

2016 届博士学位论文

# 硼球烯结构、成键与光电子能谱分析

作者姓名	陈 强
指导教师	李思殿 教授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2012 年 9 月至 2016 年 6 月

二〇一六年六月



山西大学

2016 届博士学位论文

# 硼球烯结构、成键与光电子能谱分析

作者姓名	陈 强
指导教师	李思殿 教授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2012 年 9 月至 2016 年 6 月

二〇一六年六月

**A Thesis Submitted for PhD, Shanxi University, 2016**

**Borosphenes: Structures, Chemical Bonding and  
Photoelectron Spectroscopy**

Student Name	Qiang Chen
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2012.09-2016.06

June, 2016

# 目 录

中文摘要 .....	I
ABSTRACT.....	V

## 第一部分 研究背景和方法概述

第一章 前言 .....	3
1.1 低维碳纳米材料 .....	3
1.1.1 富勒烯 C <sub>60</sub> .....	3
1.1.2 碳纳米管和石墨烯 .....	4
1.2 低维硼纳米材料 .....	6
1.2.1 平面硼团簇 .....	6
1.2.2 硼球烯(全硼富勒烯).....	9
1.2.3 硼墨烯 .....	10
1.3 论文课题的选择、目的和内容 .....	12
第二章 理论基础和计算方法 .....	17
2.1 薛定谔方程 .....	17
2.2 从头算方法 .....	18
2.3 密度泛函理论 .....	19
2.4 与本论文相关的主要程序及具体理论方法 .....	20
2.4.1 全局极小结构搜索 .....	20
2.4.2 适配性自然密度划分(AdNDP)程序 .....	21
2.5 光电子能谱技术与原理 .....	22

## 第二部分 包含 B<sub>3</sub> 三角形基本结构单元和硼双链纳米带的富硼二元团簇

第三章 基于 B <sub>3</sub> 三角形基本结构单元的 B <sub>3</sub> Au <sub>n</sub> <sup>-</sup> 和 B <sub>3</sub> (BO) <sub>n</sub> <sup>-</sup> (n = 1, 2) .....	27
3.1 前言 .....	27
3.2 实验与理论方法 .....	28
3.2.1 实验方法 .....	28
3.2.2 理论方法 .....	28

3.3 实验结果 .....	29
3.3.1 $B_3Au^-$ 和 $B_3Au_2^-$ .....	29
3.3.2 $B_4O^- [B_3(BO)^-]$ 和 $B_5O_2^- [B_3(BO)_2^-]$ .....	31
3.4 理论结果 .....	33
3.4.1 $B_3Au^{-/0}$ 和 $B_3Au_2^{-/0}$ .....	33
3.4.2 $B_4O^{-/0} [B_3(BO)^{-/0}]$ 和 $B_5O_2^{-/0} [B_3(BO)_2^{-/0}]$ .....	34
3.5 实验与理论结果对比 .....	35
3.5.1 $B_3Au^-$ 和 $B_4O^- [B_3(BO)^-]$ .....	35
3.5.2 $B_3Au_2^-$ 和 $B_5O_2^- [B_3(BO)_2^-]$ .....	37
3.5.3 振动结构分析 .....	37
3.6 结果讨论 .....	38
3.6.1 团簇结构 .....	38
3.6.2 化学成键分析 .....	38
3.6.3 $B_3Au_n$ 和 $B_3(BO)_n$ ( $n = 0-2$ )的电子亲和能 .....	39
3.7 本章小结 .....	40
<b>第四章 基于稳定 <math>B_6</math> 双链的 <math>B_6Au_n^-</math>和 <math>B_6Au_n</math> (<math>n = 1-3</math>)</b> .....	<b>43</b>
4.1 前言 .....	43
4.2 实验与理论方法 .....	44
4.2.1 实验方法 .....	44
4.2.2 理论方法 .....	44
4.3 实验结果 .....	45
4.3.1 $B_6Au^-$ .....	45
4.3.2 $B_6Au_2^-$ .....	47
4.3.3 $B_6Au_3^-$ .....	47
4.4 理论结果 .....	48
4.4.1 $B_6Au^-$ 和 $B_6Au$ .....	48
4.4.2 $B_6Au_2^-$ 和 $B_6Au_2$ .....	48
4.4.3 $B_6Au_3^-$ 和 $B_6Au_3$ .....	48
4.5 实验与理论结果对比 .....	49
4.6 结果讨论 .....	52

4.6.1 结构和成键分析 .....	52
4.6.2 振动结构分析 .....	53
4.6.3 B–Au 共价键和 Au/H 相似性.....	54
4.7 本章小结 .....	55
<b>第五章 基于更长硼双链纳米结构的 <math>B_n(BO)_2^{-/0}</math> (<math>n = 5-12</math>) .....</b>	<b>57</b>
5.1 前言 .....	57
5.2 实验与理论方法 .....	58
5.2.1 实验方法 .....	58
5.2.2 理论方法 .....	58
5.3 实验与理论结果 .....	58
5.3.1 实验结果 .....	58
5.3.2 理论结果 .....	61
5.3.3 实验与理论结果对比 .....	62
5.4 结果讨论 .....	63
5.4.1 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$ 中的 $\pi$ 共轭现象 .....	63
5.4.2 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$ 中的 $\sigma$ 共轭现象 .....	64
5.4.3 更大尺寸聚硼烯的可行性探索 .....	66
5.5 本章小结 .....	66
<b>第六章 含 <math>\omega</math>-键和 <math>\sigma</math>-键的富氧硼氧团簇 <math>B_3O_n^{-/0/+}</math> (<math>n = 2-4</math>) .....</b>	<b>69</b>
6.1 前言 .....	69
6.2 理论方法 .....	69
6.3 理论结果 .....	70
6.4 结果讨论 .....	72
6.4.1 核硼碳基 .....	73
6.4.2 具有孤对电子特性的端基 B .....	73
6.4.3 双重 3c–4e 超价键( $\omega$ -bond) .....	73
6.4.4 菱形 4c–4e 超价键( $\sigma$ -bond) .....	75
6.4.5 光电子能谱模拟 .....	76
6.5 本章小结 .....	77

### 第三部分 包含六边形孔洞的准平面硼团簇

第七章 具有双重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$ .....	81
7.1 前言 .....	81
7.2 理论方法 .....	81
7.3 结果讨论 .....	83
7.3.1 几何结构 .....	83
7.3.2 化学成键 .....	83
7.3.3 模型团簇 $B_{36}H_6$ 和 $B_{36}H_6^-$ 的化学成键 .....	89
7.3.4 $B_{36}^-$ 和 $B_{36}H_6^-$ 光电子能谱模拟谱 .....	89
7.4 本章小结 .....	90
第八章 具有三重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{35}^-$ 和 $B_{35}$ .....	91
8.1 前言 .....	91
8.2 实验与理论方法 .....	92
8.3 实验结果 .....	94
8.4 理论结果 .....	94
8.5 实验与理论结果对比 .....	97
8.6 结果讨论 .....	98
8.6.1 团簇几何结构 .....	98
8.6.2 化学成键分析 .....	98
8.6.3 $B_{35}$ 和 $\beta$ -sheet 单层硼 .....	101
8.7 本章小结 .....	102

#### 第四部分 硼球烯家族的发现

第九章 硼球烯的发现——笼状全硼富勒烯 $D_{2d} B_{40}^{-0}$ 的理论和实验证据 .....	105
9.1 引言 .....	105
9.2 实验与理论方法 .....	105
9.2.1 实验方法 .....	105
9.2.2 理论方法 .....	106
9.3 实验与理论结果 .....	108
9.3.1 实验谱图分析 .....	108

9.3.2 结构搜索 .....	109
9.3.3 实验与理论结果对比 .....	112
9.4 结果讨论 .....	116
9.4.1 首例全硼富勒烯 .....	116
9.4.2 全硼富勒烯 $B_{40}$ 的化学成键 .....	118
9.4.3 同轴双重 $\pi$ 芳香性准平面 $C_s B_{40}^-$ .....	119
9.5 本章小结 .....	120
<b>第十章 轴手性硼球烯 <math>C_3/C_2 B_{39}^-</math> 的理论与实验研究</b> .....	<b>121</b>
10.1 引言 .....	121
10.2 实验与理论方法 .....	121
10.2.1 实验方法 .....	121
10.2.2 理论方法 .....	122
10.3 实验与理论结果 .....	123
10.3.1 实验光谱解析 .....	123
10.3.2 结构搜索 .....	124
10.4 实验与理论结果对比 .....	133
10.5 结果讨论 .....	135
10.5.1 手性硼球烯 .....	135
10.5.2 $\sigma + \pi$ 双重离域化学成键模式 .....	135
10.5.3 立方烷( $C_8H_8$ )类似物 .....	137
10.5.4 $B_{39}^-$ 动力学模拟: “玻璃态”纳米硼? .....	138
10.6 本章小结 .....	139
<b>第十一章 基于 <math>B_{39}^-</math> 的轴手性内嵌式金属硼球烯 <math>Ca@B_{39}^+</math></b> .....	<b>141</b>
11.1 引言 .....	141
11.2 理论方法 .....	143
11.3 结果与讨论 .....	143
11.3.1 几何结构及稳定性分析 .....	143
11.3.2 化学成键分析 .....	147
11.3.3 分子动力学模拟 .....	150
11.3.4 红外及拉曼模拟光谱 .....	151

11.4 本章小节.....	151
<b>第十二章 硼球烯家族手性成员：笼状 <math>B_{41}^+</math> 和 <math>B_{42}^{2+}</math> .....</b>	<b>153</b>
12.1 引言.....	153
12.2 理论方法.....	155
12.3 结构搜索.....	155
12.4 化学成键.....	163
12.5 分子动力学模拟.....	165
12.6 红外与拉曼模拟光谱.....	167
12.7 本章小结.....	168
<b>第十三章 硼球烯 <math>B_{38}^{2-}</math> 及内嵌式金属硼球烯 <math>Ca@B_{38}</math>.....</b>	<b>169</b>
13.1 引言.....	169
13.2 理论方法.....	171
13.3 结果与讨论.....	176
13.3.1 几何结构分析.....	176
13.3.2 分子动力学模拟.....	177
13.3.3 电子结构及化学成键分析.....	179
13.3.4 $Ca@B_{38}^-$ 光电子能谱及 $Ca@B_{38}$ 和 $B_{38}^{2-}$ 的红外、拉曼光谱理论模拟.....	181
13.3.5 过渡金属内嵌式硼球烯 $M@B_{38}$ ( $M = Sc, Y, Ti$ ) 的稳定性研究.....	182
13.4 本章小节.....	184
<b>第十四章 硼球烯 <math>B_{37}^{3-}</math> 和 <math>B_{36}^{4-}</math> 及其电荷转移复合物 <math>Ca@B_{37}^-</math> 和 <math>Li_4@B_{36}</math>.....</b>	<b>185</b>
14.1 前言.....	185
14.2 理论方法.....	187
14.3 几何结构及稳定性分析.....	187
14.4 电子结构及成键分析.....	189
14.5 红外及拉曼光谱模拟.....	191
14.6 光电子能谱模式.....	192
14.7 硼球烯 $B_{36}^{4-}$ 及电子转移复合物 $Li_4@B_{36}$ , $Li_5@B_{36}^+$ 和 $Li_6@B_{36}^{2+}$ .....	193
14.8 本章小结.....	193

## 第五部分 总结与展望

第十五章 总结与展望 .....	197
15.1 本论文主要创新点 .....	197
15.2 硼球烯化学下一步工作 .....	200
参考文献 .....	203
攻读学位期间取得的研究成果 .....	229
致谢 .....	233
附录 A.....	235
附录 B.....	261
附录 C.....	279
个人简况及联系方式 .....	290
承 诺 书 .....	291
学位论文使用授权声明 .....	292



## Contents

Chinese Abstract .....	I
ABSTRACT .....	V

### Part I Background and Research Methods

<b>Chapter 1 Preface</b> .....	3
1.1 Low-dimensional carbon nanomaterials .....	3
1.1.1 Fullerene C <sub>60</sub> .....	3
1.1.2 Carbon Nanotube and Graphene .....	4
1.2 Low-dimensional boron nanomaterials .....	6
1.2.1 Planar Boron Clusters .....	6
1.2.2 Borospherenes (All-boron Fullerenes) .....	9
1.2.3 Borophenes .....	10
1.3 Research proposals and Main Contents .....	12
<b>Chapter 2 Theoretical Background and Calculation Methods</b> .....	17
2.1 Schrödinger Equation .....	17
2.2 Ab Initio Method .....	18
2.3 Density Functional Theory .....	19
2.4 Computational Programs and Experimental Methods .....	20
2.4.1 Global Minimum Searches .....	20
2.4.2 AdNDP Program .....	21
2.5 Introduction to Photoelectron Spectroscopy .....	22

### Part II Boron-Rich Binary Clusters with B<sub>3</sub> Triangular Basic Unit and Boron Double-Chains

<b>Chapter 3 B<sub>3</sub>Au<sub>n</sub><sup>-</sup> and B<sub>3</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1, 2) Clusters with B<sub>3</sub> Triangular Basic Unit</b> .....	27
3.1 Introduction .....	27
3.2 Experimental and Theoretical Methods .....	28
3.2.1 Photoelectron Spectroscopy .....	28

3.2.2 Computational Methods .....	28
3.3 Experimental Results.....	29
3.3.1 $B_3Au^-$ and $B_3Au_2^-$ .....	29
3.3.2 $B_4O^- [B_3(BO)^-]$ and $B_5O_2^- [B_3(BO)_2^-]$ .....	31
3.4 Theoretical Results.....	33
3.4.1 $B_3Au^{-/0}$ and $B_3Au_2^{-/0}$ .....	33
3.4.2 $B_4O^{-/0} [B_3(BO)^{-/0}]$ and $B_5O_2^{-/0} [B_3(BO)_2^{-/0}]$ .....	34
3.5 Comparison between Experiment and Theory .....	35
3.5.1 $B_3Au^-$ and $B_4O^- [B_3(BO)^-]$ .....	35
3.5.2 $B_3Au_2^-$ and $B_5O_2^- [B_3(BO)_2^-]$ .....	37
3.5.3 Vibrational Structure Analyses.....	37
3.6 Discussion .....	38
3.6.1 Cluster Structures .....	38
3.6.2 Chemical Bonding Analyses .....	38
3.6.3 The Electro Affinity Trends of $B_3Au_n$ and $B_3(BO)_n$ ( $n = 0-2$ ) .....	39
3.7 Conclusions .....	40
<b>Chapter 4 <math>B_6Au_n^-</math> and <math>B_6Au_n</math> (<math>n = 1-3</math>) Clusters with <math>B_6</math> Boron Double-Chains.</b>	<b>43</b>
4.1 Introduction .....	43
4.2 Experimental and Theoretical Methods .....	44
4.2.1 Photoelectron Spectroscopy .....	44
4.2.2 Computational Methods .....	44
4.3 Experimental Results.....	45
4.3.1 $B_6Au^-$ .....	45
4.3.2 $B_6Au_2^-$ .....	47
4.3.3 $B_6Au_3^-$ .....	47
4.4 Discussion .....	48
4.4.1 $B_6Au^-$ and $B_6Au$ .....	48
4.4.2 $B_6Au_2^-$ and $B_6Au_2$ .....	48
4.4.3 $B_6Au_3^-$ and $B_6Au_3$ .....	48
4.5 Comparison between Experiment and Theory .....	49

4.6 Discussion .....	52
4.6.1 Structure and Chemical Bonding.....	52
4.6.2 Vibrational Structure Analyses.....	53
4.6.3 B–Au bond covalency and Au/H analogy .....	54
4.7 Conclusions .....	55
<b>Chapter 5 <math>B_n(BO)_2^{-/0}</math> (n = 5-12) Clusters with Longer Boron Double-Chains.....</b>	<b>57</b>
5.1 Introduction .....	57
5.2 Experimental and Theoretical Methods .....	58
5.2.1 Photoelectron Spectroscopy .....	58
5.2.2 Computational Methods .....	58
5.3 Experimental and Theoretical Results .....	58
5.3.1 Experimental Results.....	58
5.3.2 Theoretical Results .....	61
5.3.3 Comparison between Experiment and Theory .....	62
5.4 Discussion .....	63
5.4.1 $\pi$ Conjugation in $B_n(BO)_2^-$ and $B_n(BO)_2$ .....	63
5.4.2 $\sigma$ Conjugation in $B_n(BO)_2^-$ and $B_n(BO)_2$ .....	64
5.4.3 Possibility for Larger Polyboroenes .....	66
5.5 Conclusions .....	66
<b>Chapter 6 <math>\omega</math>-bonds and o-bonds in Oxygen-Rich <math>B_3O_n^{-/0/+}</math> (n =2-4) Clusters.....</b>	<b>69</b>
6.1 Introduction .....	69
6.2 Computational Methods .....	69
6.3 Theoretical Results.....	70
6.4 Discussion .....	72
6.4.1 Core Boronyl Groups.....	73
6.4.2 Terminal B Site With Lone-Pair Character .....	73
6.4.3 Dual 3c-4e Hypervalent Bonds ( $\omega$ -bonds).....	73
6.4.4 Rhombic 4c-4e Bonds (o-bonds) .....	75
6.4.5 Simulated Photoelectron Spectra of $B_3O_n^-$ (n = 2-3) .....	76
6.5 Conclusions .....	77

### Part III Quasi-Planar Boron Clusters with Hexagonal Vacancies

<b>Chapter 7 Quasi-Planar Boron Clusters <math>B_{36}^{-/0}</math> with Dual <math>\pi</math> Aromaticity</b> .....	81
7.1 Introduction .....	81
7.2 Computational Methods .....	81
7.3 Discussion .....	83
7.3.1 Structures .....	83
7.3.2 Chemical Bonding Analyses .....	83
7.3.3 Chemical Bonding in Hydrogenated $B_{36}H_6$ and $B_{36}H_6^-$ Model Clusters ....	89
7.3.4 Simulated Photoelectron Spectra of $B_{36}^-$ and $B_{36}H_6^-$ .....	89
7.4 Conclusions .....	90
<b>Chapter 8 Quasi-Planar Boron Clusters <math>B_{35}^{-/0}</math> with Triple <math>\pi</math> Aromaticity</b> .....	91
8.1 Introduction .....	91
8.2 Experimental and Theoretical Methods .....	92
8.3 Experimental Results.....	94
8.4 Theoretical Results.....	94
8.5 Comparison between Experiment and Theory .....	97
8.6 Discussion .....	98
8.6.1 Geometries.....	98
8.6.2 Chemical Bonding Analyses .....	98
8.6.3 Relationship Between $B_{35}$ and $\beta$ -sheet .....	101
8.7 Conclusions .....	102

### Part IV The Discovery of Borospherenes

<b>Chapter 9 The Discovery of Borospherenes—Theoretical and Experimental Evidence of Cage-Like All-Boron Fullerenes <math>D_{2d} B_{40}^{-/0}</math></b> .....	105
9.1 Introduction .....	105
9.2 Experimental and Theoretical Methods .....	105
9.2.1 Photoelectron Spectroscopy .....	105
9.2.2 Computational Methods .....	106

9.3 Experimental and Theoretical Results .....	108
9.3.1 Photoelectron Spectra .....	108
9.3.2 Structural Searches .....	109
9.3.3 Comparison between Experiment and Computational data .....	112
9.4 Discussion .....	116
9.4.1 The First All-boron Fullerene .....	116
9.4.2 Chemical Bonding in the All-boron Fullerenes .....	118
9.4.3 On the Concentric Dual $\pi$ Aromaticity in the Quasi-Planar Isomer $C_s B_{40}^-$ .....	119
9.5 Conclusions .....	120
<b>Chapter 10 Theoretical and Experimental Evidence of Axially Chiral Borosphenes <math>C_3/C_2 B_{39}^-</math></b> .....	121
10.1 Introduction .....	121
10.2 Experimental and Theoretical Methods .....	121
10.2.1 Photoelectron Spectroscopy .....	121
10.2.2 Computational Methods .....	122
10.3 Experimental and Theoretical Results .....	123
10.3.1 Photoelectron Spectra .....	123
10.3.2 Structural Searches .....	124
10.4 Comparison between Experiment and Theory .....	133
10.5 Discussion .....	135
10.5.1 Axially Chiral Borospherene .....	135
10.5.2 Chemical Bonding: $\sigma$ Plus $\pi$ Double Delocalization .....	135
10.5.3 Cube-Like Cages and Analogy to Cubane ( $C_8H_8$ ) .....	137
10.5.4 Molecular Dynamics of $B_{39}^-$ : A “Glassy” Form of Nanoboron ? .....	138
10.6 Conclusions .....	139
<b>Chapter 11 Endohedral <math>C_3/C_2 Ca@B_{39}^+</math>: Axially Chiral Metalloborosphenes Based on <math>B_{39}^-</math></b> .....	141
11.1 Introduction .....	141
11.2 Computational Methods .....	143
11.3 Results and Discussion .....	143

11.3.1 Structures and Stabilities .....	143
11.3.2 Bonding Patterns.....	147
11.3.3 Molecular Dynamics Simulations .....	150
11.3.4 Infrared and Raman Spectra .....	151
11.4 Conclusions .....	151
<b>Chapter 12 Cage-Like <math>B_{41}^+</math> and <math>B_{42}^{2+}</math>: Chiral Members of the Borospherene Family.....</b>	<b>153</b>
12.1 Introduction .....	153
12.2 Computational Methods .....	155
12.3 Structural Searches .....	155
12.4 Chemical Bonding Analyse.....	163
12.5 Molecular Dynamics Simulations .....	165
12.6 Simulated Infrared and Raman Spectra.....	167
12.7 Conclusions .....	168
<b>Chapter 13 Borospherene <math>B_{38}^{2-}</math> and Metalloborospherene <math>Ca@B_{38}</math>.....</b>	<b>169</b>
13.1 Introduction .....	169
13.2 Computational Methods .....	171
13.3 Results and Discussion.....	176
13.3.1 Geometries.....	176
13.3.2 Molecular Dynamics Simulations .....	177
13.3.3 Electronic Structures and Bonding Patterns .....	179
13.3.4 Simulated Photoelectron Spectra, Infrared and Raman Spectra.....	181
13.3.5 Transition-Metal-Doped Endohedral $M@B_{38}$ ( $M = Sc, Y, Ti$ ) .....	182
13.4 Conclusions .....	184
<b>Chapter 14 Borospherenes <math>B_{37}^{3-}</math> and <math>B_{36}^{4-}</math> and Charge-Transfer Complexes <math>Ca@B_{37}^-</math> and <math>Li_4@B_{36}</math>.....</b>	<b>185</b>
14.1 Introduction .....	185
14.2 Computational Methods .....	187
14.3 Geometries and Stability Analyse .....	187
14.4 Electronic Structures and Bonding Patterns.....	189
14.5 Simulated Infrared and Raman Spectra.....	191

14.6 Simulated Photoelectron Spectra .....	192
14.7 Borospherene $B_{36}^{4-}$ and Metalloborospherenes $Li_4\&B_{36}$ , $Li_5\&B_{36}^+$ and $Li_6\&B_{36}^{2+}$ .....	193
14.8 Conclusions .....	193

## **Part V Conclusions and Prospects**

<b>Chapter 15 Conclusions and Prospects</b> .....	197
15.1 Main Conclusions.....	197
15.2 Future Prospects .....	200
<b>References</b> .....	203
<b>Research Achievements</b> .....	229
<b>Acknowledgments</b> .....	233
<b>Appendix A</b> .....	235
<b>Appendix B</b> .....	261
<b>Appendix C</b> .....	279
<b>Personal Profiles</b> .....	290
<b>Letter of Commitment</b> .....	291
<b>Authorization Statement</b> .....	292



## 中文摘要

自1985年富勒烯 $C_{60}$ 发现以来, 科学家长期致力于寻找全硼富勒烯存在的实验证据, 但直到2014年初仍未取得实质性进展。最近几年, 本课题组与美国布朗大学Lai-Sheng Wang教授等人合作在气相光电子能谱实验中相继观测到一系列包含 $B_3$ 三角形基本结构单元及硼双链纳米带的富硼二元团簇和包含六边形孔洞的准平面硼团簇。有趣的是, 目前理论预测得到的稳定二维硼单层同时具备 $B_3$ 三角形、硼双链和六边形孔洞结构特征。本论文基于以上低维硼纳米材料的实验和理论结果, 对全硼富勒烯展开系统的理论与实验研究: 首先, 通过气相光电子能谱实验和第一性原理计算, 证实由12条硼双链相互交织、具有6个六边形或七边形面的笼状 $D_{2d} B_{40}^-$ 和 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 的存在, 由此开启了硼球烯(borospherenes)——全硼富勒烯(all-boron fullerenes)化学新领域; 接着又成功预测出一系列与 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 和 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 具有相似几何及电子结构的硼球烯家族成员 $C_1 B_{41}^+$ 、 $C_2 B_{42}^{2+}$ 、 $C_s B_{38}^{2-}$ 、 $C_s B_{37}^{3-}$ 和 $T_h B_{36}^{4-}$ 。

本论文研究内容及创新之处分为以下三大部分:

### 一、包含 $B_3$ 三角形基本结构单元和硼双链纳米带的富硼二元团簇

#### 1. 基于 $B_3$ 三角形基本结构单元的 $B_3Au_n$ 和 $B_3(BO)_n^-$ ( $n = 1, 2$ )

密度泛函计算结合实验光电子能谱的研究证实, 由于Au, BO和H同属一价 $\sigma$ 配体,  $B_3X_n^-/B_3X_n$  ( $X = Au, BO; n = 1, 2$ )的全局极小结构与 $B_3H_n^-/B_3H_n$  ( $n = 1, 2$ )类似, 都是基于 $B_3$ 三角形基本结构单元且呈现相似化学成键模式的同构、等价物种。所有 $B_3Au_n^-$ 和 $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )团簇都是 $2\pi$ 电子芳香性体系。该部分研究结果为Au/BO/H等瓣相似性提供新的例子, 进一步丰富硼羰基和硼金合金化学。

#### 2. 基于稳定 $B_6$ 双链结构的 $B_6Au_n^-$ 和 $B_6Au_n$ ( $n = 1-3$ )

将理论搜索得到的硼-金合金团簇  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ )低能量异构体的电子结合能与实验测量值进行对比, 确定这些阴离子团簇及其相应中性态的全局极小均为包含  $B_6$  双链的平面或准平面结构。CMO 分析显示, 该体系所有阴离子团簇均呈现 $\pi$ 反芳香性。对  $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )的研究体现双链纳米带结构的稳定性, 同时也进一步证实 Au/H 等瓣相似性。

#### 3. 基于更长硼双链纳米结构的 $B_n(BO)_2^-$ ( $n = 5-12$ )

通过量子化学计算结合气相光电子能谱实验研究发现, 系列硼-二氧化物团

簇  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) 呈现以  $B_{x-2}$  ( $x = 7-14$ ) 双链为基本骨架、双链两端各有一个硼羰基(BO)的梯状结构。成键分析表明, 硼双链纳米带结构具有独特的  $\pi + \sigma$  双共轭成键模式。这些团簇中的  $\pi$  共轭现象与多烯(polyenes)类似, 因此它们可被命名为聚硼烯(polyboroenes)。 $\sigma$  共轭对双链纳米带结构的稳定化具有同等重要的作用, 需要指出的是, 碳氢化物中并未出现类似的  $\sigma$  共轭概念。硼纳米带作为一类新型纳米线, 可被看作是各类低维硼纳米结构的前驱体。

#### 4. 含 $\omega$ -键和 $\sigma$ -键的缺电子硼氧团簇 $B_3O_n^{-/0/+}$ ( $n = 2-4$ )

以  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ ) 系列团簇为例, 在密度泛函和从头算水平对缺电子硼氧体系的几何结构和化学成键进行系统理论探索。结果发现它们的全局极小构型对体系的尺寸和荷电态有着显著依赖性。此外, 在这些硼氧团簇中, 氧原子倾向于耗尽其所有  $2s/2p$  电子以促进 B-O 键的形成, 从而产生一系列新颖成键元素: 核硼羰基基团(Core Boronyl Group), 双重  $3c-4e$  超价键( $\omega$ -bonds)和菱形  $4c-4e$  键( $\sigma$ -bonds)。对富氧硼氧体系的研究结果有助于我们进一步理解低维硼氧纳米材料和块体硼氧材料的成键本质。

## 二、包含六边形孔洞的准平面硼团簇

### 1. 具有同轴双重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$

基于随机表面行走算法所进行的全局搜索证实,  $B_{36}^{0/-}$  体系的全局极小分别是几何中心具有六边形孔洞的准平面  $B_{36}$  ( $C_{6v}, {}^1A_1$ )/ $B_{36}^-$  ( $C_{2v}, {}^2A_1$ )。采用密度泛函 PBE0/6-311+G\* 方法对搜索得到的低能量异构体进行相对能量计算和光电子能谱模拟, 结果证明我们预测的  $B_{36}^-$  全局极小结构与 Wang 等人报道的光电子能谱实验结果完全一致。化学成键分析表明,  $C_{6v}$   $B_{36}$  为晕苯( $C_{24}H_{12}$ )的全硼类似物, 它们都具有同轴双重  $\pi$  芳香性: 内环和外环上各具 6 个离域  $\pi$  电子。这一几何中心拥有六边形孔洞的密堆积平面硼团簇可以充当  $\alpha$ -sheet 的基本构建单元。

### 2. 具有三重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{35}$ 和 $B_{35}^-$

简洁清晰的  $B_{35}^-$  实验光电子能谱与  $B_{36}^-$  实验谱图具有相似的谱峰模式, 这意味着  $B_{35}^-$  可能呈现与  $B_{36}^{-/0}$  相似的几何构型。大量的全局极小结构搜索发现  $B_{35}^-/B_{35}$  确实拥有与  $B_{36}^{-/0}$  类似的平面六边形结构, 即从  $B_{36}^{-/0}$  内部扣除一个 B 原子可以生成具有双胞胎六边形孔洞的  $B_{35}^-/B_{35}$ 。化学成键分析表明闭壳层  $B_{35}^-$  具有 11 个离域  $\pi$  键, 是类似于苯并[g,h,i]苊(benzo(g,h,i)perylene,  $C_{22}H_{12}$ )的三重  $\pi$  芳香性体系。 $B_{35}$  团簇可用于构建具有各种六边形孔隙率的单原子硼层, 进一步为硼墨烯的可行性研究提供间接实验证据。

### 三、硼球烯家族的发现

#### 1. 硼球烯的发现——笼状全硼富勒烯 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$

结合 $B_{40}^-$ 的特征光电子能谱、广泛全局结构搜索和高精度量子化学计算,我们首次在气相中观察到硼球烯(borospherenes)——具有完美 $D_{2d}$ 对称性的笼状全硼富勒烯 $B_{40}^{-/0}$ 。 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 是由12条硼双链交织而成、在分子表面含两个六边形和四个七边形面的立方体笼状结构。 $B_{40}$ 的高度稳定性源于其独特的化学成键模式,其结构表面的48个 $B_3$ 三角形上各有一个三中心离域 $\sigma$ 键,12条硼双链上各覆盖一个多中心离域 $\pi$ 键,也就是说, $B_{40}$ 的120个价电子全部参与离域 $\sigma/\pi$ 成键。笼状 $B_{40}$ 这种 $\sigma + \pi$ 双离域成键模式在已知分子和团簇体系中尚属首例。硼球烯 $B_{40}^{-/0}$ 的发现标志着硼球烯(全硼富勒烯)理论和实验研究的开端,预示着一个与碳富勒烯平行的、具有广阔科学前景的新兴研究领域。

#### 2. 轴手性硼球烯 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 的实验与理论证据

继  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  之后,我们在气相中又观测并表征了手性硼球烯  $B_{39}^-$ 。 $B_{39}^-$ 的全局极小结构是具有  $C_3$  对称性的笼状结构,另有一个能量与其非常接近的  $C_2$  笼状异构体。 $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  都是由 12 条硼双链交织而成、具有简并对映体的轴手性分子。 $C_3 B_{39}^-$  笼状结构绕  $C_3$  对称轴,在笼子的顶部和底部分别分布着三个  $B_6$  六边形和三个  $B_7$  七边形。 $C_2 B_{39}^-$  由分子顶端和底端两个交错的  $B_6$  六边形及腰上两两相对的四个  $B_7$  七边形相互融合而成。轴手性  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  对实验观测的  $B_{39}^-$  光电子能谱都有贡献,在气相中可以共存。与  $D_{2d} B_{40}$  类似,手性硼球烯  $C_3/C_2 B_{39}^-$  具有三维笼状芳香性,其所有的价层电子也呈现 $\sigma$ 和 $\pi$ 双重离域成键特征。 $C_3/C_2 B_{39}^-$  的观测为硼球烯家族增添了手性成员,同时也表明硼基纳米材料的结构多样性。

#### 3. 基于 $B_{39}^-$ 的轴手性内嵌式金属硼球烯 $Ca@B_{39}^+$

采用硼球烯  $C_3/C_2 B_{39}^-$  作为分子器件,我们验证了轴手性内嵌式金属硼球烯的理论可行性。作为  $B_{39}Ca^+$  体系最稳定的两个异构体,金属硼球烯  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  本质上是电荷转移复合物  $Ca^{2+}B_{39}^-$ ,位于分子  $C_3/C_2$  主轴中心位置的 Ca 原子贡献一个电子到  $B_{39}$  笼状骨架,笼状  $B_{39}$  这种接受电子的行为类似于超卤素。化学成键及动力学分析证明,  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  拥有与其“母体” $C_3/C_2 B_{39}^-$  相似的化学成键模式和动力学流变性特质。内嵌式金属硼球烯  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  的发现类似于已报道的  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Sr$ ) 和  $M@B_{40}$  ( $M = Be, Mg$ ), 间接证实具有高度稳定性的硼球烯可用作分子器件来设计各种新型纳米材料。

#### 4. 硼球烯家族的手性成员 $C_1 B_{41}^+$ 和 $C_2 B_{42}^{2+}$

基于实验上观测到的  $D_{2d} B_{40}^-$  和  $C_3/C_2 B_{39}^-$  所共有的几何结构特征, 我们成功预测了硼球烯家族手性成员——笼状  $C_1 B_{41}^+$  和  $C_2 B_{42}^{2+}$ 。这些全局极小阳离子手性硼球烯都是由硼双链交织而成、具有 6 个六边形或七边形孔洞的立体笼状结构, 可被视为立方烷  $C_8H_8$  的硼团簇类似物。化学成键分析表明, 这些手性硼球烯分子表面的每个  $B_3$  三角形上各有一个三中心离域  $\sigma$  键, 相互交织的硼双链上各覆盖一个多中心离域  $\pi$  键, 分子中所有价电子均以离域形式参与化学成键。综合已发现的硼球烯结构, 可以建立类似富勒烯家族的硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ,  $n = 39-42$ )。硼球烯家族的发现标志着一类新型硼基纳米结构研究领域的兴起。

#### 5. 硼球烯 $B_{38}^{2-}$ 、 $B_{37}^{3-}$ 和 $B_{36}^{4-}$ 及其电荷转移复合物 $Ca@B_{38}$ 、 $Ca@B_{37}^-$ 和 $Li_4@B_{36}$

大量的全局搜索和人工结构搭建证实,  $CaB_{38}$  的全局极小结构为内嵌式  $C_s Ca@B_{38}$ 。NBO 电荷分析表明,  $C_s Ca@B_{38}$  本质上是电荷转移复合物  $C_s Ca^{2+}@B_{38}^{2-}$ , 该结构的笼状外壳  $C_s B_{38}^{2-}$  具有与已知硼球烯分子相似的双链结构特征和  $\sigma + \pi$  双离域化学成键模式。硼球烯  $C_s B_{38}^{2-}$  和内嵌式  $C_s Ca@B_{38}$  的发现表明通过金属掺杂可以有效稳定阴离子硼球烯。基于相同的思路, 我们证实了稳定的电荷转移复合物  $D_{2h} Li_4@B_{36}$  和  $C_s Ca@B_{37}^-$  分别具有硼球烯  $B_{36}^{4-}$  和  $B_{37}^{3-}$  笼状骨架。以上研究结果将硼球烯  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ) 从  $n = 39-42$  扩展到  $n = 36-42$ , 成功地建立起一个完整的硼球烯家族。

关键词: 硼球烯; 硼双链纳米带; 芳香性平面硼团簇; 光电子能谱; 第一性原理计算

## ABSTRACT

Buckminsterfullerene  $C_{60}$  was discovered in 1985. However, there has been no experimental evidence for all-boron fullerenes before 2014. In recent years, a series of rich-boron cluster with  $B_3$  triangles basic unit and boron double chains and the quasi-planar boron cluster with hexagonal holes were observed in gas by our group in collaboration with Lai-Sheng Wang at Brown University. It is interesting that the double chains and hexagonal holes are the basic building blocks of the stable two-dimensional boron sheets at theoretical levels. Based on these experimental and theoretical results of low-dimensional boron materials, we perform systematical theoretical and experimental researches on all-boron fullerenes. Firstly, we confirmed the existence of cage-like  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  and  $C_3/C_2 B_{39}^-$  in gas phase by joint photoelectron spectroscopy (PES) and first-principles calculations. The borospherenes  $D_{2d} B_{40}$  and  $C_3/C_2 B_{39}^-$  are composed of twelve interwoven boron double chains with six hexagonal and heptagonal holes. These experimental evidences initiated the borospherene chemistry, and motivated the theoretical predictions of a large number of borospherene family members. The main contents and results are as follow:

### **I. Boron-rich binary clusters with $B_3$ triangular basic unit and boron double-chains**

#### 1. $B_3Au_n$ and $B_3(BO)_n^-$ ( $n = 1, 2$ ) clusters with the $B_3$ Triangular Basic Unit

Photoelectron spectroscopy and density-functional theory are combined to study the structures and chemical bonding in boron-gold alloy clusters and boron boronyl clusters:  $B_3Au_n^-$  and  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ ). The anion and neutral clusters turn out to be isostructural and isovalent to the  $B_3H_n^-/B_3H_n$  ( $n = 1, 2$ ) species, which are similar in bonding owing to the fact that Au, BO, and H are monovalent  $\sigma$  ligands. All  $B_3Au_n^-$  and  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) clusters are aromatic with  $2\pi$  electrons. The current results provide new examples for the Au/H and BO/H isolobal analogy and enrich the chemistry of boronyl and gold.

#### 2. $B_6Au_n^-$ and $B_6Au_n$ ( $n = 1-3$ ) Clusters with $B_6$ Boron Double-Chains

Photoelectron spectroscopy and density-functional theory are combined to

investigate the electronic and structural properties of a series of B–Au alloy clusters:  $B_6Au_n^-$  and  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ). The calculated electronic binding energies are compared with experimental measurements to establish the anion global-minimum structures and their corresponding neutral states. The ground-state structures of these clusters are shown to be planar or quasi-planar with an elongated  $B_6$  core. All three anion clusters are  $\pi$  antiaromatic. Natural bond orbital analyses show that the B–Au bonding is highly covalent, providing new examples for the Au/H analogy in Au alloy clusters.

### 3. $B_n(BO)_2^{-/0}$ ( $n = 5-12$ ) Clusters with Longer Boron Double-Chains

A series of boron dioxide clusters,  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ), have been produced and investigated using photoelectron spectroscopy and quantum chemical calculations. The dioxide clusters are shown to possess elongated ladder-like structures with two terminal boronyl (BO) groups, forming an extensive series of boron nanoribbons,  $B_n(BO)_2^-$  ( $n = 5-12$ ). Both  $\pi$  and  $\sigma$  conjugations are found to be important in the unique bonding patterns of the boron nanoribbons. The  $\pi$  conjugation in these clusters is analogous to the polyenes, while the  $\sigma$  conjugation plays an equally important role in rendering the stability of the nanoribbons. The concept of  $\sigma$  conjugation established here has no analogues in hydrocarbons. The nanoribbons form a new class of nanowires and may serve as precursors for a variety of boron nanostructures.

### 4. $\omega$ -bonds and o-bonds in Oxygen-Rich $B_3O_n^{-/0/+}$ ( $n = 2-4$ ) Clusters

We explore the structural and bonding properties of the electron-deficient boron oxide clusters, using a series of  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ ) clusters as examples. Global-minimum structures of these boron oxide clusters show a remarkable size and charge-state dependence. An array of new bonding elements are revealed: core boronyl groups, dual 3c–4e hypervalent bonds ( $\omega$ -bonds), and rhombic 4c–4e bonds (o-bonds). In favorable cases, oxygen can exhaust all its 2s/2p electrons to facilitate the formation of B–O bonds. The current findings should help understand the bonding nature of low-dimensional boron oxide nanomaterials and bulk boron oxides.

## II. Quasi-planar Boron Cluster with Hexagonal Vacancies

### 1. Quasi-Planar Boron Clusters $B_{36}^{-/0}$ with Dual $\pi$ Aromaticity

Here we present computational evidence for the quasi-planar all-boron aromatic

$B_{36}$  ( $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ ) and  $B_{36}^-$  ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ ) clusters, established as the global-minimum structures on the basis of Stochastic Surface Walking (SSW) searches. Our global-minimum structures are in line with a recent report (Z. A. Piazza et al., *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3113). These structures consist of two-dimensional close-packing boron with a perfect hexagonal hole at the center, which may serve as molecular models for the monolayer boron  $\alpha$  sheet. Chemical bonding analysis indicates that  $B_{36}$  and  $B_{36}^-$  are all-boron analogues of coronene ( $C_{24}H_{12}$ ), featuring concentric dual  $\pi$  aromaticity with an inner  $\pi$  sextet and an outer  $\pi$  sextet.

## 2. Quasi-Planar Boron Clusters $B_{35}^{-/0}$ with Triple $\pi$ Aromaticity

Here we report a boron cluster with a double-hexagonal vacancy as a new and more flexible structural motif for borophene. Global minimum searches find that both  $B_{35}^-$  and  $B_{35}$  possess planar hexagonal structures, similar to that of  $B_{36}$ , except a missing interior B atom that creates a double hexagonal vacancy. The closed-shell  $B_{35}^-$  is found to exhibit triple  $\pi$  aromaticity with 11 delocalized  $\pi$  bonds, analogous to benzo(g,h,i)perylene ( $C_{22}H_{12}$ ). The  $B_{35}$  cluster can be used to build atom-thin boron sheets with various hexagonal hole densities, providing further experimental evidence for the viability of borophene.

## III. The Discovery of Borospherenes

### 1. The Discovery of Borospherenes—Experimental and Theoretical Evidence of Cage-Like All-Boron Fullerenes $D_{2d} B_{40}^{-/0}$

Here we present the observation of the first all-boron fullerenes  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ , dubbed as borospherenes, via a joint first-principles calculation and photoelectron spectroscopy investigation. These all-boron fullerenes are composed of twelve interwoven boron double chains with six hexagonal and heptagonal faces. In fact, the double chains and hexagonal holes are the building block of numerous low-dimensional boron nanomaterials. The chemical bonding analyses show that there exist a three-center two-electron (3c-2e)  $\sigma$  bond on each  $B_3$  triangle on the cage surface and twelve multicenter two-electron  $\pi$  bonds (mc-2e,  $m = 5, 6, 7$ ) over the  $\sigma$  skeleton.  $D_{2d} B_{40}$  appears to be the first case of  $\sigma$  plus  $\pi$  double delocalization bonding pattern. The observation of  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  borospherenes suggests the beginning of the experimental and theoretical research of all-boron fullerenes, implies there exist

a family of borospherenes which parallel to the well-known carbon fullerenes.

## 2. Experimental and Theoretical Evidence of Axially Chiral Borospherenes $C_3/C_2 B_{39}^-$

Here we report the observation of axially chiral borospherene in the  $B_{39}^-$  nanocluster on the bases of photoelectron spectroscopy, global minimum searches, and electronic structure calculations. Extensive structural searches in combination with density functional and CCSD(T) calculations show that  $B_{39}^-$  has a  $C_3$  cage global minimum with a close-lying  $C_2$  cage isomer. Both the  $C_3$  and  $C_2 B_{39}^-$  cages are chiral with degenerate enantiomers. The  $C_3$  global minimum consists of three hexagons and three heptagons around the vertical  $C_3$  axis. The  $C_2$  isomer is built on two hexagons on the top and at the bottom of the cage with four heptagons around the waist. Both the  $C_3$  and  $C_2$  axially chiral isomers of  $B_{39}^-$  are present in the experiment and contribute to the observed photoelectron spectrum. The chiral borospherenes also exhibit three-dimensional aromaticity, featuring  $\sigma$  and  $\pi$  double delocalization for all valence electrons. The current findings add chiral members to the borospherene family and indicate the structural diversity of boron-based nanomaterials.

## 3. Endohedral $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$ : Axially Chiral Metalloborospherenes Based on $B_{39}^-$

Using the newly discovered borospherenes  $C_3 B_{39}^-$  and  $C_2 B_{39}^-$  as molecular devices and based on extensive global-minimum searches and first-principles calculations, we present herein the possibility of the first axially chiral metalloborospherenes  $C_3 Ca@B_{39}^+$  and  $C_2 Ca@B_{39}^+$  which are the global minimum and the second lowest-lying isomer of  $CaB_{39}^+$ , respectively. These metalloborospherene species turn out to be charge-transfer complexes  $Ca^{2+}@B_{39}^-$  in nature, with the Ca centre on the  $C_3$  or  $C_2$  molecular axis donating one electron to the  $B_{39}$  cage which behaves like a superhalogen. Molecular orbital analyses indicate that  $C_3/C_2 Ca^{2+}@B_{39}^-$  possess the universal bonding pattern of  $\sigma$  plus  $\pi$  double delocalization, similar to their  $C_3/C_2 B_{39}^-$  parents. Molecular dynamics simulations show that both  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) and  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) are dynamically stable at 200 K, with the former starting to fluctuate structurally at 300 K and the latter at 400 K, again similar to  $C_3/C_2 B_{39}^-$ .

## 4. Cage-Like $B_{41}^+$ and $B_{42}^{2+}$ : Chiral Members of the Borospherene Family

With inspirations from the newly discovered cage-like  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  and  $C_3/C_2 B_{39}^-$ ,

we introduce herein two chiral members to the borospherene family based upon extensive global minimum searches and first-principles calculations: the cage-like  $C_1 B_{41}^+$  and  $C_2 B_{42}^{2+}$ , both of which are the global minima of the systems with degenerate enantiomers. These chiral borospherene cations are composed of twelve interwoven boron double chains with six hexagonal and heptagonal faces and may be viewed as the cuborenes analogous to cubane ( $C_8H_8$ ), similar to the observed  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  and  $C_3/C_2 B_{39}^-$  in geometry. Chemical bonding analyses show that there exist a three-center two-electron (3c-2e)  $\sigma$  bond on each  $B_3$  triangle and twelve multi-center two-electron  $\pi$  bonds (mc-2e,  $m = 5, 6, 7$ ) over the twelve interwoven boron double chains on the cage surface. The  $\sigma$  plus  $\pi$  double delocalization appears to be the universal bonding pattern for all borospherenes that have been studied so far.  $B_{39}^-$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{41}^+$ , and  $B_{42}^{2+}$  thus form a  $\pi$ -isovalent  $B_n^q$  series in different charge states ( $q = n - 40$ ), which all have 12 delocalized mc-2e  $\pi$  bonds over a  $\sigma$  skeleton made of  $n + 8$  delocalized 3c-2e  $\sigma$  bonds.

**5. Borospherenes  $B_{38}^{2-}$ ,  $B_{36}^{4-}$ ,  $B_{37}^{3-}$  and Metalloborospherenes  $Ca@B_{38}$ ,  $Li_4@B_{36}$ , and  $Ca@B_{37}^-$**

Based on extensive global-minimum searches and first-principles electronic structure calculations, we present the viability of an endohedral metalloborospherene  $C_s Ca@B_{38}$  which contains a  $C_s B_{38}^{2-}$  dianion composed of interwoven boron double chains with a  $\sigma + \pi$  double delocalization bonding pattern. The discovery of borospherene  $B_{38}^{2-}$  and metalloborospherene  $Ca@B_{38}$  indicate that electron-deficient borospherene can be effectively stabilized by doping metals. Based on the same measure, we confirmed the charge-transfer complexes  $Li_4@B_{36}$  and  $Ca@B_{37}^-$  contain borospherenes  $B_{36}^{4-}$  and  $B_{37}^{3-}$  respectively. The current findings extended the  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ) borospherene family from  $n = 39-42$  to  $n = 36-42$ .

**Key words:** Borospherenes; Boron double chains; Planar aromatic boron clusters; Photoelectron spectroscopy; First-principle calculations



# 第一部分 研究背景和方法概述



## 第一章 前言

原子团簇、量子点、纳米棒、纳米纤维、超薄膜等典型体系至少在一个维度上其尺寸小到纳米级别，因此它们被统称为低维纳米材料。低维纳米材料因奇异的结构特征和可控的物理、化学性质而成为当今科学和纳米技术领域的重要研究方向之一。从空间尺度来看，低维纳米材料可被划分为三类：a) 零维，体系在空间的三个维度上均处于纳米级别，如原子团簇、量子点、纳米颗粒等；b) 一维，体系在空间的两个维度上处于纳米级别，如纳米棒、纳米纤维、纳米线、和纳米管等；c) 二维，体系仅在空间的一个维度上处于纳米级别，如纳米多层膜、超晶格、纳米涂层、超薄膜等。低维材料处于化学、物理、材料科学、表面和催化科学、纳米科学等多学科交叉的范畴。由于量子尺寸效应<sup>[1]</sup>、边界效应、特殊的光电磁性质<sup>[2]</sup>和极大的比表面，低维纳米材料通常会呈现出许多既不同于孤立原子或分子又不同于宏观物质的独特结构及物理化学性质。低维纳米材料领域最重要的几次突破为：零维  $C_{60}$  富勒烯的气相观测<sup>[3]</sup>和宏观量制备<sup>[4]</sup>，一维碳纳米管的发现<sup>[5-7]</sup>，二维石墨烯的成功制备<sup>[8]</sup>。正如苯环结构( $C_6H_6$ )的提出奠定了有机化学的基础那样，低维碳纳米材料的诸多重大发现推动了低维纳米材料领域的迅速发展。

### 1.1 低维碳纳米材料

#### 1.1.1 富勒烯 $C_{60}$

低维纳米团簇化学大致开始于上世纪五十年代<sup>[9]</sup>，但直到三十年后自由团簇的研究才真正引起学术界的广泛关注。有关零维碳纳米团簇  $C_n$  的研究，尤其是  $C_{60}$  富勒烯的发现，是团簇领域兴起的一大助力。1984年，美国的 Rohlfiing 等人采用飞行时间质谱仪分析激光蒸发石墨所获得的产物时发现了较为完整的碳原子簇  $C_n$  质谱图<sup>[10]</sup>，其中  $C_{60}$  特征峰具有较高强度。次年，美国的 Smalley、Curl 和英国的 Kroto 等人通过改变 Rohlfiing 等人研究  $C_n$  团簇的实验条件，得到  $C_{60}$  丰度占绝对优势、 $C_{70}$  丰度次之的  $C_n$  质谱图，这一发现预示着  $C_{60}$  是具有特殊稳定性的奇异结构，他们预测  $C_{60}$  是整个结构表面均匀地分布着 20 个六边形面和 12 个五边形面的足球状空心闭合笼形分子<sup>[3]</sup> (图 1.1)。鉴于  $C_{60}$  在结构上与 Buckminster Fuller 所设计的建筑作品非常相似，Kroto 等人将之命名为 Buckminsterfullerene，简称富勒烯(fullerene)、巴基球或足球烯。1990年，德国

的 Kr äschmer 和美国的 Huffman 等人通过石墨电弧放电法实现了  $C_{60}$  的宏观制备<sup>[4]</sup>，并用 X-射线衍射、核磁共振和红外光谱证明了  $C_{60}$  的笼形结构，从而促进富勒烯研究的飞速发展。 $C_{60}$  是首个以分子形式存在的碳，同时它还是继金刚石和石墨之后碳的第三种同素异形体，这种独特结构的发现开辟了低维纳米材料研究新领域，Kroto、Smalley 和 Curl 三人也因此分享了 1996 年的诺贝尔化学奖。在  $C_{60}$  发现后不久，人们又在碳簇中发现大量与其具有类似中空结构特征的笼形分子，如  $C_{70}$ ， $C_{76}$ ， $C_{20}$  等<sup>[11-13]</sup>，形成了一个庞大的富勒烯家族。另外，由于富勒烯具有足够大的内部空间( $C_{60}$  的直径大约为  $7.1\text{Å}$ )可用来容纳各种金属原子或无机小分子而形成诸如  $La@C_{60}$ ， $La@C_{82}$ ， $La@C_{80}$ ， $La_2@C_{72}$  和  $Sc_3N@C_{78}$ <sup>[14-16]</sup>等的一系列富勒烯包合物分子，因此富勒烯研究的一个重要方向是富勒烯的化学修饰。富勒烯及其衍生物因自身奇特的结构和特殊的物理化学性质以及在催化、医学和工程领域的潜在应用价值，近年来一直是化学领域的活跃分支。

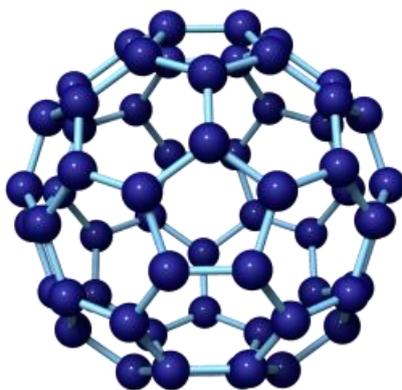


图 1.1 富勒烯  $C_{60}$  的结构示意图。

Fig 1.1 The geometric structure of  $C_{60}$ .

### 1.1.2 碳纳米管和石墨烯

在富勒烯研究的推动下，1991 年日本物理学家饭岛澄男(S. Iijima)用隧穿电子显微镜(TEM)观测石墨电弧放电法制备富勒烯阴极处的副产物时发现一种多层同轴中空管状碳结构，这种碳结构的层间距与石墨片层的间距相当(为 $\sim 0.34\text{nm}$ )。因为在形状上呈管状结构，这种新型碳材料被命名为碳纳米管(Carbon Nanotube)<sup>[5]</sup>。随后，Iijima 和 Bethune 等人分别独立发现了单壁碳纳米管<sup>[6,7]</sup>，因而极大加速了基于碳纳米管的各种理论和实验研究。由于碳纳米管具有较好的电学、力学和化学等性质，可被用于设计纳米电子器件<sup>[17,18]</sup>、探针<sup>[19]</sup>、传感器<sup>[20]</sup>、

储氢等材料<sup>[21]</sup>。一方面，碳纳米管可以看成是线性富勒烯分子，例如椭球形美式橄榄球状  $C_{70}$  可视为碳纳米管的简约模型<sup>[5]</sup>；另一方面，碳纳米管也可以看作是单层石墨沿着某个方向曲圈而成的圆柱结构，其两端用五、六或七元环封口。2004 年，Geim 和 Novoselov 通过机械分离的手段成功制备出蜂巢状二维层状碳纳米材料——石墨烯。富勒烯、碳纳米管和石墨烯的发现使得低维纳米材料一直是纳米科学的前沿和热点领域，2010 年的诺贝尔物理奖颁发给石墨烯的发现者之后，有关低维纳米材料的研究又进入新一轮的“淘金”热潮。

需要强调的是，低维碳纳米材料富勒烯、碳纳米管和石墨烯的重要性不只局限于它们自身的奇异结构和特殊性质，其重要之处还体现在对设计和研究其它低维纳米材料的启发意义。例如：基于富勒烯  $C_{60}$ ，实验科学家在探索其它元素形成富勒烯结构的可能性时，在气相中观测到具有笼状中空结构的  $Au_{16}^{-}$ <sup>[22]</sup>， $Sn_{12}^{2-}$ <sup>[23]</sup>和  $Pb_{12}^{2-}$ <sup>[24]</sup>；在碳纳米管发现后不久，基于 B+N 是 C+C 的等电子体系，Rubio 等人预言硼氮同样存在多壁和单壁管状结构<sup>[25]</sup>，该预测随后分别被 Zettl<sup>[26]</sup>和 Loiseau 等人<sup>[27]</sup>通过实验所证实；二维石墨烯成功制备之后，实验科学家又先后发现与碳同族的硅烯(silicene)<sup>[27-29]</sup>、锗烯(germanene)<sup>[30]</sup>和锡烯(stanene)<sup>[31]</sup>以及磷烯(phosphorene)<sup>[32]</sup>。值得一提的是，我国 Qian Wang 教授课题组于 2015 年成功预测出以碳五元环为结构基元的二维结构，该结构有望成为一种全新的碳材料<sup>[33]</sup>。

从几何结构来看，富勒烯、碳纳米管和石墨烯都由碳单链相互交织，在结构表面形成五、六或七元环孔洞。从零维富勒烯出发，在某一维度上扩展其尺度后可得到一维碳纳米管，将零维富勒烯和一维碳管铺平在面内延展可得到二维石墨烯；另外，以二维石墨烯为起点，截取部分片段可以卷曲闭合成零维富勒烯和一维碳纳米材料，或者通过石墨烯层堆叠形成三维的石墨<sup>[34]</sup>。图 1.2 形象地展示出碳纳米材料如何在零维、一维、二维和三维结构之间相互转换。

由于硼在储氢、储锂和电子器件等领域可能具有潜在的应用价值，近年来有关硼低维纳米材料的研究也备受关注。低维碳纳米材料研究的巨大成功可为周期表中其毗邻元素硼的低维纳米材料研究指明方向，上述低维碳材料之间的相互关联或许可为理性设计低维硼材料提供科学的思路和方法。

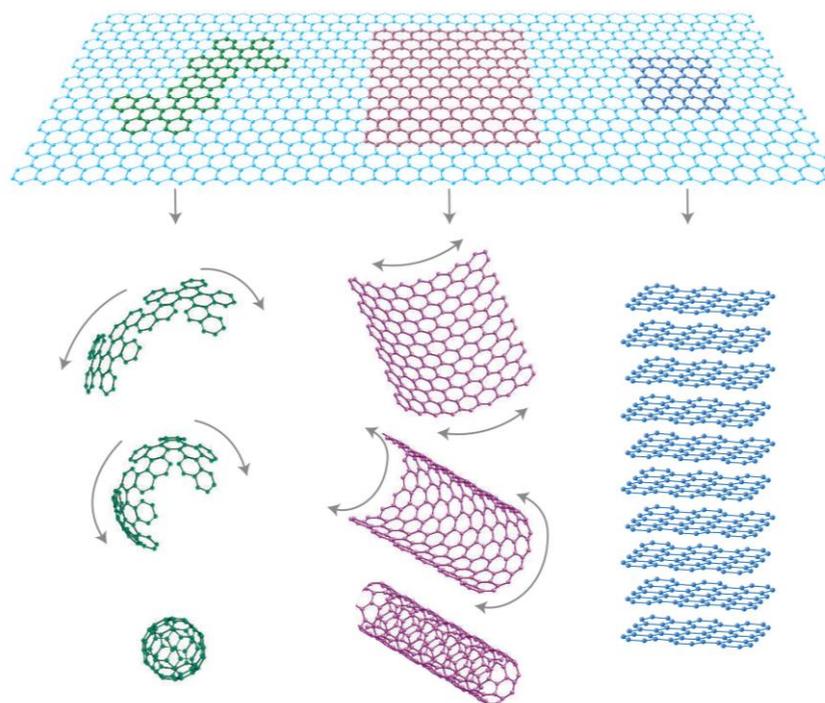


图 1.2 富勒烯  $C_{60}$ ，碳纳米管，石墨烯和石墨之间的相互转化关系。该图摘自文献[34]。

Fig 1.2 The geometric structures transformation between fullerene  $C_{60}$ , carbon nanotube, graphene and graphite<sup>[34]</sup>.

## 1.2 低维硼纳米材料

作为周期表中碳的近邻元素，硼是典型的缺电子元素，倾向于形成多中心键离域键来补偿其缺电子性，这导致硼与碳存在一定的化学相似性但同时又会呈现出明显的结构差异。典型低维碳纳米材料的发现促使物理和化学工作者去尝试和探索低维全硼富勒烯、硼纳米管和单层硼纳米片存在的可能性，并取得一些较好的理论和实验进展。

### 1.2.1 平面硼团簇

有关硼低维纳米团簇最早的实验及理论研究大致开始于  $C_{60}$  发现之后的几年，其中较有影响力的是，1988 年 Anderson 等人发现阳离子团簇  $B_{13}^+$  的“幻数”特性，即高度稳定性，他们提出该阳离子团簇具有填充式 20 面体笼形结构<sup>[35]</sup>。与石墨的层状结构不同，块体硼均是以笼状正二十面体  $B_{12}$  为结构单元的三维立体结构，如图 1.3 所示为  $\alpha$ -菱形硼的结构示意图，这使得  $B_{13}^+$  笼状构型的推测看起来很合理。但之后的几年里，Kawai 等人<sup>[36]</sup>和 Boustani<sup>[37]</sup>分别发现笼形  $B_{13}^+$  并非其势能面上最稳定的结构，也就是说  $B_{13}^+$  三维笼状结构的提议并不成立。后

来,  $B_{13}^+$  被证明是具有 $\pi$ 芳香性的准平面类苯体系<sup>[38]</sup>。

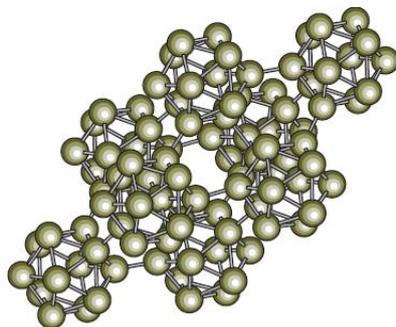


图 1.3  $\alpha$ -菱形硼结构示意图。

Fig 1.3 The structure diagram of  $\alpha$ -rhombohedral boron.

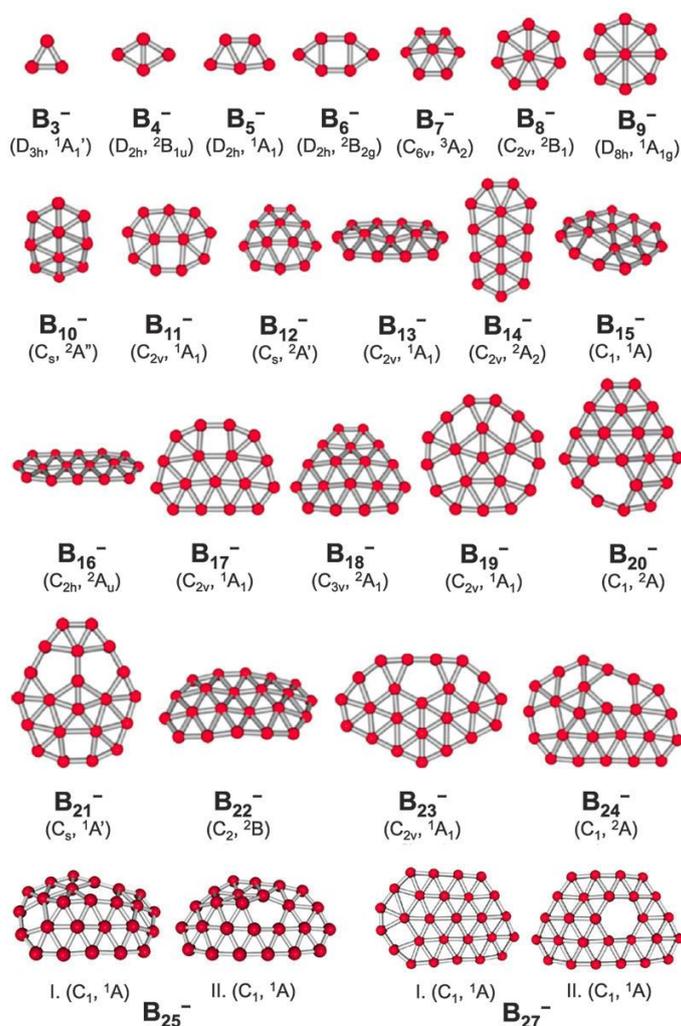


图 1.4 通过气相光电子能谱实验所确认的  $B_n^-$  ( $n = 3-25, 27$ ) 的全局极小结构<sup>[39]</sup>。

Fig 1.4 A summary of the global minima of  $B_n^-$  ( $n = 3-25, 27$ ) clusters confirmed by experiment<sup>[39]</sup>.

本世纪初，为了厘清小尺寸硼团簇的几何结构和电子结构演化规律，Wang 等人开始对中小尺寸零维硼团簇进行系统的实验与理论研究。结果发现，岛状离域 $\sigma$ 键和离域 $\pi$ 键的成键本质致使硼团簇  $B_n^{-0}$  在很大的尺寸范围内( $n = 3-25, 27, 28, 30$ )都为平面/准平面结构<sup>[39-48]</sup> (图 1.4)，且这一结构趋势还有可能进一步延续到更大尺寸。该系列研究成果作为目前硼低维纳米团簇领域的主体工作，取得了多项具有深远意义和重大影响的发现：a) 观测到平面极端七配位和八配位轮状分子  $B_8^-$  和  $B_9^-$ <sup>[40]</sup>；b) 观察到同轴双环双重 $\pi$ 芳香性体系  $B_{19}^-$ <sup>[44]</sup>，该分子后来被证实可作为分子 Wankel 马达<sup>[49]</sup>，并“催生”出一批诸如  $B_{13}^+$ 、 $B_{18}^{2-}$ 、 $B_{11}^-$  等硼团簇马达分子<sup>[50-53]</sup>；c) 间接证实了双环管状  $B_{20}$  的高度稳定性<sup>[45]</sup>，Wang 等人提议可以将该分子看作硼纳米管的“胚胎”。值得一提的是，在发现管状  $B_{20}$  之后的第二年，德国 Kappes 等人用离子漂移(ion mobility)实验证实阳离子硼团簇  $B_n^+$  在  $n = 16$  时发生从平面到双环管状的结构过渡<sup>[54]</sup>；d) 化学成键分析结果显示，低维准平面硼团簇与已知的碳氢化物——稠环芳香烃具有类似的 $\pi$ 离域成键模式<sup>[47]</sup>，图 1.5 给出了  $C_{2v}$   $B_{23}^-$  与经典有机碳氢化物菲(phenanthrene)的 $\pi$ 离域分子轨道对比<sup>[42]</sup>，也就是说平面/准平面硼团簇可被视为经典碳氢化物的硼类似物，这种特殊的对应关系暗示着硼低维纳米材料在一定程度上可以借鉴碳低维材料的研究思路。美国化学会权威新闻期刊“化学与工程新闻”(C&E News)上的重要评论认为平面硼团簇领域(flat boron)的确立是“化学中一个重要地标”(an important landmark in chemistry)<sup>[55]</sup>。

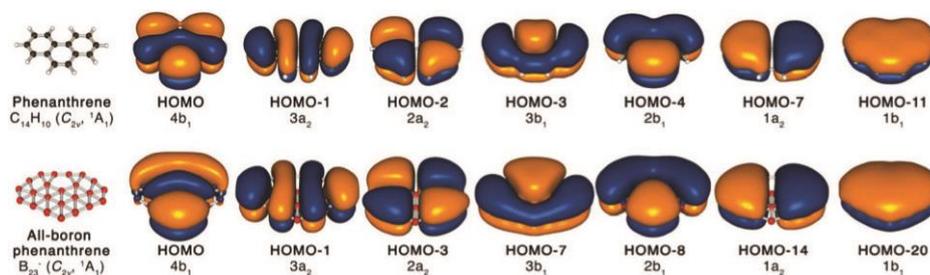


图 1.5  $C_{2v}$   $B_{23}^-$  和菲(phenanthrene)  $\pi$ 分子轨道对比<sup>[42]</sup>。

Fig 1.5 Comparison of the  $\pi$  CMOs of  $C_{2v}$   $B_{23}^-$  and phenanthrene<sup>[42]</sup>.

纵观上述零维硼团簇的几何结构演化规律(图 1.4)，有两点值得我们关注： $B_n^{-0}$  直到  $n = 30$  时仍保持平面结构，而  $C_n^{-0}$  团簇在这一尺寸范围内已完成(在  $n = 20$  时)从环状/链状到笼状的结构过渡<sup>[56]</sup>； $B_n^-$  ( $n = 3-25, 27, 28$ )系列阴离子团簇的全局极小(个别分子在结构外围出现缺陷)都可被近似地看作三角密堆积结构，具

有一对手性对映体的  $C_1 B_{30}^-$ <sup>[43]</sup> 是硼团簇中首例在分子内部出现六边形孔洞的结构。

### 1.2.2 硼球烯(全硼富勒烯)

富勒烯  $C_{60}$  发现后,人们很自然地想到硼笼状结构存在的可能性。但随后的理论和实验研究,首先是推翻了  $B_{13}^+$  填充式二十面体笼状结构的猜测;接着又证明  $B_{60}$  可能无法稳定存在,因为在相关的质谱研究中并未发现  $B_{60}$  的特征谱峰<sup>[57]</sup>,因此  $B_{60}$  是否具有类富勒烯  $C_{60}$  结构也就无从谈起。直到 2007 年,笼状  $B_{80}$  的提出才真正激起人们对全硼富勒烯的研究兴趣<sup>[58]</sup>,美国 Rice 大学 Yakobson 等人从  $C_{60}$  富勒烯笼状结构出发,在密度泛函理论水平上预测出该完美  $I_h$  对称性笼状结构。作为  $C_{60}$  的等价电子体系,  $B_{80}$  的构建方法为:基于富勒烯  $C_{60}$ ,在其表面的 20 个六边形孔洞中各填充一个硼原子,这样整个分子仍保持  $I_h$  高对称性(图 1.6)。从图中我们可以看出,  $I_h B_{80}$  结构由  $B_5$  五边形孔洞、填充式  $B_6$  六边形和大量  $B_3$  三角形组成,另外,该结构也可被看作由 6 条硼双链结构交织而成。上述笼状  $B_{80}$  结构最大的不足之处是其并未立足于全面的几何结构搜索和基本的振动频率分析。紧随其后,大量更为严格的理论计算和全局极小搜索证实  $I_h B_{80}$  在热力学上是高度不稳定的,该尺寸的硼团簇倾向于形成核-壳双层结构<sup>[59-62]</sup>。 $B_{80}$  作为理论模型,其可贵之处在于成功唤起了学界关于硼富勒烯结构的研究热情,例如  $B_{100}$ <sup>[63]</sup>,  $B_{180}$ 、 $B_{300}$ <sup>[64]</sup>,  $B_{80n}^2$ <sup>[65,66]</sup> 和  $B_{32+8k}$ <sup>[67]</sup> 等类富勒烯结构的理论预测。另外,赵继军等人的研究工作表明硼团簇  $B_n$  在  $n = 68$  时亦为核-壳结构<sup>[61]</sup>,因此我们推测全硼类富勒烯  $B_n$  的原子数应该少于 68。

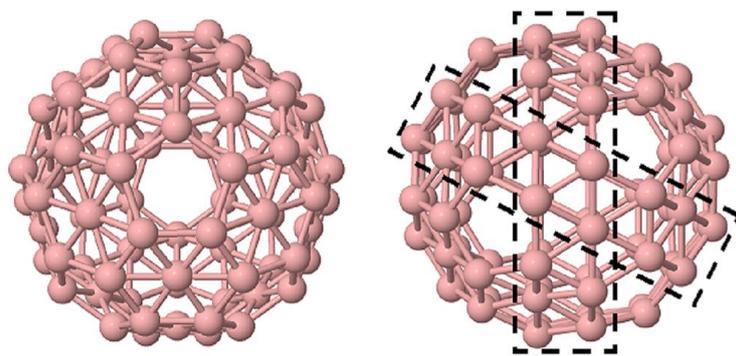


图 1.6  $I_h B_{80}$  正视及侧视图<sup>[58]</sup>。

Fig 1.6 The front and side views of  $I_h B_{80}$ <sup>[58]</sup>.

### 1.2.3 硼墨烯

二维硼单层结构在形式上可以看成是平面或准平面硼团簇在几何尺寸上的扩展和延伸。小尺寸  $B_n^{-0}$  在很大的尺寸范围内 ( $n = 3-25, 27, 28$ ) 其全局极小结构都近似为三角密堆积结构。其实早在 1999 年, Boustani 就提出平面硼层可能是以三角密堆积形式排列的结构<sup>[68]</sup>, 但这样的硼单层是由六角金字塔镶嵌而成, 具有明显的褶皱。这种褶皱式的结构畸变预示着可能存在其它类型的硼单层, 通过特殊的键合方式有效降低平面内的张力和形变来获得更稳定的平面二维结构。

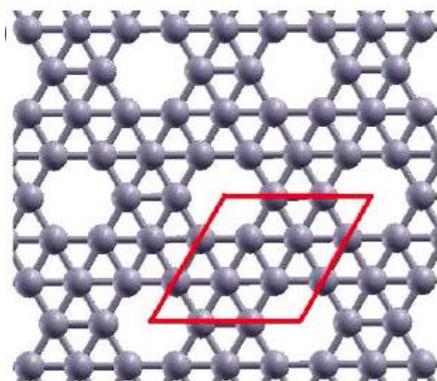


图 1.7  $\alpha$  型二维硼层结构示意图, 红色方框为其晶胞单元<sup>[69]</sup>。

Fig 1.7 The structure of  $\alpha$  boron sheet. Red line mark the unit cell.<sup>[69]</sup>

在低维碳纳米材料中通过合适的方法曲圈石墨烯片段可以得到富勒烯  $C_{60}$ , 类似地, 受  $B_{80}$  富勒烯结构的启发, Tang 和 Ni 等人将  $B_{80}$  笼状结构打开、铺平后设计出由硼双链交织而成具有  $B_3$  三角形、 $B_6$  六边形结构要素的稳定硼单层结构  $\alpha$ -sheet(图 1.7)<sup>[69,70]</sup>。该二维硼层的六边形孔隙率为  $\eta = 1/9$ , 其价电子占据态密度分布中的成键态, 而反键态恰好保持全空。这种特殊的结构与石墨烯二维结构为等价电子体系, 在能量上较为稳定。另外, 通过改变含六边形孔洞二维硼层中六元孔的密度, 或者通过调整  $B_6$  六边形和  $B_3$  三角形的相对位置可以得到一系列具有不同六边形孔隙率的稳定硼单层结构, 如 snub-、 $\beta$ -和  $\gamma$ -sheet 二维硼单层结构<sup>[63, 71-76]</sup>。本课题组的相关研究结果表明, 目前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  $\eta = 1/7$ , 同时我们还提出通过一定的规律将两种基本结构进行组合可以得到一系列具有二元结构特征(binary nature)的稳定二维硼单层(图 1.8)<sup>[73]</sup>。

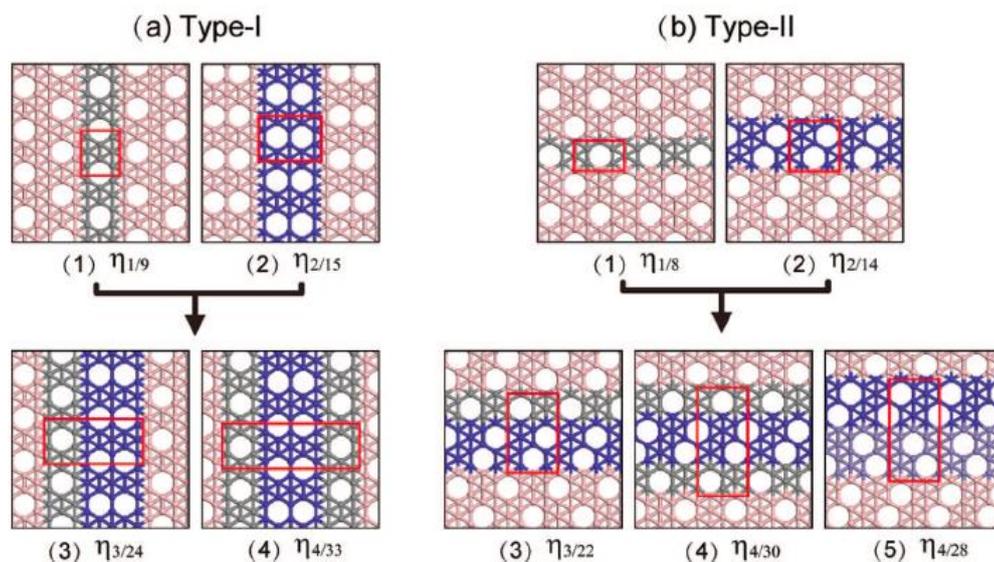


图 1.8 一系列包含二元结构特征的硼单层<sup>[73]</sup>。

Fig 1.8 A series of monolayer boron sheets which contain the binary nature.<sup>[73]</sup>

为了指导二维硼层的实验制备，Yakobson 和赵继军课题组对不同衬底上硼单层的结构和生长规律进行了理论研究<sup>[77,78]</sup>，结果发现银衬底上最稳定的硼单层结构是具有一定孔隙率的结构。最近，美国阿贡国家实验室 Mannix 和我国中科院物理所吴克辉课题组同时在银衬底 Ag(111)上合成二维硼单层——硼墨烯<sup>[79-81]</sup>，他们的研究证明硼墨烯具有一定的多态性，可以是褶皱的三角密堆积结构，也可以是孔隙率为  $\eta = 1/6$  的平面结构。这些实验结果证明了带支撑硼单层的存在，同时也说明二维硼纳米材料与零维硼纳米团簇(图 1.4)之间有一定的内在联系。

需要特别指出的是：2011 年，本课题组与 Boldyrev 等人合作对  $\alpha$ -sheet 进行化学成键分析时发现，该硼单层结构中六边形孔洞的作用是接收其周边填充式六边形  $B_7$  单元上多余的电子，平面硼层中的六边形孔洞可能会有效地降低结构的畸变<sup>[82]</sup>；2012 年，我们在对富硼二元团簇的理论研究结果表明硼双链纳米带结构  $B_nH_2^-$  ( $n = 3-12$ )可以稳定存在<sup>[83]</sup>，随后，该理论预测被 Wang 等人的气相实验所证实<sup>[84]</sup>。以上理论和实验研究成果可以看作是具有六边形孔洞和硼双链结构特征硼单层存在的间接证据，而这一类硼单层恰巧又是理论水平所预测的稳定构型。对二维硼单层及其构建单元的深入理解和探索可为零维平面硼团簇和硼球烯(全硼富勒烯)的研究提供指导。

### 1.3 论文课题的选择、目的和内容

如上所述，富勒烯、碳纳米管和石墨烯等低维碳纳米材料自发现以来就备受关注，并且一直属于材料科学领域的热点前沿，这使得有关低维碳纳米材料的研究日趋完善。作为周期表中碳的近邻元素，硼是否也可以形成类似于富勒烯和石墨烯的全硼低维纳米材料？近年来，科学工作者已在此方面做出大量努力并取得一定进展，但其整体发展仍较为缓慢，尤其是对硼球烯(全硼富勒烯)的研究还存在诸多问题亟需解决：

1. 在碳低维纳米材料中，石墨烯可被看做是构造富勒烯和碳纳米管的前驱体，且它们由碳单链交织在结构表面形成五边形和六边形孔洞。类似地，在探索全硼富勒烯之前需要先确定二维硼层的结构特征，希望通过稳定二维硼层的特征要素构建出合理的硼球烯(全硼富勒烯)。目前有关二维硼层的实验结果和理论预测结果略有不同，实验结果证实在银衬底 Ag(111)表面可以合成褶皱状三角密堆积和六边形孔隙率为 1/6 的二维硼层，但理论预测到的稳定二维硼层均为包含六边形孔洞和硼双链结构特征的平面结构，以三角密堆积二维硼层曲圈形成的全硼富勒烯结构显然是不稳定的。因此，我们以硼双链交织而成具有六边形孔洞的二维硼层作为硼低维纳米材料研究的突破口，首要任务是寻找其可以稳定存在的实验证据。解决此问题的策略为，分别探讨并通过实验验证硼双链纳米带结构和含六边形孔洞准平面硼团簇的稳定性。

2. 目前有关中小尺寸硼团簇  $B_n^{-0}$  的研究证实，在  $n = 30$  时硼团簇依然为准平面结构。另外，基于  $I_h B_{80}$ ，赵继军等人发现  $B_{68}-B_{103}$  都为核-壳双层结构。综合以上结果，我们推测稳定的硼球烯(全硼富勒烯) $B_n$  出现的大致位置应该为  $30 < n < 68$  区间。

3. 我们知道，自  $C_{60}$  在气相中被观测到之后，随后又涌现出一大批与其具有相同几何结构规则的碳笼状结构，形成一个庞大的富勒烯家族。另外，虽然  $C_{20}^{-0}$  在环状、碗装和笼状结构之间存在明显的竞争关系，但在气相实验中依旧可以观测到笼状  $C_{20}^{-}$ ——最小尺寸的碳富勒烯结构。假如可以找到稳定的硼球烯(全硼富勒烯)，是否也存在一批与之结构规则一致的硼球烯(全硼富勒烯)分子？最小尺寸硼球烯(全硼富勒烯)结构的具体尺寸为多大？

4.  $C_{60}$  发现仅几周后，Smalley 等人即通过气相实验证实内嵌式金属富勒烯  $La@B_{60}$  的存在，此后人们又发现了大量富勒烯包合物分子。稳定的硼球烯(全硼富勒烯)内部空腔是否也可像富勒烯一般嵌入金属原子或无机小分子？

基于以上问题及相应的解决方案, 本论文主体工作分为以下三个部分:

### 1. 包含 $B_3$ 三角形基本结构单元和硼双链纳米带的富硼二元团簇

基于  $H/Au/BO$  等瓣相似性, 借鉴已报道的硼双链纳米带结构  $B_nH_2^-$  ( $n = 3-12$ ),  $B_4(BO)_n^{-0}$  ( $n = 1-3$ )和  $B_7Au_2$  等工作, 设计出一系列包含硼双链纳米带结构特征的富硼二元团簇并进行系统的理论与实验验证, 希望可以为具有硼双链纳米带结构特征的硼低维纳米材料(例如管状硼团簇和稳定二维硼层)提供有利实验依据。另外, 我们还对新颖缺电子富氧硼氧二元团簇的特殊成键模式进行理论探索。该部分工作分别在第三到第六章中展开详细论述。

第三章( $B_3X_n^{-0}$  ( $X = Au, BO; n = 1, 2$ )), 通过光电子能谱实验结合密度泛函理论的方法研究基于  $B_3$  三角形的硼-金合金团簇  $B_3Au^-$ 和  $B_3Au_2^-$ 以及它们的硼-硼羰基类似物  $B_3(BO)^-$ 和  $B_3(BO)_2^-$ 。采用 CK 搜索程序对所涉体系进行全局极小结构搜索, 确定基态结构后进行光电子能谱对照和稳定性分析。该工作可为  $Au/BO/H$  等瓣相似性提供新的示例。

第四章( $B_6Au_n^{-0}$  ( $n = 1-3$ )), 基于广泛的 CK 全局极小搜索, 通过光电子能谱实验结合密度泛函理论的方法对系列富硼硼-金合金团簇  $B_6Au_n^-$ 和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )进行系统研究。验证  $B_6Au_n^{-0}$  是否具有同其母体  $B_6^-$ 和  $B_6$  相似的双链结构, 同时通过分析分子轨道(CMO)仔细探讨依次增加配体 Au 时 B-Au 团簇几何结构和成键模式的演变。

第五章( $B_n(BO)_2^{-0}$  ( $n = 5-12$ )), 对系列富硼硼氧二元团簇  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ )进行光电子能谱实验表征和理论预测。我们推测, 这些氧化物团簇及它们所对应的中性团簇由于受到硼羰基(BO)基团的支配, 它们的分子式在形式上应该可以写为  $B_n(BO)_2^-$ 和  $B_n(BO)_2$  ( $n = 5-12$ ), 几何结构整体呈现硼双链结构特征。通过 AdNDP 程序对该系列分子进行成键分析, 尝试通过电子结构解释其稳定性本质。

第六章( $B_3O_n^{-0/+}$  ( $n = 2-4$ )), 选择  $B_3O_n^{-0/+}$  ( $n = 2-4$ )体系探索缺电子富氧硼氧团簇的几何与电子结构。由于硼羰基(-BO)的高度稳定性, 在富硼硼氧团簇中 BO 倾向于以端基形式与硼骨架键合。可以预期的是, 富氧硼氧中会出现一些新颖的成键模式, 该部分工作有助于我们深入理解硼氧低维纳米材料和硼氧块体材料的几何结构和成键本质。

### 2. 包含六边形孔洞的准平面硼团簇

二维硼层可以理解为是零维平面和准平面硼团簇的扩展和延伸, 目前理论预测得到的稳定二维硼层都包含六边形或双胞胎六边形孔洞, 因此我们推测随着硼

团簇  $B_n^{-/0}$  尺寸的增大( $n > 28$ ), 六边形孔洞或许会成为零维硼纳米团簇的基本结构特征。反之, 含六边形孔洞平面硼团簇的实验表征亦可为稳定二维硼层提供实验可行性依据。该部分工作包括第七和第八章。

第七章( $B_{36}^{-/0}$ ), 采用随机表面行走(SSW)算法确定 $B_{36}^{-/0}$ 体系的全局极小是分子中心具有六边形孔洞的准平面六边形结构。通过AdNDP程序分析中性稳定 $B_{36}$ 的化学成键, 寻找其碳氢化物类似物, 理解该分子特殊稳定性的本质所在。同时模拟阴离子 $B_{36}^-$ 的光电子能谱希望可以为随后的实验表征提供一定理论依据。事实上, 在准备本论文期间, Wang等人有关 $B_{36}^-$ 的气相实验证实了我们的理论预测结果。

第八章( $B_{35}^{-/0}$ ), 分别采用“无偏”的MH算法和用户指导下的BH程序对 $B_{35}^-$ 进行全局极小搜索, 在DFT水平对 $B_{35}^-$ 最稳定的前两个低能量异构体实施高精度CCSD(T)计算, 确定该体系全局极小是包含双胞胎六边形孔洞的准平面六边形结构, 同时模拟其光电子能谱并与实验光谱进行对照。另外, 通过分子轨道和AdNDP程序揭示闭壳层 $B_{35}^-$ 的稳定性和芳香性本质。

### 3. 硼球烯家族的发现

在以上工作的基础上, 基于硼双链纳米带结构和含六边形孔洞准平面硼团簇的高度稳定性及硼-碳相似性和“硼双链等价于碳单链”的思想, 我们推测, 硼球烯(全硼富勒烯) $B_n$ 出现的范围应该缩小到 $36 < n < 68$ 。该部分为本论文的工作核心, 详细结果见第九到第十三章。

第九章( $B_{40}^{-/0}$ ), 在考察 $B_{37}^-—B_{40}^-$ 的气相实验光电子谱图时我们发现,  $B_{40}^-$  PES实验谱图低结合能区域~2.6 eV处可以观测到已发表 $B_n^-$ 团簇所不具备的特殊谱峰。鉴于 $B_{40}^-$ 实验PES谱图的这种特殊性, 我们尝试以 $B_{40}^{-/0}$ 作为搜寻硼球烯(全硼富勒烯)的起点。基于广泛的全局极小搜索和高精度量子化学计算, 确定 $B_{40}^-$ 气相团簇束中确实存在由硼双链交织而成、在分子表面具有两个六边形和四个七边形孔洞的笼状异构体——首例硼球烯 $D_{2d} B_{40}^-$ (全硼富勒烯)。采用分子动力学模拟, 化学成键分析等手段深入探讨硼球烯 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 高度稳定的本质所在。笼状 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 的发现标志全新硼球烯化学的开端。

第十章( $B_{39}^-$ ): 结合实验光电子能谱和严格的第一性原理计算, 系统地研究 $B_{39}^-$ 团簇, 首次发现轴手性硼球烯分子 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 。有趣的是,  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 与 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 类似, 都包含12条硼双链纳米带、6个六边形和七边形孔洞且呈现相似的化学成键模式。这些实验结果暗示着可能存在一大批具有相似几何和电子结构的

硼球烯分子亟待被探索和发现。

第十一章( $\text{Ca@B}_{39}^+$ )。借鉴  $\text{La@C}_{60}$ ,  $\text{Ca@B}_{40}$  等内嵌式金属富勒烯和金属硼球烯。我们将实验所证实的手性硼球烯  $C_3/C_2 \text{B}_{39}^-$  作为分子器件, 设计出手性内嵌式金属硼球烯  $C_3/C_2 \text{Ca@B}_{39}^+$ , 通过广泛的全局极小搜索和第一性原理计算对以上结构进行验证。并采用分子动力学模拟和化学成键等手段分析这些金属硼球烯与其“母体”  $C_3/C_2 \text{B}_{39}^-$  的关系。

第十二章( $\text{B}_{41}^+$ 和  $\text{B}_{42}^{2+}$ ), 基于广泛的全局极小搜索和第一性原理计算, 从硼球烯  $C_3/C_2 \text{B}_{39}^-$  与  $D_{2d} \text{B}_{40}^{-/0}$  所共有的几何结构特征出发, 成功预测出硼球烯家族的手性成员  $C_1 \text{B}_{41}^+$  和  $C_2 \text{B}_{42}^{2+}$ , 建立具有相似几何结构规则和化学成键模式的硼球烯家族  $\text{B}_n^q$  ( $q = n - 40; n = 39-42$ )。同时, 我们还对阳离子硼球烯  $C_1 \text{B}_{41}^+$  和  $C_2 \text{B}_{42}^{2+}$  进行红外(IR)和拉曼(Raman)光谱模拟, 希望可以为将来的实验表征提供一定的理论依据。

第十三、十四章( $\text{B}_{38}^{2-}$ 、 $\text{B}_{37}^{3-}$ 和  $\text{B}_{36}^{4-}$ 及  $\text{Ca@B}_{38}$ 、 $\text{Ca@B}_{37}^-$ 和  $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ ), 基于硼球烯  $\text{B}_n^q$  ( $q = n - 40; n = 39-42$ )的几何和电子结构模式, 结合全局极小搜索和精确的量子化学计算, 我们将硼球烯家族进一步拓展到  $n = 36-42$ 。掺杂碱土金属或碱金属可以有效地稳定由双链交织而成, 具有 6 个五边形、六边形或七边形面的阴离子硼球烯  $\text{B}_{38}^{2-}$ 、 $\text{B}_{37}^{3-}$ 和  $\text{B}_{36}^{4-}$ 。自然电荷分析显示具有硼球烯骨架的稳定  $\text{Ca@B}_{38}$ 、 $\text{Ca@B}_{37}^-$ 和  $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$  本质上都是电荷转移复合物。



## 第二章 理论基础和计算方法

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子结构、化学键理论、分子间相互作用、化学反应理论、各种光谱、波谱和电子能谱的理论，以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。弄清低维纳米材料的几何结构是研究其物理、化学和各种微观性质的基础，也就是所谓的结构决定性质<sup>[85]</sup>。近年来，随着量子化学计算方法和高性能计算机的飞跃式发展，量子化学已然成为化学家研究低维纳米材料的主要手段和方法，这是由于，目前的实验技术手段还很难对各种低维纳米材料进行直接成像，因此需要借助量子化学的手段来辅助研究或者间接外推。例如本文研究阴离子低维硼纳米材料的策略为：基于实验所得阴离子气相光电子能谱，首先通过全局极小搜索结合密度泛函(DFT)和耦合簇方法(Coupled Cluster)确定各体系的低能量异构体，接着对各个可能的低能量异构体进行第一性原理光谱模拟，最后对照实验光电子能谱来确定选定体系真正的几何结构，继而进行下一步的成键分析和性质研究。

### 2.1 薛定谔方程

量子化学的主旋律是对薛定谔方程的求解。对我们所研究的核心体系，多粒子体系而言，体系的能量是其内部原子间相互作用产生的，而原子的相互作用又分解为原子核和电子的电磁作用，因此所研究的对象最终分解为原子核和电子。作为微观体系，电子的行为不能用经典力学(牛顿力学)来描述，必须使用量子力学的基本方程——薛定谔波动方程  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  来描述<sup>[85-88]</sup>。在量子化学计算中，无论分子轨道理论或价键理论，核心问题都是薛定谔方程的近似求解。薛定谔波动方程中， $\hat{H}$  为哈密顿算符， $\Psi$  是描述体系定态的状态波函数， $E$  是体系处于定态  $\Psi$  下的能量本征值。对一个多粒子体系，哈密顿算符应包含全部原子核和全部电子的动能项(它是坐标  $x, y, z$  的二次微商)和势能项(主要是来自于原子核和电子的静电作用)，将体系哈密顿算符  $\hat{H}$  展开后得到：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (2.1)$$

以上方程中  $p, q$  分别代表不同的原子核， $i, j$  指的是电子， $M_p$  为第  $p$  个原子核

的质量,  $m_i$  为第  $i$  个电子的质量。式子中的每一项分别代表的是核的动能、电子的动能、电子的吸引能、电子的互斥能和核间的排斥能。引入原子单位(a.u.)后, 以上公式简化为:

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

(2.2)

著名的物理学家 Dirac 曾说过: “大部分物理学和全部化学的定律之数学基础, 我们已经全部了解, 而唯一的困难仅仅是正确应用这些定律时所导出来的方程, 解起来太困难”<sup>[89]</sup>。这儿提到的方程即为薛定谔方程, 对于多电子体系, 其波动方程根本无法精确求解。自量子化学诞生以来, 除对  $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}_2$  等简单体系可以精确求解外, 对多电子体系根本无法解出其波动方程。因此, 近八十年来, 人们建立了各种模型, 提出各种近似对薛定谔方程近似求解。其中分子轨道法在理论模型上采用了非相对论近似、定核近似, 即波恩-奥本海默近似和轨道近似, 又称单电子近似。

## 2.2 从头算方法

从头算方法(*ab initio*)是基于分子轨道理论三个基本假设, 利用一个“正确”的哈密顿算符, 在全部的积分过程中, 除基本的常数(原子序数  $Z$ 、普朗克常量  $h$ 、电子的质量  $m_e$  和电量  $e$ )外, 不借助任何的实验参数。最经典的从头算方法是 Hartree-Fock 自洽场方法, 但 HF 方法在处理多电子体系时, 由于采用单电子近似而未考虑 Columb 相关, 忽略了组态相互作用所引起的电子相关能误差, 需要考虑电子间的瞬时相互作用, 并进行能量校正。对相关能的处理, 分别有多体微扰理论(MP)、组态相互作用(CI)和耦合簇方法(CC)方法<sup>[90-94]</sup>。在从头算方法中, 对相关能的校正和计算是必须实施的, 而在考虑相关能的计算中多体微扰理论(MP)虽然最常用到的, 但对于本论文所研究的硼团簇体系 MP 理论似乎有些失效, 因此本论文主要使用耦合簇方法(CC)。

1950 左右, Fritz Coester 和 Hermann Kümmel 提出耦合簇方法(CC)<sup>[90,91]</sup>, 该方法是以 Hartree-Fock 自洽场方法为起点发展起来的后续方法。区别于未考虑与电子相关效应关系的组态相互作用(CI)方法, 耦合簇方法从电子相关的角度, 引入相关算符  $T$ , 可以有效避免 CI 方法展开后所引起的大小不一致、收敛慢等问题(式 2.3)。

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

耦合簇作为最精确的从头算方法，通常情况下使用到的是包含一级和二级围绕的 CCSD 方法，本论文中为了配合密度泛函方法计算结果，同时也为了更好的解释实验光电子能谱，对相关体系实施的是添加了三级相关能微扰的 CCSD(T) 方法<sup>[95]</sup>。耦合簇方法因为较高的计算精度，例如在解离能等性质的计算中可以达到 ±1 kcal/mol 的“化学精度”，而受到量子化学工作者的青睐。但必须指出，CCSD(T) 计算，尤其是对大体系的计算，对计算资源、计算机硬件和计算时长的高要求又让人望而却步。因此，我们在使用该方法时必须同其它诸如多体微扰 (MP)、组态相互作用 (CI) 的方法相互配合，另外可以选取合适的基组尽量在更少的机时下得到相对可靠的计算结果。

### 2.3 密度泛函理论

从头算方法是从薛定谔方程的波函数出发对多原子体系进行近似描述。但波函数并不可测，上世纪六十年代，Hohenberg 和 Kohn 证明对于电子数确定的多粒子体系，其基态的能量仅是电子密度  $\rho$  的泛函，而电子密度是可观测的，因此用电子密度来研究多原子体系是可能的。基于此，Hohenberg、Kohn 和 Sham 等人提出并共同建立和发展起了密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)<sup>[96,97]</sup>，该方法是在 Hartree-Fock 近似的基础上进一步考虑了交换能和相关能。

就描写多电子体系而言，电子密度比波函数有惊人的优势。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  $\rho$  仅是空间坐标  $(x,y,z)$  三个变量的函数。也就是说，随着体系的增大，要确定其  $3N$  个自由度会愈加困难，而电子在空间中的密度仍然只需要 3 个坐标的函数来描写即可。

对于我们所最关心的信息，电子的能量，用密度泛函理论可以表述为：

$$E = E_T + E_{NE} + E_J + E_X + E_C \quad (2.4)$$

电子的能量可以划分为电子动能 ( $E_T$ )、电子受到原子核的吸引能 ( $E_N$ )、电子之间的库仑排斥能 ( $E_J$ )、交换能和电子自排斥能的校正 ( $E_X$ ) 和不同自旋的电子之间运动的相关能 ( $E_C$ )。其中前三项与 Hartree-Fock 方法一致，包含了体系总能量的绝大部分，第四项和第五项仅是很小的修正，且交换能大于相关能。需要指出的是，

$E_{NE}$  和  $E_J$  代表经典的库仑作用可以直接得到, 而电子动能( $E_T$ )和交换、相关能( $E_X$ 、 $E_C$ )则不能。不同精度泛函之间的区别在于所使用交换泛函  $E_X$  和相关泛函  $E_C$  的不同, 近年来, 尤其是密度梯度的引入, 我们可以得到更高精度的交换相关能。另外, 鉴于交换泛函的非库仑部分通常衰减较快, 对长距离体系的计算结果误差较大, 人们又设计了包含长程校正的泛函。DFT 计算的优势在于, 所使用机时较从头算方法少很多, 但精算精度又与之相当。本论文中对于硼氧体系采用 B3LYP 杂化泛函<sup>[98, 99]</sup>, 对硼金体系使用 PBE 泛函<sup>[100, 101]</sup>, 在处理纯硼体系时用到了 PBE1PBE 方法<sup>[102]</sup>, TPSSh<sup>[103]</sup>和包含长程校正的 CAM-B3LYP 方法<sup>[104]</sup>。

## 2.4 与本论文相关的主要程序及具体理论方法

本论文理论部分的相关计算主要通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>和 Molpro 程序<sup>[106]</sup>完成, 全局极小结构搜索采用人工搭建和全局搜索程序相互配合的方式进行。采用适配性自然密度划分 AdNDP 程序<sup>[107]</sup>进行化学成键分析。另外, 本论文中相关阴离子团簇的光电子能谱实验通过美国布朗大学 Lai-Sheng Wang 课题组的激光溅射光电子能谱仪完成<sup>[108]</sup>。

### 2.4.1 全局极小结构搜索

具有相同组分的化学物质, 原子通过不同方式组合会生成各种能量的异构体。也就是说, 在给定物质的化学组分后, 根据各异构体的原子坐标和能量可以绘制出一个势能曲面, 理论结构预测的任务就是寻找这个势能面上的全局极小点所对应的结构。对于原子数较少和成分较为单一的物质, 其势能面较为简单, 通过化学直觉配合手工搭建可以很轻易地找到其能量最低结构。但对于较大的体系, 其势能面上的极小点数目随着原子数目的增多而成指数方式增长, 例如, 当体系具有 13 个原子时, 其势能面上的极小点大约有  $10^3$ ; 但当原子数目为 55 时, 其势能面会复杂到有  $10^{21}$  个极小点<sup>[109]</sup>, 这种情况意味着通过人工的方式很难鉴别和找到体系的全局极小结构, 需要借助搜索程序来克服该问题。近年来, 随着计算机的快速发展, 人们开发出各种全局搜索程序进行势能面扫描和结构预测, 例如: Random Sampling (随机搜索)<sup>[110]</sup>, Coalescence-Kick (CK)<sup>[111, 112]</sup>、Basin-Hopping (BH, 盆地跳跃)<sup>[113]</sup>、Minima-Hopping (MH, 最小值跳跃)<sup>[114, 115]</sup>、Simulated Annealing (模拟退火)<sup>[116]</sup>、Stochastic Surface Walking (SSW, 随机表面行走)<sup>[117]</sup>和 Genetic Algorithm(GA, 遗传算法)<sup>[118]</sup>等。本文中主要用到 BH, MH 和 SSW 搜索算法经过近年来的反复检验, 适合于硼团簇搜索。BH 算法<sup>[113]</sup>是 1997 年剑桥大学 Wales 等人基于蒙特卡洛运动和 Metropolis 准则<sup>[119]</sup>所开发的结构预

测方法。MH 方法是 Stefan 于 2004 年开发的通过分子动力学和局域优化来探索势能面的搜索程序，该程序开发之初即成功预测出迄今为止能量最低的  $B_{80}$  团簇核壳结构<sup>[60]</sup>，本论文我们主要用该程序进行笼状结构搜索。SSW 算法<sup>[117]</sup>是复旦大学刘智攀课题组于 2013 年推出的一种利用势能面上二阶导数信息来进行结构搜索和反应预测的新方法。本论文中，对原子数较少的富硼二元团簇采用 CK 方法进行搜索，对中等尺寸硼团簇的势能面扫描则为 BH, MH 和 SSW 算法交叉使用。

#### 2.4.2 适配性自然密度划分(AdNDP)程序

用户指导下的 AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序是由美国犹他大学 Zubarev 和 Boldyrev 等人于 2008 年开发的实用性工具<sup>[107]</sup>，主要是用于分析体系的化学键类型，本课题组自 2011 年引进该程序(并将之称为适配性自然划分成键分析程序)，成功的将之用于富硼团簇、硼氧化物和中等尺寸硼团簇的化学成键分析。

我们知道，正则分子轨道是高度离域化的，而 NBO 轨道则是高度定域化的。NBO 可以较好的处理与 Lewis 式相对应的孤对电子(1c-2e)和双中心两电子键(2c-2e)，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则无能为力。为了更好地研究体系的离域和定域键，需要将 NBO 程序进一步扩展到可以搜索 4c-2e、5c-2e，甚至 nc-2e 键，AdNDP 程序正是基于这一思想被提出并程序化。也就是说该程序对轨道的分析结果是介于 CMO 和 NBO 两种极端分析结果之间的。AdNDP 程序搜索各种离域、定域键的基本过程为：基于自然原子轨道(NAO)，首先扣除掉不参与成键的内层电子对密度矩阵的贡献，然后搜索 1c-2e 键，即孤对电子，孤对电子的占据数一般都会接近于  $2.00 |e|$ 。在扣除孤对电子对密度矩阵的共享后，接下来再采用穷举的方式搜索体系中所有的 2c-2e 键，此时需要经验和化学直觉，设定合适的阈值来估算 2c-2e 键的合理范围，通常我们认为合理的键型是符合结构对称性、占据数尽量接近  $2.00 |e|$ 。扣除 2c-2e 电子对密度矩阵的贡献后，再依次采用相同的方式进行 3c-2e、4c-2e、……、nc-2e 键分析。该程序开发至今在很多团簇研究领域都颇有建树，例如稠环芳香烃、Au 团簇、平面硼团簇等等。在该程序之外，还有用户指导下的 AdNDP 指定片段程序可供使用。显然，在整个 AdNDP 的使用过程中，需要人工去判断各种键型的合理性以及快速识别和分析可能会出现哪些键型，而且分析结果容易受到主观因素的干扰。为了尽可能地避免主观因素对分析结果的影响，我们一般会

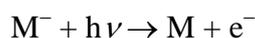
将较为客观的正则分子轨道(CMO)和电子定域函数(ELF)成键分析结果同 AdNDP 结果进行对比, 选取最优成键方案。另外, 国内卢天等人所开发的 Multiwfn 程序也可用来进行 AdNDP 成键分析<sup>[120]</sup>。

## 2.5 光电子能谱技术与原理

光电子能谱技术(PES, Photoelectron Spectroscopy)<sup>[121]</sup>是基于光电效应原理, 测量单色辐射从样品上打出的光电子的动能, 从而获得其光子强度、电子结合能和其角度分布, 通过这些信息来研究原子、分子和凝聚相, 尤其是固体表面的电子结构。光电子能谱是一种表面灵敏的技术, 因为对于固体样品而言, 光束只能激发出其表面 20-30Å 厚度内的光电子, 即光电子反应的是固体表面的信息。对于原子或分子而言, 通过光电子能谱技术则可以获得其价电子和内层电子的结合能, 进而获得它们的分子轨道能级信息。

光电子能谱最早是由瑞典乌普萨拉大学的物理学家 Siegbahn 等人<sup>[122]</sup>于 1957 年提出并发展起来的, 他们采用该技术, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定 Cu 原子 K 和 L<sub>1</sub> 壳层的电子结合能, 并由此获得 1981 年的诺贝尔奖。后来 Turner 等人<sup>[123]</sup>又发展出紫外光电子能谱(UPS), 用于精确测定气相分子的电离能 IP。鉴于 X 射线和紫外光源较难获得, 科研工作者又开发出阴离子光电子能谱技术(Negative Ion PES)<sup>[108,124-127]</sup>, 用于研究具有较低电子结合能的阴离子, 进而得到与其对应中性结构的轨道能级信息。光电子能谱测定所得到的光谱信息可作为所研究体系的电子指纹, 需要进一步通过理论计算和光电子能谱模拟谱对照才可以确定它们的几何结构, 继而研究其它各种性质。本论文我们同布朗大学 Lai-Sheng Wang 等合作, 主要研究的是负一价富硼二元团簇和纯硼团簇及其对应的中性态, 用到的正是阴离子光电子能谱技术(Negative Ion PES)。

从原理上讲, 光电子能谱是基于如下所示的光电效应方程, 在剥离光电子的过程中是遵循能量守恒的, 即:



$$EKE = h\nu - EBE$$

(2.5)

上式中, M<sup>-</sup>和 M 分别表示阴离子及其对应的中性态, hν是剥离激光光子, e<sup>-</sup>代表被剥离掉的光电子, EKE 和 EBE 分别代表剥离过程中光电子的动能和结合能。在阴离子的光电子能谱实验中, 尺寸选择的阴离子与一束固定波长的激光相互作用, 通过测量所剥离光电子的动能来确定电子结合能。

在本文中计算电子剥离能的方法为：绝热剥离能(ADE)指阴离子基态结构的能量减去该阴离子结构下中性基态的能量。垂直剥离能(VDE)指阴离子基态结构的能量与该结构下中性单点能的差值。具体表达式如下：

$$\text{ADE} = E_{[A^-]} - E_{[A]}$$

$$\text{VDE} = E_{[A^-]} - E_{[A^*]}$$

(2.6)

上式中， $E_{[A^-]}$ 代表阴离子基态结构的能量； $E_{[A]}$ 是指基于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； $E_{[A^*]}$ 是指基于阴离子基态几何结构，仅进行中性单点能计算所得能量。

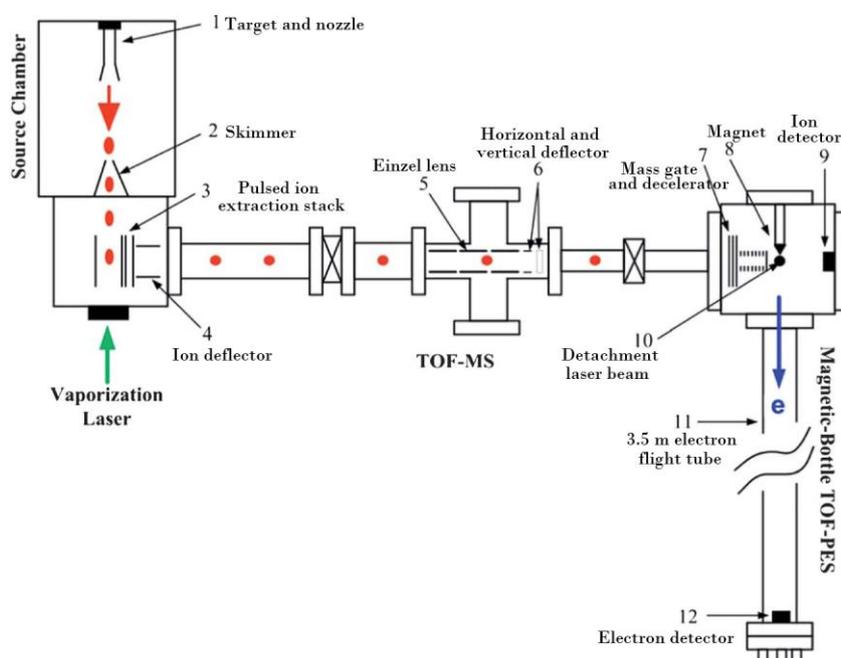


图 2.1 激光蒸发-磁瓶式光电子能谱仪示意图。

Fig. 2.1 The schematic view of the laser vaporization, magnetic-bottle photoelectron spectrometer.

图 2.1 为布朗大学 (Brown University) Lai-Sheng Wang 课题组的阴离子光电子能谱仪结构示意图，该设备主要由激光蒸发团簇源(Laser vaporization cluster source)、飞行时间质谱仪(Time-of-flight mass spectrometer)和磁瓶式光电子分析仪(Magnetic-bottle photoelectron analyzer)等三个部分所组成。其它主要组件有：用于团簇质量选择的质量门，保证多普勒效应的抑制和光电子能谱分辨率的减速装置。整个系统较为昂贵的部件包括高真空系统，相关泵浦设备，以及多台脉冲激光器(固体 Nd:YAG 激光二台，一台工作于 532 nm 和 1064 nm，另一台工作于

1064, 532, 355, 266 nm 等多个波长。准分子激光二台，一台为 ArF 激光，波长为 193 nm；另一台为 F2 激光，波长为 157 nm)。首先通过脉冲激光轰击固体样品靶材，高温下产生的等离子体在超声分子束的作用发生碰撞和冷却，最终形成各种不同尺寸的团簇离子；接着团簇离子进入飞行时间质谱仪，根据质荷比( $m/z$ )对感兴趣的团簇进行选择；最后通过光电子能谱仪对经过质选和减速后的团簇离子进行电子脱附和光电子检测。

## 第二部分 包含 $B_3$ 三角形基本结构单元 和硼双链纳米带的富硼二元团簇



第三章 基于  $B_3$  三角形基本结构单元的 $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )

## 3.1 前言

由于固有的缺电子本性，硼具有其独特的化学成键特性。例如，硼烷的三中心-两电子键(3c-2e键)<sup>[128]</sup>和硼化合物的芳香性<sup>[129-131]</sup>；再比如，近期有关硼团簇的研究表明，硼团簇的成键主要由芳香性和反芳香性特性所主导，这种特殊的成键模式导致硼团簇可以形成周期表中别的元素所无法比拟的大尺寸平面或准平面结构<sup>[38,40-42,45,46,48,54,132-143]</sup>。芳香性和反芳香性的概念可同时适用于硼团簇的 $\sigma$ 和 $\pi$ 骨架，因此也就出现了具有 $\sigma + \pi$ 双重芳香性、双重反芳香性或相互矛盾芳香性纯硼团簇<sup>[46,132]</sup>。有关硼合金团簇和有配体修饰硼复合物的研究提供了进一步改性硼团簇电子结构和成键性质的机会<sup>[83,144-155]</sup>。

实验上观测到的阴离子 $B_3^-$ 团簇( $D_{3h}, {}^1A_1'$ )是最简单的具有 $\sigma + \pi$ 双重芳香性的体系，该分子同时具有2个离域 $\pi$ 电子和2个离域 $\sigma$ 电子，分别符合 $4n + 2$ 休克尔规则(Hückel rule)<sup>[83]</sup>。中性团簇 $B_3$  ( $D_{3h}, {}^1A_1'$ )同样具有 $\pi$ 芳香性，但其仅有一个离域 $\sigma$ 电子(也就是三中心-一电子键，3c-1e)<sup>[156,157]</sup>。有配体修饰的 $B_3$ 团簇是十分有趣的分子模型，其有趣之处在于研究它们可以揭示逐次增加配体时硼团簇的结构和芳香性如何变化，也可以阐明离域多中心离域键如何转变为向定域二中心-二电子键(2c-2e)。有关 $B_3H$ 和 $B_3H_2$ 结构的理论计算表明，H原子倾向于作为 $B_3$ 三角形的端基配体<sup>[158]</sup>。 $Al_3H$ 和 $Al_3H_2$ 被证明具有同其等价电子体系 $B_3H$ 和 $B_3H_2$ 相似的结构<sup>[159, 160]</sup>。但是，作为 $B_3H$ 和 $Al_3H$ 的等价电子体系， $B_3Li$ 却是具有 $C_{3v}$ 对称性的电荷转移复合物，Li原子位于 $B_3$ 三角形结构单元的上方<sup>[161]</sup>。最近，有学者对 $B_3H$ 进了多参考态相互作用和精确第一性原理CCSD(T)计算<sup>[162]</sup>。此外，硼羰基化物 $B_3(BO)_3$ 及其阴离子和二价阴离子也得到系统的理论计算<sup>[163]</sup>。最近Li等人<sup>[164-176]</sup>研究证实，硼羰基(boronyl, BO)可以作为稳定的一价 $\sigma$ 配体<sup>[177]</sup>具有同H相似的化学行为(也就是所谓的BO/H等瓣相似性)，因此 $B_3(BO)_3$ 系列团簇与 $B_3H_3$ 具有相同的结构构造模式。有关高配位 $B_3$ 复合物的研究表明：充分氢化 $B_3^-$ 可以得到仅有2个离域 $\sigma$ 电子的芳香性体系 $C_{2v}, B_3H_8^-$ <sup>[156,157]</sup>，通过碘氧化 $B_3H_8^-$ 可以合成一种潜在的储氢材料，即该硼烷的氨基取代衍生物 $NH_3B_3H_7$ <sup>[178]</sup>； $C_{3v}, B_3H_6^+$ 是双 $\pi$ 电子芳香性体系<sup>[179]</sup>；中性和带电荷 $B_3H_n$  ( $n = 3-9$ )团簇都具有芳香性<sup>[180]</sup>；中性和阴离子

$B_3H_n$  ( $n = 4-7$ )的全局极小结构都具有三角形 $B_3$ 骨架<sup>[181]</sup>。相较于大量的理论研究而言,有关 $B_3$ 复合物的实验研究则鲜有报道。

本章中,我们通过光电子能谱实验(photoelectron spectroscopy, PES)结合密度泛函理论的方法研究硼-金合金团簇 $B_3Au^-$ 和 $B_3Au_2^-$ 以及它们所对应的硼-硼羰基团簇 $B_3(BO)^-$  [ $B_4O^-$ ]和 $B_3(BO)_2^-$  [ $B_5O_2^-$ ]。Au原子同硅团簇或B团簇键合时具有与H原子相似的化学行为,可被看作H的等瓣相似物<sup>[144,182-185]</sup>,因此本章所涉及到的B-Au, B-(BO)团簇应该具有同 $B_3H^-$ ,  $B_3H_2^-$ 相似的几何及电子结构。我们发现本章所讨论相应B-Au和B-(BO)团簇的光电子能谱实验谱图呈现出一定的类似性,结合理论计算数据,可以证实 $B_3Au_n^-$ 和 $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )及其中性团簇的确是 $B_3H_n^-/B_3H_n$  ( $n = 1, 2$ )的同构、等价物种。该部分研究工作可以证明Au, BO和H具有相似的化学行为(都可以作为稳定的一价 $\sigma$ 配体),为Au、BO和H等瓣相似性提供了新的示例。

## 3.2 实验与理论方法

### 3.2.1 实验方法

实验数据产生于配备有激光蒸发团簇源的磁瓶式光电子能谱装置<sup>[108]</sup>。简单地说,在纯He载气氛围中通过激光溅射富含 $^{10}B$ 同位素的Au/B混合物靶材产生 $B_3Au^-$ 和 $B_3Au_2^-$ 团簇,在 $O_2$ 含量为0.01%的He载气氛围中采用激光溅射富含 $^{10}B$ 同位素盘状靶材生成 $B_4O^-$ 和 $B_5O_2^-$ 团簇。进行光电分离实验之前,激光溅射生成的阴离子团簇会被载气带入飞行时间质谱仪进行质量分析,继而对感兴趣的目标团簇进行质量选择和减速。电子剥离实验分别在Nd:YAG激光355 nm (3.496 eV), 266 nm (4.661 eV)和ArF准分子激光193 nm (6.424 eV)三种光子能量下通过磁瓶式电子分析仪进行。光电子被磁瓶以几乎100%的效率所收集并在3.5米长的电子飞行管得到分析。所得实验光谱用已知的 $Au^-$ 和 $Rh^-$ 光谱进行校准。该装置的能量分辨率为 $\Delta E/E \approx 2.5\%$ ,也就是1 eV动能的电子能量分辨率大约为25 meV。

### 3.2.2 理论方法

采取CK搜索程序<sup>[111,112,140]</sup>,分别在B3LYP/Lanl2dz和B3LYP/3-21G水平<sup>[100,186]</sup>对B-Au和B-(BO)阴离子团簇进行全局极小结构搜索。搜索所得低能量异构体在B3LYP方法下进行充分优化并计算频率确保其为真正的极小结构,其中B、O采用aug-cc-pVTZ基组,Au采用含f和g因子校正的Stuttgart赝势基组<sup>[187-190]</sup>。基于阴离子结构计算中性结构激发能时采用广义Koopmans定理<sup>[191]</sup>和含时密度泛函方

法<sup>[192,193]</sup>。为了得到更精确的异构体相对能量和绝热、垂直电子剥离能(ADE、VDE), 基于B3LYP优化所得几何结构又对部分结构进行CCSD(T)<sup>[194-196]</sup>单点能计算。本章所有计算都通过Gaussian 09程序<sup>[105]</sup>完成。

### 3.3 实验结果

#### 3.3.1 $B_3Au^-$ 和 $B_3Au_2^-$

图3.1给出了 $B_3Au^-$ 在(a) 355 nm (3.496 eV), (b) 266 nm (4.661 eV)和(c)193 nm (6.424 eV)三种光子能量下的光电子能谱。从355 nm下的实验光谱(图3.1 (a))可以看出: 基态X谱峰很陡峭且具有一个短促的振动进程, 振动频率为 $1040 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 。0-0跃迁能为 $2.29 \pm 0.02 \text{ eV}$ (见表3.1), 该值是实验测定的ADE和VDE, 同时也是 $B_3Au$ 中性团簇的电子亲和能(Electronic Affinity, EA)。在266 nm光谱(图3.1 (b))中: A谱峰(VDE: 3.28)可以得到良好地分辨, 其与X谱峰的能量间隙大约为1eV, 具有一个频率为 $1170 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (表3.1)的较为宽泛的振动带组; B谱峰VDE为3.70

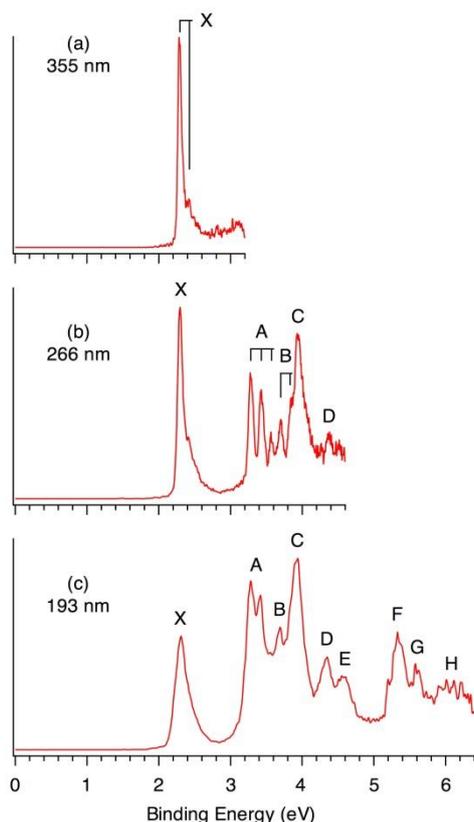


图 3.1  $B_3Au^-$ 在(a) 355 nm (3.496 eV), (b) 266 nm (4.661 eV)和 (c) 193 nm (6.424 eV)三种光子能量下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 3.1 Photoelectron spectra of  $B_3Au^-$  at (a) 355 nm (3.496 eV), (b) 266 nm (4.661 eV), and (c) 193 nm (6.424 eV). The vertical lines represent resolved vibrational structures.

eV, 在266 nm下可分辨出其同样具有振动峰, 振动间隙大约为 $1200 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ; C谱峰(VDE: 3.94 eV)和D谱峰(VDE: 4.34 eV)的相对强度一强一弱, 但二者都较宽并无振动特征。在193 nm光谱(图3.1 (c))中, 高结合能区域可以观测到一系列特征谱峰, E、F、G和H谱峰所对应VDE值分别为4.57、5.34、5.60和 $\sim 6.1 \text{ eV}$ 。

如图 3.2 所示为  $\text{B}_3\text{Au}_2^-$  在(a) 266 nm (4.661 eV)和(b)193 nm (6.424 eV)两种光子能量下的光电子能谱。在 266 nm 光谱中(图 3.2 (a))可以观测到三个较宽的光谱峰 X、A 和 B, 分别对应的垂直电子剥离能(VDE)为 3.22、3.80、和 $\sim 4.2 \text{ eV}$ (见表 3.1)。此外, 266 nm 光谱可以部分地分辨出 X 谱峰具有一个振动频率为 $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 的振动进程, 但 X 峰的第一振动峰依然很宽, 这意味着此处可能还包含未分辨出的低频振动。基态绝热电子剥离能 ADE 的测定方法为: 沿 X 带第一谱峰的前沿画一条直线, 该直线与电子结合能坐标轴交点所对应的数值加上仪器分辨率。依此方法可得实验 ADE, 也就是中性  $\text{B}_3\text{Au}_2$  的电子亲和能 EA, 为  $3.17 \pm 0.03 \text{ eV}$ 。193 nm 光谱(图 3.2 (b))较好地分辨出高结合能区域的四个光谱峰 C、D、E 和 F, 对应的 VDE 值分别为 4.89、5.42、5.70 和  $6.15 \text{ eV}$ , 其中 C、D 和 E 较为尖锐而 F 带则相对宽一些。在 D 带和 E 带可以观测到振动频率分别为 $\sim 900$  和  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 的振动结构。

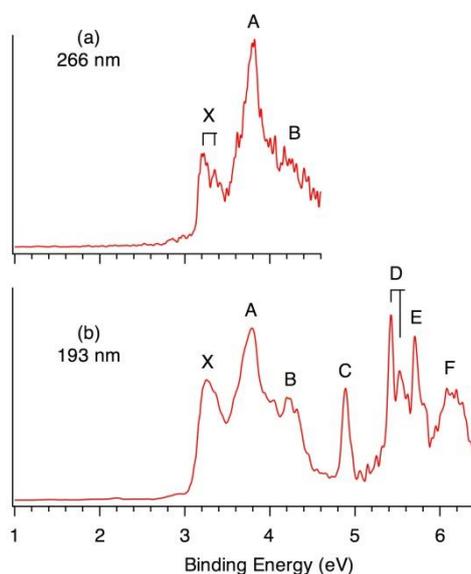


图 3.2  $\text{B}_3\text{Au}_2^-$  在(a) 266 nm和 (b) 193 nm下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 3.2 Photoelectron spectra of  $\text{B}_3\text{Au}_2^-$  at (a) 266 nm and (b) 193 nm. The vertical lines represent resolved vibrational structures.

表 3.1 光电子能谱实验测量所得  $B_3Au^-$  和  $B_3Au_2^-$  团簇的绝热、垂直电子剥离能(单位为 eV) 与  $C_{2v} B_3Au^-$  (1) 和  $C_{2v} B_3Au_2^-$  (3) 在广义 Koopmans 定理和含时密度泛函 TD-B3LYP 方法下计算所得绝热、垂直电子剥离能对比。

TABLE 3.1 Experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs; in eV) from the photoelectron spectra of  $B_3Au^-$  and  $B_3Au_2^-$  clusters, as compared with those calculated using the generalized Koopmans' theorem (GKT) and the time-dependent B3LYP methods.

species	exptl		theo (GKT)		theo (TD-B3LYP)	
	feature	ADE/VDE <sup>a,b</sup>	MO <sup>c</sup>	ADE/VDE <sup>b,c</sup>	final state	ADE/VDE <sup>b</sup>
$B_3Au^-$	X	2.29 (2)/2.29 (2) <sup>d</sup>	$a_1 (\alpha)$	2.45/2.47 (S) <sup>e</sup>	$^1A_1$	2.45/2.47
	A	3.28 (2)	$b_1 (\beta)$	3.31 (T)	$^3B_1$	3.12
	B	3.70 (2)	$b_1 (\alpha)$	3.42 (S)	$^3A_1$	3.48
	C	3.94 (3)	$a_1 (\beta)$	3.87 (T)	$^3B_2$	3.68
	D	4.34 (3)	$a_1 (\alpha)$	4.10 (S)	$^1B_1$	3.79
	E	4.57 (3)	$b_2 (\beta)$	4.43 (T)	$^1A_1$	4.58
	F	5.34 (3)	$b_2 (\alpha)$	5.13 (S)	$^3A_1$	5.11
			$a_1 (\beta)$	5.18 (T)	$^1A_1$	5.75
	G	5.60 (3)	$a_1 (\alpha)$	5.26 (S)	$^1B_2$	5.78
	H	~6.1	$a_1 (\beta)$	5.85 (T)	$^3A_2$	6.02
$a_2 (\beta)$			5.85 (T)	$^3A_1$	6.02	
$a_2 (\alpha)$			5.86 (S)	$^1A_2$	6.15	
		$a_1 (\alpha)$	5.86 (S)	$^1A_1$	6.15	
$B_3Au_2^-$	X	3.17 (3)/3.22 (3) <sup>d</sup>	$b_1 (\alpha)$	3.04/3.21 (D) <sup>e</sup>	$^2B_1$	3.04/3.21
	A	3.80 (3)	$b_2 (\alpha)$	3.56 (D)	$^2A_2$	3.54
	B	~4.2	$a_1 (\alpha)$	3.80 (D)	$^2B_1$	3.79
	C	4.89 (2)	$a_1 (\alpha)$	5.05 (D)	$^2B_1$	5.09
	D	5.42 (2)	$b_2 (\alpha)$	5.31 (D)	$^2A_2$	5.38
	E	5.70 (2)	$b_2 (\alpha)$	5.94 (D)	$^2A_2$	6.05
			$a_2 (\alpha)$	5.94 (D)	$^2B_2$	6.05
	F	6.15 (5)	$b_1 (\alpha)$	5.96 (D)	$^2A_1$	6.07
$a_1 (\alpha)$			5.96 (D)	$^2B_1$	6.07	

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 斜体数字代表基态 ADE, 也就是中性团簇对应的电子亲和能。

<sup>c</sup> 被剥离电子的轨道出处; “ $\alpha$ ” 和 “ $\beta$ ” 代表轨道自旋; “S”, “D” 和 “T” 分别代表单重态, 二重态和三重态。

<sup>d</sup>  $B_3Au^-$  实验光谱中 X, A, 和 B 带所对应  $B_3Au$  中性团簇的对称振动频率为  $1040 \pm 50$ ,  $1170 \pm 30$ ,  $1200 \pm 50$   $cm^{-1}$ ;  $B_3Au_2^-$  实验光谱中 X, D 和 E 带所对应  $B_3Au_2$  中性团簇的对称振动频率为  $\sim 1150$ ,  $\sim 900$ ,  $\sim 950$   $cm^{-1}$ 。

<sup>e</sup> 在 CCSD(T)//B3LYP/B/aug-cc-pVTZ/Au/Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2f1g 水平上计算所得  $B_3Au^-$  和  $B_3Au_2^-$  基态 ADE/VDE 分别为 2.03/2.09 和 2.97/3.25。

### 3.3.2 $B_4O^-$ [ $B_3(BO)^-$ ] 和 $B_5O_2^-$ [ $B_3(BO)_2^-$ ]

由  $B_4O^-$  在 355nm 光子能量下的光电子能谱(图 3.3 (a))可以看出, 基态 X 带

具有分辨良好的振动结构。0-0 跃迁可界定  $B_4O^-$  的绝热电子剥离能 ADE、垂直电子剥离能 VDE 及中性  $B_4O$  的电子亲和能 EA 为  $2.71 \pm 0.2\text{eV}$ 。可分辨的振动结构表明中性基态 X 带拥有两个频率分别为  $1020 \pm 50\text{ cm}^{-1}$  和  $730 \pm 50\text{ cm}^{-1}$  的振动模，它们相结合后所生成的振动峰位大约在  $2.93\text{ eV}$ 。在  $266\text{ nm}$  光谱(图 3.3 (b))中可以观测到激发态 A, B 和 C 谱峰的 VDE 值分别为  $3.88, 4.03$  和  $4.43\text{ eV}$ , A 带相当尖锐且强度较高, B 带相对强度较弱, C 带则较宽。 $193\text{ nm}$  光谱的高结合能区域有一些统计性较差的微弱电子信号(图 3.3 (c)), 可大致标记出 D, E 和 F 谱峰的 VDE 值分别为  $4.85, \sim 5.2$  和  $5.80\text{ eV}$ 。

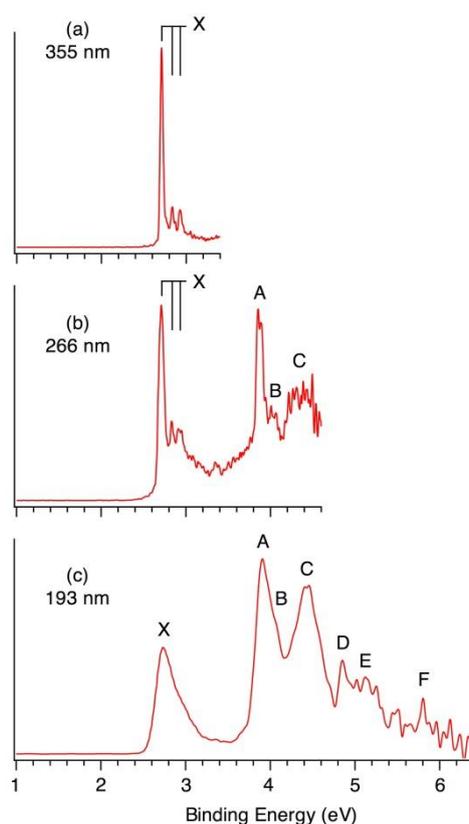


图 3.3  $B_4O^- [B_3(BO)^-]$  在(a)  $355\text{ nm}$ , (b)  $266\text{ nm}$  和 (c)  $193\text{ nm}$  下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 3.3 Photoelectron spectra of  $B_4O^- [B_3(BO)^-]$  at (a)  $355\text{ nm}$ , (b)  $266\text{ nm}$ , and (c)  $193\text{ nm}$ .

The vertical lines represent resolved vibrational structures.

图 3.4 展示出  $355\text{ nm}$  和  $193\text{ nm}$  光子能量下  $B_5O_2^-$  的光电子能谱, 基态 X 带在  $355\text{ nm}$  时具有分辨较好的振动进程(振动频率为  $370 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ , 见图 3.4 (a)), 在  $193\text{ nm}$  时可分辨出 X 带还具有一个振动频率为  $1280 \pm 50\text{ cm}^{-1}$  的高频模(图 3.4

(b))。0-0 跃迁能为  $4.44 \pm 0.02$  eV, 该值代表着  $B_5O_2^-$  基态 ADE、VDE 和中性  $B_5O_2$  的电子亲和能。193 nm 光谱中还可以观测到两个较宽的激发态谱峰: A 带(4.90 eV) 和 B 带( $\sim 5.2$ eV)。表 3.2 列出了实验测量的  $B_4O^-$  和  $B_5O_2^-$  的 ADE 及 VDE 值。

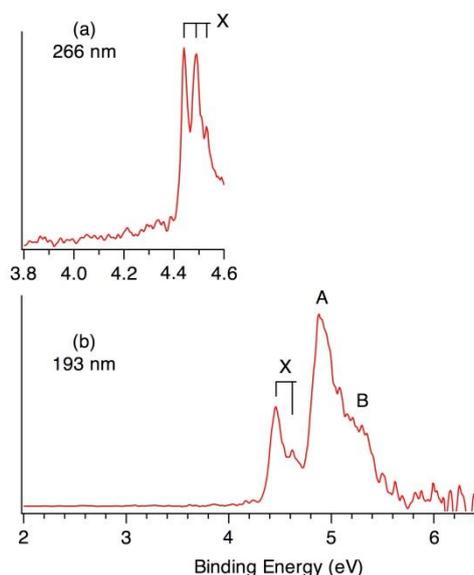


图 3.4  $B_5O_2^-$  [ $B_3(BO)_2^-$ ] 在(a) 266 nm 和(b) 193 nm 下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 3.4 Photoelectron spectra of  $B_5O_2^-$  [ $B_3(BO)_2^-$ ] at (a) 266 nm and (b) 193 nm. The vertical lines represent resolved vibrational.

### 3.4 理论结果

$B_3Au^-$ ,  $B_3Au_2^-$ ,  $B_4O^-$  和  $B_5O_2^-$  及它们所对应中性团簇的全局极小结构列于图 3.5 中, 附录 A1-A4 罗列出了所研究四个阴离子体系的低能量异构体及其相对能量 (除非另作说明, 本章中相对能量均不考虑零点能校正能)。采取 CK 搜索程序对所有阴离子团簇进行全局极小结构搜索, 随后在 B3LYP/B, O/aug-cc-pVTZ/Au/Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2f1g 水平对搜索所得低能量异构体进行充分优化。B3LYP 水平上相对能量在 20 kcal/mol 以内的阴离子异构体进一步做更精确的 CCSD(T) 单点能计算。

#### 3.4.1 $B_3Au^{-/0}$ 和 $B_3Au_2^{-/0}$

$B_3Au^-$  仅有 5 个低能量异构体 (附录 A1)。全局极小结构 **1** ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ ) (图 3.5) 中, Au 原子作为端基配体附在  $B_3$  三角形的一个顶点上。紧随其后的两个低能量

异构体在 B3LYP 水平上分别较结构 **1** 能量高~17 和~25 kcal/mol。第二低能量异构体是具有一个虚频的  $C_{2v}$  对称性结构(消除虚频后转变为结构 **1**)，其包含  $B_3$  三角形结构单元和一个桥基 Au 原子，CCSD(T)单点计算表明该结构较结构 **1** 能量高~7 kcal/mol。第三低能量异构体整体呈线状构型，Au 原子为线性  $B_3$  单元的端基配体。两个包含  $B_2$  结构单元的异构体能量明显高于全局极小结构 **1**。图 3.5 中结构 **2** ( $C_{2v}$ ,  $^1A_1$ )为中性  $B_3Au$  最稳定构型，在结构上同其对应的阴离子全局极小结构 **1** 非常相似。

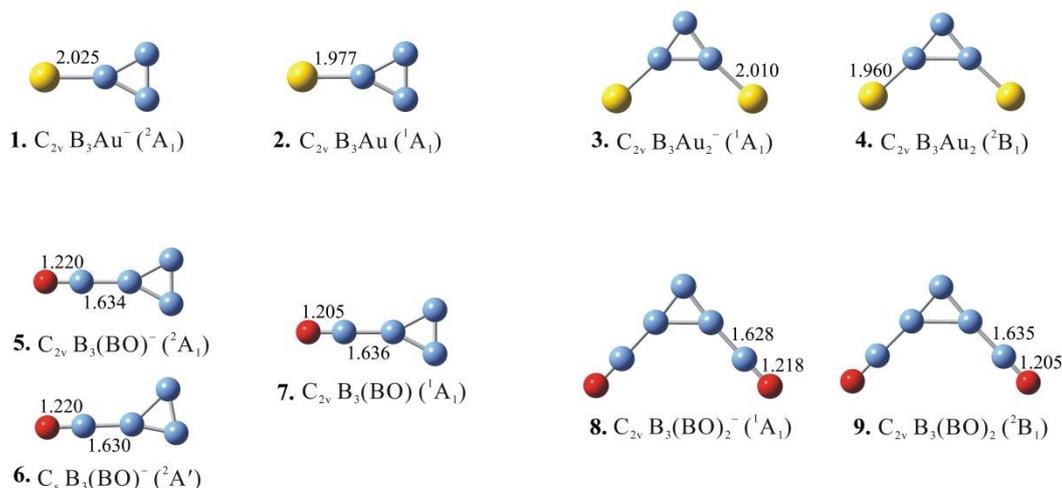


图 3.5  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 团簇及其中性团簇在 B3LYP/B, O/aug-cc-pVTZ/Au/Stuttgart 水平的全局极小结构。

Fig. 3.5 Optimized structures of  $B_3Au_n^-$  and  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1-2$ ) clusters and their neutrals at the B3LYP/B, O/aug-cc-pVTZ/Au/Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2f1g level.

附录 A2 所示为  $B_3Au_2^-$  的低能量异构体。 $B_3Au_2^-$  的全局极小结构 **3** ( $C_{2v}$ ,  $^1A_1$ ) (图 3.5)也是基于  $B_3$  三角形结构单元构建而成的  $C_{2v}$  结构，两个 Au 原子以端基形式键连在  $B_3$  三角形的两个顶点上，该结构在 B3LYP 水平上较能量最接近的异构体稳定至少~16 kcal/mol。附录 A2 中其它异构体的能量均远高于全局极小结构 **3**。中性  $B_3Au_2$  (图 3.5, **4** ( $C_{2v}$ ,  $^2B_1$ ))在结构上非常类似于其对应阴离子全局极小结构 **3**(图 3.5)，细微的差别在于中性  $B_3Au_2$  (**4**)的  $\angle BBAu$  准线性夹角( $172^\circ$ )较阴离子  $B_3Au_2^-$  (**3**)大~ $4^\circ$ 。

#### 3.4.2 $B_4O^{-0}$ [ $B_3(BO)^{-0}$ ]和 $B_5O_2^{-0}$ [ $B_3(BO)_2^{-0}$ ]

我们发现  $B_4O^-$  有两个构型、能量和键参数都非常接近的低能量异构体，结构 **5** ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )和结构 **6** ( $C_s$ ,  $^2A'$ ) (图 3.5)，它们在 B3LYP 和 CCSD(T)水平上的相

对能量均在 1kcal/mol 左右(附录 A3)。在 B3LYP 水平上, 高对称性的结构 **5** 具有一个  $-383\text{cm}^{-1}$  的虚频。但是, 当考虑零点校正因素时结构 **5** 较  $C_s$  结构 **6** 稳定大约 1kcal/mol, 因此  $B_4O^-$  的振动平均结构应该为结构 **5**。此外, 我们还在 BP86/aug-cc-pVTZ 和 CCSD/6-311+G\*水平上对以上两个结构做了进一步验证。计算结果表明: BP86 和 CCSD 水平上  $C_{2v}$  结构分别是虚频为  $-285$  和  $238\text{cm}^{-1}$  的一阶鞍点, 考虑零点校正后分别较  $C_s$  结构稳定 0.33 和 0.06 kcal/mol, 与 B3LYP 计算结果吻合较好。因此这两个结构都可以看作是 BO 单元与  $B_3$  三角形相互作用形成类似  $B_3Au^-$  的结构。从附录 A3 中可以明显看出, 其余  $B_4O^-$  异构体较以上两个结构在能量上至少高出 16 kcal/mol。中性  $B_4O$  团簇 **7** ( $C_{2v}, {}^1A_1$ ) (图 3.5) 在 B3LYP 水平上是真正的极小结构, 结构上仅同阴离子  $B_4O^-$  团簇 **5** 存在微弱的键参数差别。

两个 BO 基团以端基配位的形式与  $B_3$  三角形结构单元相互作用形成  $B_5O_2^-$  的全局极小结构 **8** ( $C_{2v}, {}^1A_1$ ) (图 3.5)。能量上最接近结构 **8** 的低能量异构体是基于  $B_3$  线性单元的直线型结构, 该结构在 B3LYP 水平上较全局极小结构能量高  $\sim 11$  kcal/mol。附录 A4 中还列出其它一些基于  $B_3$ ,  $B_4$  或者  $B_5$  骨架、具有端基 BO 和桥 O 的异构体, 这些结构至少比全局极小结构能量高  $\sim 20$  kcal/mol。中性  $B_5O_2$  **9** ( $C_{2v}, {}^2B_1$ ) (见图 3.5) 与相应的阴离子团簇 **8** ( $C_{2v}, {}^1A_1$ ) 结构非常相似, 中性  $B_5O_2$  (**9**) 的  $\angle BB(BO)$  准线性夹角 ( $176^\circ$ ) 较阴离子  $B_5O_2^-$  (**8**) 仅轻微地扩张了  $\sim 2^\circ$ 。需要再次强调的是: 纵使  $B_5O_2^-$  [ $B_3(BO)_2^-$ ] 和  $B_3Au_2^-$  的势能面迥然不同, 但二者的全局极小结构依然展现出了 Au/BO 等瓣相似性特性。

### 3.5 实验与理论结果对比

#### 3.5.1 $B_3Au^-$ 和 $B_4O^-$ [ $B_3(BO)^-$ ]

$B_3Au^-$  和  $B_4O^-$  光电子能谱在结构上具有显著相似性, 除了后者的结合能有些许蓝移。光谱上的相似性可被它们结构上的相似性所证实,  $B_4O^-$  用公式可表达为  $B_3(BO)^-$  (图 3.5, **5**)。在 B3LYP 水平计算得到  $B_3Au^-$  **1** ( $C_{2v}, {}^2A_1$ ) 和  $B_4O^-$  **5** ( $C_{2v}, {}^2A_1$ ) 基态 ADE/VDE 分别为 2.45/2.47 和 2.87/2.89 eV (见表 3.1 和 3.2)。与实验数据相比, 理论 ADE/VDE 都被高估了 0.2 eV 左右。需要注意的是在 B3LYP, BP86 和 CCSD 水平,  $B_4O^-$  **5** ( $C_{2v}, {}^2A_1$ ) 均为势能面上的一阶鞍点。真正极小结构  $B_4O^-$  **6** ( $C_s, {}^2A'$ ) 的理论 ADE/VDE 为 2.90/3.12 eV (附录 C1), 跟实验测定值偏差幅度达  $+0.19/+0.41$  eV, 这也就意味着该结构不大可能产生目前所观测到的  $B_4O^-$  光电子能谱。这种观测结果的合理性是基于  $B_4O^-$  **5** ( $C_{2v}, {}^2A_1$ ) 和  $B_4O^-$  **6** ( $C_s, {}^2A'$ ) 的能量

表 3.2 光电子能谱实验测量的  $B_4O^-$  和  $B_5O_2^-$  团簇的绝热、垂直电子剥离能(单位为 eV)与  $C_{2v}$   $B_3(BO)^-$  (**5**)和  $C_{2v}$   $B_3(BO)_2^-$  (**8**)在广义 Koopmans 定理和含时密度泛函 TD-B3LYP 方法下计算所得绝热、垂直电子剥离能对比。

TATLE 3.2 Experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs; in eV) from the photoelectron spectra of  $B_4O^-$  and  $B_5O_2^-$  clusters, as compared with those calculated using the generalized Koopmans' theorem (GKT) and the time-dependent B3LYP (TD-B3LYP) methods.

species	exptl		theo (GKT) <sup>a</sup>		theo (TD-B3LYP) <sup>a</sup>	
	feature	ADE/VDE <sup>b,c</sup>	MO <sup>d</sup>	ADE/VDE <sup>c,d</sup>	final state	ADE/VDE <sup>c</sup>
$B_4O^-$	X	2.71 (2)/2.71 (2) <sup>e</sup>	$a_1 (\alpha)$	2.87/2.89 (S) <sup>f</sup>	$^1A_1$	2.87/2.89
	A	3.88 (3)	$b_1 (\beta)$	3.90 (T)	$^3B_1$	3.71
	B	4.03 (3)	$b_1 (\alpha)$	4.00 (S)	$^3A_1$	4.03
	C	4.43 (5)	$a_1 (\beta)$	4.41 (T)	$^3B_2$	4.18
	D	4.85 (3)	$a_1 (\alpha)$	4.70 (S)	$^1B_1$	4.40
	E	~5.2	$b_2 (\beta)$	4.98 (T)	$^1A_1$	5.28
	F	5.80 (2)	$b_2 (\alpha)$	5.79 (S)	$^1B_2$	6.45
$B_5O_2^-$	X	4.44 (2)/4.44 (2) <sup>e</sup>	$b_1 (\alpha)$	4.31/4.45 (D) <sup>f</sup>	$^2B_1$	4.31/4.45
	A	4.90 (5)	$a_1 (\alpha)$	4.86 (D)	$^2B_1$	4.87
	B	~5.2	$b_2 (\alpha)$	5.01 (D)	$^2A_2$	5.14

<sup>a</sup> 该部分计算是基于具有一个虚频的结构 **22** ( $C_{2v}, ^2A_1$ ), 基于真正极小结构 **23** ( $C_{3v}, ^2A_1'$ ) 的计算结果列于附录 C1 中。计算结果中包含零点校正能, 结构 **22** 作为振动平均结构在实验上是可能被观测到的。

<sup>b</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>c</sup> 斜体数字代表基态 ADE, 也就是中性团簇对应的电子亲和能。

<sup>d</sup> 被剥离电子的轨道出处; “ $\alpha$ ”和“ $\beta$ ”代表轨道自旋; “S”, “D”和“T”分别表示单重态, 二重态和三重态。

<sup>e</sup> 中性  $B_4O$  观测到的对称振动频率为  $730 \pm 50$  和  $1020 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ; 中性  $B_5O_2$  观测到的对称振动频率为  $370 \pm 30$  和  $1280 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 。

<sup>f</sup> 在 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上计算得到的  $B_4O^-$  和  $B_5O_2^-$  基态 ADE/VDE 分别为 2.57/2.55 和 4.40/4.53。由于结构 **22** 并非真正的极小结构, 造成  $B_4O^-$  的理论 ADE 稍大于其 VDE 值。

差小于它们的零点校正能。因此, 我们可以认为是  $B_3$  结构单元面内扭曲所引起的结构流变性导致  $B_4O^-$  最后观测到的是振动平均结构 **5** ( $C_{2v}, ^2A_1$ )。

通过广义 Koopmans 定理计算得到的  $B_3Au^-$  和  $B_4O^-$  激发态 VDE 与实验数据吻合较好。而含时密度泛函 TD-B3LYP 的计算结果似乎在某些电子剥离通道会

存在较大的误差,并不能很好的重现正确的实验光谱。例如,TD-B3LYP 计算所得  $B_3Au^-$  和  $B_4O^-$  的 X-A 带间隙( $B_3Au^-$ : 0.65 eV;  $B_4O^-$ : 0.82 eV),也就是对应中性闭壳层团簇最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能隙,要明显低于实验测定值( $B_3Au^-$ : 0.99 eV;  $B_4O^-$ : 1.17 eV)。综上所述,对于这些开壳层阴离子团簇,Koopmans 定理的激发态 VDE 计算结果较 TD-B3LYP 更可靠<sup>[197]</sup>。

### 3.5.2 $B_3Au_2^-$ 和 $B_5O_2^-$ [ $B_3(BO)_2^-$ ]

$B_3Au_2^-$  和  $B_5O_2^-$  光电子能谱同样非常类似。有趣的是,  $B_5O_2^-$  的光电子能谱相对  $B_3Au_2^-$  出现大幅蓝移,这导致  $B_3Au_2^-$  在 266 nm 下的谱图同 193 nm  $B_5O_2^-$  光谱格外相似。两种团簇结构上的相似性再次表现为实验光谱的相似性,  $B_5O_2^-$  用公式可表达为同  $B_3Au_2^-$  类似的  $B_3(BO)_2^-$ 。  $B_3Au_2^-$  **3** ( $C_{2v}, ^1A_1$ ) 和  $B_5O_2^-$  **8** ( $C_{2v}, ^1A_1$ ) 在 B3LYP 水平计算得到的基态 ADE/VDE 分别为 3.04/3.21 和 4.31/4.45 eV, 这与实验测定值 3.17/3.22 和 4.44/4.44 eV 吻合极好(见表 3.1 和 3.2)。通过 Koopmans 定理和 TD-B3LYP 计算得到的  $B_3Au_2^-$  **3** ( $C_{2v}, ^1A_1$ ) 和  $B_5O_2^-$  **8** ( $C_{2v}, ^1A_1$ ) 激发态 VDE 同样与实验值吻合较好(见表 3.1 和 3.2)。可能由于此处涉及到的阴离子团簇都为闭壳层, Koopmans 定理和 TD-B3LYP 方法在计算激发态 VDE 时是等效的。

### 3.5.3 振动结构分析

值得注意的是,所有四种阴离子团簇的基态跃迁和  $B_3Au^-$  团簇激发态谱峰 A、B 的振动精细结构在实验上都得到了较好地分辨和观测,这意味着这些阴离子团簇及其对应的中性团簇具有较高的对称性且阴离子团簇剥离一个电子变成中性团簇时结构变化较小。在 B3LYP 水平计算得到的中性基态振动频率可用来指定实验观测到的振动结构。显而易见,实验上观测到的  $B_3Au$  和  $B_3(BO)$  基态频率(分别为 1040 和 1020  $cm^{-1}$ )可以很轻易的被指定为  $B_2$  单元的 B-B 伸缩振动(1089 和 1167  $cm^{-1}$ ); 实验测定的  $B_3Au_2$  和  $B_3(BO)_2$  基态振动模分别为 ~1150 和 1280  $cm^{-1}$ , 对应于理论计算得到的  $B_3$  三角形呼吸振动模 1242 和 1344  $cm^{-1}$ 。通过图 3.6 分析可知,这些振动频率的分配指定与基态 VDE 的电子剥离自每种阴离子团簇所对应最高占据轨道(HOMO)这样的本质相吻合,  $B_3Au^-$  和  $B_3(BO)^-$  的最高占据轨道主要成分为 B-B 定域  $\sigma$  键,  $B_3Au_2^-$  和  $B_3(BO)_2^-$  的 HOMO 则为覆盖  $B_3$  结构单元的离域  $\pi$  键。 $B_3(BO)$  位于 2.93 eV 的额外振动峰(图 3.3)起因于频率为 730  $cm^{-1}$  的 B-(BO) 低频伸缩振动,理论预测值为 513  $cm^{-1}$ 。  $B_3Au$  激发态谱峰 A/B 的振动结构, 1170/1200  $cm^{-1}$  (图 3.1), 对应于理论预测为 1251  $cm^{-1}$  的  $B_3$  呼吸振动模式, 由图 3.6(b) 可知激发态 A/B 的电子剥离自覆盖  $B_3$  结构单元的离域  $\pi$  轨道。最后,  $B_3(BO)_2$  基态 X 谱峰的低频振

动( $370\text{ cm}^{-1}$ ) (图3.4(a))归属于BO弯曲振动(理论预测值为 $275\text{ cm}^{-1}$ ), 对应于从阴离子转变为中性时 $\text{B}_3(\text{BO})_2$ 线性夹角 $\angle\text{BB}(\text{BO})$ 的轻微变化。总的来说, 振动信息可以为确定中性及阴离子团簇的全局极小结构提供进一步的理论与实验支持。

### 3.6 结果讨论

#### 3.6.1 团簇结构

实验与理论计算结果的良好吻合可以帮助我们进一步确认  $\text{B}_3\text{Au}^-$ ,  $\text{B}_3\text{Au}_2^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}^-$  和  $\text{B}_5\text{O}_2^-$  确实是同  $\text{B}_3\text{H}$ ,  $\text{B}_3\text{H}_2$  类似的全局极小结构<sup>[158,162]</sup>。由附录 A1-A4 我们可以很明显地看出, 本章所涉及  $\text{B-Au}$ ,  $\text{B-(BO)}$  团簇全局极小结构都具有非常高的稳定性, 在 B3LYP 水平上各体系其余低能量异构体在能量上至少较其对应的全局极小结构分别高出~17, 16, 16 和 11 kcal/mol。理论结果与实验测定值的较好一致性表明了实验光电子能谱中并没有其它低能量异构体存在的痕迹。包含  $\text{B}_3$  结构单元和一/两个 BO 基团的硼氧二元团簇  $\text{B}_4\text{O}^-/\text{B}_5\text{O}_2^-$  全局极小结构被证明与裸硼团簇  $\text{B}_4^-/\text{B}_5^-$  在结构上并无关联性<sup>[135,136]</sup>。与本课题组之前发现的其它富硼硼氧团簇类似<sup>[165-167,169-173]</sup>,  $\text{B}_4\text{O}^-$  和  $\text{B}_5\text{O}_2^-$  团簇在结构上受 BO 基团的支配, 它们的分子式可以书写为  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ )。这种结构特征确定了  $\text{B}_3\text{Au}^-/\text{B}_3\text{Au}_2^-$  和  $\text{B}_4\text{O}^-/\text{B}_5\text{O}_2^-$  几何结构和光电子能谱的相似性。值得注意的是,  $\text{B}_3\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 及其对应中性结构的  $\text{B-Au}$ ,  $\text{B-(BO)}$  和 BO (键长范围分别为  $1.960-2.025$ ,  $1.628-1.636$  和  $1.205-1.220\text{ \AA}$ ) 是典型的  $\text{B-Au}$  单键,  $\text{B-(BO)}$  单键和  $\text{B}\equiv\text{O}$  三键(见图 3.5)。

#### 3.6.2 化学成键分析

为了便于同  $\text{B}_3^-$  分子轨道<sup>[135]</sup> 进行对比讨论, 图3.6列出了对  $\text{B}_3\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 中  $\text{B}_3$  三角形基本结构单元上离域  $\pi$  键及  $\text{B}_3$  与 Au/BO 之间 2c-2e 定域  $\sigma$  键有贡献的分子轨道。附录 B5-B9 给出了四种阴离子团簇的全套价层占据分子轨道。纯硼团簇  $\text{B}_3^-$  拥有一个完全离域的  $\pi$  轨道(HOMO-1) 和一个完全离域的  $\sigma$  轨道(HOMO), 即包含两个离域  $\pi$  电子和 2 个  $\sigma$  电子(图3.6 (a)), 根据  $4n + 2$  休克尔规则(Hückel rule) 可知该体系具有  $\pi + \sigma$  双重芳香性。

因为 Au 和 BO 均为一价  $\sigma$  配体,  $\text{B}_3\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 团簇中的 Au 和 BO 以端基形式同  $\text{B}_3$  核相互作用, 因此会破坏掉  $\text{B}_3$  核原有离域  $\sigma$  键而形成新的 2c-2e 端基定域  $\sigma$  键, 体系因此而失去  $\sigma$  芳香性。另一方面,  $\text{B}_3\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 中的  $\pi$  轨道依然保持其完整性, 因此  $\text{B}_3$  核可被看作是  $\pi$  芳香性体系。附录 C2 表中所示为  $\text{B}_3\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$  ( $n = 1-2$ ) 及其对应中性团簇  $\text{B}_3$  结构单元几何中心以上 1

$\text{\AA}$ 位置的核独立化学位移 (NICS)值<sup>[198]</sup>。所有NICS值都为负值，这与体系的 $\pi$ 芳香性相吻合， $B_3Au_2$ 和 $B_3(BO)_2$ 中性团簇的NICS负值有所偏小是，这是因为它们的 $\pi$ 轨道为单电子占据。与该趋势相反的是， $B_3Au$ 和 $B_3(BO)$ 中性团簇的NICS负值相对其阴离子团簇则有所增大，这取决于中性团簇的高稳定性(具有较大的HOMO-LUMO能隙)。

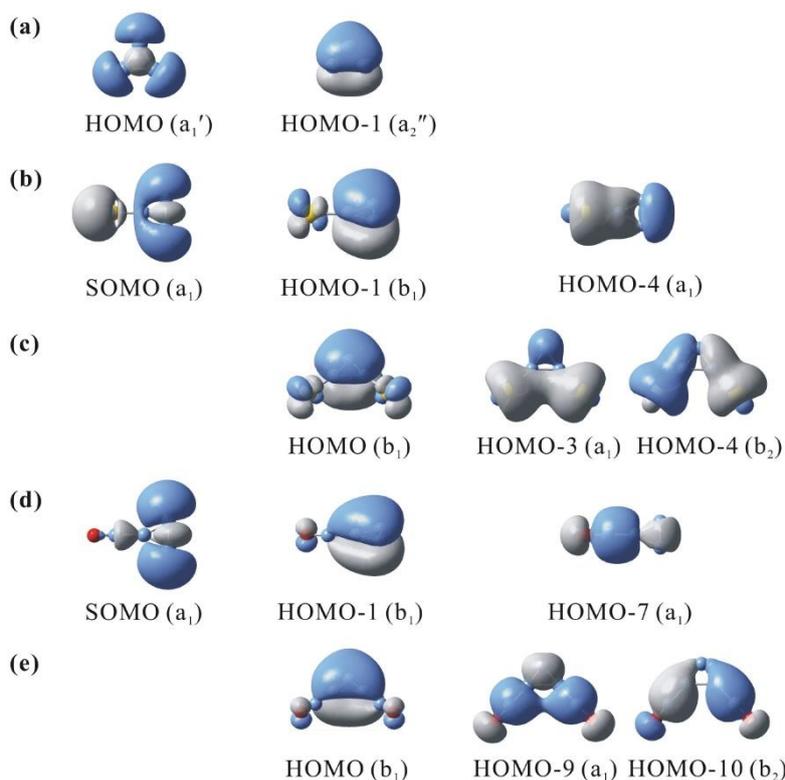


图 3.6 与  $B_3^-$ ,  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1-2$ )  $B_3$  核上的 $\sigma$ 和 $\pi$ 键及  $B-Au$  和  $B-(BO)$ 之间的 $\sigma$ 单键相关的分子轨道。

Fig. 3.6 Selected molecular orbitals of  $B_3^-$ ,  $B_3Au_n^-$  and  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1-2$ ) that are responsible for the  $\sigma$  and  $\pi$  bonding in the  $B_3$  core, and the  $B-Au$  and  $B-(BO)$   $\sigma$  single bonds.

### 3.6.3 $B_3Au_n$ 和 $B_3(BO)_n$ ( $n = 0-2$ )的电子亲和能

正如最近发现的 $B_{10}Au^-/B_{11}O^-$ 和 $B_{12}Au^-/B_{13}O^-$ <sup>[145,146]</sup>,  $B_3Au_n^-$ 和 $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )相应团簇间几何与电子结构相似性为硼化物团簇中的 $BO/Au$ 相似性提供了新的示例。然而，我们注意到从 $B_3$ 到 $B_3Au_n$ 和 $B_3(BO)_n$  ( $n = 1, 2$ )，当 $\sigma$ 配体 $Au/BO$ 数目发生变化时，它们的电子亲和能EA变化趋势会有细微的差别(图3.7)。以 $B_3$ 为起点， $B_3Au$ 和 $B_3(BO)$ 的EA会微微的降低，这是由于增加第一个 $Au/BO$ 配体时 $\sigma$ 轨道发生变形而失稳。紧接着，到 $B_3Au_2$ 和 $B_3(BO)_2$ 时EA又急剧增大，这归因于

相应阴离子的闭壳层电子构型和前线分子轨道从 $\sigma$ 到 $\pi$ 的变化(图3.6)。

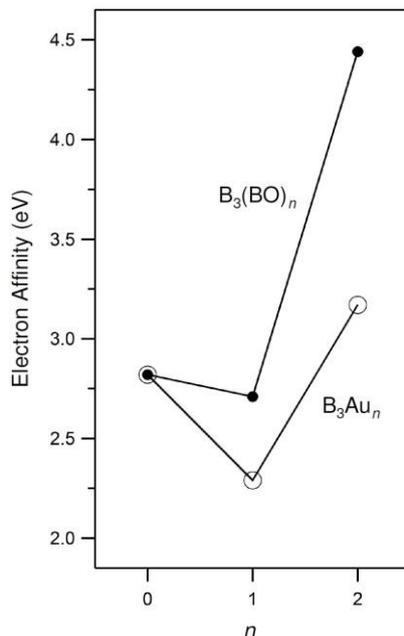


图 3.7 随着Au/BO配体数目变化, 由 $B_3$ 到 $B_3Au_n$ 和 $B_3(BO)_n$  ( $n = 0-2$ )的电子亲和能演化曲线。

$B_3$ 的电子亲和能数据来自文献[135]。

Fig. 3.7 Evolution of electron affinities of  $B_3Au_n$  and  $B_3(BO)_n$  ( $n = 0-2$ ) clusters as a function of the number of Au/BO ligands. The electron affinity of  $B_3$  is taken from Ref. 135.

我们知道,  $B-(BO)$ 团簇具有比其对应 $B-Au$ 团簇更高的EA值。例如,  $B_{10}(BO)$ 和 $B_{12}(BO)$ 比它们所对应的硼金类似物 $B_{10}Au$ 和 $B_{12}Au$ 的电子亲和能要高0.47和0.42 eV<sup>[145,146]</sup>。类似地, 当前体系 $B_3(BO)$ 团簇比 $B_3Au$ 的EA值要高0.42 eV。更为显著地是,  $B_3(BO)_2$ 较 $B_3Au_2$  EA的增长幅度高达1.27 eV(3.6和表3.1, 3.2)。B-(BO)团簇具有较高EA值是由两个因素相互累加所造成的: 1)  $-B\equiv O$ 基团可能部分地参与进体系的 $\pi$ 共轭, 导致 $B_4O$ 和 $B_5O$ 的离域 $\pi$ 键从 $B_3$ 核扩展到 $B_4$ 或 $B_5$ 单元, 总的来说该因素有助于稳固 $\pi$ 轨道和整个体系; 2) 更重要的是,  $-B\equiv O$ 基团的极性本质可以引起大量的静电作用来稳固 $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )团簇, 结果导致包含双硼羰基 $-B\equiv O$ 的 $B_3(BO)_2$ 具有很大的电子亲和能。由以上分析可得, 多重的硼羰基配体( $-B\equiv O$ )可以产生具有极高电子亲和能的新颖物种, 当然这可能还需要进一步的实验和理论探索。

### 3.7 本章小结

采用光电子能谱实验结合密度泛函理论的方法, 研究由  $B_3$  三角形基本结构

单元(具有 $\pi + \sigma$ 双重芳香性)与  $Au/BO$  配体键合而成的系列化合物  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ )的几何结构、电子性质和化学成键。 $Au$  和  $BO$  都为 一价 $\sigma$ 配体,  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  可被认为是同构的、等价的团簇, 因此相对应的  $B_3-Au$  和  $B_3-(BO)$  复合物可以展现出相似的光电子能谱图。研究表明, 该系列团簇中的  $B_3$  核包含完整的离域 $\pi$ 轨道, 因此它们都呈现 $\pi$ 芳香性。本章关于  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) 的实验和理论研究可为  $Au/BO$  等瓣相似性提供新的范例, 并进一步丰富可作为新颖无机配体的硼羰基化学。



## 第四章 基于稳定 $B_6$ 双链的 $B_6Au_n^-$ 和 $B_6Au_n$ ( $n = 1-3$ )

### 4.1 前言

B 和 Au 元素因其稀缺性及各自在较大尺寸范围内都可形成平面或准平面结构团簇的独特性，激起了学界关于硼-金合金团簇的研究热情。研究表明，金阳离子和阴离子团簇分别到  $Au_7^+$  [199] 和  $Au_{12}^-$  [200-202] 尺寸都为平面结构。纯硼团簇 [36-38,40-42,44,45,48-50,54,133-140,148,149,203-206] 则在更大的尺寸范围内都可以保持平面或准平面结构：纯硼阳离子团簇从平面到三维的结构过渡发上在  $B_{16}^{+}$  [54]；中性纯硼团簇  $B_{20}$  被证明具有双环管状结构 [45]；阴离子硼团簇至少到  $B_{36}^-$  仍保持平面性 [40-42,44-46,48,135-140,148,149]，且这一趋势有可能被拓展到更大尺寸。硼元素的缺电子本性导致其具有丰富的化学成键特性，例如硼烷的三中心-两电子键 [128]，平面硼团簇的芳香性及反芳香性特质 [46]。因此，B-Au 合金团簇在结构上会发生怎样地区别于金/硼团簇的有趣变化是非常值得期待的。

因为相对论效应的影响 [207]，Au 具有比任何非卤素元素都要高的电子亲和能 (2.3086 eV)，同时所有金属元素中具有最高的电负性 (2.4，鲍林标度)。前者导致 Au 在离子化合物中表现跟卤素相似的化学性质 (例如  $Cs^+Au^-$ ) [208]，后者可被 Au 合金团簇中关于 Au/H 等瓣相似性的最新发展所证实 [144,145,170,182-185]，也就是说 Au 在结构和成键上都同 H 表现出一定的相似性，可以跟别的元素形成高度共价键 [209,210]。Au/H 相似性的概念，是对实验上得以确认的  $AuPR_3$  中 Au 与 H 原子之间等瓣相似性 [31] 的扩展和延伸，这一概念这有助于阐明一系列已经被合成的含 Au 化合物的结构和成键。Si-Au 合金团簇的气相光电子能谱实验证明， $SiAu_4$ ， $SiAu_n$  ( $n = 2, 3$ )， $Si_2Au_n$  ( $n = 2, 4$ ) 和  $Si_3Au_3$  在几何结构和化学成键上分别与  $SiH_4$ ， $SiH_n$  ( $n = 2, 3$ )， $Si_2H_n$  ( $n = 2, 4$ ) 和  $Si_3H_3$  存在着一定的相似性，进一步证实 Si-Au 合金团簇中也存在 Au/H 相似性 [182-184]。

迄今为止，仅有少量关于 B-Au 合金团簇的研究工作 [144,145,170,185,211,212]。首先是 Boldyrev 等人在实验上证明  $B_7Au_2^-$  [144] 具有同  $B_7H_2^-$  [213] 相似的结构和化学成键，同时该体系的 B-Au 键具有与  $B_7H_2^-$  中 B-H 键类似的高度共价性。随后，Zhai 等人关于  $B_{10}Au^-$  和  $B_{12}Au^-$  的实验研究表明， $B_{10}Au^-/B_{12}Au^-$  在结构和成键上同  $B_{10}H^-/B_{12}H^-$  [145] 存在一致性。B-Au 合金团簇中这种 Au/H 等瓣相似性同样激起了理论工作者的研究兴趣，如有关  $BAu_n^{0/-}$  ( $n = 1-4$ ) 和  $B_2Au_n^{0/-}$  ( $n = 1-5$ ) 的研究

[211,212]。此外, Boldyrev 等人理论预测的闭合式-金-硼烷( $B_nAu_n^{2-}$ )<sup>[185]</sup>可被看作是球状芳香性体系闭合式-硼烷  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ )的 B-Au 类似物。以上关于 Si-Au 和 B-Au 合金团簇的研究表明, Au 可作为类似于 H 的一价 $\sigma$ 配体, 这种 Au/H 相似性是一种普适性的概念并有望得到进一步发展。

本章我们通过光电子能谱实验结合密度泛函理论的方法对系列 B-Au 合金团簇  $B_6Au_n^-$ 和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )进行系统研究。具有长条形双链结构的  $B_6^-$ 和  $B_6$ 是最小的表现为 $\sigma$ 和 $\pi$ 双重反芳香性的体系<sup>[137]</sup>。在  $B_6Au_n^-$ 和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )团簇中, 逐步增加的 Au 配体应该先后归属于一些 $\sigma$ 分子轨道, 同时保持  $B_6$ 单元的 $\pi$ 骨架不发生变化。详细阐明依次增加 Au 配体过程中的结构演变和成键模式变化对理解该系列 B-Au 合金团簇至关重要。我们的实验和理论数据同时证明, 所有的  $B_6Au_n^-$ 和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )都具有长条形双链  $B_6$ 骨架, 第一、第二个 Au 原子以端基形式附在  $B_6$ 的两个顶角原子上, 第三个 Au 原子则形成桥键。三个阴离子团簇均为 $\pi$ 反芳香性体系, 这与它们的长条状几何结构相吻合。

## 4.2 实验与理论方法

### 4.2.1 实验方法

通过配备有激光溅射团簇源的磁瓶式光电子能谱装置产生相关B-Au团簇光电子能谱<sup>[108]</sup>。 $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ )团簇是在He载气环境中用激光蒸发<sup>10</sup>B同位素丰度为99.75%的Au/B混合物盘状靶材所生成。He载气将激光蒸发生成的B-Au等离子体带入飞行时间质谱仪进行质量分析, 继而对感兴趣的目标团簇进行质量选择和减速, 紧接着目标团簇会被进行光电子分离。本章所涉实验采用355 nm (3.496 eV), 266 nm (4.661 eV)(Nd:YAG 激光)和193 nm (6.424 eV) (ArF准分子激光)三种光子能量的激光进行光电子能谱实验。为了获得高分辨率的光电子能谱, 应该尽量去选择“更冷”的团簇(也就是在喷嘴中停留时间更长的团簇)进行光致分离<sup>[35]</sup>。磁瓶会以接近100%的效率收集被剥离得光电子, 接着在3.5 m长的电子飞行管中接受检测。所得实验光谱用已知的Au<sup>-</sup>和Rh<sup>-</sup>光谱进行校准。该装置的仪器分辨率为 $\Delta E/E \approx 2.5\%$ , 也就是 1 eV动能的电子能量分辨率大约为25 meV。

### 4.2.2 理论方法

在 PBE/LanL2DZ<sup>[100,186]</sup>水平, 采用 CK 搜索算法<sup>[111,112,140]</sup>对各体系进行全局极小搜索。每个体系搜索得到的前 15 个低能量异构体进一步在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平<sup>[100]</sup>进行全面优化和频率计算(确保所有结构都是势能面上真正的极小)。中性团簇的激发能是基于阴离子基态几何结构, 通过

含时密度泛函 TD-DFT 方法<sup>[192,193]</sup>进行计算。为了更为精确地确定低能量异构体的相对能量和基态阴离子团簇的垂直电子剥离能 (VDE)，在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 所优化几何结构的基础上进行 CCSD(T)<sup>[194-196]</sup>单点能计算。本章节所有计算均通过 Gaussian 09 程序包<sup>[105]</sup>完成。

### 4.3 实验结果

#### 4.3.1 $B_6Au^-$

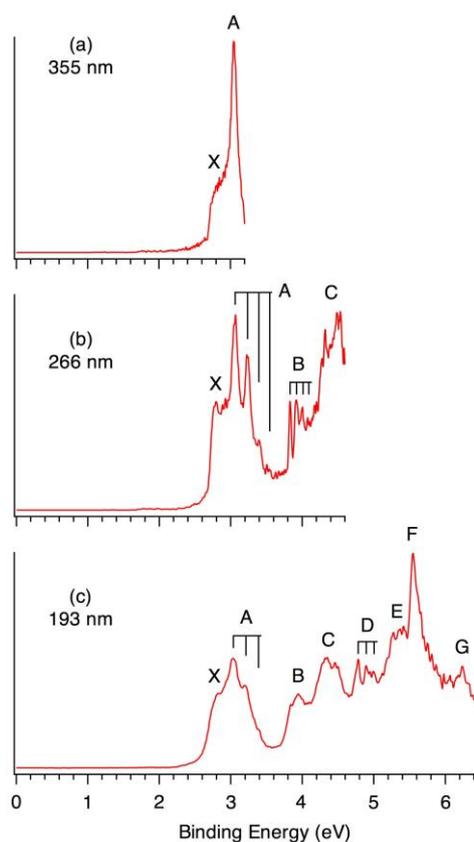


图 4.1  $B_6Au^-$  在 (a) 355 nm (3.496 eV), (b) 266 nm (4.661 eV) 和 (c) 193 nm (6.424 eV) 三种光子能量下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 4.1 Photoelectron spectra of  $B_6Au^-$  at (a) 355 nm (3.496 eV), (b) 266 nm (4.661 eV), and (c) 193 nm (6.424 eV). The vertical lines represent vibrational structures.

如图 4.1 所示为  $B_6Au^-$  的光电子能谱。从 355 nm 光子能量下的实验谱图可以观测到一个“宽肩”X 谱峰 (VDE: 2.78 eV, 图 4.1) 和一个高强度尖峰 A 带 (VDE: 3.05 eV) (图 4.1 (a))。图 4.1 (b) 266 nm 光谱包含非常丰富光谱信息: A 带是第一个具有振动进程的谱峰; 基态 X 带在该波段较为清晰 (图 4.1 (b)), 但 X 带的

振动结构分辨地并不明确；绝热电子剥离能 ADE 的界定方法为，沿着 X 谱峰的前沿画一条直线，该直线与电子结合能坐标轴交点所对应的数值加上仪器分辨率。依此方法测量的 ADE，也就是中性  $B_6Au$  团簇的电子亲和能，为  $2.70 \pm 0.03$  eV；A 谱峰振动进程对应振动间隙为  $1400 \pm 30$   $cm^{-1}$ ；B 带(VDE: 3.92 eV)在该波段可看到分辨清晰的振动进程，振动间隙较小( $720$   $cm^{-1}$ )；C 谱峰顶点位置测量得 VDE 为 $\sim 4.4$  eV，该谱带看上去似乎有可分辨的振动结构。图 4.1 (c) 193 nm 光谱可观测到高结合能区域有四个光谱峰，分别标记为 D, E, F 和 G (VDE 值依次为 4.78, 5.35, 5.55 和 6.24 eV)。在这些光谱峰中，D 带具有振动频率为  $880$   $cm^{-1}$  的可分辨振动进程，F 带强度高、峰形尖锐。

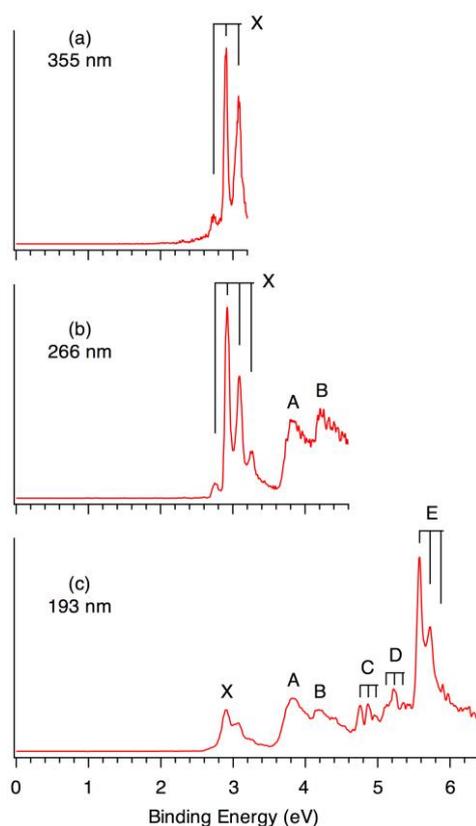


图 4.2  $B_6Au_2^-$  在(a) 355 nm (3.496 eV)，(b) 266 nm (4.661 eV)和 (c) 193 nm (6.424 eV)三种光子能量下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。

Fig. 4.2 Photoelectron spectra of  $B_6Au_2^-$  at (a) 355 nm, (b) 266 nm, and (c) 193 nm. The vertical lines represent vibrational structures.

4.3.2  $B_6Au_2^-$ 

如图 4.2 所示为  $B_6Au_2^-$  的光电子能谱。在 355 nm 和 266 nm 光子能量下所得谱图中可以看出,  $B_6Au_2^-$  的基态 X 谱峰具有一个频率为  $1350\text{ cm}^{-1}$  的振动带组。从 X 谱峰的极高点可以测量出 0-0 跃迁和基态 ADE、VDE 值为 2.91 eV、2.74 eV 处的弱峰属于热振动带。在 266 nm 光谱中还可以观测到两个较宽的光谱带 A 和 B (VDE 分别为 3.84 eV 和 4.21 eV)。在 193 nm 光谱中可以较好地分辨出另外三个具有振动带组的光谱峰 C, D 和 E 带 (VED 分别为 4.87, 5.23 和 5.58 eV), 它们所对应的振动频率分别为  $930, 960$  和  $160\text{ cm}^{-1}$ 。值得注意的是, E 带是 193 nm 光谱中强度最高的激发态谱峰。

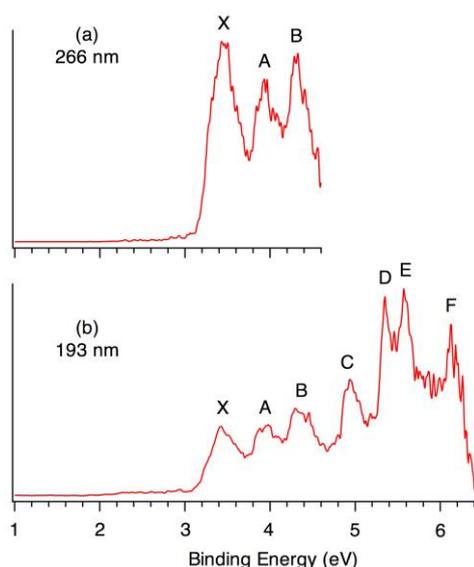
4.3.3  $B_6Au_3^-$ 

图 4.3  $B_6Au_3^-$  在 (a) 266 nm (4.661 eV) 和 (b) 193 nm (6.424 eV) 两种光子能量下的光电子能谱。

Fig. 4.3 Photoelectron spectra of  $B_6Au_3^-$  at (a) 266 nm and (b) 193 nm.

图 4.3 中展示了  $B_6Au_3^-$  在 266 nm 和 193 nm 两种光子能量下的实验光电子能谱图。与  $B_6Au^-$  和  $B_6Au_2^-$  实验光谱有明显的区别,  $B_6Au_3^-$  的光谱峰都较宽且没有分辨出振动结构。图 4.3 (a) 266 nm 光谱中观测到 VDE 分别为 3.43, 3.93 和 4.33 eV 的 X, A 和 B 带。从 X 带出发测量得基态 ADE 为 3.21 eV。图 4.3 (b) 193 nm 光谱进一步展示出高结合能区域可被明确界定的四个谱峰, 分别标记为 C, D, E 和 F (所测 VDE 分别为 4.94, 5.35, 5.58 和 6.13 eV)。有趣的是,  $B_6Au_3^-$  的 D 和 E 带同  $B_6Au^-$  的 F 带、 $B_6Au_2^-$  的 E 带一样具有较高的强度。

## 4.4 理论结果

$B_6Au_n^-$ 和 $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )的所有低能量异构体罗列在附录A5-10。这些结构最初来源于在PBE/LanL2DZ水平上用CK搜索算法进行的全局极小搜索,得到初始 $B_6Au_n^-$ 和 $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ )异构体后,进一步在PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*和CCSD(T)/PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平对它们的相对能量进行精确计算。图4.4所示为在PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平进行完全优化后的 $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ )(1-3)及其中性团簇(4-6)全局极小结构,很显然以上六个结构都是基于长条状双链 $B_6^{[137]}$ 构建而成。结构1-6的详细B-B和B-Au键长见附录A11。

### 4.4.1 $B_6Au^-$ 和 $B_6Au$

$B_6Au^-$ 的全局极小结构 **1**( $C_s, ^3A''$ )具有开壳层三重态电子结构, Au 原子以端基配位的形式同  $B_6$  核的二配位顶角原子成键(见图 4.4)。该结构的单重态  $C_s (^1A)$  结构紧随其后,在 PBE 和 CCSD(T)水平分别较结构 **1** 能量高 4.35 和 1.40 kcal/mol。其余的阴离子低能量异构体在 PBE 水平至少比全局极小 **1** 能量高 8 kcal/mol。阴离子  $B_6Au^-$  全局极小结构所对应的中性结构 **4** ( $C_s, ^2A''$ )亦为其势能面上的全局极小点,该结构在 PBE 水平至少比其它中性低能量异构体稳定 11 kcal/mol(附录 A6)。

### 4.4.2 $B_6Au_2^-$ 和 $B_6Au_2$

我们所进行的结构搜索表明,图 4.4 中结构 **2** ( $C_{2h}, ^2B_g$ ) 以很大的优势成为  $B_6Au_2^-$  团簇的全局极小结构,其余备选结构在 PBE 和 CCSD(T)水平至少比 **2** 能量高大约 8 kcal/mol(如附录 A7 所示)。结构 **2** 的结构特征为,两个 Au 原子以端基形式与双链  $B_6$  配位形成一个长条状的反式结构。此外,同  $B_6Au^-$  和  $B_6Au$  类似,结构 **2** 所对应的中性结构 **5** ( $C_{2h}, ^1A_g$ ) 同样为  $B_6Au_2$  的全局极小。

### 4.4.3 $B_6Au_3^-$ 和 $B_6Au_3$

结构搜索结果显示, $B_6Au_3^-$ 和 $B_6Au_3$ 可以通过 $B_6Au_2^-$ 和 $B_6Au_2$ 低能量异构体进行设计构造,新添加的第三个 Au 原子倾向于形成桥键(附录 A9-10)。如图 4.4 结构 **3** ( $C_1, ^1A$ )所示为 $B_6Au_3^-$ 的全局极小构型,桥 Au 原子超出整个分子平面幅度较大。PBE 水平下,其余低能量异构体在能量上至少较结构 **3** 高出大约~7 kcal/mol。 $B_6Au_3$ 的全局极小结构 **6**( $C_1, ^2A$ )具有同结构 **3** 相似的构型,区别在于结构 **6** 是完全平面的。与结构 **6** 中桥 Au 位置稍有差别的  $B_6Au_3$  低能量异构体在能量上同 **6** 的差别仅有大约 2.5 kcal/mol(附录 A10)。

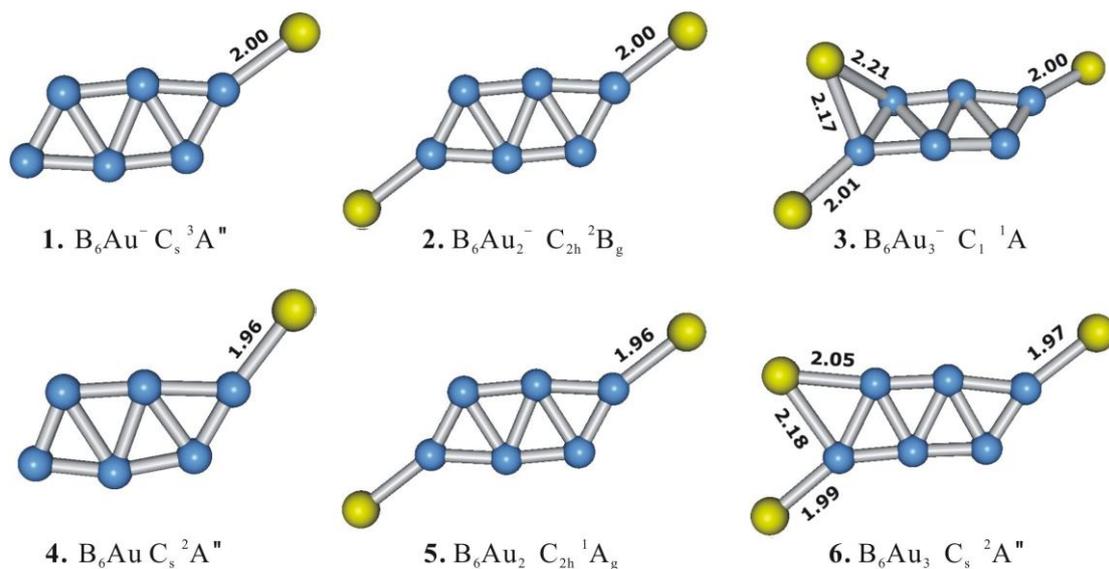


图 4.4 在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 水平上优化得到的  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) (1-3) 及其对应中性团簇的全局极小结构。图中还标记出各结构的 B-Au 键长(Å)。

Fig. 4.4 Optimized anion global-minimum structures (1-3) for  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) clusters and their corresponding neutral structures (4-6) at the PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* level. The B-Au bond distances are labeled.

#### 4.5 实验与理论结果对比

$B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 的全局极小结构(图 4.4, **1-3**)都相当稳定, 对解析实验光谱起主导作用。需要注意的是  $B_6Au_n^-$  第二低能量异构体(与结构 **1** 同构型的单重态结构, 附录 A5)可能是实验上可观测到的次要异构体。中性团簇的全局极小结构(图 4.4, **4-6**), 相比于它们各自的第二低能量异构体, 也都非常稳定。基于结构 **1-3** 计算得到的 VDE 和基态 ADE 列于表 4.1。PBE 方法下结构 **1-3** 的基态 VDE 值分别为 3.12, 3.13 和 3.35 eV, 实验测定的  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) VDE 则分别为 2.78, 2.91 和 3.43 eV(表 4.1)。DFT 方法预测的基态 ADE 分别为 2.82, 3.04 和 2.97 eV, 对应的光谱实验测量值则分别为 2.70, 2.91 和 3.21 eV。可以看出, PBE 下理论预测数据普遍存在 0.1-0.3 eV 的误差。CCSD(T) 单点计算求得结构 **1-3** 的基态 VDE 值分别为 2.97, 2.77 和 3.15 eV, 与 PBE 计算结果相比, CCSD(T) 水平下结构 **1**, **2** 的 VDE 与实验吻合的更好, 但结构 **3** 的计算结果则与实验值偏差较大。虽然 CCSD(T) 水平得到结构 **1**, **2** 的 ADE 比结构 **3** 的 ADE 更接近实验值, 但该水平整体误差比 PBE 计算结果大。综合比较 PBE 和 CCSD(T) 关于基态 ADE/VDE 的

理论数据与实验测量值可发现, PBE 方法显然更适合于 B–Au 二元团簇(见表 4.1)。值得一提的是, 在计算  $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 每个体系前五个低能量异构体的相对能量时, PBE 和 CCSD(T) 两种方法相互吻合较好(见附录 A5-10)。结构 1–3 理论计算的 VDE 整体趋势跟实验观测到的 PES 谱峰关联性较好, 表 4.1 定性地给出了理论与实验测量 VDE 的分配和归属。每种阴离子团簇的实验光电子能谱在  $\sim 5.3-5.6$  eV 结合能区域都有强度较高的特征峰, 如  $B_6Au^-$  的 F 带 (5.55 eV),  $B_6Au_2^-$  的 E 带 (5.58 eV) 和  $B_6Au_3^-$  的 D/E 带 (5.35/5.58 eV), 这些特征实验谱峰在理论水平上的有效预测可进一步证实 PBE 理论方法对该系列 B–Au 团簇的有效性。

需要特别指出的是,  $B_6Au^-$  的第二低能量异构体(附录 A5、图 4.4 中与结构 1 同构型的单重态结构)不大可能对  $B_6Au^-$  的光谱解析起主要贡献作用。该结构在 2.5–3.5 eV 结合能区域仅有一个理论预测电子跃迁(PBE: ADE 2.63 eV; VDE 2.76 eV), 而实验光谱在该区域很明显有两个电子跃迁通道(图 4.1)。即使该结构对光谱指认有所贡献, 其作用也是次要的, 其光谱峰很可能被结构 1 的光电子能谱所掩盖。

我们还应该注意, 开壳层  $B_6Au^-$  (1) 和  $B_6Au_2^-$  (2) 的中性激发态终态同时包含高自旋和低自旋态( $B_6Au$ , 四重态/二重态;  $B_6Au_2$ , 单重态/三重态), 高自旋态在光电子能谱中占主导地位。 $B_6Au$  的四重态 VDE 可能有助于实验光谱 B 谱峰之后的特征峰解析, 遗憾的是 Gaussian 09 程序 TD–DFT 方法无法进行四重态计算。为了解决这一技术问题, 我们采用 OVGFF<sup>[214-216]</sup> 对  $B_6Au^-$  的垂直电子剥离能 VDE 进行补充计算, 结果发现该理论方法预测的前几个 VDE (2.90 ( $^2A''$ ), 3.20 ( $^2A''$ ), 3.70 ( $^4A'$ ), 4.25 ( $^4A'$ ) 和 4.44 eV ( $^2A'$ )) 与实验光谱的 X–C 带吻合较好。

表 4.1 光电子能谱实验测量所得  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 系列团簇的绝热、垂直电子剥离能(单位为 eV)与 TDDFT 理论方法预测的绝热、垂直剥离能对比。

TABLE 4.1 Experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs; in eV) and vibrational frequencies (in  $cm^{-1}$ ) from the photoelectron spectra of  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ), as compared to the calculated ADEs and VDEs.

Species	Feature	ADE (exptl) <sup>a</sup>	VDE (exptl) <sup>a</sup>	Vib. freq. (exptl) <sup>a,b</sup>	Final state <sup>c</sup>	ADE (theor) <sup>d</sup>	VDE (theor) <sup>d</sup>
$B_6Au^-$	X	2.70 (2) <sup>e</sup>	2.78 (3) <sup>f</sup>		$^2A''$	2.82 <sup>g</sup>	3.12 <sup>g</sup>
	A		3.05 (2)	1400 (30)	$^2A''$		3.20

	B		3.92 (2)	720 (30)	$^2A'$		3.92
	C		~4.4		$^2A'$		4.26
	D		4.78 (3)	880 (30)	$^2A'$		4.69
	E		5.35 (5)		$^2A'$		4.89
	F		5.55 (3)		$^2A'', ^2A'$		5.19, 5.19
					$^2A''$		5.61
	G		6.24 (3)		$^2A', ^2A''$		6.29, 6.34
$B_6Au_2^-$	X	2.74 (2) <sup>e</sup>	2.91 (2)	1350 (30)	$^1A_g$	3.04 <sup>g</sup>	3.13 <sup>g</sup>
	A		3.84 (5)		$^3B_g, ^1B_g$		3.62, 3.79
	B		4.21 (5)		$^3A_u, ^1A_u$		3.87, 4.25
					$^3B_g, ^1B_g$		4.48, 4.81
	C		4.87 (3)	930 (50)	$^3A_u, ^1A_u$		4.66, 4.83
					$^3B_g, ^1B_g$		4.68, 4.95
	D		5.23 (3)	960 (50)	$^3B_u, ^1B_u$		5.19, 5.42
	E		5.58 (2)	1160 (50)	$^3A_g, ^1A_g$		5.35, 5.42
					$^3B_u, ^1B_g$		5.35, 5.43
					$^3B_g, ^1A_u$		5.35, 5.43
				$^3A_u, ^1B_u$		5.35, 5.80	
				$^3A_u, ^1A_u$		6.26, 6.38	
$B_6Au_3^-$	X	3.21 (5) <sup>e</sup>	3.43 (5)		$^2A$	2.97 <sup>g</sup>	3.35 <sup>g</sup>
	A		3.93 (5)		$^2A, ^2A$		3.74, 3.97
	B		4.33 (5)		$^2A, ^2A$		4.52, 4.55
	C		4.94 (3)		$^2A$		4.98
	D		5.35 (2)		$^2A, ^2A$		5.12, 5.12
	E		5.58 (2)		$^2A, ^2A$		5.41, 5.42
					$^2A$		5.69
	F		6.13 (5)		$^2A$		6.06

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 中性团簇的对称振动模。

<sup>c</sup> 用 Gaussian 09 程序 TDDFT 方法无法完成对  $B_6Au^-$  ( $C_s, ^3A''$ ) 的四重态激发能计算。在 OVGf 水平计算得到的  $B_6Au^-$  ( $C_s, ^3A''$ ) 预测到的前几个 VDE 为 2.90 ( $^2A''$ ), 3.20 ( $^2A''$ ), 3.70 ( $^4A'$ ), 4.25 ( $^4A'$ ), and 4.44 ( $^2A'$ )。

<sup>d</sup> 理论方法为 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*。

<sup>e</sup> 中性团簇的电子亲和能。

<sup>f</sup> 由于 X 带和 A 带有光谱重叠(图4.1), 第一 VDE 值无法准确指认。

<sup>g</sup> 在 CCSD(T)/PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 水平计算得到的基态 ADEs/VDEs 分别为 2.56/2.97, 2.61/2.77 和 2.71/3.15 eV。

## 4.6 结果讨论

### 4.6.1 结构和成键分析

基于实验与理论结果的对比较证,确定  $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 的全局极小结构为图 4.4 所示的结构 **1-6**。所有这些 B-Au 合金团簇都以双链  $B_6$  作为基本结构骨架,  $B_6Au^-/B_6Au$  和  $B_6Au_2^-/B_6Au_2$  中 Au 原子分别与  $B_6$  双链的二配位顶点 B 原子形成端基 B-Au  $\sigma$  键, 第三个 Au 原子则在双链  $B_6$  中二配位和三配位原子之间形成 Au 桥键。 $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 的全局极小结构同已经报道的硼-氢化物  $B_6H_n^-$  和  $B_6H_n$  ( $n = 1-3$ ) 类似。相似的双链结构趋势还出现在  $B_7Au_2^-$  和  $B_nH_2^-$  等富硼二元团簇中<sup>[84, 213]</sup>。

可以从纯硼团簇  $B_6^{2-}$ <sup>[137]</sup> 出发来理解和阐释  $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 系列团簇的化学成键模式。具有  $\sigma + \pi$  双重反芳香性(4 个离域  $\sigma$  电子, 4 个离域  $\pi$  电子)的二价阴离子团簇  $B_6^{2-}$  可认为是由两个具有  $\sigma + \pi$  双重芳香性的  $B_3^-$ <sup>[135]</sup> 单元融合而成, 其双重反芳香性本质解释了  $B_6^{2-}$  在几何上为何呈现拉长的条状结构。除去 8 个离域电子, 剩余的 12 个价电子在  $B_6^{2-}$  外围形成 6 个 2c-2e B-B  $\sigma$  键。

如图 4.5 所示, 双链  $B_6$  结构单元掺杂 Au 原子形成  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 以后, 两个  $\pi$  分子轨道依然得以保留:  $B_6Au^-$  (**1**) 的 HOMO-1(单电子占据)和 HOMO-6,  $B_6Au_2^-$  (**2**) 的 HOMO(单电子占据)和 HOMO-6,  $B_6Au_3^-$  (**3**) HOMO 和 HOMO-5。由此可知, 这些二元合金团簇的轨道占据表现为  $\pi$  反芳香性。在形成  $B_6Au^-$  的过程中,  $B_6^{2-}$  的两个离域  $\sigma$  轨道(单电子占据的 HOMO 和全占据的 HOMO-3)并未因 Au 参与成键而遭到破坏, 因此  $B_6Au^-$  呈现同  $B_6^{2-}$  类似的  $\sigma$  反芳香性。与之相反,  $B_6^{2-}$  与第二/第三个 Au 原子相互作用形成  $B_6Au_2^-/B_6Au_3^-$  时, 其中的一个离域  $\sigma$  轨道会同这两个 Au 原子形成定域 B-Au  $\sigma$  键而遭到破坏, 也就是说  $B_6Au_2^-$  和  $B_6Au_3^-$  各自仅剩一个离域  $\sigma$  轨道( $B_6Au_2^-$ , HOMO-1;  $B_6Au_3^-$ , HOMO-1), 根据休克尔  $4n + 2$  规则可知它们都具有  $\sigma$  芳香性。综上,  $B_6Au^-$  依然为  $\sigma + \pi$  双重反芳香性体系, 而  $B_6Au_2^-$  和  $B_6Au_3^-$  则表现为相互矛盾的芳香性( $\sigma$  芳香性,  $\pi$  反芳香)。我们注意到  $B_6Au_2^-$  和  $B_6Au_3^-$  中两个同 Au 成键的顶角原子几乎对离域  $\sigma$  轨道( $B_6Au_2^-$ , HOMO-1;  $B_6Au_3^-$ , HOMO-1)没有贡献, 也就是说, 这两个轨道的离域  $\sigma$  电子主要集中在  $B_6$  骨架中心的四个 B 原子上。

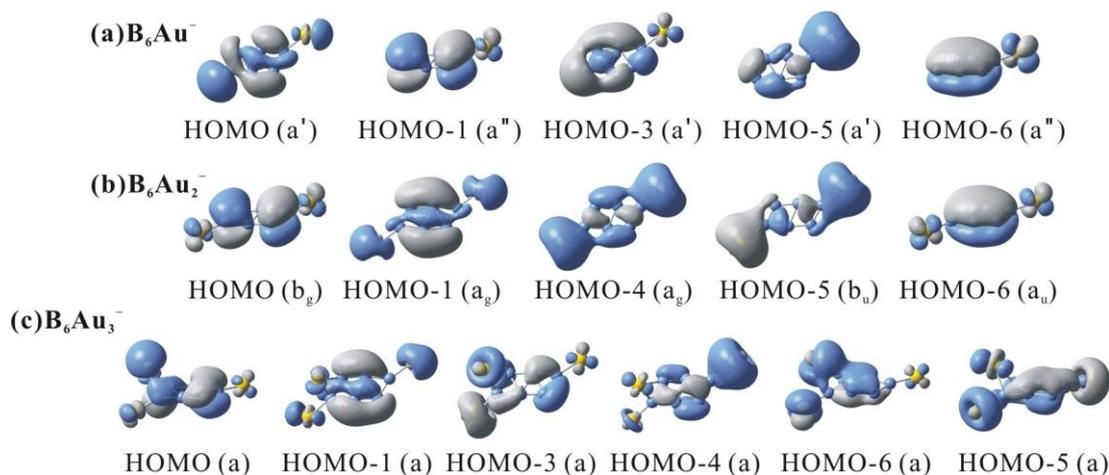


图 4.5 与  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 离域  $\pi$  键、离域  $\sigma$  及端基和桥基 B-Au 键相关的分子轨道。

Fig. 4.5 Pictures of selected molecular orbitals for the global-minimum structures of  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ). These include orbitals that are responsible for the delocalized  $\pi$  and  $\sigma$  bonding and the terminal and bridging B-Au bonds.

以上主要讨论的是  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 体系的  $\sigma$  及  $\pi$  离域轨道, 图 4.5 还罗列出了对 B-Au 键有贡献的分子轨道。这些轨道可被表征为 2c-2e B-Au 键 ( $B_6Au^-$ , HOMO-5;  $B_6Au_2^-$ , HOMO-4 和 HOMO-5;  $B_6Au_3^-$ , HOMO-3 和 HOMO-4) 和 3c-2e Au 桥键 ( $B_6Au_3^-$ , HOMO-6)。从  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 其余的价层占据轨道(附录 B6-B8) 可以很轻易地分辨出 Au 的  $d_{10}$  孤对电子, 最后余下的分子轨道 ( $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) 分别剩余轨道数目为 6, 6, 5) 可粗略地指认为  $B_6$  骨架外围的 B-B 定域  $\sigma$  键。需要注意的是,  $B_6Au_3^-$  剩余的  $\sigma$  分子轨道数目较  $B_6$  骨架外围的边数少 1, 这种可预见到的结果是因为在形成 3c-2e B-Au-B  $\sigma$  离域时该部位的 B-B 定域  $\sigma$  键遭到破坏, 也就是说  $B_6$  骨架外围的 B-B  $\sigma$  骨架在这种情况下不能再保持其完整性。

#### 4.6.2 振动结构分析

在实验光电子能谱中可以分辨出  $B_6Au^-$  (图 4.1, A, B 和 D 带) 和  $B_6Au_2^-$  (图 4.2, X, C, D 和 E) 都具有振动带组。然而,  $B_6Au_3^-/B_6Au_3$  (图 4.4, 3, 6) 似乎因结构过于松弛, 从阴离子到中性结构变化较大, 实验谱图中并未观测到振动结构(图 4.3)。因此需要对中性团簇  $B_6Au$  (4) 和  $B_6Au_2$  (5) 进行振动分析。对中性基态结构计算得到的振动频率, 可以为指认实验上观测到的激发态振动模提供粗略的指导。简单的说, PBE 水平计算得到  $B_6Au$  (4) 和  $B_6Au_2$  (5) 的基态对称振动模分别为:  $B_6Au$  (4),  $1349\text{ cm}^{-1}$  (中心  $B_4$  单元呼吸振动),  $833\text{ cm}^{-1}$  ( $B_6$  单元呼吸振动)

和  $665\text{ cm}^{-1}$  (B-Au 伸缩振动);  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  (**5**),  $1363\text{ cm}^{-1}$  (中心  $\text{B}_4$  单元呼吸振动),  $1250\text{ cm}^{-1}$  (中心  $\text{B}_4$  单元伸缩振动)和  $1018\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{B}_6$  单元呼吸振动)。

根据以上理论数据, 似乎可以将观测到的振动频率合理地进行如下分配:  $\text{B}_6\text{Au}^-$  (**1**)的 A 谱峰( $1400\text{ cm}^{-1}$ )和  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  (**2**)的 X 谱峰( $1350\text{ cm}^{-1}$ )为中心  $\text{B}_4$  单元呼吸振动模;  $\text{B}_6\text{Au}^-$  (**1**) D 谱峰( $880\text{ cm}^{-1}$ )和  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  (**2**)的 C/D 谱峰( $930, 960\text{ cm}^{-1}$ )为  $\text{B}_6$  骨架呼吸振动模;  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  (**2**)的 E 谱峰( $1160\text{ cm}^{-1}$ )为  $\text{B}_6$  骨架中心  $\text{B}_4$  单元伸缩振动模;  $\text{B}_6\text{Au}^-$  (**1**)的 B 谱峰( $720\text{ cm}^{-1}$ )则为 B-Au 伸缩振动。上述振动结构的指认在本质上与电子激发自哪个分子轨道这一本质相吻合。例如,  $\text{B}_6\text{Au}^-$  (**1**)的 A 谱峰和  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  (**2**)的 X 谱峰与各自团簇所对应的局部反键 $\pi$ 分子轨道有一定关联, 从该轨道剥离电子时可能会激活  $\text{B}_6$  骨架中心  $\text{B}_4$  单元的呼吸振动; 然而,  $\text{B}_6\text{Au}^-$  (**1**)的 B 谱峰则涉及到 HOMO-2 的某些 B-Au 键特质, 从该轨道激发一个电子时会引起 B-Au 伸缩振动。振动结构分析可进一步为该系列合金团簇全局极小结构的确定提供结构上的证据。

#### 4.6.3 B-Au 共价键和 Au/H 相似性

本章节对  $\text{B}_6\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_6\text{Au}_n$  ( $n = 1-3$ )系列团簇的研究可为阐释 B-Au 成键本质提供新的范例。如图 4.4 所示, Au 原子以端基或者桥键形式与双链  $\text{B}_6$  骨架相互作用成键。从分子轨道(图 4.5)可以轻易地识别出  $\text{B}_6\text{Au}_n^-$  ( $n = 1-3$ )的 B-Au  $\sigma$ 键:  $\text{B}_6\text{Au}^-$  的 HOMO-5;  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  的 HOMO-4 和 HOMO-5;  $\text{B}_6\text{Au}_3^-$  的 HOMO-3, HOMO-4 和 HOMO-6。值得注意的是, 所有结构 **1-6** 的端基 B-Au 都是典型单键<sup>[185]</sup>, 阴离子团簇和中性团簇的 B-Au 键长范围分别为  $2.00-2.01\text{ \AA}$  和  $1.96-1.99\text{ \AA}$ 。  $\text{B}_6\text{Au}_3^-/\text{B}_6\text{Au}_3$ (结构 **3/6**)的桥 B-Au 要稍微长一些, 这与  $3c-2e$  B-Au-B 的成键本质相吻合。自然键轨道分析结果证实本章所涉团簇中的 B-Au 都属于高度共价键, 结构 **1-6** 中端基 B-Au 键的 Wiberg 键级分别为 1.04, 1.05, 1.00/1.05, 1.12, 1.19 和 1.03/1.13, 而结构 **3** 和 **6** 中的桥基 B-Au 键级则分别为 0.61/0.50 和 0.49/0.65。

将  $\text{B}_6\text{Au}_n^-$  和  $\text{B}_6\text{Au}_n$  ( $n = 1-3$ )团簇同其相关的 B-H 团簇<sup>[83,217,218]</sup>做对比时可以得到一些有趣的结论。  $\text{B}_6\text{Au}^-$  及其对应中性团簇的全局极小结构与已经报道的  $\text{B}_6\text{Au}^{-/+}$  <sup>[217,218]</sup>非常类似, 而  $\text{B}_6\text{Au}_2^{-/0}$  则与  $\text{B}_6\text{H}_2^{-/0}$  <sup>[83,218]</sup>具有相同的结构。事实上,  $\text{B}_6\text{H}_2^-$  理论模拟光电子能谱<sup>[83]</sup>的前九个谱峰与  $\text{B}_6\text{Au}_2^-$  的模拟结果非常相似(见表 4.1 中理论数据)。另外, Boldyrev 等人的研究显示<sup>[218]</sup>, 基态  $C_1$   $\text{B}_6\text{H}_3^-$  结构包含一个桥 H 原子与  $\text{B}_6\text{Au}_3^-$  属于同构体。这些研究结果进一步为 Au 合金团簇中的

Au/H 等瓣相似性提供新的证据, Au/H 相似性本质上是由于 Au 原子受到较强相对论效应的影响而具有高的电负性。 $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 团簇中的 B–Au 键长与硼氧二元团簇中的端基和桥基 B–(BO) 键都非常匹配, 本质原因是 Au 和 BO 基团是与 H 类似的一价  $\sigma$  配体。

#### 4.7 本章小结

我们通过光电子能谱和密度泛函理论相互验证的方法研究了 B–Au 合金团簇  $B_6Au_n^-$  和  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 的几何结构、电子性质和成键特征。光电子能谱图中可以观测到非常丰富光谱信息, 同时可以分辨出  $B_6Au^-$  和  $B_6Au_2^-$  的众多跃迁谱峰中存在振动带组。测量得  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) 的电子亲和能分别为  $2.70 \pm 0.03$ ,  $2.91 \pm 0.02$  和  $3.21 \pm 0.05$  eV。大量的结构搜索和详尽的电子结合能计算用于同实验数据进行精细对比验证, 并由此确定 B–Au 系列阴离子团簇及其对应中性团簇的全局极小结构。所得全局结构都具有长条状  $B_6$  双链骨架, 前两个 Au 原子分别以端基形式与  $B_6$  的两个二配位顶点形成 B–Au  $\sigma$  键, 第三个 Au 原子则在  $B_6$  的二配位和三配位原子间形成 Au 桥键。所有的三个阴离子团簇均为  $\pi$  反芳香性体系。自然键轨道分析显示本章所涉团簇中的 B–Au 键都具有高度共价性。



第五章 基于更长硼双链纳米结构的  $B_n(BO)_2^{-/0}$  ( $n = 5-12$ )

## 5.1 前言

过去的十多年, Lai-Sheng Wang等人结合光电子能谱实验和理论计算的研究表明, 与块体硼的三维(3D)正二十面体 $B_{12}$ 笼状结构单元不同<sup>[219,220]</sup>, 零维硼团簇在很大尺寸范围内仍可保持平面或准平面结构<sup>[40-42,44-46,48,54,139,140,221]</sup>。这些平面或准平面硼团簇表现出明显的结构多样性, 例如: 平面超配位结构<sup>[40]</sup>, 环状和长条状结构<sup>[41,48]</sup>, 同轴双环结构<sup>[44]</sup>(可被视作Wankel马达分子<sup>[49]</sup>)。硼团簇这种结构上的多样性是由硼的缺电子性所引起的 $\pi$ 和 $\sigma$ 芳香性/反芳香性本质所导致<sup>[38,40,45,46,48,134,222]</sup>。成键分析表明, 硼团簇与碳氢化物的 $\pi$ 键具有一定的类似性, 并由此提出硼团簇作为碳氢化物类似物的概念<sup>[40-42,44,48,140]</sup>。对硼团簇进行异原子掺杂时, 可生成具有改性几何结构和电子特性的新物种<sup>[150,152-155,223,224]</sup>。基于这一研究理念, 2012年Wang等人通过光电子能谱和密度泛函理论研究了硼-二氢化物团簇 $B_nH_2^-$  ( $n = 7-12$ )<sup>[84]</sup>, 几乎同一时间本课题组也独立完成了有关 $B_4H_2$ ,  $B_8H_2$ ,  $B_{12}H_2$ 及它们所对应阴离子团簇的密度泛函研究工作<sup>[83]</sup>。以上研究表明 $B_nH_2^-$ 及其中性团簇都具有平面拉长的“梯状”双链硼骨架, 而H原子则以端基形式同双链硼顶角原子配位成键。这些二氢化物硼团簇中的菱形 $B_4$ 单元等价于共轭烯烃的C=C单元, 可以有效提供两个离域 $\pi$ 电子。基于此, 可以在二氢化物硼团簇和共轭多烯之间建立起一个有趣的类比关系,  $B_nH_2^-$  ( $n = 7-12$ )系列富硼团簇因此被命名为聚硼烯<sup>[84]</sup>。

与氰基(CN)中的C≡N三键类似, 硼羰基(BO)具有高稳定的B≡O三重键<sup>[177,225,226]</sup>。近期, Li等人的研究工作证明BO基团决定着富硼硼氧团簇的电子和结构性质<sup>[164,165,167,227]</sup>。BO作为同H类似的一价 $\sigma$ 基团, 可为设计新颖硼氧化物团簇提供新的思路。因此, 可预期的结果是, 二氧化物硼团簇 $B_{n+2}O_2^-/B_{n+2}O_2$ 应该具有同 $B_nH_2^-/B_nH_2$ <sup>[83,84]</sup>等构型的结构。本章我们通过光电子能谱和理论预测的方法观测与表征一系列硼的二氧化物团簇 $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ )。这些二氧化物团簇及它们所对应的中性团簇都具有拉长的双链结构骨架, 两个硼羰基(BO)基团与B双链的顶角原子形成端基 $\sigma$ 键, 因此它们的分子式在形式上可以写为 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$  ( $n = 5-12$ )。理论计算结果进一步表明,  $B_{16}(BO)_2$ 和 $B_{20}(BO)_2$ 等更大尺寸的硼双链结构也是合理的。 $B_n(BO)_2$ 电子亲和能EA的 $4n$ 周期性规律表明菱形 $B_4$ 单元是硼双

链纳米带的基本构建单元。这些硼纳米带结构呈现出碳氢化物所不具备的 $\pi$ 和 $\sigma$ 双重共轭性。另外，值得注意的是，已发现的管状硼团簇<sup>[45,54]</sup>、 $B_{80}$ 富勒烯<sup>[58]</sup>和稳定的单原子硼层<sup>[69-71,73,75]</sup>等低维硼纳米结构都倾向于形成双链纳米带结构。

## 5.2 实验与理论方法

### 5.2.1 实验方法

通过配备有激光溅射团簇源的磁瓶式光电子能谱装置产生相关硼氧二元团簇的光电子能谱<sup>[108]</sup>。首先在氧气含量为 0.01% 的氦载气环境中用激光蒸发  $^{10}B$  同位素丰度为 99.75% 的盘状硼靶材生成  $B_xO_y^-$  阴离子团簇，接着在质谱仪中对目标  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) 团簇进行质量选择。分别在 193 nm (6.424 eV) ArF 准分子激光和 266 nm (4.661 eV) Nd:YAG 激光下进行光电子剥离得到 PES 光电子能谱图。所得实验光谱用已知的  $Au^-$  和  $Rh^-$  光谱进行校准。该装置的仪器分辨率为  $\Delta E/E \approx 2.5\%$ ，也就是 1 eV 动能的电子能量分辨率大约为 25 meV。

### 5.2.2 理论方法

本章所涉及密度泛函计算均采用杂化 B3LYP<sup>[98,99]</sup> 密度泛函方法在 6-311++G\*\*<sup>[228]</sup> 水平进行。在相同理论水平进行频率计算，以确保所有的双链  $B_n(BO)_2^-$  和  $B_n(BO)_2$  ( $n = 4-12$ ) 均为其势能面上真正的极小。基于阴离子基态结构的中性团簇电子激发能计算采用含时密度泛函方法(TDDFT)<sup>[192,193]</sup> 进行。采用 B3LYP 优化得到的几何结构，进行更严格的 CCSD(T) 单点能计算<sup>[194-196]</sup>，进一步确认  $B_n(BO)_2^-$  ( $n = 4-12$ ) 团簇的垂直电子剥离能(ADE)和绝热电子剥离能(VDE)。通过分子轨道(MO)和适配性自然密度划分程序(AdNDP)<sup>[107]</sup> 进行成键分析。本章所有计算均通过 Gaussian 09 程序包<sup>[105]</sup> 完成。轨道可视化采用 Molekel 4.3 程序完成<sup>[229]</sup>。

## 5.3 实验与理论结果

### 5.3.1 实验结果

如图 5.1 所示为  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) 的光电子能谱，基态绝热电子剥离能 ADE 和垂直电子剥离能 VDE 列于表 5.1。对于具有振动可分辨基态 X 谱峰的阴离子团簇，其基态 ADE (也就是中性团簇的电子亲和能 EA) 可从 0-0 跃迁直接测量。对于基态 X 带没有振动分辨的实验光谱，其 ADE 值的测量方法则为：沿着 X 谱峰的前沿画一条直线，该直线与电子结合能坐标轴交点所对应的数值加上仪器分辨率。各阴离子团簇激发态 VDE 的实验测量值及理论预测值列于附录 C3 和 C4。

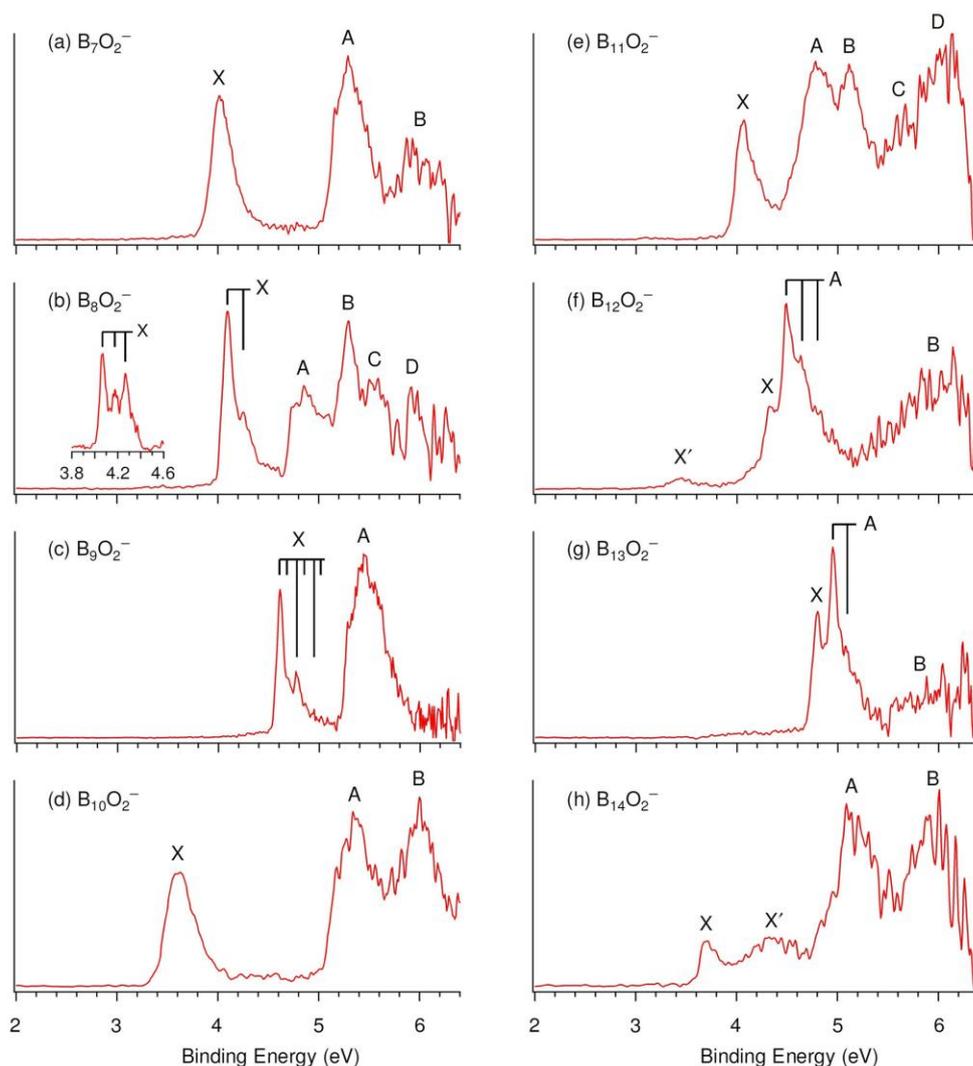


图 5.1  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) 在 193 nm (6.424 eV) 光子能量下的光电子能谱。垂直线表示可分辨的振动结构。(b) 中的插图 为  $B_8O_2^-$  在 266 nm (4.661 eV) 光子能量下的光电子能谱。

Fig. 5.1 Photoelectron spectra of  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) at 193 nm (6.424 eV). Vertical lines represent vibrational structures. The inset in (b) shows the spectrum at 266 nm (4.661 eV).

由图5.1可知,  $B_xO_2^-$  ( $x = 9-14$ )光电子能谱中所有可观测到的光谱特征与Wang等人已报道的相应 $H_2B_n^-$  ( $n = 7-12$ )二氢化物硼团簇实验光谱<sup>[84]</sup>具有显著相似性, 区别在于硼氢团簇的结合能普遍较硼氧团簇低大约1 eV。实验光谱的高度相似性, 预示着 $B_xO_2^-$ 团簇应该具有同二氢化物硼团簇 $H_2B_n^-$ 相似的几何结构, 也就是说 $B_xO_2^-$ 分子式在形式上可以书写为具有两个BO基团的 $B_n(BO)_2^-$ 格式。BO基团的电子亲和能EA要远高于H原子的电子亲和能<sup>[177,230]</sup>。因此, BO  $\sigma$  基团相对于H原子具有更大的吸电子特性, 也就导致了硼氧化物团簇观测到的电子结合能

更高。在个别实验谱图中可以观测到具有可分辨振动带组的光电子能谱峰，例如  $B_8O_2^-$  和  $B_9O_2^-$  的 X 谱峰， $B_{12}O_2^-$  和  $B_{13}O_2^-$  的 A 谱峰。这些振动带组源于相应中性团簇的对称振动，实验测量的振动频率与理论计算值对比结果列于附录 C5。从  $B_{12}O_2^-$  (图 5.1 (f), X' 谱峰) 和  $B_{14}O_2^-$  (图 5.1 (h), X' 谱峰) 实验光谱中可以很明显的观测到有较弱的布局异构体。 $B_{11}O_2^-$  实验光谱(图 5.1 (e))中观测到的高强度 A 和 B 谱峰源于与双带结构能量近似简并的另一个异构体(见附录 C4 和 A12, 在后面会做详细讨论)。有趣的是， $B_xO_2^-$  可观测到与相应  $B_nH_2^-$  [84] 相似的光电子能谱特征峰，这表明双硼羰基硼团簇与双氢原子硼团簇具有相似的势能面。

表 5.1 光电子能谱实验测量所得  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ) 系列团簇的绝热、垂直电子剥离能(单位为 eV) 与 TDDFT 理论方法预测的绝热、垂直剥离能对比。

TABLE 5.1 Experimental Ground State Adiabatic (ADE) and Vertical (VDE) Detachment Energies from the Photoelectron Spectra of  $B_xO_2^-$  ( $x = 7-14$ ), Compared to Theoretical Calculations. All energies are in eV.

	ADE (expt) <sup>a,b</sup>	VDE (expt) <sup>a</sup>	transition	ADE (theo) <sup>c</sup>	VDE (theo) <sup>c</sup>
$B_7O_2^-$	3.90 (3)	4.01 (3)	$^2A_1 \leftarrow ^1A$	3.69/3.61	3.89/3.82
$B_8O_2^-$	4.07 (2)	4.07 (2)	$^1A_g \leftarrow ^2B_g$	4.12/3.87	4.21/3.99
$B_9O_2^-$	4.61 (3)	4.61 (3)	$^2A_2 \leftarrow ^1A_1$	4.50/4.42	4.60/4.57
$B_{10}O_2^-$	3.50 (5)	3.62 (5)	$^1A_g \leftarrow ^2B_u$	3.56/3.31	3.71/3.42
$B_{11}O_2^-$	3.98 (5)	4.06 (5)	$^2B_2 \leftarrow ^1A$	3.86/3.80	3.98/3.90
	4.45 (5) <sup>d</sup>	4.81 (5) <sup>d</sup>	$^2A \leftarrow ^1A$	4.22/4.22 <sup>d</sup>	4.59/4.58 <sup>d</sup>
$B_{12}O_2^-$	4.33 (3)	4.33 (3)	$^1A_g \leftarrow ^2A_u$	4.28/4.07	4.39/4.23
$B_{13}O_2^-$	4.80 (3)	4.80 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.65/4.60	4.74/4.76
$B_{14}O_2^-$	3.67 (5)	3.72 (5)	$^1A_g \leftarrow ^2A_g$	3.68/3.47	3.78/3.53

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 中性团簇的电子亲和能。

<sup>c</sup> TD-B3LYP 计算结果用正体数字表示，CCSD(T)单点计算结果用斜体数字表示。

<sup>d</sup> 共存异构体。

## 5.3.2 理论结果

基于BO/H等瓣相似性以及 $B_xO_2^-$ 和 $B_nH_2^-$ 实验光电子能谱的高度相似性，最初我们仅在B3LYP水平上对一系列类似于 $B_nH_2^-$ 团簇、包含两个端基BO基团的双链“梯状”结构 $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 5-12$ ) (图5.2)做几何优化和频率计算。为便于进行结构比较和阐述，图5.2也囊括了先前由Chen等人所报道的 $B_4(\text{BO})_2^-$ 团簇<sup>[168]</sup>。

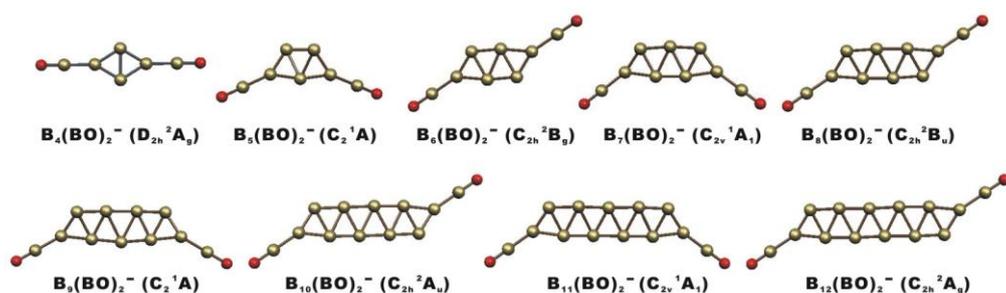


图 5.2  $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 4-12$ )的双链纳米带全局极小结构。

Fig. 5.2 Optimized double-chain nanoribbon global-minimum structures for  $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 4-12$ ).

附录A13所示为同等理论水平优化得到的具有同阴离子 $B_n(\text{BO})_2^-$ 团簇相似几何结构的中性 $B_n(\text{BO})_2$ 团簇。2010年Nguyen等人在理论水平上提出二氧化物硼团簇 $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 3-8$ )<sup>[227]</sup>可能具有双硼羰基型双带结构。对于 $B_9(\text{BO})_2^-$ ，我们考虑了一系列双BO基团同平面轮状结构 $B_9$ <sup>[40]</sup>不同位点以端基形式成键所产生的位置异构体(附录A12)。最后发现具有 $C_1$ 对称性的扭曲轮状结构与双链 $C_2$ 结构存在竞争关系，高精度CCSD(T)//B3LYP/6-311++G\*\*单点计算显示以上两个结构的能量差仅约1 kcal/mol。但是这两个低能量结构的VDE值存在很大差别(B3LYP水平， $C_1$ 结构VDE为4.59 eV， $C_2$ 双带结构VDE为3.98 eV(附录C4)，因此它们在实验光电子能谱中可以轻易地得到无干扰分辨。所有 $B_n(\text{BO})_2^-$ 和 $B_n(\text{BO})_2$ 团簇(图5.2和附录A13)均为双带“梯状”结构，除 $B_5(\text{BO})_2^-$ 和 $B_9(\text{BO})_2^-$ 发生轻微的面内-面外扭曲而形成具有 $C_2$ 对称性的准平面结构外，其余硼氧团簇则都具有 $D_{2h}$ ， $C_{2h}$ 或 $C_{2v}$ 对称性的完美平面结构。面内-面外扭曲的 $B_9(\text{BO})_2^-$ 恰好类似于Wang等人所发现的 $C_2$   $B_9H_2^-$ <sup>[26]</sup>。有趣的是， $B_n(\text{BO})_2^{-0}$  ( $n = 5-12$ )中双带硼骨架为偶数个原子时两个BO基团与硼顶角配位形成反式结构，而双带硼骨架为奇数个原子式则结构整体呈现顺式构型。解析 $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 5-12$ )实验光谱时所涉及到的其它低能量异构体在本章中不做详细讨论。通常情况下，当研究类似于本章所涉及到的复杂体系时需要进行系统的全局极小结构搜索，但如上文所述，鉴于双硼羰基和双氢原子的等瓣

相似性及二氧化物硼团簇和二氢化物硼团簇实验光电子能谱(PES)的相似性, 我们可以绕开大量的结构搜索过程直接对目标团簇进行理论设计和实验验证。

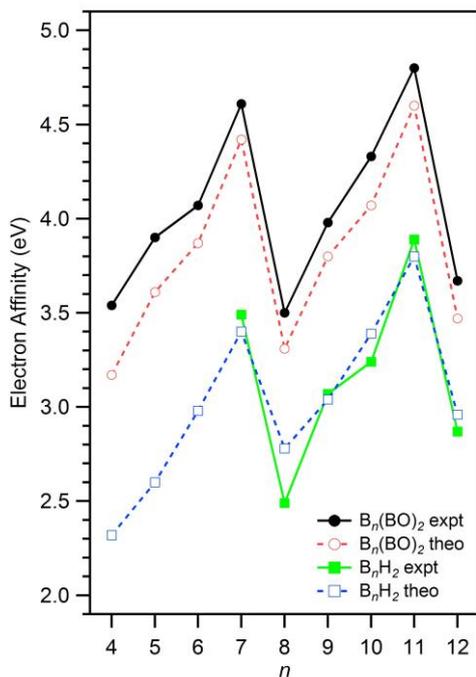


图 5.3 黑色实心圆点和红色空心圆点分别代表 $B_n(\text{BO})_2$  ( $n = 4-12$ )实验测量及CCSD(T)水平理论预测的电子亲和能EA值。 $B_4(\text{BO})_2$ 电子亲和能EA的理论数据源自[168]号文献。绿色实心方点和蓝色空心方点分别代表 $B_n\text{H}_2^-$ 实验测量<sup>[84]</sup>及B3LYP水平理论预测的垂直电子剥离能VDE值<sup>[83]</sup>。

Fig. 5.3 The experimental electron affinities of  $B_n(\text{BO})_2$  ( $n = 4-12$ ; solid dots) as a function of  $n$ , compared to theoretical values at the single-point CCSD(T) level (empty dots). The EA of  $B_4(\text{BO})_2$  is taken from ref. <sup>[168]</sup>. Computational ground-state vertical detachment energies of  $B_n\text{H}_2^-$  at the B3LYP level (empty squares, ref. <sup>[83]</sup>) and experimental values (solid squares, ref. <sup>[84]</sup>) are also shown for comparison.

### 5.3.3 实验与理论结果对比

表5.1中列出了B3LYP/6-311+G\*\*和CCSD(T)//B3LYP/6-311+G\*\*水平计算得到的 $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 5-12$ )基态垂直电子剥离能ADE和绝热电子剥离能VDE与实验测定值对比结果。B3LYP计算结果与实验测定值吻合较好, 误差范围小于~0.2 eV。事实上, B3LYP大部分计算结果与实验结果的差距在~0.1 eV之内。多数情况下, CCSD(T)单点能计算值略微低于B3LYP计算结果。更为详尽的激发态

电子跃迁与实验结果对比情况列于附录C3和C4。光电子能谱实验测量的VDE可被认为是团簇的电子指纹。如图5.2所示的双链纳米带结构可以很好地再现  $B_n(BO)_2^-$  ( $n = 5-12$ )实验光电子谱图, 由此可以确定这些结果确实为它们各自势能面上的全局极小结构。附录C5中列出了实验光谱中可分辨的振动频率和基于中性基态结构计算得到的对称振动频率, 从表中可以看出实验测量值与理论预测值吻合较好。

从  $B_9(BO)_2^-$  第二异构体(附录A12)前两个电子剥离通道得到的垂直电子剥离能VDE与实验光谱中观测到的A谱峰和B谱峰吻合较好(图5.1 (e)), 而  $C_2$  双链纳米带结构的VDE值却可以较好地重现  $B_9(BO)_2^-$  剩余的光谱特征峰。  $C_2$  纳米带结构的第二电子剥离能通道对应于实验光谱的C谱峰, 这导致双链结构的前两个电子剥离通道间存在很大的能量间隙, 这种情况正好类似于双链  $B_9H_2^-$  的特征光谱。正如  $B_9H_2^-$  文章中所讨论的那样<sup>[84]</sup>,  $B_9H_2^-/B_9(BO)_2^-$  前两个激发通道的较大能隙意味着它们的最高占据轨道(HOMO)相当不稳定, 因此导致结构发生面内-面外扭曲变形。与  $B_9H_2^+$  类似<sup>[84]</sup>, 当移除双链  $B_9(BO)_2^-$  结构HOMO上的两个电子时, 可得到的非常稳定的完美平面  $B_9(BO)_2^+$ 。  $B_{10}(BO)_2^-$  和  $B_{12}(BO)_2^-$  中布居数较低的异构体同样类似于它们的二氢化物硼团簇。理论计算和实验数据的良好吻合为二氧化物硼团簇的双链“梯状”结构和BO/H等瓣相似性提供强有力的支撑。

## 5.4 结果讨论

### 5.4.1 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$ 中的 $\pi$ 共轭现象

从图 5.3 中可以看出,  $B_n(BO)_2$  和  $B_nH_2$  ( $n = 4-12$ ) 的实验和理论电子亲和能 EA 体现  $4n$  周期性。该规律说明菱形  $B_4$  单元在双链纳米带结构中具有至关重要的作用。需要特别说明的是,  $B_4X_2$ ,  $B_8X_2$  和  $B_{12}X_2$  ( $X = H$  和  $BO$ ) 的 EA 值较低, 这与它们具有较大 HOMO-LUMO 能隙的事实相吻合, 也意味着上述中性团簇具有高度稳定性。我们通过分子轨道(图 5.4 和附录 B9)和适配性自然密度划分 AdNDP<sup>[107]</sup>(图 5.5)成键分析来理解和阐释  $B_n(BO)_2^-/B_n(BO)_2$  的化学成键。从图 5.4 我们可以发现, 与相应二氢化物硼团簇类似,  $B_4(BO)_2$ ,  $B_8(BO)_2$  和  $B_{12}(BO)_2$  双链纳米带结构分别具有 1, 2 和 3 个离域  $\pi$  分子轨道, 这同乙烯(ethylene), 1,3-丁二烯(1,3-butadiene)和 1,3,5-己三烯(1,3,5-hexatriene)中的离域  $\pi$  分子轨道具有高度相似性。显而易见, 这些有着同已报道的  $B_nH_2^-/B_nH_2$  团簇类似化学成键模式的纳米带结构<sup>[26,27]</sup>, 可被看作是共轭多烯的硼羰基类似物。鉴于 Wang 等人将二氢化物硼纳米带  $B_nH_2^-/B_nH_2$  ( $n = 7-12$ ) 命名为聚硼烯(Polyboroene)<sup>[84]</sup>, 因此本章所涉

及的二氧化物硼团簇可被命名为硼羰基类聚硼烯(Boronyl Polyboroene), 这些富硼团簇中的菱形  $B_4$  单元等价于共轭多烯中的  $C=C$  单元。

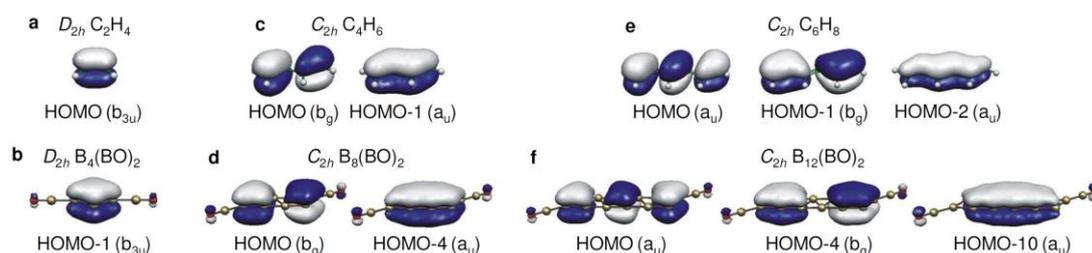


图 5.4  $C_2H_4$  (a)和 $B_4(BO)_2$  (b),  $C_4H_6$  (c)和 $B_8(BO)_2$  (d)及 $C_6H_8$  (e)和 $B_{12}(BO)_2$  (f)的离域 $\pi$ 轨道。

Fig. 5.4 Comparison of the delocalized  $\pi$  molecular orbitals of  $C_2H_4$  (a) and  $B_4(BO)_2$  (b),  $C_4H_6$  (c) and  $B_8(BO)_2$  (d), and  $C_6H_8$  (e) and  $B_{12}(BO)_2$  (f).

图 5.5 为闭壳层二氧化物硼纳米带  $B_n(BO)_2$ ,  $B_n(BO)_2^-$  和  $B_n(BO)_2^{2-}$  ( $n = 4-12$ ) 的 AdNDP 成键分析。AdNDP 程序是按照  $n$  中心两电子键( $nc-2e$  bonds)来描述一个分子的成键模式,  $n$  的范围可以从 1 到该分子的整个原子数  $n$ <sup>[54]</sup>。因此, AdNDP 可以涵盖经典的 Lewis 键(孤对电子及  $2c-2e$  键)和非经典的  $nc-2e$  离域键。正如已报道的纯硼团簇那样<sup>[40-42,44-46,48,54,139,140,221]</sup>, 纳米带结构外围的  $B-B$  键可用  $2c-2e$  定域 $\sigma$ 键来描述, 纳米带结构两行硼原子之间则由离域 $\sigma$ 键和离域 $\pi$ 键所连通。如图 5.5 所示, 离域 $\pi$ 键覆盖在  $B_4(BO)_2$ ,  $B_8(BO)_2$  和  $B_{12}(BO)_2$  的菱形  $B_4$  单元。其它处于不同价态的纳米带结构则展现与上三个典型硼羰基-聚硼烯相似的 $\pi$ 成键模式。

#### 5.4.2 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$ 中的 $\sigma$ 共轭现象

从图 5.5 和附录 B9 我们可以很清晰地看到,  $B_n(BO)_2^-$  团簇具有类似于其离域 $\pi$ 键的离域 $\sigma$ 键, 也就是说, 本文所涉及的系列硼羰基-聚硼烯除了具有 $\pi$ 共轭之外, 还表现出独特的 $\sigma$ 共轭现象。在已知的共轭多烯类分子中并未发现具有 $\sigma$ 共轭性结构, 因此聚硼烯中的这种 $\sigma$ 共轭是一类相当独特的新型成键特征。ADNDP 成键分析显示(图 5.5), 基于分子的尺寸和荷电态, 硼羰基-聚硼烯中的 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键会交替出现。在理想状态下(例如  $B_8(BO)_2$  和  $B_{12}(BO)_2$ ), 当分子中离域 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键数目有差别时, 离域 $\pi$ 键和离域 $\sigma$ 键会交替覆盖在硼纳米带骨架中相互间隔的  $B_4$  单元, 形成一种贯穿整个纳米带的平衡成键模式。正是这种特殊的成键模式导致硼羰基-聚硼烯  $B_8(BO)_2$  和  $B_{12}(BO)_2$  的高度稳定性。当分子中离域 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键数目相同时, 离域 $\pi$ 键和离域 $\sigma$ 键会覆盖在硼纳米带骨架中相同的  $B_4$  单元, 例如

$B_6(\text{BO})_2$  和  $B_{10}(\text{BO})_2$  (图 5.5)。这种非平衡的成键模式最终可能会导致整个分子结构沿着纳米带发生扭曲(例如图 5.2 中  $C_2 B_5(\text{BO})_2^-$  和  $C_2 B_9(\text{BO})_2^-$ )。

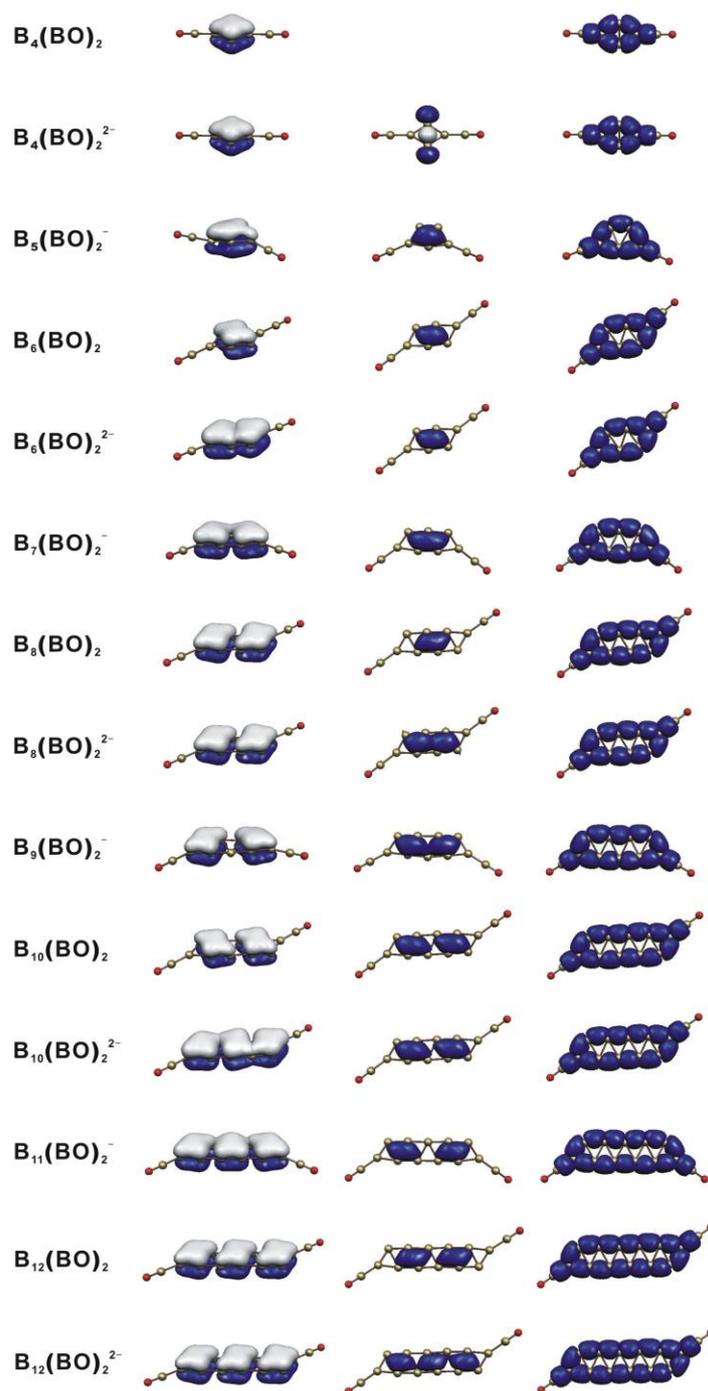


图 5.5 闭壳层  $B_n(\text{BO})_2$ ,  $B_n(\text{BO})_2^-$  和  $B_n(\text{BO})_2^{2-}$  ( $n = 4-12$ ) 的 AdNDP 成键分析。硼双链骨架原子数  $n$  为奇数的团簇基于一价负离子结构进行成键分析, 硼双链骨架原子数  $n$  为偶数的团簇则基于中性和负二价负结构进行成键分析。图中仅列出硼双链纳米带骨架的成键分析结果。

Fig. 5.5 AdNDP analyses for closed-shell  $B_n(\text{BO})_2$ ,  $B_n(\text{BO})_2^-$ , and  $B_n(\text{BO})_2^{2-}$  ( $n = 4-12$ ). For odd

$n$  species, monoanions are considered, whereas for even  $n$  species both neutrals and dianions are analyzed. Only the bonds within the  $B_n$  nanoribbon frameworks are shown; the localized bonding elements within the BO groups are not shown.

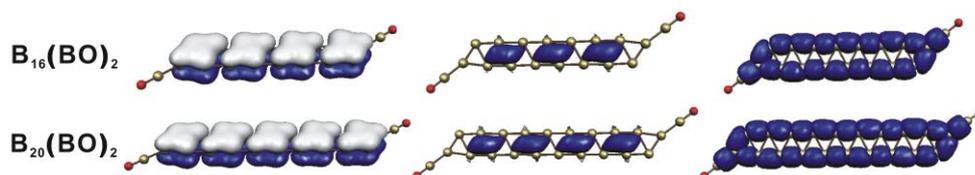


图 5.6 硼羰基-聚硼烯 $B_{16}(BO)_2$ 和 $B_{20}(BO)_2$ 中硼双链纳米结构的AdNDP成键分析。

Fig. 5.6 AdNDP analyses for the boronyl polyboroenes,  $B_{16}(BO)_2$  and  $B_{20}(BO)_2$ . The localized bonding elements within the BO groups are not shown.

### 5.4.3 更大尺寸聚硼烯的可行性探索

我们注意到，双链纳米带结构也是理论预测的 $B_{80}$ 笼状结构<sup>[58]</sup>和二维硼层结构<sup>[69]</sup>的关键性结构基元。因此，更长尺寸具有端基BO或端基H的聚硼烯在理论层面上应该是合理的。相对于H，BO基团的吸电子性较强，这意味着硼羰基-聚硼烯应该比氢化-聚硼烯更稳定。还有两个内在的驱动因素有利于将硼羰基-聚硼烯进一步延长到更大尺寸：1) 硼羰基-聚硼烯分子内的两个端基BO基团由于位阻效应和库仑排斥力而驱使两个BO基团相互远离，因此易于形成拉长的纳米带结构；2) 端基BO基团中的 $\pi$ 轨道可以参与纳米带团簇的 $\pi$ 共轭，为纳米带体系提供额外的稳定化作用。

由图5.3所示的 $4n$ 周期性规律可推测出， $B_{16}(BO)_2$ 和 $B_{20}(BO)_2$ 应该是继 $B_4(BO)_2$ 、 $B_8(BO)_2$ 和 $B_{12}(BO)_2$ 之后可稳定存在的硼羰基-聚硼烯。有趣的是，我们在B3LYP水平的初步计算表明以上两个团簇的确具有高度稳定性，而进一步的结构搜索也证明它们确实是我们所得到低能量异构体中的全局极小结构。硼羰基-聚硼烯纳米带 $B_{20}(BO)_2$ 的长度可达 $\sim 1.5$  nm。图5.6和附录B10分别给出了以上两个团簇的AdNDP成键分析和离域 $\pi$ 分子轨道。 $B_{16}(BO)_2$ 和 $B_{20}(BO)_2$ 可分别被看作更大尺寸共轭多烯 $H(CH=CH)_nH$  ( $n = 4, 5$ )的硼羰基类似物。

## 5.5 本章小结

采用光电子能谱实验和量子化学计算对系列硼-二氧化物团簇 $B_n(BO)_2^-$ 和 $B_n(BO)_2$  ( $n = 5-12$ )进行系统的研究和表征。中性 $B_n(BO)_2$ 电子亲和能EA展示出明显的 $4n$ 周期性规律，这意味着菱形 $B_4$ 结构单元本质上是该系列硼-二氧化物团簇

的基本结构基元。这些团簇被证明拥有长度范围在2.7到8.9 Å的双链纳米带结构骨架，两个BO基团分别以端基形式同双链结构末端的B原子结合成键。这些纳米带结构具有同共轭多烯高度相似的 $\pi$ 键，因此这类新型的双链结构可被命名为硼羰基-聚硼烯。初步的理论计算结果表明，延长至~1.5 nm长度的硼羰基-聚硼烯  $B_{16}(BO)_2$ 和 $B_{20}(BO)_2$ 在理论上是行得通的。这些团簇可被看作是通过 $\pi$ 和 $\sigma$ 双重共轭键合而成的分子“拉链”，这种独特的成键特征是已知碳氢化物所不具备的。有趣的是，这些新型硼纳米带可作为新颖的“分子线”，成为构建新颖低维硼基纳米结构的前体结构。



第六章 含  $\omega$ -键和  $\sigma$ -键的富氧硼氧团簇  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n=2-4$ )

## 6.1 前言

B是具有独特结构和成键性质的典型缺电子元素<sup>[231]</sup>。例如所谓的“超价”体系<sup>[232]</sup>。硼烷中的三中心两电子键(3c-2e)概念是现代化学键理论的基础,该成键模式可以有效补偿硼的缺电子性<sup>[231]</sup>。最新研究表明,因为在成键上受到( $\pi$ 和 $\sigma$ )芳香性和反芳香性电子结构的控制,裸硼团簇平面和准平面的结构趋势可以延续到很大尺寸<sup>[38,40-42,44-46,48,54,133,134,139,140,221]</sup>。可以预见的结果是,裸硼团簇掺杂O后形成的硼氧化物团簇<sup>[163-165,167,174,175,226,227,233,234]</sup>更加缺电子,这些体系可为探索新型的、独特的化学成键提供素材。

Li等人通过光电子能谱实验结合理论计算的研究表明,拥有一个B=O三重键的硼羰基(BO)基团在富硼硼氧团簇中可充当稳定配体<sup>[164,165,167,234]</sup>,该基团类似于经典的CN和CO/CN<sup>-</sup>基团(分别等价于BO和BO<sup>-</sup>)。然而,目前我们对这些体系化学成键的认知仍存在一定的局限性。本章我们选择 $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n=2-4$ )作为例子来探索缺电子富氧硼氧团簇的结构和成键性质。结果证明,所研究团簇的几何结构严重依赖于体系的荷电态和O原子数目。此外,我们还发现了一系列新型的、有特色的化学成键模式:核硼羰基(Core Boronyl Group),具有孤对电子特征的端基配位B,双重3c-4e超价键( $\omega$ -bond)和菱形4c-4e键( $\sigma$ -bond)。我们认为,这些新颖的化学成键模型形成了缺电子硼氧体系化学成键的核心概念,可进一步应用于其它硼氧团簇及硼氧低维纳米材料和块体材料。

## 6.2 理论方法

在B3LYP/3-21G水平利用CK(Coalescence Kick)<sup>[111,112,140]</sup>和盆跳跃<sup>[235]</sup>程序对硼氧体系进行全极小结构搜索。随后,将搜索所得低能量结构在B3LYP/aug-cc-pVTZ水平进行充分优化和频率计算(确保所有结构都为它们各自势能面的真正极小)。B3LYP水平20 kcal/mol以内的低能量异构体,进一步采用CCSD(T)方法进行更精确相对能量计算。通过正则分子轨道(CMO)和适配性自然密度划分(AdNDP)<sup>[107]</sup>对全局极小结构进行成键分析。自然共振理论(Natural Resonance Theory, NRT)键级数据来源于自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO)分析。采用含时密度泛函TD-B3LYP方法<sup>[192,193]</sup>预测阴离子全局极小结构的光电子能谱,期望对今后的实验表征有所帮助。本章所有几何优化、频率计算和VDE

预测均通过Gaussian 09程序包<sup>[105]</sup>完成。

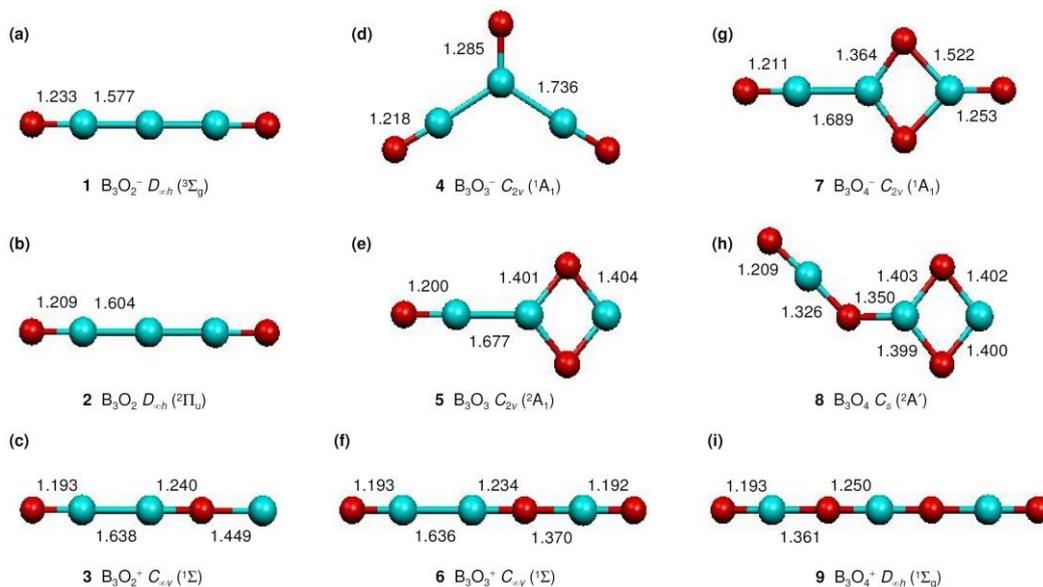


图 6.1 B3LYP/aug-cc-pVTZ水平 $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ )团簇的全局极小结构1-9。键长单位为 $\text{\AA}$ 。

Fig. 6.1 Global-minimum structures 1-9 for the  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ ) clusters at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Bond distances (in  $\text{\AA}$ ) are labeled.

### 6.3 理论结果

如图6.1所示为 $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ )团簇由CK和BH结构搜索程序初步确认，再通过B3LYP/aug-cc-pVTZ方法充分优化和频率计算后所证实的全局极小结构。对DFT水平20 kcal/mol以内的低能量结构进一步做高精度CCSD(T)单点能计算。除 $B_3O_2^-$  (1)和 $B_3O_2$  (2)直接取自Li等人的研究工作外<sup>[164]</sup>，其余所有团簇的备选低能量异构体罗列在附录A15-A21。简单地说，在B3LYP和CCSD(T)水平，结构1-6, 8和9至少比它们各自其余的备选异构体稳定~10 kcal/mol。略有不同的是，结构7另有两个具有竞争性的低能量异构体(附录A19)，但在CCSD(T)水平它们分别比全局极小结构7能量高~4和~6 kcal/mol。纵观全局，所有团簇的全局极小结构都可以被非常好地界定和分辨。

引人注目地是，结构1-9中除结构1到2仍保持相同构型外，其余团簇在增减原子数和改变电荷时构型都会发生实质性地改变。此外，改变O原子数目也会引发结构重排。该系列硼氧团簇在结构上的这种演化趋势证实了团簇科学的一个重要理念：每个电子计数和每个原子计数的变化都会使当前团簇成为有趣而独特的

化学体系。研究所涉及到的9个全局极小结构，**1-3**、**6**和**9**采取线性几何构型，**5**、**7**和**8**则都具有 $B_2O_2$ 菱形单元(图6.1)。

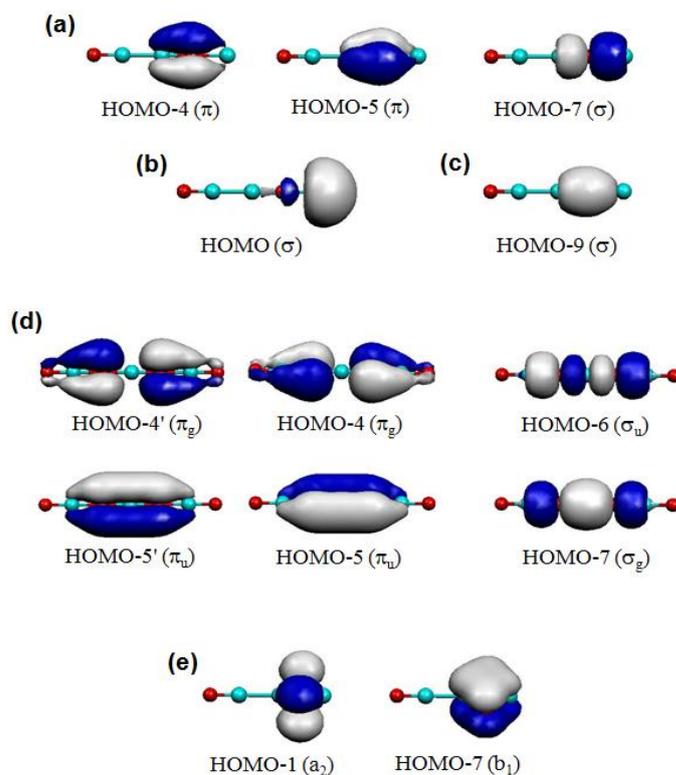


图 6.2 通过正则分子轨道(CMO)分析得到的硼氧化物中的关键性成键元素：(a)  $B_3O_2^+$  (**3**)的核 $B=O$ 三重键；(b)  $B_3O_2^+$  (**3**)具有 $2s$ 孤对电子特征的端基 $B$ ；(c)  $B_3O_2^+$  (**3**)的端基 $B-O$ 单键，该轨道同(a)结合后生成形式上地 $O$ 四重键；(d)  $B_3O_4^+$  (**9**)的双重 $3c-4e$ 超价 $\pi$ 键( $\omega$ -bonds)；(e)  $B_3O_3$  (**5**)的菱形 $4c-4e$ 键( $\sigma$ -bond)。

Fig. 6.2 Key bonding elements in the boron oxide clusters as revealed from the canonical molecular orbital (CMO) analyses: (a) core  $B=O$  triple bond in  $B_3O_2^+$  (**3**); (b) terminal  $B$  with  $2s$  lone-pair character in  $B_3O_2^+$  (**3**); (c) terminal  $B-O$  single bond in  $B_3O_2^+$  (**3**), which combines with (a) to produce a formal fourfold bonded  $O$  site; (d) dual  $3c-4e$  hypervalent  $\pi$  bonds ( $\omega$ -bonds) in  $B_3O_4^+$  (**9**); (e) rhombic  $4c-4e$  bond ( $\sigma$ -bond) in  $B_3O_3$  (**5**).

从键长角度讲，结构**1-9**中的所有端基 $BO$ 基团( $1.19-1.23 \text{ \AA}$ )很明显都可被指认为 $B=O$ 三重键(也就是所谓的硼羰基)，最新研究确定该基团是构建硼氧团簇及其化合物的基本结构单元<sup>[163-165,167,174,175,226,227,233,234]</sup>。结构**3-7**中的 $BB$ 键长为 $1.64-1.74 \text{ \AA}$ ，可被指认为单重键<sup>[236,237]</sup>。结构**1**和**2**中的 $BB$ 键长为分别为 $1.58$ 和 $1.60 \text{ \AA}$ ，NBO分析显示它们的有效键级分别为 $1.5$ 和 $1.25$ ，稍短于典型的 $BB$ 单键，这

归因于体系中额外的三中心一电子BBB键。结构**4**中的桥BO是典型的双键，键长为1.29 Å。以上关于键长及键型的指认是后面讨论部分的基础和背景。需要注意的是，虽然有关 $B_3O_4^+$ 碰撞活化质谱技术的研究提出了类似的线性结构，但其在键级指认上与本文结果有明显差异<sup>[233]</sup>。

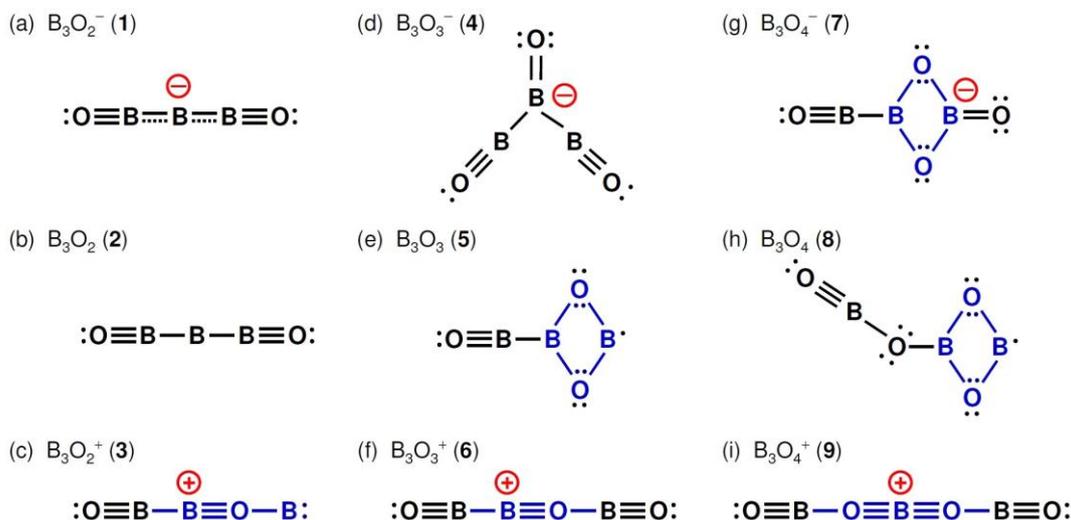


图 6.3  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ )全局极小结构**1-9**的Lewis结构示意图。结构**2**中的3c-1e BBB键未被标记。红色标记表示阴离子或阳离子中的额外电荷。蓝色标记部分代表本文即将讨论的特色化学成键模型。

Fig. 6.3 Schematic Lewis presentation for the global-minimum structures **1-9** of  $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ ) clusters. The three-center one-electron BBB bond in **2** is not labeled. The extra charge in an anion or a cation species is shown in red.

## 6.4 结果讨论

以 $B_3O_n^{-/0/+}$  ( $n = 2-4$ )硼氧团簇为例所发现的独特化学成键模型列于图6.2，这些特殊成键模式的分析结果源自对该系列团簇所进行的系统正则分子轨道(CMO)和适配性自然密度划分(AdNDP)分析(附录B11-B18)。AdNDP程序是按照 $n$ 中心两电子键( $nc-2e$ )的模式来描述分子的电子结构，可以重现典型的Lewis孤对电子(lone-pair)和二中心二电子键( $2c-2e$  bond)，也可以描绘体系的非典型Lewis键( $nc-2e$ )， $n$ 的取值范围是从1到整个分子的原子数目 $n$ 。CMO和AdNDP对阐释体系的成键本质具有高度一致性，为了更深刻地揭示体系的成键特征，对本文所涉及的硼氧团簇还进一步做了NRT键级辅助分析(附录C6-C13)。基于以上成键分析

结果, 我们可以得到**1–9**的近似Lewis结构示意图, 详情见图6.3。

#### 6.4.1 核硼羰基

结构**3**和**6**中间部位BO键的键长为1.23–1.24 Å, 属于典型的B=O三重键范畴, 因此可被指认为“核”硼羰基(Core Boronyl Group)。另外, 从CMO分析结果也可以很轻易地确认它们为B=O三重键。以 $B_3O_2^+$  (**3**)为例(图6.2 (a)), HOMO–7是基于O  $2p_x$ 原子轨道(Atomic Orbital, AO)形成的 $\sigma$ 键, 而HOMO–4和HOMO–5则分别是基于O原子 $2p_y$ 和 $2p_z$ 原子轨道的 $\pi$ 键, 它们共同构建成类似于气相团簇BO, CO和CN的“核”硼羰基三重键。据我们所知, 目前还没有关于核硼羰基的文献报道。这种新型硼羰基与已被气相实验观测到的端基和桥基硼羰基<sup>[163-165,167,174,175,226,227,233,234]</sup>密切呼应, 有助于进一步丰富人们对新型无机配体硼羰基的认知水平。然而, 明显区别于端基和桥基硼羰基, 核硼羰基与分子中心的 $B^+$ 密切相关(图6.3)。核硼羰基中的 $B^+$ 仅对核B=O三重键贡献一个电子而O则需要提供剩余的5个电子, 与之相反, 端基和桥基硼羰基中的B和O分别对三重键贡献2个和4个电子。基于这种电子结构上的本质差别, 键长略微延伸的核硼羰基似乎更具极性和离子化成分。例如, 在同一正离子团簇**3**中, 核硼羰基的NRT键级共价成分为0.72, 离子成分为2.21(总NRT键级为2.93), 而端基硼羰基的NRT键级的共价和离子成分则分别为1.39和1.58(NRT总键级为2.97) (附录C6)。

#### 6.4.2 具有孤对电子特性的端基 B

从图6.1 (c)我们可以看出, 结构**3**具有一个端基B。该位点具有以B  $2s$ 为主的孤电子对特征。考虑到结构**3**是极度缺电子体系, 此处出现B孤对电子的现象则更加的奇怪和反常。CCSD(T)高精度计算证明, 全局极小结构**3**要比预想的具有两个BB单键的“全局极小结构”——线性 $D_{\infty h}$   $B_3O_2^+$ 结构稳定~14 kcal/mol (附录A15和B12)。之前有关 $B_2O_2^+$ 正离子团簇的研究也提到过类似的端基配位B<sup>[233]</sup>。我们认为, 出人意料的全局极小结构**3**凸显出了该体系中BB键和BO键之间的竞争关系, 而且BO键似乎更具优势。结构**3**有7个BO键和1个BB键, 而与之存在竞争关系的 $D_{\infty h}$ 线性结构(附录A15)BO键和BB键数目分别为6和2。换句话说, 结构**3**多出的一个BO键增强了体系的稳定性。

#### 6.4.3 双重 $3c-4e$ 超价键( $\omega$ -bond)

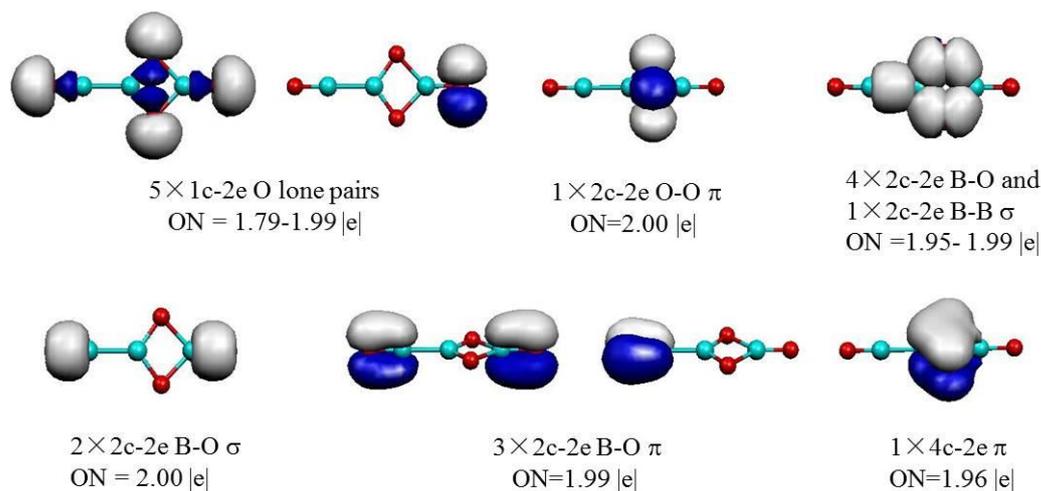
在结构**3**, **6**和**9**中, 我们还发现了另一些特色成键模式: 具有四重键的O原子和双重三中心–四电子( $3c-4e$ )超价键<sup>[232]</sup>的B原子。结构**9**中的核OBO单元拥有较短的BO键长(1.25 Å, 图6.1), 该键长接近于结构**3**和**6**核硼羰基键长(1.23–1.24 Å),

但又明显比结构**4**中的BO二重键(1.29 Å)短。这种情况意味着, 结构**9**核OBO的BO键应该具有三重键特征, 这与自洽的三重键半径( $r_B = 0.73 \text{ \AA}$ ;  $r_O = 0.53 \text{ \AA}$ )<sup>[26]</sup>保持一致。与以上键长描述所对应的分子轨道见图6.2 (d)。底部的三个轨道(HOMO-7, HOMO-5和HOMO-5')是由O的2p和B的2s2p杂化原子轨道重叠所组成的完全成键轨道。HOMO-6和HOMO-7组合后形成两个 $\sigma$ 键, 组成OBO在 $p_x$ 方向的 $\sigma$ 键成键轨道。

结构**9**的HOMO-4和HOMO-4', 形式上是两个BO二级单元之间的反键轨道, 本质上是每个O ( $2p_y/2p_z$ )贡献度为48%的非键轨道(图6.2 (d))。非键和成键的HOMO-4和HOMO-5组合后形成一个3c-4e  $\pi$ 键, 也就是 $p_y$ 方向的OBO三中心 $\pi$ 键, 这种情况不禁让人想起3c-4e超键(所谓的 $\omega$ -bond), 类似的, HOMO-4'和HOMO-5'结合后在 $p_z$ 方向形成形成另一个3c-4e  $\pi$ 键。总之, 结构**9**中心的 $B^+$ 分别在 $p_x$ ,  $p_y$ 和 $p_z$ 三个方向同两边的O原子键合, 共同导致一种极端的成键状态, 这种成键模式可被近似的描述为 $-O \equiv B^+ \equiv O-$ 。

3c-4e超价键是超越经典Lewis结构概念的关键性成键类型。以 $XeF_2$ 为例, 三个原子的 $p_x$ 原子轨道相互组合形成全填充的成键分子轨道和全填充的非键分子轨道。 $Xe$ 中心通常被认为是贡献两个电子以促进这种 $\omega$ -bond的形成。结构**9**中, HOMO-5和HOMO-4的组合类似于 $XeF_2$ 中的 $\omega$ -bond, 区别在于前者是 $p_y$ 方向的 $\pi$ 键而后者则是 $\sigma$ 键<sup>[232]</sup>。 $p_z$ 方向的情况同样如此, HOMO-5'和HOMO-4'组合后形成另一个3c-4e  $\pi$ 键。有趣的是, 在 $XeF_2$ 中并不存在双重3c-4e键。需要强调的是, 结构**9**中心的 $B^+$ 只拥有两个价电子, 每个中心O原子需贡献5个价电子, 因此OBO键具有高度极性。此外,  $XeF_2$ 中的3c-4e  $\omega$ 键可被有效地描述为两个 $F \cdots Xe \cdots F$ 半键<sup>[232]</sup>。情况类似, 每个 $\pi$ 类型的3c-4e  $\omega$ 键可被近似看作两个半键, 因此结构**9**中 $B^+$ 形式上具有六重键, 这导致核OBO的NRT键级较低(附录C12)。最近, 类似的OBO结构单元和双重3c-4e超价键在三元和四元体系中得到实验表征, 例如,  $LiB_2O_3^-$ ,  $AuB_2O_3^-$ 和 $LiAuB_2O_3^-$ 团簇及它们所对应的中性结构<sup>[238]</sup>。

有趣的是, 为了促进BO键的形成, 结构**3**, **6**和**9**的中心O原子会耗尽其2s和2p价层电子(至少在形式上确实如此), 导致中心O原子具有四重键:  $-B^+ \equiv O-$ 。以结构**3**为例(图6.2 (a)和6.2 (c)), 这种成键方式可以有效补偿体系的缺电子性, 是阐释该系列硼氧化物团簇成键本质的关键所在。

图 6.4  $B_3O_4^-$  (7)的AdNDP成键分析。Fig. 6.4 AdNDP analysis of the bonding pattern in  $B_3O_4^-$  (7).

#### 6.4.4 菱形 4c-4e 超价键( $\sigma$ -bond)

5, 7和8的共同结构特征是都具有菱形 $B_2O_2$ 单元,这三个结构中的硼氧四元环在结构上似乎较为灵活、具有可变的BO键长(图6.1)。这种菱形 $B_2O_2$ 单元被我们称之为“ $\sigma$ -bond”的4c-4e键所主导。以 $B_3O_4^+$  (7)为例(图6.2 (e))对4c-4e  $\sigma$ 键进行解释说明, HOMO-7是由O  $2p_z$ 和B  $2p_z$ 原子轨道所组成的完全成键 $\pi$ 离域正则分子轨道。而HOMO-1本质上是由O的 $2p_z$ 原子轨道所决定的非键轨道。HOMO-7和HOMO-1组合可生成与结构9及 $XeF_2$ 中3c-4e  $\omega$ 键类似的超价键,我们将之称为 $\sigma$ -bond( $\sigma$ -bond)。 $\sigma$ -bond可被看作是 $\omega$ -bond从三中心到四中心的拓展。需要强调的是,不应将4c-4e  $\sigma$ 键和 $4\pi$ 反芳香性体系混淆。4c-4e  $\sigma$ 键是非键/成键的两个 $\pi$ 轨道相互组合,而 $4\pi$ 反芳香性体系则是反键/成键的两个 $\pi$ 轨道相互结合。 $\sigma$ -bond因为缺少反键成分,在本质上应该是 $2\pi$ 离域体系,所以反芳香性 $4n$ 休克尔规则在此并不适用。需要注意的是,  $4\pi$ 反芳香性体系应该是矩形而非菱形结构。结构5, 7和8  $\sigma$ -bond几何中心上方1 Å位置的核独立化学位移(NICS)值均为负值: -2.04, -3.04和-2.75 ppm。

AdNDP方法是分析复杂体系成键方式的有效手段。图6.5所示为 $B_3O_4^-$  (7)的AdNDP成键分析结果,从中我们可以清晰地分辨出2c-2e端基 $B\equiv O$ 和 $B=O$ 键、菱形结构单元上的2c-2e B-O键、2c-2e B-B单键和5个O孤对电子。剩余处于B菱形 $B_2O_2$ 单元上的2c-2e非键轨道和完全离域4c-2e成键轨道组合后形成该体系所独有的4c-4e  $\sigma$ 键。以上成键分析结果可通过如图6.3 (g)所示的Lewis结构进行准确描述。菱形4c-4e  $\sigma$ 键突出了 $B_2O_2$ 四元环中O  $2p$ 原子轨道的离域能力,或许可

以将这一成键模式进一步拓展到五元和六元环结构单元, 研究表明,  $B_3O_3$ 六元环结构在玻璃态和高温液态的块体硼氧材料中占据主导地位<sup>[239,240]</sup>。而 $B_3O_3$ 六元环可被认为是离域的六中心-六电子(6c-6e) $\pi$ 体系<sup>[169]</sup>, 是3c-4e  $\omega$ 键和4c-4e  $\sigma$ 键的进一步拓展。

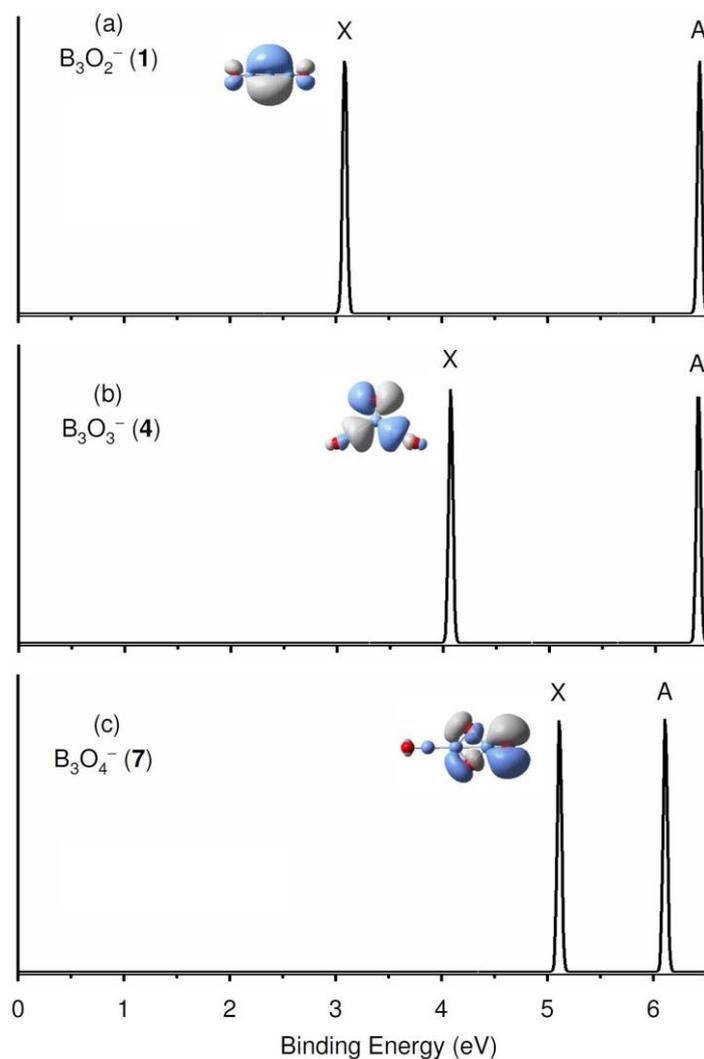


图 6.5 在TD-B3LYP水平, 全局极小结构**1**, **4**和**7**的光电子能谱模拟图。

Fig. 6.5 Simulated photoelectron spectra of the global-minimum anion structures **1**, **4**, and **7** on the basis of TD-B3LYP calculations.

#### 6.4.5 光电子能谱模拟

我们采用TD-B3LYP方法对**1**, **4**和**7**进行垂直电子剥离能VDE计算和光电子能谱模拟(图6.5), 希望将来能为 $B_3O_n^-$ 和 $B_3O_n$  ( $n = 2-4$ )的光电子能谱实验表征提供一定的理论依据。附录C13给出了结构**1**, **4**和**7**垂直电子剥离能(VDE)数据。从

图6.5和附录C13可以明显地看出,随着氧原子数目的增多,体系的基态VDE值也随之变大(每增加一个O原子, VDE增大 $\sim 1$  eV)。以上三个阴离子团簇的垂直电子剥离能VDE趋势同它们各自前线轨道的性质相吻合:结构**1**的HOMO是以B的2p原子轨道为基础的成键分子轨道;结构**4**的HOMO则是具有一定O的2p孤对电子特征和B的反键成分;结构**7**的HOMO则主要表现为O的2p原子轨道特征。因此,从结构**1**, **4**到**7**,光电子模拟能谱中的X-A带隙依次减小。B3LYP水平计算结果表明,中性**2**, **5**和**8**的垂直电离势分别为9.81, 10.42和10.64 eV。值得注意的是,因为光电剥离及光致电离都属于单电子过程,因此对于当前所研究的 $B_3O_n^{-0/+}$  (**1-9**)团簇,通过负离子团簇的电子剥离过程通常无法到达中性全局极小结构,同样,通过中性团簇的电离过程我们也无法直接到达正离子全局极小结构。因此,诸如从**4**到**5**的“绝热”电子剥离能和**5**到**6**的“绝热”电离势这类的计算都没有实质意义。由于中性团簇并非闭壳层结构,**2**, **5**和**8**的绝热电离势与绝热电子亲和能差值同它们各自的HOMO-LUMO能隙并没有关系。

## 6.5 本章小结

通过全局极小搜索,密度泛函理论B3LYP方法和分子轨道理论CCSD(T)计算,我们系统地研究了缺电子硼氧团簇 $B_3O_n^{-0/+}$  ( $n=2-4$ )的几何结构,电子性质和化学成键。结果证明,该系列硼氧团簇的几何结构对体系的尺寸和价态都具有一定的依赖性,也就是所谓的原子和电子计数。同时我们还发现了一系列不同寻常的特殊成键模式:核硼羰基,具有孤对电子特性的端基B,双重3c-4e超价键( $\omega$ -bond)和菱形3c-4e超价键( $\sigma$ -bond)。这些硼氧团中氧原子的功效主要表现为:贡献和耗尽其2s/2p价层电子以形成BO键,帮助补偿体系中B的缺电子性。此外,菱形4c-4e  $\sigma$ 键可被认为是形成多中心离域键的胚胎,可能是芳香性硼氧材料的起源。



## 第三部分 包含六边形孔洞的准平面硼团簇



## 第七章 具有双重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$

### 7.1 前言

在过去的十年里, 硼团簇<sup>[38,40,44,45,48,54,133,134,241]</sup>及相关低维纳米结构(全硼富勒烯, 单原子硼层和硼纳米管)<sup>[58-61,69,70]</sup>等令人着迷的分子/纳米级体系成功激起人们的研究热情, 研究中心聚焦于阐明它们的结构和成键特性。特别是, 最近Wang等人结合实验和理论计算的研究致使人们对小尺寸硼团簇<sup>[40,44,45,48]</sup>的结构和成键特性有了系统的理解和认识。研究证明小尺寸硼团簇都为平面或准平面结构, 这与块体硼和硼烷中的三维结构单元形成鲜明对比。对于阳离子硼团簇 $B_n^+$ , 二维(2D)平面或准平面结构可以维持到 $n = 16$ <sup>[54]</sup>; 对于阴离子硼团簇 $B_n^-$ , 目前发现一直到 $n = 27$ 都为2D结构, 而且这种结构趋势的上限应该不止于此<sup>[241]</sup>。通常认为, 中性团簇 $B_n$ 从二维到三维结构过渡的关键尺寸为 $n = 20$ <sup>[45]</sup>, 也就是说 $n > 20$ 的中性团簇 $B_n$ 很有可能观测到2D平面结构。硼团簇的这种平面和准平面性归因于它们的缺电子本性所导致的( $\pi/\sigma$ )芳香性和反芳香性本质<sup>[40-42,44,46,48,132,139,140]</sup>。然而,  $n = 27$ 之后 $B_n^+/B_n/B_n^-$ 团簇的准确结构信息仍然让人难以捉摸<sup>[43,242]</sup>。

本章我们主要阐述的是准平面芳香性团簇 $B_{36}$  ( $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ )和 $B_{36}^-$  ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )的理论计算证据。通过随机表面行走(SSW)<sup>[117]</sup>进行全面结构搜索并获得全局极小结构, 采用密度泛函PBE0/6-311+G\*方法<sup>[100-102]</sup>进行低能量异构体相对能量计算。 $B_{36}$  ( $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ )和 $B_{36}^-$  ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )团簇结构上的独特性表现为: 基于二维密堆积硼结构, 在分子几何中心具有一个完美的六边形孔洞。可贵之处在于, 它们应该是构造稳定单层硼 $\alpha$ -sheet<sup>[69,70,82]</sup>的分子模型。Boldyrev及其合作者采用他们所开发的AdNDP程序对碳氢化物晕苯(coronene,  $C_{24}H_{12}$ )进行了开创性的成键分析<sup>[243]</sup>, 采用相同程序对 $B_{36}$  ( $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ )和 $B_{36}^-$  ( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )的分析结果表明它们的 $\pi$ 成键模式同 $C_{24}H_{12}$ 非常类似。 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$ 刷新了自由原子簇可以保持平面或准平面结构的尺寸记录。需要特别指出的是, 在我们准备本论文期间, Wang等人也独立发表了与本课题类似的文章<sup>[242]</sup>, 他们采用CK(Cartesian Walking)和BH(Basin Hopping)结构搜索算法及实验光电子能谱对照得到与本文相同的 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$ 全局极小结构。

### 7.2 理论方法

通过随机表面行走算法(SSW)进行系统的全局极小结构搜索, 并辅助以大量的人工结构搭建。在此之前, SSW方法已被成功用于搜索具有复杂势能面的短程

Morse团簇和原子数超过100的碳团簇<sup>[244]</sup>。通过搜索程序初步得到一系列低能量异构体后，再通过杂化密度泛函方法PBE0/6-311+G\*<sup>[100-102]</sup>进行充分优化。近期有关阴离子硼团簇实验光电子能谱和理论计算对照的研究证实<sup>[61,245]</sup> PBE0/6-311+G\*对中等尺寸硼团簇的预测结果相当可靠(尤其是对几何结构和相

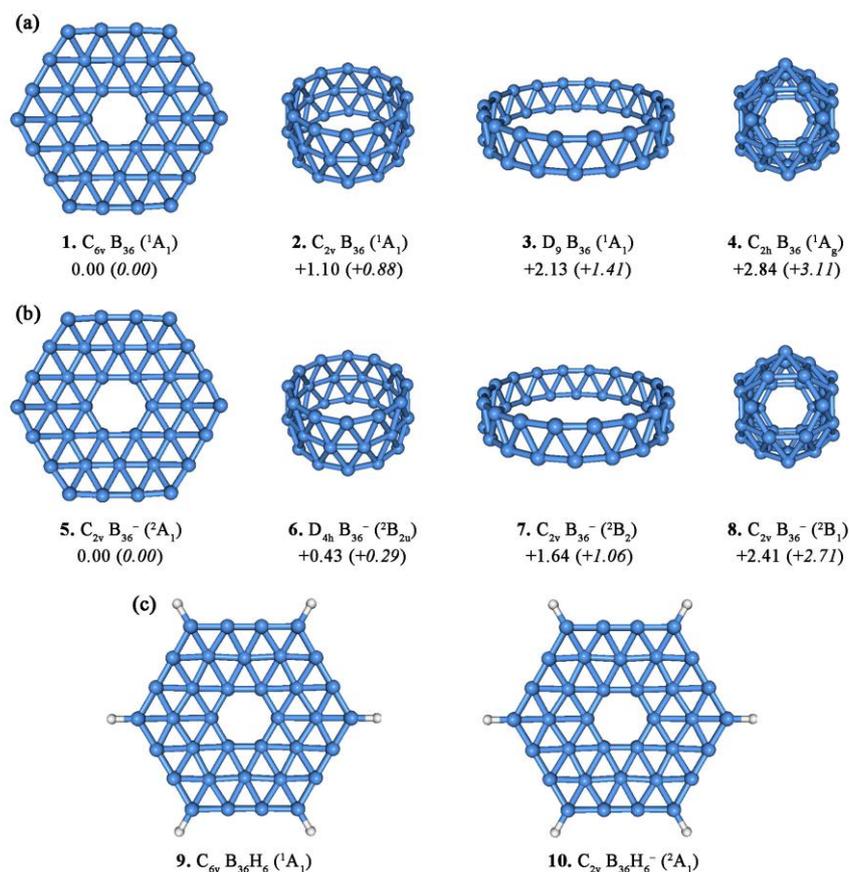


图 7.1 在 B3LYP 水平下优化得到的  $B_{36}$  (1-4)和  $B_{36}^-$  (5-8)代表性异构体，及氢化物团簇  $B_{36}H_6$  (9)和  $B_{36}H_6^-$  (10)。分别在 PBE0 和 TPSSh(斜体数字)水平计算  $B_{36}$  (1-4)和  $B_{36}^-$  (5-8)的相对能量。相对能量单位为 eV。

Fig. 7.1 Selected optimized structures at the PBE0/6-311+G\* level for  $B_{36}$  (1-4),  $B_{36}^-$  (5-8), and their hydrogenated clusters  $B_{36}H_6$  (9) and  $B_{36}H_6^-$  (10). The  $B_{36}$  (1) and  $B_{36}^-$  (5) structures are established as the global minima. Relative energies are shown in eV at the PBE0 and TPSSh (in *italic*) levels.

对能量的预测)。PBE0水平的前十个低能量异构体同时还在TPSSh水平<sup>[103]</sup>进行几何优化和频率计算。所有低能量异构体都进行频率计算以确保所得结构确实为其势能面上的真正极小。以上DFT结构优化、频率计算及电子结构分析都通过

Gaussian 09程序<sup>[105]</sup>完成。

### 7.3 结果讨论

如图 7.1 所示为  $B_{36}$  和  $B_{36}^-$  在 PBE0 水平优化得到的全局极小结构(1, 5)和具有代表性的低能量异构体(2-4, 6-9), 同时还给出了它们的氢化物模型团簇  $B_{36}H_6$  (9)和  $B_{36}H_6^-$  (10)。图 7.2 和 7.3 分别给出了  $B_{36}$  和  $B_{36}^-$  备选低能量异构体, 附录 A22 和 A23 则分别给出了 1, 5, 9 和 10 包含键长在内的详细结构信息。鉴于 PBE0 和 TPSSh 在预测结构相对能量时的高度一致性, 为方便讨论, 以下讨论部分只引用 PBE0 水平的相关数据。显而易见, 准平面环状结构 1 和 5 是真正的全局极小结构, 这与 Wang 等人独立完成并确认的实验结论一致<sup>[242]</sup>。从图 7.2 可以看出, 中性  $B_{36}$  (1,  $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ ) 作为其势能面上的全局极小, 其余备选结构在能量上至少较 1 高出~1.1 eV。搜索得到的大量低维纳米结构, 例如三环管状结构(2 和 6)、双环管状结构(3 和 7)及笼状富勒烯结构(4 和 8)都是势能面上的真正极小, 但它们在能量上均不占优势。值得一提的是, 据我们所知, 除 Wang 等人结合光电子能谱实验的工作对  $B_{36}$  团簇进行了全局极小搜索外, 其余涉及到包括结构 1 在内的  $B_{36}$  理论研究工作<sup>[246]</sup>都不尽完善。

#### 7.3.1 几何结构

结构1和5均采用分子中心具有完美六边形孔洞的准平面环状构型。或者, 我们也可以将之描述为由三重同轴的B环构成: 内层 $B_6$ 环, 中间 $B_{12}$ 环和外层 $B_{18}$ 环。结构1和5平面分子内的B原子配位数为三, 四, 五或者六配位, 这种配位方式导致体系的缺电子性, 全为六配位的中心 $B_{12}$ 环缺电子性更为严重。从图7.2和7.3可以很明显地看出,  $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$ 的构型能量谱被二维平面结构所主导。例如:  $B_{36}$ 低能量异构体与全局极小1能量差在~2 eV以内的13个结构中, 二维(2D)平面结构数位8; ~2 eV以内的20个 $B_{36}^-$ 低能量异构体中, 2D结构多达14个。这种在如此大尺寸仍可采取2D结构的能力可能是硼团簇所独有的。

#### 7.3.2 化学成键

图7.4和7.5给出了1和9的AdNDP<sup>[107]</sup>成键分析和 $\pi$ 正则分子轨道(CMO)。 $B_{36}$  (1)具有54对价层电子, 由AdNDP成键分析可知: 其分子外围的 $B_{18}$ 环上有18个2c-2e B-B  $\sigma$ 键; 内层 $B_6$ 环被6个离域3c-2e  $\sigma$ 键所包围; 分子内环和外环之间被18个离域4c-2e  $\sigma$ 键所贯通, 其中12个4c键连接着外环和中间的 $B_{12}$ 环, 剩余的6个4c键则处于内环和 $B_{12}$ 环之间。值得一提的是, 虽然每个离域 $\sigma$ 键仅为 $B_3$ 或 $B_4$ “岛状”离域,

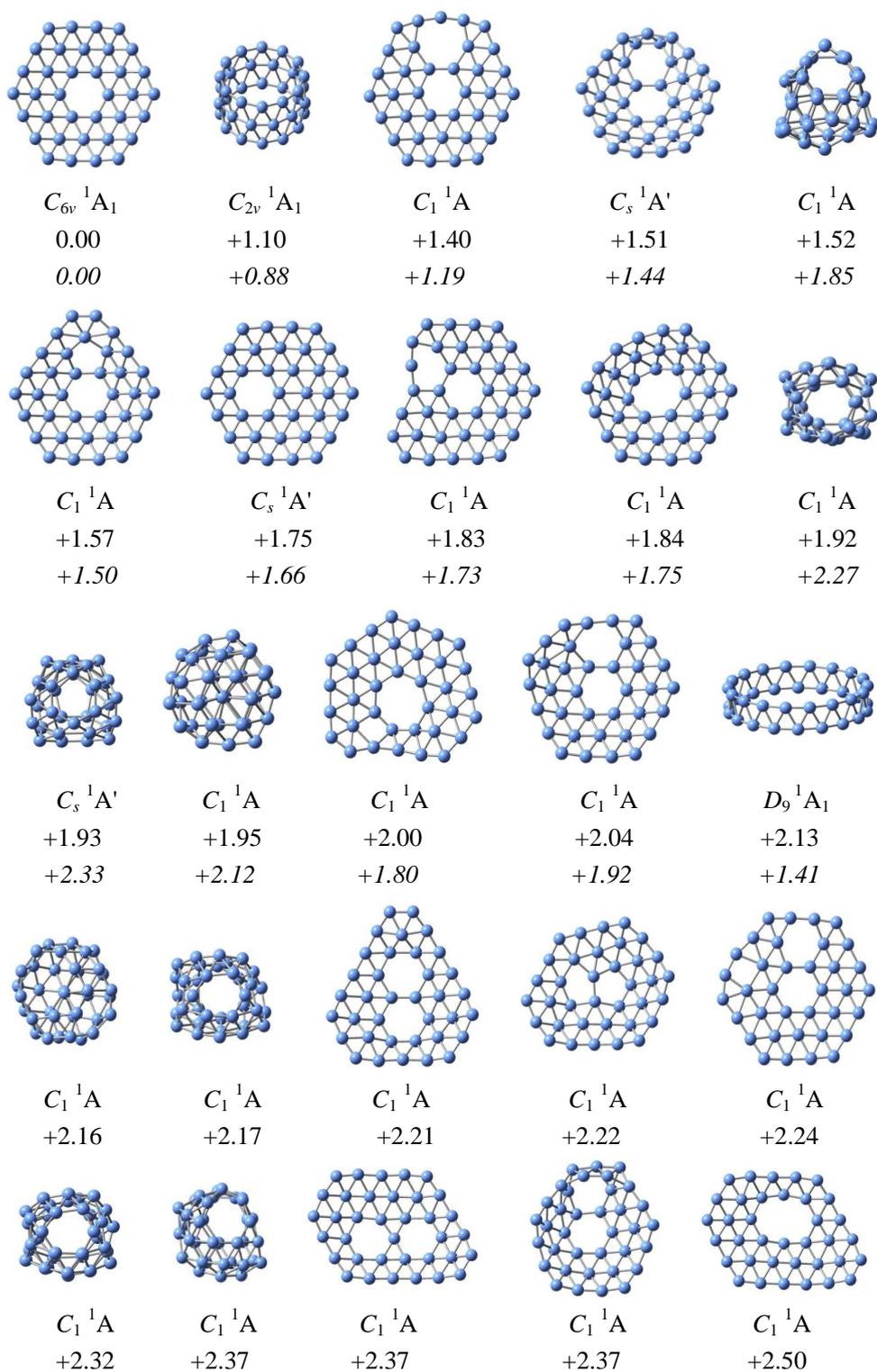


图 7.2  $B_{36}$  的低能量异构体，分别在 PBE0/6-311+G\* 和 TPSSh/6-311+G\* (斜体数字) 水平计算它们的相对能量，相对能量单位为 eV。

Fig. 7.2 Low-lying isomers of  $B_{36}$ , with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G\* and TPSSh/6-311+G\* (in *italic*) levels.

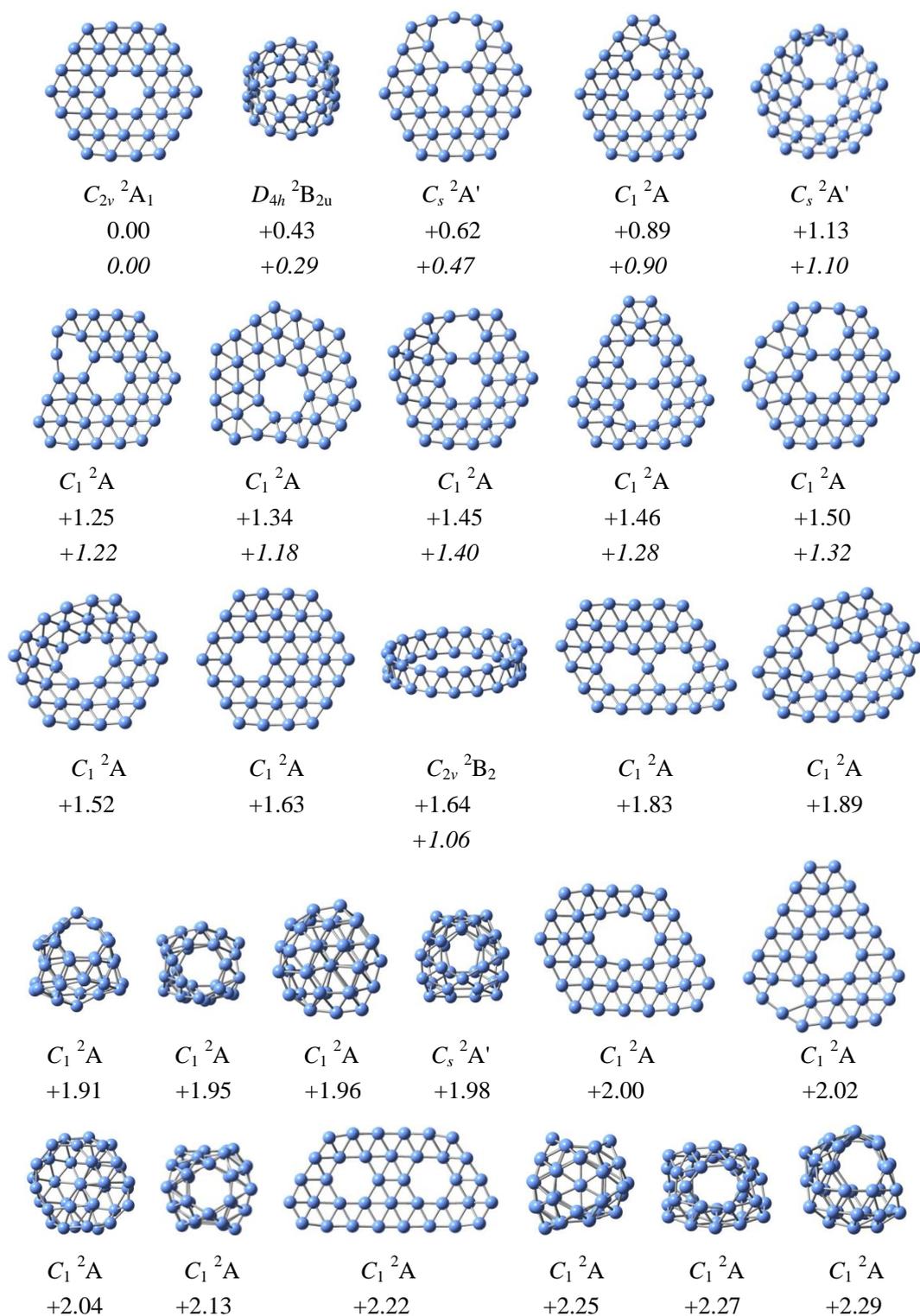


图 7.3  $B_{36}^-$  的低能量异构体，分别在 PBE0/6-311+G\* 和 TPSSh/6-311+G\* (斜体数字) 水平计算它们的相对能量，相对能量单位为 eV。

Fig. 7.3 Low-lying isomers of  $B_{36}^-$ , with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G\* and TPSSh/6-311+G\* (in *italic*) levels.

但就所有离域 $\sigma$ 键而言，它们几乎均匀地覆盖在整个  $B_{36}$  分子表面。总的来说， $\sigma$  骨架消耗了  $B_{36}$  (**1**) 整个体系的 42 对价层电子。

$B_{36}$  (**1**) 剩余的 12 对价电子均形成离域 $\pi$ 键：6 个  $4c-2e$  “岛状” $\pi$ 键围绕在整个分子外围，分别覆盖在分子的 6 个  $B_4$  顶角上；三个  $12c-2e$   $\pi$ 键，主要离域范围为分子中心的  $B_6$  六元环；三个  $36c-2e$   $\pi$ 键，主要离域范围为分子中间的  $B_{12}$  环和外围的  $B_{18}$  环(也就是外层双环所形成的  $B_{30}$  双链纳米带)。显而易见， $B_{36}$  (**1**) 中全局离域的三个  $12c-2e$   $\pi$ 键和三个  $36c-2e$   $\pi$ 键形成一个同轴双重 $\pi$ 芳香性体系，内层和外围的每套 $\pi$ 体系均符合  $4n + 2$  休克尔芳香性规则。除了额外的电子将占据  $B_{36}$  (**1**) 的最低空轨道外， $B_{36}^-$  (**5**) 的成键模式本质上同结构  $B_{36}$  (**1**) 相同。我们认为，同轴双重 $\pi$ 芳香性是理解准平面**1**和**5**结构特征及稳定性的关键所在。需要注意的是，我们对  $B_{36}$  (**1**) 和  $B_{36}^-$  (**5**) 全局 $\pi$ 成键本质的理解同Wang等人稍有差别<sup>[242]</sup>。

最近，有关双链纳米带富硼团簇的研究表明<sup>[83,84,245,247]</sup>，菱形  $B_4$   $4c-2e$  键( $\pi/\sigma$ ) 等价于共轭多烯中的  $2c-2e$   $C=C$  键。基于类似的理念，我们可以很轻易地确定  $B_{36}$  (**1**) (图 7.4 (a)) 与晕苯( $C_{24}H_{12}$ ，图 7.4 (c)) 之间具有密切关系， $B_{36}$  (**1**) 可被看作是  $C_{24}H_{12}$  的全硼类似物。具体点说：结构**1**中，与内层  $B_6$  环相关的三个  $12c-2e$   $\pi$ 键(图 7.4 (a) 第三行)可以准确地一一对应于晕苯的三个  $6c-2e$   $\pi$ 键；三个  $36-2e$   $\pi$ 键(图 7.4 (a) 第二行)类似于晕苯的三个  $24c-2e$   $\pi$ 键；外围的六个“岛状” $4c-2e$   $\pi$ 键等价于晕苯外围的六个  $2c-2e$   $C-C$  定域 $\pi$ 键。从 $\pi$ 正则分子轨道(CMO)分析结构也可以得出如上所述成键上的对应关系。如图 7.5 所示， $B_{36}$  (**1**) 和  $D_{6h}$   $C_{24}H_{12}$  各自的 12 个  $\pi$  CMO 之间存在一一对应关系。除  $B_{36}$  (**1**) 之外，仅有少数几例无机分子体系具有同轴 $\pi$ 芳香性，例如  $B_{13}^+$ 、 $B_{19}^-$  和  $C_3B_9^{3+}/C_5B_{11}^+$ <sup>[44,50,248]</sup>，其中  $C_3B_9^{3+}/C_5B_{11}^+$  (并非真正的极小结构<sup>[248]</sup>) 是实验上无法观测的纯理论模型。

在此，我们还有必要对结构较为奇特的笼状富勒烯结构  $B_{36}$  (**4**) 和  $B_{36}^-$  (**8**) 展开讨论。它们可被看作是由 8 个准平面  $B_6$  单元构建而成，每个  $B_6$  三角形均与其相连的另外三个  $B_6$  单元共享顶点原子。因此，在球状结构表面生成两两相对的六个六边形孔洞。或者，笼状  $B_{36}$  也可以通过 12 条  $B_9$  双链纳米带相互交织形成，有趣的是双链纳米带结构也是构造低维硼纳米材料的结构单元。通过观察我们还发现，笼状结构中的每个  $B$  原子都处于六边形孔洞的边缘。六边形孔洞周围，两个原子为四配位，另外四个原子则为五配位。总的来说，**4** 或 **8** 中四配位、五配位原子数分别为 12 和 24，前者轻微的突出整个球体结构表面。从结构上看，**4** 和 **8** 似乎是理想的全硼富勒烯结构，但是，它们在能量各自至少比其对应的全局极小准平面结

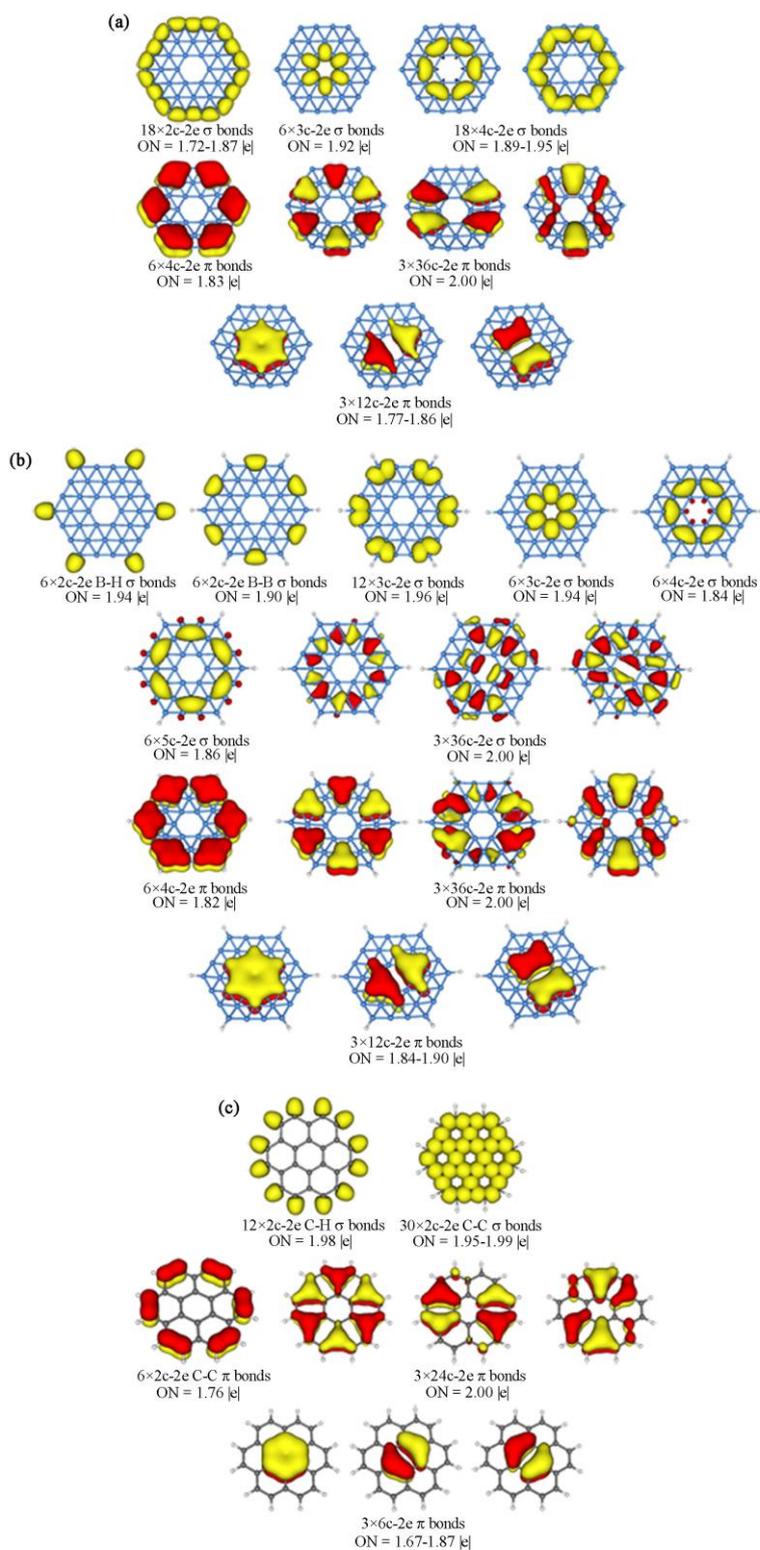


图 7.4 (a)  $B_{36}$  (**1**)和(b)  $B_{36}H_6$  (**9**)与(c)晕苯(coronene,  $C_{24}H_{12}$ )的 AdNDP 成键分析对比。

Fig. 7.4 Bonding patterns as revealed from the adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses for (a)  $B_{36}$  (**1**) and (b)  $B_{36}H_6$  (**9**), as compared to (c) coronene ( $C_{24}H_{12}$ ). The occupation numbers (ONs) are indicated.

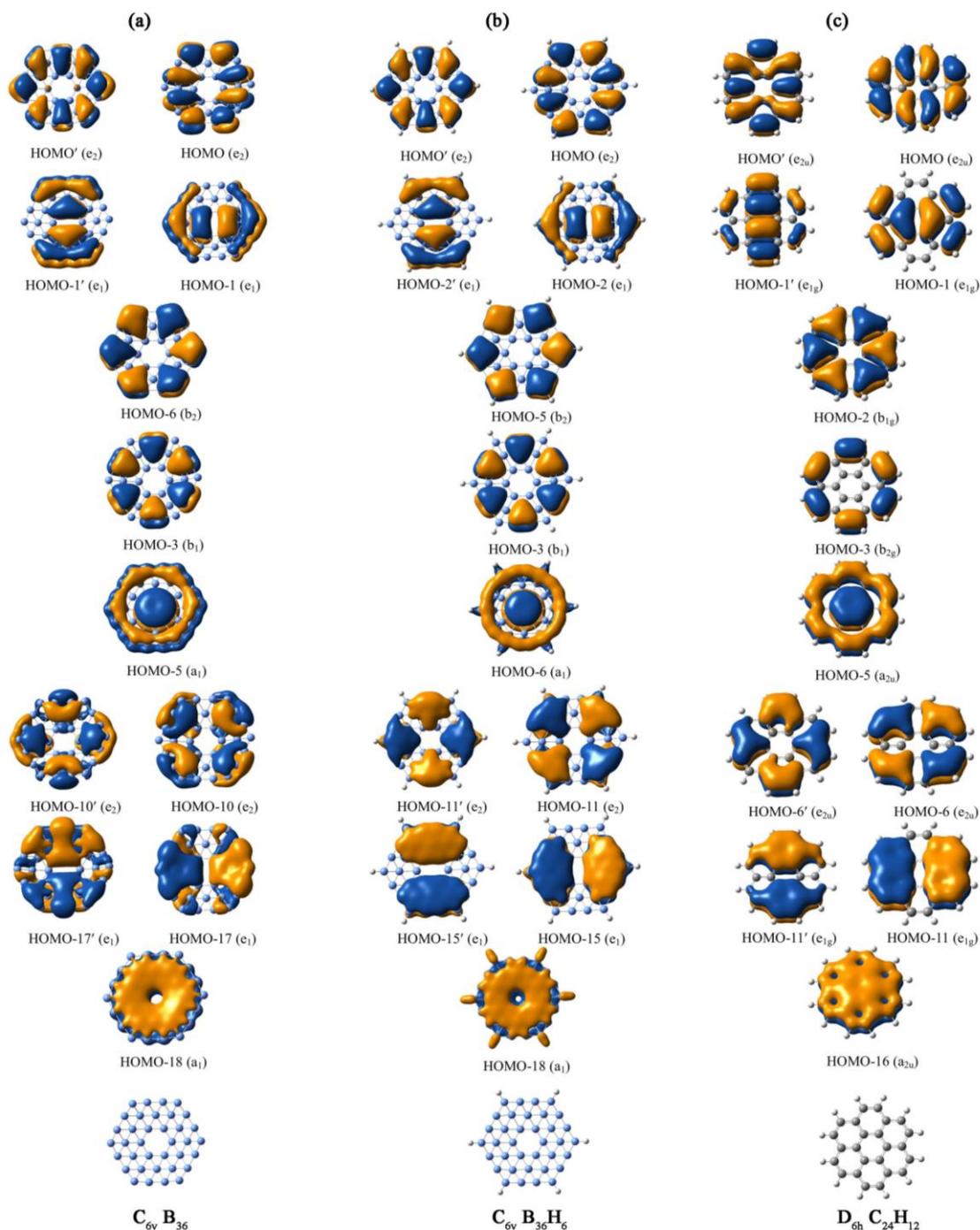


图 7.5 (a)  $B_{36}$  (1)和(b)  $B_{36}H_6$  (9)与(c)晕苯(coronene,  $C_{24}H_{12}$ )的 $\pi$ 分子轨道对比。

Fig. 7.5 Comparison of the  $\pi$  molecular orbitals of (a)  $C_{6v} B_{36}$ , (b)  $C_{6v} B_{36}H_6$ , and (c)  $D_{6h} C_{24}H_{12}$ .

构高 $\sim 2$  eV(图7.1)。笼状结构的曲率所造成的张力可能是导致4或8不稳定的部分因素。另外,我们认为,电子计数对4或8的不稳定性也有至关重要的作用。针对结构4的初步成键分析表明,结构4总共有54对价层电子,其中44对电子正好形成覆盖于球状结构表面44个三角形的3c-2e  $\sigma$ 键。结构4的 $\sigma$ 骨架因此而显得非常完

美, 但 $\pi$ 骨架却拥有10对电子, 这显然不符合该结构的理想 $\pi$ 模式。考虑到**4**或**8**的几何结构, 要么8对 $\pi$ 电子要么12对 $\pi$ 电子可能会更好地、更平滑均匀地覆盖在整个分子表面。对于**4**或**8**成键模式的理解有助于我们设计出更为合适的全硼富勒烯结构。

### 7.3.3 模型团簇 $B_{36}H_6$ 和 $B_{36}H_6^-$ 的化学成键

我们还构造了如图7.1 (c)所示的氢化物模型团簇 $B_{36}H_6$  (**9**,  $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ )和 $B_{36}H_6^-$  (**10**,  $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )进行初步探索, 结果表明这些结构确实是它们各自势能面上的真正极小。有趣的是, 相对于结构**1**, 氢化似乎可以促进结构平面化(**9**), 这要归功于氢化导致 $B_{36}$ 平面三环结构外围的 $B_{18}$ 环稍有扩张。

根据AdNDP成键模式分析(图6.4 (b)),  $B_{36}H_6$  (**9**)相对于 $B_{36}$  (**1**),  $\pi$ 键骨架以及同中心 $B_6$ 环相关的3个3c-2e  $\sigma$ 键和6个4c-2e键未发生变化。除了与分子顶角B原子相关的12个2c-2e  $\sigma$ 键转变为3c-2e  $\sigma$ 键外, 分子外围 $B_{18}$ 环上的18个 $\sigma$ 键本质上也得以继续维持。主要改变发生在连接外围 $B_{18}$ 环和中间 $B_{12}$ 环的 $\sigma$ 键上, 结构**1**中接近顶角B原子位置有12个这种类型的4c-2e  $\sigma$ 键。在结构**9**中: 外围 $B_{18}$ 环和中间 $B_{12}$ 环之间仅有6个“岛状”离域 $\sigma$ 键, 位置从原来的顶角原子处移至外围 $B_{18}$ 环边缘处, 键型由4c-2e轻微地扩张为5c-2e。最有趣的是结构**9**中剩余的三个键变为完全离域的36c  $\sigma$ 键(图7.4 (b))。需要强调的是, 结构**9**中与外围 $B_{18}$ 环和中间 $B_{12}$ 环相关的9个 $\sigma$ 键(图7.4 (b)第二行)在形式上类似于体系在该部位的9个 $\pi$ 键(图7.4 (b)第三行), 这意味着结构**9**在此处呈现 $\pi + \sigma$ 芳香性。因此,  $B_{36}^{0/-}$ (**1/5**)氢化后产生独特的同轴三重芳香性体系**9/10**: 基于内层 $B_6$ 环的6个离域 $\pi$ 电子, 与外围 $B_{18}$ 环及中间 $B_{12}$ 环相关的6个全局离域 $\pi$ 电子和6个全局离域 $\sigma$ 电子, 它们分别都符合 $4n + 2$ 休克尔芳香性规则。另外, 从图7.5可以看出,  $B_{36}H_6$  (**9**)与 $C_{24}H_{12}$ 具有完全类似的 $\pi$ 离域正则分子轨道, 因此**9**和**10**可被看作是第一例 $C_{24}H_{12}$ 的硼氢化物类似物。

### 7.3.4 $B_{36}^-$ 和 $B_{36}H_6^-$ 光电子能谱模拟谱

为了辅助全局极小结构 $B_{36}$  (**1**,  $C_{6v}$ ,  $^1A_1$ )和 $B_{36}^-$  (**5**,  $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ )团簇的实验表征, 我们在PBE0/6-311+G\*水平计算了结构**5**的基态绝热电子剥离能ADE和垂直电子剥离能VDE, 采用含时密度泛函方法(TDDFT)计算激发态垂直电子剥离能并模拟光电子能谱图(图7.6(a))。光电子能谱模拟图的结构特征良好: 基态ADE/VDE值为3.11/3.15 eV, X-A带隙为0.84 eV(预示着一个稳定的中性闭壳层结构)。事实上, 我们的预测光谱(图7.6 (a))与Wang等人最新报道的实验数据非常吻合<sup>[242]</sup>, 例如, 实验测量前两个VDE为 $3.3 \pm 0.1$ 和 $4.08 \pm 0.03$  eV, 分别对应于我们所预测的3.15

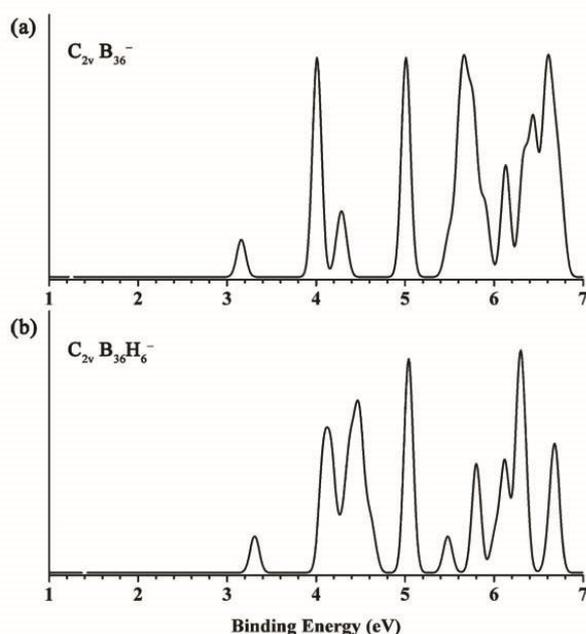


图 7.6 TD-PBE0/6-311+G\*水平下(a)  $B_{36}^-$  (**5**) 和 (b)  $B_{36}H_6^-$  (**10**)的 PES 模拟谱。  
 Fig.7.6 Simulated photoelectron spectra of (a)  $B_{36}^-$  (**5**) and (b)  $B_{36}H_6^-$  (**10**) based on the PBE0/6-311+G\* and TDDFT calculations.

和3.99 eV。我们同时还预测了 $B_{36}H_6^-$  (**10**) (图7.6 (b))的光电子能谱, 该谱图的前两个谱峰(ADE/VDE: 2.95/3.30 eV, X-A带隙: 0.77 eV)明显类似于结构**5**的对应谱峰, 这与它们具有相似的前线分子轨道相符合。

## 7.4 本章小结

采用广泛的全局极小结构搜索和密度泛函计算研究 $B_{36}$ 和 $B_{36}^-$ 团簇的几何结构和成键特性。结果证明, 与Wang等人的实验结果一致<sup>[242]</sup>, 在分子几何中心具有完美六边形孔洞的准平面密堆积结构是 $B_{36}^{0/-}$ 的全局极小结构。成键分析显示,  $B_{36}^{0/-}$ 是类似于晕苯 $C_{24}H_{12}$ 的同轴双重 $\pi$ 芳香性体系。该研究结果代表着目前自由原子簇可以保持平面或准平面结构的最大尺寸记录, 同时也意味着中性 $B_n$ 团簇从2D到3D的结构转变发生在 $n = 20$ <sup>[45]</sup>的观念需要进行更新, 再者关于平面或准平面 $B_n$ 和 $B_n^-$ 团簇似乎还有进一步的探索空间。此外, 氢化的准平面模型团簇 $B_{36}H_6$ 和 $B_{36}H_6^-$ 都为其势能面上的真正极小, 特殊之处在于 $B_{36}H_6^{0/-}$ 呈现同轴三重芳香性: 基于内层 $B_6$ 环的6个离域 $\pi$ 电子、与外围 $B_{18}$ 环及中间 $B_{12}$ 环密切相关的6个全局离域 $\pi$ 电子和6个全局离域 $\sigma$ 电子均符合 $4n + 2$ 休克尔芳香性规则。

## 第八章 具有三重 $\pi$ 芳香性的准平面硼团簇 $B_{35}^-$ 和 $B_{35}$

### 8.1 前言

石墨烯的合成掀起了学界关于二维(2D)材料的研究热潮, B 作为 C 在周期表中的近邻元素, 近年来有关 2D 单原子硼层的研究也越来越引来人们的关注。早期的理论预测结果表明蜂巢状晶格的类石墨烯硼层并不稳定, 单层硼趋向于形成三角形密堆积结构<sup>[68,72,249,250]</sup>。更多最新的理论预测表明, 由带六边形孔洞的三角形晶格所组成的一系列新型平面硼层更稳定, 且适于形成硼纳米管<sup>[69,70,251,252]</sup>。二维硼层中六边形孔洞的作用通过化学成键分析可以得到合理的解释<sup>[82]</sup>。随后, 各种带有不同孔隙率和孔洞排布方式的单层硼也被相继提出<sup>[63,71,73,75,253-255]</sup>。尽管理论上已经提出很多可能的方法, 但这些扩展和延伸的 2D 硼纳米结构在实验上是否可以实现仍未可知<sup>[77,256]</sup>。

在过去的十年里, Wang 等人结合实验和理论的研究已经系统地阐明了小尺寸硼团簇的几何结构和化学成键<sup>[40-42,44,46-48,54,241,257,258]</sup>。尺寸选择硼团簇的几何构型、电子结构和化学成键性质都非常的令人着迷, 且有助于为合理设计新型硼纳米结构奠定坚实基础。不同于各式各样由 3D 笼状结构基元所组成的块体硼, 研究发现小尺寸硼团簇都是平面或准平面结构。光电子能谱实验结合量子化学计算的系统表征证实阴离子硼团簇  $B_n^-$  的平面结构趋势至少延伸至  $n = 27$ <sup>[40-42,44,46-48,241,257,258]</sup>。离子漂移(ion mobility)实验证明正离子团簇  $B_n^+$  在  $n = 16$  附近发生由平面到 3D 的结构转变<sup>[54]</sup>。中性团簇的实验观测相对来说更具挑战性。通常认为中性硼团簇 2D 到 3D 的结构过渡发生在  $B_{20}$ <sup>[18]</sup>, 但 UV-IR 双共振实验并不能证实双环管状  $B_{20}$  的存在<sup>[45]</sup>。二维硼团簇中的化学成键被离域 $\pi$ 和 $\sigma$ 所导致的芳香性、反芳香性和多重芳香性所主导<sup>[38,40-42,44,46-48,132,134,241,257,258]</sup>。有部分硼团簇还会表现出有趣的流变性特征, 基于此可以设计一系列有趣的 Wankel 分子马达<sup>[49,50,52]</sup>。

2014 年, 硼团簇研究领域又实现了一系列重大突破。首先,  $B_{36}^-$  和  $B_{36}$  被发现是中心具有六边形孔洞的 2D 结构<sup>[242,259]</sup>。 $B_{36}$  可被视作是形成具有六边形孔洞 2D 硼层的“胚胎”, 这为含六元孔洞硼 2D 纳米结构的潜在可行性研究提供了第一个实验证据。类似于石墨烯(graphene), Wang 等人将理论预测到稳定单原子硼层命名为硼墨烯(borophene)<sup>[242]</sup>。随后的研究又证实  $B_{30}^-$  拥有一对含六边形孔洞的

准平面手性对映异构体<sup>[43]</sup>。由此推断,六边形孔洞似乎是中等尺寸硼团簇  $B_n$  ( $n \geq 30$ )的基本结构特征。最近, Zhai 等人又发现  $B_{40}^-$ 团簇气相光电子能谱实验中有两个能量近似简并的共存异构体:具有相邻六边形孔洞的平面结构和一个 3D 笼状结构(实验观测到的首例全硼富勒烯,被命名为硼球烯 borospherene)<sup>[260]</sup>。

本章节,我们采用 PES 结合理论计算的手段系统地研究  $B_{35}^-$ 和  $B_{35}$  团簇,结果证明  $B_{35}^{-0}$  是最小的包含双胞胎六边形孔洞(twin-hexagonal vacancy, THV, 也就是两个相邻的六元孔)的平面结构。该结构是在  $B_{36}$  基础上扣除一个内部 B 原子,形成与  $B_{36}$  团簇类似的六边形平面结构。化学成键分析显示,闭壳层  $B_{35}^-$ 是类似苯并[g,h,i]芘(benzo(g,h,i)perylene,  $C_{22}H_{12}$ )的三重 $\pi$ 芳香性体系。最引人注目的是,  $B_{35}$  团簇可被看作是结构上更具灵活性的新型结构基元,用于构建各类包含双胞胎六边形孔洞(THV, twin-hexagonal vacancy)或者六边形孔洞和 THV 混合排列的硼墨烯(borophene)。

## 8.2 实验与理论方法

实验部分采用配备有激光溅射团簇源的磁瓶式光电子能谱装置完成<sup>[108]</sup>。简单点说,首先通过激光溅射蒸发  $^{10}B$  同位素盘状靶材产生硼团簇等离子体,再由飞行时间质谱仪进行质量选择后得到  $B_{35}^-$ 团簇,最后在 193 nm (6.424 eV) ArF 准分子激光下完成光电子剥离实验。所得实验光谱用已知的  $Au^-$ 和  $Rh^-$ 光谱进行校准。该装置的仪器分辨率为  $\Delta E/E \approx 2.5\%$ , 也就是 1 eV 动能的电子能量分辨率大约为 25 meV。

分别采用“无偏”的 Minima Hopping (MH)<sup>[114,115]</sup>算法和用户指导下的 Basin Hopping (BH)<sup>[242]</sup>程序对  $B_{35}^-$ 团簇进行全局极小结构搜索,另外还辅助以大量的人工搭建结构。对 MH 搜索结果,通过 BigDFT 电子结构代码执行<sup>[261]</sup>,基于系统波基结合赝势、标准局域密度近似(LDA)<sup>[262]</sup>和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换-相关泛函<sup>[100]</sup>的密度泛函计算,对低能量异构体进行初步能量估算。BH 搜索是在 PBE 水平通过外接的 CP2K 程序<sup>[263]</sup>对搜索得到的异构体进行初步能量比较。分别从 8 个相互独立的初始结构出发对  $B_{35}^-$ 进行 MH 搜索,得到包括双胞胎六元孔洞平面  $C_s B_{35}^- (^1A')$ 全局极小结构在内的~2600 个备选异构体。为了验证 MH 的搜索结果,同时采用 BH 搜索程序对  $B_{35}^-$ 进行平行搜索,得到大约 1000 多个低能量异构体并将之与 MH 搜索结果进行对比,独立地证实  $C_s B_{35}^- (^1A')$ 确实为全局极小结构。

随后,我们在 PBE0/6-311+G\*<sup>[102,228]</sup>水平对搜索得到的  $B_{35}^-$ 低能量异构体及

对应的中性结构进行充分优化以进一步确认  $B_{35}^{-/0}$  的全局极小结构。频率计算确保文中所涉及到的结构都没有虚频，是势能面上的真正极小。对  $B_{35}^{-/0}$  前两个低能量异构体采用高精度的 CCSD(T)/6-31G//PBE0/6-311G\*<sup>[264]</sup> 计算，进一步确定它们的相对能量。CCSD(T)水平，阴离子及中性结构前两个异构体的相对能量分别为 0.56 和 0.38 eV，这与 PBE0 水平的计算结果(0.52 和 0.27 eV)基本一致。激发态 VDE 计算通过含时密度泛函 TD-PBE0 完成<sup>[193]</sup>。化学成键分析则是基于正则轨道分析(CMO)和适配性自然密度划分(the adaptive natural density partitioning, AdNDP)程序<sup>[107]</sup>，轨道可视化采用 Molekel 程序<sup>[229]</sup>完成。以上所有 PBE0 水平的计算都是通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>完成,CCSD(T)计算则是通过 Molpro 程序<sup>[106]</sup>完成。

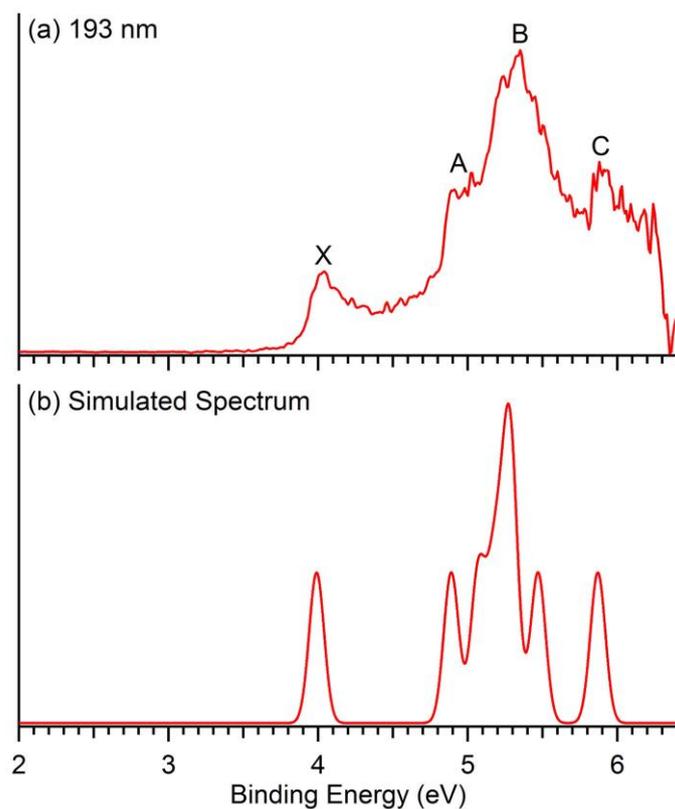


图 8.1  $B_{35}^-$  团簇在 193nm 光子能量下的光电子能谱(a)和 PBE0 水平下全局极小结构  $C_5 B_{35}^-$  ( $^1A'$ )的光电子能谱模拟图对比。

Fig. 8.1 Experimental photoelectron spectrum of  $B_{35}^-$  at 193 nm (a), compared to the simulated spectrum of the global-minimum  $C_5 B_{35}^-$  ( $^1A'$ ) at the PBE0 level (b).

### 8.3 实验结果

如图 8.1(a)所示为  $B_{35}^-$  在 193 nm 光子能量下的光电子能谱, 实验测量的绝热电子剥离能 ADE 值及各垂直电子剥离能 VDE 值列于表 8.1。低结合能 X 谱峰代表从基态  $B_{35}^-$  到其所对应中性  $B_{35}$  的电子剥离跃迁。该谱峰顶点处测量基态 VDE 为  $4.06 \pm 0.05$  eV。因为 X 谱峰并没有可分辨的振动结构, 需要通过如下方式测量实验 ADE: 沿 X 谱峰的前沿画一条直线, 该直线与电子结合能坐标轴交点所对应的数值加上仪器分辨率。测量所得实验 ADE 值为  $3.96 \pm 0.05$  eV, 该值也代表中性  $B_{35}$  的电子亲和能。A 谱峰出现在  $\sim 5.0$  eV 位置, 与 X 谱峰的间隙为  $\sim 0.9$  eV。B 带强度较高且谱峰较宽(这意味着该谱峰中可能包含多重电子剥离跃迁), 该谱峰顶点处测量值为  $5.35 \pm 0.05$  eV。高结合能区域的 C 谱峰也得到较好地分辨, 测量 VDE 值为  $5.93 \pm 0.05$  eV。总的来说, 整体实验光谱模式结构清晰且相当简洁, 可为  $B_{35}^-$  及其相应的中性  $B_{35}$  提供明确的“电子指纹”。有趣的是,  $B_{35}^-$  与  $B_{36}^-$  具有类似的实验光电子能谱<sup>[242]</sup>, 除了  $B_{36}^-$  包含一个额外的低结合能特征峰(3.3 eV)。这说明  $B_{35}^-$  在几何结构上可能跟六边形  $B_{36}^-$  有着一定的关联性。

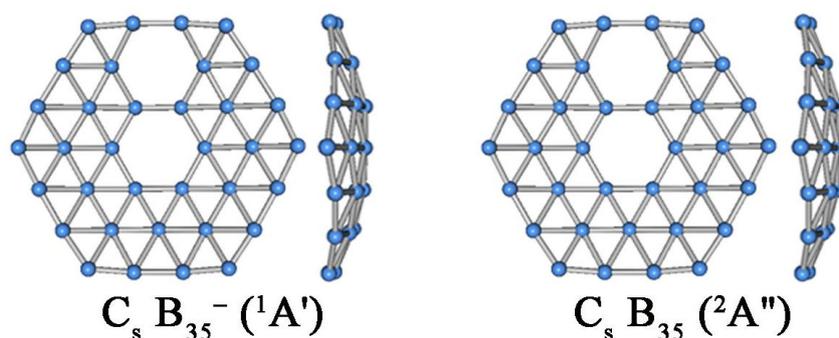


图 8.2 PBE0/6-311+G\*水平下的全局极小结构  $B_{35}^- (C_s, {}^1A')$  和  $B_{35} (C_s, {}^2A'')$ 。

Fig. 8.2 The optimized global-minimum structures of  $B_{35}^- (C_s, {}^1A')$  and neutral  $B_{35} (C_s, {}^2A'')$  at the PBE0/6-311+G\* level.

### 8.4 理论结果

图 8.2 给出了  $B_{35}^{-/0}$  全局极小结构  $C_s B_{35}^- ({}^1A')$  和  $C_s B_{35} ({}^2A'')$  的正视图及侧视图, 它们都是包含双胞胎六边形孔洞 (THV, twin-hexagonal vacancy) 的准平面六边形结构。如图 8.3 和 8.4 所示分别为通过 MH 算法、人工指导下的 BH 程序搜索和人工搭建的初步筛选, PBE0 水平下与  $B_{35}^{-/0}$  全局极小结构相对能量在 1.5

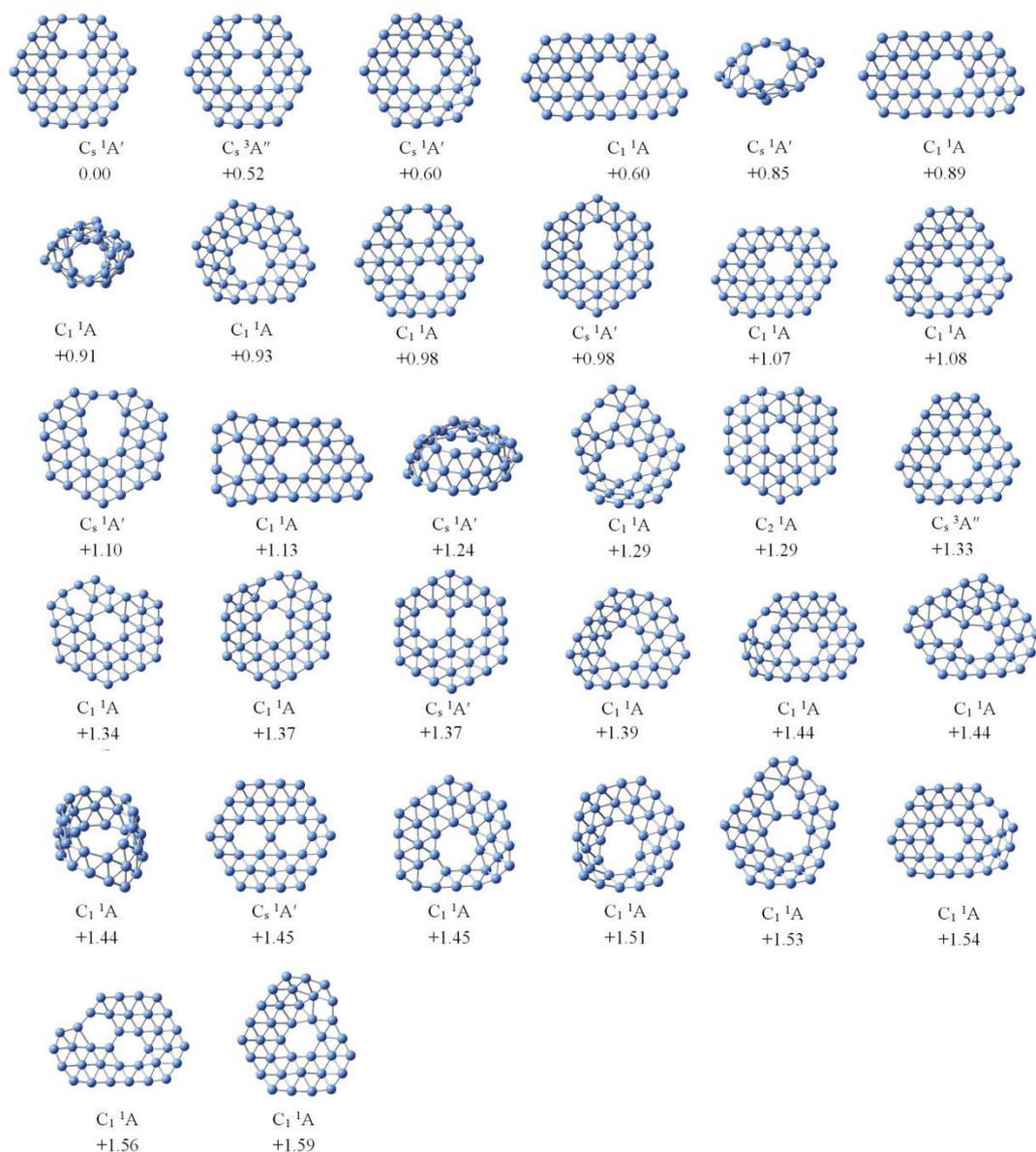


图 8.3 PBE0/6-311+G\*水平下  $B_{35}^-$  团簇的低能量异构体及其相对能量，相对能量单位为 eV。

Fig. 8.3 Optimized low-lying structures of  $B_{35}^-$ , with their relative energies indicated in eV at the PBE0/6-311+G\* level.

eV 以内的低能量异构体。PBE0 水平下，阴离子及中性  $B_{35}$  最具竞争性的低能量异构体在能量上分别较其对应的全局极小结构高 0.52 eV 和 0.27 eV，这说明包含 THV 的  $B_{35}^-$  ( $C_s, \ ^1A'$ ) 和  $B_{35}$  ( $C_s, \ ^2A''$ ) 都非常稳定。高精度 CCSD(T) 水平下， $B_{35}^-$  和  $B_{35}$  团簇前两个异构体的相对能量分别为 0.56 eV 和 0.38 eV，进一步证实了全局极小结构的高度稳定性。 $B_{35}^{-/0}$  能量最低的三维(3D)结构具有笼状构型，在

PBE0 水平比全局极小结构的能量高 0.85 eV/0.72 eV(图 8.3/8.4)。

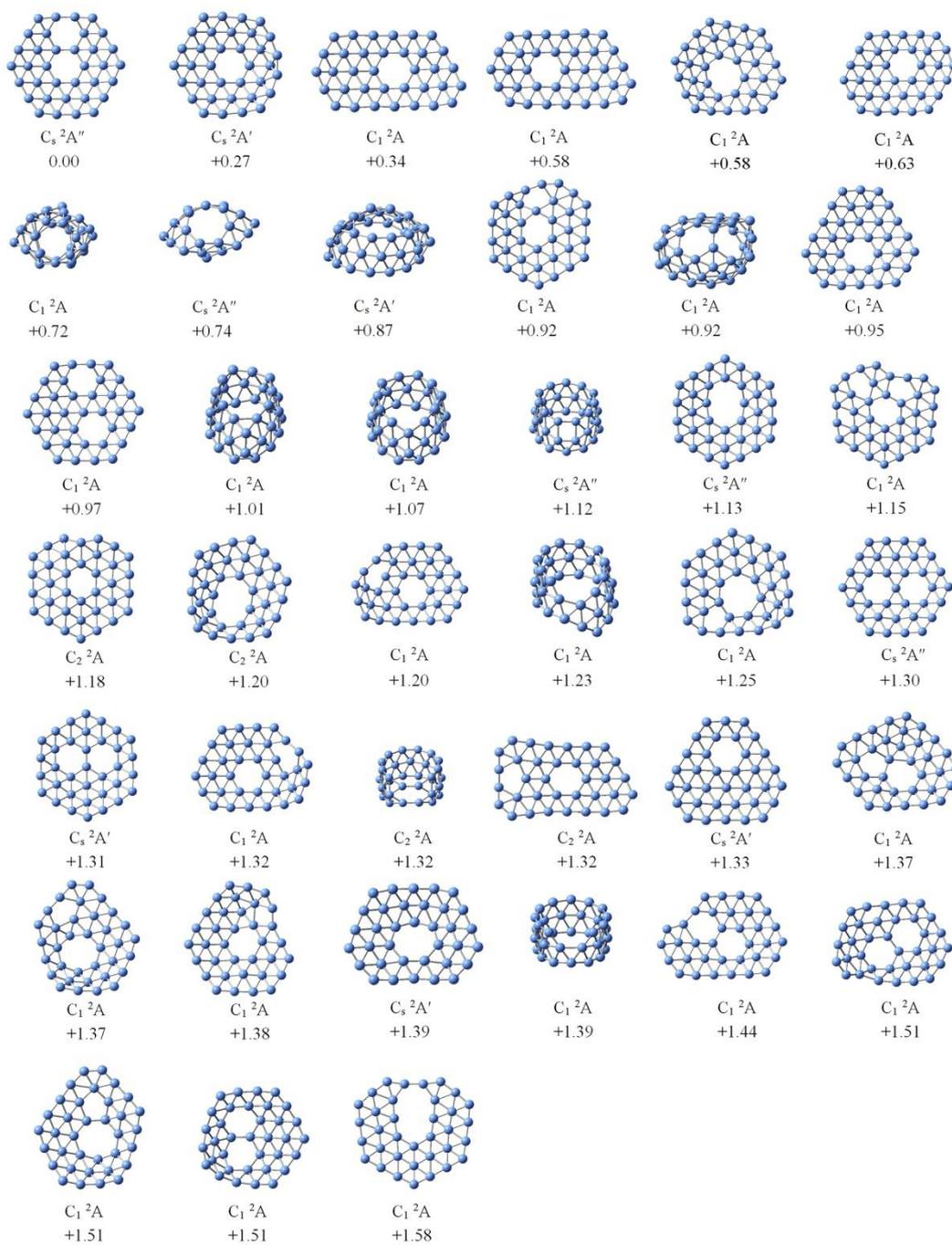


图 8.4 PBE0/6-311+G\*水平下  $B_{35}$  团簇的低能量异构体及其相对能量，相对能量单位为 eV。

Fig. 8.4 Optimized low-lying structures of  $B_{35}$ , with their relative energies indicated in eV at the PBE0/6-311+G\* level.

## 8.5 实验与理论结果对比

为了证实  $C_s$  ( $^1A'$ ) 结构(图8.2)确实为  $B_{35}^-$  势能面上的真正全局极小, 我们采用含时密度泛函TD-DFT方法计算了该结构的基态ADE/VDE和激发态VDE, 并与实验数据进行对比, 详情见表8.1。从表中可以看出, 计算所得基态ADE/VDE 3.91/3.99 eV与实验测量值3.96/4.06 eV吻合的非常好。第一激发态VDE 4.89 eV对应于实验A谱峰( $\sim 5.0$  eV)。实验B谱峰(VDE = 5.35 eV)相对强度较高且峰带较宽, 这说明该区域可能包含多重电子跃迁态, 理论计算发现5.07到5.47 eV区域内正好有五个紧凑的电子剥离通道可以与实验B谱峰重叠吻合。紧随其后有一个较小的能隙, 下一个理论预测的激发态跃迁发生在5.87 eV, 这与实验观测到的C谱峰(5.93 eV)相互对应。图8.1 (b)给出了TD-PBE0水平下  $C_s$   $B_{35}^-$  ( $^1A'$ )的光电子能谱模拟图, 对比发现该模拟谱几乎可以定量地完美重现实验谱图的各个特征谱峰, 因此将包含双胞胎六边形孔洞的准平面六边形  $C_s$   $B_{35}^-$  ( $^1A'$ )确认为全局极小结构这一结论是毋庸置疑的。

表 8.1 实验测得  $B_{35}^-$  的垂直电子剥离能 VDE 与 PBE0/6-311+G\*水平下全局极小结构  $B_{35}^-$  ( $C_s$ ,  $^1A'$ )理论预测 VDE 对比。能量单位为 eV。

TABLE 8.1 Experimental vertical detachment energies (VDEs) of  $B_{35}^-$ , as compared with the calculated values at the PBE0/6-311+G\* level based on the global-minimum structure of  $B_{35}^-$  ( $C_s$ ,  $^1A'$ ). All energies are in eV.

Exp. Feature	VDE (exp) <sup>a</sup>	Final states and their electronic configurations	VDE (TD-PBE0)
X	4.06 (5) <sup>b</sup>	$^2A''$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>1</sup> }	3.99 <sup>c</sup>
A	$\sim 5.0$ <sup>d</sup>	$^2A'$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>1</sup> 24a <sup>2</sup> }	4.89
B	5.35 (5) <sup>e</sup>	$^2A'$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>1</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.07
		$^2A''$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>1</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.18
		$^2A''$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>1</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.27
		$^2A''$ , { ...26a <sup>2</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>1</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.29

		$^2A'$ , {...26a <sup>2</sup> 27a <sup>1</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.47
C	5.93 (5)	$2A'$ , {...26a <sup>1</sup> 27a <sup>2</sup> 21a <sup>2</sup> 22a <sup>2</sup> 28a <sup>2</sup> 23a <sup>2</sup> 29a <sup>2</sup> 24a <sup>2</sup> }	5.87

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 基态绝热电子剥离能 ADE 为 3.96 (5) eV, 也就是中性团簇对应的电子亲和能。对应中性 B<sub>35</sub> 的电子亲和能 EA。

<sup>c</sup> PBE0 水平理论预测的基态绝热电子剥离能为 3.91 eV。

<sup>d</sup> 实验测定 A 谱峰的 ADE 大约为 4.82 (5) eV, 中性 B<sub>35</sub> X-A 激发能为 ~0.9 eV。

<sup>e</sup> 宽的 PES 谱峰, 大致覆盖的结合能区域为 5.1–5.6 eV。

## 8.6 结果讨论

### 8.6.1 团簇几何结构

中性 B<sub>35</sub> 全局极小结构与其对应的阴离子团簇相似, 仅在键参数上有细微的差别(见附录 A24)。从结构的整体性来看, B<sub>35</sub><sup>-0</sup> 非常类似于 B<sub>36</sub><sup>-0</sup> 的六边形结构, 前者多出一个六边形孔洞形成双胞胎六元孔缺陷。B<sub>36</sub> 是分子几何中心具有一个六边形孔洞的完美 C<sub>6v</sub> 对称性六边形结构, 可被视为是由三个同轴的六边形 B 环组成: 内层 B<sub>6</sub> 环, 中间的 B<sub>12</sub> 环和外围 B<sub>18</sub> 环。B<sub>35</sub><sup>-0</sup> 结构可被看作是从 B<sub>36</sub><sup>-0</sup> 中间的 B<sub>12</sub> 环上扣除一个 B 原子, 产生一个与中心六元孔毗邻且共享一条 B–B 键的额外六边形孔洞, 如此也就形成了 B<sub>35</sub><sup>-0</sup> 结构中的双胞胎六元孔洞 (THV, twin-hexagonal vacancy)。令人惊奇的是, B<sub>35</sub><sup>-</sup> 和 B<sub>35</sub> 相对于它们的 36-原子相似物 B<sub>36</sub><sup>[242,259]</sup>, 在键长上仅有非常小的改变(附录 A22, A24)。与 C<sub>6v</sub> B<sub>36</sub> 详细对比之后发现, B<sub>35</sub><sup>-</sup> 在分子平面内沿双胞胎六边形孔洞的方向扩展了仅 0.06 Å, 而在面内垂直于孔洞轴线的方向则缩短了 0.09 Å。另外, 双胞胎孔洞导致 B<sub>35</sub><sup>-</sup> 略微的更趋向于平面化, B<sub>35</sub><sup>-</sup> 分子面内–面外的变形程度为 1.12 Å, C<sub>6v</sub> B<sub>36</sub> 分子面内–面外的变形程度则为 1.16 Å<sup>[242]</sup>。

### 8.6.2 化学成键分析

为了更好地理解 35-原子硼团簇的几何结构和稳定性, 我们对闭壳层 B<sub>35</sub><sup>-</sup> 团簇进行系统的化学成键分析。图 8.5 给出了 C<sub>s</sub> B<sub>35</sub><sup>-</sup> 所有的 11 个 π 正则分子轨道。其中, 成键和部分成键的 HOMO–29, HOMO–22, HOMO–26, HOMO–13 和 HOMO–15 轨道通过适配性自然密度划分 (AdNDP) 方法可转化为如图 8.6 (a) 中所示的 5 个五中心–二电子 (5c–2e) π 键。这五个 π 键主要描述 B<sub>35</sub><sup>-</sup> 分子外围 B<sub>18</sub> 环和中间 B<sub>11</sub> 环之间的 π 相互作用。图 8.5 中剩余的 6 个 π 分子轨道通过 AdNDP 方法可以转化为两套 π 体系(图 8.6 (a)): 3 个 11c–2e π 键, 主要覆盖范围为 B<sub>35</sub><sup>-</sup> 分子内层 B<sub>6</sub> 环和

中间 $B_{11}$ 环; 3个 $35c-2e$ 全局 $\pi$ 键, 涉及到整个分子平面。我们知道, 扣除11个 $\pi$  CMO所需的电子后,  $B_{35}^-$ 剩余的42对价层电子形成了42个 $\sigma$  CMO。AdNDP分析显示这些 $\sigma$  CMO可以分别归属于: 分子外围的18个 $2c-2e$  B-B  $\sigma$ 键; 分子内两个毗邻六

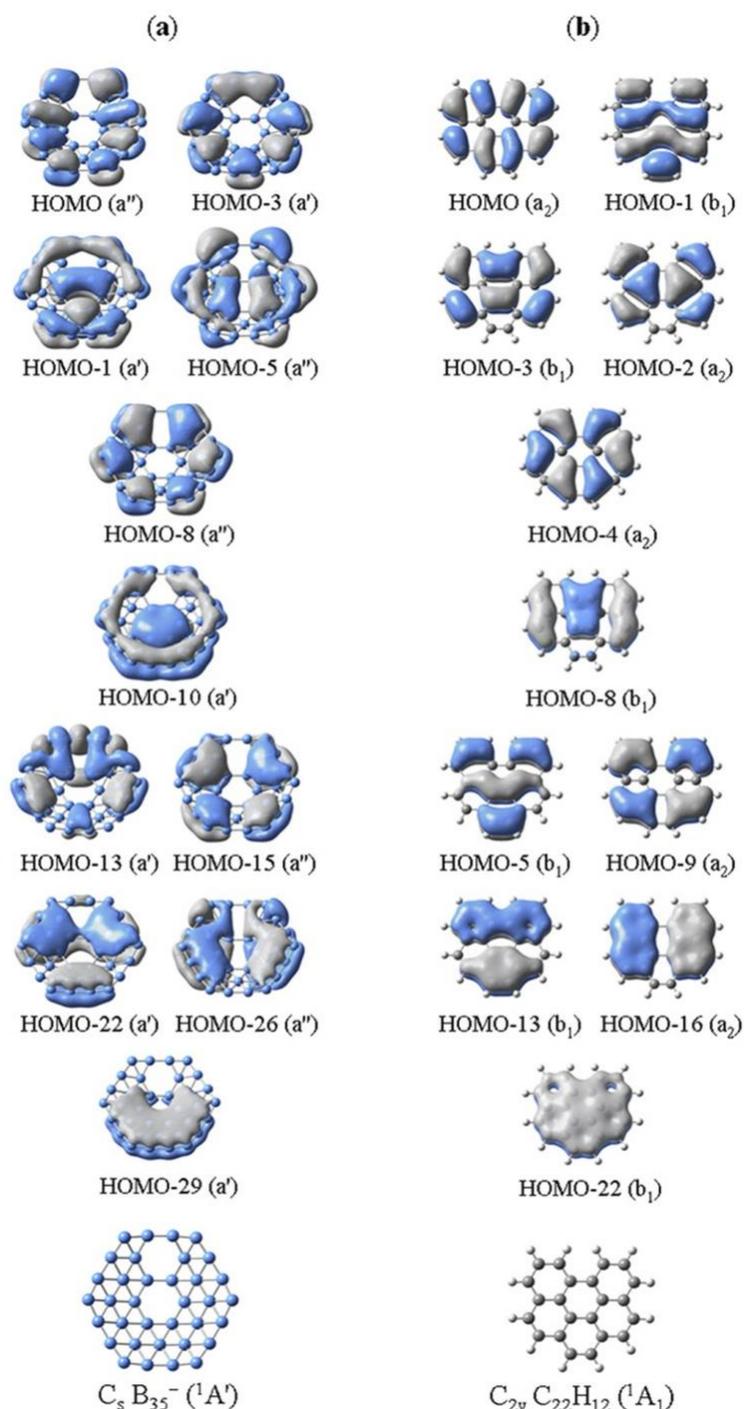


图 8.5 (a)  $B_{35}^-$  ( $C_s, {}^1A_1$ )和(b)  $C_{22}H_{12}$  ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )正则 $\pi$ 分子轨道对比。

Fig. 8.5 Comparison of the canonical  $\pi$  molecular orbitals of (a)  $B_{35}^-$  ( $C_s, {}^1A_1$ ) and (b)  $C_{22}H_{12}$  ( $C_{2v}, {}^1A_1$ ).

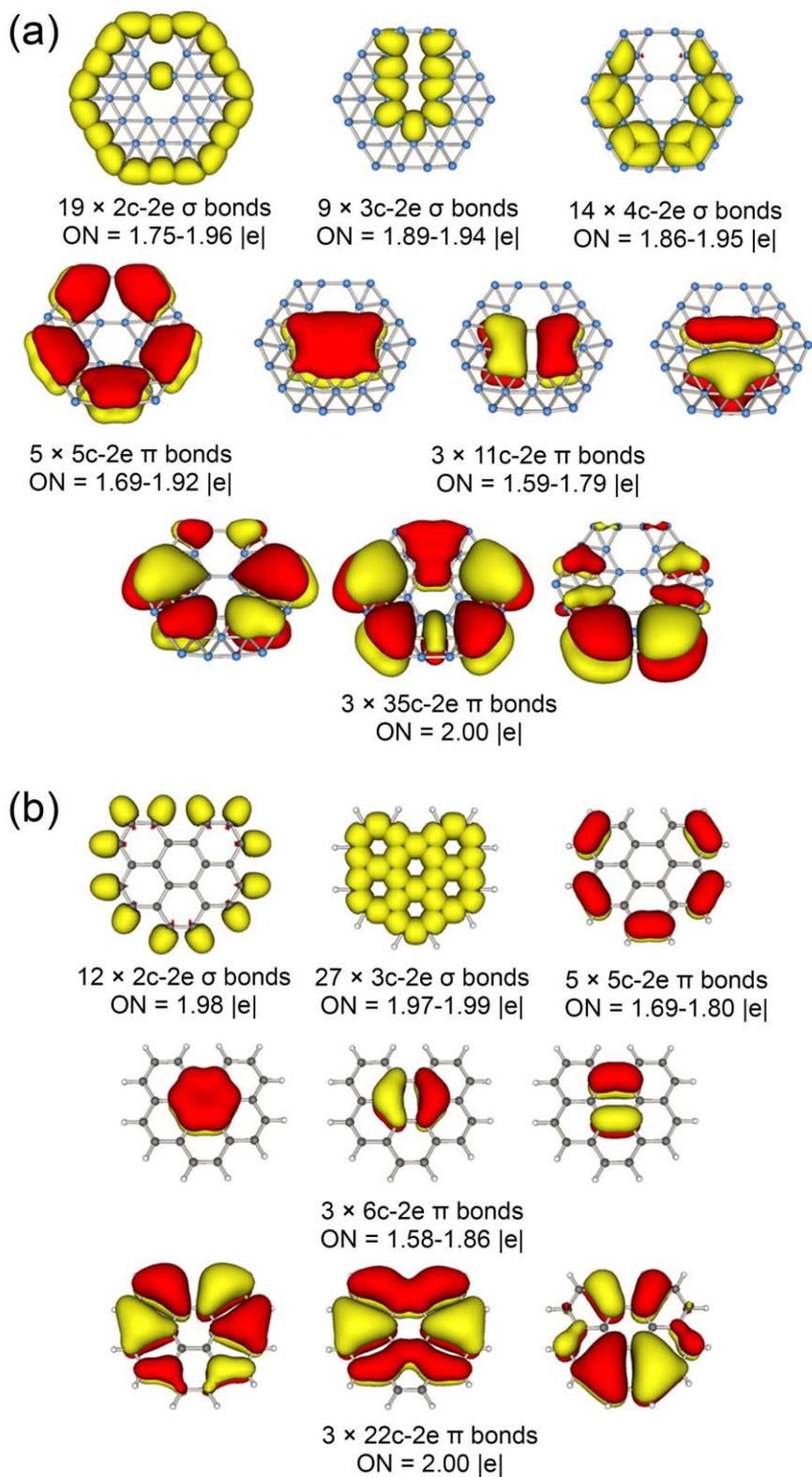

 图 8.6 (a)  $B_{35}^-$  ( $C_s, {}^1A'$ )和(b)  $C_{22}H_{12}$  ( $C_{2v}, {}^1A_1$ )AdNDP成键分析对比。

Fig. 8.6 Results of AdNDP analyses for (a)  $B_{35}^-$  ( $C_s, {}^1A'$ ), (b)  $C_{22}H_{12}$  ( $C_{2v}, {}^1A_1$ ). Occupation numbers (ONs) are indicated.

边形孔洞所共享的B-B 2c-2e  $\sigma$ 键；围绕双胞胎六边形孔洞的9个3c-2e  $\sigma$ 键；贯通分子外围 $B_{18}$ 环和中间 $B_{12}$ 环的14个4c-2e  $\sigma$ 键。平面硼团簇中的外围B原子通常形成2c-2e  $\sigma$ 键<sup>[40,42,43,45,47,48,136,241,257,258]</sup>，而在平面团簇内部出现2c-2e  $\sigma$ 键的情况则非常少见。早先，仅在 $B_{21}^-$ 两个毗邻五边形孔洞之间的一对硼原子上观测到有类似的分子内2c-2e  $\sigma$ 键<sup>[139]</sup>。

$B_{35}^-$ 团簇的 $\pi$ 成键模式非常有趣，AdNDP分析显示该结构的11个 $\pi$ 键可被划分为3套不同的 $\pi$ 体系：5个5c-2e  $\pi$ 键，3个11c-2e  $\pi$ 键和3个35c-2e  $\pi$ 键。每套 $\pi$ 体系的 $\pi$ 电子数目都符合 $4n+2$ 休克尔芳香性规则。因此， $B_{35}^-$ 团簇可被认为是独特的三重 $\pi$ 芳香性体系。更有趣的是，我们发现 $B_{35}^-$ 与稠环芳香性碳氢化物苯并[g,h,i]苝(benzo(g,h,i)perylene,  $C_{22}H_{12}$ )的 $\pi$ 轨道几乎完全相似(图8.5 (b)和8.6 (b))。AdNDP分析表明 $C_{22}H_{12}$ 的11个 $\pi$ 键同样可被划分为类似 $B_{35}^-$ 的三套独立 $\pi$ 体系。特别需要说明的是 $C_{22}H_{12}$ 中的5个定域C-C 2c-2e  $\pi$ 键对应于 $B_{35}^-$ 中的5个离域5c-2e  $\pi$ 键，这一发现不禁让人想起双链纳米带富硼团簇(我们将之命名为polyboroene)中 $B_4$ 或 $B_5$ 单元等价于共轭多烯中的C-C单元。Wang等人对阴离子硼团簇的系统研究发现许多硼团簇都具有与芳香性碳氢化物类似的 $\pi$ 成键模式<sup>[38,40,42,43,45,47,48,131,133,136,241,257,258]</sup>， $B_{35}^-$ 的发现为硼团簇可以作为碳氢化物类似物又增添了新的实例。

### 8.6.3 $B_{35}$ 和 $\beta$ -sheet 单层硼

大量理论预测表明， $C_{6v}$   $B_{36}$ 中心的六边形孔洞对2D硼层结构结构至关重要。 $B_{36}$ 结构上轻微的面内-面外变形事实上是由边界效应所引起的，也就是， $B_{36}$ 趋向于形成比分子内部B-B更强、更短的外围B-B键<sup>[242,259]</sup>。有趣的是， $B_{35}^{-0}$ 中的第二个六边形孔洞会导致非常轻微的结构变形，事实上这种变形致使 $B_{35}^{-0}$ 团簇较 $B_{36}$ 更加平面化，这一现象进一步证实六边形孔洞对稳定硼墨烯具有重要意义。 $B_{36}$ 团簇可被看作是构造具有孤立六边形孔洞硼墨烯或者 $\alpha$ -sheet硼层的结构基元。 $\beta$ -sheet特指包含双胞胎六边形孔洞或毗邻六边形孔洞的单原子硼层<sup>[69,251]</sup>。自最初理论上预测出稳定的 $\alpha$ -和 $\beta$ -sheet以来，许多具有不同六边形孔隙率和不同六边形排列方式的单原子硼层被相继提出<sup>[63,71,73,75,253-255]</sup>。我们发现平面 $B_{35}$ 团簇事实上因其结构上更具灵活性可用于构造各种包含六边形孔洞(THV)或六边形和THV混合孔洞的硼墨烯。如图8.7所示是两种不同排列方式所构造的硼墨烯结构示意图。总的来说，通过 $B_{35}$ 我们可以构造出具备各种六边形孔隙率的单原子硼层。

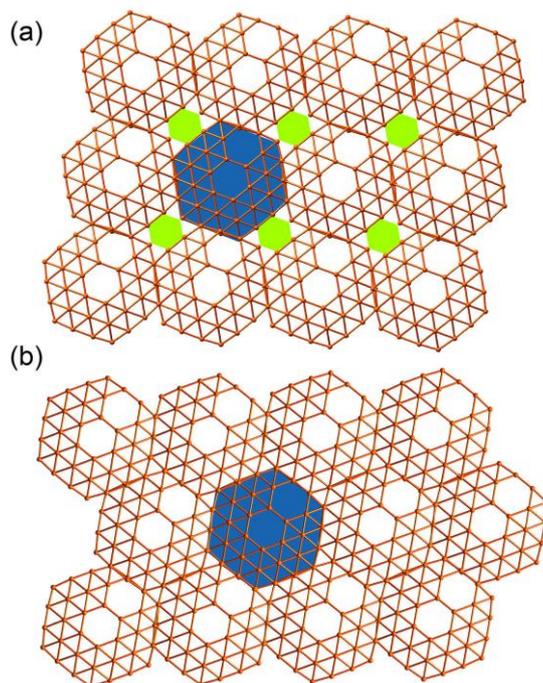


图 8.7 由平面双胞胎六边形孔洞  $B_{35}$  以不同排列方式所构造的硼烯结构示意图。蓝色阴影区域代表一个  $B_{35}$  单元，(a) 中的绿色阴影区域代表因  $B_{35}$  单元特殊排列方式所形成的单六边形孔洞。

Fig. 8.7 Schematic drawings of borophenes constructed from two different arrangements of the planar hexagonal  $B_{35}$  motif. The blue shaded areas represent a single  $B_{35}$  unit and the green shaded areas in (a) indicate mono-hexagonal vacancies as a result of the arrangement of the  $B_{35}$  units.

## 8.7 本章小结

本章节我们主要研究  $B_{35}^-$  和  $B_{35}$  团簇的几何构型和化学成键，结果表明它们的全局极小结构都是包含双胞胎六边形孔洞的准平面结构。这种非常具有特色的结构可被视作是从六边形  $B_{36}$  结构中扣除一个内部原子后所形成的。化学成键分析显示闭壳层  $B_{35}^-$  团簇类似于稠环芳香性碳氢化物苯并 [g,h,i] 苝 (benzo(g,h,i)perylene,  $C_{22}H_{12}$ )，拥有三套独立的  $\pi$  体系，呈现出独特的三重  $\pi$  芳香性。包含双胞胎六边形孔洞 (THV, twin-hexagonal vacancy) 的  $B_{35}$  团簇是一种更具灵活性的新型结构基元，可用于构造与  $\beta$ -sheet 相关的具有双胞胎六边形孔洞 (THV) 或六边形孔洞与 THV 混合排布的硼烯结构。 $B_{35}$  结构的独特性及其与  $\beta$ -sheet 的联系进一步为硼烯的可行性研究提供实验证据。

## 第四部分 硼球烯家族的发现



## 第九章 硼球烯的发现

### ——笼状全硼富勒烯 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ 的理论和实验证据

#### 9.1 引言

自 1985 年  $C_{60}$  富勒烯<sup>[3]</sup>发现之后近二十年来,人们一直在思索类似  $C_{60}$  的硼基富勒烯  $B_{60}$  结构存在的可能性。近年来,虽然有一些关于全硼富勒烯结构的理论预测<sup>[58,265]</sup>,但到目前仍未找到硼基富勒烯存在的实验证据。另外,相关硼团簇质谱实验中,并未观测到  $B_{60}$  的特殊谱峰, $B_{60}$  的稳定性因此遭到质疑<sup>[57]</sup>。在过去的十年里,人们通过理论结合实验的方法系统地研究并阐述了硼团簇的几何构型和电子结构演变过程,并由此勾勒出一个全新且奇妙的平面硼团簇领域<sup>[40,44,45,47,48,54,241,242]</sup>。自本世纪初,Wang 等人研究发现,因为离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键的成键本质,阴离子硼团簇  $B_3^-$ – $B_{27}^-$  都保持平面或者准平面结构<sup>[47,241]</sup>。除团簇研究外,在硼研究领域中也有一些低维度硼纳米结构的理论预测<sup>[69,70,266]</sup>。最近,光电子能谱实验证明  $B_{36}^-$  是分子几何中心包含完美六边形孔洞的准平面结构,该结构为单原子厚度的二维硼层结构  $\alpha$ -sheet 提供实验上的可行性依据<sup>[242,259]</sup>。直到 2007 年,Yakobson 等人基于  $C_{60}$  富勒烯结构提出了完美笼状  $B_{80}$  结构<sup>[58]</sup>,激起了人们对硼基富勒烯的研究热情<sup>[63,65,67,76,267-270]</sup>。但进一步的理论研究结果证明  $B_{80}$  更倾向于形成核-壳(core-shell)结构<sup>[59-62]</sup>,因此是否存在硼基富勒烯结构仍是一个悬而未决的问题。本章我们主要讨论的是  $B_{40}^-$  团簇光电子能谱实验表征和理论预测。结果表明,在  $B_{40}^-$  光谱实验中可以同时观测到一个由硼-硼双链交织而成的笼状结构和一个具有毗邻六边形孔洞的准平面结构,笼状  $B_{40}^-$  在能量上稍微高于全局极小准平面结构。但对于中性  $B_{40}$  团簇,分子表面完全被离域电子所覆盖(这种特殊的化学成键模式在已知团簇中尚未出现过)的全硼富勒烯结构以压倒性的优势成为其全局极小结构。

#### 9.2 实验与理论方法

##### 9.2.1 实验方法

实验部分光谱数据来源于配备有激光蒸发团簇源的磁瓶式光电子能谱装置<sup>[108]</sup>。简单地说,装置中通入含有 5% Ar 气的 He 载气,激光溅射富含  $^{10}B$  同位素盘状靶材所产生的  $B_{40}^-$  团簇被载气带入飞行时间质谱仪进行质量选择。电子脱附实验分别在 193 nm (6.424 eV) 和 266 nm (4.661 eV) 两种光子能量下通过磁瓶式电

子分析仪进行。所得实验光谱用已知的  $\text{Au}^-$  和  $\text{Rh}^-$  光谱进行校准。该装置的能量分辨率为  $\Delta E/E \approx 2.5\%$ ，也就是  $1 \text{ eV}$  动能的电子能量分辨率大约为  $25 \text{ meV}$ 。

### 9.2.2 理论方法

关于  $\text{B}_{40}^-$  的势能面扫描，采用随机表面行走搜索算法(Stochastic Surface Walking, SSW)<sup>[117]</sup>和以盆跳跃算法(Basin Hopping, BH)为基础的 TGmin 搜索程序<sup>[242, 271]</sup>交叉进行。对于笼状结构的搜索，首先是基于随机分布在球形盒子中的 40 个原子，运行 16 组相互独立的 SSW 进程，总计得到 3027 极小结构， $D_{2d}$  富勒烯笼状结构是该运算水平上的全局极小结构。随后，为了验证该笼状结构的稳定性，又从  $D_{2d}$  笼状结构出发分别执行了 40 组 SSW 运算，在所得的 3565 个极小结构中并未发现较  $D_{2d}$  笼状结构更稳定的异构体。此外，由于原子数目小于 40 的阴离子硼团簇均为平面或准平面结构的缘故，需要对平面  $\text{B}_{40}^-$  做针对性搜索。我们参照已发表的小尺寸阴离子硼团簇，根据化学直觉猜测构建得到准平面  $C_s \text{B}_{40}^-$ ，24 组独立的以该结构为起点的 SSW 运算可以证明该  $C_s$  平面结构的稳定性。笼状  $D_{2d} \text{B}_{40}^-$  和准平面  $C_s \text{B}_{40}^-$  这两个极小结构位于势能面上两个充分分离的“漏斗”底部，在当前 SSW 进程中这两个构型截然不同的结构不可能发生相互转化。为进一步确保 SSW 搜索结果的准确性，我们同时用 TGmin 搜索程序对  $\text{B}_{40}^-$  团簇进行了平行搜索。TGmin 是以盆跳跃算法(Basin Hopping, BH)为基础，增设了预优化、结构相似性快速识别等优化算法以降低搜索范围的搜索程序， $\text{B}_{36}^-$  全局极小的结构的确定是该程序的很好应用实例。TGmin 对平面和非平面  $\text{B}_{40}^-$  的搜索，得到了包括笼状  $D_{2d} \text{B}_{40}^-$  在内的 5300 多个结构，很好的验证了 SSW 的搜索结果。对中性  $\text{B}_{40}$  的搜索，分别用 SSW 和 TGmin 搜索进程，采取相似的策略进行了全局极小搜索。搜索所得低能量异构体分别在 PBE<sup>[100]</sup>，PBE0<sup>[102]</sup>和 TPSSh<sup>[103]</sup>水平上采用 6-311+G\*基组<sup>[228]</sup>进行结构优化和频率计算。为确保低能量异构体相对能量的准确性，我们又对最稳定的笼状和平面结构进行了更精确的 CCSD/6-31G\* 单点能计算。对基态结构的 ADE 和 VDE 计算在 DFT 水平进行，激发态的 VDE 值和 PES 模拟则在 TDDFT 水平进行<sup>[193]</sup>。本章节中 CCSD 单点能计算通过 NWChem<sup>[272]</sup>和 MOLPRO 程序<sup>[106]</sup>完成，除此之外其余同电子结构相关的计算均是通过 Gaussian09 程序<sup>[105]</sup>完成。

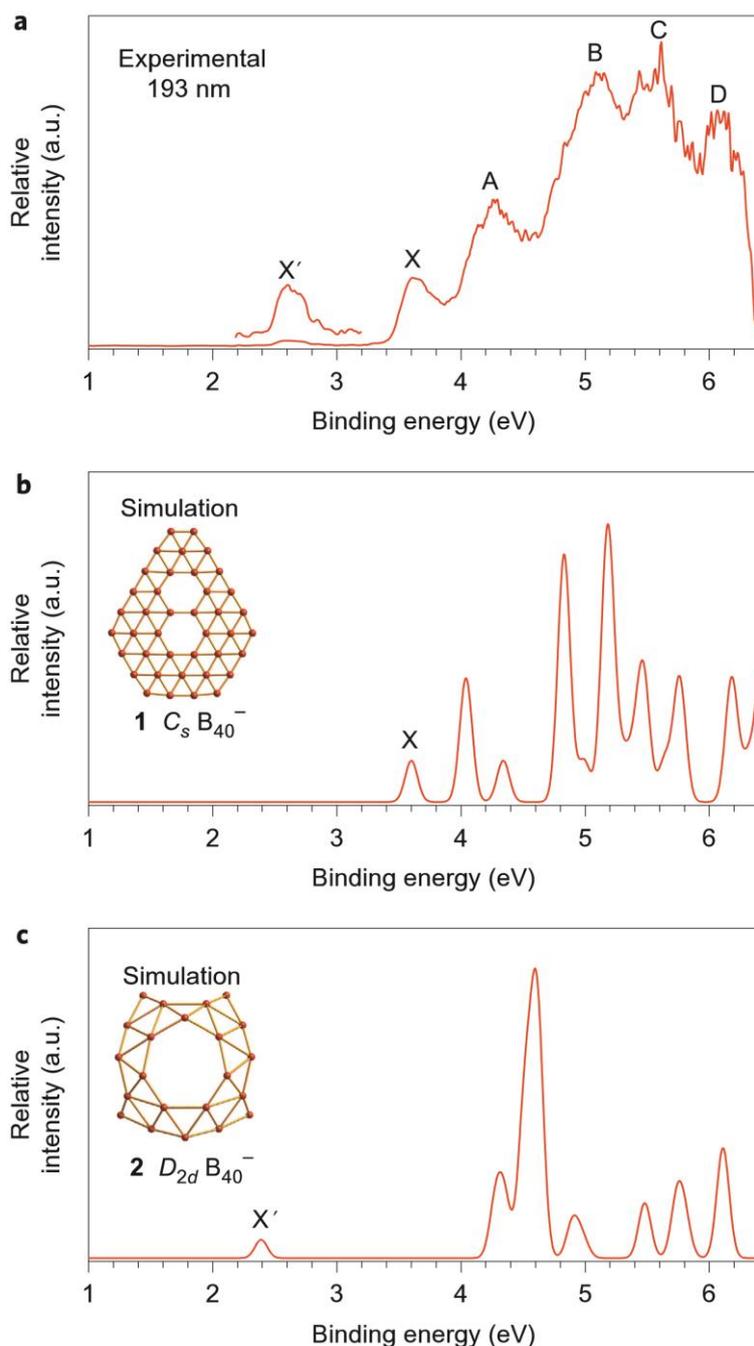


图 9.1 (a)  $B_{40}^-$  团簇在 193 nm (6.424 eV) 光子能量下的光电子能谱与 PBE0 水平下全局极小结构  $1 C_s B_{40}^- (^2A')$  (b) 和低能量结构  $2 D_{2d} B_{40}^- (^2B_2)$  (c) 的光电子能谱模拟图对比。图 a 中的插图是  $\sim 2.6$  eV 结合能区域的弱带 X' 谱峰放大八倍之后的效果图。

Fig. 9.1 (a) Photoelectron spectrum of the  $B_{40}^-$  cluster at 193 nm (6.424 eV) detachment photon energy and comparison with simulated spectra of the global minimum (b,  $1 C_s B_{40}^- (^2A')$ ) and low-lying isomer (c,  $2 D_{2d} B_{40}^- (^2B_2)$ ) of  $B_{40}^-$ . The inset for the weak band X' at  $\sim 2.6$  eV binding energy is magnified eight times to show the details.

## 9.3 实验与理论结果

### 9.3.1 实验谱图分析

$B_{40}^-$  团簇产生于激光蒸发超声速源，并通过光电子能谱进行表征<sup>[108]</sup>。图 9.1 (a)和图 9.2 分别展示出 193 nm (6.424 eV) 和 266 nm (4.661 eV)两种光子能量下产生的光电子能谱图，X'、X、A、B、C 和 D 表示实验上观测到的从阴离子  $B_{40}^-$  到中性  $B_{40}$  终态的光电子跃迁。从实验谱图分析可知， $B_{40}^-$  因其特殊的电子性质而很明显地区别于其它硼团簇，该实验光谱的特殊性表现如于：① 如此大尺寸团簇的光谱，整体上却呈现超乎寻常的简洁图样；② 主要光谱带 X'具有非常低的垂直电子脱附能(VDE =  $2.62 \pm 0.05$  eV)。这预示着 X'代表着一个结构奇特的  $B_{40}^-$  异构体，该结构拥有比目前已知负离子  $B_n^-$  团簇更低的电子结合能；③ X'、X 带 (VDE =  $3.63 \pm 0.05$  eV)和 A 带(VDE =  $4.24 \pm 0.03$  eV) 被充分分离，如此大的光谱带隙说明中性  $B_{40}$  的最高占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低空轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)之间存在很大的能隙，也就是说中性  $B_{40}$  是异常稳定的团簇。④高结合能谱峰也被清晰地观测到，B 带(VDE = 5.10 eV)、C 带(VDE = 5.55 eV)和 D 带(VDE = 6.08 eV)。

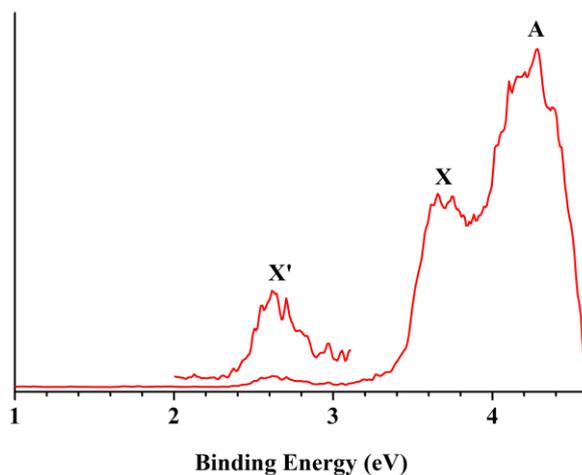


图 9.2  $B_{40}^-$  团簇在 266 nm (4.661 eV)光子能量下的光电子能谱。图中的插图是~2.6 eV 结合能区域的弱带 X'谱峰放大八倍之后的效果图。

Fig. 9.2 Photoelectron spectrum of the  $B_{40}^-$  cluster at 266 nm (4.661 eV) detachment photon energy. The inset for the weak band X' at ~2.6 eV binding energy is magnified eight times to show the details.

正如早先已被研究的小尺寸阴离子  $B_n^-$  团簇<sup>[40,44,45,47,48,241,242]</sup>和最新报道的

$B_{36}^-$  团簇光谱解析及结构预测的那样<sup>[242]</sup>，高分辨率光电子能谱特征峰类似于“电子指纹”，可以通过实验与理论计算结果进行“指纹”对照来确定  $B_{40}^-$  的结构。此外，X'和 X 带的强度比率在改变超音速膨胀条件时会发生轻微的变化，这意味着 X'带和 X 带源自于  $B_{40}^-$  团簇中两个可以共存的异构体。实验测得 X'带和 X 带的绝热电子剥离能 ADE 分别为  $2.50 \pm 0.05$  eV 和  $3.51 \pm 0.05$  eV，该值对应于相应中性团簇的电子亲和能 EA。与已知拥有较低 ADE 值的  $B_{36}^-$  (ADE = 3.12 eV)<sup>[242]</sup> 和  $B_{24}^-$  (ADE = 3.55 eV)<sup>[241]</sup> 相比， $B_{40}^-$  实验光谱中 X'带呈现更低的 ADE 值，这表明硼团簇在  $B_{40}^-$  尺寸处可能发生了很大的结构转变。

### 9.3.2 结构搜索

采用随机表面行走算法(SSW)和盆跳跃(BH)算法，对  $B_{40}^-$  和  $B_{40}$  进行“无偏”的全局极小结构搜索。搜索所得低能量异构体，分别在 PBE、PBE0 和 TPSSh 三种密度泛函理论(DFT)方法下采用 6-311+G\* 基组作全面优化并进行相对能量计算。图 9.3 和 9.4 分别给出了与  $B_{40}^-$  和  $B_{40}$  全局极小结构相对能量在 1.5 eV 之内的所有低能量异构体及它们在 PBE、PBE0 和 TPSSh 三种 DFT 方法下的相对能量。经过之前大量阴离子  $B_n^-$  团簇研究工作的检验，发现 PBE0/6-311+G\* 这一理论水平比较适用于硼团簇研究<sup>[44,45,54,241,242]</sup>，因此本文 PBE0 水平下的相对能量顺序应该是可靠的。由图 9.3 和 9.4 的数据可以很明显的看出，三种 DFT 水平下  $B_{40}^-$  和  $B_{40}$  能量最低的两个异构体都是  $C_s$  准平面双孔结构和  $D_{2d}$  3D 笼状结构。为了便于展开讨论，图 9.5 给出了以上四个结构的俯视图及侧视图。 $B_{40}^-$  最低能量的两个异构体，结构 1 和结构 2，在三种 DFT 方法下的相对能量大致都为 ~2 kcal/mol。为了更精确的计算它们的相对能量，我们又进一步在 PBE0 几何结构基础上采用 CCSD/6-31G\* 单点计算得到它们的相对能量为 1.7 kcal/mol，这与 DFT 的计算结果基本一致。

为了更好地对  $B_{40}^-$  势能面有个整体的认识，图 9.6 (a) 给出了根据  $B_{40}^-$  低能量异构体相对能量值所绘制的构型能量谱图，具有代表性的结构(准平面、笼状、双环及三环管状异构体)依照相对能量从低到高的顺序列于能量谱右侧。很显然， $B_{40}^-$  的势能面是相对“崎岖”不平的，与全局极小结构 1 相对能量在 1 eV 以内的十个低能量异构体要么是准平面构型要么是笼状构型，典型的双环和三环管状结构能量都相对较高(图 9.3 和 9.6 (a))。对于中性  $B_{40}$  团簇，笼状结构 4 ( $D_{2d}$ ,  $^1A_1$ ) 可以很清晰的跟其它异构体区分开来(图 9.6 (b))，明显地可被界定为  $B_{40}$  的全局极小结构。PBE0 水平下，能量至少比结构 4 高 0.5 eV 的三个低能量异构体也都

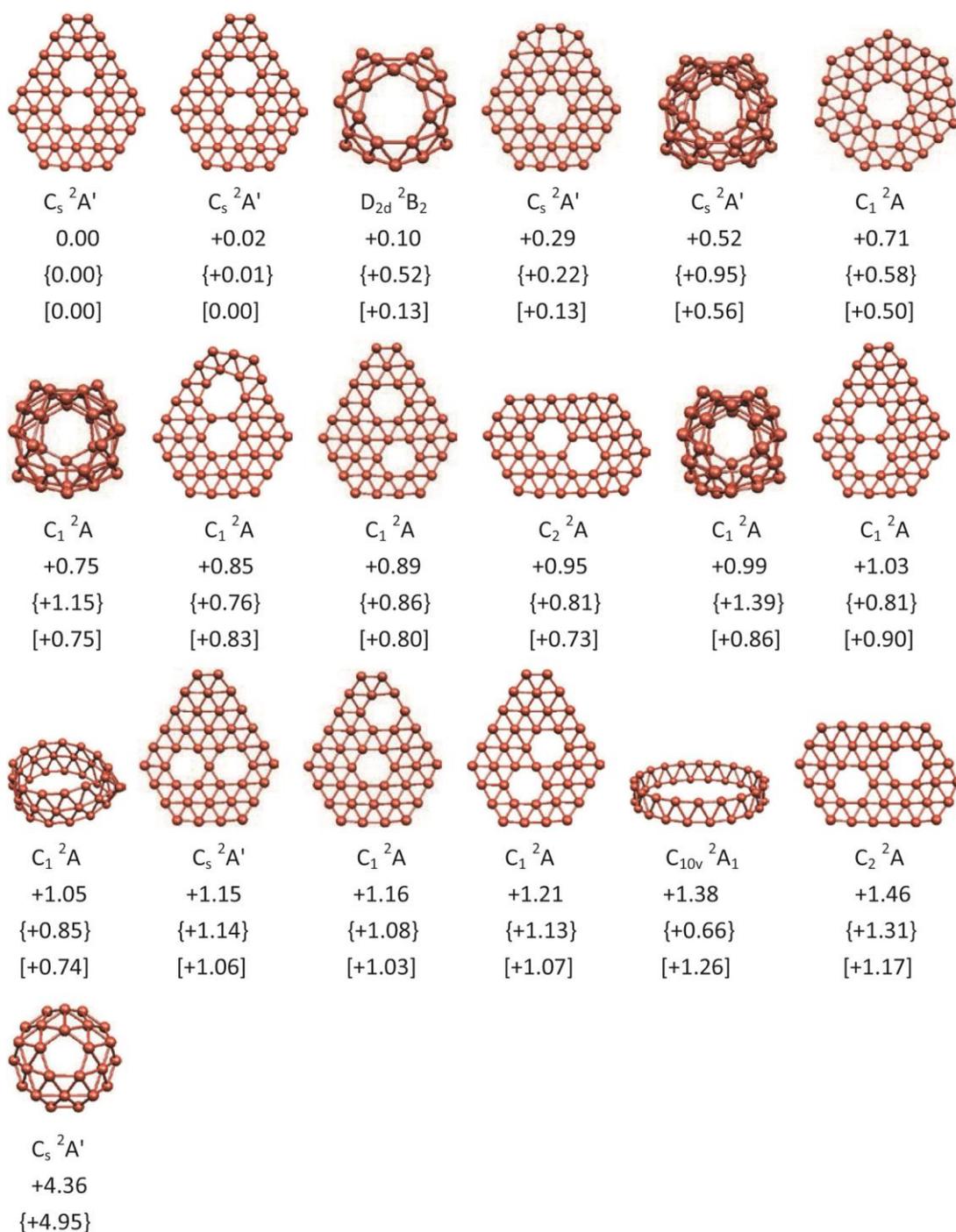


图 9.3  $B_{40}^-$  的低能量异构体。分别在 PBE0/6-311+G\*, TPSSH/6-311+G\* (花括号中的数据) 和 PBE/6-311+G\* (方括号中的数据) 三种理论方法下计算它们的相对能量。相对能量单位是 eV。

Fig. 9.3 Low-lying isomers of  $B_{40}^-$ , with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G\*, TPSSH/6-311+G\* (in curly brackets), and PBE/6-311+G\* levels (in square brackets), respectively.

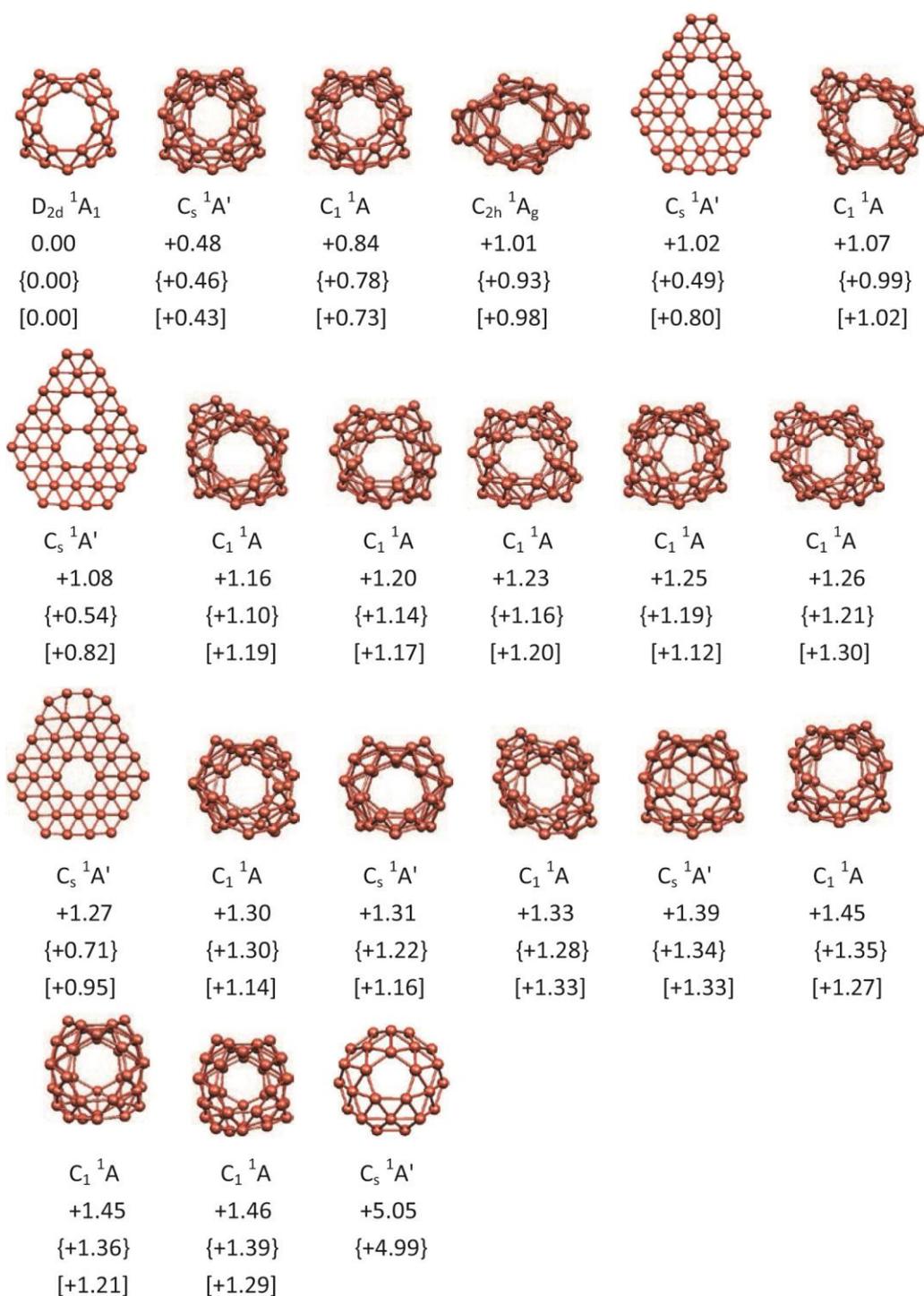


图 9.4  $B_{40}$  的低能量异构体。分别在 PBE0/6-311+G\*, TPSSh/6-311+G\* (花括号中的数据)和 PBE/6-311+G\* (方括号中的数据)三种理论方法下计算它们的相对能量。相对能量单位是 eV。

Fig. 9.4 Low-lying isomers of  $B_{40}$ , with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G\*, TPSSh/6-311+G\* (in curly brackets), and PBE/6-311+G\* levels (in square brackets), respectively.

具有笼状构型(可认为是结构**4**的位置异构体)。最靠近结构**4**的准平面结构**3**( $B_{40}$ ,  $^1A'$ ) (也就是  $B_{40}^-$  全局极小结构**1** 所对应的中性团簇)在 PBE0 水平较结构**4** 能量高大约 1 eV。显然,  $B_{40}^-$  团簇趋向于形成准平面结构, 而  $B_{40}$  中性团簇中笼状结构则占有绝对的优势。

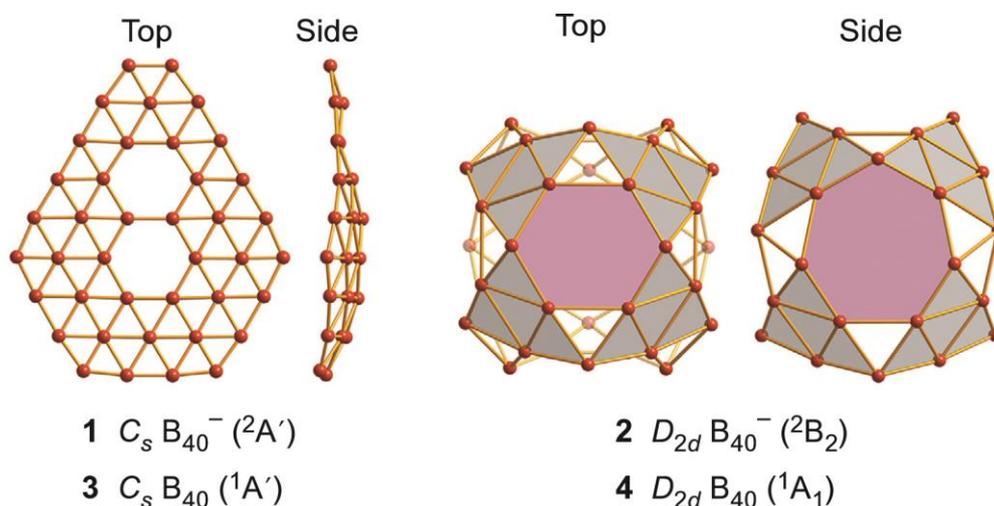


图 9.5  $B_{40}^-$  和  $B_{40}$  在 PBE0/6-311+G\* 水平下能量最低的两个异构体。括号中的符号代表结构的电子态。笼状结构中的六/七边形孔洞和  $B_6$  三角形结构单元分别用紫色和灰色阴影进行标记。

Fig. 9.5 Top and side views of the global minimum and low-lying isomers of  $B_{40}^-$  and  $B_{40}$  at the PBE0/6-311+G\* level. The symbols in parentheses represent the spectroscopic states of each species. The hexagonal face of the top view of the cage structure is shaded in purple, along with four  $B_6$  triangles shaded in grey. In the side view of the cage structure, the heptagonal face is shaded in purple along with four  $B_6$  triangles shaded in grey. There are two hexagonal and four heptagonal faces on the cage surface.

### 9.3.3 实验与理论结果对比

为了确定  $B_{40}^-$  的全局极小结构和低能量异构体, 我们采用 TDDFT 方法计算了一系列  $B_{40}^-$  低能量异构体的 ADE 和 VDE 值并于实验数据进行对比。图 9.1 给出了结构**1** 和结构**2** 的模拟光谱与实验光谱对照图。明显地, 无论结构**1** 或结构**2** 都不能单独的重现实验光谱。然而, 将二者结合后则可以非常好地解释所有实验数据。结构**1** 在 PBE0 水平给出的基态 ADE/VDE 为 3.51/3.60 eV, 这与实验测量 X 谱峰的 ADE/VDE 值 3.51/3.63 eV 保持一致。结构**1** 的高结合能跃迁与实

验观测到的 A–D 谱峰也吻合较好, 实验 A–D 谱峰很明显都包含有多重电子剥离通道。

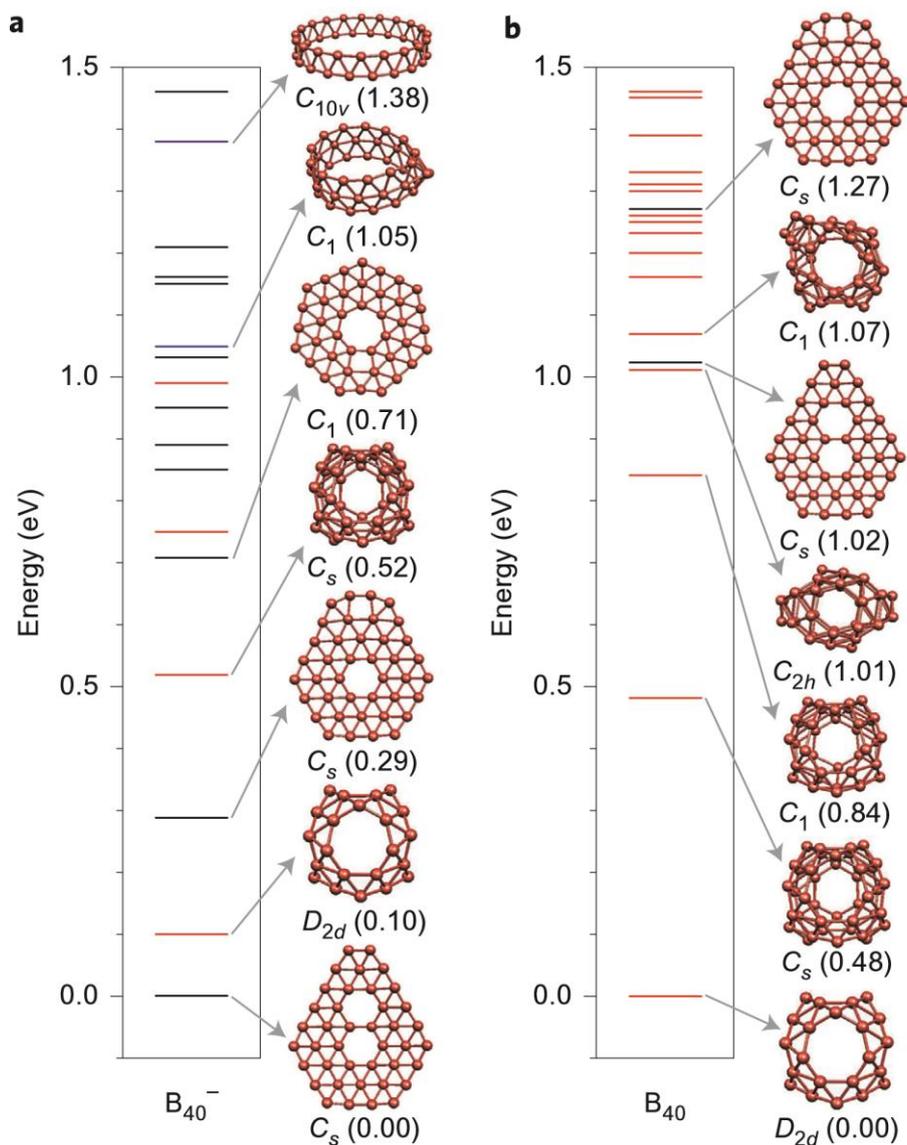


图 9.6 (a)  $B_{40}^-$  和 (b)  $B_{40}$  在 PBE0/6-311+G\* 水平的构型能量谱图。以全局极小结构的能量作为零点。黑色横线代表准平面结构, 红色横线代表富勒烯笼状结构, 紫色和蓝色横线则分别代表双环和三环管状结构。

Fig. 9.6 Configurational energy spectra of (a)  $B_{40}^-$  and (b)  $B_{40}$  at the PBE0/6-311+G\* level. The energies of the global minima are taken to be zero. Black, quasi-planar structures; red, fullerene-like cages; violet, double-ring tubular structures; blue, triple-ring tubular structure.

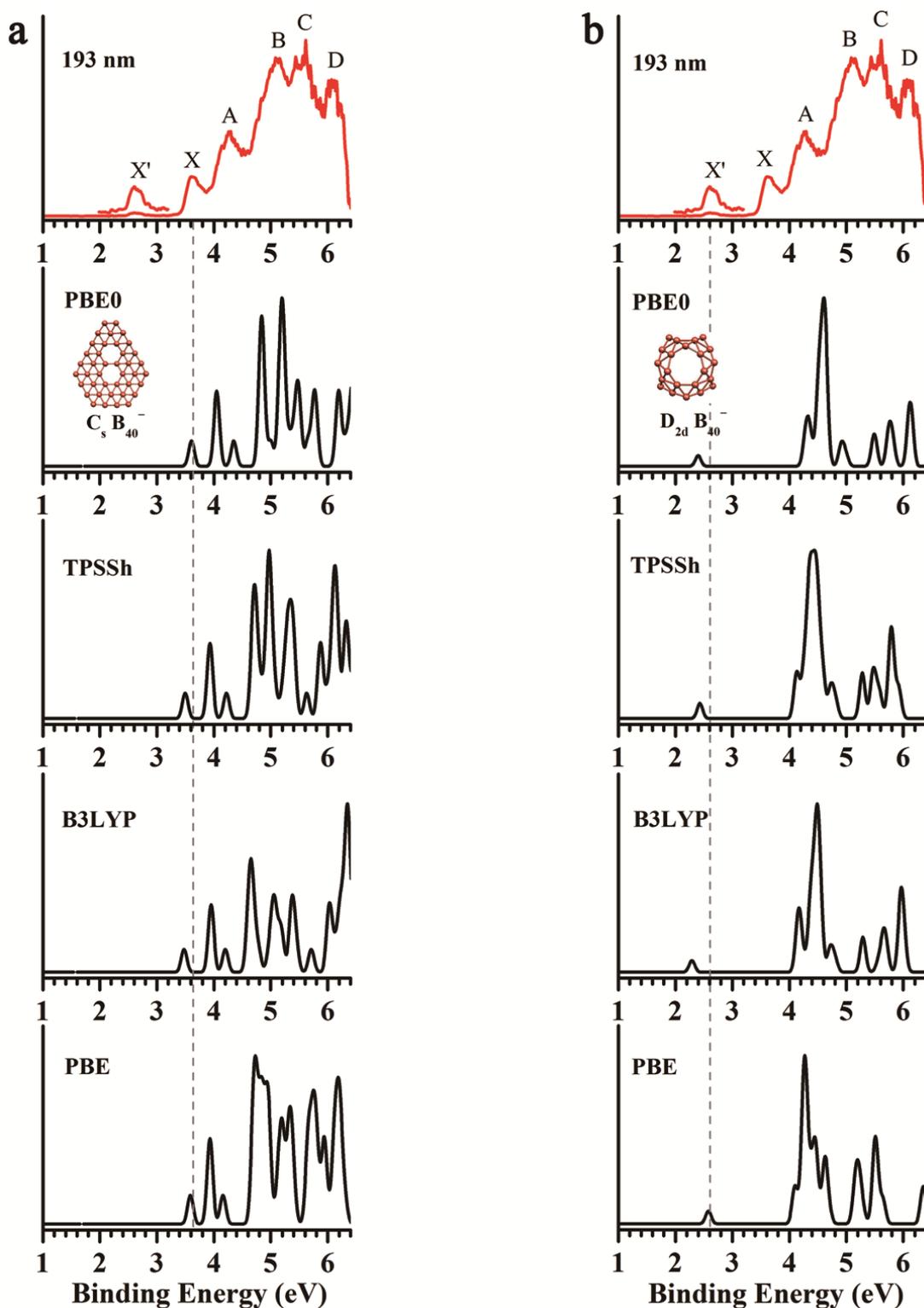


图 9.7 在 PBE0, TPSSh, B3LYP 和 PBE 水平下(a)准平面  $C_s B_{40}^-$  和(b) 笼状  $D_{2d} B_{40}^-$  的光电子模拟谱图与 193 nm 下实验光电子能谱对比。

Fig. 9.7 Simulated photoelectron spectra of (a) the quasi-planar  $C_s B_{40}^-$  and (b) cage-like  $D_{2d} B_{40}^-$  at PBE0, TPSSh, B3LYP and PBE levels, as compared to the experimental 193 nm spectrum.

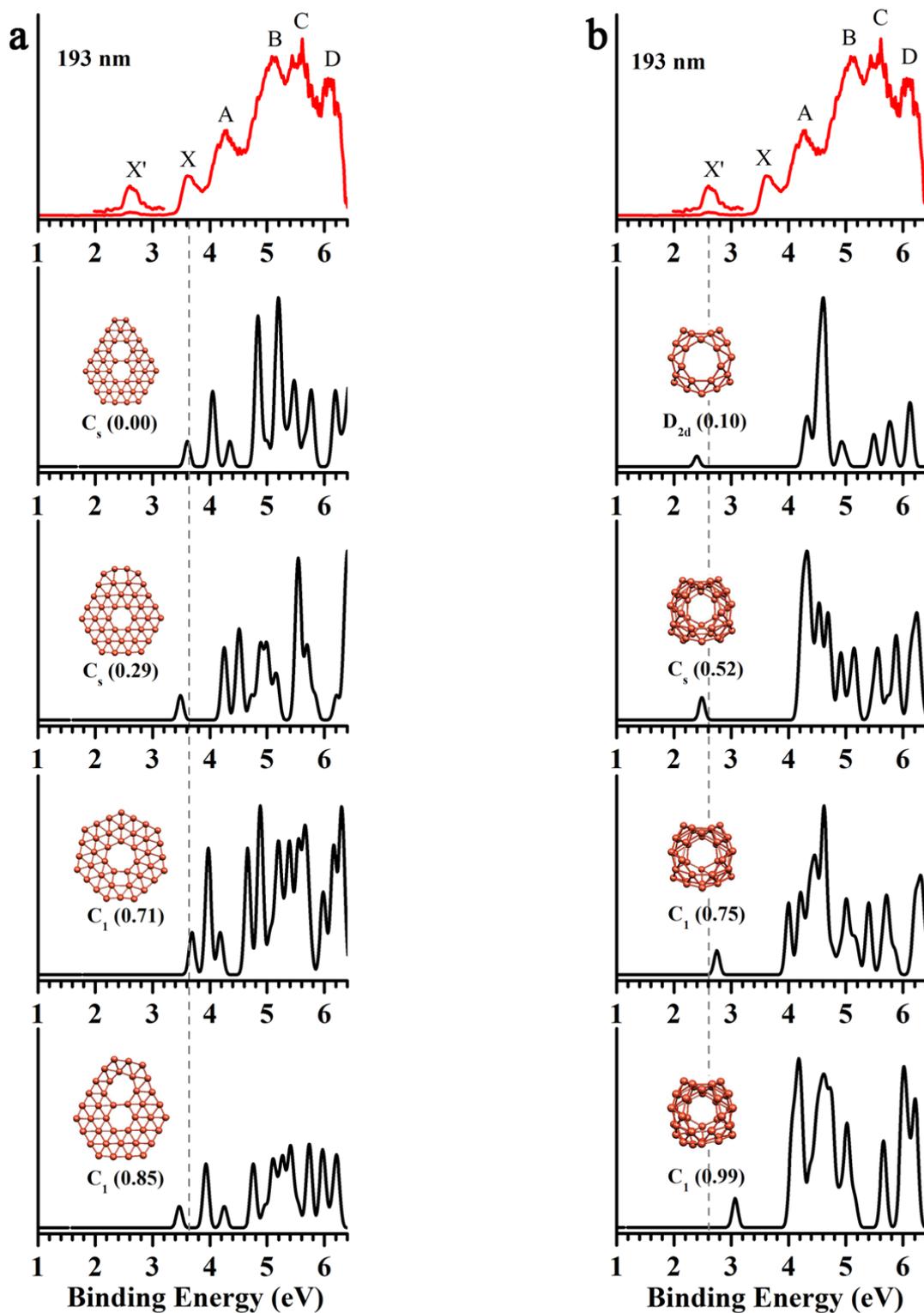


图 9.8 在 PBE0 水平下(a)能量最低四个准平面  $B_{40}^{-}$  异构体和(b)能量最低四个笼状结构的光电子模拟谱图与 193 nm 下实验光电子能谱对比。

Fig. 9.8 Simulated photoelectron spectra of the four lowest-lying (a) quasi-planar isomers and (b) cage-like isomers of  $B_{40}^{-}$ , as compared to the experimental 193 nm spectrum.

然而, PBE0 水平下计算得到结构 **2** 的基态 ADE/VDE 为 2.39/2.39 eV, 这一结果非常接近于实验 X' 谱峰 ADE/VDE 的测量值: 2.50/2.62 eV。由于结构 **2** 与结构 **1** 高结合能跃迁相互重叠, 详细的指认和区分它们是不可行性。即便如此, 因为结构 **2** 的能量稍微高一些, 可预期的结果是结构 **2** 对实验光谱的贡献是次要的。另外, 我们还在 TPSSh, B3LYP 和 PBE 水平对结构 **1** 和结构 **2** 进行了光谱模拟(图 9.7), 分别都得出同图 9.2 (b)和(c)相似的光谱模式。有趣的是,  $B_{40}^-$  团簇所有的四个低能量笼状异构体(可被看作是结构 **2** 的位置异构体)都可以产生一个接近 2.6 eV 的 VDE 值, 而所有的四个低能量准平面结构又都可以给出一个接近 3.6 eV 的第一 VDE 值(图 9.8)。这些结果进一步支持需要通过笼状结构和准平面结构相互结合方能解释  $B_{40}^-$  实验光电子能谱的结论。

## 9.4 结果讨论

### 9.4.1 首例全硼富勒烯

尽管理论水平上已经有大量关于硼笼状结构的预测和探索<sup>[58-63,65,67,76,267-270]</sup>, 但  $B_{40}^-$  团簇结构 **2** 是迄今为止在实验上得到合成和表征的第一例全硼富勒烯。结构 **2** 及其对应的中性团簇结构 **4** 都具有  $D_{2d}$  对称性, 包含 16 个四配位硼原子和 24 个五配位硼原子。全硼富勒烯结构 **2** 和 **4** 都沿着分子的二重主轴稍有拉长, 结构顶部和底部有两个相互交错相对的六边形孔洞, 结构腰则分布着两两重叠相对的四个七边形孔洞(图 9.5 中用紫色阴影标记出了结构 **2** 和 **4** 的六边形和七边形孔洞)。这些结构与带孔的中国红灯笼非常相似, 分子垂直方向上两个凸起的六边形可作为灯笼帽, 而七边形孔洞周围的四条 B-B 双链可作为支撑灯笼的龙骨。全硼富勒烯结构可被看作是由 12 条 B-B 双链(分别为水平方向的 8 条  $B_9$  带和垂直方向的 4 条  $B_{10}$  带)相互交织而成。或者,  $B_{40}$  笼状结构也可以看成是由等价的近乎完美平面的八个密堆积  $B_6$  三角形构建而成(图 9.5 中用灰色阴影标记出了结构 **2** 和 **4** 的八个  $B_6$  三角形), 其中笼状结构上、下半球中的四个  $B_6$  三角形相互共享四个 B 顶点。作为凸多面体结构, 全硼富勒烯结构 **2** 和 **4** 是满足欧拉公式的:  $E$  (92 条棱) =  $F$  (48 个三角形面 + 2 个六边形面 + 4 个七边形面) +  $V$  (40 个顶点) - 2。需要特别指出的是, 在已知的硼团簇和理论预测的硼纳米材料中并未出现结构 **2** 和 **4** 中所观察到的七边形孔洞。

虽然有学者提出碳纳米管中七边形孔洞的存在是为了消除结构的曲率<sup>[273]</sup>, 但在任何原始的富勒烯结构中并未观测到有七边形孔洞。富勒烯中的 C 原子采取  $sp^2$  杂化, 完全由五边形和六边形孔洞组成的富勒烯呈现最小的表面张力。但

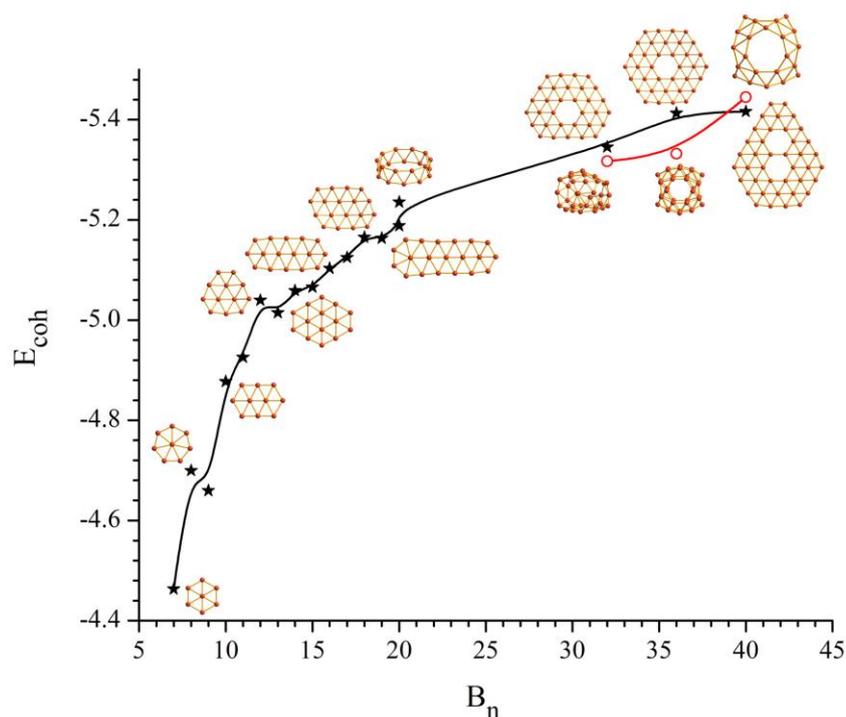


图 9.9 PBE0 水平计算得到的中性硼团簇  $B_n$  ( $n = 7-40$ ) 的单原子结合能。黑色形状图标代表二维平面结构或双环管状  $B_{20}$  结构。红色空心圆点代表  $B_{32}$ ,  $B_{36}$  和  $B_{40}$  笼状结构。

Fig. 9.9 The cohesive energies per atom for  $B_n$  ( $n = 7-40$ ) neutral clusters obtained at the PBE0 level of theory. The black stars stand for the planar, quasi-planar, or double-ring tubular ( $B_{20}$ ) structures of  $B_n$  ( $n = 7-40$ ). The red circles stand for the cage structures of  $B_{32}$ ,  $B_{36}$ , and  $B_{40}$ .

是，一些在实验上已被合成的卤代富勒烯表面则包含有七边形孔洞<sup>[274]</sup>。卤代富勒烯中的七边形孔洞似乎是为了释放由  $sp^3$  杂化所引起的张力，这些富勒烯团簇中的七边形孔洞都非完美的平面可以反映这一事实。从图 9.4 中结构 2 和结构 4 可以看出， $B_{40}$  笼状结构的表明并不平滑，其中七边形孔洞的作用可能类似于卤代富勒烯中的七边形，用以减小笼状结构的表面张力，因此而导致  $B_{40}$  笼状结构具有超乎寻常的稳定性。

为了进一步理解  $B_{40}$  全硼富勒烯的稳定性，我们在 PBE0 水平将笼状  $B_{40}$  和先前已被实验表征过的中性团簇的单原子结合能进行对比(图 9.9)。正如我们所预料的那样，随着团簇尺寸的增大(从  $B_7$  到  $B_{40}$ )，二维硼团簇的结合能呈递增趋势。有趣的是，从  $B_{32}$  开始出现低能量笼状结构。 $B_{32}$  和  $B_{36}$  的笼状异构体较它们相应二维平面结构的单原子结合能分别低 0.028 和 0.081 eV/per atom。预计在  $B_{38}$  处会发生二维平面和三维立体结构单原子结合能曲线的交叉，也就是说硼团簇在

$B_{38}$  左右可能会出现从二维平面结构到三维立体结构的过渡。虽然在阴离子  $B_{40}^-$  团簇中二维平面结构稍微稳定于笼状富勒烯结构，但在  $B_{40}$  中性团簇中富勒烯结构却占绝对的能量优势。 $B_{40}$  团簇的高度稳定性体现在其具有很大的 HOMO–LUMO 能隙，这也正是导致  $B_{40}^-$  富勒烯不稳定的直接因素。

分子动力学模拟结果表明，即使在 700 K 和 1000 K 持续高温下  $B_{40}$  富勒烯依旧是高度稳定的。另外我们还发现， $B_{40}$  富勒烯还拥有三维立体芳香性，在结构 **2** 和 **4** 几何中心计算得到的核独立化学位移值为(NICS)<sup>[198]</sup>分别为-43 和-42 ppm。

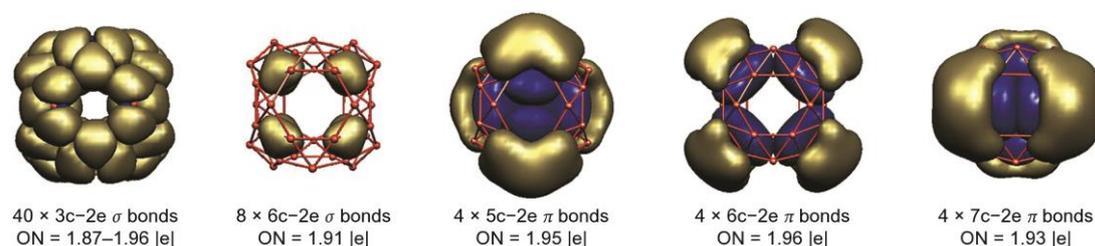


图 9.10  $B_{40}$  全硼富勒烯的 AdNDP 成键分析结果。

Fig. 9.10 Results of chemical bonding analyses for the  $B_{40}$  fullerene. The analyses were done using the AdNDP method.

#### 9.4.2 全硼富勒烯 $B_{40}$ 的化学成键

中性  $B_{40}$  富勒烯团簇具有超乎寻常的稳定性，这从其对应阴离子团簇模拟谱中巨大的 X–A 带隙(图 9.1 (c))可以寻得一些迹象。因为结构 **2** 和结构 **1** 高结合能特征峰的高度重叠，在实验谱图中无法直接观测到结构 **2** 的 X–A 带隙。PBE0 水平计算得到结构 **4** 的 HOMO–LUMO 能隙为 3.13 eV，同一理论水平下  $C_{60}$  的 HOMO–LUMO 能隙为 3.02 eV。结构 **4** 的 LUMO 为非简并的  $b_2$  轨道，对应于结构 **2** 的单电子占据 HOMO 轨道。这解释了为何在增加或减少一个电子后并不会破坏分子对称性，也就是说结构 **2** 和 **4** 具有相同  $D_{2d}$  对称性。一方面，结构 **4** 的巨大 HOMO–LUMO 能隙奠定了该结构高度稳定性的基础，同时也正是这一巨大的能隙直接导致  $B_{40}^-$  的稳定性相对较差，因为额外添加的电子必须占据中性团簇中的高能量 LUMO 轨道。另一方面， $B_{40}$  团簇的  $C_s$  二维平面结构(图 9.5 中的结构 **3**)的 HOMO–LUMO 能隙非常小(对应于图 9.1 (b)的 X–A 带隙)。事实上，结构 **3** 和 **4** HOMO–LUMO 能隙的差别几乎精准地反映了阴离子团簇中二维平面结

构和三维笼状结构在稳定性上的差别。

由于分子轨道的高度离域化导致无法准确的分析笼状结构的成键,本文我们采用具有一定定域性的适配性自然密度划分的方法(AdNDP)<sup>[107]</sup>对结构 **4** 进行成键分析。图 9.10 给出了成键分析结果。我们知道,结构 **4** 拥有 60 对价层电子,可以很轻易的确定 48 个离域 $\sigma$ 键,其中 40 个 3c-2e  $\sigma$ 键分别覆盖在 40 个  $B_3$  三角形上,剩余的 8 个 6c-2e  $\sigma$ 键则覆盖在如图 9.5 2 和 **4** 中所示的 8 个准平面密堆积  $B_6$  单元上。因为  $B_6$  单元中的  $B_3$  三角形中心对 6c-2e  $\sigma$ 键起主要贡献作用,因此 48 个 $\sigma$ 键实际上可被看作是 48 个 3c-2e  $\sigma$ 键。有趣的是这一结果恰好与结构 **4** 表面的  $B_3$  三角形数目相匹配, $\sigma$ 键完全均匀地覆盖在整个分子表面。结构 **4** 中剩余的 12 个键本质上可以被 12 个离域 $\pi$ 键所表征: 4 个 5c-2e  $\pi$ 键, 4 个 6c-2e  $\pi$ 键和 4 个 7c-2e  $\pi$ 键沿着十二条相互交织的 B-B 双带均匀地覆盖在整个球状结构表面。因此,与二维平面团簇不同,结构 **4** 中并不存在 2c-2e  $\sigma$ 键,其所有价层电子均形成离域 $\sigma$ 或离域 $\pi$ 键。从 AdNDP 成键分析结果来看,笼状  $B_{40}$  中平均每个原子贡献 0.6 个电子以形成体系的 $\pi$ 骨架。全硼富勒烯  $B_{40}$  中所有的电子都形成离域 $\sigma$ 和 $\pi$ 键的特色成键方式是史无前例的,这也正是该结构异常稳定的本质所在。

#### 9.4.3 同轴双重 $\pi$ 芳香性准平面 $C_s B_{40}^{-}$

$B_{40}^{-}$ 团簇的准平面异构体结构 **1** ( $C_s, ^2A'$ )也是非常有趣的。Oger 等人的离子漂移实验证明,正离子硼团簇在  $B_{16}^{+}$  发生二维平面结构到三维结构的过渡<sup>[54]</sup>,但是中性硼团簇的结构过渡规律仍悬而未决<sup>[221]</sup>。我们知道,Wang 等人的研究结果已经表明阴离子硼团簇至少在到  $n = 27$ <sup>[275]</sup>时仍可延续二维结构趋势,最近我们又证明了  $B_{35}^{-}$ 和  $B_{36}^{-}$ 仍然是准平面结构<sup>[242,259,276]</sup>。从本章的研究结果来看,阴离子硼团簇  $B_n^{-}$ 从二维到三维结构过渡的关键性尺寸可能是  $n = 40$ ,而中性硼团簇发生到球状结构的过渡可能开始于  $B_{38}$ 。或许我们可以基于类似碳氢化物  $C_{27}H_{13}^{+}$ 的同轴双重 $\pi$ 芳香性来理解结构 **1** 的稳定性和平面性。通过 AdNDP 成键分析可知,负二价态结构 **1** 与模型分子不饱和碳氢化物  $C_{27}H_{13}^{+}$ 的 $\pi$ 成键模式几乎完全类似(附录 B19)。此外,结构 **1** 与  $C_{27}H_{13}^{+}$ 的 $\pi$  CMO 也体现出高度相似性(附录 B20)。准平面  $C_s B_{40}^{2-}$ 负二价阴离子在 PBE0 水平的 ADE 值为  $\sim 0.7$  eV 且较  $D_{2d} B_{40}^{2-}$ 全硼富勒烯稳定 1.46 eV,因此该团簇在气相中应该具有一定的热力学稳定性。更有趣的是,在三角形晶格中包含两个毗邻六边形孔洞的结构 **1** 不禁让人想起二维平面硼层  $\beta$ -sheet<sup>[69]</sup>。假如  $B_{36}$  可被看作是构建单层硼  $\alpha$ -sheet 的“胚胎”(embryo)<sup>[242,259]</sup>,那么各种不同类型的  $\beta$ -sheet 硼层则可以通过结构 **1** 或者结

构 **3** 来构造, 这意味着实验上观测到的  $B_{40}^-$  结构 **1** 可以作为  $\beta$ -sheet 或者是  $\alpha$  和  $\beta$  二元杂交硼单层(也就各种类型的硼墨烯, borophen<sup>[75]</sup>)可行性研究的实验证据。

## 9.5 本章小结

由于硼的缺电子性, 可以预料到在凝聚相中相邻的  $B_{40}$  富勒烯单元之间会有较强共价相互作用。这导致以孤立的  $B_{40}$  为结构单元, 形成诸如富勒烯类似物<sup>[4]</sup>的  $B_{40}$  基材料是非常困难的。但是  $B_{40}$  富勒烯的化学修饰和功能化设计应该是可行的方向。初步计算结果表明, 类似于  $Ca@C_{60}$ <sup>[277]</sup>, 对  $B_{40}$  富勒烯进行金属原子掺杂会形成内嵌式全硼富勒烯  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Y, La$ )。事实上, 全硼富勒烯 **2** 和 **4** 的内腔直径(6.2 Å)较  $C_{60}$ (7.1 Å)稍小, 因此它们可能较  $C_{60}$  更适于容纳一个内嵌原子。此外, 初步的尝试结果证明 **2** 和 **4** 也可以作为有价值的储氢模型体系。例如,  $H_2$  分子在封装进全硼富勒烯形成  $H_2@B_{40}^{-0}$  后可被再次激活, 至少 16 个氢原子可以同结构 **2** 和 **4** 的 16 个活性四配位硼位点进行端基配位成键。特别是,  $Ca$  覆盖  $B_{40}$  后可能形成对  $H_2$  化学吸附作用明显的先进材料<sup>[278]</sup>。另外, 结构 **2** 和 **4** 中的每个原子都处于六边形或七边形孔洞的边缘, 这可能会促进  $H$  或者  $H_2$  的吸附和释放。迄今为止, 只有少量的自由基笼状团簇在实验上得以表征<sup>[3,22-24]</sup>, 例如: 富勒烯,  $Au_{16}^-$ , 锡球烯  $Sn_{12}^{2-}$  和铅球烯  $Pb_{12}^{2-}$ 。气相实验中观测到的  $B_{40}$  全硼富勒烯, 我们将之命名为“borospherene”(硼球烯), 进一步丰富了人们都硼化学的认识并有可能开辟新型硼基纳米材料研究领域。

## 第十章 轴手性硼球烯 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 的理论与实验研究

### 10.1 引言

气相中首次观察到富勒烯分子  $C_{60}$ <sup>[3]</sup>后不久, 实验科学家就成功合成并确认了首例手性富勒烯  $D_2 C_{76}$ <sup>[279]</sup>。作为周期表中 C 的毗邻元素, B 因其缺电子性在化学成键上被多中心键所支配, 这导致硼易于形成多种多样基于正二十面体  $B_{12}$  的单质晶体同素异形体<sup>[128,280]</sup>。自从 Yakobson 等人基于  $C_{60}$  富勒烯结构, 在其 20 个六边形孔洞上各填充一个 B 原子设计出类  $C_{60}$  状的  $B_{80}$  以来<sup>[58]</sup>, 近年来有关硼笼状富勒烯的理论研究方兴未艾<sup>[63,65,67,76,267-270]</sup>。但是, 进一步更为细致的理论计算表明笼状  $B_{80}$  并非真正的全局极小结构, 能量上最有利的  $B_{80}$  结构倾向于以核-壳(core-shell)型的三维结构形式存在<sup>[59-62]</sup>。另一方面, 在过去的十年中, 系统的实验和理论研究证明尺寸选择的硼纳米团簇( $B_n^-$  和  $B_n$ )在很大的尺寸范围内( $n = 3-27, 30, 35, 36$ )都为平面或准平面结构<sup>[40,43-45,47,48,54,241,242,259,276]</sup>, 其中包括近期在实验上观测到的准平面手性分子  $B_{30}^-$ <sup>[43]</sup>。由此我们推断, 全硼笼状结构可能出现在~37-70 个硼原子这一较小的尺寸范围内。最近, 我们通过气相光电子能谱实验结合第一性原理计算的方法, 首次确定了全硼富勒烯  $B_{40}$  的存在<sup>[260]</sup>, 并将之命名为硼球烯(borospherene)。 $B_{40}$  及其对应的阴离子团簇具有相似的笼状构型, 且都保持  $D_{2d}$  对称性。硼球烯  $B_{40}$  分子沿  $C_2$  二重主轴方向略有拉长, 整个结构由十二条硼双链相互交织而成, 整个分子表面包含两个六边形和四个七边形孔洞。

本章我们结合实验光电子能谱和理论计算对  $B_{39}^-$  团簇进行系统研究, 结果发现该体系的全局极小结构和最低低能量异构体分别是轴手性的  $C_3$  和  $C_2$  笼状结构。 $B_{39}^-$  团簇作为第一例由轴手性特征的结构作为其全局极小的硼球烯分子, 预示着基于手性硼球烯的新型纳米结构存在的可能性。手性在化学、材料和生命科学领域都有着至关重要的作用。气相实验中观测到的轴手性全硼笼状结构表明硼球烯分子在结构上的多样性, 同时也暗示了还有一大批具有手性特质的低维硼基纳米材料亟待研究和探索。

### 10.2 实验与理论方法

#### 10.2.1 实验方法

光电子能谱实验通过配备有激光蒸发团簇源的磁瓶式光电子能谱装置完成<sup>[108]</sup>。由激光溅射富含  $^{10}B$  同位素盘状靶材所产生的包含  $B_{39}^-$  团簇的等离子束被

含有 5% Ar 气的 He 载气带入飞行时间质谱仪进行质量选择。电子脱附实验在 ArF 准分子激光器的 193 nm (6.424 eV) 光电子能量下通过磁瓶式电子分析仪进行。最后在 3.5 m 长的电子飞行管中收集光电子信号, 所得实验光谱用已知的 Au<sup>-</sup> 光谱进行校准。该装置的能量分辨率为  $\Delta E/E \approx 2.5\%$ , 也就是 1 eV 动能的电子能量分辨率大约为 25 meV。

### 10.2.2 理论方法

分别采用 MH 算法<sup>[114,115]</sup>和 TGmin 程序<sup>[242]</sup>对 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 体系进行独立搜索。MH 搜索程序被证明对复杂分子体系的势能面扫描非常有效, 其搜索时遵循如下原则: 以尽可能快的速度探索体系的构型空间, 并避免对相同构型空间进行重复扫描。MH 搜索得到的低能量异构体, 基于系统波基结合赝势、标准局域密度近似 (LDA)<sup>[261]</sup>和 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 交换–相关泛函<sup>[262]</sup>采用 BigDFT 电子结构代码<sup>[100]</sup>进行初步能量预估。分别通过从已知 B<sub>40</sub> 结构中扣除一个 B 原子和人工结构搭建的手段获得 MH 搜索所需的初始结构。我们以不同的初始结构作为起点, 分别执行了 8 组相互独立的 MH 进程, 总计得到包括 C<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub> 笼状结构及其手性对映体在内的大约 5000 异构体。

为了进一步确认 MH 搜索结果的准确性, 我们还同时采用 TGmin 搜索程序对 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 进行平行、独立地搜索。TGmin 即为改良后搜索效率更高的 BH 算法。对 TGmin 搜索得到的异构体, 采用 PBE 交换–相关泛函和 Goedecker–Teter–Hutter (GTH) 伪势<sup>[262]</sup>结合 DZVP 基组<sup>[281]</sup>通过外接的 CP2K 程序<sup>[263]</sup>进行初始低能量异构体筛选。已经报道的相关研究工作证明 TGmin 程序对硼团簇的搜索非常高效。通过 TGmin 搜索得到的 4600 多个异构体中并未发现较 C<sub>3</sub> 笼状结构及其手性对映体更稳定的结构。

分别采用 PBE0/6-311+G\*<sup>[102,228]</sup>和 CAM-B3LYP/6-311+G\*<sup>[104,228]</sup>方法通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>对 MH 和 TGmin 搜索获得的 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 低能量异构体进行充分优化和频率计算(确保所得结构为 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 势能面上的真正极小)。为了得到更准确的相对能量, 我们还通过 Molpro 程序<sup>[106]</sup>对 PBE0 水平确认的 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 低能量异构体进行高精度 CCSD(T)//PBE0/6-31G\* 和 CCSD(T)//PBE0/6-311G\* 计算<sup>[95,194,264,282]</sup>。将全局搜索得到的阴离子 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 异构体去掉一个电子得到中性 B<sub>39</sub> 结构, 我们对 PBE0/6-311+G\* 水平下 B<sub>39</sub><sup>-</sup> 团簇中与 C<sub>3</sub> 笼状结构相对能量在 1 eV 以内的低能量异构体在同一理论水平进行相应的中性结构优化和频率计算。阴离子团簇低能异构体的 VDE 值计算采用 TD–DFT 方法进行<sup>[193]</sup>。采用 AdNDP 程序进行化学成键

分析<sup>[107]</sup>并通过 Molekel 程序<sup>[229]</sup>进行轨道可视化。分子动力学模拟通过 CP2K 程序<sup>[263]</sup>完成。

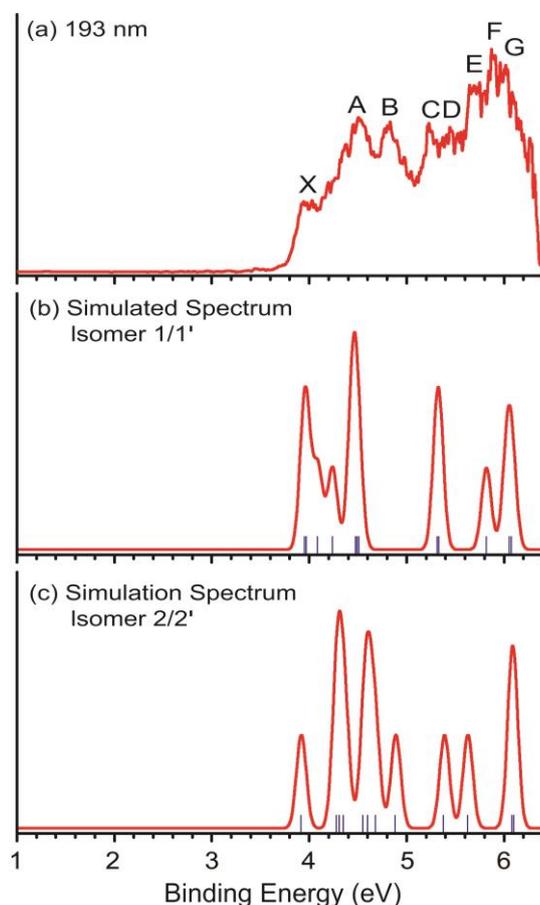


图 10.1 193 nm 光子能量下  $B_{39}^-$  团簇的光子能谱(a)与 PBE0 水平下全局极小结构  $C_3 B_{39}^-$  (b) 和低能量异构体  $C_2 B_{39}^-$  (c)模拟光电子能谱对比。图中竖线代表理论预测的 VDE。

Fig. 10.1 Photoelectron spectrum of  $B_{39}^-$  at 193 nm (a), compared with simulated spectra at PBE0 based on the  $C_3 B_{39}^-$  global minimum (b) and the  $C_2 B_{39}^-$  low-lying isomer (c). The vertical bars in (b) and (c) indicate the calculated VDEs.

## 10.3 实验与理论结果

### 10.3.1 实验光谱解析

采用激光蒸发富含  $^{10}B$  同位素的盘状靶材产生  $B_{39}^-$  团簇，并通过光电子能谱进行表征(图 10.1 (a))<sup>[108]</sup>。PES 的主要谱峰 X 带处测量得 VDE 值为 4.00(5) eV。在实验光谱中分辨较好的 X 谱峰处可以准确的测定基态绝热电子剥离能 ADE 为 3.84 (5) eV，该值也代表中性  $B_{39}$  的电子亲和能 EA。相当大的 EA 值预示着阴离

子  $B_{39}^-$  为闭壳层电子结构，且中性  $B_{39}$  属于超卤素分子。PES 谱图中下一个特征峰 A 带 VDE 值为 4.52 eV。在 X 谱峰和 A 谱峰之间存在连续的电子信号，这意味着此处可能有额外的、未分辨出的电子跃迁，也有可能存在共存的异构体。A 谱峰之后的高结合能区域可以观测到几个分辨较好的特征谱峰：B (4.82 eV), C (5.23 eV), D (5.45 eV), E (5.70 eV), F (5.88 eV) 和 G (6.00 eV)。总的来说， $B_{39}^-$  的 PES 光谱模式相当地拥挤且复杂，预示着在  $B_{39}^-$  团簇束中可能会出现多个能量近似简并的异构体。

### 10.3.2 结构搜索

采用 MH 算法 (Minima Hopping)<sup>[114,115]</sup> 和 BH 搜索程序 (Basin Hopping)<sup>[242]</sup> 相互独立地对  $B_{39}^-$  进行全局极小结构搜索。搜索得到的低能量异构体进一步在 PBE0/6-311+G\* 和 CAM-B3LYP/6-311+G\*<sup>[102,104,228]</sup> 水平进行充分优化和频率计算。 $B_{39}^-$  ( $B_{39}$ ) 在 PBE0 水平下 1.5 eV (1.0 eV) 以内的异构体列于图 10.2 (图 10.3)。为了获得更精确的相对能量，对  $B_{39}^-$  团簇在 PBE0 水平下能量最低的前 12 个异构体进行 CCSD(T)/6-311G\*//PBE0/6-311+G\* 单点能计算。

图 10.4 给出了  $B_{39}^-$  全局极小结构  $C_3 B_{39}^-$  (**1**) 及与其能量最接近异构体  $C_2 B_{39}^-$  (**1**)，在高精度 CCSD(T) 水平结构 **2** 仅比结构 **1** 能量高 0.08 eV。为了进一步加深对  $B_{39}^-$  势能面的认识，图 10.5 给出了用 CCSD(T) 水平下  $B_{39}^-$  低能量异构体的相对能量值所绘制的构型能量图谱。有趣的是， $C_3$  和  $C_2$  异构体均为轴手性笼状结构，也就是说简并的全局极小  $C_3$  (**1**) 和  $C_3$  (**1'**) 形成一对具有  $C_3$  对称轴的轴手性对映体，类似地， $C_2$  (**2**) 和  $C_2$  (**2'**) 也形成一对具有  $C_2$  对称轴的轴手性对映体。在 CCSD(T) 水平下最稳定的前十二个低能量异构体中，还有五个笼状异构体： $C_1$  (**3**),  $C_1$  (**5**),  $C_1$  (**6**),  $C_2$  (**8**) 和  $C_1$  (**10**)，事实上它们也都具有手性特征 (图 10.2 和 10.5)。第一个非笼状异构体是结构上稍有形变的三环管状结构  $C_s$  (**4**)。第一个准平面异构体 (**7**,  $C_s$ ) 在 CCSD(T) 水平比全局极小 **1** 能量高 0.28 eV，有趣的是，该结构跟最近的气相实验中观测到的六边形  $B_{36}^-$  团簇有一定的相关性 (在  $B_{36}^-$  六边形的一条边上添加三个 B 原子)。另一个准平面异构体 (**9**,  $C_s$ ) 则在其几何中心有一个七边形孔洞。

由图 10.2 和 10.5 可知， $B_{39}^-$  的势能面非常复杂，具有许多能量非常接近的局域极小。在 PBE0 水平，笼状异构体 **1**, **2** 和 **3** 的相对能量在 0.2 eV 以内，管状异构体 **4** 和平面异构体 **7** 在能量上分别比结构 **1** 略低 0.19 和 0.24 eV。但是，在

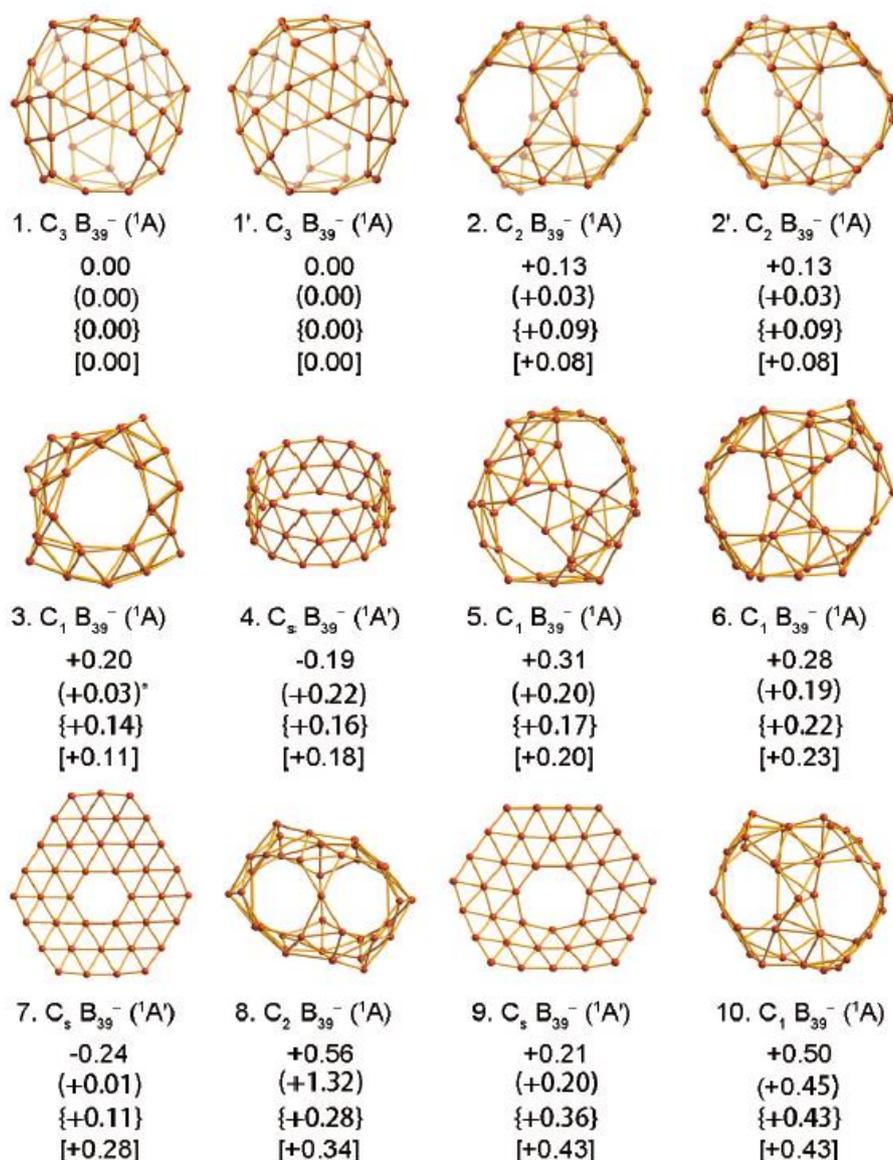


图 10.2  $B_{39}^-$  的全局极小结构和低能量异构体。对所有结构在 PBE0/6-311+G\* 和 CAM-B3LYP/6-311+G\* (圆括号中数据) 水平进行相对能量计算。对 PBE0 下的前 12 个低能量异构体进行 CCSD(T)/6-31G\* (花括号中数据) 和 CCSD(T)/6-311G\* (方括号中数据) 计算。其中结构 3 在 CAM-B3LYP/6-311+G\* 水平会自动转变为结构 2。相对能量单位为 eV。所有能量均进行零点能校正。

Fig. 10.2 The global minimum and low-lying isomers of  $B_{39}^-$ , along with their relative energies (in eV) at the PBE0/6-311+G\*, CAM-B3LYP/6-311+G\* (in parentheses), CCSD(T)/6-31G\* (in braces) and CCSD(T)/6-311G\* (in square brackets) levels. All the energies are corrected for zero-point energies. Isomer 3 is automatically converted to isomer 2 during structural optimization at CAM-B3LYP/6-311+G\* level (\*).

Fig. 10.2 Continued.

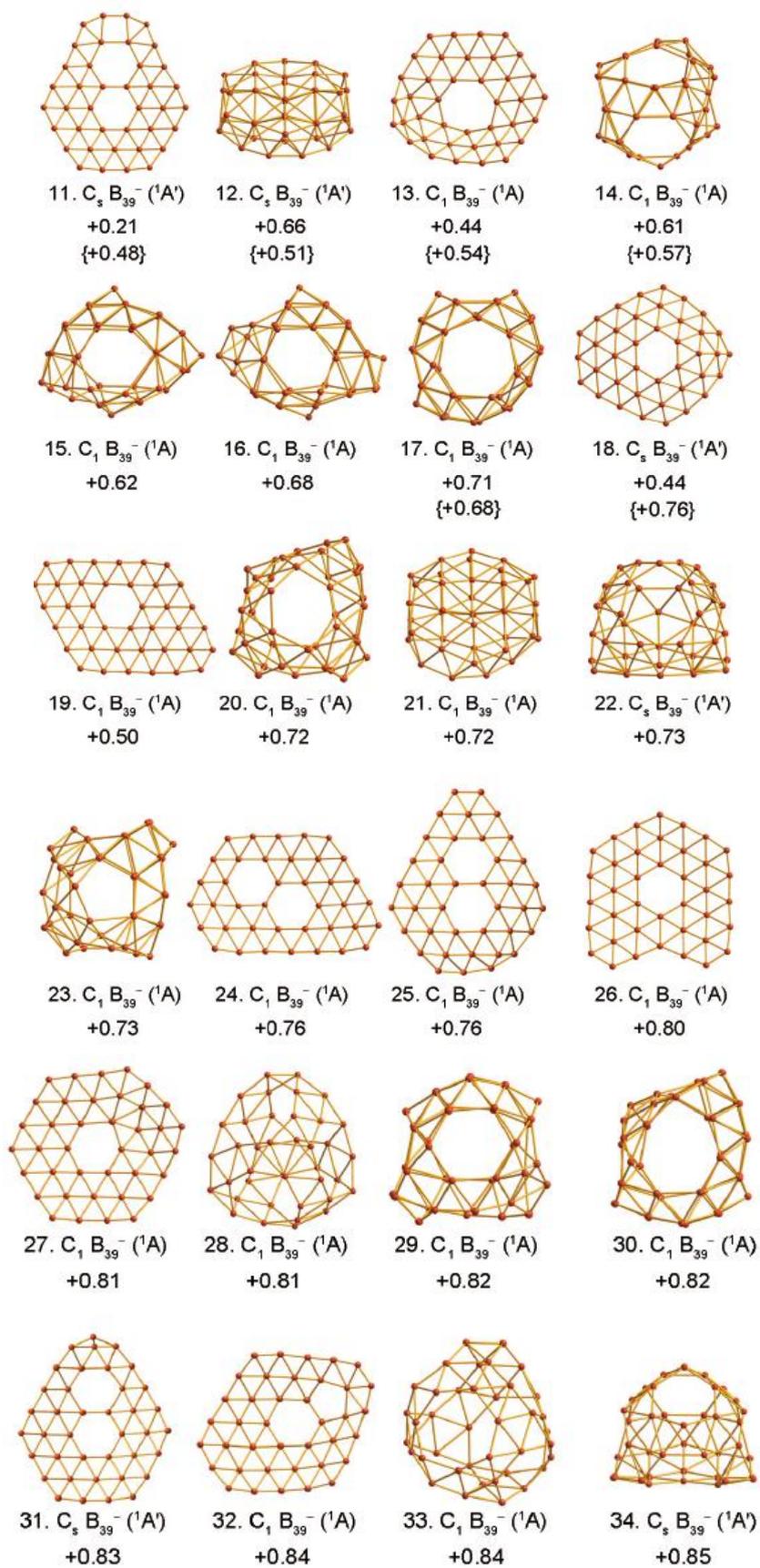


Fig. 10.2 Continued.

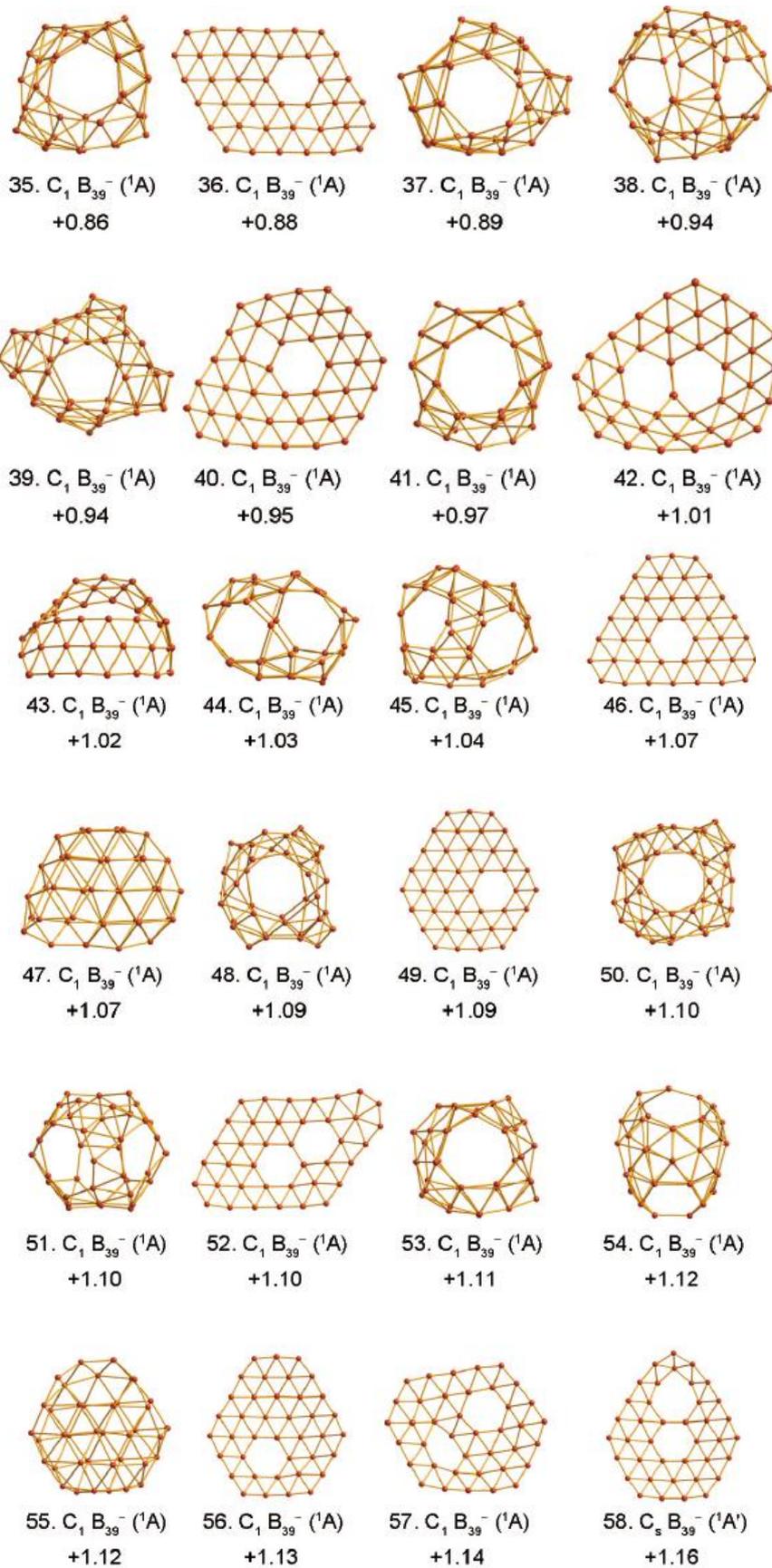
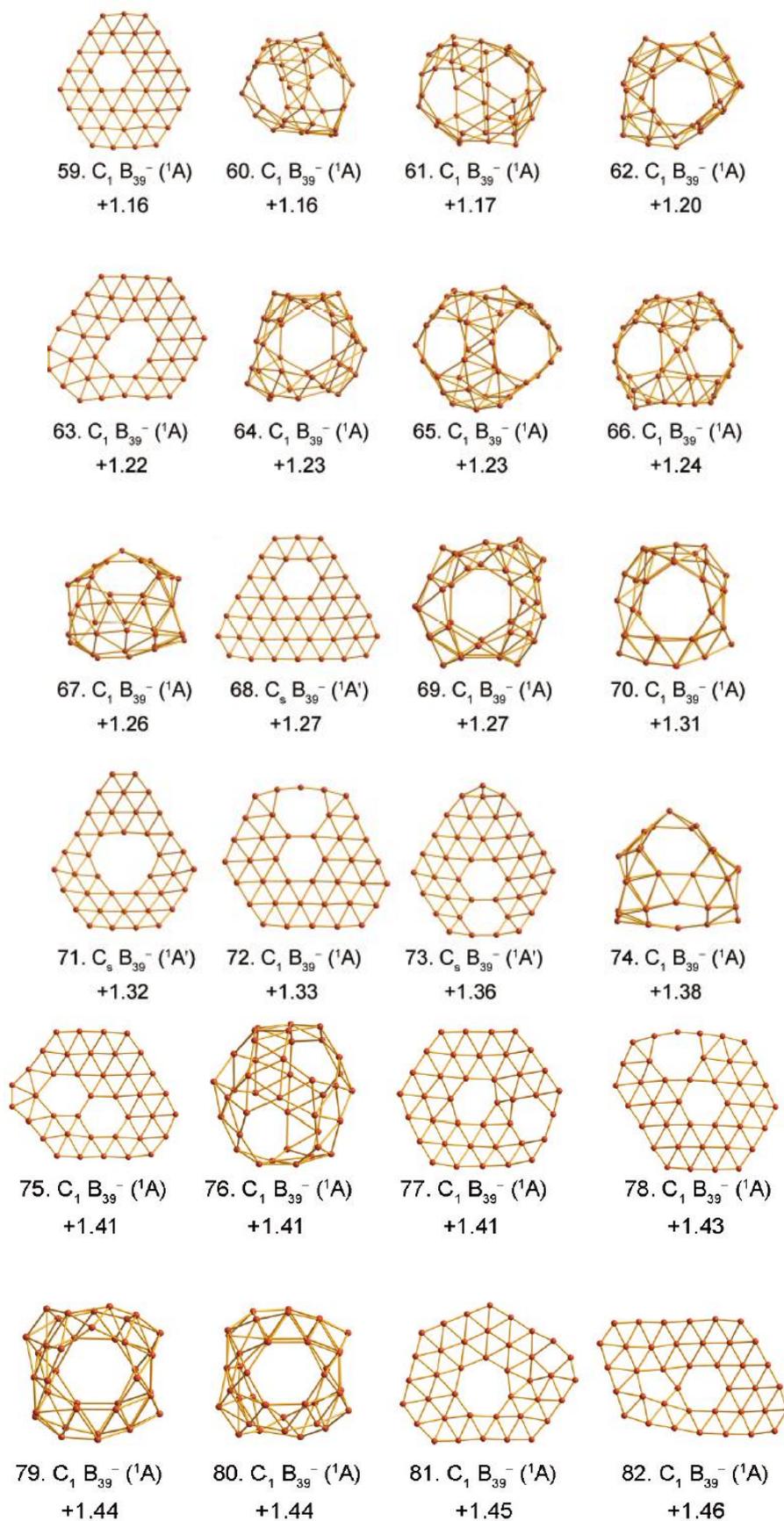


Fig. 10.2 Continued.



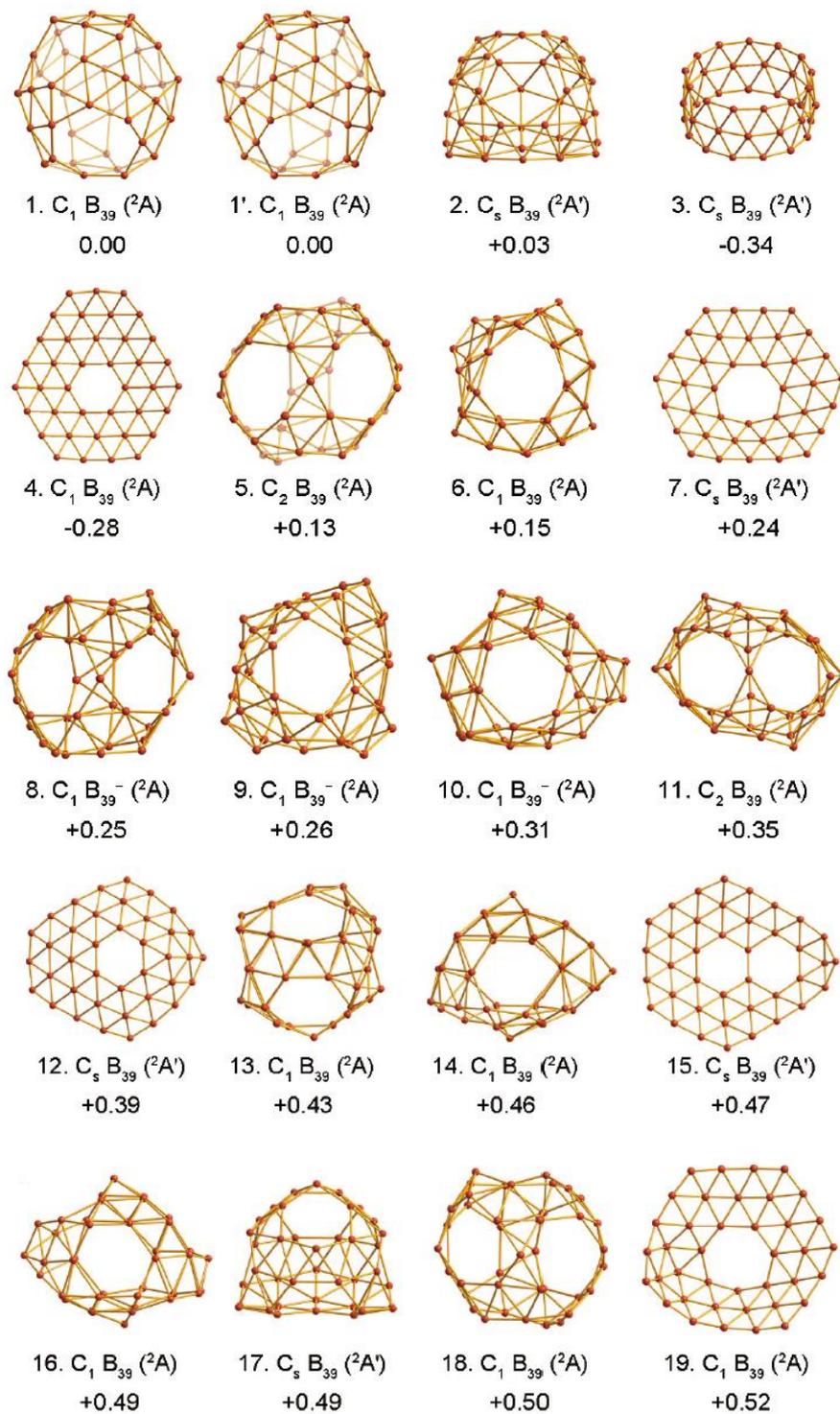
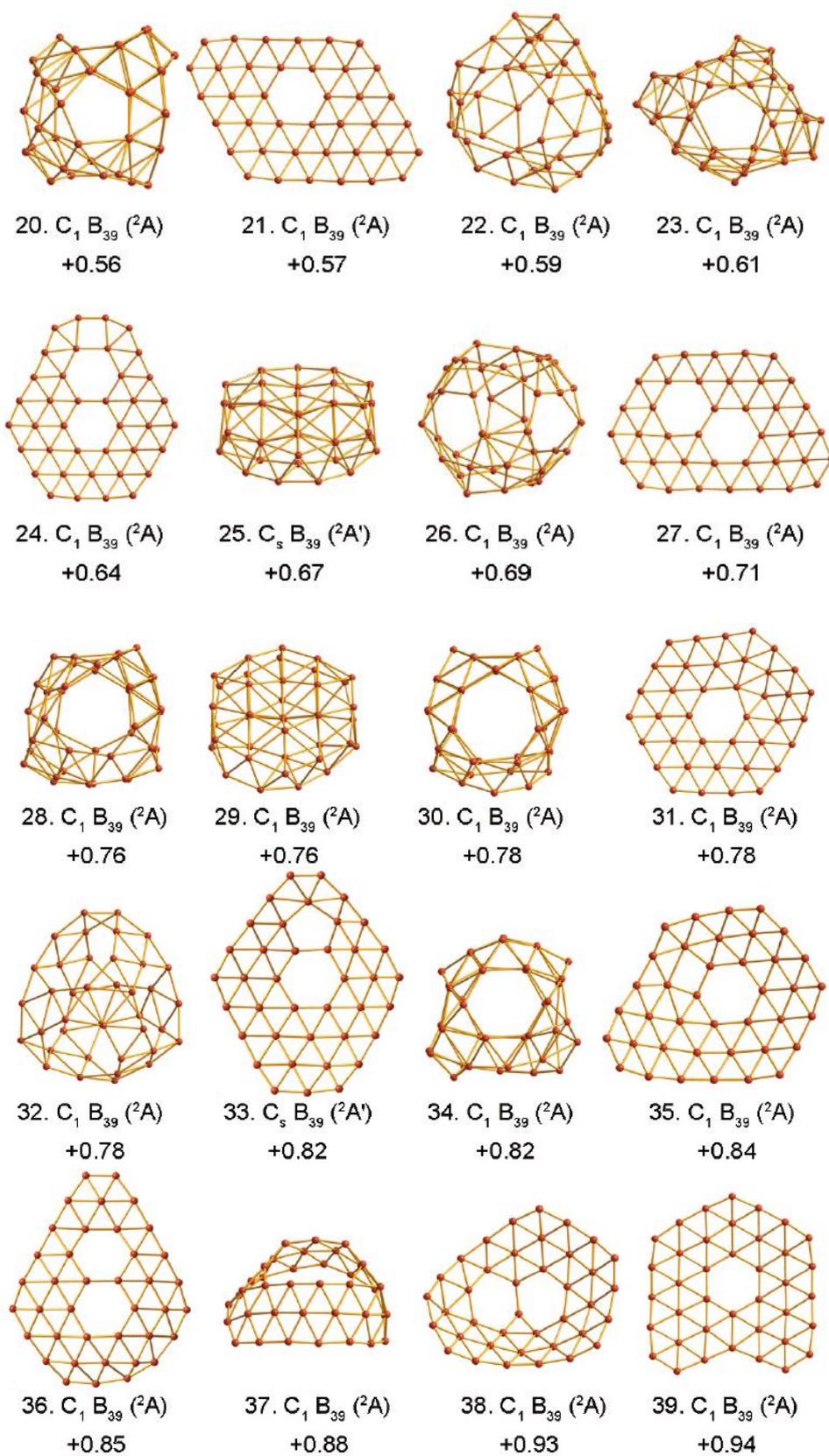


图 10.3  $B_{39}$  的全局极小结构和低能量异构体。在 PBE0/6-311+G\* 水平进行相对能量计算。相对能量单位为 eV。

Fig. 10.3 Low-lying isomers of  $B_{39}$  with their relative energies (in eV) at the PBE0/6-311+G\* level. The energies are corrected for the zero-point energies.

Fig. 10.3 Continued.



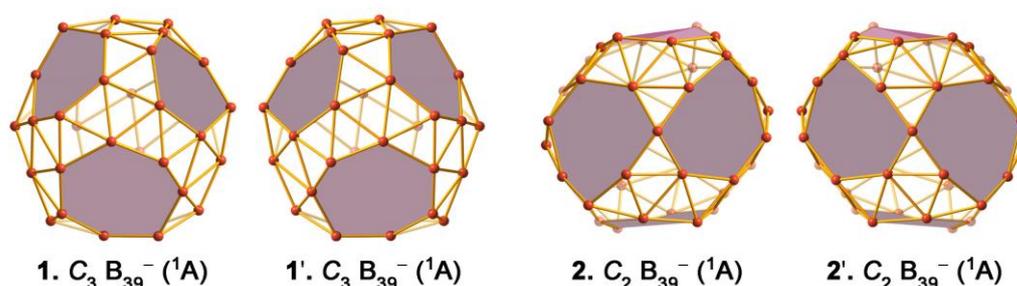


图 10.4  $B_{39}^-$  在 PBE0 水平下能量最低的两个异构体(1 和 2)以及它们的手性对映体(1'和 2')。

球状结构表面的六边形或七边形孔洞用紫色阴影覆盖标记。

Fig. 10.4 Optimized structures of the global minimum  $C_3$  and close-lying  $C_2$  isomers of  $B_{39}^-$  at PBE0. The two enantiomers of the axially chiral structures are shown in each case. The hexagons and heptagons on the cage surface are shaded.

CAM-B3LYP 水平(考虑了长程校正的库仑衰减方法)<sup>[104]</sup>, 笼状结构 **1** 变为全局极小结构, 能量仅比平面异构体 **7** 低 0.01 eV。CAM-B3LYP 数据可进一步被高精度 CCSD(T)的计算结果所佐证。在高精度 CCSD(T)//PBE0/6-311G\*水平, 异构体 **1** 仍然是最低能量结构, 最靠近它的异构体 **2** 较其能量高 0.08 eV。异构体 **3-6** 相对能量都在 0.23 eV 以内, 但结构 **7** 在能量上则发生了很大反转(较结构 **1** 能量高 0.28 eV)。基于 CCSD(T)计算结果, 我们预测, 异构体 **1, 2** 及少量异构体 **3** 对实验光谱可能都有贡献, 也就是说以上三个结构在气相实验中可能共存。需要注意的是,  $B_{39}^-$  是第一例以笼状结构作为全局极小结构的阴离子硼团簇。最近有关  $B_{40}^{-/0}$  的研究表明, 尽管中性  $B_{40}$  硼球烯以压倒性的能量优势成为其势能面上的全局极小, 但是在气相实验中可观测到的笼状  $D_{2d} B_{40}^-$  硼球烯在能量上还是比其全局极小准平面结构略高<sup>[260]</sup>。对于中性  $B_{39}$ , 仅在 PBE0 水平进行了几何优化、频率和相对能量计算(图 10.3)。我们发现, 中性  $B_{39}$  也存在笼状、管状和准平面结构的相互竞争。有趣的是相较于阴离子团簇, 中性团簇似乎略微有利于形成三环管状结构(图 10.3)。此外, 从以上所以计算结果我们可以发现, PBE0 方法倾向于准平面或管状结构, 而 CAM-B3LYP 和 CCSD(T)则对笼状结构更有利。

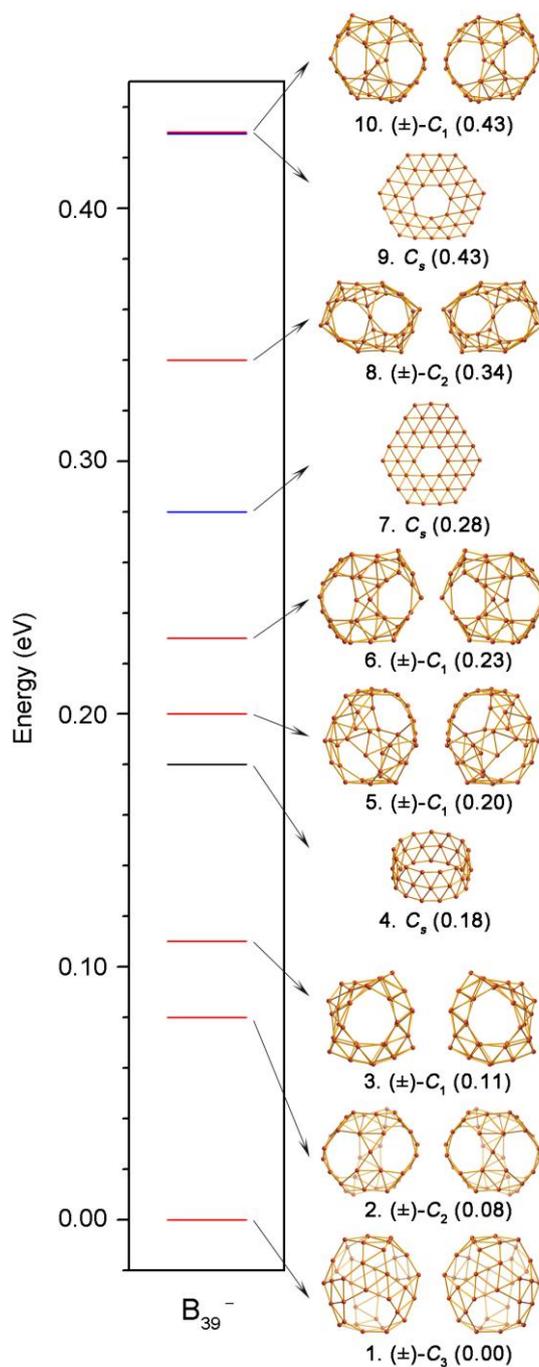


图 10.5 CCSD(T)//PBE0/ 6-311G\*水平  $B_{39}^-$  的构型能量谱图。全局极小结构为零点，相对能量单位为 eV。笼状结构的手性对映体之间能量简并。红色横线代表富勒烯笼状结构，黑色横线代表三环管状结构，蓝色横线则代表准平面结构。

Fig. 10.5 Configurational energy spectrum of  $B_{39}^-$  at the single-point CCSD(T)//PBE0/ 6-311G\* level. The energy of the global minimum is taken to be zero, and the relative energies are in eV.

Cage-like enantiomer pairs are degenerate in energy. The red, black, and blue bars denote fullerene-like cages, triple-ring tubes, and quasi-planar structures, respectively

## 10.4 实验与理论结果对比

为了证实理论预测结果，我们采用含时密度泛函方法(TDDFT)<sup>[193]</sup>计算了  $B_{39}^-$  低能量异构体的垂直电子剥离能 VDE 并模拟光电子能谱图与实验数据进行对比。图 10.1 给出了能量最低两个异构体的理论 VDE 数据与实验光谱的对比结果。 $C_3$  (**1**)和  $C_2$  (**2**)简并对映体彼此间应该生成相同的光电子能谱图。全局极小结构 **1** 的模拟光谱可以重现实验谱图中的 X, A, C, F 和 G 特征峰(图 10.1 (b))。实验光谱中 X–A 谱峰之间未分辨电子信号似乎与  $C_3$  异构体的电子跃迁相吻合。但是， $C_3$  异构体的模拟光谱并不能完全解释实验光谱中的所有特征峰，尤其是 B 谱峰和 D–E 谱峰之间的特殊区域(这些特征峰似乎来自异构体 **2**，图 10.1 (c))。显然，结构 **1** 和 **2** 中的任何一个都不能单独地解释实验光谱。需要二者结合方能完整重现所有的实验特征谱峰，因此在气相实验中结构 **1** 和 **2** 应该是共存的。

如图 10.6 所示为其余低能量笼状异构体(**3**, **5**, **6**, **8** 和 **10**)，管状异构体(**4**)和准平面异构体(**7**, **9**, **11** 和 **13**)的光电子能谱模拟图。因为所有这些异构体都为闭壳层电子结构，它们都可以给出横跨实验 X 谱峰的较高第一 VDE 值，除了异构体  $C_2$  (**8**) (第一 VDE 值较低，可被直接排除)。 $B_{39}^-$  与  $B_{36}^-$  和  $B_{40}^-$  的情况完全不同，后者所对应的中性团簇为闭壳层且 HOMO–LUMO 能隙较大。 $B_{36}$  和  $B_{40}$  较大的能隙导致中性团簇的电子亲和能 EA 非常小。对于平面六边形  $B_{36}^{-/0}$  和笼状  $B_{40}^{-/0}$  团簇，在对结构进行鉴定时这些光谱特征会成为典型的特点。鉴于  $B_{39}^-$  实验光谱非常复杂和拥堵，仅通过对比模拟光谱和实验数据这一方式来安全地排除任何高能量异构体是非常困难的。然而，之前大量关于平面和笼状硼团簇的研究证实 CCSD(T)给出的能量信息相当可靠<sup>[40-45,47,48,54,241,242,260,276]</sup>，因此对于指认  $C_3$  (**1**)和  $C_2$  (**2**)为  $B_{39}^-$  能量最低的两个异构体这一结果是值得信赖的。有趣的是，最靠近  $C_3$  (**1**)和  $C_2$  (**2**)的笼状异构体 **3** 也可以正确预测实验第一 VDE。该结构预测到~5.1 eV 附件存在电子跃迁，但实验光谱中这一结合能区域的 B 谱峰和 C 谱峰是被较好分离的，这预示着即使  $B_{39}^-$  团簇束中有异构体 **3** 的存在，其丰度也是非常低的(图 10.1 (a) 和 10.6 (a))。根据 CCSD(T)方法给出的相对能量信息，异构体 **3** 之后其余的低能量异构体对实验光谱的贡献是可以被忽略的。因此，尽管  $B_{39}^-$  观测到的气相光电子能谱非常拥堵且势能面也较复杂，但就目前实验和理论计算数据的对比结果而言，对手性  $C_3$  和  $C_2$  异构体的指认应当是正确的。

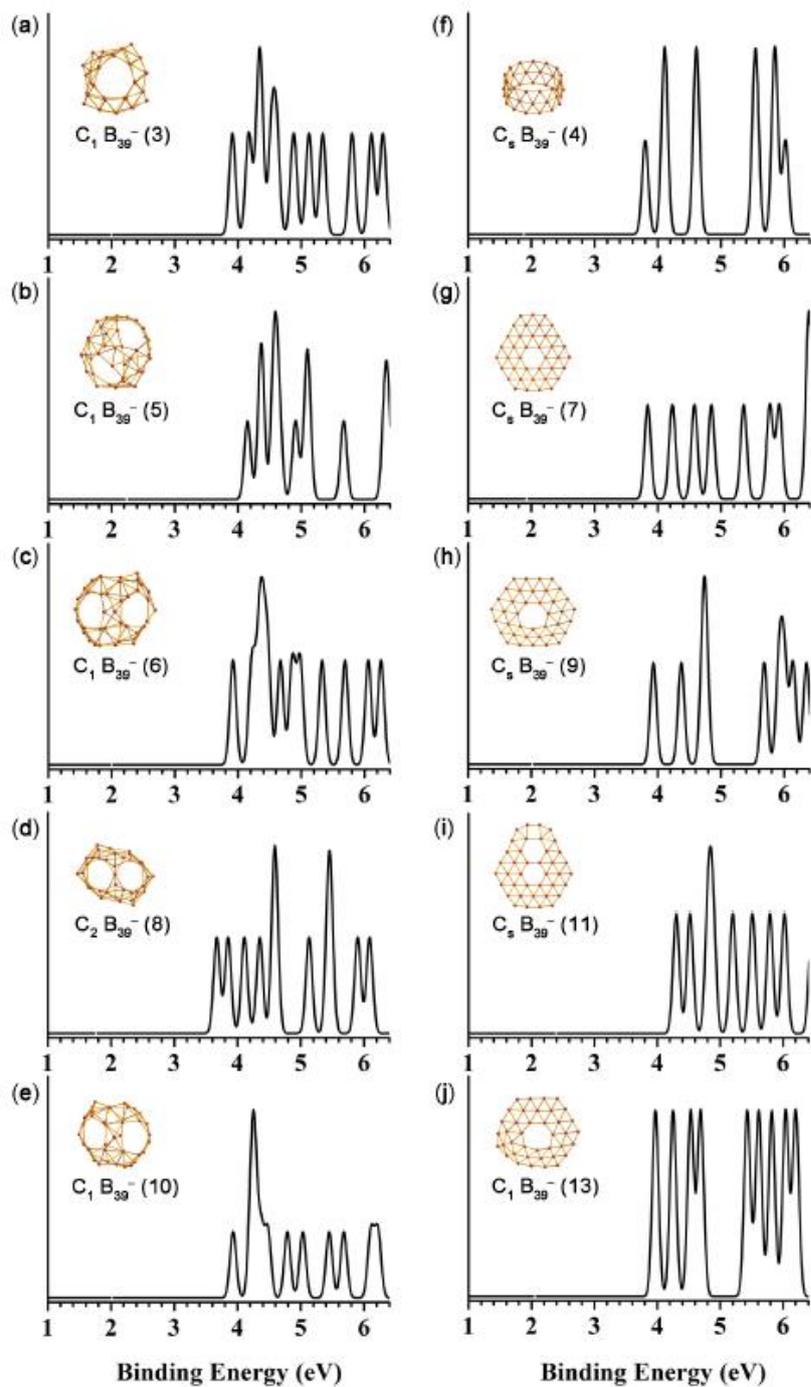


图 10.6 PBE0/6-311+G\*下高能量笼状结构((a)  $C_1$  (3), (b)  $C_1$  (5), (c)  $C_1$  (6), (d)  $C_2$  (8), (e)  $C_1$  (10)), 三环管状结构((f)  $C_s$  (4))和准平面结构((g)  $C_s$  (7), (h)  $C_s$  (9), (i)  $C_s$  (11), (h)  $C_1$  (13))的光电子能谱模拟谱图。

Fig. 10.6 Simulated photoelectron spectra of higher-lying cage isomers of  $B_{39}^-$ . (a)  $C_1$  (3), (b)  $C_1$  (5), (c)  $C_1$  (6), (d)  $C_2$  (8), and (e)  $C_1$  (10) at the PBE0/6-311+G\* level. The simulated spectra of (f) the triple-ring tubular  $C_s$  (4), (g) the quasi-planar  $C_s$  (7), (h)  $C_s$  (9), (i)  $C_s$  (11), and (h)  $C_1$  (13) are also shown for comparison.

## 10.5 结果讨论

### 10.5.1 手性硼球烯

可以将手性  $C_3$  (1) 和  $C_2$  (2)  $B_{39}^-$  与  $B_{40}$  硼球烯的结构特征和成键模式进行对比分析。在结构上, 将  $D_{2d} B_{40}$  笼状结构中的一个  $B_7$  七边形替换为  $B_6$  六边形再进行结构重排可以构造出  $C_3$  (1)  $B_{39}^-$ 。事实上, 以  $B_6$  六边形代替  $D_{2d} B_{40}$  腰部一个  $B_7$  七边形构建而成的结构作为 MH 搜索的起点, 会自动搜索得到  $C_3$  (1)  $B_{39}^-$ 。此外, 由  $D_{2d} B_{40}$  可以直接得到  $C_2$  (2)  $B_{39}^-$ , 从  $B_{40}$  腰部任意一条硼双链上移除一个 B 原子, 形成拥有一条因“缺陷”而不再完整硼双链特征的  $C_2$  (2)  $B_{39}^-$ 。

$C_3$  (1)  $B_{39}^-$  绕  $C_3$  手性轴在其分子顶部和底部分别有三个六边形和三个七边形面, 另外沿着 12 条硼双链均匀的分布着 47 个  $B_3$  三角形面。符合欧拉公式:  $E$  (90 条棱) =  $F$  (47 个三角形面 + 3 个六边形面 + 3 个七边形面) +  $V$  (39 个顶点) - 2。就电子结构而言, PBE0 水平下闭壳层  $C_3$  (1)  $B_{39}^-$  与  $B_{40}$  硼球烯的 HOMO-LUMO 能隙非常接近 ( $C_3$  (1)  $B_{39}^-$ , 2.98 eV;  $D_{2d} B_{40}$ , 3.13)。同理,  $C_2$  (2)  $B_{39}^-$  在其分子顶部和底部各有一个六边形面, 腰部则分布着四个七边形面, 由 46 个个  $B_3$  三角形面组成。其 HOMO-LUMO 能隙也相当大 (2.73 eV)。该结构同样符合欧拉公式:  $E$  (89 条棱) =  $F$  (46 个三角形面 + 2 个六边形面 + 4 个七边形面) +  $V$  (39 个顶点) - 2。

### 10.5.2 $\sigma + \pi$ 双重离域化学成键模式

采用 AdNDP 方法<sup>[107]</sup>对  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  笼状结构进行化学成键分析 (图 10.7)。  $C_3 B_{39}^-$  (1) 拥有 39 个 3c-2e 和 8 个 6c-2e  $\sigma$  键。事实上, 6c-2e  $\sigma$  键的电子主要集中在  $B_6$  三角形单元中心的  $B_3$  三角形上。因此所有 47 个  $\sigma$  键本质上是覆盖在结构表面 47 个  $B_3$  三角形上的 47 个 3c-2e  $\sigma$  键。剩余的 12 对价层电子形成了体系的  $\pi$  骨架, 其中 3 个 6c-2e 和三个 5c-2e  $\pi$  键垂直于分子的  $C_3$  主轴, 与分子顶部和底部的  $B_6$  三角形单元相关。最后的 6 个 6c-2e  $\pi$  键覆盖在分子上下两个  $B_6$  三角形单元之间的锯齿状硼双链上。综上, 与  $D_{2d} B_{40}$  类似,  $C_3 B_{39}^-$  (1) 中所有的价层电子 (118 个) 以  $\sigma$  和  $\pi$  键的形式均匀地离域在整个球状结构表面, 有效地补偿了体系中 B 的缺电子性。这种成键模式似乎是硼球烯结构高度稳定的关键所在。

$C_2 B_{39}^-$  (2) 的对称性较低, 该结构具有一个特殊的 5c-2e  $\sigma$  键 (图 10.7 (b)), 该键可被近似的看作 B 的 2p 孤对电子。自然电荷分析结果可以作为该键合理存在的佐证,  $C_2 B_{39}^-$  (2) 结构中“缺陷”位置的 B 原子带有负电荷 (-0.60 |e|), 而整个团簇中的其余 B 原子则都接近电中性。由图 10.7 (b), 我们可以明显的看出  $C_2 B_{39}^-$  的整体成键模式类似于  $C_3 B_{39}^-$  (10.7 (a))。综合以上分析结果, 在  $D_{2d} B_{40}$  中发现

的 12 个离域 $\pi$ 键似乎是硼球烯分子的特征成键方式，即该 $\pi$ 成键模式在  $C_3$  和  $C_2$  笼状  $B_{39}^-$  得以继续保持。

$\sigma + \pi$  双重离域的成键模式导致  $B_{39}^-$  硼球烯呈现三维立体芳香性。核独立化学位移(NICS)计算结果表明,  $C_3 B_{39}^-$  (1)和  $C_2 B_{39}^-$  (2)几何中心处都具有较高负值的 NICS<sup>[198]</sup>值(-38 和-39 ppm), 与同一理论方法下  $D_{2d} B_{40}$  几何中心的 NICS 值(-42 ppm)相媲美<sup>[260]</sup>。

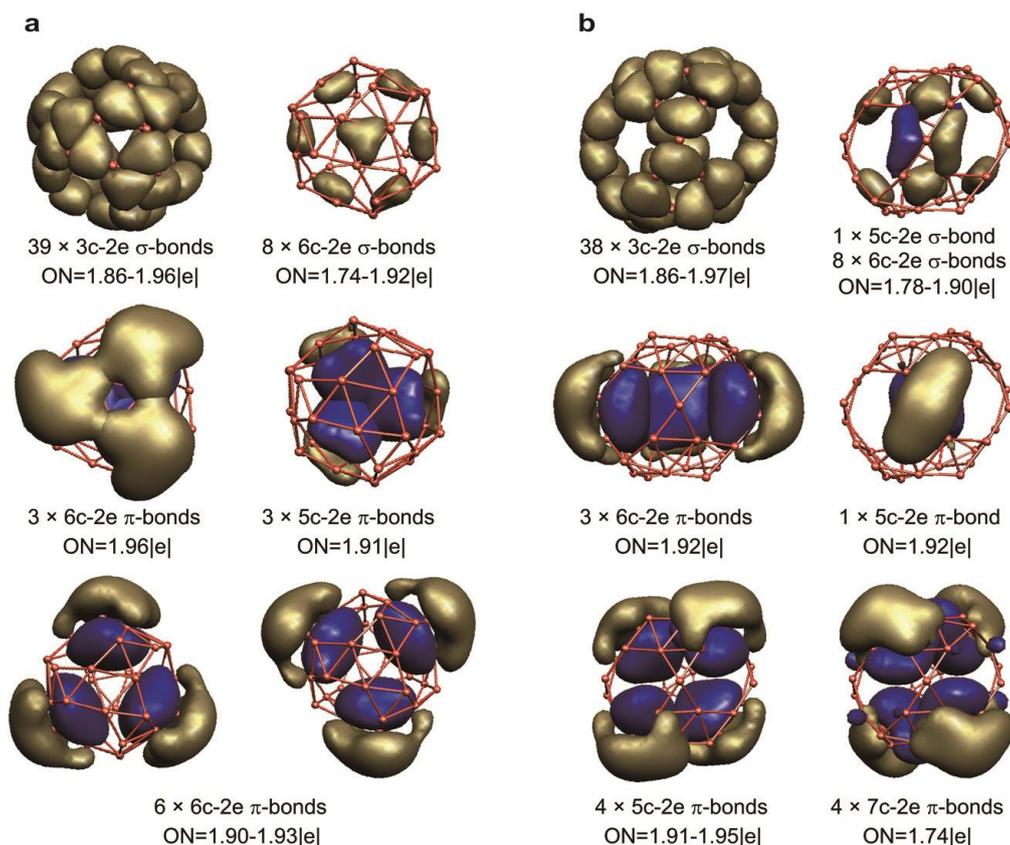


图 10.7 全局极小结构(a)  $C_3 B_{39}^-$  和低能量异构体(b)  $C_2 B_{39}^-$  的 AdNDP 成键分析。

Fig. 10.7 AdNDP bonding analyses for (a) the global minimum  $C_3 B_{39}^-$  and (b) the close-lying isomer  $C_2 B_{39}^-$ .

通过引入碱金属反离子  $M^+$  与  $C_3/C_2 B_{39}^-$  相互键合形成中性电荷转移复合物  $M^+B_{39}^-$  的方式来可以进一步稳定  $C_3/C_2 B_{39}^-$  硼球烯。经过初步尝试, 我们发现 Li 原子倾向于覆盖在  $B_{39}^-$  球状结构的七边形表面, 图 10.8 给出了基于  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  引入  $Li^+$  后的两个  $C_1 Li^+B_{39}^-$  (图 10.8 (b, d))。另外, 笼状  $Li^+B_{39}^-$  复合物都具有手性特征且拥有可以与其“母体” $B_{39}^-$  及中性  $D_{2d} B_{40}$  相媲美的 HOMO-LUMO 能隙。

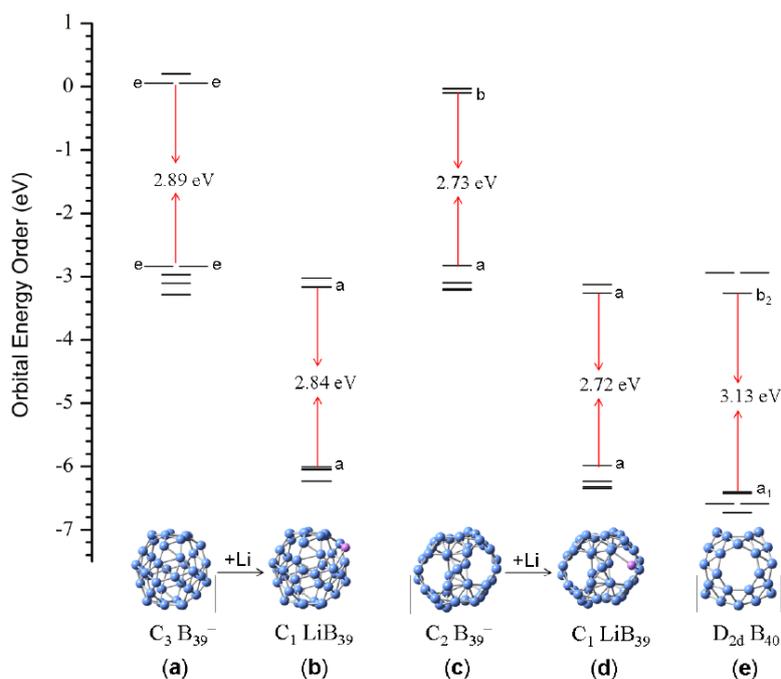


图 10.8 (a)  $C_3 B_{39}^-$  (1), (b)  $C_1 Li&B_{39}$  (基于结构 1), (c)  $C_2 B_{39}^-$  (2) 及 (d)  $C_1 Li&B_{39}$  (基于结构 2) 与  $D_{2d} B_{40}$  的轨道能级对比图。

Fig. 10.8 Molecular orbital energy levels of (a) the cage-like  $C_3 B_{39}^-$  (1), (b)  $C_1 Li&B_{39}$  based on  $C_3 B_{39}^-$  (1), (c)  $C_2 B_{39}^-$  (2), and (d)  $C_1 Li&B_{39}$  based on  $C_2 B_{39}^-$  (2), as compared with those of (e)  $D_{2d} B_{40}$ .

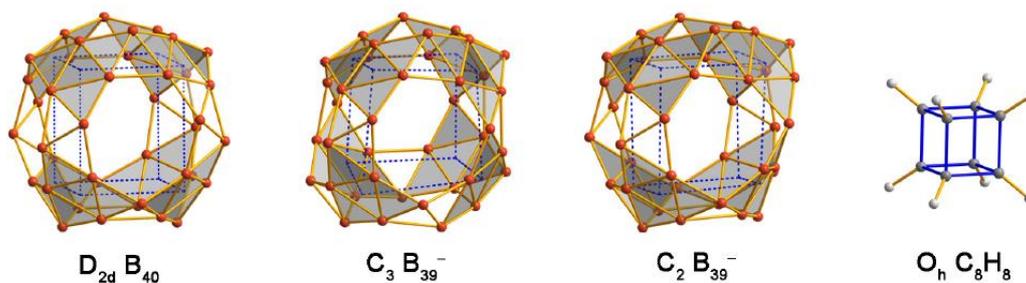


图 10.9 全硼富勒烯  $D_{2d} B_{40}$ ,  $C_3 B_{39}^-$  和  $C_2 B_{39}^-$  与立方烷(cubane,  $C_8H_8$ ) 结构对比。全硼富勒烯结构可被看作是由八个  $B_6$  三角形单元(图中灰色阴影)构成。

Fig. 10.9 Structural analogy between the  $D_{2d} B_{40}$ ,  $C_3 B_{39}^-$ , and  $C_2 B_{39}^-$  all-boron fullerenes and the cubane ( $C_8H_8$ ). The all-boron fullerenes can be viewed as cuboids composed of eight triangular  $B_6$  units (shaded).

### 10.5.3 立方烷( $C_8H_8$ )类似物

类似于平面硼团簇与稠环芳香性碳氢化物的对应关系<sup>[40-44,47,48,241,242,276]</sup>, 我

们可以将  $B_{40}$  和  $B_{39}^-$  与立方烷(cubane,  $C_8H_8$ )进行对比以便进一步理解它们的化学成键。 $D_{2d}$   $B_{40}$  和手性  $C_3/C_2$   $B_{39}^-$  可被视为拥有类立方体笼状结构：6 个六边形或七边形面看作立方体的六个面，8 个  $B_6$  三角形看作立方体的八个顶点(图 10.9)。从 AdNDP 分析结果可以推断出，硼球烯体系中每个  $B_6$  三角形为  $\pi$  骨架有效地贡献 3 个电子，促进每个  $B_6$  三角形同其毗邻三个  $B_6$  单元的全局成键。硼球烯中穿过  $\sigma$  骨架的 12 个  $\pi$  键类似于立方烷中的 12 个 C-C 键。

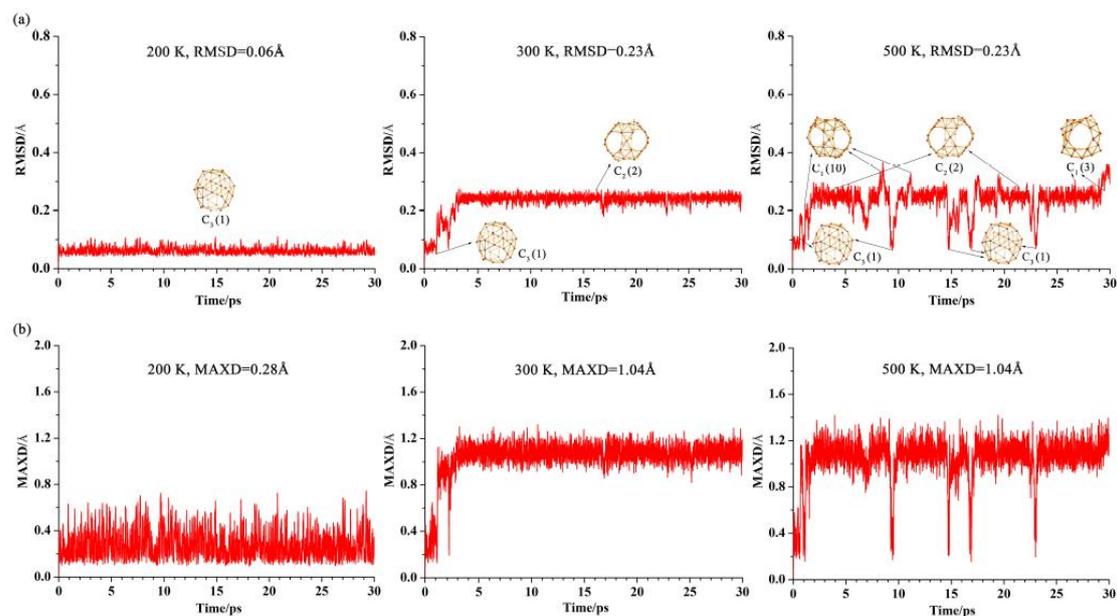


图 10.10  $C_3 B_{39}^-$  (1) 在 200K, 300K 和 500K 下 30 ps 内的分子动力学模拟。(a) 均方根偏差(RMSD)和(b) 最大键长偏差(MaxD)单位为 Å。在图(a)中标出了动力学模拟过程中出现的典型结构。

Fig. 10.10 Born–Oppenheimer molecular dynamics simulations of  $C_3 B_{39}^-$  (1) at 200, 300, and 500 K for 30 ps. The root-mean-square-deviation (RMSD) values (a) (on average in Å) and the approximate symmetries of typical structures picked up during the simulations are shown, as well as the maximum bond length deviation (MaxD) values (b).

#### 10.5.4 $B_{39}^-$ 动力学模拟：“玻璃态”纳米硼？

为了进一步探索手性硼球烯  $B_{39}^-$  的稳定性，在 DFT 水平对它们进行动力学模拟。200K 下 30 ps 动力学模拟期间， $C_3 B_{39}^-$  (1) 都呈现出高度的稳定性(图 10.10)。但在 300K, 尤其是在 500K 下，通过具有较低势垒的协同机制， $B_{39}^-$  团簇开始在不同的笼状结构之间相互跳跃。结构跳跃主要发生在  $C_3 B_{39}^-$  (1) 和  $C_2 B_{39}^-$  (2) 之间(还有少量结构 3 和 10 的贡献)，结构转变过程涉及到协同的断键和

成键。需要注意的是，室温和高温动力学模拟过程中  $C_2$  (**2**)异构体似乎占主导地位，也就是说与全局极小  $C_3$  (**1**)相比， $C_2$  (**2**)异构体的动力学稳定性似乎更好。这一结果预示着通过改变实验条件，气相中  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  的相对丰度可能会发生变化。

立方体状  $B_{39}^-$  的动力学行为表明其在室温下即具有结构流变性，可被视作类似于各种不同排列方式魔方的“玻璃态”纳米硼，这预示着  $B_{39}^-$  团簇的熔点可能大大低于块体硼的熔点(2349 K)。需要指出的是，这种流变性行为对结构尺寸有一定的依赖性，因为某些硼笼状结构会比其它笼状异构体更稳定，例如  $B_{40}$  笼状结构即使在 1000 K 高温时也保持高度动力学稳定性<sup>[30]</sup>。正如以上篇幅所讨论的那样， $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  硼球烯以及图 10.5 中其它笼状结构都是由硼双链相互交织而成。这种纳米带结构也可以用来构造单原子硼层和硼纳米管<sup>[283]</sup>。本章关于  $B_{39}^-$  硼球烯的研究结果再一次证明了低维硼纳米结构中硼双链纳米带的稳定性。以手性  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  硼球烯作为模型体系，或许可以帮助人们理解手性硼纳米管的结构单元和生长机制。确实， $C_2 B_{39}^-$  中的“缺陷”位点以及  $C_3$  和  $C_2 B_{39}^-$  独特的动力学行为应该可以更好的促进手性纳米管的生长。

## 10.6 本章小结

我们首次在实验中观测到具有轴手性特征的硼球烯  $C_3 B_{39}^-$  和  $C_2 B_{39}^-$ ，高精度 CCSD(T)计算表明它们在能量上非常接近且对观测到的  $B_{39}^-$  光电子能谱都有贡献，也就是说  $C_3 B_{39}^-$  和  $C_2 B_{39}^-$  在气相中是共存的。AdNDP 成键分析结果显示这些轴手性硼球烯分子与硼球烯  $D_{2d} B_{40}$  类似，也都呈现三维立体芳香性且具有  $\sigma + \pi$  双重离域的化学成键特征。从几何结构来看，迄今为止已经发现的硼球烯分子  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ ， $C_3 B_{39}^-$  和  $C_2 B_{39}^-$  都是由 12 条硼双链纳米带相互交织、在球状结构表面形成六个六边形或七边形孔洞，这进一步证实了双链纳米带结构特征在低维纳米材料中的重要性。分子动力学模拟证明这些手性笼状结构在室温下具有结构流变性。手性硼球烯的发现表明硼球烯及相关纳米材料几何构型、光电性质和化学成键的多样性，预示着由硼-硼双链交织而成的手性硼纳米管和二维硼纳米材料存在的可能性。



## 第十一章 基于 $B_{39}^-$ 的轴手性内嵌式金属硼球烯 $Ca@B_{39}^+$

### 11.1 引言

1985 年发现  $C_{60}$  后不久, Smalley 等人又立即在气相实验中证实了首例内嵌金属富勒烯  $La@C_{60}$  的存在<sup>[284]</sup>。随后, 各种各样的内嵌金属富勒烯和非金属掺杂富勒烯在实验上得到合成和分离<sup>[277,284-289]</sup>, 例如 Ca 原子内嵌  $C_{60}$  后形成的  $C_{5v}$   $Ca@C_{60}$  和手性  $D_2$   $C_{76}$  封装碱土金属或稀土金属后形成的  $M@C_{76}$  ( $M = Ca, Sr, Sm, Yb$ )<sup>[290-292]</sup>, 这些工作大大地丰富了碳富勒烯化学。B 元素在周期表中与 C 紧邻, 为了补偿体系的缺电子性, 固体硼和多面体硼烷等体系中的 B 原子均以特色的多中心键形式成键。另外, 实验结合理论的方式证明小尺寸硼团簇  $B_n^{-/0}$  都为平面或准平面结构, 且这种结构趋势可被延续到前所未有的大尺寸范围  $n = 3-25, 30, 35, 36$ <sup>[40,43-45,47,48,54,241,242,259,276]</sup>。自  $C_{60}$  发现后, 直至 2007 年基于  $C_{60}$  结构(在其 20 个六边形孔洞各填 1 个 B 原子)设计而成的  $I_h B_{80}$  笼状结构被提出后才真正唤起了学界对全硼富勒烯的关注。但随后的理论研究证实,  $I_h B_{80}$  完美笼状结构在能量上远远不如核-壳类结构稳定。有关全硼富勒烯研究的重大突破出现在 2014 年, Zhai 等人通过气相光谱实验结合严格的理论计算发现了首例全硼笼状结构  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ (他们将之命名为硼球烯, borospherenes), 这说明  $B_n^{-/0}$  从平面到三维结构的过渡可能发生在  $n \approx 40$ <sup>[260]</sup>。2015 年初 Chen 等人又在实验上观测到了首例轴手性硼球烯  $C_3 B_{39}^-$  和  $C_2 B_{39}^-$  (它们是  $B_{39}^-$  团簇的全局极小结构和第二低能量异构体)<sup>[293]</sup>。随后, 基于  $D_{2d} B_{40}$  和  $C_3/C_2 B_{39}^-$  相似的几何结构模式, Chen 等人又设计出了硼球烯家族新的手性成员  $C_1 B_{41}^+$  和  $C_2 B_{42}^{2+}$ , 有趣的是, 大量的全局极小搜索和第一性原理计算证实它们确实是各自体系的全局极小结构<sup>[294]</sup>。这些硼球烯分子都是由 12 条硼双链纳米带交织而成在分子表面形成 6 个六/七边形孔洞, 同时它们都具有  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式。因此,  $B_{39}^-, B_{40}, B_{41}^+$  和  $B_{42}^{2+}$  形成一个具有不同荷电态的等  $\pi$  电子体系  $B_n^q (q = 40 - n, n = 39-42)$ , 该系列团簇统一的成键模式为 12 个多中心  $\pi$  键(12  $mc-2e \pi, m = 5, 6, 7$ ) 均匀的分布在由  $n + 8$  个离域  $3c-2e$  键所形成的  $\sigma$  骨架上。 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  的发现引领着硼球烯化学的快速兴起。类似于  $La@C_{60}$  和  $Ca@C_{60}$ , Bai 等人基于  $B_{40}$  在密度泛函水平设计出首例金属内嵌硼球烯  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Sr$ )<sup>[295]</sup>。随后有学者对  $D_{2d} B_{40}$  分别进行了拓扑分析<sup>[296]</sup> 和电子结构及电子光谱研究<sup>[297]</sup>。最近, Jin 等人又证实内嵌式  $M@B_{40}$  ( $M = Sc, Y,$

La)在理论水平也是可行的<sup>[298]</sup>。

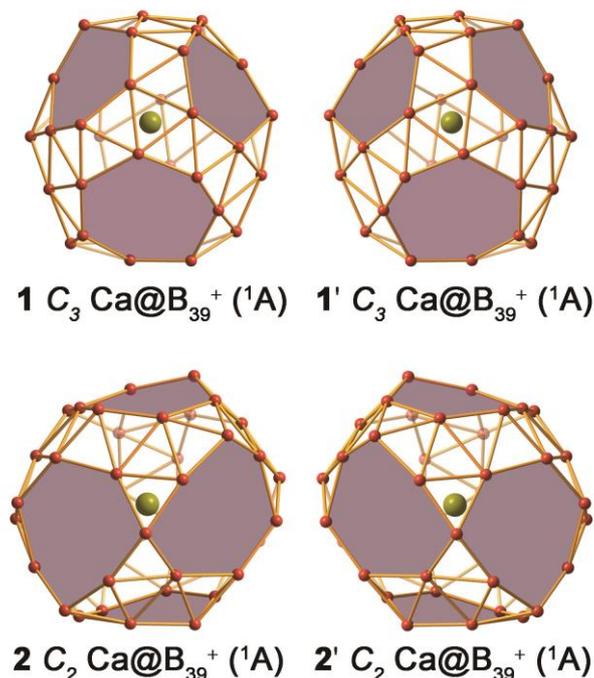


图 11.1 在 PBE0/6-311+G\*水平优化得到的轴手性内嵌式  $C_3$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**1**)和  $C_2$   $\text{Ca@B}_{39}^+$ 以及它们的手性对映体。

Fig. 11.1 Optimized structures of the axially chiral endohedral  $C_3$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**1**) and  $C_2$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**2**) and their degenerate enantiomers  $C_3$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**1'**) and  $C_2$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**2'**) at PBE0/6-311+G\* level.

本章我们以实验上观测到的手性硼球烯  $C_3/C_2$   $\text{B}_{39}^-$ 作为分子器件，基于广泛的全局极小搜索和第一性原理计算对如 11.1 所示的手性金属硼球烯  $C_3$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**1**,  ${}^1\text{A}$ ) 和  $C_2$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**2**,  ${}^1\text{A}$ )进行可行性研究，最后证实它们分别是所有搜索所得异构体的全局极小结构和第二稳定异构体。这些内嵌式金属硼球烯及它们的手性对映体本质上是电荷转移复合物  $\text{Ca}^{2+}\text{@B}_{39}^-$ ，分子中心的 Ca 原子贡献一个电子并转移到  $\text{B}_{39}$  笼状结构骨架上。 $C_3$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**1**)和  $C_2$   $\text{Ca@B}_{39}^+$  (**2**)被发现在 200 K 时在动力学上都是稳定的，但温度提高到 400 K 时却都会发生结构波动。化学成键分析结果表明，这些金属硼球烯继承了它们“母体” $C_3/C_2$   $\text{B}_{39}^-$ 所具备的  $\sigma + \pi$  双重离域特性。与已经报道的  $\text{M@B}_{40}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>[295]</sup>不同，这些基于  $\text{B}_{39}^-$ 的金属硼球烯都具有轴手性特征。为了促进将来实验上对这些阳离子团簇的实验表征，

我们对比研究了  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**)与  $C_3/C_2 B_{39}^-$  的红外和拉曼模拟光谱。初步计算结果表明：在 PBE0 水平，三环管状  $B_{39}Sr^+$  与  $Sr@B_{39}^+$  在热力学上存在竞争关系；中性团簇  $Ca@B_{39}$  和  $Sr@B_{39}$  都是各自势能面上的真正极小；因为尺寸效应<sup>[295]</sup>， $Be@B_{39}^+$  和  $Mg@B_{39}^+$  似乎比各自对应的外挂式结构能量要高一些。

## 11.2 理论方法

通过 MH 算法<sup>[102,114]</sup>在 DFT 水平对  $CaB_{39}^+$  进行无差别的全局极小结构搜索(得到 2328 个备选结构)，另外我们还通过已经报道的典型平面、笼状和管状  $B_{39}^-$ <sup>[293]</sup> 手动搭建出大量异构体。对所有得到的低能量异构体进一步通过 DFT-PBE0<sup>[102]</sup>和 CAM-B3LYP<sup>[104]</sup>方法在 6-311+G\*<sup>[228]</sup>水平进行充分优化和频率计算。对 PBE0 水平下的最低五个低能量异构体，基于 PBE0 优化后的几何结构，进行更严格的 CCSD(T)/6-31G\*<sup>[95,194,282]</sup>单点计算以评估它们的精确相对能量。图 11.1 给出了  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**)及它们的简并对映体  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1'/2'**)。如图 11.2 所示为 PBE0 水平  $\sim 2.0$  eV 以内的所有低能量异构体。图 11.3 绘制出了 DFT-PBE0 方法下  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**)的分子轨道能。采用 AdNDP 方法<sup>[107]</sup>对  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**)进行成键分析，分析结果如图 11.4 所示。采用 CP2K 软<sup>[263]</sup>分别在 200, 300 和 400 K 下对一价阳离子硼球烯进行持续 30 ps 的分子动力学模拟(图 11.5)。图 11.6 为 PBE0 水平下  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**)及它们“母体” $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 的红外及拉曼模拟谱图。以上所有 DFT 计算均通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>完成，CCSD(T)计算则采用 MOLPRO 程序<sup>[106]</sup>完成。本章节主要基于 PBE0 方法得到的数据展开讨论，CAM-B3LYP 方法非常好地支持 PBE0 计算结果。

## 11.3 结果与讨论

### 11.3.1 几何结构及稳定性分析

考虑到气相实验中  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 共存这一事实<sup>[293]</sup>，首先我们将 Ca 原子置于  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 笼状结构内二重或三重分子主轴中心位置，手动搭建出  $C_3 Ca@B_{39}^+$ 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$ ，在 PBE0 水平对所得结构进行充分优化后再以它们作起点执行 MH 全局搜索。有趣的是，整个搜索过程中  $Ca@B_{39}^+$ 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$ 可以继续保持其结构完整性。更为鼓舞人心的是，对搜索得到的低能量异构体进行 DFT 充分优化后的结果证实，闭壳层  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**,  $^1A$ )和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**,  $^1A$ )分

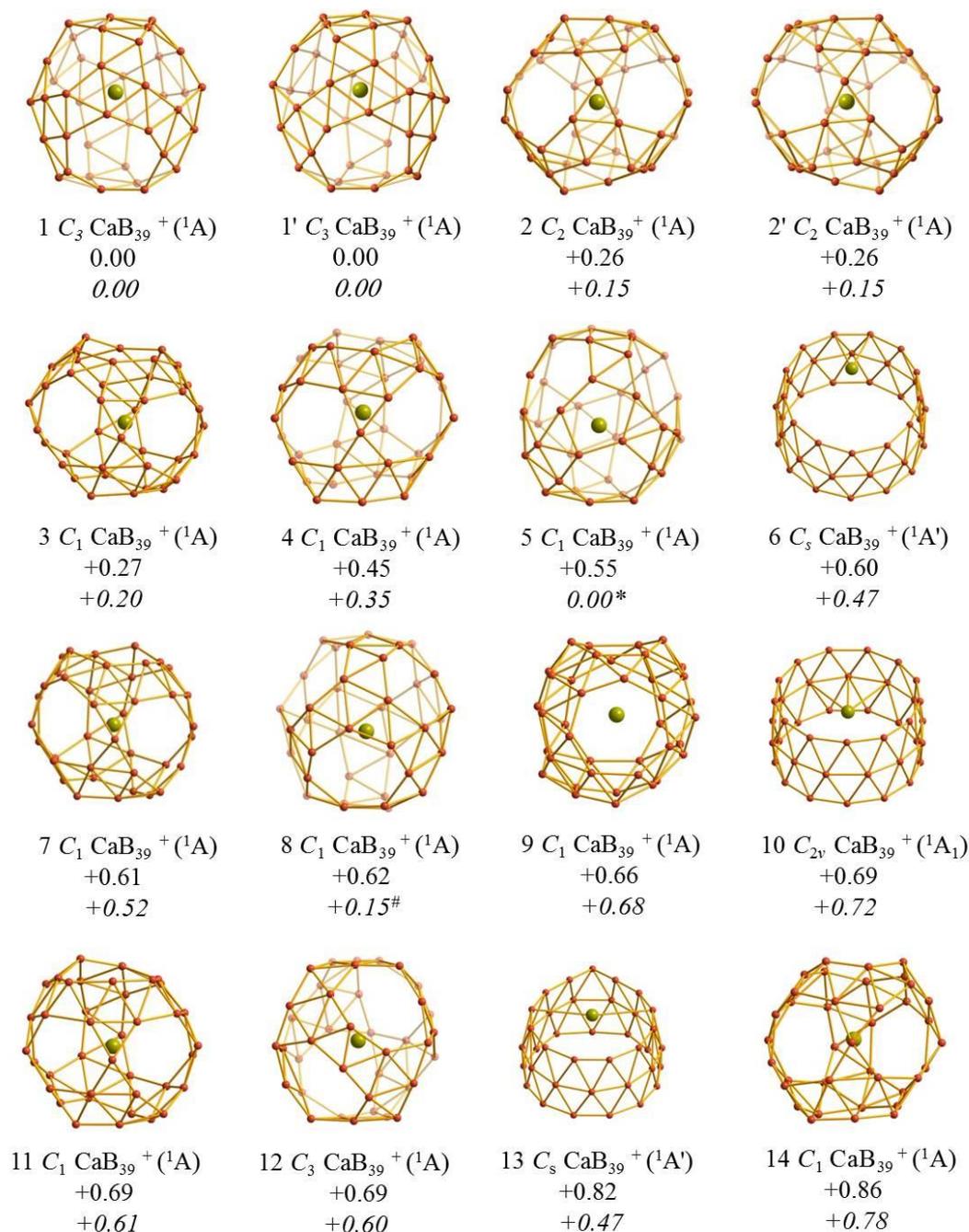
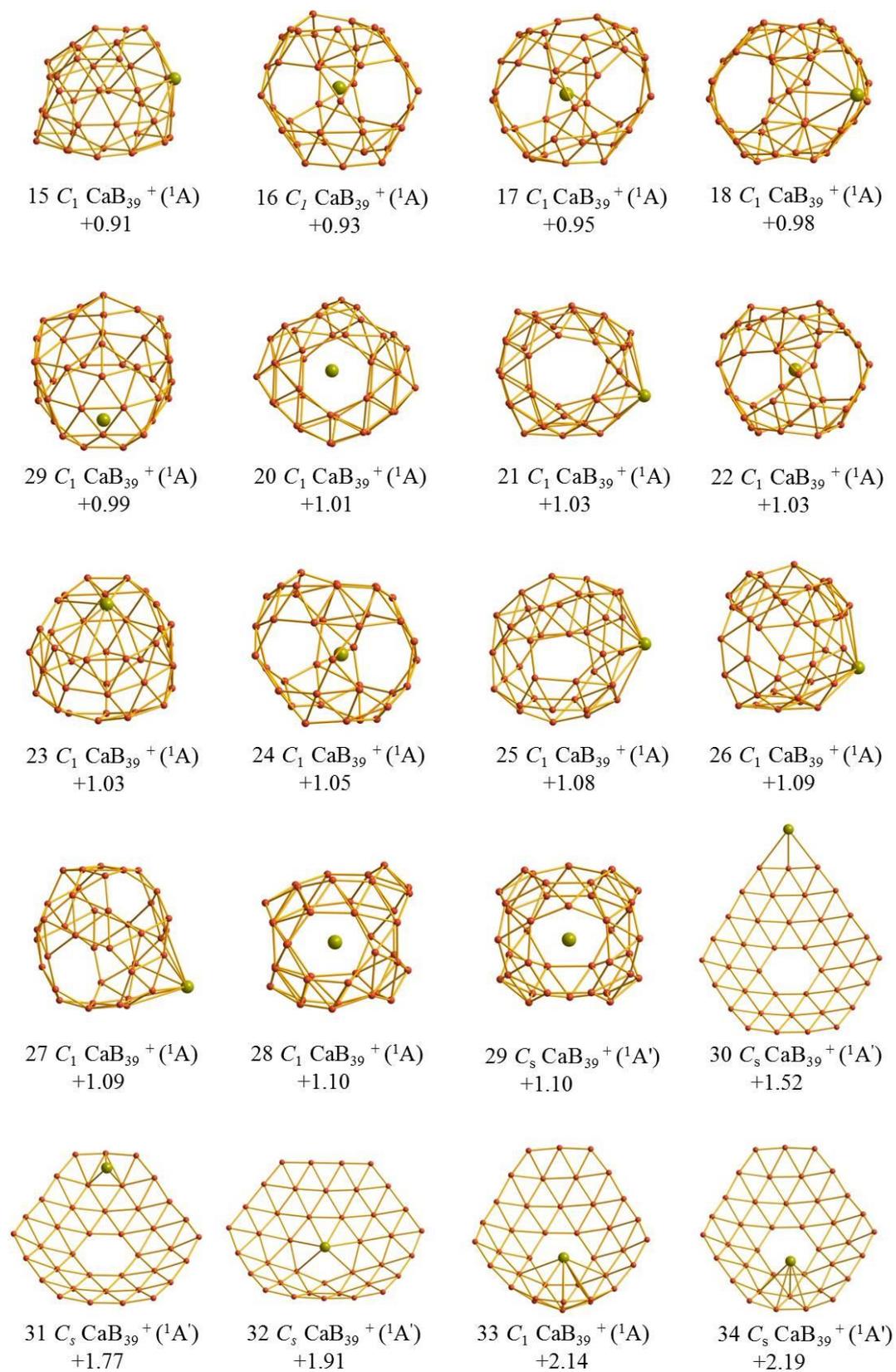


图 11.2  $CaB_{39}^+$  的低能量异构体及它们在 PBE0/6-311+G\* 和 CAM-B3LYP/6-311+G\* (斜体) 水平包含零点校正的相对能量。能量单位为 eV。图中\*代表结构 5 在 CAM-B3LYP 水平优化时自动转化为结构 1, #则代表结构 8 在 CAM-B3LYP 水平优化时自动转化为结构 2。

Fig. 11.2 Low-lying isomers of  $CaB_{39}^+$  with their relative energies (with zero-point corrections included) indicated in eV at PBE0/6-311+G\* and CAM-B3LYP/6-311+G\* (in italic) levels. The isomer 5 marked with \* is automatically converted to the isomer 1 during structural optimization at CAM-B3LYP/6-311+G\* level. The isomer 8 marked with # is automatically converted to the isomer 2 during structural optimization at CAM-B3LYP/6-311+G\* level.

Fig. 11.2 Continued



别是所有  $B_{39}^+$  异构体的全局极小结构和第二稳定低能量异构体, 在 PBE0 和 CAM-B3LYP 水平, 前者在能量上分别比后者稳定 0.26 和 0.15 eV。更严格的 CCSD(T) 计算结果表明  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) 几乎是等能量的(能量差别仅 0.03 eV), 这意味着与  $C_3/C_2 B_{39}^-$  [24] 类似,  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) 在热力学上也有着较强的竞争关系且在实验中可能是共存的。第三和第四低能量异构体  $C_1 Ca@B_{39}^+$  (3) 和  $C_1 Ca@B_{39}^+$  (4) 是  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) 的位置异构体, 它们的分子表面都包含有两个六边形和四个七边形孔洞, CCSD(T) 水平下结构 3 和 4 分别比结构 1 能量高 0.17 和 0.24 eV。分子表面具有一个五边形, 三个六边形和三个七边形的第五低能量异构体  $C_1 Ca@B_{39}^+$  (5) 在 CCSD(T) 方法下较结构  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) 能量高 0.45 eV。典型的三环管状结构  $C_s CaB_{39}^+$  (6) (Ca 原子位于环状结构的顶部), 外挂式  $C_1 Ca@B_{39}^+$  (18) (7 配位 Ca 原子( $\eta^7$ -Ca) 覆盖在  $B_{39}$  笼状结构的七边形面上) 和准平面  $C_s CaB_{39}^+$  (30) (Ca 原子以三配位形式附着在包含六元环孔洞的准平面  $C_s B_{39}^-$  [24] 的三原子棱上) 在 PBE0/6-311+G\* 水平比全局极小  $Ca@B_{39}^+$  (1) 能量至少高 0.60 eV。Ca 原子有效地稳定了内嵌式笼状构型(1-5), 致使它们较其余异构体在能量上更有利。

频率分析结果显示,  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) 的最小振动频率( $\nu_{\min}$ ) 为  $144 \text{ cm}^{-1}$ , 该频率振动模式为: Ca 原子沿着分子的  $C_3$  主轴上下振动。与之形成对比的是,  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) 具有一个极小的虚频( $\nu_{\min} = 18i \text{ cm}^{-1}$ ), 消除虚频后结构略微变形为  $C_1 Ca@B_{39}^+$  ( $\nu_{\min} = 18 \text{ cm}^{-1}$ )。但是, 对能量进行零点校正后证实  $C_2 Ca@B_{39}^+$  和  $C_1 Ca@B_{39}^+$  几乎是等能量体。从键参数上看, 它们实际上对应于同一个结构: Ca 原子同“缺陷”硼双链上的四配位 B 原子以及与该链相对位置的硼双链间距分别为 3.03 和 3.09 Å。据我们所知,  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  是迄今为止首例轴手性内嵌式金属硼球烯, Ca 原子恰好位于  $B_{39}$  笼状结构内部分子的  $C_3$  或  $C_2$  主轴中心位置。实验上观测到的硼球烯  $D_{2d} B_{40}$  和  $C_2/C_3 B_{39}^-$  比富勒烯  $C_{60}$  的内径小大约  $1.0 \text{ Å}$  [260, 293], 这导致它们更适合于在笼状结构内部二重或三重主轴上放置一个金属原子 [295]。

金属硼球烯的高度稳定性源于它们特殊的电子结构和成键模式。自然键轨道(NBO)分析表明,  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) 中心的 Ca 原子分别携带 +1.58 和 +1.60 |e| 的正电荷, 对应的电子组态为  $Ca [Ar]4s^{0.20}3d^{0.18}$  和  $Ca [Ar]4s^{0.20}3d^{0.16}$ 。

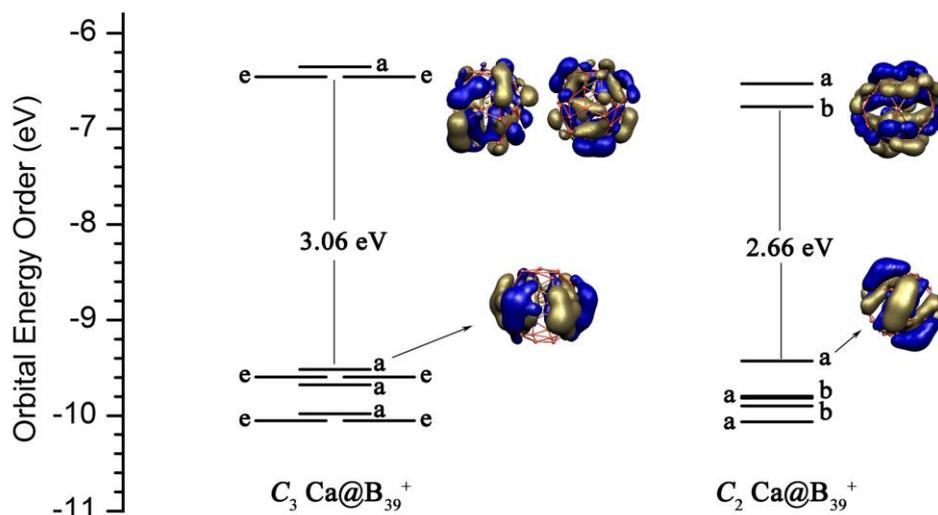


图 11.3 PBE0/6-311+G\*水平下  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**,  $^1A$ )和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**,  $^1A$ )的分子轨道能级。图中给出了它们的 HOMO 及 LUMO 轨道图。

Fig. 11.3 Molecular orbital energy levels of  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**,  $^1A$ ) and  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**,  $^1A$ ) at the DFT-PBE0/6-311+G\* level. The HOMO and LUMO pictures are depicted.

该结果明确地预示  $CaB_{39}^+$  中的 Ca 中心贡献一个电子到  $B_{39}$  骨架，这种行为类似超卤素<sup>[299]</sup>。电荷转移复合物  $Ca^{2+}@B_{39}^-$  (**1/2**) 主要表现为  $Ca^{2+}$  中心和  $B_{39}^-$  笼状骨架键的离子交互作用。 $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**) 的稳定性或许还得益于从笼状  $B_{39}^-$  上离域  $\pi$  轨道到 Ca 3d 原子轨道的弱反馈作用。由图 11.3 可知，同已经发现的硼球烯结构  $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$  和  $D_{2d} B_{40}$  类似(2.89, 2.73 和 3.13 eV)， $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**) 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**) 在 PBE0 水平，也具有较大的 HOMO-LUMO 能隙(3.06 和 2.66 eV)。通过 PBE0 方法，根据公式  $Ca^+ + B_{39} = CaB_{39}^+$  计算得到  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**) 和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**) 的形成能分别为 -119.6 和 -113.0 kcal/mol，根据  $Ca^{2+} + B_{39}^- = CaB_{39}^+$  它们的形成能则分别为 -302.9 和 -299.3 kcal/mol，以上计算结果进一步证明这些一价阳离子复合物的高度热力学稳定性。

### 11.3.2 化学成键分析

我们采用 AdNDP 方法解释  $Ca^{2+}B_{39}^-$  电子转移复合物的化学成键模式。由图 11.4 (a) 我们可以看出， $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**) 拥有 39 个 3c-2e  $\sigma$  键和 8 个 6c-2e  $\sigma$  键。因为  $B_6$  三角形中心的  $B_3$  三角形单位对 6c-2e  $\sigma$  键其主要贡献作用，所以 8 个 6c-2e  $\sigma$  键本质也都是 3c-2e  $\sigma$  键。因此，这些  $\sigma$  键实质上可被视为 47 3c-2e  $\sigma$  键，正好均匀地分布在球状结构表面的 47 个  $B_3$  三角形上。同时，在  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)  $\sigma$  骨架的顶部有 3 个 6c-2e  $\pi$  键，底部有三个 3 个 5c-2e  $\pi$  键，腰部有 6 个 6c-2e  $\pi$  键。

由以上分析结果可知,  $C_3 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**1**) 的 118 个价层电子要么为离域  $\sigma$  键要么为离域  $\pi$  键, 这种  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式可以有效地补偿笼状体系的缺电子性。均匀覆盖于  $C_3 \text{ B}_{39}^-$  笼状结构表面的 12 个离域  $\pi$  键或许会反馈部分电子到分子内 Ca 原子的  $3d$  空轨道, 这与上文中 Ca 电子组态所反映出的信息相吻合。事实上,  $C_3 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**1**) 的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式同裸硼球烯  $C_3 \text{ B}_{39}^-$  保持一致。由图 11.4 (b) 可知,  $C_2 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**2**) 与  $C_3 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**1**) 的 AdNDP 成键模式非常相似, 此处不再赘述。综上所述, 作为等  $\pi$  电子体系,  $C_3/C_2 \text{ Ca}^{2+} @ \text{B}_{39}^-$  (**1/2**) 继承了其“母体”  $C_3/C_2 \text{ B}_{39}^-$  的轴手性和独特化学成键模式。

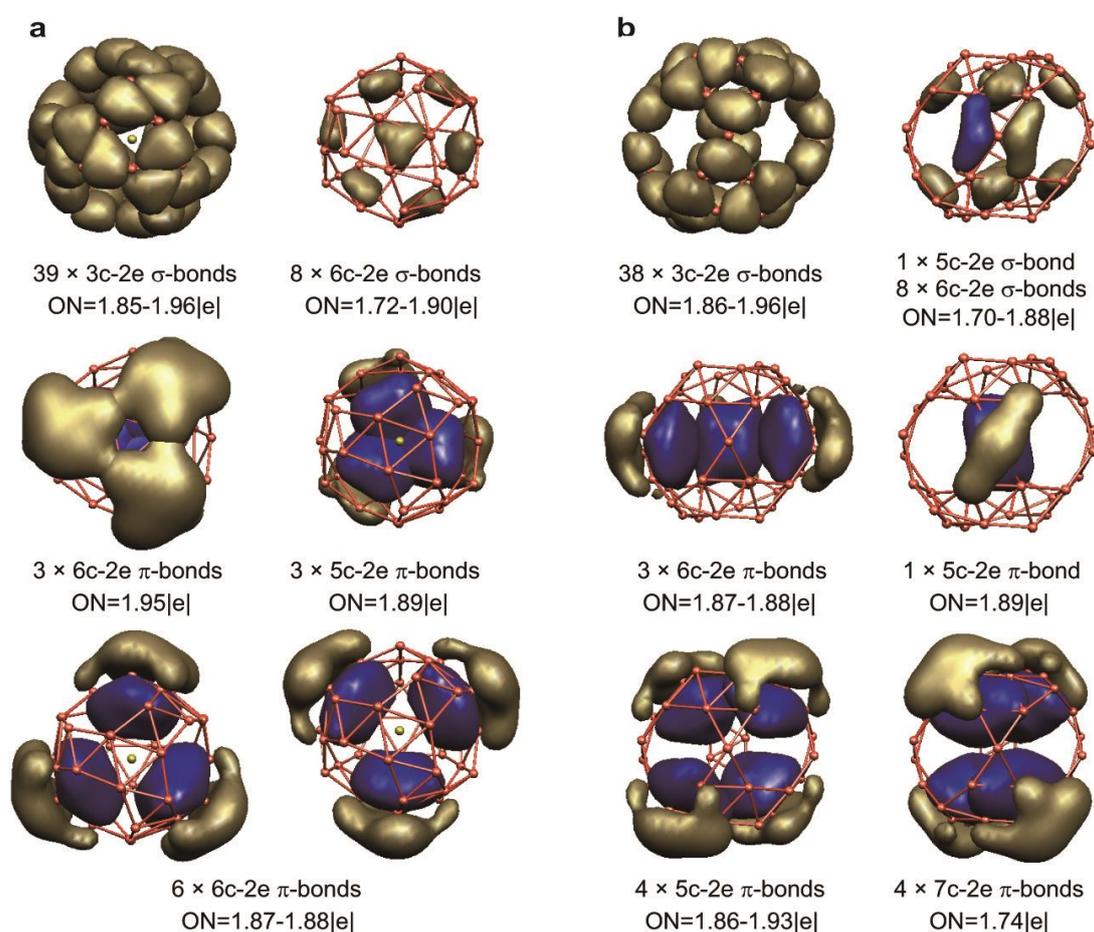


图 11.4  $C_3 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**1**) (a) 和  $C_2 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**2**) (b) 的 AdNDP 成键分析。

Fig. 11.4 AdNDP bonding patterns of  $C_3 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**1**) (a) and  $C_2 \text{ Ca@B}_{39}^+$  (**2**) (b).

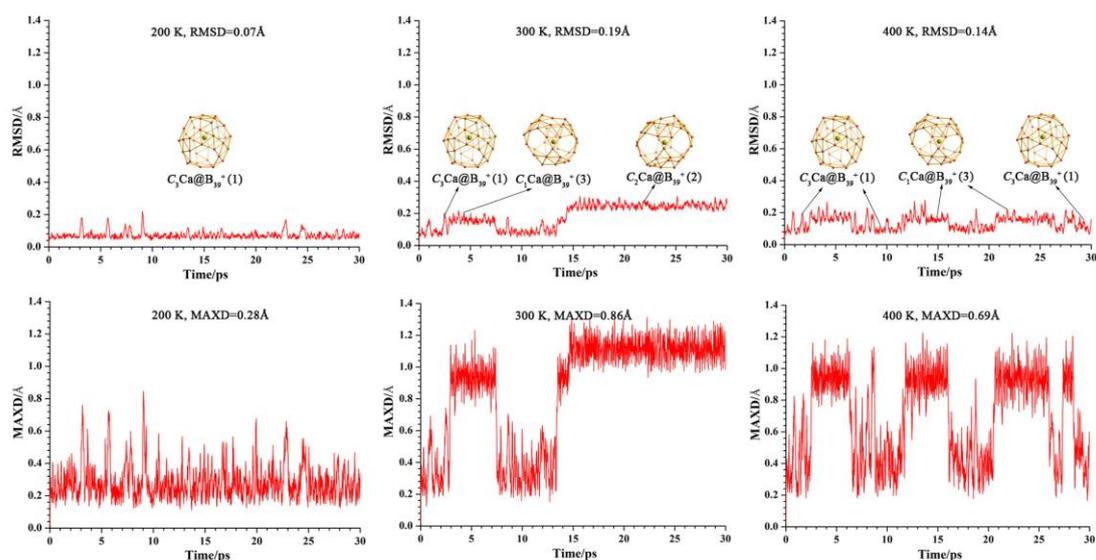
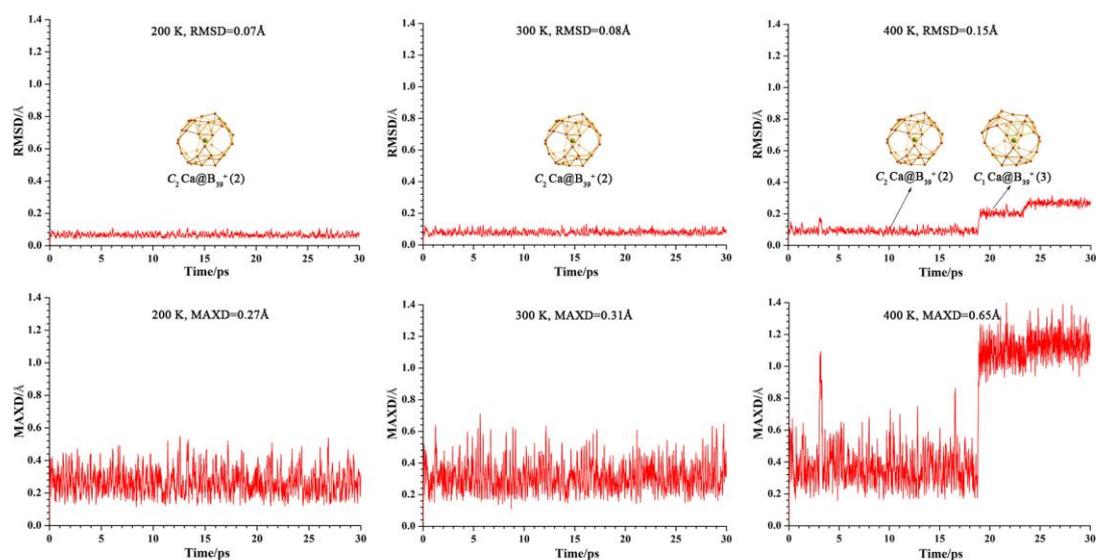
(a)  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1)

 (b)  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2)


图 11.5 (a)  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1)和(b)  $C_2 Ca@B_{39}Ca^+$  (2)分别在 200K, 300K 和 400K 下持续 30 ps 的分子动力学模拟谱图。均方根偏差 RMSD 和最大位移偏差 MAXD 的单位为  $\text{\AA}$ 。图中还标记了从动力学模拟过程中不同“平台”上提取出的典型结构。

Fig. 11.5 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of (a)  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) and (b)  $C_2 Ca@B_{39}Ca^+$  (2) at 200K, 300K, and 400K for 30 ps, with the average root-mean-square-deviation (RMSD) values and maximum bond length deviation (MAXD) values indicated in  $\text{\AA}$ . The approximate symmetries of typical structures picked up during the simulations are shown.

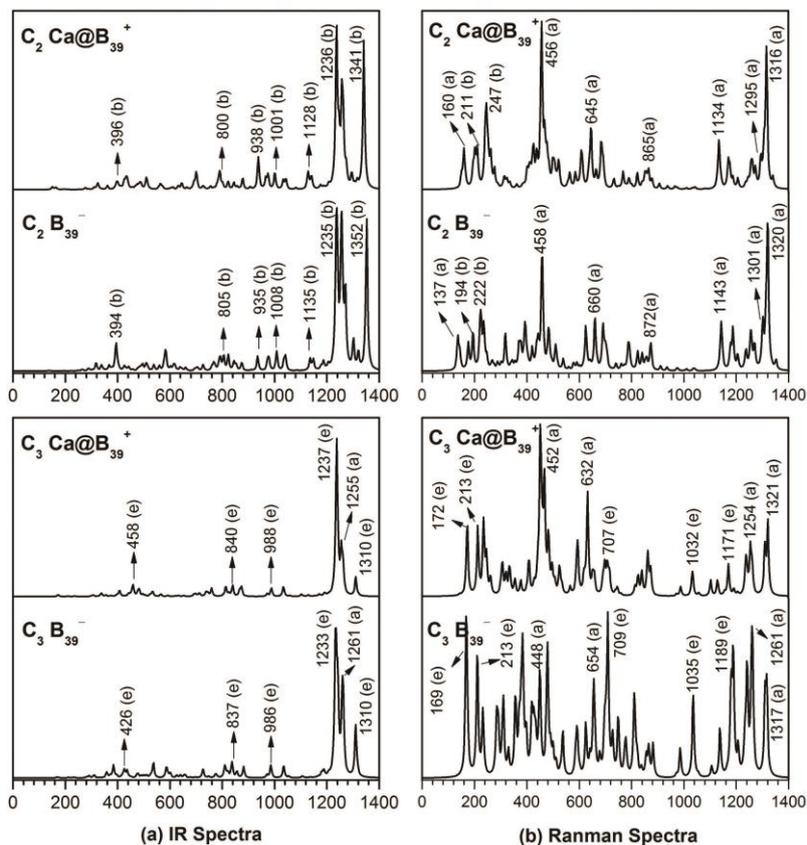


图 11.6  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2)及其“母体”结构  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 的红外和拉曼模拟谱对比。

Fig. 11.6 Simulated IR (a) and Raman (b) spectra of  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1) and  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2) compared with those of their  $C_3 B_{39}^-$  and  $C_2 B_{39}^-$  parents.

### 11.3.3 分子动力学模拟

由之前章节的讨论和描述可知,  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 在 200K 时表现出较好的动力学稳定性,但在 300K 以上进行动力学模拟时  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 则会在不同的低能量异构体之间波动(也就是说,300K 以上时  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 团簇的动力学行为表现为:通过协同机制越过较低能垒在不同的笼状结构之间“跳跃”或变化。这种结构转变过程涉及到协同性断键和成键)。由图 11.5 我们可以了解到,在  $C_3 B_{39}^-$ 和  $C_2 B_{39}^-$ 笼状结构中封装进一个 Ca 原子后形成的  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2)在 200K 温度时仍然保持动力学稳定性,该温度下它们 30ps 内动力学模拟的均方根偏差 RMSD 分别为 0.07 和 0.07 Å,最大键长偏移 MAXD 分别为 0.28 和 0.27 Å。在 300K 时,  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (2)仍然可以保持其结构的完整性(动力学模拟的 RMXD = 0.08 Å, MAXD = 0.31 Å),但  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (1)则开始通过

协同机制在  $C_3$  (**1**),  $C_1$  (**3**)和  $C_2$  (**2**)三种构型的内嵌式笼状结构之间跳跃(RMXD = 0.19 Å, MAXD = 0.86 Å)。进一步提高温度到 400K 进行 MD 模拟则发现,与  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 类似,这一温度下  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)和  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**)都在不同的低能量异构体之间波动。整体看来,  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$ 具有与  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 相似的动力学行为。

#### 11.3.4 红外及拉曼模拟光谱

我们知道,红外光解离(IR-PD)光谱结合第一性原理计算是表征新颖阳离子团簇的有效手段和方法<sup>[300,301]</sup>。图 11.6 (a)中我们给出了  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**)及  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 在 PBE0 方法下的 IR 模拟谱。 $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)展示出与  $C_3 B_{39}^-$ 相似的 IR 特征峰, $C_3 B_{39}^-$ 中三个强度较高的 IR 谱峰( $1233\text{ cm}^{-1}$  (e),  $1261\text{ cm}^{-1}$  (a)和  $1310\text{ cm}^{-1}$  (e))在  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)可以找到相应的特征峰。除去以上三个高强度谱峰外,  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)和  $C_3 B_{39}^-$ 的其它 IR 活性振动都很弱。与  $C_3 Ca@B_{39}^+$  (**1**)中心 Ca 原子相关的 IR 振动似乎低于  $230\text{ cm}^{-1}$ 。 $C_3 Ca@B_{39}^+$ 和  $C_3 B_{39}^-$ 的拉曼光谱非常类似(图 11.6 (b))。正如我们所预料的那样,  $C_2 Ca@B_{39}^+$  (**2**)也同其“母体” $C_2 B_{39}^-$ 具有相似的红外和拉曼特征峰(图 11.6)。

### 11.4 本章小节

本章我们用实验上已知的  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 作为器件设计了首例轴手性内嵌式金属硼球烯  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**), 广泛的全局极小结构和严格的第一性原理计算证明了它们的合理性和可行性。金属硼球烯结构在能量上要远远地稳定于典型的三环管状和准平面单孔结构,这说明通过形成电荷转移复合物的形式可以有效地稳定硼球烯笼状结构。分子动力学模拟结果显示,金属硼球烯  $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**)与其“母体” $C_3/C_2 B_{39}^-$ 类似,200K 时具有动力学稳定性,而 300K 以上温度下的动力学模拟却在不同的低能量结构之间进行低势垒的跳远或转变。AdNDP 成键结果表明,这些  $Ca@B_{39}^+$ 复合物具有统一的 $\sigma + \pi$ 双重离域成键模式。 $C_3/C_2 Ca@B_{39}^+$  (**1/2**)与其“母体” $C_3/C_2 B_{39}^-$ 具有相似的红外和拉曼模拟谱特征谱峰。有关手性金属硼球烯的理论预测希望可以为今后的实验表征提供一定的理论支撑和依据,并藉此进一步丰富和拓展硼化学及硼球烯化学。



## 第十二章 硼球烯家族手性成员：笼状 $B_{41}^+$ 和 $B_{42}^{2+}$

### 12.1 引言

自 1985 年在气相实验中被观测到以来,  $C_{60}$  因其独特的性质和广泛的应用而成为化学和材料科学的明星分子<sup>[3]</sup>, 并开辟了当今流行的碳纳米管和石墨烯等新研究领域<sup>[8,302]</sup>。1991 年第一例轴手性富勒烯  $D_2 C_{76}$  的合成突出了手性在元素纳米团簇及纳米结构中的重要性。但是截至 2014 年, 仅有少量的自由笼状团簇在实验上得以表征, 例如:  $Au_{16}^-$ , 锡球烯  $Sn_{12}^{2-}$  (Stannaspherene) 和铅球烯  $Pb_{12}^{2-}$  (plumbaspherene)<sup>[22-24]</sup>。作为周期表中 C 的近邻元素, B 是典型的缺电子元素。硼固体结构及多面体分子(如硼烷)的化学行为被多中心两电子键( $mc-2e$ )所主导。从 1985 年  $C_{60}$  的发现到 2007 年  $I_h B_{80}$ <sup>[58]</sup> 结构的提出, 二十多年来人们一直在寻找全硼富勒烯存在的证据。 $I_h B_{80}$  是基于  $C_{60}$  结构, 在每个六边形孔洞处各添加一个 B 原子设计而成。但随后大量的理论研究证明  $B_{80}$  核-壳(core-shell)结构在能量上更占优势<sup>[59-62]</sup>。与块体硼的情况不同, 系统的光电子能谱实验揭示出一个奇妙的平面硼领域, 小尺寸硼团簇  $B_n^{-/0}$  在前所未有的范围内( $n = 3-25, 27, 30, 35, 36$ ) 都是平面或准平面结构<sup>[40,43-45,47,48,54,241,242,259,276]</sup>。其中较为有趣的一个例子是,  $B_{30}^-$  具有一对分子中心包含六边形孔洞的手性对映体<sup>[43]</sup>。另外, 有关小尺寸富硼硼氢<sup>[83,84]</sup>、硼氧<sup>[247]</sup>及硼金化物<sup>[147]</sup>的理论与实验研究显示这一类团簇倾向于形成平面硼双链纳米带结构, 该发现证明低维硼纳米结构中硼双链结构单元的重要性。大量理论预测的二维硼纳米结构都是由双链硼纳米带相互交织而成<sup>[69,70,266]</sup>, 但这类二维硼层在实验上并未得到证实。2014 年 Zhai 等人结合实验与理论的方法确认了首例全硼富勒烯  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  并将之命名为硼球烯<sup>[260]</sup>, 标志着硼球烯化学的开端。硼球烯  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  整个分子沿  $C_2$  主轴稍有拉长, 在结构的顶部和底部各有一个六边形孔洞, 腰部分布着四个七边形孔洞, 另外该分子也可被看作是由 12 条硼双链纳米带交织而成。虽然阴离子  $D_{2d} B_{40}^-$  的稳定性较其全局极小结构准平面  $C_s B_{40}^-$  稍差, 但 HOMO-LUMO 能隙为 3.13 eV 的中性  $D_{2d} B_{40}$  却被证实是非常稳定的全局极小结构<sup>[260]</sup>。 $D_{2d} B_{40}$  拥有  $\sigma + \pi$  双重离域的独特成键模式: 该分子的 120 个价层电子中有 96 个电子形成 48 个 3c-2e  $\sigma$  键覆盖在球状结构表面的每个  $B_3$  三角形上, 剩余的 24 个价层电子沿着 12 条硼双链形成 12 个  $mc-2e \pi$  键 (4 个 5c-2e  $\pi$ , 4 个 6c-2e  $\pi$  和 4 个 7c-2e  $\pi$ ), 整个硼球烯分子呈现三维立体芳香性。

继  $D_{2d} B_{40}^{-0}$  之后, Chen 等人又在气相实验中证实了轴手性硼球烯  $C_3/C_2 B_{39}^-$  的存在, 进一步将硼球烯家族拓展至手性领域<sup>[293]</sup>。随后, Bai 等人理论预测了内嵌和外挂金属硼球烯  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Sr$ )和  $M\&B_{40}$  ( $M = Be, Mg$ )<sup>[295]</sup>, 间接证明了笼状  $B_{40}$  的稳定性。最近关于  $B_{40}$  的研究工作还有,  $D_{2d} B_{40}$  电子结构和电子能谱的预测<sup>[297]</sup>, 内嵌金属硼球烯  $M@B_{40}$  ( $M = Sc, Y$  和  $La$ )<sup>[298]</sup>。

基于广泛的全局极小搜索和第一性原理计算, 本章节我们预测出硼球烯家族新的手性成员  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) (图 12.1), 它们均为各自体系的全局极小结构且具有简并手性对映体。这些笼状结构同已发现的硼球烯分子  $D_{2d} B_{40}^{-0}$  和  $C_3/C_2 B_{39}^-$  类似, 都有 12 条交错的硼双链且包含 6 个六边形和七边形面, 成键模式上都体现  $\sigma + \pi$  双重离域特征, 都可被看作是立方烷 cubane ( $C_8H_8$ ) 的类似物。动力学模拟结果显示, 对称性较低的  $C_1 B_{41}^+$  (**1**) 在室温 300 K 时具有同  $C_3/C_2 B_{39}^-$  相似的结构流变性; 而  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 则同  $D_{2d} B_{40}$  类似, 高温 500 K 是仍保持较好的动力学稳定性。我们还对  $C_1 B_{41}^+$  (**1**) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 进行了红外(IR)和拉曼(Raman)光谱模拟, 以期为将来的实验表征提供一定的理论依据。

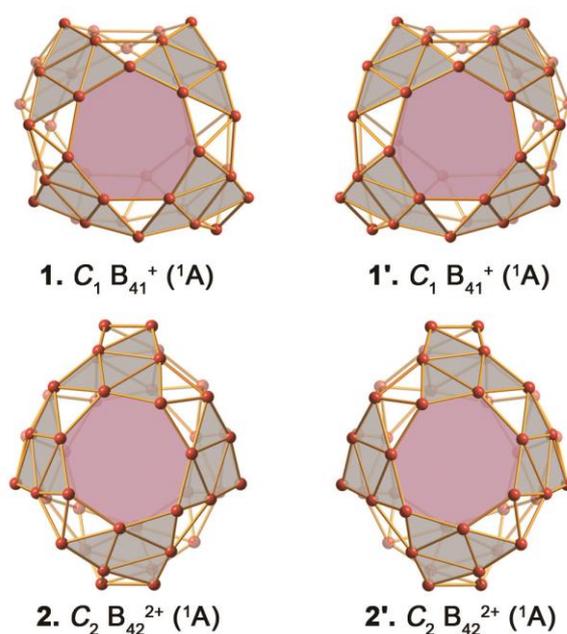


图 12.1 手性硼球烯  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)以及它们的简并对映体(**1'**和 **2'**)。结构正前方的  $B_7$  七边形孔洞标记为紫色, 密堆积  $B_6$  三角形面标记为灰色阴影。

Fig. 12.1 Optimized structures of the chiral borospherene cations  $C_1 B_{41}^+$  (**1**) and  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) and their degenerate enantiomers  $C_1 B_{41}^+$  (**1'**) and  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2'**). The frontal  $B_7$  heptagons are highlighted in purple and the close-packed  $B_6$  triangles in gray.

## 12.2 理论方法

在密度泛函(DFT)水平,采用 MH (Minima Hopping)算法<sup>[114,115]</sup>对  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 团簇执行全局极小结构搜索,另外还依据已知的平面、笼状和管状硼团簇进行了大量的人工结构搭建。通过 MH 搜索我们分别得到  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 势能面上的 4890 和 4550 个驻点。对于搜索得到的低能量异构体,通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>分别在 PBE0/6-311+G\*<sup>[102,228]</sup>和 CAM-B3LYP/6-311+G\*<sup>[104,228]</sup>水平进行充分优化和相对能量计算。如图 12.2 所示为根据 PBE0 方法下低能量异构体相对能量值所绘制的  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 的能量构型谱图,图中右侧分别标出了具有代表性的笼状、准平面及管状结构。作为补充,图 12.3 和 12.4 分别给出了  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 在 PBE0 水平下 1.5 eV 以内所有低能量异构体的结构和相对能量。

基于 PBE0 水平优化得到的几何结构,通过 MOLPRO 程序<sup>[106]</sup>在 CCSD(T)/6-31G\*<sup>[95,194,282]</sup>水平分别对 PBE0 下  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 最稳定的前三个低能量异构体进行高精度单点计算并计算相对能量。采用 AdNDP 程序<sup>[107]</sup>进行化学成键分析,轨道可视化通过 Molekel 程序<sup>[50]</sup>完成。利用 CP2K 软件<sup>[263]</sup>完成  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 在 200, 300, 和 500 K 下的分子动力学模拟。为了验证新预测的手性硼球烯分子是否具有三维立体芳香性,在  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)的几何结构中心位置计算其核独立化学位移(NICS)值<sup>[198]</sup>。

## 12.3 结构搜索

前面的章节中我们讨论到,通过置换硼球烯  $D_{2d} B_{40}$  表面的多边形孔洞可以构造出手性  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 。根据相同的思路,用  $B_7$  七边形取代  $D_{2d} B_{40}$  中的一个  $B_6$  六边形可以手工搭建出如图 12.1 中 **1** 所示在结构上稍有变形的硼球烯  $C_1 B_{41}^+$ , PBE0 方法下充分优化和频率计算结果表明该结构是最低振动频率为  $158 \text{ cm}^{-1}$  的真正极小结构。随后, MH 全局极小搜索证明结构 **1** 确实为其势能面上真正的全局极小。大量低能量异构体中与 **1** 最靠近的两个低能量结构分别为准平面  $C_s B_{41}^+$  (基于实验上观测到的单孔六边形  $C_{6v} B_{36}$ , 在其中的一条五原子边上依次添加三个和两个 B 原子)和笼状  $C_{2v} B_{41}^+$  (基于  $D_{2d} B_{40}$  结构,用 B 原子填充其中的一个六边形面),它们在能量上分别比结构 **1** 高 0.49 和 0.53 eV(图 12.2 和 12.3)。在 CAM-B3LYP 和 CCSD(T)水平,  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)分别较第二低能量异构体准平面  $C_s$  结构稳定 0.82 和 0.78 eV, 进一步表明  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)是可以被良好分辨地全局极小结构(图 12.3)。在研究  $B_{39}^-$  体系时我们发现, PBE0 方法倾向于准平面和管状结构而

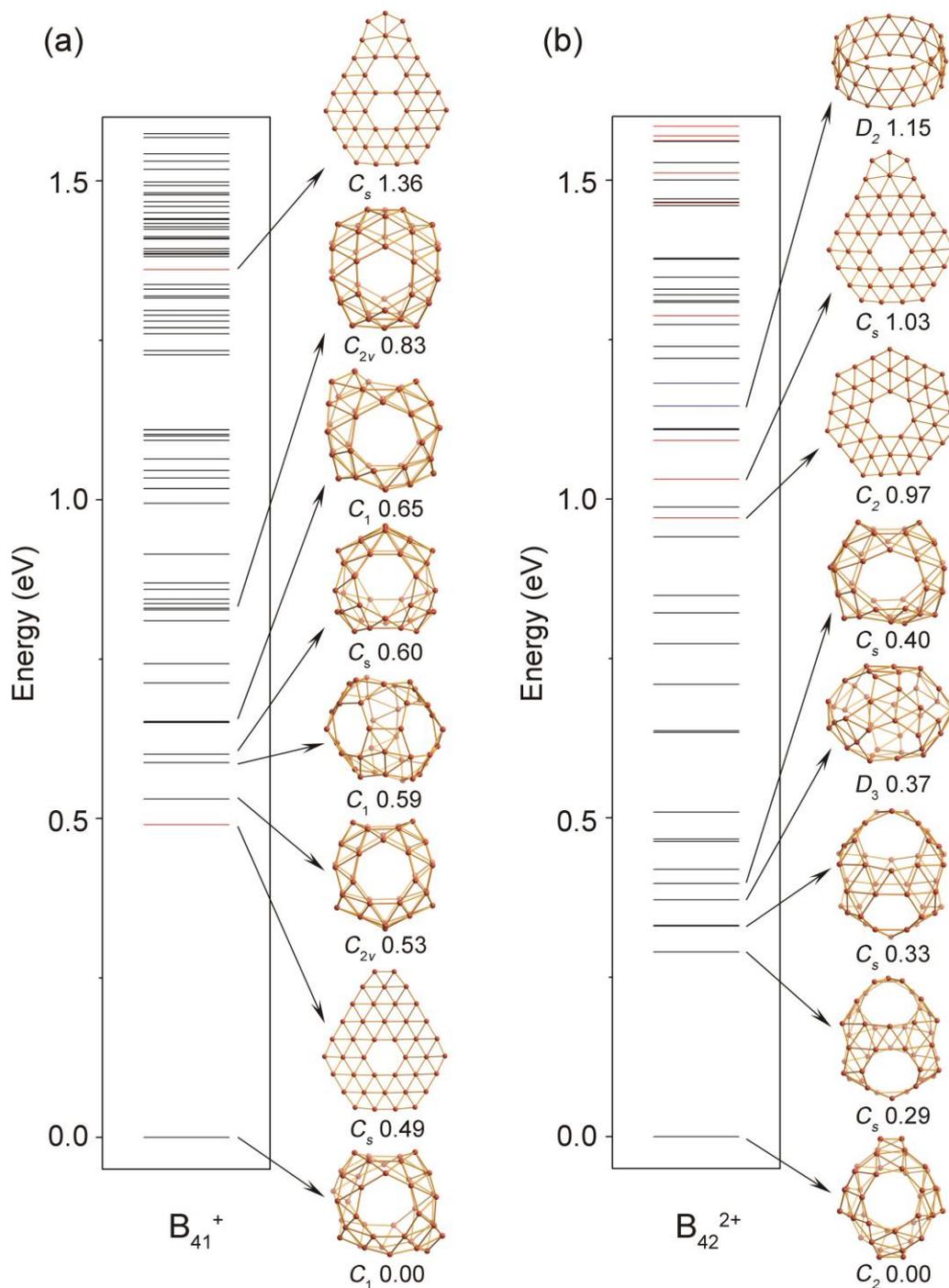


图 12.2 (a)  $B_{41}^+$ 和(b)  $B_{42}^{2+}$ 在 PBE0/6-311+G\*水平的构型能量谱图。以全局极小结构作为零点, 相对能量单位为 eV。图中黑色、红色和蓝色横线分别代表笼状、准平面和管状结构。

Fig. 12. 2 Configurational energy spectra of (a)  $B_{41}^+$  and (b)  $B_{42}^{2+}$  at PBE0/6-311+G\* level. The energy of the global minimum is taken to be zero and the relative energies are in eV. The black, red, and blue bars denote fullerene-like cages, quasi-planar, and triple-ring tubular structures, respectively.

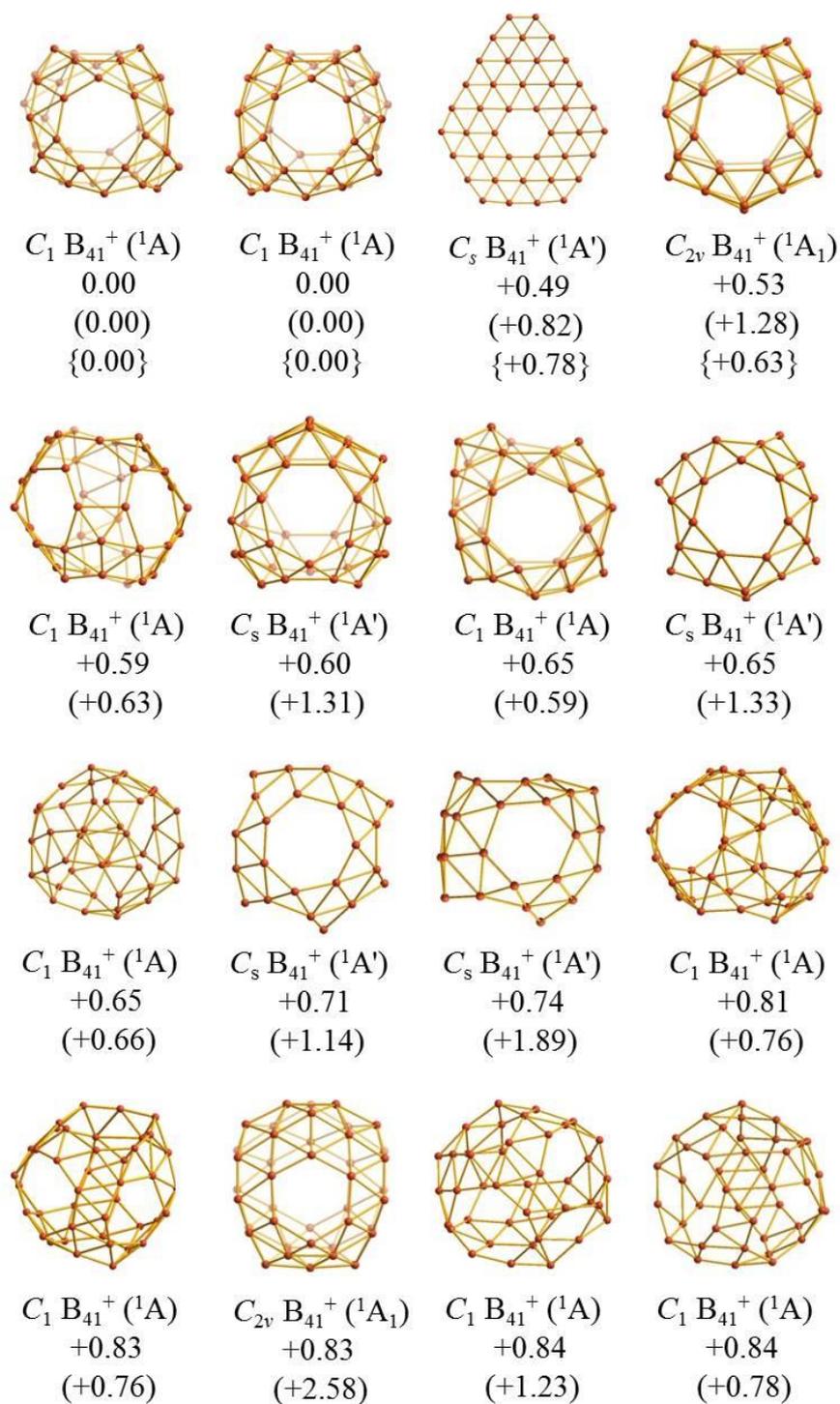


图 12.3  $B_{41}^+$  的低能量异构体。分别在 PBE0/6-311+G\*, CAM-B3LYP/6-311+G\* (圆括号) 和 CCSD(T)/6-31G\*\*/PBE0/6-311+G\* (花括号) 水平计算相关异构体的相对能量, 相对能量单位为 eV。所有能量均包含能点校正能。

Fig. 12.3 Low-lying isomers of  $B_{41}^+$  at PBE0/6-311+G\*, CAM-B3LYP/6-311+G\* (in parentheses), CCSD(T)/6-31G\*\*/PBE0/6-311+G\* (in braces) levels. All the energies are corrected for zero-point energies and indicated in eV.

Fig. 12.3 Continued

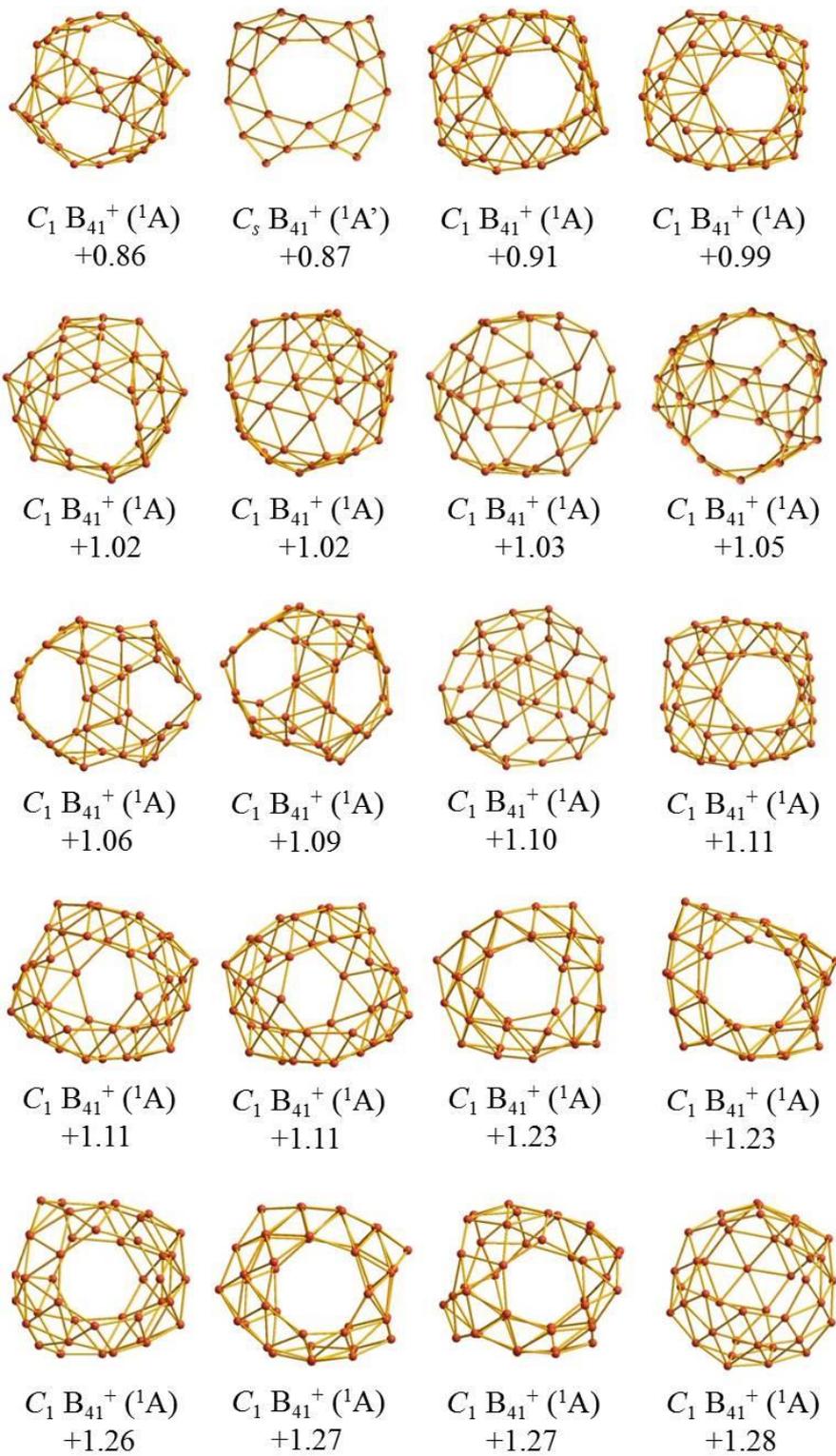
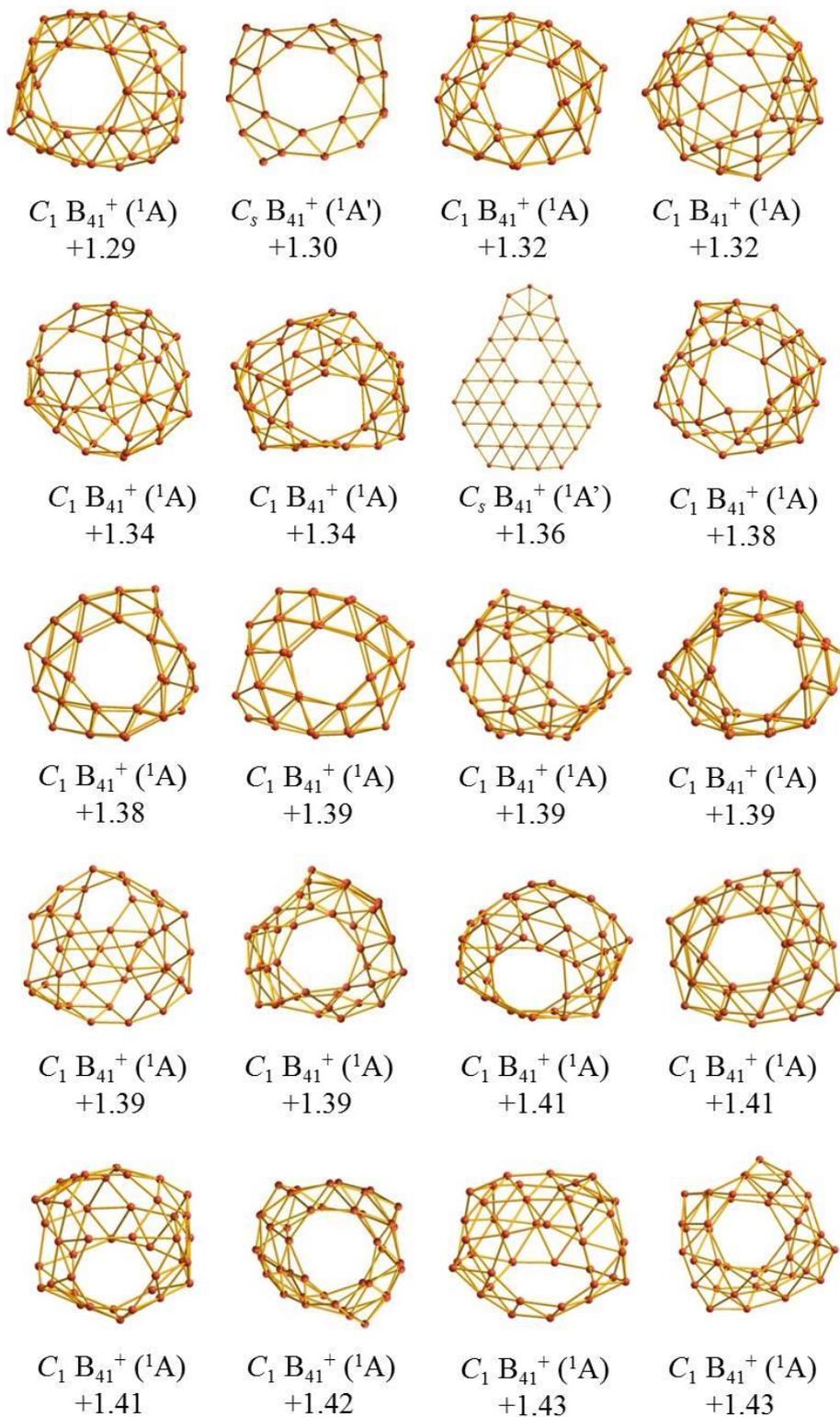


Fig. 12.3 Continued



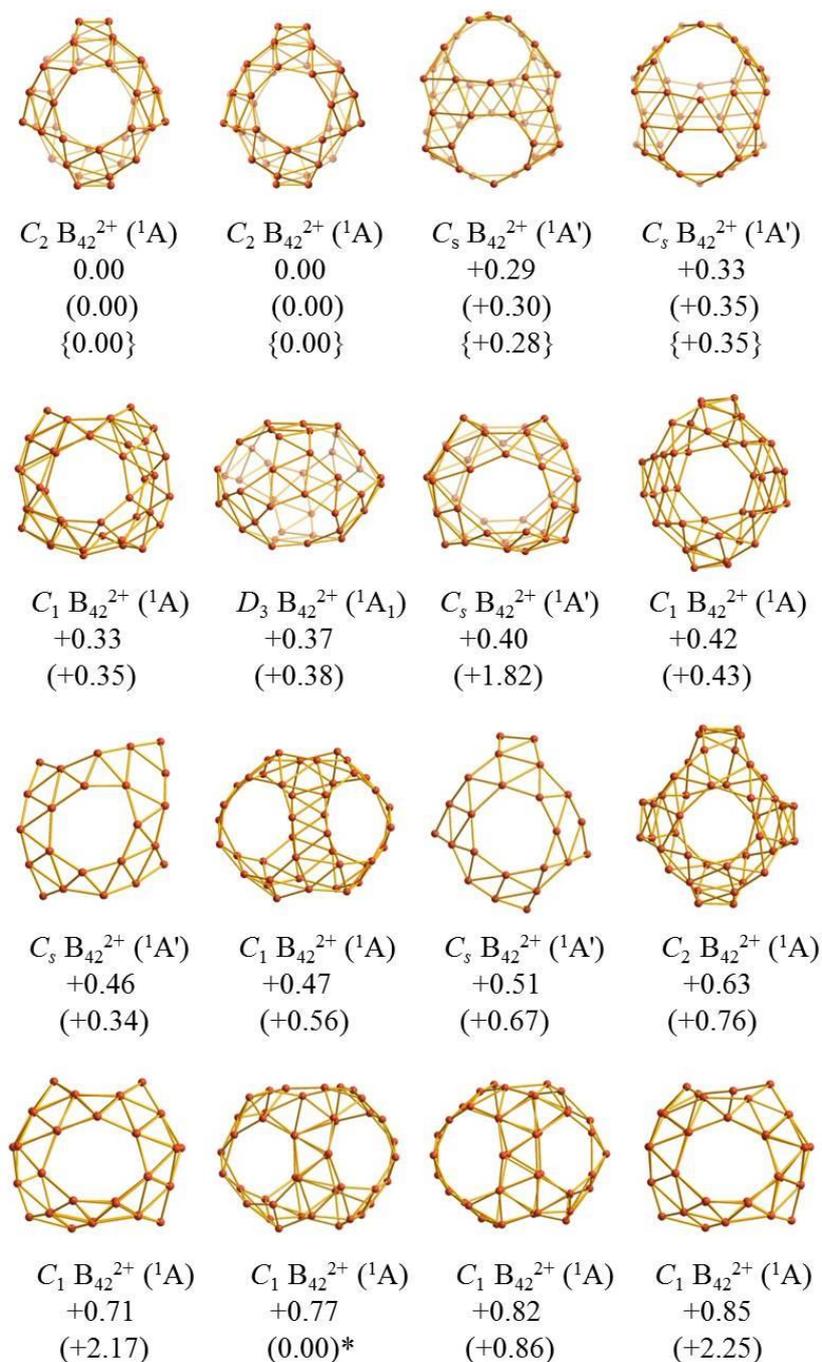


图 12.4  $B_{42}^{2+}$  的低能量异构体。分别在 PBE0/6-311+G\*, CAM-B3LYP/6-311+G\*(圆括号)和 CCSD(T)/6-31G\*\*/PBE0/6-311+G\*(花括号)水平计算相关异构体的相对能量(单位 eV)。所有能量均进行零点校正。标\*的异构体在 CAM-B3LYP 水平自动转化为全局极小结构。

Fig. 12.4 Low-lying isomers of  $B_{42}^{2+}$  at PBE0/6-311+G\*, CAM-B3LYP/6-311+G\* (in parentheses), CCSD(T)/6-31G(d)//PBE0/6-311+G\* (in braces) levels. All the energies are corrected for zero-point energies and indicated in eV. The isomer marked with \* is automatically converted to the GM during structural optimization at CAM-B3LYP/6-311+G\* level.

Fig. 12.4 Continued

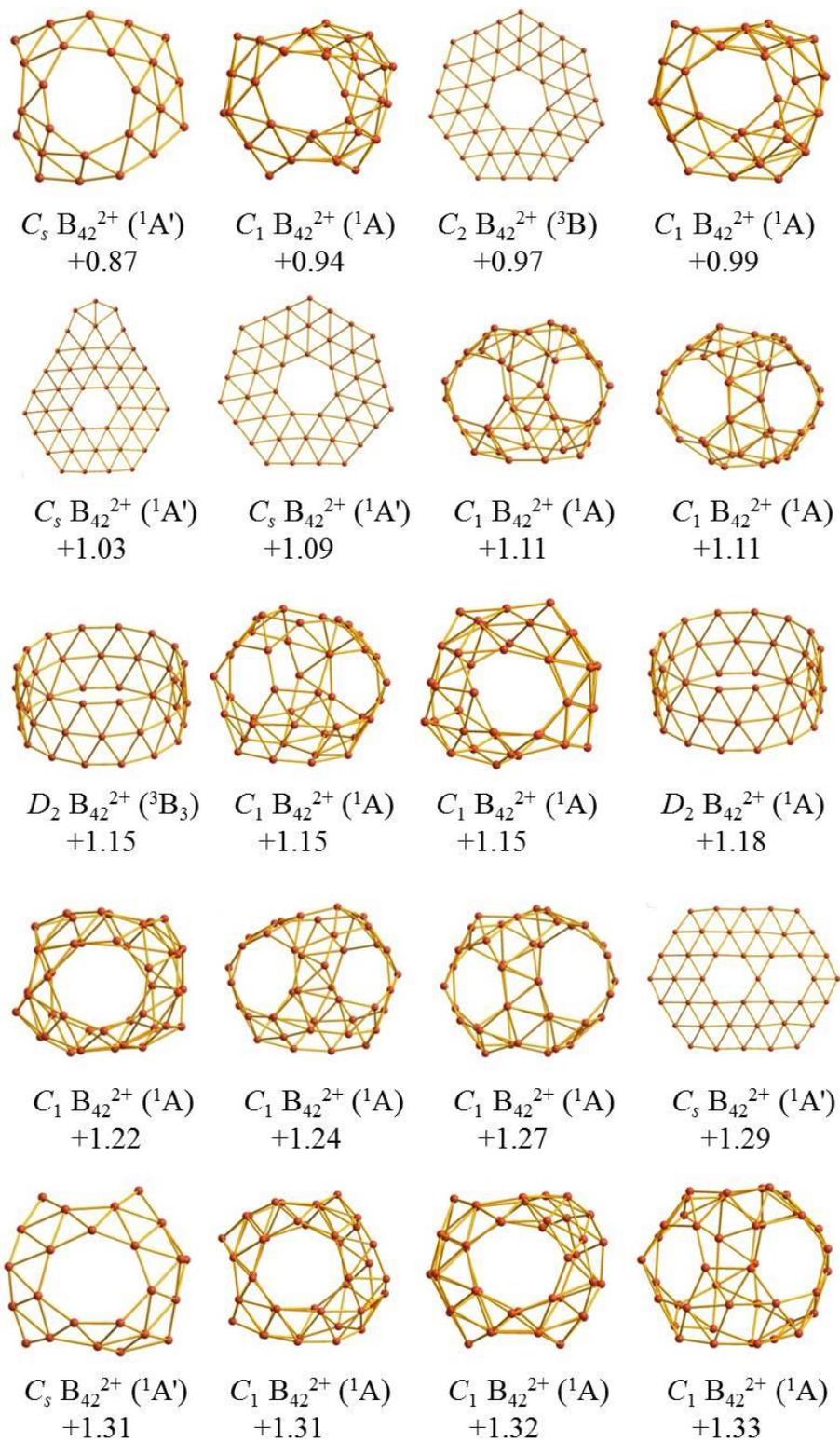
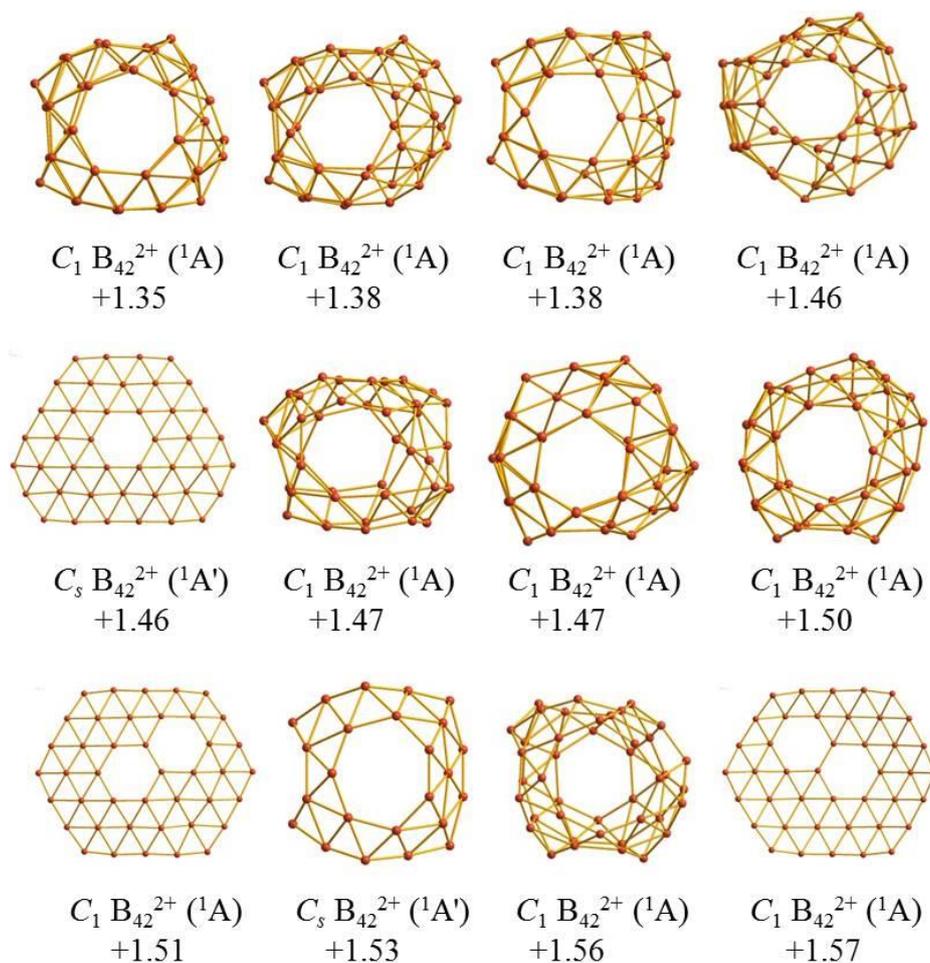


Fig. 12.4 Continued



CAM-B3LYP 和 CCSD(T)则对笼状结构更有利<sup>[293]</sup>。但是，以上计算结构证明，所有的三种理论方法均支持笼状  $C_1 B_{41}^+ (\mathbf{1})$  及其对映体为全局极小结构，因此它们是首例正离子硼球烯。事实上，除了分别源于基态  $C_{6v} B_{36}$ <sup>[242,259]</sup> 和  $C_s B_{40}^-$ <sup>[260]</sup> 的准平面  $C_s B_{41}^+$  之外 (图 12.2 和 12.3)，绝大多数的  $B_{41}^+$  异构体均为笼状构型。从几何结构来看， $C_1 B_{41}^+ (\mathbf{1})$  与  $D_{2d} B_{40}$  非常相似，由 12 条硼双链纳米带交织而成，在分子的顶部和底部各有一个六边形和七边形面，腰部分布着两两相对的四个七边形面。或者， $C_1 B_{41}^+ (\mathbf{1})$  也可被看作是以 12 条硼双带作为支撑由 8 个  $B_6$  密堆积三角形组成的立方体盒子。另外，整个表面分布着 49 个三角形、1 个六边形和 5 个七边形，这些结构要素促使  $C_1 B_{41}^+ (\mathbf{1})$  符合多面体欧拉公式： $E (94 \text{ 条棱}) = F (49 \text{ 个三角形} + 1 \text{ 个六边形} + 5 \text{ 七边形}) + V (41 \text{ 顶点}) - 2$ 。将  $D_{2d} B_{40}$  顶部和底部的两个  $B_6$  六边形置换为  $B_7$  七边形，结构重排后在 PBE0 水平充分优化和频率计算可以得到三种由硼双链交织且包含 6 个七边形孔洞的笼状  $B_{42}^{2+}$ ：全

局极小结构  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)，第二低能量异构体  $C_s B_{42}^{2+}$  (PBE0 水平较  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 能量高 0.29 eV) 和第四低能量异构体  $D_3 B_{42}^{2+}$  (PBE0 水平较  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 能量高 0.37 eV) (图 12.2 (b) 和 12.4)。在 CAM-B3LYP 和 CCSD(T) 方法下， $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 分别较第二能量异构体稳定 0.30 和 0.28 eV，较好地支持了 PBE0 计算结果。 $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 及其手性对映体是沿  $C_2$  轴略有拉长的二价阳离子硼球烯，绕分子的二重主轴在结构的顶部、中部和底部各有两个略微交错相对的  $B_7$  七边形。此外， $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 也可被看作是以 12 条硼双链纳米带作为支撑由 8 个准平面  $B_6$  三角形单元组成的立方体结构，同样也合乎欧拉公式： $E$  (96 条棱) =  $F$  (50 个三角形 + 6 个七边形) +  $V$  (42 顶点) - 2。我们还注意到，PBE0 水平下  $B_{42}^{2+}$  0.9 eV 内的低能量异构体全为笼状结构，分子中心含七元孔的平面三重态结构  $C_s B_{42}^{2+}$ 、分子中心含六元孔的平面单重态结构  $C_s B_{42}^{2+}$  及三环管状  $D_2 B_{42}^{2+}$  能量都远远高于  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) (图 12.2 (b) 和 12.4)。

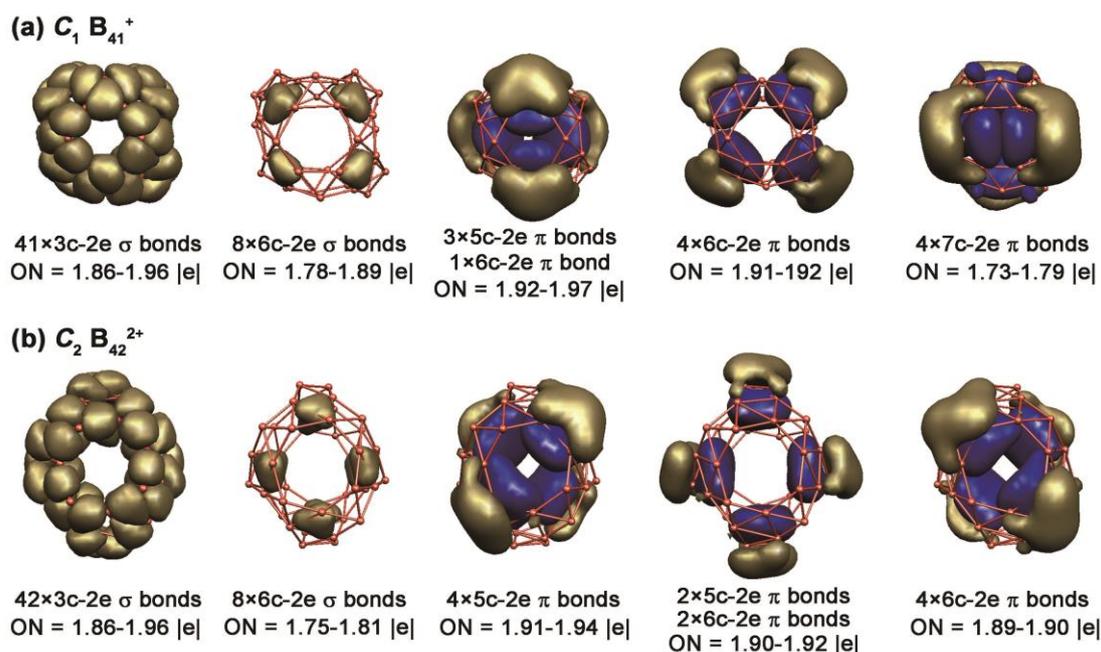


图 12.5  $C_1 B_{41}^+$  (**1/1'**) (a) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2/2'**) (b) 的 AdNDP 成键分析。

Fig. 12.5 AdNDP bonding patterns of  $C_1 B_{41}^+$  (**1/1'**) (a) and (b)  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2/2'**).

## 12.4 化学成键

阳离子硼球烯的高度稳定性源于它们独特的电子结构和成键模式。PBE0 水平下， $C_1 B_{41}^+$  (**1**) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) (3.16 和 3.14 eV) 拥有可以与硼球烯  $C_3 B_{39}^-$ 、 $D_{2d}$

$B_{40}$  和富勒烯  $I_h C_{60}$  媲美的 HOMO–LUMO 能隙(2.89、3.13 和 3.02 eV)<sup>[260,293]</sup>。较大的 HOMO–LUMO 能隙表明这些阳离子团簇的高度热力学稳定性,也意味着对  $C_1 B_{41}^+$  (1) 的 LUMO 轨道进行单电子填充,对  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 相应的轨道进行双电子填充所形成的中性  $C_1 B_{41}$  和  $C_2 B_{42}$  在热力学上是不稳定的。事实证明确实如此。

采用 AdNDP 程序对这些闭壳层阳离子硼球烯进行化学成键分析从图 12.5 (a) 我们可以看出,  $C_1 B_{41}^+$  (1) 拥有 41 个 3c–2e  $\sigma$  键(覆盖在 41 个  $B_3$  三角形表面)和 8 个 6c–2e  $\sigma$  键(覆盖在 8 个准平面  $B_6$  三角形表面)。6c–2e  $\sigma$  键虽说是覆盖在密堆积  $B_6$  三角形单元上,但主要贡献电子的却是  $B_6$  三角形中心的  $B_3$  三角形单元,也就是说 6c–2e  $\sigma$  键本质上也是 3c–2e  $\sigma$  键。因此所有的 49 个  $\sigma$  键事实上可被看成是沿着硼双带覆盖在球状结构表面 49 个  $B_3$  三角形上的 3c–2e  $\sigma$  键。除过  $\sigma$  电子后剩余的 24 个价层  $\pi$  电子按其分布位置可被分三类: 分子顶部 3 个 5c–2e  $\pi$  键和 1 个 6c–2e  $\pi$  键,腰部的 4 个 6c–2e  $\pi$  键和底部的 4 个 7c–2e  $\pi$  键。该  $\pi$  成键模式符合分子的  $C_1$  对称性。这 12 个离域  $\pi$  键沿着分子的 12 条硼双链纳米带几乎均匀的覆盖在整个球状结构表面。综上所述,  $C_1 B_{41}^+$  (1) 呈现与  $D_{2d} B_{40}$ <sup>[27]</sup> 类似的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式。虽然  $C_1 B_{41}^+$  (1) 较  $D_{2d} B_{40}$  多出一个 3c–2e  $\sigma$  键,但它们的球状结构表面都以相同的模式分布着 12 个离域  $\pi$  键。

$C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 与  $C_1 B_{41}^+$  (1) 成键模式非常相似。如图 12.5 (b) 所示,  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 具有 50 个分别覆盖在分子表面 50 个  $B_3$  三角形上的  $\sigma$  键(实质上都是 3c–2e  $\sigma$  键)和 12 个几乎均匀分布在 12 条硼双带上的  $\pi$  键。同  $C_1 B_{41}^+$  (1) 类似,  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 中的 12 个  $\pi$  键按其分布位置也可被划三类: 分子顶部和底部的 5 个 5c–2e  $\pi$  键,腰部的两个 5c–2e  $\pi$  键和两个 6c–2e  $\pi$  键,顶部和底部的 4 个 6c–2e  $\pi$  键。整体看来,  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 也具有  $\sigma + \pi$  双重离域特性。虽然该正二价阳离子笼状结构分别较  $D_{2d} B_{40}$  和  $C_1 B_{41}^+$  (1) 多出两个和一个 3c–2e  $\sigma$  键,但这三个硼球烯分子表面都覆盖有 12 个离域  $\pi$  键。

综合目前发现的所有硼球烯分子,手性  $C_3/C_2 B_{39}^-$ <sup>[293]</sup>, 非手性  $D_{2d} B_{40}$ <sup>[260]</sup>, 手性  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和手性  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 形成一个具有不同荷电态的等  $\pi$  电子硼球烯体系  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ,  $n = 39-42$ ), 它们都具有 12 个离域多中心  $\pi$  键(12 个  $mc-2e \pi$  键,  $m = 5, 6, 7$ ) 和  $n + 8$  个离域  $\sigma$  键( $n + 8$  个 3c–2e  $\sigma$  键, 8 代表如图 12.6 所示立方体盒子八个顶点处的中心  $B_3$  三角形)。这些完美或稍有变形的立方体状硼球烯都具有被 12 条硼双链纳米双带所包围的 6 个六边形或七边形孔洞,是立方烷(cubane,  $C_8H_8$ ) 的硼类似物。基于这种类似关系,我们将这一系列硼球烯分子命名为立方

硼烯(cuborenes) (图 12.6), 硼双链等价于碳单链, 表现典型的“双链化学”特性。

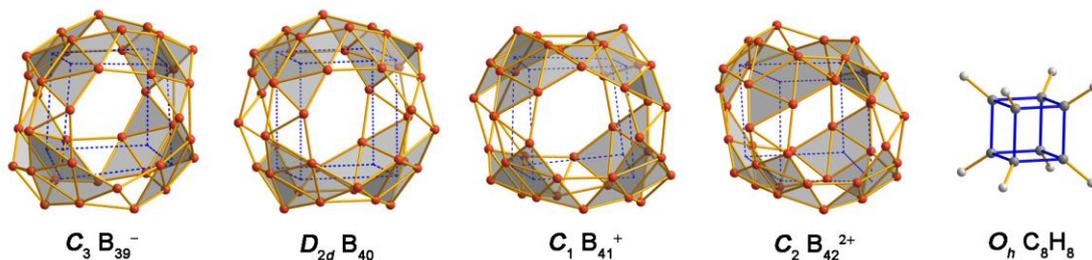


图 12.6  $C_3 B_{39}^-$ ,  $D_{2d} B_{40}$ ,  $C_1 B_{41}^+$ ,  $C_2 B_{42}^{2+}$  和立方烷( $C_8H_8$ )的结构类似关系。

Fig. 12.6 Structural analogy between  $C_3 B_{39}^-$ ,  $D_{2d} B_{40}$ ,  $C_1 B_{41}^+$ ,  $C_2 B_{42}^{2+}$ , and cubane ( $C_8H_8$ ).

核独立化学位移(NICS) <sup>[198]</sup>计算证实具有 $\sigma + \pi$ 双重离域成键模式的阳离子硼球烯  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)呈现三维立方芳香性。在分子几何结构中心位置的 NICS 计算结果显示,  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)具有可与其余硼球烯分子媲美的较大 NICS 负值, 同一理论方法 PBE0 下  $C_1 B_{41}^+$ 、 $C_2 B_{42}^{2+}$ 、 $D_{2d} B_{40}$ 、 $D_{2d} B_{40}^-$  和  $C_3 B_{39}^-$  的 NICS 值分别为-41、-40、-43、-42 和-38 ppm。

## 12.5 分子动力学模拟

图 12.7 给出了  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)分别在 200, 300 和 500 K 下持续 30 ps 的分子动力学模拟谱。在 200 K 时,  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**)的均方根偏差 RMAD 值(分别为 0.06 和 0.06 Å)和最大键长偏移值(分别为 0.26 和 0.23 Å)都较小, 这说明该温度下阳离子硼球烯在动力学上都是稳定的。与  $D_{2d} B_{40}$  类似<sup>[260]</sup>,  $C_2 B_{42}^{2+}$  (**2**) 在 300 和 500 K 是仍保持其动力学稳定性。然而, 300 和 500 K 下  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)的 RMAD 和 MAXD 均发生明显地“阶跃变化”(图 11.7 (a))。详细分析结果表明, 一价阳离子硼球烯体现出同  $C_3/C_2 B_{39}^-$  <sup>[293]</sup>相似的动力学行为, 在动力学模拟期间  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)通过协同机制在结构稍有差别的低能量异构体之间作无势垒波动, 这进一步证实硼团簇的动力学行为对结构尺寸和对称性有一定的依赖性。有趣的是, 从  $C_1 B_{41}^+$  (**1**) 300 和 500 K 动力学模拟谱中不同“台阶”上提取出的结构再作充分几何优化后都会转变为全局极小结构  $C_1 B_{41}^+$  (**1**)。由于团簇尺寸上的单原子尺寸差异, 从完美  $D_{2d} B_{40}$  衍生而成的  $C_1 B_{41}^+$ 和  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 结构会发生扭曲且对称较低, 这导致它们在室温时结构具有流变性。这一发现进一步表明具有奇数个硼原子、低对称性硼球烯的“玻璃态”本质。这些立方体状硼团簇(图 12.6)在行为上极像一个分子“魔方”, 可以进行“无势垒排列”。

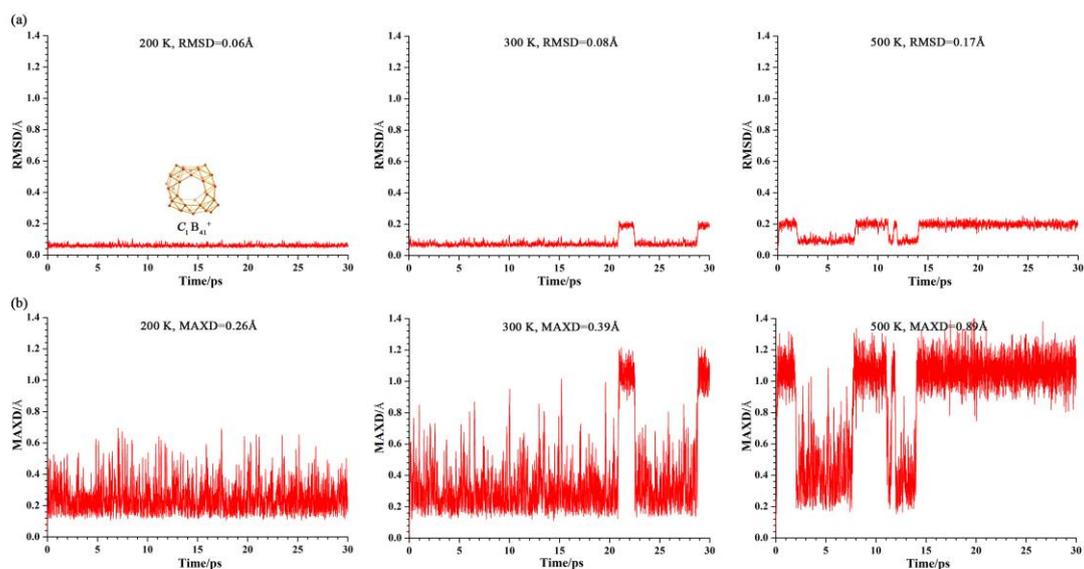
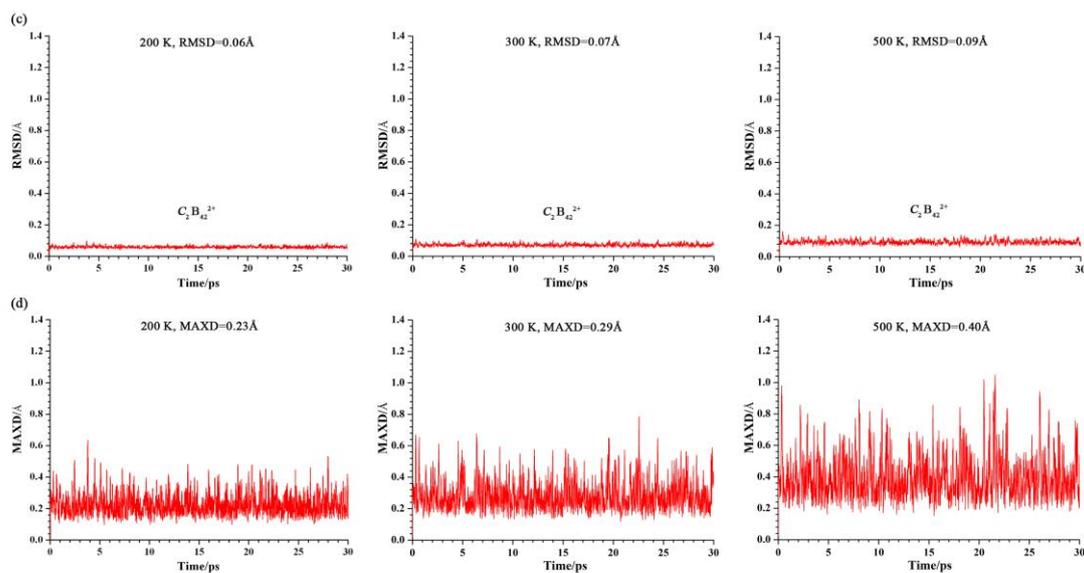
(a)  $C_1B_{41}^+$  (1)

 (b)  $C_2B_{42}^{2+}$  (2)


图 12.7  $C_1B_{41}^+$  (1) (a) 和  $C_2B_{42}^{2+}$  (2) (b) 在 200K, 300K 和 500K 温度下持续 30 ps 的分子动力学模拟。均方根偏差 RMSD 和最大位移偏差 MAXD 单位为 Å。

Fig. 12.7 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of  $C_1B_{41}^+$  (1) (a) and  $C_2B_{42}^{2+}$  (2) (b) at 200K, 300K, and 500K for 30 ps, respectively. The average root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values are indicated in Å.

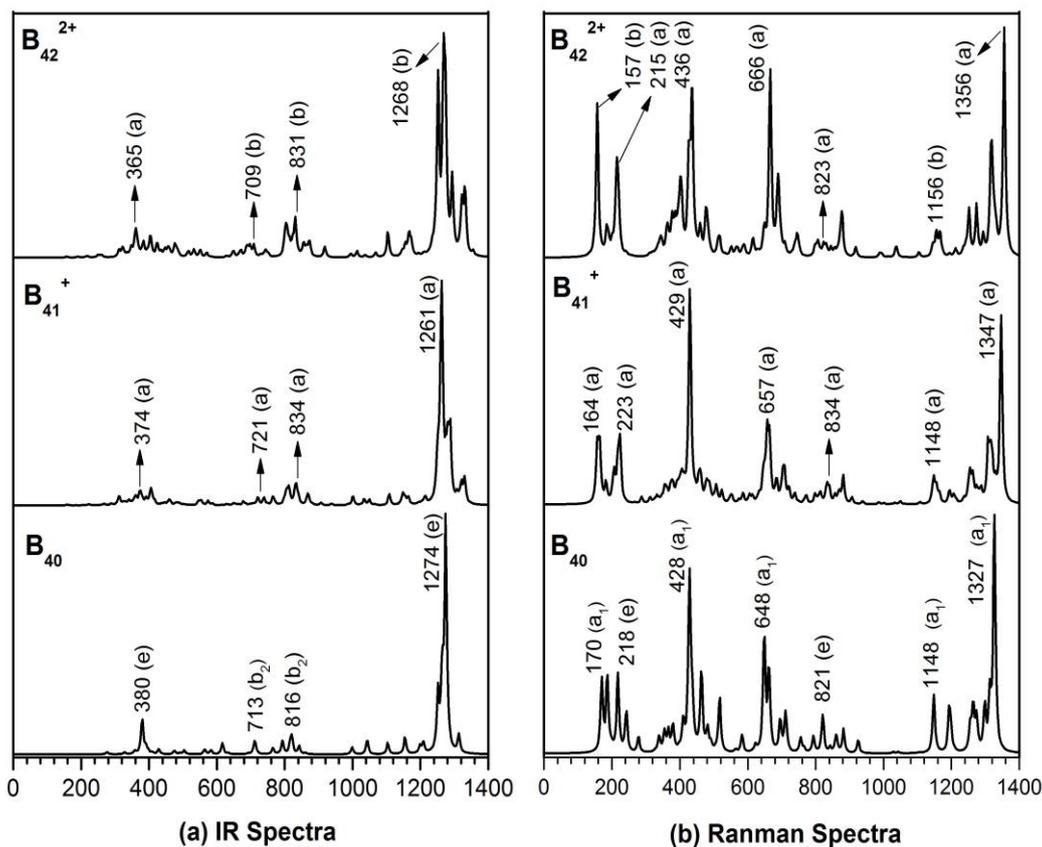


图 12.8  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 同其等  $\pi$  电子体系  $D_{2d} B_{40}$  的红外(a)及拉曼模拟谱(b)对比。振动频率单位为  $\text{cm}^{-1}$

Fig. 12.8 Simulated (a) infrared and (b) Raman spectra of  $C_1 B_{41}^+$  (1) and  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) compared with those of the  $\pi$ -isovalent  $D_{2d} B_{40}$ , with typical vibrational frequencies indicated in  $\text{cm}^{-1}$

## 12.6 红外光解离谱与拉曼模拟光谱

大量研究表明，红外光解离(IR-PD)结合第一性原理计算是表征一价阳离子团簇的有效手段<sup>[300,301]</sup>。图 12.8 (a)给出了  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 同其等  $\pi$  电子体系  $D_{2d} B_{40}$  的振动频率及红外模拟(IR)谱图。通过 He 等人已经对  $D_{2d} B_{40}$  的红外谱图进行过详细讨论<sup>[297]</sup>。从图 12.8 (a) 我们可看出不同尺寸、对称性和荷电态的硼球烯表现出相似的红外光谱特征： $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) IR 模拟谱较好地继承了  $D_{2d} B_{40}$  的四个主要 IR 谱峰  $1274 \text{ cm}^{-1}$  (e),  $816 \text{ cm}^{-1}$  (b),  $713 \text{ cm}^{-1}$  (b<sub>2</sub>) 和  $380 \text{ cm}^{-1}$  (e); 剩余的 IR 活性模似乎都较弱。

如图 12.8 (b) 所示为  $C_1 B_{41}^+$  (1)、 $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 和  $D_{2d} B_{40}$  的拉曼模拟谱图。类似于红外谱图，它们的拉曼谱图特征峰似乎也不受结构尺寸、对称性和荷电态的

影响。 $D_{2d} B_{40}$  的七个主要拉曼谱峰  $1327\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ),  $1148\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ),  $821\text{ cm}^{-1}$  (e),  $648\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ),  $428\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ),  $218\text{ cm}^{-1}$  (e) 和  $170\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ) 在  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 拉曼模拟谱中得以继续保持。 $D_{2d} B_{40}$  笼状结构拉曼活性模中的  $170\text{ cm}^{-1}$  和  $428\text{ cm}^{-1}$   $a_1$  振动属于典型的“径向呼吸模”(“radial breathing modes”, RBMs)。RBMs 通常被用来鉴定纳米管中的空腔结构。有关单壁硼纳米管(管径为  $36 \pm 1\text{ \AA}$ ) 的实验报道, 在其拉曼谱  $210\text{ cm}^{-1}$  处观测一强度较高的特征谱峰, 该谱峰对应着典型的管状特征径向呼吸模<sup>[303]</sup>。

## 12.7 本章小结

通过广泛的全局极小搜索和高精度的第一性原理计算, 我们成功预测了硼球烯家族新的手性成员, 笼状  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2), 它们均为各自体系的全局极小结构且有可能在将来的气相实验中被观测到。已经报道的  $B_{39}^-$  和  $B_{40}$  以及新发现的  $B_{41}^+$  和  $B_{42}^{2+}$  构成一个较为完整的等  $\pi$  硼球烯体系  $B_n^q$  ( $q = 40 - n$ ), 相邻的硼球烯分子之间相差一个  $B^+$  和一个  $3c-2e$   $\sigma$  键。AdNDP 成键分析显示, 整个  $B_n^q$  ( $q = 40 - n$ ) 系列具有相似的化学成键模式: 12 个离域多中心  $\pi$  键 ( $mc-2e$ ,  $m = 5, 6, 7$ ) 和  $n + 8$  个离域  $3c-2e$   $\sigma$  键。所有的硼球烯都呈现三维立体芳香性且具有独特的  $\pi + \sigma$  双重离域特性。此外, 除了  $D_{2d} B_{40}$ , 别的硼球烯结构都具有手性特征。手性在化学、材料和生命科学领域都发挥着举足轻重的作用。分子动力学模式结果表明,  $C_1 B_{41}^+$  (1) 在室温下具有结构流变性而  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 在高温  $700\text{ K}$  时依旧很稳定。关于手性阳离子硼球烯的红外和拉曼模拟谱可为将来的实验表征提供一定的理论依据。手性  $C_1 B_{41}^+$  (1) 和  $C_2 B_{42}^{2+}$  (2) 的发现进一步扩大了硼球烯家族, 会更深入地推进硼球烯基纳米材料研究领域的迅速兴起。

第十三章 硼球烯  $B_{38}^{2-}$  及内嵌式金属硼球烯  $Ca@B_{38}$ 

## 13.1 引言

作为缺电子元素,硼倾向于形成具有多中心键的多面体结构。但是与具有笼状结构单元的块体硼形成鲜明对比的是,气相  $B_n^{-/0}$  团簇被证明在很大的尺寸范围内( $n = 3-25, 27, 30, 35, 36$ )<sup>[40,43-45,47,48,54,241, 242,259,276]</sup>都保持平面或准平面结构。对于全硼笼状结构,直到 2007 年基于  $C_{60}$  富勒烯提出  $B_{80}$  富勒烯结构<sup>[58]</sup>后才引起人们的关注。不幸的是,更严格的计算结果证明  $B_{80}$  更倾向于形成核-壳式结构<sup>[59-62]</sup>,这种情况更激发了人们寻找全硼富勒烯的迫切愿望。经过不断的努力和尝试,2014 年 Zhai 等人终于在气相实验中得到了首例全硼富勒烯  $D_{2d} B_{40}^-$ (他们将之命名为硼球烯, borospherenes)<sup>[260]</sup>。随后 Chen 等人在气相实验中又首次观测到了轴手性硼球烯  $C_3/C_2 B_{39}^-$ <sup>[293]</sup>。基于从富勒烯  $D_{2d} B_{40}^-$ 和  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 总结出的几何结构规律,Chen 等人又于 2015 年设计出新的手性阳离子硼球烯  $C_1 B_{41}^+$ 和  $C_2 B_{42}^{2+}$ ,并通过全局极小搜索和严格的第一性原理证实它们确实是各自势能面的全局极小结构<sup>[294]</sup>。很显然,到目前为止所报道的硼球烯分子  $B_{39}^-$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 形成一个具有不同荷电态的等  $\pi$  电子体系  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 39-42$ ),它们都是由硼双链纳米带交织而成且包含 6 个六边形或七边形面。换言之,这一系列笼状结构在原子数从 39 到 42 递增的过程中,结构表面六边形面( $F_6$ )与七边形面( $F_7$ )数目总和始终为 6,即( $F_6, F_7$ ) = (3, 3), (2, 4), (1, 5)和(0, 6)。该系列硼球烯在结构上也都可以近似为立方体状构型,可被视作立方烷( $C_8H_8$ )的硼簇类似物<sup>[260, 293, 294]</sup>。另外,  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ )硼球烯拥有统一的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式:在分子的  $n + 8$   $3c-2e$   $\sigma$ 骨架上均匀覆盖 12 个  $mc-2e$  ( $m = 5, 6, 7$ ) $\pi$ 键<sup>[260,293,294]</sup>。

自 Zhai 和 Chen 等人证实在气相实验中可以观测到  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  和  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 以后,学界随即涌现出大量有关硼球烯化学的研究: Bai 等人在密度泛函理论水平预测的内嵌式金属硼球烯  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Sr$ )<sup>[295]</sup>;  $D_{2d} B_{40}$  电子结构和电子光谱的理论研究<sup>[297]</sup>;  $D_{2d} B_{40}$  的拓扑分析<sup>[304]</sup>; 内嵌式  $M@B_{40}$  ( $M = Sc, Y, La$ )的理论设计与研究<sup>[298]</sup>; 高温下(1000 和 1200 K)  $D_{2d} B_{40}$  “nanobubble”的分子动力学模拟研究<sup>[305]</sup>;  $D_{2d} B_{40}$  储氢能力的理论预测<sup>[306]</sup>; 基于  $D_{2d} B_{40}$  设计  $Au-B_{40}-Au$  整流器和光电探测器的理论研究<sup>[307]</sup>。这一系列基于  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  硼球烯的研究预示着一个与碳富勒烯平行的全新研究领域正在兴起。

硼球烯分子( $B_{39}^-$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ )具有较为合适的内腔尺寸(内腔直径为 $\sim 6\text{\AA}$ ), 可用于容纳各种类型的碱金属和碱土金属形成类似于已知金属富勒烯( $M@C_{60}$  ( $M = \text{La, Ca}$ )和  $M@C_{76}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Sm, Yb}$ )<sup>[277,284-286,288,308,309]</sup>的稳定内嵌式金属硼球烯。最近, Chen 等人以  $B_{39}^-$ 作为分子器件设计了首例轴手性金属内嵌硼球烯的预测<sup>[296]</sup>。另外, 在硼球烯分子表面的七边形孔洞上覆盖金属原子也可以形成稳定的外挂式金属硼球烯, 例如 Bai 等人 2014 年预测的  $M\&B_{40}$  ( $M = \text{Be, Mg}$ )<sup>[295]</sup>。

关于较小尺寸的富勒烯笼状硼团簇, Ma 等人最近预测具有高对称性的笼状  $D_{2h} B_{38}$ , 该结构在 DFT 水平是体系的最低能量异构体<sup>[310,311]</sup>。随后, 一系列基于  $D_{2h} B_{38}$  笼状结构将过渡金属原子封装进该分子空腔内的内嵌式复合物  $M@B_{38}$  ( $M = \text{Sc, Y, Ti}$ )被提出<sup>[312]</sup>。需要注意的是,  $D_{2h} B_{38}$  笼状结构表面有 4 个六边形孔洞和 2 个被填充六边形, 这种结构模式与  $B_n^q$  硼球烯系列团簇的构造方式有本质地差别( $B_n^q$ ,  $B_{39}^-$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{41}^+$ 和  $B_{42}^{2+}$ 由 12 条硼双链在分子表面交织形成 6 个六边形或七边形孔洞, 并未出现被填充的六边形)<sup>[260,293,294]</sup>。此外, 内嵌式  $M@B_{40}$  ( $M = \text{Ca, Sr}$ )和  $M@B_{38}$  ( $M = \text{Sc, Y, Ti}$ )团簇都涉及到电子从中心金属原子到笼状结构的转移过程, 即金属原子所贡献的电子越过较大的 HOMO-LUMO 能隙填充到  $D_{2d} B_{40}$  和  $D_{2h} B_{38}$  的高能量 LUMO 轨道<sup>[260,310]</sup>, 这种轨道占据方式可能会破坏内嵌式体系的热力学稳定性。另一方面, 原子数小于 40 且具有硼双带和六孔结构特征的中性  $B_n$  笼状团簇, 由于缺乏必要的价电子而无法形成与  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ) 硼球烯相匹配的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式, 我们推测通过在笼状结构内部封装金属原子(作为电子供体)或许有助于稳定这些缺电子中性体系。本章我们主要通过以上思路进行课题设计, 并对所得到的金属硼球烯进行探索和验证。

基于广泛的全局极小搜索和第一性原理计算, 本章我们主要讨论如图 13.1 所示的中性内嵌式金属硼球烯  $C_5 \text{Ca}@B_{38}$  (**1**)存在的可能性, 该结构硼笼状骨架由 12 条相互交织的硼双链纳米带构成且具有  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式。 $\text{Ca}@B_{38}$  (**1**)作为电荷转移复合物  $\text{Ca}^{2+}@B_{38}^{2-}$ , 可被视作由二价阴离子硼球烯  $C_5 B_{38}^{2-}$  (**2**)和笼状结构内部贡献电子起稳定化作用的  $\text{Ca}^{2+}$ 组成。我们还模拟了结构 **1** 的红外及拉曼谱图和  $\text{Ca}B_{38}$  两个最低能量异构体所对应阴离子团簇的光电子能谱图, 希望可以促进  $\text{Ca}B_{38}$  体系的实验表征。另外, 我们的 DFT 计算结果还表明, 以  $C_5 B_{38}^{2-}$  (**2**)作为“母体”所设计的过渡金属内嵌式硼球烯  $C_5 M@B_{38}$  ( $M = \text{Sc, Y}$  和  $\text{Ti}$ )在能量上远比文献报道的基于  $D_{2h} B_{38}$ <sup>[310,311]</sup>构造的  $C_{2v} M@B_{38}$  内嵌式结构<sup>[35]</sup>稳定。

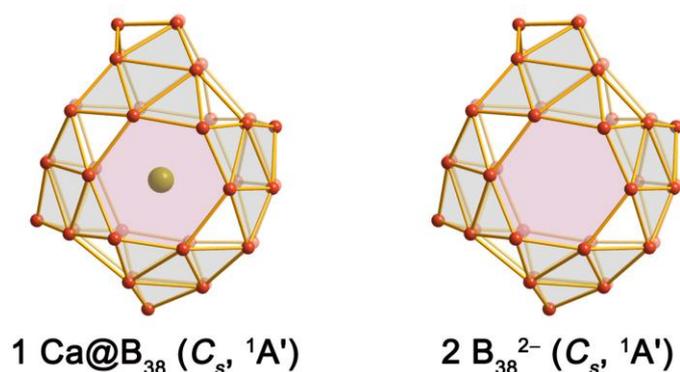


图 13.1 PBE0/6-311+G\*水平优化得到的  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (1)及其“母体” $C_s$   $B_{38}^{2-}$  (2)。分别用紫色和灰色阴影标记出了六边形孔洞和准平面  $B_6$  三角形。

Fig. 13.1 Optimized structure of  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (1) compared with that of  $C_s$   $B_{38}^{2-}$  (2) at PBE0/6-311+G\* level. The eight almost perfectly planar, close-packed  $B_6$  triangles at the corners of the cubic-box are shaded in grey.

## 13.2 理论方法

首先我们基于已知的  $B_{38}$  结构<sup>[268,311,312]</sup>手工搭建出一批典型的平面、笼状和环状  $CaB_{38}$  异构体,再从这些异构体中提取一部分结构作为  $CaB_{38}$  体系 MH<sup>[60,115]</sup>全局极小搜索的起点,继而探索  $CaB_{38}$  势能面后得到大约 2800 个驻点。对搜索得到的低能量异构体通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup>在 PBE0/6-311+G\*<sup>[102,228]</sup>水平进行充分优化和相对能量计算。有关 Sr 和 Y 的计算采用 Stuttgart 赝势基组<sup>[189]</sup>。对于 PBE0 水平下相对能量在 0.5 eV 以内的异构体,通过 MOLPRO 程序<sup>[106]</sup>进行高精度 CCSD(T)/6-311G\*//PBE0/6-311+G\*计算<sup>[95,194,282]</sup>。在 200, 300 和 500 K 下分别对  $CaB_{38}$  两个最低能量异构体进行持续 30 ps 的分子动力学模拟,所用程序为 CP2K<sup>[263]</sup>。

图 13.1 给出了在 PBE0 水平优化后的内嵌式  $Ca@B_{38}$  (1), 并于二价阴离子  $B_{38}^{2-}$  (2)进行对比。13.2 是基于 PBE0 水平下  $CaB_{38}$  低能量异构体相对能量值(1 eV 以内)所绘制的能量构型谱图,图中右侧还给出了典型的管状和笼状结构示意图。作为图 13.2 的补充,图 13.3 详细罗列了 PBE0 水平下  $CaB_{38}$  体系中与全局极小结构能量相差小于~1.5 eV 的所有低能量异构体及相对能量值。如图 13.4 为低能量  $Ca@B_{38}$  的动力学模拟谱图。如图 13.5 所示为两个能量最低  $Ca@B_{38}$  的 AdNDP<sup>[107]</sup>成键分析。图 13.6 是通过含时密度泛函方法(TDDFT)<sup>[193]</sup>模拟的

$\text{Ca@B}_{38}$  两个低能量异构体所对应一价阴离子  $\text{C}_s \text{Ca@B}_{38}^-$  的光电子能谱。图 13.7 为  $\text{C}_s \text{Ca@B}_{38}$  (1) 及其母体  $\text{C}_s \text{B}_{38}^{2-}$  (2) 的红外及拉曼模拟光谱对比图。图 13.8 给出了内嵌式  $\text{C}_s \text{M@B}_{38}$  (3, 5, 7) 和  $\text{C}_{2v} \text{M@B}_{38}$  (M = Sc, Y, Ti) 在 PBE0 水平的几何结构和相对能量。

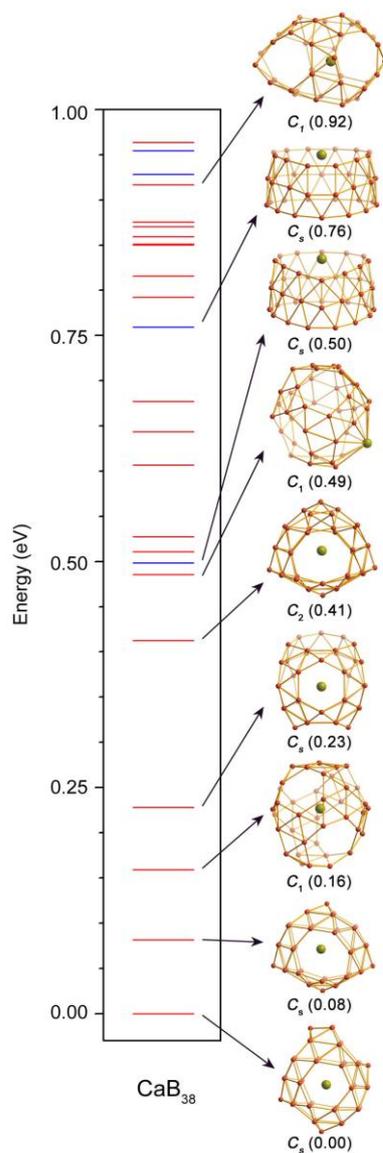


图 13.2 PBE0/6-311+G\*下  $\text{CaB}_{38}$  构型能量谱图，相对能量单位为 eV。红色和蓝色横线分别代表笼状和管状结构。

Fig. 13.2 Configurational energy spectrum of  $\text{CaB}_{38}$  at PBE0/6-311+G\*, with the relative energies indicated in eV. The red and blue bars denote cage-like structures and triple-ring tubes, respectively.

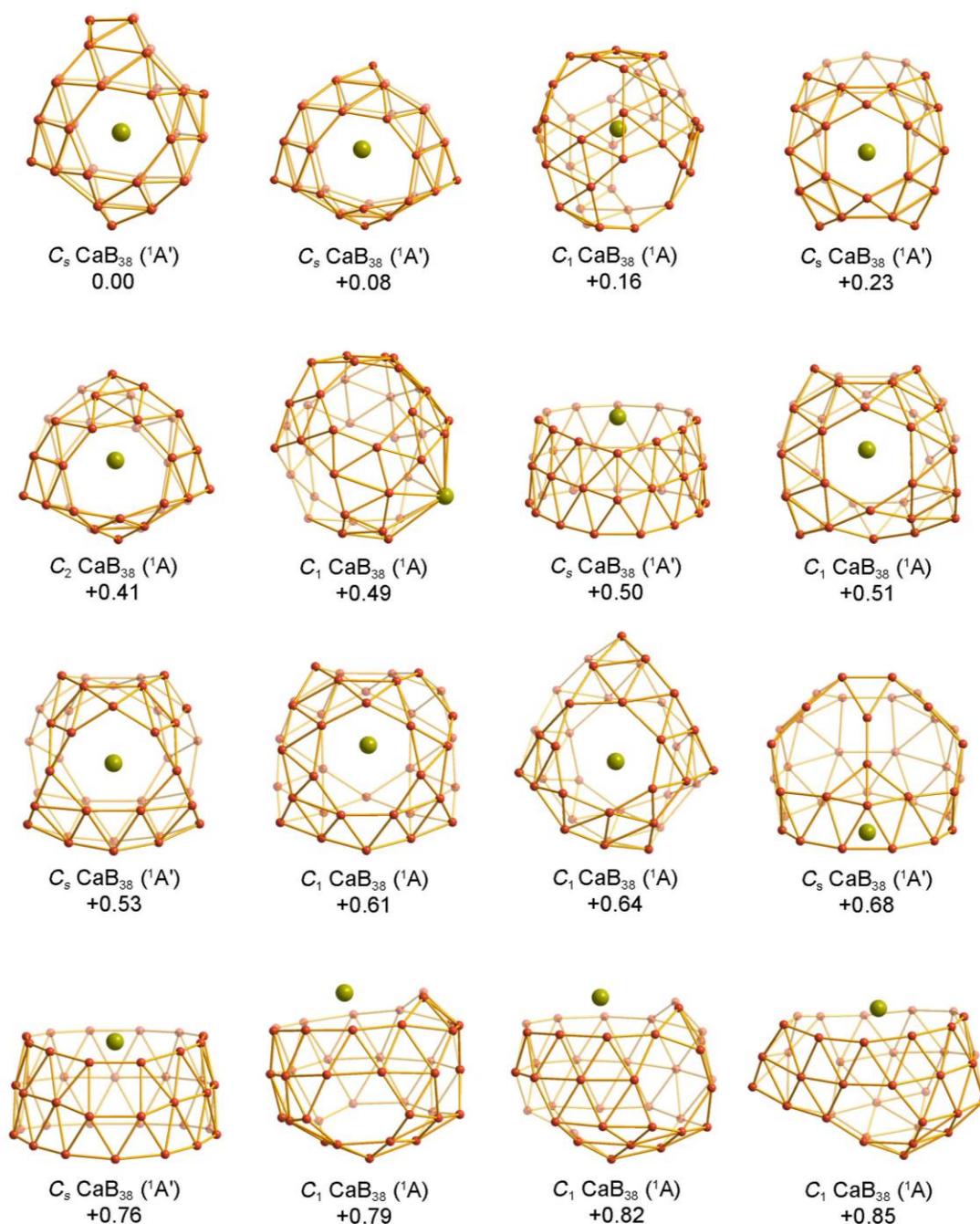


图 13.3  $CaB_{38}$ 在PBE/6-311+G\*方法下的低能量异构体及相对能量，相对能量单位为eV。

Fig. 13.3 Low-lying isomers of  $CaB_{38}$  with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G\* levels.

Fig. 13.3 Continued

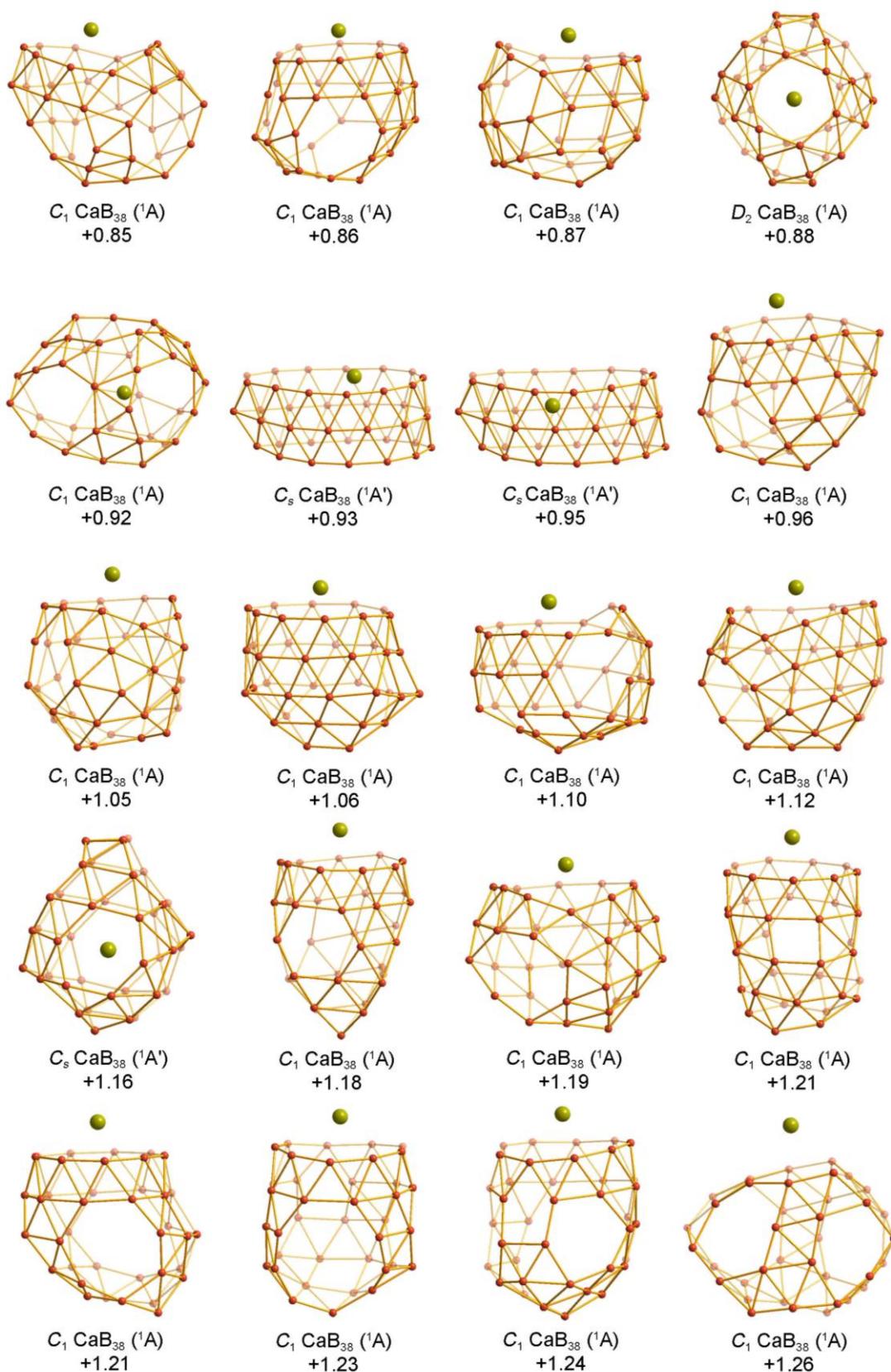
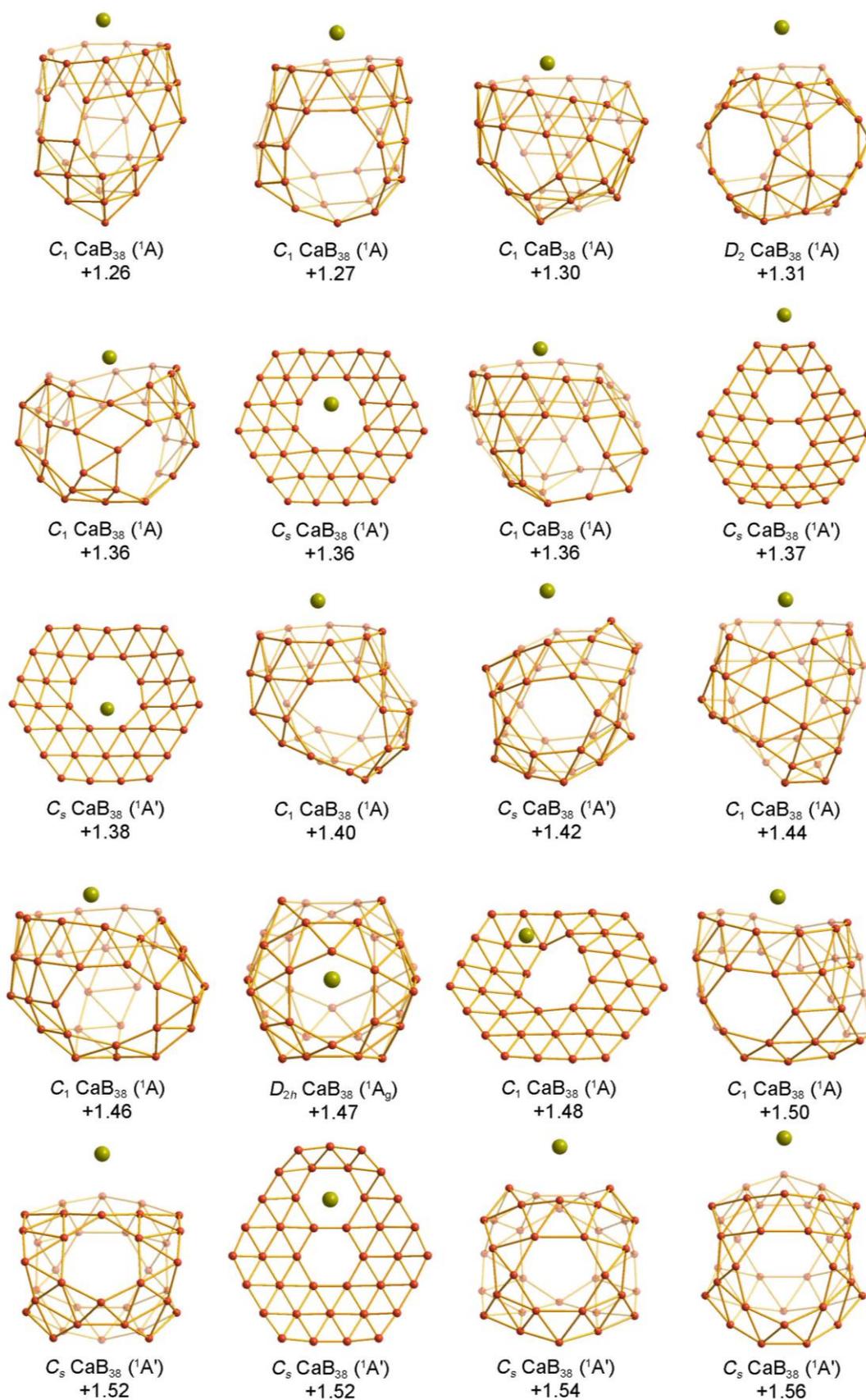


Fig. 13.3 Continued



## 13.3 结果与讨论

### 13.3.1 几何结构分析

考虑到 PBE0 方法下  $B_{38}$  团簇最稳定的异构体是具有高对称性的笼状  $D_{2h} B_{38}$ <sup>[310]</sup>, 较为合理的推测是在该结构几何中心放置 Ca 原子形成的  $D_{2h} Ca@B_{38}$  在  $CaB_{38}$  体系中应该占有一定的能量优势。但是, 从图 12.2 和 12.3 可以很明确的看出, 全局极小搜索证明能量最稳定的  $CaB_{38}$  异构体是硼笼状骨架具有双链和六孔结构特征( $F_6, F_7$ ) = (4, 2)的  $Ca@B_{38}$  (**1**,  $^1A'$ )。也就是说, 掺杂一个 Ca 原子后从  $B_{38}$  到  $CaB_{38}$  发生很具戏剧性的结构转变, 之前设想的  $D_{2h} Ca@B_{38}$  结构在 PBE0 水平的能量较 **1** 高 1.47 eV, 造成  $D_{2h} Ca@B_{38}$  不稳定的原因可能是金属 Ca 原子所贡献的电荷需要越过较大的 HOMO-LUMO 能隙(2.25 eV)才能填充到  $D_{2h} B_{38}$  的高能量 LUMO 轨道<sup>[310]</sup>。

有趣的是,  $C_s Ca@B_{38}$  (**1**)的硼笼状骨架  $C_s B_{38}$  符合已知硼球烯分子家族成员的统一几何结构模式。通过置换  $D_{2d} B_{40}$  中相邻两个  $B_7$  七边形为  $B_6$  六边形<sup>[260]</sup>或者用两个  $B_7$  七边形替代笼状  $B_{36}$  中两个相邻  $B_6$  六边形<sup>[259]</sup>再进行充分的几何优化后都可以得到笼状  $C_s B_{38}$ 。  $Ca@B_{38}$  (**1**)从外形上看像一个填充式带有“把手”(两个相邻七边形之间的硼双带)的“篮子”, 在分子的顶部有两个相互交错的七边形孔洞, 中间位置有两个重叠相对的六边形孔洞, 分子底部则有两个交错相对的六边形孔洞。同  $D_{2d} B_{40}$ <sup>[260]</sup>类似,  $Ca@B_{38}$  (**1**)也可被视作由八个近乎完美平面的密堆积  $B_6$  三角形单元所组成的在结构上稍有扭曲的立方体盒子。因为分子表面具有 46 个  $B_3$  三角形, 4 个  $B_6$  六边形和 2 个  $B_7$  七边形,  $Ca@B_{38}$  (**1**)多面体结构符合欧拉公式:  $E$  (88 条棱) =  $F$  (46 三角形 + 4 个六边形 + 2 个七边形) +  $V$  (38 个顶点) - 2。  $Ca@B_{38}$  (**1**)本质上是电荷转移复合物  $Ca^{2+}@B_{38}^{2-}$ , 具有与已知硼球烯分子相似的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式(下面我们会对此进行详细讨论), 分子内的  $Ca^{2+}$  通过静电效应有效地稳定了二价阴离子  $C_s B_{38}^{2-}$  笼状结构。需要指出的是,  $Ca@B_{38}$  (**1**)是第一例包含有  $C_s B_{38}^{2-}$  (**2**)笼状“外壳”的中性内嵌式金属硼球烯。

全局极小搜索得到  $CaB_{38}$  的第二稳定异构体为包含三个六边形和三个七边形的  $C_s Ca@B_{38}$  ( $^1A'$ ) ( $F_6, F_7$ ) = (3, 3)), 在 PBE0 水平它仅比  $Ca@B_{38}$  (**1**)能量高 0.08 eV(图 13.2 和 13.3)。该结构的  $C_s B_{38}$  笼状骨架形式上与实验上观测到的  $C_2 B_{39}^-$  非常相似<sup>[293]</sup>, 可以通过如下方式获得: 首先用  $B_6$  六边形替代  $D_{2d} B_{40}$  的一个  $B_7$  七边形, 沿着分子的镜像面再从两个相邻六边形之间的硼双带上移除一个 B 原子形成一条具有四配位 B“缺陷”位点的“不完整”硼双带。另外, 在更为严格的

CCSD(T)水平, 该结构同全局极小结构  $Ca@B_{38}$  (**1**)的能量差仅有 0.03 eV, 这预示着它们可能是可能共存于实验中的等能量异构体。

第三低能量异构体  $C_1 Ca@B_{38}$  同样也包含三个六边形和三个七边形孔洞( $(F_6, F_7) = (3, 3)$ ), 在 PBE0 水平它较全局极小结构能量高 0.16 eV, 移除被气相实验所验证  $C_3 B_{39}^{-}$  [293] 相邻七边形孔洞之间硼双链上的一个 B 原子(此处同样也形成了四配位 B“缺陷”位点)可以直接获得该结构。具有两个毗邻六边形和四个七边形( $(F_6, F_7) = (2, 4)$ )的第四稳定异构体  $C_s Ca@B_{38}$  ( $^1A$ )在 PBE0 水平较结构 **1** 能量高 0.23 eV, 该结构基于  $C_3 B_{39}^{-}$  将其中的一个七边形替换为六边形, 分子的镜像对称面垂直于笼状结构中剩余的两个七边形面, 其中的一个七边形面中包含两个通过镜面相互对称的四配位 B 位点。第五个低能量异构体  $C_2 Ca@B_{38}$  ( $^1A$ )较全局极小结构能量高 0.41 eV(PBE0 水平), 该结构包含两个六边形和四个七边形( $(F_6, F_7) = (2, 4)$ ), 在分子  $C_2$  主轴的两端各有一个四配位硼。第六个异构体  $C_1 Ca@B_{38}$  ( $^1A$ )是  $CaB_{38}$  体系的第一个外挂式结构, PBE0 水平下同结构 **1** 的相对能量为 0.49 eV, Ca 原子覆盖在硼笼状骨架的  $B_9$  环上。第七个异构体  $C_s Ca@B_{38}$  ( $^1A$ )在 PBE0 方法下与全局极小结构能量差为 0.50 eV, 是典型的三环管状结构, Ca 原子覆盖在结构顶部的  $B_{12}$  环上。CCSD(T)水平第三到第七  $CaB_{38}$  异构体同全局极小结构相对能量分别为 0.06, 0.09, 0.18, 0.22 和 0.40 eV, 显然, 这些结果支持 PBE0 的计算数据。 $CaB_{38}$  的第一个准平面结构  $C_s CaB_{38}$  ( $^1A$ )在 PBE0 方法下与  $Ca@B_{38}$  (**1**,  $^1A$ )相差 1.36 eV, 其结构骨架包含有  $B_8$  八边形孔洞, Ca 原子正好覆盖在此孔洞上方(图 13.3)。需要注意的是,  $CaB_{38}$  能量最低的五个异构体都具有内嵌式几何结构, 它们是最有可能被实验合成的候选结构。PBE0 水平的初步研究结果表明, 基于  $C_s B_{38}^{2-}$  (**2**)的内嵌式  $C_s Mg@B_{38}$  和  $C_s Sr@B_{38}$  均为它们各自体系的真正极小结构。可能是受到碱土金属尺寸效益的影响[295],  $MgB_{38}$  倾向于形成外挂式结构  $C_1 Mg@B_{38}$ (类似于图 11.3 中  $CaB_{38}$  的第六个异构体, 较  $C_s Mg@B_{38}$  稳定 0.75 eV), 而  $SrB_{38}$  则为三环管状结构  $C_s Sr@B_{38}$  更有优势(类似于类似于图 11.3 中  $CaB_{38}$  的第七个异构体, 较  $C_s Sr@B_{38}$  稳定 0.12 eV)。

### 13.3.2 分子动力学模拟

我们采用分子动力学模拟进一步探索  $CaB_{38}$  最低能量两个异构体的稳定性。如图 13.4 所示,  $Ca@B_{38}$  (**1**)在 200, 300 和 500K 是都保持高度的动力学稳定性。不同温度下, 均方根偏差 RMSD 分别为 0.06, 0.07 和 0.10 Å, 最大键长位移偏差分别为 0.20, 0.24 和 0.36 Å(图 13.4 (a))。第二异构体在 200 和 300K 动力学模拟

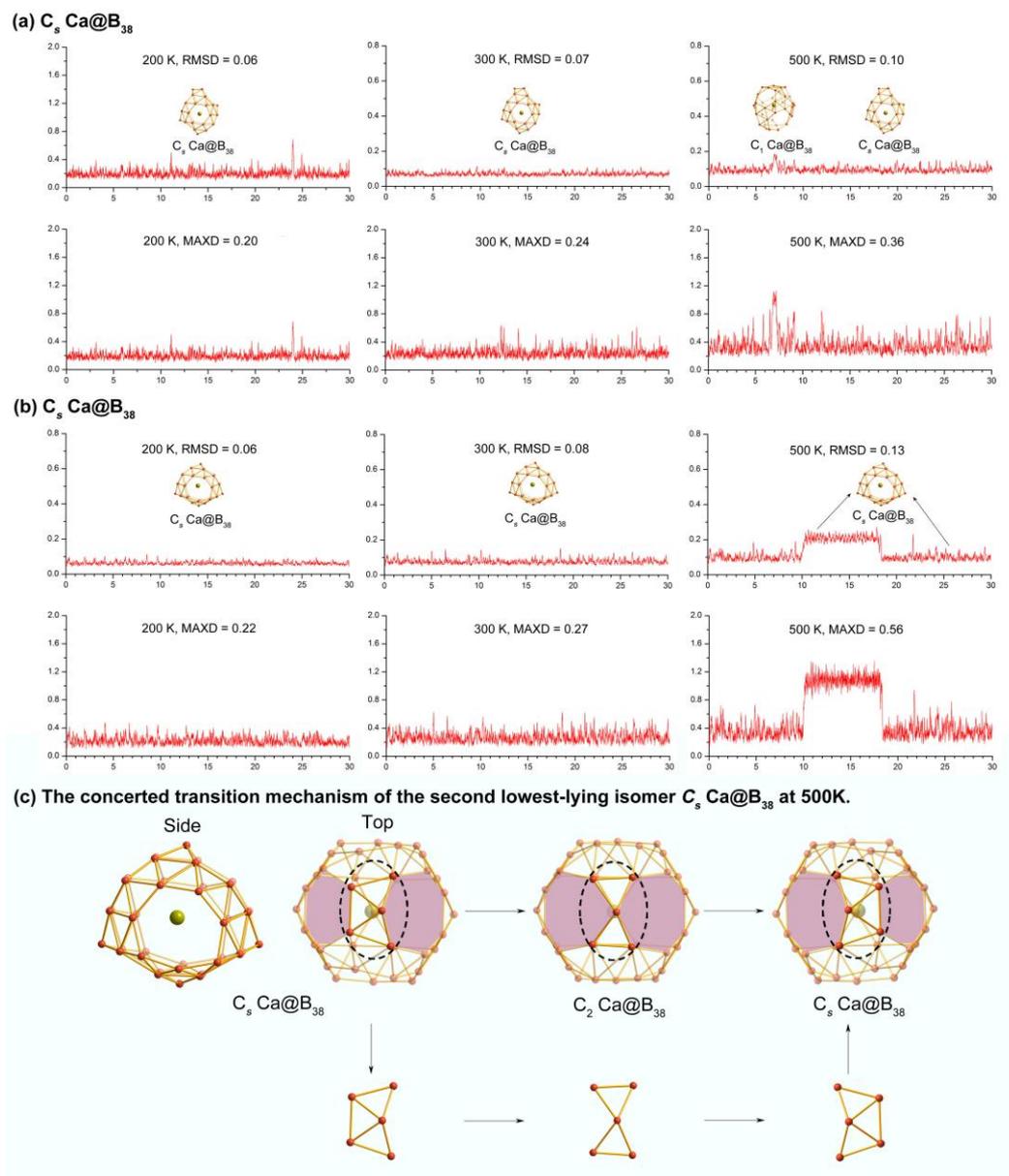


图 13.4  $CaB_{38}$  两个最低能量异构体(a)  $C_5$   $Ca@B_{38}$  (1)和(b)  $C_5$   $Ca@B_{38}$  分别在 200K, 300K 和 500K 下持续 30 ps 的分子动力学模拟, 均方根偏差 RMSD 和最大位移偏差 MAXD 单位为  $\text{\AA}$ 。图中还标示了从动力学模拟过程中提取出的典型结构做近似对称处理后的结构几何结构。图 (c)描绘了第二低能量异构体  $C_5$   $Ca@B_{38}$  在 500K 时结果转变的协同机制。

Fig. 13.4 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of (a)  $C_5$   $Ca@B_{38}$  (1) and (b)  $C_5$   $Ca@B_{38}$  (the second lowest-lying isomer  $C_5$   $Ca@B_{38}$  in Fig. 13.3) at 200K, 300K, and 500K for 30 ps, with the average root-mean-square-deviation (RMSD) values and maximum bond length deviation (MAXD) values indicated in  $\text{\AA}$ . The approximate symmetries of typical structures picked up during the simulations are shown. The concerted transition mechanism of the second lowest-lying isomer  $C_5$   $Ca@B_{38}$  at 500K had been depicted in (c).

过程中都能保持其结构的完整性(200 和 300K 温度下, RMSD 分别等于 0.06 和 0.08 Å, MAXD 分别等于 0.22 和 0.27 Å)。但在高温 500K 时, 第二个异构体则会在两个等价的  $C_s$  结构之间波动(RMSD 和 MAXD 分别对应于 0.13 Å 和 0.56 Å, 图 13.4 (b)), 有趣的是这两个  $C_s$  异构体在协同机制作用下可被一个  $C_2$  中间体结构(两个相邻七边形之间有一个四配位 B 位点)所贯通(图 13.4 (c))。进一步表明, 在  $Ca@B_{38}$  (**1**)的 700K 动力学模拟过程中, 结构会在如图 13.2 和 13.3 所示  $CaB_{38}$  的前三个异构体之间“跳跃”。高温下  $CaB_{38}$  两个低能结构的动力学行为反应了纳米硼的“玻璃态”特质。

### 13.3.3 电子结构及化学成键分析

内嵌式金属硼球烯  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)及第二低能量异构体  $C_s$   $Ca@B_{38}$  都具有独特的电子结构和化学成键模式。首先, 在 PBE0 水平下, 它们拥有可以同已知硼球烯  $C_3 B_{39}^-$ ,  $C_2 B_{39}^-$  和  $D_{2d} B_{40}^{[260,293]}$  (2.89, 2.73 和 3.13 eV)分子相媲美地较大的 HOMO-LUMO 能隙: 2.70 eV 和 2.58 eV。其次, 自然键轨道(NBO)分析表明, 这些复合物中心的 Ca 携带的正电荷分别为 +1.69 |e| 和 1.71 |e|, 所对应的电子构型分别为  $[Ar]4s^{0.12}3d^{0.17}$  和  $[Ar]4s^{0.12}3d^{0.16}$ , 这些数据说明中心 Ca 原子作为电子供体贡献两个  $4s^2$  电子到  $C_s B_{38}$  笼状骨架( $C_s B_{38}$  这种接受电子的行为类似于超卤素, 这与  $Ca@B_{39}^+$  中的  $B_{39}$  超卤素行为相似<sup>[296]</sup>)。这些电荷转移复合物体现了二价阳离子中心  $Ca^{2+}$  与  $B_{38}^{2-}$  二价阴离子外壳的离子相互作用。同时,  $B_{38}^{2-}$   $\pi$  轨道对中心 Ca 原子 4d 空轨道的弱反馈作用也可能导致这些复合物的高度稳定性(下文还会提到)。在 PBE0 水平,  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)及第二低能量异构体  $C_s$   $Ca@B_{38}$  的形成能  $\Delta E_f$  分别为 -127.7 和 -131.9 kcal/mol ( $\Delta E_f$  计算公式为  $B_{38}(C_s) + Ca = Ca@B_{38}(C_s)$ ), 垂直电离势 VIP 分别为 7.35 和 7.16 eV, 这些数据都进一步证明这些中性复合物在热力学上是高度稳定的。

如图 13.5 所示的 AdNDP 分析揭示了  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)及第二低能量异构体的化学成键模式。 $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)的 38 个  $B_3$  三角形上有 38 个 3c-2e  $\sigma$  键, 另外还有 8 个 6c-2e  $\sigma$  键分别覆盖在 8 个  $B_6$  三角形上。 $B_6$  三角形中心的  $B_3$  三角形中心对 6c-2e  $\sigma$  起主要贡献作用, 所以  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)事实上可被看作具有 46 3c-2e  $\sigma$  键, 这些  $\sigma$  键均匀地分布在笼状结构表面的每个  $B_3$  三角形上。剩余的 12 个价层电子形成结构 **1** 的  $\pi$  骨架。这些  $\pi$  键几乎覆盖在整个分子表面, 它们的分布位置为: 两个相邻七边形孔洞之间的硼双链上有一个 7c-2e  $\pi$  键, 剩余的 11 条硼双链上各有一个 5c-2e  $\pi$  键(图 13.5 (a))。从以上分析可知,  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)的 116 个价层电

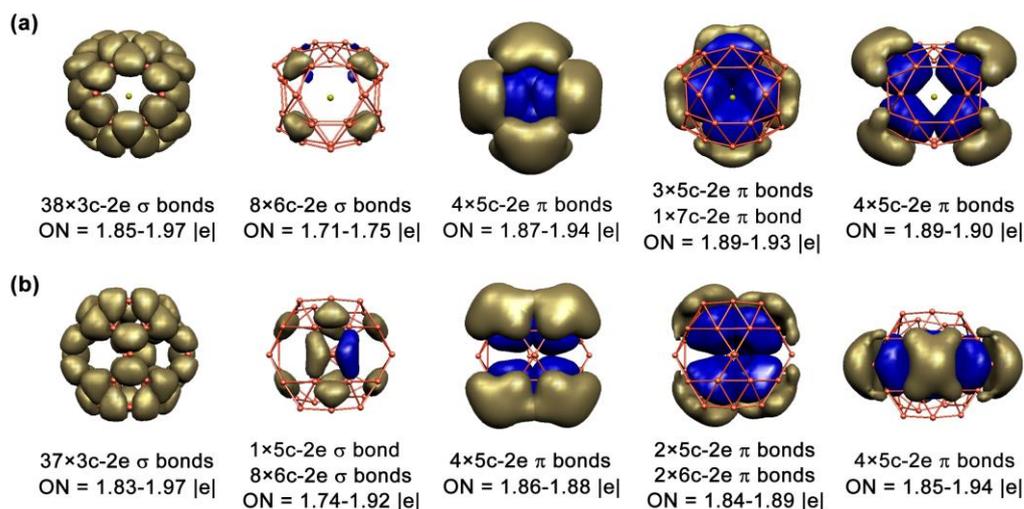


图 12.5  $\text{CaB}_{38}$  (a) 全局极小结构  $\text{CaB}_{38}$  (**1**)及(b) 第二低能量异构体的 AdNDP 成键分析。为了更清晰的描绘出结构的成键模式，图中的两个结构都相对图 13.1 和 13.2 中的原始结构方位进行了适当的角度旋转。

Fig. 12.5 The AdNDP bonding patterns of (a) the global minimum  $\text{CaB}_{38}$  (**1**) and (b) the second lowest-lying isomer  $\text{CaB}_{38}$ , with the occupation numbers (ONs) indicated. Both structures are rotated with respect to the original orientations in Fig. 1 and Fig. 2 to make their mirror planes perpendicular to the paper surface.

子全部参与覆盖在球状结构表面的离域 $\sigma$ 和 $\pi$ 键，符合其他硼球烯分子所共有的 $\sigma + \pi$ 双重离域成键模式<sup>[293,294]</sup>。第二低能量异构体  $C_s$   $\text{Ca@B}_{38}$  也呈现相似的成键模式：45 个  $\text{B}_3$  三角形上有一个 3c-2e  $\sigma$  键，四配位硼位置有一个 5c-2e  $\sigma$  键，每条硼双带上覆盖一个 5c-2e 或 6c-2e  $\pi$  键(图 13.5 (b))。综上所述， $\text{Ca@B}_{38}$  复合物不存在定域键。

需要注意的是， $C_s$   $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)中的中性  $C_s$   $\text{B}_{38}$  笼状外壳缺少两个价电子无法满足硼球烯的 $\sigma + \pi$ 双重离域成键模式，而其中心的 Ca 原子贡献两个  $4s^2$  电子正好可以补偿硼骨架的缺电子性。二价阴离子  $C_s$   $\text{B}_{38}^{2-}$ 是具有最低振动频率为  $160 \text{ cm}^{-1}$  的真正极小结构，且 HOMO-LUMO 能隙较大为 2.54 eV。事实证明(图 13.5 (a))  $C_s$   $\text{CaB}_{38}$  (**1**)恰好具有同已知硼球烯相同的 $\sigma + \pi$ 双重离域成键模式，这说明通过 Ca 原子补偿电子的策略是正确有效地。我们知道 PBE0 下  $D_{2d}$   $\text{B}_{40}$  几何中心位置的 NICS 值为  $-42 \text{ ppm}$ <sup>[260]</sup>，相同方法计算得到结构 **1** 也具有较大的 NICS 负值  $-37 \text{ ppm}$ ，这表明同  $D_{2d}$   $\text{B}_{40}$  类似， $C_s$   $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)也具有三维立体芳香性。较为遗憾的是，因为笼状结构的库仑排斥作用， $C_s$   $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)二价阴离子团簇并非全局

小结构。 $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)中的二价阳离子  $Ca^{2+}$ 中心正好可以抵消  $B_{38}^{2-}$ 笼状外壳所携带的两个负电荷,这导致结构 **1** 具有高度稳定性并成为  $CaB_{38}$  体系的全局极小结构。相似的分析思路和结果也适用于如图 13.3 所示  $CaB_{38}$  的第二稳定异构体。

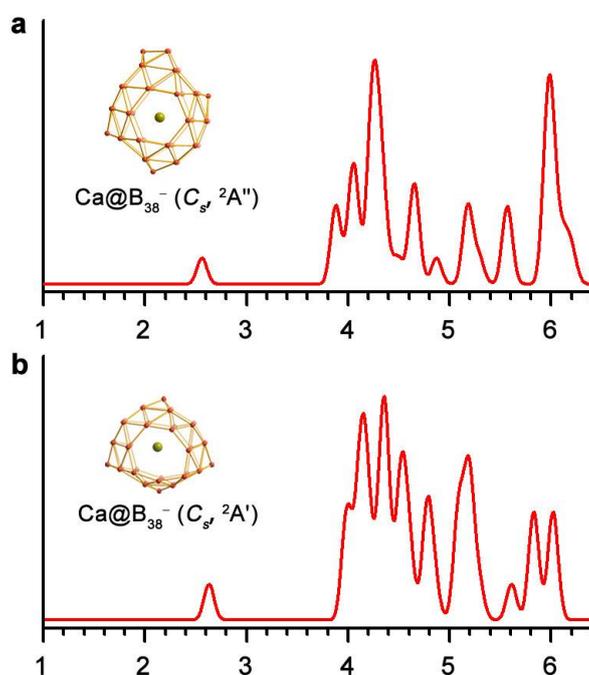


图 12.6  $CaB_{38}$  全局极小结构  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)及其第二低能量异构体所以对应阴离子团簇的光电子能谱模拟。

Fig. 12.6 Simulated photoelectron spectra of (a)  $C_s$   $Ca@B_{38}^-$  (**1**) and (b)  $C_s$   $Ca@B_{38}^-$  which correspond to the global minimum and the second lowest-lying isomer of  $CaB_{38}$ .

### 13.3.4 $Ca@B_{38}^-$ 光电子能谱及 $Ca@B_{38}$ 和 $B_{38}^{2-}$ 的红外、拉曼光谱理论模拟

大量的研究工作证明光电子能谱结合第一性原理计算是表征气相阴离子纳米团簇的有效手段<sup>[40,43-45,48,54,242,260,293]</sup>。我们在 PBE0 水平分别模拟了  $CaB_{38}$  全局极小结构  $CaB_{38}$  (**1**)及第二低能量异构体所以对应阴离子团簇的光电子能谱(图 13.6), 希望可以为将来在实验上表征  $CaB_{38}^-$ 提供一定的理论依据。从图 13.6 我们可以很明显地看出这两个异构体的模拟谱图与实验观测到的  $D_{2d} B_{40}^-$ 实验光谱<sup>[260]</sup>非常类似: 计算得到第一绝热电子剥离能和垂直电子剥离能(ADE/VDE)分别为 2.44/2.55 和 2.52/2.62 eV, 模拟谱中 X-A 带隙值分别对应 1.32 和 1.35 eV。两个  $C_s$   $Ca@B_{38}^-$ 前两个 VDE 较大的带隙意味着它们所对应中性团簇较为稳定且具有较大的 HOMO-LUMO 能隙。事实上,  $C_s$   $Ca@B_{38}$  (**1**)和第二低能量异构体  $C_s$

Ca@B<sub>38</sub> 同观测到的 D<sub>2d</sub>B<sub>40</sub> 硼球烯一样都是 12π 体系。

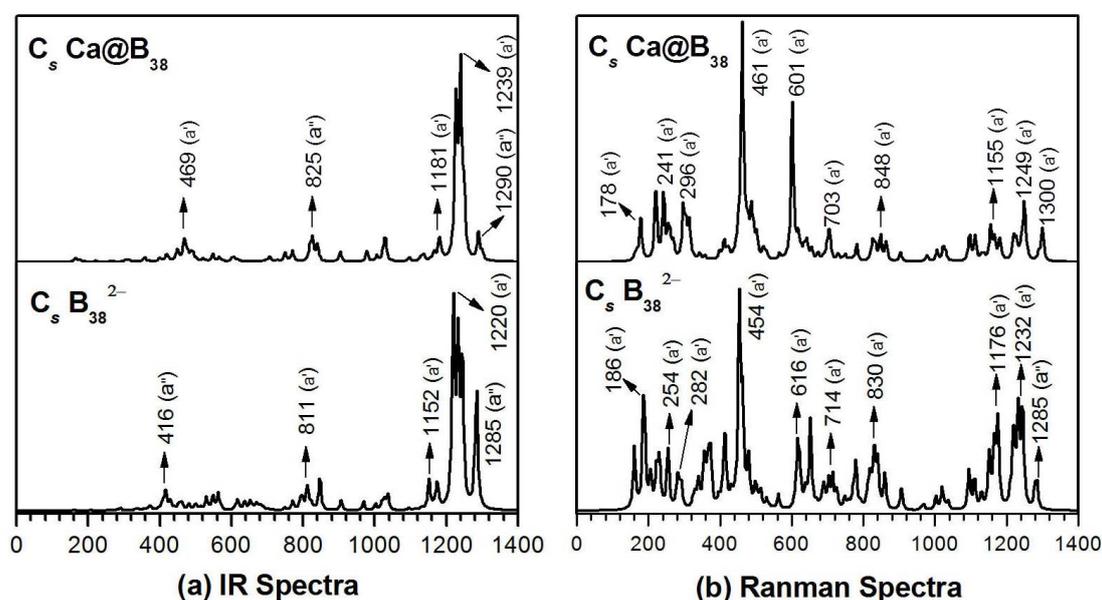


图 13.7 C<sub>s</sub> Ca@B<sub>38</sub> (1) 和 C<sub>s</sub> B<sub>38</sub><sup>2-</sup> (2) 的红外(a)及拉曼(b)模拟谱对比。

图 13.7 Simulated IR (a) and Raman (b) spectra of C<sub>s</sub> Ca@B<sub>38</sub> (1) compared with the cage-like C<sub>s</sub> B<sub>38</sub><sup>2-</sup> (2).

振动光谱同样也是实验上验证纳米团簇的有效手段<sup>[301]</sup>。我们在 PBE0 水平计算了 Ca@B<sub>38</sub> (1) 和 B<sub>38</sub><sup>2-</sup> (2) 的振动频率并模拟它们的红外及拉曼谱图并列于图 13.6。从中我们可以了解到，结构 2 的三个主要红外谱峰 1220 (a'), 811 (a') 和 416 (a'') 在结构 1 中基本上都得到保留(图 13.6 (a))。与之类似，结构 1 也继承了结构 2 的特征拉曼谱峰(图 13.6 (a))。B<sub>38</sub><sup>2-</sup> (2) 254 cm<sup>-1</sup> 和 454 cm<sup>-1</sup> 处的特征谱峰都属于“径向呼吸模”(“radial breathing modes”, RBMs)。RBM 可被用于鉴定单壁纳硼米管的空腔结构<sup>[303]</sup>。以上光电子能谱、红外及拉曼光谱的模拟有望指导这些稳定中性金属硼球烯和它们所对应阴离子的实验验证。

### 13.3.5 过渡金属内嵌式硼球烯 M@B<sub>38</sub> (M = Sc, Y, Ti) 的稳定性研究

本部分我们简述掺杂过渡金属的内嵌式硼球烯复合物 M@B<sub>38</sub> (M = Sc, Y, Ti) 的计算结果。如图 13.8 所示，基于 C<sub>s</sub> B<sub>38</sub><sup>2-</sup> (2) 的内嵌式 C<sub>s</sub> Sc@B<sub>38</sub> (3), C<sub>s</sub> Y@B<sub>38</sub> (5) 和 C<sub>s</sub> Ti@B<sub>38</sub> (7) 在 PBE0 方法下，它们在能量上分别较文献报道的以 D<sub>2h</sub> B<sub>38</sub> 笼状结构为基本骨架的 C<sub>2v</sub> Sc@B<sub>38</sub> (4), C<sub>2v</sub> Y@B<sub>38</sub> (6) 和 C<sub>2v</sub> Ti@B<sub>38</sub> (8)<sup>[312]</sup> 稳定 1.37, 1.63 和 0.73 eV。能量上这种较大的反差与各结构的金属内嵌形成能趋势吻

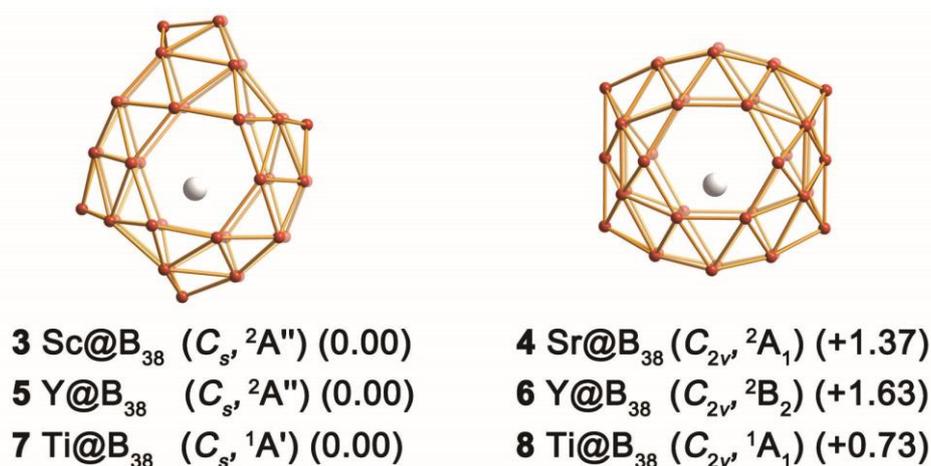


图 13.8 PBE0 水平下内嵌式  $C_{5h}$   $M@B_{38}$  ( $M = Sc, Y, Ti$ ) (**3**, **5** 和 **7**) 与已发表  $C_{2v}$   $M@B_{38}$  ( $M = Sc, Y, Ti$ ) (**4**, **6** 和 **8**) 的几何结构及能量对比。能量单位为 eV。为了便于比较，图中结构都选取最高对称性。

Fig. 13.8 Optimized endohedral  $C_{5h}$   $M@B_{38}$  ( $M = Sc, Y, Ti$ ) (**3**, **5**, and **7**) compared with the recently proposed  $C_{2v}$   $M@B_{38}$  ( $M = Sc, Y, Ti$ ) (**4**, **6**, and **8**), with their relative energies indicated in eV at PBE0 level. High symmetry structures are depicted for comparison and clarity.

合较好，结构 **3**, **5** 和 **7** 的形成能分别为  $-163.5$ ,  $-182.8$  和  $-186.9$  kcal/mol，而结构 **4**, **6** 和 **8** 的形成能则普遍偏小(分别为  $-114.5$ ,  $-127.8$  和  $-152.7$  kcal/mol)，这些数据都明显地预示着结构 **3**, **5** 和 **7** 在实验上更可行。NBO 分析显示 **3**, **4**, **5**, **6**, **7** 和 **8** 中心金属原子的自然原子电荷分别为  $+1.09$ ,  $+0.80$ ,  $+1.07$ ,  $+1.15$ ,  $+0.88$  和  $+0.50$  |e|，这表明过渡金属中心原子贡献电荷到笼状  $B_{38}$  配体。自然电荷分析结果与金属硼球烯  $M@B_{38}$  ( $M = Sc, Y, Ti$ ) 所涉各类型原子的电负性相吻合，硼的电负性为 2.04 (Pauling scale)，而 Sc, Y 和 Ti 的电负性分别为 1.36, 1.22 和 1.54。我们还可以从体系的电子结构出发来解释结构 **3**, **5** 和 **7** 的高稳定性：结构 **3**, **5** 和 **7** 的笼状硼骨架  $C_{5h}$   $B_{38}$  需要金属原子提供的额外电子以形成同已知硼球烯结构相吻合的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式；而在结构 **4**, **6** 和 **8** 中，它们的笼状外壳  $D_{2h}$   $B_{38}$  是具有较大 HOMO-LUMO 能隙(2.25 eV)<sup>[310]</sup> 的闭壳层结构，金属原子所贡献的额外电子需要越过较高的能垒才能填充到  $D_{2h}$   $B_{38}$  的高能量 LUMO 轨道；结构 **3**, **5** 和 **7** 中心金属原子的电子结构分别为 Sc  $[Ar]4s^{0.16}3d^{1.75}$ ，Y  $[Kr]5s^{0.20}4d^{1.30}$  和 Ti  $[Ar]4s^{0.15}3d^{2.97}$ ，这意味着这些复合物中  $C_{5h}$   $B_{38}$  配体和过渡金属原子间存在着很明显的  $\pi \rightarrow d$  电子反馈。需要强调的是，结构 **3**, **5** 和 **7** 的成功预测预示着从已知硼球烯的结构规则和成键模式出发设计新颖纳米结构的思路是完全正确的。

## 13.4 本章小节

本章我们通过全局极小搜索结合第一性原理计算和化学成键分析对内嵌式金属硼球烯  $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)的可行性进行探索和验证。结果发现,  $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)是包含有  $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)硼球烯外壳的全局极小结构。需要强调的是,  $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)并非  $\text{B}_{38}^{2-}$ 体系的全局极小结构,但可以通过在其几何中心放置  $\text{Ca}^{2+}$ 金属原子形成  $\text{Ca}^{2+}@\text{B}_{38}^{2-}$ 电荷转移复合物的方式来稳定  $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)硼球烯。该复合物  $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)的硼笼状骨架  $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)由 12 条纵横交错的硼双链纳米带所组成,在结构表面具有 6 个六边形或七边形孔洞,成键分析表明该硼笼状结构符合硼球烯分子的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式。另外,基于与  $\text{Ca@B}_{38}$  (**1**)相同思路设计而成的过渡金属内嵌式硼球烯  $C_s \text{M@B}_{38}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ )在同一理论水平下要远稳定于文献报道的  $C_{2v} \text{M@B}_{38}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ )。也就是说,基于硼球烯  $\text{B}_{38}^{2-}$  (**2**)可以构造出合理的内嵌式金属硼球烯  $C_s \text{M@B}_{38}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ )。

## 第十四章 硼球烯 $B_{37}^{3-}$ 和 $B_{36}^{4-}$ 及其电荷转移复合物 $Ca@B_{37}^-$ 和 $Li_4@B_{36}$

### 14.1 前言

$C_{60}$  的发现<sup>[3]</sup>不仅激起了人们对化学和材料科学领域中类富勒烯元素团簇的关注,还打开了通往当下流行的碳纳米管<sup>[5,6]</sup>和石墨烯<sup>[8]</sup>研究领域的大门。然而,经过大量实验探索,迄今为止人们仅找到少量其它元素所形成类富勒烯结构的实验证据,其中包括:缺角笼状  $A_{16}^-$ <sup>[22]</sup>,锡球烯  $Sn_{12}^{2-}$  (Stannaspherene)<sup>[23]</sup>和铅球烯  $Pb_{12}^{2-}$  (Plumbaspherene)<sup>[24]</sup>。作为周期表中碳的近邻元素,硼是典型的缺电子元素,在硼烷等多面体结构和块体硼中倾向于形成多中心两电子键(mc-2e)。但是,出人意料的是,与块体硼的 3D 结构形成强烈反差,气相光电子能谱实验证实小尺寸硼团簇  $B_n^{-/0}$  在很大的尺寸范围内( $n = 3-25, 27, 30, 35, 36$ )都为平面或准平面构型。另外,这些小尺寸硼团簇具有与稠环芳香烃类似的 $\pi$ 成键模式<sup>[39-48,243]</sup>。全硼富勒烯长期以来并未受到人们的广泛关注,直到 2007 年笼状  $I_h B_{80}$  结构的提出,该结构是在  $C_{60}$  结构表面的二十个六边形孔洞各覆盖一个 B 原子设计而成的<sup>[58]</sup>。令人遗憾的是,后来人们通过各种不同的理论方法证实完美  $I_h B_{80}$  并不稳定, $B_{80}$  更倾向于形成分子内部包含  $B_{12}$  笼状单元的核壳结构<sup>[59-62]</sup>。2014 年,Zhai 等人通过理论结合实验的方法在气相中发现了首例全硼富勒烯  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ ,并将之命名为硼球烯(Borospherenes)<sup>[260]</sup>。 $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  的发现,标志着硼球烯化学的开端。立方体笼状  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  由 12 条硼双链相互交织而成,分子的顶部和底部各有一个六边形面,腰部均匀的分布在这四个七边形面。虽然  $D_{2d} B_{40}^-$  在能量上较准平面全局极小  $C_s B_{40}^-$  略高,但中性  $D_{2d} B_{40}$  却是其势能面上得到良好界定的全局极小结构。与  $C_{60}$  类似, $D_{2d} B_{40}$  具有较大的 HOMO-LUMO 能隙(PBE0 水平下, $D_{2d} B_{40}$  为 3.13 eV,  $C_{60}$  为 3.02eV)<sup>[260]</sup>。详细的轨道分析表明,笼状  $D_{2d} B_{40}$  拥有独特的 $\sigma + \pi$ 双离域化学成键模式,呈现三维立体芳香性。在  $B_{40}$  发现后不久,Bai 等人即预测  $B_{40}$  掺杂碱土金属可以形成内嵌式  $M@B_{40}$  ( $M = Ca, Sr$ )和外挂式  $M@B_{40}$  ( $M = Be, Mg$ )金属硼球烯<sup>[295]</sup>。另外,Chen 等人于 2015 年,又在气相中发现了首例手性硼球烯  $C_3/C_2 B_{39}^-$ <sup>[293]</sup>,该结构为由双链交织而成的螺旋式手性硼纳米管提供一定的实验可行性依据。随后,Chen 等人基于一系列广泛的全局极小搜索和第一性原理计算,成功预测了笼状裸硼团簇  $C_1 B_{41}^+$  和  $C_2 B_{42}^{2+}$ <sup>[294]</sup>以及金属稳定化的

笼状  $C_3/C_2$   $Ca@B_{39}^+$ ,<sup>[296]</sup>  $C_s$   $Ca@B_{38}$ <sup>[314]</sup>,  $D_{2h}$   $Li_4&B_{36}$ ,  $C_{2v}$   $Li_5&B_{36}^+$ ,  $T_h$   $Li_6&B_{36}^{2+}$ ,  $D_{2h}$   $Li_2&[Ca@B_{36}]$ ,  $C_{2v}$   $Li_3&[Ca@B_{36}]^+$ 和  $D_{2h}$   $Li_4&[Ca@B_{36}]^{2+}$ <sup>[313]</sup>。以上有关硼球烯的研究工作在硼原子数目为 36-42 的尺寸范围内建立起硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40$ ,  $n = 36, 38, 39, 40, 41, 42$ )<sup>[260,293-296,313,314]</sup>, 但笼状  $B_{37}^{3-}$  ( $n = 37, q = -3$ )或其衍生物存在与否一直未能得到实验和理论验证。已经报道的笼状硼球烯分子,  $T_h$   $B_{36}^{4-}$ ,  $C_s$   $B_{38}^{2-}$ ,  $C_3/C_2$   $B_{39}^-$ ,  $D_{2d}$   $B_{40}^{-/0}$ ,  $C_1$   $B_{41}^+$ 和  $C_2$   $B_{42}^{2+}$ , 可被看做是立方烷( $C_8H_8$ )的硼团簇类似物。另外, 这些硼球烯分子都由 12 条硼双链相互交织而成, 具有 6 个六边形或七边形面。有趣的是, AdNDP 成键分析显示, 这一系列硼球烯分子还呈现统一的化学成键模式: 在分子  $n + 8$  个  $\sigma$ 键所形成的笼状骨架上均匀地覆盖着 12 个多中心  $\pi$ 键( $mc-2e$ ,  $m = 4, 5, 6$ )<sup>[260,293-296,313,314]</sup>。该领域最新研究进展为贝壳状  $C_2$   $B_{28}^{-/0}$  的实验观测, 作为迄今为止所发现的最小尺寸硼球烯分子,  $C_2$   $B_{28}^{-/0}$  的几何构造方式与  $D_{2d}$   $B_{40}$  截然不同( $C_2$   $B_{28}^{-/0}$  结构表面具有两个七边形孔洞和一个六边形孔洞)<sup>[315]</sup>。另外, Nguyen 等人发现  $B_{42}^+$ 和  $B_{44}$  分别是分子表面具有八边形和九边形孔洞的笼状结构<sup>[316,317]</sup>。最近, Mannix 和吴克辉等人分别在 Ag(111)衬底上成功制备出具有六边形孔洞和完全由三角密堆积形成的硼墨烯, 该发现将硼纳米结构研究从零维平面、管状和笼状团簇拓展到了二维硼层领域<sup>[80,81]</sup>。

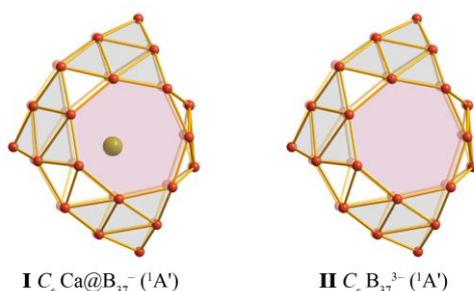


图 14.1 PBE0 水平下  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**I**)和  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**II**)的优化结构。位于  $B_{37}$  立方体盒子 8 个顶角位置的准平面  $B_6$  三角形被标记为灰色。

Fig.14.1 Optimized structures of  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**I**) and  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**II**) at PBE0 level, with the quasi-planar  $B_6$  triangles at the corners highlighted in grey.

本章我们基于广泛的全局极小搜索和第一性原理计算, 对内嵌式电荷转移复合物  $C_5$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**)进行系统研究(图 14.1)。作为  $CaB_{37}^-$  体系的最低能量异构体, 结构 **I** 包含一个具有三维立体芳香性的负三价阴离子立方体笼状  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**II**)结构单元(图 14.1)。与已知的硼球烯分子类似,  $C_5$   $B_{37}^{3-}$  (**II**)由 12 条硼双链相互交织

而成、沿着分子的 $\sigma$ 骨架均匀分布着 12 个离域 $\pi$ 键。至此，我们在硼原子数目为 36-42 的尺寸范围内建立起一个完整的硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )。我们还模拟了  $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**) 的红外，拉曼和光电子能谱谱图，希望可以为将来  $CaB_{37}^-$  体系的实验表征提供一定理论依据。初步计算结果显示，与  $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**) 类似，其它碱土金属内嵌  $C_s$   $B_{37}^{3-}$  (**II**) 形成的电子转移复合物  $C_s$   $M@B_{37}^-$  ( $M = Mg, Sr$ ) 也是各自体系的真正极小结构。

## 14.2 理论方法

采用 MH 搜索程序，在密度泛函水平对  $CaB_{37}^-$  体系进行广泛的全局极小结构搜索<sup>[114,115]</sup>。另外，我们还基于已知的  $Li_2CaB_{36}$ <sup>[313]</sup>， $B_{38}^{2-}$  和  $CaB_{38}$ <sup>[314]</sup> 低能量异构体，手工构建出大量  $CaB_{37}^-$  初始结构。通过 Gaussian 09 程序<sup>[105]</sup> 在 PBE0/6-311+G\* 水平<sup>[102, 228]</sup> 对所得低能量异构体进行充分优化和频率分析。图 14.2 中列出了 PBE0 水平下与结构 **I** 相对能量在 0.85 eV 以内的 20 个异构体。为了获得更精确的相对能量，采用 Molpro 程序<sup>[106]</sup> 对 PBE0 水平下能量最低的前五个异构体进行 CCSD(T)/6-311+G\*/PBE0/6-311+G\* 水平的单点能计算<sup>[194-196]</sup>。采用 NBO 5.0 程序<sup>[318]</sup> 对相关体系进行自然原子电荷和电子构型分析。轨道分析使用 AdNDP 程序完成<sup>[107]</sup>。在  $C_s$   $B_{37}^{3-}$  (**II**) 分子几何中心位置计算其核独立化学位移值 NICS<sup>[198]</sup>，以评估该三价阴离子硼球烯的三维芳香性。

## 14.3 几何结构及稳定性分析

封装  $Ca^{2+}$  是稳定阴离子硼球烯的一种有效手段，例如将  $Ca^{2+}$  封装入  $B_{36}^{4-}$ 、 $B_{38}^{2-}$  和  $B_{39}^-$  可以得到稳定的内嵌式金属硼球烯  $Ca@B_{36}^{2-}$ <sup>[313]</sup>、 $Ca@B_{38}$ <sup>[314]</sup> 和  $Ca@B_{39}^+$ <sup>[296]</sup>。采用相同的策略，我们得到了稳定的内嵌式  $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**)。PBE0/6-311+G\* 水平频率分析显示  $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**) 是最小振动频率为  $\nu_{\min} = +103.01 \text{ cm}^{-1}$  的真正极小结构。事实上，将已报道的  $C_s$   $Ca@B_{38}$ <sup>[314]</sup> 移除一个 B 原子后所得  $C_1$   $Ca@B_{37}$  作为 MH 搜索的起点，可以产生  $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**)。该结构的硼笼状骨架由 12 条硼双链相互交织而成，在球状结构表面分布着两个  $B_5$  五边形面、一个  $B_6$  六边形面和三个  $B_7$  七边形面，整个分子呈  $C_s$  对称性。作为迄今为止发现的首例包含五边形孔洞的内嵌式金属硼球烯<sup>[260,293-296,313,314]</sup>， $C_s$   $Ca@B_{37}^-$  (**I**) 也可被看作是由六个顶点共享的准平面  $B_6$  三角形和两个顶点相互重叠的  $B_6$  三角形所组成的扭曲状立方体笼子(图 14.1 和图 14.2)。由公式  $B_{37}^{3-}$  (**II**) +  $Ca^{2+} =$

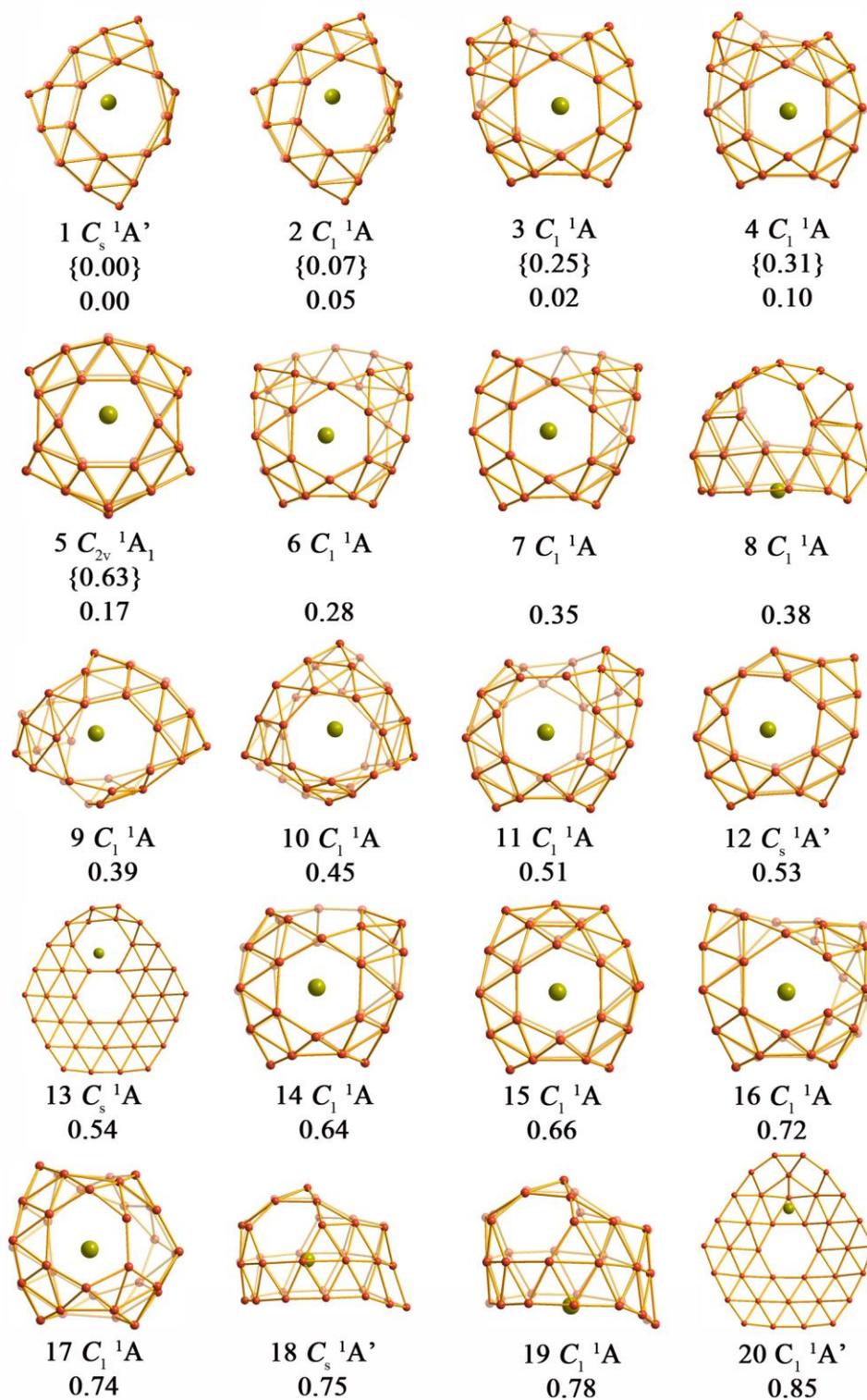


图 14.2  $CaB_{37}^-$  的低能量异以及它们在 CCSD(T)/6-311G\*\*/PBE0/6-311+G\* (花括号中数据) 和 PBE0/6-311+G\* 水平下的相对能量 (单位 eV)。

Fig. 14.2 Low-lying isomers of  $CaB_{37}^-$  with their relative energies indicated in eV at CCSD(T)/6-311G\*\*/PBE0/6-311+G\* (in curly brackets) and PBE0/6-311+G\* levels.

$Ca@B_{37}^-$  (**I**)可知  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)的形成能为-589.6 kcal/mol, 这表明该结构具有高度热力学稳定性。结构 **I** 略微扭曲变形后可得到  $CaB_{37}^-$ 体系的第二低能量异构体  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**2**) (图 14.2), 结构 **2** 在 CCSD(T)和 PBE0 水平分别较全局极小结构 **I** 能量高 0.07 和 0.05 eV。从已报道的  $C_s Ca@B_{38}^{[314]}$  移除一个原子后可得到  $CaB_{37}^-$ 体系的第三低能量异构体  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**3**) (图 14.2), 该结构具有四个  $B_6$  六边形面和两个  $B_7$  七边形面、分子顶部的七边形面和正前方的六边形面共享一个四配位硼原子。在 CCSD(T)水平结构 **3** 较  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)能量高 0.25 eV。第四低能量异构体  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**4**) (图 14.2)在 CCSD(T)水平较 **I** 能量高 0.31 eV, 该结构可以看作是结构 **3** 的位置异构体(四配位硼原子的位置出现在两个相邻七边形之间)。将  $T_h Ca@B_{36}^{2-}$  <sup>[313]</sup>底部的六边形孔洞填充一个硼原子后可得到高对称性  $C_{2v} Ca@B_{37}^-$  (**5**), 该结构在 CCSD(T)水平较 **I** 能量高 0.63 eV。通过  $T_h B_{36}^{4-}$ 可以构造出包含一个七边形和五个六边形面、由 12 条硼双链相互交织而成的内嵌式  $C_1 Ca@B_{37}^-$ , 由于其七边形面与毗邻六边形面之间具有较大的张力, 该结构在优化过程中会自动转变为第二低能量异构体  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**2**) (图 14.2)。由  $B_{35}^-$ 和  $B_{36}^{[259,276]}$ 构建而成、具有一个六边形孔洞或双胞胎六边形孔洞的准平面  $CaB_{37}^-$ 异构体, 在 PBE0 水平至少较结构 **I** 能量高 0.54 eV(图 14.2, 结构 **13** 和 **20**)。MH 全局极小搜索所得到的 1300 多  $CaB_{37}^-$ 异构体中并未发现较  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)更稳定的低能量异构体。由图 14.2 我们还可以看出  $CaB_{37}^-$ 体系的前十二个低能量异构体为三维内嵌式笼状结构。更有趣的是, 最低能量异构体  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)所包含的富勒烯状  $C_s B_{37}^-$  (**II**)是最低振动频率为  $\nu_{\min} = +156.8 \text{ cm}^{-1}$  的真正极小结构, 该结构的发现标志着在硼原子数目为  $n = 36-42$  的范围内存在一个完整的硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) <sup>[260,293-296,313,314]</sup>。我们还发现, 与  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)类似, 内嵌式  $C_s Mg@B_{37}^-$ 和  $C_s Sr@B_{37}^-$ 也是各自体系的真正极小结构。PBE0 水平的初步计算结果显示, 通过在七边形面上覆盖  $\eta^7-Li^+$ 一价阳离子形成闭壳层中性  $C_s Li@[Ca@B_{37}]$ 和  $C_1 Li@[Ca@B_{37}]$ 的方式可以进一步稳定  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)。  $C_s Li@[Ca@B_{37}]$ 和  $C_1 Li@[Ca@B_{37}]$ 是 HOMO-LUMO 能隙分别为 1.91 eV 和 2.03 eV 的等能量异构体。具有一个内封  $Ca^{2+}$ 和一个面覆盖  $Li^+$ 的中性  $Li@[Ca@B_{37}]$ 或许存在于 B-Ca-Li 三元固相材料中。

#### 14.4 电子结构及成键分析

$C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)的高度稳定性源于其独特的电子结构和成键模式。自然键轨道(NBO)分析结果显示,  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)属于典型的电子转移复合物, 可以表示为

$C_s Ca^{2+}@B_{37}^{3-}$  (**2**), 内封 Ca 原子([Ar]4s<sup>2</sup>)贡献两个 4s 电子到  $B_{37}$  笼状骨架。NBO 计算结果表明,  $C_s Ca^{2+}@B_{37}^{3-}$  (**I**)中, Ca 原子的自然原子电荷为  $q_{Ca} = +1.71|e|$ , Ca 原子电子构型为[Ar]4s<sup>0.12</sup>3d<sup>0.17</sup>。中心 Ca<sup>2+</sup>与  $B_{37}^{3-}$ 配体间的  $d-p$  弱配位相互作用也有助于该复合物体系的稳定化。另外, 与  $C_{60}$  和已发表的硼球烯分子  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36, 38, 39, 40, 41, 42$ )<sup>[261, 294, 295, 316, 317]</sup>类似,  $C_s Ca@B_{37}^{3-}$  (**I**)和  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)也具有较大的 HOMO-LUMO 能隙(PBE0 水平下, **I**, **II**,  $D_{2h} Li_4&B_{36}$ ,  $C_s CaB_{38}$ ,  $C_3 B_{39}^-$ ,  $D_{2d} B_{40}$ ,  $C_1 B_{41}^+$ ,  $C_2 B_{42}^{2+}$ 和  $I_h C_{60}$  的 H-L 能隙分别为 1.94, 1.96, 2.98, 2.70, 2.89, 3.13, 3.16, 3.24 和 3.02 eV)<sup>[260, 293-296, 313, 314]</sup>。

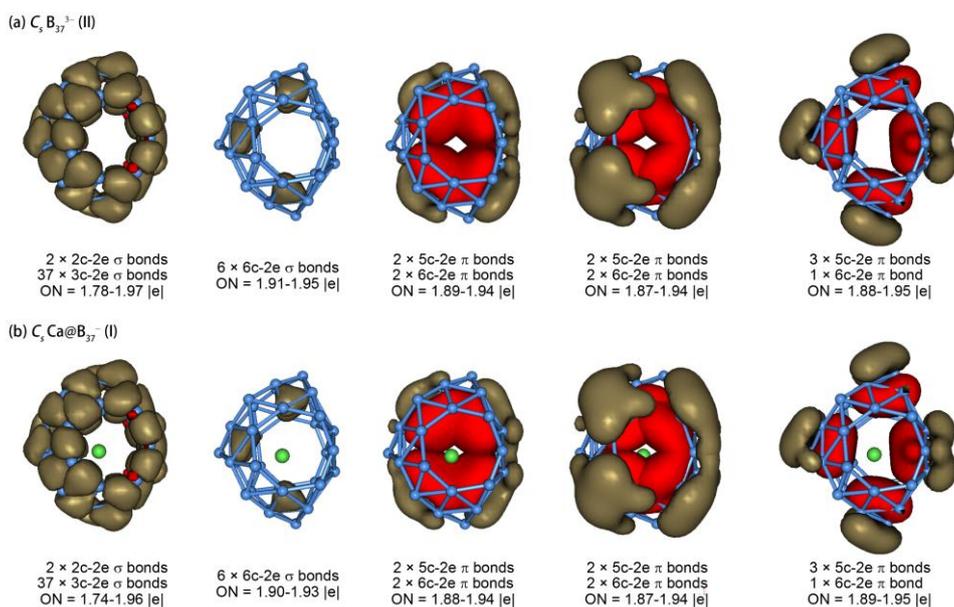


图 14.3  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)和  $C_s Ca@B_{37}^{-}$  (**I**)的 AdNDP 成键分析。

Fig 14.3 AdNDP bonding patterns of  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**) and  $C_s Ca@B_{37}^{-}$  (**I**).

采用 AdNDP 程序<sup>[107]</sup>对  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)和  $C_s Ca@B_{37}^{-}$  (**I**)进行详细的化学成键分析。由图 14.3 (a)可知, 裸硼团簇  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)底部的两个五边形面上各有一个 2c-2e 定域  $\sigma$  键(ON = 1.87|e|), 37 个  $B_3$  三角形上各覆盖一个 3c-2e 离域  $\sigma$  键(ON = 1.78-1.97|e|), 6 个完整的准平面  $B_6$  三角形上各有一个 6c-2e 离域  $\sigma$  键(ON = 1.91-1.95|e|)。事实上,  $B_6$  三角形中心的  $B_3$  三角形对 6c-2e 离域  $\sigma$  键起主要贡献作用, 因此  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)的离域  $\sigma$  键可粗略的看作是覆盖在球状结构表面 43 个  $B_3$  三角形上的 43 个 3c-2e  $\sigma$  键。 $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)剩余的 24 个价层电子以 12 个多中心离域  $\pi$  键( $mc-2e, m = 5, 6$ ; ON = 1.88-1.95|e|)的形式均匀覆盖在 45 个  $\sigma$  键所形成的  $\sigma$  笼状骨架上, 其中包含 7 个 5c-2e  $\pi$  键和 5 个 6c-2e  $\pi$  键(图 14.3)。由以上分析结果

可知,  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)是已知硼球烯分子<sup>[261,294,295,316,317]</sup>的等 $\pi$ 价电子体系,即 12 个离域 $\pi$ 键覆盖在该系列分子的 12 条硼双链表面。 $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)的发现,完成了硼原子数为 36-42 范围内硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )的确立。与已报道的硼球烯分子类似, $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)几何中心位置的 NICS 值也为较大的负值(PBE0 水平下,  $T_h B_{36}^{4-}$ 、 $C_s B_{37}^{3-}$ 、 $C_s B_{38}^{2-}$ 、 $C_3 B_{39}^-$ 、 $C_2 B_{39}^-$ 、 $D_{2d} B_{40}$ 、 $C_1 B_{41}^+$ 和  $C_2 B_{42}^{2+}$ 几何中心位置的 NICS 值分别为-36, -33, -37, -38, -39, -43, -41 和-40 ppm)<sup>[260,293-296,313,314]</sup>,表明该结构呈现三维立体芳香性。从图 14.3 (b)可以看出,金属稳定化的  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)具有与  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)相同的 $\sigma$ 和 $\pi$ 成键模式,即 45 个 $\sigma$ 键所组成的 $\sigma$ 笼状骨架上均匀地覆盖着 12 个离域多中心  $mc-2e$  ( $m = 5,6$ ) $\pi$ 键。分析结果显示,具有正一价面覆盖  $\eta^7-Li^+$ 的中性  $Li@[Ca@B_{37}]$ 拥有同  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)和  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)相似的 $\sigma$ 和 $\pi$ 成键模式。 $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)和中性  $Li@[Ca@B_{37}]$ 的内封 Ca 原子贡献其价层的两个 4s 电子促进 12 $\pi$ 离域体系的形成。

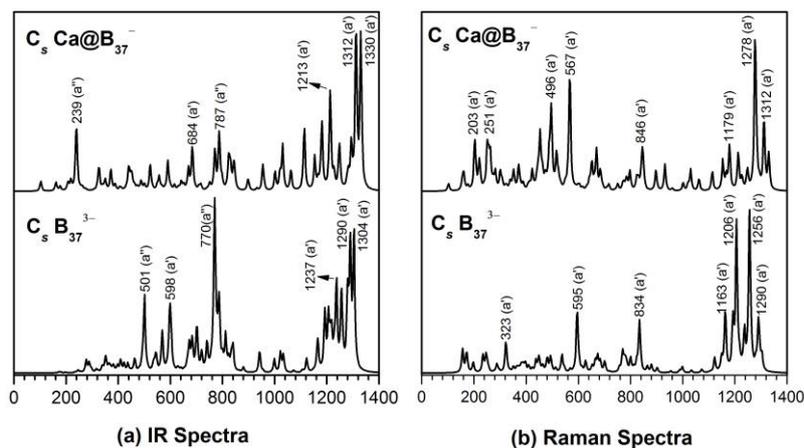


图 14.4  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)与  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)的红外及拉曼模拟谱对比。

Fig 14.4 Simulated IR (a) and Raman spectra (b) of  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**) compared with that of  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**) at PBE0 level.

## 14.5 红外及拉曼光谱模拟

我们计算了  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**I**)与  $C_s B_{37}^{3-}$  (**II**)的振动频率并模拟了它们的红外及拉曼谱图(图 14.4)。跟预期结果一致,这些基于笼状  $B_{37}^{3-}$ 的物种展示出相似的红外和拉曼谱峰。结构 **II**在  $1304\text{ cm}^{-1}$  (a'),  $770\text{ cm}^{-1}$  (a''),  $598\text{ cm}^{-1}$  (a')和  $501\text{ cm}^{-1}$  (a'')处强度较高的红外特征峰在结构 **I**中基本都得以保留,后者在  $239\text{ cm}^{-1}$  (a'')有一

额外的特征峰。类似地, 结构 **I** 同样也继承了 **II** 在  $1256\text{ cm}^{-1}$  (a'),  $1206\text{ cm}^{-1}$  (a'),  $834\text{ cm}^{-1}$  (a'),  $595\text{ cm}^{-1}$  (a') 和  $323\text{ cm}^{-1}$  (a') 处的特征拉曼谱峰。结构 **II** 在  $157\text{ cm}^{-1}$  处、结构 **I** 在  $203\text{ cm}^{-1}$  处呼吸振动模式都属于  $\text{B}_{37}^{3-}$  的典型“径向呼吸模”(RBMs)。需要强调的是,  $210\text{ cm}^{-1}$  处的特征“径向呼吸模”被用来鉴定单壁硼纳米管的空腔结构<sup>[303]</sup>。

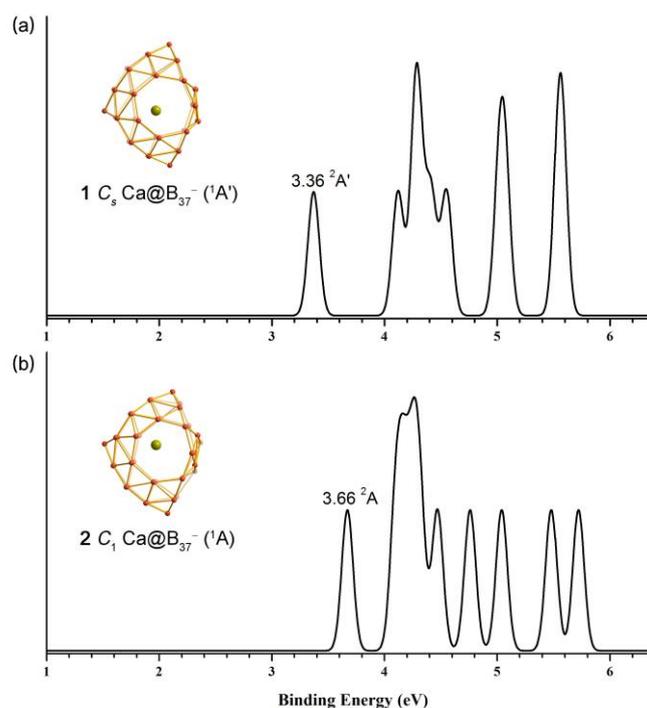


图 14.5  $\text{C}_1\text{ Ca@B}_{37}^-$  (**I**)与  $\text{C}_1\text{ Ca@B}_{37}^-$  (**2**)在 PBE0 水平下的光电子能谱模拟谱图。

Fig. 14.5 Simulated PES spectra of  $\text{C}_1\text{ Ca@B}_{37}^-$  (**I**) and  $\text{C}_1\text{ Ca@B}_{37}^-$  (**2**) at TD-PBE0.

## 14.6 光电子能谱模式

近年来有关阴离子硼团簇的研究表明, 阴离子光电子能谱结合第一性原理计算是表征气相中新颖硼团簇的有效手段<sup>[39-48,243]</sup>。我们采用含时密度泛函 TD-DFT 方法<sup>[193]</sup>计算结构 **I** 的垂直激发能并模拟其光电子能谱图(图 14.5 (a)), 希望可以为将来实验上表征该金属硼球烯提供一定的理论依据。 $\text{Ca@B}_{37}^-$  (**I**)具有较高的第一垂直电子剥离能  $\text{VDE} = 3.36\text{ eV}$ , 呈现与实验上观测到的  $\text{C}_3/\text{C}_2\text{ B}_{39}^-$  相似的光电子能谱模拟谱图<sup>[293]</sup>。由之前的讨论可知: 闭壳层  $\text{C}_5\text{ Ca@B}_{37}^-$  (**I**)与  $\text{C}_3/\text{C}_2\text{ B}_{39}^-$  是等价  $\pi$  电子体系, 它们都具有能量较低的  $\pi$  HOMO 轨道, 因此这些一价阴离子的第一垂直电子剥离能较高。图 14.5(a)中光电子能谱高结合能区域的特征谱峰可

作为将来实验上表征  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**1**) 的“电子指纹”。对于  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**2**), 需要注意到是: 1) 该结构与全局极小结构  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**1**) 近似为等能量异构体; 2) 异构体 **2** 相对于 **1** 在结构上发生细微地扭曲变形; 3) 除第一电子剥离能较高为 VDE 为 3.66 eV 外, 异构体 **2** 拥有与  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**1**) 相似的光电子能谱模拟谱图(图 14.5(b))。因此,  $C_1 Ca@B_{37}^-$  (**2**) 与  $C_s Ca@B_{37}^-$  (**1**) 在光电子能谱实验中可能共存。

#### 14.7 硼球烯 $B_{36}^{4-}$ 及其电子转移复合物 $Li_4&B_{36}$ , $Li_5&B_{36}^+$ 和 $Li_6&B_{36}^{2+}$

最近本课题组通过 MH 全局极小搜索和第一性原理计算, 对硼球烯  $T_h B_{36}^{4-}$  及其外挂式单金属电子转移复合物  $D_{2h} Li_4&B_{36}$ ,  $C_{2v} Li_5&B_{36}^+$  和  $T_h Li_6&B_{36}^{2+}$  的理论可行性进行了系统研究(图 14.6)<sup>[313]</sup>。结果发现, 上述系列金属硼球烯呈现统一的几何结构模式, 都具有 12 条硼双链相互交织而成、包含 6 个六边形孔洞的完美  $B_{36}^{4-}$  笼状骨架。化学成键分析显示,  $B_{36}$  族硼球烯化物都拥有 44 个离域 3c-2e  $\sigma$  键和 12 个 5c-2e  $\pi$  键, 所有价层电子以离域形式均匀地覆盖在  $B_{36}$  球状结构表面。同时, 初步的 DFT 计算显示, 包含  $B_{36}^{4-}$  笼状骨架的双金属电子转移复合物  $D_{2h} Li_4&[Ca@B_{36}]$ ,  $C_{2v} Li_5&[Ca@B_{36}]^+$  和  $D_{2h} Li_6&[Ca@B_{36}]^{2+}$  也都是各自体系的真正极小结构。有关  $B_{36}^{4-}$  硼球烯及其金属化物的研究进一步证实了掺杂金属可以有效稳定阴离子硼球烯, 并将硼球烯家族  $B_n^q(q = n - 40)$  拓展至  $n = 36$ 。

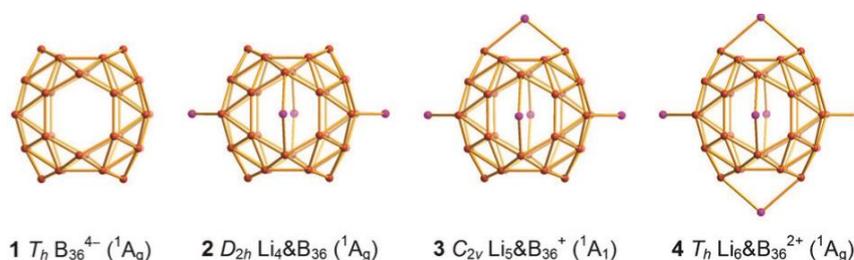


图 14.6  $T_h B_{36}^{4-}$  (**1**),  $D_{2h} Li_4&B_{36}$  (**2**),  $C_{2v} Li_5&B_{36}^+$  (**3**) 和  $T_h Li_6&B_{36}^{2+}$  (**4**) 在 PBE0/6-311+G\* 水平优化后的几何结构示意图。

Fig. 14.6 Optimized structures of  $T_h B_{36}^{4-}$  (**1**),  $D_{2h} Li_4&B_{36}$  (**2**),  $C_{2v} Li_5&B_{36}^+$  (**3**), and  $T_h Li_6&B_{36}^{2+}$  (**4**) at the PBE0/6-311+G\* level.

#### 14.8 本章小结

综上所述, 本章我们主要探讨电荷转移复合物  $Ca@B_{37}^-$  (**1**) 的理论可行性, 该结构由 12 条硼双链纳米带相互交织而成, 在体系的  $\sigma$  骨架上覆盖有 12 个离域

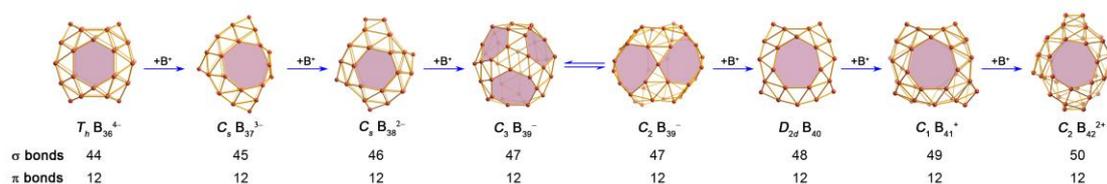


图 14.7 从完美立方体笼状  $T_h B_{36}^{4-}$  出发, 依次增加一个  $B^+$  构造整个  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) 硼球烯家族的结构示意图。结构下方标示相应硼球烯分子的  $\sigma$  和  $\pi$  键数目。

Fig. 14.7 The  $B_n^q$  borospherene family ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) built up by successively adding a  $B^+$  monocation to the system, starting from the perfect cubic-box-like  $T_h B_{36}^{4-}$ . The numbers of  $\sigma$  and  $\pi$  bonds are indicated for each borospherene cluster.

多中心 $\pi$ 键。内嵌式金属硼球烯  $Ca@B_{37}^-$  (I) 及三价阴离子硼球烯  $B_{37}^{3-}$  (II) 的确认标志着我们在硼原子数目为  $n = 36-42$  的范围内发现了完整的硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )。如图 14.7 所示, 从完美富勒烯状  $T_h B_{36}^{4-}$  出发, 依次增加一个  $B^+$  一价阳离子(成键上逐次增加一个  $\sigma$  键), 可以得到整个硼球烯家族体系  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )。这些硼球烯分子都由 12 条双链相互交织而成, 具有六个五边形、六边形或七边形面, 就几何结构而言它们都可被看做是立方烷  $C_8H_8$  的硼团簇类似物<sup>[293]</sup>。更有趣的是, 它们符合统一的电子计数规则: 由  $n + 8$  个  $\sigma$  键所组成的  $\sigma$  笼状骨架上均匀地覆盖着 12 个多中心离域 $\pi$ 键, 该成键特征揭示了硼球烯及其金属衍生物的三维芳香性特质。自  $D_{2d} B_{40}$  发现的两年来, 学界涌现出大量有关硼球烯的研究报道, 例如:  $D_{2d} B_{40}$  电子结构及电子光谱的理论预测<sup>[297]</sup>;  $D_{2d} B_{40}$  的拓扑性质<sup>[304]</sup>; 过渡金属复合物  $M@B_{40}$  ( $M = Sc, Y, La$ )<sup>[298]</sup>;  $B_{40}$  高温下的动力学性质<sup>[305]</sup>;  $B_{40}$  的储氢性能预测<sup>[306]</sup>;  $Au-B_{40}-Au$  整流器及光电探测器的理论探索<sup>[307]</sup>; 内嵌式电子转移复合物  $M@B_{38}$  ( $M=Sc, Y, Ti$ ) 的理论预测<sup>[312,314]</sup>。  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) 硼球烯家族与最近发现的单层硼墨烯密切相关<sup>[80,81]</sup>, 裸硼团簇及其衍生物中或许存在其它更大尺寸的硼球烯家族。为了进一步丰富人们对硼球烯及其纳米材料的认识, 目前迫切需要探索合适的合成和分离方案, 实现硼球烯的宏观量制备及表征。

## 第五部分 总结与展望



## 第十五章 总结与展望

### 15.1 本论文主要创新点

本论文采用第一性原理量子化学计算结合实验光电子能谱的方法，从  $B_3$  三角形、硼双链纳米带及包含六边形孔洞的准平面硼团簇出发，对硼球烯(全硼富勒烯)等低维硼纳米材料进行系统的理论与实验研究。重点研究它们的几何与电子结构、化学成键、热力学与动力学稳定性及 PES、IR 和 Raman 光谱性质。

本文主要创新点如下：

#### 1. 首次确认包含 $B_3$ 三角形基本结构单元和硼双链纳米结构的富硼二元团簇

本论文研究发现，作为构建所有低维硼纳米材料的最基本结构单元， $B_3$  三角形在与 Au/BO 配体相结合形成  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) 的过程中仍保持其三角形的完整性(图 15.1(a))。这些阴离子富硼二元团簇继承了  $B_3$  三角形的  $2\pi$  电子芳香性。另外，相应  $B_3-Au$  和  $B_3-(BO)$  复合物在几何结构和光电子能谱谱峰模式上的相似性证实了 Au/BO 等瓣相似性的概念。

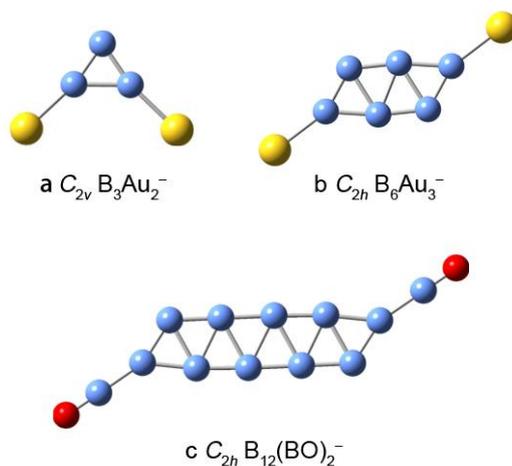


图 15.1 在 DFT 水平优化得到的  $C_{2v} B_3Au_2^-$  (a),  $C_{2h} B_6Au_3^-$  (b) 和  $C_{2h} B_{12}(BO)_2^-$  (c) 几何结构。

Fig. 15.1 Optimized structures of  $C_{2v} B_3Au_2^-$  (a),  $C_{2h} B_6Au_3^-$  (b) and  $C_{2h} B_{12}(BO)_2^-$  (c) at the DFT level.

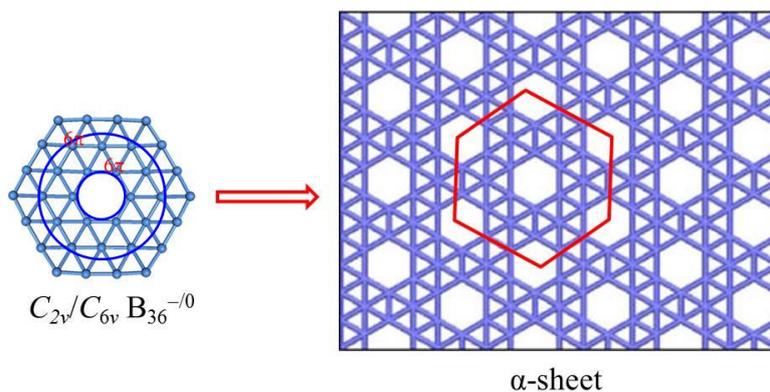
基于本课题组和Wang等人报道的  $B_nH_2$  双链结构，根据H/Au/BO等瓣相似性，结合全局极小搜索和光电子能谱，确认具有硼双链结构的  $B_6Au_n^-$  ( $n = 1-3$ ) (图 15.1(b)) 和  $B_n(BO)_2^-$  ( $n = 5-12$ ) (图15.1(c)) 为各自体系的全局极小结构。基于这些

纳米带结构与多烯类似的 $\pi$ 共轭成键模式以及它们中性态电子亲和能EA的 $4n$ 周期性，本文首次提出 $B_4$ 菱形单元等价于 $C=C$ 双键、硼双链等价于碳单链及硼双链化学等概念。另外，这些分子还具有已知碳氢化物所不具备的 $\sigma$ 共轭成键模式， $\sigma$ 共轭也是导致其高度稳定的重要因素。 $\pi$ 和 $\sigma$ 双重共轭是硼双链纳米带中首次发现的全新成键模式。这些新型硼纳米带可以看作是构建新颖低维硼基纳米材料的前驱体。

本文首次提出菱形 $\sigma$ -键的概念。由于受到硼羰基( $-BO$ )的影响，富氧硼氧体系 $B_3O_n^{-0/+}$  ( $n = 2-4$ )中的氧原子倾向于耗尽其 $2s/2p$ 价层电子而形成更多的BO键，因此产生了诸如核硼羰基、双重 $3c-4e$ 超价键( $\omega$ -bond)和菱形 $4c-4e$ 超价键( $\sigma$ -bond)等特殊成键元素。

## 2.首次发现包含六边形孔洞的准平面硼团簇

基于广泛的全局搜索和密度泛函计算，本文首次提出分子中心包含六元孔洞的准平面 $C_{6v}$   $B_{36}$ 具有双重 $\pi$ 芳香性(图15.2)，其阴离子 $C_{2v}$   $B_{36}^-$ 预测光谱与Wang等人的气相光电子能谱实验结果良好吻合。通过理论计算与实验光谱相结合的方法，本文首次证实 $C_s$   $B_{35}^{-0}$ 是具有双胞胎六边形孔洞的准平面结构(图15.3)。

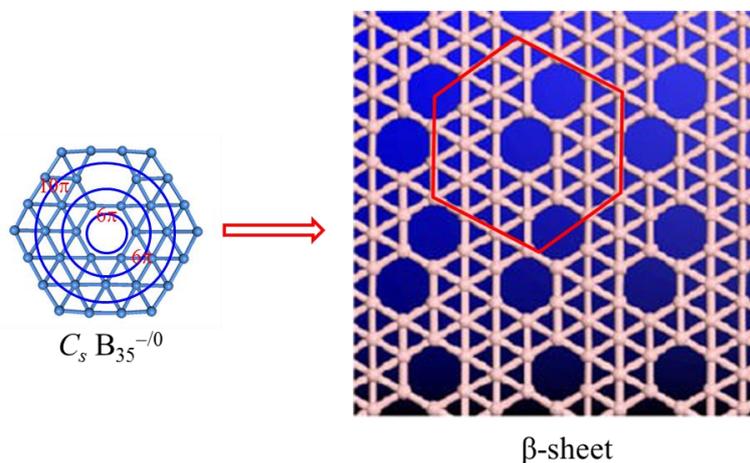


15.2  $C_{2v}/C_{6v} B_{36}^{-0}$  与  $\alpha$ -sheet 单原子硼层。

Fig. 15.2 Relationship between  $C_{2v}/C_{6v} B_{36}^{-0}$  and  $\alpha$ -sheet.

有关 $B_{36}^{-0}$ 和 $B_{35}^{-0}$ 原创性研究的重要发现还有：1)  $C_{6v}$   $B_{36}$ 的双重 $\pi$ 芳香性成键模式与晕苯 $C_{24}H_{12}$ 类似， $C_s$   $B_{35}^-$ 则呈现出与苯并[g,h,i]芘(benzo(g,h,i)perylene,  $C_{22}H_{12}$ )一致的三重 $\pi$ 芳香性，因此 $C_{6v}$   $B_{36}$ 和 $C_s$   $B_{35}^-$ 都可被看作是稠环芳香烃的硼团簇类似物，再次印证了硼碳相似性的概念；2)  $B_{35}^{-0}$ 和 $B_{36}^{-0}$ 将自由团簇保持平面构型的记录拓展到更大尺寸，另外，它们都具有六边形孔洞，这意味着稳定中

等尺寸硼团簇中包含一定比例的六元孔洞；3) 二维硼层可以视为平面硼团簇在面内的扩展和延伸，因此 $C_{2v}/C_{6v} B_{36}^{-/0}$ 和 $C_s B_{35}^{-/0}$ 可分别看作是 $\alpha$ -和 $\beta$ -sheet自由硼烯可能存在的间接证据(图15.2和15.3)。



15.3  $C_s B_{35}^{-/0}$  与  $\beta$ -sheet 单原子硼层。

Fig. 15.3 Relationship between  $C_s B_{35}^{-/0}$  and  $\beta$ -sheet.

### 3. 首次发现以 $B_{40}^{-/0}$ 为代表的 $B_n^q$ 硼球烯家族( $q = n - 40, n = 36-42$ )

本论文首次发现硼球烯——全硼富勒烯笼状  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  存在的实验证据。虽然阴离子  $B_{40}^-$  团簇具有两个能量非常接近的低能量异构体：含双胞胎六边形孔洞的准平面  $C_s B_{40}^-$  和由 12 条硼双链交织而成、具有 2 个六边形及 4 个七边形面的笼状  $D_{2d} B_{40}^-$  (图 15.4)。理论与实验光电子能谱对照结果显示，需要将准平面  $C_s B_{40}^-$  和笼状  $D_{2d} B_{40}^-$  相互结合才可以圆满解析实验光谱，也就是说二者在气相中共存。对于中性  $B_{40}$  团簇， $D_{2d}$  笼状结构以绝对的能量优势成为其势能面上的全局极小结构。硼球烯  $B_{40}$  的高度稳定性源于其特殊的  $\sigma + \pi$  双重离域成键模式：48 个  $B_3$  三角形上各覆盖一个 3c-2e  $\sigma$  键，12 条硼双带上各有一个多中心 mc-2e  $\pi$  键 ( $m = 5, 6, 7$ )，即 140 个价层电子均以离域形式参与成键。笼状  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  的发现标志着硼球烯化学的开端。

继首例硼球烯  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  之后，本文通过高精度 CCSD(T) 计算结合实验光电子能谱的方法，首次在气相中观测到具有轴手性特征的立方体笼状  $C_3/C_2 B_{39}^-$ 。这些手性笼状结构具有与  $D_{2d} B_{40}^{-/0}$  类似的几何和电子结构：12 条相互交织的硼双链纳米带、六边形与七边形面总和为 6 及  $\sigma + \pi$  双重离域成键。轴手性  $C_3/C_2 B_{39}^-$  的发现，进一步证实双链纳米带结构在低维纳米材料中具有至关重要的作用。另

外, 手性硼球烯的发现说明硼球烯几何构型的多样性, 同时也暗示由硼双链交织而成、具有手性特征的二维硼单层及硼纳米管也可能存在。

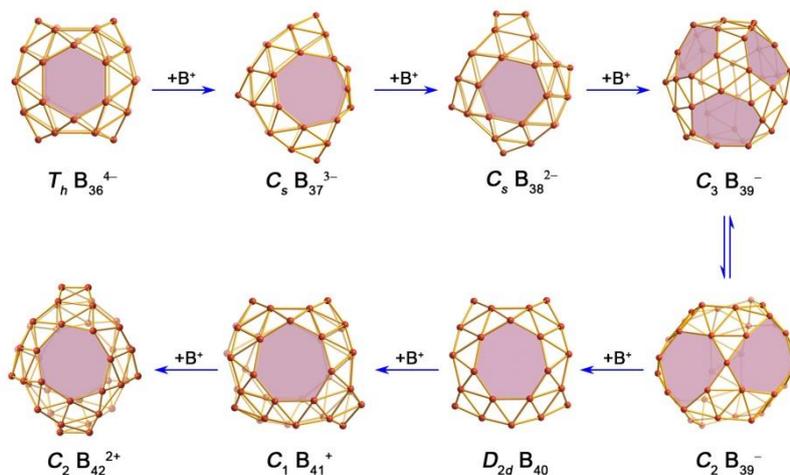


图 15.4 硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )。

Fig. 15.4  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ )—the borospherene family from  $B_{36}^{4-}$  to  $B_{42}^{2+}$ .

基于实验上观测到的笼状  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 39-40$ ), 通过调整荷电态、六边形和七边形相对数目及掺杂金属的方式, 本论文开创性地建立起一个完整的硼球烯家族  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) (图 15.4)。该系列硼球烯均是由硼双链交织而成, 含六个五边形、六边形或七边形面的立方体笼状结构。硼球烯分子  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 39-40$ ) 的电子计数规则为: 12 个多中心离域  $\pi$  键均匀地覆盖  $n + 8$  个  $\sigma$  键所形成的笼状  $\sigma$  骨架, 相邻硼球烯分子之间相差一个  $B^+$  和一个  $\sigma$  键(图 15.4)。硼球烯家族的发现, 预示着硼纳米材料领域可能存在着一批类似富勒烯的笼状结构, 有望开辟新型硼基纳米材料研究领域。

## 15.2 硼球烯化学下一步工作

本论文有关低维硼纳米材料的研究将硼团簇化学从平面领域拓展至笼状硼球烯新领域(图 15.5), 为硼基纳米材料的研究开辟了新方向。相比富勒烯化学, 硼球烯化学正处于起步阶段, 还有大量的理论和实验工作有待进一步开展。对于硼球烯等低维硼纳米材料的后续工作, 提出以下几点研究思路:

### 1. 进一步扩展硼球烯家族

本课题组已经证明  $B_n^{-0}$  纯硼团簇以  $B_{28}^{-0}$  和  $B_{40}^{-0}$  为中心出现两个硼球烯“岛”状区域, 但对阳离子硼团簇  $B_n^+$  从平面、到管状、笼状的结构过渡尚不清

楚。已发现的硼球烯分子均由双链交织而成、表面具有 6 个五边形、六边形或七边形孔洞。那么更大的硼球烯是否会含有八边形甚至九边形孔洞？硼球烯的双链交织模式是否可以进一步拓展到三链交织？在更大尺寸的硼团簇  $B_n^{-0/+}$  中是否会出现类似  $B_n^q$  ( $q = n - 40, n = 36-42$ ) 的硼球烯“岛”？

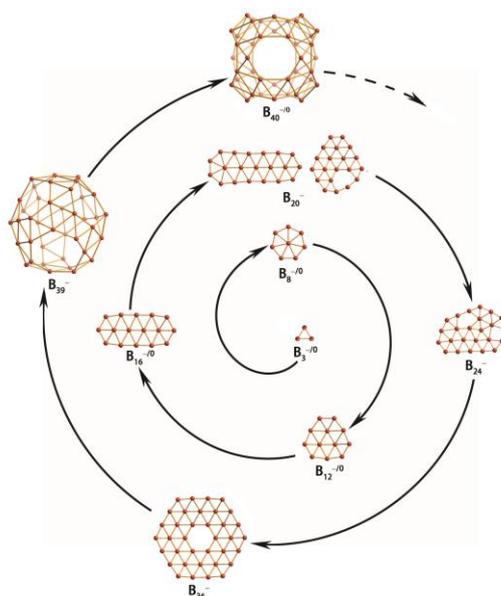


图 15.5  $B_n^{-0}$  团簇从平面到笼状的结构过渡

Fig. 15.5 The 2D-3D structural transition in  $B_n^{-0}$  clusters.

## 2. B-C 二元富勒烯预测

富勒烯  $C_{60}$  和硼球烯  $B_{40}$  的发现意味着 B-C 二元笼状结构也可能存在，基于已知的富勒烯和全硼富勒烯，根据等价电子性原理，对中等尺寸富硼 B-C 富勒烯的几何结构、电子结构、光谱性质等进行系统研究，可能揭示全硼富勒烯与富勒烯之间的几何及电子结构联系，有效地扩大富勒烯家族。

## 3. 硼球烯材料的宏观量制备

本课题组目前正在尝试通过电弧放电装置和激光气化方法制备硼球烯、掺杂的硼球烯及其它低维硼纳米材料。由于硼的高度活性，在制备过程中如何实施气体保护，以及后续的种种诸如分离、提纯的问题都是值得仔细研究的重大课题。确认笼状硼球烯与平面硼墨烯结构和性质之间的联系，也是迫切需要解决的重大科学问题。



## 参考文献

- [1] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("Quantum Dots") [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**, 477-496.
- [2] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构 [M]. 2011, 北京: 科学出版社.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, **363**, 603-605.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] E. W. Becker, Strahlen aus kondensierten atomen und molekelnim hochvakuum [J]. *Z. Phys.*, 1956, **146**, 333-338.
- [10] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor, Production and characterization of supersonic carbon cluster beams [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3322-3330.
- [11] 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.
- [12] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani and A. Koch, The Higher Fullerenes: Isolation and Characterization of C<sub>76</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>94</sub>, and C<sub>70</sub>O, an Oxide of D<sub>5h</sub>-C<sub>70</sub> [J]. *Science*, 1991, **252**, 548-551.
- [13] R. Taylor, J. P. Hare, A. a. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto, Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: The third form of carbon [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1423-1425.
- [14] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi and

- Y. Achiba, Electronic structure of metallofullerene  $\text{LaC}_{82}$ : Electron transfer from lanthanum to  $\text{C}_{82}$  [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 4261-4263.
- [15] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries and C. S. Yannoni, Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes [J]. *Nature*, 1993, **366**, 123-128.
- [16] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn and A. L. Balch, Isolation and structural characterization of the endohedral fullerene  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1223-1225.
- [17] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, Logic circuits with carbon nanotube transistors [J]. *Science*, 2001, **294**, 1317-1320.
- [18] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube [J]. *Nature*, 1998, **393**, 49-52.
- [19] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung and C. M. Lieber, Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology [J]. *Nature*, 1998, **394**, 52-55.
- [20] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors [J]. *Science*, 2000, **287**, 622-625.
- [21] P. Chen, X. Wu, J. Lin and K. L. Tan, High  $\text{H}_2$  uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures [J]. *Science*, 1999, **285**, 91-93.
- [22] S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang and X. C. Zeng, Evidence of hollow golden cages [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 8326-8330.
- [23] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang,  $\text{Sn}_{12}^{2-}$ : stannaspherene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390-8391.
- [24] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li and L. S. Wang,  $\text{Pb}_{12}^{2-}$ : plumbaspherene [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10169-10172.
- [25] A. Rubio, J. L. Corkill and M. L. Cohen, Theory of graphitic boron nitride nanotubes [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 5081-5084.
- [26] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, Boron nitride nanotubes [J]. *Science*, 1995, **269**, 966-967.
- [27] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard, Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 4737-4740.

- [28] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. b. Vizzini, B. n. Ealet and B. Aufray, Epitaxial growth of a silicene sheet [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 223109.
- [29] B. Aufray, A. Kara, S. b. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet and G. Le Lay, Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 183102.
- [30] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio and G. Le Lay, Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene [J]. *New J. Phys.*, 2014, **16**, 095002.
- [31] F. F. Zhu, W. J. Chen, Y. Xu, C. L. Gao, D. D. Guan, C. H. Liu, D. Qian, S. C. Zhang and J. F. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene [J]. *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 1020-1025.
- [32] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek and P. D. Ye, Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility [J]. *ACS Nano*, 2014, **8**, 4033-4041.
- [33] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe and P. Jena, Penta-graphene: A new carbon allotrope [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, **112**, 2372-2377.
- [34] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183-191.
- [35] 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.
- [36] R. Kawai and J. H. Weare, Anomalous stability of  $B_{13}^+$  clusters [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 311-314.
- [37] I. Boustani, Systematic LSD investigation on cationic boron clusters:  $B_n^+$  ( $n = 2-14$ ) [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 1081-1111.
- [38] J. E. Fowler and J. M. Ugalde, The curiously stable  $B_{13}^+$  cluster and its neutral and anionic counterparts: The advantages of planarity [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 397-403.
- [39] A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Beyond organic chemistry: aromaticity in atomic clusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 11589-11605.
- [40] 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.
- [41] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, A photoelectron spectroscopic and theoretical study of  $B_{16}^-$  and  $B_{16}^{2-}$ : An all-boron naphthalene [J]. *J. Am. Chem.*

- Soc.*, 2008, **130**, 7244-7246.
- [42] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang,  $B_{22}^-$  and  $B_{23}^-$ : All-boron analogues of anthracene and phenanthrene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18065-18073.
- [43] W. L. Li, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li and L. S. Wang,  $[B_{30}]^-$ : A quasiplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 5646-5651.
- [44] W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, B. B. Averkiev, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, A concentric planar doubly  $\pi$ -aromatic  $B_{19}^-$  cluster [J]. *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 202-206.
- [45] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng and L. S. Wang, Planar-to-tubular structural transition in boron clusters:  $B_{20}$  as the embryo of single-walled boron nanotubes [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, **102**, 961-964.
- [46] 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]. *Coordin. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2811-2866.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] J. O. Jimenez-Halla, R. Islas, T. Heine and G. Merino,  $B_{19}^-$ : An aromatic wankel motor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5668-5671.
- [50] G. Martinez-Guajardo, A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, T. Heine, J. M. Ugalde and G. Merino, Unravelling phenomenon of internal rotation in  $B_{13}^+$  through chemical bonding analysis [J]. *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6242-6244.
- [51] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta and A. N. Alexandrova,  $B_{13}^+$ : A photodriven molecular wankel engine [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8512-8515.
- [52] D. Moreno, S. Pan, L. L. Zeonjuk, R. Islas, E. Osorio, G. Martinez-Guajardo, P. K. Chattaraj, T. Heine and G. Merino,  $B_{18}^{2-}$ : A quasi-planar bowl member of the Wankel motor family [J]. *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8140-8143.
- [53] Y. J. Wang, X. Y. Zhao, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li,  $B_{11}^-$ : A moving subnanoscale tank tread [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**, 16054-16060.

- [54] 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.
- [55] S. K. Ritter, Boron flat out [J]. *Chem. Eng. News*, 2004, **82**, 28-33.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] D. L. Prasad and E. D. Jemmis, Stuffing improves the stability of fullerene-like boron clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 165504.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] P. Boulanger, M. Moriniere, L. Genovese and P. Pochet, Selecting boron fullerenes by cage-doping mechanisms [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 184302.
- [63] C. Özdoğan, S. Mukhopadhyay, W. Hayami, Z. B. Güvenç, R. Pandey and I. Boustani, The unusually stable B<sub>100</sub> fullerene, structural transitions in boron nanostructures, and a comparative study of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -boron and sheets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4362-4375.
- [64] N. Gonzalez Szwacki, Boron fullerenes: A first-principles study [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, **3**, 49-54.
- [65] R. R. Zope, T. Baruah, K. C. Lau, A. Y. Liu, M. R. Pederson and B. I. Dunlap, Boron fullerenes: From B<sub>80</sub> to hole doped boron sheets [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 161403.
- [66] R. R. Zope, The  $\alpha$ -boron cages with four-member rings [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2009, **85**, 68005.
- [67] X. L. Sheng, Q. B. Yan, Q. R. Zheng and G. Su, Boron fullerenes B<sub>32+8k</sub> with four-membered rings and B<sub>32</sub> solid phases: Geometrical structures and electronic properties [J]. *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.*, 2009, **11**, 9696-9702.
- [68] I. Boustani, A. Quandt, E. Hernández and A. Rubio, New boron based nanostructured materials [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3176-3185.
- [69] H. Tang and S. Ismail-Beigi, Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 115501.
- [70] X. Yang, Y. Ding and 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).
- [71] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang and X. C. Zeng, Two-dimensional boron monolayer sheets [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**, 7443-7453.
- [72] K. C. Lau and R. Pandey, Stability and electronic properties of atomistically-engineered 2D boron sheets [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 2906-2912.
- [73] 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.
- [74] V. Bezugly, J. Kunstmann, B. Grundkotter-Stock, T. Frauenheim, T. Niehaus and G. Cuniberti, Highly conductive boron nanotubes: transport properties, work functions, and structural stabilities [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**, 4997-5005.
- [75] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, Polymorphism of two-dimensional boron [J]. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2441-2445.
- [76] R. R. Zope and T. Baruah, Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **501**, 193-196.
- [77] H. Liu, J. Gao and 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.
- [78] Z. Zhang, Y. Yang, G. Gao and B. I. Yakobson, Two-dimensional boron monolayers mediated by metal substrates [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 13022-13026.
- [79] 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.
- [80] B. Feng, J. Zhang, R. Y. Liu, I. Takushi, C. Lian, L. Chen, K. Wu, H. Li, S. Meng, F. Komori and I. Matsuda, Realization of Metallic Boron in Monolayer Structures [J]. 2016, arXiv:1512.05270.

- [81] 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, DOI: 10.1038/NCHEM.2491.
- [82] T. R. Galeev, Q. Chen, J. C. Guo, H. Bai, C. Q. Miao, H. G. Lu, A. P. Sergeeva, S. D. Li and A. I. Boldyrev, Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron graphene  $\alpha$ -sheet [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11575-11578.
- [83] D. Z. Li, Q. Chen, Y. B. Wu, H. G. Lu and S. D. Li, Double-chain planar  $D_{2h}$   $B_4H_2$ ,  $C_{2h}$   $B_8H_2$ , and  $C_{2h}$   $B_{12}H_2$ : conjugated aromatic borenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14769-14774.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 熊家炯, 材料设计 [M]. 2000, 天津: 天津出版社.
- [87] C. J. Barden and I. Henry F. Schaefer, Quantum chemistry in the 21<sup>st</sup> Century [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1405-1423.
- [88] 中国科学院, 科学发展报告 [M]. 1999, 北京: 北京出版社.
- [89] 麦松威, 周公度, 李伟基, 高等无机结构化学(第二版) [M]. 2006, 北京: 北京大学出版社.
- [90] 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.
- [91] 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:  $H^-$  [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, **14**, 515-518.
- [92] 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.
- [93] D. Hegarty and M. A. Robb, Application of unitary group methods to configuration interaction calculations [J]. *Mol. Phys.*, 1979, **38**, 1795-1812.
- [94] 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.

- [95] 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.
- [96] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864-B871.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133-A1138.
- [98] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
- [99] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
- [100] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.
- [101] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Errata: Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)] [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396-1396.
- [102] C. Adamo and V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999-6170, **110**, 6158.
- [103] 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.
- [104] T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
- [105] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson, *et al.* Gaussian 09 Revision, B.01; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] L. S. Wang, H. S. Cheng and J. Fan, Photoelectron spectroscopy of size - selected transition metal clusters:  $Fe_n^-$ ,  $n=3-24$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 9480-9493.

- [109] J. P. K. Doye and D. J. Wales, Calculation of thermodynamic properties of small Lennard-Jones clusters incorporating anharmonicity [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 9659-9672.
- [110] C. J. Pickard and R. J. Needs, Ab initio random structure searching [J]. *J. Phys-Condens Mat.*, 2011, **23**, 053201.
- [111] 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.
- [112] M. Saunders, Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface [J]. *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 621-626.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] 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.
- [116] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr. and M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing [J]. *Science*, 1983, **220**, 671-680.
- [117] 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.
- [118] 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.
- [119] 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.
- [120] T. Lu and F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580-592.
- [121] P. K. Ghosh, Introduction to photoelectron spectroscopy [M]. Jojn Wiley & Sons, 1983,
- [122] C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn, Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies [J]. *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1676-1677.
- [123] D. W. Turner and M. I. A. Jobory, Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 3007-3008.

- [124] D. G. Leopold, J. Ho and W. C. Lineberger, Photoelectron spectroscopy of mass-selected metal cluster anions. I.  $\text{Cu}_n^-$ ,  $n=1-10$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 1715-1726.
- [125] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley, Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1987, **58**, 2131-2137.
- [126] S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley, Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**, 3686-3693.
- [127] H. Wu, S. R. Desai and L. S. Wang, Evolution of the electronic structure of small vanadium clusters from molecular to bulklike [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 2436-2439.
- [128] W. N. Lipscomb, The boranes and their relatives [J]. *Science*, 1977, **196**, 1047-1055.
- [129] C. Präsang, A. Młodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa and A. Berndt, Triboracyclopropanates: Two-electron double aromatic compounds with very short B-B distances [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3380-3382.
- [130] W. Mesbah, C. Prasang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa and A. Berndt, Dianions of tetraboranes(4): puckered aromatic four-membered rings and their reactions with conservation of aromaticity [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1717-1719.
- [131] C. Präsang, A. Młodzianowska, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann and A. Berndt, Two-electron aromatics containing three and four adjacent boron atoms [J]. *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**,
- [132] D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters [J]. *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 251-268.
- [133] I. Boustani, Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of  $\text{B}_n$  ( $n=2-14$ ) [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 16426-16438.
- [134] J. Aihara, H. Kanno and T. Ishida, Aromaticity of planar boron clusters confirmed [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13324-13330.
- [135] H. J. Zhai, L. S. Wang, A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev and V. G. Zakrzewski, Photoelectron spectroscopy and ab initio study of  $\text{B}_3^-$  and  $\text{B}_4^-$  anions and their neutrals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9319-9328.
- [136] H. J. Zhai, L. S. Wang, A. N. Alexandrova and A. I. Boldyrev, Electronic structure and chemical bonding of  $\text{B}_5^-$  and  $\text{B}_5$  by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7917-7924.

- [137] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, L. S. Wang, E. Steiner and P. W. Fowler, Structure and bonding in  $B_6^-$  and  $B_6$ : planarity and antiaromaticity [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 1359-1369.
- [138] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai and L. S. Wang, Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in  $B_7^-$  and  $B_7$  [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 3509-3517.
- [139] 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  $B_{21}^-$ : Negatively charged boron clusters continue to be planar at 21 [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 104310.
- [140] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons:  $B_{17}^-$  and  $B_{18}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 224304.
- [141] L. M. Wang, W. Huang, B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev and L. S. Wang,  $CB_7^-$ : Experimental and theoretical evidence against hypercoordinate planar carbon [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4550-4553.
- [142] B. B. Averkiev, D. Y. Zubarev, L. M. Wang, W. Huang, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Carbon avoids hypercoordination in  $CB_6^-$ ,  $CB_6^{2-}$ , and  $C_2B_5^-$  planar carbon-boron clusters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9248-9250.
- [143] B. B. Averkiev, L. M. Wang, W. Huang, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Experimental and theoretical investigations of  $CB_8^-$ : towards rational design of hypercoordinated planar chemical species [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9840-9849.
- [144] H. J. Zhai, L. S. Wang, D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Gold apes hydrogen. The structure and bonding in the planar  $B_7Au_2^-$  and  $B_7Au_2$  clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1689-1693.
- [145] H. J. Zhai, C. Q. Miao, S. D. Li and L. S. Wang, On the analogy of B-BO and B-Au chemical bonding in  $B_{11}O^-$  and  $B_{10}Au^-$  clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 12155-12161.
- [146] H. Bai, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy of aromatic compound clusters of the  $B_{12}$  all-boron benzene:  $B_{12}Au^-$  and  $B_{12}(BO)^-$  [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9646-9653.
- [147] Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, On the structures and bonding in boron-gold alloy clusters:  $B_6Au_n^-$  and  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ) [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 084306.
- [148] A. N. Alexandrova, H. J. Zhai, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Molecular wheel  $B_8^{2-}$  as a new inorganic ligand. photoelectron spectroscopy and ab initio characterization of  $LiB_8^-$  [J]. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3552-3554.

- [149] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai and L. S. Wang, Photoelectron spectroscopy and ab initio study of the doubly antiaromatic  $B_6^{2-}$  dianion in the  $LiB_6^-$  cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 54313.
- [150] C. Romanescu, A. P. Sergeeva, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Planarization of  $B_7^-$  and  $B_{12}^-$  clusters by isoelectronic substitution:  $AlB_6^-$  and  $AlB_{11}$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8646-8653.
- [151] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Valence isoelectronic substitution in the  $B_8^-$  and  $B_9^-$  molecular wheels by an Al dopant atom: umbrella-like structures of  $AlB_7^-$  and  $AlB_8^-$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 104301.
- [152] W. L. Li, C. Romanescu, T. R. Galeev, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Aluminum avoids the central position in  $AlB_9^-$  and  $AlB_{10}^-$ : photoelectron spectroscopy and ab initio study [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 10391-10397.
- [153] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Aromatic metal-centered monocyclic boron rings:  $Co@B_8^-$  and  $Ru@B_9^-$  [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9334-9337.
- [154] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Observation of the highest coordination number in planar species: decacoordinated  $Ta@B_{10}^-$  and  $Nb@B_{10}^-$  anions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2101-2105.
- [155] W. L. Li, C. Romanescu, T. R. Galeev, Z. A. Piazza, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, Transition-metal-centered nine-membered boron rings:  $M@B_9$  and  $M@B_9^-$  ( $M = Rh, Ir$ ) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 165-168.
- [156] M. Sironi, M. Raimondi, D. L. Cooper and J. Gerratt, Electronic structure of diborane and  $B_3H_8^-$ : B-H-B bridges and closed BBB bonds [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 10617-10623.
- [157] J. K. Olson and A. I. Boldyrev, Ab initio characterization of the flexural  $B_3H_8^-$  anion found in the reversible dehydrogenation [J]. *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **967**, 1-4.
- [158] R. Hernandez and J. Simons, Interactions of the  $B_3$  cluster with H atoms and  $H_2$  molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 8251-8257.
- [159] N. Gonzales and J. Simons,  $Al_3H$  stable and transition state structures [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 10746-10752.
- [160] J. Moc, The hydrogenated aluminium trimer: A theoretical examination of the formation and interconversion pathways [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2007, **45**, 247-252.

- [161] E. Earl, R. Hernandez and J. Simons, The  $B_3Li$  molecule's electronic and geometrical structure [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 8357-8360.
- [162] E. Miliordos and A. Mavridis, An accurate first principles study of the geometric and electronic structure of  $B_2$ ,  $B_2^-$ ,  $B_3$ ,  $B_3^-$ , and  $B_3H$ : Ground and excited states [J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 164307.
- [163] T. B. Tai and M. T. Nguyen, Structure and electron delocalization of the boron oxide cluster  $B_3(BO)_3$  and its anion and dianion [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **483**, 35-42.
- [164] H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Boronyls as key structural units in boron oxide clusters:  $B(BO)_2^-$  and  $B(BO)_3^-$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9254-9255.
- [165] S. D. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang,  $B_2(BO)_2^{2-}$ —diboronyl diborene: A linear molecule with a triple boron-boron bond [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2573-2579.
- [166] W. Z. Yao, J. C. Guo, H. G. Lu and S. D. Li,  $T_d B(BO)_4^-$ : A tetrahedral boron oxide cluster analogous to boron hydride  $T_d BH_4^-$  [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2561-2564.
- [167] H. J. Zhai, J. C. Guo, S. D. Li and L. S. Wang, Bridging  $\eta^2$ -BO in  $B_2(BO)_3^-$  and  $B_3(BO)_3^-$  clusters: boronyl analogs of boranes [J]. *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2549-2553.
- [168] Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, Probing the structures and chemical bonding of boron-boronyl clusters using photoelectron spectroscopy and computational chemistry:  $B_4(BO)_n^-$  ( $n = 1-3$ ) [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 044307.
- [169] D. Z. Li, H. Bai, Q. Chen, H. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Perfectly planar boronyl boroxine  $D_{3h} B_6O_6$ : A boron oxide analog of boroxine and benzene [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 244304.
- [170] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, On the chemical bonding of gold in auro-boron oxide clusters  $Au_nBO^-$  ( $n = 1-3$ ) [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1648-1658.
- [171] S. D. Li, J. C. Guo and G. M. Ren, Density functional theory investigations on boronyl-substituted ethylenes  $C_2H_{4-m}(BO)_m$  ( $m=1-4$ ) and acetylenes  $C_2H_{2-m}(BO)_m$  ( $m=1, 2$ ) [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007, **821**, 153-159.
- [172] C. Q. Miao and S. D. Li,  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ , and  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  ( $n=5-12$ ): Cage-like boron oxide clusters analogous to closo- $B_nH_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}H_n^-$ , and  $C_2B_{n-2}H_n$  [J]. *Sci. China Chem.*, 2011, **54**, 756-761.
- [173] C. Q. Miao, H. G. Lu and S. D. Li, Covalent bonding in  $Au(BO)_2^-$  and  $Au(BS)_2^-$  [J]. *J. Clust. Sci.*, 2013, **24**, 233-241.
- [174] M. L. Drummond, V. Meunier and B. G. Sumpter, Structure and stability of small boron and

- boron oxide clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 6539-6551.
- [175] M. T. Nguyen, M. H. Matus, V. T. Ngan, D. J. Grant and D. A. Dixon, Thermochemistry and electronic structure of small boron and boron oxide clusters and their anions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 4895-4909.
- [176] C.-b. Shao, L. Jin, L.-j. Fu and Y.-h. Ding, Theoretical study of B<sub>3</sub>O radical isomers and their interconversion pathways [J]. *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 2395-2402.
- [177] H. J. Zhai, L. M. Wang, S. D. Li and L. S. Wang, Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO<sup>-</sup> and BO<sub>2</sub><sup>-</sup>: A joint experimental and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1030-1035.
- [178] C. W. Yoon, P. J. Carroll and L. G. Sneddon, Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 855-864.
- [179] E. D. Jemmis, G. Subramanian and G. N. Srinivas, Boron analogs of cyclopropenium cation: B<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, the first three-membered nonplanar 2π aromatic [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7939-7941.
- [180] A. A. Korkin, P. v. R. Schleyer and M. L. McKee, Theoretical ab initio study of neutral and charged B<sub>3</sub>H<sub>n</sub> (n = 3-9) species. Importance of aromaticity in determining the structural preferences [J]. *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 961-977.
- [181] J. K. Olson and A. I. Boldyrev, Ab initio search for global minimum structures of the novel B<sub>3</sub>H<sub>y</sub> (y=4-7) neutral and anionic clusters [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10060-10067.
- [182] B. Kiran, X. Li, H. J. Zhai, L. F. Cui and L. S. Wang, [SiAu<sub>4</sub>]: Aurosilane [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2125-2129.
- [183] X. Li, B. Kiran and L. S. Wang, Gold as hydrogen. An experimental and theoretical study of the structures and bonding in disilicon gold clusters Si<sub>2</sub>Au<sub>n</sub><sup>-</sup> and Si<sub>2</sub>Au<sub>n</sub> (n = 2 and 4) and comparisons to Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 4366-4374.
- [184] B. Kiran, X. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, Gold as hydrogen: Structural and electronic properties and chemical bonding in Si<sub>3</sub>Au<sub>3</sub><sup>+0/-</sup> and comparisons to Si<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+0/-</sup> [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 133204.
- [185] D. Y. Zubarev, J. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Theoretical probing of deltahedral closo-auroboranes B<sub>x</sub>Au<sub>x</sub><sup>2-</sup> (x = 5-12) [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5269-5271.
- [186] P. J. Hay and W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations.

- Potentials for K to Au including the outermost core orbitals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299-310.
- [187] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007-1023.
- [188] R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796-6806.
- [189] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li and T. L. Windus, Basis set exchange: A community database for computational sciences [J]. *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045-1052.
- [190] J. M. L. Martin and A. Sundermann, Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3408-3420.
- [191] D. J. Tozer and N. C. Handy, Improving virtual Kohn–Sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 10180-10189.
- [192] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida and D. R. Salahub, Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439-4449.
- [193] 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.
- [194] J. Čížek, R. LeFebvre and C. Moser, On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules [J]. *Adv. chem. phys.*, 1969, **14**, 35-89.
- [195] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3700-3703.
- [196] R. J. Bartlett and M. Musiał, Coupled-cluster theory in quantum chemistry [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291-352.
- [197] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, Effect of the Perdew-Zunger self-interaction correction on

- the thermochemical performance of approximate density functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 8187-8193.
- [198] 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.
- [199] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, Structures of small gold cluster cations ( $\text{Au}_n^+$ ,  $n < 14$ ): Ion mobility measurements versus density functional calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 4094-4101.
- [200] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M. M. Kappes, The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982-6990.
- [201] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, On the electronic and atomic structures of small  $\text{Au}_N^-$  ( $N = 4-14$ ) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6168-6175.
- [202] M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes and F. Furche, 2D-3D transition of gold cluster anions resolved [J]. *Phys. Rev. A*, 2008, **77**,
- [203] H. Kato, K. Yamashita and K. Morokuma, Ab initio MO study of neutral and cationic boron clusters [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 361-366.
- [204] J. M. L. Martin, J. P. François and R. Gijbels, Potential energy surface of  $\text{B}_4$  and total atomization energies of  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_3$ , and  $\text{B}_4$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **189**, 529-536.
- [205] A. Ricca and C. W. Bauschlicher, The structure and stability of  $\text{B}_n^+$  clusters [J]. *Chem. Phys.*, 1996, **208**, 233-242.
- [206] F. L. Gu, X. Yang, A.-C. Tang, H. Jiao and P. von R. Schleyer, Structure and stability of  $\text{B}_{13}^+$  clusters [J]. *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 203-214.
- [207] P. Pyykko, Relativistic effects in structural chemistry [J]. *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 563-594.
- [208] P. Pyykkö, Relativity, gold, closed-shell interactions, and  $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$  [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3573-3578.
- [209] H. J. Zhai, C. Burgel, V. Bonacic-Koutecky and L. S. Wang, Probing the electronic structure and chemical bonding of gold oxides and sulfides in  $\text{AuO}_n^-$  and  $\text{AuS}_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9156-9167.
- [210] L. S. Wang, Covalent gold [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 8694-8705.

- [211] D. Z. Li and S. D. Li, An *Ab initio* theoretical investigation on the geometrical and electronic structures of  $\text{BAu}_n^{-/0}$  ( $n = 1-4$ ) clusters [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, **111**, 4418-4424.
- [212] W. Z. Yao, D. Z. Li and S. D. Li, Bridging gold: B-Au-B three-center-two-electron bonds in electron-deficient  $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$  ( $n = 1, 3, 5$ ) and mixed analogues [J]. *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 218-225.
- [213] A. N. Alexandrova, E. Koyle and A. I. Boldyrev, Theoretical study of hydrogenation of the doubly aromatic  $\text{B}_7^-$  cluster [J]. *J. Mol. Model.*, 2006, **12**, 569-576.
- [214] 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.
- [215] V. G. Zakrzewski and W. von Niessen, Vectorizable algorithm for green function and many-body perturbation methods [J]. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 13-18.
- [216] V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **53**, 583-590.
- [217] A. Ricca and J. C. W. Bauschlicher, The structure and stability of  $\text{B}_n\text{H}^+$  clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2317-2322.
- [218] J. K. Olson and A. I. Boldyrev, Planar to 3D transition in the  $\text{B}_6\text{H}_y$  anions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1614-1620.
- [219] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych and V. L. Solozhenko, Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. *Nature*, 2009, **457**, 863-867.
- [220] T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, Y. Motome, E. Schwegler and G. Galli, Imperfect crystal and unusual semiconductor: Boron, a frustrated element [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1903-1909.
- [221] C. Romanescu, D. J. Harding, A. Fielicke and L. S. Wang, Probing the structures of neutral boron clusters using infrared/vacuum ultraviolet two color ionization:  $\text{B}_{11}$ ,  $\text{B}_{16}$ , and  $\text{B}_{17}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 014317.
- [222] J. Aihara,  $\text{B}_{13}^+$  is highly aromatic [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 5486-5489.
- [223] C. Romanescu, T. R. Galeev, A. P. Sergeeva, W. L. Li, L. S. Wang and A. I. Boldyrev, Experimental and computational evidence of octa- and nona-coordinated planar iron-doped boron clusters:  $\text{Fe}@\text{B}_8^-$  and  $\text{Fe}@\text{B}_9^-$  [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2012, **721-722**, 148-154.
- [224] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev and L. S. Wang,

Transition-metal-centered monocyclic boron wheel clusters ( $M\text{@}B_n$ ): A new class of aromatic borometallic compounds [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 350-358.

[225] H. A. Staab, M. A. Zirnstein and C. Krieger, Benzo[1,2-h:4,3-h']diquinoline ("1,14-Diaza[5]helicene"): Synthesis, structure, and properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, **28**, 86-88.

[226] H. Braunschweig, K. Radacki and A. Schneider, Oxoboryl complexes: Boron-oxygen triple bonds stabilized in the coordination sphere of platinum [J]. *Science*, 2010, **328**, 345-347.

[227] T. B. Tai, M. T. Nguyen and D. A. Dixon, Thermochemical properties and electronic structure of boron oxides  $B_nO_m$  ( $n = 5-10$ ,  $m = 1-2$ ) and their anions [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 2893-2912.

[228] 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.

[229] U. Varetto, Molekel 5.4.0.8; Swiss National Supercomputing Center: Manno, Switzerland, 2009.

[230] K. R. Lykke, K. K. Murray and W. C. Lineberger, Threshold photodetachment of  $H^-$  [J]. *Phys. Rev. A*, 1991, **43**, 6104-6107.

[231] W. N. Lipscomb, Boron hydrides [M]. W. A. Benjamin, 1963, New York.

[232] F. Weinhold and C. R. Landis, Valency and bonding: A natural bond orbital donor-acceptor perspective [M]. Cambridge University Press, 2005, Cambridge, 275-351.

[233] R. J. Doyle, High molecular weight boron oxides in the gas phase [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4120-4126.

[234] J. C. Guo, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Face-capping  $\mu^3$ -BO in  $B_6(BO)_7^-$ : Boron oxide analogue of  $B_6H_7^-$  with rhombic 4c-2e bonds [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 11587-11591.

[235] H. Bai, Q. Chen, Y. F. Zhao, Y. B. Wu, H. G. Lu, J. Li and S. D. Li,  $B_{30}H_8$ ,  $B_{39}H_9^{2-}$ ,  $B_{42}H_{10}$ ,  $B_{48}H_{10}$ , and  $B_{72}H_{12}$ : polycyclic aromatic snub hydroboron clusters analogous to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J. Mol. Model.*, 2012, **19**, 1195-1204.

[236] A. Moezzi, M. M. Olmstead and P. P. Power, Boron-boron double bonding in the species  $[B_2R_4]^{2-}$ : Synthesis and structure of  $[(Et_2O)Li]_2\{Mes_2BB(Mes)Ph\}$ , a diborane(4) dianion analog of a substituted ethylene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2715-2717.

[237] A. Moezzi, R. A. Bartlett and P. P. Power, Reduction of a boron-nitrogen 1,3-butadiene analogue: Evidence for a strong B-B  $\pi$ -Bond [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 1082-1083.

- [238] W. J. Tian, H. G. Xu, X. Y. Kong, Q. Chen, W. J. Zheng, H. J. Zhai and S. D. Li, Photoelectron spectroscopy of lithium and gold alloyed boron oxide clusters: Charge transfer complexes, covalent gold, hyperhalogen, and dual three-center four-electron hyperbonds [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 5129-5136.
- [239] G. Ferlat, T. Charpentier, A. P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas and F. Mauri, Boroxol rings in liquid and vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 065504.
- [240] Y. Rosenfeld and R. Thieberger, Monte Carlo and perturbation calculations for the square well fluid: Dependence on the square well range [J]. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 1875-1877.
- [241] 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.
- [242] 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.
- [243] D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Revealing intuitively assessable chemical bonding patterns in organic aromatic molecules via adaptive natural density partitioning [J]. *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 9251-9258.
- [244] X. J. Zhang, C. Shang and Z. P. Liu, From atoms to fullerene: Stochastic surface walking solution for automated structure prediction of complex material [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 3252-3260.
- [245] H. Bai, Q. Chen, C. Q. Miao, Y. W. Mu, Y. B. Wu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Ribbon aromaticity in double-chain planar B<sub>n</sub>H<sub>2</sub><sup>2-</sup> and Li<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>2</sub> nanoribbon clusters up to n = 22: lithiated boron dihydride analogues of polyenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 18872-18880.
- [246] F.-Y. Tian and Y.-X. Wang, The competition of double-, four-, and three-ring tubular B<sub>3n</sub> (n = 8–32) nanoclusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024903.
- [247] H. J. Zhai, Q. Chen, H. Bai, H. G. Lu, W. L. Li, S. D. Li and L. S. Wang, Pi and sigma double conjugations in boronyl polyboroene nanoribbons: B<sub>n</sub>(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and B<sub>n</sub>(BO)<sub>2</sub> (n = 5-12) [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 174301.
- [248] S. Erhardt, G. Frenking, Z. Chen and P. v. R. Schleyer, Aromatic boron wheels with more than one carbon atom in the center: C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>B<sub>9</sub><sup>3+</sup>, and C<sub>5</sub>B<sub>11</sub><sup>+</sup> [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1078-1082.

- [249] M. H. Evans, J. D. Joannopoulos and S. T. Pantelides, Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 045434.
- [250] J. Kunstmann and A. Quandt, Broad boron sheets and boron nanotubes: An ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 035413.
- [251] H. Tang and S. Ismail-Beigi, First-principles study of boron sheets and nanotubes [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 115412.
- [252] Y. Ding, X. Yang and J. Ni, Electronic structures of boron nanoribbons [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 043107.
- [253] K. C. Lau and R. Pandey, Thermodynamic stability of novel boron sheet configurations [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 10217-10220.
- [254] X. Yu, L. Li, X.-W. Xu and C.-C. Tang, Prediction of two-dimensional boron sheets by particle swarm optimization algorithm [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20075-20079.
- [255] S. Banerjee, G. Periyasamy and S. K. Pati, Possible application of 2D-boron sheets as anode material in lithium ion battery: A DFT and AIMD study [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3856-3864.
- [256] Y. Liu, E. S. Penev and B. I. Yakobson, Probing the synthesis of two-dimensional boron by first-principles computations [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3156-3159.
- [257] L. L. Pan, J. Li and L. S. Wang, Low-lying isomers of the  $B_9^-$  boron cluster: The planar molecular wheel versus three-dimensional structures [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024302.
- [258] Z. A. Piazza, I. A. Popov, W. L. Li, R. Pal, X. C. Zeng, A. I. Boldyrev and L. S. Wang, A photoelectron spectroscopy and ab initio study of the structures and chemical bonding of the  $B_{25}^-$  cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 034303.
- [259] Q. Chen, G. F. Wei, W. J. Tian, H. Bai, Z. P. Liu, H. J. Zhai and S. D. Li, Quasi-planar aromatic  $B_{36}$  and  $B_{36}^-$  clusters: all-boron analogues of coronene [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 18282-18287.
- [260] 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.
- [261] L. Genovese, A. Neelov, S. Goedecker, T. Deutsch, S. A. Ghasemi, A. Willand, D. Caliste, O. Zilberberg, M. Rayson, A. Bergman and R. Schneider, Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 014109.

- [262] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 1703.
- [263] 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.
- [264] J. D. Dill and J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron [J]. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 2921-2923.
- [265] Research highlights [J]. *Nature*, 2007, **447**, 4-5.
- [266] A. Quandt and I. Boustani, Boron nanotubes [J]. *Chemphyschem*, 2005, **6**, 2001-2008.
- [267] Q.-B. Yan, X.-L. Sheng, Q.-R. Zheng, L.-Z. Zhang and G. Su, Family of boron fullerenes: General constructing schemes, electron counting rule, and ab initio calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 201401.
- [268] L. Wang, J. Zhao, F. Li and Z. Chen, Boron fullerenes with 32–56 atoms: Irregular cage configurations and electronic properties [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **501**, 16-19.
- [269] J. T. Muya, G. Gopakumar, M. T. Nguyen and A. Ceulemans, The leapfrog principle for boron fullerenes: A theoretical study of structure and stability of B<sub>112</sub> [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7524-7533.
- [270] S. Polad and M. Ozay, A new hole density as a stability measure for boron fullerenes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19819-19824.
- [271] D. J. Wales and H. A. Scheraga, Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules [J]. *Science*, 1999, **285**, 1368-1372.
- [272] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. de Jong, NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477-1489.
- [273] S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth [J]. *Nature*, 1992, **356**, 776-778.
- [274] P. A. Troshin, A. G. Avent, A. D. Darwish, N. Martynovich, A. a. K. Abdul-Sada, J. M. Street and R. Taylor, Isolation of two seven-membered ring C<sub>58</sub> fullerene derivatives: C<sub>58</sub>F<sub>17</sub>CF<sub>3</sub> and C<sub>58</sub>F<sub>18</sub> [J]. *Science*, 2005, **309**, 278-281.

- [275] W. L. Li, R. Pal, Z. A. Piazza, X. C. Zeng and L. S. Wang,  $B_{27}^-$ : Appearance of the smallest planar boron cluster containing a hexagonal vacancy [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 204305.
- [276] W. L. Li, Q. Chen, W. J. Tian, H. Bai, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, The  $B_{35}$  cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12257-12260.
- [277] 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  $Ca@C_{60}$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**, 354-359.
- [278] M. Li, Y. Li, Z. Zhou, P. Shen and Z. Chen, Ca-coated boron fullerenes and nanotubes as superior hydrogen storage materials [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1944-1948.
- [279] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich and R. L. Whetten, Isolation of  $C_{76}$ , a chiral ( $D_2$ ) allotrope of carbon [J]. *Nature*, 1991, **353**, 149-153.
- [280] B. Albert and H. Hillebrecht, Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 8640 – 8668.
- [281] J. VandeVondele and J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases [J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 114105.
- [282] 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.
- [283] A. K. Singh, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, Probing properties of boron  $\alpha$ -tubes by ab initio calculations [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8**, 1314-1317.
- [284] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley, Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7779-7780.
- [285] Z. Wan, J. F. Christian and S. L. Anderson, Collision of  $Li^+$  and  $Na^+$  with  $C_{60}$ : Insertion, fragmentation, and thermionic emission [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 1352-1355.
- [286] P. Weis, R. D. Beck, G. t. Bräuchle and M. M. Kappes, Properties of size and composition selected gas phase alkali fulleride clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5684-5695.
- [287] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jimenez-Vazquez, R. Shimshi and A. Khong, Noble gas atoms inside fullerenes [J]. *Science*, 1996, **271**, 1693-1697.
- [288] J. Lu, X. Zhang and X. Zhao, Electronic structures of endohedral  $N@C_{60}$ ,  $O@C_{60}$  and  $F@C_{60}$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **312**, 85-90.

- [289] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel and A. Hirsch, Thermal stability of the endohedral fullerenes  $\text{NaC}_{60}$ ,  $\text{NaC}_{70}$ , and  $\text{PaC}_{60}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 045421.
- [290] T. Okazaki, Y. Lian, Z. Gu, K. Suenaga and H. Shinohara, Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**, 435-440.
- [291] J. Xu, X. Lu, X. Zhou, X. He, Z. Shi and Z. Gu, Synthesis, isolation, and spectroscopic characterization of ytterbium-containing metallofullerenes [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2959-2964.
- [292] Y. Zhang, J. Xu, C. Hao, Z. Shi and Z. Gu, Synthesis, isolation, spectroscopic and electrochemical characterization of some calcium-containing metallofullerenes [J]. *Carbon*, 2006, **44**, 475-479.
- [293] Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, S. Y. Zhang, H. S. Hu, H. Bai, H. R. Li, W. J. Tian, H. G. Lu, H. J. Zhai, S. D. Li, J. Li and L. S. Wang, Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene [J]. *ACS Nano*, 2015, **9**, 754-760.
- [294] Q. Chen, S. Y. Zhang, H. Bai, W. J. Tian, T. Gao, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Cage-Like  $\text{B}_{41}^+$  and  $\text{B}_{42}^{2+}$ : New chiral members of the borospherene family [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8160-8164.
- [295] H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes:  $\text{M@B}_{40}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) and  $\text{M}\&\text{B}_{40}$  ( $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}$ ) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 941-945.
- [296] Q. Chen, T. Gao, W. J. Tian, H. Bai, S. Y. Zhang, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral  $\text{C}_3 \text{Ca@B}_{39}^+$  and  $\text{C}_2 \text{Ca@B}_{39}^+$ : axially chiral metalloborospherenes based on  $\text{B}_{39}^-$  [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 19690-19694.
- [297] R. He and X. C. Zeng, Electronic structures and electronic spectra of all-boron fullerene  $\text{B}_{40}$  [J]. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3185-3188.
- [298] P. Jin, Q. Hou, C. Tang and Z. Chen, Computational investigation on the endohedral borofullerenes  $\text{M@B}_{40}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ) [J]. *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 13-22.
- [299] G. L. Gutsev and A. I. Boldyrev, DVM- $X_\alpha$  calculations on the ionization potentials of  $[\text{MX}_{k+1}]^-$  complex anions and the electron affinities of  $\text{MX}_{k+1}$  "superhalogens" [J]. *Chem. Phys.*, 1981, **56**, 277-283.
- [300] G. Wang, J. Cui, C. Chi, X. Zhou, Z. H. Li, X. Xing and M. Zhou, Bonding in homoleptic iron carbonyl cluster cations: A combined infrared photodissociation spectroscopic and theoretical study [J]. *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 3272-3279.

- [301] 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.
- [302] M. Monthieux and V. L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? [J]. *Carbon*, 2006, **44**, 1621-1623.
- [303] 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.
- [304] P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz and J. Avery, The topology of fullerenes [J]. *WIERs Comput. Mol. Sci.*, 2015, **5**, 96-145.
- [305] G. Martinez-Guajardo, J. L. Cabellos, A. Diaz-Celaya, S. Pan, R. Islas, P. K. Chattaraj, T. Heine and G. Merino, Dynamical behavior of borospherene: A nanobubble [J]. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 11287.
- [306] H. Dong, T. Hou, S. T. Lee and Y. Li, New Ti-decorated B<sub>40</sub> fullerene as a promising hydrogen storage material [J]. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9952.
- [307] Z. Yang, Y.-L. Ji, G. Lan, L.-C. Xu, X. Liu and B. Xu, Design molecular rectifier and photodetector with all-boron fullerene [J]. *Solid State Commun.*, 2015, **217**, 38-42.
- [308] Y. Kubozono, H. Maeda, Y. Takabayashi, K. Hiraoka, T. Nakai, S. Kashino, S. Emura, S. Ukita and T. Sogabe, Extractions of Y@C<sub>60</sub>, Ba@C<sub>60</sub>, La@C<sub>60</sub>, Ce@C<sub>60</sub>, Pr@C<sub>60</sub>, Nd@C<sub>60</sub>, and Gd@C<sub>60</sub> with aniline [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6998-6999.
- [309] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Hohne, R. Alcalá and J. Spaeth, Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid C<sub>60</sub> [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 1075-1078.
- [310] J. Lv, Y. Wang, L. Zhu and Y. Ma, B<sub>38</sub>: An all-boron fullerene analogue [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**, 11692-11696.
- [311] 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.
- [312] Q. L. Lu, Q. Q. Luo, Y. D. Li and S. G. Huang, DFT study on endohedral and exohedral B<sub>38</sub> fullerenes: M@B<sub>38</sub> (M = Sc, Y, Ti) and M<sub>n</sub>B<sub>38</sub> (M = Nb, Fe, Co, Ni) [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20897-20902.
- [313] W. J. Tian, Q. Chen, H. R. Li, M. Yan, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Saturn-like charge-transfer complexes Li<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  $B_{36}^{4-}$  core [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 9922-9926.

[314] Q. Chen, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. J. Wang, H. G. Lu, Y. W. Mu, G. M. Ren, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral  $Ca@B_{38}$ : stabilization of a  $B_{38}^{2-}$  borospherene dianion by metal encapsulation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 11610-11615.

[315] Y. J. Wang, Y. F. Zhao, W. L. Li, T. Jian, Q. Chen, X. R. You, T. Ou, X. Y. Zhao, H. J. Zhai, S. D. Li, J. Li, and L. S. Wang, Observation and characterization of the smallest borospherene:  $B_{28}^-$  and  $B_{28}$ , *J. Chem. Phys.* 2016, **144**, 064307.

[316] T. B. Tai, S. U. Lee and M. T. Nguyen, Aromatic cages  $B_{42}^{0/+}$ : Unprecedented existence of octagonal holes in boron clusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 11558-11558.

[317] T. B. Tai and M. T. Nguyen, A new chiral boron cluster  $B_{44}$  containing nonagonal holes [J]. *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 1653-1656.

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



## 攻读学位期间取得的研究成果

1. **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  $B_{41}^+$  and  $B_{42}^{2+}$ : 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)
2. **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)
3. **Qiang Chen**, Hai-Ru Li, Wen-Juan Tian, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Endohedral charge-transfer complex  $Ca@B_{37}^-$ : Stabilization of a  $B_{37}^{3-}$  Borospherene Trianion by Metal-encapsulation, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2016, DOI: 10.1039/c6cp02369j. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
4. **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  $Ca@B_{38}$ : Stabilization of a  $B_{38}^{2-}$  Borospherene Dianion by Metal Encapsulation, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2016, 18, 11610–11615. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
5. **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  $C_3 Ca@B_{39}^+$  and  $C_2 Ca@B_{39}^+$ : Axially Chiral Metalloborospherenes Based on  $B_{39}^-$ , **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2015, 17, 19690–19694. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
6. **Qiang Chen**, Guang-Feng Wei, Wen-Juan Tian, Hui Bai, Zhi-Pan Liu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Quasi-planar Aromatic  $B_{36}$  and  $B_{36}^-$  Clusters: All-boron Analogues of Coronene. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2014, 34, 18282–18287. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
7. **Qiang Chen**, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Chemical Bonding in Electron-deficient Boron Oxide Clusters: Core Boronyl Groups, Dual 3c–4e Hypervalent Bonds, and Rhombic 4c–4e Bonds. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2014, 16, 7274–7279. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
8. **Qiang Chen**, Hui Bai, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, Photoelectron Spectroscopy of Boron-gold Alloy Clusters and Boron Boronyl Clusters:  $B_3Au_n^-$  and

- $B_3(BO)_n^-$  ( $n=1, 2$ ). **J. Chem. Phys.** 2013, 139, 044308. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
9. **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li and Lai-Sheng Wang, On the Structures and Bonding in Boron-Gold Alloy Clusters:  $B_6Au_n^-$  and  $B_6Au_n$  ( $n = 1-3$ ). **J. Chem. Phys.** 2013, 138, 084306. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  10. **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, Probing the Structures and Chemical Bonding of Boron-boronyl Clusters Using Photoelectron Spectroscopy and Computational Chemistry:  $B_4(BO)_n^-$  ( $n = 1-3$ ). **J. Chem. Phys.** 2012, 137, 044307. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  11. **Qiang Chen**, Hui Bai, Jin-Chang Guo, Chang-Qing Miao and Si-Dian Li, Perfectly Planar Concentric  $\pi$ -aromatic  $B_{18}H_3^-$ ,  $B_{18}H_4$ ,  $B_{18}H_5^+$ , and  $B_{18}H_6^{2+}$  with [10] Annulene Character, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2011, 13, 20620–20626. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
  12. **Qiang Chen** and Si-Dian Li,  $\pi$ -Aromatic  $B_{16}H_6$ : A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene, **J. Clust. Sci.** 2011, 22, 513–523. (SCI 收录, 化学类四区, IF: 1.302)
  13. Hua-Jin Zhai, Ya-Fan Zhao, Wei-Li Li, **Qiang Chen**, Hui Bai, Han-Shi Hu, Zachary A. Piazza, Wen-Juan Tian, Hai-Gang Lu, Yan-Bo Wu, Yue-Wen Mu, Guang-Feng Wei, Zhi-Pan Liu, Jun Li, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, Observation of an All-Boron Fullerene. **Nature Chemistry** 2014, 6, 727–731. (SCI 收录, 化学类 TOP 一区, IF: 25.325)
  14. Hui Bai, **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai, and Si-Dian Li, Endohedral and Exohedral Metalloborosphenes:  $M@B_{40}$  ( $M=Ca, Sr$ ) and  $M\&B_{40}$  ( $M=Be, Mg$ ). **Angew. Chem. Int. Ed.** 2015, 54, 941–945. (SCI 收录, 化学类 TOP 一区, IF: 11.261)
  15. Wei-Li Li, **Qiang Chen**, Wen-Juan Tian, Hui Bai, Ya-Fan Zhao, Han-Shi Hu, Jun Li, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, The  $B_{35}$  Cluster with a Double-Hexagonal Vacancy: A New and More Flexible Structural Motif for Borophene. **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 12257–12260. (SCI 收录, 化学类 TOP 一区, IF: 12.113)
  16. Hua-Jin Zhai, **Qiang Chen**, Hui Bai, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, Boronyl Chemistry: The BO Group as a New Ligand in Gas-Phase Clusters and Synthetic Compounds. **Accounts Chem. Res.** 2014, 47, 2435–2445. (SCI 收录, 化学类 TOP 一区, IF: 22.323)
  17. 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  $Li_4\&B_{36}$ ,  $Li_5\&B_{36}^+$ , and  $Li_6\&B_{36}^{2+}$ : Exohedral Metalloborosphenes with A Perfect Cage-Like  $B_{36}^{4-}$  Core, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2016, 18, 9922–9926. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)

18. 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)
19. Hui Bai, **Qiang Chen**, Chang-Qing Miao, Yue-Wen Mu, Yan-Bo Wu, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Ribbon Aromaticity in Double-chain Planar  $B_nH_2^{2-}$  and  $Li_2B_nH_2$  Nanoribbon Clusters up to  $n = 22$ : Lithiumated Boron Dihydride Analogues of Polyenes. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2013, 15, 18872–18880. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
20. Hua-Jin Zhai, **Qiang Chen**, Hui Bai, Hai-Gang Lu, Wei-Li Li, Si-Dian Li, and Lai-Sheng Wang, Pi and Sigma Double Conjugations in Boronyl Polyboroene Nanoribbons:  $B_n(BO)_2^-$  and  $B_n(BO)_2$  ( $n = 5-12$ ). **J. Chem. Phys.** 2013, 139, 174301. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
21. Hui Bai, **Qiang Chen**, Ya-Fan Zhao, Yan-Bo Wu, Hai-Gang Lu, Jun Li, and Si-Dian Li,  $B_{30}H_8$ ,  $B_{39}H_9^{2-}$ ,  $B_{42}H_{10}$ ,  $B_{48}H_{10}$ , and  $B_{72}H_{12}$ : Polycyclic Aromatic Snub Hydroboron Clusters Analogous to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **J. Mol. Model.** 2012, 19, 1195–1204. (SCI 收录, 化学类四区, IF: 1.736)
22. Da-Zhi Li, **Qiang Chen**, Yan-Bo Wu, Hai-Gang Lu and Si-Dian Li, Double-chain Planar  $D_{2h}$   $B_4H_2$ ,  $C_{2h}$   $B_8H_2$ , and  $C_{2h}$   $B_{12}H_2$ : Conjugated Aromatic Borenes, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2012, 14, 14769–14774. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
23. Timur R. Galeev, **Qiang Chen**, Jin-Chang Guo, Hui Bai, Chang-Qing Miao, Hai-Gang Lu, Alina P. Sergeeva, Si-Dian Li and Alexander I. Boldyrev, Deciphering the Mystery of Hexagon Holes in an All-boron Grapheme  $\alpha$ -sheet, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2011, 13, 11575–11578. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
24. Hai-Ru Li, **Qiang Chen**, Xin-Xin Tian, Hai-Gang Lu, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Cage-like  $B_{40}^+$ : a Perfect Borospherene Monocation, **J. Mol. Model.** 2016, DOI: 10.1007/s00894-016-2980-6. (SCI 收录, 化学类四区, IF: 1.736)
25. Ying-Jin Wang, Xiao-Yun Zhao, **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li,  $B_{11}$ : a Moving Subnanoscale Tank Tread, **Nanoscale** 2015, 2015, 38, 16054–16060. (SCI 收录, 工程类一区, IF: 7.394)
26. Ying-Jin Wang, Xue-Rui You, **Qiang Chen**, Lin-Yan Feng, Kang Wang, Ting Ou, Xiao-Yun Zhao, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Chemical Bonding and Dynamic Fluxionality of  $B_{15}^+$

- Cluster: a Nanoscale Double-axle Tank Tread, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2016, DOI: 10.1039/C6CP02544G. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
27. Wen-Juan Tian, Li-Juan Zhao, **Qiang Chen**, Ting Ou, Hong-Guang Xu, Wei-Jun Zheng, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Photoelectron Spectroscopy of  $B_4O_4^-$ : Dual 3c-4e  $\pi$ -hyperbonds and Rhombic 4c-4e  $\sigma$ -bond in Boron Oxide Clusters, **J. Chem. Phys.** 2015, 142, 134305. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  28. Su-Yan Zhang, Hui Bai, **Qiang Chen**, Yue-Wen Mu, Ting Gao, Hai-Gang Lu, and Si-Dian Li, Ribbon Aromaticity of Double-Chain  $B_{2n}C_2H_2$  Clusters (n=2-9): A First Principle Study, **J. Clust. Sci.** 2015, 6, 2043–2050. (SCI 收录, 化学类四区, IF: 1.302)
  29. Da-Zhi Li, Hui Bai, **Qiang Chen**, Haigang Lu, Hua-Jin Zhai, and Si-Dian Li, Perfectly Planar Boronyl Boroxine  $D_{3h} B_6O_6$ : A Boron Oxide Analog of Boroxine and Benzene. **J. Chem. Phys.** 2013, 138, 244304. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  30. Da-Zhi Li, Hui Bai, Ting Ou, **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Planar Dicyclic  $B_6S_6$ ,  $B_6S_6^-$ , and  $B_6S_6^{2-}$  clusters: Boron Sulfide Analogues of Naphthalene, **J. Chem. Phys.** 2015, 142, 014302. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  31. Wen-Juan Tian, Hong-Guang Xu, Xiang-Yu Kong, **Qiang Chen**, Wei-Jun Zheng, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, Photoelectron Spectroscopy of Lithium and Gold Alloyed Boron Oxide Clusters: Charge Transfer Complexes, Covalent Gold, Hyperhalogen, and Dual Three-center Four-electron Hyperbonds. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2014,16, 5129–5136. (SCI 收录, 化学类二区, IF: 4.493)
  32. Hai-Gang Lu, Yue-Wen Mu, Hui Bai, **Qiang Chen**, and Si-Dian Li, Binary Nature of Monolayer Boron Sheets From ab initio Global Searches. **J. Chem. Phys.** 2013, 138, 024701. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  33. Ying-Jin Wang, Ya-Fan Zhao, Wei-Li Li, Tian Jian, **Qiang Chen**, Xue-Rui You, Ting Ou, Xiao-Yun Zhao, Hua-Jin Zhai, Si-Dian Li, Jun Li, and Lai-Sheng Wang, Observation and Characterization of The Smallest Borospherene:  $B_{28}^-$  and  $B_{28}$ , **J. Chem. Phys.** 2016, 144, 064307. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)
  34. Wen-Juan Tian, Xue-Rui You, Da-Zhi Li, Ting Ou, **Qiang Chen**, Hua-Jin Zhai and Si-Dian Li, A First-principles Study on the  $B_5O_5^{+0}$  and  $B_5O_5^-$  clusters: The Boronoxide Analogs of  $C_6H_5^{+0}$  and  $CH_3Cl$ , **J. Chem. Phys.** 2015, 143, 064303. (SCI 收录, 物理类二区, IF: 2.952)

## 致谢

岁月如梭，韶光易逝。论文搁笔之际，窗外已花红柳绿，惊觉二十余载读书生涯即将告一段落。回首在山西大学度过的七年，心中感慨万千。在这里，我既体验了沉浸于学术思考的快乐，也感受了求一实验结果而不得的痛苦，既领略了化学学科无限风采，也体会了独自码字到天明的挣扎，其间的热血与孤独、欢笑与泪水是我人生当中最重要的旅程。在这段旅程即将结束之际，惟有感恩二字能表达我的心情。

首先，我要感谢我的恩师李思殿教授。自 2009 年进入山西大学分子科学研究所以来，李老师在生活、学习上给予了我无微不至的关怀，从研究选题、课题实施、实验设计到论文写作，每一步都离不开他耐心的教导和悉心的点拨，没有他的辛苦付出，我的科研、论文都将举步维艰。当我在浩渺如烟海的学术领域中彷徨时，是他以渊博的学识给我指出前进的方向；当我在纷繁复杂的实验中迷失时，是他以敏锐的洞察力带领我走出研究的瓶颈；当我在纷扰的学习、工作中躁动不安时，是他以严谨的治学态度给予我及时的提点。一路走来，李老师以深沉的关怀和帮助让我得以逐渐成长。桃李不言，下自成蹊。李老师坚韧的学术精神、高尚的品格和无私的奉献，是我终生学习的榜样。

感谢分子所翟华金教授。翟老师在化学研究领域宽阔的国际化视域、不倦的探索精神和实事求是的治学态度，让我受益匪浅。在我的研究工作遇到困难时，与翟老师的探讨总是能使我豁然开朗。我的多个研究、多篇论文都是在他的悉心指导、耐心修改下完成。他是我科研之路上的一盏明灯，对他的感激与敬佩之情难以言表，唯有在今后的工作中不辜负他的期望继续矢志于学术研究。

感谢分子所吕海港老师、吴艳波老师和穆跃文老师。他们与我亦师亦友，在我学习和科研遇到问题时总给我以认真和耐心的解答，在我生活遇到困难时总给我以热情的帮助。感谢他们一直以来的关心与支持。感谢田欣欣老师在论文修改阶段给予的帮助。

感谢课题组李大枝、白慧、田文娟、王伟、张素燕、李海茹、高婷婷、赵晓芸、罗雪梅、王康、欧婷、刘辉、闫苗等师姐师弟师妹们，感谢这个大家庭给予的温暖，与他们学习上的交流也是我不断进步的助力。感谢忻州师范学院任光明老师、苗常青老师、郭谨昌老师、王迎进老师和孙金鱼老师，感谢他们在生活、工作上的帮助和支持。

感谢美国布朗大学 Lai-Sheng Wang 教授、美国犹他大学 Alexander I. Boldyrev

教授、清华大学李隽教授、复旦大学刘智攀教授、厦门大学谢素原教授在课题合作时给予的帮助。感谢分子所所有支持、关心、帮助和鼓励过我的各位老师和同学。

感谢我的父母，没有他们的养育和教导就没有我的今天，他们给我以最浓的亲情和最深的牵挂，我知道不论我走多远、驻足在哪里，在那个山明水秀的乡间永远有我停泊的港湾。感谢我的女友，在我枯燥的科研生活中给我以感动和快乐，她一直以来的宽容和理解，临毕业前苦楚日子里的陪伴和支持是我继续前行的动力，感谢有她，生活才充实有意义。

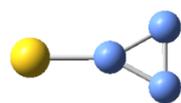
而立之年，虽功未成名未就，但初心未改，致力于科研的热情不减，已是何其幸运了。这篇博士论文的写就不是终点，而是新的起点，未来的科研道阻且长，希望自己能够以一颗赤子之心踏上漫漫征程。

陈 强

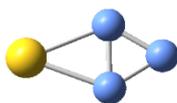
2016年4月于山西大学

## 附录 A

A1  $B_3Au^-$  的低能量异构体，分别在 B3LYP/B/aug-cc-pVTZ/Au/stuttgart 和 CCSD(T)//B3LYP/B/aug-cc-pVTZ/Au/stuttgart 水平计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。所有异构体的初始结构源自 CK 搜索程序。



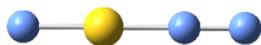
$C_{2v} \ ^2A_1$   
0.00  
{0.00}



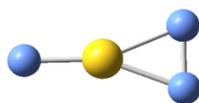
$C_{2v} \ ^2A_1$   
+16.72  
{+6.99}



$C_{\infty v} \ ^2\Sigma$   
+24.54

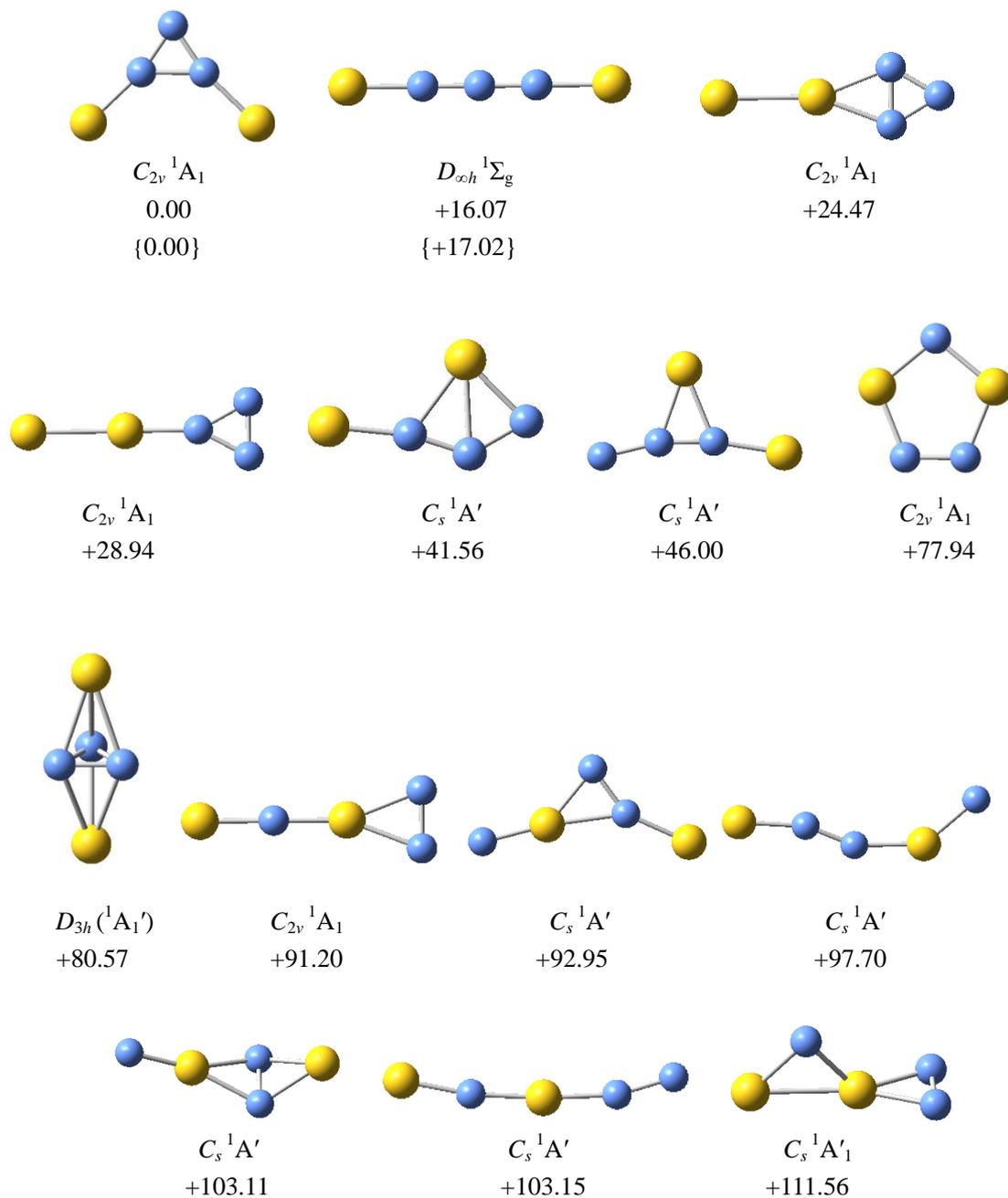


$C_{\infty v} \ ^2\Sigma$   
+88.87

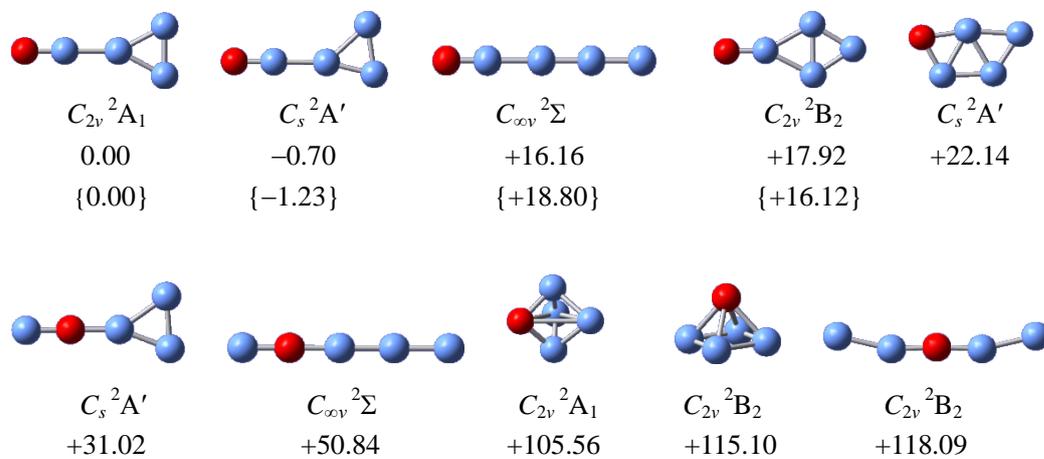


$C_{2v} \ ^2A_1$   
+90.09

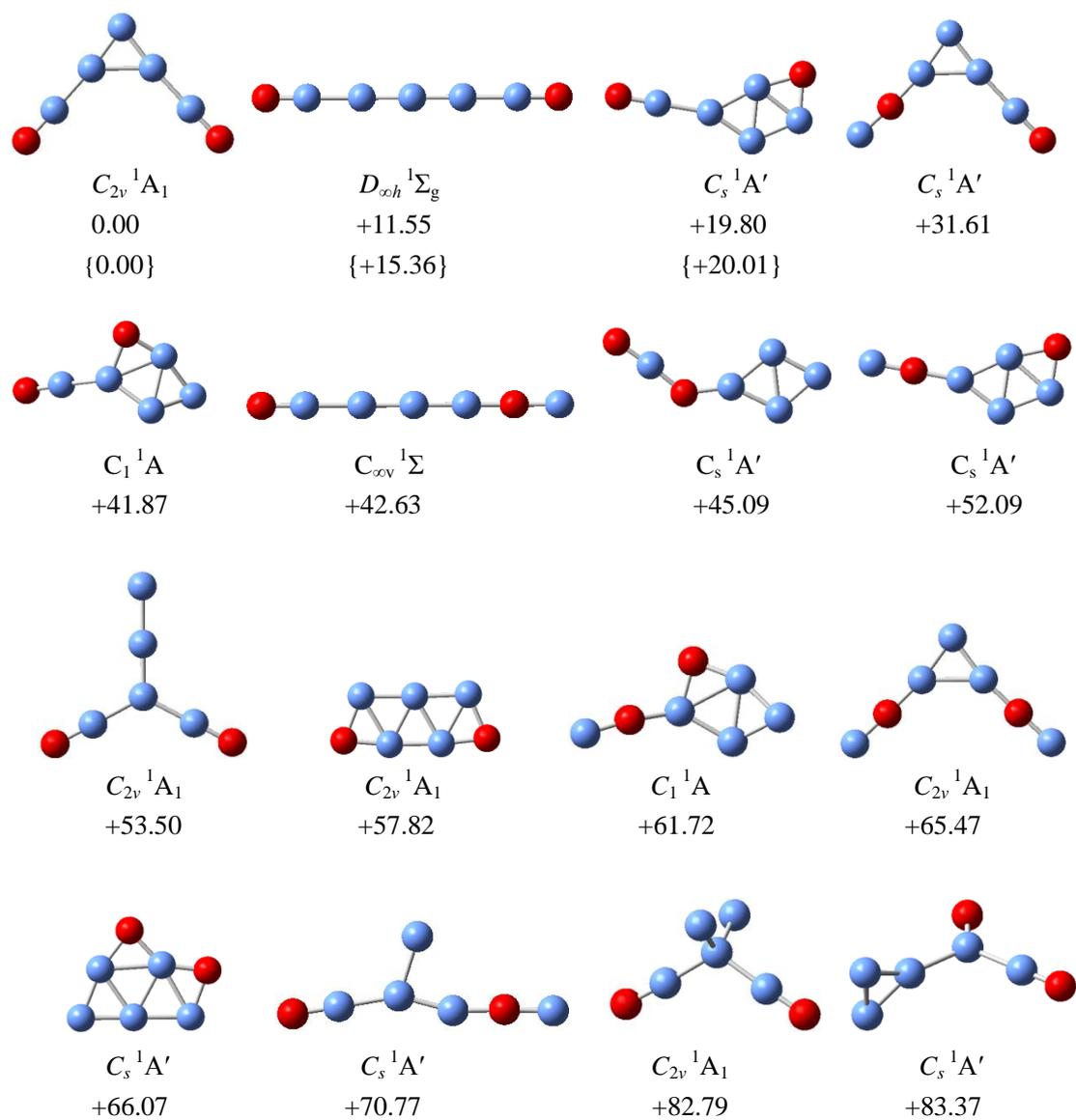
A2  $B_3Au_2^-$  的低能量异构体，分别在 B3LYP/B/aug-cc-pVTZ/Au/stuttgart 和 CCSD(T)//B3LYP/B/aug-cc-pVTZ/Au/stuttgart 水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



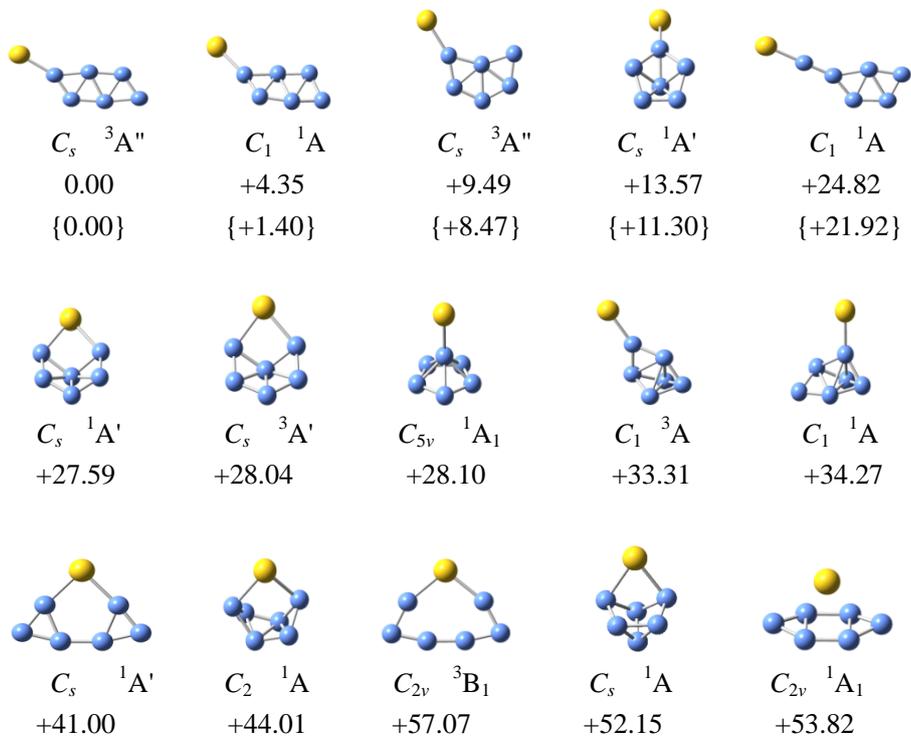
A3  $B_3(BO)^-$  的低能量异构体, 分别在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



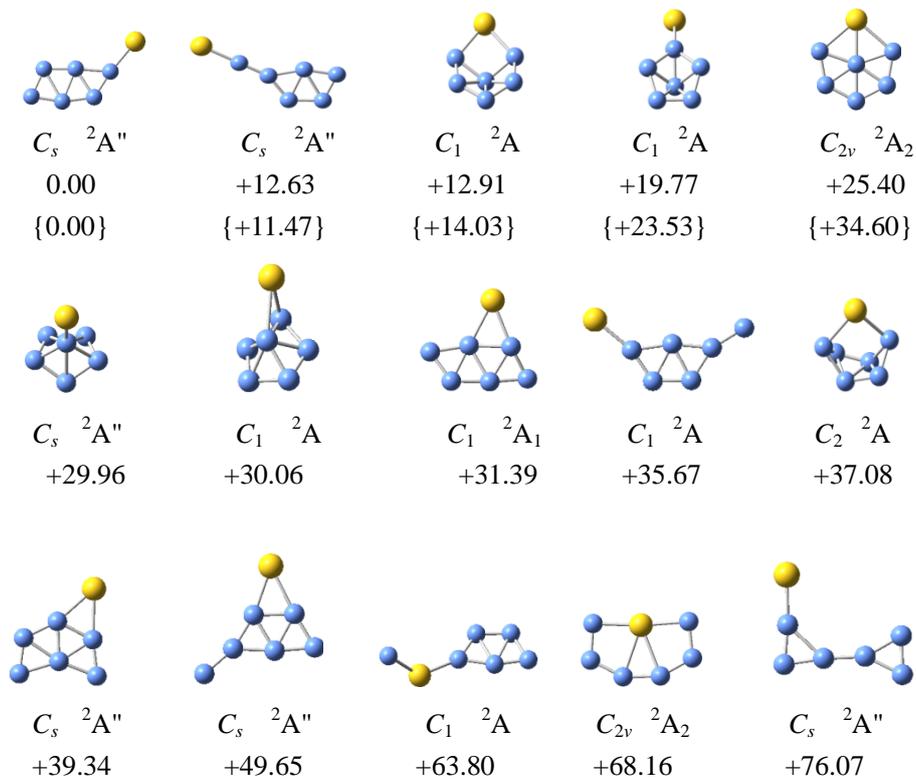
A4 B<sub>3</sub>(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>的低能量异构体, 分别在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)// B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



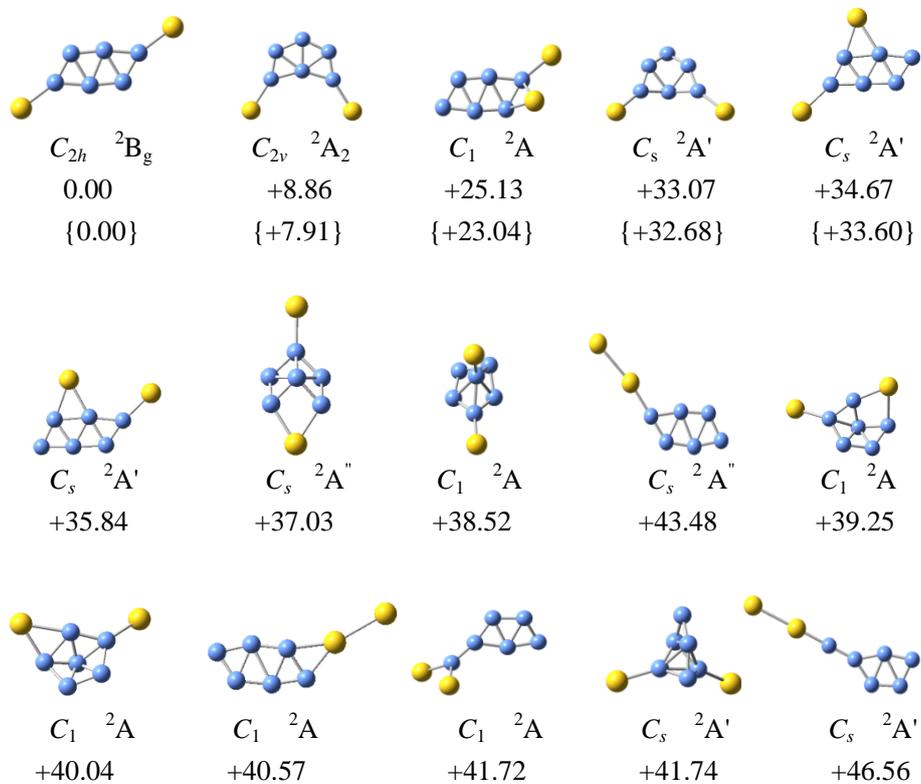
A5  $B_6Au^-$  的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



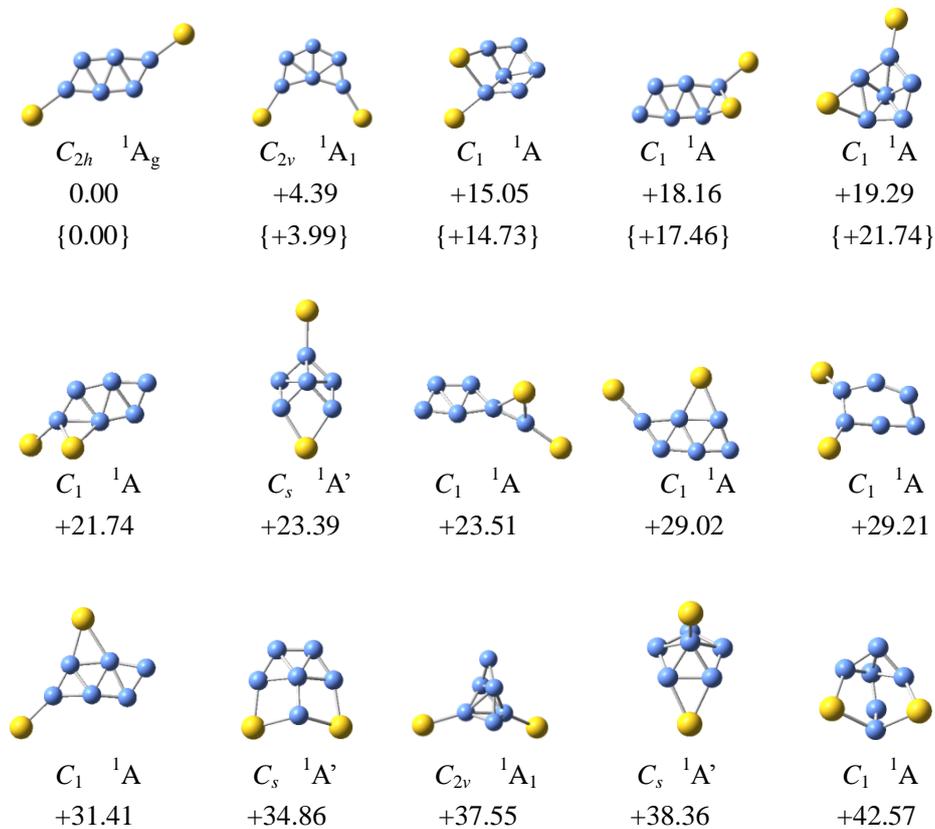
A6 B<sub>6</sub>Au 的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



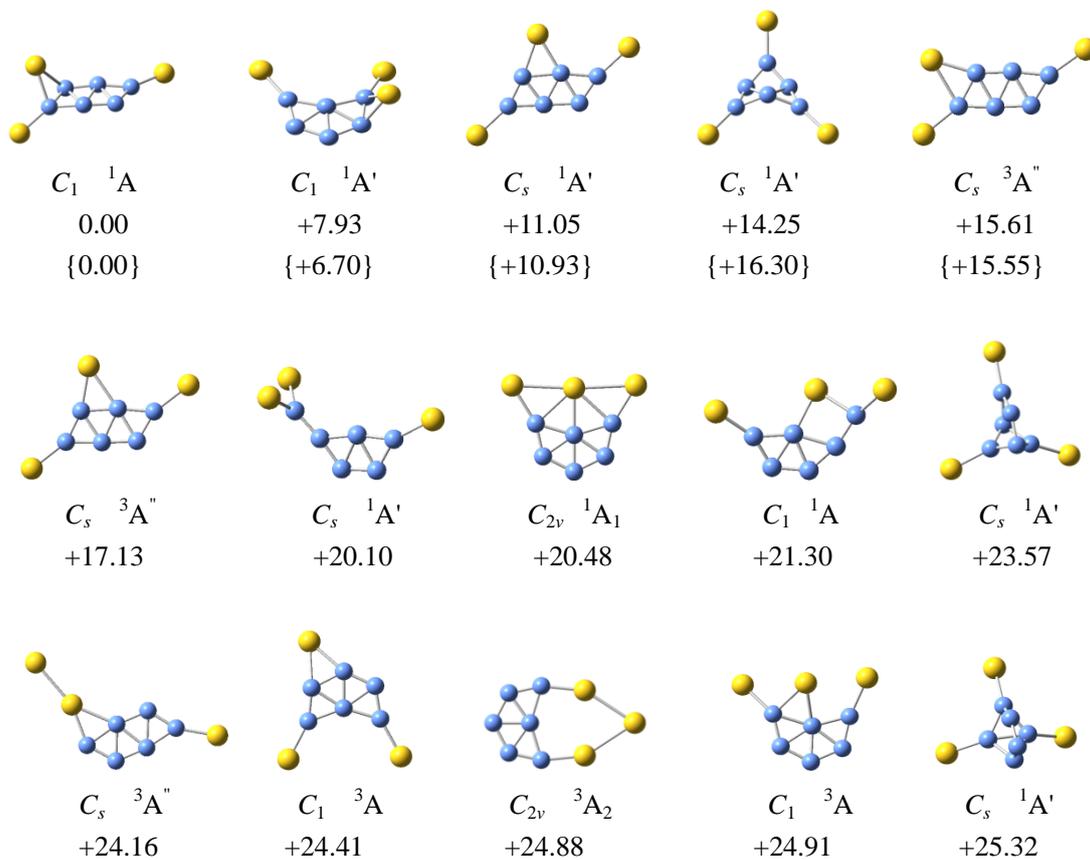
A7  $B_6Au_2^-$  的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



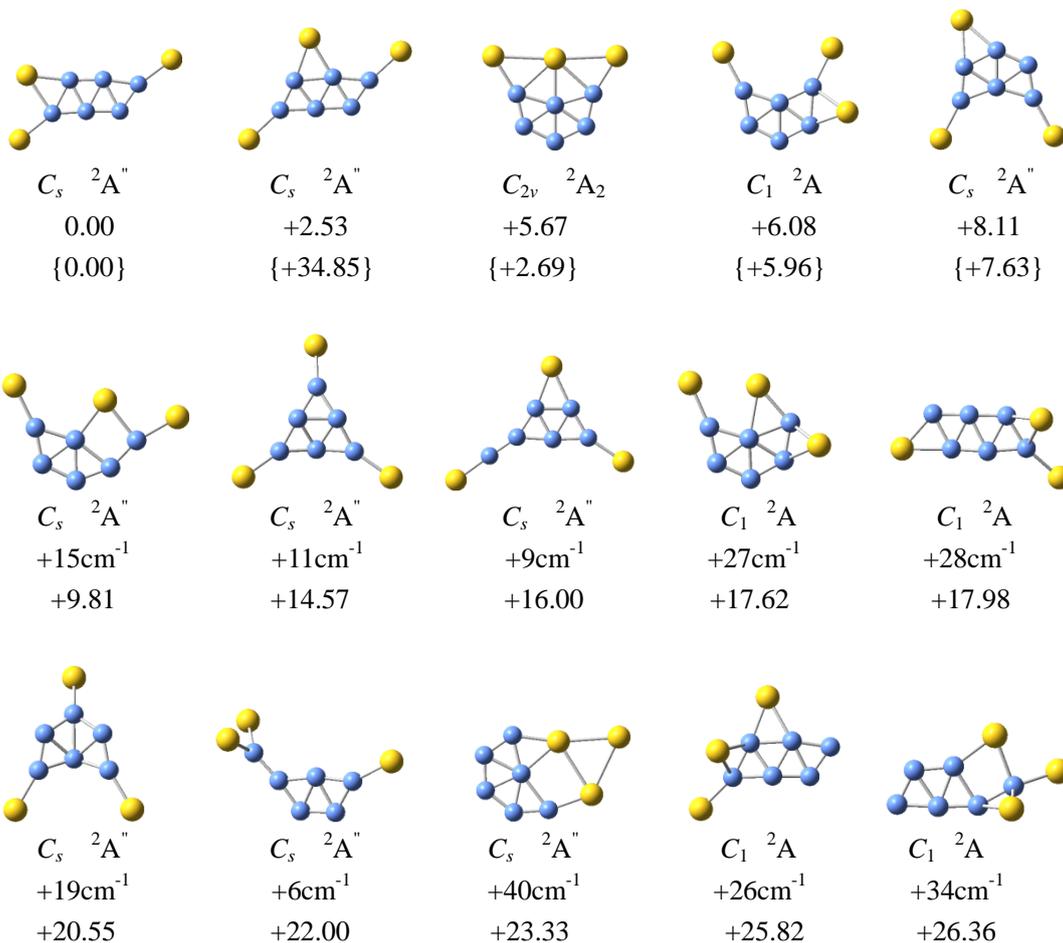
A8 B<sub>6</sub>Au<sub>2</sub> 的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



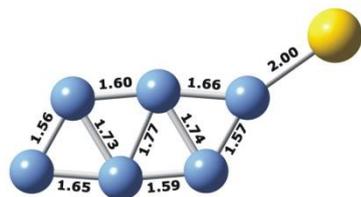
A9  $B_6Au_3^-$  的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



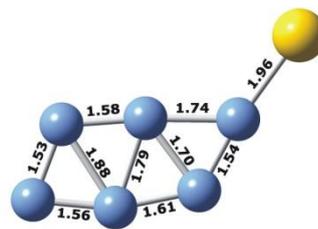
A10  $B_6Au_3$  的低能量异构体，分别在 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\* 和 CCSD(T)//PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平(花括号中数据)计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



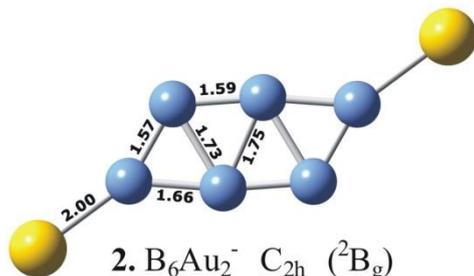
A11 PBE/Au/SDD/B/6-311++G\*\*水平下  $B_6Au^-$ ,  $B_6Au_2^-$  和  $B_6Au_3^-$  (1-3) 及其对应中性团簇 (4-6) 的全局极小结构。结构中所示数字为 B-B 及 B-Au 键长, 单位  $\text{\AA}$ 。



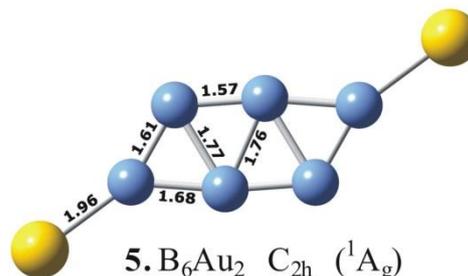
1.  $B_6Au^-$   $C_s$  ( $^3A''$ )



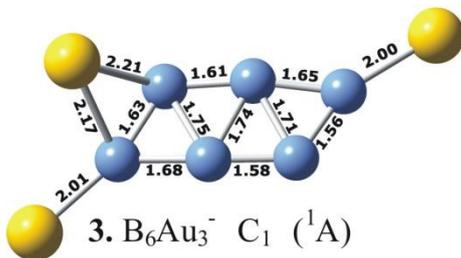
4.  $B_6Au$   $C_s$  ( $^2A''$ )



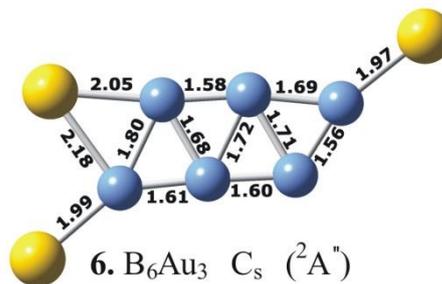
2.  $B_6Au_2^-$   $C_{2h}$  ( $^2B_g$ )



5.  $B_6Au_2$   $C_{2h}$  ( $^1A_g$ )

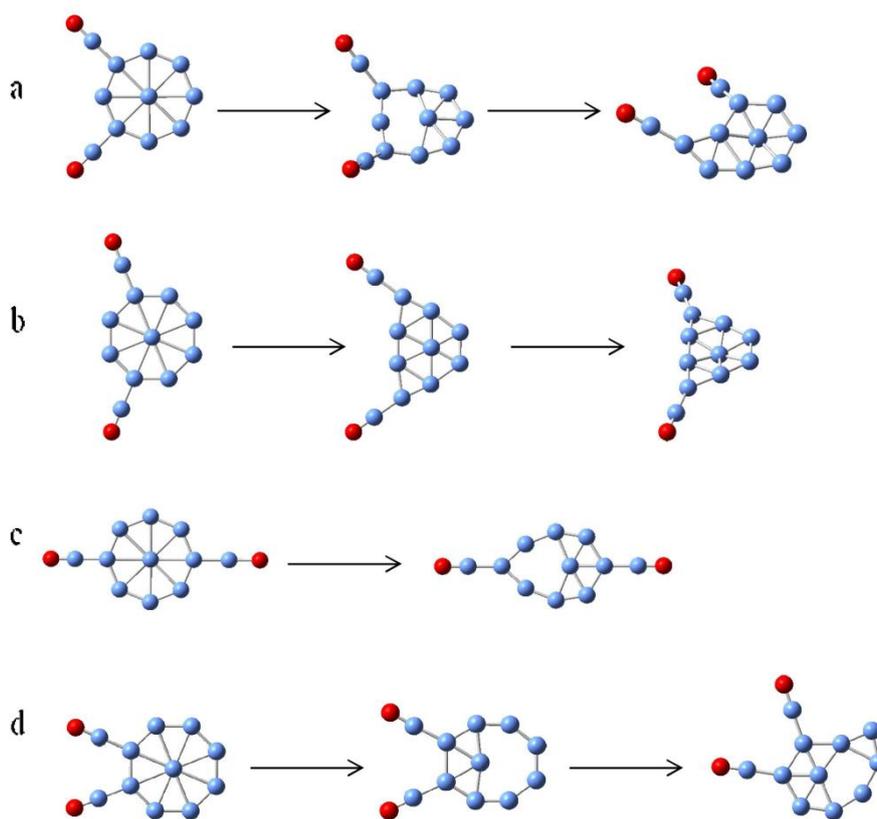
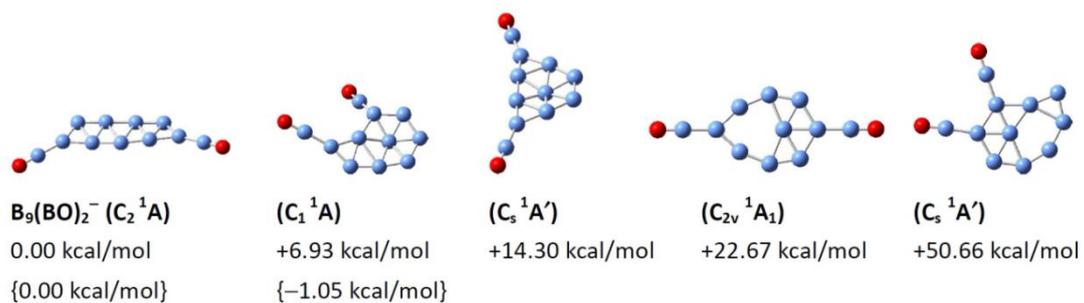


3.  $B_6Au_3^-$   $C_1$  ( $^1A$ )

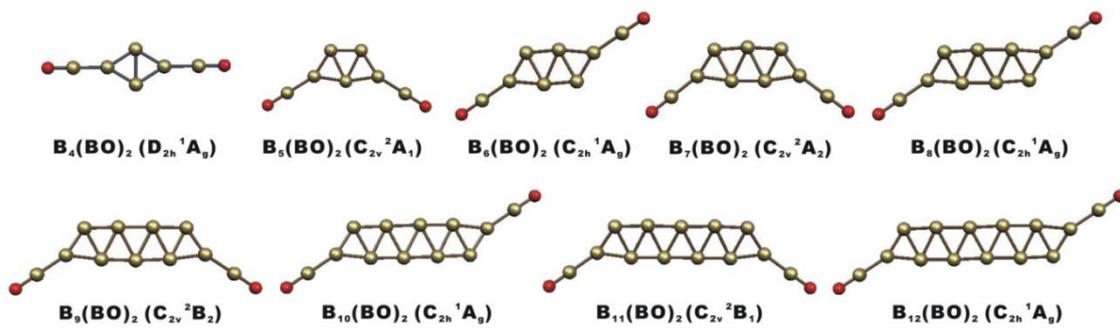


6.  $B_6Au_3$   $C_s$  ( $^2A''$ )

$A12 B_9(BO)_2^-$  的低能量异构体, 高能结构(a-d)来自两个 BO 基团分别与  $B_9$  轮状分子周边的不同位置 B 原子端基配位形成的位置异构体。在 B3LYP 和 CCSD(T)(花括号中数据)水平计算所得异构体相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。

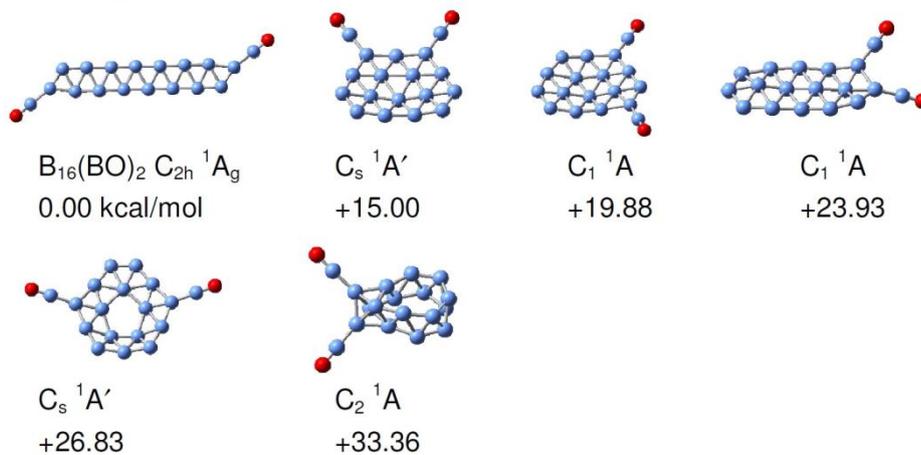


A13 在 B3LYP 水平优化得到的双链纳米带  $B_n(\text{BO})_2$  ( $n = 4-12$ ) 中性团簇。

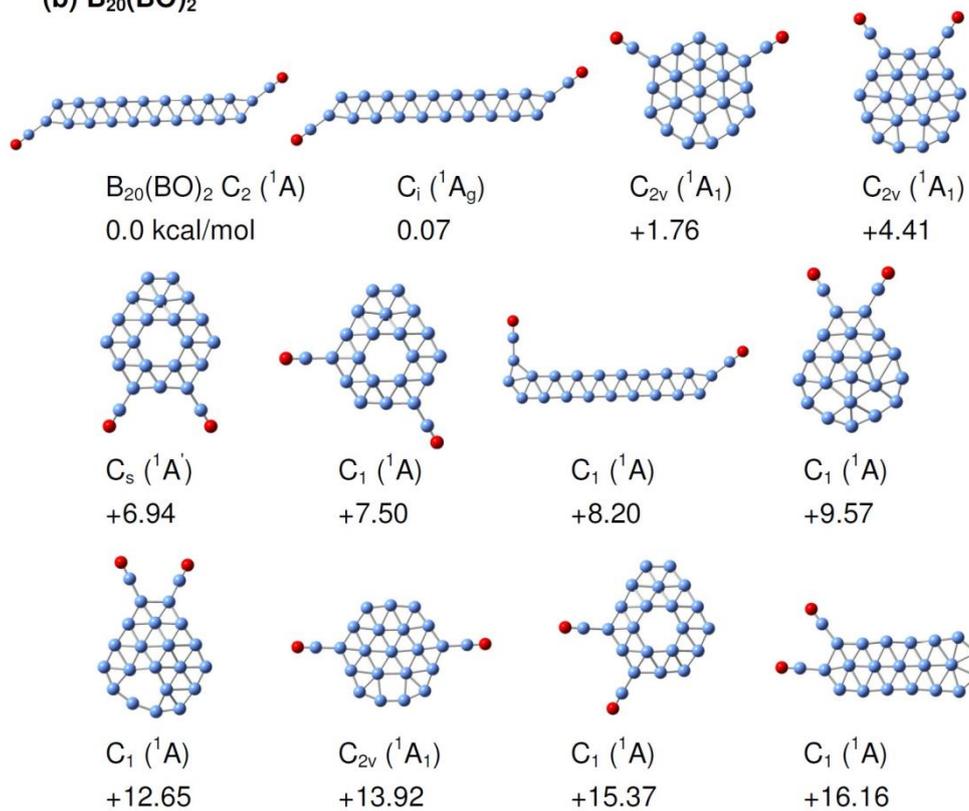


A14 B3LYP 水平下(a)  $B_{16}(BO)_2$  和 (b)  $B_{20}(BO)_2$  的低能量异构体。相对能量单位是 kcal/mol。

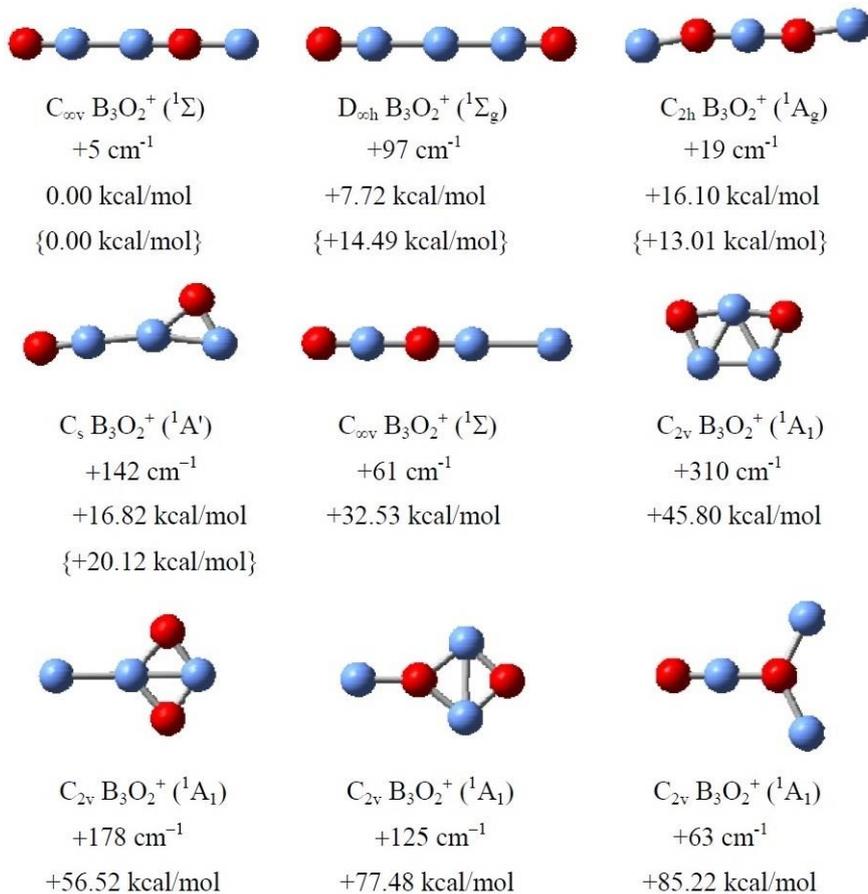
(a)  $B_{16}(BO)_2$



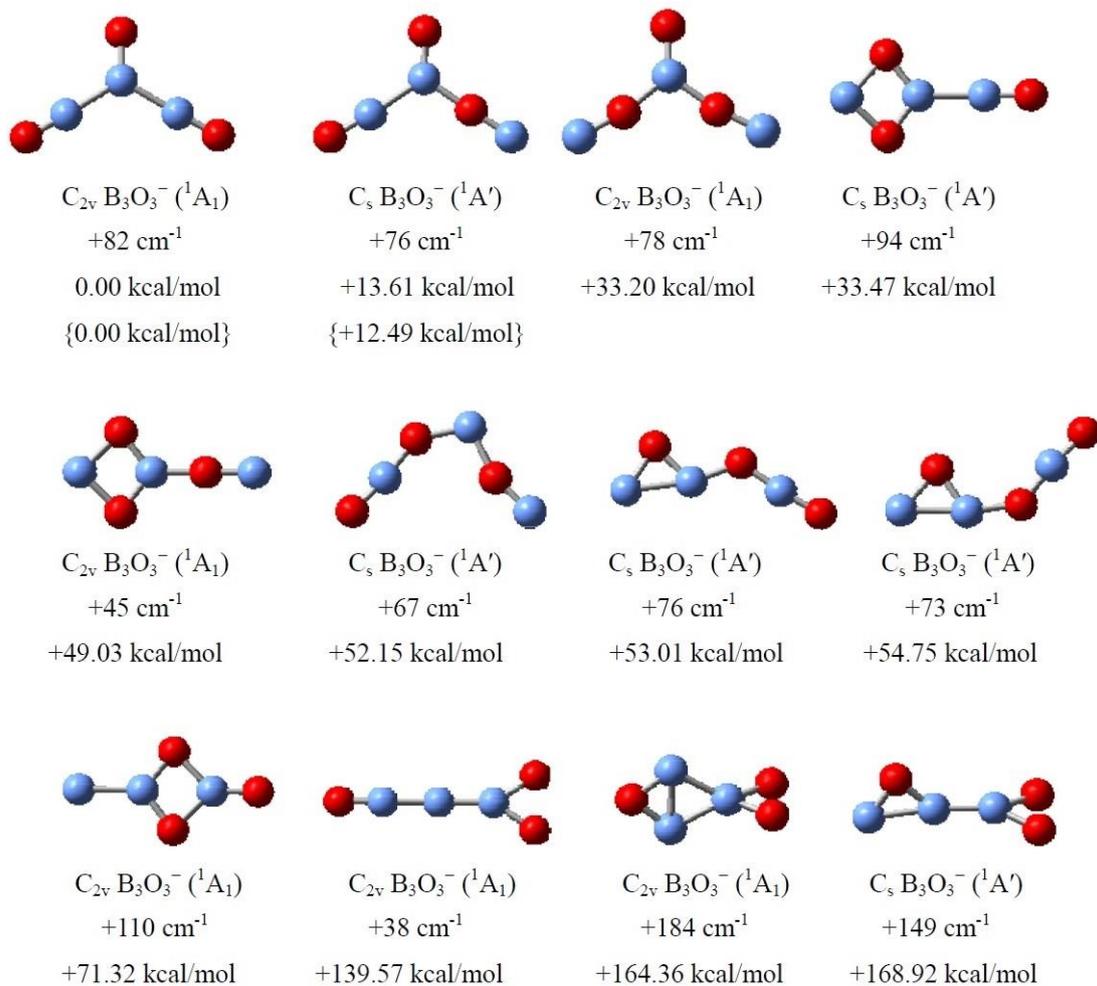
(b)  $B_{20}(BO)_2$



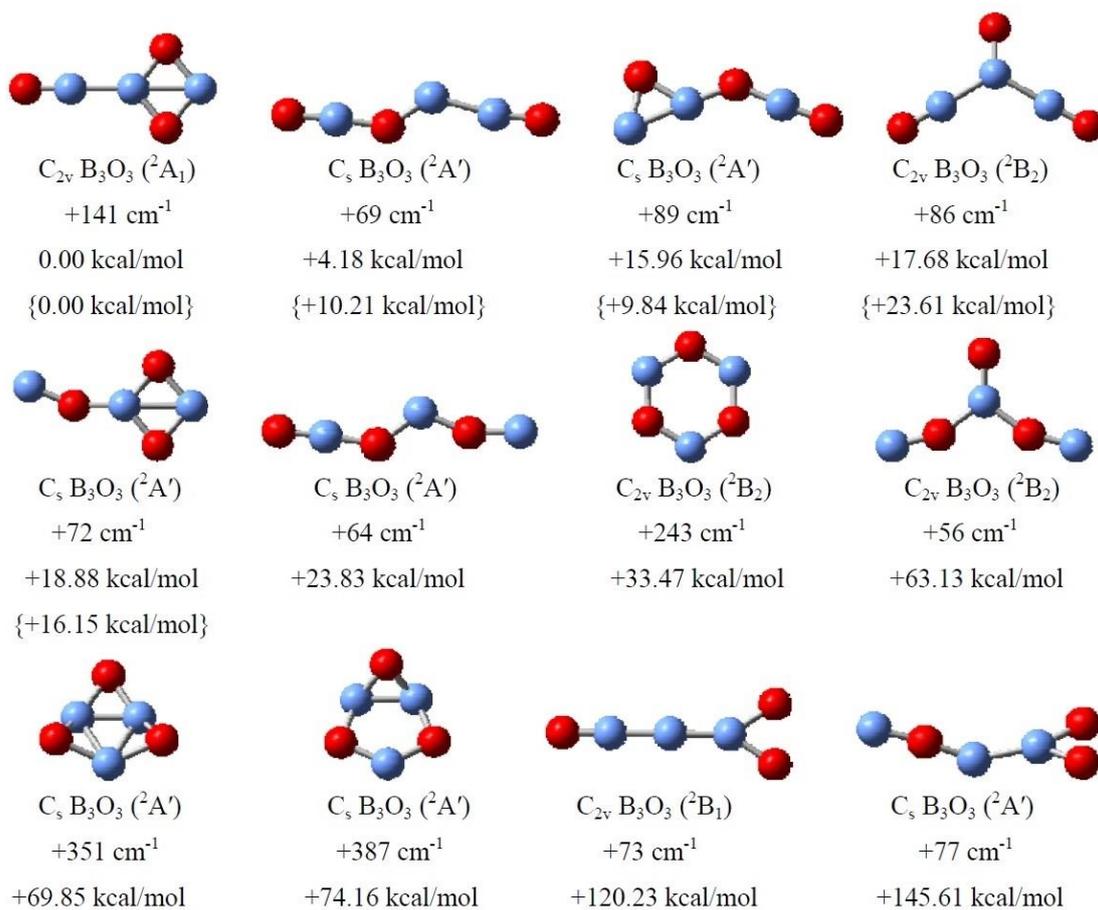
A15  $B_3O_2^+$  的低能量异构体, 以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。分别在B3LYP/aug-cc-pVTZ和CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。



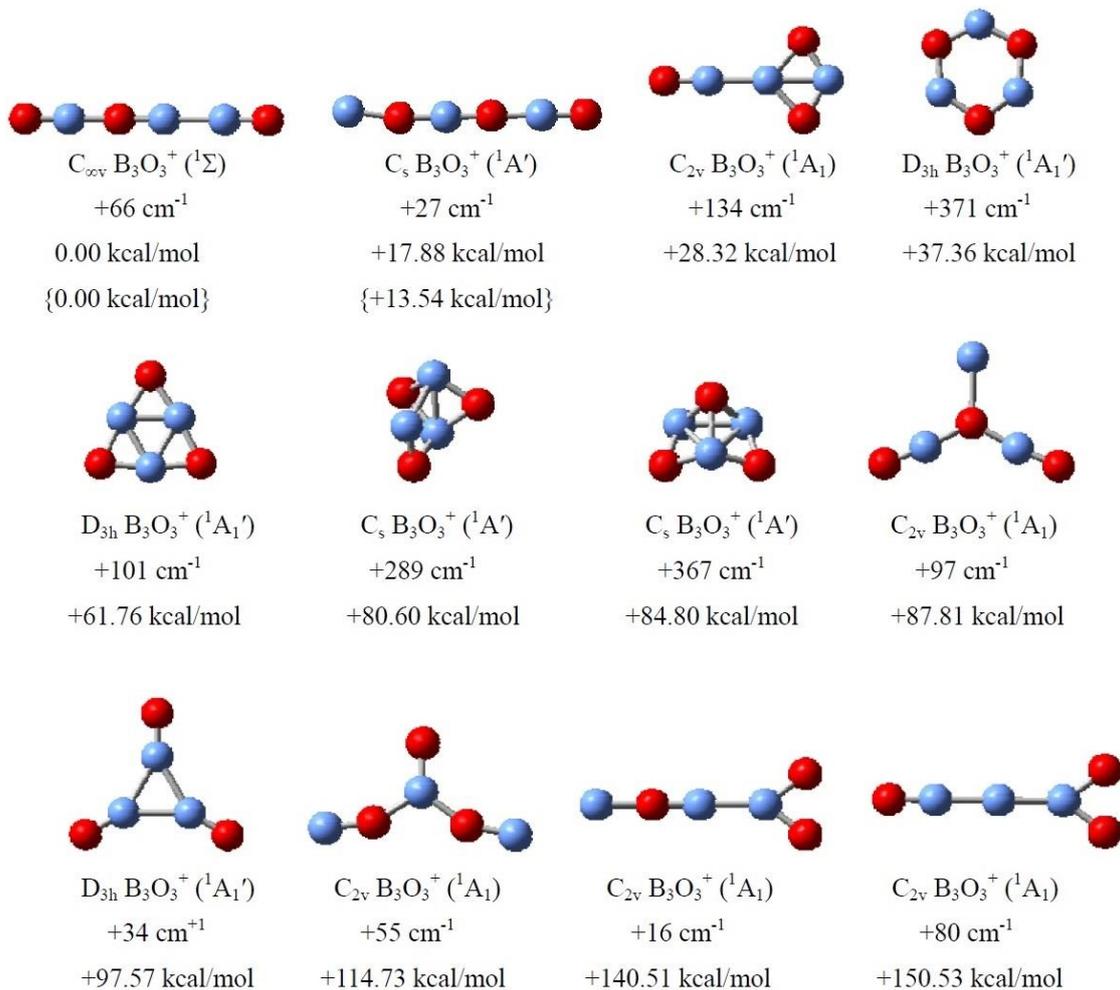
A16  $B_3O_3^-$  的低能量异构体，以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。分别在B3LYP/aug-cc-pVTZ和CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。



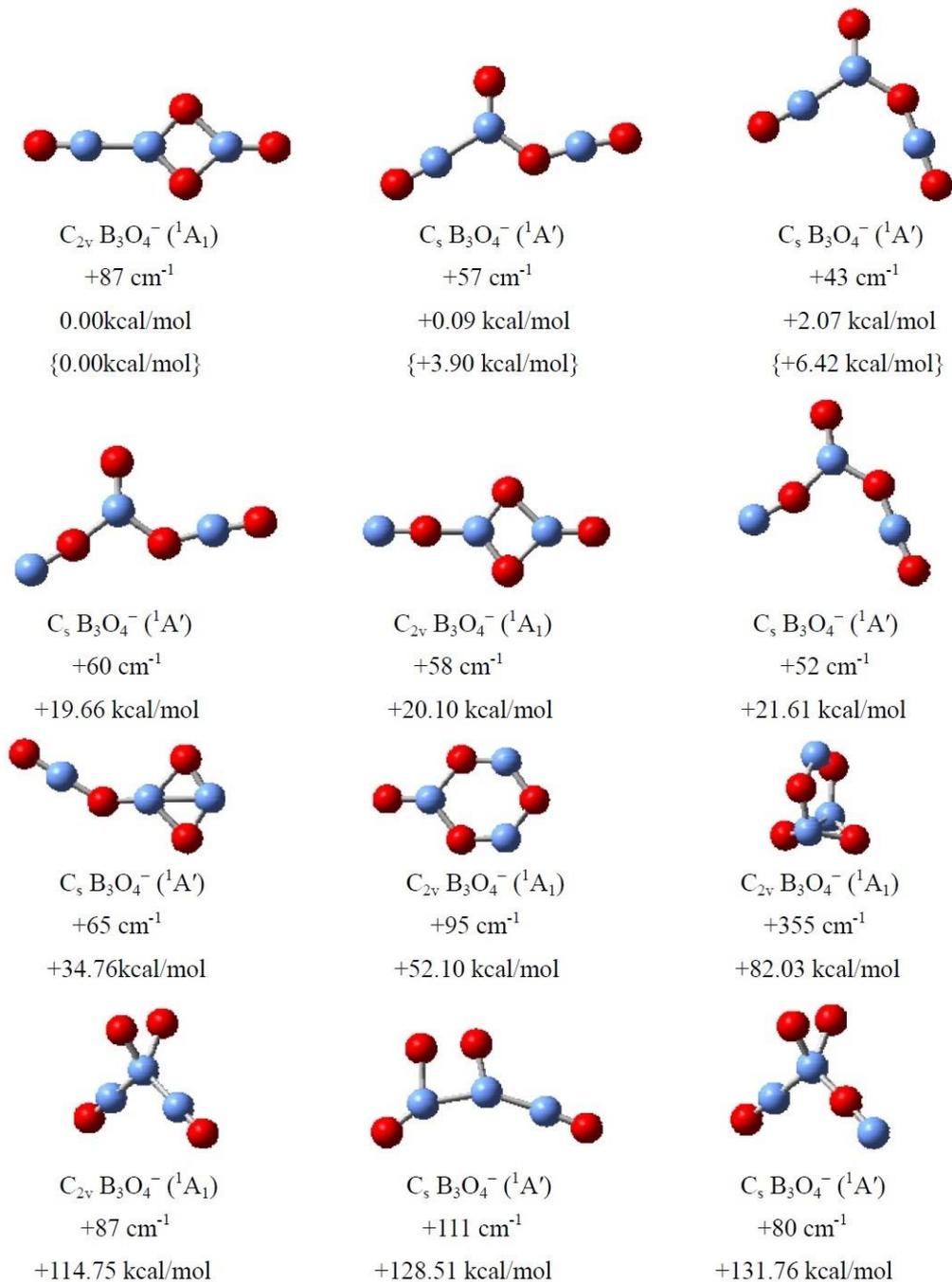
A17  $B_3O_3$ 的低能量异构体, 以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。分别在B3LYP/aug-cc-pVTZ和CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。



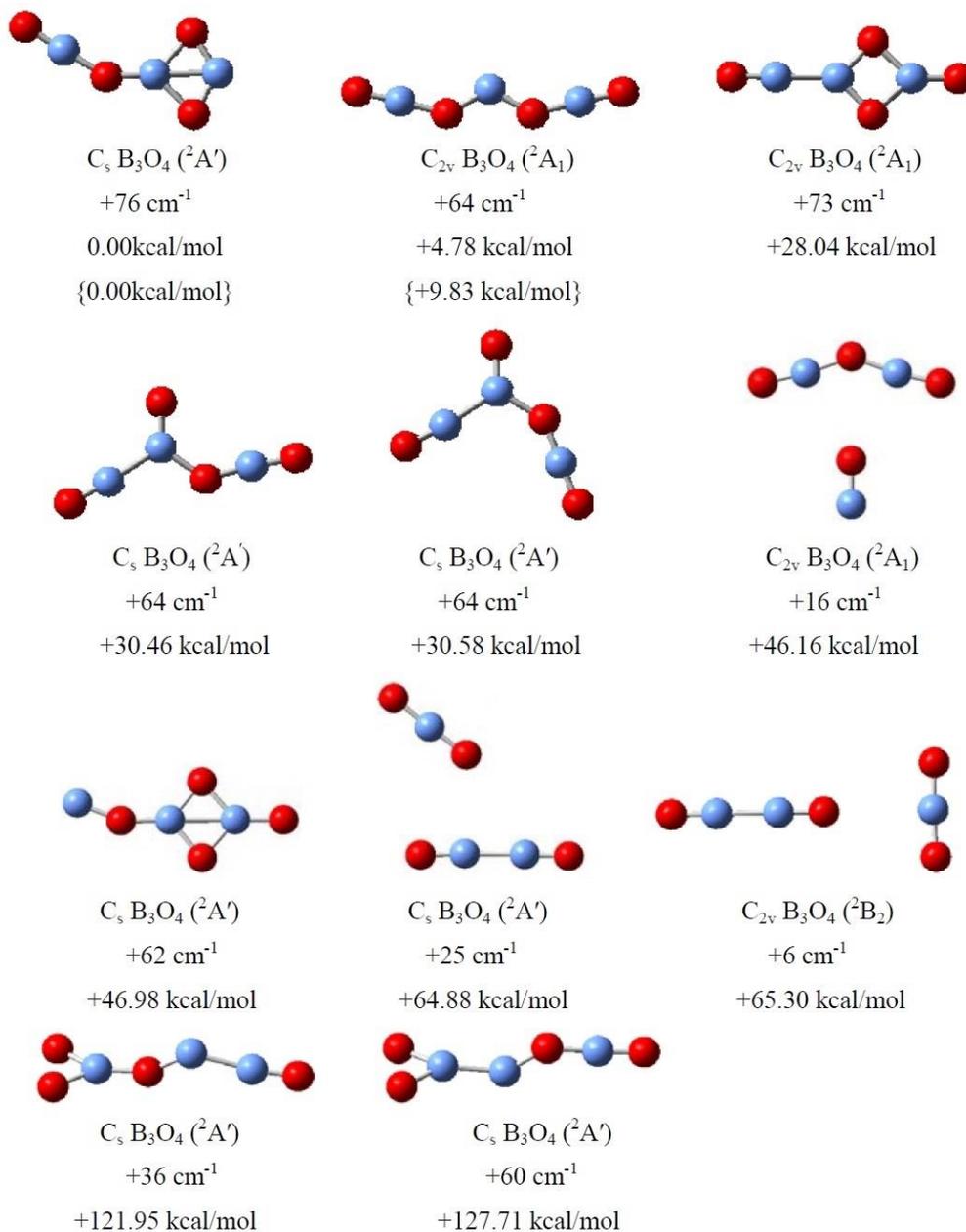
A18  $B_3O_3^+$  的低能量异构体，以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。分别在B3LYP/aug-cc-pVTZ和CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。



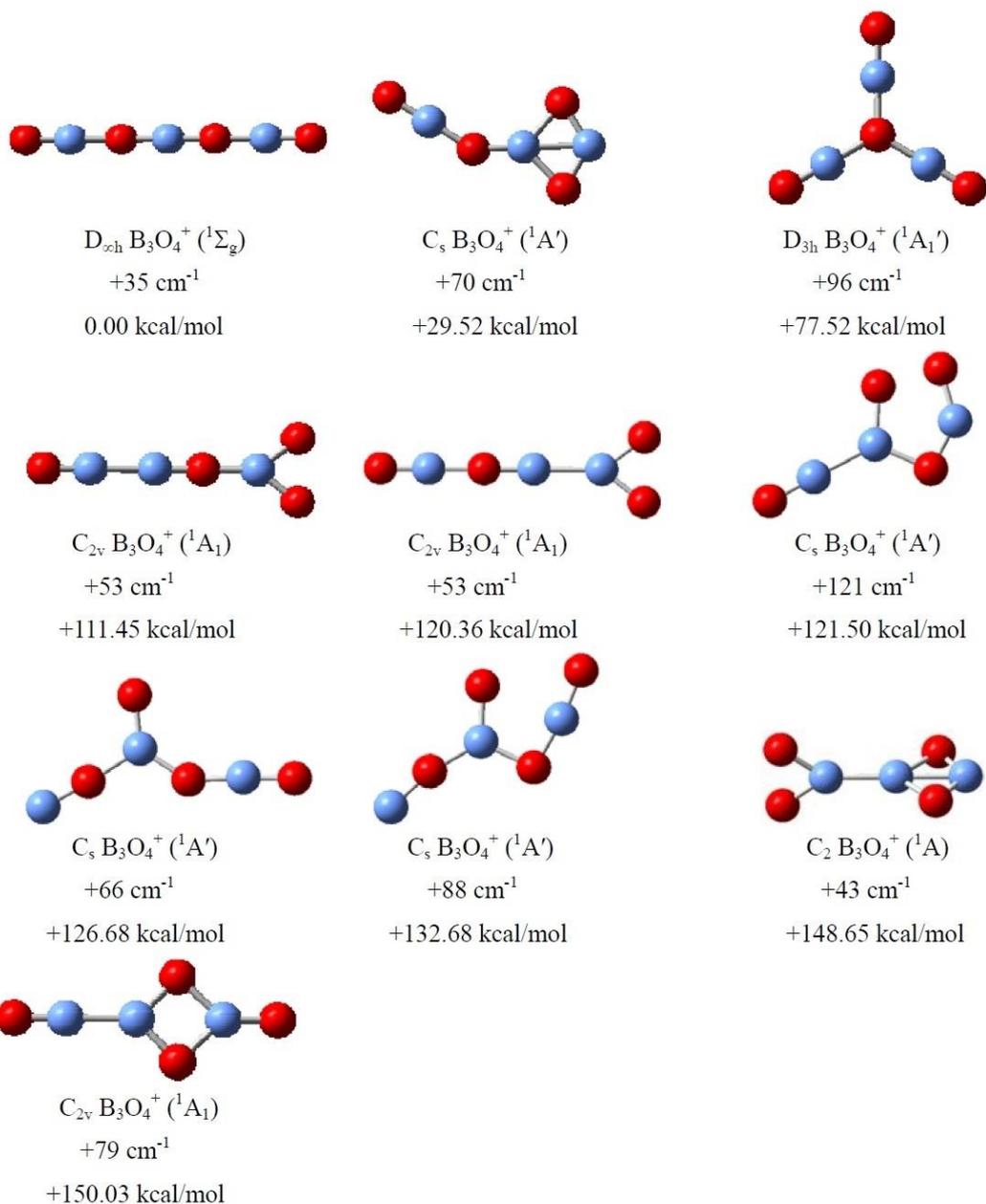
A19  $B_3O_4^-$  的低能量异构体, 以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。分别在B3LYP/aug-cc-pVTZ和CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。



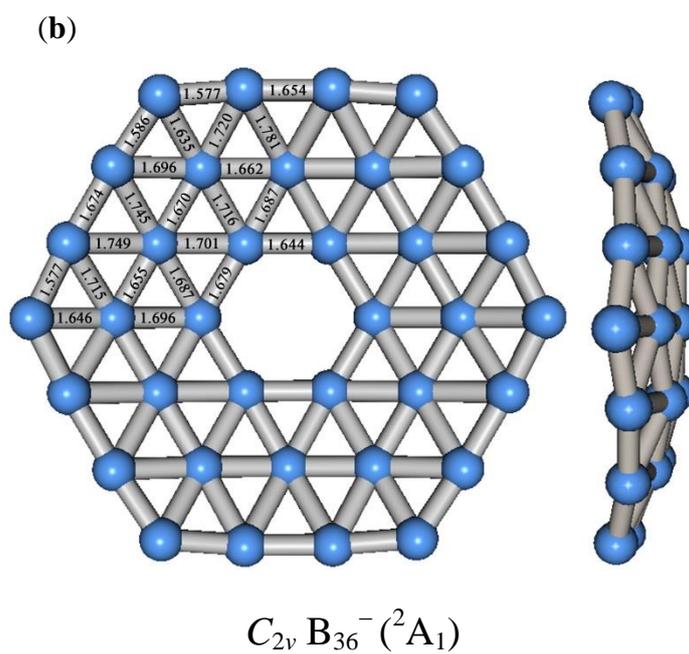
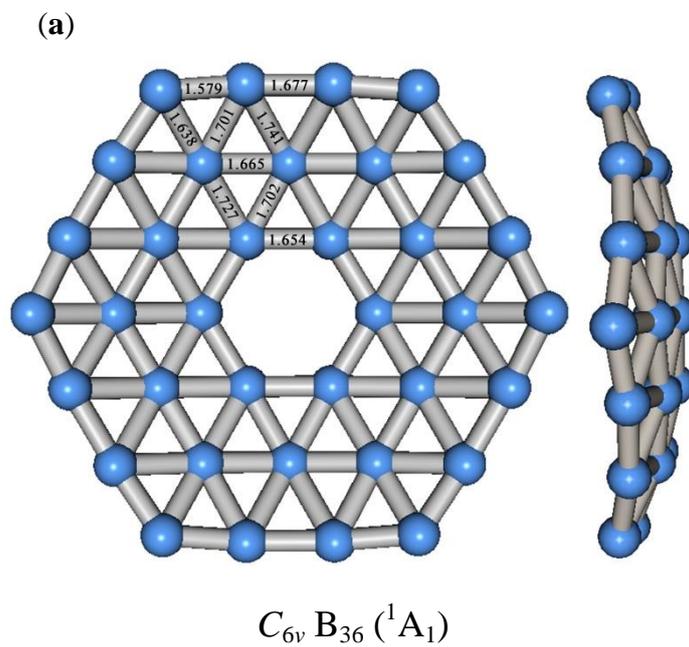
A20 B<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的低能量异构体, 以及它们的对称性、电子态和 B3LYP 最小振动频率。分别在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ(花括号中数据)水平计算它们的相对能量。相对能量单位为 kcal/mol。



A21  $B_3O_4^+$  的低能量异构体，以及它们的对称性、电子态和B3LYP最小振动频率。在B3LYP/aug-cc-pVTZ水平计算它们的相对能量。相对能量单位为kcal/mol。

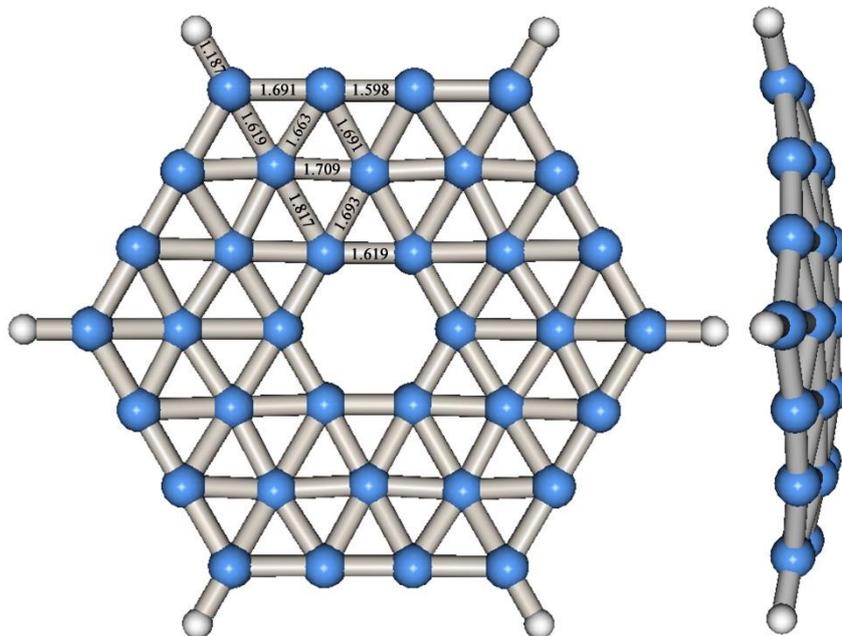


A22 (a)  $C_{6v} B_{36} (^1A_1)$ 和(b)  $C_{2v} B_{36}^- (^2A_1)$ 在PBE0/6-311+G\*水平优化后的结构及键参数。键长单位为Å。

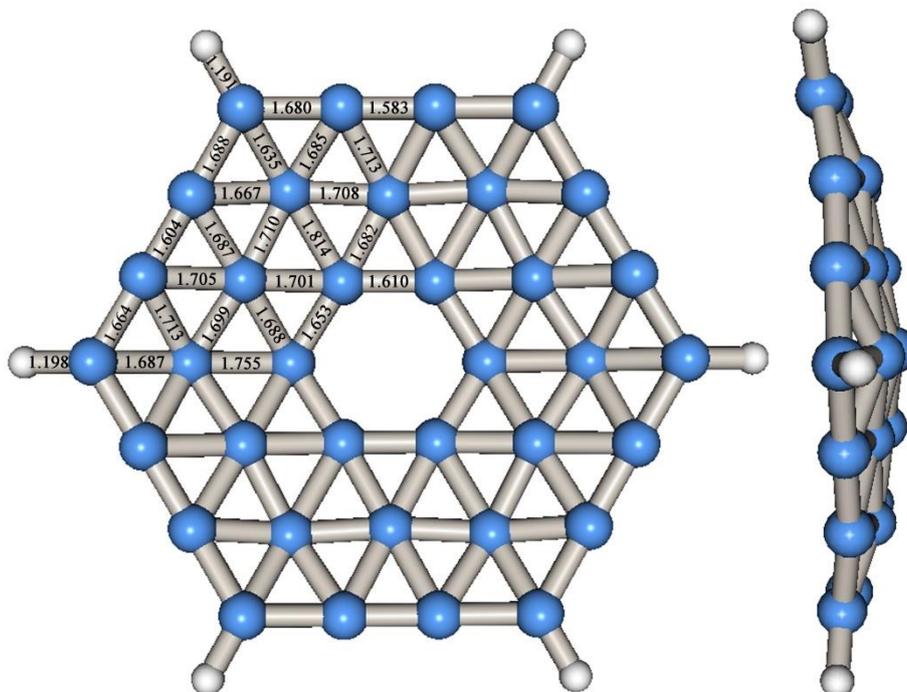


A23 (a)  $C_{6v}$   $B_{36}H_6$  ( ${}^1A_1$ )和(b)  $C_{2v}$   $B_{36}H_6^-$  ( ${}^2A_1$ )在PBE0/6-311+G\*水平优化后的结构及键参数。  
键长单位为Å。

(a)

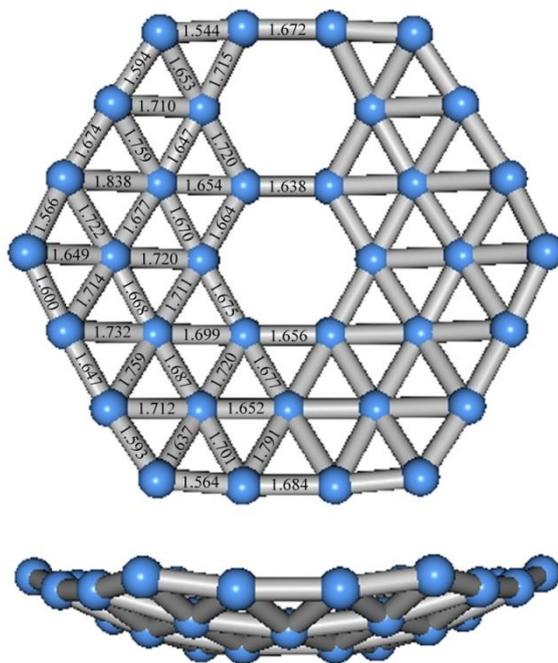
 $C_{6v}$   $B_{36}H_6$  ( ${}^1A_1$ )

(b)

 $C_{2v}$   $B_{36}H_6^-$  ( ${}^2A_1$ )

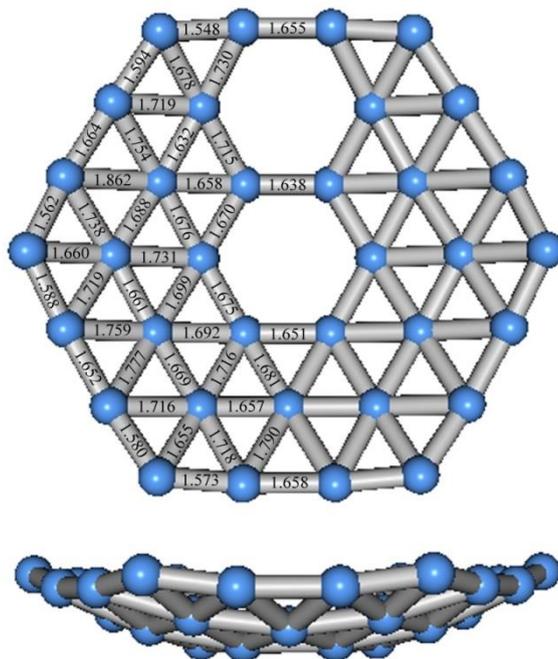
A24 (a)  $C_s B_{35}^- (^1A')$ 和(b)  $C_s B_{35}^- (^2A'')$ 在PBE0/6-311+G\*水平优化后的结构及键参数。键长单位为Å。

(a)



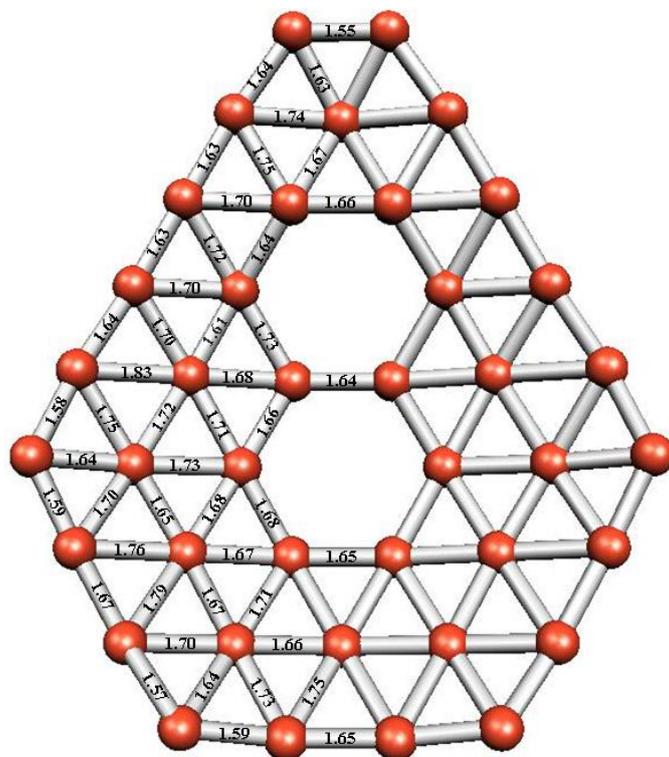
$C_s B_{35}^- (^1A')$

(b)

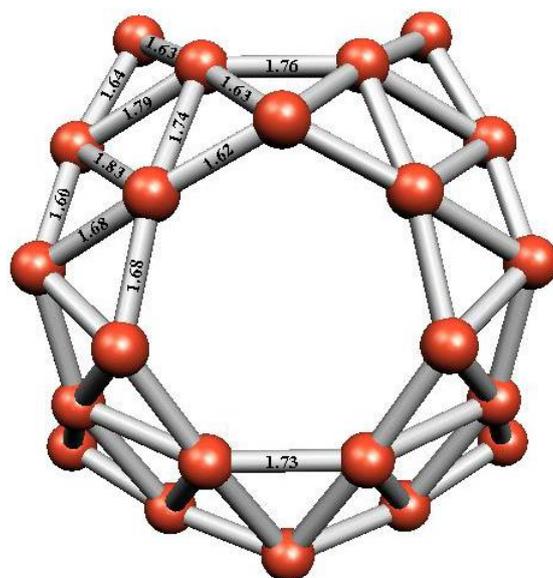


$C_s B_{35}^- (^2A'')$

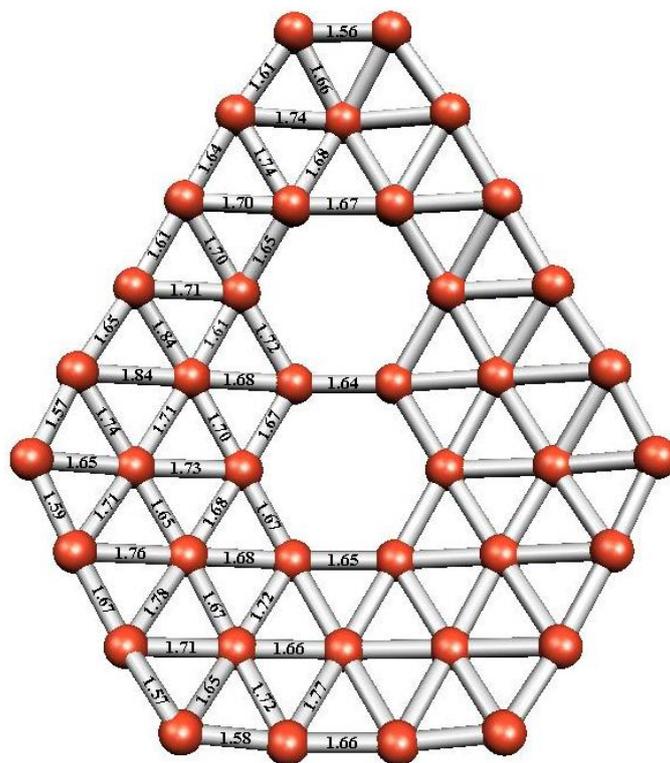
A25 (a)  $C_s B_{40}^- (^2A')$ , (b)  $D_{2d} B_{40}^- (^2B_2)$ , (c)  $C_s B_{40} (^1A')$ 和(d)  $D_{2d} B_{40} (^1A_1)$ 在PBE0/6-311+G\*水平优化后的结构及键参数。键长单位为Å。



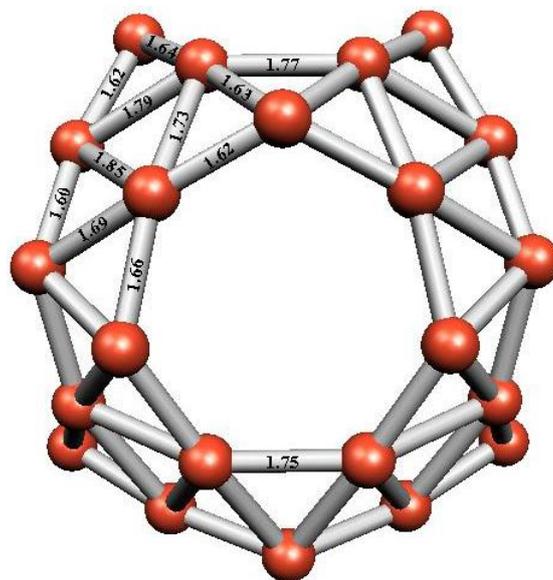
(a)  $C_s B_{40}^- (^2A')$



(b)  $D_{2d} B_{40}^-$



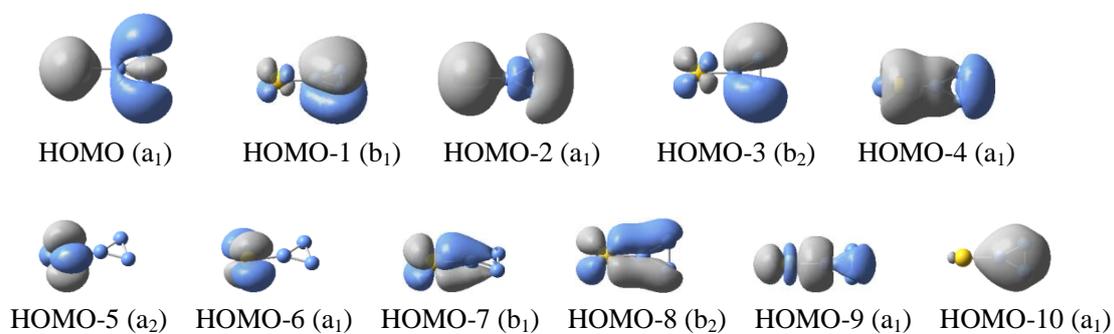
(c)  $C_s B_{40} (^1A')$



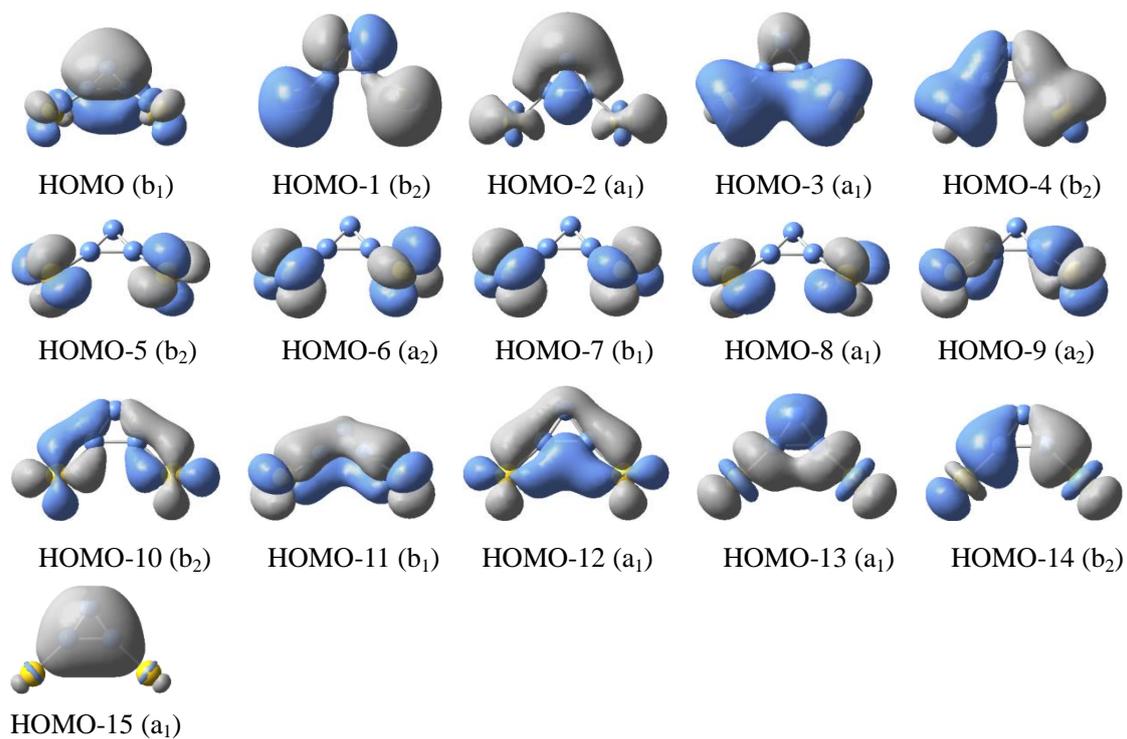
(d)  $D_{2d} B_{40} (^1A_1)$

## 附录 B

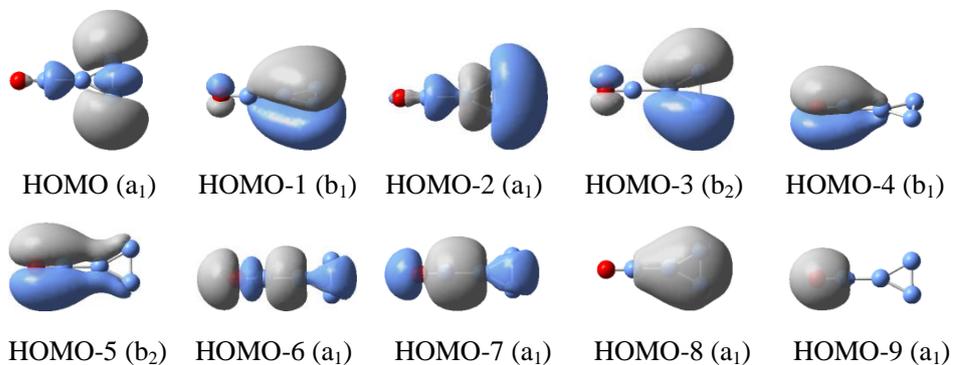
B1  $B_3Au^- (C_{2v}, ^2A_1)$  的价层占据分子轨道。



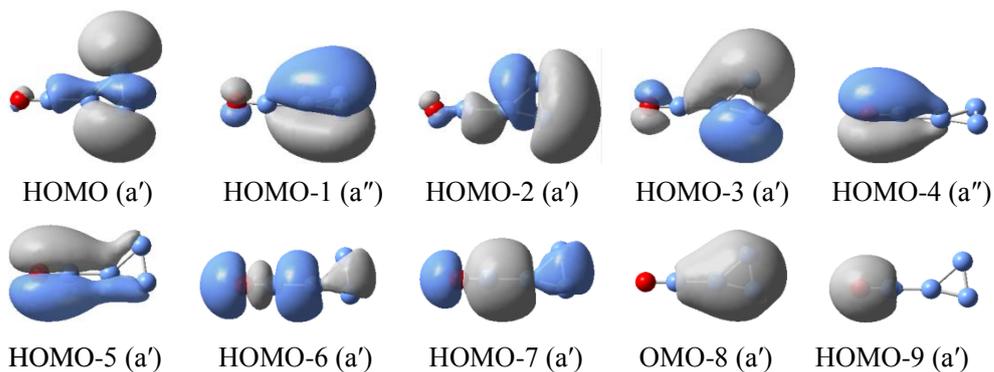
B2  $B_3Au_2^- (C_{2v}, ^1A_1)$  的价层占据分子轨道。



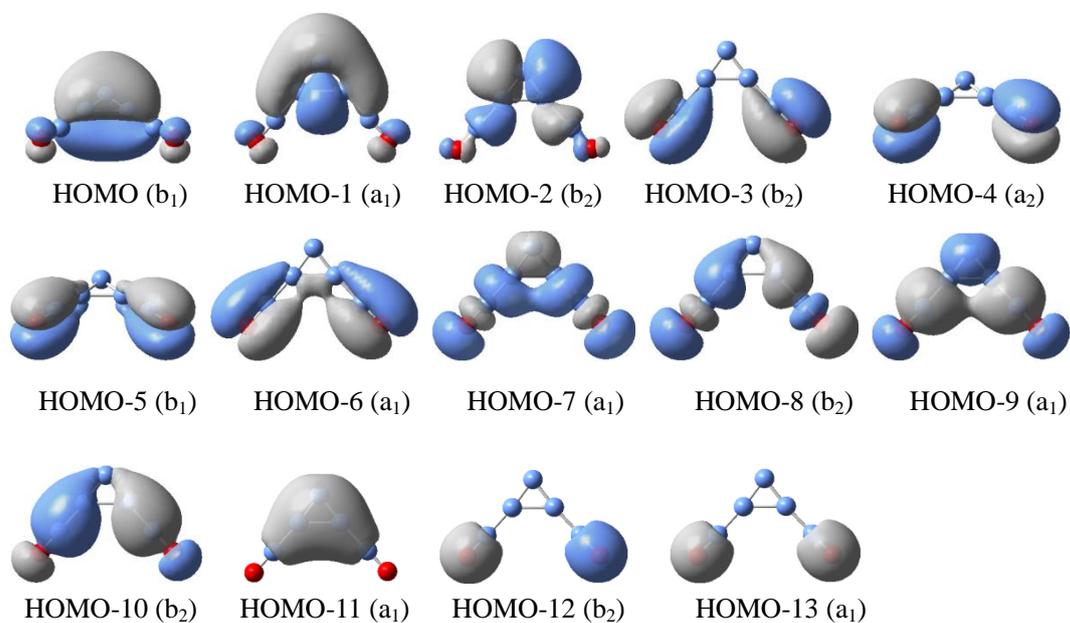
B3  $B_3(BO)^-$  ( $C_{2v}, ^2A_1$ )的价层占据分子轨道。



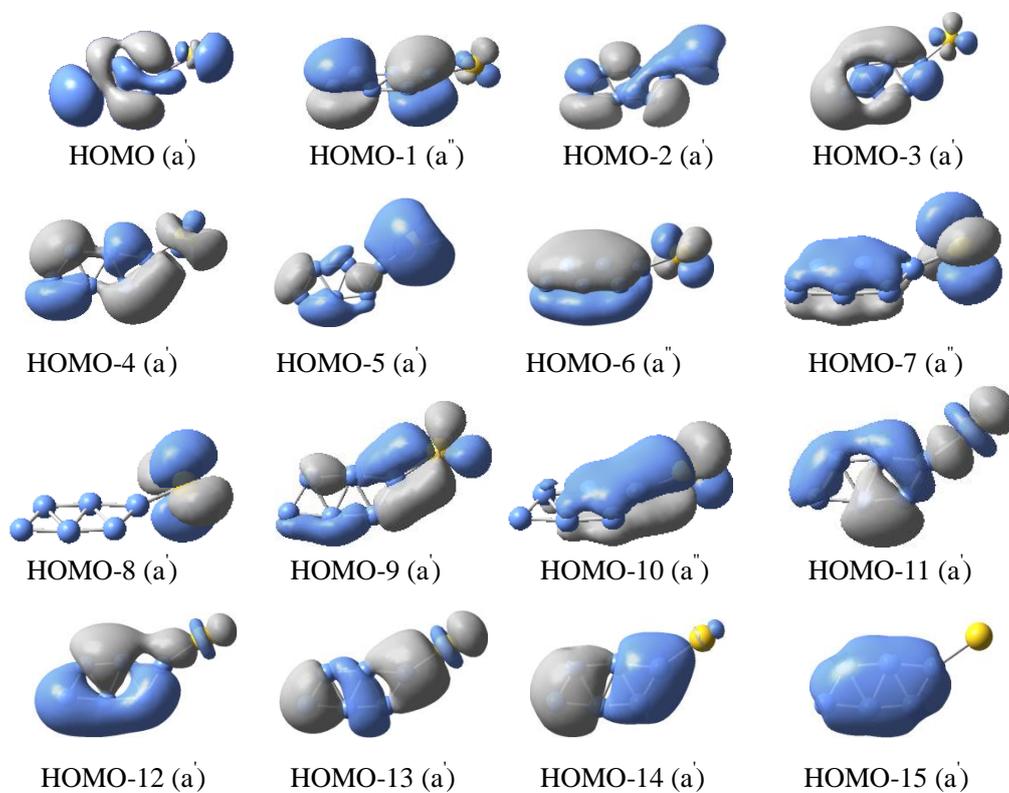
B4  $B_3(BO)^-$  ( $C_s, ^2A'$ )的价层占据分子轨道。



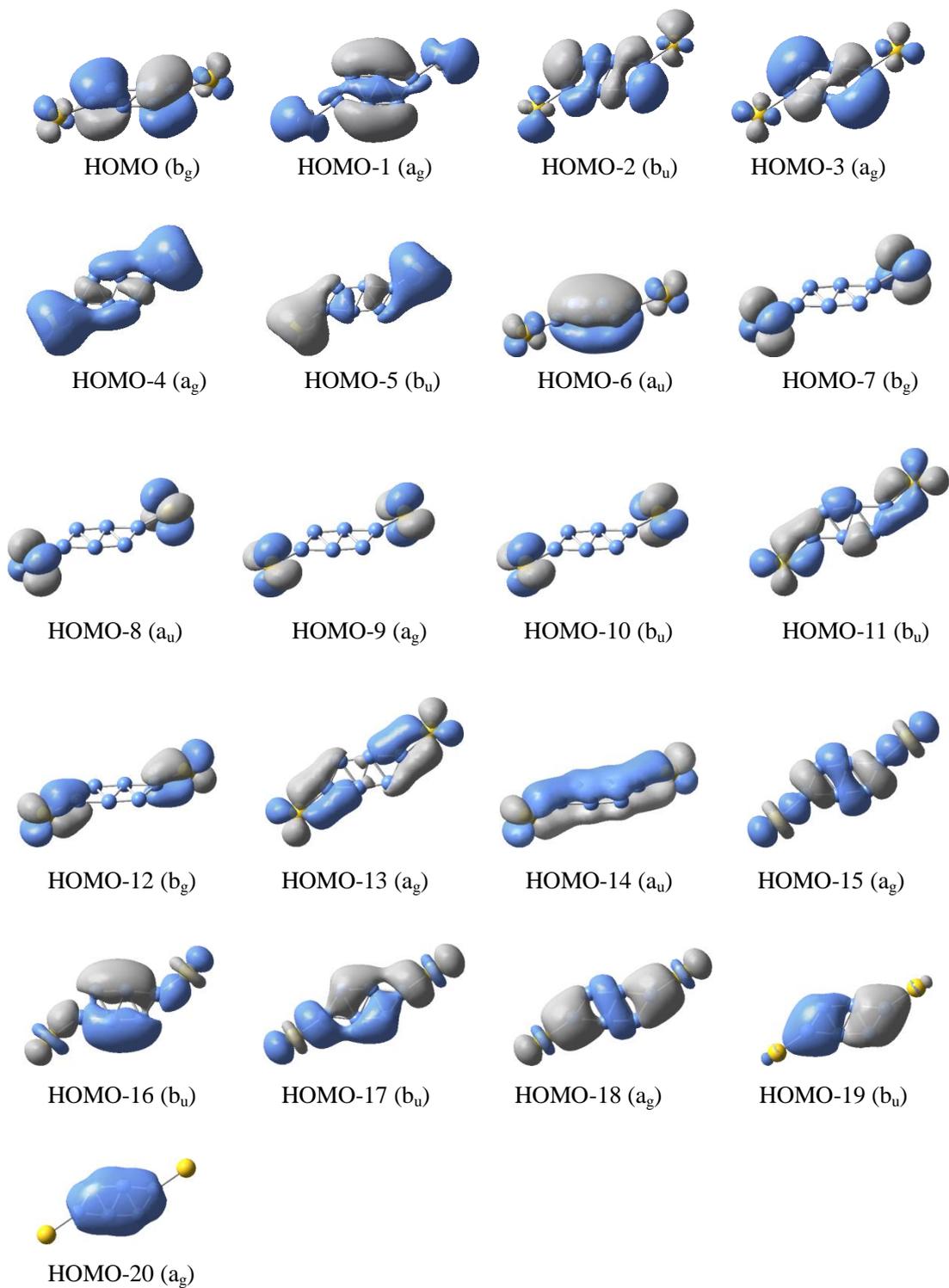
B5  $B_3(BO)_2^-$  ( $C_{2v} \ ^1A_1$ )的价层占据分子轨道。



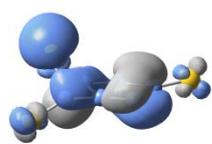
B6  $B_6Au^-$  ( $C_s \ ^3A''$ )的价层占据分子轨道。



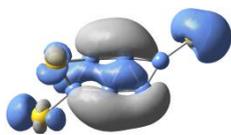
B7 B<sub>6</sub>Au<sub>2</sub><sup>-</sup> (C<sub>2h</sub> <sup>2</sup>B<sub>g</sub>)的价层占据分子轨道。



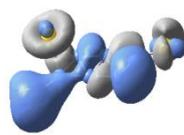
B8 B<sub>6</sub>Au<sub>3</sub><sup>-</sup> (C<sub>1</sub> <sup>1</sup>A)的价层占据分子轨道。



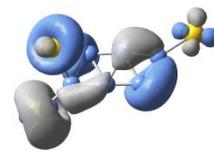
HOMO (a)



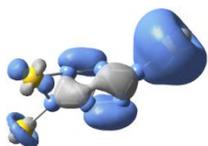
HOMO-1 (a)



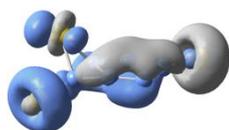
HOMO-2 (a)



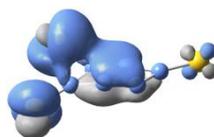
HOMO-3 (a)



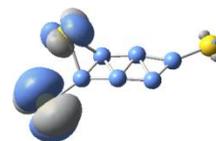
HOMO-4 (a)



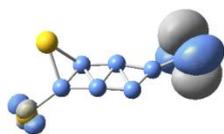
HOMO-5 (a)



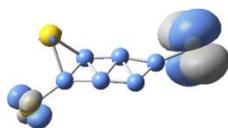
HOMO-6 (a)



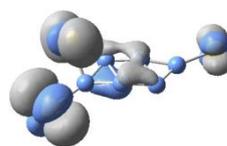
HOMO-7 (a)



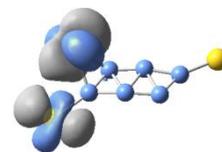
HOMO-8 (a)



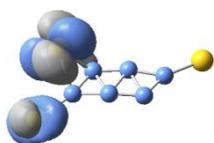
HOMO-9 (a)



HOMO-10 (a)



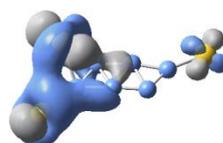
HOMO-11 (a)



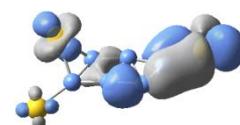
HOMO-12 (a)



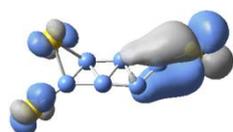
HOMO-13 (a)



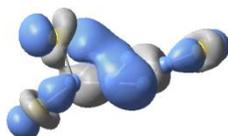
HOMO-14 (a)



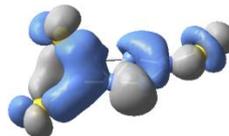
HOMO-15 (a)



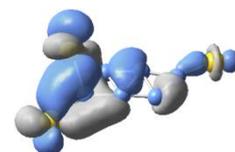
HOMO-16 (a)



HOMO-17 (a)



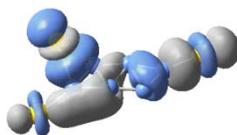
HOMO-18 (a)



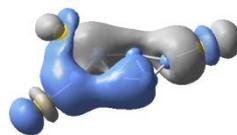
HOMO-19 (a)



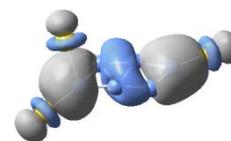
HOMO-20 (a)



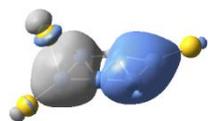
HOMO-21 (a)



HOMO-22 (a)



HOMO-23 (a)

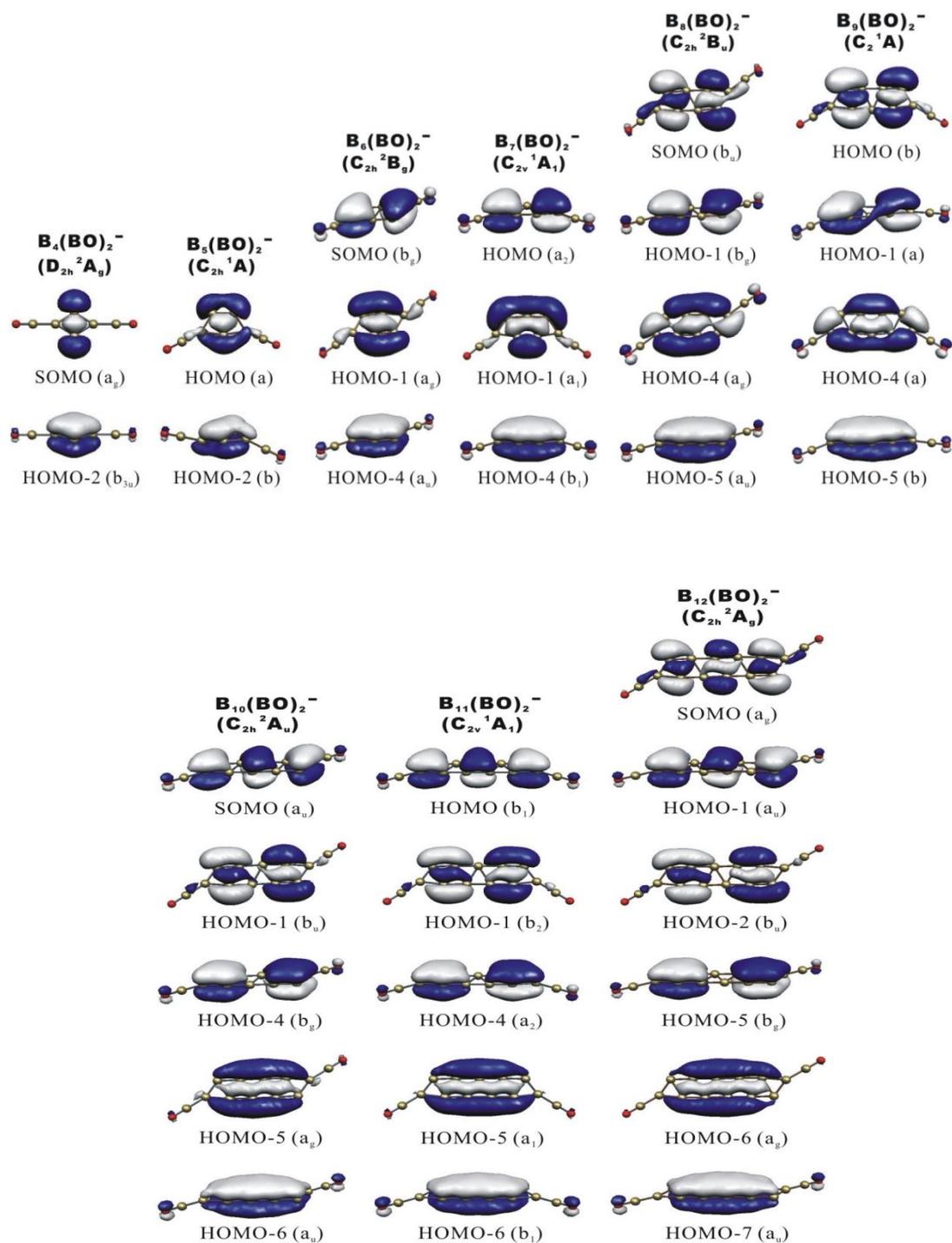


HOMO-24 (a)

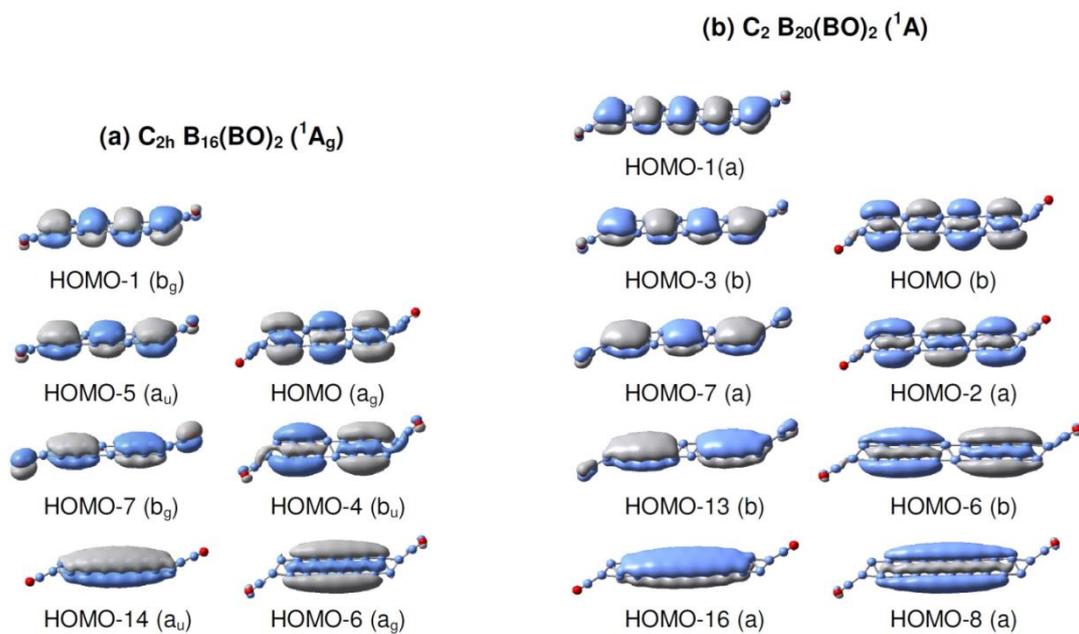


HOMO-25 (a)

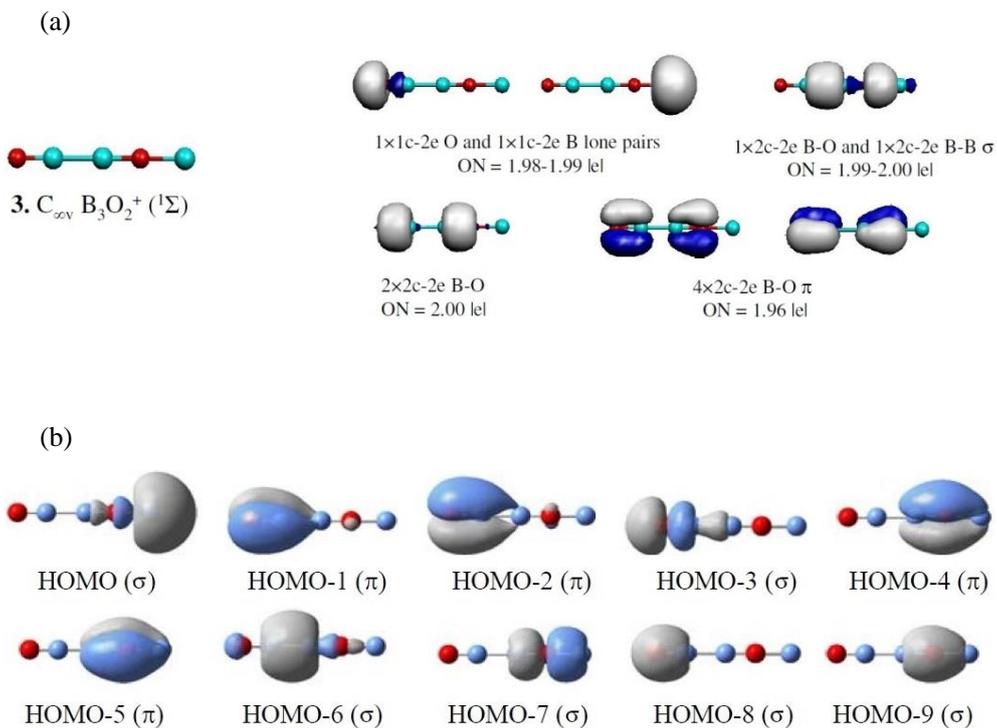
B9  $B_n(\text{BO})_2^-$  ( $n = 4-12$ )全局极小结构的离域 $\pi$ 和离域 $\sigma$ 分子轨道。SOMO 表示单电子占据的HOMO。



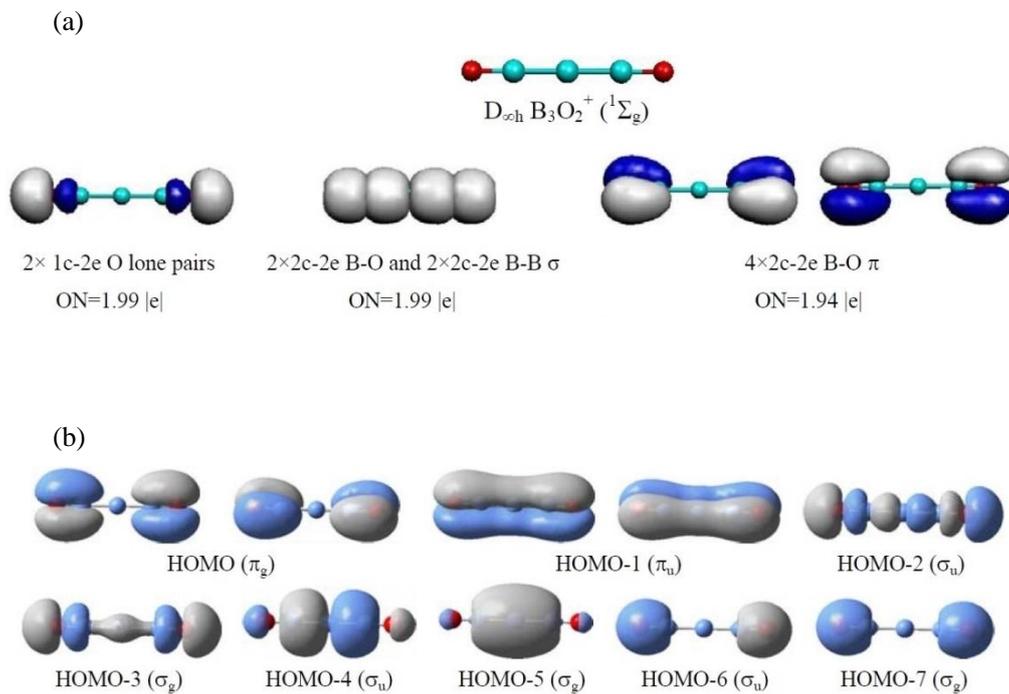
B10  $B_{16}(BO)_2$ 和  $B_{20}(BO)_2$ 的离域 $\pi$ 和离域 $\sigma$ 分子轨道。



B11  $B_3O_2^+$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。

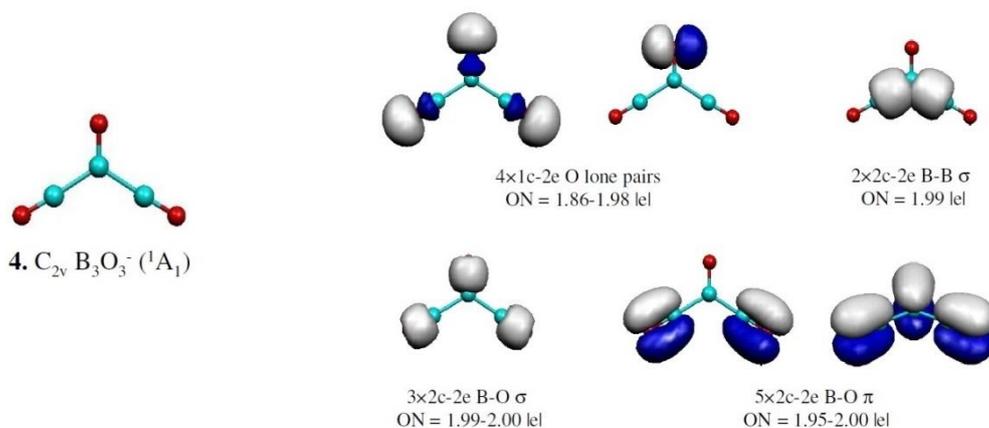


B12  $D_{\infty h}$   $B_3O_2^+$  ( $^1\Sigma_g$ )的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。

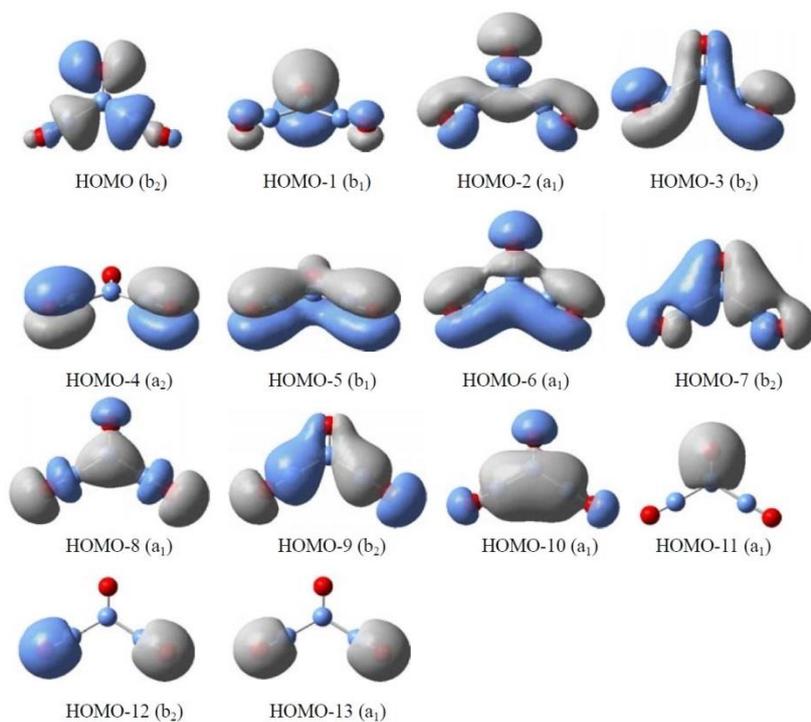


B13  $B_3O_3^-$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。

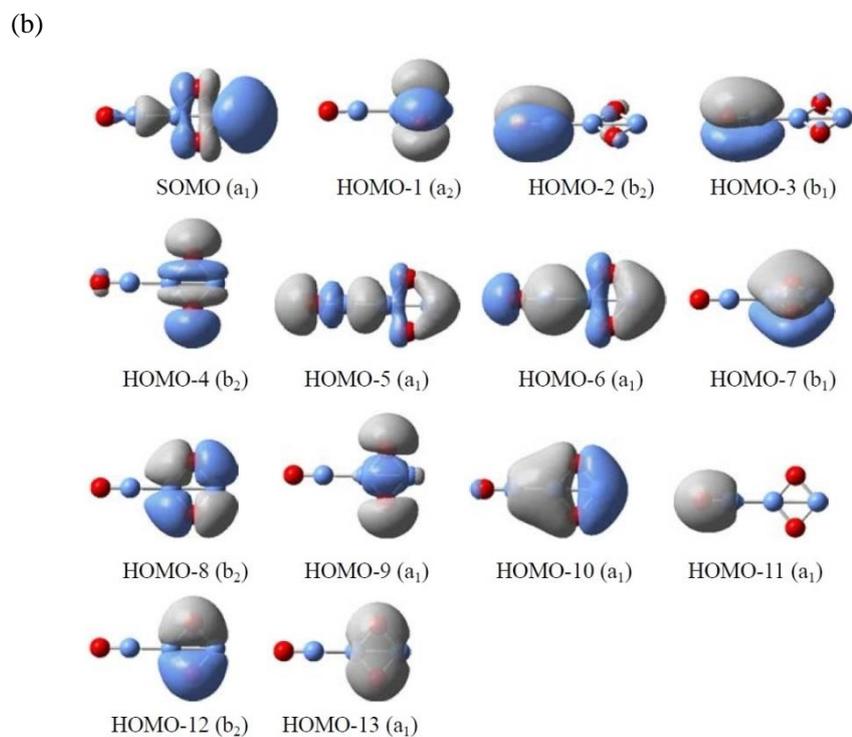
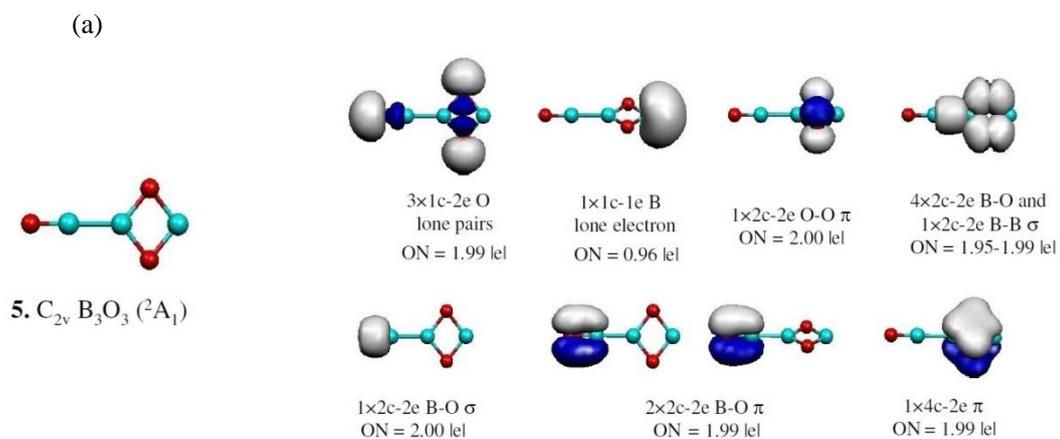
(a)



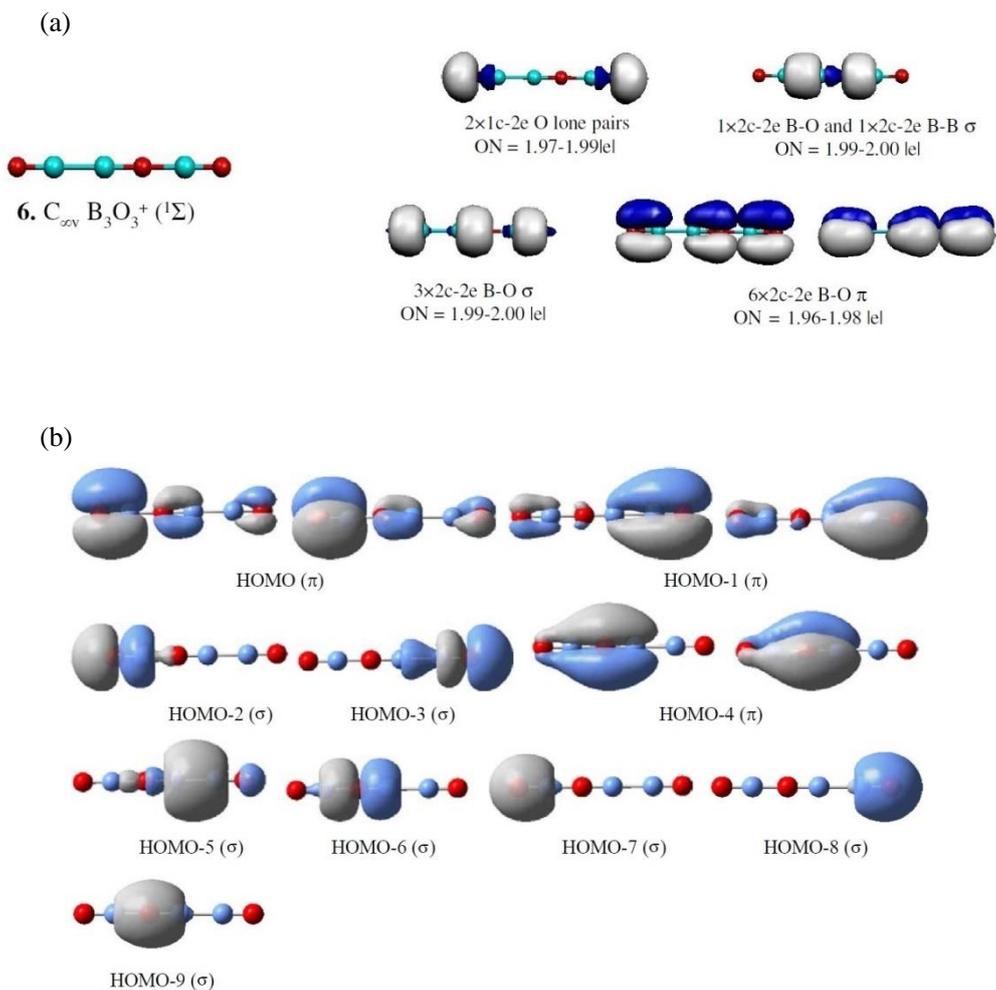
(b)



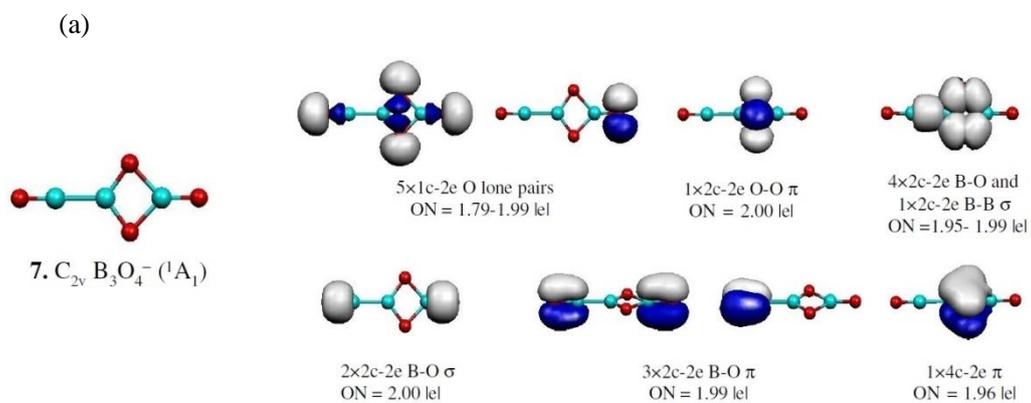
B14  $B_3O_3$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。



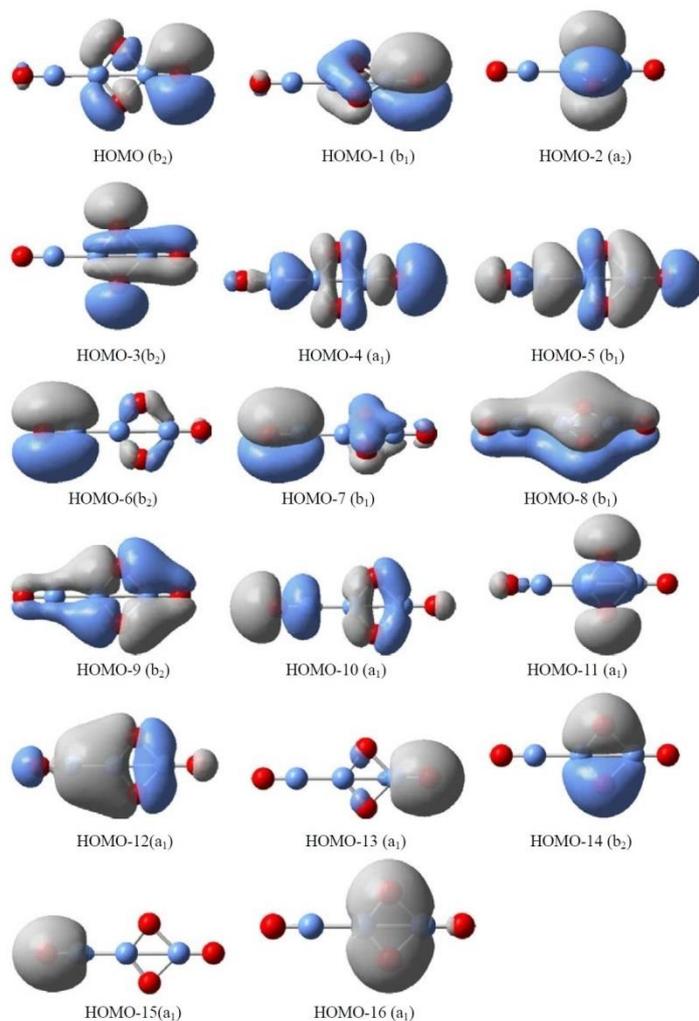
B15  $B_3O_3^+$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。



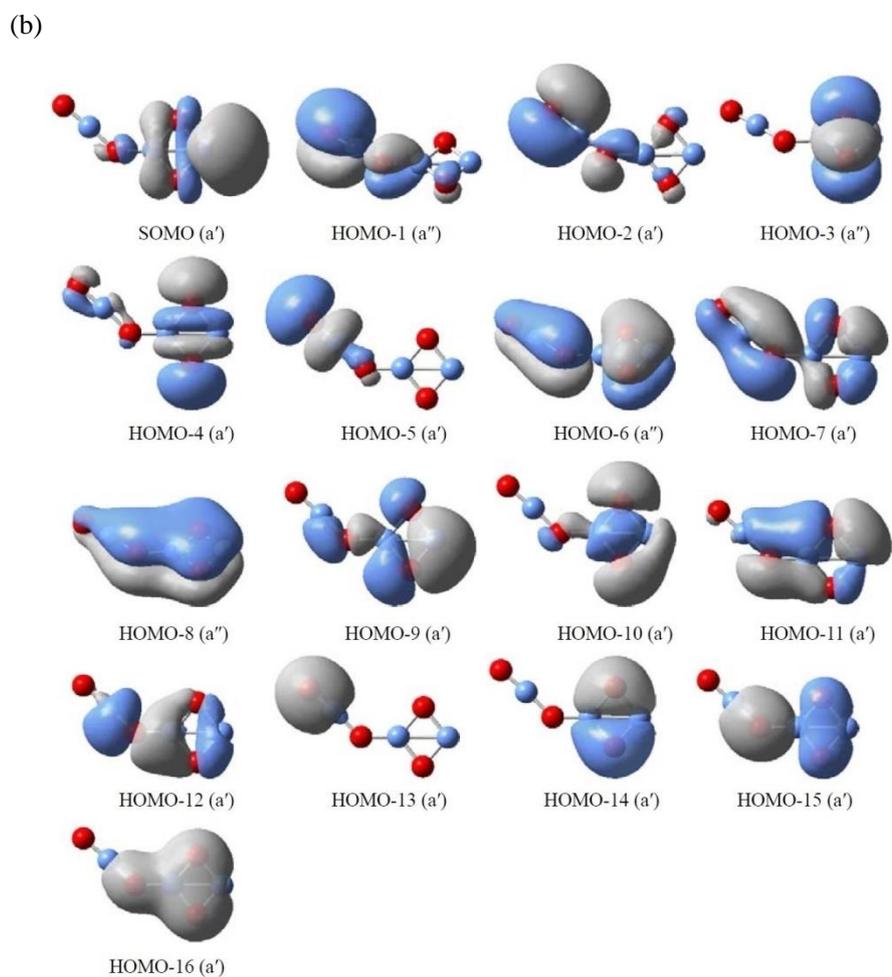
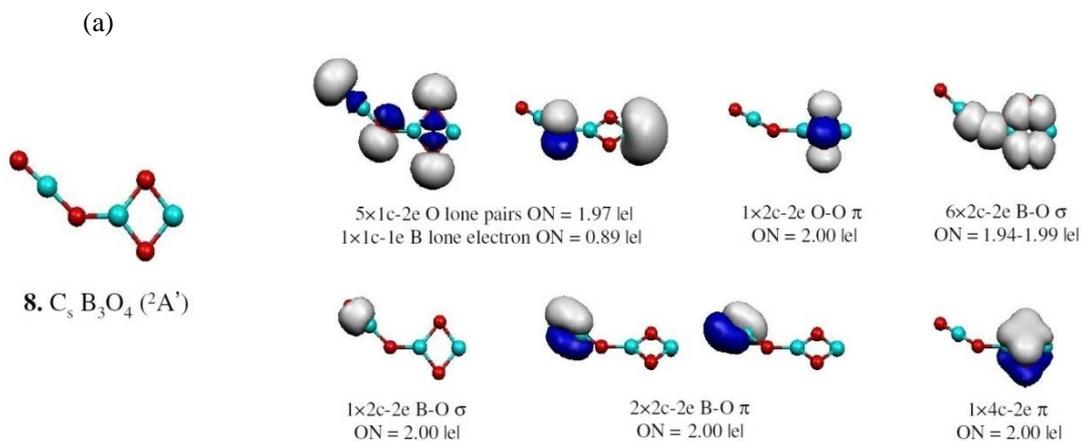
B16  $B_3O_4^-$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。



(b)

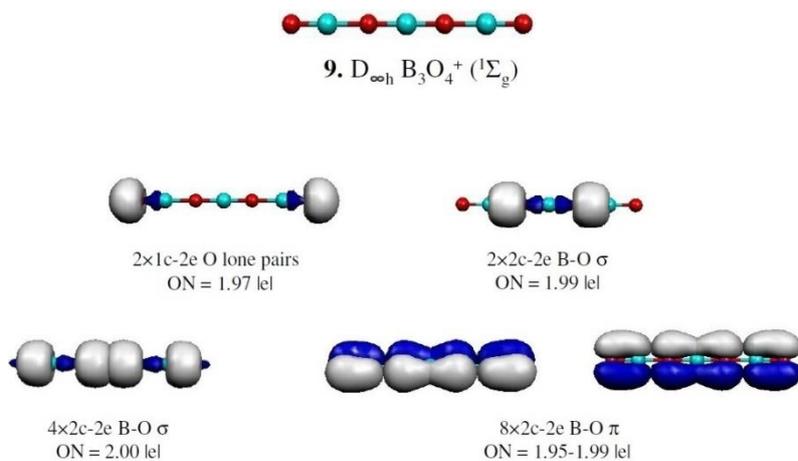


B17 B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。

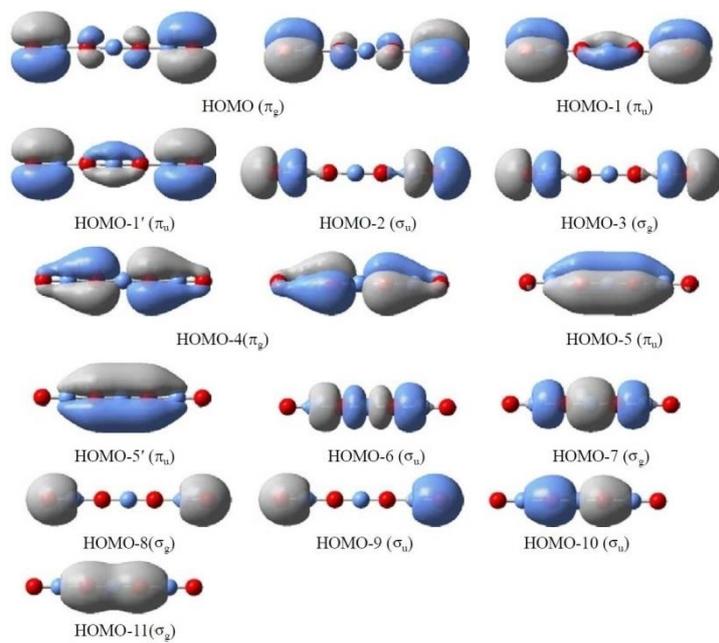


B18  $B_3O_4^+$  团簇全局极小结构的(a) AdNDP成键分析和(b)正则分子轨道(CMOs)。

(a)

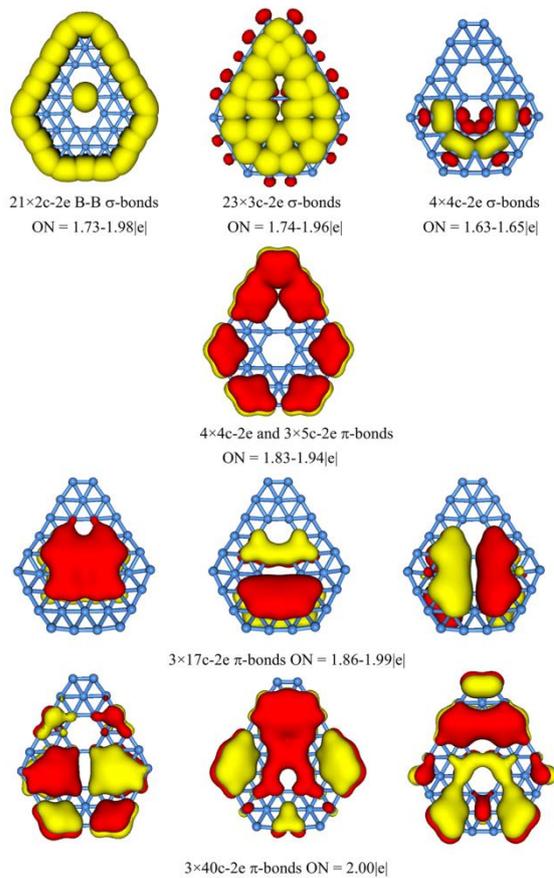


(b)

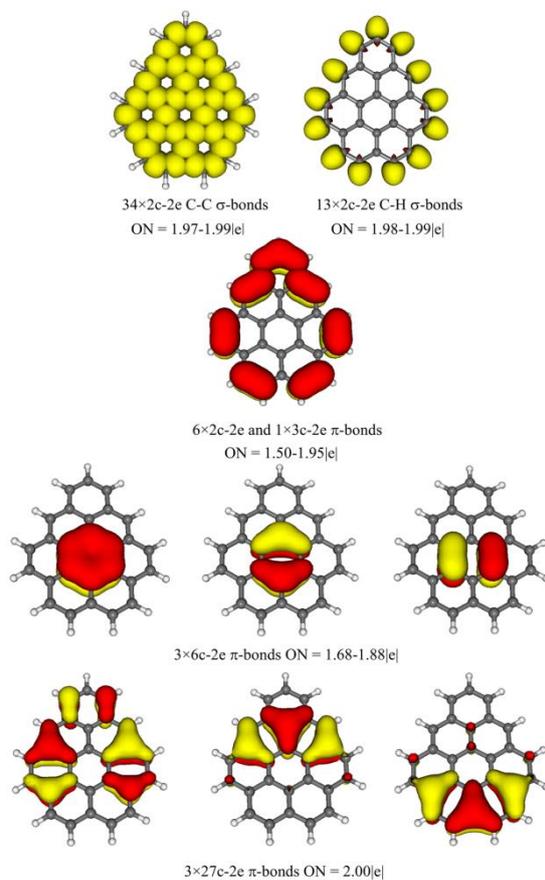


B19 (a)  $C_s B_{40}^{2-}$ 和(b)  $C_{2v} C_{27}H_{13}^+$ 的 AdNDP 成键模式对比。

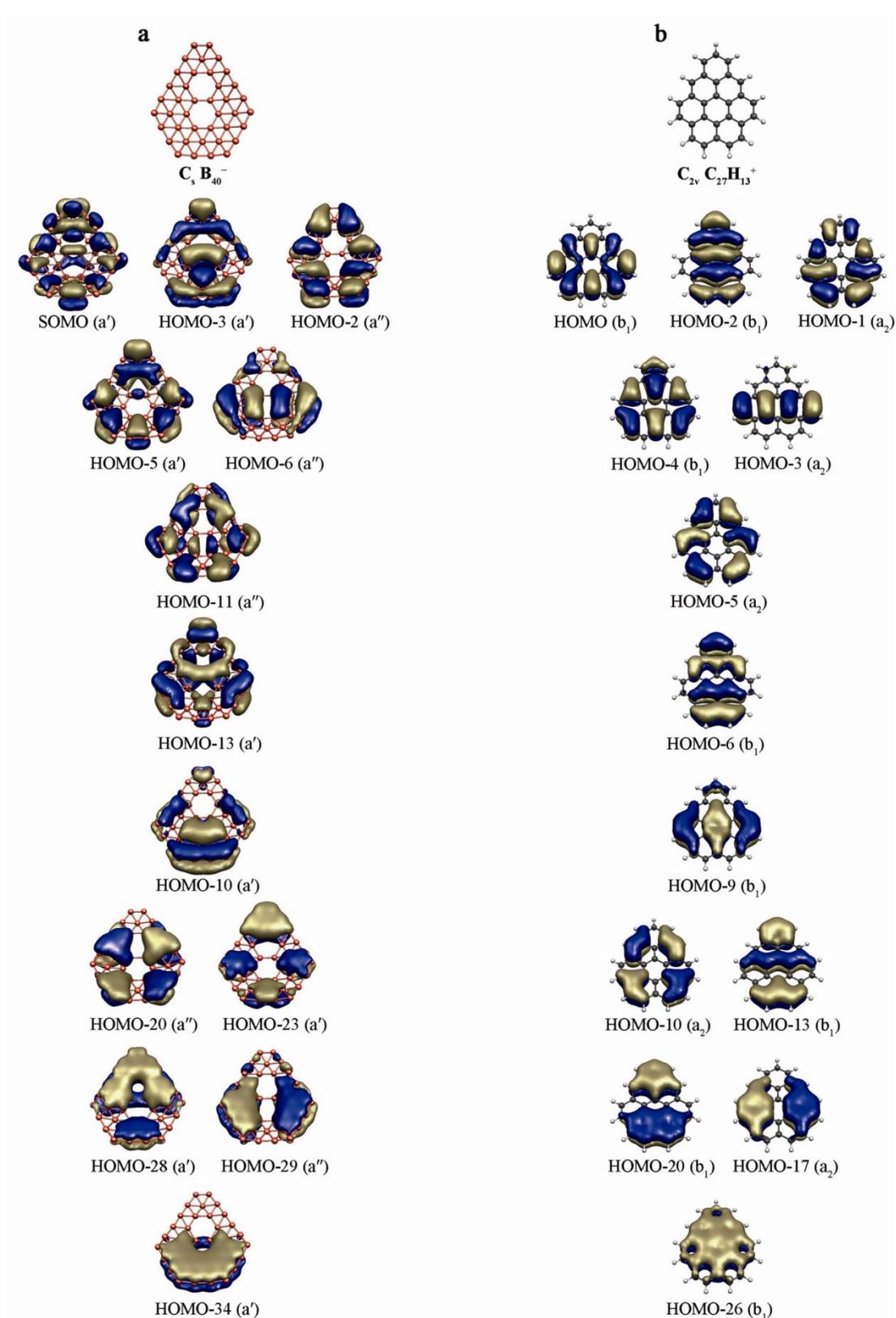
(a)



(b)



B20 (a)  $C_s B_{40}^-$ 和(b)  $C_{2v} C_{27}H_{13}^+$ 的 $\pi$ 分子轨道对比。单占据的 HOMO 轨道被表示为 SOMO。





## 附录 C

C1 光电子能谱实验测量所得  $B_4O^-$  的绝热、垂直电子剥离能(单位为 eV)与  $C_s B_3(BO)^-$  (附录 A3 第二稳定异构体)在广义 Koopmans 定理和含时密度泛函 TD-B3LYP 方法下计算所得绝热、垂直电子剥离能对比。

exptl		theo (GKT)		theo (TD-B3LYP)	
feature	<i>ADE/VDE</i> <sup>a,b</sup>	MO <sup>d</sup>	<i>ADE/VDE</i> <sup>b,c</sup>	final state	<i>ADE/VDE</i> <sup>b</sup>
X	2.71 (2)/2.71 (2)	a' ( $\alpha$ )	2.90/3.12 (S) <sup>d</sup>	<sup>1</sup> A'	2.90/3.12
A	3.88 (3)	a" ( $\beta$ )	3.90 (T)	<sup>3</sup> A"	3.61
B	4.04 (3)	a" ( $\alpha$ )	4.01 (S)	<sup>3</sup> A'	3.96
C	4.43 (5)	a' ( $\beta$ )	4.36 (T)	<sup>1</sup> A"	4.37
		a' ( $\alpha$ )	4.56 (S)	<sup>3</sup> A'	4.38
D	4.85 (3)	a' ( $\beta$ )	5.15 (T)	<sup>1</sup> A'	5.06
E	~5.2				
F	5.80 (2)	a' ( $\alpha$ )	6.03 (S)	<sup>1</sup> A'	6.78

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 斜体数字代表基态 ADE, 也就是中性团簇对应的电子亲和能。

<sup>c</sup> 被剥离电子的轨道出处; “ $\alpha$ ”和“ $\beta$ ”代表轨道自旋; “S”, “D”和“T”分别代表单重态, 二重态和三重态。

<sup>d</sup> 在 CCSD(T)//B3LYP/B/aug-cc-pVTZ 水平上计算得到的  $C_s B_4O^-$  的基态 ADE/VDE 分别为 2.62/2.81 eV。

C2 在  $B_3$  三角形几何中心之上  $1\text{\AA}$  处计算所得  $B_3Au_n^-$  和  $B_3(BO)_n^-$  ( $n = 1-2$ )及其对应中性团簇全局极小结构的 NICS 值, 单位 ppm。

	$B_3Au$	$B_3Au_2$	$B_3(BO)$	$B_3(BO)_2$
Neutral	-21	-6	-18	-2
Anion	-16	-16	-8 <sup>a</sup>	-12

<sup>a</sup> 基于图 3.5 结构  $5 C_{2v} B_3(BO)^- (^2A_1)$ 。

C3 光电子能谱实验测量所得 $B_xO_2^-$  ( $x = 7-10$ )的绝热、垂直电子剥离能(单位为eV)与各体系全局极小结构在含时密度泛函TD-B3LYP方法下计算所得绝热、垂直电子剥离能对比。

Species	Feature	ADE (exptl) <sup>a,b</sup>	VDE (exptl) <sup>a</sup>	Final state	ADE (theor) <sup>c</sup>	VDE (theor) <sup>c</sup>
$B_7O_2^-$	X	3.90 (3)	4.01 (3)	$^2A$	3.69/3.61	3.89/3.82
	A		5.29 (5)	$^2B$		5.33
	B		~6.0	$^2B$		5.97
			$^2A$	6.10		
$B_8O_2^-$	X	4.07 (2)	4.07 (2) <sup>d</sup>	$^1A_g$	4.12/3.87	4.21/3.99
	A		4.84 (5)	$^3B_g$		4.66
	B		5.29 (2)	$^1B_g$		4.90
	C			$^3A_u$		5.27
	D		5.55 (5)	$^1A_u$		5.75
				$^3B_g$		5.87
		5.95 (5)	$^3B_u$	6.02		
$B_9O_2^-$	X	4.61 (3)	4.61 (3) <sup>e</sup>	$^2A_2$	4.50/4.42	4.60/4.57
	A		5.46 (5)	$^2A_2$		5.35
				$^2A_2$		5.58
				$^2B_1$		6.31
$B_{10}O_2^-$	X	3.50 (5)	3.62 (5)	$^1A_g$	3.56/3.31	3.71/3.42
	A		5.36 (5)	$^3A_u$		5.11
				$^3B_u$		5.18
				$^1A_u$		5.43
	B		6.00 (5)	$^3A_g$		5.53
				$^3B_u$		5.82
				$^1B_u$		6.21
				$^1A_g$		6.32

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 中性团簇电子亲和能。

<sup>c</sup> 正体数字代表TD-B3LYP计算结果，斜体数字代表CCSD(T)水平计算结果。

<sup>d</sup> 中性团簇对称振动模：890 ± 40和1620 ± 40 cm<sup>-1</sup>。

<sup>e</sup> 中性团簇对称振动模：680 ± 60和1320 ± 40 cm<sup>-1</sup>。

C4 光电子能谱实验测量所得 $B_xO_2^-$  ( $x = 11-14$ )的绝热、垂直电子剥离能(单位为eV)与各体系全局极小结构及 $B_{11}O_2^-$ 第二异构体在含时密度泛函TD-B3LYP方法下计算所得绝热、垂直电子剥离能对比。

Species	Feature	ADE (exptl) <sup>a,b</sup>	VDE (exptl) <sup>a</sup>	Final state	ADE (theor) <sup>c</sup>	VDE (theor) <sup>c</sup>
$B_{11}O_2^-$	X	3.98 (5)	4.06 (5)	$^2B$	3.86/3.80	3.98/3.90
	A <sup>d</sup>	4.45 (5) <sup>d</sup>	4.81 (5) <sup>d</sup>	$^2A^d$	4.22/4.22 <sup>d</sup>	4.59/4.58 <sup>d</sup>
	B <sup>d</sup>		5.11 (3) <sup>d</sup>	$^2A^d$		5.07 <sup>d</sup>
	C		~5.6	$^2B$		5.64
	D		~6.0	$^2A$		5.79
$B_{12}O_2^-$	X	4.33 (3)	4.33 (3)	$^1A_g$	4.28/4.07	4.39/4.23
	A		4.49 (3) <sup>e</sup>	$^3B_g$		4.50
	B		~5.4-6.2	$^1B_g$		4.56
				$^3B_u$		5.86
				$^3A_u$		5.94
				$^3A_g$		6.07
				$^1A_u$		6.20
$B_{13}O_2^-$	X	4.80 (3)	4.80 (3)	$^2B_1$	4.65/4.60	4.74/4.76
	A		4.95 (3) <sup>f</sup>	$^2A_2$		4.93
	B		~5.6-6.2	$^2B_1$		6.08
$B_{14}O_2^-$	X	3.67 (5)	3.72 (5)	$^1A_g$	3.68/3.47	3.78/3.53
	A		~5.2	$^3B_u$		4.92
	B		~5.9	$^3A_u$		5.14
				$^1A_u$		5.37
				$^3B_u$		5.89
				$^3A_g$		5.91
			$^1B_u$		5.95	

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 中性团簇电子亲和能。

<sup>c</sup> 正体数字代表TD-B3LYP计算结果, 斜体数字代表CCSD(T)水平计算结果。

<sup>d</sup> 第二异构体的电子跃迁能。TD-B3LYP水平, 终态为 $^2A$ 和 $^2A$ 的高结合能区域VDE值分别为5.87和6.01 eV。

<sup>e</sup> 中性团簇对称振动模:  $1200 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ 。

<sup>f</sup> 中性团簇对称振动模:  $1060 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ 。

C5 光电子能谱实验测量所得  $B_xO_2$  ( $x = 8, 9, 12-13$ ) 的振动频率与中性基态结构理论计算振动频率对比。

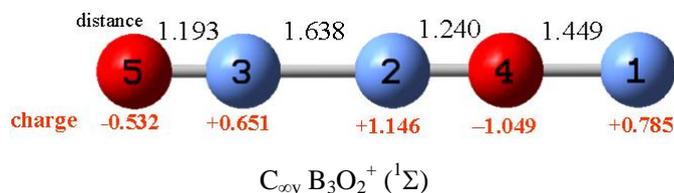
Species	Feature	Vib. freq. (exptl) <sup>a</sup>	Vib. freq. (B3LYP) <sup>b</sup>	Description
$B_8O_2$	X	890 (40)	849	Breathing of two end $B_3$ units
		1620 (40)	1451	Breathing of central $B_4$ unit
$B_9O_2$	X	680 (60)	633	Breathing of central $B_3$ unit
		1320 (40)	1267	Stretching involving the central BB in the long chain
$B_{12}O_2$	A	1200 (80) <sup>c</sup>	1218	Breathing of two end $B_4$ units
$B_{13}O_2$	A	1060 (80) <sup>c</sup>	950	Central BB stretching in the long chain
			1187	Breathing of two end $B_4$ units

<sup>a</sup> 圆括号里的数字代表实验误差。

<sup>b</sup> 中性基态结构理论计算所得频率值。

<sup>c</sup> 该值参考各自中性团簇的第一激发态，跟中性团簇基态可能有所差别。

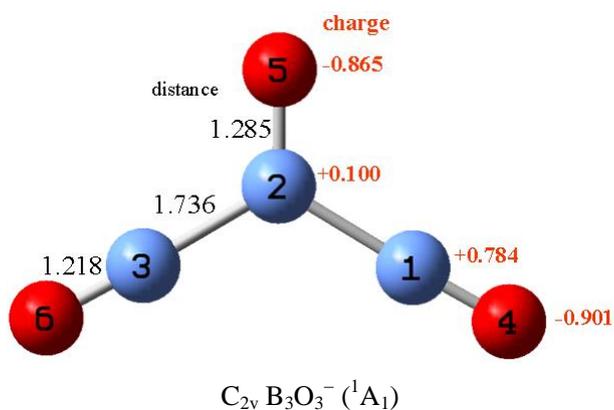
C6  $C_{\infty v} B_3O_2^+$  ( $3, {}^1\Sigma$ ) 在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory) 键级和自然原子价。键长单位是 Å，自然电荷单位是 |e|。



		Natural Bond Order				Natural Atomic Valency				
		$B_1-O_4$	$B_2-B_3$	$B_2-O_4$	$B_3-O_5$	$O_5$	$B_3$	$B_2$	$O_4$	$B_1$
NRT	t <sup>a</sup>	1.03	1.03	2.93	2.97	2.97	3.99	3.95	3.97	1.03
	c	0.17	0.93	0.72	1.39	1.39	2.32	1.65	0.89	0.17
	i	0.86	0.10	2.21	1.58	1.58	1.67	2.30	3.08	0.86

<sup>a</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

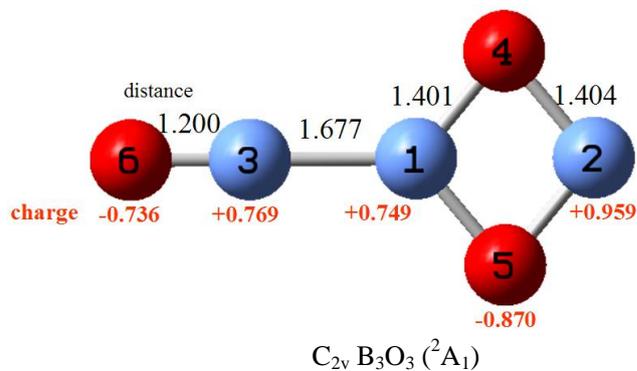
C7  $C_{2v}$   $B_3O_3^-$  ( $4, {}^1A_1$ ) 在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory) 键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是  $|e|$ 。



		Natural Bond Order					Natural Atomic Valencies			
		B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	O <sub>3</sub> -O <sub>6</sub>	O <sub>6</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	O <sub>5</sub>
NRT	t <sup>a</sup>	0.98	0.98	2.98	2.04	2.98	2.98	3.96	4.00	2.04
	c	0.90	0.90	1.08	0.95	1.08	1.08	1.98	2.75	0.95
	i	0.08	0.08	1.90	1.09	1.90	1.90	1.98	1.25	1.09

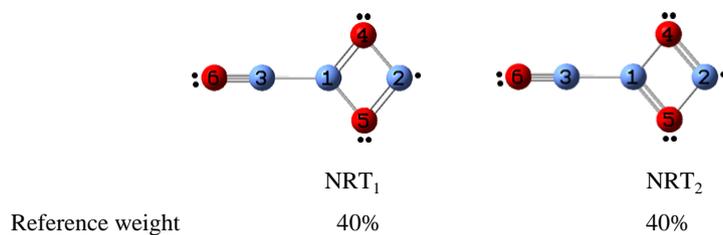
<sup>a</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

C8  $C_{2v}$   $B_3O_3$  ( $5, {}^2A_1$ )在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory)键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是|e|。



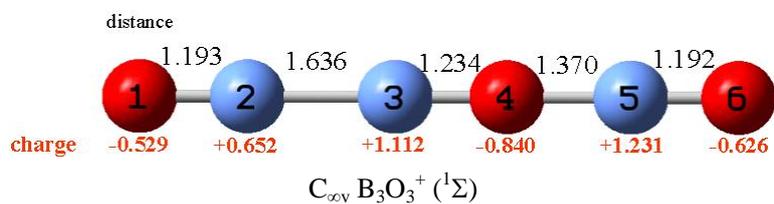
		Natural Bond Order						Natural Atomic Valency					
		B <sub>1</sub> -B <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>6</sub>	O <sub>6</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub>
NRT <sup>a</sup>	t <sup>b</sup>	0.99	1.45	1.45	1.46	1.46	3.00	3.00	3.98	3.88	2.91	2.91	2.92
	c	0.95	0.49	0.49	0.42	0.42	1.23	1.23	2.18	1.93	0.91	0.91	0.84
	i	0.04	0.96	0.96	1.04	1.04	1.77	1.77	1.80	1.95	2.00	2.00	2.08

<sup>a</sup>  $C_{2v}$   $B_3O_3$  ( ${}^2A_1$ )拥有两个主要的共振结构 NRT<sub>1</sub> and NRT<sub>2</sub>。



<sup>b</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

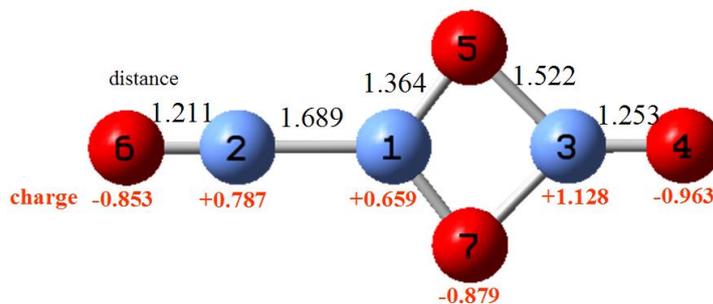
C9  $C_{\infty v} B_3O_3^+$  ( $6, {}^1\Sigma$ ) 在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory) 键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是  $|e|$ 。



		Natural Bond Order					Natural Atomic Valencies					
		B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> -B <sub>3</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>5</sub> -O <sub>6</sub>	O <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	O <sub>6</sub>
NRT	t <sup>a</sup>	2.97	1.02	2.91	1.04	2.95	2.97	3.99	3.93	3.95	4.00	2.95
	c	1.40	0.93	0.72	0.34	1.31	1.40	2.32	1.65	1.06	1.65	1.31
	i	1.57	0.09	2.19	0.70	1.64	1.57	1.67	2.28	2.89	2.35	1.64

<sup>a</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

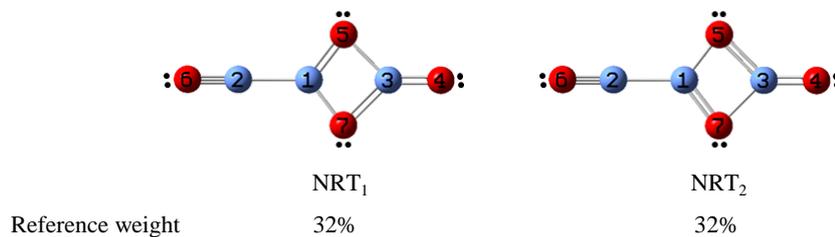
C10  $C_{2v}$   $B_3O_4^-$  ( $7, {}^1A_1$ )在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory)键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是|e|。



$C_{2v} B_3O_4^- ({}^1A_1)$

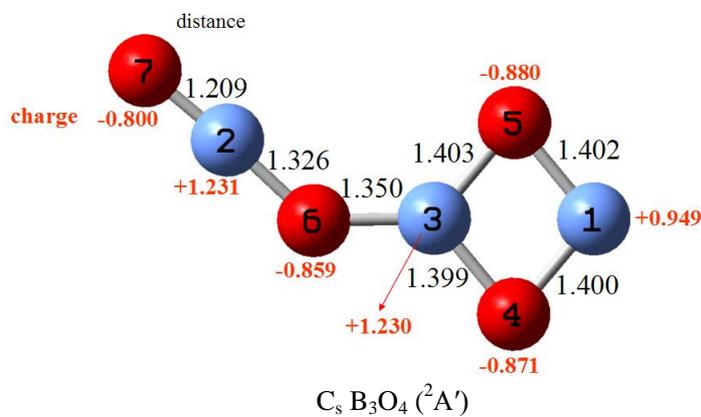
		Natural Bond Order							Natural Atomic Valency						
		B <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>7</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	O <sub>6</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	O <sub>5</sub>	O <sub>7</sub>	B <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
NRT <sup>a</sup>	t <sup>b</sup>	0.99	1.47	1.47	2.99	2.04	1.38	1.38	2.99	3.98	3.93	2.86	2.86	4.81	2.04
	c	0.95	0.53	0.53	1.13	0.82	0.34	0.34	1.13	2.08	2.01	0.88	0.88	1.51	0.82
	i	0.04	0.94	0.94	1.86	1.22	1.04	1.04	1.86	1.90	1.92	1.98	1.98	3.30	1.22

<sup>a</sup>  $C_{2v} B_3O_4^- ({}^1A_1)$ 拥有两个主要的共振结构 NRT<sub>1</sub> and NRT<sub>2</sub> NRT<sub>1</sub> and NRT<sub>2</sub>。



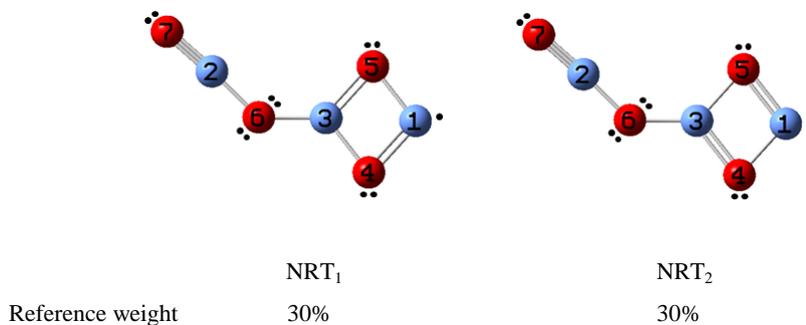
<sup>b</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

C11  $C_s B_3O_4$  ( $8, {}^2A'$ ) 在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory)键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是  $|e|$ 。



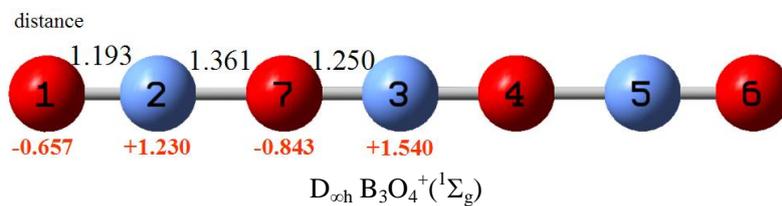
		Natural Bond Order						Natural Atomic Valencies							
		B <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>5</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>6</sub>	O <sub>7</sub>	B <sub>2</sub>	O <sub>6</sub>	B <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	B <sub>1</sub>
NRT <sup>a</sup>	t <sup>b</sup>	1.47	1.47	1.08	2.91	1.42	1.42	1.04	2.91	3.99	2.12	3.88	2.89	2.89	2.93
	c	0.43	0.43	0.39	1.16	0.48	0.48	0.40	1.16	1.56	0.79	1.36	0.91	0.90	0.85
	i	1.04	1.04	0.69	1.75	0.94	0.94	0.64	1.75	2.43	1.33	2.52	1.98	1.98	2.08

<sup>a</sup>  $C_s B_3O_4 ({}^2A')$  拥有两个主要的共振结构 NRT<sub>1</sub> and NRT<sub>2</sub> NRT<sub>1</sub> and NRT<sub>2</sub>。



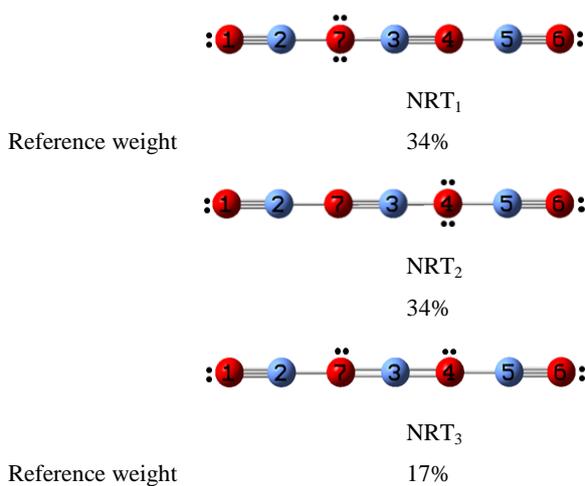
<sup>b</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

C12  $D_{\infty h}$   $B_3O_4^+(9, ^1\Sigma_g)$  在 B3LYP/aug-cc-pvtz 水平的 NRT(Natural Resonance Theory)键级和自然原子价。键长单位是 Å, 自然电荷单位是|e|。



		Natural Bond Order					Natural Atomic Valencies				
		O <sub>1</sub> -B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> -O <sub>7</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	B <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	O <sub>4</sub> -B <sub>5</sub>	B <sub>5</sub> -O <sub>6</sub>	O <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	O <sub>7</sub>	B <sub>3</sub>
NRT <sup>a</sup>	t <sup>b</sup>	2.96	1.04	1.97	1.97	1.04	2.95	2.96	3.99	3.00	3.93
	c	1.30	0.34	0.55	0.55	0.34	1.30	1.30	1.64	0.89	1.10
	i	1.66	0.70	1.42	1.42	0.70	1.65	1.66	2.35	2.11	2.83

<sup>a</sup>  $D_{\infty h} B_3O_4^+(^1\Sigma_g)$  拥有三个主要的共振结构 NRT<sub>1</sub>, NRT<sub>2</sub> 和 NRT<sub>3</sub>。



<sup>b</sup> t, NRT 总键级; c, NRT 共价键级; i, NRT 离子键级。

C13 在 TD-B3LYP 水平计算所得全局极小结构  $D_{\infty h}$   $B_3O_2^-$  ( $1, {}^3\Sigma_g$ ),  $C_{2v}$   $B_3O_3^-$  ( $4, {}^1A_1$ )和  $C_{2v}$   $B_3O_4^-$  ( $7, {}^1A_1$ )的垂直电子剥离能。

Species	Feature	Final State	VDE (eV)
$B_3O_2^- D_{\infty h} (1, {}^3\Sigma_g)$	X	${}^2\Pi_u$	3.07
	A	${}^2\Pi_u$	6.43
$B_3O_3^- C_{2v} (4, {}^1A_1)$	X	${}^2B_2$	4.06
	A	${}^2B_2$	6.40
$B_3O_4^- C_{2v} (7, {}^1A_1)$	X	${}^2B_2$	5.10
	A	${}^2A_2$	6.10

## 个人简历及联系方式

### 个人简历

姓名：陈强

性别：男

籍贯：山西省河津市

### 个人简历：

2012/09–2016/07	山西大学分子科学研究所 师从李思殿教授	无机化学专业	博士
2009/09–2012/07	山西大学分子科学研究所 师从李思殿教授	无机化学专业	硕士
2004/09–2008/07	忻州师范学院化学系	化学专业	学士

### 联系方式：

电话：18035129417

Email: chenqiang@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