub>29</sub> 团簇在 1 eV 以内的低能量异构体,相对能量单位为 eV。 前五个低能量异构体在 CCSD(T)/6-311+G\*//PBE0/6-311+G\*水平的相对能量见圆括号内,考虑 PBE0/6-311+G\*水平下的零点矫正能。

Fig. 3.2 Optimized structures for  $B_{29}^{-}$  anion cluster within ~1 eV of the global minimum at PBE0/6-311+G\* level. Relative energies are shown in eV, along with those for top five lowest-lying isomers at single-point CCSD(T)/6-311+G\*//PBE0/6-311+G\* level (in parenthesis). Zero-point energy corrections are done at PBE0/6-311+G\*.

计算结果表明,在 PBE0 和 CCSD(T)两种方法下,异构体 1-5 的相对能量顺序不同,但两种理论方法都表明异构体 2 是全局极小结构,其次是异构体 3,在两种理论水平下,异构体 1 比 2 能量分别高 0.21 eV、0.13 eV。Minh Tho Nguyen 报道的 B<sub>29</sub><sup>-</sup> 全局极小结构对应本章异构体 4 (*C*<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A)<sup>[29]</sup>,在 PBE0 和 CCSD(T)两种理论水平下,即使考虑熵效应,结构 4 都是第四个低能量异构体。

3.3.2.2 B29<sup>-</sup>前五个低能量异构体

鳐鱼状准平面 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>(1, <sup>1</sup>A')是一个中间含五边形孔洞的准平面结构,结构平面 凹凸度为 2.15 Å,形状像鳐鱼。异构体 1 可以由 B<sub>30</sub><sup>-</sup>团簇<sup>[34]</sup>的第七个异构体移去六 边形的一个 B 原子搭建而成,或由 B<sub>28</sub><sup>-</sup>团簇<sup>[31]</sup>的第九个异构体在七边形插入一个 B 原子得到。贝壳状硼球烯 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>(2, <sup>1</sup>A')是一个贝壳笼状结构,类似于贝壳状硼球烯 B<sub>28</sub><sup>-</sup>,该结构由两个准平面三角 B<sub>15</sub> 单层组成。顶端共享一个硼原子,底端有 2 个 B<sub>2</sub> 单元连接,腰上有两个七边形孔洞,底端有一个八边形孔洞。贝壳状硼球烯 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup> (2, <sup>1</sup>A')整个结构维度的长、宽、高分别为 3.95 Å、6.13 Å及 5.65 Å。异构体 3 是 C<sub>1</sub> 准平面结构,包含一个六边形孔洞和一个填充 B<sub>6</sub>五边形椎体。异构体 4 为 C<sub>1</sub>准平面 结构,含一个六边形孔洞,在文献中已经报道<sup>[29]</sup>。异构体 5 是对称性为 C<sub>2</sub>的贝壳状 硼球烯,也是由两个准平面三角 B<sub>15</sub>单层组成,顶端共享一个硼原子,底端 2 个 B<sub>2</sub>单元连接。



图 3.3 团簇 B<sub>29</sub><sup>-</sup>前五个低能量异构体 1-5 在三种方法下的能量顺序: PBE0/6-311+G\*, CCSD(T)/6-311+G\*单点能计算(圆括号), CCSD(T)/6-311+G\*单点能考虑 298 K 条件下吉布斯(方 括号)。PBE0 和 CCSD(T)均考虑 PBE0 水平下的零点矫正能。吉布斯自由能在 PBE0/6-311+G\* 水平下计算得到。1-5 对应的中性 B<sub>29</sub>在 PBE0/6-311+G\*水平优化得到结构 6-10。

Fig. 3.3 The top five lowest-lying structures (1-5) for B<sub>29</sub><sup>-</sup> at the PBE0/6-311+G\* level, along with their relative energies (in eV) at three levels of theory: PBE0/6-311+G\*, single-point CCSD(T) at PBE0/6-311+G\* geometries (in parentheses), and CCSD(T) with corrections for Gibbs free energies at 298 K (in square brackets). The PBE0 and CCSD(T) datas are corrected for zero-point energies at PBE0. Gibbs free energies are calculated at the PBE0/6-311+G\* level. The same set of low-lying isomers for B<sub>29</sub> (6-10) at the PBE0 level are also shown.

3.3.2.3 中性团簇 B29

如图 3.3b,在 PBE0/6-311+G\*水平,我们对 B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的前五个低能量异构体对 应的中性 B<sub>29</sub> 团簇做进一步优化,得到结构 6-10。计算结果表明,在 PBE0 水平下, 中性异构体的相对能量顺序与阴离子截然不同。中性贝壳状硼球烯 6 (*C*<sub>s</sub>, <sup>2</sup>A')和 7 (*C*<sub>2</sub>, <sup>2</sup>B)比准平面结构能量低,鳐鱼状异构体 10(对应阴离子异构体 1)的相对能量比贝壳 状硼球烯 6 高 0.90 eV。 应该指出的是, B<sub>29</sub><sup>-</sup>和 B<sub>29</sub> 低能量异构体顺序差异大, 与之前观察到的 B<sub>40</sub><sup>-</sup>/B<sub>40</sub> 和 B<sub>28</sub><sup>-</sup>/B<sub>28</sub> 类似, 阴离子及其对应中性结构的能量稳定性与给定结构的电子亲和能 (EA)有关。在 B<sub>40</sub><sup>-</sup>中, 笼状结构低的 EA 使得硼球烯阴离子结构比平面结构能量高, 在 PBE0 水平下, B<sub>29</sub><sup>-</sup>中异构体 1 的 EA 值(4.06 eV)要比 2 的 EA 值(3.37 eV)高很多。 因此, 在剥离阴离子一个额外的电子后, 相对于贝壳状异构体 6, 鳐鱼状中性异构体 10 变得不稳定。

#### 3.4 结果讨论

#### 3.4.1 光谱对比

B<sub>29</sub><sup>-</sup>团簇的前五个低能量异构体 1-5 的垂直剥离能(VDEs)在 PBE0 水平采用含时 密度泛函计算,图 3.1 是实验光谱与异构体 1、2 及 3 的模拟光谱对照。理论计算表 明,异构体 1-3 的第一个 VDE 值分别为 4.17 eV、3.54 eV 及 3.89 eV。异构体 1 的第 一个理论 VDE (4.17 eV)与实验光谱 X 带吻合,其绝热剥离能 ADE(或称为电子亲合 能 EA)是 4.06 eV,可以和实验 X 带的 ADE (4.15 ±0.05 eV)吻合。从光谱对照来看, 异构体 1 更高的理论模拟 VDE 值,同样可以与实验的主要峰值一一对应,尤其是 X 带和 A 带及 B 带和 C 带之间的能隙,和理论预测几乎吻合。异构体 2 和 3 的第一个 理论 VDE 值分别为 3.54 eV 和 3.89 eV,可以很好的与弱光谱峰 X'(~3.4 eV)及 X"(~3.9 eV)吻合,弱的实验光谱峰表明异构体 2 和 3 对 B<sub>29</sub> 团簇仅有微弱贡献。异构体 4 和 5 的模拟光谱如图 3.4,这两个异构体的第一理论 VDE 值也较低,然而,对于实验光 谱低结合能处延伸的拖尾,异构体 4 和 5 的贡献不能完全被排除,这些异构体可能 是贡献较小的真正极小结构。

为进一步确认 TD-PBE0 水平下模拟光谱的准确性,对于异构体 1-3,我们进一步采用 OVGF 方法,基组选用 6-311+G\*。相应结构的理论 VDEs、模拟光谱与实验光谱的对比结果如图 3.5b。从对比结果来看,OVGF 的 VDE 值整体趋势比 TD-PBE0 值略低,但与 TD-PBE0 的模拟光谱趋势几乎是一致的。两种方法的模拟光谱与实验光谱对比结果表明,异构体 1-3 可以很好的解释实验光谱,这为确定 B<sub>29</sub>-的全局极小和低能量异构体提供了重要依据。

36



图 3.4 193 nm 处 B<sub>29</sub><sup>-</sup>的实验光谱和异构体 4、5 的模拟光谱对照图。模拟光谱采用含时密度 泛函,高斯展宽为 0.05 eV。

Fig. 3.4 Comparison of the experimental photoelectron spectrum of  $B_{29}^{-}$  at 193 nm (6.424 eV) with those simulated for isomers **4** and **5**. The simulations were done by fitting the calculated vertical detachment energies (VDEs) at the time-dependent PBE0/6-311+G\* (TD-PBE0) level with unit-area Gaussian functions of 0.05 eV half-width.



图 3.5 B<sub>29</sub> 团簇前三个低能量异构体 1-3 在(a) TD-DFT 和(b) OVGF 两种理论水平下的模拟光谱与 实验光谱对照。数据表明,两种模拟光谱趋势一致,证实了三个异构体在实验上是共存的。对于 该体系,TD-PBE0 方法比 OVGF 更好的与实验光谱重叠。

Fig. 3.5 Comparisons of the simulated photoelectron spectra for top three lowest-lying isomers (1, 2, and 3) of  $B_{29}^{-}$  anion cluster at (a) time-dependent PBE0/6-311+G\* (TD-PBE0) and (b)

OVGF/6-311+G\* levels. The two levels of theory are qualitatively consistent with each other, confirming the fact that these three isomers are coexisting in experiment. The overall performance of TD-PBE0 appears to be better than OVGF for the current system.

3.4.2 熵效应

如图 3.6 所示,前五个低能量异构体在温度函数下的相对吉布斯自由能表明温度 在异构体的相对能量顺序中具有重要作用。在 0 K 时,异构体 1 不是全局极小结构, 但在室温下,它的吉布斯自由能是最低的。实验上虽然无法准确测得团簇形成的温 度,但之前的实验经验表明,在室温或低于室温的条件下能够形成该尺寸范围的团 簇<sup>[156,157]</sup>。如图 3.3a,在 0 K 时,异构体 2 是能量最低的结构,其次是异构体 3 和异 构体 5,异构体 3 和 5 比 2 能量分别高 0.07、0.08 eV。随着温度的升高,异构体 5 的吉布斯自由能相对于异构体 2 轻微增高,而异构体 1、3、4 相对于异构体 2 都是 减小,鳐鱼状异构体 1 能量出现较为明显的下降。因此,在室温下,异构体 1-3 几乎 变成等能量异构体,图 3.6 中的自由能曲线表明异构体 1-3 可能共存的区域,该结果 与光谱对照结果一致,都表明异构体 1-3 在实验上可能共存。



图 3.6 B<sub>29</sub><sup>-</sup>前五个低能量异构体在 CCSD(T)水平下的计算结果,考虑 PBE0/6-311+G\*水平下的吉布斯自由能,从0K 到 400 K,能量以贝壳状异构体 2 为基准线。

Fig. 3.6 Relative energies of the top five isomers (1-5) of  $B_{29}^{-}$  at the single-point CCSD(T) level, with Gibbs free energy corrections at PBE0/6-311+G\* as a function of temperature from 0 to 400 K.

The energies are plotted relative to that of the seashell-like  $C_s$  (2) structure.



图 3.7 (a) C<sub>s</sub> (1) B<sub>29</sub> 团 簇和(b)benzo[ghi]fluoranthene (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>) PAH 的π键正则分子轨道对比。 Fig. 3.7 Comparison of the π canonical molecular orbitals (CMOs) of (a) the flattened C<sub>s</sub> (1) B<sub>29</sub> cluster and (b) the benzo[ghi]fluoranthene (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>) PAH.

#### 3.4.3 鳐鱼状准平面 $C_{s} B_{29}$ 的化学成键及碳氢类似物

鳐鱼状准平面 1 的成键分析主要用正则分子轨道(CMOs)和适配性密度划分 (AdNDP)两种方法。1 是  $C_s$ 准平面结构,为了清晰的看到其 σ 和 π 键,将其压为平 面的  $C_{2v}$ 结构。如图 3.7a, CMO 结果表明,异构体 1 有 9 个离域的 π 键,这说明该 结构为芳香性体系。如图 3.7b,对比异构体 1 和  $C_{2v}$   $C_{18}$ H<sub>10</sub> 的 π 键,两个体系 π-CMOs

展现出显著的相似性,因此,鳐鱼状准平面  $C_{s} B_{29}^{-}(1)$ 可以认为是  $C_{18}H_{10}$ 的全硼类似物。



图 3.8 PBE0/6-31G 水平下, 异构体 1 和 C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>的 AdNDP 成键分析, 占据值如图所示。 Fig. 3.8 Results of AdNDP bonding analyses for (a) the C<sub>s</sub> (1) isomer of B<sub>29</sub><sup>-</sup> and (b) the C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> PAH at the PBE0/6-31G level. Occupation numbers (ONs) are shown.

为进一步理解鳐鱼状准平面  $C_{s}$   $B_{29}$ <sup>-</sup>和  $C_{2v}$   $C_{18}$   $H_{10}$  的结构相似性,我们采用 AdNDP 对其成键进行详细分析<sup>[117]</sup>。鳐鱼状准平面  $C_{s}$   $B_{29}$ <sup>-</sup>有 36 个  $B_{3}$  三角形和 1 个五边形孔 洞,共44 对价电子。如图 3.8a,结构外围有 17 个定域 2c-2e  $\sigma$  键,内部五边形孔洞 边上有 5 个离域 3c-2e  $\sigma$  键,13 个离域 4c-2e  $\sigma$  键覆盖在分子表面。如图 3.8a 第二行, 鳐鱼状准平面  $C_{s}$   $B_{29}$ <sup>-</sup>的 9 个  $\pi$ -CMOs 被重新划分为 9 个离域  $\pi$  键: 4 个 4c-2e  $\pi$  键, 3 个 5c-2e  $\pi$  键和 2 个 7c-2e  $\pi$  键,这套  $\pi$  方案是凯库勒式分析模式。图 3.8b 是  $C_{18}$   $H_{10}$ 成键分析方案, $\sigma$ 键包括: 10 个 2c-2e  $\sigma$  C-H 键,22 个 2c-2e  $\sigma$  C-C 键;9 个离域  $\pi$ 键均为 2c-2e,分布在结构的不同区域。 $C_{s}$   $B_{29}$ <sup>-</sup>和  $C_{2v}$   $C_{18}$   $H_{10}$  的化学成键模式通过  $\pi$  键的相似性再次证明  $C_s$   $B_{29}$ <sup>-</sup>是  $C_{2v}$   $C_{18}H_{10}$  的全硼类似物。 $C_s$   $B_{29}$ <sup>-</sup>和  $C_{2v}$   $C_{18}H_{10}$  的 Clar-tpye 方案见附录 B1,同样展示了二者化学键的相似性。

#### 3.4.4 贝壳状硼球烯 C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>的化学成键

由于 CMOs 分析模式相对复杂,所以贝壳状硼球烯  $C_{s} B_{29}^{-}$  (2)仅通过 AdNDP 进 行成键分析,分析结果如图 3.10 所示。贝壳状硼球烯  $C_{s} B_{29}^{-}$  (2)有 38 个 B<sub>3</sub> 三角形, 其中每个 B<sub>15</sub> 单层上各有 16 个 B<sub>3</sub> 三角形,剩余 6 个 B<sub>3</sub> 三角形位于两个 B<sub>15</sub> 单层的三 个交接处(每个角各 2 个 B<sub>3</sub>)。AdNDP 分析显示,硼骨架上覆盖了 35 个离域  $\sigma$  键, 包括 34 个 3c-2e  $\sigma$  键和 1 个 6c-2e  $\sigma$  键(该键涉及 2 个 B<sub>3</sub> 三角形)。剩下 18 个  $\pi$  电子 分布相对简单,如图 3.9 第二行:两个 B<sub>15</sub> 单层上共有 6 个 5c-2e  $\pi$  键,剩余的 3 个  $\pi$ 键覆盖在结构的三个角上,连接两个 B<sub>15</sub> 单层。成键分析表明,贝壳状硼球烯  $C_{s} B_{29}^{-}$ (2)中所有的  $\sigma$  键和  $\pi$  键都是离域的,没有定域的 2c-2e 键,这样的成键特征与硼球 烯 $D_{2d} B_{40}$ 类似。该体系 $\pi$ 电子符合 18 电子规则,同时也符合球状芳香性规则 2(n + 1)<sup>2</sup>, n 为 2。在 PBE0/6-311+G\*水平下,笼子中心计算的核独立化学位移(NICS)<sup>[166]</sup>值为 -21.27 ppm,该值与球状芳香性吻合。



图 3.9 异构体  $2C_s B_{29}$  的 AdNDP 成键分析,占据值如图所示。

Fig. 3.9 Results of AdNDP bonding analyses for the seashell-like  $C_s$  (2) isomer of  $B_{29}$ .

Occupation numbers (ONs) are shown.

# 3.5 本章小结

本章工作采用实验 PES 谱和量子化学计算方法研究了  $B_{29}$  团簇的几何结构和化 学成键,计算结果发现,鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}$  (1)和贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}$  (2)能量几 乎简并,可能共同存在。第三个准平面结构  $C_1$  (3)也是低能量异构体,对 PES 谱有 微弱贡献。研究表明,在给定范围的温度,熵效应对异构体的相对稳定有较大影响。 在 0 K 时,贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}$  (2)是最稳定的,其次是准平面结构  $C_1 B_{29}$  (3)和鳐 鱼状准平面  $C_s B_{29}$  (1)。随着温度的升高,鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}$  (1)变得更稳定,是 解释光谱的主要结构。对于中性  $B_{29}$ ,贝壳状硼球烯 6 是全局极小结构,而鳐鱼状准 平面结构能量较高。化学成键分析表明,鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}$  (1)有 9 个离域 $\pi$ 键, 是  $C_{2v} C_{18}H_{10}$ 的全硼类似物。贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}$  (2)成为硼球烯家族的新分子,它 的  $\sigma$ 和  $\pi$  电子都是离域的,电子符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球状芳香性计数规则。贝壳状硼 球烯  $C_s B_{29}$  (2)的发现,不仅为硼球烯家族增加了新成员,而且完善了硼阴离子团簇  $B_n$  的空白,对探索  $B_n$  的结构演变规律具有重要意义。

# 第四章 笼状硼球烯 B<sub>40</sub><sup>+</sup>理论预测

# 4.1 引言

硼因其缺电子性在多面体分子和同素异形体中容易形成多中心两电子键<sup>[167]</sup>。近 几年 Wang 课题组研究发现,多中心键在形成气相硼团簇  $B_n^{-70}$  (n = 3-25, 27, 30, 35, 36) 具有重要作用<sup>[42,43]</sup>。在这些平面体系中,边界硼原子以定域键 2c-2e 成键,而内部和 外缘的硼原子通过离域多中心  $\sigma$ 和  $\pi$ 键相互连接。在硼球烯  $D_{2d} B_{40}^{-70}$  (全硼富勒烯)<sup>[45]</sup> 中,没有定域的 2c-2e 键,多中心键成为硼原子唯一的成键方式:笼状  $D_{2d} B_{40}$  有 120 个价电子,成键模式为  $\sigma$  +  $\pi$  双离域,均匀分布成 48 个离域的 3c-2e  $\sigma$  键(笼子表面 每个  $B_3$ 上有一个离域  $\sigma$ 键),12 个离域 mc-2e  $\pi$ 键(m = 5, 6, 7),每一条硼双链含有一 个离域  $\pi$ 键。Chen 和 Zeng 等人在理论上预测了中性  $B_{40}$ 的电子光谱、红外光谱及拉 曼光谱<sup>[55,59]</sup>。随后,Chen 等人结合实验和理论计算逐步建立了硼球烯家族,包括:  $C_3 B_{39}^{-7}/C_2 B_{39}^{-54]}$ 、 $C_1 B_{41}^{+}$ 、 $C_2 B_{42}^{2+[55]}$ 、 $C_8 B_{38}^{2-[60]}$ 、 $C_2 B_{37}^{3-[61]}$ 及  $T_h B_{36}^{4-[62]}$ 。这 些团簇都是由 12 条硼双链交织而成,每一条硼双链上平均分布一对  $\pi$  电子。含(n + 8) 个  $B_3 三角形,笼子表面共有六个面,类似于立方烷 C_8 H_8^{[45,55,56,58,60-62]}.$ 

与 B<sub>40</sub><sup>-</sup>和 B<sub>40</sub> 同等重要的 B<sub>40</sub><sup>+</sup>, 1992 年通过质谱在气相上被发现<sup>[168]</sup>, 但是到目前为止,关于 B<sub>40</sub><sup>+</sup>的几何和电子结构在理论或实验均没有报道。本章基于严格的第一性原理计算,预测了完美笼状 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>, 它的几何结构类似于 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>-/0</sup>, 是该体系的全局极小结构。分子动力学模拟表明, D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>在 500 K 以上会出现结构流变现象。同时,理论预测了其红外、拉曼和紫外光谱,期望为未来的实验合成和表征提供理论依据。

# 4.2 理论方法

在 DFT 水平,采用 MH<sup>[113,114,169]</sup>搜索程序,同时根据已有的结构,配合手工搭 建来确定体系的全局极小结构。对于已得到的低能量异构体,进一步选用杂化泛函 PBE0<sup>[103]</sup>和 TPSSh<sup>[104]</sup>并配合 6-311+G\*<sup>[159]</sup>充分优化结构,计算其频率。本章工作所 有结构优化均采用 Gaussian 09<sup>[108]</sup>程序,用 MOLPRO<sup>[109]</sup>程序执行 CCSD(T)<sup>[98,160,161]</sup> 单点能计算。在 300 K、500 K 及 700 K, *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>的分子动力学模拟采用 CP2K 程序 执行<sup>[142]</sup>,紫外吸收光谱用 TD-DFT<sup>[120]</sup>计算。

# 4.3 结果与讨论

# 4.3.1 B<sub>40</sub><sup>+</sup>几何结构

如图 4.1 和 4.2 所示,分别在 PBE0 和 TPSSh 水平优化得到了前 20 个低能量异 构体。在低能量异构体中,以笼状结构为主,准平面结构和管状在结构在能量上不 占优势。计算发现,  $D_{24}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup>在 PBE0 水平下有一个虚频(113.7 cm<sup>-1</sup>), 它与  $C_{2x}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (2) 在能量上接近,二者结构非常相似,部分键长仅有 0.01 Å 的差距。针对该结果,我 们选用 DFT 水平下三种泛函(PBE<sup>[101,102]</sup>、TPSSh、B3PW91<sup>[105,106]</sup>)优化 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>,结 果表明, D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>在这三种泛函下都没有虚频。因此,可以认为 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>在 PBE0 水平 下所产生的虚频可能是由于方法造成。D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>是该体系的全局极小结构,为完美笼 状结构,与中性全局极小结构及阴离子第二个结构 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub>类似<sup>[45]</sup>,成为硼球烯家族 的又一新成员。笼状结构  $C_{s} B_{40}^{+}$  (3)中有两个相邻的六边形孔洞, 笼状结构  $C_{1} B_{40}^{+}$  (4) 可以通过在 C<sub>3</sub> B<sub>39</sub><sup>-[54]</sup>上覆盖一个 B 原子得到,在 PBE0 水平下, 3 和 4 分别比全局 极小结构的能量高 0.34 eV 和 0.39 eV,准平面结构 5 和 7 及笼状结构 6、8、9 及 10 比全局极小结构能量至少高 0.6 eV。在同样的理论水平下, $B_{40}$ 中的准平面  $C_s$ 结构 比 $D_{2d}$ 结构能量低 0.10 eV,  $B_{40}$ <sup>+</sup>中的准平面结构 5 比对应 $D_{2d}$ 结构能量高 0.62 eV。 三环管状结构  $C_8 B_{40}^+$  (20)轻微扭曲,可由完美三环管状结构  $B_{39}^{-[54]}$ 添加一个 B 原子 得到,能量比全局极小结构至少高 1.54 eV。计算结果表明,虽然 TPSSh 方法计算的 准平面结构  $C_s B_{40}^+$  (5)和  $C_s B_{40}^+$  (7)在能量上占有一定优势, 但前 20 个低能量异构体 的相对能量顺序与 PBE0 的基本保持一致。



图 4.1 PBE0/6-311+G\*水平下优化得到的  $D_{2d} B_{40}^+(1)$ 、  $C_{2v} B_{40}^+(2)$ 及  $C_s B_{40}^+(3)$ 。 Fig. 4.1  $D_{2d} B_{40}^+(1)$ ,  $C_{2v} B_{40}^+(2)$ , and  $C_s B_{40}^+(3)$  optimized at PBE0/6-311+G\* level.



图 4.2 PBE0/6-311+G\*(圆括号)及 TPSSh/6-311+G\*(方括号)水平下得到的 B<sub>40</sub>+的低能量异构体相 对能量,单位为 eV(考虑零点矫正能)。

Fig. 4.2 Twenty low-lying isomers of  $B_{40}^+$  optimized at the PBE0/6-311+G\* and TPSSh/6-311+G\* levels, with the relative energies indicated in eV (with zero-point corrections included) in parentheses and square brackets, respectively.

中性 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub> 最高占据轨道(HOMO) (a<sub>1</sub>)打掉一个电子后,得到的阳离子 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)仅有微小的键长改变(如图 4.3)。如图 4.4,在 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)中,有一个未配对的α-电子在非简并轨道 HOMO-1 (a<sub>1</sub>)上,该轨道与单占据α-分子轨道(α-SOMO) (a<sub>2</sub>)在能 量上非常接近。这说明 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub> 剥离一个电子,结构并未产生太大扭曲,因此,*D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)在几何结构和成键方式上仍然遵循中性 *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>[45]</sup>。



图 4.3 PBE0/6-311+G\*水平下优化的 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>及 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub>结构对比, 数字单位为 Å。 Fig. 4.3 Comparison of the optimized geometries of D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> and D<sub>2d</sub> of B<sub>40</sub> at PBE0/6-311+G\*, with detailed bond lengths indicated in Å.



图 4.4 PBE0/6-311+G\*水平下, *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)的前线轨道图。 Fig. 4.4 Frontier orbital energy levels of *D*<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1) at PBE0/6-311+G\*.

46

#### 4.3.2 动力学模拟及结构流变

硼球烯 $D_{2d} B_{40}^+$ (1)的动力学模拟结果如图4.5所示,发现在300 K是稳定的,均方 根偏差RMSD为0.06 Å,最大位移偏差MAXD为0.19 Å。然而,当温度升为500 K (RMSD = 0.08 Å, MAXD = 0.29 Å)和700 K (RMSD = 0.10 Å, MAXD = 0.39 Å)后,两 个低能量异构体 $D_{2d} B_{40}^+$ (1)(W)和 $C_s B_{40}^+$ (3)(M)经过过渡态 $C_1 B_{40}^+$ (X)开始互相流变, 符合最近报道的 $C_3/C_2 B_{39}^{-[170]}$  "W-X-M" 流变机理。



图4.5 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>(1)在(a) 300 K、(b) 500 K及(c) 700 K的动力学模拟图,均方根偏差(RMSD)及最大 位移偏差(MAXD)值如图所示。

Fig. 4.5 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of  $D_{2d} B_{40}^+$  (1) at 300K (a), 500K (b), and 700 K (c). The root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) are indicated in Å.

如图4.6,过渡态 $C_1$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (X)有一个四配位B原子,被两个七边形共享。在 PBE0/6-311G水平,过渡态 $C_1$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (X)有一个虚频 (155 cm<sup>-1</sup>),虚频的振动模式涉及 到活性硼原子。振动的硼原子和它邻近硼原子沿着体系的内禀反应坐标路径(intrinsic reaction coordinate, IRC)分别到达 $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1) (W)和 $C_s$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (3) (M),正向和逆向路径 分别为W→X→M和M→X→W。W→X和M→X的活化能 $E_a$ 分别为14.6 kcal/mol和6.9 kcal/mol。 $C_s$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (3) (M)的活化能较低,因此在500 K和700 K, $C_s$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (3)比 $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1) 的布局数小,稳定存在的时间短。动力学模拟发现,开壳层 $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)的结构稳定性 明显比闭壳层差,闭壳层 $D_{2d}$  B<sub>40</sub>在1000 K<sup>[45]</sup>依旧是动力学稳定的,在1200 K<sup>[171]</sup>开始 出现六边形和七边形孔洞相互流变的现象。



图 4.6 在 PBE0/6-311G 水平, D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>(W)经过过渡态 C<sub>1</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>(X)到 C<sub>s</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>(M)的 IRC 曲线。W、 X 及 M 的中心活性原子振动方向如图中箭头。

Fig. 4.6 Intrinsic Reaction Coordinates of  $B_{40}^{+}$  from the reactant  $D_{2d} B_{40}^{+}$  (W), via transition state  $C_1 B_{40}^{+}$  (X), to product  $C_s B_{40}^{+}$  (M), with the activation energies indicated at kcal/mol at PBE0/6-311G. The vibrations of the active atom at the center in W, X, and M are indicated with an arrow to guide view sights.

#### 4.3.3 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱

红外光解离实验结合第一性原理计算可有效表征新颖团簇<sup>[172]</sup>。气相质谱中已经 检测到  $B_{40}^{+}$ 信号<sup>[168]</sup>,该团簇有可能在合适的条件下,通过实验测得其红外光谱进而 表征其几何和电子结构。如图 4.7a,在 PBE0 水平我们模拟了  $D_{2d} B_{40}^{+}$ (1)的红外光谱 以期为后续实验提供理论依据。 $D_{2d} B_{40}^{+}$ (1)红外主要振动模式的不可约表示为 $b_2$ 和 e, 但 e 振动在红外强度中多数较弱。最强的红外振动峰在  $v_{95} = 1104 \text{ cm}^{-1}$ ( $b_2$ )处,相同 的理论水平下, $D_{2d} B_{40}$ 最强 IR 峰值为 1274 cm<sup>-1</sup>(e) <sup>[55]</sup>发生了明显红移。其他峰值分 别为 528 cm<sup>-1</sup>( $b_2$ )、490 cm<sup>-1</sup>( $b_2$ )及 1249 cm<sup>-1</sup>(e),这些计算的频率可以作为 $D_{2d} B_{40}^{+}$ (1)的 IR 测量指纹。



图 4.7 PBE0/6-311+G\*水平下 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>(1)的红外、拉曼及紫外光谱。

Fig. 4.7 Simulated IR (a), Raman (b), and (c) UV-vis spectra of  $D_{2d} B_{40}^+$  (1) at PBE0/6-311+G\*.

 $D_{2d} B_{40}^{+}$  (1)拉曼活性主要振动模式的不可约表示为 e 和 a<sub>1</sub>。如图 4.7b 所示,  $D_{2d} B_{40}^{+}$  (1)的最强拉曼散射峰值在 1135 cm<sup>-1</sup> (e)及 1140 cm<sup>-1</sup> (e)处,与 $D_{2d} B_{40}$ 预测的 1327 cm<sup>-1</sup> (a<sub>1</sub>) <sup>[55]</sup>相比,发生了显著的红移(约 200 cm<sup>-1</sup>)。较弱的拉曼峰值分别在 165 cm<sup>-1</sup> (a<sub>1</sub>)、353 cm<sup>-1</sup> (e)、422 cm<sup>-1</sup> (a<sub>1</sub>)、805 cm<sup>-1</sup> (e)、613 cm<sup>-1</sup> (e)及 1316 cm<sup>-1</sup> (a<sub>1</sub>)处,其中 165 cm<sup>-1</sup>和 422 cm<sup>-1</sup>两个 a<sub>1</sub>振动模式属于典型的径向呼吸振动(radial breathing modes, RBMs)<sup>[173]</sup>。

D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)的紫外可见吸收光谱如图 4.7c。结果表明,其与 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>[45]</sup>有类似的 光谱特征,强的吸收带分布在 215 nm、234 nm、273 nm、314nm、377 nm 及 447 nm 处。以上吸收带涉及电子从深的内层轨道向高的非占据轨道跃迁。

# 4.4 本章小结

本章对 B<sub>40</sub><sup>+</sup>进行深入理论研究,发现 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)是体系全局极小结构,与 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>-</sup> 和 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub> 有相似的笼状结构。分子动力学模拟表明 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)在 500 K 时,与结构 C<sub>s</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (3)互相流变,流变符合 W-X-M 机理,类似于流变的 B<sub>39</sub><sup>-[170]</sup>和 B<sub>40</sub><sup>[171]</sup>。对 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup> (1)的红外、拉曼及紫外可见光谱进行理论模拟,以期为将来实验表征做理论 依据,丰富硼球烯化学。
# 第三部分 过渡金属掺杂硼团簇的理论研究

### 第五章 含七配位过渡金属的杂硼球烯及杂硼墨烯理论预测

5.1 引言

富勒烯 C<sub>60</sub> 及其前驱体石墨烯的已经成为化学和材料科学上的研究热点和亮点 [1,6],作为碳元素的邻居,硼化学同样有着丰富的研究前景。在过去几十年里,科研 工作者通过气相实验表征了系列硼团簇  $B_n^-$  (n = 3-30, 33-40),发现在这些平面或准平 面结构中,多中心键是一个主要成键特点<sup>[18,42,43]</sup>。2007年,Yakobson课题组预测了 高对称性 L B<sub>80</sub> 笼子<sup>[48]</sup>,然而后期的理论研究发现,笼状核壳结构比完美笼状结构 L B<sub>80</sub>能量低很多<sup>[50,169]</sup>。经过多年的探索, 2014年结合 PES 实验和理论方法, H. J. Zhai 等人发现第一个全硼富勒烯  $D_{2d}$   $B_{40}^{-/0}$  [45]。该结构与富勒烯  $C_{60}$  形成鲜明对比,  $C_{60}$ 笼子表面有 20 个六边形和 12 个五边形孔洞,笼状结构  $D_{2d}$   $B_{40}^{-70}$  腰上有 4 个等价的 B7七边形孔洞,上下两端有2个六边形孔洞。2015年,Chen等人又发现轴手性硼球 烯  $C_3/C_2$   $B_{39}^-$ ,各包含3或4个 $B_7$ 七边形孔洞<sup>[54]</sup>。基于实验和理论所证实的两个硼 球烯结构, Chen 等人在理论水平逐步扩展了硼球烯家族  $B_n^q$  (n = 36-42, q = n-40), 包 括:  $B_{41}^{+}/B_{42}^{2+[55]}$ ,  $B_{40}^{+[174]}$ ,  $B_{38}^{2-}$  (Ca@B<sub>38</sub>)<sup>[60]</sup>,  $B_{37}^{3-}$  (Ca@B<sub>37</sub>)<sup>[61]</sup>及  $B_{36}^{4-}$  (Li<sub>4</sub>&B<sub>36</sub>)<sup>[62]</sup>。 这些笼状结构都是由12条硼双链交织而成,表面含有六边形或七边形孔洞,孔洞的 总数目为 6。 基于 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub> 结构, Bai 等人在理论水平预测了内嵌及外挂电子转移复合 物 M@B40 (M = Ca, Sr, La, Y, Sc)和 M&B40 (M = Be, Mg, Cu, Ag, Au), 这些硼球烯均 为稳定结构<sup>[56,57,88]</sup>。

硼化学的另一个分支一硼墨烯同样取得重大进展。Wang 等人通过实验和理论观测到准平面团簇:含一个六边形孔洞的  $B_{36}^{-70}$ 和含两个相邻六边形孔洞的  $B_{35}^{-}$ ,这两个结构可以作为二维硼墨烯的胚胎<sup>[36,37]</sup>。2015年,中科院物理所吴克辉课题组和美国阿贡实验室 Nathan P. Guisinger 课题组同时独立的在 Ag(111)表面合成二维硼单层结构<sup>[69,70]</sup>,最稳定的结构是由 Z 形硼双链组成,其结构中含相邻六边形孔洞<sup>[70]</sup>,这进一步表明硼双链在低维硼纳米结构中的重要性。最近,Yakobson 理论预测了笼状 $D_{2d} B_{40}$ 前驱体:含六、七、八边形的二维硼单层,但和文献报道的硼单层  $\alpha$ -sheet 及其他低能量结构相比,能量较高<sup>[65,68,71,175]</sup>。2016年,Zhongfang Chen 课题组在理论水平上提出稳定褶皱的 FeB<sub>2</sub>和 FeB<sub>6</sub>单层,结构中含有六配位、七配位或八配位 Fe中心<sup>[89,90]</sup>。此外,实验所证实的含七配位 Co 中心的完美平面  $C_{2v}$  Co  $\in B_{18}^{-}$  [<sup>86]</sup>进一步打开了设计二维硼单层的新视角。以上研究成果表明,七边形孔洞是硼团簇的结构

特征之一,可以与过渡金属配位,表面含平面七配位过渡金属(planar heptacoordinate transition-metal, phTM)中心的笼状杂硼球烯及杂硼墨烯单层尚未报道。

本章结合全局搜索和第一性原理计算,预测了平面团簇 Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)、镍杂硼球 烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)及能量简并的镍杂硼墨烯单层 Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>14</sub> (6, 7)。Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>14</sub> (6) 由交织的硼双链组成,是镍杂硼墨烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)的前驱体。这些杂硼纳 米结构中都含有  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>七边形,金属 Ni 与  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>形成准平面七配位镍(phNi)中心,每 一个 phNi 中心与  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>形成两个有效的 8c-2e  $\sigma$  配位键,硼骨架成键模式为  $\sigma$  +  $\pi$  双 离域,与实验上观测到的笼状  $D_{2d}$  B<sub>40</sub> <sup>[45]</sup>及平面  $C_{2v}$  CoB<sub>18</sub><sup>- [86]</sup>成键模式类似。

#### 5.2 计算方法

对于 NiB<sub>18</sub> 和 Ni<sub>n</sub>B<sub>40</sub> (n = 1-2)团簇,全局极小搜索主要采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin<sup>[115,116]</sup>程序,同时基于已有的结构(CoB<sub>18</sub><sup>-[86]</sup>及 B<sub>40</sub><sup>-/0 [45]</sup>)配合手工搭建。对于 低能量异构体,进一步用 PBE0<sup>[103]</sup>及 TPSSh<sup>[104]</sup>方法并配合基组 6-311+G\*<sup>[159]</sup>优化、 计算频率,确保每个结构为势能面上的真正极小结构。PBE0 水平下优化的 NiB<sub>18</sub>及 NiB<sub>40</sub> 前五个低能量异构体,继而用 CCSD(T)<sup>[98,160,161]</sup>/6-31G\*计算单点能。基于投影 缀加波方法(Projector augmented wave, PAW)<sup>[143,144]</sup>及广义梯度近似(GGA)的 PBE<sup>[101]</sup> 泛函, 2D 结构 Ni<sub>2</sub>B<sub>14</sub>采用 CALYPSO<sup>[128]</sup>进行全局搜索,结构优化采用 VASP 程序包 <sup>[111,112]</sup>,结构可视化采用 VESTA<sup>[177]</sup>。在 PBE 优化的结构基础上,用杂化泛函 Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06)<sup>[107]</sup>计算能带和态密度。

#### 5.3 结果与讨论

#### 5.3.1 杂硼球烯的结构及稳定性

如图 5.1 及附录 A1,中性  $C_{2v}$  Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)是一个完美平面结构,在 CCSD(T)水 平下为该体系的全局极小结构,Ni 中心和  $\eta^7$ -B<sub>7</sub> 七边形在几何和电子结构两方面完美 匹配,与实验上观测到的  $C_{2v}$  Co  $\in$  B<sub>18</sub><sup>-</sup>为等电子体系。Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)中有 Ni  $\in$  B<sub>7</sub> 配位 单元,这表明含 phNi 中心的 Ni-B 二元纳米结构有存在的可能性。

实验上观测到的硼球烯  $D_{2d} B_{40}$ <sup>[45]</sup>腰上含有 4 个准平面 B<sub>7</sub> 七边形,这 4 个准平面  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>配位点可作为 phNi 中心的有效配体。如图 5.1a、5.2 及 5.3 所示,笼状镍杂 硼球烯  $C_s \operatorname{Ni} \in B_{40}$  (2)和  $C_2 \operatorname{Ni}_2 \in B_{40}$  (3)均为各体系的全局极小结构, $C_s \operatorname{Ni}_3 \in B_{40}$  (4)和  $D_{2d} \operatorname{Ni}_4 \in B_{40}$  (5)是各体系势能面上的真正极小结构。在 Ni<sub>n</sub>  $\in B_{40}$  (n = 1-4) (2-5)体系中,所有的 phNi 中心都与  $\eta^7$ -B<sub>7</sub> 七边形形成有效的 Ni-B 配位作用,在这些团簇中,Ni-B 的平均距离  $r_{\operatorname{Ni-B}} = 2.02$  Å,仅比 Ni-B 单键共价半径 1.95 Å<sup>[176]</sup>短 0.07 Å。



图 5.1 优化的结构及计算的配位能:

(a) PBE0/6-311+G\*水平下得到的完美平面  $C_{2v}$  Ni  $\in$  B<sub>18</sub> 及笼状 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-6)结构;

(b) 基于公式  $Ni_nB_{40} = Ni_{(n-1)}B_{40} + Ni (n = 1-6)$ 计算所得到的配位能。

Fig. 5.1 Optimized structures and calculated coordination energies. (a) Optimized structures of perfectly planar  $C_{2v}$  Ni  $\in$  B<sub>18</sub>(1) and cage-like  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub>(2),  $C_2$  Ni<sub>2</sub> $\in$  B<sub>18</sub>(3),  $C_s$  Ni<sub>3</sub> $\in$  B<sub>40</sub>(4), and  $D_{2d}$  Ni<sub>4</sub> $\in$  B<sub>40</sub>(5) at PBE0/6-311+G\* level.

(b) Calculated coordination energies of the Ni<sub>n</sub> $\in$  B<sub>40</sub> heteroborospherenes with respect to Ni<sub>n</sub>B<sub>40</sub> = Ni<sub>(n-1)</sub>B<sub>40</sub> + Ni (n = 1-6).

如图 5.2, NiB<sub>40</sub>的前 20 个低能量异构体均为笼状结构,在 PBE0 水平下,第二 个异构体( $C_1$ )和第三个异构体( $C_{2v}$ )比  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)能量都高 0.41 eV,含 phNi 中心的 准平面结构比  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)能量高 1.65 eV。这表明在镍杂硼团簇中,平面结构在能 量上极不占优势,金属 Ni 的掺入有效稳定了硼球烯结构,拉大了笼状与平面结构的 能量差。若在硼球烯中掺入 2 个 Ni 原子,发现 2 个 Ni 与七边形孔洞配位的能量更 低,含相邻 phNi 中心的  $C_2$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (3)比含相对 phNi 中心的  $C_{2v}$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> 能量低 0.12 eV (如图 5.3)。在 PBE0 水平, Ni<sub>2</sub>B<sub>40</sub> 的其他低能量异构体均比  $C_2$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (3)能量至 少高 0.42 eV,平面结构在能量上仍然不占优势。

55



图 5.2 NiB40分别在 PBE0/6-311+G\*、TPSSh/6-311+G\*(圆括号)及 CCSD(T)/6-31G\*(方括号)三种 理论水平下的低能量异构体(考虑零点矫正能)。

Fig. 5.2 Low-lying isomers of NiB<sub>40</sub> with their relative energies (with zero-point corrections included) indicated in eV at the PBE0/6-311+G\*, TPSSh/6-311+G\* (in parenthesis), and CCSD(T)/6-31G\* (in square brackets) levels.



图 5.3 Ni<sub>2</sub>B<sub>40</sub>分别在 PBE0/6-311+G\*和 TPSSh/6-311+G\*(圆括号)两种理论水平下的低能量异构体 (考虑零点矫正能)。

Fig. 5.3 Low-lying isomers of  $Ni_2B_{40}$  with their relative energies (with zero-point corrections included) indicated in eV at the PBE0/6-311+G\* and TPSSh/6-311+G\* (in parenthesis) levels.

如图 5.4a 所示,在 600 K 以下考虑吉布斯自由能矫正,NiB<sub>18</sub>低能量异构体的相 对稳定性顺序未改变。随着温度的改变,虽然 NiB<sub>40</sub> 前五个低能量异构体的相对能量 略有降低,但  $C_{s}$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)的能量依旧有优势(见图 5.4b)。如图 5.1b,在 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)体系中,Ni 原子数目的逐渐增加,配位能遵循 Ni<sub>n</sub>B<sub>40</sub> = Ni<sub>(n-1)</sub>B<sub>40</sub> + Ni (n = 1-4),在 PBE0 水平下,平均结合能 E<sub>c</sub>为 95.90 kcal/mol (4.16 eV/Ni)。 $E_{c-n}$ 线性关系 表明, $D_{2d}$  B<sub>40</sub> 中的 4 个  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>七边形确实可以作为 4 个独立的配位点。在 Ni<sub>5</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (8) 和 Ni<sub>6</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (9)中的六配位点,平均配位能为  $E_c$  = 75.54 kcal/mol,明显比七边形配位 能低,这表明过渡金属 Ni 更倾向于在七边形孔洞上形成镍杂硼球烯化合物。



图 5.4 CCSD(T)水平下, (a) NiB<sub>18</sub>和(b) NiB<sub>40</sub>前五个低能量异构体分别在 0、200、400 及 600 K 的相对能量(考虑 PBE0 水平下的吉布斯自由能矫正),以 C<sub>2v</sub> NiB<sub>18</sub>和 C<sub>s</sub> NiB<sub>40</sub>结构为基线。 Fig. 5.4 Relative energies of the top five isomers of (a) NiB<sub>18</sub> and (b) NiB<sub>40</sub> at the single-point CCSD(T) level, with Gibbs free energy corrections included at PBE0 level as a function of temperature at 0, 200, 400 and 600 K. The energies are plotted relative to that of the GM C<sub>2v</sub> NiB<sub>18</sub> and C<sub>s</sub> NiB<sub>40</sub> structures, respectively.

58

在 PBE0 水平, 杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)的 HOMO-LUMO 能隙较大, 分 别为 2.85 eV、2.59 eV、2.39 eV 及 2.32 eV, 这也很好的支持了它们的化学稳定性。 如图 5.5, Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)PES 光谱模拟表明, 过渡金属 Ni 的掺入几乎不影响 硼球烯的第一个 VDE 值。我们把 phNi 中心替换为 phPd 和 phPt, 发现类似的杂硼球 烯 Pd<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4)和 Pt<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4)都是各自体系势能面上的真正极小, 结构见 附录 A2。



图 5.5 结构  $Ni_n \in B_{40}^-$  (n = 1-4)在 PBE0/6-311+G\*水平下的 PES 模拟光谱。 Fig. 5.5 Simulated PES spectra of  $Ni_n \in B_{40}^-$  (n = 1-4) at the PBE0/6-311+G\* level.

5.3.2 分子动力学模拟

图 5.6 和 5.7 为  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)和  $C_2$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (3)的分子动力学模拟,历时 30 ps。 在 500 K 时,结构 2 和 3 动力学稳定,均方根偏差 RMSD 的值分别为 0.07 Å 和 0.08 Å,最大位移偏差 MAXD 值为 0.25 Å 和 0.25 Å。在 700 K 时,两个团簇动力学依旧 稳定,对应的 RMSD 和 MAXD 值分别为 0.09 Å 和 0.31 Å 及 0.09 Å 和 0.31 Å。然而, 在 1000 K 时,  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)开始在两个低能量异构体  $C_s$ 和  $C_1$ 之间流变,RMSD 为 0.15 Å, MAXD 为 0.66 Å,而  $C_2$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (3)仍然保持稳定,这也说明,过渡金属原 子数目的增加,使的硼球烯变的更加稳定。



图 5.6 C<sub>s</sub> Ni ∈ B<sub>40</sub>分别在 500 K、700 K 及 1000 K 温度下 30 ps 的动力学模拟, RMSD 和 MAXD 如图所示。

Fig. 5.6 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> at 500 K, 700 K and 1000K for 30 ps, respectively. The RMSD and MAXD values are displayed in Å (on average).



图 5.7 C<sub>2</sub> Ni<sub>2</sub>∈B<sub>40</sub>分别在 500 K、700 K 及 1000 K 温度下 30 ps 的动力学模拟, RMSD 和 MAXD 如图所示。

Fig. 5.7 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of C<sub>2</sub> Ni<sub>2</sub>∈B<sub>40</sub> at 500 K, 700 K and 1000 K for 30 ps, respectively. The RMSD and MAXD values are displayed in Å (on average).

#### 5.3.3 成键分析

团簇的电子结构和成键模式决定体系的稳定性。如图 5.8 所示,对平面结构  $C_{2v}$ Ni∈B<sub>18</sub> (1)和笼状结构  $C_s$  Ni∈B<sub>40</sub> (2)进行了详细的 AdNDP<sup>[117]</sup>成键分析。从分析结果 可以看出,在η<sup>7</sup>-B<sub>7</sub>配位处,两个团簇有相似的成键模式。结构  $C_s$  Ni∈B<sub>40</sub> (2)的 Ni 中心在径向形成 3 对孤对电子(3d<sub>22</sub><sup>2</sup>、3d<sub>x2</sub><sup>2</sup>及 3d<sub>y2</sub><sup>2</sup>),占据数 ON = 1.81-1.94 |e|, Ni 中心 3d 轨道(3<sub>x2-y2</sub>和 3d<sub>xy</sub>)和η<sup>7</sup>-B<sub>7</sub>七边形之间形成两个几乎近平面的 8c-2e σ配位键, 占据值 ON 为 1.86 |e|。如图 5.8b 所示,  $C_s$  Ni∈B<sub>40</sub> (2)的骨架上有 48 个离域 σ键(40 个 3c-2e 及 8 个 6c-2e)和 12 个离域  $\pi$ 键(4 个 5c-2e、4 个 6c-2e 及 4 个 7c-2e),这种成 键模式继承了  $D_{2d}$  B<sub>40</sub>的模式。 $C_{2v}$  Ni∈B<sub>18</sub>中(如图 5.8a)与  $C_s$  Ni∈B<sub>40</sub> (2)有类似的成 键模式: phNi 中心有 3 个孤对电子( $3d_{z2}^2$ 、 $3d_{xz}^2$ 及  $3d_{yz}^2$ ),其 ON 值为 1.83-1.99 |e|; 中心 Ni 和  $\eta^7$ –B<sub>7</sub> 七边形形成平面 8c-2e  $\sigma$  配位键,ON 值为 1.80-1.85;其余的 22 个  $\sigma$ 键(13 个 2c-2e, 2 个 3c-2e 及 7 个 4c-2e)和 5 个 4c-2e  $\pi$  键分布在团簇外围。这样的成 键模式在杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 2-4)中同样存在,详细分析见附录 B2-B4。

自然键轨道(NBO)分析表明,  $C_{2v}$  Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)和  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)的电子构型分别为 [Ar]4s<sup>0.00</sup>3d<sup>9.26</sup> 及[Ar]4s<sup>0.17</sup>3d<sup>9.34</sup>, 原子电荷为+0.48 |e|及+0.47 |e|, 总的 Wiberg 键级为 1.78 和 1.59。这些数据表明,在结构 1 和 2 中, Ni 中心将其 4s<sup>2</sup>上的电子几乎都贡 献给硼骨架,而 Ni 的 3d 轨道(3d<sub>x2-y2</sub>及 3d<sub>xy</sub>)通过有效的 p→d 反馈,接受从  $\eta^7$ –B<sub>7</sub>七 边形孔洞反馈的等量电子。硼球烯  $D_{2d}$  B<sub>40</sub>提出双离域 3D 芳香性<sup>[45]</sup>,这镍杂些硼球 烯结构 2-5,笼子中心的负 NICS<sup>[166]</sup>值为 2-5 的芳香性提供了有力证据。



图 5.8 C<sub>2v</sub> Ni∈B<sub>18</sub>和(b) C<sub>s</sub> Ni∈B<sub>40</sub> AdNDP 成键分析对比。

Fig. 5.8 Comparison of the AdNDP bonding patterns of (a)  $C_{2v}$  Ni  $\in$  B<sub>18</sub> and (b)  $C_s$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub>.

#### 5.3.4 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱

图 5.9 为  $C_{\rm s}$  Ni ∈ B<sub>40</sub> (2)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。 $C_{\rm s}$  Ni ∈ B<sub>40</sub> (2)主要的 红外特征峰在 1276 cm<sup>-1</sup> (a')、1153 cm<sup>-1</sup> (a')、783 cm<sup>-1</sup> (a')、566 cm<sup>-1</sup> (a')及 368 cm<sup>-1</sup> (a')

处。主要的拉曼峰为 1320 cm<sup>-1</sup> (a')、1161 cm<sup>-1</sup> (a')、646 cm<sup>-1</sup> (a')、432 cm<sup>-1</sup> (a')、182 cm<sup>-1</sup> (a')及 148 cm<sup>-1</sup> (a'),展现出与  $D_{2d} B_{40}$ 和  $D_{2d} B_{40}^+$ 相似的特征峰<sup>[55,59,174]</sup>,这些红 外及拉曼振动模式主要源于  $B_{40}$  骨架的垂直跃迁。 $C_{\rm s}$  Ni  $\in$   $B_{40}$  (2)拉曼特征峰 182 cm<sup>-1</sup> (a')及 148 cm<sup>-1</sup> (a')是典型的径向呼吸模式。如图 5.9c 所示,Ni  $\in$   $B_{40}$  (2)的紫外光谱采 用 TD-DFT 方法计算得到<sup>[120]</sup>,主要的特征峰值位于 201、217、242、275、301、324、415、501 及 622 nm 处。多数强的吸收峰来自于分子深处的内层电子向高的非占据分 子轨道跃迁,500 nm 以上较弱的跃迁峰主要来自于 Ni 的 3d 前线轨道贡献。 $C_{2v}$  Ni  $\in$   $B_{18}$  (1)的相关模拟光谱详见附录 C1。



图 5.9 PBE0/6-311+G\*水平下, C<sub>s</sub> Ni ∈ B<sub>40</sub> (2)的红外、拉曼及紫外模拟光谱。

Fig. 5.9 Simulated (a) IR, (b) Raman, and (c) UV-vis spectra of  $C_{\rm s}$  Ni  $\in$  B<sub>40</sub> (2)

at PBE0/6-311+G\* level.

5.3.5 杂硼墨烯单层 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>

为确定镍杂硼球烯 2-5 的前驱体(即对应平面单层结构),我们采用 CALPSO 程序 对 Ni<sub>2</sub>B<sub>14</sub> 进行了广泛的全局搜索,在势能面上获得约 950 个有效结构。如图 5.10 所 示,在 PBE<sup>[101]</sup>水平下,得到了两个能量相近的全局极小单层结构 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub> (6) (*P2*<sub>1</sub>/*m*)

和 Ni<sub>2</sub> $\in$  B<sub>14</sub> (7) (*P*-1)结构,两者在实验上可能是共存体,其他低能量异构体见附录 A3。Ni<sub>2</sub> $\in$  B<sub>14</sub> (6)和 Ni<sub>2</sub> $\in$  B<sub>14</sub> (7)的能带结构(Band Structure)和总的态密度图(DOS)在 Fermi 附近都不为 0,表明两者具有金属特性(图 5.10),与一些低维硼单层类似<sup>[65,68,71]</sup>。 在这些镍杂硼墨烯单层中,结构 6 和 7 平面均有轻微的褶皱,且五配位点的褶皱度 最大(相对于分子表面褶皱度为 1.16 Å 和 1.51 Å),与硅烯类似<sup>[178]</sup>。



 $Ni_2 \in B_{14}$  heteroborophene (7) (a=7.538 Å, b=5.906 Å,  $\gamma$ =101.41°)

图 5.10 二维杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub> (6)和 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub> (7)的顶视图和侧视图。在 PBE 水平优化得到结构 6 和 7,其能带及总态密度(TDOS)是在 HSE06 水平得到。结构 6 的第一布里渊区高对称点 Γ, Y, S 及 X 对应的坐标是(0, 0, 0)、(0, 0.5, 0)、(0.5, 0.5, 0)及(0.5, 0, 0)。结构 7 的第一布里渊区高对称点 Γ, X, H<sub>2</sub>, Y, H 及 C 对应的坐标是(0, 0, 0)、(0.5, 0, 0)、(0.440, 0.389, 0)、(0, 0.5, 0)、(-0.440, 0.611, 0)及(-0.5, 0.5, 0)。

Fig. 5.10 Top and side views of the structures of 2D heteroborophenes.  $Ni_2 \in B_{14}$  (6) and  $Ni_2 \in B_{14}$  (7) were optimized at PBE and their band structures and total densities of states (TDOS) at HSE06. The insets represent the shapes of frst Brillouin zones.  $\Gamma$ , Y, S and X of (6) correspond to the (0, 0, 0), (0, 0.5, 0), (0.5, 0.5, 0) and (0.5, 0, 0) k-points, while  $\Gamma$ , X, H<sub>2</sub>, Y, H and C of (7) correspond to the (0, 0, 0),

(0.5, 0, 0), (0.440, 0.389, 0), (0, 0.5, 0), (-0.440, 0.611, 0) and (-0.5, 0.5, 0) k-points.

通过 Phonopy 程序与 VASP 软件结合,我们使用有限位移法计算了 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>的 声子谱<sup>[179]</sup>,如图 5.11 所示,镍杂硼球烯 6 和 7 均为稳定结构。结构 6 和 7 每个原子 的平均结合能 *E*<sub>coh</sub>分别为 5.932 eV 和 5.939 eV (*E*<sub>coh</sub> = (2*E*<sub>Ni</sub> + 14*E*<sub>B</sub> - *E*<sub>Ni2B14</sub>)/16),该



图 5.11 2D 杂硼墨烯 Ni2∈B14 (6)和(7)的声子谱。

Fig. 5.11 The phonon dispersion curves of 2D heteroborophenes (6)  $Ni_2 \in B_{14}$  and (7)  $Ni_2 \in B_{14}$ .

值比同样的理论水平下计算的 FeB<sub>6</sub> (5.79 eV/atom)和 FeB<sub>2</sub> (4.87 eV/atom)结合能都高 <sup>[89,90]</sup>。含七配位 Co 中心的 Co ∈ B<sub>18</sub><sup>-</sup>团簇实验表征<sup>[86]</sup>进一步支持了本文所预测的含平 面七配位 Ni 中心的镍杂硼墨烯单层 6 和 7 存在的可能性(图 5.12)。Ni<sub>2</sub> ∈ B<sub>14</sub> (6)单层 是由交织的硼双链组成,每个单元含两个等价的 phNi 中心,镍杂硼球烯 2-5 也是由 12 条双链交织而成,它们腰上的 4 个七边形和上下 2 个六边形展开后沿正交方向周 期性拓展可以得到 Ni<sub>2</sub> ∈ B<sub>14</sub> (6)单层。这表明,镍杂硼墨烯 6 是镍杂硼球烯 2-5 的前 驱体,建立了镍杂硼墨烯和镍杂硼球烯的结构关系。



图 5.12 笼状杂硼球烯 Nin ∈ B40 (n = 1-4)及其前驱体杂硼墨烯单层 Ni2 ∈ B14。

Fig. 5.12 Cage-like heterborospherenes  $Ni_n \in B_{40}$  (n = 1-4) and their precursor heteroborophene

monolayer  $Ni_2 \in B_{14}$ .

如图 5.13,详细的 SSAdNDP 成键分析表明<sup>[117,118]</sup>,Ni<sub>2</sub> $\in$ B<sub>14</sub> (**6**)和 Ni<sub>2</sub> $\in$ B<sub>14</sub> (**7**)的硼骨架是  $\sigma$  +  $\pi$  双离域成键模式,每一个 phNi 中心在垂直于平面方向形成 3 对孤 对电子(3d<sub>22</sub><sup>2</sup>、3d<sub>x2</sub><sup>2</sup>及 3d<sub>y2</sub><sup>2</sup>),Ni 和  $\eta$ <sup>7</sup>-B<sub>7</sub>形成 2 个 8c-2e  $\sigma$  配位键。这样的成键模式

与上文提到的 Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)和 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)成键模式一致,该结论再次证明 杂硼球烯和杂硼墨烯的结构关系。



图 5.13 (6) Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>和(7) Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>单层的 SSAdNDP 成键分析。

Fig. 5.13 SSAdNDP bonding patterns of nanosheet (6)  $Ni_2 \in B_{14}$  and (7)  $Ni_2 \in B_{14}$ .

#### 5.4 本章小结

本章基于严格的第一性原理计算,预测了平面团簇 Ni  $\in$  B<sub>18</sub> (1)、3D 芳香性杂硼 球烯 Ni<sub>n</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> (n = 1-4) (2-5)及 2D 金属性杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>14</sub> (6,7),这些复合物的  $\eta^7$ -B<sub>7</sub> 七边形都含 phNi 中心,它们的硼骨架都符合统一的  $\sigma$  +  $\pi$  双离域成键模式,在每个  $\eta^7$ -B<sub>7</sub> 七边形 phNi 中心形成 2 个有效的 8c-2e  $\sigma$  配位键。通过对结构 2-7 的几何结构 和成键分析,建立了杂硼球烯和杂硼墨烯的结构关系。初步研究表明,在结构 2-7 中,选择合适的原子半径,根据等价电子原理,phNi 中心可以换成 phPd、phPt 或者 其他 phTM 掺杂物来稳定杂硼球烯、杂硼墨烯及杂硼纳米管。过渡金属引入硼团簇 结构中可稳定硼纳米结构,该工作可为实验和理论研究提供新思路,从而扩展和碳 化学平行的硼化学及硼材料科学<sup>[69,70,89,90,175]</sup>。

# 第六章 Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>: 过渡金属-硼纳米团簇从管状到笼状的 结构过渡

#### 6.1 引言

硼作为缺电子元素,倾向于形成具有多中心两电子的多面体结构。在过去的十 几年里,科研工作者结合 PES 实验和第一性原理计算,系统的对小尺寸硼团簇做了 详细研究。气相  $B_n^{-0}$  团簇(n = 3-30, 35-38)被证明为平面或准平面结构<sup>[42,43]</sup>,笼状结 构分别为硼球烯  $D_{2d} B_{40}^{-0}$ 和  $C_3/C_2 B_{39}^{-}$ 以及贝壳状硼球烯  $C_2 B_{28}^{-[31]}$ 和  $C_8 B_{29}^{-[33]}$ 。 基于硼球烯工作,Bai 等人预测了内嵌金属硼球烯 M@B<sub>40</sub> (M = Ca, Sr, Sc, Y, La)及外 挂金属硼球烯 M@B<sub>40</sub> (M = Be, Mg)<sup>[56,57]</sup>。Chen 等人进一步建立了硼球烯家族,包括 笼 状  $B_{41}^{+}/B_{42}^{2+}$ 、 $B_{40}^{+}$ 、 $B_{39}^{+}$ 、 $B_{38}^{2-}$  (Ca@B<sub>38</sub>)、 $B_{37}^{3-}$  (Ca@B<sub>37</sub><sup>-</sup>)及  $B_{36}^{4-}$ (Li<sub>4</sub>&B<sub>36</sub>)<sup>[55,60-62,174,180]</sup>,它们都是由 12 条硼双链(BDCs)交织而成,形成 6 个面,且符 合统一的  $\sigma + \pi$ 双离域成键模式。研究表明,BDCs 是硼团簇重要的特征之一<sup>[181-183]</sup>,  $B_n^+$ 阳离子从 n = 16 开始出现双环管状结构<sup>[147]</sup>。2015 年,吴克辉等人成功在银衬底 Ag(111)面上合成硼墨烯,包含多种结构构型,其中  $\chi_3$ -硼墨烯由"Z"形 BDCs 组成, 相邻的六边形孔洞交替排列,能量最低<sup>[69,70]</sup>。

过渡金属掺杂到硼团簇中可以有效调控硼团簇的几何和电子结构。气相实验成 功表征系列完美平面内嵌金属硼轮状结构,如 $D_{8h}$  Co©B<sub>8</sub><sup>-</sup>、 $D_{9h}$  Rh©B<sub>9</sub><sup>-</sup>及 $D_{10h}$ Ta©B<sub>10</sub><sup>-</sup>,平面最高配位数达到 10<sup>[77,78,81]</sup>,苯的类似物 CoB<sub>12</sub><sup>-</sup>和 RhB<sub>12</sub><sup>-</sup>,以准平面 B<sub>12</sub>为配体,形成半三明治结构<sup>[82]</sup>。Xu 等人预测了中心金属双环管状结构 M@B<sub>2n</sub> (M = Ti, Cr, Fe, Ni, Zn; n = 6, 7, 8)<sup>[184]</sup>。Wang 等人结合 PES 谱和第一性原理计算发现完 美双环管状结构,如 $D_{8d}$  CoB<sub>16</sub><sup>-</sup>、 $D_{8d}$  MnB<sub>16</sub><sup>-</sup>及 $D_{9d}$  RhB<sub>18</sub><sup>-</sup>,金属原子都在管子正中 央,配位数分别为 16、16 和 18<sup>[83-85]</sup>,而 $C_{2v}$  CoB<sub>18</sub><sup>-</sup>为完美的平面硼墨烯形团簇<sup>[86]</sup>。 2017 年,发现第一个管状分子马达 $C_{8}$  B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup>和完美双环管状结构 $D_{10d}$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>, 配位数达到 20<sup>[87]</sup>。那么形成 TaB<sub>n</sub>管状分子马达的上限硼原子数是多少?过渡金属硼 团簇 MB<sub>n</sub>,何时内嵌金属笼状结构开始在热力学上占优势?双环管状结构向最小笼 状结构的过渡仍然未知。

结合全局极小搜索和第一性原理计算,本章工作预测了 TaB<sub>n</sub>体系最大双环管状 分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)及 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)和最小手性内嵌金属硼球烯 *D*<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3')。计算结果表明,内嵌金属硼团簇通过配位作用,管状结构向笼状结 构的转变发生在 n = 22。管状分子马达  $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)和  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)上方的 B<sub>3</sub>和 B<sub>4</sub>单元在给定的温度可以自由旋转。内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3')有两个 等价 B<sub>10</sub> 双链,通过上下两个 B<sub>2</sub>单元相连接,笼子表面形成 4 个等价的 B<sub>7</sub> 七边形孔 洞,该体系  $\pi$  电子符合 18 电子规则,成键模式为  $\sigma$  +  $\pi$  双离域。这些稳定的金属内 嵌硼化物及它们的等电子体系可能作为新颖材料的结构单元。

#### 6.2 计算方法

结构搜索主要采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin 两种程序<sup>[115,116]</sup>。在 PBE 水平<sup>[101]</sup>,对 TaB<sub>21</sub>、 TaB<sub>22</sub><sup>+</sup>和 TaB<sub>22</sub><sup>-</sup>进行全局搜索,同时基于已有结构进行手工搭建。每个体系的低能量 异构体采用 Gaussian 09 程序<sup>[108]</sup>在 PBEO 和 TPSSh 方法下进一步优化并做频率计算 <sup>[103,104]</sup>。B 采用 6-311+G\*基组<sup>[159]</sup>,过渡金属 M 采用 Stuttgart 基组<sup>[186,187]</sup>。对于每个 体系的前 12 的低能量异构体,采用 MOLPRO 2013 程序<sup>[109]</sup>,进行更严格的 CCSD(T)/B/6-311G\*/Ta/Stuttgart 单点能计算<sup>[98,160,161]</sup>。化学成键分析采用 AdNDP 程 序<sup>[117]</sup>,自然轨道分析采用 NBO 6.0<sup>[119]</sup>。*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)、*C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)及 *D*<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)分子动力学模拟采用 CP2K 程序执行<sup>[142]</sup>,时间为 30 ps。在 PBEO 水平用 TD-DFT<sup>[120]</sup>模拟紫外光谱。

#### 6.3 结果与讨论

#### 6.3.1 几何结构和稳定性分析

如图 6.1 及 6.2,体系 TaB<sub>21</sub> 在其势能面上找到约 2260 个驻点,计算结果证明管 状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)是该体系的全局极小结构,它的顶端有一个 V 形 B<sub>3</sub>桥 (=B-B-B=)在底座[Ta@B<sub>18</sub>]上方,B<sub>3</sub>单元两侧形成一个 B<sub>6</sub>六边形和一个 B<sub>7</sub>七边形孔 洞。在管状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-[87]</sup>上方的 B<sub>2</sub>单元插入一个 B<sup>+</sup>原子可得到结构 1, 它的 HOMO-LUMO 能隙 Δ*E*<sub>gap</sub>为 2.64 eV。*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)中 Ta-B 的平均键长是 2.47 Å,成为继 B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-[87]</sup>的第二个分子马达,配位数达到 21。第二个结构在 Ta@B<sub>18</sub> 上方同样有 B<sub>3</sub>单元(=B-B-B=),不同于结构 1 的是,在 B<sub>3</sub>单元两侧形成一个五边形 和一个八边形孔洞。在 CCSD(T)水平,第二个结构 *C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (<sup>1</sup>A')比结构 1 能量 高 0.14 eV,第三个结构 *C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> 异构体(上方含 B<sub>3</sub>链(=B-B-B=))比 GM 能量高 0.15 eV,其他的异构体至少比 GM 能量高 0.18 eV。

68



图 6.1 PBE0 水平优化的最大管状分子马达 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)及 C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)和最小轴手性内 嵌金属硼球烯 D<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)及对映体 D<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3'),虚线代表 Ta-B 配位相互作用。

Fig. 6.1 Optimized structures of the largest tubular molecular rotors  $C_{s}$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>(1) and  $C_{3v}$ B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2) and the smallest axially chiral endohedral metalloborospherene  $D_{2}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3) and its degenerate enantiomer  $D_{2}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3') at the PBE0 level. Dashed lines represent Ta–B coordination interactions.



图 6.2 TaB<sub>21</sub>低能量异构体在 PBE0、TPSSh(圆括号)及 CCSD(T) (方括号)水平下的相对能量,单位为 eV。

Fig. 6.2 Low-lying isomers of  $TaB_{21}$  with their relative energies indicated in eV at PBE0, TPSSh (in parenthesis), and CCSD(T) (in squares) levels.

在 TaB<sub>21</sub>的基础上加一个 B<sup>+</sup>得到体系 TaB<sub>22</sub><sup>+</sup>,该体系在势能面上共得到约 3300 个驻点,低能量异构体用 PBE0 和 TPSSh 进一步优化。如图 6.1 及附录 A4,高对称 性  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>)成为该体系的全局极小,该结构在 Ta@B<sub>18</sub>上方有 B<sub>4</sub>金字 塔单元,围绕  $C_3$ 轴形成 3 个等价的 B<sub>5</sub>五边形孔洞,该体系在 CCSD(T)水平下的空 间能量构型谱见图 6.3a。第二个低能量异构体  $C_1$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>是由完美  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> 结构轻微扭曲得到,在 CCSD(T)水平比 GM 能量高 0.08 eV,这个结构可在气相上能 与 GM 共存。第三个异构体  $C_1$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>,其上方有一个扭曲的 B<sub>4</sub>单元,该结构 比 GM 能量高 0.27 eV。其余低能量异构体均比 GM 能量高 0.40 eV。 $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)中 Ta-B 平均键长为 2.48 Å,该结构成为第三个且为最大的分子马达结构,配位数 达到 22。综上所述,管状分子马达  $C_s$  B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup> <sup>[87]</sup>、 $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)及  $C_{3v}$ B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)以一个稳定的[Ta@B<sub>18</sub>]管状结构作为基座,结构上方有 B<sub>n</sub> (n = 2-4)单 元。



图 6.3 (a)  $TaB_{22}^+$ 和(b)  $TaB_{22}^-$ 在 CCSD(T)水平下的空间能量构型谱,单位为 eV。

Fig. 6.3 Configurational energy spectra of (a)  $TaB_{22}^{+}$  and (b)  $TaB_{22}^{-}$  with energies relative to the global minima indicated in eV at the CCSD(T) level.

在 Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>体系加一个电子,得到高对称性管状结构  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (<sup>2</sup>A<sub>2</sub>),该 结构为中性  $TaB_{22}$  的能量最低结构, 详见附录 A5。继续加一个电子得到体系  $TaB_{22}$ , 对 TaB22<sup>-</sup>进行全局搜索,得到约 4000 个驻点。如图 6.1 及 6.3,该体系的全局极小结 构为轴手性内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (**3**, <sup>1</sup>A)及其对映体  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (**3**', <sup>1</sup>A)。 $D_2$  $Ta@B_{22}^{-}$ (3, <sup>1</sup>A) 有两个等价的  $B_{10}$ 双链,通过上下两个  $B_2$ 单元连接,在笼子表面形 成4个等价的B7七边形孔洞,结构的前后各有一个四配位>B<,上下各有一个>B-B<。 如图 6.3b,从 TaB22 空间能量构型谱可以看出,0.51 eV 范围内,结构以笼状或管状 为主。第二个低能量  $C_{2v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>为三明治结构,顶部有一个 B<sub>8</sub> 配体,下边是一个 B<sub>10</sub>配体,结构通过腰部四个等价的–B<原子相连,在 CCSD(T)水平该结构比 GM 能 量高 0.2 eV, 第七个结构 C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub>-比 GM 能量高 0.37 eV。附录 A6 列出低能 量异构体在 PBEO 和 TPSSh 水平下的相对能量。 $D_2$  Ta@B<sub>22</sub> (3/3)团簇的 Ta-B 平均键 长为 2.48 Å, 是 Ta-B 体系中第一个且最小的内嵌金属硼球烯, 配位数达到 22。它的 等价电子体系 D<sub>2</sub> M@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (M = V, Nb)、D<sub>2</sub> M@B<sub>22</sub> (M = Cr, Mo, W)及 D<sub>2</sub> M@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (M = Mn, Tc, Re)均为各自体系势能面上的真正极小结构。这些内嵌金属复合物的过渡金 属中心和笼状 η<sup>22</sup>-B<sub>22</sub> 配体在电子和几何结构两方面都很的匹配,使得金属中心和配 体 D<sub>2</sub> B<sub>22</sub> 配体形成有效的配位作用。

#### 6.3.2 分子动力学模拟

如图 6.4,动力学模拟表明,在 800 K时, $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)动力学稳定,其均方根 偏差 RMSD = 0.11 Å,最大位移偏差 MAXD = 0.34 Å。在 1000 K时,两个手性结构  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)和  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3')开始协同流变,RMSD 和 MAXD 分别为 0.19 Å 和 0.67 Å。管状分子马达  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2)在 600 K 就表现出典型的结构流变,在该 温度下结构中 B<sub>4</sub>单元可自由的在基座 Ta@B<sub>18</sub>管状上方旋转。如图 6.5,在 CCSD(T) 水平下, $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2)在旋转的过程中有三个过渡态(两个  $C_8$  和一个  $C_1$ 结构), 分别比 GM 能量高 2.00、1.80、1.57 kcal/mol,这三个低能量过渡态可以由  $C_{3v}$ B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(上方是三个等价 B<sub>6</sub>六边形孔洞)的简并态 e 和非简并态 a<sub>2</sub>振动频率得到。

71



图 6.4 800 K 和 1000 K 时 D<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub> (3)的分子动力学模拟,时间为 30 ps,均方根偏差及最 大位移偏差值如图所示,单位为 Å。

Fig. 6.4 MD simulations of  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(**3**) at (a) 800 K and (b) 1000 K for 30 ps, with the RMSD and MAXD values (on average) indicated in Å.



图 6.5 在 CCSD(T)水平, C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2)的过渡态。C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(含六边形孔洞)是一个二 级驻点结构,可以延伸出三个过渡态结构(2个 C<sub>s</sub>和1个 C<sub>1</sub>结构)。

Fig. 6.5 Transition states located in the rotational process of  $C_{3v} B_4$ -Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (**2**) at CCSD(T) level. The imaginary vibrational modes of the second-order stationary point  $C_{3v} B_4$ -Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> lead to the three transition states in the rotational process of the  $C_{3v} GM$  (two  $C_s$  and one  $C_1$ ).

#### 6.3.3 电子结构和成键分析

 $C_{\rm s}$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)、 $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)及  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3')高度稳定性可能源于其 独特的电子构型和成键模式。对比  $D_2$  B<sub>22</sub> 配体和  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)的 CMOs 本征值谱可 以看出,笼子表面共有 9 个  $\pi$  轨道(图 6.6)。在  $D_2$  B<sub>22</sub> 配体中加入一个金属原子 Ta,  $D_2$  B<sub>22</sub> 配体的 HOMO-LUMO 能隙从 0.84 eV 变为  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)里的 3.60 eV,该值 表明内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3')化学稳定性较好。



图 6.6 PBE0 水平下(a)配体 D<sub>2</sub> B<sub>22</sub>和(b)内嵌金属硼球烯 D<sub>2</sub>Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3/3')的 CMOs 本征值谱, HOMO-LUMO 能隙如图中标注值。对比两个笼状结构表面的 9 个 π 轨道, 涉及 18 电子构型。 Fig. 6.6 Eigenvalue spectra of (a) bare D<sub>2</sub> B<sub>22</sub> and (b) metal-centered D<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3/3') with the HOMO-LUMO energy gaps indicated in eV at the PBE0 level. The nine π orbitals over the cage surface involved in the 18-electron configuration are depicted for comparison.

从图 6.6 可以看出,  $D_2$  B<sub>22</sub>配体有 6 个占据 π 轨道(HOMO, HOMO-1, HOMO-6, HOMO-8, HOMO-10 及 HOMO-14)和三个非占据 π 轨道(LUMO, LUMO+1, LUMO+2)。 配体表面上的 π 轨道与 Ta 中心价轨道(5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>)相互作用形成杂化轨道, 使得  $D_2$ Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)成为一个超原子。 $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)通过 *spd-π* 相互作用形成 9 个占据 π 轨 道,所形成的轨道分别为: HOMO-19 (s)、HOMO-13 (p<sub>x</sub>)、HOMO-12 (p<sub>y</sub>)、HOMO-10 (p<sub>z</sub>)、HOMO-8 (d<sub>x2-y2</sub>)、HOMO-7 (d<sub>z2</sub>)、HOMO-2(d<sub>yz</sub>)、HOMO-1 (d<sub>xy</sub>)和 HOMO (d<sub>xz</sub>)。 该电子构型符合 18 电子规则, Ta 原子的引入占据了  $D_2$  B<sub>22</sub>配体中三个能量最低 π 空轨道,形成稳定  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)复合物。NBO 分析表明,  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)中 Ta 的自 然电子构型为 Ta[Xe]6s<sup>0.27</sup>5d<sup>4.54</sup>, Ta 将 6s<sup>2</sup>上的电子几乎都贡献给 B<sub>22</sub>配体,而 Ta 的 部分 5d 轨道通过反馈作用接收来自 B<sub>22</sub>配体的两个 p<sub>π</sub>电子。在  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)中, Ta-B 键级在 0.24~0.29 之间,比二苯铬  $D_{6h}$  Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 中 Cr-C 的配位键级(0.34)和二茂 铁  $D_{5h}$  Fe(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 中的 Fe-C 配位键级(0.30)略低。与 B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)、B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>(1)、 B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-[87]</sup>、Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 及 Fe(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>的金属中心总键级相比,  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3)中 Ta 拥有最高总键级(5.91),这很进一步证明了 Ta 中心和配体  $\eta^{22}$ -B<sub>22</sub>强的球配位作用。



图 6.7 PBE0/6-311+G\*水平下 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>(1)和 C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2)的 CMOs 本征值谱, HOMO-LUMO 能隙如图中标注。图中描述的典型分子轨道涉及 Ta 的 5d 原子轨道。 Fig. 6.7 Eigenvalue spectra of (a) C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>(1) and (b) C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>(2) with the HOMO-LUMO energy gaps indicated in eV at PBE0/6-311+G\* level. Typical molecular orbitals involving Ta 5d atomic orbitals are depicted for comparison.

万方数据

图 6.7 为  $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)和  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)的 CMOs 本征值谱,结果表明, B<sub>4</sub>垂直方向的 p<sub>π</sub>轨道和 Ta 的 5d<sub>22</sub> (HOMO)、5d<sub>xz</sub>和 5d<sub>yz</sub> (简并的 HOMO-1 和 HOMO-1') 通过配位作用,有效稳定了 B<sub>4</sub> 单元。其中 HOMO-LUMO 能隙为  $\Delta E_{gap} = 2.29$  eV, B<sub>4</sub> 单元所涉及的 Ta-B 键级(0.32-0.35)比基座 Ta@B<sub>18</sub> 管状键级(0.24-0.27)高,类似的 配位键在  $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)和实验上证实的  $C_s$  B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>- [87]</sup>同样存在。



图 6.8 D<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)AdNDP 成键分析。

Fig. 6.8 AdNDP bonding pattern of  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(**3**).

详细的 AdNDP 分析表明,  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)在配体  $D_2$  B<sub>22</sub> 笼子表面有 2 个 2c-2e、 20 个 3c-2e、2 个 5c-2e、2 个 6c-2e 和 1 个 22c-2e  $\sigma$  键(图 6.8)。除  $\sigma$  骨架外, 有 9 个 离域  $\pi$  键与金属中心 Ta 有关。9 个占据离域  $\pi$  轨道包括: y 方向前后覆盖四配位>B< 的两个等价 6c-2e  $\pi$ 键; z 方向上下覆盖>B-B<单元的两个等价 7c-2e  $\pi$ 键; x 方向左 右两个 9c-2e  $\pi$ 键; 3 个 23c-2e  $\pi$ 键离域在笼子整个表面。作为硼球烯家族中 Ta-B 体 系第一个最小笼状结构<sup>[45,54,60-62,174,180]</sup>,  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)符合  $\sigma$  +  $\pi$  双离域成键模式, 这样的成键模式符合  $2(n + 1)^2 (n = 2)$ 球状芳香性电子计数规则。在同样的理论水平下,  $D_2 \operatorname{Ta}@B_{22}^-(3)$ 的 HOMO-LUMO 能隙为 3.60 eV,比富勒烯  $C_{60}$  (3.02 eV)和硼球烯  $B_{40}$ (3.13 eV)的 HOMO-LUMO 能隙都高。在 CCSD(T)水平下,闭壳层  $D_2 \operatorname{Ta}@B_{22}^-(3)$ 的 垂直剥离能 VDE 值为 4.05 eV,绝热剥离能 ADE 值为 3.88 eV,对应着中性  $D_2 \operatorname{Ta}@B_{22}$ 的电子亲合能,因此  $D_2 \operatorname{Ta}@B_{22}^-(3)$ 可以看作一个超卤素。



图 6.9 PBE0 水平计算得到的  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>红外、拉曼、VCD 及紫外可见光谱。

Fig. 6.9 Computationally simulated (a) IR, (b) Raman, (c) VCD, and (d) UV-vis spectra of  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3) at the PBE0 level.

#### 6.3.4 红外、拉曼、VCD 及紫外可见模拟光谱

如图 6.9 所示,在 PBE0 水平,我们模拟了  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)的红外、拉曼、振动 圆二色谱(vibrational circular dichroism, VCD)及紫外可见光谱。图 6.9a 表明, $D_2$ Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)有 6 个主要的红外特征峰,分别为 265 (2b<sub>2</sub>)、404 (5b<sub>2</sub>)、619 (9b<sub>3</sub>)、784 (11b<sub>2</sub>)、 945 (13b<sub>2</sub>)及 1081 (14b<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>。最强的拉曼特征峰在 664 cm<sup>-1</sup> 处(图 6.9b),是典型的 径向呼吸振动<sup>[173]</sup>,该峰可以用来表征它的笼状结构。如图 6.9c,结构 3 的 VCD 光 谱涉及 47 个垂直跃迁,包括 15 个 0→b<sub>1</sub>、16 个 0→b<sub>2</sub>和 16 个 0→b<sub>3</sub>跃迁,这些都是 电子和磁偶极矩允许的跃迁。5 个呼吸振动峰分别为 11b<sub>2</sub>、12b<sub>1</sub>、14b<sub>1</sub>、16b<sub>3</sub>和 16b<sub>2</sub>, 11b<sub>2</sub> (-784 cm<sup>-1</sup>)作为最强的负 VCD 峰,是轴手性 Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)的特征 VCD 谱,这些 强的 VCD 吸收峰在气相上可以用来鉴别  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3)。图 6.9d 为结构 3 的紫外模 拟光谱, 300 nm 以下强的峰主要源于电子从内层轨道向非占据分子轨道跃迁,450 nm 以上较弱的跃迁主要是电子在 HOMO 和 HOMO-1 的跃迁。 $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3')作为 对映体,与结构 3 有着相同的 IR、Raman 及 UV-vis,但 VCD 光谱是一个镜像的值, 所有的 VCD 峰与 $D_2$  Ta@B<sub>12</sub><sup>-</sup>(3)相反,详见附录 C5°C<sub>8</sub> B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>(1)、 $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)及第二个  $C_1$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup>结构的 IR、Raman 及 UV-vis 模拟光谱见附录 C2-C4。

#### 6.4 本章小结

本章工作在理论水平上发现管状分子马达( $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)和  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2))到笼状内嵌金属硼球烯( $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3'))的结构过渡。预测了 Ta-B 体系最小内 嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3'),该笼子表面四个等价 B<sub>7</sub> 七边形孔洞,可作为有效 的配体  $\eta^7$ -B<sub>7</sub>,与多种过渡金属(Ni、Pd、Pt等)配位,形成内嵌金属硼球烯。化学成 键分析表明, $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (3/3')可被看做是超原子,符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球状芳香性 电子计数规则,属于  $\sigma$  +  $\pi$  双离域成键模式。管状分子马达  $C_s$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (1)和  $C_{3v}$ B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (2)在给定温度下,B<sub>3</sub>和 B<sub>4</sub>单元可以在基座[Ta@B<sub>18</sub>]管子上方自由旋转, 可能在分子器件上有一定的潜在应用价值。过渡金属 Ta 的掺入,提前实现了硼团簇 由管状结构向笼状结构的过渡。

## 第七章 理论预测化学上配位数最高的 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物(n=22-28)

#### 7.1 引言

硼的缺电子性和强的成键能力使得其在化学和材料科学中有很多各向异性的分子结构<sup>[42,151,188]</sup>。理论研究表明,填充的 B<sub>6</sub>五边形和 B<sub>7</sub>六边形(Aufbau 规则)单元可 以构成稳定的硼团簇<sup>[189]</sup>。在过去的十几年,基于 PES 实验和第一性原理计算研究, 科研工作者已经逐渐建立起硼团簇从平面或准平面结构 B<sub>n</sub><sup>-70</sup> (n = 3-30, 33-38)到笼状 硼球烯  $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>-70</sup>和  $C_3/C_2$  B<sub>39</sub><sup>-[42,45,54]</sup>的结构过渡关系。另外,通过 PES 观测到贝壳 状硼球烯  $C_2$  B<sub>28</sub><sup>-70</sup><sup>[31]</sup>和  $C_8$  B<sub>29</sub><sup>-[33]</sup>,这些硼球烯由于其具有独特的多中心离域键成键 模式,可以作为有效的配体 <sup>[190,191]</sup>。在 DFT 水平, Chen 等人建立了硼球烯家族 B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 36-42, q = n-40),它们的硼骨架皆由 12 条硼双链交织而成,且拥有有统一的  $\sigma + \pi$  双离域成键模式<sup>[45,54,55,60-62]</sup>。

配位数(Coordination Nmuber, CN)在化学和材料科学是一个重要的概念,高配位 化合物的形成要求中心金属和它的配体在几何和电子结构都能较好的匹配。近年来, 结合 PES 实验和第一性原理计算发现,过渡金属原子可以在单层或双层硼环中央与 硼原子配位,进而形成完美的车轮状或管状结构,如:平面轮状分子 *D*<sub>8h</sub> Co@B<sub>8</sub><sup>-</sup>、 *D*<sub>9h</sub> Ru@B<sub>9</sub><sup>-</sup>及 *D*<sub>10h</sub> Ta@B<sub>10</sub><sup>- [81]</sup>,双环管状分子 *D*<sub>8d</sub> Co@B<sub>16</sub><sup>-</sup>、*D*<sub>9d</sub> Rh@B<sub>18</sub><sup>-</sup>及 *D*<sub>10d</sub> Ta@B<sub>20</sub><sup>- [83,85,87]</sup>。目前研究表明,平面金属硼团簇的最高配位数为 10,管状金属硼 团簇的最高配位数为 20,超过了已有文献报道的[Th(H<sub>3</sub>BNMe<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (配位数 15)和 MgZn<sub>2</sub> (配位数 16)<sup>[192-195]</sup>。最近,本课题组理论预测了 Ta-B<sub>n</sub>体系中最小内嵌式金属 硼球烯 *D*<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (1)和 *D*<sub>2</sub> W@B<sub>22</sub> <sup>[196]</sup>。详细的轨道和成键分析表明,这些手性内 嵌金属硼球烯遵循 18 电子规则,且符合 σ + π 双离域成键模式<sup>[196]</sup>。由此可见,通过 配位作用将过渡金属掺杂到硼团簇中可以实现平面到管状和笼状结构的提前过渡。 然而,关于 Ta-B<sub>n</sub>笼状复合物 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>可能的最高配位数在理论和实验上至今未报道。

对于 Ta-B 体系,最大平面单环  $D_{10h}$  Ta@B<sub>10</sub><sup>-</sup>配位数为 10<sup>[81]</sup>,最大双环管状  $D_{10d}$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>配位数为 20<sup>[87]</sup>,理论预测的最小内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>配位数为 22 <sup>[196]</sup>。这些结果都展示了高配位单核复合物 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>中 Ta-B 独特的配位能力,同时预 示着配位数的进一步增加可能会形成更大金属内嵌硼球烯 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物。本章在理 论水平预测了系列 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物。广泛的全局搜索和第一性原理计算结果表明,更 大的内嵌金属 Ta 中心硼复合物  $C_2$  Ta@B<sub>23</sub> (2)、 $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup> (3)、 $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)、 $C_1$  Ta@B<sub>25</sub> (5)、 $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup> (6)、 $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup> (7)及 $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> (8) (如图 7.1)均为笼状 结构,与 $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>类似。其结构表面均含有填充的 B<sub>6</sub>五边形和 B<sub>7</sub>六边形,均为 各自体系的全局极小结构,第一配位层配位数分别为 23、24、25、26、27 及 28,揭 示了笼状 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物最高配位数为 28。详细的化学成键分析表明,结构 **1-8** 作为 超原子,  $\pi$  电子符合 18 电子构型,同时符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球状芳香性电子计数规 则。用 Ta 邻近的过渡金属原子 M 替换内嵌金属硼球烯中的 Ta 原子,得到 M@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (M = La, Hf, Zr, Nb, W, n = 22-28)复合物,它们是结构 **1-8** 的等价电子体系。理论预测的 M@B<sub>40</sub> (M = Ca, Sr, Sc, Y, La)<sup>[56,57]</sup>和 M@C<sub>60</sub> (M = Ca, La)<sup>[197,198]</sup>是典型的电子转移复 合物(M = Ca, Sr),不属于高配位化合物。且 M@B<sub>40</sub> (M = Sc、Y、La)是一个金属原 子偏离笼子中心的复合物<sup>[199]</sup>,最近新报道的单重态 U@B<sub>40</sub> <sup>[200]</sup>因其波函数不稳定, 也属于中心金属偏离中心的结构。

#### 7.2 计算方法

中性或带电 TaB<sub>n</sub><sup>q</sup> 团簇(n = 23-29, q = -1~+4)在 DFT 水平采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin<sup>[115,116]</sup>程序进行广泛全局搜索,同时结合已有结构进行手工搭建<sup>[42,151]</sup>。在 PBE/DZVP 水平,各体系在其势能面上约找到 5000 个驻点。对于每个体系的低能量 异构体,进一步采用 Gaussian 09 程序<sup>[108]</sup>在 PBE0<sup>[103]</sup>水平优化,B采用 6-311+G\*基 组<sup>[159]</sup>,过渡金属 M (M = Ta, La, Hf, Zr, Nb, W)采用 Stuttgart 基组<sup>[186,187]</sup>。每个体系的 前 10 个低能量异构体,在 PBE0 优化的构型下,采用更加严格的 CCSD(T)方法<sup>[96,160,161]</sup> 对其进行单点能计算,CCSD(T)方法用 MOLPRO 程序执行<sup>[109]</sup>。化学成键分析采用 AdNDP 程序<sup>[117]</sup>,自然键分析采用 NBO 6.0 程序<sup>[119]</sup>。用 CP2K 程序<sup>[142]</sup>执行 Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)的动力学模拟,模拟时间为 30 ps。

#### 7.3 结果与讨论

#### 7.3.1 几何结构分析

各体系的全局极小结构 2-8 如图 7.1 所示,这些结构均为笼状构型,表面含有填充的 B<sub>6</sub>五边形或 B<sub>7</sub>六边形或多边形孔洞,这与 Aufbau 规则<sup>[189]</sup>吻合。

本章从手性 Ta@B<sub>23</sub> 开始,对重要的低能量异构体做简要结构描述。CCSD(T) 水平下 Ta@B<sub>23</sub> 的空间能量构型谱如图 7.2a,结构 *C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>23</sub> (2)是该体系的全局极小 结构,其左右肩部各有 1 个填充的 B<sub>6</sub> 五边形椎体,前后各有 1 个七边形孔洞,侧面 各有 1 个八边形孔洞。与 *D*<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> (1)类似<sup>[196]</sup>, *C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>23</sub> (2)包含 2 个等价的 B<sub>9</sub> 双链,沿着 *C*<sub>2</sub>分子轴的腰部向上盘旋。Ta@B<sub>23</sub> 的第二个异构体为 *C*<sub>1</sub>对称性,结构



左右肩部各有 1 个填充的  $B_6$ 五边形,该结构比 GM 能量仅高 0.03 eV (如图 7.2a)。

图 7.1 PBE0 水平下优化得到的内嵌金属硼球烯 1-8 的结构。

Fig. 7.1 Optimized endohedral metalloborspherenes  $D_2 \text{ Ta}@B_{22}^{-}(1)$ ,  $C_2 \text{ Ta}@B_{23}(2)$ ,  $C_2 \text{ Ta}@B_{24}^{+}(3)$ ,  $C_{2v} \text{ Ta}@B_{24}^{-}(4)$ ,  $C_1 \text{ Ta}@B_{25}(5)$ ,  $D_{2d} \text{ Ta}@B_{26}^{+}(6)$ ,  $C_2 \text{ Ta}@B_{27}^{2+}(7)$ , and  $C_2 \text{ Ta}@B_{28}^{3+}(8)$  at PBE0 level.

Ta@B<sub>23</sub>体系加一个 B<sup>+</sup>,得到 TaB<sub>24</sub><sup>+</sup>的全局极小结构为 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup> (**3**),配位数 为 24,如图 7.1(**3**)。该结构与 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>23</sub> (**2**)类似,结构左右肩部各有 1 个填充的 B<sub>6</sub> 五边形椎体,前后各有 1 个七边形孔洞,腰部有 2 个六边形孔洞,底部有 2 个 B<sub>6</sub> 五 边形椎体共享一个 B-B 边。第二个 C<sub>1</sub>结构(见附录 A7),扭曲的双环管状 Ta@B<sub>17</sub>上 方有 1 个 B<sub>7</sub>单元,该结构比 GM 能量高 0.10 eV。第三个结构对称性较高为  $D_{2d}$ ,在 四个角有 4 个等价的 B<sub>6</sub>五边形椎体,比 GM 能量高 0.23 eV。

在 TaB<sub>24</sub><sup>+</sup>体系再加两个电子,得到对称性较高的  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>,配位数为 24,如 图 7.1 结构 4。该结构可以由最小的富勒烯  $C_{20}$ 搭建而成<sup>[201]</sup>,上方左右各有 1 个 B<sub>6</sub> 五边形椎体,下方有 2 个相邻的 B<sub>6</sub>五边形椎体,结构表面共 4 个填充的 B<sub>6</sub>五边形椎 体和 8 个五边形孔洞。如图 7.2b,第二个异构体为  $C_s$ 对称性,双环管状 Ta@B<sub>21</sub>上 方有一个 B<sub>3</sub>桥键,其能量比 GM 高 0.08 eV。第三个结构  $C_s$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>是结构 4 的位 置异构体,比 GM 能量高 0.11 eV,它与第四个  $C_1$ 结构等能量。第五个异构体对称 性为 $D_{3h}$ ,与文献报道的 $D_{3h}$ W@B<sub>24</sub>构型相同<sup>[185]</sup>,比结构4能量高 0.18 eV。在 CCSD(T) 水平,我们计算了 C<sub>2v</sub> W@B<sub>24</sub>、C<sub>s</sub> W@B<sub>24</sub>(对应 TaB<sub>24</sub><sup>-</sup>第三个结构)及 D<sub>3h</sub> W@B<sub>24</sub>, 发现 C<sub>2v</sub> W@B<sub>24</sub>和 C<sub>s</sub> W@B<sub>24</sub>比文献报道的 D<sub>3h</sub> W@B<sub>24</sub>能量分别低 0.26 和 0.08 eV (见附录 A8)。本工作为中性 WB<sub>24</sub>添加了两个新的位置异构体, C<sub>2v</sub> W@B<sub>24</sub> 成为该体 系的全局极小结构。动力学模拟表明,在 400 K 时,结构 4 保持动力学稳定,均方 根偏差 RMSD 为 0.07 Å,最大位移偏差 MAXD 为 0.21 Å。在 450 K 时,结构 4 和第 三个 C<sub>s</sub> 异构体结构开始互相流变,流变过程主要涉及一个四配位硼原子的移动,均 方根偏差 RMSD 为 0.18 Å,最大位移偏差 MAXD 为 1.08 Å。



图 7.2 在 CCSD(T)水平下,体系(a) TaB<sub>23</sub>、(b) TaB<sub>24</sub> 及(c) TaB<sub>28</sub><sup>3+</sup>的空间能量构型谱,相对能量 如图所示,单位为 eV。

Fig. 7.2 Configurational energy spectra of (a)  $TaB_{23}$ , (b)  $TaB_{24}^{-}$ , and (c)  $TaB_{28}^{3+}$  with relative energies indicated in eV at CCSD(T) level.



图 7.3 C<sub>2v</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)在 400 K 和 450 K 下的动力学模拟,时间为 30 ps, RMSD 及 MAXD 值如 图所示。

Fig. 7.3 Molecular dynamics simulations of  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4) at 400 K and 450 K for 30 ps, with the RMSD and MAXD values (on average) indicated in Å.

如图 7.1,在 TaB<sub>24</sub><sup>-</sup>的基础上加一个 B<sup>+</sup>原子,得到对称性较低的  $C_1$  Ta@B<sub>25</sub> (5) 结构,该结构一边含 1 个填充 B<sub>6</sub>五边形椎体,一边含 1 个 B<sub>7</sub>六边形,低能量异构体 见附录 A7。对 TaB<sub>25</sub>继续添加一个 B<sup>+</sup>,得到对称性较高的  $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>(6),配位数 为 26,该结构在其腰部有 4 个等价的填充 B<sub>6</sub>五边形椎体,在顶部和底部各有一个-B-桥键,其他低能量异构体见附录 A9。TaB<sub>26</sub><sup>+</sup>继续加一个 B<sup>+</sup>,得到轴手性  $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup> (7),配位数为 27,结构肩部有两对相连的五边形椎体,表面共 5 个六边形孔洞,低 能量异构体见附录 A9。用原子 Hf 替换结构 1-7 中的 Ta 原子,可得到对应的等价电 子结构  $C_2$  Hf@B<sub>23</sub><sup>-</sup>、 $C_2$  Hf@B<sub>24</sub>、 $C_{2v}$  Hf@B<sub>24</sub><sup>2-</sup>、 $C_1$  Hf@B<sub>25</sub><sup>-</sup>、 $D_{2d}$  Hf@B<sub>26</sub>、及  $C_2$ Hf@B<sub>27</sub><sup>+</sup>,这些结构都是各体系势能面上的真正极小。

在内嵌金属硼球烯中,最高配位数在手性 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> (8)中实现。如图 7.1(8), 该结构表面有三条交织的硼双链,两边有 2 个等价的 B<sub>6</sub>五边形椎体。我们在贝壳状 硼球烯 C<sub>2</sub> B<sub>28</sub><sup>-</sup>中心放置 Ta 原子,优化得到 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>结构比 8 能量高 0.76 eV。用 金属 La、Hf、Zr 及 Nb 替换结构 8 中的 Ta 得到 C<sub>2</sub> La@B<sub>28</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub> Hf@B<sub>28</sub><sup>2+</sup>、C<sub>2</sub> Zr@B<sub>28</sub><sup>2+</sup> 及 C<sub>2</sub> Nb@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>,它们都是各体系势能面上的真正极小结构。如附录表 D2,结构 8 中 Ta-B 键的距离在 2.50~2.92 Å之间,Ta-B 的 Wiberg 键级在 0.16~0.28 之间,Ta 的 总键级为 6.09,这些数据表明,结构 8 中的 28 个 B 原子与 Ta 中心有效配位。

继续在  $TaB_{28}^{3+}$ 上加一个 B<sup>+</sup>得到  $TaB_{29}^{4+}$ ,如图 7.4,全局极小结构为拉长的  $C_1$ Ta@B<sub>29</sub><sup>4+</sup>,结构上方两个 B 原子被挤出第一配位层,Ta-B 键长为 3.05 和 3.12 Å,大 于 3.00 Å。第二个异构体  $C_1$  Ta@B<sub>29</sub><sup>4+</sup>比 GM 能量高 0.10 eV,其中有一个 Ta-B 键长 超过 3.00 Å,由贝壳状硼球烯  $C_2$  B<sub>29</sub><sup>-</sup>搭建而成的  $C_2$  Ta@B<sub>29</sub><sup>4+</sup>结构<sup>[33]</sup>,比最稳定结构 能量高 0.96 eV。文献报道的 PbHe<sup>2+</sup><sub>n</sub> (n = 2-15)团簇的第一配位层中 Pb-He 键长为 2.595~2.869 Å,小于 3.0 Å<sup>[193]</sup>,该工作支持了 Ta@B<sup>q</sup>体系中预测的配位键长 3.00 Å, 因此,可以认为 Ta@B<sub>29</sub><sup>4+</sup>的有效配位数为 27。电荷 q≥+4 的体系因库伦爆炸而难以 在实验上存在,所以,我们推断等价电子体系  $C_2$  La@B<sub>28</sub><sup>+</sup>、 $C_2$  Hf@B<sub>28</sub><sup>2+</sup>及  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> (8)在已知的球形配位化学中可能实现了最高配位数,值为 28。



图 7.4 TaB294+团簇在 CCSD(T)水平下的低能量异构体及其相对能量值。

Fig. 7.4 Low-lying isomers of  $TaB_{29}^{4+}$  at CCSD(T) level with their relative energies indicated in eV.

#### 7.3.2 Ta@Bn<sup>q</sup>体系结构转变趋势

过渡金属 Ta 及其相邻的元素 La、Hf、Zr、Nb 及 W,其电子构型为 M[(n-1)d<sup>14</sup>ns<sup>2</sup>], 原子半径较大,更容易与稳定的配体形成配位数较高的复合物。而 B 是周期表中的 缺电子非金属元素,电子构型为[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>,原子半径较小,从 B<sub>n</sub>配体到金属中心, 部分填充的 2p 原子轨道可以形成有效的 p→d 反馈作用,形成车轮形平面、双环管 状及笼状  $\eta^{n}$ -B<sub>n</sub>配体,以最大配位数从几何和电子结构上去匹配过渡金属<sup>[81,87,196]</sup>。如 图 7.5, M@B<sub>n</sub><sup>q</sup>复合物的配位数在 8-28 之间线性增长, 在 *C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> (8)达到最大。 平面结构包括 *D*<sub>8h</sub> Co@B<sub>8</sub><sup>-</sup>、*D*<sub>9h</sub> Ru@B<sub>9</sub><sup>-</sup>及 *D*<sub>10h</sub> Ta@B<sub>10</sub><sup>-[81]</sup>, 管状结构包括 *D*<sub>8d</sub> Co@B<sub>16</sub><sup>-</sup>、*D*<sub>9d</sub> Rh@B<sub>18</sub><sup>-</sup>、*D*<sub>10d</sub> Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>、*C*<sub>s</sub> Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>、*D*<sub>10d</sub> Ta@B<sub>20</sub><sup>-[83,85,87]</sup>、*C*<sub>s</sub> Ta@B<sub>21</sub> 及 *C*<sub>3v</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+[196]</sup>, 笼状结构包括结构 1-8。在 Ta@B<sub>29</sub><sup>4+</sup>和 La@B<sub>29</sub><sup>2+</sup>中, η<sup>n</sup>-B<sub>n</sub> 配体 的 n 为 29, 但因 Ta-B 键长超过 3.00 Å, 我们认为实际配位数为 27。当 n 大于 28 时, 笼状 B<sub>n</sub> 配体开始出现较大腔体, 配位一个过渡金属原子因腔体大硼原子易被挤出第 一配位层, 或中心金属的位置发生偏离, 如 M@B<sub>40</sub> (M = Sc, Y, La)和 La@C<sub>60</sub> 就是 中心金属偏离的典型团簇<sup>[57,198]</sup>。



图 7.5 不同电荷和尺寸的内嵌金属硼团簇复合物 M@Bn (n = 8-29)配位数变化曲线。

Fig. 7.5 Variation of the coordination numbers of transition-metal-centered boron complexes  $M@B_n$  in different charge states in the size range between n = 8-29.

#### 7.3.3 电子结构及成键分析

结合 CMO 和 AdNDP,我们对结构 **1-8** 进行详细的成键分析。结果表明,**1-8** 的 成键模式类似,  $\pi$  电子都符合 18 电子构型,遵循统一的  $\sigma + \pi$  双离域成键模式。本章 选取对称性较高的  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)作为例子详细阐述其成键模式。如附录表 D2,与 内嵌金属硼球 **1-8** 的 Ta-B 键长和 Ta 总键级对比,我们发现  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)中 Ta-B 平均距离(2.47 Å)最短和 Ta 总键级(6.33)最高。如图 7.6a,我们对比了  $C_{2v}$  B<sub>24</sub> 配体和

 $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)的分子轨道能级本征值,发现其笼子表面有 9 个 π-CMOs 轨道。 $C_{2v}$  B<sub>24</sub> 配体有 6 个占据 π-轨道,分别为:HOMO (b<sub>2</sub>)、HOMO-1(b<sub>1</sub>)、HOMO-7(b<sub>2</sub>)、 HOMO-11(b<sub>1</sub>)、HOMO-12(a<sub>1</sub>)及 HOMO-15(a<sub>1</sub>);有 3 个非占据轨道分别为:LUMO(a<sub>1</sub>)、 LUMO+1(a<sub>1</sub>)及 LUMO+2(a<sub>2</sub>)。计算表明, $C_{2v}$  B<sub>24</sub> 配体的 HOMO-LUMO 能隙较小, 值为 1.1 eV。



图 7.6 (a)笼状配体 C<sub>2v</sub> B<sub>24</sub>和 C<sub>2v</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)复合物在 PBEO 水平上的 CMOs 的对比图, HOMO-LUMO 能隙如图所示。(b) C<sub>2v</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)电子密度差分图, 黄色代表电子聚集, 蓝色代 表电子减少。

Fig. 7.6 Comparison of the eigenvalue spectra of the bare cage-like  $C_{2v} B_{24}$  ligand and  $C_{2v} Ta@B_{24}^{-}$  (4) complex with the HOMO-LUMO energy gaps indicated in eV at the PBE0. (b) Electron density difference map of  $Ta@B_{24}^{-}$  (4), with regions of increased and decreased electron densities indicated in yellow and blue, respectively.
在  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)中,B 部分填充的 2p<sub>2</sub> 原子轨道和 Ta 中心[5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>]部分填充的 价轨道相互作用形成9 个杂化分子轨道,分别为:HOMO-5(d<sub>xz</sub>)、HOMO-6(d<sub>xy</sub>)、 HOMO-7(d<sub>x2-y2</sub>)、HOMO-8(d<sub>z2</sub>)、HOMO-9(d<sub>yz</sub>)、HOMO-13(p<sub>x</sub>)、HOMO-16(p<sub>y</sub>)、 HOMO-17(p<sub>z</sub>)及 HOMO-21(s),HOMO-LUMO 能隙值为 3.86 eV。所以,结构 4 可被 看作是超原子,其电子构型符合 18 电子规则(n<sub>ligand</sub> + n<sub>metal</sub> – q = 18, n<sub>ligand</sub> = 12 代表 笼状配体 B<sub>n</sub>的  $\pi$  电子数, n<sub>metal</sub> = 5 代表金属中心 Ta 的价电子数,q = -1 代表复合物 的价态)。 $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)的电荷密度差分图表明 Ta 中心和笼状 B<sub>24</sub> 配体之间存在明 显的电子聚集(黄色部分),清晰的反应出 *spd*- $\pi$  配位作用(图 7.6b)。结构 2、3、5-8 的 CMOs 见附录 B5-B6,与结构 1 和 4 类似,结构 2、3、5-8 都有 9 个占据的  $\pi$  轨 道,HOMO-LUMO 能隙在 3.39-4.08 eV 之间。因此结构 1-8 均符合 18 电子规则,表 明 Ta 与 B<sub>n</sub>可形成不同价态的稳定的复合物。有趣的是, $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>(3)和  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)价态不同,两个 B<sub>24</sub>配体的几何构型也不同,用不同的 B<sub>24</sub>配体结构去匹配 18 电 子构型,  $\pi$  电子数 n<sub>ligand</sub>分别为 14 和 12。

自然键轨道(NBO)分析表明(附录表 D2), Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)中心金属 Ta 的电子构型为 5d<sup>4.91</sup>6s<sup>0.43</sup>,自然电荷为-0.64 |e|。该数值表明 Ta 中心 6s<sup>2</sup>上的 2 个电子几乎都贡献给 B<sub>24</sub>配体,而它部分占据的 5d 轨道通过有效的 p<sub>π</sub>→d 反馈作用,从笼状 η<sup>24</sup>-B<sub>24</sub>配体 接收了近 2 个电子(~1.91 |e|)。Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)中 Ta-B 平均键长(2.47 Å)与平面  $D_{10h}$  Ta@B<sub>10</sub><sup>-</sup>的 Ta-B 平均键长(2.47 Å)相同,都比双环管状  $D_{10d}$  Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>的平均键长短 (2.67 Å)<sup>[81,83,85,87]</sup>。在结构 1-8 中, Ta 中心总键级(WBI<sub>Ta</sub> = 5.91-6.33)比文献报道的管 状分子马达( $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>+</sup> (WBI<sub>Ta</sub> = 5.87)、 $C_{s}$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub> (WBI<sub>Ta</sub> = 5.74)<sup>[196]</sup>、 $C_{s}$  B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup> (WBI<sub>Ta</sub> = 5.69)<sup>[87]</sup>)和三明治复合物( $D_{6h}$  Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (WBI<sub>Cr</sub> = 4.19)、 $D_{5h}$  Fe( $C_{5}$ H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (WBI<sub>Fe</sub> = 3.06))的中心金属键级都高。在结构 2-8 中, Ta 中心均为负电荷,q<sub>Ta</sub> 在-0.14 |e]到-0.64 |e|之间,从 B<sub>n</sub>配体到 Ta 中心都展现出较强的 p<sub>π</sub>→d 反馈作用。在内嵌金属硼球烯 Ta-B 家族中,结构 1-8 的平均键长和 Ta-B 平均键级都很好的支持 了球型配位作用模式。

从图 7.6 可以看出,  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)中涉及 Ta 中心的 9 个离域 π 键覆盖在  $\sigma$  骨 架上, 对应着 9 个离域 π-CMOs 轨道。AdNDP 成键分析进一步确定了  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4) 的定域键和离域键以及 Ta-B 之间的相互作用。如图 7.7,  $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup> (4)有 11 个 2c-2e B-B  $\sigma$  键, 连接了 4 个填充 B<sub>6</sub> 五边形椎体, 18 个 B<sub>3</sub> 三角形共上有 18 个 3c-2e  $\sigma$  键, 结构底部相邻两个五边形椎体之间的 B<sub>4</sub> 菱形单元上有 1 个 4c-2e  $\sigma$  键。9 个  $\pi$  键分别 为: 前后 2 个四配位 B 上各有 1 个 5c-2e  $\pi$  键, 左右两边五边形各有 1 个 6c-2e  $\pi$  键,



顶部有 1 个 7c-2e  $\pi$ 键, 左右肩部和底部的 4 个填充 B<sub>6</sub> 五边形上各有 1 个 7c-2e  $\pi$ 键。 因此, Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)的成键特征为  $\sigma + \pi$  双离域,  $\pi$  电子符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球状芳香 性电子计数规则。结构 1-8 的 AdNDP 分析结果如附录 B7-B12, 它们都符合 18 电子 构型, 类似于硼球烯家族 B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 36-42, q = n-40)的成键特点<sup>[45,54,55,60-62]</sup>。

图 7.8 为 C<sub>2v</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)的红外、拉曼及紫外模拟光谱。C<sub>2v</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)有 5 个 强的红外吸收峰和 2 个强的拉曼峰, 红外特征峰分别为 285.3 (b<sub>1</sub>)、369.8 (a<sub>1</sub>)、425.5 (b<sub>2</sub>)、683.1 (b<sub>2</sub>)及 705.3 (b<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup>, 拉曼特征峰为 606.1 (a<sub>1</sub>)和 643.2 (a<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup>。最强的 拉曼峰 643.2 (a<sub>1</sub>)为典型呼吸振动, 该峰可以用来表征空心结构<sup>[173]</sup>。较强的紫外吸收 峰(222、263、283 及 301 nm)主要是内层电子向高的非占据轨道的跃迁, 而较弱的吸 收峰(指 400 nm 以上)主要涉及 HOMO 和 HOMO-1 的电子跃迁。复合物 2、3 及 5-8 的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱见附录 C6-C8。

88



图 7.8 PBE0 水平下, Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。 Fig. 7.8 Simulated (a) IR, (b) Raman, and (c) UV-vis spectra of Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4) at PBE0 level.

#### 7.4 本章小结

本章工作在理论水平预测了内嵌金属硼球烯 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup>,包括  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(1)、 $C_2$  Ta@B<sub>23</sub> (2)、 $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>(3)、 $C_{2v}$  Ta@B<sub>24</sub><sup>-</sup>(4)、 $C_1$  Ta@B<sub>25</sub> (5)、 $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>(6)、 $C_2$  Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup>(7)及  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>(8)。这些笼状复合物均含有 B<sub>6</sub> 五边形或 B<sub>7</sub> 六边形椎体,  $\pi$  电子符合 18 电子规则,有统一的化学成键模式,可被看做为超原子。Ta 原子和 B 原子的半径及电子构型有效匹配,有利于 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> 复合物的形成,发现了目前化学上 最高配位数的球形配合物  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>,配位数为 28。这些复合物可能在气相实验中 合成,可以作为新颖纳米材料的胚胎。

89

### 第八章 高对称性管状 Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>、Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>和 Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>结构及 含过渡金属线的 α-硼纳米管

#### 8.1 引言

硼作为典型的缺电子元素,有着丰富的化学性质,研究表明多中心两电子键在 同素异形体和多面体分子中均存在<sup>[42,151,167,188]</sup>。结合 PES 实验和第一性原理计算,科 研工作者系统的研究了小尺寸硼团簇,发现了从平面或准平面结构  $B_n^{-/0}$  (n = 3-30, 33-38)到笼状硼球烯  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  和  $C_3/C_2 B_{39}^{-[31,33,42,45,54]}$ 过渡。基于第一性原理计算, Chen 等人逐步建立了硼球烯家族  $B_n^q$  (n = 36-42, q = n-40) <sup>[55,60-62]</sup>。结合离子迁移率和 第一性原理计算,研究者发现  $B_n^+$  (n = 16-25)团簇为双环管状结构,这是硼化学的另 一重要结构特征<sup>[147]</sup>。实验上虽然已经观测到单壁和多壁硼纳米管,但是关于硼纳米 管分子结构尚未报道<sup>[173,202]</sup>。研究表明,稳定的 α-sheet 和 snub-sheet 沿着一定的方向 卷,可得到多种孔洞率不同的硼纳米管<sup>[64,65,203,204]</sup>。

近年来,PES 实验和理论计算表明,在硼团簇中掺杂过渡金属可有效改变硼团 簇结构,如实验发现的完美单环平面结构  $D_{8h}$  Co<sup>©</sup> B<sub>8</sub><sup>-</sup>、 $D_{9h}$  Ru<sup>©</sup>B<sub>9</sub><sup>-</sup>及  $D_{10h}$  Ta<sup>©</sup>B<sub>10</sub><sup>-</sup>, 双环管状  $D_{8d}$  Co<sup>@</sup>B<sub>16</sub><sup>-</sup>、 $D_{9d}$  Rh<sup>@</sup>B<sub>18</sub><sup>-</sup>及  $D_{10d}$  Ta<sup>@</sup>B<sub>20</sub><sup>-</sup>复合物<sup>[81,83,85,87]</sup>。文献报道的系 列成果表明,平面和双环管状结构的最高配位数分别为 10 和 20。本课题组在理论水 平预测了系列内嵌金属硼球烯 Ta<sup>@</sup>B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 22-28, q = -1~+3),它们均符合 18 电子规 则,发现了 Ta-B<sub>n</sub><sup>q</sup> 体系的结构过渡规律<sup>[196,205]</sup>。基于实验上已经观察到的单环  $C_{s}$ Ta<sup>©</sup>B<sub>9</sub><sup>-</sup>阴离子结构,可以推测单环  $C_{9v}$  Ta<sup>©</sup>B<sub>9</sub><sup>2-</sup>和三重态  $C_{9v}$  Ta<sup>©</sup>B<sub>9</sub> 为完美单环平面 结构<sup>[79]</sup>。随后,Chen 和 Tian 等人在理论水平预测了双管  $C_2$  Ta<sup>@</sup>B<sub>18</sub><sup>- [206]</sup>配合物和五 环管状 Ca<sup>@</sup>B<sub>56</sub> <sup>[207]</sup>电荷转移复合物。Wang 和 Li 等人通过 PES 实验和理论计算发现 了小尺寸双核金属硼团簇 Ta<sub>2</sub>B<sub>6</sub><sup>-</sup>和 La<sub>2</sub>B<sub>8</sub><sup>-</sup>,其中 B<sub>6</sub> 和 B<sub>8</sub> 单环在 Ta-Ta 和 La-La 二聚 体周围环绕<sup>[208,209]</sup>。综上所述,目前所报道的金属硼团簇均为单核复合物,双核或多 核过渡金属的双环管状、三环管状及多环管状硼复合物均无报道。

基于实验证实的单环平面结构  $C_{9v}$  TaOB9<sup>2-</sup>(1)及双环管状的结构组成规律,结合 全局搜索和第一性原理计算,本章理论预测了单核双环管状  $D_{9d}$  TaOB18<sup>3-</sup>(2)、双核 双环管状  $C_{9v}$  Ta2@B18(3)及三核双环管状  $D_{9h}$  Ta2@B27<sup>+</sup>(4)结构,这些结构可作为金 属硼纳米管  $\alpha$ -Ta3@B48(3,0)(5)的胚胎<sup>[64,65,203]</sup>。结构  $C_{9v}$  Ta2@B18(3)及  $D_{9h}$  Ta2@B27<sup>+</sup>(4) 都是 Ta-Ta 二聚体和 B<sub>n</sub> (n = 18, 27)配体通过 *spd-π* 配位作用形成稳定团簇, Ta 原子 和B原子在几何和电子结构两方面有效匹配。

#### 8.2 计算方法

结构全局搜索主要采用 MH<sup>[113,114]</sup>和 TGmin 程序<sup>[115,116]</sup>,同时基于文献报道的  $B_n^{-70/+}$  (n = 18, 27)结构进行手工搭建。在 PBE/DZVP 水平上,每个体系在其势能面上 找到约 3000 个驻点。各体系的低能量异构体,进一步在 PBE0<sup>[103]</sup>、TPSSh<sup>[104]</sup>及 HSE06<sup>[107]</sup>方法下优化,同时计算其频率以确保优化结构为体系真正极小结构,B 采用 6-311+G\*<sup>[159]</sup>基组,过渡金属 M (M = Ta, Hf, Zr, W, Nb)用 Stuttgart 基组<sup>[186,187]</sup>,优 化采用 Gaussian 09 程序<sup>[108]</sup>。TaB<sub>18</sub><sup>3-</sup>和 Ta<sub>2</sub>B<sub>18</sub>体系在 PBE0 水平下的前五个低能量异构体,进一步用 MOLPRO 2013 程序<sup>[109]</sup>在严格的 CCSD(T)方法下做单点能计算 <sup>[98,160,161]</sup>。化学成键分析在 PBE0/6-31G 水平下用 AdNDP 方法<sup>[117]</sup>执行,包括定域键和离域键。磁环流效应密度分析采用 ACID(anisotropy of the current-induced density) 程序<sup>[210,211]</sup>。在 PBE0 水平下,体系紫外可见光谱模拟用 TD-DFT 方法计算<sup>[120]</sup>,自然键分析用 NBO 6.0 程序<sup>[119]</sup>。1 维 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)金属硼纳米管是用稳定的硼 α-sheet 沿着(3,0)方向卷成,结构采用 VASP 程序包<sup>[111,112]</sup>优化。

#### 8.3 结果与讨论

#### 8.3.1 结构及稳定性

如图 8.1,首先从 Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>描述,该体系的全局极小结构为单重态完美双环管状 结构  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2),  $D_{9d}$  B<sub>18</sub> 配体由两个交错的 B<sub>9</sub> 环单体组成,双环管子中间内嵌 金属 Ta,优化后的管直径 d 约为 4.66 Å, Ta-B 配位键长 r<sub>Ta-B</sub> 为 2.48 Å。该结构可由 文献预测的双环管状结构  $C_2$  Ta@B<sub>18</sub><sup>-[206]</sup>添加两个电子可以得到,两个额外的电子占 据在简并的 HOMOs 轨道上。如图 8.2 及附录 A10,  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2)比第二个低能量 异构体在 PBE0 和 CCSD(T)水平能量分别低 1.22 和 1.02 eV。NBO 分析表明,结构 2 中 Ta 的自然原子电荷 q<sub>Ta</sub> 为+0.50 |e|,电子构型为[Xe]5d<sup>4.11</sup>6s<sup>0.19</sup>,总的 Wiberger 键级 WBI<sub>Ta</sub> 为 5.11, Ta-B 配位键级 WBI<sub>Ta-B</sub> = 0.29 (见附录表 D3)。在  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2)中 掺入 Ca<sup>2+</sup>可得到真正极小结构  $C_{9v}$  Ca[(Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup>, HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{gap}$  为 2.88 eV。

沿着 Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>(2) C<sub>9</sub>分子轴加入一个 Ta 原子,可以得到 C<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3),是该体系的全局极小结构(如图 8.2 及附录 A11),结构构型与文献报道的 C<sub>6v</sub> Nb<sub>2</sub>Si<sub>12</sub><sup>-</sup>类似<sup>[212]</sup>。该结构可以认为是单重态 C<sub>9v</sub> Ta©B<sub>9</sub><sup>2-</sup>(1)或三重态 C<sub>9v</sub> Ta©B<sub>9</sub><sup>[79]</sup>单元堆叠而成。 在 PBE0 和 CCSD(T)水平下,该结构比第二个低能量异构体的管状 C<sub>2v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> 能量 分别低 0.24 eV 和 0.16 eV。同时,我们对 D<sub>9d</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> 的另一个构型做了计算(两个 B,单环的上下端分别放置一个 Ta 原子),发现其能量比 GM 能量高约 3.05 eV。TPSSh 和 HSE06 方法下计算低能量异构体,结构的相对能量顺序与 PBE0 方法几乎保持一致(见附录 A11)。



Fig. 8.1 Optimized structures of  $Ta@B_9^{2^-}(1)$ ,  $Ta@B_{18}^{3^-}(2)$ ,  $Ta_2@B_{18}(3)$ , and  $Ta_2@B_{27}^+(4)$  at PBE0 level. Ta atoms are labelled in blue and B toms in red.

如图 8.1,结构 C<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3)包含两个非等价的 Ta 中心,Ta-Ta 键长 r<sub>Ta-Ta</sub>为 2.37 Å,Ta-Ta 键级 WBI<sub>Ta-Ta</sub>为 1.37,其中一个 Ta 原子在上方 B<sub>9</sub>环 1.14 Å处,另一 个 Ta 原子在 B<sub>9</sub>底环上方约 0.42 Å处,两个 Ta 原子与两个 B<sub>9</sub>环都有配位作用,底 部 Ta 原子与双环 B<sub>18</sub>配体形成的配位键比项部 Ta 原子形成的配位键更强。在相同理 论水平下,结构 3 中 Ta-Ta 之间的键长为 2.37 Å,比自然 Ta-Ta 键长(r<sub>Ta-Ta</sub> = 2.27 Å) 长约 0.1 Å。项部 Ta 原子的 Ta-B 配位键长 r<sub>Ta-B</sub>为 2.55 Å,键级 WBI<sub>Ta-B</sub>为 0.29,而 底部 Ta 原子有两种不同的配位键长,r<sub>Ta-B</sub>分别为 2.41、2.59 Å,相应的 Ta-B 键级 WBI<sub>Ta-B</sub> 分别为 0.28、0.21。上下两个 Ta 原子的电子构型为 Ta[Xe]5d<sup>0.13</sup>6s<sup>3.92</sup> 和 Ta[Xe]5d<sup>0.24</sup>6s<sup>4.11</sup>,总键级分别为 WBI<sub>Ta</sub>为 4.75、5.67,自然原子电荷 q<sub>Ta</sub>分别为+0.92、+0.42 |e|,详见附录表 D3。

在 *C*<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (**3**)结构上方添加一个 B<sub>9</sub> 单环,可得到完美三环管状结构 *D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (**4**) (如图 8.2), Ta-Ta 二聚体与配体 *D*<sub>9h</sub> B<sub>27</sub><sup>+</sup>中的三个 B<sub>9</sub> 环形成配位键。该结构可由文献报道的 *D*<sub>9h</sub> B<sub>27</sub><sup>+</sup>团簇<sup>[213]</sup>在管子中央掺杂两个 Ta-Ta 二聚体得到,其中 Ta-Ta 键长 r<sub>Ta-Ta</sub> 为 2.52 Å,优化所得管直径 d 约为 4.74 Å。在 PBE0 水平,结构 *D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (**4**)的 HOMO-LUMO 能隙 Δ*E*<sub>gap</sub> 为 2.75 eV,最小振动频率 v<sub>min</sub> 为 194 cm<sup>-1</sup>。 结构 **4** 中 Ta-Ta 键长在 2.497~2.84 Å之间,这与实验上观察到的 Ta<sub>2</sub>B<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 2-5)中的 Ta-Ta 二聚体非常类似<sup>[208]</sup>。

93



图 8.2 PBEO 水平下,结构 TaB<sub>18</sub><sup>3-</sup>、Ta<sub>2</sub>B<sub>18</sub>及 Ta<sub>2</sub>B<sub>27</sub><sup>+</sup>的空间能量构型谱(考虑零点矫正能),(T)代表三重态。

Fig. 8.2 Configurational energy spectra of (a)  $\text{TaB}_{18}^{3-}$ , (b)  $\text{Ta}_2\text{B}_{18}$ , and (c)  $\text{Ta}_2\text{B}_{27}^+$  at PBE0 level, with the relative energies including zero-point corrections indicated, (T) represents triplet.

Ta<sub>2</sub>B<sub>27</sub><sup>+</sup>空间能量构型谱如图 8.2 所示,在 PBE0 水平下,Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)比第二个 结构  $C_1$  Ta<sub>2</sub>B<sub>27</sub><sup>+</sup>能量低 0.28 eV,比其对应的三重态稳定 0.91 eV。低能量异构体进一 步在 TPSSh 和 HSE06 两种方法下计算,所得的相对能量顺序与 PBE0 的结果几乎一 致(见附录 A12)。详细的键级和键长数据见附录表 D3,其中两个等价的 Ta 中心电子 构型为 Ta[Xe]5d<sup>4.26</sup>6s<sup>0.21</sup>,总键级 WBI 为 5.62,自然原子电荷 q<sub>Ta</sub> = +0.34 |e|。计算结 果和文献报道的 Ta@B<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 9, 10)<sup>[81]</sup>及 Ta@B<sub>20</sub><sup>- [87]</sup>非常类似。如图 8.3,用 Ta 原子 近邻的元素替换 Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)中的 Ta,可得到三环管状  $D_{9h}$  Nb<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>、 $D_{9h}$  V<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> 及  $D_{9h}$  Hf<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>-</sup>等电子体系,这些结构都是各体系的真正极小结构,可能通过气相 红外光解离<sup>[172,214]</sup>或 PES 实验表征合成。 如图 8.4, 三环管状结构 *D*<sub>8h</sub> Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub>和 *D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>都是各体系的全局极小结构,相比于 *D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4),管直径半径有变化,其他低能量异构体在 PBE0 水平下的相对能量见附录 A13。*D*<sub>8h</sub> Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub>和 *D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>中 Cr-Cr 及 Zr-Zr 键长分别为 2.10 Å和 3.19 Å, Cr 和 Zr 的 Wiberger 键级分别为 5.75 和 4.20,自然电荷分别为 -0.34 |e|和+1.05 |e|。值得注意的是,在 *D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>中间环,有两个相对的六配位 B 与两个 Ta 中心成键,形成菱形 B<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>。计算结果表明,*D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>比完美三环管状结构 *D*<sub>9h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>稳定 0.39 eV, Zr-Zr 二聚体和三环管状 B<sub>30</sub> 配体在几何结构上不能较好匹配。



图 8.3 *D*<sub>9h</sub> V<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>、*D*<sub>9h</sub> Nb<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>及 *D*<sub>9h</sub> Hf<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>-</sup>在 PBE0 水平下的优化结构。 Fig. 8.3 optimized structures of *D*<sub>9h</sub> V<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>, *D*<sub>9h</sub> Nb<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>, and *D*<sub>9h</sub> Hf<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>-</sup> at PBE0 level.



图 8.4 *D*<sub>9h</sub> V<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>、*D*<sub>9h</sub> Nb<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>及 *D*<sub>9h</sub> Hf<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>-</sup>在 PBE0 水平下的优化结构。 Fig. 8.4 optimized structures of *D*<sub>9h</sub> V<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>, *D*<sub>9h</sub> Nb<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>, and *D*<sub>9h</sub> Hf<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>-</sup> at PBE0 level.

如图 8.5, 继续在结构  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)上方增加 Ta 原子和 B<sub>9</sub>环,可以扩展到五 环管状结构(penta-ring tubular, PRT)  $D_{3h}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>-</sup>, 在 PBE0 水平下,该结构是一个 真正极小结构, HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{gap}$  为 1.91 eV。用不同金属原子代替 Ta 原子, 得到三环管状结构  $C_{3v}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>+</sup>和  $D_{3h}$  Hf<sub>3</sub>@B<sub>42</sub>。这样的三核五环管状结构可以由稳 定的 α-sheet<sup>[64,65,203]</sup>卷成,在结构的中间,有三个褶皱的六边形孔洞。



图 8.6  $D_{3h}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>-</sup>、  $C_{3v}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>+</sup>及  $D_{3h}$  Hf<sub>3</sub>@B<sub>42</sub>在 PBE0 水平下优化的结构。 Fig. 8.6 optimized structures of  $D_{3h}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>-</sup>,  $C_{3v}$  Ta<sub>3</sub>@B<sub>42</sub><sup>+</sup>, (c)  $D_{3h}$  Hf<sub>3</sub>@B<sub>42</sub> at PBE0 level.



图 8.6 在 PBE 水平下, (a) 1 维金属纳米管 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)的优化结构、(b)能带结构及(c)态密度 DOS, 对称性为 P31M (C<sub>3v</sub>), 在 z 方向的晶格常数 c 如图(a)所示。 Fig. 8.5 Optimized (**a**) geometry, (**b**) band structure, and (**c**) density of states (DOS) of 1D

metalloboronanotube  $\alpha$ -Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (**5**) with P31M ( $C_{3v}$ ) symmetry at PBE level, with the lattice parameter c in z direction indicated.

如图 8.6 所示,五环管状复合物进一步扩展,可形成 1 维金属硼纳米管  $\alpha$ -Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5),对称性为 P31M ( $C_{3v}$ ),管子中心含一个无限延伸的-Ta-Ta-金属纳 米线。该结构的平均管径 d 约为 4.84 Å,Ta-Ta 平均距离  $r_{Ta-Ta}$  为 2.92 Å,结构  $\alpha$ -Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)的孔洞率为 $\eta$ =1/9,是最小的 armchair  $\alpha$ -金属硼纳米管。在每个  $C_{3v}$ 单元中,有三个六配位 B 轻微向内褶皱,三个 B 原子轻微向外褶皱。如图 8.6(b)所 示,少量的能带穿过费米面,表明  $\alpha$ -Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)呈现金属性,这与(3,0)  $\alpha$ -硼纳米 管<sup>[64,65,203]</sup>形成鲜明对比,在 GGA 水平下, $\alpha$ -硼纳米管是半导体,能隙  $\Delta E_{gap}$ =0.70 eV。 结构 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)由半导体到导体的转变是由于 B 和 Ta 之间强杂化配位作用, 而不是来自于内部金属-Ta-Ta-配位纳米线的杂质能级。图 8.6(c) DOS 图表明, α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub> (5)在费米面上, B 原子比 Ta 原子有更高的 DOS 值,这表明 B 比 Ta 的 金属性贡献更多。

#### 8.3.2 成键分析及管状芳香性

为了更好的理解这些管状结构的稳定性,我们对  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>(2)、 $C_{9v}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3) 及  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(4)进行了详细的 AdNDP 成键分析。如图 8.7a,单核  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>(2) 的 18 个 B<sub>3</sub> 三角形有 18 个 3c-2e  $\sigma$  键,占据值 ON = 1.94 |e|。B<sub>18</sub> 配体上有 5 个离域 的 18c-2e  $\sigma$  键,占据值 ON = 1.77-1.99 |e|。剩余的 16 个价电子在  $\sigma$ -骨架上形成 8 个 离域 nc-2e  $\pi$  配位键,占据值 ON=1.99-2.00 |e|,包括: Ta 中心和底端 B<sub>9</sub> 环的 2 个 10c-2e  $\pi$  键(d<sub>xz</sub>- $\pi$  及 d<sub>yz</sub>- $\pi$  相互作用); Ta 中心和顶端 B<sub>9</sub> 环的 2 个 10c-2e  $\pi$  键(d<sub>xz</sub>- $\pi$  及 d<sub>yz</sub>- $\pi$  相 互作用); Ta 中心和上下 B<sub>9</sub> 环的 2 个 10c-2e  $\pi$  键及 2 个完全离域在分子上的 19c-2e  $\pi$ 键(d<sub>xy</sub>- $\pi$  及 d<sub>x2-y2</sub>- $\pi$  相互作用)。Ta 中心共参与了 8 个离域配位键,是 16 电子构型, Ta 的 5d<sub>22</sub>轨道(沿 C<sub>9</sub> 分子轴)未参与成键。

双核双环管状结构  $C_{9v}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3)的成键模式主要继承了 Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2)的模式, 不同之处是在 Ta-Ta 二聚体之间形成一个 d<sub>22</sub>-d<sub>22</sub>  $\sigma$  键(如图 8.7b)。18 个 B<sub>3</sub> 三角形上 有 18 个 3c-2e  $\sigma$  键, ON = 1.93 |e|; 在  $C_{9v}$   $\sigma$  骨架上, 有 2 个 18c-2e  $\sigma$  离域键, ON = 1.95 |e|, 3 个 18c-2e 离域  $\pi$  键, ON = 1.69-1.99 |e|。剩余的 9 个定域或离域键都涉及 Ta-Ta 二聚体, ON = 1.98-2.00 |e|,包括: 1 个 2c-2c  $\sigma$  键(d<sub>22</sub>-d<sub>22</sub> 互相重叠), Ta-Ta 二聚体和 底端 B<sub>9</sub>环的 2 个 11c-2e  $\pi$  离域键(d<sub>xz</sub>- $\pi$  及 d<sub>yz</sub>- $\pi$  相互作用), Ta-Ta 二聚体和顶端 B<sub>9</sub> 环的 2 个 11c-2e  $\pi$  离域键(d<sub>xz</sub>- $\pi$  及 d<sub>yz</sub>- $\pi$  相互重叠), Ta-Ta 二聚体和顶端 B<sub>9</sub> 环的 2 个 11c-2e  $\pi$  离域键(d<sub>xz</sub>- $\pi$  及 d<sub>yz</sub>- $\pi$  相互重叠), Ta-Ta 二聚体和 0.4 个 20c-2e  $\pi$  离域键(d<sub>xy</sub>- $\pi$  及 d<sub>x2-y2</sub>- $\pi$  相互重叠)。在这样一个  $\sigma$  + $\pi$  双离域成键模式中,  $C_{9v}$ Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3)中的每一个 Ta 中心都参与 9 个化学键,符合 18 电子构型,是热力学上 高度稳定的中性双核金属硼复合物。

97



图 8.7 (a) Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2)、 (b) Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3)及(c) Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)的 AdNDP 成键分析, 占据值如图所示。 Fig. 8.7 AdNDP bonding patterns of (a) Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2), (b) Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3), and (c) Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4), with the occupation numbers (ONs) indicated.



图 8.8 结构(a)  $D_{8h} \operatorname{Cr}_2 @B_{24}$ 和(b)  $D_{2h} \operatorname{Zr}_2 @B_{30}^{2+}$ 的 AdNDP 成键分析。 Fig. 8.8 AdNDP bonding patterns of (a)  $D_{8h} \operatorname{Cr}_2 @B_{24}$  and (b)  $D_{2h} \operatorname{Zr}_2 @B_{30}^{2+}$ .

 $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)作为目前报道的第一个双核三环管状复合物,它的化学成键与 结构 2 和 3 相似。如图 8.7c 所示,18 个 B<sub>3</sub> 三角形上有 18 个 3c-2e  $\sigma$  键,ON = 1.92 |e|, 9 个 B<sub>4</sub> 菱形单元上有 9 个 4c-2e  $\sigma$  键,ON = 1.91 |e|; B<sub>27</sub><sup>+</sup>配体上有 5 个 27c-2e  $\sigma$  离域 键,ON = 1.86-2.00 |e|。在  $D_{9h} \sigma$  骨架上,B<sub>27</sub> 配体上有 2 个 27-2e 离域  $\pi$  键(ON = 1.65 |e|和 1.62 |e|)。剩余的 11 个键覆盖在  $\sigma$  骨架上,这 11 个键均为 Ta-Ta 二聚体的有效 配位键,包括: Ta-Ta 二聚体和中间 B<sub>9</sub>环的 1 个 11c-2e  $\pi$  键,该键的主要贡献来自 于 Ta-Ta d<sub>22</sub>-d<sub>22</sub>  $\sigma$  重叠(~74%),ON = 1.90 |e|; Ta-Ta 二聚体和中间 B<sub>9</sub>环形成 2 个 11c-2e π 配位键( $d_{xz}$ -π 和  $d_{yz}$ -π 相互作用), ON = 1.77 |e|。每个 Ta 中心各与上下 B<sub>9</sub>环形成 2 个 10c-2e π 配位键( $d_{xz}$ -π 和  $d_{yz}$ -π 相互作用), 4 个 29c-2e π 配位键离域在整个分子上 ( $d_{xy}$ -π 和  $d_{x2}$ - $y_2$ -π 重叠), ON = 2.00 |e|。在该成键模式中, Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)中的两个 Ta 中 心各参与了 9 个离域键, 符合 18 电子计数规则。计算表明, 管子中心及 Ta 上方 1.0 Å处的核独立化学位移 NICS 值为-98 ppm 及-46 ppm,结合三环管状复合物 Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)  $\sigma$  + π 双离域成键模式, 都表明  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)为管状芳香性体系。

如图 8.8 所示, 类似的  $\sigma + \pi$  双离域成键模式在三环管状结构  $D_{8h}$  Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub> 和  $D_{2h}$  Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>中都存在, 中心原子 Cr 和 Zr 成键都符合 18 电子构型。 $D_{8h}$  Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub> 与  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)成键类似, 但  $D_{2h}$  Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>中间的 B<sub>10</sub> 环有两个 B 原子内陷, 与两个 Zr-Zr 原子形成一个 4c-2e  $\sigma$  键, 这说明 Zr-Zr 金属中心与 B<sub>10</sub> 的匹配度不高。

8.3.3 环流效应

为进一步探讨  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup> (2)、 $C_{9v}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3)及  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)复合物的芳香性,我们采用 ACID 程序<sup>[210,211]</sup>绘制了结构 1-4 的 $\sigma + \pi$ 环流密度图。如图 8.9 及 8.10,在平行于  $C_9$ 轴的外磁场中,发现结构 1-4 的磁响应一致,与电子类型无关,相应的环流效应源于离域  $\sigma$  和离域  $\pi$  电子的贡献。该现象与双环管状 B<sub>20</sub> <sup>[214]</sup>和三环管状 B<sub>27</sub><sup>+ [213]</sup>情况类似,这进一步说明结构 1-4 都是典型的管状芳香性体系且热力学稳定。



图 8.9 结构 1-4 的 σ + π 环流图(顶视图和侧视图),等值面值为 0.05。外加磁场 B 平行于 C<sub>9</sub>分子 轴,环流方向如图中红色箭头。

Fig. 8.9 Top and side views of the  $\sigma + \pi$  ring current maps of **1-4** with the isosurface value of 0.05. The external magnetic field B is applied in vertical direction parallel to the  $C_9$  molecular axis, with the induced current vectors represented by red arrows on the isosurfaces.



图 8.10 结构 1-4 的环流密度顶视图及侧视图(ACID),等值面值为 0.05。磁场失量垂直于管子结构 1-4 的直径,环流方向如图中箭头所示。

Fig. 8.10 The top and side views of anisotropy of the current density (ACID) isosurfaces maps of **1-4** at an isosuface value of 0.05, Current density vectors are plotted onto the isosurface as arrows (green and

red). The vector of the magnetic field is perpendicular to the diameter of tubes 1-4.

根据图 8.11 可以看出,  $D_{9h}$   $B_{27}$ <sup>+</sup>配体上有 5 个未占据的  $\pi$  轨道(LUMO, LUMO+1/LUMO+1', LUMO+4/LUMO+4'), 这些轨道主要来自于部分填充的 B 的  $2p_z$  原子轨道。这些空轨道和两个 Ta 中心[5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>]部分填充的价电子, 在  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@ $B_{27}$ <sup>+</sup> (4) 形成 5 个占据的 *spd-* $\pi$  杂化配位轨道(HOMO/HOMO', HOMO-1/HOMO-1', HOMO-4), 该杂化作用有助于稳定双核三管复合物。



Fig. 8.11 Comparison of the delocalized  $\pi$ -CMOs of bare  $D_{9h}$  B<sub>27</sub><sup>+</sup> ligand and

 $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(4) complex.

#### 8.3.4 红外、拉曼及紫外可见模拟光谱

图 8.12 为结构 Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3)及 Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> (4)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱, 这些管状复合物对称性较高,特征峰较为简单。红外光解离气相实验是非常有效的 表征团簇方法之一<sup>[172,215]</sup>,模拟结构的光谱有助于未来实验表征。中性 *C*<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub> (3) 在 287 (e<sub>1</sub>)和 493 (e<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup> 处有两个强的 IR 吸收峰,两个强的拉曼特征峰在 559 (a<sub>1</sub>) 和 653 (a<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup> 处,它们对应着典型的径向呼吸振动(radial breathing modes, RBMs)。 第二个拉曼峰 305 cm<sup>-1</sup> 主要源于 Ta-Ta 伸缩振动(a<sub>1</sub>),第三个拉曼峰 339 cm<sup>-1</sup> 源于 B<sub>18</sub> 配位的径向呼吸振动模式(e<sub>2</sub>),这些振动可用来表征这些管状结构<sup>[173]</sup>。较强的紫外 吸收峰在 217.4、230.8、268.0、332.1 及 406.4 nm 处,主要来自于中性内层电子向非 占据轨道电子跃迁,而 500 nm 以上的峰值,如 546.9 和 636.1 nm 处主要涉及 HOMO





图 8.12 结构(a) Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(**3**)和(b) Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(**4**)在 PBE0/6-311+G\*水平下的红外、拉曼及紫外可见 光谱模拟(相对强度任意)。

Fig. 8.12 Simulated IR, Raman, and UV-vis spectra of (a)  $Ta_2@B_{18}(3)$  and (b)  $Ta_2@B_{27}^+(4)$  in arbitrary relative intensities at PBE0/6-311+G\*.

#### 8.4 本章小结

基于广泛的第一性原理计算,本章预测了单核双环管状 *D*<sub>9d</sub> Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>(2)、双核 双环管状 *C*<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3)及双核三环管状 *D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(4)存在的可能性,同时将其 扩展到单壁含-Ta-Ta-金属纳米线的 1 维 α-纳米管 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub>(5)中。作为目前第一 个管状芳香性多核金属硼化物,结构 *C*<sub>9v</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>(3)、*D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(4)、*D*<sub>8h</sub> Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub> 及 *D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>沿着分子轴都含有 d<sub>z2</sub>-d<sub>z2</sub> M-M 相互作用,符合统一的 σ + π 双离域 成键模式。*D*<sub>9h</sub> Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>(4)、*D*<sub>8h</sub> Cr<sub>2</sub>@B<sub>24</sub> 及 *D*<sub>2h</sub> Zr<sub>2</sub>@B<sub>30</sub><sup>2+</sup>中每个过渡金属中心成键 符合 18 电子规则,并提出一种形成 α-金属硼纳米管的合理机制(内含-M-M-金属纳米 线)。在化学和材料科学中,单壁或多壁管状多核硼化物等,极有可能是一个较有前 景的团簇研究体系。

# 第九章 金属掺杂硼纳米管 Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>、Ta@B<sub>21</sub>及 Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>中的 流变键

#### 9.1 引言

Wang 等人结合 PES 谱和第一性原理计算逐步揭示了裸硼团簇  $B_n^-$  (n = 3-30, 33-38)的结构演变规律,平面或准平面结构逐渐向笼状结构过渡<sup>[42,43,45,54]</sup>。离子迁移 实验和第一性原理计算表明, $B_n^+$  (n = 16-25)的全局极小结构均为双环管状结构<sup>[147]</sup>。 实验和理论研究已经证明,在小尺寸硼团簇中掺杂过渡金属可有效调控硼团簇的结构和电子性质。2015 年,Wang 课题组首次确认完美内嵌金属双环管状结构 Co@B<sub>16</sub><sup>-[83]</sup>,随后,相继发现管状分子 MnB<sub>16</sub><sup>-[84]</sup>、RhB<sub>18</sub><sup>-[85]</sup>及 Ta@B<sub>20</sub><sup>-[87]</sup>,双环管状 *C*s B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)作为 Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>体系的全局极小结构,成为实验上确认的配位数最高的分子。在此基础上,我们采用理论手段预测了配位数更高的双环管状结构 *C*s B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)和 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3) <sup>[196]</sup>。分子动力学模拟表明,*C*s B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)和 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)在合适的温度下都表现出结构流变性。

最近,本课题组对准平面结构  $C_{2v}$   $B_{19}$ <sup>-</sup>、半三明治结构  $C_s$   $MB_{18}$ <sup>-</sup> (M = K, Rb, Cs) 及 NiB<sub>11</sub><sup>-</sup>、硼球烯  $C_3/C_2$   $B_{39}$ <sup>-</sup>的化学成键做了详细分析,提出"流变键"(fluxional bonds, FBs)概念,揭示了这些硼基纳米团簇结构流变的本质<sup>[216-218]</sup>。研究表明,流变键也存 在于平面  $C_{2v}$   $B_{11}^{-}$  ( $B_2@B_9^{-}$ )<sup>[26,190]</sup>、 $C_{2v}$   $B_{13}^{+}$  ( $B_3@B_{10}^{+}$ ) <sup>[216,219]</sup>及  $C_{2v}$   $B_{15}^{+}$  ( $B_4@B_{11}^{+}$ )中 <sup>[191,220]</sup>。本章对管状分子马达  $C_s$   $B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)、 $C_s$   $B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及  $C_{3v}$   $B_4$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)做了详细研究,发现这三个结构都是由基座[Ta@B<sub>18</sub>]管子和上方的  $B_n$  (n = 2, 3, 4)单元组成,一定温度下, $B_n$ 单元在基座[Ta@B<sub>18</sub>]上方可自由转动。化 学成键类似,流变过程中涉及多中心 σ键的相互转变,随着 n 的增加,流变势能面 变得更加复杂。

#### 9.2 计算方法

管状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)的 全局极小、过渡态及中间体均在 PBE0<sup>[103]</sup>水平充分优化, B 采用 6-311+G\*<sup>[159]</sup>基组, Ta 采用 Stuttgart 基组<sup>[186,187]</sup>。同时做频率计算,确保所有优化的结构为真正极小结构 或是势能面上的过渡态,对于每一个过渡态,采用 IRC (Intrinsic Rection Coordinate) 验证其反应路径。所有计算均采用 Gaussian 09 程序<sup>[108]</sup>,化学成键分析采用 AdNDP 程序<sup>[117]</sup>。

#### 9.3 结果与讨论

#### 9.3.1 结构和稳定性

TaB<sub>20</sub><sup>-</sup>、TaB<sub>21</sub>及 TaB<sub>22</sub><sup>+</sup>体系各自的全局极小结构为 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)和 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3) (图 9.1)。它们势能面上对应的中间体和过渡 态及流变过程如图 9.2 所示。管状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)和 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3) 遵循实验上确认的 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)的结构组成模式,在双管 Ta@B<sub>18</sub>上方分别有 一个 V 型的 B<sub>3</sub>链(=B-B-B=)和一个 B<sub>4</sub> 椎体单元。分子动力学模拟表明,在 300 K、 400 K、300 K 时, *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)中 的 B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>单元沿着分子轴可以在基座[Ta@B<sub>18</sub>]管子上方自由转动。

如图 9.2a 所示,  $C_s B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)经历一个  $C_s$ 过渡态(TS)即可回到基态,势能 面上不存在中间体,流变过程为:  $C_s(GM1) \rightarrow C_s(TS) \rightarrow C_s(GM2)$ 。在 PBE0 水平,基 态与过渡态之间的能垒  $\Delta E_a$ 为 1.59 kcal/mol。如图 9.2b,  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (2)经历一个  $C_s$ 中间体(M)和两个简并  $C_1$ 过渡态(TS1 和 TS2)再次回到基态结构。相比于  $C_s$  $B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1) ,  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (2) 流 变 过 程 较 复 杂 :  $C_s(GM1) \rightarrow C_1(TS1) \rightarrow C_s(M) \rightarrow C_1'(TS2) \rightarrow C_s(GM2)$ 。在 PBE0 水平,中间体(M)和过渡 态(TS1/TS2)与全局极小结构  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (2)的能垒  $\Delta E_a$ 分别为 3.32 kcal/mol 和 4.19 kcal/mol,中间体 M 和过渡态 TS1 的能垒为 0.87 kcal/mol。



图 9.1 PBE0 水平下, C<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及 C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)的 全局极小结构。

Fig. 9.1 Global minima of  $C_{s} B_{2}$ - $[Ta@B_{18}]^{-}(1)$ ,  $C_{s} B_{3}$ - $[Ta@B_{18}](2)$  and  $C_{3v} B_{4}$ - $[Ta@B_{18}]^{+}(3)$  at PBE0 level.



图 9.2 在 PBEO 水平, (a) B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、(b) B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及(c) B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)的全局极小 结构、中间体及过渡态,相对能量单位为 kcal/mol。

Fig. 9.2 Intermediate states and transition states of (a)  $B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1), (b)  $B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (2), and (c)  $B_4$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3) at PBE0 level, with energies relative to their global minima indicated in kcal/mol.

如图 9.2c 所示,管状分子马达  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (**3**)经历两个简并的  $C_1$ 手性中间 体(M)和四个过渡态(TS)再次回到基态结构。其中,四个过渡态包括:两个简并的手 性  $C_1$  过渡态(TS1 和 TS4)和两个  $C_s$  过渡态(TS2 和 TS3)。 $B_4$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (**3**)的基座  $[Ta@B_{18}]$ 管子上方有 3 个等价的  $B_5$  五边形孔洞,而另一个  $C_{3v}$   $B_4$ - $[Ta@B_{18}]$ <sup>+</sup>结构的 基座[Ta@B18]上方有3个等价的B6六边形孔洞,该结构是势能面上的二级鞍点,由 e振动模式可以得到过渡态 TS2 和 TS3, a2 振动模式可以得到过渡态 TS1 和 TS4<sup>[196]</sup>。 过渡态 TS1/TS4 与 C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)的能垒为 1.32 kcal/mol; TS2 和 TS3 与结构 3 的能垒分别为 0.47 和 1.47 kcal/mol; TS1 与 M1 的能垒为 0.85 kcal/mol; TS2 与 M1 的能垒为 0.1 kcal/mol; TS3 与 M1 的能垒为 1.0 kcal/mol。根据流变图可以看出, TS1 和 TS4 是整个流变过程中的决速步, 而 M1 经过 TS2 或 TS3 都可以到达 M2, M1 与 TS2 之间的能垒较低,所以 TS2 是 M1→TS2→M2 的主要流变通道。有趣的是,过 渡态 TS2 和 TS3 可以互相转化,分子顶部的  $B_6$ 环通过轻微的扭曲即可完成 TS2 到 TS3 的转化,二者的反应速率  $k_2/k_3 = 2.5$ ,这定量说明 M1 $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ M2 手性转化是流 变过程中的主要通道(72%)。C<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)比 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)显示出更复杂 的势能面, 流变过程为:  $C_{3v}(GM1) \rightarrow C_1(TS1) \rightarrow C_1(M1) \rightarrow C_s(TS2/TS3) \rightarrow C_1(M2) \rightarrow C_1(M2)$  $C_1(TS4) \rightarrow C_s(GM2)_{\circ}$ 

管状分子马达 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)每 旋转一步, B<sub>n</sub>单元和基座[Ta@B<sub>18</sub>]相对旋转 40°,完成一整圈的旋转,流变过程重复 9 次。这些管状分子马达的流变性源于其独特的成键模式。分子轨道分析表明 *C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)和 *C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>(3)均具有 9 个占据的 π 分 子轨道,涉及 Ta 中心的 6s6p5d 杂化轨道<sup>[196]</sup>。如附录 B13-B15,尽管 CMOs 的方向 略有不同,但它们的中间体和过渡态都遵循 18 电子规则。

#### 9.3.2 管状分子马达 B2-[Ta@B18] 中的流变键

 $C_{s}$  B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)的 AdNDP 成键模式如图 9.3 所示,分析结果表明,化学键的 变化主要发生在 B<sub>2</sub>单元和管子[Ta@B<sub>18</sub>]的连接处,基态(GM)中 2 个 4c-2e σ 键变为 过渡态(TS)中的 2 个 3c-2e σ 键。GM-TS-GM 键的变化为: 2 个 4c-2e σ 键→2 个 3c-2e σ 键→2 4c-2e σ 键。过渡态 TS 的 AdNDP 成键方案见附录 B16,成键模式与  $C_{s}$ B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)类似。

108



Fig. 9.3 AdNDP bonding pattern of the global minimum  $C_{\rm s}$  B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1), with the occupation

numbers (ONs) indicated.

#### 9.3.3 管状分子马达 B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]中的流变键

C<sub>8</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)的 AdNDP 成键模式如图 9.4a 所示, V 型 B-B-B 单链有 2 个等 价的 2c-2e σ键,占据值为 1.90 |e|; =B-B-B=链和基座[Ta@B18]之间有 2 个等价的 4c-2e σ键,占据值为1.80 |e|;双管骨架上有18个3c-2eσ键,ON = 1.84-1.94 |e|;3个21c-2e σ键离域在  $B_{21}$  配体上,ON = 1.97-1.99 |e|。剩余的 18 个价电子分布在 9 个离域 π 轨 道上,均与 Ta 中心 6s6p5d 杂化轨道相关,包括: Ta 中心和下端 B<sub>9</sub>环的 3 个 10c-2e π键, ON = 1.82-1.98 |e|; Ta 中心和上端 B<sub>9</sub>环的 3 个 13c-2e π键, ON = 1.87-1.98 |e|; Ta 原子和顶部 B<sub>3</sub>的1个4c-2e π键, ON = 1.97 |e|; 离域在整个分子表面的2个22c-2e  $\pi$ 键, ON = 2.00 |e|。Ta 中心共参与 9 个离域  $\pi$ 键, 遵循 18 电子规则, 与上述讨论 的 CMO 结果一致。过渡态 C<sub>1</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (TS)及中间体 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (M)与 B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)的成键模式相似,详细分析见附录 B17,主要的变化发生在连接 B-B-B 链和上端  $B_9$ 环的两个  $\sigma$  键上。如图 9.4b, GM 中的 2 个 4c-2e  $\sigma$  键变为过渡态(TS1 和 TS2)中的 1 个 3c-2e  $\sigma$  键和 1 个 4c-2e  $\sigma$  键, 进而变为中间体(M)不同方向的 2 个 4c-2e σ键(如图 9.4b)。旋转 40 键的流变过程为: 2 个 4c-2e σ键(GM1)→1 个 3c-2e σ 键和 1 个 4c-2e σ 键(TS1)→2 个 4c-2e σ 键(M)→1 个 3c-2e σ 键和 1 个 4c-2e σ 键 (TS2)→2 个 4c-2e σ 键(GM2)。在一个完整的转动中,共有 9 个等价的 GMs, 9 个等 价的中间体,及18个简并的过渡态。



图 9.4 (a) 结构 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)的 AdNDP 成键分析,占据值如图所示。 (b)全局极小结构 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (GM1)、过渡态 C<sub>1</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (TS1)及中间体 C<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (M) 中的 4c-2e 和 3c-2e σ 流变键。

Fig. 9.4 (a) AdNDP bonding pattern of the global minimum  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (**2**), with the occupation numbers (ONs) indicated. (b) Fluxional 4c-2e and 3c-2e  $\sigma$  bonds atop the Ta-centered [Ta@B<sub>18</sub>] DR tube in global minimum  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (GM1), transition state  $C_1 B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (TS1), and intermediate state  $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>] (M).

#### 9.3.4 管状分子马达 B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup>中的流变键

 $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (**3**)的流变过程最复杂。AdNDP 成键分析结果如图 9.5a,结构 顶部 B<sub>4</sub>单元上有 3 个等价的 2c-2e  $\sigma$ 键,连接 B<sub>4</sub>单元和上端 B<sub>9</sub>环有 3 个等价的 4c-2e  $\sigma$ 键,B<sub>18</sub>双环上有 18 个 3c-2e  $\sigma$ 键,完全离域在 B<sub>22</sub>配体上的 2 个 22c-2e  $\sigma$ 键。剩 余的 18 个价电子形成 9 个离域  $\pi$ 键,包括:底部的 3 个 10c-2e  $\pi$ 键,顶部的 3 个 14c-2e  $\pi$ 键,Ta 原子和 B<sub>4</sub>单元的 1 个 5c-2e  $\pi$ 键,完全离域的 2 个 23c-2e  $\pi$ 键。过渡态及 中间体详细的 AdNDP 成键分析见附录 B18-B19。如图 9.5b,从成键模式可以发现, 除了 B<sub>4</sub>单元和上层 B<sub>9</sub>环处的 3 个 4c-2e 或 3c-2e  $\sigma$ 键,过渡态(TS1, TS2, TS3, TS4) 和中间体(M1, M2)的成键模式与  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (**3**)类似。B<sub>4</sub>单元每旋转 40°,键的 流变过程为: 3 个 4c-2e σ 键(GM1)→3 个 3c-2e σ 键(TS1)→3 个 3c-2e σ 键(M1)→3 个 3c-2e σ 键(TS2 和 TS3)→3 个 3c-2e σ 键(M2)→3 个 3c-2e σ 键(TS4)→3 个 4c-2e σ 键 (GM2)。在一个完整的转动过程中,共有 9 个等价的 GMs, 18 个等价的中间体及 36 个过渡态。



图 9.5 (a) 结构  $C_{3v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (**3**)的 AdNDP 成键分析, 占据值如图所示。 (b)全局极小结构  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (GM1)、过渡态  $C_1$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS1)、中间体  $C_1$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (M1)及两个过渡态  $C_s$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS2)和  $C_s$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS3)中的 4c-2e 和 3c-2e  $\sigma$  流变键。 Fig. 9.5 (a) AdNDP bonding pattern of the global minimum  $C_{3v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (**3**). (b) Fluxional bonds atop the [Ta@B<sub>18</sub>] DR tube in global minimum  $C_{3v}$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (GM1), transition state  $C_1$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS1), intermediate state  $C_1$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (M1), and transition states  $C_s$  B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS2) and  $C_s$ B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (TS3).

#### 9.3.5 管状分子马达 B<sub>n</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>q</sup> (n = 2-4, q = n-3)的流变性

通过对比*C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及*C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)的流变过 程,发现它们之间既存在相似性也存在差异性。本章将从以下四点做详细分析:第 一,这些管状分子马达在基座[Ta@B<sub>18</sub>]上方都含有B<sub>n</sub>单元(n = 2, 3, 4),它们在不同的 电荷状态下都符合18电子规则。第二,从GM1到GM2,它们每流变一步,所转的角 度均为40°,流变主要发生在上方B<sub>n</sub>单元和基座[Ta@B<sub>18</sub>]之间。随着B<sub>n</sub>单元n的增大, 它们流变的势能面变得更加复杂,流变中的差异性在上文已做详细说明。第三,顶 部B<sub>n</sub>单元和基座[Ta@B<sub>18</sub>]之间正是转动部分的流变键,结构流变主要涉及4c-2e和 3c-2e σ键的转变。第四,这些管状分子马达的过渡态和全局极小之间的能垒较低, 在PBE0水平,*C*<sub>s</sub> B<sub>2</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (1)、*C*<sub>s</sub> B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] (2)及*C*<sub>3v</sub> B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)与其各 自决速步过渡态的能垒ΔE<sub>a</sub>分别为1.59、4.19及1.32 kcal/mol。在给定的温度范围内, 通过流变的4c-2e和3c-2e σ键,这些分子马达展现出自由的结构流动性。

#### 9.4 本章小结

本章对管状分子马达  $C_s B_2$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>-</sup>(1)、 $C_s B_3$ -[Ta@B<sub>18</sub>](2)及  $C_{3v} B_4$ -[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> (3)进行了详细的化学成键分析。发现这些管状分子马达符合统一的成键模式,基座 [Ta@B<sub>18</sub>]中的化学键相同,分子顶部  $B_n$  (n = 2, 3, 4)单元与基座[Ta@B<sub>18</sub>]连接处的化 学键在流变的过程中有差异,主要涉及多中心  $\sigma$ 键的互相转化。多中心  $\sigma$ 键或  $\pi$ 键 促使了这些电子的流变行为,分子的流变性和成键分析支持了文献中提出的"流变键" 概念。这一发现可能在分子动力学、催化机理和电子纳米材料等方面具有重要应用。

## 第四部分 总结与展望

#### 第十章 总结与展望

#### 10.1 本论文主要结论及创新点

结合实验光电子能谱和第一性原理计算,本论文围绕裸硼团簇 B<sub>29</sub><sup>-</sup>、B<sub>40</sub><sup>+</sup>及金属 掺杂硼团簇系统地研究了其几何和电子结构、结构转变规律、化学成键、动力学稳 定性及光谱学性质。

本论文主要结论:

1. 结合实验 PES 和理论计算发现了鳐鱼状准平面  $C_s B_{29}$  和贝壳状硼球烯  $C_s B_{29}$ 。 鳐鱼状准平面结构中心含有一个五边形孔洞,是解释实验光谱的主要异构体。贝壳 状硼球烯是由两个  $B_{15}$ 准平面结构通过顶部和底部共享硼原子构成,是解释光谱的次 要异构体。理论计算显示,随着温度的改变,鳐鱼状准平面和贝壳状硼球烯结构在 能量上呈现出相互竞争的现象,熵效应对能量相对稳定性具有重要影响。化学成键 分析表明: 鳐鱼状准平面结构  $\pi$  轨道的成键模式与稠环芳烃  $C_{18}H_{10}$ 类似;贝壳状硼 球烯具有 9 对  $\pi$  电子,符合  $2(n + 1)^2 (n = 2)$ 球状芳香性电子计数规则。中性贝壳状硼 球烯  $B_{29}$ 在能量上占有绝对优势。贝壳状硼球烯  $B_{29}$  <sup>-0</sup> 是继  $B_{28}$  <sup>-0</sup> 在实验上确认的第 二个最小硼球烯结构。

2. 采用全局搜索和第一性原理计算,发现了 B<sub>40</sub><sup>+</sup>的全局极小结构为笼状构型,对称 性是 D<sub>2d</sub>,相比于 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub>,其键长有微弱变化。B<sub>40</sub><sup>+</sup>的低能量异构体主要以笼状结构 为主,含双胞胎孔洞的准平面结构比全局极小结构 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>能量高 0.62 eV。动力学 研究证实,当温度高于 500 K,硼球烯 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>和第三个低能量异构体可以互相流变, 其流变主要发生在六边形孔洞和七边形孔洞之间,符合"W-X-M"流变机理。

3. 理论预测了系列镍杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>∈B<sub>40</sub> (n = 1-6)及其前驱体镍杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>。  $C_{s}$  Ni∈B<sub>40</sub>和  $C_{2}$  Ni<sub>2</sub>∈B<sub>40</sub>为各自体系的全局极小结构, Ni<sub>n</sub>∈B<sub>40</sub> (n = 3-6)为各自势能 面上的真正极小结构。逐步在  $D_{2d}$  B<sub>40</sub>的七边形孔洞上配位 Ni 原子,发现 Ni 与 B<sub>40</sub> 的结合能成线性关系, Ni 与  $D_{2d}$  B<sub>40</sub>的七边形孔洞配位能比六边形孔洞更低。PES 模 拟光谱表明 Ni 的掺入并不影响  $D_{2d}$  B<sub>40</sub><sup>-</sup>的第一垂直剥离能。化学成键分析表明,在 Ni<sub>n</sub>∈B<sub>40</sub> (n = 1-4)和 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>中, Ni 与周围的 7 个 B 原子形成 2 个 8-2e σ 配位键, 该键的形成是稳定硼球烯结构最关键的键。镍杂硼球烯和镍杂硼墨烯具有统一的成 键模式,建立了镍杂硼球烯和镍杂硼墨烯的结构关系。 4. 预测了  $TaB_n^q$  (n = 21-28, q = -1~+3)复合物。发现尺寸更大的管状分子马达  $C_s$ Ta@B<sub>21</sub>和  $C_{3v}$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup>、最小轴手性内嵌金属硼球烯  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>及目前化学上配位 数最高的硼球烯  $C_2$  Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>。管状结构中金属原子 Ta 的最大配位数可达到 22。 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 22-28, q = -1~+3)复合物各体系的全局极小结构均为笼状结构。当 n = 29, q = +4 时, Ta 原子的第一配位层数目开始下降,因此 Ta-B 复合物笼状结构最高配位 数为 28。化学成键表明,笼状结构 Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 22-28, q = -1~+3)均有 9 对  $\pi$  电子, 符合 2(n + 1)<sup>2</sup> (n = 2)球状芳香性电子规则。

以 B<sub>9</sub>环作为结构单元构建了 Ta<sub>m</sub>B<sub>n</sub><sup>q</sup>金属多核硼基纳米管。发现了单核双环管状  $D_{9d}$  Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>、双核双环管状  $C_{9v}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>及双核三环管状  $D_{9h}$  Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup>,这三个结 构均为各体系的全局极小结构。并将多核硼纳米管结构扩展至含-Ta-Ta-金属纳米线 的 1 维 α-单壁硼纳米管 α-Ta<sub>3</sub>@B<sub>48(3,0)</sub>。成键分析表明,该类型多核硼纳米管沿分子 轴均有 M-M 的 d<sub>22</sub>-d<sub>22</sub>相互作用,符合统一的  $\sigma + \pi$  双离域成键模式,提出了形成 α-金属硼纳米管的机制。

5. 分子动力学模拟表明,  $C_s Ta@B_{20}$ 、 $C_s Ta@B_{21} 和 C_{3v} Ta@B_{22}$ <sup>+</sup>在一定的温度下可 发生结构流变。该系列分子马达的化学成键分析结果显示,该类型分子马达具有统 一的结构特点和化学成键模式,流变过程中 4c-2e 与 3c-2e σ 键相互转换。该研究揭 示了  $B_n$ -[Ta@B\_{18}]<sup>q</sup> (n = 2-4, q = n-3)的流变本质。

本论文主要创新点:

 首次通过实验和理论确定了裸硼团簇 B<sub>29</sub><sup>-</sup>的几何和电子结构,发现鳐鱼状准平面和贝壳状硼球烯结构共同解释实验光谱,熵效应对二者能量的相对稳定性有影响, 填补了 B<sub>n</sub><sup>-</sup>团簇中的空缺。预测了 B<sub>40</sub><sup>+</sup>的几何结构,继 C<sub>3</sub>/C<sub>3</sub> B<sub>39</sub><sup>-</sup>和 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub>,发现了 第三个硼球烯 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub><sup>+</sup>结构流变现象,丰富了硼球烯家族。

利用过渡金属镍稳定硼球烯 D<sub>2d</sub> B<sub>40</sub>,预测了系列镍杂硼球烯 Ni<sub>n</sub>∈B<sub>40</sub> (n = 1-6)
 及其前驱体镍杂硼墨烯 Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub>,首次构建了镍杂硼球烯和镍杂硼墨烯的结构关系,
 为稳定硼球烯及其宏量合成奠定理论基础。

3. 在理论水平,发现 TaB<sub>n</sub>体系由管状向笼状结构过渡发生在 n = 22,预测了该体 系最小内嵌金属硼球烯 *D*<sub>2</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>和配位数最高的化合物 *C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>,揭示了 TaB<sub>n</sub><sup>q</sup> (n = 8-29, q = -1~+4)体系的结构演变规律。采用金属原子作为硼纳米管的中心线,通 过 Ta 与硼纳米管的配位作用形成稳定的金属硼纳米管,构建了内嵌过渡金属纳米线 的单壁硼纳米管,为构建单壁硼纳米管提供了新思路。发现了管状分子马达的结构 构建规律和流变机理。

#### 10.2 工作展望

本论文重点对裸硼团簇及过渡金属掺杂的硼基二元团簇进行研究,在丰富硼团 簇的同时,也扩展了硼基纳米材料研究领域。但硼球烯及硼基纳米材料所开辟的领 域才刚刚开始,对硼化学的研究也任重而道远。结合本论文所研究的方向,对于低 维硼基纳米材料的后续工作,未来将重点关注以下几方面:

 硼球烯化学类似于富勒烯化学,是硼化学的一个重要研究领域,用金属原子对其 进行化学修饰具有重要意义。硼球烯表面的孔洞可以与几何和电子结构匹配的过渡 金属有效配位,形成稳定配合物,即杂硼球烯。以Ag为衬底的硼墨烯制备为二维硼 材料的发展奠定了基础,然而硼墨烯很难从金属衬底上剥离下来成为自由硼墨烯。 对于硼球烯家族 B<sub>n</sub><sup>q</sup> (q = n-40, n = 36-42),下一步工作可以选择半径匹配的过渡金属 原子对孔洞进行化学修饰,或者在腔体内放置金属原子,通过配位作用形成稳定的 自由杂硼球烯和杂硼墨烯,先从理论上稳定硼球烯和硼墨烯,逐步实现硼球烯及硼 墨烯的宏量制备。

过渡金属掺杂到硼基纳米材料中,通过配位作用可有效改变裸硼团簇的结构及性质。未来可继续探索其他过渡金属原子掺杂到硼团簇中的结构演化规律,实现不同过渡金属对不同尺寸硼团簇的有效调控。

 本文提出的一维金属硼基纳米管是基于硼 α-sheet 卷成。实验和理论报道不同构型的单层结构,从不同的方向卷硼纳米管,在管子中心放置不同类型金属纳米线, 该研究领域还是一个空缺。金属纳米线和不同孔洞率的硼纳米管作用,在机械、热学、电学、磁学等性质各有不同,值得深入探讨。

4. 成键决定结构,结构决定性质。在硼基纳米团簇中,已经逐渐发现不同类型的分子马达或分子转子,即在一定的温度下,分子结构可以自由转动。在这些分子马达中,共同的结构特点是都含有不同类型的结构缺陷,如四边形或五边形孔洞。这些位置,化学键不稳定,可以流变,那么非硼体系中是否有流变键的存在,值得进一步深入探讨和研究。

117

#### 参考文献

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, **318**, 162–163.
- W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon [J]. *Nature*, 1990, **347**, 354–358.
- 3. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354, 56-58.
- S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, 363, 603–605.
- 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.
- 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.
- 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.
- H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, Icosahedral packing of B<sub>12</sub> icosahedra in boron suboxide (B<sub>6</sub>O) [J]. *Nature*, 1998, **391**: 376–378.
- R. Kawai and J. H. Weare, Anomalous stability of B<sub>13</sub><sup>+</sup> clusters [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 311–314.
- 10. I. Boustani, Systematic LSD investigation on cationic boron clusters:  $B_n^+$  (n = 2-14) [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 1081–1111.
- A. Ricca and C. W. Bauschlicher, The structure and stability of B<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters [J]. *Chem. Phys.*, 1996, 208, 233–242.
- H. J. Zhai, L. S. Wang, A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev and V. G. Zakrzewski, Photoelectron spectroscopy and ab initio study of B<sub>3</sub><sup>-</sup> and B<sub>4</sub><sup>-</sup> anions and their neutrals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9319–9328.

- H. J. Zhai, L. S. Wang, A. N. Alexandrova and A. I. Boldyrev, Electronic structure and chemical bonding of B<sub>5</sub><sup>-</sup> and B5 by photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7917–7924.
- A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, E. Steiner and P. W. Fowler, Structure and bonding in B<sub>6</sub><sup>-</sup> and B<sub>6</sub>: Planarity and antiaromaticity [J]. J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 1359–1369.
- 15. A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai and L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy and *ab initio* study of the doubly antiaromatic B<sub>6</sub><sup>2-</sup> dianion in the LiB<sub>6</sub><sup>-</sup> cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 54313.
- A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai and L. S. Wang, Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in B<sub>7</sub><sup>-</sup> and B<sub>7</sub> [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 3509–3517.
- 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.
- H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li and L. S. Wang, Hydrocarbon analogues of boron clusters-planarity, aromaticity and antiaromaticity [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2, 827–833.
- A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, A photoelectron spectroscopic and theoretical study of B<sub>16</sub><sup>-</sup> and B<sub>16</sub><sup>2-</sup>: An all-boron naphthalene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7244–7246.
- A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B<sub>17</sub><sup>-</sup> and B<sub>18</sub> [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 224304.
- W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, B. B. Averkiev, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, A concentric planar doubly π-aromatic B<sub>19</sub><sup>-</sup> cluster [J]. *Nat. Chem.*, 2010, 2, 202–206.
- B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng and L. S. Wang, Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B<sub>20</sub> as the embryo of single-walled boron nanotubes [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, **102**, 961–964.
- 23. T. B. Tai, R. W. A. Havenith, J. L. Teunissen, A. R. Dok, S. D. Hallaert, M. T. Nguyen and A. Ceulemans, Particle on a boron disk: Ring currents and disk aromaticity in B<sub>20</sub><sup>2-</sup> [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 10595–10600.
- 24. Z. A. Piazza, W. L. Li, C. Romanescu, A. P. Sergeeva, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, A photoelectron spectroscopy and *ab initio* study of  $B_{21}^{-1}$ : Negatively charged boron clusters continue

to be planar at 21 [J]. J. Chem. Phys., 2012, 136, 104310.

- 25. A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, B<sub>22</sub><sup>-</sup> and B<sub>23</sub><sup>-</sup>: All-boron analogues of anthracene and phenanthrene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18065–18073.
- I. A. Popov, Z. A. Piazza, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, A combined photoelectron spectroscopy and *ab initio* study of the quasi-planar B<sub>24</sub><sup>-</sup> cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 144307.
- 27. 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<sub>25</sub> cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 034303.
- 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, L. S. Wang, B<sub>26</sub><sup>-</sup> The smallest planar boron cluster with a hexagonal vacancy and a complicated potential landscape [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 683, 336–341.
- T. B. Tai and M. T. Nguyen, Electronic structure and photoelectron spectra of Bn with n = 26-29: An overview of structural characteristics and growth mechanism of boron clusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13672–13679.
- W. L. Li, R. Pal, Z. A. Piazza, X. C. Zeng and L. S. Wang, B<sub>27</sub>: Appearance of the smallest planar boron cluster containing a hexagonal vacancy [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 204305.
- 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<sub>28</sub><sup>-</sup> and B<sub>28</sub> [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 064307.
- J. J. Zhao, X. M. Huang, R. L. Shi, H. S. Liu, Y. Su and R. B. King, B<sub>28</sub>: The smallest all-boron cage from an *ab initio* global search [J]. *Nanoscale*, 2015, 7, 15086–15090.
- H. R. Li, T. Jian, W. L. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, Q. Chen, X. M. Luo, K. Wang, H. J. Zhai and S. D. Li, Competition between quasi-planar and cage-like structures in the B<sub>29</sub><sup>-</sup> cluster: photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 29147–29155.
- 34. W. L. Li, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li and L. S. Wang, [B<sub>30</sub>]<sup>-</sup>: A quasiplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 5540–5545.
- 35. Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, L. F. Feng, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, B<sub>33</sub><sup>-</sup> and B<sub>34</sub><sup>-</sup>: Aromatic planar boron clusters with a hexagonal vacancy [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017,

4546-4551.

- 36. 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<sub>35</sub> cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12257–12260.
- 37. Z. A. Piazza, H. S. Hu, W. L. Li, Y. F. Zhao, J. Li and L. S. Wang, Planar hexagonal B<sub>36</sub> as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets [J]. *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3113.
- 38. Q. Chen, G. F. Wei, W. J. Tian, H. Bai, Z. P. Liu, H. J. Zhai and S. D. Li, Quasi-planar aromatic B<sub>36</sub><sup>-</sup> and B<sub>36</sub> clusters: All-boron analogues of coronene [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 18282–18287.
- Q. Chen, W. J. Tian, L. Y. Feng, H. G. Lu, Y. W. Mu, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Planar B<sub>38</sub><sup>-</sup> and B<sub>37</sub><sup>-</sup> clusters with a double-hexagonal vacancy: Molecular motifs for borophenes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9, 4550–4557.
- J. Lv, Y. Wang, L. Zhu and Y. Ma, B38: An all-boron fullerene analogue [J]. *Nanoscale*, 2014, 6, 11692–11696.
- 41. T. B. Tai and M. T. Nguyen, Comment on "B<sub>38</sub>: An all-boron fullerene analogue" by J. Lv, Y. Wang,
  L. Zhu and Y. Ma, *Nanoscale*, 2014, 6, 11692 [J]. *Nanoscale*, 2015, 7, 3316–3317.
- L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy of size-selected boron clusters: from planar structures to borophenes and borospherences. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, **35**, 69–142.
- W. L. Li, X. Chen, T. Jian, T. T. Chen, J. Li, L. S. Wang, From planar boron clusters to borophenes and metalloborophenes [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2017, 1: 0071.
- 44. 李婉璐,胡憾石,赵亚帆,陈欣,陈藤藤,简添,王来生,李隽,硼团簇及其材料化学研究 进展(I): 硼墨烯. 中国科学: 化学,2018,48,98–107.
- 45. 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.
- 46. M. Davenport, Boron bonds into fullerene-like cage structure [J]. Chem. Eng. News, 2014, 92, 4.
- Y. Jin, A. Perera, V. F. Lotrich and R. J. Bartlett, Coupled cluster geometries and energies of C<sub>20</sub> carbon cluster isomers-A new benchmark study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **629**, 76–80.
- N. Gonzalez Szwacki, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, B<sub>80</sub> fullerene: An *ab initio* prediction of geometry, stability, and electronic structure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 166804.
- 49. D. L. Prasad and E. D. Jemmis, Stuffing improves the stability of fullerenelike boron clusters [J].
Phys. Rev. Lett., 2008, 100, 165504.

- F. Li, P. Jin, D. E. Jiang, L. Wang, S. B. Zhang, J. Zhao and Z. Chen, B<sub>80</sub> and B<sub>101-103</sub> clusters: Remarkable stability of the core-shell structures established by validated density functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 074302.
- N. Gonzalez Szwacki, Boron fullerenes: A first-principles study [J]. Nanoscale Res. Lett., 2007, 3, 49–54.
- P. Boulanger, M. Moriniere, L. Genovese and P. Pochet, Selecting boron fullerenes by cage-doping mechanisms [J]. J. Chem. Phys., 2013, 138, 184302.
- 53. C. Özdoğan, S. Mukhopadhyay, W. Hayami, Z. B. Güvenc, R. Pandey and I. Boustani, The unusually stable B<sub>100</sub> 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.
- 54. Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, S. Y. Zhang, H. S. Hu, H. Bai, H. R. Li, W. J. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, J. Li, L. S. Wang, Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene [J]. ACS Nano, 2015, 9, 754–760.
- 55. Q. Chen, S. Y. Zhang, H. Bai, W. J. Tian, T. Gao, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Cage-Like B<sub>41</sub><sup>+</sup> and B<sub>42</sub><sup>2+</sup>: New chiral members of the borospherene family [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8160–8164.
- 56. H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes: M@B<sub>40</sub> (M = Ca, Sr) and M&B<sub>40</sub> (M = Be, Mg) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 941–945.
- 57. P. Jin, Q. Hou, C. Tang, Z. Chen, Computational investigation on the endohedral borofullerenes M@B<sub>40</sub> (M = Sc, Y, La) [J]. *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 13–22.
- 58. Q. Chen, T. Gao, W. J. Tian, H. Bai, S. Y. Zhang, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral C<sub>3</sub> Ca@B<sub>39</sub><sup>+</sup> and C<sub>2</sub> Ca@B<sub>39</sub><sup>+</sup>: Axially chiral metalloborospherenes based on B<sub>39</sub><sup>-</sup> [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 19690–19694.
- R. X. He, X. C. Zeng, Electronic structures and electronic spectra of all-boron fullerene B<sub>40</sub> [J]. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3185–3188.
- 60. Q. Chen, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, H. G. Lu, T. Gao, Y. W. Mu, G. M. Ren, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral Ca@B<sub>38</sub>: Stabilization of a B<sub>38</sub><sup>2-</sup> Borospherene Dianion by Metal Encapsulation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 11610–11615.
- 61. Q. Chen, H. R. Li, W. J. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral charge-transfer complex Ca@B<sub>37</sub><sup>-</sup>: Stabilization of a B<sub>37</sub><sup>3-</sup> Borospherene Trianion by Metal-encapsulation [J]. *Phys. Chem.*

Chem. Phys., 2016, 18, 14186–14190.

- 62. W. J. Tian, Q. Chen, H. R. Li, M. Yan, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, Saturn-Like Charge-Transfer Complexes Li<sub>4</sub>&B<sub>36</sub>, Li<sub>5</sub>&B<sub>36</sub><sup>+</sup>, and Li<sub>6</sub>&B<sub>36</sub><sup>2+</sup>: Exohedral Metalloborospherenes with A Perfect Cage-Like B<sub>36</sub><sup>4-</sup> Core [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 9922–9926.
- I. Boustani, A. Quandt, E. Hernández, A. Rubio, New boron based nanostructured materials [J]. J. Chem. Phys., 1999, 110, 3176–3185.
- 64. X. 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).
- 65. H. Tang, S. Ismail-Beigi, Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 115501.
- Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao, B. I. Yakobson, Two-dimensional boron monolayers mediated by metal substrates [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 13022–13026.
- H. Liu, J. Gao, J. Zhao, From boron cluster to two-dimensional boron sheet on Cu(111) surface: Growth mechanism and hole formation [J]. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 3238.
- 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.
- 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.
- 70. B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen and K. Wu, Experimental realization of two-dimensional boron sheets [J]. *Nat. Chem.*, 2016, 8, 563-568.
- E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, Polymorphism of two-dimensional boron [J]. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2441–2445.
- 72. Y. Liu, E. S. Penev, B. I. Yakobson, Probing the synthesis of two-dimensional boron by first-principles computations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3156–3159.
- A. J. Mannix, Z. Zhang, N. P. Guisinger, B. I. Yakobson, M. C. Hersam, Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development [J]. *Nat. Nanotechnology*, 2018, 13, 444–450.
- K. Ito, Z. Pu, Q. S. Li, P. v. R. Schleyer, Cyclic boron clusters enclosing planar hypercoordinate cobalt, iron, and nickel [J]. *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 10906–10910.
- 75. Z. Pu, K. Ito, P. v. R. Schleyer, 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. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, Aromatic Metal-Centered Monocyclic Boron Ring: Co©B<sub>8</sub><sup>-</sup> and Ru©B<sub>9</sub><sup>-</sup> [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9334–9337.
- 77. 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<sub>9</sub> and M©B<sub>9</sub><sup>-</sup> (M = Rh, Ir) [J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 165–168.
- 78. 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<sub>10</sub><sup>-</sup> and Nb©B<sub>10</sub><sup>-</sup> anions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2101–2105.
- 79. C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, Geometric and electronic factors in the rational design of transition-metal-centered [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 134315.
- 80. W. L. Li, A. S. Ivanov, J. Federi, C. Romanescu, I. ernušák, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, On the way to the highest coordination number in the planar metal-centred aromatic Ta©B<sub>10</sub> cluster: Evolution of the structures of TaB<sub>n</sub> (n = 3-8) [J]. J. Chem. Phys., 2013, **139**, 104312.
- C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Transition-metal-centered monocyclic boron wheel clusters (M©B<sub>n</sub>): A new class of aromatic borometallic compounds [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 350–358.
- I. A. Popov, W. L. Li, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, Complexes between Planar Boron Clusters and Transition Metals: A Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Study of CoB<sub>12</sub><sup>-</sup> and RhB<sub>12</sub><sup>-</sup> [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**. 8098–8105.
- I. A. Popov, T. Jian, G. V. Lopez, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the CoB<sub>16</sub><sup>-</sup> cluster [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8654.
- 84. T. Jian, W. L. Li, I. A. Popov, G. V. Lopez, X. Chen, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang, Manganese-centered tubular boron cluster-MnB<sub>16</sub><sup>-</sup>: a new class of transition-metal molecules [J]. J. *Chem. Phys.*, 2016, **144**, 154310.
- 85. T. Jian, W. L. Li, X. Chen, T. T. Chen, G. V. Lopez, J. Li, L. S. Wang, Competition between drum and quasi-planar structures in RhB<sub>18</sub><sup>-</sup>: motifs for metalloboronanotubes and metallo-borophenes [J]. *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 7020–7027.
- W. L. Li, T. Jian, X. Chen, T. T. Chen, G. V. Lopez, J. Li, L. S. Wang, The Planar CoB<sub>18</sub><sup>-</sup> Cluster as a Motif for Metallo-Borophenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 7358–7363.

- 87. 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<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup> tubular molecular rotor and a perfect Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup> boron drum with the record coordination number of twenty [J]. *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 1587–1590.
- 88. S. X. Li, Z. P. Zhang, Z. W. Long, S. J. Qin, Structures, stabilities and spectral properties of metalloborospherenes MB<sub>40</sub><sup>0/-</sup> (M = Cu, Ag, and Au) [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7, 38526–38537.
- H. Zhang, Y. Li, J. Hou, A. Du, Z. Chen, Dirac state in the FeB<sub>2</sub> monolayer with graphene-like boron sheet [J]. *Nano lett.*, 2016, 16, 6124–6129.
- 90. H. Zhang, Y. Li, J. Hou, K. Tu, Z. Chen, FeB<sub>6</sub> Monolayers: The Graphene-like Material with Hypercoordinate Transition Metal [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 5644–5651.
- 91. 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.
- 92. 中国科学院,科学发展报告 [M]. 1999,北京:北京出版社.
- C. J. Barden, I. Henry and F. Schaefer, Quantum chemistry in the 21<sup>st</sup> Century [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 2000, 72, 1405–1423.
- 94. J. J. Kaufman, D. Salahub and H. J. T. Preston, General applicability of a big molecule Gaussian SCF/CI program for calculations of excited metastables and of negative ion bound states and resonances. I. Stabilization method: H<sup>-</sup> [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, 14, 515–518.
- 95. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel and J. S. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, 14, 545–560.
- R. H. A. Eade and M. A. Robb, Direct minimization in mc scf theory. The quasi-newton method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 83, 362–368.
- 97. B. G. Johnson and M. J. Fisch, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7429–7442.
- 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, 1910–1918.
- 99. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas [J]. Phys. Rev., 1964, 136, B864–B871.
- 100. W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 101. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.

- 102. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Errata: Generalized gradient approximation made simple [*Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868] [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 103. C. Adamo and V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 104. J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and 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.
- 105. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648–5652.
- 106. J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids* '91, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991) 11.
- 107. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened coulomb potential[J]. J. Chem. Phys., 2003, 118, 8207–8215.
- 108. 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, D.01; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.
- 109. H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package [J]. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 242–253.
- 110. ADF and SCM, Theoretical Chemistry, Vrijie Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 2013, http://www.scm.com.
- 111. G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. [J]. J. Phys. Rev. B, 1996, 54, 11169–11186.
- 112. G. Kresse, J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements [J]. J. Phys. Condens. Matter, 1994, 6, 8245–8257.
- 113. 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.
- 114. 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.
- 115. Y. F. Zhao, X. Chen, J. Li, TGMin: A global-minimum structure search program based on a constrained basin-hopping algorithm, *Nano Research*, 2017, **10**, 3407–3420.
- 116. X. Chen, Y. F. Zhao, L. S. Wang and J. Li, Recent progresses of global minimum search of

nanoclusters with a constrained Basin-Hopping algorithm in the TGmin program [J]. *Comput. Theor. Chem.*, 2017, **1107**, 57–65.

- 117. 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.
- 118. T. R. Galeev, B. D. Dunnington, J. R. Schmidt, and A. I. Boldyrev, Solid state adaptive natural density partitioning: a tool for deciphering multi-center bonding in periodic systems [J]. *Phys. Chem. Chem. Phy.*, 2013, **15**, 5022–5029.
- 119. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales and F. Weinhold, NBO 5.0/6.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2001.
- 120. 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.
- 121. L. S. Wang, H. S. Cheng and J. Fan, Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe<sub>n</sub>, n= 3-24 [J]. J. Chem. Phys., 1995, **102**, 9480–9493.
- 122. S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr, M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing [J]. Science, 1983, 220, 671–680.
- 123. 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.
- 124. M. Saunders, Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface [J]. J. Comput. Chem., 2004, 25, 621–626.
- 125. 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.
- 126. A. R. Oganov and C. W. Glass, Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 244704.
- 127. 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.
- 128. Y. C. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. M. Ma, Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 094116.
- 129. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, Equation of state

calculations by fast computing machines [J]. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1087-1092.

- 130. Y. F. Zhao and J. Li, The Computer Software of Tsinghua Global Minima (TGMin) Program, Version 1.0, Register No. 2013SR007920, Intellectual Property Bureau of China, 2012.
- 131. 赵亚帆,甲醇合成催化机理的理论研究[D].北京:清华大学,2010:75-88.
- 132. 赵亚帆,基于盆地跳跃算法的全局最优化程序开发及应用[D]. 北京:清华大学,2014.
- P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, Triple-bond covalent radii [J]. *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**(12): 3511–3520.
- P. Pyykkö, M. Atsumi. Molecular double-bond covalent radii for elements Li-E112 [J]. *Chem. Eur.* J., 2009, 15(46): 12770–12779.
- P. Pyykkö, M. Atsumi. Molecular single-bond covalent radii for elements 1-118 [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(1): 186–197.
- 136. P. J. Ballester, W. G. Richards, Ultrafast shape recognition to search compound databases for similar molecular shapes [J]. J. Comput. Chem., 2007, 28(10): 1711–1723.
- 137. P. J. Ballester, W. G. Richards, Ultrafast shape recognition for similarity search in molecular databases [J]. Proc. R. Soc. A, 2007, 463(2081): 1307–1321.
- 138. P. J. Ballester, P. W. Finn, W. G. Richards, Ultrafast shape recognition: Evaluating a new ligand-based virtual screening technology [J]. J. Mol. Graphics Modell, 2009, 27(7): 836–845.
- T. Lu and F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. J. Comput. Chem., 2012, 33, 580–592.
- B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions [J]. *Nature*, 1994, **371**, 683–686.
- 141. B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phase transition for a hardsphere system [J]. J. Chem. Phys., 1957, 27, 1208–1209.
- 142. J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and 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.
- 143. P. E. Blochl, Projector augmented-rave method [J]. Phys. Rev. B, 1994, 50, 17953–17979.
- 144. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 145. P. K. Ghosh, Introduction to photoelectron spectroscopy [M]. John Whiley & Sons, inc., New York, USA, 1983.

- 146. J. Li, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, Au<sub>20</sub>: A tetrahedral cluster [J]. Science, 2003, 299, 864–867.
- 147. E. Oger, N. R. Crawford, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes and R. Ahlrichs, Boron cluster cations: Transition from planar to cylindrical structures [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 8503–8506.
- 148. J. I. Aihara, H. Kanno and T. Ishida, Aromaticity of planar boron cluster confirmed [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 13324–13330.
- 149. J. E. Fowler, J. M. Ugalde, The Curiously Stable B<sub>13</sub><sup>+</sup> Cluster and its Neutral and Anionic Counterparts: The Advantages of Planarity [J]. J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 397–403.
- 150. A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai and L. S. Wang, All-Boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2811–2866.
- 151. 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.
- 152. H. J. Zhai, Q. Chen, H. Bai, S. D. Li, and L. S Wang, Boronyl Chemistry: The BO Group as a New Ligand in Gas-Phase Clusters and Synthetic Compounds [J]. Accounts Chem. Res., 2014, 47, 2435–2445.
- 153. H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Boronyls as key structural units in boron oxide clusters: B(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and B(BO)<sub>3</sub><sup>-</sup> [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, **129**, 9254–9255.
- 154. S. D. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, B<sub>2</sub>(BO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>—diboronyl diborene: A linear molecule with a triple boron-boron bond [J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 2573–2579.
- 155. 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 cluster [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13672.
- 156. A. Hirsch, Z. F. Chen and H. J. Jiao, Spherical aromaticity in  $I_h$  symmetrical fullerenes: the  $2(n + 1)^2$  rule [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3915.
- 157. J. Akola, M. Manninen, H. Häkkinen, 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.
- 158. D. J. Wales and H. A. Scheraga, Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules [J]. *Science*, 1999, **285**, 1368–1372.

- 159. 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.
- 160. J. Č žek, 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.
- 161. 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.
- 162. W. von Niessen, J. Schirmer and L. S. Cederbaum, Computational methods for the one-particle green's function [J]. *Comput. Phys. Rep.*, 1984, 1, 57–125.
- 163. V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations [J]. Int. J. Quantum Chem., 1995, 53, 583–590.
- 164. J. V. Ortiz [J]. In Adv. Quantum Chem., Academic Press, 1999, 35, 33-52.
- 165. U. Varetto, Molekel 5.4.0.8, Swiss National Supercomputing Center, Manno, Switzerland, 2009.
- 166. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao and N. J. R. v. E. Hommes, Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe [J]. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 6317–6318.
- 167. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, 1999, 6th edn. Wiley, New York.
- 168. S. J. La Placa, P. A. Roland and J. J. Wynne, Boron clusters (B<sub>n</sub>, n = 2-52) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 163–168.
- 169. 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.
- 170. T. T. Gao, Q. Chen, Y. W. Mu, H. G. Lu, S. D. Li, "W-X-M" transformations in isomerization of B<sub>39</sub><sup>-</sup> borospherenes [J]. *AIP Advances*, 2016, 6, 065110.
- 171. G. Mart nez-Guajardo, J. L. Cabellos, A. D áz-Celaya, S. Pan, R. Islas, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, Dynamical behavior of borospherene: a nanobubble [J]. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 11287.
- 172. 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.
- 173. D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. Zhu and L. Pfefferle, Synthesis of pure boron Single-Wall nanotubes [J].

J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 3967–3969.

- 174. H. R. Li, Q. Chen, X. X. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Cage-like B<sub>40</sub><sup>+</sup>: a perfect borospherene monocation [J]. *J. Mol. Model.*, 2016, **22**, 124.
- 175. Y. Yang, Z. H. Zhang, E. S. Penev, B. I. Yakobson, B<sub>40</sub>: stability and planar structural precursor [J]. *Nanoscale*, 2017, 9, 1805–1810.
- 176. Pyykkö, P. Additive covalent radii for single-, double-, and triple-bonded molecules and tetrahedrally bonded crystals: a summary [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 2326–2337.
- 177. K. Momma, and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional of crystal, volumetric and morphology data [J]. *J. Appl. Catal.*, 2011, **44**, 1272–1376.
- 178. D. Jose, A. Datta, Structures and chemical properties of silicene: unlike grapheme [J]. Acc. Chem. Res., 2014, 47, 593.
- 179. A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, First-principles calculation of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 134106.
- 180. 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, **19**, 10998–11003.
- 181. D. Z. Li, Q. Chen, Y. B. Wu, H. G. Lu and S. D. Li, Double-chain planar D<sub>2h</sub> B<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2h</sub> B<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, and C<sub>2h</sub> B<sub>12</sub>H<sub>2</sub>: conjugated aromatic borenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14769–14774.
- 182. W. L. Li, C. Romanescu, T. Jian and L. S. Wang, Elongation of Planar Boron Clusters by Hydrogenation: Boron Analogues of Polyenes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 13228–13231.
- 183. H. Bai, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Ribbon aromaticity in double-chain planar  $BnH_2^{2^-}$  and  $Li_2B_nH_2$  nanoribbon clusters up to n = 22: lithiated boron dihydride analogues of polyenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9646–9653.
- 184. C. Xu, L. Cheng and J. Yang, Double aromaticity in transition metal centered double-ring boron clusters M@B<sub>2n</sub> (M = Ti, Cr, Fe, Ni, Zn; n = 6, 7, 8) [J]. J. Chem. Phys., 2014, 141, 124301.
- 185. J. Lv, Y. Wang, L. Zhang, H. Lin, J. Zhao and Y. Ma, Satbilization of fullerene-like boron cages by transition metal encapsulation [J]. *Nanoscale*, 2015, 7, 10482–10489.
- 186. D. Feller, The role of databases in support of computational chemistry calculations [J]. J. Comput. Chem., 1996, 17, 1571–1586.
- 187. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. S. Sun and V. Gurumoorthi, Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences [J]. *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**,

1045-1052.

- 188. W. N. Lipscomb, The Boranes and Their Relatives [J]. Science, 1977, 196, 1047–1055.
- 189. I. Boustani, Systematic *ab initio* investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of  $B_n$  (n = 2-14) [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 16426.
- 190. Y. J. Wang, X. Y. Zhao, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, B<sub>11</sub>: a moving subnanoscale tank tread
  [J]. *Nanoscale*, 2015, 7, 16054–16060.
- 191. Y. Yang, D. Jia, Y. J. Wang, H. J. Zhai, Y. Man and S. D. Li, A universal mechanism of the planar boron rotors B<sub>11</sub><sup>-</sup>, B<sub>13</sub><sup>+</sup>, B<sub>15</sub><sup>+</sup>, and B<sub>19</sub><sup>-</sup>: inner wheels rotating in pseudo-rotating outer bearings [J]. *Nanoscale*, 2017, **9**, 1443–1448.
- 192. S. R. Daly, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. K. Todorova, L. Gagliardi and G. S. Girolami, Synthesis and Properties of a Fifteen-Coordinate Complex: The Thorium Aminodiboranate [Th(H<sub>3</sub>BNMe<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2010, 49, 3379–3381.
- 193. A. Hermann, M. Lein and P. Schwerdtfeger, The Search for the Species with the Highest Coordination Number [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 2444–2447.
- 194. Y. Komura and K. Tokunaga, Structural studies of stacking variants in Mg-base Friauf-Laves phases [J]. Acta. Cryst. Sect. B, 1980, 36, 1548–1554.
- 195. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai and E. Ma, Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses [J]. *Nature*, 2006, **439**, 419–425.
- 196. H. R. Li, H. Liu, X. X. Tian, W. Y. Zan, Y. W. Mu, H. G. Lu, J. Li, Y. K. Wang and S. D. Li, Structural transition in metal-centered boron clusters: from tubular molecular rotors Ta@B21 and Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> to cage-like endohedral metalloborospherene Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup> [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 27025–27030.
- 197. L. S. Wang, J. M. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S. M. McClure, T. Guo, G. E. Scuseria and R. E. Smalley, The electronic structure of Ca@C<sub>60</sub> [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**, 354–359.
- 198. Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Hautler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley, Fullerenes with Metals Inside [J]. J. Phys. Chem., 1991, 95, 7564–7568.
- 199. S. Gunther, Ein stereometrisches Problem [J]. Arch. Math. Phys., 1875, 57, 209-215.
- 200. T. Yu, Y. Gao, D. Xu and Z. Wang, Actinide endohedral boron clusters: A closed-shell electronic structure of U@B<sub>40</sub> [J]. *Nano Res.*, 2018, **11**(1), 354–359.
- 201. H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Worth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano and B. V. Issendorff, Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest

fullerene, C<sub>20</sub> [J]. *Nature*, 2000, **407**, 60–63.

- 202. F. Liu, C. Shen, Z. Su, X. Ding, S. Deng, J. Chen, N. Xu and H. 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.
- 203. Q. Zhong, J. Zhang, P. Cheng, B. Feng, W. Li, S. Sheng, H. Li, S. Meng, L. Chen and K. Wu, Metastable phases of 2D boron sheets on Ag (111) [J]. J. Phys.-Condens. Matter, 2017, 29, 095002.
- 204. R. R. Zope and T. Baruah, Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet [J]. Chem. Phys. Lett., 2011, 501, 193–196.
- 205. H. R. Li, H. Liu, X. Q. Lu, W. Y. Zan, X. X. Tian, H. G. Lu, Y. B. Wu, Y. W. Mu and S. D. Li, Cage-like Ta@B<sup>q</sup><sub>n</sub> complexes (n = 23-28, q = −1~+3) in 18-electron configurations with the highest coordination number of twenty-eight [J]. *Nanoscale*, 2018, **10**, 7451–7456.
- 206. B. Le Chen, W. G. Sun, X. Y. Kuang, C. Lu, X. X. Xia, H. X. Shi and G. Maroulis, Structural Stability and Evolution of Medium-Sized Tantalum-Doped Boron Clusters: A Half-Sandwich-Structured TaB<sub>12</sub><sup>-</sup> Cluster [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 343–350.
- 207. W. J. Tian, Q. Chen, X. X. Tian, Y. W. Mu, H. G. Lu and S. D. Li, From Quasi-Planar B<sub>56</sub> to Penta-Ring Tubular Ca©B<sub>56</sub>: Prediction of Metal-Stabilized Ca©B<sub>56</sub> as the Embryo of Metal-Doped Boron α-Nanotubes [J]. *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 37893.
- 208. W. L. Li, L. Xie, T. Jian, C. Romanescu, X. Huang, L. S. Wang, Hexagonal Bipyramidal  $[Ta_2B_6]^{-/0}$ Clusters: B<sub>6</sub> Rings as Structural Motifs [J]. *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 1312–1316.
- 209. W. L. Li, T. T. Chen, D. H. Xing, X. Chen, J. Li, L. S. Wang, Observation of highly stable and symmetric lanthanide octa-boron inverse sandwich complexes [J]. *PNAS*, 2018, **115**(30): E6972–E6977.
- R. Herges, D. Geuenich, Delocalization of electron in molecules [J]. J. Phys. Chem. A, 2011, 105, 3214–3220.
- 211. D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method To quantify and visualize electronic delocalization, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3758–3772.
- 212. S. J. Lu, H. G. Xu, X. L. Xu and W. J. Zheng, Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Investigation on Nb<sub>2</sub>Si<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 2-12) Clusters [J]. J. Phys. Chem. C, 2017, **121**, 11851–11861.
- 213. L. V. Duong, H. T. Pham, N. M. Tam and M. T. Nguyen, A particle on a hollow cylinder: the triple

ring tubular cluster B<sub>27</sub><sup>+</sup> [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19470–19478.

- 214. M. P. Johansson, On the Strong Ring Currents in B<sub>20</sub> and Neighboring Boron Toroids [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 524–530.
- 215. M. R. Fagiani, X. W. Song, P. Petkov, S. Debnath, S. Gewinner, W. Sch dlkopf, T. Heine, A. Fielicke and K. R. Asmis, Structure and Fluxionality of B<sub>13</sub><sup>+</sup> Probed by Infrared Photodissociation Spectroscopy [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **56**, 501–504.
- 216. M. Yan, H. R. Li, X. Y. Zhao, X. Q. Lu, Y. W. Mu, H. G. Lu, S. D. Li, Fluxional bonds in planar B<sub>19</sub><sup>-</sup>, tubular Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>, and cage-like B<sub>39</sub><sup>-</sup> [J]. *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 966–970.
- 217. M. Yan, H. R. Li, X. X. Tian, Y. W. Mu, H. G. Lu, S. D. Li, Fluxional Bonds in Quasi-Planar  $B_{18}^{2-}$ and Half-Sandwich  $MB_{18}^{-}$  (M = K, Rb, and Cs) [J]. *J. Comput. Chem.*, 2019, DOI: 10.1002/jcc.25782.
- 218. X. Y. Zhao, X. M. Luo, X. X. Tian, H. G. Lu and S. D. Li, NiB<sub>10</sub>, NiB<sub>11</sub><sup>-</sup>, NiB<sub>12</sub>, and NiB<sub>13</sub><sup>+</sup>: Half-sandwich complexes with the universal coordination bonding pattern of  $\sigma$  plus  $\pi$  double delocalization [J]. *J. Cluster Sci.*, 2019, **30**, 115–121.
- 219. G. Mart Ínez-Guajardo, A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, T. Heine, J. M. Ugalde, G. Merino, Unravelling phenomenon of internal rotation in B<sub>13</sub><sup>+</sup> through chemical bonding analysis [J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6242–6244.
- 220. Y. J. Wang, X. R. You, Q. Chen, L. Y. Feng, K. Wang, T. Ou, X. Y. Zhao, H. J. Zhai, S. D. Li, Chemical bonding and dynamic fluxionality of a B<sub>15</sub><sup>+</sup> cluster: A nanoscale double-axle tank tread [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 15774–15782.

## 攻读学位期间取得的研究成果

- Hai-Ru Li, Hui Liu, Xiao-Qin Lu, Wen-Yan Zan, Xin-Xin Tian, Hai-Gang Lu, Yan-Bo Wu, Yue-Wen Mu, Si-Dian Li, Cage-like Ta@B<sub>n</sub><sup>q</sup> complexes (n = 23~28, q=-1~+3) in 18-electron configurations with the highest coordination number of twenty-eight, Nanoscale, 2018, 10. 7451–7456. (SCI 收录, 化学类一区, IF: 7.233)
- Hai-Ru Li, Hui Liu, Xiao-Yun Zhao, Ling Pei, Na Chen, Wen-Yan Zan, Hai-Gang Lu, Yue-Kui Wang, Yue-Wen Mu, Si-Dian Li, High-symmetry tubular Ta@B<sub>18</sub><sup>3-</sup>, Ta<sub>2</sub>@B<sub>18</sub>, and Ta<sub>2</sub>@B<sub>27</sub><sup>+</sup> as embryos of α-boronanotubes with a transition-metal wire coordinated inside, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 25009–25015. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 3.906)
- Hai-Ru Li, Hui Liu, Xin-Xin Tian, Wen-Yan Zan, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Jun Li, Yue-Kui Wang, Si-Dian Li, Structural transition in metal-centered boron clusters: from tubular molecular rotors Ta@B<sub>21</sub> and Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> to cage-like endohedral metalloborospherene Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 27025–27030. (SCI 收录,化学类二区, IF: 4.123)
- Hai-Ru Li, Tian Jian, Wei-Li Li, Chang-Qing Miao, Ying-Jin Wang, Qiang Chen, Xue-Mei Luo, Kang Wang, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, Lai-Sheng Wang, Competition between quasi-planar and cage-like structures in the B<sub>29</sub><sup>-</sup> cluster: photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 29147–29155. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.123)
- Hai-Ru Li, Xin-Xin Tian, Xue-Mei Luo, Miao Yan, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Si-Dian Li, Heteroborospherene clusters Ni<sub>n</sub>∈B<sub>40</sub> (n = 1-4) and heteroborophene monolayers Ni<sub>2</sub>∈B<sub>14</sub> with planar heptacoordinate transition-metal centers in η<sup>7</sup>-B<sub>7</sub> heptagons, Scientific Reports, 2017, 7: 5701. (SCI 收录,化学类二区, IF: 4.259)
- Hai-Ru Li, Qiang Chen, Xin-Xin Tian, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, Cage-like B<sub>40</sub><sup>+</sup>: a perfect borospherene monocation, J. Mol. Model., 2016, 22: 124. (SCI 收录,化学类四区, IF: 1.736)
- 7. **Hai-Ru Li**, Xiao-Qin Lu, Yuan-Yuan Ma, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Yan-Bo Wu, Si-Dian Li,  $K(CO)_8^-$  and  $Rb(CO)_8^-$ : Cube-like alkali octacarbonyls satisfying the

18-electron rule, J. Clust. Sci., 2019, DOI: 10.1007/s10876-019-01521-y. (SCI 收录, 化学类四区, IF: 1.715)

- Hai-Ru Li, Min Zhang, Miao Yan, Wen-Yan Zan, Xin-Xin Tian, Yue-Wen Mu, Si-Dian Li, Fluxional Bonds in Tubular Molecular Rotors B<sub>3</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>] and B<sub>4</sub>-[Ta@B<sub>18</sub>]<sup>+</sup> in 18-electron Configurations, J. Clust. Sci., 2019, submitted. (SCI, 化 学类四区, IF: 1.715)
- Wan-Lu Li, Tian Jian, Xin Chen, Hai-Ru Li, Teng-Teng Chen, Xue-Mei Luo, Si-Dian Li, Jun Li, and Lai-Sheng Wang, Observation of a metal-centered B<sub>2</sub>-Ta@B<sub>18</sub><sup>-</sup> tubular molecular rotor and a perfect Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup> boron drum with the record coordination number of twenty, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 1587. (SCI 收录,化学类一区, IF: 6.290)
- Qiang Chen, Hai-Ru Li, Chang-Qing Miao, Ying-Jin Wang, Hai-Gang Lu, Ting Gao, Yue-Wen Mu, Guang-Ming Ren, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Endohedral Ca@B<sub>38</sub>: Stabilization of a B<sub>38</sub><sup>2-</sup> Borospherene Dianion by Metal Encapsulation, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 11610–11615. (SCI 收录,化学类二区, IF: 4.493)
- Qiang Chen, Hai-Ru Li, Wen-Juan Tian, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Endohedral charge-transfer complex Ca@B<sub>37</sub><sup>-</sup>: Stabilization of a B<sub>37</sub><sup>3-</sup> Borospherene Trianion by Metal-encapsulation, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 2016, 18, 11610–11615. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
- Miao Yan, Hai-Ru Li, Xiao-Yun Zhao, Xiao-Qin Lu, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Si-Dian Li, Fluxional bonds in planar B<sub>19</sub><sup>-</sup>, tubular Ta@B<sub>20</sub><sup>-</sup>, and cage-like B<sub>39</sub><sup>-</sup>, J. Comput. Chem., 2019, 40, 966–970. (SCI 收录,化学类三区, IF: 4.493)
- 13. Wen-Juan Tian, Qiang Chen, Hai-Ru Li, Miao Yan, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Saturn-Like Charge-Transfer Complexes Li<sub>4</sub>&B<sub>36</sub>, Li<sub>5</sub>&B<sub>36</sub><sup>+</sup>, and Li<sub>6</sub>&B<sub>36</sub><sup>2+</sup>: Exohedral Metalloborospherenes with A Perfect Cage-Like B<sub>36</sub><sup>4-</sup> Core, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 9922–9926. (SCI 收录,化学类二 区, IF: 4.493)
- 14. Qiang Chen, Wei-Li Li, Xiao-Yun Zhao, Hai-Ru Li, Lin-Yan Feng, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, B<sub>33</sub><sup>-</sup> and B<sub>34</sub><sup>-</sup>: Aromatic Planar Boron Clusters with A Hexagonal Vacancy, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 4546–4551. (SCI 收录, 化学类 三区, IF: 2.507)

- Ling Pei, Hai-Ru Li, Miao Yan, Qiang Chen, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Yan-Bo Wu, and Si-Dian Li, Charge-induced structural transition between seashell-lke B<sub>29</sub><sup>-</sup> and B<sub>29</sub><sup>+</sup> in 18 π-electron configuration., Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 15330–15334. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 3.906)
- Hui Liu, Qiang Chen, Hai-Ru Li, Xiao-Yun Zhao, Xin-Xin Tian, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Si-Dian Li, Aromatic cage-like B<sub>34</sub> and B<sub>35</sub><sup>+</sup>: new axially chiral members of the borospherene family, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 15344–15349. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 3.906)
- Xiao-Yun Zhao, Qiang Chen, Hai-Ru Li, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu and Si-Dian Li, Cage-like B<sub>39</sub><sup>+</sup> clusters with the bonding pattern of σ + π double delocalization: new members of the borospherene family, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 10998–11003. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 3.906)
- Xue Feng Zhao, Jia-Jia Li, Hai-Ru Li, Caixia Yuan, Xinxin Tian, Si-Dian Li, Yan-Bo Wu, Jin-Chang Guo and Zhi-Xiang Wang, Viable aromatic Be<sub>n</sub>H<sub>n</sub> stars enclosing a planar hypercoordinate boron or late transition metal, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 7217–7222. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 3.906)
- Qiang Chen, Su-Yan Zhang, Hui Bai, Wen-Juan Tian, Ting Gao, Hai-Ru Li, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai, and Si-Dian Li, Cage-Like B<sub>41</sub><sup>+</sup> and B<sub>42</sub><sup>2+</sup>: New Chiral Members of the Borospherene Family. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 8160–8164. (SCI 收录,化学类 TOP 一区, IF: 11.261)
- Qiang Chen, Wei-Li Li, Ya-Fan Zhao, Su-Yan Zhang, Han-Shi Hu, Hui Bai, Hai-Ru Li, Wen-Juan Tian, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, Jun Li, and Lai-Sheng Wang, Experimental and Theoretical Evidence of an Axially Chiral Borospherene. ACS Nano., 2015, 9, 754–760. (SCI 收录,化学类 TOP 一区, IF: 12.881)
- Qiang Chen, Ting Gao, Wen-Juan Tian, Hui Bai, Su-Yan Zhang, Hai-Ru Li, Chang-Qing Miao, Yue-Wen Mu, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Endohedral C<sub>3</sub> Ca@B<sub>39</sub><sup>+</sup> and C<sub>2</sub> Ca@B<sub>39</sub><sup>+</sup>: Axially Chiral Metalloborospherenes Based on B<sub>39</sub><sup>-</sup>, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 19690–19694. (SCI 收录, 化学 类二区, IF: 4.493)
- 22. Wei Wang, Qiang Chen, Ying-Jin Wang, Hui Bai, Ting-Ting Gao, Hai-Ru Li, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Boronyl As a Terminal Ligand in Boron Oxide Clusters:

Hexagonal Ring  $C_{2v}B_6O_4$  and Ethylene-like  $D_{2h}B_6O_4^{-/2-}$ , Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 19929–19935. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)

23. 主持山西省研究生教育创新项目(2018BY001): 金属掺杂硼基纳米团簇和材料研 究

## 附录 A 结构

A1 NiB<sub>18</sub>分别在 PBE0/6-311+G\*、TPSSh/6-311+G\*(圆括号)及 CCSD(T)/6-31G\*(方括号)三种理论 水平下的低能量异构体(考虑零点矫正能)。





A2 PBE0 水平下,含七配位过渡金属 phPd 及 phPt 的杂硼球烯结构。

A3 Ni<sub>2</sub>B<sub>14</sub>单层前 10 个低能量异构体的结构、空间对称性及结合能(eV/atom)。



A4 TaB<sub>22</sub><sup>+</sup>低能量异构体在 PBE0、TPSSh(圆括号)及 CCSD(T)(方括号)水平下的相对能量,单位为 eV。



A5 TaB22 低能量异构体在 PBE0 及 TPSSh(圆括号)水平下的相对能量,单位为 eV。



A6 TaB<sub>22</sub><sup>-</sup>低能量异构体在 PBE0、TPSSh(圆括号)及 CCSD(T)(方括号)水平下的相对能量,单位为 eV。





A7 在 CCSD(T)水平下 TaB<sub>24</sub><sup>+</sup>和 TaB<sub>25</sub>的空间能量构型谱,相对能量如图所示,单位为 eV。

A8 CCSD(T)水平下 WB<sub>24</sub> 的三个低能量异构体,相对能量如图所示,单位为 eV。



145



A9 CCSD(T)水平下 TaB<sub>26</sub><sup>+</sup>和 TaB<sub>27</sub><sup>2+</sup>的空间能量构型谱,相对能量如图所示,单位为 eV。

A10 TaB<sub>18</sub><sup>3-</sup>的低能量异构体分别在 PBE0、CCSD(T)(圆括号)、TPSSh(方括号)及 HSE06(花括号) 水平下的相对能量,单位为 eV。

$D_{c1}$	С	С.	C	С.
$0.00^{9a}$	$1.2^{s}2$	1.30	$1.4^{s}0$	1.43
(0.00)	(1.02)	(1.25)	(0.98)	(1.22)
[0.00]	[1.17]	[1.29]	[1.29]	[1.38]
$\{0.00\}$	$\{1.22\}$	{1.32}	$\{1.40\}$	{1.45}
	$\bigotimes$			
$C_1$	$C_{s}$	$C_{2v}$	$C_1$	$C_{s}$
1.46	1.53	1.53	1.56	1.62
[1.40]	[1.45]	[1.48]	[1.49]	[1.58]
{1.48}	{1.54}	{1.57}	{1.58}	$\{1.67\}$
				-
$C_{_{\rm c}}$	$C_1$	$C_{\circ}$	$\dot{C}_{2}$	$C_{c}$
1.82	1.87	1.88	1.89	1.97
[1.85]	[1.83]	[1.80]	[1.79]	[1.87]
$\{1.87\}$	$\{1.88\}$	{1.93}	{1.89}	{1.96}

A11 Ta<sub>2</sub>B<sub>18</sub>的低能量异构体分别在 PBE0、CCSD(T)(圆括号)、TPSSh(方括号)及 HSE06(花括号) 水平下的相对能量,(T)代表三重态,单位为 eV。

A12 Ta<sub>2</sub>B<sub>27</sub><sup>+</sup>的低能量异构体分别在 PBE0、CCSD(T)(圆括号)、TPSSh(方括号)及 HSE06(花括号) 水平下的相对能量, (T)代表三重态,单位为 eV。



A13 PBE0 水平下  $Cr_2@B_{24}$ 和  $Zr_2@B_{30}^{2+}$ 的空间能量构型谱,单位为 eV。

## 附录 B 成键分析

B1 PBE0/6-31G 水平下, 结构(a) C<sub>s</sub> B<sub>29</sub><sup>-</sup>和(b) C<sub>2v</sub> C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> 的 Clar 式 AdNDP 成键分析方案, 与 Kekule 式做比较, 占据值(ON)如图所示。



B2 结构  $C_2$  Ni<sub>2</sub>  $\in$  B<sub>40</sub>的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B3 结构  $C_{s}$  Ni<sub>3</sub>  $\in$  B<sub>40</sub>的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B4 结构  $D_{2d}$  Ni<sub>4</sub>  $\in$  B<sub>40</sub> 的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。





B5 结构 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>23</sub> (2)、C<sub>2</sub> Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup> (3)及 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>25</sub> (5)的 CMO 本征值谱,单位为 eV。



B6 结构 *D*<sub>2d</sub> Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>(6)、*C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup>(7)及 *C*<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup>(8)的 CMO 本征值谱,单位为 eV。

B7 结构 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>23</sub> (2)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B8 结构  $C_2$  Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup>(3)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



157

B9 结构 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>25</sub> (5)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B10 结构  $D_{2d}$  Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup>(6)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。


B11 结构 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>27</sub><sup>2+</sup> (7)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B12 结构 C<sub>2</sub> Ta@B<sub>28</sub><sup>3+</sup> (8)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



159



B13 过渡态 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>21</sub> (TS1)和中间体 C<sub>s</sub> Ta@B<sub>21</sub> (M)的 π-CMOs 轨道。

B14 过渡态  $C_1$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS1)和中间体  $C_1$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (M1)的  $\pi$ -CMOs 轨道。



160



B15 过渡态  $C_s$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS2)和中间体  $C_s$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS3)的  $\pi$ -CMOs 轨道。

B16 过渡态  $C_1$  Ta@B<sub>20</sub> (TS) 的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



B17 过渡态 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>21</sub> (TS1)和中间体 C<sub>s</sub> Ta@B<sub>21</sub> (M)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图所示。



 $C_{\rm s}$  Ta@B<sub>21</sub> (M)

B18 过渡态 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS1)和中间体 C<sub>1</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (M1)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图 所示,TS1 的虚频为 169 cm<sup>-1</sup>。



 $C_1$  Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (M1)

B19 过渡态 C<sub>s</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS2)和中间体 C<sub>s</sub> Ta@B<sub>22</sub><sup>+</sup> (TS3)的 AdNDP 成键分析,占据值(ON)如图 所示。TS2 和 TS3 的虚频分别为 88 cm<sup>-1</sup> 和 181 cm<sup>-1</sup>。



## 附录 C 光谱

C1 PBE0/6-311+G\*水平下,结构  $C_{2v}$  Ni ∈ B<sub>18</sub> (1)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。





C2 PBE0/6-311+G\*水平下,结构  $C_{s}$  B<sub>3</sub>-Ta@B<sub>18</sub>的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。









C5 PBE0/6-311+G\*水平下,结构  $D_2$  Ta@B<sub>22</sub><sup>-</sup>(3')的红外、拉曼、VCD 及紫外可见模拟光谱。





C6 PBE0/6-311+G\*水平下,结构 Ta@B<sub>23</sub> (2)和 Ta@B<sub>24</sub><sup>+</sup> (3)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。



C7 PBE0/6-311+G\*水平下,结构 Ta@B<sub>25</sub> (5)和 Ta@B<sub>26</sub><sup>+</sup> (6)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。



C8 PBE0/6-311+G\*水平下,结构 Ta@B27<sup>2+</sup>(7)和 Ta@B28<sup>3+</sup>(8)的红外、拉曼及紫外可见模拟光谱。

# 附录 D 表格

#### D1 实验 B29<sup>-</sup>的 VDE 值与结构 1-5 的理论计算 VDE 值对比(用 TD-PBE0 及 ROVGF 两种理论方

## 法)。(<sup>a</sup> VDEs 在 TD-PBE0/6-311+G\*水平计算所得,<sup>b</sup> VDEs 在 ROVGF/6-311+G\*水平计算所得)

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Feature	VDE(evot)	Final state and electronic configuration	VDE(	VDE(theo.)		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	reature	VDE(expt.)	I mai state and electronic configuration	TD-PBE0 <sup>a</sup>	ROVGF <sup>b</sup>		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			Isomer 1 ( $C_{\circ}$ , <sup>1</sup> A')				
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Х	4.37±0.03	${}^{2}A"\{ \cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{1} \}$	4.17	4.14		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	А	4.84	${}^{2}A'\{ \cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{1} 20a''^{2} \}$	4.74	4.83		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	В	4.97	${}^{2}A"\{\cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{1} 24a'^{2} 20a''^{2}\}$	4.83	4.57		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A'\{ \cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{1} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2} \}$	4.88	4.65		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	С	5.44	${}^{2}A"\{\cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{1} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2}\}$	5.58	5.46		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	D	5.70	${}^{2}A'\{ \cdot \cdot 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{1} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2} \}$	5.69	5.69		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A'\{ \cdots 20a'^{2} 17a''^{2} 21a'^{1} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2} \}$	5.87	5.86		
$\frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 20n^{4} 17a^{4} 21a^{2} 22a^{4} 18a^{2} 23a^{2} 19a^{-2} 24a^{2} 20a^{-2} ) 6.19 6.33 \\ \text{borner} 2 (C, ^{1}\Lambda) \\ \chi' -3.40 \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{2} 18a^{2} 26a^{4} ] 3.54 3.36 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 4.14 3.85 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 4.16 3.90 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 4.73 4.48 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 4.73 4.48 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{-2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 5.19 5.00 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{-2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 5.61 5.58 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{-2} 18a^{-2} 26a^{2} ] 5.61 5.58 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{-2} 18a^{-2} 26a^{-1} ] 5.61 5.58 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 22a^{4} 15a^{2} 23a^{2} 16a^{-2} 24a^{2} 17a^{-2} 25a^{-2} 18a^{-2} 26a^{-1} ] 5.61 5.58 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 27a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 44a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 4.89 4.76 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 44a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 4.89 4.76 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 44a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.40 5.40 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 44a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.40 5.40 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 44a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.40 5.40 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.40 5.40 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.40 5.40 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} ] 5.60 5.52 \\ \frac{1}{2} \Lambda'_{1} \dots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} $	Е	6.04	${}^{2}A"\{\cdots 20a'^{2} 17a''^{1} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2}\}$	6.17	6.27		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A'{} \cdot 20a'^{1} 17a''^{2} 21a'^{2} 22a'^{2} 18a''^{2} 23a'^{2} 19a''^{2} 24a'^{2} 20a''^{2}$	6.19	6.33		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			Isomer 2 ( $C_{s}$ , <sup>1</sup> A')				
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	X'	~3.40	${}^{2}A'\{ \cdots 22a'^{2} 15a''^{2} 23a'^{2} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{1} \}$	3.54	3.36		
$ \begin{array}{c} \left  \begin{array}{c} {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{1}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{1}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{1}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{2}15a^{-1}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-22a^{-1}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-2a^{-1}15a^{-2}23a^{2}16a^{-2}24a^{2}17a^{-2}25a^{2}18a^{-2}26a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}42a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}22a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}42a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}22a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}22a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{2}39a^{2}40a^{2}41a^{2}22a^{2}43a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{3}39a^{2}40a^{2}41a^{2}22a^{2}33a^{2}44a^{2}\right) \\ {}^{2}A_{1}^{2}(-37a^{2}38a^{3}39a^{2}40a^{2}41$			${}^{2}A''\{\cdots 22a'^{2} 15a''^{2} 23a'^{2} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{1} 26a'^{2}\}$	4.14	3.85		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A'\{\cdots 22a'^{2}15a''^{2}23a'^{2}16a''^{2}24a'^{2}17a''^{2}25a'^{1}18a''^{2}26a'^{2}\}$	4.16	3.90		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A"\{\cdots 22a'^{2} 15a''^{2} 23a'^{2} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{1} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{2}\}$	4.73	4.48		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A'\{\cdots 22a'^{2}15a''^{2}23a'^{2}16a''^{2}24a'^{1}17a''^{2}25a'^{2}18a''^{2}26a'^{2}\}$	4.95	4.87		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A"\{\cdots 22a'^{2} 15a''^{2} 23a'^{2} 16a''^{1} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{2}\}$	5.19	5.00		
$\frac{{}^{2} A^{*} (22a^{2} 15a^{*1} 23a^{2} 16a^{*2} 24a^{2} 17a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.61 5.58 \frac{{}^{2} A^{*} (22a^{*1} 15a^{*2} 23a^{2} 16a^{*2} 24a^{2} 17a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.69 5.64 \frac{1}{2} 15a^{*2} 23a^{2} 16a^{*2} 24a^{2} 17a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.69 5.64 \frac{1}{2} 15a^{*2} 23a^{2} 16a^{*2} 24a^{2} 17a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.69 5.64 \frac{1}{2} 15a^{*2} 23a^{2} 16a^{*2} 24a^{2} 17a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.69 5.64 \frac{1}{2} 15a^{*2} 15a^{*2} 25a^{2} 18a^{*2} 26a^{2})}{15.69} 5.69 5.64 \frac{1}{2} 15a^{*2} 15a$			${}^{2}A'\{\cdots 22a'^{2} 15a''^{2} 23a'^{1} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{2}\}$	5.25	5.08		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A"\{\cdots 22a'^{2} 15a''^{1} 23a'^{2} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{2}\}$	5.61	5.58		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A'\{\cdots 22a'^{1} 15a''^{2} 23a'^{2} 16a''^{2} 24a'^{2} 17a''^{2} 25a'^{2} 18a''^{2} 26a'^{2}\}$	5.69	5.64		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			Isomer 3 ( $C_1$ , <sup>1</sup> A)				
$ \begin{bmatrix} 2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^1 44a^2 \} \\ 4.34 \\ 4.34 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^1 42a^2 42a^1 43a^2 44a^2 \} \\ 4.64 \\ 4.34 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^1 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 4.55 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 4.89 \\ 4.76 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 5.40 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 6.18 \\ 6.09 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 6.37 \\ 6.58 \\ \hline \\ Isomer 4 (C_1, ^1A) \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 6.37 \\ 6.58 \\ \hline \\ Isomer 4 (C_1, ^1A) \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 4.07 \\ 3.98 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 4.07 \\ 3.98 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 5.00 \\ 4.67 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 5.20 \\ 5.26 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 5.20 \\ 5.26 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (37a^2 38a^2 39a^2 40a^2 41a^2 42a^2 43a^2 44a^2 ] \\ 5.91 \\ 6.05 \\ -2 A_1 (48b^2 18a^2 19a^2 19b^2 20b^2 20a^2 21b^2 21a^2 22a^2 22b^2 ] \\ 3.88 \\ 3.68 \\ -2 A_1 (48b^2 18a^2 19a^2 19b^2 20b^2 20a^2 21b^2 21a^2 22a^2 22b^2 ] \\ 4.38 \\ 4.66 \\ -2 B_1 (48b^2 18a^2 19a^2 19b^2 20b^2 20a^2 21b^2 21a^2 22a^2 22b^2 ] \\ 5.24 \\ 5.27 \\ -2 A_1 (48b^2 18a^2 19a^2 19b^2 20$	X''	~3.90	${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1} \}$	3.89	3.92		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{1} 44a^{2} \}$	4.34	4.30		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{1} 43a^{2} 44a^{2} \}$	4.64	4.34		
$ \begin{bmatrix} 2A_{1} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{4} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \\ 5.40 \\ 5.40 \\ 2^{A}_{1} \cdots 37a^{2} 38a^{3} 39a^{4} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \\ 6.18 \\ 6.09 \\ 2^{A}_{1} \cdots 37a^{3} 38a^{2} 39a^{4} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \\ 6.37 \\ 6.58 \\ \hline \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $			${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{1} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	4.75	4.53		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{1} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	4.89	4.76		
$ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{1} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 6.18 \\ 6.09 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 6.37 \\ 6.58 \\ \hline Isomer 4 (C_{1}, {}^{1} A) \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1} \} \\ 3.71 \\ 3.75 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1} \} \\ 4.07 \\ 3.98 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{1} 44a^{2} \} \\ 4.74 \\ 4.42 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.00 \\ 4.67 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.20 \\ 5.26 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.62 \\ 5.72 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{3} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{2} 38a^{3} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} \\ 5.91 \\ 6.05 \\ \frac{{}^{2} A \{38b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 3.88 \\ 3.68 \\ \frac{{}^{2} A \{48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.34 \\ 4.19 \\ \frac{{}^{2} A \{48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.34 \\ 4.19 \\ \frac{{}^{2} A \{48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.34 \\ 4.66 \\ \frac{{}^{2} B \{48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 5.24 \\ 5.55 \\ \frac{{}^{2} A \{48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2$			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{1} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	5.40	5.40		
$\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 6.37 = 6.58}{Isomer 4 (C_{1}, {}^{1}A)}$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1}}{I} = 3.71 = 3.75$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 4.07 = 3.98$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 4.74 = 4.42$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 5.00 = 4.67$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 5.20 = 5.26$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 5.62 = 5.72$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 5.91 = 6.05$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}{I} = 6.13 = 6.60$ $Isomer 5 (C_{2}, {}^{1}A)$ $\frac{{}^{2}B{{} \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{1}}{I} = 3.46 = 3.29$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 3.88 = 3.68$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 4.44 = 4.19$ $\frac{{}^{2}B{{} \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 4.44 = 4.19$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 4.44 = 4.19$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 4.44 = 4.66$ $\frac{{}^{2}B{{} \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 4.84 = 4.66$ $\frac{{}^{2}B{} (\cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 5.24 = 5.15$ $\frac{{}^{2}A{{} \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2}}{I} = 5.41 = 5.27$ $\frac{{}^{2}A{} (\cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2}$			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{1} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	6.18	6.09		
$Isomer 4 (C1, ^{1}A)$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1} \} 3.71 3.75$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{1} 44a^{2} \} 4.07 3.98$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{1} 43a^{2} 44a^{2} \} 4.74 4.42$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.00 4.67$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{1} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.20 5.26$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.62 5.72$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{2} 38a^{1} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \} 5.91 6.05$ ${}^{2}A\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{1} \} 3.46 3.29$ ${}^{2}A\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 4.35 4.18$ ${}^{2}B\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 4.44 4.19$ ${}^{2}A\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 4.84 4.66$ ${}^{2}B\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 4.84 4.66$ ${}^{2}B\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 4.98 4.92$ ${}^{2}B\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 5.24 5.15$ ${}^{2}A\{ \cdots 48b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} 5.41 5.27$ ${}^{2}A\{ \cdots 48b^{2} 18a^{$			${}^{2}A{$ $\cdot \cdot 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2}}$	6.37	6.58		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			Isomer 4 ( $C_1$ , <sup>1</sup> A)				
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{1} \}$	3.71	3.75		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{1} 44a^{2} \}$	4.07	3.98		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{1} 43a^{2} 44a^{2} \}$	4.74	4.42		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{1} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	5.00	4.67		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} \ 38a^{2} \ 39a^{2} \ 40a^{1} \ 41a^{2} \ 42a^{2} \ 43a^{2} \ 44a^{2} \}$	5.20	5.26		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{2} 39a^{1} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	5.62	5.72		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A\{ \cdot \cdot 37a^{2} 38a^{1} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	5.91	6.05		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			${}^{2}A{$ $\{ \cdot \cdot 37a^{1} 38a^{2} 39a^{2} 40a^{2} 41a^{2} 42a^{2} 43a^{2} 44a^{2} \}$	6.13	6.60		
			Isomer 5 ( $C_2$ , <sup>1</sup> A)				
			${}^{2}B\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{2} \ 22a^{2} \ 22b^{1} \}$	3.46	3.29		
			${}^{2}A\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{2} \ 22a^{1} \ 22b^{2} \}$	3.88	3.68		
$      ^{2}B\{ \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{1} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.44 \\ 4.19 \\ ^{2}A\{ \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{1} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.84 \\ 4.66 \\ ^{2}B\{ \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{1} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 4.98 \\ 4.92 \\ ^{2}B\{ \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{1} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 5.24 \\ 5.15 \\ ^{2}A\{ \cdots 18b^{2} 18a^{2} 19a^{1} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 5.41 \\ 5.27 \\ ^{2}A\{ \cdots 18b^{2} 18a^{1} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 5.60 \\ 5.53 \\ ^{2}B\{ \cdots 18b^{1} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} \\ 6.34 \\ 6.55 $			${}^{2}A\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{1} \ 22a^{2} \ 22b^{2} \}$	4.35	4.18		
			${}^{2}B\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{1} \ 21a^{2} \ 22a^{2} \ 22b^{2} \}$	4.44	4.19		
			${}^{2}A\{18b^{2} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{1} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \}$	4.84	4.66		
			${}^{2}B\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{1} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{2} \ 22a^{2} \ 22b^{2} \}$	4.98	4.92		
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			${}^{2}B\{\cdots 18b^{2}\ 18a^{2}\ 19a^{2}\ 19b^{1}\ 20b^{2}\ 20a^{2}\ 21b^{2}\ 21a^{2}\ 22a^{2}\ 22b^{2}\}$	5.24	5.15		
${}^{2}A\{ \cdots 18b^{2} 18a^{1} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} $ 5.60 5.53 ${}^{2}B\{ \cdots 18b^{1} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} $ 6.34 6.55			${}^{2}A\{ \cdots 18b^{2} \ 18a^{2} \ 19a^{1} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{2} \ 22a^{2} \ 22b^{2} \}$	5.41	5.27		
${}^{2}B\{ \cdots 18b^{1} 18a^{2} 19a^{2} 19b^{2} 20b^{2} 20a^{2} 21b^{2} 21a^{2} 22a^{2} 22b^{2} \} $ 6.34 6.55			<sup>2</sup> A{18b <sup>2</sup> 18a <sup>1</sup> 19a <sup>2</sup> 19b <sup>2</sup> 20b <sup>2</sup> 20a <sup>2</sup> 21b <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 22b <sup>2</sup> }	5.60	5.53		
			${}^{2}B\{ \cdots 18b^{1} \ 18a^{2} \ 19a^{2} \ 19b^{2} \ 20b^{2} \ 20a^{2} \ 21b^{2} \ 21a^{2} \ 22a^{2} \ 22b^{2} \}$	6.34	6.55		

D2 内嵌金	金属硼	球烯Ta	$a@B_n^q($	n=22-28	3, q = -	1~+3)复	合物	1-8 的	HOM	O-LUN	AO 能隙	、 I	<b>员小距离</b>	j
(R <sub>min</sub> )、最	大距离	$\delta(\mathbf{R}_{\max})$	、Ta-B 钅	建长平均	匀值(R <sub>av</sub>	)、Ta-B	平均	Wiberg	g键级	(BO <sub>av</sub> )	、总键级	. Wi	iberg bo	nd
orders (BC	D <sub>Ta</sub> )、	自然原·	子电荷(	q <sub>Ta</sub> )及了	Ta 中心	电子构结	型。							

Ta@B <sub>n</sub>	$\Delta E_{Gap}/eV$	R <sub>min</sub> /Å	R <sub>max</sub> /Å	R <sub>av</sub> /Å	BO <sub>av</sub>	BO <sub>Ta</sub>	$q_{Ta}/ e $	e-configuration
$Ta@B_{22}^{-}(1)$	3.60	2.40	2.52	2.48	0.27	5.91	-0.05	$Ta[5d^{4.54}6s^{0.27}]$
$Ta@B_{23}(2)$	3.94	2.40	2.64	2.53	0.26	5.91	-0.14	$Ta[5d^{4.64}6s^{0.27}]$
$Ta@B_{24}^{+}(3)$	4.08	2.38	2.62	2.51	0.26	6.12	-0.37	$Ta[5d^{4.74}6s^{0.35}]$
$Ta@B_{24}^{-}(4)$	3.86	2.39	2.53	2.47	0.26	6.33	-0.64	$Ta[5d^{4.91}6s^{0.43}]$
Ta@B <sub>25</sub> ( <b>5</b> )	3.63	2.42	2.66	2.53	0.25	6.20	-0.49	$Ta[5d^{4.82}6s^{0.42}]$
$Ta@B_{26}^{+}(6)$	3.47	2.60	2.74	2.64	0.23	5.97	-0.31	Ta[5d <sup>4.76</sup> 6s <sup>0.34</sup> ]
Ta@B <sub>27</sub> <sup>2+</sup> ( <b>7</b> )	3.77	2.48	2.80	2.61	0.23	6.22	-0.49	$Ta[5d^{4.78}6s^{0.45}]$
Ta@B <sub>28</sub> <sup>3+</sup> ( <b>8</b> )	3.39	2.50	2.92	2.68	0.22	6.09	-0.44	$Ta[5d^{4.79}6s^{0.43}]$

D3 在 PBE0/6-311+G\*水平下,结构 1-4 的 Ta-Ta/Ta-B 距离(r/Å)、Ta-Ta/Ta-B 韦伯键级(WBI)、 Ta 的总键级、Ta 的自然电荷 q<sub>Ta</sub>/|e|、Ta 的电子构型及 HOMO-LUMO 能隙  $\Delta E_{gap}/eV_{o}$ 

	r <sub>Ta-Ta</sub> /	WBI <sub>Ta-Ta</sub>	r <sub>Ta-B</sub> ∕Å	WBI <sub>Ta-B</sub>	WBI <sub>Ta</sub>	q <sub>Ta</sub>	e-Configurations	$\Delta E_{gap}$	$\nu_{min}$
	Å								
$C_{9v} \operatorname{Ta}@B_9^{2^-}(1)$			2.33	0.54	4.82	+0.75	Ta[Xe]5d <sup>3.97</sup> 6s <sup>0.23</sup>	2.28	111.06
$D_{9d} \operatorname{Ta}@B_{18}^{3-}(2)$	-	-	2.48	0.29	5.11	+0.50	Ta[Xe]5d <sup>4.11</sup> 6s <sup>0.19</sup>	0.82	130.50
$C_{9v} Ta_2@B_{18}(3)$	2.37	1.37	2.55	0.29	4.75	+0.92	Ta[Xe]5d <sup>3.92</sup> 6s <sup>0.13</sup>	2.93	171.60
			2.50	0.24	5.67	+0.42	Ta[Xe]5d <sup>4.11</sup> 6s <sup>0.24</sup>		
$D_{9h} \operatorname{Ta_2@B_{27}^+}(4)$	2.52	0.88	2.54	0.24	5.62	+0.34	Ta[Xe]5d <sup>4.26</sup> 6s <sup>0.21</sup>	2.75	194.10

### 致谢

搁笔之际,起身望向窗外,树已成荫。看着初民广场熟悉的小路和走在路上的 学生,陌生又熟悉。回首望去,已在山西大学度过六个春秋,恍如昨日。这六年, 是我人生中非常重要的旅程,我感受到课题组这个大家庭的快乐,领略了科研的艰 辛和成功的喜悦,更明白了成长的意义,酸甜苦辣尽在其中。即将告别母校,踏上 新征程,此刻,唯有感谢二字表达对这六年的修行。

首先,我要感谢我的导师李思殿教授。在这六年的硕博生活中,李老师在生活 和学习上都给了我无私关怀和悉心指导。在科研上,李老师严谨的态度始终影响着 我,在课题选择和问题解决的过程中,总能以敏锐的学术洞察力从新的视角给予我 独特的见解,为我指明前进的方向。在生活中,李老师时常称呼我们"孩子",像位 父亲,用心培育着自己的孩子们,一次次感动铭记于心。无论怎样的语言都无法表 达这六年对您的感恩和栽培,终于明白"恩师如父,师如灯塔"的深刻含义,您对我 的言传身教将使我受益终生。偶遇良师,三生有幸,感恩有您,在我成长的这些年。

其次,我要感谢翟华金教授。在读期间,经常向翟老师请教问题并修改论文, 深刻的领略到翟老师的严谨,即使是一个逗号的中英文符,翟老师都能指出来。翟 老师严谨的工作态度,创新的研究思路,深深的影响着我,这让我在未来的学习中 受益匪浅。感谢王越奎教授对我的帮助,王老师深厚的理论功底让我膜拜,总是从 最基础的量化知识给我讲起。感谢吕海港教授和吴艳波教授,两位教授在诸多方法 和程序上给了我很多指导,让我逐渐进入计算化学领域。感谢穆跃文副教授,博士 期间的很多课题,因为有了穆老师的帮助和指导,科研才更加顺利快速的进行。感 谢田欣欣副教授,田老师的办事效率和做事风格,值得我去潜心学习。感谢昝文艳 老师,同在一个办公室,同样的年龄,我们在探讨科研的同时,更多的给予了同龄 人的快乐和理解。感谢美国布朗大学 Lai-Sheng Wang 教授、清华大学李隽教授、德 国科学院院士 Jőrn Manz 教授、美国犹他大学 Ivan A. Popov 老师给予的帮助。

感谢课题组陈强、白慧、田文娟、张素燕、王伟、高婷婷、裴玲、赵晓芸、罗 雪梅、闫苗、刘辉、马媛媛、卢晓琴、张敏、张宇等师兄师姐师妹师弟给我的帮助, 感谢这个大家庭给我带来的幸福和温暖。在此,特别感谢素燕师姐,虽然师姐毕业 多年,但我们的感情越来越好,成了真正意义上的姐妹,因为有你,让我感觉到太 原有了亲人和家。感谢赵雪锋师姐,从分子所到文赢三宿舍,多少个夜路有你的陪 伴不孤单。感谢赵亚帆师兄远程给予的帮助和指导,从亚帆师兄身上,我感受到了 清华学子的风采,值得学习。感谢李婉璐师姐在科研上给予的帮助。感谢我的舍友 李剑芳、赵霞、王翔、尤雪瑞在生活中给我的快乐。感谢我的同窗好友岳永康,在 学习和生活中,给予我很多帮助,尽记在心底。感谢外语学院高燕伟师妹,感恩和 你的相遇,是你让我领会到文科生的温柔和细腻,在我毕业之际,给了我很多快乐 和惊喜。

感谢二姨杨洁、二哥李文清、哥哥王晓生,因为你们曾经的大力帮助,我才能 顺利走到现在,因忙于学习联系甚少,但你们一直是我心中的牵挂。感谢好友吉肖 彦,在这个城市,因为有你生活多出很多快乐。感谢我的父母及亲人,有了你们的 大力支持,才使我更加安心的学习。在外读书十年,对父母的陪伴甚少,未能膝前 尽孝,心中有太多亏欠,每次离家转身后,总有说不出的心酸和无奈,十年间,爸 妈都老了,未来尽我所能给爸妈更多的陪伴。感谢二哥,从初中到现在,每当我遇 到困惑的时候,总能给我最好的建议和解决办法。

感恩这一场修行!

感谢论文评审和答辩委员会的所有专家学者!

最后,谨以此文献给所有我爱和爱我的人!开启新征程!

李海茹

2019年3月于山西大学

176

# 个人简况及联系方式

### 个人简况

姓名:	李海茹
灯石:	于伊如

性别: 女

籍贯: 山西省大同市大同县

#### 个人简历:

2013/09-2019/07	山西大学分子科学研究所	无机化学专业	硕博连读
	师从李思殿教授		
2009/09-2013/07	太原师范学院	化学专业	学士

### 联系方式:

电话: 18835103015

Email: lihairu@sxu.edu.cn

## 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