



Y3335509

Thesis for Doctor's Degree

山西大学

博士学位论文

硼基纳米团簇结构与成键特征研究

作者姓名 田文娟

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 2011年9月至2017年6月

二〇一七年六月



Y3335509

山西大学

2017 届博士学位论文

硼基纳米团簇结构与成键特征研究

作者姓名	田文娟
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	2011 年 9 月至 2017 年 6 月

二〇一七年六月

Thesis for Doctor's degree, Shanxi University, 2017

**Studies on the structural and bonding characteristics of
boron-based nanoclusters**

Student Name	Wen-Juan Tian
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2011.09-2017.06

June, 2017

目 录

中 文 摘 要.....	I
英 文 摘 要.....	V

第一部分 研究背景和研究方法

第一章 前言	3
1.1 低维硼纳米材料	3
1.1.1 硼团簇：平面、笼状和管状结构	3
1.1.2 硼烯与硼纳米管	5
1.2 硼氧团簇及其衍生物的研究概况	6
1.2.1 硼氧团簇	6
1.2.2 含过渡金属的硼氧团簇	9
1.2.2.1 Au-BO 团簇	9
1.2.2.2 含 B=O 三重键金属铂配合物的实验表征	9
1.2.3 碳硼氧团簇的研究	10
1.3 论文课题的选择、目的和内容	11
第二章 理论研究和实验方法	13
2.1 从头算方法	13
2.2 密度泛函理论	14
2.3 与本论文相关的主要程序及具体研究方法	15
2.3.1 全局极小结构搜索以及结构优化与频率计算	15
2.3.1.1 全局极小结构搜索	15
2.3.1.2 结构优化与频率计算	15
2.3.2 正则分子轨道(CMO)分析以及自然键轨道(NBO)分析	16
2.3.2.1 正则分子轨道(CMO)分析	16
2.3.2.2 自然键轨道(NBO)分析	16
2.3.3 分子动力学(MD)模拟	16
2.3.4 适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析	16
2.4 光电子能谱实验测定方法	17

第二部分 硼-氧、硼-氢及其金属掺杂微团簇与 BO/H/Au 等瓣相似性

第三章 $\text{B}_3\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{0/-}$ 团簇的结构和性质研究	21
3.1 引言	21
3.2 研究方法	21
3.2.1 光电子能谱测定	21
3.2.2 计算方法	21
3.3 结果和讨论	22
3.3.1 实验结果	22
3.3.2 理论结果	24
3.3.3 全局极小结构	25
3.3.4 B_3O_3^- 的轨道分析	28
3.3.5 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的成键特征	29
3.4 本章小结	31
第四章 $\text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 团簇的理论和实验研究	33
4.1 引言	33
4.2 研究方法	33
4.2.1 光电子能谱	33
4.2.2 理论方法	34
4.3 结果和讨论	34
4.3.1 光电子能谱结果	34
4.3.2 理论结果	36
4.3.3 理论结果和实验结果的对比	37
4.3.4 全局极小结构	41
4.3.5 Y 型 $\text{C}_s \text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 团簇	42
4.3.6 菱形 $D_{2h} \text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 团簇	45
4.4 本章小结	46
第五章 $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ 团簇的结构和性质研究	47
5.1 引言	47
5.2 计算方法	48
5.3 结果和讨论	52

5.3.1 异构体搜索与结构特征	52
5.3.2 $B_3O_3(BO)_2^{+/0}$ 团簇	54
5.3.3 四面体 $B_5O_5^-$ 阴离子团簇	58
5.3.4 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇的振动和电子性质	61
5.3.5 B_nO_n ($n=1-6$) 系列的生长模式	64
5.4 本章小结	65
第六章 从平面 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \leq 5$) 到管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) 硼-氧二元团簇	67
6.1 引言	67
6.2 理论方法	67
6.3 结果和讨论	68
6.3.1 结构的确定	68
6.3.2 管状结构稳定性分析	73
6.3.3 成键分析	73
6.3.4 光谱分析	74
6.4 本章小结	76
第七章 金属掺杂硼氧团簇 $LiB_2O_3^{0/-}$ 、 $AuB_2O_3^{0/-}$ 和 $LiAuB_2O_3^{0/-}$	77
7.1 引言	77
7.2 研究方法	78
7.2.1 光电子能谱	78
7.2.2 计算方法	78
7.3 结果和讨论	78
7.3.1 光电子能谱结果	78
7.3.2 $B_2O_3^-$ 、 $LiB_2O_3^-$ 、 $AuB_2O_3^-$ 和 $LiAuB_2O_3^-$ 基态结构的确定	81
7.3.3 理论结果和实验结果的对比	84
7.3.4 团簇的路易斯结构	86
7.3.5 前线轨道与电子结构的关系	91
7.3.6 超卤素物种	92
7.3.7 $3c-4e$ π 超键	93
7.4 本章小结	94
第八章 含双胞胎相邻六边形孔洞的 $B_{26}H_8^{0/2+}$ 与 $B_{26}H_6$ 团簇	95
8.1 引言	95

8.2 计算方法	96
8.3 结果与讨论	97
8.3.1 结构和稳定性	97
8.3.2 成键模式和芳香性	102
8.3.3 硼氢化物与碳氢化物的对比	106
8.4 本章小结	107

第三部分 从准平面 B_{36} 到笼状 $B_{36}Li_n$

第九章 外挂式土星状金属硼球烯 $Li_4\&B_{36}$ 、 $Li_5\&B_{36}^+$ 和 $Li_6\&B_{36}^{2+}$	111
9.1 引言	111
9.2 理论方法	112
9.3 结果和讨论	112
9.3.1 结构的确定	112
9.3.2 稳定性分析	118
9.3.3 成键和芳香性分析	124
9.3.4 红外及拉曼光谱模拟	126
9.3.5 光电子能谱模拟	126
9.3.6 内嵌和外挂金属掺杂的硼球烯	127
9.4 本章小结	127

第四部分 从准平面 $C_{2v} B_{56}$ 到五环管状 $Ca\odot B_{56}$

第十章 准平面 B_{56} 与五环管状 $Ca\odot B_{56}$ 的研究	131
10.1 引言	131
10.2 理论方法	132
10.3 结果和讨论	133
10.3.1 结构的确定	133
10.3.2 稳定性分析	137
10.3.3 成键和管状芳香性分析	137
10.3.4 红外及拉曼光谱解析	139
10.3.5 光电子能谱模拟	140

10.3.6 α -金属硼管烯的研究 141

10.4 本章小结 142

第五部分 总结与展望

第十一章 总结与展望 145

11.1 本论文主要结论 145

11.2 本论文主要创新点 146

11.3 工作展望 147

参 考 文 献 149

攻读学位期间取得的研究成果 169

致 谢 173

个人简况及联系方式 175

承 诺 书 176

学位论文使用授权声明 177

Contents

Chinese Abstract	I
Abstract	V

Part I Background and Methods

Chapter 1 Preface	3
1.1 Low-Dimensional Boron Nanomaterials	3
1.1.1 Boron Clusters	3
1.1.2 Borophenes and Boron Nanotubes	5
1.2 Boron Oxide Clusters and its Derivatives	6
1.2.1 Boron Oxide Clusters	6
1.2.2 Transition-Metal-Doped Boron Oxide Clusters	9
1.2.2.1 Au-BO Clusters	9
1.2.2.2 Experimental Characterization of Platinum Complexes with B≡O Triple Bond	9
1.2.3 Carbon Boron Oxide Clusters	10
1.3 Research Proposals and Main Contents	11
Chapter 2 Theoretical Background and Experimental Methods	13
2.1 <i>Ab initio</i> Calculation Method	13
2.2 Density Functional Theory	14
2.3 Relevant Programs and Methods	15
2.3.1 Structural Searches, Optimization and Frequency Calculation	15
2.3.1.1 Structural Searches	15
2.3.1.2 Structural Optimization and Frequency Calculation	15
2.3.2 CMO and NBO Analysis	16
2.3.2.1 Canonical Molecular Orbital (CMO) Analysis	16
2.3.2.2 Natural Bonding Orbital (NBO) Analysis	16
2.3.3 Molecular Dynamics (MD) Simulations	16
2.3.4 AdNDP Program	16
2.4 Photoelectron Spectroscopy	17

Part II B-O, B-H and their Metal-Doped Micro-Clusters and Hydroborons

Chapter 3 Theoretical and Experimental Studies on $B_3O_3^{0/-}$ and $B_3O_3H^{0/-}$ Clusters	21
3.1 Introduction	21
3.2 Methods	21
3.2.1 Photoelectron Spectroscopy Measurements	21
3.2.2 Computational Methods	21
3.3 Results and Discussions	22
3.3.1 Experimental Results	22
3.3.2 Theoretical Results	24
3.3.3 Global-Minimum Structures	25
3.3.4 CMO Analysis of $B_3O_3^-$	28
3.3.5 Bonding Characteristics of $B_3O_3H^-$	29
3.4 Conclusions	31
Chapter 4 Theoretical and Experimental Investigations on $B_4O_4^{0/-}$ Clusters	33
4.1 Introduction	33
4.2 Methods	33
4.2.1 Photoelectron Spectroscopy Measurements	33
4.2.2 Theoretical Methods	34
4.3 Results and Discussions	34
4.3.1 Experimental Results	34
4.3.2 Theoretical Results	36
4.3.3 Comparison between Experiment and Theory	37
4.3.4 Global-Minimum Structures	41
4.3.5 Y-Shaped C_s $B_4O_4^{0/-}$	42
4.3.6 Rhombic D_{2h} $B_4O_4^{0/-}$	45
4.4 Conclusions	46
Chapter 5 Structures and Properties of $B_5O_5^{+/0/-}$ Clusters	47
5.1 Introduction	47
5.2 Computational Methods	48
5.3 Results and Discussions	52

5.3.1 Isomers Search and Structural Characteristics	52
5.3.2 $B_3O_3(BO)_2^{+/0}$ Clusters	54
5.3.3 Tetrahedral $B_5O_5^-$ Clusters	58
5.3.4 Vibrational and electronic properties of $B_5O_5^{+/0/-}$	61
5.3.5 Growth Pattern of B_nO_n ($n=1-6$)	64
5.4 Conclusions	65
Chapter 6 From Planar $B_{2n}O_{2n}$ ($n \leq 5$) to Tubular $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) Clusters.....	67
6.1 Introduction	67
6.2 Theoretical Methods.....	67
6.3 Results and Discussions	68
6.3.1 Determination of Structures	68
6.3.2 Stability of Tubular Structures.....	73
6.3.3 Bonding Analysis	73
6.3.4 Spectrum.....	74
6.4 Conclusions	76
Chapter 7 $LiB_2O_3^{0/-}$, $AuB_2O_3^{0/-}$ and $LiAuB_2O_3^{0/-}$ Clusters.....	77
7.1 Introduction	77
7.2 Methods	78
7.2.1 Photoelectron Spectroscopy Measurements.....	78
7.2.2 Computational Methods	78
7.3 Results and Discussions	78
7.3.1 Experimental Results.....	78
7.3.2 Determination of Ground State Structures	81
7.3.3 Comparison between Experiment and Theory	84
7.3.4 Lewis Structures	86
7.3.5 Electronic Structure Trend: Correlation with Frontier Orbitals	91
7.3.6 Hyperhalogen Species	92
7.3.7 $3c-4e$ π Hyperbonds	93
7.4 Conclusions	94
Chapter 8 Planar $B_{26}H_8^{0/2+}$ and $B_{26}H_6$ Clusters with Twin-Hexagonal Holes	95
8.1 Introduction	95

8.2 Computational Methods	96
8.3 Results and Discussions	97
8.3.1 Structures and Stabilities	97
8.3.2 Bonding Patterns and Aromaticities	102
8.3.3 Comparison with Hydrocarbons.....	106
8.4 Conclusions	107

Part III From Quasi-Planar B₃₆ to Cage-Like Exohedral Metalloborosphenes B₃₆Li_n

Chapter 9 Exohedral Saturn-Like Metalloborosphenes Li₄&B₃₆, Li₅&B₃₆⁺ and Li₆&B₃₆²⁺	111
9.1 Introduction	111
9.2 Theoretical Methods.....	112
9.3 Results and Discussions	112
9.3.1 Structures.....	112
9.3.2 Stabilities	118
9.3.3 Bonding Patterns and Aromaticities	124
9.3.4 Simulated Infrared and Raman Spectroscopy	126
9.3.5 Simulated Photoelectron Spectroscopy	126
9.3.6 Endohedral and Exohedral Metalloborosphenes.....	127
9.4 Conclusions	127

Part IV From Quasi-Planar B₅₆ to Penta-Ring Tubular Ca@B₅₆

Chapter 10 Theoretical Investigations on Quasi-Planar B₅₆ and Penta-Ring Tubular Ca@B₅₆.....	131
10.1 Introduction	131
10.2 Theoretical Methods.....	132
10.3 Results and Discussions	133
10.3.1 Structures.....	133
10.3.2 Stabilities	137

10.3.3 Bonding Patterns and Tubular Aromaticities	137
10.3.4 Simulated Infrared and Raman Spectroscopy	139
10.3.5 Simulated Photoelectron Spectroscopy	140
10.3.6 Research on Metal-Doped Boron α -Nanotube	141
10.4 Conclusions	142

Part V Conclusions and Prospects

Chapter 11 Conclusions and Prospects	145
11.1 Main Conclusions	145
11.2 Main Innovations	146
11.3 Future Prospects	147
References	149
Research Achievements	169
Acknowledgments	173
Personal Profiles	175
Letter of Commitment	176
Authorization Statement	177

中文摘要

随计算机技术以及计算方法的快速发展,量子化学理论计算在化学研究中发挥着越来越重要的作用。团簇尺寸介于原子、分子和宏观体系,因其结构及性质的多样性和奇异性,成为实验和理论研究的重要对象。本论文结合密度泛函理论和光电子能谱研究了一系列硼氧团簇、金属掺杂的硼氧团簇、硼氢化物以及金属修饰的硼团簇的结构、成键和性质等。本论文主要研究内容如下:

1. 小尺寸 $B_nO_n^{0/-}$ ($n=3-5$)、金属掺杂硼氧团簇以及硼氢化物

采用实验光电子能谱与理论计算相结合的方法研究了 $B_3O_3^{0/-}$ 、 $B_3O_3H^{0/-}$ 以及 $B_4O_4^{0/-}$ 团簇的电子、结构和成键特性。通过大量的结构搜索以及在 B3LYP 和 CCSD(T) 水平的电子结构计算确定了 $B_3O_3^{0/-}$ 、 $B_3O_3H^{0/-}$ 和 $B_4O_4^{0/-}$ 的全局极小结构。 $B_3O_3^-$ 是一个 V 型结构, $B_3O_3H^-$ 包含非对称的 OB-B-OBO 链, 中心 B 分别连接端 H、BO 和 OBO。与阴离子结构相比, 它们相应的中性结构都具有一个菱形 B_2O_2 四元环。 B_4O_4 中性团簇的全局极小结构为菱形结构, 两个端硼羰基单元连接在 B_2O_2 核上, 具有 D_{2h} 对称性。 $B_4O_4^-$ 阴离子团簇的全局极小结构为 Y 型结构, 中心 B 原子连接一个 OBO 单元和两个硼羰基, 具有 C_s 对称性。化学成键分析表明 $B_3O_3H^-$ 和 $B_4O_4^{0/-}$ 中存在 3c-4c π 超键, 首次在实验上证明具有菱形 B_2O_2 单元的 B_3O_3 、 B_3O_3H 和 $B_4O_4^{0/-}$ 中存在 4c-4c σ 键。

$B_5O_5^+$ 和 B_5O_5 具有几乎相同的结构骨架, 二者都包含一个 B_3O_3 环和两个端 BO 单元, 各自可以表述为 $B_3O_3(BO)_2^+$ 和 $B_3O_3(BO)_2$ 。 $B_5O_5^-$ 阴离子团簇具有三维全局极小结构, 其中四面体的 B^- 中心连接三个 BO 单元和一个 OBO 基团, 可表示为 $B(BO)_3(OBO)^-$ 。 $B_5O_5^+$ 和 B_5O_5 是与苯基阳离子与苯自由基($C_6H_5^{+/0}$)类似的硼氧团簇, $B_5O_5^-$ 是与氯甲烷或甲基氯(CH_3Cl)对应的硼氧团簇。该研究表明一个电子可以显著影响一个分子体系的结构和电子特性。

在光电子能谱(PES)、密度泛函理论(DFT)和分子轨道(MO)理论相结合的基础上, 本论文研究了一系列锂和金掺杂的硼氧团簇: $B_2O_3^-$ 、 $LiB_2O_3^-$ 、 $AuB_2O_3^-$ 、 $LiAuB_2O_3^-$ 和它们相应的中性团簇, 并分析了这些团簇的电子、结构特性以及化学成键。PES 实验测得 B_2O_3 、 LiB_2O_3 、 AuB_2O_3 和 $LiAuB_2O_3$ 的电子亲和能分别为 1.45 ± 0.08 、 4.25 ± 0.08 、 6.05 ± 0.08 和 2.40 ± 0.08 eV。理论计算方面, 我们应用 Coalescence Kick (CK)

和 Basin Hopping (BH)两个搜索程序进行了全局搜索,确定了它们的全局极小结构。 $B_2O_3^-$ 具 V 型结构, $LiB_2O_3^-$ 、 $AuB_2O_3^-$ 和 $LiAuB_2O_3^-$ 呈准线型或者线型结构。化学键分析揭示了这些团簇中的一些有趣的成键特征。 $LiB_2O_3^{0/-}$ 、 $AuB_2O_3^{0/-}$ 和 $LiAuB_2O_3^{0/-}$ 中的 OBO 单元含有三中心四电子(3c-4e) π 超键。 LiB_2O_3 和 AuB_2O_3 较高的电子亲合能,揭示出二者与卤素的相似性,分别称为超卤素和飘卤素。该研究表明可通过金属掺杂硼氧团簇得到具有新颖电子特性和化学活性的团簇。

对硼氢团簇的研究表明,含有相邻六边形孔洞的平面 D_{2h} $B_{26}H_8$, D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$ 和 C_{2h} $B_{26}H_6$ 是 $\eta_{2/14}$ 、 $\eta_{2/15}$ 、 $\eta_{3/24}$ 、 $\eta_{4/28}$ 和 $\eta_{4/33}$ 单层硼片(MLBS)的构建单元,并进一步印证了 H/BO 的等瓣相似性。详细的 CMO、NICS、ELF 以及 AdNDP 分析表明它们的全局芳香性以及 D_{2h} $C_{16}H_{14}$ 和 D_{2h} $C_{16}H_{14}^{2+}$ 在 π 成键模式上的相似性。

2. 从平面 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \leq 5$)到管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$)硼-氧二元团簇的结构过渡

基于大量的第一性原理计算研究了管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$)团簇,这些团簇可看作是由一维(BO)₂单链卷曲而得。不同于多数硼氧团簇,管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$)团簇不含传统的端 $B \equiv O$ 。详细的结构以及能量计算发现此类团簇由平面结构向三维立体结构的过渡发生在 $B_{10}O_{10}$ 处。 n 等于 5 的时候,平面和管状结构能量很接近;在 n 等于 6 的时候,管状结构远比文献报道的平面结构稳定。本论文对该类管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$)团簇的红外、拉曼以及紫外光谱进行了理论模拟,为其未来实验表征提供参考。

3. 外挂式土星状金属硼球烯 $Li_4 \& B_{36}$ 、 $Li_5 \& B_{36}^+$ 和 $Li_6 \& B_{36}^{2+}$

基于大量的第一性原理计算研究了笼状 $Li_4 \& B_{36}$ 、 $Li_5 \& B_{36}^+$ 和 $Li_6 \& B_{36}^{2+}$ 团簇,同时还预测了笼状 D_{2h} $Li_2 \& [Ca @ B_{36}]$ 、 C_{2v} $Li_3 \& [Ca @ B_{36}]^+$ 以及 D_{2h} $Li_4 \& [Ca @ B_{36}]^{2+}$ 的结构。作为典型的外挂电子转移复合物, D_{2h} $Li_4 \& B_{36}$ 、 C_{2v} $Li_5 \& B_{36}^+$ 以及 T_h $Li_6 \& B_{36}^{2+}$ 符合硼球烯家族的结构和成键模式,具有 44 对离域 3c-2e σ 键和 12 对离域 5c-2e π 键,这些键均匀地分布于笼子表面且符合硼球烯家族的 $\sigma + \pi$ 双离域成键模式。同时研究了这些团簇的振动频率以及电子激发能,以期为未来实验表征提供理论参照。

4. 从准平面 B_{56} 到五环管状 $Ca @ B_{56}$

通过对理论预测的准平面 B_{56} 结构进行碱土金属掺杂,得到了五环管状电子转移复合物 $Ca @ B_{56}$ 。该结构具有三维芳香性且可认为是金属修饰的 α -硼纳米管 $Ca @ BNT(4,0)$ 的胚胎,其中 $Ca @ BNT(4,0)$ 可由 α -硼层卷曲而成。详细的成键分析表明准平面 C_{2v} B_{56} 的 π 成键方式与 $C_{38}H_{16}$ 相似,具有岛芳香性和全局芳香性。五环管状

$C_{4v}Ca^{2+}@B_{56}^{2-}$ 的管子表面也具有覆盖全表面且增强体系芳香性的离域 π 键。金属内嵌硼球烯笼子形成金属硼球烯、金属嵌入平面硼烯形成金属硼烯以及金属置入硼纳米管形成金属硼管烯，可以有效地增强这些硼纳米结构的化学稳定性并调整它们的输运性能。

关键词：硼氧团簇；第一性原理理论计算；光电子能谱；电子结构；芳香性

ABSTRACT

With the rapid development of computer technologies and calculation methods, quantum chemical calculations are playing an increasingly important role in chemical research and materials science. Because of the diversities and singularities in structures and properties, nanoclusters which lie between atoms, molecules and macroscopical systems become an important object in experimental and theoretical research. Based on density functional theory (DFT) and photoelectron spectroscopy (PES), this thesis reveals the structures, bonding patterns, and properties of a series of boron oxide clusters, metal-doped boron oxide and boron clusters, and hydroborons. The main contents of this paper are as follows:

1. Small $B_nO_n^{0/-}$ ($n=3-5$) clusters, metal-doped boron oxides and hydroborons

Photoelectron spectroscopy and first-principles theory study are combined to observe the structural and electronic properties and chemical bonding of $B_3O_3^{-/0}$, $B_3O_3H^{-/0}$ and $B_4O_4^{0/-}$ clusters. The global-minimum structures of $B_3O_3^-$, $B_3O_3H^{-/0}$, $B_4O_4^{0/-}$ and their neutrals are identified through computational structural searches and electronic structure calculations at the B3LYP and CCSD(T) levels. It is found that $B_3O_3^-$ adopts a V-shaped structure, and $B_3O_3H^-$ contains an asymmetric OB-B-OBO zig-zag chain, where the central B atom has two singly bonded terminals (OBO and H) as well as one terminal BO. Note that the anionic structures are very different from those of their neutral counterparts both of which contain a rhombic B_2O_2 ring. The rhombic B_4O_4 contains a B_2O_2 core with two terminal boronyl groups bonding to it. While $B_4O_4^-$ is a C_s Y-shaped structure which features a B atom bonded terminally to one OBO unit and two boronyl groups. Chemical bonding analyses reveal 3c-4e π hyperbonds in $B_3O_3H^-$ and 4c-4e σ -bonds in B_3O_3 , B_3O_3H and $B_4O_4^{0/-}$.

Different from $B_3O_3^{0/-}$ and $B_4O_4^{0/-}$ clusters, $B_5O_5^+$ and B_5O_5 species

share nearly the same architecture that consists of a boroxol B_3O_3 ring and two terminal BO units, which can be alternatively formulated as $B_3O_3(BO)_2^+$ and $B_3O_3(BO)_2$, respectively. The $B_5O_5^-$ anion cluster possesses a three-dimensional global-minimum structure, which is characterized with a tetrahedral B^- center attached by three BO groups and one OBO unit and can be formulated as $B(BO)_3(OBO)^-$. $B_5O_5^{+/0}$ are boron oxide analogs of the organic phenyl cation and phenyl radical, $C_6H_5^{+/0}$, while the $B_5O_5^-$ cluster may be considered as a boron oxide analog of chloromethane or methylchloride (CH_3Cl). Obviously, a single charge can change the global-minimum structures and electronic properties drastically.

A series of lithium and gold alloyed boron oxide clusters including $B_2O_3^-$, $LiB_2O_3^-$, $AuB_2O_3^-$, $LiAuB_2O_3^-$, and their neutrals were investigated by a joint PES and DFT and molecular orbital (MO) theory study. The electronic and structural properties and chemical bonding of these clusters were analyzed. The electron affinities (EAs) of B_2O_3 , LiB_2O_3 , AuB_2O_3 , and $LiAuB_2O_3$ are measured from the PES spectra to be 1.45 ± 0.08 , 4.25 ± 0.08 , 6.05 ± 0.08 , and 2.40 ± 0.08 eV, respectively. Structural searches using the Coalescence Kick (CK) and Basin Hopping (BH) methods lead to establishment of the global-minimum cluster structures: $B_2O_3^-$ is bent, whereas the three $LiB_2O_3^-$, $AuB_2O_3^-$, and $LiAuB_2O_3^-$ alloy clusters are linear or quasi-linear with a metal center inserted between the BO and OBO subunits. Chemical bonding analyses reveal interesting features in these species, such as charge transfer complexes, covalent gold, hyperhalogen, and three-center four-electron (3c-4e) π hyperbonds. The concerted experimental and computational data hint the possibility to alter and fine-tune the properties of the boron oxide systems via alloying, which may result in novel, tailored electronic properties and chemical reactivities.

Systematical DFT investigations on planar D_{2h} $B_{26}H_8$, D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$, and C_{2h} $B_{26}H_6$ which are the smallest hydroboron clusters composed of a double chain (DC) framework with a twin-hexagonal hole at the center help to model the nucleation and growth processes of mono-layer boron sheets (MLBSs).

Such clusters are expected to serve as the building blocks of stable $\eta_{2/14}$, $\eta_{2/15}$, $\eta_{3/24}$, $\eta_{4/28}$, $\eta_{4/33}$ MLBSs with twin-hexagonal holes (THHs) and further indicate the H/BO isolobal analogy. Detailed canonical molecular orbital (CMO), nucleus independent chemical shift (NICS), electron localization function (ELF), and adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses indicate that they are overall aromatic in nature and analogous to D_{2h} C₁₆H₁₄, and D_{2h} C₁₆H₁₄²⁺ in π bonding, respectively.

2. From planar B_{2n}O_{2n} (n≤5) to tubular B_{2n}O_{2n} (n≥6) clusters

Based on extensive theoretical calculations, we present herein the possibility of tubular B_{2n}O_{2n} (n≥6) clusters which can be rolled up from the one dimensional (BO)₂ chain and contain new bonding elements that are different from most reported traditional boron oxides. These tubular B_{2n}O_{2n} clusters do not contain any terminal B=O bonds. The energy of planar B₁₀O₁₀ and tube one are nearly degenerate. While for B₁₂O₁₂, the double-ring tube is more stable than the planar one reported in literature. The calculated IR, Raman and UV-Vis spectra of these tubes are simulated which could facilitate their forthcoming experimental characterizations.

3. Exohedral Saturn-like metalloborospherenes Li₄&B₃₆, Li₅&B₃₆⁺, and Li₆&B₃₆²⁺

Based on extensive first-principles theory calculations, we present the possibility of the cage-like charge-transfer complexes Li₄&B₃₆, Li₅&B₃₆⁺, and Li₆&B₃₆²⁺. Meanwhile, the structures of cage-like D_{2h} Li₂&[Ca@B₃₆], C_{2v} Li₃&[Ca@B₃₆]⁺, and D_{2h} Li₄&[Ca@B₃₆]²⁺ with an endohedral Ca²⁺ are also predicted. As typical exohedral charge-transfer complexes, D_{2h} Li₄&B₃₆, C_{2v} Li₅&B₃₆⁺, and T_h Li₆&B₃₆²⁺ possess 44 delocalized 3c-2e σ bonds and 12 delocalized 5c-2e π bonds evenly distributed on the cage surface, matching the $\sigma+\pi$ double delocalization bonding pattern of the borospherene family perfectly. The vibrational frequencies and electron detachment energies of the concerned species

are computationally predicted to facilitate their experimental characterizations.

4. From Quasi-Planar B_{56} to Penta-Ring Tubular $Ca\textcircled{B}_{56}$

Based upon extensive first-principles theory calculations, we present herein the possibility of doping the quasi-planar C_{2v} B_{56} with an alkaline-earth metal to produce the penta-ring tubular $Ca\textcircled{B}_{56}$ which is the most stable isomer of the system obtained and can be viewed as the embryo of metal-doped (4,0) boron α -nanotube $Ca\textcircled{BNT}_{(4,0)}$. $Ca\textcircled{BNT}_{(4,0)}$ can be constructed by rolling up the most stable boron α -sheet. Detailed bonding analyses show that the highly stable planar C_{2v} B_{56} is the boron analog of circumbiphenyl ($C_{38}H_{16}$) in π -bonding, while the C_{4v} $Ca\textcircled{B}_{56}$ possesses a perfect delocalized π system over the σ -skeleton on the tube surface. Metal dopants encapsulated in cage-like borospherenes to form metalloborospherenes, inserted in planar borophenes to form metalloborophenes, or wrapped up in boron nanotubes to form metal-doped boron nanotubes may effectively enhance the chemical stabilities and tune the transport properties of the boron nanostructures.

Key words: Boron-oxide clusters; First-principles theory calculations; Photoelectron spectroscopy; Electronic structure; Aromaticity

第一部分 研究背景和研究方法

第一章 前言

作为周期表中典型的缺电子元素，硼具有丰富的化学和材料性质。硼的典型缺电子性导致硼团簇、硼团簇的衍生物以及低维硼基纳米材料具有特殊的几何结构、电子特性与新颖化学成键^[1-25]。硼本身在储锂、储氢以及电子器件等领域所具有的潜在价值也为越来越多的人所关注。作为周期表中碳的近邻，含碳纳米材料的研究为含硼材料的研究提供了思路。

1.1 低维硼纳米材料

1.1.1 硼团簇：平面、笼状和管状结构

Anderson 及其合作者是最早通过实验研究硼团簇的科研团队^[26-27]。早在 20 世纪 80 年代，他们通过激光蒸发得到阳离子硼团簇并研究了团簇的化学活性和片段性^[26-31]，尤其是 B_{13}^+ 的报道引起了很多科学家的关注，并且激发起后续很多理论科学家的热情^[32-36]。1992 年，La Placa 等人报道了 B_n ($n=2-52$) 的质谱图^[37]。然而，质谱图并不能反映出硼团簇的结构和电子特性。



图 1.1 硼球烯- B_{40} ^[22]。

Fig. 1.1 Borospherene: B_{40} ^[22]

从 2001 年起，王来生及其合作者通过光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)实验与理论计算相结合研究了大量的阴离子硼团簇 B_n^- ($n=3-25, 27-29, 30, 35-40$)^[5, 7, 12-13, 19-23]。迄今为止，实验报道的阴离子硼团簇，直到 $n=38$ 仍保持平面或准平面构型。对于中性 B_n 团簇而言，从平面到立体的过渡发生在 B_{20} ，双环管状 B_{20} 在理论水平被证明是最稳定的结构。此外，一些理论方面的研究预测了三环管状硼团簇的存在。实验方面证实阳离子中性团簇 B_n^+ 在 B_{16}^+ 到 B_{25}^+ 之间都保持管状结构。2014 年，本课题组与布朗大学、清华大学以及复旦大学合作，结合光电子能谱和第

一性原理理论计算, 首次证实了全硼富勒烯(即硼球烯) B_{40} 和 B_{40}^- 的存在(图 1.1)^[22]。该结构由硼双链交织而成, 含 48 个三角形、2 个六边形和 4 个七边形, 呈现完美的 $\sigma+\pi$ 双离域成键特征。2015 年, 我们又合作发现了手性硼球烯 B_{39}^- 、 B_{41}^+ 及 B_{42}^{2+} , 它们具有与 B_{40} 相同的结构和成键模式^[23, 38]。成键分析表明, 硼的多中心键在维系团簇结构的稳定性方面发挥着很重要的作用。平面或者准平面硼团簇及立体硼团簇, 均具有多中心两电子键(mc-2e, $m \geq 2$)。

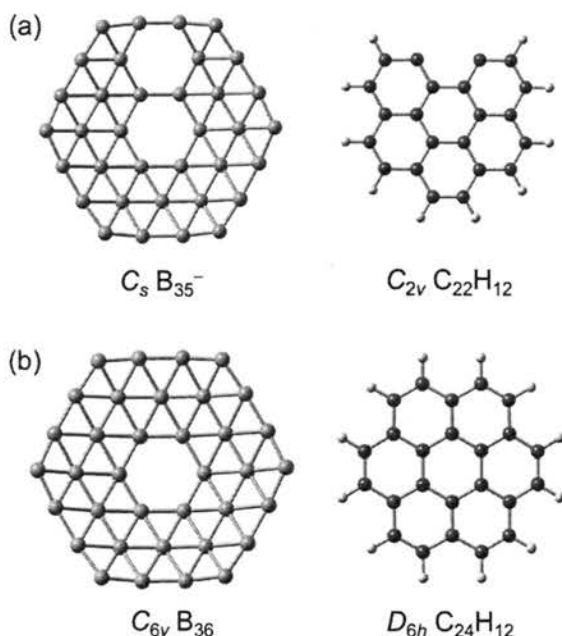


图 1.2 (a) B_{35}^- 以及与之对应的 $C_{22}H_{12}$; (b) B_{36} 以及与之对应的 $C_{24}H_{12}$ ^[19, 21]。

Fig. 1.2 (a) The optimized structure of B_{35}^- , as compared to $C_{22}H_{12}$. (b) The optimized structure of B_{36} , as compared to $C_{24}H_{12}$ ^[19, 21].

近年来, 大量研究揭示了裸硼团簇与包括稠环芳香烃(PAHs)碳氢化合物的相似性。二者无论在几何结构还是电子性质方面都具有相似性。具有 6π 电子的芳香体系 B_8^{2-} 、 B_9^- 、 B_{10} 、 B_{11}^- 、 B_{12} 以及 B_{13}^+ 团簇可以看作是苯(C_6H_6)的无机类似物^[5, 7, 13]。 B_{16}^{2-} 、 B_{22}^- 以及 B_{23}^- 分别是萘($C_{10}H_8$)、蒽($C_{14}H_{10}$)和菲($C_{14}H_{10}$)的全硼类似物^[8, 15]。具有相邻六边形孔洞的准平面 B_{35}^- 以及具有一个六边形孔洞的完美准平面 B_{36} 则分别与苯并芘($C_{22}H_{12}$)和晕苯($C_{24}H_{12}$)在成键与结构方面具有相似性(图 1.2)^[19, 21]。迄今为止所报道的最小的全硼富勒烯 B_{28} 也有相应的碳氢对应物: 三棱柱 C_6H_6 ^[39]。 B_{40} 及硼

球烯家族的其他成员则对应于立方烷(C_8H_8)。也就是说,无论是平面硼团簇还是立体硼团簇,都与碳氢化物有着某种对应关系。不仅如此,同芳香碳氢化物类似,硼团簇也可以作为新材料的配体或者结构单元。

1.1.2 硼烯与硼纳米管

晶体硼如 α - B_{12} , β - B_{106} , T-192 以及 γ - B_{28} ^[40]中都含有二十面体的 B_{12} , 不仅如此,许多硼的低维纳米材料,如纳米线^[41]、纳米棒^[42]和纳米带^[43-44]等也都包括二十面体的 B_{12} 单元。如同碳可以形成石墨烯一样,硼也可能形成与之类似的单层硼烯。2016年初,中科院物理研究所吴克辉及其研究伙伴和美国阿贡国家实验室 Mannix 等分别同时独立地报道了在银衬底 Ag(111)表面合成的硼烯^[45-46],前者的研究认为硼烯是孔隙率为 $\eta=1/5$ 的硼层,而后者认为所得二维硼单层是褶皱的三角密堆积结构。支撑硼烯的结构目前依然是理论研究的热点,最终结果有待进一步实验验证。

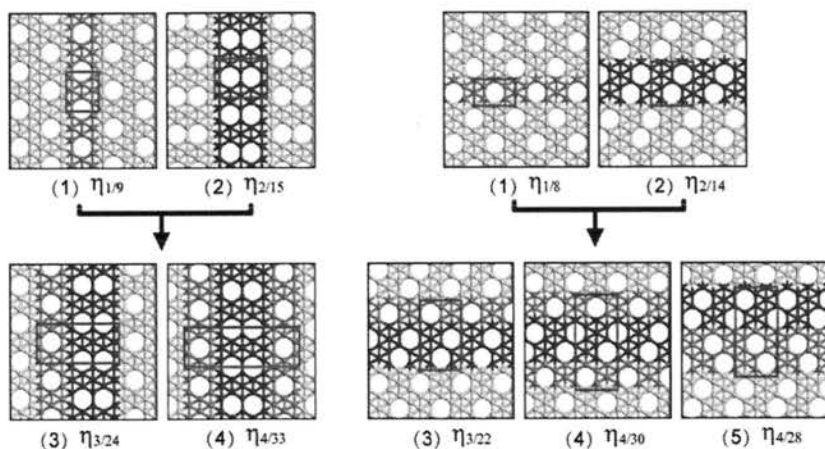


图 1.3 系列二维硼单层^[52]。

Fig. 1.3 A series of monolayer boron sheets^[52].

此外,越来越多的基于第一性原理的理论计算也表明单层硼片可能存在。然而,由于电子结构和几何结构的某种不匹配性,全充满密堆积的包含硼三角形的硼片会发生褶皱^[24, 47-48],完美的单层硼片可通过从三角形硼层中移除某些数目的原子形成稳定的三角形和六边形孔洞杂化的构型而得到,其中六边形孔洞的密度用 $\eta_{m/n}$ 表示($\eta_{m/n}$ 是从原来三角形硼层单胞中移掉的硼原子数与单胞中总硼原子数之比)。之前报道的具有孤立六边形孔洞的 α 硼层($\eta_{1/9}$)^[48]和 α_1 硼层($\eta_{1/8}$)^[49]以及具有双胞胎六边形孔

洞的 $\eta_{2/14}$ 硼层^[50]和 $\eta_{2/15}$ 硼层^[51]都是稳定的且能量接近的一元硼单层。2013 年,本课题组吕海港等通过从头算全局搜索方法,研究了包括 $\eta_{3/24}(\eta_{1/9} \oplus \eta_{2/15})$ 、 $\eta_{4/28}(\eta_{1/14} \oplus \eta_{2/14'})$ 以及 $\eta_{4/33}(2\eta_{1/9} \oplus \eta_{2/15})$ 在内的最稳定硼层以及其它具有更大单胞的硼层的二元本质(图 1.3)^[52]。研究表明,这些二元硼层比它所包含的任何一种一元硼层更稳定。其中 $\eta_{4/28}$ 硼层在 PBE0 水平下比 α 硼层稳定 6 meV,是目前为止报道的最稳定的硼层。作为 $\eta_{2/14}$ 与 $\eta_{2/14'}$ 的组合, $\eta_{4/28}$ 包含双胞胎六边形孔洞,该发现更加证明了双胞胎六边形孔洞在稳定单层硼片方面所起的重要和特殊作用。

Boustani 等人于 20 世纪 90 年代理论预测了稳定性很强的硼纳米管,理论研究发现硼纳米管具有比碳纳米管更强的金属导电率^[47, 53-54]。2004 年, Ciuparu 等人通过 BCl_3 与 H_2 在 Mg-MCM-41 的催化作用下得到直径为 3 nm 的硼纳米管。该结构的拉曼光谱中 210 cm^{-1} 处的强峰对应于管状结构的典型径向呼吸振动模式^[55]。2010 年, Liu 等人通过热蒸发法合成了长度约为几微米且直径在 10-40 nm 之间的多壁硼纳米管。

1.2 硼氧团簇及其衍生物的研究概况

硼具有很强的氧吸引力,极易与氧形成高稳定性的硼氧化物。从 19 世纪 50 年代开始,硼和硼烷的燃烧便备受关注,尤其是含硼推进剂的研究^[56]。根据 1959 年关于液态 B_2O_3 的实验结果,科学家们提出了关于 BO 的假设:在不断升温的液体中, BO 基团在整个体系中总是处于末端位置^[57]。1988 年,科研工作者从玻璃态三氧化硼中得到了气相阳离子硼氧团簇,他们认为该团簇的可能结构为 BO_3 三角形连接三个端 BO 单元^[58]。1989 年研究者通过光电子能谱实验证实了甲基硼氧化物的存在,并与等价的 $\text{H}_3\text{C}(\text{CN})$ 进行了比较。硼羰基(Boronyl)中硼和氧之间呈很强的三键,在所有的硼羰基团簇以及复合物中, BO 基团都呈现出强有力的稳定性。从气相硼羰基团簇到含硼羰基金属铂配合物的合成, BO 单元都发挥着很重要的作用。与 CN 化学的研究相平行,硼羰基化学是一个正在兴起的研究领域。

1.2.1 硼氧团簇

尽管 BO^- 的光电子能谱在 1997 年已经报道^[59],然而直到 2007 年,霍华金、李思殿、Lai-Sheng Wang 等将激光气化与磁瓶 PES 技术结合起来后才开始对硼氧团簇的光谱进行系统研究。他们首先确定了包含 $\text{B}=\text{O}$ 三键的 BO^- 的结构,并研究了其振动能级以及电子跃迁^[60]。随后他们又结合理论预测了系列硼氧化物:线型 $\text{B}(\text{BO})_2^-$ 、平面三角形 $\text{B}(\text{BO})_3^-$ ^[61]、含 $\text{B}=\text{B}$ 三重键的线型 $[\text{OB}-\text{B}=\text{B}-\text{BO}]^{2-}$ ^[62] 以及三维 $\text{B}_4(\text{BO})_n^-$

($n=1-3$)团簇的结构^[63](图 1.4)。同年 Drummond 及其合作者基于分子动力学方法与平面波理论计算详细研究了 B_xO_y ($x=1-7$, $y=1-3$)系列硼氧团簇^[64]。2009 年, Nguyen 课题组在 CCSD(T)/aug-cc-pVnZ ($n=D, T, Q, 5$)理论水平下研究了 B_xO_y ($x=1-4$, $y=0-3$)系列中性团簇及相应阴离子的几何和电子结构以及热力学性质^[65]。Truong Ba Tai 等人于 2010 年理论预测了硼原子数目更多的 B_nO_m ($n=5-10$, $m=1-2$)中性团簇及其阴离子, 并深度探究了这些结构的稳定性^[66]。

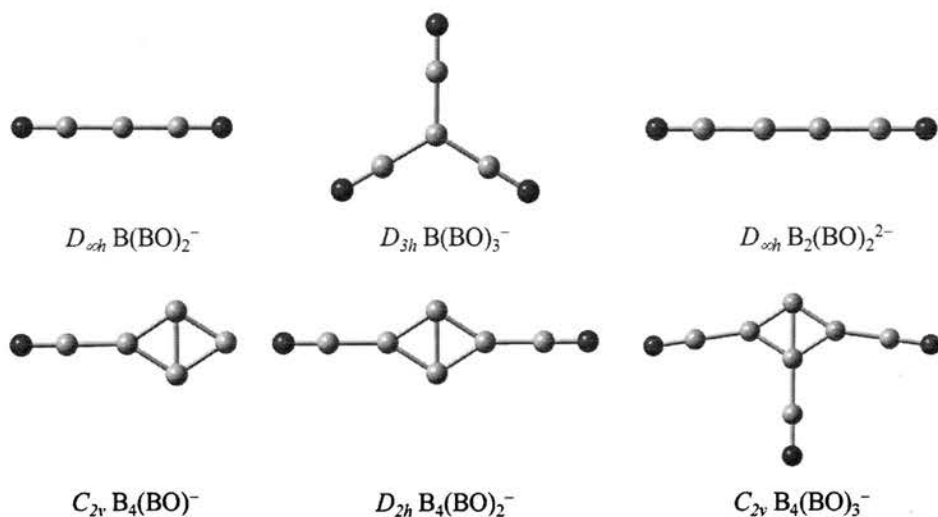


图 1.4 $B(BO)_2^-$ 、 $B(BO)_3^-$ 、 $B_4O_2^{-/2-}$ 以及 $B_4(BO)_n^-$ ($n=1-3$)的结构图^[61-63]。

Fig. 1.4 The structures of $B(BO)_2^-$, $B(BO)_3^-$, $B_4O_2^{-/2-}$ and $B_4(BO)_n^-$ ($n=1-3$)^[61-63].

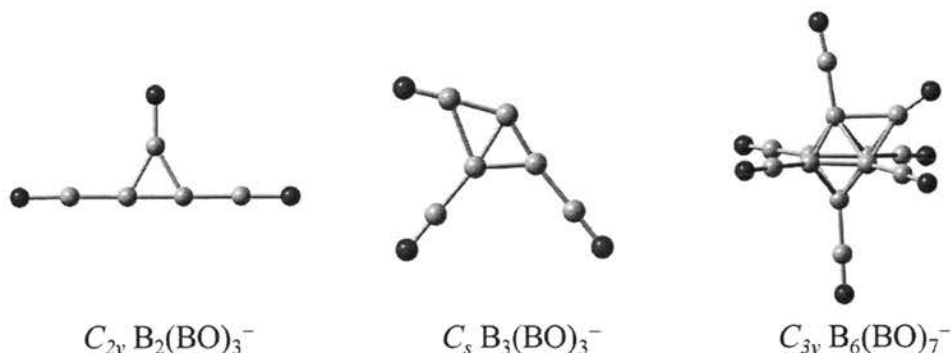


图 1.5 $B_2(BO)_3^-$ 、 $B_3(BO)_3^-$ 以及 $B_6(BO)_7^-$ 的结构图^[68]。

Fig. 1.5 Optimized global-minimum structures for $B_2(BO)_3^-$, $B_3(BO)_3^-$ and $B_6(BO)_7^-$ ^[68].

对于硼烷而言, $3c-2e$ BHB 键是非常重要的键^[67], 同样在 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ ^[68](图 1.5)中所含有的 $3c-2e$ B-(BO)-B 桥键也很重要。两个团簇都具有较高的电子亲合能, 分别为: 4.34 eV 以及 4.22 eV。成键分析表明, $B_2(BO)_3^-$ 中的 $3c-2e$ η^2 -键与硼烷中的 $3c-2e$ BHB 键相似(图 1.6.a), 同时这个 $3c-2e$ η^2 -键与 $3c-2e$ B-B-B π 键表明了 $B_2(BO)_3^-$ 的双重(π 和 σ)芳香性, 需要注意的是在 C_{2v} $B_2H_3^-$ 中并没有离域 $3c-2e$ π 键。同样在 $B_3(BO)_3^-$ 中也存在 $3c-2e$ η^2 -键(图 1.6.b)。 $B_2(BO)_3^-$ 和 $B_3(BO)_3^-$ 中的 η^2 -BO 桥基的发现不仅进一步揭示了硼氧团簇与硼烷之间的相似性, 而且激发科研工作者研究更多成键形式新颖的硼羰基。2013 年, 李思殿与翟华金等研究发现在 $B_6(BO)_7^-$ 中存在面覆盖的 μ^3 硼羰基(图 1.5)^[69]。

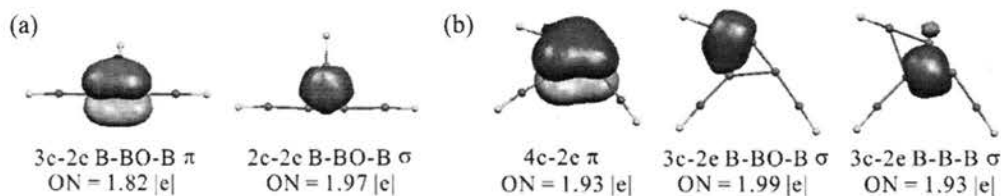


图 1.6 $B_2(BO)_3^-$ (a) 以及 $B_3(BO)_3^-$ (b) 中的关键成键^[68]。

Fig. 1.6 The delocalized bonding elements are revealed for $B_2(BO)_3^-$ (a) and $B_3(BO)_3^-$ (b) from the adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses^[68].

以上研究结果大多为关于富硼硼氧团簇的研究, 对于等硼氧以及富氧硼氧团簇的研究相对较少。在本论文工作进行之前, 报道的等硼氧结构有 B_nO_n ($n=1, 2, 6$) (图 1.7), 其中 BO 与 B_2O_2 呈线型结构^[60, 64, 70]。2013 年, 李大枝等报道了具有 D_{3h} 对称性的完美平面 B_6O_6 ^[71], 该结构包含一个 B_3O_3 环且环上每个 B 各接一个 BO 单元, 因此其结构式可以写作: $B_3O_3(BO)_3$ 。 $B_3O_3(BO)_3$ 与 $B_3O_3H_3$ ^[72-77] 在结构和化学成键方面都具有相似性, 且前者可基于 BO/H 的相似性由后者替换而来。 B_6O_6 是无机苯家族中继 B_3O_3 与 $B_3N_3H_6$ ^[77-80] 的另一个新成员。



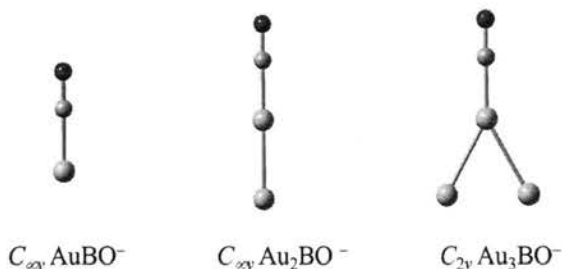
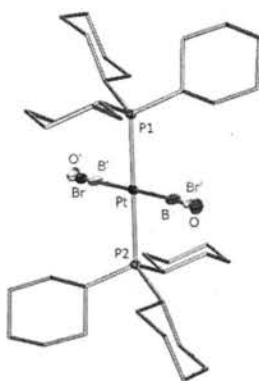
图 1.7 BO 以及 B_2O_2 的结构图^[60, 64]。

Fig. 1.7 Optimized structures for BO and B_2O_2 ^[60, 64].

1.2.2 含过渡金属的硼氧团簇

1.2.2.1 Au-BO 团簇

2007 年, Boldyrev 等人通过密度泛函理论与 PES 实验相结合的手段研究了系列 Au_nBO^- ($n=1-3$) 的结构和性质^[81] (图 1.8)。与羰基(CO)和金的作用类似, 作为单配位基的 BO 倾向于结合一个 Au 而非两个 Au。 Au_nBO^- ($n=1-3$) 中的 BO 单元等价于 Au_{n+1}^- ($n=1-3$) 中的金原子, 即 BO 和 Au 的相似性。2010 年报道的 $\text{B}_{10}(\text{BO})^-$ 与 B_{10}Au^- 的等价性^[82]以及 2013 年报道的关于 $\text{B}_{12}(\text{BO})^-$ 和 B_{12}Au^- 的等价性^[83]的研究进一步揭示了 BO 和 Au 的相似性。在 BO 和 Au 之间的成键方面, 2012 年, Li 等人基于第一性原理对 $\text{Au}(\text{BO})_2^-$ 的研究表明 Au 与 B 之间呈很强的共价键^[84], 该结构与人们所熟知的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 是等电子体, 且都具有相同的线型构型。

图 1.8 Au_nBO^- ($n=1-3$) 的结构图^[81]。Fig. 1.8 The structures of Au_nBO^- ($n=1-3$)^[81].1.2.2.2 含 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三重键的金属铂配合物的实验表征图 1.9 反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ 的晶体结构^[85]。Fig. 1.9 Molecular structure of $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ ^[85].

Holger Braunschweig 课题组于 2010 年报道了第一个含硼羰基的反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}=\text{O})]$ 铂配合物^[85]，之前所报道的硼氧化物都只是在气相中短暂存在的，该实验填补了这个空白，证明了 $\text{B}=\text{O}$ 三重键的真实存在(图 1.9)。该结构中，BO 基团以端基的形式与 Pt 配位，且 BO 键长为 1.205 Å，与气相中 BO 的键长^[60]吻合，属于典型的三键。与气相 BO 的振动相比，该配合物中 $\text{B}=\text{O}$ 三键的伸缩振动频率略低，分别为 1853 和 1797 cm^{-1} 。Pt-BO 复合物在化学构建模块以及催化剂方面将有广泛的应用，且意味着硼羰基化学将实现由气相向液相及晶体的重大转变。

1.2.3 碳硼氧团簇的研究

2003 年，Wu 等人基于多环芳香碳氢化物设计了系列单环硼碳氧化物 $(\text{BCO})_n$ ($n=3-7$)^[86]，并在理论水平研究了这些结构。之后两年，李思殿等在 B3LYP 水平对 $(\text{CBO})_2$, $(\text{CBO})_3^+$, $(\text{CBO})_4^{2-}$, $(\text{CBO})_5^-$, $(\text{CBO})_6$ 以及 $(\text{CBO})_7^-$ 的研究表明这些结构远比它们相应的 $(\text{BCO})_n$ 团簇稳定(图 1.10)，并提出硼羰基(Boronyl)概念^[87]。鉴于 BO/H 的相似性， $(\text{BCO})_n$ ($n=3-7$)是与碳氢分子 $(\text{CH})_n$ 类似的碳硼羰基团簇。其中，完美平面六边形 $(\text{CBO})_6$ 便是苯的类似物。

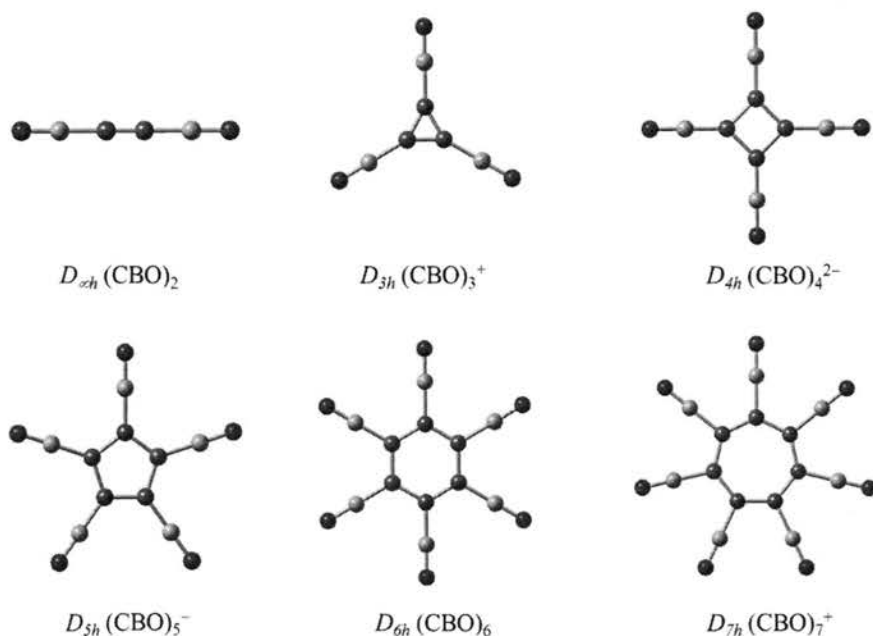


图 1.10 $(\text{BCO})_n$ ($n=3-7$) 的结构图^[87]。

Fig. 1.10 The structures of $(\text{BCO})_n$ ($n=3-7$)^[87].

1.3 论文课题的选择、目的和内容

对于硼团簇及其相关衍生物的研究虽然一直在进行,但仍有好多问题亟待解决并需要人们去进行深层次的探究。

1. 目前硼氧团簇研究多数集中于富硼硼氧团簇,对于富氧硼氧团簇的研究比较少,等硼氧团簇 B_nO_n 的研究则更少。那么与研究较多的富硼硼氧团簇相比,等硼氧团簇 B_nO_n 的结构与成键如何呢?随着 n 的数目的增多,结构又会发生什么样的变化呢?彼此结构之间的联系是什么?

2. 自石墨烯报道以来,作为碳的邻居的硼元素形成的硼单层也为越来越多的科学家重视。很多关于硼单层的理论研究工作被报道,纵观这些硼单层结构,有的呈密堆积结构,有的是具有不同孔隙率的结构(具有单个六边形孔洞以及相邻六边形孔洞)。那么很有必要研究这些结构的成键,这对于理解结构的稳定性有很大的帮助。

3. 全硼富勒烯(硼球烯) B_{40} 是继 C_{60} 之后的又一个无机笼子,该结构的特殊成键是其稳定存在的本质原因,基于这个本质成键,又报道了部分硼球烯家族的“成员”: $n=37-39, 41, 42$, 其中 $n=37-39$ 的笼子通过碱土金属掺杂而将其稳定下来,那么是否可通过金属掺杂笼子得到其它硼球烯呢?中等尺寸硼球烯家族到底有多少“成员”呢?基于以上问题,我们开展了本博士学位论文课题研究。本论文一共包括五部分,第一部分为研究背景和研究方法部分(第一章与第二章),第二部分为硼-氧、硼-氢及其金属掺杂微团簇与 $BO/H/Au$ 等瓣相似性研究(第三—八章),第三部分为从准平面 B_{36} 到笼状 $B_{36}Li_n$ 的研究(第九章),第四部分研究了从准平面 B_{56} 到五环管状 $Ca@B_{56}$ 的结构转变(第十章),第五部分为总结与展望(第十一章)。

每一章的具体内容如下:

1. 第一章简述基于缺电子硼形成的硼团簇、硼墨烯、硼纳米管以及硼氧化物的研究概况。

2. 第二章介绍了与本论文研究相关的理论基础和研究方法。

3. 第三章与第四章采用理论计算和实验光电子能谱相结合的方式确定了 $B_3O_3^{0/-}$ 、 $B_3O_3H^{0/-}$ 以及 $B_4O_4^{0/-}$ 的结构,同时结合详细的正则分子轨道(CMO)以及适配性自然密度划分(AdNDP)分析这些结构的成键。成键分析揭示了在这些硼氧团簇中存在的新键型,并计算了这些结构的 NICS 数值以研究其芳香性。

4. 第五章在从头算理论水平下,基于广泛的 CK 全局极小结构搜索,对 $B_5O_5^{+/0/-}$ 进行了系统研究。研究表明, $B_5O_5^+$ 和 B_5O_5 是与苯基阳离子与苯自由基($C_6H_5^{+0}$)类似

的硼氧团簇, 而 $B_5O_5^-$ 阴离子团簇具有三维结构, 是与氯甲烷或甲基氯(CH_3Cl)对应的硼氧团簇。这一结构的报道, 扩大了 B_nO_n ($n=1-6$) 家族, 对于下一步研究工作有很重要的指导意义。

5. 第六章基于大量的第一性原理理论计算研究了一系列由一维 $(BO)_2$ 单链卷曲而得的管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇的结构、成键以及光谱性质。系统研究了此类团簇由平面结构向三维立体结构的过渡。这一系列结构的研究, 不仅进一步扩大了 $B_{2n}O_{2n}$ 家族, 并且将这些管状结构与三维 BO 晶体联系起来。

6. 第七章结合光电子能谱(PES), 密度泛函理论(DFT)和分子轨道(MO)理论研究了一系列锂和金掺杂的硼氧团簇: $B_2O_3^-$ 、 $LiB_2O_3^-$ 、 $AuB_2O_3^-$ 、 $LiAuB_2O_3^-$ 和它们相应的中性团簇的电子和结构特性以及化学成键。这些团簇可以作为简单且有趣的模型展示出金属中心如何掺杂硼氧团簇并改变它们的电子结构。

7. 第八章基于密度泛函理论研究了具有双胞胎六边形孔洞(THHs)的 $\eta_{2/14}$ 、 $\eta_{2/15}$ 、 $\eta_{3/24}$ 、 $\eta_{4/28}$ 和 $\eta_{4/33}$ 单层硼片(MLBS)的构建单元在加氢氢化后的结构以及成键, 并对这些结构进行芳香性分析, 同时这些硼氢团簇可作为将来气相合成的研究目标之一。

8. 第九章基于大量的第一性原理计算以及全局极小结构搜索研究了土星状 $Li_4\&B_{36}$ 、 $Li_5\&B_{36}^+$ 和 $Li_6\&B_{36}^{2+}$ 团簇。作为典型的外挂电子转移复合物, 这些结构都包含完美笼状 B_{36}^{4-} 核, 六个包含六边形孔洞的面以及十二条相互交织的硼硼双链, 从而将硼球烯家族进一步扩大到 B_{36}^{4-} 。对这些团簇的成键以及芳香性分析不仅说明了结构本身的稳定性, 同时也与硼球烯家族的其他成员相呼应。

9. 第十章结合密度泛函理论、耦合簇理论以及“无偏”的 MH 结构搜索算法研究了金属掺杂的五环管状硼团簇的结构, 该结构是金属修饰的 α -硼纳米管 $Ca\&BNT(4,0)$ 的胚胎, 其中 $Ca\&BNT(4,0)$ 可由 α -硼层卷曲而成。同时对所关注结构进行了详细的分子轨道分析并模拟了这些团簇的红外、拉曼以及光电子能谱, 以为未来实验表征提供参考。

10. 第十一章是对本论文内容的总结并展望下一步工作。

第二章 理论研究和实验方法

作为一门交叉学科,量子化学自 1927 年发展起来^[88]为越来越多的人所熟知。科学家们不再是单纯的从事理论研究,更多的人将基于量子化学的理论研究与科研实践相联系。1998 年和 2013 年的两次诺贝尔化学奖的获得者都是在量子化学方法以及模型研究领域的突出贡献者,足见量子化学日益重要的作用。将量子化学研究手段应用于科研实践中可以解决某些由于实验条件受限而无法解决的问题,尤其是近来量子化学方法与计算性能的极大提高与发展,有力地拓宽了量子化学方法的应用面。近年来,量子化学理论在材料化学、能源研究以及生物大分子等的研究领域中发挥着越来越显著的作用。

2.1 从头算方法

从头算方法(*ab initio*)是一种全电子的非经验计算方法,该方法的依据是三个基本近似,分别为非相对论近似、绝热近似和单电子近似。采用数学上的变分或微扰近似方法,不借助任一半经验参数或经验参数,实现严格计算分子积分,进而求解全电子体系薛定谔方程。

Hartree-Fock 自洽场方法是最经典的从头算方法,该法通过假定的起始密度矩阵构造出起始的 Fock 矩阵,然后经过 n 轮计算,当连续两轮计算的总能量或者密度矩阵之差达收敛标准时,便得方程的解。然而该方法忽略了由非相对论近似以及单电子近似引起的误差,不能精确处理包含重原子的体系和精确计算电子相关能。

由于电子相关能在体系总能中所占比重很小,用 Møller 和 Plesset 于 1934 年提出的多体微扰理论^[89-92]计算相关能是很恰当的,该方法可以校正 HF 方法忽略电子相关能引起的误差。然而正因为微扰理论以 HF 方程为起点,在一定程度上受 HF 方程的局限,因此对开壳层体系,无论 HF 方法还是微扰方法的计算结果都不是很好。不仅如此,由于 MP 方法不满足变分原理,致使计算所得的结果要低于体系的真实能量。

耦合簇方法(CC)^[93-94]是目前计算相关能最为精确的方法,于 20 世纪 50 年代由 FritzCoester 和 Hermann Kümmel 提出。与传统 CI (非完全组态相互作用)相比,CC 考虑电子相关效应,引入了相关算符 T ,从而消除 CI 展开式收敛很慢以及大小不一致的问题。基于此,CC 可以精确地计算中等尺度以下的分子(式 2.1)。

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \exp(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \quad (2.1)$$

对于耦合簇方法, 科研工作者常用的是包含一级和二级微扰的 CCSD 方法(CCSD 计算单重激发和二重激发), 因为对于大多数体系 CCSD 已经可以达到精度要求。而对于考虑三级相关能微扰的 CCSD(T)方法^[95]则是更精确的计算。本论文将密度泛函方法与 CCSD 方法以及更高精度的 CCSD(T)方法相结合, 从而确保结果的可靠性。对于较大体系的计算, 该方法由于耗时长且对硬件要求很高, 因此在具体计算过程中需要考虑计算精度和计算资源消耗二者的平衡, 我们可以将多种方法结合起来使用, 既要考虑计算结果的可靠性也要考虑计算资源利用率的问题。

2.2 密度泛函理论

作为电子结构理论的经典方法, 密度泛函理论通过电子密度取代波函数而进行研究。该理论的理论基础可追溯到上个世纪六十年代, 在 Hohenber 和 Kohn 首先证明了两个定理后^[96], Kohn 和 Sham 于 1965 年引入一套 K-S 轨道, 将能量泛函的主要部分先分离出来, 剩余部分再做近似处理。经过 KS (Kohn-Sham)近似的体系, 其动能项和库仑项与 HF 方法具有相同的表达式, 不同之处在于电子相互作用项的表达式。KS 方程^[97]的表达式为:

$$E = E_T + E_{\text{NE}} + E_J + E_X + E_C \quad (2.2)$$

式中从左到右依次为核排斥能、单电子能、电子排斥能、交换泛函和相关泛函项, 其中交换泛函和相关泛函分别用来处理电子交换项和电子相关项。需要注意的是, 交换泛函和相关泛函表达式大都有一定的经验性。KS 方程的提出建立了现代密度泛函理论(DFT)^[98-101]。

由于交换泛函和相关泛函本身具有的经验性, 之后衍生出很多不同精度的泛函, 尤其在引入密度梯度后, 人们可以得到精度更高的交换相关能。在发展过程中, 由于交换泛函非库仑部分的快速衰减, 人们在处理较长距离的体系时又考虑了包含长程校正的泛函。在实际计算中, 我们需要根据所研究体系的大小以及所研究的性质来选择泛函, 既要保证计算精度同时又耗费较少机时。本论文基于这样的原则, 对于硼氢以及硼氧体系采用 B3LYP 杂化泛函^[102-103], 对于金属修饰的硼团簇则采用 PBE0 方法^[104], 而对于金属修饰的硼氧团簇则采用 MPW1PW91 方法^[105-106]进行计算。

虽然 DFT 方法仅仅可用于计算基态电子性质, 然而这并不影响其为多数人所接

受,成为常用的量化计算方法之一。因为与从头算方法比较,DFT 使用计算时间少却可以得到精度相当的结果。

2.3 与本论文相关的主要程序及具体研究方法

2.3.1 全局极小结构搜索以及结构优化与频率计算

2.3.1.1 全局极小结构搜索

物质的结构直接决定其性质,而性质又直接关系到其应用。可见,对于一个研究对象,确定其结构的重要性。在很多实验研究中,许多团簇的结构很难确定,只有和理论研究结合起来才可以得到团簇的确切构型。对于一个未知团簇而言,其原子组合会有多种方式,我们需要找到这所有结构中能量最低的一个结构,即寻找势能面上最低的一个点所对应的结构。对于原子数目较少的体系,我们相对容易找到,但是对于原子数目较多的体系,这并非易事,可见只有将人工搜索与程序搜索结合起来,才有助于找到全局极小结构。目前对于原子数目少的体系,常用的有 Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure (GEGA, 基于梯度遗传算法), GXYZ (基于蒙特卡罗模型)和 Coalescence-Kick (CK)^[107]等的程序,通过这些程序与 Gaussian 等各种量化程序结合起来确定体系全局极小结构。而对于原子数较多的体系,常用的有 Basin-hopping (BH, 蒙特卡洛运动和 Metropolis 准则相结合)^[108-109], Minima-hopping (MH, 分子动力学模拟和局域优化相结合)^[110-111], Stochastic Surface Walking (SSW, 势能面上二阶导数)^[112]和 Simulated Annealing(模拟退火)^[113]等。本论文中,对于硼氧以及金属修饰的硼氧体系的研究,采用 CK 方法来搜索。对于体系较大的金属掺杂的硼团簇则将 BH 和 MH 结合使用对其势能面进行扫描。

2.3.1.2 结构优化与频率计算

本论文的所有研究工作,对于使用搜索程序得到的结构,我们都采用 Gaussian 程序选取合适的方法和基组对搜索得到的结构进行优化,并且计算其频率,从而保证每一个结构是其势能面上最稳定的结构即基态结构。接下来通过比较这些基态结构的能量从而确定体系的全局极小结构。构型优化所用关键词为 opt,主要是通过连续调整分子的几何构型,从而找到在一定理论水平下势能面上的稳定点。对于优化所得结构,则需要继续保持在同等水平下进行频率计算(Freq),只有进行频率分析,才可以确定优化所得结构是势能面的极小结构还是鞍点或者过渡态。如果计算所得没有虚频即最小振动频率为正值,那么表明该结构为极小结构。反之,振动频率有一个或者多个负值,则分别表明该结构为过渡态或者为鞍点。很多时候,通过计算

频率得到的红外和拉曼光谱便可以作为指标或向导来解释实验结果或者给实验研究提供参考。当然需要注意的是，对于一个分子，无论优化还是后续频率计算以及性质分析，我们都需要保持在相同理论水平下进行。

2.3.2 正则分子轨道(CMO)分析以及自然键轨道(NBO)分析

2.3.2.1 正则分子轨道(CMO)分析

成键决定结构，对于一个确定的结构，分析其成键对于理解该结构的稳定性以及一些相关性质有重要意义。原子轨道的相互作用是化学键存在的关键所在，通过轨道分析有利于我们直观地了解一个分子内部的成键特征。在 Gaussian 09 程序中，人们可以通过在路径部分设置“pop=allorbitals”关键词来得到参与每一个分子轨道中各原子的贡献。同时可以在计算过程中保留.chk 或转换为.fchk 来可视化得到分子轨道图，从而更加直观地确定每个轨道中原子之间的相互作用。

2.3.2.2 自然键轨道(NBO)分析

由 Löwdin 课题组提出，Weinhold 和 Reed 等人进一步拓展提出的 NBO 理论^[114-115]可以很好的体现出两个原子或者三个原子之间的作用，这样就弥补了分子轨道分析的不足，二者结合起来可以帮助人们很好地明确分子的成键。在日常高斯计算中，通过进行自然键轨道(NBO)分析，可得到轨道的类型、原子电荷、原子间键级和布居数等参数来深入理解所研究的体系。

2.3.3 分子动力学(MD)模拟

基于从头算的 CP2K 是一款分子动力学软件，该软件来源于 Max Planck 研究中心于 2000 年发起的一项研究固体物理的项目，现由 ETH 和 UZH 两所大学共同维护。基于 DFT 的 CP2K 由于采用混合的高斯平面波近似(GPW)以及多粒子势，因此可对更大的体系进行计算。同时由于 CP2K 较好的扩展性，现已成为有关人员的常用程序之一。CP2K 的应用领域较广，不仅可以应用于一些固液态、分子或生物体系的性质方面的分析，也可模拟分子以及原子的运动状态，逐渐成为发现现有材料新用途或者研制新材料的重要手段。本论文中，我们选取的温度分别为：200K、400K、600K 和 800K，在这几个温度对所研究的金属修饰的硼团簇进行模拟，进一步判断相应结构的稳定性。对于稳定性而言，我们的判断标准有两点：Maximum Bond Length Deviation (MAXD, 最大键长偏离值)和 Root Mean Square Deviation (RMSD, 均方根偏差值)。

2.3.4 适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析

适配性自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, 简称为 AdNDP)^[116]

自报道后，便广泛用来分析化学键。该程序成功应用于硼团簇、金属团簇、金属修饰的团簇以及碳氢化物等领域，帮助科研工作者更好地理解分子的成键，同时将所研究对象的成键很直观地展现出来。

AdNDP 方法以 n 中心 2 电子($nc-2e$)键呈现出一个分子的电子结构，其中 n 可以从 1 到分子中的原子总数，这样就包括了传统的经典路易斯键(孤对电子和 $2c-2e$ 键)以及非经典的离域 $nc-2e$ 键。也就是说 AdNDP 程序的分析结果可以介于高度离域的正则分子轨道与自然键轨道分析结果之间，可以完整呈现出研究体系的定域键和离域键。在分析过程中，首先要扣除掉内层电子对密度矩阵的影响，因为内层电子并不影响成键。然后在这个密度的基础上，继续搜索孤对电子($1c-2e$ 键)，同样再扣除掉孤对电子的密度，继续搜索 $2c-2e$ 键等直到 $nc-2e$ 键(n 为原子总数)。当然每分析完一种键型，其相应的密度便被扣除。那么在分析的过程中就会出现一个问题：对于所研究的对象，分析者该如何判断这个体系的键型呢？对于这个问题有两种解决办法，一种就是要结合分子轨道和 NBO 分析结果，大致判断一个结构中会有的可能键型，然后在分析的过程中，按照 n 由小到大的原则逐步分析，对于分析出来的每一个键，要看其占据值(ON)。原则上，占据值越接近于 $2.00 |c|$ ，且键型满足结构对称性，那么这样的键通常认为是合理的。另一种方法是在第一种方法不可行或者不合理的基础上，通过人为指定来进行成键分析，即根据分子轨道和 NBO 分析结果确定某几个原子之间成键，但是自然分析时却得不到该键。在指定分析的过程中，同样需要注意每一个键的占据值。正因为 AdNDP 方法具有这样的分析手段，那么分析结果有时候会受主观因素的干扰，因此在使用该方法进行分析的时候，需与电子定域函数(Electron Localization Function, 简称为 ELF)的结果相结合进而准确理解所研究体系的成键。

2.4 光电子能谱实验测定方法

遵循爱因斯坦光电效应定律的 Photoelectron Spectroscopy (PES, 光电子能谱)^[117] 技术通过测量由单色辐射从样品中打出的光电子动能，进而得到用来研究原子、分子和凝聚相的电子结构的电子结合能、光电子强度及能级分布等系列信息。对于原子或分子，PES 可得到其价电子与内层电子的电子结合能，从而进一步得到其分子轨道能级信息。作为一项灵敏的技术，光电子还可反映出固体表面的信息(虽然入射光子可能穿入固体的深部，但也只能激发固体表面之下 $20\sim 30\text{ \AA}$ 的一薄层中的光电子)。在测定过程中，在高光子能量的电磁波作用下，所研究材料的不同能级的电子

在吸收光子后发生跃迁，光电子在跃迁过程中遵循能量守恒(式 2.3)。

$$\begin{aligned} M^- + h\nu &\rightarrow M + e^- \\ EKE &= h\nu - EBE \\ (2.3) \end{aligned}$$

式中 M 和 M^- 分别代表中性分子及其对应的负离子， $h\nu$ 为激光光子能量， e^- 代表脱附的光电子， EKE 和 EBE 则分别为脱附过程中光电子的动能以及结合能。在 PES 实验过程中，通过测量尺寸选择后的阴离子与一定波长的激光相互作用产生的光电子的动能来得到电子结合能。

本论文中我们通过理论计算研究体系的电子剥离能，在同等理论水平模拟 PES 光谱，并与实验结果对比，从而解释实验光谱。同时帮助人们确定实验中所得到的团簇的结构，并预测该结构的相关性质。本论文中涉及到的光谱结果均由中国科学院化学研究所郑卫军老师课题组提供。

电子剥离能为阴离子基态结构与其失去一个电子后的中性结构的能量之差，本论文中理论计算的电子剥离能包括 **Adiabatic Detachment Energy (ADE, 绝热剥离能)** 和 **Vertical Detachment Energy (VDE, 垂直剥离能)**。其中 ADE 为阴离子基态结构的能量与中性分子基态结构的能量差，而 VDE 则代表阴离子基态结构的能量与该结构下中性分子的单点能的差值，详见如下表达式：

$$\begin{aligned} ADE &= E[A^-] - E[A] \\ VDE &= E[A^-] - E[A'] \\ (2.4) \end{aligned}$$

式 2.4 中， $E[A^-]$ 为阴离子基态结构的能量； $E[A]$ 为基于前面阴离子结构在中性态下优化后的结构的能量； $E[A']$ 则代表基于前面阴离子结构在中性态下的单点能量。

第二部分 硼-氧、硼-氢及其金属掺杂微团簇与 BO/H/Au 等瓣相似性

第三章 $\text{B}_3\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{0/-}$ 团簇的结构和性质研究

3.1 引言

由于硼固有的缺电子性以及硼与氧的巨大电负性差别, 硼氧化物具有独特的成键特征以及新颖的结构^[57]。在过去十年间, 硼氧团簇的结构和成键特性在实验^[59-62, 68, 82, 118-119]和理论计算^[64-66, 69, 120-123]方面被大量研究, 尤其是具有强稳定三键的硼羰基(BO)在主导硼羰基化学结构和成键方面具有重要作用^[124-125]。理论计算结果表明 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{BO})_3$ 团簇是一个平面 D_{3h} 结构, 并且可以被看作是无机苯家族的新成员^[71]。2013 年的一项理论计算表明 $\text{B}_6(\text{BO})_7^-$ 是 B_6H_7^- 的硼氧类似物^[69]。

由于硼的缺电子性, 在硼氧以及硼氢团簇中形成了大量的多中心键。60 年前在乙硼烷中发现了三中心两电子(3c-2e) B-H-B 键。2013 年的理论计算表明, $\text{B}_6(\text{BO})_7^-$ 中的 B-B-B-B/H 形成了四中心二电子(4c-2e)键^[69]。与硼氧团簇类似, 硼氢团簇是燃烧反应的重要产物^[72, 126-127]。然而, 除了之前在理论^[128-129]和实验^[130-133]角度研究的三原子 HBO 外, 在分子水平关于硼氢氧化物的研究却很少。

本章我们采用实验阴离子光电子能谱和理论计算相结合的方法研究了 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 团簇的结构和电子特性以及化学成键, 同时研究了它们相应的中性结构。计算结果表明阴离子 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的全局极小结构与其相应的中性团簇对应物很不同。化学成键分析表明 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 包含一个 3c-4e π 超键, B_3O_3 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}$ 包含 4c-4e σ 键。

3.2 研究方法

3.2.1 光电子能谱测定

本实验在光电子能谱装置中完成^[134]。 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 阴离子团簇通过 Nd: YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 溅射 B_2O_3 样品靶而得。 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 团簇的氢来源于靶材表面和激光溅射源中的水分子以及氦载气中的痕量水分子。经冷却的 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 团簇阴离子在激光脱附区与另一束 Nd: YAG 激光器不同波长的分子束相互作用脱附掉电子。脱附掉的电子经磁瓶式光电子能谱仪对其进行能量分析。 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 阴离子团簇经相同条件下 Bi^- 、 Cs^- 、 Cu^- 和 Au^- 的谱图进行校正。

3.2.2 计算方法

首先在密度泛函理论水平进行理论计算。通过 Coalescence Kick (CK) 程序^[135-136]

对 $\text{B}_3\text{O}_3^{0-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{0-}$ 的全局极小结构进行结构搜索, 同时辅以手工结构搭建。随后在 B3LYP 水平^[102-103, 137]对低能量异构体进行优化。在计算过程中所用基组为 aug-cc-pVTZ^[138-139]。在同样的水平下进行了频率计算从而得到零点能并确认所关注的结构是其势能面上真正的极小结构。为了进一步评估低能量异构体的相对能量并更加确定基态绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs), 我们基于 B3LYP 的构型进行了单点 CCSD(T)^[140-141]计算。正则分子轨道(CMOs)分析用于理解这些团簇的化学键, 自然键轨道(NBO)分析^[142]用来得到自然原子电荷。所有计算通过 Gaussian 09 软件包^[143]实现。

3.3 结果和讨论

3.3.1 实验结果

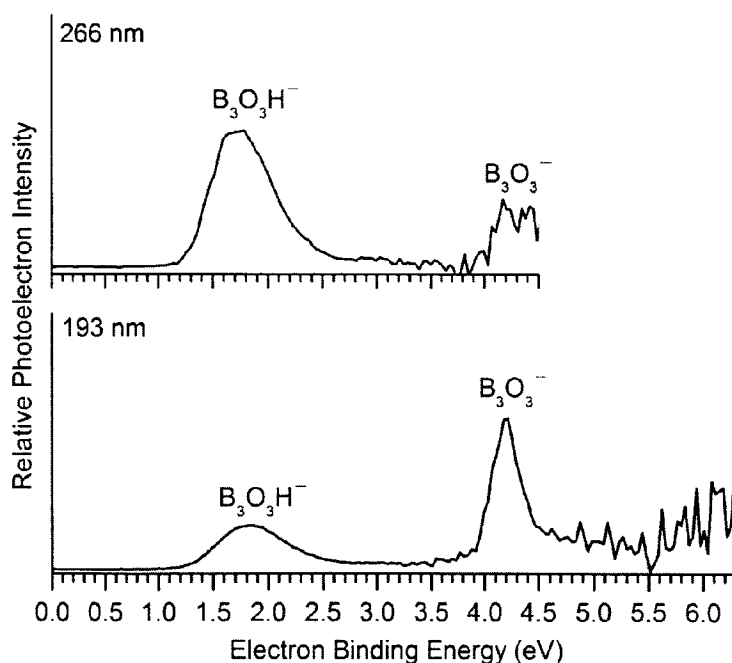


图 3.1 在 266 nm 和 193 nm 下 B_3O_3^- 与 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 团簇的光电子能谱, 图中标出了 B_3O_3^- 与 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 对应的峰。

Fig. 3.1 Photoelectron spectra of the B_3O_3^- and $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ clusters at 266 nm and 193 nm. The peaks contributed by B_3O_3^- and $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ are labeled.

在 266 和 293 nm 光子能量下 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 阴离子团簇的光电子能谱如图 3.1

所示。由于 B 的两种同位素(^{10}B , 19.9%; ^{11}B , 80.1%)的存在, 实验光谱包括 B_3O_3^- ($^{11}\text{B}_3\text{O}_3^-$) 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ ($^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2\text{O}_3\text{H}^-$)。因此图 3.1 的光电子谱图包括 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的贡献。

193 nm 的谱图在 ~ 1.7 eV 处具有一个宽峰, 同时在 4.20 eV 处有一个很强且锋利的峰。前面的峰归功于 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的贡献, 而后者是 B_3O_3^- 的贡献。在 266 nm 的谱图中, $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的峰很强且更易分辨, 而 B_3O_3^- 的峰很弱。由于在 532 nm 下可得到 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的低电子键合能, 因此得到了 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 在 532 nm 下的光电子能谱, 如图 3.2 所示。 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 在 532 nm 下的能谱是在 82 amu 质量峰的时候选择的, 因此不受 B_3O_3^- 的干扰。在 532 nm 下, 图 3.1 中 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的宽峰可以更好地分辨出来, 两个振动模式可以初步指认: 0.16 eV ($\sim 1290\text{ cm}^{-1}$) 和 0.17 eV ($\sim 1370\text{ cm}^{-1}$)。从 532 nm 的振动分辨谱中的第一个和最高峰可以得到 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的基态 ADE 和 VDE 分别为 1.50 ± 0.08 和 1.66 ± 0.08 eV。特别地, ADE 可从图 3.2 中 532 nm 下的振动 0-0 转换得到, 而从 3.1 中 266 nm 下的光谱可以得到 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 更可靠的 VDE。对于 B_3O_3^- 团簇的基态 ADE 和 VDE, 可从 193 nm 光谱中得到, 其值分别为: 3.94 ± 0.08 和 4.20 ± 0.08 eV (图 3.1)。所有的实验 ADEs 和 VDEs 值列于表一。

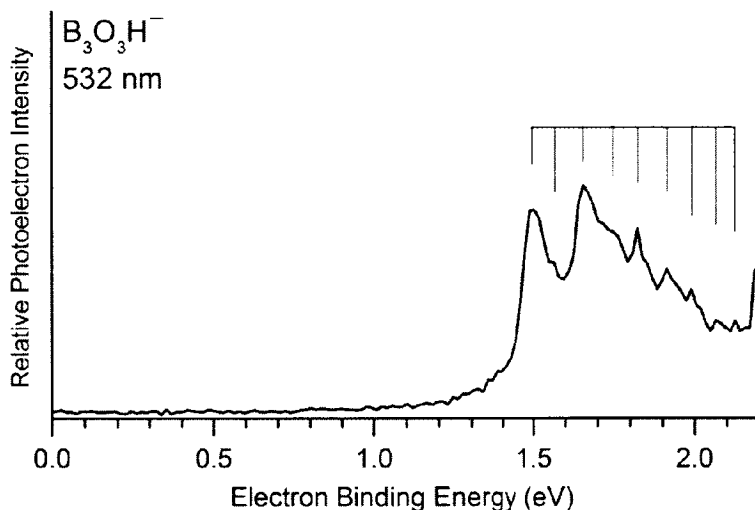


图 3.2 在 532 nm 下 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 团簇的光电子能谱, 垂直线代表可分辨的振动结构。

Fig. 3.2 Photoelectron spectra of and the $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ cluster at 532 nm. The vertical lines represent the resolved vibrational structures.

3.3.2 理论结果

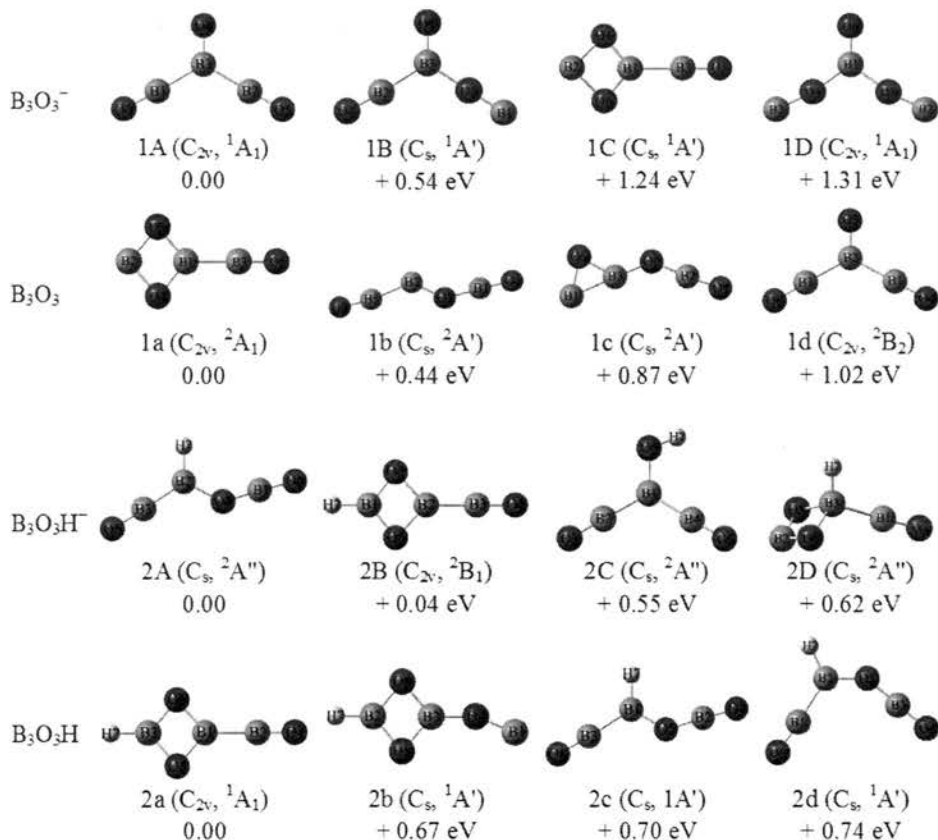


图 3.3 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $B_3O_3^{0-}$ 与 $B_3O_3H^{0-}$ 团簇的典型低能量异构体。

Fig. 3.3 Typical low-lying isomers of $B_3O_3^{0-}$ and $B_3O_3H^{0-}$ clusters. Their relative energies are shown at the CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level.

$B_3O_3^{0-}$ 和 $B_3O_3H^{0-}$ 阴离子团簇的前四个低能量异构体在单点 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平的相对能量列于图 3.3。 $B_3O_3^-$ 和 $B_3O_3H^-$ 阴离子的低能量异构体的计算基态 ADEs 和 VDEs 值列于表 3.1, 并与实验值进行对比。此外, 我们基于 B3LYP 和 TD-B3LYP 的数据模拟了最稳定的 $B_3O_3^-$ 和 $B_3O_3H^-$ 的光电子能谱并与 193nm 的实验光谱进行对比(图 3.4)。在模拟光谱中, 第一个光谱峰是在 B3LYP 水平计算的 VDE 值, 之后具有更高能量的峰是在 TD-B3LYP 水平得到的基于阴离子结构的中性结构的激发能。所有计算模拟光谱的半峰宽(FWHM)皆为 0.1 eV。

表 3.1 通过 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 光电子能谱得到的实验 ADEs 和 VDEs, 并与 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理论水平下的数值进行对比。

Table 3.1 Experimental adiabatic detachment energies (ADEs) and vertical detachment energies (VDEs) of B_3O_3^- and $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ obtained from their photoelectron spectra, and the comparison to the theoretical calculations at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/aug-cc-pVTZ levels of theory.

Isomers		ΔE	B3LYP		CCSD(T)		Exptl.	
		CCSD(T)	ADE	VDE	ADE	VDE	ADE	VDE
B_3O_3^-	1A	0.00	3.99	4.06	4.08	4.12	3.94±0.08	4.20±0.08
	1B	0.54	2.64	4.53	2.52	4.95		
	1C	1.24	1.77	2.25	1.82	2.26		
	1D	1.31	4.52	4.54	5.20	5.22		
$\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$	2A	0.00	1.63	1.94	1.44	1.73	1.50±0.08	1.66±0.08
	2B	0.04	0.96	1.25	0.71	0.97		
	2C	0.55	1.66	1.90	1.47	1.67		
	2D	0.62	0.71	3.53	0.82	3.42		

3.3.3 全局极小结构

B_3O_3^- (**1A**, 图 3.3)的全局极小结构具一个 V 型 OB-B-BO 链状结构, 其中 B 原子与两个等价硼羰基(BO)单元和一个 O 原子相连。 B_3O_3^- 具有 C_{2v} 对称性且其电子态为 1A_1 。在单点 CCSD(T)水平它的计算基态 VDE 为 4.12 eV, 与实验数值吻合地很好 (4.20 eV, 表 3.1)。第二个异构体 B_3O_3^- (**1B**)具有 C_s 对称性且其电子态为 $^1A'$, 在 CCSD(T)水平比 **1A** 能量高 0.54 eV。异构体 **1B** 也具有 V 型结构, 只是其中一个 BO 单元通过 O 原子与中心 B 原子相连。由于 **1B** 的较高能量, 因此可以排除该结构在实验簇中地存在。事实上, **1B** 的第一计算 VDE 为 4.95 eV, 该值远高于实验值(约 0.75 eV)。

其它异构体都比全局极小结构 **1A** 能量高 1 eV 还多, 异构体 **1C** 比 **1A** 能量高 1.24 eV, 它包含一个菱形 B_2O_2 环和一个端 BO 单元, 其中 BO 单元通过 B-B 单键与 B_2O_2 环相连, 在 CCSD(T)水平下 **1C** 的 VDE 值为 2.26 eV, 远偏离实验测量值。异构体 **1D** 比全局极小结构能量高 1.31 eV, 具有 C_{2v} 对称性的 **1D** 形状与 **1A** 以及 **1B** 相似, 只是其中端基团变为 OB 单元, 即中心 B 连接三个 O 原子。**1D** 的计算 VDE 为 5.22 eV, 该值偏离实验值 1.02 eV。总体来说, 异构体 **1B**、**1C** 和 **1D** 不仅可以从能量角度将其排除, 而且可以通过计算其 VDEs 排除。

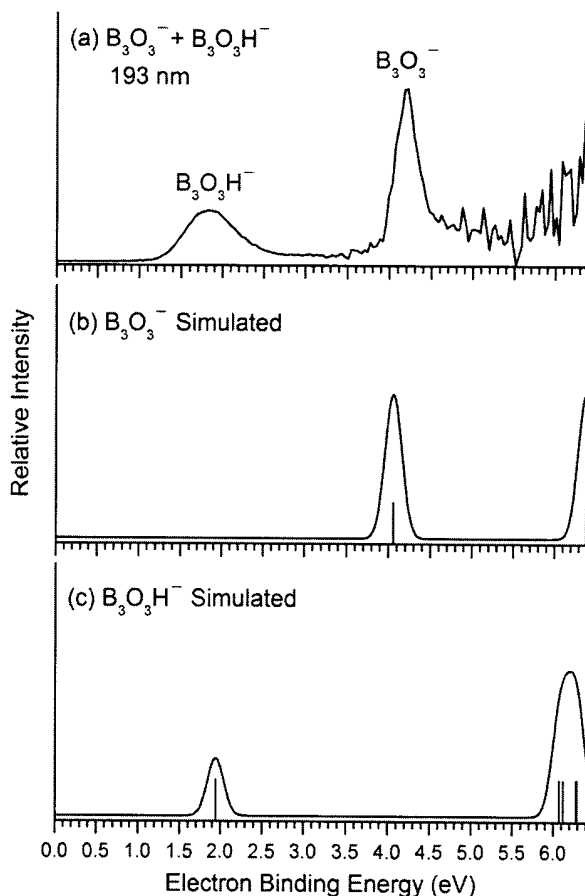


图 3.4 $B_3O_3^-$ 与 $B_3O_3H^-$ 团簇的实验和理论光谱的比较。蓝色竖线代表 $B_3O_3^-$ 与 $B_3O_3H^-$ 团簇理论预测的 VDE。

Fig. 3.4 Comparison between the experimental photoelectron spectra and the simulated spectra of the most stable isomers of $B_3O_3^-$ and $B_3O_3H^-$. The blue vertical lines are the theoretical simulated spectral lines of $B_3O_3^-$ and $B_3O_3H^-$ clusters.

因此，我们认为 **1A** 是实验中观察到的结构，如图 3.4.b 所示，异构体 **1A** 的模拟光谱与 193 nm 的实验光谱吻合的很好。显而易见，4.4–6.3 eV 范围内的光谱是由 **1A** 产生。有趣的是，中性 B_3O_3 (**1a**，图 3.3) 的全局极小结构与 $B_3O_3^-$ 的不同。中性 **1a** 事实上与 $B_3O_3^-$ 的第三个异构体(**1C**)相似，具有一个菱形 B_2O_2 四元环和一个端 BO 单元。与 $B_3O_3^-$ 阴离子对照，中性 V 型 C_{2v} 的 B_3O_3 (**1d**) 比全局极小结构能量高 1.02 eV。因此，体系中的一个电子可以显著改变 V 型结构(**1A** 和 **1d**) 和菱形结构(**1C** 和 **1a**) 的稳定性。

$B_3O_3H^-$ 的全局极小结构(**2A**, 图 3.3)包含一个非对称的 OB-B-OBO 链, 该结构中一个端 BO、一个端 OBO 和一个 H 原子连接于中间 B 原子。**2A** 的对称性和电子态分别为 C_s 和 $^2A''$ 。在单点 CCSD(T)水平下 **2A** 的基态 VDE 为 1.73 eV, 该值与实验值吻合的很好(1.66 eV, 表 3.1)。异构体 **2B** 比 **2A** 能量高 0.04 eV, 考虑到计算方法的不确定性, 这两个结构可以认为是等能量结构。但是, **2B** 的预测 VDE 为 0.97 eV, 该值与实验数值(1.66 eV)差距较大, 因此, 结构 **2B** 可以被排除。异构体 **2B** 具有一个菱形 B_2O_2 四元环, 且环中的两个 B 分别连接一个 H 原子和一个 BO 基团。**2B** 的对称性和电子态分别为 C_{2v} 和 2B_1 。

异构体 **2C** 和 **2D** 比 **2A** 能量分别高 0.55 和 0.62 eV, 二者都可以基于能量而将其排除。**2C** 中一个 OH 和两个 BO 基团连接于中间 B。**2D** 具有一个 B_2O_2 四元环, 其中一个桥 B 连接一个 H 原子和一个 BO 单元。简言之, **2A** 是在实验中检测到的结构。**2A** 的模拟光谱(图 3.4.c)与 193 nm 的实验光谱吻合的很好。中性 B_3O_3H (**2c**) 在 TD-B3LYP 水平的计算 VDEs 分别为 6.07、6.12、6.28 和 6.29 eV。模拟光谱中很大的能隙(~4.1 eV)表明了相应中性团簇 B_3O_3H (**2c**) 的显著电子稳定性。

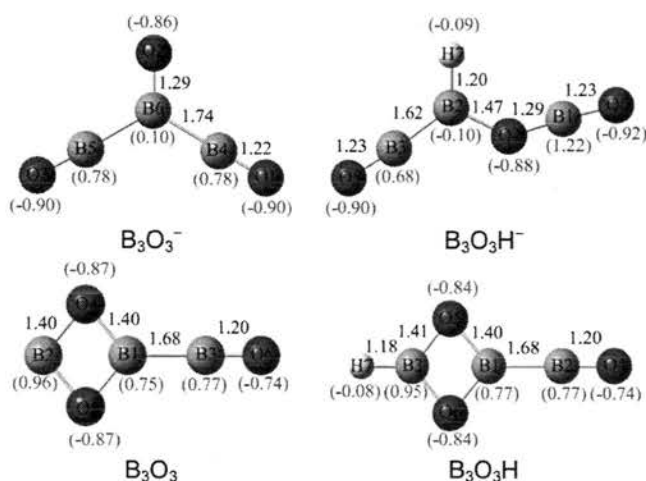


图 3.5 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $B_3O_3^-$ 、 B_3O_3 、 $B_3O_3H^-$ 以及 B_3O_3H 的全局极小结构的键长(黑色数字且单位为 Å)和电荷分布(红色数字)。

Fig. 3.5 Bond distances (black numbers, in Å) and Natural charge distributions (red numbers in the parentheses) of the global minima of $B_3O_3^-$, B_3O_3 , $B_3O_3H^-$, and B_3O_3H at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

与中性 B_3O_3 情况类似, 中性 B_3O_3H 的全局极小结构(**2a**, 图 3.3)与 $B_3O_3H^-$ 阴离子的结构不同。事实上, 结构 **2a** 与阴离子 $B_3O_3H^-$ 的第二个异构体(**2B**)相似, 而中性 B_3O_3H 的第三个异构体(**2c**)和阴离子 $B_3O_3H^-$ (**2A**)相关。在 B3LYP 水平, **2c** 的 ν_{11} 和 ν_{12} 模式的振动频率分别为 1149 和 1357 cm^{-1} , 这些模式对 $B_3O_3H^-$ 在 532 nm 的光谱 (1290 和 1370 cm^{-1} , 图 3.2)的振动级数有贡献。

3.3.4 $B_3O_3^-$ 的轨道分析

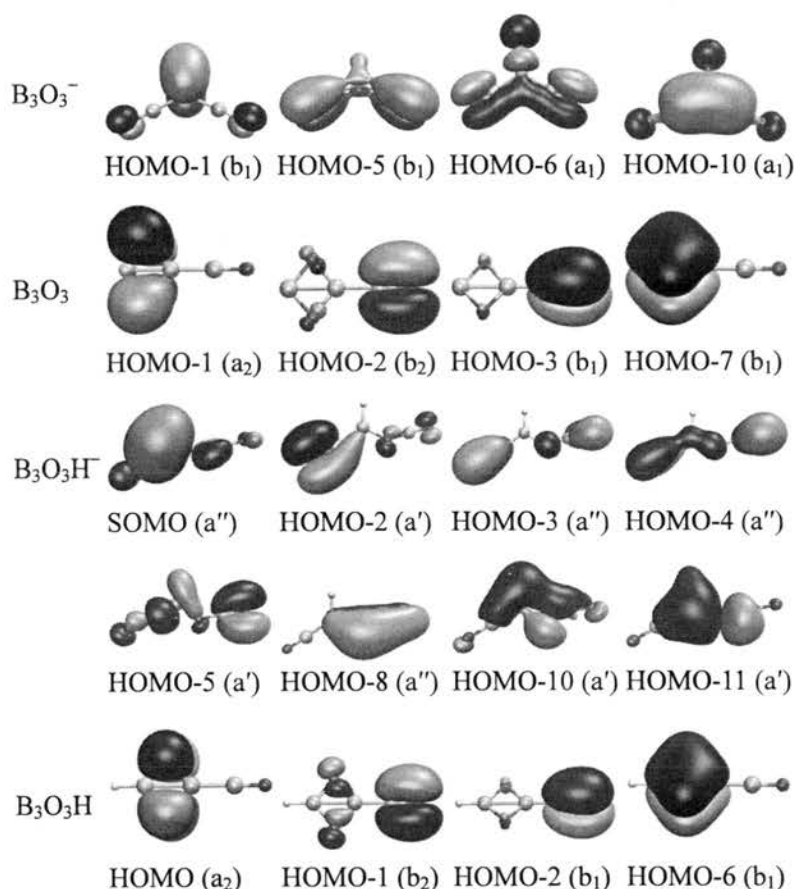


图 3.6 $B_3O_3^-$ 、 B_3O_3 、 $B_3O_3H^-$ 以及 B_3O_3H 最稳定结构的正则分子轨道。

Fig. 3.6 Canonical molecular orbitals (CMOs) of the most stable isomers of $B_3O_3^-$, B_3O_3 , $B_3O_3H^-$, and B_3O_3H .

对于 $B_3O_3^-$ 的全局极小结构(**1A**), 其中键长为 $1.22\text{ \AA}$ 的 B4-O1 和 B5-O3 可以被认为是 $B=O$ 三键(图 3.5)。图 3.6 中的 CMOs 进一步确定了 $B=O$ 三键的特征。

HOMO-8/HOMO-9 是两个 BO σ 键, 而 HOMO-4/HOMO-5 和 HOMO-3/HOMO-6 是四个 BO π 键(每个 BO 单元各有两个), 这六个轨道共同贡献于两个 B=O 三键。

1A 中的 B6-O2(1.29 Å)可以被认为是 B=O 双键, 其中 HOMO-1 形成 π 键, HOMO-2 是 σ 键。B5-B6 和 B4-B6 的键长都为 1.74 Å, 可以被认为是 B-B 单键。需要注意的是, B4/B5/B6 中, 与 B4/B5 的自然电荷(+0.78 |e|)相比, B6 的自然电荷略低, 数值为+0.10 |e|, 这表明 $B_3O_3^-$ 中的额外电子在 B6 上。以上关于 $B_3O_3^-$ (**1A**)的成键模式可从图 3.7 的路易斯结构中清晰地看到。

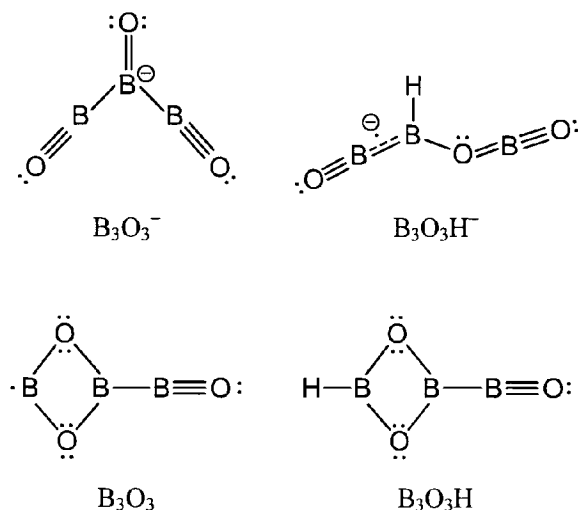


图 3.7 $B_3O_3^{-/0}$ 与 $B_3O_3H^{-/0}$ 全局极小结构的路易斯结构图。

Fig. 3.7 Schematic Lewis presentations for the global minimum structures of $B_3O_3^{-/0}$ and $B_3O_3H^{-/0}$.

3.3.5 $B_3O_3H^-$ 的成键特征

$B_3O_3H^-$ (**2A**)的成键更加复杂, 我们选择部分轨道进行分析。B1-O6 和 B3-O5 为 B=O 三键(1.23 Å), 图 3.6 中的 CMOs 进一步确定了这样的结果。HOMO-2 和 HOMO-3 主要贡献于 B3=O5 的 π 轨道。B2-O4 的键长为 1.47 Å, 为典型的单键。键长为 1.62 Å 的 B2-B3 键除具有一个 σ 键之外, 还包含一个半占据的 B-B 2c-1e π 键, 表明其键级为 1.5。事实上, 这个 B-B 距离是图 3.5 中所示的所有团簇中键长最短的。此外, B2-H7 键(1.20 Å)为一个单键。

O4=B1=O6 结构单元包含一个典型的 3c-4e π 超键。确切地说, HOMO-4 和 HOMO-8 的非键/成键组合形成了这样的 3c-4e π 超键^[121, 144-146]。HOMO-4 本质上是

B1-O4 和 B1-O6 片段的非键轨道, 其中 O4、O6 和 B1 的 p_z 原子轨道的贡献分别为 9%、48%和 5%。HOMO-8 是 O4/B1/O6 形成的强有力的 π 键, 其中 B1、O4 和 O6 的 p_z 原子轨道的贡献分别为 15%、69%和 11%。这个 3c-4e 超键与 FHF⁻中的 3c-4e ω 键类似, 只是前者本质上是 π 键, 而后者为 σ 键^[147]。

HOMO-5 和 HOMO-10 形成了 O4=B1=O6 的另一套 π 键。HOMO-5 中电子主要集中于 B1-O6, 包括 O4 (2%)、O6 (52%)和 B1 (7%), 而 HOMO-10 主要是 O4 (40%) 的 p_x 原子轨道、O6 (3%)的原子轨道和 B1 (6%)的 s 和 p 原子轨道的贡献。与完全离域的 HOMO-8 相比, 这两个轨道是定域的。因此, HOMO-5/HOMO-10 可被认为是两个 2c-2e π 键: B1-O6 和 B1-O4。

就自然电荷而言, B2 中心的电荷(-0.10)远低于 B3 (+0.68)和 B1 (+1.22)的电荷, 这表明在 $B_3O_3H^-$ 中多余的电子主要集中在 B2 中心, 这样的分析与图 3.6 中 SOMO 一致, 即在 B2 和 B3 间是一个半占据的 2c-1e π 键。 $B_3O_3H^-$ (2A)的成键情况如图 3.7 中路易斯结构所示。

3.3.6 B_3O_3 和 B_3O_3H 的成键特征

中性 B_3O_3 (1a)中 B3-O6 键长为 1.20 Å, 该键可以被认为是 B=O 三键。图 3.6 中所示的 B_3O_3 (1a)的 HOMO-2 和 HOMO-3 是 B3=O6 三键中 π_y 和 π_x 方向的键。介于 BO 单元和 B_2O_2 四元环的 B1-B3 键(1.68 Å)为典型单键。 B_2O_2 四元环中所有 B-O 键长为 1.40 Å, 可被认为是 B-O 单键。

分子轨道分析表明 1a 中的菱形 B_2O_2 单元具有 4c-4e o 键^[121, 146, 148], 该键由非键/成键的 HOMO-1 和 HOMO-7 组合而来(图 3.6)。一方面, HOMO-1 由两个 O 的 p_x 原子轨道组成, 其本质为非键轨道。另一方面, HOMO-7 是一个高度离域的完全成键的 π_x 轨道。4c-4e o 键并不同于经典的 4 π 反芳香性体系, 后者是两个 π 轨道的反键/成键组合。4c-4e o 键体系是 π 芳香性的, 因为其中的两个非键电子对成键或者非键轨道都没有贡献, 这两个电子不需要考虑到(4n+2)或者 4n 休克尔规则计数中。 B_3O_3 (1a)的路易斯结构列于图 3.7。

对于中性 B_3O_3H (2a), 其所有的键长以及自然原子电荷与 B_3O_3 (1a)的几乎相同, 除了前者有一对额外的端 B-H 键。事实上, 1a 的 B2 中心是一个自由基, 它通过与 H 结合形成一个 σ 键而得到 2a。2a 中的端 B3-H7 键长为 1.18 Å, 是一个单键。 B_3O_3H (2a)同样具有 4c-4e o 键, 由 HOMO 和 HOMO-6 的非键/成键组合而来, 其路易斯结构如图 3.7 所示。

3.4 本章小结

本章我们采用实验光电子能谱与理论计算相结合的方法研究了 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 以及相应中性团簇的电子、结构和成键特性。实验所得 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 的垂直剥离能显著不同, 分别为 4.20 ± 0.08 和 1.66 ± 0.08 eV。 B_3O_3^- 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 及相应中性团簇的全局极小结构通过大量的结构搜索以及在 B3LYP 和 CCSD(T) 水平的电子结构计算来确定。 B_3O_3^- (**1A**) 是一个 V 型结构, 其中一个 B=O 核与两个等价的 B $\equiv$ O 基团通过 B-B 单键相连。 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ (**2A**) 包含非对称的 OB-B-OBO 链, 中心 B 分别连接端 H、BO 和 OBO。与阴离子结构相比, 它们相应的中性结构(**1a** 和 **2a**) 都具有一个菱形 B_2O_2 环, 环上的一个 B 与一个 B $\equiv$ O 单元成键形成 B_3O_3 (**1a**), 给 B_3O_3 (**1a**) 添加一个 H 形成一个 B-H 键可得到 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}$ (**2a**)。阴离子 **1A** 和 **2A** 的结构很不同于相应的中性结构(**1a** 和 **2a**)。化学成键分析揭示了 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ (**2A**) 中的 3c-4e π 超键以及 B_3O_3 (**1a**) 和 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}$ (**2a**) 中的菱形 4c-4e σ 键。

第四章 $B_4O_4^{0-}$ 团簇的理论和实验研究

4.1 引言

在过去的十年中,科学家们进行了大量的实验和理论研究来说明硼团簇的结构、电子特性以及化学成键。大量的新颖硼团簇结构被报道,例如在较大范围内的平面或准平面的团簇、管状硼环以及双链硼纳米带^[1, 3-4, 6, 9-11, 13-20, 38]。2014 年发现的全硼富勒烯(也即硼球烯) B_{40} 和 B_{40}^- 证实了第一个全硼富勒烯的存在^[22]。随后研究者从理论方面预测了内嵌金属硼球烯 $M@B_{40}$ ($M=Ca, Sr$) 和外挂金属硼球烯 $M\&B_{40}$ ($M=Be, Mg$) 的存在^[149]。硼的缺电子性是硼团簇新颖结构和成键的基础。硼的氧亲和力也是为人们所熟知的,通过氧化硼团簇可得到一系列更缺电子并且具有新颖结构和成键的硼氧团簇^[27, 61, 64, 66, 68, 83, 121-122, 150-151]。

具有 $B=O$ 三键的硼羰基(BO)等价于氰基(CN),二者因可作为 σ 自由基而被广泛关注。此前对硼氧团簇大量的研究表明 BO 基团在结构和成键方面起关键作用。B 和 O 的原子数目比例可作为新的因素来设计和改变硼氧团簇的特性。

上一章我们介绍了等硼氧 $B_nO_n^{0-}$ ($n=3$), 本章我们通过实验光电子能谱、全局极小结构搜索以及电子结构计算相结合的方法研究了等硼氧 $B_4O_4^{0-}$ 团簇。 $B_4O_4^{0-}$ 团簇中 B 与 O 比例为 1:1。研究表明 B_4O_4 中性团簇和 $B_4O_4^-$ 阴离子团簇具有显著不同的全局极小结构,分别为菱形 D_{2h} (3) 的中性结构和 Y 型 C_s (1) 的阴离子结构。 C_s 结构中一个 B 原子连接一个 OBO 单元和两个硼羰基, D_{2h} 结构包含两个连接在 B_2O_2 核的端硼羰基单元。实验结果表明阴离子 Y 型 C_s (1) 和菱形 D_{2h} (2) 共存,其中 C_s 结构占主导位置。中性 D_{2h} (3) 和 C_s (4) 通过光电分离得到, D_{2h} (3) 的电子亲和能为 $1.42\pm0.08\text{eV}$, 而 C_s (4) 具有不同的电子亲和能,其值为 $2.64\pm0.10\text{eV}$ 。化学键分析揭示了 $C_s B_4O_4^{0-}$ 中的双重 $3c-4e$ ω 超键以及 $D_{2h} B_4O_4^{0-}$ 中的菱形 $4c-4e$ σ 键。

4.2 研究方法

4.2.1 光电子能谱

本实验是在光电子能谱装置中完成(同第三章)^[134]。 $B_4O_4^-$ 团簇阴离子通过 Nd: YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 溅射 B_2O_3 样品靶 (直径 13 mm) 而得。经冷却后的 $B_4O_4^-$ 阴离子团簇在激光脱附区与另一束 Nd: YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 不同波长的分子束相互作用并脱附掉电子。接着经磁瓶式光电子能谱

仪对脱附掉的电子进行能量分析得到 $B_4O_4^-$ 阴离子团簇。

4.2.2 理论方法

我们分别独立使用 Coalescence Kick (CK)^[135-136] 和 Minima Hopping (MH) 算法^[111, 152] 搜索体系的全局极小结构。而且基于化学直觉手工搭建了很多结构。对于 $B_4O_4^{0/-}$ ，通过 CK 和 MH 结构搜索，各自得到了大约 2200 个结构。之后在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平对一些低能量异构体^[139] 进一步优化。在同样的水平下计算了这些结构的振动频率从而得到零点能来说明这些结构是其势能面上的真正极小结构。

在 B3LYP 方法下计算了基态的绝热和垂直剥离能(ADEs 和 VDEs)，使用 TD-B3LYP 方法^[153-154] 计算激发态的相应能量，同样在 OVGF 水平^[155-157] 下计算了 VDEs。使用单点 CCSD(T) 计算中性和阴离子低能量结构之间的相对能量以及 ADEs 和 VDEs。我们使用 AdNDP 和 CMO 分析判断成键模式，通过自然键轨道分析(NBO)^[142] 来得到原子自然电荷和键级。AdNDP 计算通过 AdNDP 程序实现，其它所有计算均使用 Gaussian 09 程序^[143]。

4.3 结果和讨论

4.3.1 光电子能谱结果

阴离子 $B_4O_4^-$ 在 532 nm (2.331 eV)、355 nm (3.496 eV) 和 266 nm (4.661 eV) 的 PES 结果列于图 4.1。从 266 nm 下的光谱中(图 4.1.c)可以看到具有较低键合能的 X' 带和起主导作用的宽的 X 带，它们的 VDEs 分别为 1.48 ± 0.08 和 ~ 2.8 eV，其中 X 带比 X' 带的强度大很多。与之前报道的 B_{40}^- 类似，X'/X 的比例暗示它们可能由不同的 $B_4O_4^-$ 异构体产生。

在 532 nm 和 355 nm 的光谱中可以清晰地看到 X' 带，该带在 1.6-2.0 eV 范围内具有由未分辨的电子结构产生的宽带，其中在 1.48 eV 处具有尖峰。对于 X' 带，其振动间隙大致为 0.12 eV。在 355 nm 下可以清晰地分辨宽的 X 带，它的 VDE 为 2.81 ± 0.10 eV(图 4.1.b)，X 带的四个峰的位置分别在 2.64、2.81、2.94 和 3.05 eV。X' 带和第一振动峰 X 带的基态 ADEs 数值分别为 1.42 ± 0.08 和 2.64 ± 0.10 eV，该 ADEs 数值同时也是其相应中性结构的电子亲和能。所有的实验 ADEs 和 VDEs 数值列于表 4.1。

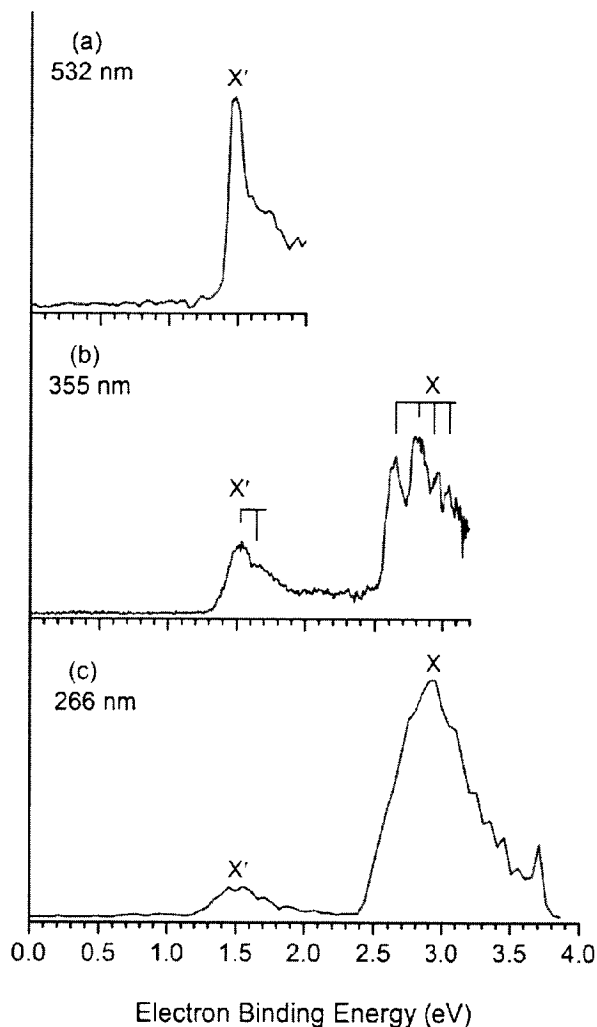


图 4.1 B_4O_4^- 团簇在(a) 532 nm (2.331 eV)、(b) 355 nm (3.496 eV)与(c) 266 nm (4.661 eV)的光电子能谱。垂直线代表可分辨的振动结构。

Fig. 4.1. Photoelectron spectra of the B_4O_4^- anion cluster at (a) 532 nm (2.331 eV), (b) 355 nm (3.496 eV), and (c) 266 nm (4.661 eV). The vertical lines represent the resolved vibrational structures.

表 4.1 B3LYP/aug-cc-pVTZ、OVGF 以及单点 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVT 水平下 B_4O_4^- 团簇理论 ADEs 和 VDEs 数值，并与实验数值进行比较。

Table 4.1 Experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs; in eV) from the photoelectron spectra of B_4O_4^- , as compared to those calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ, outer valence Green's function (OVGF), and single-point CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ levels.

Species	Feature	Final state	Exptl.		B3LYP		OVGF	CCSD(T)	
			ADE ^a	VDE	ADE	VDE	VDE	ADE	VDE
B ₄ O ₄ ⁻ (1, X ² A'')		¹ A'	2.64 ^b	2.81 ^b	2.76	3.04	2.86	2.57	2.84
		³ A''				6.55	7.59		7.10
B ₄ O ₄ ⁻ (2, X' ² B _{2g})		¹ A _g	1.42 ^c	1.48 ^c	1.81	1.91	1.48	1.43	1.49
		³ B _{1u}				6.67	7.37		7.14

^a 相应中性团簇的电子亲和能。

^b 实验误差: ± 0.10 eV。

^c 实验误差: ± 0.08 eV。

4.3.2 理论结果

通过 CK 和 MH 全局极小结构搜索确定了 B₄O₄^{0/-} 的全局极小结构, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平优化的低能量异构体以及它们的相对能量见图 4.2-4.3。对能量在 15 kcal/mol 之内的结构进行了单点 CCSD(T) 计算。阴离子和中性团簇的全局极小结构可以很好的确定: C_s B₄O₄⁻ (1, ²A'') 和 D_{2h} B₄O₄ (3, ¹A_g) (图 4.4), 它们比最接近的异构体 D_{2h} B₄O₄⁻ (2, ²B_{2g}) 和 C_s B₄O₄ (4, ¹A') 的能量在 CCSD(T) 水平下分别高 8.1 和 18.3 kcal/mol。图 4.4.a 和 4.4.b 中所有 B 和 O 原子都标了号。显而易见, 阴离子 1 和 2 与中性 3 和 4 的结构很接近, 但是能量顺序正好相反。

在 B3LYP 水平计算的团簇键长值在图 4.4 中已标出。首先, Y 型 1/4 中的端 BO 键和菱形 2/3 中的端 BO 键是典型的 B=O 三键, 它们具有较短键长值为 1.20-1.23 Å。其次, 所有键长为 1.64-1.69 Å 的 BB 键可认为是单键。再次, 基于化学直觉, 1 中 1.46 Å 的 B4-O8 键以及阴离子 4 中相应的键(1.36 Å)可认为是 B-O 单键^[158-159]。同样, 2/3 中菱形 B₂O₂ 单元中的 BO 键(1.40-1.42 Å)也是单键。1 中的 B1-O8 键(1.29 Å)以及对应的 4 中的键(1.33 Å)比较微妙, 可以认为是 B=O 双键^[160]。

对比中性 4 与阴离子 1 中的 BB 键长, 长度减小约 0.05 Å。同样, 从 3 到 2, 键长缩短约 0.04 Å。这样的长度变化与阴离子 1 和 2 中额外电子的分布有关系。由于 1 和 2 中额外电子都被 BB 键共享, 这样对于每个 BB 键, 其键级都增加了 0.25。此外, 从中性 4 到阴离子 1, B4-O8 键长增大了约 0.1 Å, 表明了阴离子中存在分子内库伦排斥。

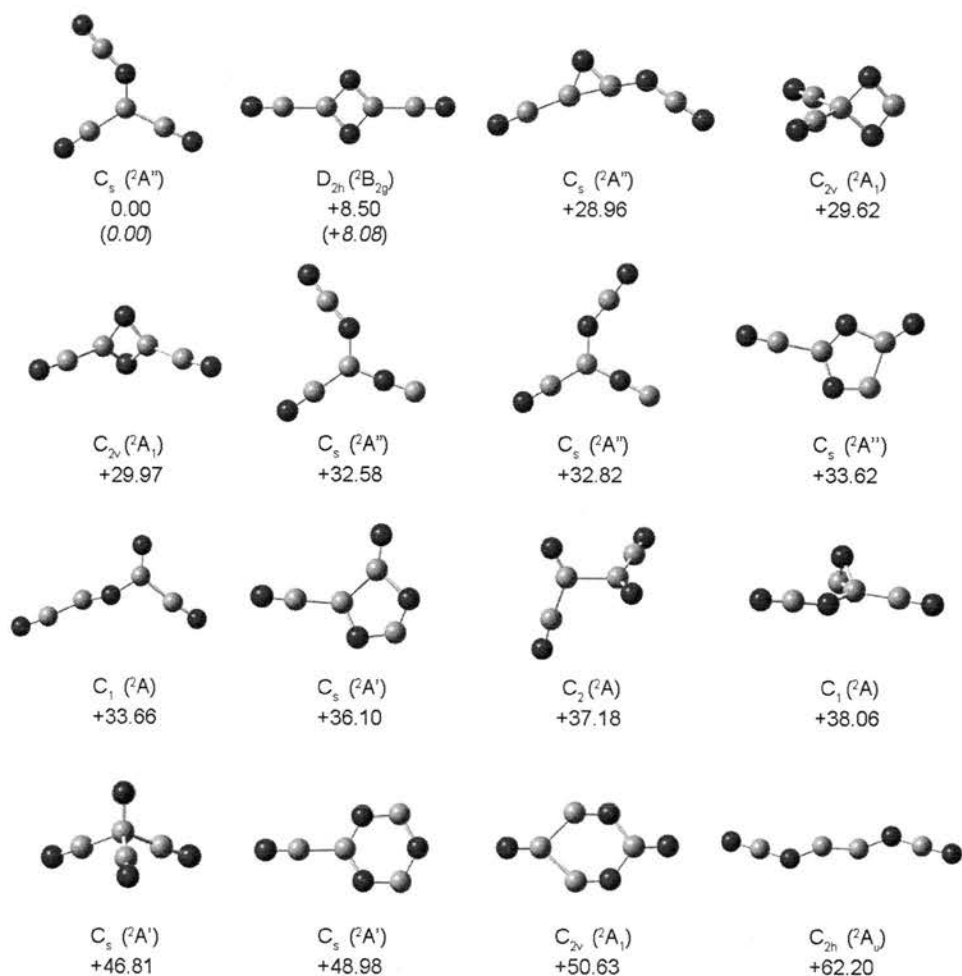


图 4.2 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $B_4O_4^{0-}$ 的低能量异构体及其相对能量，相对能量单位为 kcal/mol，同时列出 15 kcal/mol 以内的异构体在 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的相对能量(斜体)。

Fig. 4.2 Low-lying isomers of $B_4O_4^{0-}$ at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Their relative energies in kcal/mol are indicated. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level (in *italic*) for isomers within 15 kcal/mol.

4.3.3 理论结果和实验结果的对比

图 4.1 中 $B_4O_4^{0-}$ 的光谱简单明了，准确给出了电子结构信息，并暗示两个异构体共存。表 4.1 列出了在 B3LYP、OVGF 和单点 CCSD(T)水平下实验与理论 ADEs 和

VDEs 数值的对比。显然，结构 **1** 和 **2** 的组合与实验数据吻合的很好。

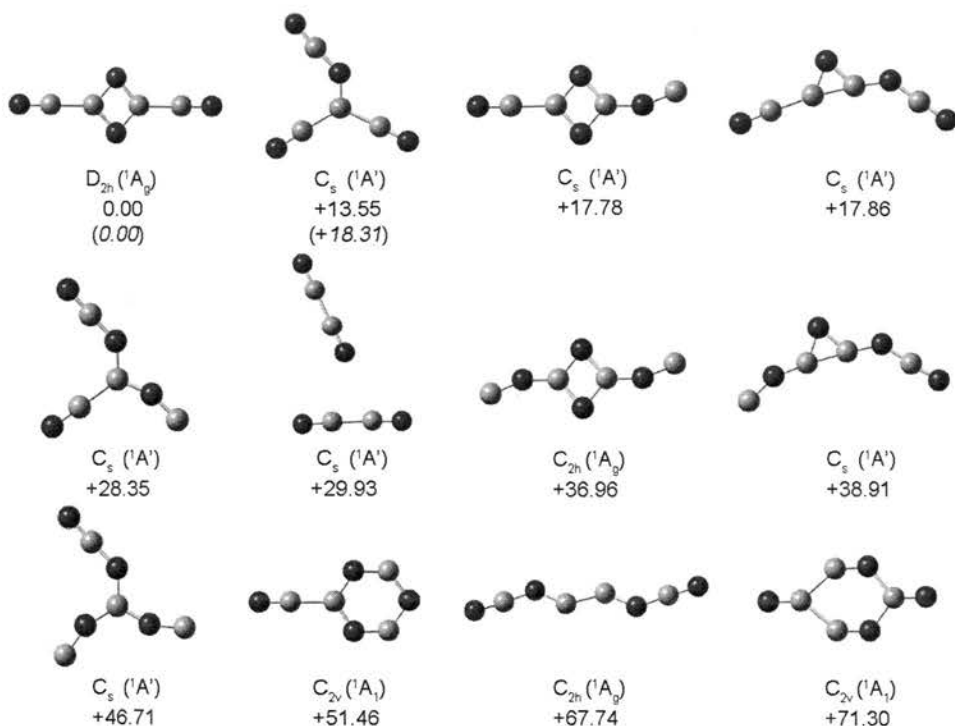


图 4.3 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 B_4O_4 的低能量异构体及其相对能量，相对能量单位为 kcal/mol，同时列出 15 kcal/mol 以内的异构体在 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的相对能量(斜体)。

Fig. 4.3 Low-lying isomers of B_4O_4 at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Their relative energies in kcal/mol are indicated. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level (in *italic*) for isomers within 15 kcal/mol.

Y 型结构 **1** 的基态 ADE/VDE 在 B3LYP 水平下的计算值为 2.76/3.04 eV。这些数值与 X 带的实验数值(2.64/2.81 eV)吻合的很好，仅具有 0.1-0.2 eV 的误差。对于 **1** 的下一个剥离带是三重态 $^3A''$ ，其相应计算 VDE 数值为 6.55 eV，该数值超于光谱的测量范围。在 B3LYP 水平菱形结构 **2** 的基态 ADE/VDE 为 1.81/1.91 eV，与实验 X' 带(1.42/1.48 eV)相吻合。与 **1** 情况相似，对于 **2** 的第二个带(6.67 eV)依旧超于光谱的测量范围。

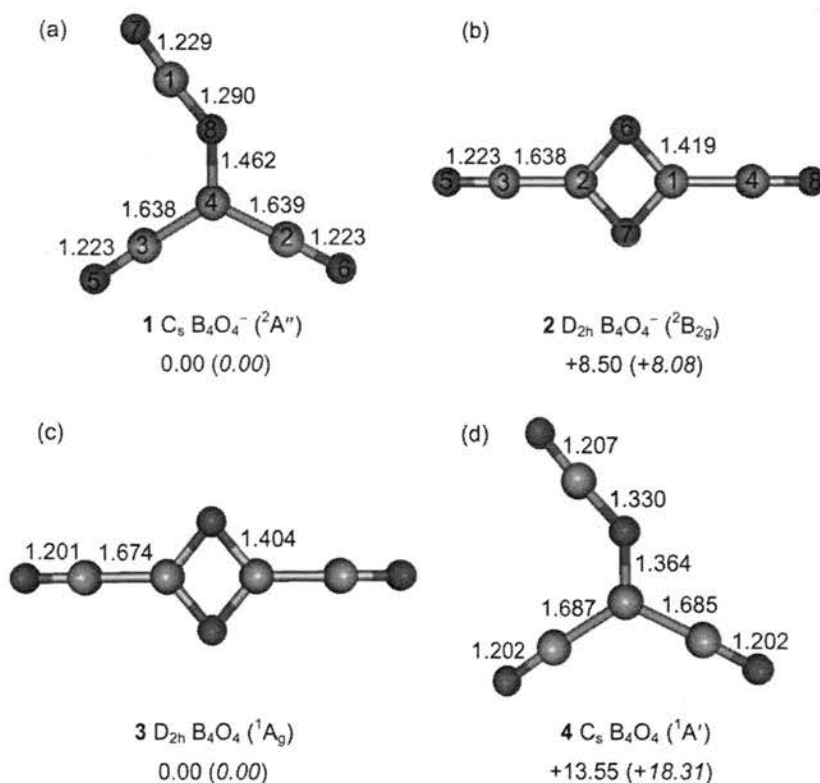


图 4.4 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $\text{B}_4\text{O}_4^{0-}$ (**1** 和 **3**) 的全局极小结构以及相应的低能量异构体(**2** 和 **4**)，并标注在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ (斜体)水平下以 kcal/mol 为单位的相对能量。键长单位为 Å，**1** 和 **2** 中的 B 和 O 都进行了标号，蓝色代表 B，红色代表 O。

Fig. 4.4 Optimized global-minimum structures of $\text{B}_4\text{O}_4^{0-}$ (**1** and **3**) and their low-lying isomers (**2** and **4**) at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Relative energies (in kcal/mol) are shown at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ (in *italic*) levels. Bond distances (in Å) are labeled. All B and O atoms are labeled numerically in **1** and **2**. The B atom is in blue and O is in red.

为了更好的确定以上 PES 分配，我们还在 OVGF 方法下计算了 VDEs。对于 **1** 和 **2** 的计算 VDEs 分别为 2.86 和 1.48 eV，该数值与实验值完美吻合(2.81 和 1.48 eV)。与 B3LYP 结果相比，OVGF 结果对当前体系更适合。作为最后的基准，单点 CCSD(T) 计算得到的 **1** 和 **2** 的基态 VDEs 分别为 2.81 和 1.49 eV，该值与 OVGF 水平的数值相近，同时也和实验数值非常吻合。CCSD(T)水平下计算得到的 **1** 和 **2** 的 ADEs 为 2.57/1.43 eV，同样和实验值很吻合(2.64/1.42 eV)，仅存在小于 0.1 eV 的误差。

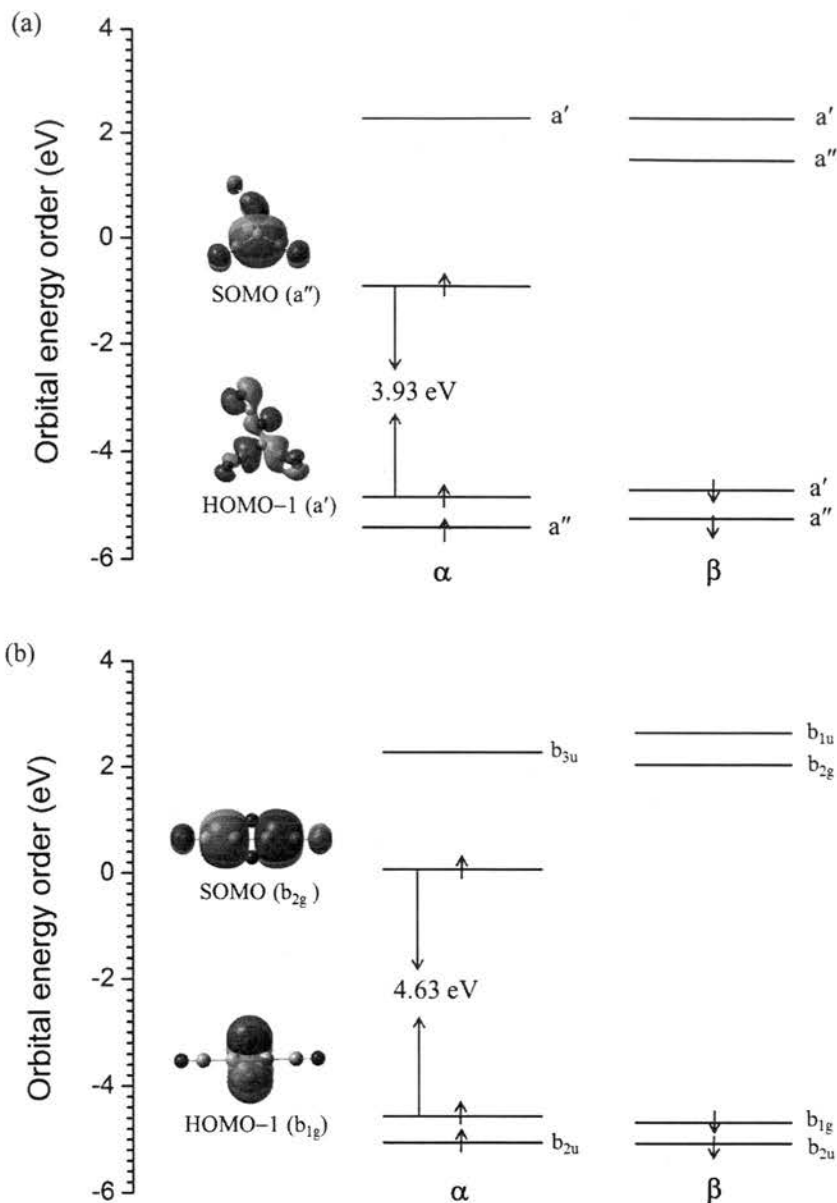


图 4.5 (a) $B_4O_4^-$ (1, C_s) 与 (b) $B_4O_4^-$ (2, D_{2h}) 的前线轨道能级图, 并标注了 SOMO 与 LUMO 轨道图以及二者能隙。

Fig. 4.5 Energy levels of the frontier molecular orbitals of (a) $B_4O_4^-$ (1, C_s) and (b) $B_4O_4^-$ (2, D_{2h}). Orbital pictures of the SOMO and LUMO and the energy gap between them are indicated. "SOMO" stands for the singly occupied molecular orbital.

图 4.1 所示的 PES 光谱中 X' 带的 $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 以及 X 带的 ~ 950 和 1350 cm^{-1} 的振动

间距, 可以分别认为是 **3** 的 B-B 伸缩(在 B3LYP 水平下为 947 cm^{-1})以及 **4** 的 B-B 伸缩和 B4-O8 的伸缩振动(在 B3LYP 水平下为 $930/943$ 和 1370 cm^{-1})。4 中的 BB 伸缩振动由于对称性的原因而有点劈裂。以上振动模式的分配与前线分子轨道一致, 阴离子 **1** 和 **2** 中的额外电子主要在 BBB 或 BB 键上(图 4.5)。总之, B3LYP、OVGF 和 CCSD(T)三种计算水平下的数据与实验值一致, 更加确定了 $B_4O_4^-$ 和 B_4O_4 的全局极小结构和低能量异构体。

4.3.4 全局极小结构

对于阴离子 $B_4O_4^-$, Y 型 **1**($C_s, {}^2A''$)和菱形 **2**($D_{2h}, {}^2B_{2g}$)两个同分异构体共存, 二者共同解释实验 PES 光谱。相似的两个结构 **3** 和 **4** 被确定为中性 B_4O_4 的全局极小结构和第二个低能量异构体, 只是能量顺序与阴离子能量顺序正好相反。可见, 一个电子可以显著影响这样的缺电子体系的结构和成键。

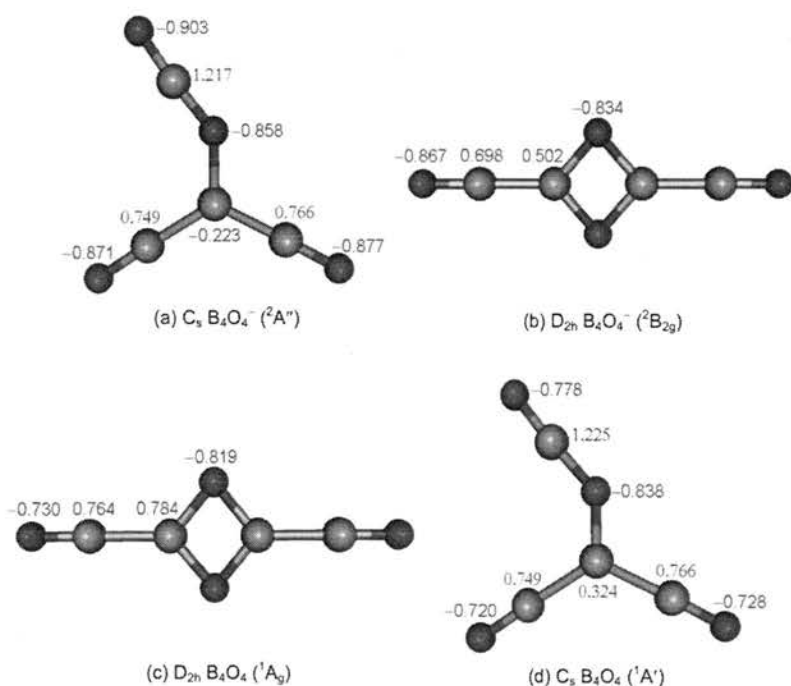


图 4.6 $B_4O_4^-$ (a, b)与 B_4O_4 (c, d)的全局极小结构及相关结构的自然电荷分布。

Fig. 4.6 Natural charge distribution of the global minima and relevant structures for $B_4O_4^-$ (a, b) and B_4O_4 (c, d).

Y 型 **1** 和菱形 **3** 成为各自价态下的全局极小结构是由前线分子轨道的本质所使。**1** 的额外电子占据了离域的且完全成键的 $3c-1e$ BBB π 轨道(图 4.5), 对应于实验光谱中 VDE 值为 ~ 2.8 eV 的 X 带。相反, **2** 中的额外电子主要分布于两个 B_2 单元, 这两个单元之间具有形式上的反键特征, 而且相应的 VDE 数值为 ~ 1.5 eV (X'带)。因此, 与菱形结构相比, 额外的电子增强了 Y 型结构的稳定性约 1.3 eV, 从而导致 **1** 成为 $B_4O_4^-$ 阴离子的全局极小结构(图 4.4)。**1-4** 的 NBO 电荷分布总体(图 4.6)与阴离子的单占据轨道(SOMO)一致。对于中性结构菱形 **3** 的稳定性可以通过它的最高占据轨道与最低空轨道(HOMOs 和 LUMOs)的能隙来理解, 在 CCSD(T)水平该能隙值为 ~ 5.6 eV, 表明中性结构的强稳定性。相比之下, Y 型异构体 **4** 的 HOMO-LUMO 能隙大幅减小为 4.3 eV (CCSD(T)水平)。

有趣的是, Y 型 C_s (**1**)和菱形 D_{2h} (**2**)具有非常不同的重组能。对于一个分子而言, 重组能为基态 ADE 与 VDE 的差值, 体现了阴离子到中性团簇通过剥离电子产生的结构变化。在 CCSD(T)水平下(表 4.1), **1** 和 **2** 的重组能分别为 0.27 和 0.06 eV。这些数值与实验测得的值吻合: X 带为 0.17 eV, X'带为 0.06 eV。重组能表明 C_s $B_4O_4^-$ 团簇柔性相对较强, 而 D_{2h} $B_4O_4^-$ 团簇刚性很强。以上分析与几何结构特征一致, 进一步支持了我们对结构的分配与指认。

菱形异构体 **2** 和 Y 型结构 **1** 在实验阴离子 $B_4O_4^-$ 簇中的比例显著高于玻尔兹曼分布, 相对能量接近 8 kcal/mol 的结构 **2** 的强度从热力学角度讲可以忽略。我们把这种现象归因于动力学原因, 中性全局极小结构 **3**(菱形)比结构 **4**(Y 型)稳定很多, 前者在激光等离子区和超声膨胀下通过电子吸附得到阴离子结构 **2**, 一旦阴离子 **2** 形成, 由于 **1** 和 **2** 的巨大的能垒, **2** 很难转变到极小结构 **1**。

4.3.5 Y 型 C_s $B_4O_4^{0-}$ 团簇

在硼氧团簇中端 OBO 单元是关键的结构单元。在结构 **1** 中, OBO 中的 BO 是非对称的, 长度分别为 1.23 和 1.29 Å。在结构 **4** 中, OBO 中的 BO 更加不对称, 长度分别为 1.21 和 1.33 Å。在 **1** 和 **4** 中较短的 BO 键是典型的三键, 而较长的键的长度略大于 $B=O$ 双键的长度(~ 1.28 Å)。最新报道的关于元素的推荐共价半径揭示的 $B=O$ 、 $B=O$ 和 $B-O$ 的上限分别为 1.26、1.35 和 1.48 Å。因此, 仅根据键长判断, **1** 和 **4** 中 OBO 中的 BO 键可以被认为是 $B=O$ 三键和 $B=O$ 双键。

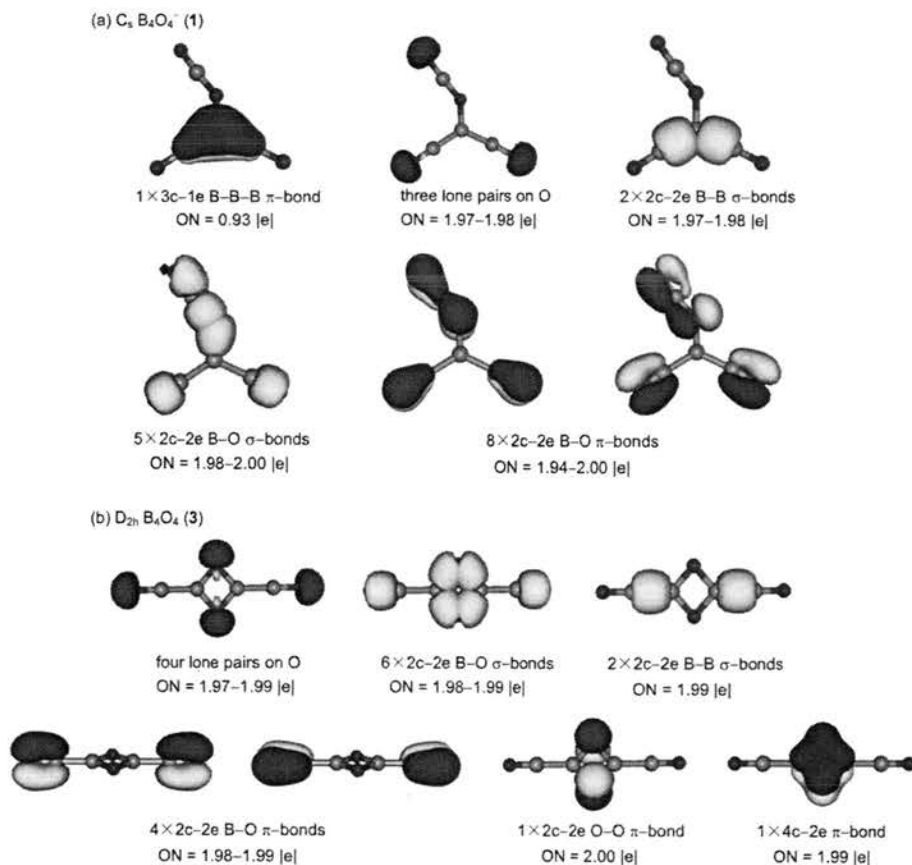


图 4.7 (a) $B_4O_4^-$ (1, C_s)与(b) B_4O_4 (3, D_{2h})的 AdNDP 成键模式, 并标注出占据值。

Fig. 4.7 AdNDP bonding patterns for (a) $B_4O_4^-$ (1, C_s) and (b) B_4O_4 (3, D_{2h}). The occupation numbers (ONs) are shown.

化学成键分析支持以上键长分配, 图 4.7.a 中呈现了 1 的 AdNDP 成键模式。作为 NBO 分析的拓展, AdNDP 代表了一个分子中的 $nc-2e$ 键, n 值可从一到整个分子中原子的数目。AdNDP 不仅覆盖了经典的路易斯成键元素(孤对电子和 $2c-2e$ 键), 而且也得到了两个端硼氧基中的三重键(B3-O5 和 B2-O6)、与中间 B 相关的单键(B4-B3、B4-B2 和 B4-O8)以及 $3c-1e$ BBB 键。至于 OBO 单元中的键, AdNDP 结果清晰地指明了 B1-O7 三键, 与它的键长数值相吻合。

1 中 B1 和 O8 的键级很让人迷惑, AdNDP 事实上揭示出两对 B1-O8 π 键和一对 σ 键(图 4.7.a 中第二行所示), 然而, B1-O8 之间的“三键”和相应的键长并不吻合。一般而言, BO 三键的键长相对来说在 1.21-1.24 Å 之间。为了解决这个问题, 很有必

要追溯到 CMO 来认识 B1-O8 σ 键,事实上,该键相应的轨道主要是 O8 的 2s 原子轨道的贡献(88%),和 O5、O6 和 O7 中 O 的 2s 孤对电子相类似(各自贡献分别为 88%、91%和 93%),也就是说, B1-O8“ σ 键”等价于 O 的 2s 孤对电子且 B1-O8 应该看作双键。

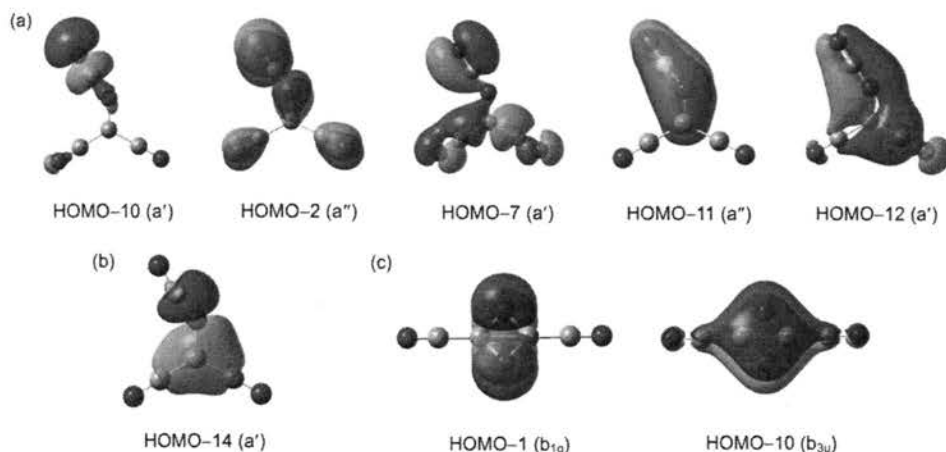


图 4.8 正则分子轨道(CMO)所揭示的关键成键元素:(a) $B_4O_4^-$ (1)中的双重 3c-4e π 超键;(b) $B_4O_4^-$ (1)中的 B-O 单键;(c) $B_4O_4^-$ (2)中的菱形 4c-4e π 键(o 键)。

Fig. 4.8 Key bonding elements as revealed from the canonical molecular orbital (CMO) analyses: (a) dual 3c-4e hypervalent π bonds in $B_4O_4^-$ (1). (b) The B-O single bond in $B_4O_4^-$ (1). (c) Rhombic 4c-4e π bond (o-bond) in $B_4O_4^-$ (2).

为了深度理解 1 中 OBO 单元的成键,在图 4.8.a 中我们画出了相应的轨道。五个轨道贡献于 OBO 的成键, HOMO-14(图 4.8.b)对 B1-O8 σ 键有轻微贡献,但是主要对 B4-O8 单键有贡献(见下面的 Wiberg 键级)。HOMO-10 对应于 B1-O7 σ 键。O 的 $2p_z$ 原子轨道的组合得到了 HOMO-2 和 HOMO-11。前者主要是由两个 O 中心的 O $2p_z$ 原子轨道各贡献 61%和 15%形成的非键轨道,而后者是一个完全的成键 π 轨道。HOMO-2 和 HOMO-11 形成一个 3c-4e π 超键,与 XeF_2 或 FHF^- 中典型的 3c-4e σ 超键(ω 键)相似。 ω 键是一种超越经典路易斯结构的键。不同的是,前者是 p_z 方向的 3c-4e π 超键,而后者是 σ 键。同样, HOMO-7 和 HOMO-12 的组合形成了 p_y 方向上另一个 3c-4e π 超键,其中 HOMO-7 主要是 O7 (46%)的贡献, HOMO-12 是一个完全的成键轨道。尽管 OBO 的四个 CMOs 中 O 的贡献严重不平衡,但是它们与 XeF_2 或 FHF^- 中 3c-4e σ 超键的相似性说明 OBO 的双重 3c-4e π 超键。该双重 3c-4e π 超键与 B1-O7

σ 键共同形成 $B1\equiv O7$ 三键和 $B1=O8$ 双键。基于以上的分析, 在图 4.9 中列出了 **1** 的近似路易斯结构。

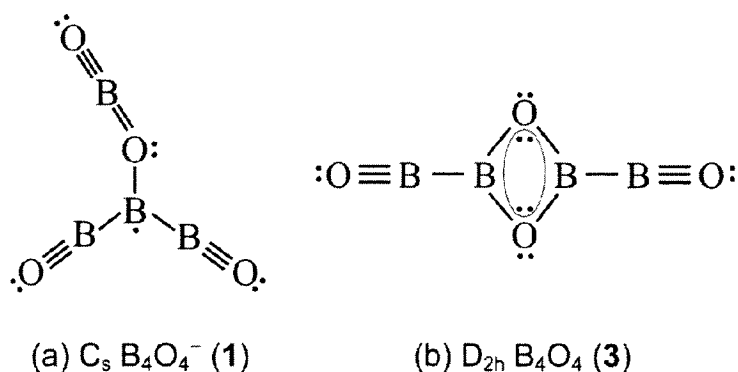


图 4.9 全局极小结构(a) $B_4O_4^-$ (**1**, C_s)与(b) B_4O_4 (**3**, D_{2h})的路易斯结构图。

Fig. 4.9 Schematic Lewis presentation of the global-minimum structures in different charge states: (a) $B_4O_4^-$ (**1**, C_s), (b) B_4O_4 (**3**, D_{2h}).

NBO 对 **1** 中 $B1\equiv O7$ 、 $B1=O8$ 和 $B4-O8$ 之间的不同进一步做了分析。众所周知, 由于 BO 键的极化本质, $B=O$ 三键的 Wiberg 键级总是低于 3.0。 $B1\equiv O7$ 、 $B1=O8$ 和 $B4-O8$ 的 Wiberg 键级显著不同, 分别为 1.69、1.05 和 0.71。而 **1** 中硼羰基的 Wiberg 键级为 1.75/1.76。

4.3.6 菱形 D_{2h} $B_4O_4^{0-}$ 团簇

2014 年, o 键也即菱形 $4c-4e$ π 键的概念在硼氧团簇中被提了出来^[121]。一个 o 键是在一个菱形 B_2O_2 单元中包括一个离域的成键和一个本质上是非键的轨道。本章我们首次在气相中观察到该类物种的存在并进行研究。实验 PES 光谱中较弱的 X' 带对应结构 **2**(图 4.1), 与之相应的中性结构 **3** 是中性价态下的全局极小结构。在当前实验中, 结构 **3** 可以通过对 **2** 光电分离而得到。菱形 B_2O_2 单元形成了 **2** 和 **3** 的核, 然后两端各连接一个端硼羰基(图 4.2)。**2** 和 **3** 的成键很明确, 图 4.7.b 为 **3** 的 AdNDP 分析结果: 四对 O $2s$ 孤对电子、两个端 $B\equiv O$ 三键、两个 $B-B$ 单键以及菱形单元中的四个 $B-O$ 单键。

3 中余下的两对键主要贡献于菱形 B_2O_2 环的全局键: $2c-2e$ $O-O$ π 键和 $4c-2e$ π 键(图 4.7.b 中第二行所示), 其中后者是离域键而前者是非键。与之相应的轨道列于图 4.8.c, 轨道与上面 AdNDP 分析结果相似。此处, HOMO-10 主要包括 B_2O_2 环中 O

的 $2p_z$ 和 B 的 $2p_z$ 原子轨道的贡献,二者形成了完全离域的成键轨道。HOMO-1 主要是由两个 O 的 $2p_z$ 原子轨道形成的非键轨道(O6: 50%,O7: 50%)。因此, HOMO-10 和 HOMO-1 也是成键/非键的组合。图 4.9.b 中呈现了 **3** 的近似路易斯结构。

据我们所知, **2** 和 **3** 代表了实验上首次看到的具有 σ 键的分子体系,一个 4c-4e σ 键很好地利用了环中电子离域的特性: 两个 O 的 $2p$ 孤对电子形成一个离域的完全成键的 π 轨道和非键 π 轨道, 这样的成键可以有效地稳定类似的缺电子体系。

4.4 本章小结

硼氧团簇和硼羰基团簇是硼化学中正在兴起和快速发展的领域。本章我们采用实验和理论相结合的方法研究了 $B_4O_4^{0-}$ 团簇。无论中性 B_4O_4 还是阴离子 $B_4O_4^-$ 团簇 (**1-4**), 都含有 Y 型 C_s 结构和菱形 D_{2h} 结构。 C_s $B_4O_4^-$ 和 D_{2h} $B_4O_4^-$ 在 PES 实验中共存, 以 C_s 全局极小结构为主。中性 D_{2h} (**3**) 和 C_s (**4**) 通过可光电分离得到, 二者的电子亲和能分别为 1.42 和 2.64 eV。化学键分析揭示了 **1** 和 **4** 的双重 3c-4e ω 超键以及 **2** 和 **3** 的菱形 4c-4e σ 键。

第五章 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇的结构和性质研究

5.1 引言

作为周期表中典型的缺电子元素,硼具有丰富的化学,正因为硼的缺电子性,从而导致硼团簇具有特殊的结构与电子特性以及新颖的化学成键^[1-3, 5, 7, 15, 18, 20, 22]。近来大量的研究揭示了裸硼团簇与包括多环芳烃(PAHs)在内的碳氢化物的相似性。 6π 芳香体系 B_8^{2-} 、 B_9^- 、 B_{10} 、 B_{11}^- 、 B_{12} 以及 B_{13}^+ 团簇可以看作是苯的无机类似物^[13, 38]。 B_{16}^{2-} 、 B_{22}^- 以及 B_{23}^- 分别是萘、蒽和菲的类似物^[8, 15]。此外,硼氢团簇与碳氢化物的联系也已证明^[161-162]。无机苯家族的另一个新成员 $D_{3h} B_6O_6$ ^[71] 是与硼氧六环($B_3O_3H_3$) 类似的硼氧化物。 B_6O_6 团簇具有一个 B_3O_3 环且与 C_6H_6 和 $B_3O_3H_3$ 的 π 成键模式相同。

在过去一些年里,科学家们研究了大量的硼氧团簇,表明了硼羰基(BO)单元在全局极小结构的确定以及团簇的成键方面的决定性作用^[64, 66, 68, 71, 84, 121-122, 150-151]。在现有的报道中,富硼硼氧团簇在理论方面研究较多,而富氧团簇以及等硼氧团簇的研究却相对较少。与前面两章研究的等硼氧的 $B_3O_3^{-/0/+}$ 、 $B_4O_4^{-/0}$ 以及文献报道 $B_6O_6^{-/0}$ 比较,就 B/O 组成而言, $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇并不是很理想,而且它们的全局极小结构与化学成键还是未知的。然而,这些团簇可以作为宝贵的模型体系来推断硼氧团簇中 $B\equiv O$ 、 OBO 、 B_3O_3 环以及 BB 键之间的相互影响与竞争,还可示范一个单电荷是如何显著影响各体系的全局极小结构。

本章我们对 $B_5O_5^{+/0/-}$ 进行了详细的结构搜索和电子结构计算,并研究了各自价态的全局极小结构和化学成键模式。我们的研究表明 $B_5O_5^+$ 和 B_5O_5 具有几乎相同的结构骨架,二者都包含一个 B_3O_3 环和两个端 BO 单元,各自可以表述为 $B_3O_3(BO)_2^+$ (**1**, C_{2v} , 1A_1) 和 $B_3O_3(BO)_2$ (**2**, C_{2v} , 2A_1)。 $B_5O_5^+$ 和 B_5O_5 是与苯基阳离子与苯自由基($C_6H_5^{+/0}$) 类似的硼氧团簇。 $B_5O_5^-$ 阴离子团簇具有三维全局极小结构,其中四面体的 B^- 中心连接三个 BO 单元和一个 OBO 基团。 $B_5O_5^-$ 可以表示为 $B(BO)_3(OBO)^-$ (**3**, C_s , $^1A'$), 该结构可以从 $T_d B(BO)_4^-$ 中以一个 OBO 单元代替一个 BO 单元而得到。由于 BO/H 的等瓣相似性以及超卤素 OBO 单元的存在, $B_5O_5^-$ (**3**, C_s , $^1A'$) 可以认为是与氯甲烷或甲基氯(CH_3Cl) 对应的硼氧团簇。通过化学键分析强有力地确定了以上硼氧团簇与有机分子的对应关系。同时在理论水平模拟了 $B_5O_5^+$ (**1**)、 B_5O_5 (**2**) 和 $B_5O_5^-$ (**3**) 的红外(IR)吸收光谱以及 $B_5O_5^-$ (**3**) 的光电子能谱, 以期为未来实验研究提供理论参考。本章的研究内容扩大了 $B_nO_n^{+/0/-}$ 系列($n=1-6$), 并丰富了硼氧团簇与碳氢化物相似性的研究。

5.2 计算方法

对 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇的全局极小结构是在密度泛函理论(DFT)方法下通过 Coalescence Kick (CK)^[135-136] 程序进行的, 同时根据化学直觉也进行了大量的手工搭建, 之后在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平^[138] 对低能量异构体进行了优化。在同样的理论水平下计算了这些结构的频率以确定这些结构是真正的极小结构。对不同价态相对能量 40 kcal/mol 内的低能量结构在 B3LYP 水平优化得到的几何结构基础上进行 CCSD(T)^[140-141] 单点计算。AdNDP^[116] 和 CMO 分析用来理解分子的成键模式, 自然键轨道(NBO)分析^[142] 用来得到自然原子电荷和 Wiberg 键级。在 TD-B3LYP 水平^[153] 计算了阴离子 $B_5O_5^-$ 的光电子能谱。而且, 本章还预测了 $B_5O_5^{+/0/-}$ 的红外光谱。AdNDP 计算通过 AdNDP 程序实现, 其它所有计算均采用 Gaussian 09 程序^[143]。

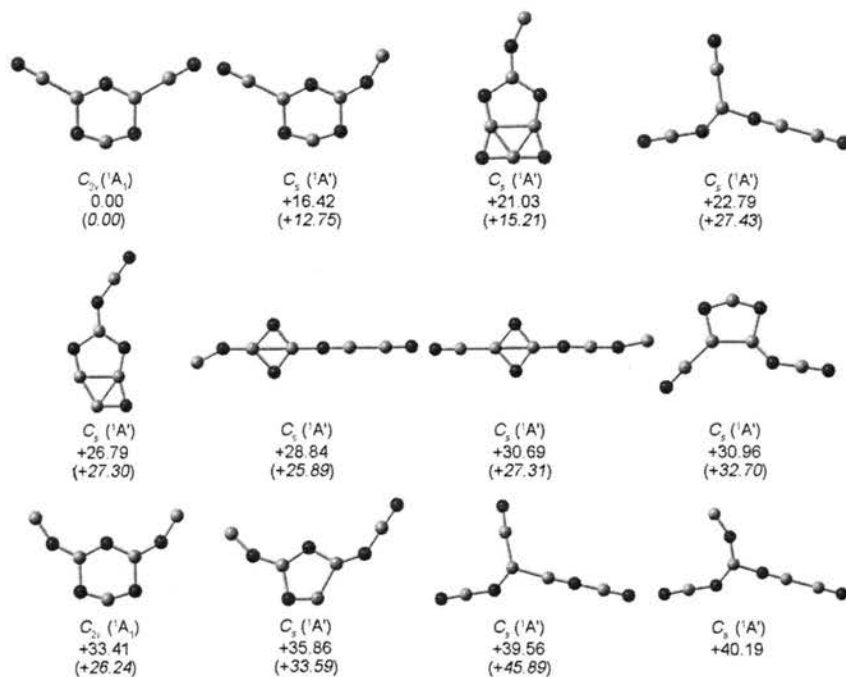
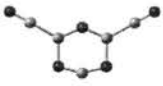


图 5.1 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $B_5O_5^+$ 的低能量异构体及其相对能量, 相对能量单位为 kcal/mol, 同时列出 40 kcal/mol 以内异构体在 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的相对能量 (斜体)。

Fig. 5.1 Low-lying isomers of $B_5O_5^+$ at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Their relative energies in kcal/mol are indicated. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level (in *italic*) for isomers within 40 kcal/mol.

表 5.1 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平 $B_5O_5^{+/0/-}$ 相关结构的相对能量和振动频率。Table 5.1 Relative energies and vibrational frequencies of all relevant structures for $B_5O_5^{+/0/-}$ clusters at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level.^a

Charge state	cation	neutral		anion	
Relative energy (kcal/mol)	 0.00	 0.00	 75.31	 0.00	 29.92
Frequency (cm^{-1}) ^b	77 (a_1) 79 (b_1) 284 (b_1) 418 (a_1) 472 (b_2) 509 (b_1) 550 (a_1) 660 (b_1) 736 (a_1) 884 (b_2) 1017 (a_1) 1178 (a_1) 1337 (b_2) 1840 (b_2)	79 (b_1) 81 (a_1) 152 (b_2) 263 (b_1) 368 (b_1) 444 (a_1) 498 (b_2) 596 (a_1) 694 (b_1) 702 (b_2) 1096 (a_1) 1196 (a_1) 1199 (b_2) 1350 (a_1) 1367 (b_2) 2026 (b_2) 2027 (a_1)	68 (a'') 86 (a') 132 (a') 143 (a'') 192 (a') 358 (a'') 381 (a') 387 (a') 473 (a') 496 (a'') 523 (a'') 529 (a') 843 (a') 1308 (a') 1907 (a'') 1942 (a') 1987 (a') 2046 (a')	103 (a') 192 (a') 433 (a') 435 (a'') 494 (a') 520 (a') 525 (a'') 532 (a'') 578 (a') 821 (a') 1187 (a') 1926 (a') 1926 (a'') 1941 (a') 2043 (a')	136 (b_1) 153 (b_2) 347 (b_1) 451 (a_1) 497 (b_2) 681 (b_2) 697 (b_1) 727 (b_2) 756 (a_1) 885 (a_1) 1144 (a_1) 1239 (b_2) 1408 (a_1) 1970 (b_2) 1971 (a_1)

^a 阳离子价态下 CH_3Cl 型结构在优化过程中解离。^b 此处未列出强度低于 5.0 的频率。

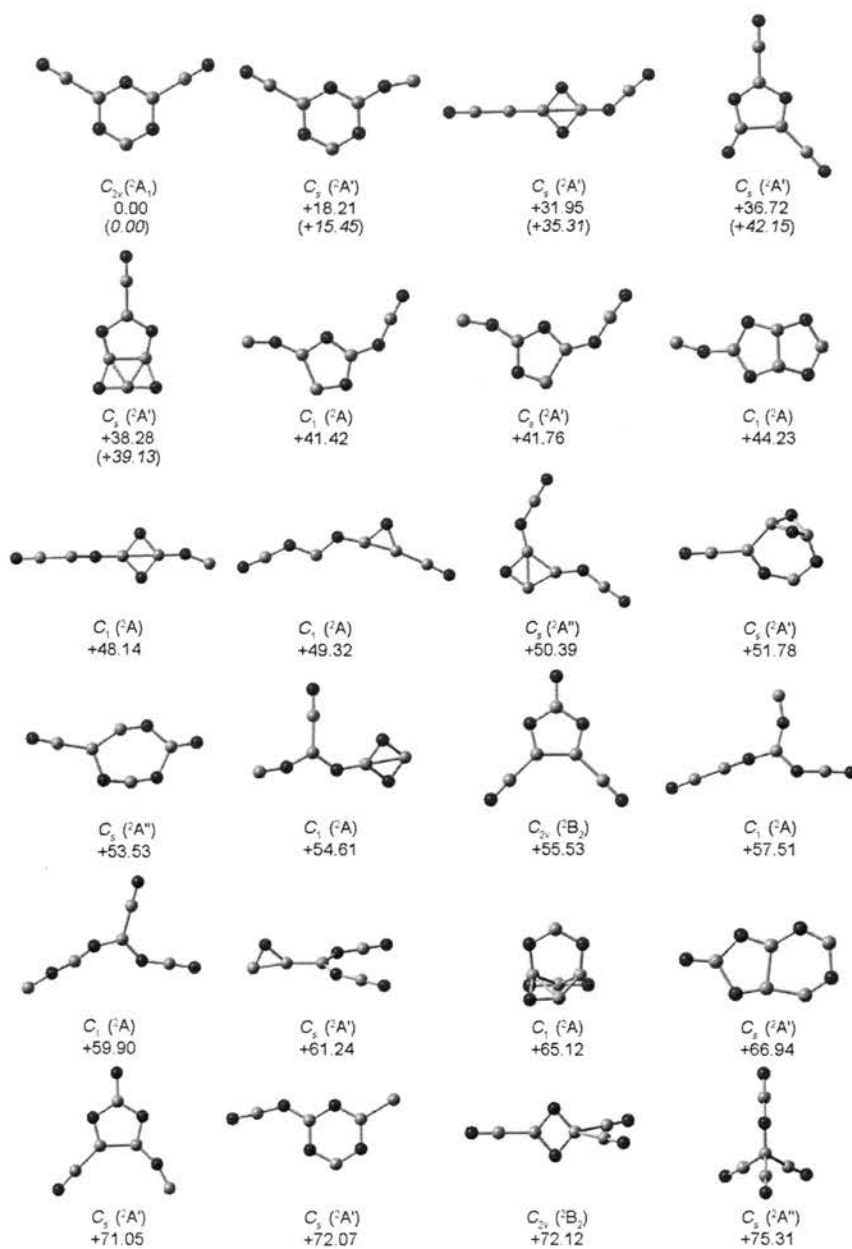


图 5.2 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 B_5O_5 的低能量异构体及其相对能量, 相对能量单位为 kcal/mol, 同时列出 40 kcal/mol 以内异构体在 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的相对能量(斜体)。

Fig. 5.2 Low-lying isomers of B_5O_5 at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Their relative energies in kcal/mol are indicated. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ level (in *italic*) for isomers within 40 kcal/mol.

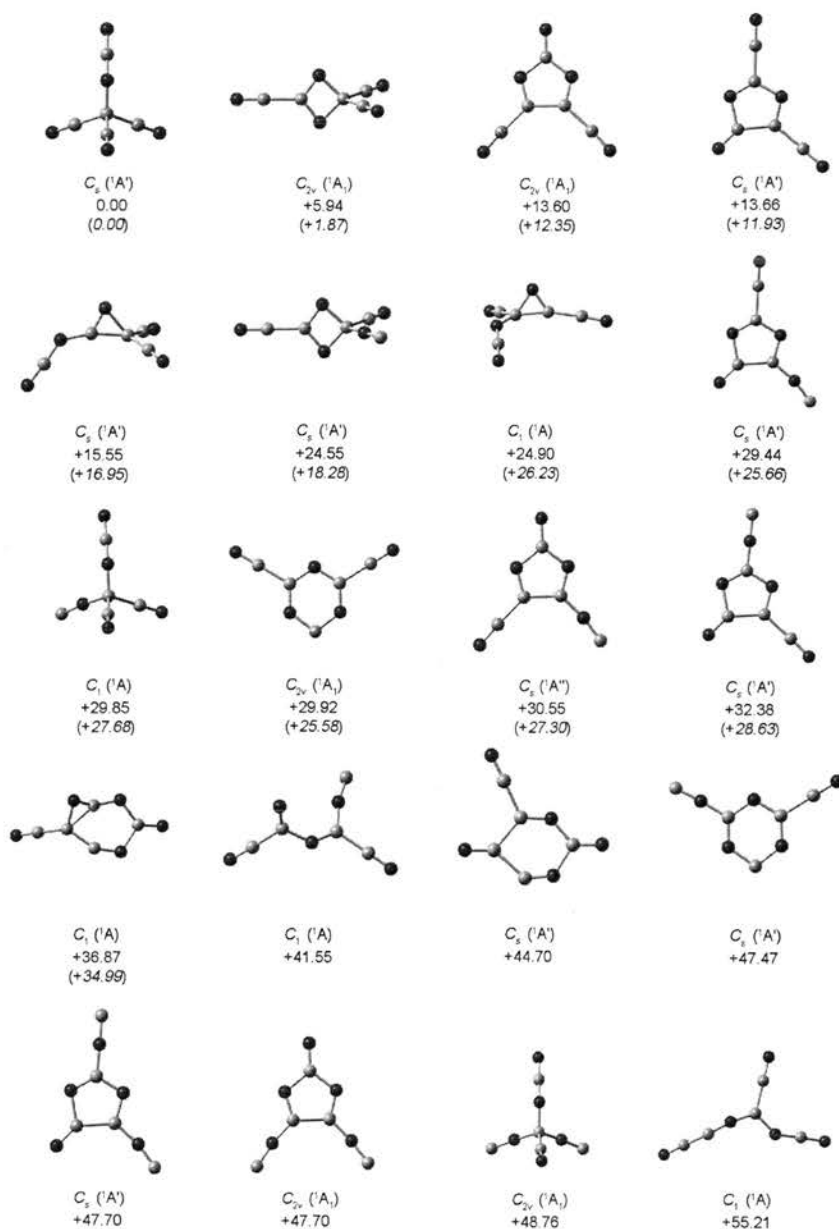


图 5.3 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 B_5O_5^- 的低能量异构体及其相对能量，相对能量单位为 kcal/mol，同时列出 40 kcal/mol 以内异构体在 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的相对能量 (斜体)。

Fig. 5.3 Low-lying isomers of B_5O_5^- at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Their relative energies in kcal/mol are indicated. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ level (in *italic*) for isomers within 40 kcal/mol.

5.3 结果和讨论

5.3.1 异构体搜索与结构特征

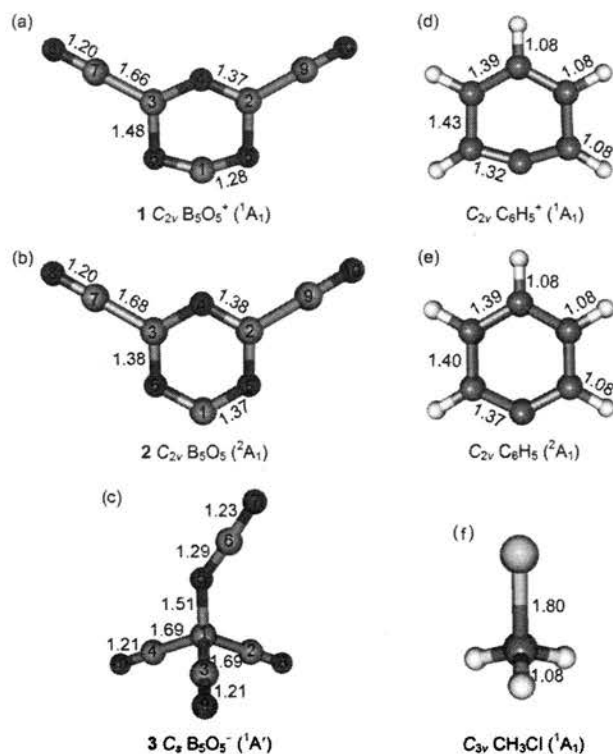


图 5.4 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ (1–3) 的全局极小结构以及与之相比较的 $\text{C}_6\text{H}_5^{+/0}$ 和 CH_3Cl 。键长单位为 Å，蓝色代表 B，红色代表 O，灰色代表 C，浅灰代表 H。

Fig. 5.4 Optimized global-minimum structures of $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ (1–3) at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level, as compared to those of $\text{C}_6\text{H}_5^{+/0}$ and CH_3Cl . Bond distances (in Å) are indicated. The B atom is in blue, O in red, C in thick gray, and H in light gray.

通过 CK 程序对 $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ 团簇的全局极小结构进行搜索，之后在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平^[138]对低能量异构体进行了结构优化，结构见图 5.1-5.3。同时对不同价态相对能量 40 kcal/mol 内的低能量结构进行 CCSD(T)/B3LYP/aug-cc-pVTZ 单点计算。 $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ 的重要相关结构的相对能量与振动频率列于表 5.1。全局极小结构 B_5O_5^+ (1, C_{2v} , $^1\text{A}_1$) 和 B_5O_5 (2, C_{2v} , $^2\text{A}_1$) 在 B3LYP 水平下比第二个异构体稳定至少 16 kcal/mol，在单点 CCSD(T) 水平下稳定至少 12 kcal/mol (图 5.4)。

$B_5O_5^-$ 阴离子团簇的势能面相对要复杂一些(图 5.3)。 $B_5O_5^-$ (**3**, C_s , $^1A'$) (图 5.4) 有一个竞争性的异构体(C_{2v} , 1A_1), 该结构在 B3LYP 水平下比全局极小结构的能量高约 6 kcal/mol, 在单点 CCSD(T)水平高约 2 kcal/mol。然而, 除了这两个结构, 其它异构体的能量至少高 12 kcal/mol (图 5.3), 可见具有竞争力的异构体(C_{2v} , 1A_1)对于 $B_5O_5^-$ 阴离子而言是一个很重要的结构。

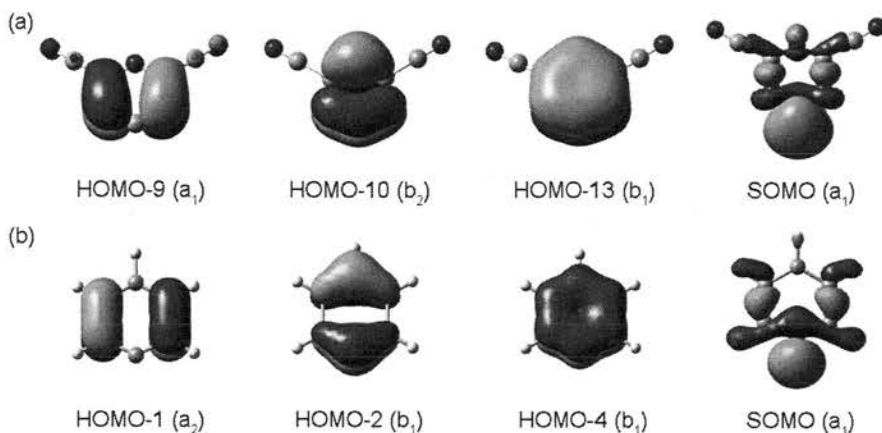


图 5.5 C_{2v} B_5O_5 (a) 与 C_{2v} C_6H_5 (b) π 分子轨道的比较。

Fig. 5.5 Comparison of the π molecular orbitals of C_{2v} B_5O_5 (a) and C_{2v} C_6H_5 (b).

$B_5O_5^{+/0/-}$ (**1–3**) 在 B3LYP 水平的全局极小结构与键长列于图 5.4 中, 同时在该图中列出了这些硼氧团簇所对应的碳氢化物。 $B_5O_5^{+/0}$ 团簇分别为 **1** (C_{2v} , 1A_1) 和 **2** (C_{2v} , 2A_1), 二者都包含一个 B_3O_3 环和两个端 BO 基团(图 5.1、5.2 和 5.4)。与 **1** 和 **2** 中情况类似, 端 BB 和 BO 可以看作是 B–B 单键和 B=O 三键。然而, 从 **1** 到 **2**, B_3O_3 环中 BO 距离显著不同。在 **2** 中, 所有的 BO 键长相等(1.37–1.38 Å), 导致了近乎完美的六元环, 但是在 **1** 中, B_3O_3 环中 BO 键长严重不均衡。从正常的 BO 键长(1.37 Å)到显著拉长的 BO 距离(1.48 Å)以及显著缩短的 BO 距离(1.28 Å), 其中 1.28 Å 的键长接近典型 B=O 双键的长度^[160]。可见, **1** 中的六元环结构是扭曲的。在 $C_6H_5^+$ 和 C_6H_5 中的情况是类似的, 一个正电子促使结构扭曲(图 5.4.d)。

通过电子吸附, 三维 C_s $B_5O_5^-$ (**3**) 成为了体系的全局极小结构(图 5.4.c), 其中四面体杂化的 B 原子连接三个端 BO 基团和一个 OBO 单元。B1B2、B1B3 和 B1B4 (1.69 Å) 是典型的 B–B 单键, 端 BO 基团可以认为是 B=O 三键。OBO 单元中的 BO 键长

并不均衡: 1.23 和 1.29 Å, 二者的长度分别接近 B≡O 和 B=O 键的长度。尽管 B1-O5 的距离大于一个经典单键(1.51 Å)的长度, 但是可以被粗略的认为是一个单键。阴离子 $C_s B_5O_5^-(3)$ 可以通过在 $T_d B(BO)_4^-$ 中的 B-B σ 键中插入一个 O 原子而得^[151]。

5.3.2 $B_3O_3(BO)_2^{+0}$ 团簇

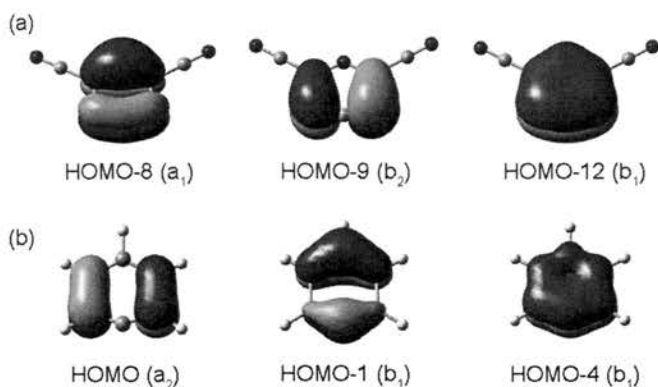


图 5.6 (a) $C_{2v} B_5O_5^+$ (1) 与 (b) $C_{2v} C_6H_5^+$ π 分子轨道的比较。

Fig. 5.6 Comparison of the π canonical molecular orbitals (CMOs) of (a) $C_{2v} B_5O_5^+$ (1) and (b) $C_{2v} C_6H_5^+$.

除了 **1** 中 B_3O_3 环扭曲之外, $B_5O_5^{+0}$ 的全局极小结构 **1** 和 **2** 非常相近(图 5.4)。除一个单电子不同之外, 二者的电子结构几乎相同。**1** 的最低空轨道(LUMO)变成了 **2** 的单占据轨道(SOMO, 图 5.5), **1** 和 **2** 中的其它 CMOs 具有一一对应关系。众所周知, $D_{3h} B_6O_6$ 或者 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 中的 B_3O_3 环是一个 π 六重体系, 其中通过 O 2p 孤对电子形成三个完全离域的 π 键, 这些基于 BO 的团簇也因此被认为是“无机苯”。当前研究的 **1** 和 **2** 是这种类比的新的例子。具体来说, **1** 和 **2** 分别与苯基阳离子与苯自由基 ($C_6H_5^{+0}$) 类似(图 5.4)。图 5.6.a 描述了 **1** 的三个 π 轨道, 并且与图 5.6.b 中 $C_6H_5^+$ 的轨道进行对比, 二者的对比表明了它们的紧密相似性。 $B_5O_5^+$ 和 $C_6H_5^+$ 都具有 π 芳香性, 且符合 $4n+2$ 休克尔规则。此外我们计算了 **1** 和 **2** 中 B_3O_3 环的核独立化学位移(NICS)值, **1** 和 **2** 环中央的 NICS(0)/NICS(1) 值分别为 -5.12/-3.06 和 -1.29/-2.61 ppm。所有 NICS 数值与体系的 π 芳香性一致。此处, NICS(0) 和 NICS(1) 分别是在环中央和中央之上 1 Å 处的值。需要强调的是, 与有机化物相比硼氧环的芳香性要弱。因为在硼氧环中的芳香性来源于 O 2p 孤对电子且电子的离域程度相对较弱。我们分别计算了在同水平下的 $C_6H_5^+$ 和 C_6H_5 的 NICS(0)/NICS(1) 作为对比, 其值分别为

-17.47/-11.97 and -11.19/-10.91 ppm。

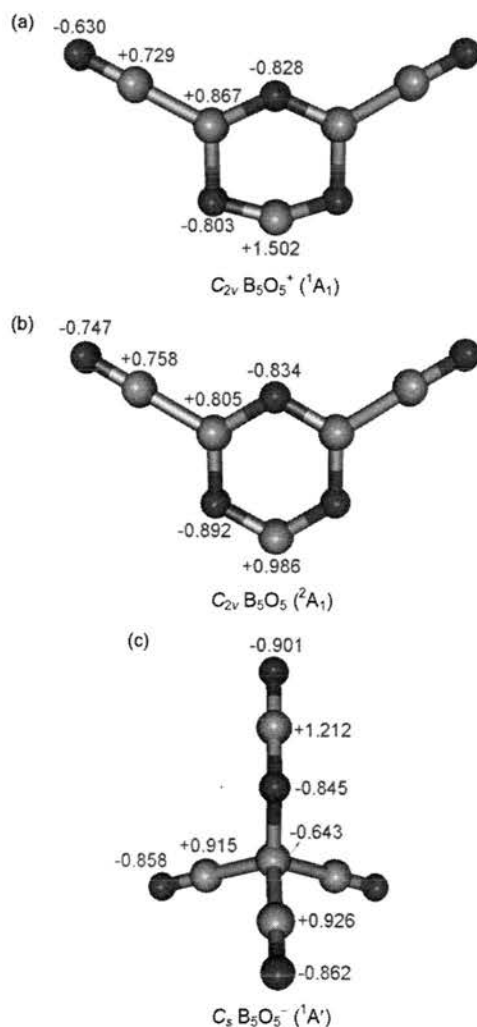


图 5.7 全局极小结构 $B_5O_5^{+/0/-}$ (1-3) 的自然电荷分布。

Fig. 5.7 Natural charge distribution of the global minima for $B_5O_5^{+/0/-}$ (1-3).

2 的 SOMO(图 5.5)主要来源于 B_3O_3 环的 B1 原子。直观来讲, 移除 SOMO 轨道的单电子并不会影响体系的成键, 仅仅会造成 B1 原子的自然电荷的不同(图 5.7.a 和图 5.7.b)。因此, 深度研究 1 和 2 中 B_3O_3 环的显著的结构变化是很有意义的。如图 5.8.a 所示, 1 中 B_3O_3 环的 Wiberg 键级非常不均衡, 分别为: 0.92、0.70 和 1.17, 其中后者键级远超经典单键的键级, 这些 Wiberg 键级与键长一致(图 5.4)。我们认为环

的不均衡以及扭曲变形是由于 **1** 中 B1 中心的强正电性所致(图 5.7.a)。B1 中心的亲电子性有效地吸引 O5 和 O6 的 2p 电子, 从而增强 B1O6 和 B1O5 σ 键的强度而削弱 B3O6 和 B2O5 σ 键的强度。与此类似, C_6H_5 和 C_6H_5^+ 间也发生了同样的形变(图 5.4 和 5.8)。**1** 和 **2** 中其它的原子电荷(图 5.7)都与 B-O 键的极化本质一致, 分别为 B +0.7 到 +1.0 |e| 和 O -0.6 到 -0.9 |e|, 该电荷数据与之前研究的 B_6O_6 团簇的相关电荷一致^[71]。

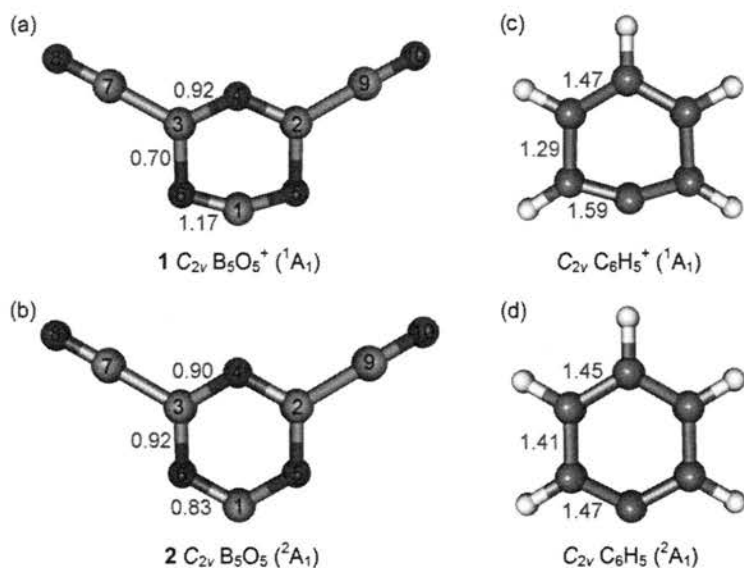


图 5.8 (a) B_5O_5^+ (**1**)和(b) B_5O_5 (**2**)与(c) C_6H_5^+ 和(d) C_6H_5 的 Wiberg 键级的比较, 正离子价态团簇中的 B^+ 或者 C^+ 中心导致六元环中键长的不均衡。

Fig. 5.8 Wiberg bond indices for (a) B_5O_5^+ (**1**) and (b) B_5O_5 (**2**), as compared to those of (c) C_6H_5^+ and (d) C_6H_5 . The B^+ or C^+ center in the cationic clusters results in unevenness of bond distances in the hexagonal cores.

AdNDP 方法以 n 中心 2 电子($nc-2e$)键呈现出一个分子的电子结构, 其中 n 可以从 1 到分子中的原子总数, 这样就包括了传统的经典路易斯键(孤对电子和 $2c-2e$ 键)和尤其对缺电子体系和芳香性体系有用的非经典的离域 $nc-2e$ 键。 B_5O_5^+ (**1**)的 AdNDP 模式(图 5.9.a)如下: 每个 O 上面的 $2s/2p$ 孤对电子、每个端 BO 单元的 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三键以及一个 B-B 单键。在 B_3O_3 环中还有 18 个价层电子, 其中六个 $2c-2e$ B-O σ 键共 12 个价电子, 剩下的 6 个电子则形成全局离域的 π 键(图 5.9.a, 第三行), 这样的电子数目符合休克尔规则并且与 CMO 分析一致(图 5.6.a)。图 5.10 中列出了 **1** 的路易斯结构, 其中圆圈代表离域 π 键, **2** 与 **1** 相类似的成键模式如图 5.10.b 所示。

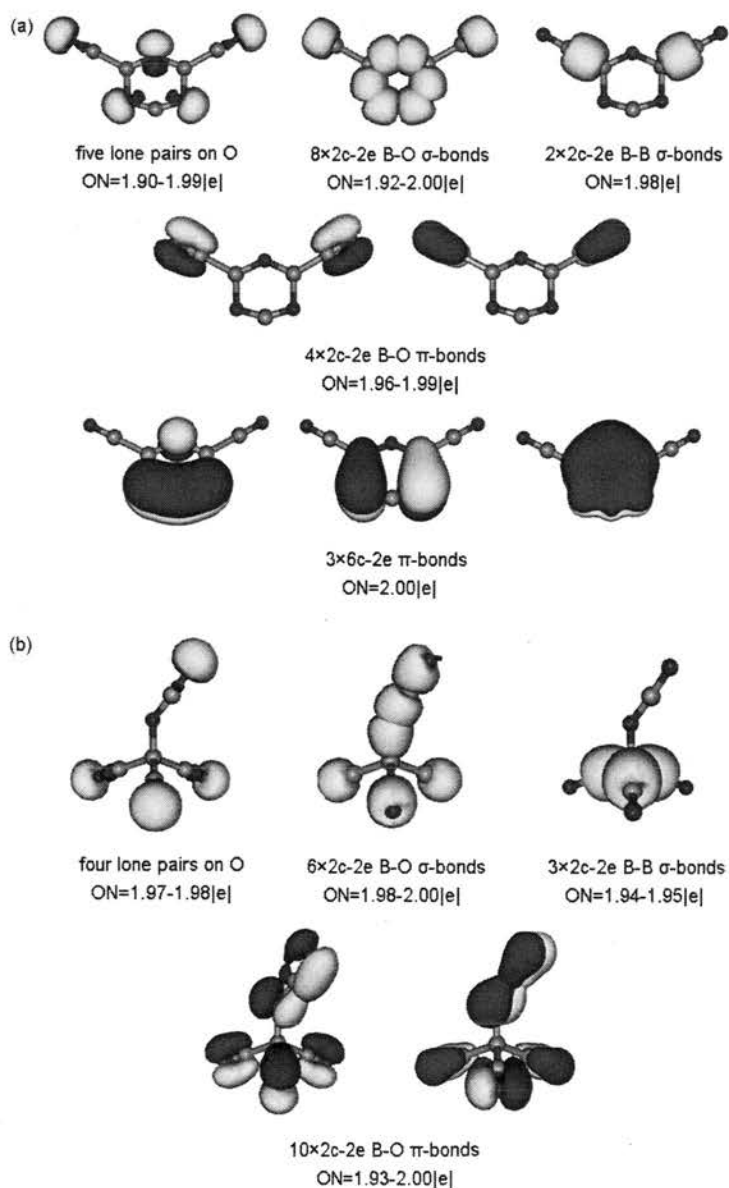


图 5.9 (a) $B_5O_5^+$ (**1**, C_{2v}) 与 (b) $B_5O_5^-$ (**3**, C_s) 的 AdNDP 成键模式, 并标注出占据值。

Fig. 5.9 AdNDP bonding patterns for (a) $B_5O_5^+$ (**1**, C_{2v}) and (b) $B_5O_5^-$ (**3**, C_s). The occupation numbers (ONs) are shown.

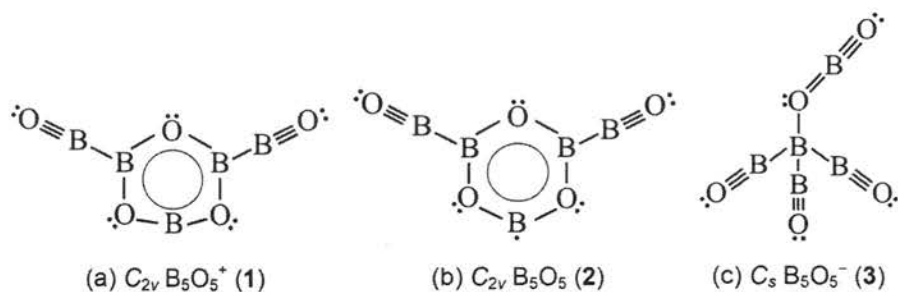


图 5.10 全局极小结构(a) $B_5O_5^+$ (1, C_{2v})、(b) B_5O_5 (2, C_{2v})与(c) $B_5O_5^-$ (3, C_s)的路易斯结构图。

Fig. 5.10 Schematic Lewis presentations of the global-minimum structures in different charge states: (a) $B_5O_5^+$ (1, C_{2v}), (b) B_5O_5 (2, C_{2v}), and (c) $B_5O_5^-$ (3, C_s).

5.3.3 四面体 $B_5O_5^-$ 阴离子团簇

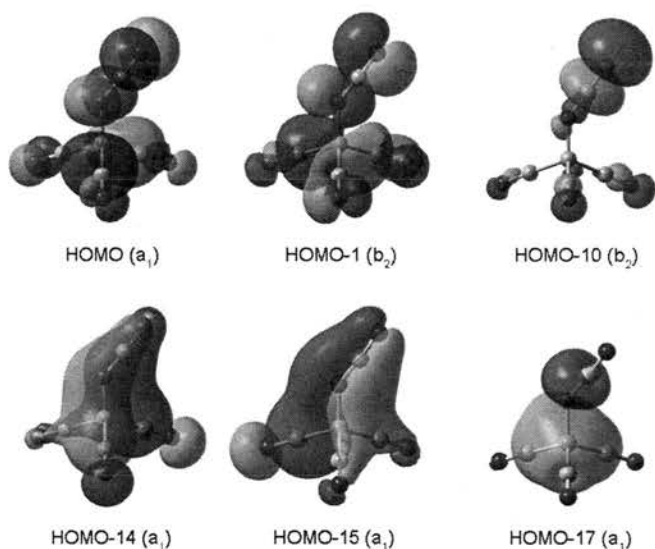


图 5.11 $B_5O_5^-$ (3)的正则分子轨道(CMO)所揭示的关键成键元素：双重 3c-4e π 超键以及连接 B 中心与 OBO 单元的 B-O 单键。

Fig. 5.11 Key bonding elements for the anion global-minimum $B_5O_5^-$ (3) structure as revealed from the canonical molecular orbital analyses, including the dual 3c-4e hypervalent π bonds and the B-O single bond that links the central B atom and the OBO unit.

氯甲烷(CH_3Cl , 图 5.4.f)广泛应用于工业生产中, 是科学家在实验和理论研究方

面的宠儿^[163-167]。简单来讲, CH_3Cl 中四面体杂化的 C 与三个 H 和一个 Cl 形成四个共价单键。我们的全局极小结构 $B_5O_5^-(3)$ 可以看作是 CH_3Cl 的硼氧类似物。事实上, 基于 BO/H 的等瓣相似性以及 C 和 B^- 的等电子性, **3** 可以从 CH_3Cl 搭建而来。 BO_2 是众所周知的电子亲合能为 4.46 eV 的超卤素^[60], 是 Cl 和 BO_2 单元取代的依据。NBO 分析结果表明 **3** 中四面体杂化的 B 中心的电荷为 $-0.64 |e|$ (图 5.7.c), 该原子显著不同于其它带有正电荷的 B 中心 ($+0.9$ 到 $+1.2 |e|$)。额外的负电荷分布在 OBO 单元上, 而 BO 单元几乎是中性的。NBO 分析结果清晰地明确了 **3** 中四配位的 B^- 中心。

图 5.4.c 所示的键长更加支持了 **3** 和 CH_3Cl 的相似性。首先, 距离为 1.21 Å 的 BO 基团保持了硼羰基 $B=O$ 三键的完整性。其次, 1.69 Å 的 B-(BO) 距离是典型的 B-B 单键, 与可作为一个价 σ 自由基的 BO/H 的相似性一致。再次, 1.51 Å 的 B-(OBO) 距离可以粗略的认为是 B-O 单键。由于分子内库伦排斥, 该键比经典 B-O 单键键长 (~ 1.40 Å) 要长, 其中 B1 和 O5 都是带负电荷的 ($-0.64 |e|$ 和 $-0.85 |e|$, 图 5.7.c)。B1 是 **3** 中唯一带负电荷的 B 原子。基于最新报道的建议原子半径得到的 $B=O$ 三键和 $B=O$ 双键长度分别为 1.26 和 1.35 Å, 该数值指导我们对分子中的键型作出判断。

3 中 OBO 单元中非对称的 BO 键长为 1.23 和 1.29 Å。如图 5.10.c 所示, 较短距离的键是一个典型的 $B=O$ 三键, 而较长距离的键是一个 $B=O$ 双键。对 **3** 中 OBO 键有贡献的关键 CMOs 列于图 5.11。尽管这些轨道本质上是高度混合的, 但是它们对 OBO 单元中的键的贡献可以粗略估计出来。最高占据轨道(HOMO)和 HOMO-14 主要来源于 O5/O7 的 $2p_z$ 原子轨道, 前者本质上是 OBO 单元中的非键轨道, 其中两个 O 中心的 O $2p_z$ 的贡献分别为 28% 和 26%, 而后者是一个完全的 π 轨道。因此, OBO 中的 HOMO 和 HOMO-14 在 p_z 方向形成一个 3c-4e π 超键, 与 XeF_2 或 FHF^- 中典型的 3c-4e σ 超键(ω 键)相似。需要注意的是, 我们研究的键是 p_z 方向的 3c-4e π 超键, 而在 XeF_2 或 FHF^- 中是 σ 键。与此同时, OBO 单元中 HOMO-1 和 HOMO-15 的成键/非键组合在 p_y 方向形成另一个 3c-4e π 超键, 其中 HOMO-1 主要来源于 O7 (22%) 和 O5 (19%) 的贡献, 而 HOMO-15 是一个完全的成键轨道。这两组成键/非键组合决定了 **3** 的双重 3c-4e π 超键。此外, HOMO-10 代表 B6-O7 σ 键。总体来说, 双重 3c-4e π 超键与 B6-O7 σ 键共同生成了 **3** 的 $B_6=O_7$ 三键和 $B_6=O_5$ 双键, 这样的键型分配与其键长一致 (1.23/1.29 Å)。NBO 分析结果表明与 OBO 单元中 BO 键的 Wiberg 键级 (1.70/1.07) 相比, 三个端 BO 基团的 Wiberg 键级为 1.81, 与 CMO 分析以及键长相一致。

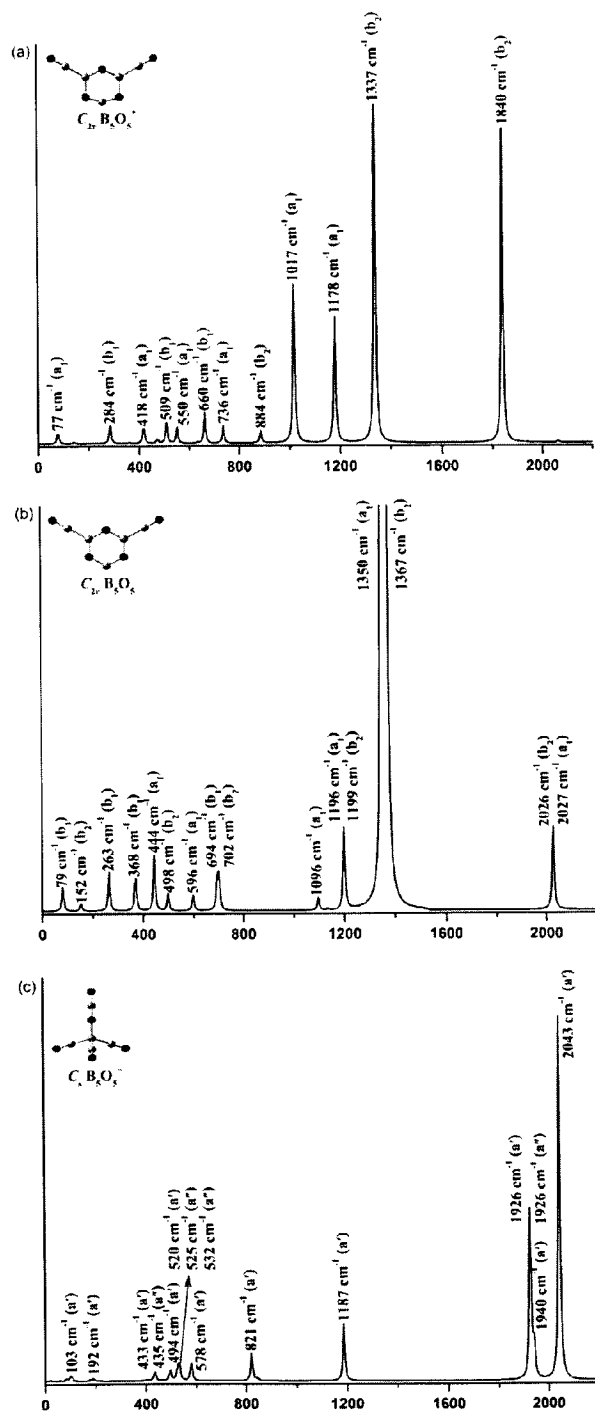

 图 5.12 $B_5O_5^{+0/-}$ (1-3) 的理论计算红外吸收光谱。

Fig. 5.12 Calculated infrared (IR) absorption spectra (in cm^{-1}) for the $B_5O_5^{+0/-}$ (1-3) global-minimum structures.

如图 5.9.c 所示, AdNDP 分析结果揭示了三个 B-B σ 键(B1-B2、B1-B3 和 B1-B4)、三个 2c-2e 端 B=O 三键(B2=O8、B3=O9 和 B4=O10)、一个 B-O σ 键(B1-O5)以及四个端 O 的孤对电子。至于 OBO 单元中的成键而言, AdNDP 结果清晰地得到了 B6=O7 三键, 然而 AdNDP 结果关于 B6 和 O5 之间的成键不同于 CMO 分析结果。AdNDP 结果表明 B6 和 O5 之间也是 B=O 三键。当我们追溯 B6-O5“ σ 键”到 CMO, 我们可以很容易的解决这个矛盾。相应的轨道事实上是基于 O5 的 2s 原子轨道(83%), 与 O7、O8、O9 和 O10 中 O 的 2s 孤对电子(分别为 95%、86%、86%和 83%)等同。因此, AdNDP 结果中的 B6-O5“ σ 键”事实上是 O 的一对 2s 孤电子且 B6O5 键可以看作是双键(见图 5.10.c)。

从阳离子/中性(1/2)到阴离子(3) (图 5.4)的结构转变很有趣, 这样的结构转变表明了 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇中 B=O、OBO、B-O、BB 键以及 B_3O_3 环之间的相互作用。在这些缺电子的硼氧团簇中, 每一对电子和每一个电子都可以产生显著的影响。我们认为中性结构的全局极小结构(2)与阴离子的全局极小结构(3)的能量反转主要是由于前线轨道的作用。具有六元环的 B_5O_5 的 LUMO 主要基于 B 且是定域的(图 5.5), 然而四面体构型的异构体主要是基于 O 且是完全离域的(图 5.11)。对于阴离子结构而言, 无论给基于 B 或者 O 的轨道增加一个电子都会形成一对电子, 从而增强四面体阴离子的稳定性。

5.3.4 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇的振动和电子性质

$B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇的模拟红外吸收光谱如图 5.12 所示, 该光谱可为将来实验表征提供参考。大部分红外吸收峰的强度很弱, 阳离子 $B_5O_5^+$ (1)主要有四个特征吸收峰: 1840 (b_2)、1337 (b_2)、1178 (a_1)和 1017 (a_1) cm^{-1} 。对于具有 B_3O_3 环的中性 B_5O_5 (2), 只有 1367 (b_2)和 1350 (a_1) cm^{-1} 两个模式强度很强。需要注意的是, 1 和 2 中最强的振动模式都与结构骨架 B_3O_3 核有关系。由于 $B_5O_5^{+/0}$ (1, 2)和 $B_5O_5^-$ (3)结构的显著不同, 基于它们的振动模式我们很容易区分 $B_5O_5^-$ 和 $B_5O_5^{+/0}$ 团簇(图 5.12)。根据我们的计算可知, 3 的主要模式是四个端 BO 的伸缩振动模式, 分别为 2043 (a')、1940 (a')、1926 (a'')和 1926 (a') cm^{-1} , 其中以第一个 a' 模式为主。

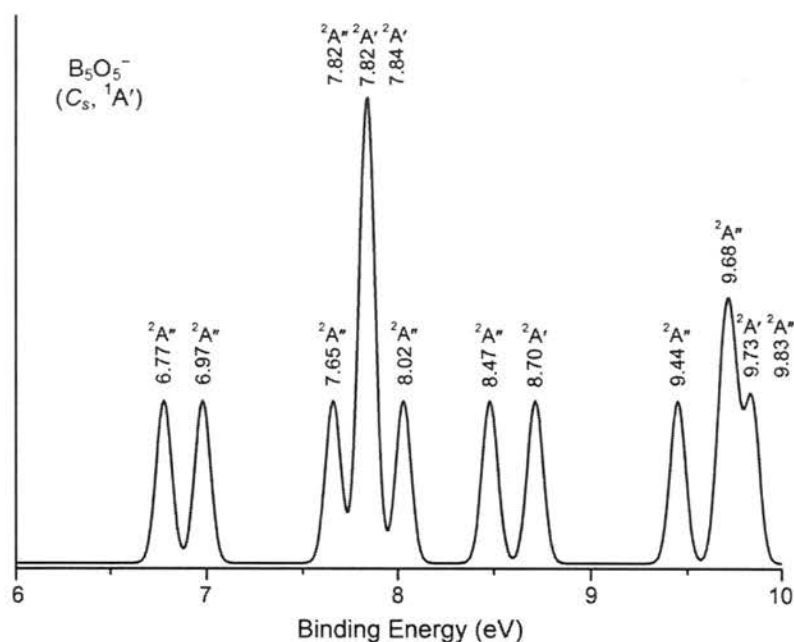


图 5.13 基于 TD-B3LYP 计算的 $B_5O_5^-$ (3) 的模拟光电子能谱。所标注的态是相应中性团簇的基态和激发态。

Fig. 5.13 Simulated photoelectron spectrum of the anion global-minimum, $B_5O_5^-$ (3), on the basis of TD-B3LYP calculations. The labelled states are the ground state and excited states of the corresponding tetrahedral neutral species.

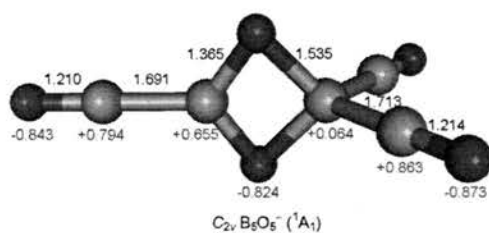


图 5.14 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 $B_5O_5^-$ 的第二个低能量异构体 $C_{2v} B_5O_5^-$ 。键长单位为 Å 且以黑色字体标出，自然电荷单位为 |e| 且以红色字体标出。蓝色代表 B，红色代表 O。

Fig. 5.14 Optimized structure of the second lowest-lying $C_{2v} B_5O_5^-$ isomer at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. The bond distance (in Å, number in black) and natural charge distribution (in |e|, number in red) are indicated. The B atom is in blue and O in red.

光电子能谱(PES)是表征阴离子团簇的有效手段。**3** 在 B3LYP 和 CCSD(T)单点水

平下的基态绝热和垂直剥离能(ADE/VDE)分别为 6.28/6.77 eV 和 6.42/7.19 eV。通过 TD-B3LYP 计算了更高激发态的 VDEs, **3** 的 PES 模拟光谱见图 5.13。光谱表明了团簇极高的电子结合能, 暗示了 **3** 的强稳定性。

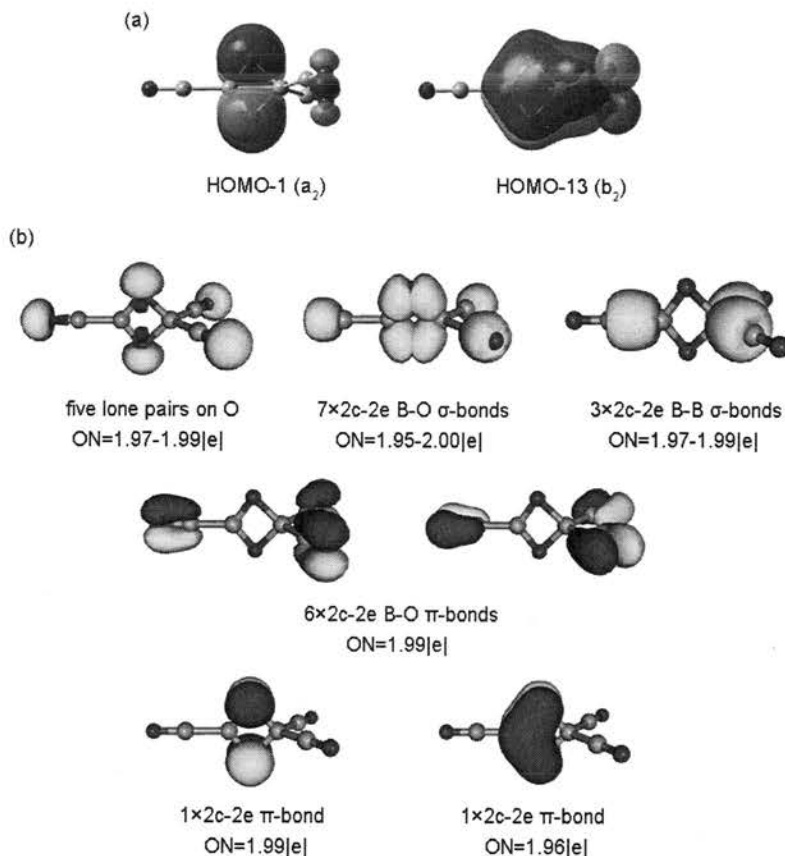


图 5.15 第二个低能量异构体 $C_{2v} B_5O_5^-$ 的化学成键。(a)菱形 4c-4e π 键(o 键); (b)AdNDP 成键模式, 并标注占据值。

Fig. 5.15 Chemical bonding in the second lowest-lying $C_{2v} B_5O_5^-$ anion isomer. (a) The rhombic 4c-4e π bond (o-bond). (b) The AdNDP bonding pattern. The occupation numbers (ONs) are shown.

$B_5O_5^-$ 有一个竞争性的异构体 C_{2v} (1A_1) (图 5.3), 该结构在 CCSD(T)单点水平仅比全局极小结构 **3** 能量高约 2 kcal/mol。该结构通过一个菱形 B_2O_2 核连接三个端 $B=O$ 单元形成, 其键长和自然电荷见图 5.14 所示。HOMO-1/HOMO-13 的组合形成了菱形 B_2O_2 核中的 4c-4e π 键(图 5.15.a)。HOMO-13 是完全离域键, HOMO-1 本质上是

非键的。这样的非键/成键体系被描述为 σ 键，该键与典型的 4π 反芳香性体系不同，后者是两个反键/成键轨道的组合，从而造成结构扭曲。 C_{2v} (1A_1) 的 HOMO 轨道定域在四配位 B 周围，表明了近似的“B⁻”中心。事实上这个 B 的计算自然电荷为 +0.06 |e|，是这个分子中具最小电荷的 B 中心，该分子中其它 B 原子的电荷为 +0.65/+0.79/+0.86 |e|。在 B3LYP 水平，该分子的 VDE 值为 6.54 eV，低于全局极小结构 **3** 的值。

5.3.5 B_nO_n ($n=1-6$) 系列的生长模式

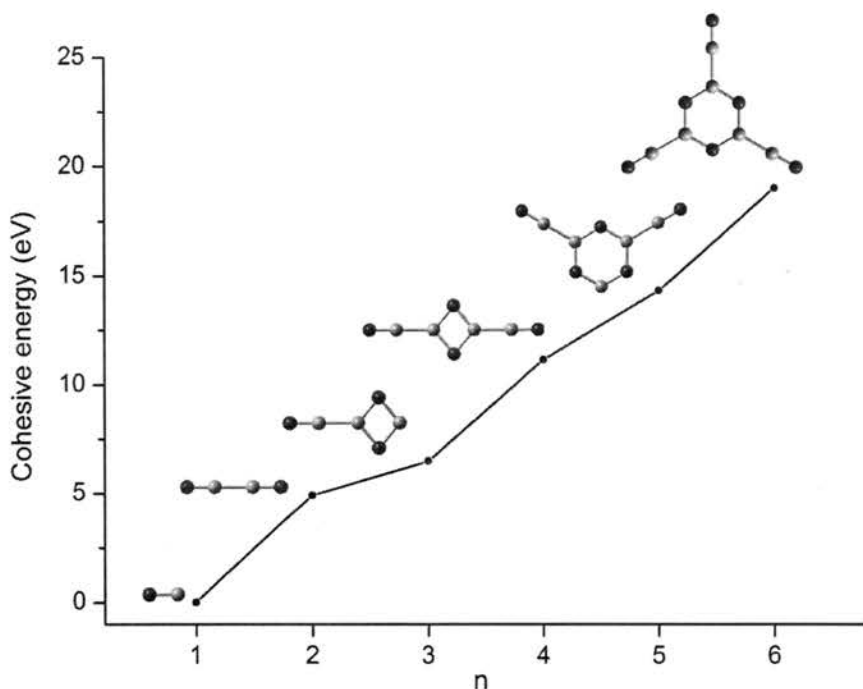


图 5.16 B3LYP 水平下 B_nO_n ($n=1-6$) 中每个 BO 单元的结合能，并列出了对应的全局极小结构。

Fig. 5.16 Calculated cohesive energy per BO group for the B_nO_n ($n=1-6$) clusters at the B3LYP level, as a function of cluster size n . The optimized global-minimum structures are shown. The cohesive energy is evaluated with respect to n B $\equiv$ O groups.

当前研究的 $B_5O_5^{+/0/-}$ 团簇扩大了 B_nO_n ($n=1-6$) 系列。 $B_nO_n^{0/-}$ ($n=1, 2$) 的团簇结构在过去已充分研究。2013 年报道的硼羰基硼氧六环 (D_{3h} B_6O_6 [$B_3O_3(BO)_3$]) 是硼氧六环和苯的类似物。随后我们研究了 $B_3O_3^{0/-}$ ($n=2-4$) 以及 $B_4O_4^{0/-}$ 团簇的结构和成键特征^[121, 146]。此处我们讨论了 B_nO_n ($n=1-6$) 系列的结构和成键演化。在图 5.16 中，我们总结了这些团簇的结构和结合能。它们的结构变化趋势如下：线型团簇 (BO 和 B_2O_2) $\rightarrow$ 包

含 B_2O_2 菱形环的结构(B_3O_3 和 B_4O_4) $\rightarrow$ 以硼氧六元环作为核的团簇(B_5O_5 和 B_6O_6)。所有的端 BO 为 $B=O$ 三键, BB 键本质上为 σ 单键, 菱形或者六元环通过 B-O 单键相连而成。

5.4 本章小结

本章我们在 B3LYP 和 CCSD(T)单点水平研究了一系列硼氧团簇 $B_5O_5^{+/0/-}$ (1-3) 的全局极小结构和化学成键。通过硼氧六环连接两个端 BO 羰基的平面 $B_5O_5^{+/0}$ (1, 2) 团簇是与 $C_6H_5^{0/+}$ 类似的有机物。具有四面体 B^- 中心且连接三个端 BO 羰基和一个端 OBO 单元的三维 $B_5O_5^-$ (3) 阴离子团簇与氯甲烷(CH_3Cl)相似。化学键分析揭示了 3 中的双重三中心四电子(3c-4e) π 超键。有趣的是, 一个电子可以显著影响一个分子体系的结构和电子特性。本章的研究结果为缺电子的硼氧团簇与碳氢化物在结构和成键方面的相似性提供了新的例子。这样的团簇在恰当的氧化条件下可以通过激光气化手段得到, 或以硼氧六环作为前驱体而得到。

第六章 从平面 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \leq 5$) 到管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) 硼-氧二元团簇

6.1 引言

作为周期表中典型的缺电子元素, 硼及其化合物具有独一无二的结构和成键性质^[56, 168]。在过去数年间, 大量的裸硼以及基于硼的团簇被报道, 例如在较大尺寸范围内的平面或者准平面的以及管状或者笼状的团簇($B_n^{-/0}$, $n=3-30, 35-40$)^[11, 13, 20-23]。其中 B_{20} 中性团簇在理论水平被证明呈管状结构。阳离子中性团簇 B_n^+ 在 B_{16}^+ 到 B_{25}^+ 之间都保持管状结构。通过金属掺杂硼团簇开启了设计新团簇以及研究新颖成键的篇章。 CoB_{16}^- 、 MnB_{16}^- 以及 RhB_{18}^- 团簇被证明是类鼓状结构, 其中金属的配位数分别为 16 和 18^[169-171]。关于 TaB_{20}^- 的研究表明其全局极小结构为一个独一无二的管状分子转子 $C_s B_2-Ta@B_{18}^-$, 同时一个完美的纳米鼓状金属硼纳米管 $Ta@B_{20}^-$ 作为另一贡献较小的异构体而存在^[172]。

与硼团簇的研究相平行, 关于硼氧团簇的研究也很多^[56, 71, 122, 144, 146, 150, 173]。对于负一价以及中性的硼氧团簇, 大量的理论和光电子能谱实验研究证明了许多新颖的结构和成键。在已有的报道中, 许多理论研究集中于一系列小的富硼硼氧团簇。对于富氧以及等硼氧的团簇 B_nO_m ($n \leq m$) 的研究相对较少。前面几章研究了系列硼与氧数目相等的 $B_3O_3^{-/0/+}$ 、 $B_4O_4^{-/0}$ 以及 $B_5O_5^{-/0/+}$ 团簇^[71, 121, 144, 146, 173]。此外, Zhang 等人于 2015 年报道了尺寸较大的 B_nO_n 平面团簇^[174]。

本章我们研究了一系列管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇, 这些团簇由一维 $(BO)_2$ 链卷曲而成并且不含传统硼氧团簇所具有的端 $B=O$ 。在 $B_{10}O_{10}$ 之后, $B_{2n}O_{2n}$ 团簇出现由平面到三维管状结构的过渡。当 $n=6$ 时, 管式结构远比平面结构稳定^[174]。对于 $B_{12}O_{12}$ 我们进行了大量的结构搜索和理论计算, 并研究了 $B_{12}O_{12}$ 的全局极小结构和该结构相应的成键模式。此项研究丰富了 B_nO_n 家族并且揭示了这些管状硼氧团簇与硼氧晶体的关系。

6.2 理论方法

通过手工构建与 DFT 计算相结合得到 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 4$) 团簇的结构。对于 $B_{12}O_{12}$, 我们进行了大量的 MH^[111] 和 TGmin^[175] 结构搜索。随后对一些低能量异构体我们在 PBE0/6-311+G* 水平^[176] 进行结构优化并计算频率。对 1 eV 之内 $B_{12}O_{12}$ 的结构进行了 TPSSH,^[177] B3LYP^[102-103] 和 CCSD(T)^[140-141] 计算。对于管状以及平面 $B_{2n}O_{2n}$ 团簇我们还在 PBE 水平^[178] 下通过 VASP 程序^[179-180] 进行优化并且计算了每个团簇中 BO 单元

的结合能。

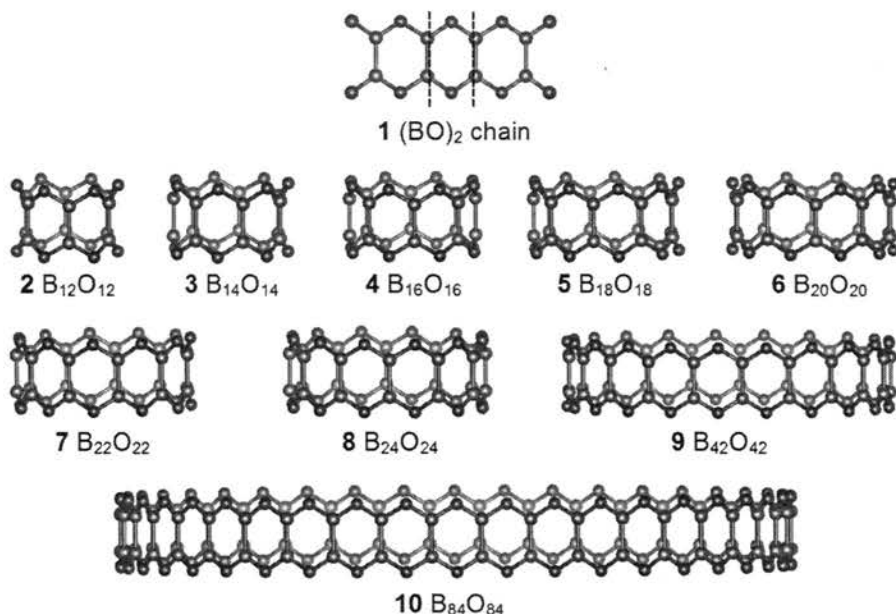


图 6.1 由 $(\text{BO})_2$ 链(1)卷曲而成的双环管状 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ 团簇($n=6-12, 21, 42, 2-10$)。

Fig. 6.1 Double-ring tubular $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ clusters ($n=6-12, 21, 42, 2-10$) rolled up from the $(\text{BO})_2$ chain.

6.3 结果和讨论

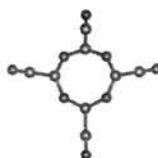
6.3.1 结构的确定

此前报道的 B_nO_n ($n=1-6$)团簇都为平面结构, 因此人们会认为对于尺寸更大的 B_nO_n 团簇应该是更大且更平的结构, 如 2015 年文章所报道的 B_nO_n 的平面结构^[174]。然而, 如图 6.1 所示, 在 $n \geq 6$ 时, 通过 $(\text{BO})_2$ 链(1)卷曲而来的双环管状 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ 管子远比文献报道的平面结构稳定(图 6.2)。对于 B_8O_8 , 平面结构比管状结构稳定 1.54 eV。而对于 $\text{B}_{10}\text{O}_{10}$, 平面和管状结构能量几乎简并, 在 PBE0/6-311+G*水平下平面结构仅比管状结构能量低 0.15 eV。随着原子数目的增加, 通过 BO 晶体搭建的 $\text{B}_{12}\text{O}_{12}$ (1), $\text{B}_{14}\text{O}_{14}$ (2), $\text{B}_{16}\text{O}_{16}$ (3), $\text{B}_{18}\text{O}_{18}$ (4), $\text{B}_{20}\text{O}_{20}$ (5), $\text{B}_{22}\text{O}_{22}$ (6), $\text{B}_{24}\text{O}_{24}$ (7), $\text{B}_{42}\text{O}_{42}$ (8)以及 $\text{B}_{84}\text{O}_{84}$ (9)比文献报道的平面结构稳定很多^[174]。

(a) B_8O_8

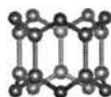


0.00

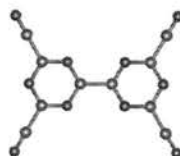


-1.54

(b) $B_{10}O_{10}$

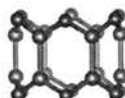


0.00

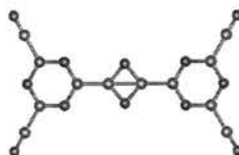


-0.15

(c) $B_{12}O_{12}$

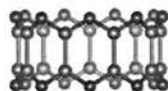


0.00



+2.34

(d) $B_{18}O_{18}$

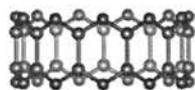


0.00



+5.30

(e) $B_{22}O_{22}$



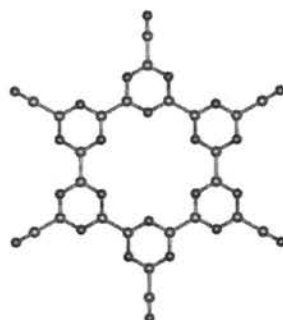
0.00



+6.98

(f) $B_{24}O_{24}$

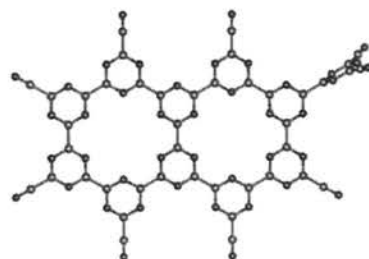

0.00



+6.06

 (g) $B_{42}O_{42}$

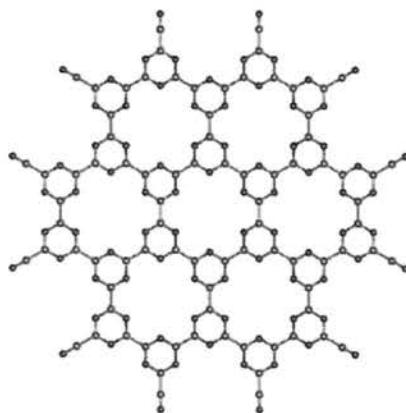

0.00



+11.35

 (h) $B_{84}O_{84}$


0.00



+17.22

图 6.2 在 PBE0/6-311+G* 水平下平面和管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n=6-12, 21, 42$) 团簇的结构以及相对能量。蓝色代表硼原子，红色代表氧原子。

Fig. 6.2 Optimized planar and tubular structures of $B_{2n}O_{2n}$ ($n=6-12, 21, 42$) with their relative energy in eV at the PBE0/6-311+G* level. The B atom is in blue and O in red.

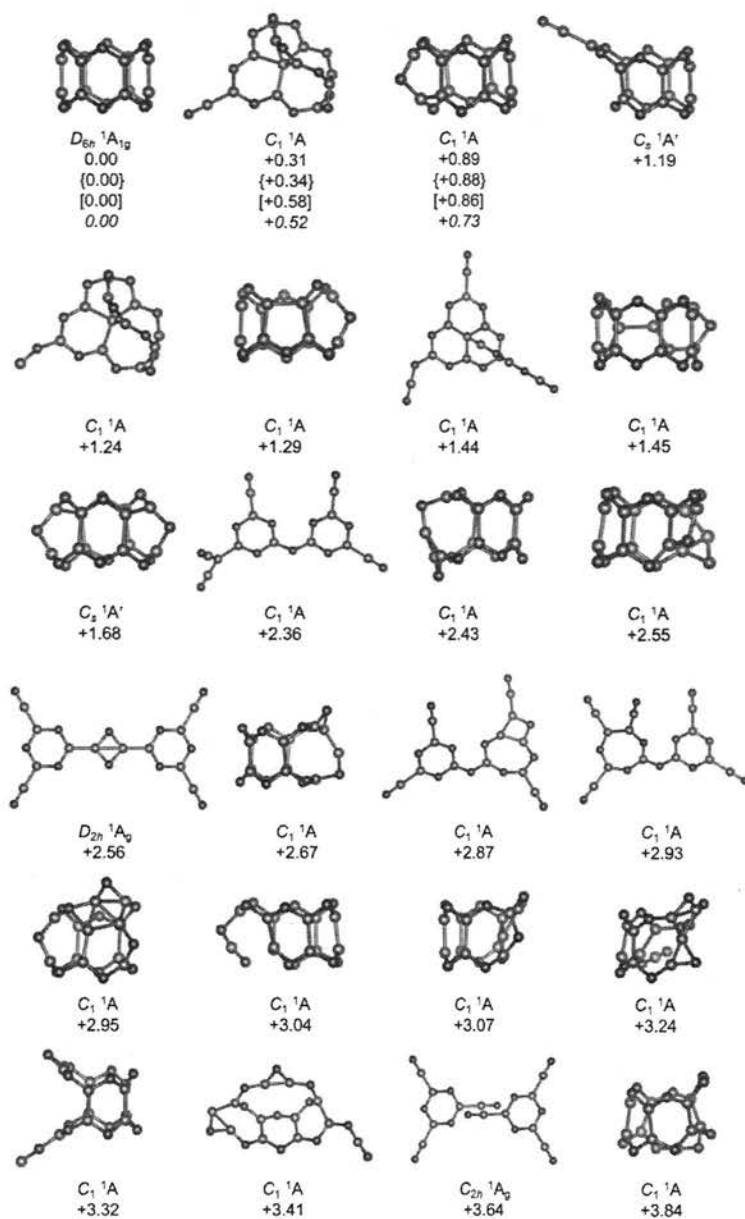


图 6.3 PBE0/6-311+G*水平下 $B_{12}O_{12}$ 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV。同时对于 1 eV 内的结构在 TPSSh/6-311+G* (花括号)、B3LYP/6-311+G*以及 CCSD(T)/PBE0/6-311+G* (斜体)水平进行计算。蓝色代表硼原子, 红色代表氧原子。

Fig. 6.3 Optimized alternative low-lying structures of $B_{12}O_{12}$, with their relative energy in eV at PBE0/6-311+G*. Also shown are the relative energies at the TPSSh/6-311+G* (in curly brackets), B3LYP/6-311+G* (in square brackets) and single-point CCSD(T)/PBE0/6-311+G* (in *italics*) levels within 1 eV. The B atom is in blue and O in red.

考虑到结构的相似性和连续性,同时考虑计算的效率和结果的可靠性,我们选择 $B_{12}O_{12}$ 进行搜索。通过对 $B_{12}O_{12}$ 的搜索,我们得到了约 3000 个异构体证明了管状 $B_{12}O_{12}$ 的强稳定性。如图 6.3 所示, $B_{12}O_{12}$ 的第二个异构体比最稳定的结构在 PBE0 水平下能量高 0.31 eV,进一步表明了 D_{6h} $B_{12}O_{12}$ (1) 的稳定性。在 TPSSH 和 B3LYP 水平下,第二个结构比第一个结构能量分别高 0.34 和 0.58 eV。2015 年文献所报道的平面结构比该管状结构能量高 2.56 eV。有趣的是, $B_{12}O_{12}$ 的全局极小结构具有与传统 B_nO_n ($n=1-6$) 团簇以及以前所报道的硼氧团簇不同的特征。 $B_{12}O_{12}$ 中的 BO 是聚合在一起的,并不含之前所报道的硼氧团簇中具有端 $B=O$ 键。

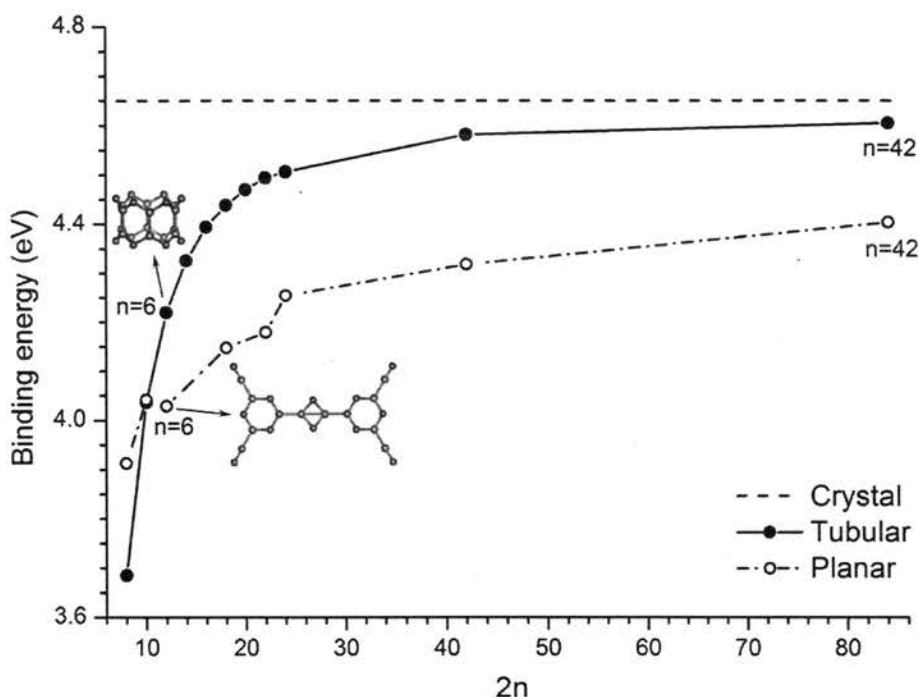


图 6.4 管状(实圈)和平面(空圈) $B_{2n}O_{2n}$ ($n=4, 5, 6 \dots 42$) 团簇的结合能曲线,并与三维 BO 晶体(虚水平线)的结合能进行比较。结合能计算表达式为: $[E(B_{2n}O_{2n}) - 2nE(BO)]/2n$ 。

Fig. 6.4 Calculated cohesive energies per BO group as a function of the cluster size $2n$ for both the tubular (real circles) and planar (open circles) $B_{2n}O_{2n}$ ($n=4, 5, 6 \dots 42$) clusters, as compared with that of the 3D BO crystal (dashed horizontal line). The cohesive energies are evaluated with respect to

$$[E(B_{2n}O_{2n}) - 2nE(BO)]/2n.$$

6.3.2 管状结构稳定性分析

为了研究平面与管状结构的竞争关系,我们总结了 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 4$) 团簇的结合能(图 6.4)。其中实圈实线代表管状结构的结合能曲线,空圈虚线代表平面结构的结合能曲线。与 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 4$) 团簇的曲线不同,从 B_8O_8 到 $B_{20}O_{20}$ 的管式结构的结合能增长很快,之后结合能增长变缓。 $B_{22}O_{22}$ 、 $B_{24}O_{24}$ 、 $B_{42}O_{42}$ 以及 $B_{84}O_{84}$ 的结合能分别为 4.49、4.51、4.58 和 4.61 eV。此外,我们还计算了更大尺寸的 $B_{100}O_{100}$, 其结合能为 4.61 eV, 该数值同于 $B_{84}O_{84}$ 的结合能,表明随着原子数目的增多,管状团簇的结合能曲线变平,同时无限接近于已经报道的三维 BO 晶体的结合能(4.65 eV)^[181]。对于平面 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 4$) 结构的结合能,在 n 大于 5 的时候,其结合能数值明显低于管式结构,即当 $5 < n < 6$ 的时候,平面和管式结构的结合能曲线相交。

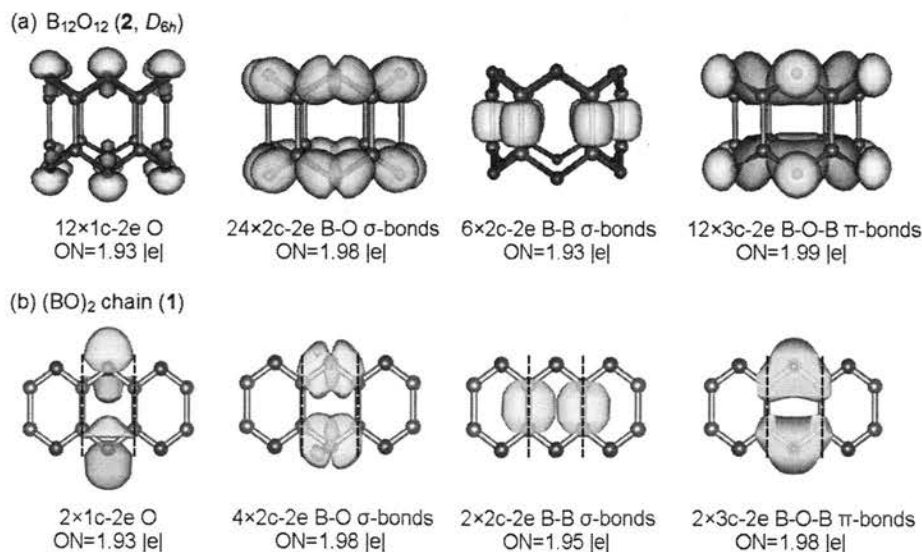


图 6.5 (a) $B_{12}O_{12}$ 的 AdNDP 成键模式; (b) 一维 $(BO)_2$ 链的 SSAdNDP 成键模式, 并标注出占据值。

Fig. 6.5 AdNDP bonding patterns of $B_{12}O_{12}$ (a) with the occupation numbers (ONs) indicated. The bonding patterns of the 1D $(BO)_2$ chain (b) based on SSAdNDP analysis are presented for comparison.

6.3.3 成键分析

AdNDP 方法可以 n 中心 2 电子($nc-2e$)键呈现出一个分子的电子结构, 其中 n 可以从 1 到分子中的原子总数, 这样就包括了传统的经典路易斯键(孤对电子和 $2c-2e$ 键)和尤其对缺电子体系和芳香性体系有用的非经典的离域 $nc-2e$ 键。AdNDP 分析

结果帮助我们更好地理解管状 $B_{2n}O_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇的稳定性。图 6.5.a 为 $B_{12}O_{12}$ 的 AdNDP 成键分析结果, 每个 O 上面有一对孤对电子, 上面 B_6O_6 和下面 B_6O_6 环一共 12 对 B-O σ 键, 6 对连接两个 B_6O_6 环的 B-B 单键。其余 24 对电子形成 12 对 3c-2e B-O-B 离域 π 键, 这些键表明了 $B_{12}O_{12}$ 的岛芳香性。这种成键模式同样适用于其它尺寸的 $B_{2n}O_{2n}$ ($n > 6$) 团簇, 图 6.6 所示为 $B_{14}O_{14}$ (3, D_{7h}) 和 $B_{16}O_{16}$ (4, D_{8h}) 的成键模式。一维单链的 SSAdNDP 成键模式示于图 6.5.b, 这些模式与管式结构的成键模式一致: O 的孤对电子、B-O σ 键、B-B σ 键和 B-O-B π 键。该分析结果进一步表明了团簇和晶体结构之间的连续性。

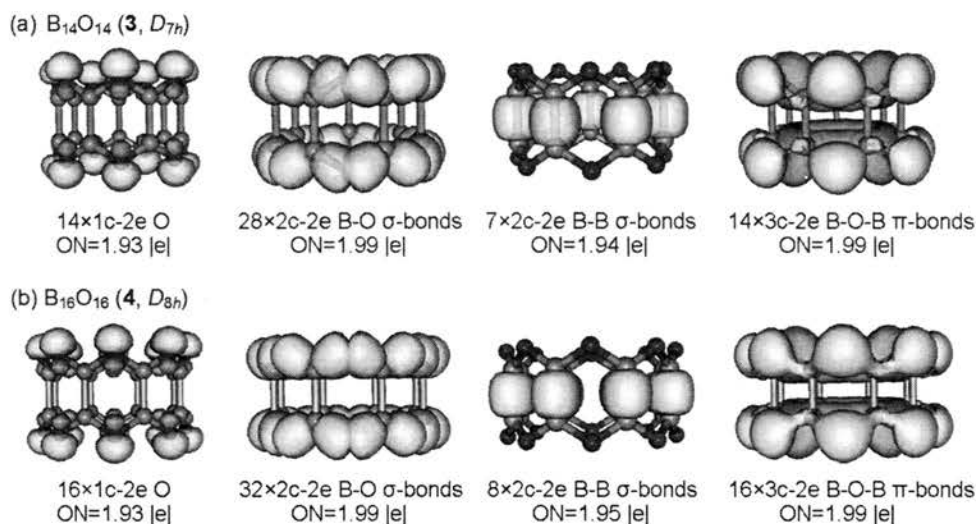


图 6.6 $B_{14}O_{14}$ (D_{7h}) (a) 和 $B_{16}O_{16}$ (D_{8h}) 的 AdNDP 成键模式, 并标注出占据值。

Fig. 6.6 AdNDP bonding patterns of $B_{14}O_{14}$ (D_{7h}) (a) and $B_{16}O_{16}$ (D_{8h}) (b) with their occupation numbers (ONs) indicated.

6.3.4 光谱分析

图 6.7 所示为 $B_{12}O_{12}$ 的红外、拉曼和紫外模拟光谱, 这些预测光谱可为未来实验表征提供参考。对于图 6.7.a 中所示的 IR 光谱, 其中多数模式较弱, 除了在 1308 cm^{-1} 处的峰, 该峰代表上面 B_6O_6 和下面 B_6O_6 环中的 BO 伸缩振动。图 6.7.b 中在 395 和 546 cm^{-1} 处的峰代表管子的呼吸振动, 低于 395 cm^{-1} 和高于 1059 cm^{-1} 的峰代表 $B_{12}O_{12}$ 中 BO 和 BB 的振动。图 6.7.c 所示为 $B_{12}O_{12}$ 的紫外吸收光谱, 在 210、243 和 349 纳米处的吸收分别代表 $B_{12}O_{12}$ 中从 HOMO 到 LUMO+2、HOMO-1 到 LUMO+1 以及

HOMO 到 LUMO 的单电子激发。

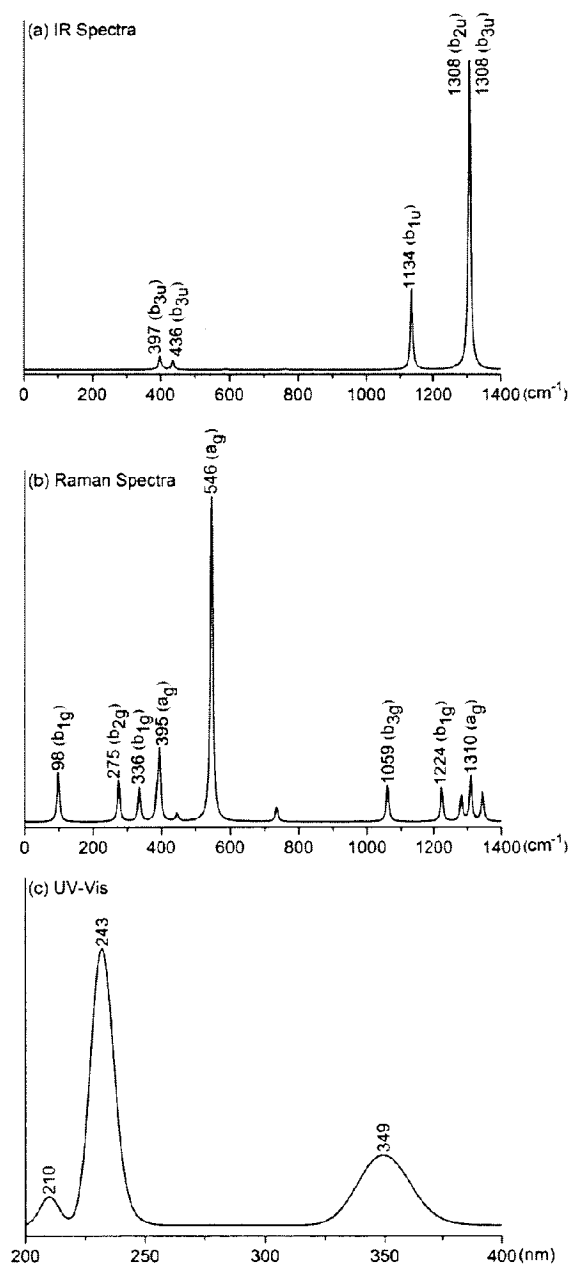


图 6.7 在 PBE0/6-311+G* 水平下 $D_{6h} B_{12}O_{12}$ 的(a)红外、(b)拉曼和(c)紫外模拟光谱。

Fig. 6.7 Simulated (a) IR, (b) Raman and (c) UV-Vis spectra of $D_{6h} B_{12}O_{12}$ (**1**) at the PBE0/6-311+G* level.

6.4 本章小结

本章我们理论预测了一系列可由一维 $(\text{BO})_2$ 单链卷曲而成的管状 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇。这些管状团簇中不含端 $\text{B}=\text{O}$ ，其中 BO 单元是聚合在一起的。该种成键模式对于这些团簇的稳定性有决定性作用。详细的计算揭示了 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ 团簇从平面向三维立体结构的过渡发生在 $\text{B}_{10}\text{O}_{10}$ 之后并表明这些团簇与三维晶体的关系。

第七章 金属掺杂硼氧团簇 $\text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^{0/-}$

7.1 引言

硼具有很高的氧亲合能,在过去的 50 年间,基于对硼基推进剂的关注,科学家致力于硼以及硼烷氧化的研究^[182]。然而,关于硼氧化物在分子水平的研究仍然具有局限性。大量通过实验与理论计算手段相结合的研究方法致力于硼氧团簇的结构特性和化学成键研究,该研究导致了“硼羰基化学”领域的出现^[58-59, 81, 124, 183]。具有稳定的 $\text{B}=\text{O}$ 三键的硼羰基主导硼氧团簇体系的结构和成键^[59-60]。 BO 化学与 CN^- 以及 CN^-/CO 化学相平行,其中 CN^- 以及 CN^-/CO 分别与 BO 以及 BO^- 等价。

B_2O_3 中 B 和 O 的氧化态分别为+3 和-2,这样的结构应该是化学惰性的。虽然 $\angle\text{BOB}$ 的键角不确定^[184-186],但是早期的红外研究表明了 B_2O_3 具有“V”型结构,其中 O 顶点连接两个 BO 单元。通过热力学数据推测的 B_2O_3 的离子化能大约为 13.3 eV。关于 B_2O_3 的电子激发态以及电子亲合能的研究却很少。本章我们结合光电子能谱(PES),密度泛函理论(DFT)和分子轨道(MO)理论研究了一系列锂和金合金化的硼氧团簇: B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 、 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 和它们相应的中性团簇的电子和结构特性以及化学成键。这些团簇可以作为简单且有趣的模型展示出金属中心如何掺杂硼氧团簇并改变它们的结构。通过 PES 所测得的 B_2O_3 、 LiB_2O_3 、 AuB_2O_3 和 LiAuB_2O_3 的电子亲合能分别为 1.45 ± 0.08 、 4.25 ± 0.08 、 6.05 ± 0.08 和 2.40 ± 0.08 eV。通过 Coalescence Kick (CK)和 Basin Hopping (BH)进行结构搜索从而得到了全局极小结构。 B_2O_3^- 是 V 型结构, LiB_2O_3^- 和 AuB_2O_3^- 呈准线型结构, $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 是线型结构。化学键分析揭示了这些团簇中的一些有趣的成键特征。 $\text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 中的 OBO 单元含有三中心四电子(3c-4e) π 超键。具有较高电子亲合能的 LiB_2O_3 是超卤素^[187]的一个新成员,而 AuB_2O_3 属于其更强氧化能力的飙卤素^[188-189]。这些结果表明了通过掺杂金属改变和微调硼氧团簇特性的可能性。

对于计算化学而言,确定团簇的全局极小结构一直以来都是非常艰巨的任务。当前的研究体系尽管相对来说尺寸小,但却是一些二元、三元和四元体系,这些体系的复杂性和挑战性远超手工结构搜索的想象。之前研究过新颖的分子如五元的 BCONS^[190]、高碘酸盐 LiBeBCNOF ^[191-192] 以及重高碘酸盐 NaMgAlSiPSCl ^[193],但是这些都只是纯理论计算的结果。在本章中,我们证明了二元、三元和四元体系可以通过实验 PES、结构搜索、DFT 以及 MO 理论计算来确定。当前的研究方法可用于其它更复杂有趣的体系的研究。

7.2 研究方法

7.2.1 光电子能谱

本实验采用光电子能谱装置完成^[135]。锂和金合金化的硼氧团簇阴离子是通过 Nd: YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 溅射 Au/LiBO (2:1) 样品靶而产生。冷却的阴离子团簇在激光脱附区, 与另一束 Nd: YAG 激光器的 532 nm 和 266 nm 的分子束相互作用脱附电子。接着磁瓶式光电子能谱仪对脱附掉的电子进行能量分析得到谱图。在实验过程中, 相同条件下 Au^- 的谱图用来校准所采到的阴离子团簇的光电子能谱。

7.2.2 计算方法

采用 CK^[135-136] 和 BH^[108] 全局极小结构搜索程序进行结构搜索。对 B_2O_3^- 和 LiB_2O_3^- 在 MPW1PW91/6-31G 水平搜索, 而对 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 则在 MPW1PW91/LanL2DZ 水平搜索。然后对 B_2O_3^- 和 LiB_2O_3^- 的前十个低能量异构体在 MPW1PW91/6-311+G** 水平优化, 对 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的前十个异构体则在 MPW1PW91/Au/Stuttgart/B,O,Li/6-311+G** 水平优化。对于再次优化得到的前五个低能量异构体在 MPW1PW91 方法优化的结构的基础上进行 CCSD(T)^[140-141] 单点计算 (CCSD(T)/MPW1PW91)。相应的中性结构也在同等水平下进行了优化。我们不仅在 MPW1PW91/Au/Stuttgart/B,O,Li/6-311+G** 以及单点 CCSD(T) 水平计算了电子键合能, 同时采用 OVGf 方法^[155-156] 也进行了计算。所有自然共振理论 (NRT) 键级是通过自然键轨道 (NBO) 分析^[142] 得到。本章所有计算均采用 Gaussian 09 程序^[143]。

7.3 结果和讨论

7.3.1 光电子能谱结果

图 7.1 列出了 B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 在 193 nm 下的 PES 光谱。从 PES 数据中得到的这些阴离子团簇的绝热剥离能 (ADEs) 和垂直剥离能 (VDEs) 列于表 7.1。 B_2O_3^- 在 193 nm 的光谱具有较低键合能对应值为 2.22 eV 的 X 带和能量较高的高于 5.9 eV 的 A 带 (图 7.1.a)。由于 B_2O_3^- 未分辨的振动级数的影响, X 带很宽。同时图 7.2 列出了 B_2O_3^- 在 266 nm 的 PES 光谱。由于 B-O-B 的弯曲模式的低频和多重振动模式的叠加, 这些振动峰无法分辨。由于振动分辨的原因, 基态 ADE 通过作 X 带前缘的切线与基线的交点处的数值加上仪器分辨率确定, 从而得到该团簇的 ADE 为 1.45 ± 0.08 eV。

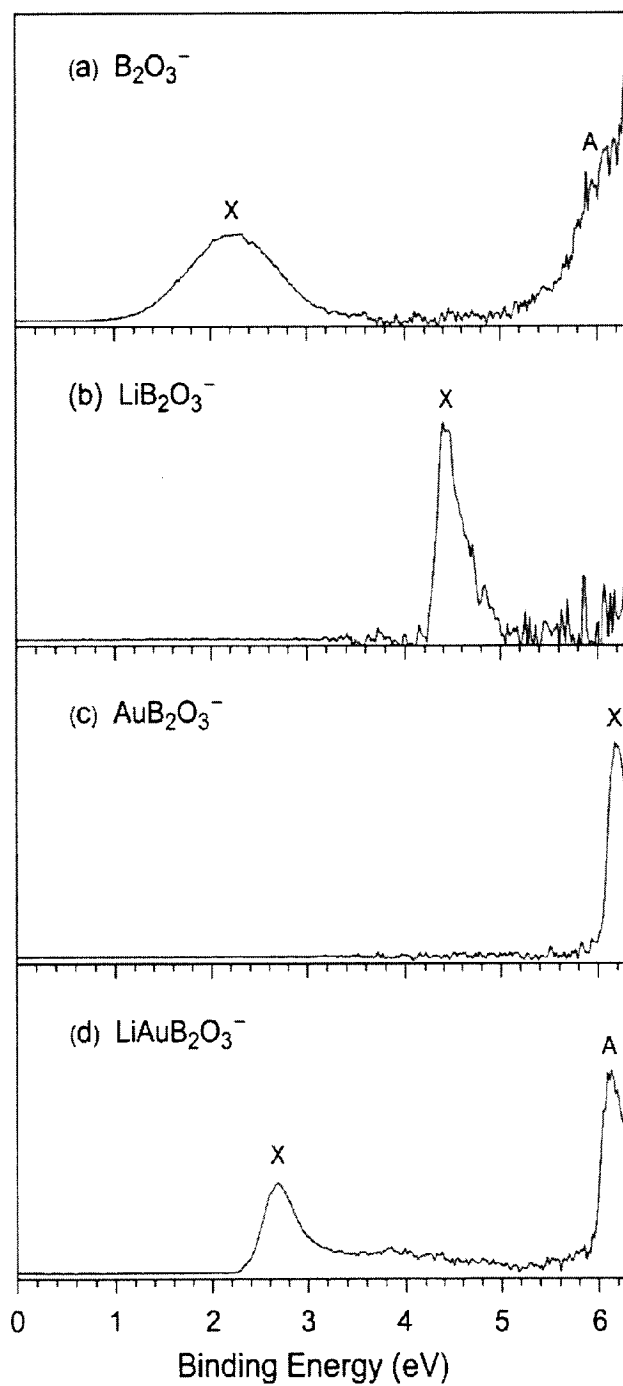


图 7.1 (a) B_2O_3^- 、(b) LiB_2O_3^- 、(c) AuB_2O_3^- 与 (d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 在 193 nm 下的光电子能谱。

Fig. 7.1 Photoelectron spectra of (a) B_2O_3^- , (b) LiB_2O_3^- , (c) AuB_2O_3^- , and (d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ clusters recorded at 193 nm photon energy.

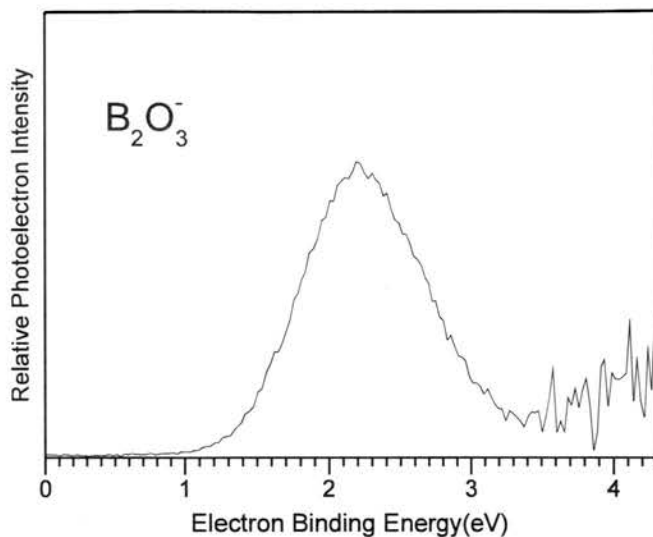

 图 7.2 $B_2O_3^-$ 在 266 nm 下的光电子能谱。

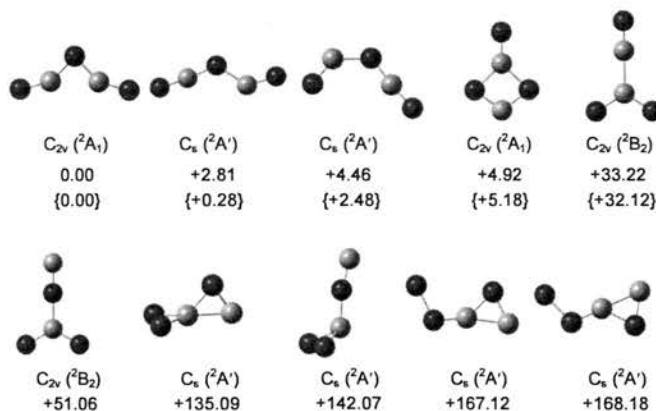
 Fig. 7.2 Photoelectron spectra of $B_2O_3^-$ clusters recorded with 266 nm photons.

 图 7.3 MPW1PW91 方法下 $B_2O_3^-$ 的前十个低能量异构体及其相对能量, 同时列出前五个低能量异构体在 CCSD(T)/MPW1PW91 水平下的相对能量, 相对能量单位为 kcal/mol。

 Fig. 7.3 Optimized geometries of top ten low-lying isomers of $B_2O_3^-$, along with their relative energies in kcal/mol at MPW1PW91. Also shown are the relative energies at the {CCSD(T)/MPW1PW91} level for top five low-lying isomers.

$LiB_2O_3^-$ 的 PES 光谱是一个中心在 4.43 eV 处的很尖的单峰(图 7.1.b)。 $AuB_2O_3^-$ 的光谱同样具很尖的 X 带, 其 ADE 数值为 6.17 eV (图 7.1.c)。 $LiAuB_2O_3^-$ 的光谱包括

能量较低且中心在 2.68 eV 的 X 带和能量较高的中心在 6.13 eV 的 A 带, 在 3.0-5.0 eV 间还有一部分介于 X 和 A 带之间的低强度电子信号(图 7.1.d)。对于 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的基态 ADEs 分别从各自 X 带的开始处估计, 这个 ADEs 值同时也是相应的中性团簇的 EAs。

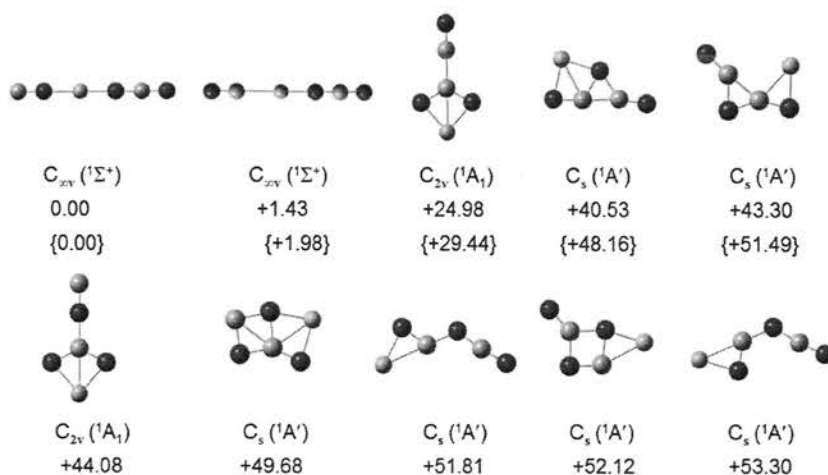


图 7.4 MPW1PW91 方法下 LiB_2O_3^- 的前十个低能量异构体及其相对能量, 同时列出前五个低能量异构体在 CCSD(T)/MPW1PW91 水平下的相对能量, 相对能量单位为 kcal/mol。

Fig. 7.4 Optimized geometries of top ten low-lying isomers of LiB_2O_3^- , along with their relative energies in kcal/mol at MPW1PW91. Also shown are the relative energies at the {CCSD(T)/MPW1PW91} level for top five low-lying isomers.

7.3.2 B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 基态结构的确定

大量的 CK 以及 BH 全局极小结构搜索确定了 B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的低能量异构体 (图 7.3-7.6)。它们的相对能量在 MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃Li/6-311+G**水平优化得到。同时对各自体系前五个低能量异构体进行单点 CCSD(T)/MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃Li/6-311+G**计算。简言之, 对于 B_2O_3^- 在 5 kcal/mol 内有四个同分异构结构: $\text{C}_{2v} (1, ^2A_1)$ 、 $\text{C}_s (2A')$ 、 $\text{C}_s (2A')$ 以及 $\text{C}_{2v} (2A_1)$ (图 7.3)。 LiB_2O_3^- 在 5 kcal/mol 内有两个同分异构结构: $\text{C}_{2v} (2, ^1\Sigma^+)$ 以及 $\text{C}_{2v} (1\Sigma^+)$ (图 7.4)。同样, AuB_2O_3^- 在 5 kcal/mol 内也有两个同分异构结构: $\text{C}_s (3, ^1A')$ 以及 $\text{C}_{2v} (1\Sigma^+)$ (图 7.5)。对于 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$, 其全局极小结构 $\text{C}_{2v} (4, ^2\Sigma^+)$ 可以很好的区分开, 能量最近的异构体比全局极小结构能量高近 8 kcal/mol (图 7.6)。这些阴离子的全局极小结构以及相应的中性结构在图 7.6 中列出, 同时在图中标出了键长。

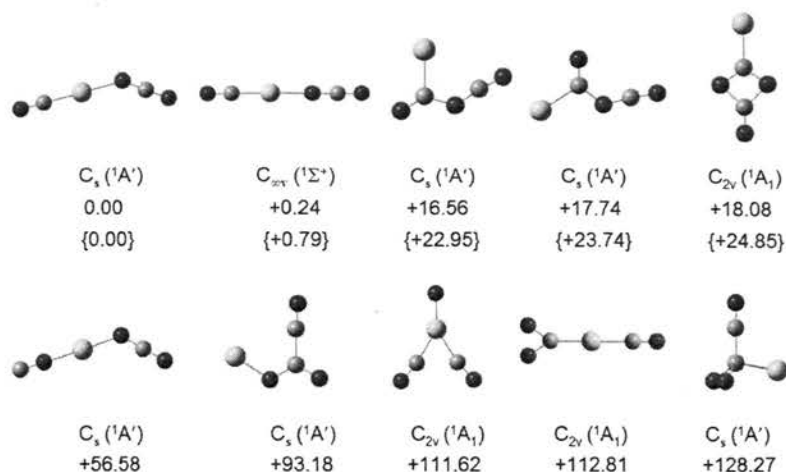


图 7.5 MPW1PW91 方法下 $AuB_2O_3^-$ 的前十个低能量异构体及其相对能量，同时列出前五个低能量异构体在 CCSD(T)/MPW1PW91 水平下的相对能量，相对能量单位为 kcal/mol。

Fig. 7.5 Optimized geometries of top ten low-lying isomers of $AuB_2O_3^-$, along with their relative energies in kcal/mol at MPW1PW91. Also shown are the relative energies at the {CCSD(T)/MPW1PW91} level for top five low-lying isomers.

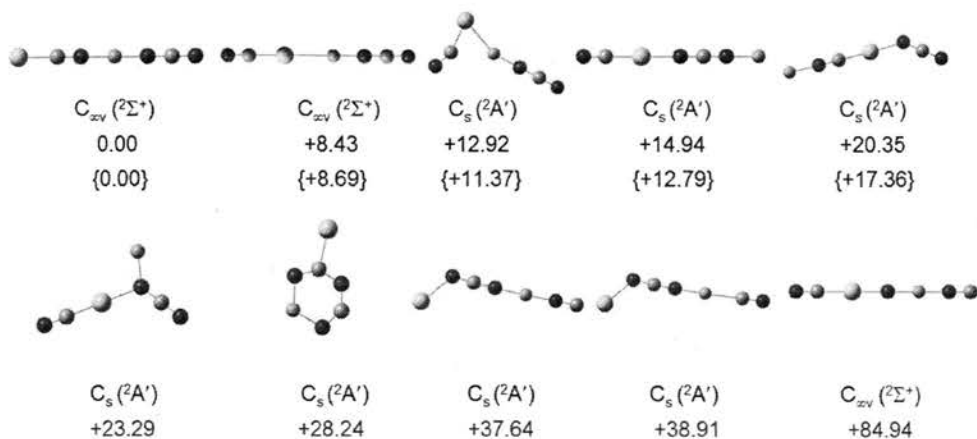


图 7.6 MPW1PW91 方法下 $LiAuB_2O_3^-$ 的前十个低能量异构体及其相对能量，同时列出前五个低能量异构体在 CCSD(T)/MPW1PW91 水平下的相对能量，相对能量单位为 kcal/mol。

Fig. 7.6 Optimized geometries of top ten low-lying isomers of $LiAuB_2O_3^-$, along with their relative energies in kcal/mol at MPW1PW91. Also shown are the relative energies at the {CCSD(T)/MPW1PW91} level for top five low-lying isomers.

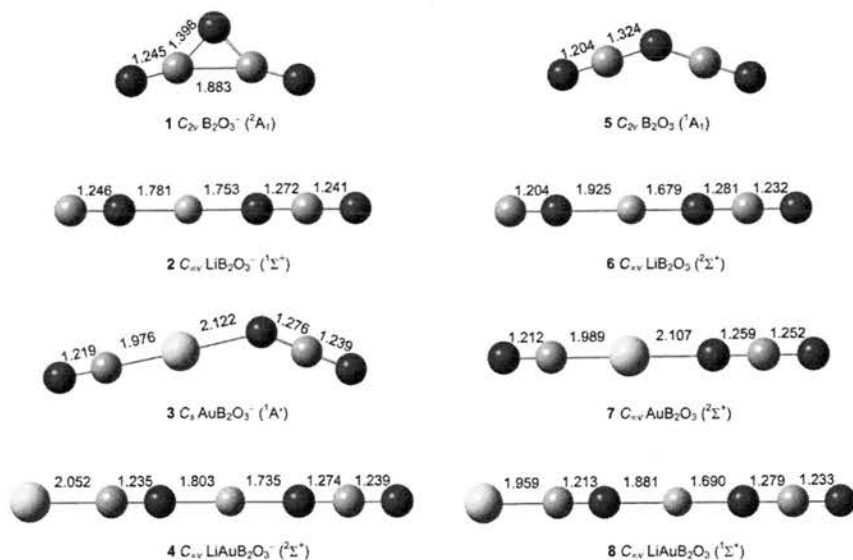


图 7.7 MPW1PW91/Au/Stuttgart/B,O,Li/6-311+G*水平下 B_2O_3^- (1, C_{2v} , 2A_1)、 LiB_2O_3^- (2, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$)、 AuB_2O_3^- (3, C_s , $^1A'$) 以及 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (4, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$) 团簇以及相应的中性结构。图中标出了键长。这些结构是通过 Coalescence Kick 和 Basin Hopping 全局搜索得到。蓝色代表 B, 红色代表 O, 紫色代表 Li, 黄色代表 Au。

Fig. 7.7 (a) Global-minimum structures at the MPW1PW91/Au/Stuttgart/B,O,Li/6-311+G** level for B_2O_3^- (1, C_{2v} , 2A_1), LiB_2O_3^- (2, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$), AuB_2O_3^- (3, C_s , $^1A'$), and $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (4, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$) clusters. (b) Their corresponding neutral structures (5-8). Bond distances (in Å) are labeled. The structures are obtained via the Coalescence Kick and Basin Hopping global-minimum searches. B is in blue, O in red, Li in purple, and Au in yellow.

对于弯曲的 B_2O_3^- (1) 以及线型或者准线型的 LiB_2O_3^- (2)、 AuB_2O_3^- (3) 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (4) 以及相应的中性结构而言, BO 和 OBO 是其结构单元。键长分别为 1.22-1.25 和 1.27/1.24 Å (图 7.3-7.6)。BO 子单元是具有 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三键的硼羰基^[59-60]。OBO 子单元是非对称的, 其中键长为 1.24 Å 的较短的键与硼羰基的键长相近, 而键长为 1.27 Å 的较长的键比硼羰基键略长一点, 这些都表明了这些键的三键特性。在 3 和 4 中, B-Au 键为典型单键, 其长度分别为 1.98 和 2.05 Å。对于中性团簇 5-8 而言, BO、OBO 以及 (O)BAu 子单元保持相近的键长。从 B_2O_3^- 移除一个电子到 B_2O_3 , 结构发生了改变, 其中 B-B 键长显著增长。此外, 与弯曲的 AuB_2O_3^- (3) 相比而言, 中性 AuB_2O_3 (7) 具完美线型结构。

表 7.1 MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃/Li/6-311+G**、单点 CCSD(T)以及 OVGF 水平下 B₂O₃⁻、LiB₂O₃⁻、AuB₂O₃⁻和 LiAuB₂O₃⁻团簇理论 ADEs 和 VDEs 数值与相应实验数值的比较。

Table 7.1 Experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs) of B₂O₃⁻, LiB₂O₃⁻, AuB₂O₃⁻, and LiAuB₂O₃⁻ clusters, as compared to those calculated at the MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃/Li/6-311+G**, single-point CCSD(T), and the outer valence Green's function (OVGF) levels^a.

Species	Feature	Final state	Exptl		Theor		
			ADE ^{b,c}	VDE ^b	ADE ^d	VDE ^d	VDE (OVGF) ^e
B ₂ O ₃ ⁻	X	¹ A ₁	1.45 ^f	2.22	0.78 (0.40)	2.79 (2.24)	2.36
	A	³ B ₁		~5.9		5.92 (5.97)	6.32
LiB ₂ O ₃ ⁻	X	² Σ ⁺	4.25	4.43	4.25 (4.19)	4.39 (4.30)	4.38
AuB ₂ O ₃ ⁻	X	² A''	6.05	6.17	6.01 (6.16)	6.04 (6.16)	6.50
LiAuB ₂ O ₃ ⁻	X	¹ Σ ⁺	2.40	2.68	2.51 (2.27)	2.62 (2.38)	2.60
	A	³ Σ ⁺		6.13		6.08 (5.77)	6.49

^a 所有能量单位为 eV。

^b 实验误差: ±0.08 eV。

^c 中性团簇的电子亲和能。

^d MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃/Li/6-311+G**和单点 CCSD(T) (斜体)水平下的基态 ADEs 和 VDEs。

^e OVGF/Au/Stuttgart/B₃O₃/Li/6-311+G**水平下的计算结果。^f 由于阴离子到中性的大的几何结构变化, 0-0 过渡可忽略, 所得到的 ADE 可认为是体系真实电子亲和能的上限。

7.3.3 理论结果和实验结果的对比

B₂O₃⁻、LiB₂O₃⁻、AuB₂O₃⁻和 LiAuB₂O₃⁻的实验数据与在 MPW1PW91、单点 CCSD(T)以及 OVGF 水平下得到的理论数值的对比列于表 7.1 中。对于 LiB₂O₃⁻、AuB₂O₃⁻和 LiAuB₂O₃⁻而言, MPW1PW91 方法计算得到的基态 VDEs 误差在 0.1 eV 之内, 但是对于 B₂O₃⁻, 误差却达到 0.6 eV。相比之下, OVGF 方法计算所得的 B₂O₃⁻、LiB₂O₃⁻和 LiAuB₂O₃⁻第一 VDEs 与实验值比较误差在 0.1 eV 之内, 不过对于 AuB₂O₃⁻,

误差高于 0.3 eV。对于 B_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的激发态而言，在 MPW1PW91 方法下的数值与实验值相比误差在 0.1 eV 之内，而 OVGF 方法的误差在 0.4 eV 左右。因此，对于当前体系而言，MPW1PW91 方法比 OVGF 更适合。

至于 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的基态 ADEs (即中性团簇的 EAs)，MPW1PW91 方法计算数值与实验数值吻合的很好。计算所得 B_2O_3^- 的 ADE (0.78 eV) 要比实验数值 (1.45 ± 0.08) 低很多，我们认为这个差异主要是由于从 B_2O_3^- 到 B_2O_3 的巨大结构变化引起的 (图 7.7)。 $\angle\text{BOB}$ 的键角从 **1** 中的 84.7° 变为 **5** 中的 139.8° 。

表 7.2 第二个异构体 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_3^-$ 、 $\text{C}_{\infty\text{v}} \text{LiB}_2\text{O}_3^-$ 以及 $\text{C}_{\infty\text{v}} \text{AuB}_2\text{O}_3^-$ 在 DFT 以及 OVGF 水平下的 ADEs 和 VDEs 数值与相应实验数值的比较。

Table 7.2 Calculated one-electron detachment energies (ADEs and VDEs) of the second lowest-lying isomers of $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_3^-$, $\text{C}_{\infty\text{v}} \text{LiB}_2\text{O}_3^-$, and $\text{C}_{\infty\text{v}} \text{AuB}_2\text{O}_3^-$ anions at DFT and the Outer Valence Green's Function (OVGF) levels, as compared to the corresponding experimental values.

Species	Feature	Final state	Experimental ^b		Theoretical		OVGF ^c
			ADE ^c	VDE	ADE ^d	VDE ^d	
B_2O_3^-	X	$^1\text{A}'$	1.45 ^f	2.22	0.66 (0.39)	2.18 (1.73)	1.92
	A	$^3\text{A}''$		~5.9		5.81 (5.81)	6.21
LiB_2O_3^-	X	$^2\Sigma$	4.25	4.43	- ^g	5.57 (5.37)	5.53
AuB_2O_3^-	X	$^2\Sigma$	6.05	6.17	6.00 (6.12)	6.38 (6.13)	6.53

^a 所有能量单位为 eV。

^b 实验误差： ± 0.08 eV。

^c 中性团簇的电子亲和能。

^d MPW1PW91/Au/Stuttgart/B₃O₃Li/6-311+G**和单点 CCSD(T) (斜体) 水平下的 ADEs 和 VDEs。

^e OVGF/Au/Stuttgart/B₃O₃Li/6-311+G**水平下的计算结果。^f 由于阴离子到中性的大的几何结构变化，0-0 过渡可忽略，所得到的 ADE 可认为是体系真实电子亲和能的上限。

^g $\text{C}_{\infty\text{v}} \text{LiB}_2\text{O}_3^-$ ($[\text{O}=\text{B}-\text{Li}-\text{O}=\text{B}=\text{O}]^-$) 对应的中性结构在结构优化过程中解离，因此得不到其 ADE 数值。

表 7.1 中所列的单点 CCSD(T) 计算所得的 ADEs 和 VDEs 数值与 MPW1PW91 方法计算数值一致。对于 B_2O_3^- 在 CCSD(T) 水平所得的基态 VDE 值与实验数值吻合得

很好。然而在 CCSD(T)水平所得的 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的基态 VDE 与实验数值相差约 0.3 eV。总体而言，实验数值与理论计算结果的一致性说明了我们所确定的阴离子与相应中性结构的可靠性。不仅如此，我们还计算了 1-3 能量很接近的异构体的相关数值(表 7.2)。

7.3.4 团簇的路易斯结构

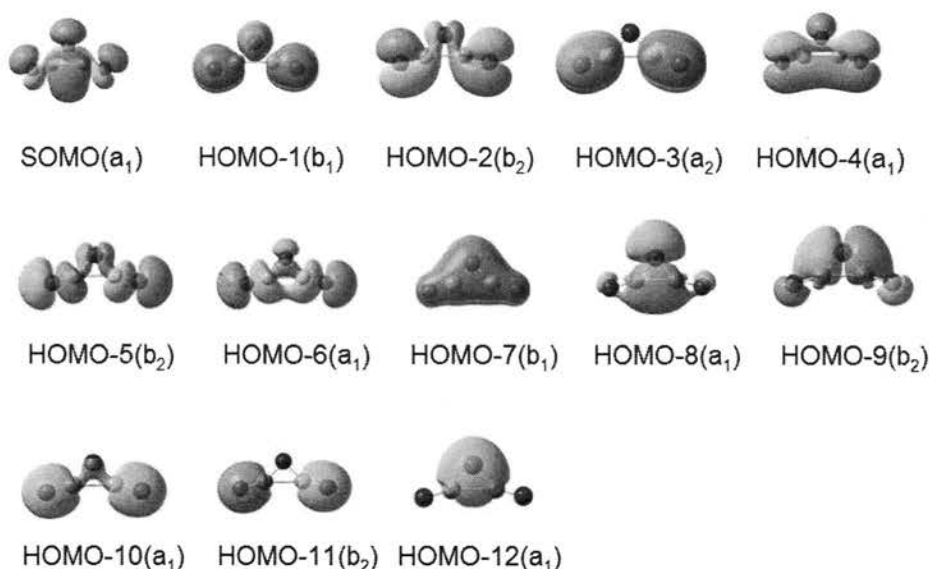


图 7.8 $C_{2v} \text{B}_2\text{O}_3^-$ 的分子轨道。

Fig. 7.8 Pictures of molecular orbitals for ground-state structures of $C_{2v} \text{B}_2\text{O}_3^-$.

之前我们已确定 1-8 中的 BO、OBO 以及(O)BAu 结构单元。1 和 5 中顶端的 BO 呈单键，它们的键长从 1.32 到 1.40 Å。此外，2、4、6 和 8 中的 LiO 键是离子键。由于键长较长，3 和 7 中的 AuO 键较弱。正则分子轨道(MOs) (图 7.8-7.11)和 AdNDP 分析结果(图 7.12)^[116]支持以上判断，且自然电荷结果(图 7.12)以及 NRT 键级数据(表 7.3-7.6)更证实了以上分配。以上各种分析结果更加利于对体系的全面理解。全局极小结构 1-4 的的化学成键可以通过图 7.13 中的路易斯结构体现出来。

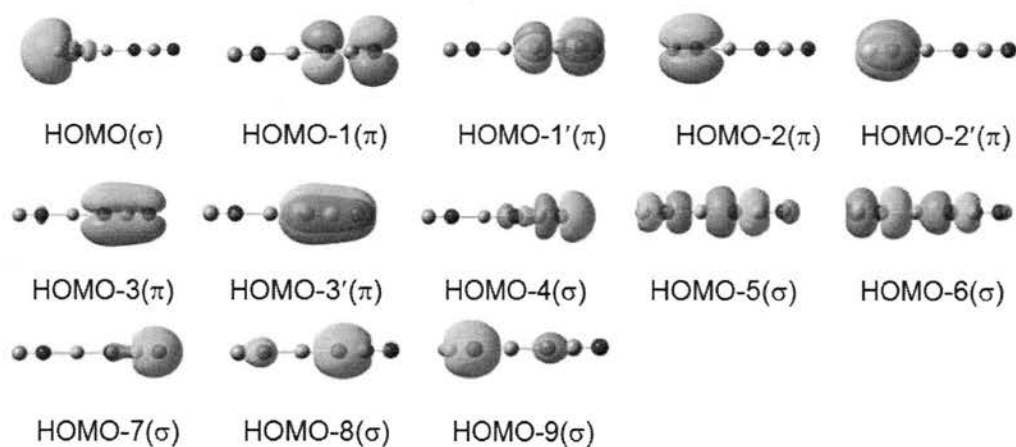


图 7.9 $C_{xy} \text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 的分子轨道。

Fig. 7.9 Pictures of molecular orbitals for ground-state structures of $C_{xy} \text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$.

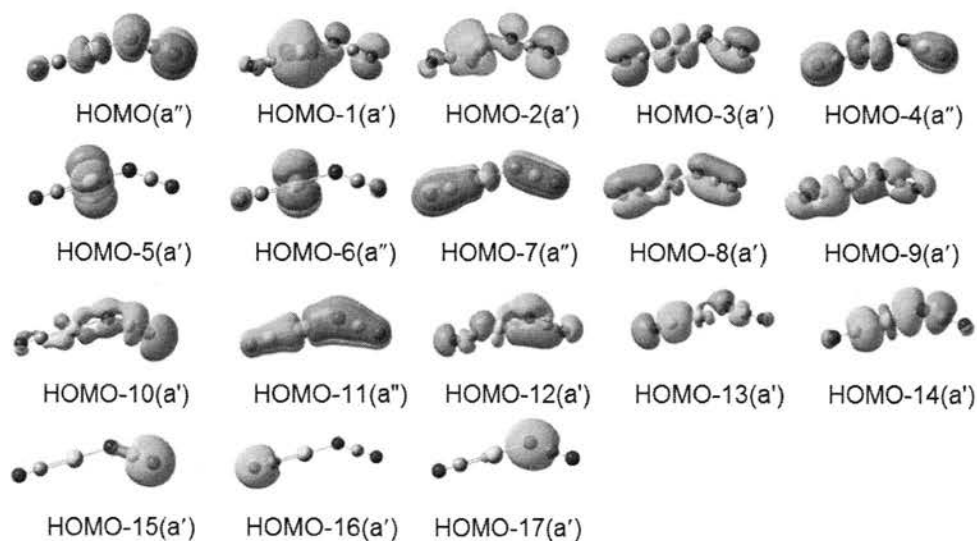


图 7.10 $C_s \text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 的分子轨道。

Fig. 7.10 Pictures of molecular orbitals for ground-state structures of $C_s \text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$.

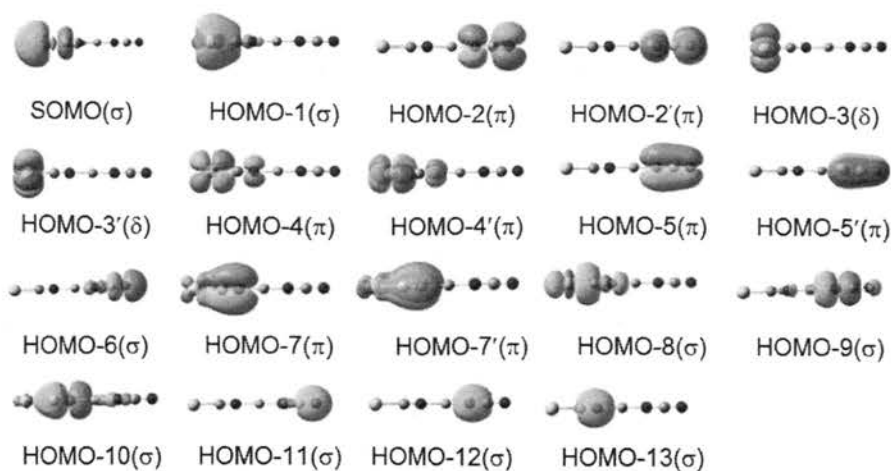

 图 7.11 $C_{\infty v}$ $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的分子轨道。

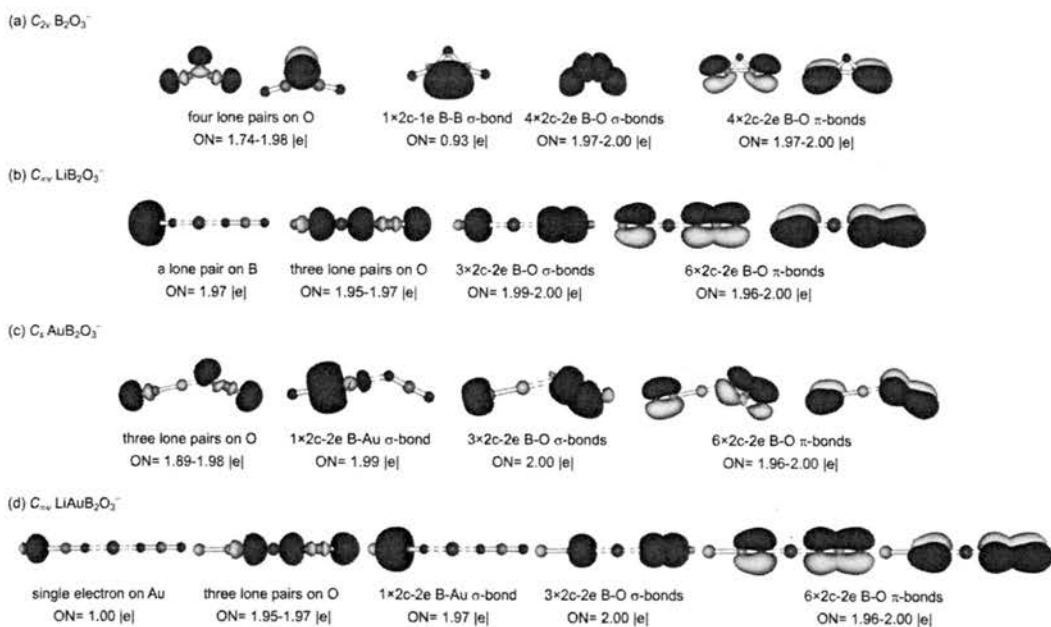
 Fig. 7.11 Pictures of molecular orbitals for ground-state structures of $C_{\infty v}$ $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$.

 图 7.12 (a) B_2O_3^- (**1**, C_{2v} , 2A_1)、(b) LiB_2O_3^- (**2**, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$)、(c) AuB_2O_3^- (**3**, C_s , $^1A'$) 以及 (d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (**4**, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$) 的 AdNDP 成键模式，并标出了占据值。

 Fig. 7.12 AdNDP bonding patterns for the anion global-minimum structures: (a) B_2O_3^- (**1**, C_{2v} , 2A_1), (b) LiB_2O_3^- (**2**, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$), (c) AuB_2O_3^- (**3**, C_s , $^1A'$), and (d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (**4**, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$). The occupation numbers (ONs) are indicated.

AdNDP 方法以 n 中心 2 电子($nc-2e$)键呈现出一个分子的电子结构, 其中 n 可以从 1 到分子中的原子总数, 这样就包括了传统的经典路易斯键(孤对电子和 $2c-2e$ 键)以及非经典的离域 $nc-2e$ 键。相比于 B_2O_3 , B_2O_3^- 中额外的电子占据 $2c-1e$ BB σ 键(图 7.12.a)。该结果为阴离子(1)与中性(5)的结构变化的本质, 并且与图 7.1.a 所示宽的 X 带一致。AdNDP 分析结果表明了 B_2O_3 的成键: 两个端 $\text{B}=\text{O}$ 三键、通过 O 顶点连接的两个 BO 单键、顶点 O 的 $2p$ 孤对电子以及三个 O 上各自的 O $2s$ 孤对电子。

AdNDP 分析结果同样揭示了 LiB_2O_3^- (2)中的 $\text{B}=\text{O}$ 三键, 在 OBO 子单元中也有三重 BO 键, 端 B 以及每个 O 上各有一对孤对电子(图 7.12.b), Li 原子没有与其它原子形成共价键, NRT 数据支持以上结论, 且说明 Li-O 键为纯离子键(表 7.4), 该结果表明了 Li^+ 与 $[\text{OBO}]^-$ 之间的电子转移。OBO 子单元中键长非对称, 长度分别为 1.27 和 1.24 Å。

表 7.3 $C_{2v} \text{B}_2\text{O}_3^- (^2A_1)$ 的自然共振理论键级和原子化合价。

Tables 7.3 Natural resonance theory (NRT) bond orders and atomic valencies of $C_{2v} \text{B}_2\text{O}_3^- (^2A_1)$.

		Natural Bond Order			Natural Atomic Valency		
		O ₁ -B ₂	B ₂ -O ₃	B ₂ -B ₄	O ₁	B ₂	O ₃
NRT	t	2.90	1.02	0.47	2.90	4.39	2.03
	c	0.90	0.37	0.43	0.90	1.70	0.74
	i	2.00	0.65	0.04	2.00	2.69	1.29

表 7.4 $C_{\infty v} \text{LiB}_2\text{O}_3^- (^1\Sigma^+)$ 的自然共振理论键级和原子化合价。

Tables 7.4 Natural resonance theory (NRT) bond orders and atomic valencies of $C_{\infty v} \text{LiB}_2\text{O}_3^- (^1\Sigma^+)$.

		Natural Bond Order					Natural Atomic Valency					
		B ₁ - O ₂	O ₂ - Li ₃	Li ₃ - O ₄	O ₄ - B ₅	B ₅ - O ₆	B ₁	O ₂	Li ₃	O ₄	B ₅	O ₆
NRT	t	3.00	0.01	0.01	1.80	2.19	3.00	3.01	0.02	1.81	4.00	2.19
	c	0.76	0.00	0.00	0.59	0.80	0.76	0.76	0.00	0.59	1.40	0.80
	i	2.24	0.01	0.01	1.21	1.39	2.24	2.25	0.02	1.22	2.60	1.39

表 7.5 C_s $AuB_2O_3^- (^1A')$ 的自然共振理论键级和原子化合价。

Tables 7.5 Natural resonance theory (NRT) bond orders and atomic valencies of C_s $AuB_2O_3^- (^1A')$.

		Natural Bond Order					Natural Atomic Valency					
		O ₁ - B ₂	B ₂ - Au ₃	Au ₃ - O ₄	O ₄ - B ₅	B ₅ - O ₆	O ₁	B ₂	Au ₃	O ₄	B ₅	O ₆
NRT	t	2.95	1.00	0.06	1.75	2.22	2.95	3.97	1.06	1.82	3.99	2.22
	c	1.07	0.79	0.00	0.56	0.81	1.07	1.86	0.79	0.56	1.38	0.81
	i	1.88	0.21	0.06	1.19	1.41	1.88	2.11	0.27	1.26	2.61	1.41

表 7.6 $C_{\infty v}$ $LiAuB_2O_3^- (^2\Sigma^+)$ 的自然共振理论键级和原子化合价。

Tables 7.6 Natural resonance theory (NRT) bond orders (a) and atomic valencies (b) of $C_{\infty v}$ $LiAuB_2O_3^- (^2\Sigma^+)$.

		Natural Bond Order (a)					
		Au ₁ -B ₂	B ₂ -O ₃	O ₃ -Li ₄	Li ₄ -O ₅	O ₅ -B ₆	B ₆ -O ₇
NRT	t	1.05	2.94	0.01	0.01	1.78	2.21
	c	0.57	0.87	0.00	0.00	0.58	0.81
	i	0.48	2.07	0.01	0.01	1.20	1.40

		Natural Atomic Valency (b)						
		Au ₁	B ₂	O ₃	Li ₄	O ₅	B ₆	O ₇
NRT	t	1.05	3.99	2.95	0.01	1.79	4.00	2.21
	c	0.57	1.45	0.87	0.00	0.58	1.40	0.81
	i	0.48	2.54	2.08	0.01	1.21	2.60	1.40

$AuB_2O_3^-(3)$ 的成键包括 $B=O$ 三键、 OBO 子单元中的三重 BO 键、 $B-Au$ 单键以及每个 O 上的 O 孤对电子(图 7.12.c)。**3** 包含两个相对分开的 $OBAu$ 和 $[OBO]^-$ 子单元。 MOs 显示 Au 与 O 之间有共价作用, 然而 $AdNDP$ 分析并没有得到相同的结果。**3** 和 **4** 中有典型的 $B-Au$ σ 键, 其中 Au 为当前金化学中较为关注的共价金^[194-197]。相似的 BO 、 OBO 、 $(O)BAu$ 键以及 O 孤对电子存在于 $LiAuB_2O_3^-(4)$ (图 7.12.d)。**4** 中 Au 上还有一个额外的单电子。 $AdNDP$ 同样没有呈现 $O...Li...O$ 键。

7.3.5 前线轨道与电子结构的关系

B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的 PES 模式的变化说明了通过锂或者金的合金化作用可以改变硼氧团簇的电子。例如, 图 7.1.a 中, B_2O_3^- 的 X 和 A 带之间 ADE 的差值对应于中性 B_2O_3 的最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)的能隙(~ 4.2 eV)。 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的相应的 HOMO-LUMO 能隙减为 ~ 3.6 eV(图 7.1.d)。相反, LiB_2O_3^- 和 AuB_2O_3^- 具有显著增强的 ADE 数值, 表明了相应中性团簇的高活性与强氧化性。

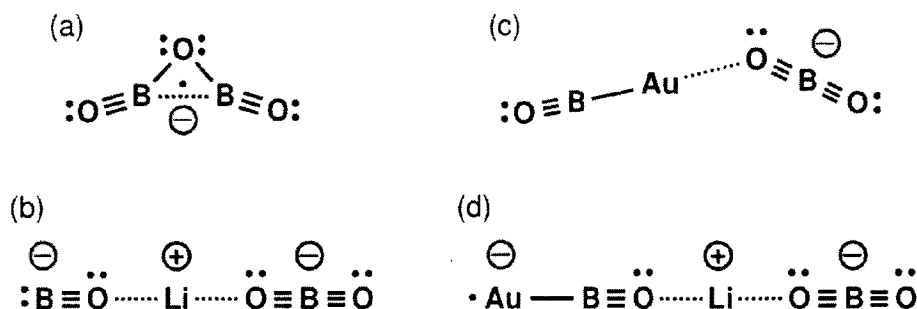


图 7.13 (a) B_2O_3^- (**1**, C_{2v} , 2A_1)、(b) LiB_2O_3^- (**2**, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$)、(c) AuB_2O_3^- (**3**, C_s , $^1A'$)以及(d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (**4**, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$)的路易斯结构图。图中显示出了孤对电子、单键以及三键。

Fig. 7.13 Schematic Lewis presentation for the global-minimum structures: (a) B_2O_3^- (**1**, C_{2v} , 2A_1), (b) LiB_2O_3^- (**2**, $C_{\infty v}$, $^1\Sigma^+$), (c) AuB_2O_3^- (**3**, C_s , $^1A'$), and (d) $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ (**4**, $C_{\infty v}$, $^2\Sigma^+$). Lone-pairs, single bonds, and triple bonds are labeled. The dashed line in (a) represents a two-center one-electron bond and the dotted lines in (b), (c), and (d) indicate ionic interactions. Charge transfer from Li to OBO is shown in (b) and (d). The locations of the extra charge in anions are shown in red color according to their HOMOs.

这样的电子结构变化趋势可以通过前线分子轨道来合理解释(图 7.8-7.11)。**1** 中额外的电子在 BB 间, 而 **2-4** 中额外电子分别在 BO、OBO 和 AuBO 子单元上。图 7.14 中阴离子 **1-4** 与相应中性结构 **5-8** 的自然电荷分布与上面的 MOs 完全一致。事实上, **2-4** 的最高占据轨道分别与 BO^- 、 BO_2^- 以及 AuBO^- 团簇的对应。**2-4** 的第一 VDEs 分别为 4.43、6.17 和 2.68 eV, 该数值与气相中的 BO^- 、 BO_2^- 以及 AuBO^- 团簇的第一 VDEs (2.51、4.46 和 1.51 eV) 接近^[61, 82]。**3** 中 (O)BAu 的共价作用与 **2** 和 **4** 中 $\text{Li}^+[\text{OBO}]^-$

的静电作用本质上促进了 **2-4** 中最高占据轨道的稳定性。沿着这样的思路可以帮助科研工作者设计和得到具有更高 VDE 或者 EA 值的新颖复合物。

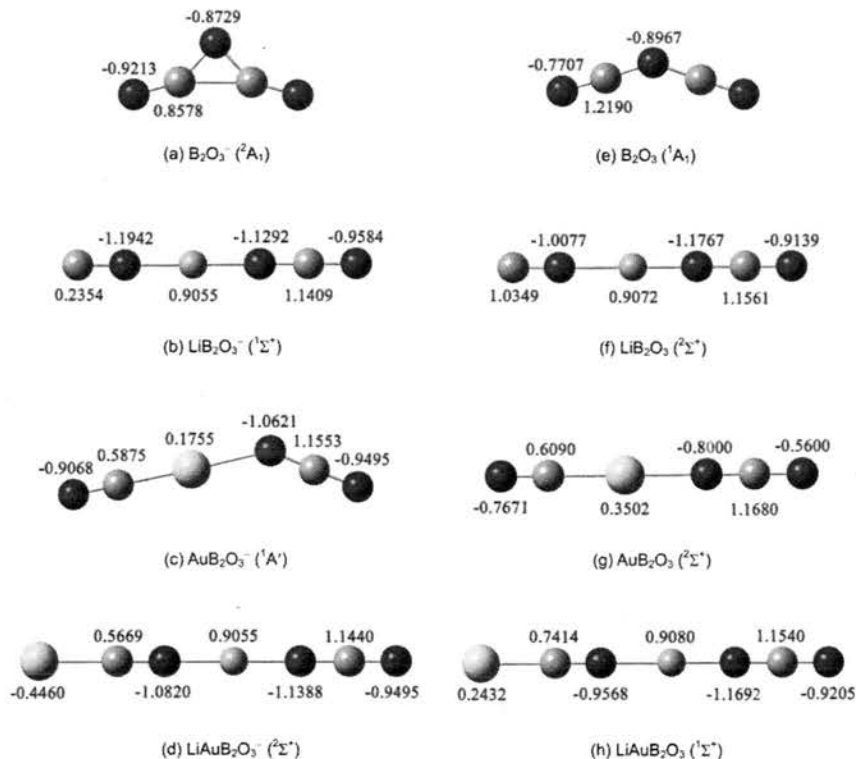


图 7.14 基态 $B_2O_3^-$ 、 $LiB_2O_3^-$ 、 $AuB_2O_3^-$ 以及 $LiAuB_2O_3^-$ (a-d) 和相应中性结构 (e-h) 的自然电荷分布。

Fig. 7.14 Natural charge distribution of optimized ground-state structures of $B_2O_3^-$, $LiB_2O_3^-$, $AuB_2O_3^-$ and $LiAuB_2O_3^-$ (a-d) and their neutral structures (e-h).

7.3.6 超卤素物种

$AuB_2O_3^-$ 的 PES 光谱表明中性 AuB_2O_3 的极高 EA 值 (6.05 ± 0.08 eV), 该值为气相团簇和分子所具有的最高的 EA 值之一。过去的半个世纪以来, 具有较高 EAs 的分子等因具强氧化性而备受关注。卤素为周期表中具有最高 EAs 的元素 (Cl: 3.61 eV)。EAs 远超于卤素的新颖超卤素可以根据 Gutsev 和 Boldyrev 提出的公式来设计 [195-196]。当前研究的 LiB_2O_3 是超卤素家族的另一新成员, 它的 EA 值为 4.25 eV (表 7.1)。

飙卤素是包含金属核和围绕该核的超卤素单元的一类物质。飙卤素具有比它所包

括的超卤素单元更高的 EA 值。 BO_2 超卤素(EA: 4.46 ± 0.03 eV)被广泛用来构建飙卤素^[198-201], 而且 EA 值高达 6.9 eV 的超卤素已被预测^[201]。迄今为止, 实验上得到的飙卤素有 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ 和 $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$, 它们的 EA 值分别为 5.07 ± 0.08 和 5.7 ± 0.1 eV^[187, 202]。本章研究的飙卤素 AuB_2O_3 的 EA 值为 6.05 ± 0.08 eV。尽管 AuB_2O_3 只包含一个 BO_2 超卤素构建单元, 但是它的 EA 值比已报道的包含两个 BO_2 超卤素构建单元的飙卤素 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ 和 $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ 的 EA 值要高。造成这种差异的本质原因是由于 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ 和 $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ 的最高占据轨道包含 Cu/Au 的特征, 而 AuB_2O_3^- 的最高占据轨道主要基于 BO_2 超卤素子单元, 而该单元又被 OBAu 共价子单元进一步稳定下来。

7.3.7 3c-4e π 超键

在 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 中都包含稳定的 OBO 结构单元。**2-4** 和 **6-8** 中的 BO 键长非常接近, 其中 **2-4** 中非对称的 BO 键长为 1.26-1.28 Å, 而 **6-8** 中非对称的 BO 键长为 1.23-1.25 Å (图 7.7)。文献中关于 B 和 O 的共价键长为 0.78 和 0.75 Å, 以此作为粗略的参考得到 B=O 双键的键长上限为 1.35 Å, 因此可以推知, **2-4** 和 **6-8** 中的 BO 键长具有三键的性质。

本章我们具体分析了 LiB_2O_3^- 中 OBO 键的详细成键。在所有的 MOs 中(图 7.9), HOMO-7/HOMO-8 是 OBO 中 O 的 2s 孤对电子, HOMO-4/HOMO-5 主要是由于 O 的 $2p_x$ 原子轨道的贡献而形成的两个 B-O σ 单键。O 的 $2p_y$ 原子轨道的组合得到了 HOMO-3'和 HOMO-1', 其中前者是完全的 π 成键轨道, 而后者形式上是反键轨道, 但本质上是非键轨道, 其中两个 O 各自的 $2p_y$ 原子轨道的贡献为 33%和 59% (图 7.15.a)。因此, HOMO-3'和 HOMO-1'在 p_y 方向形成了一个 3c-4e π 超键, 该键与 XeF_2 或 FHF^- 中典型的 3c-4e σ 超键(ω 键)相似。 ω 键是一种超越经典路易斯结构的键, 例如在 FHF^- 中, F 的 p_x 原子轨道与 H 的 1s 原子轨道组合成填充的成键轨道与非键轨道(图 7.15.b), 其中非键分子轨道是由纯的 F p_x 原子轨道组成(各自为 48%)。 LiB_2O_3^- 中 HOMO-3'和 HOMO-1'在 p_y 方向形成的 3c-4e π 超键与 FHF^- 中的 ω 键相似, 只是前者是一个 π 轨道, 而后者是 σ 轨道。同样, HOMO-3 和 HOMO-1 的组合形成了 OBO p_z 方向上另一个 3c-4e π 超键。因此, LiB_2O_3^- 中的 B 中心与 O 在三个方向(p_x , p_y 和 p_z)结合, 形成双重 3c-4e π 超键且其中 B 具有六重键。当然在 XeF_2 或 FHF^- 中不存在双重 3c-4e 键。需要注意的是, OBO π 键本质上是高度极化的, 从而导致相对低的 NRT 键级(表 7.4-7.6)。

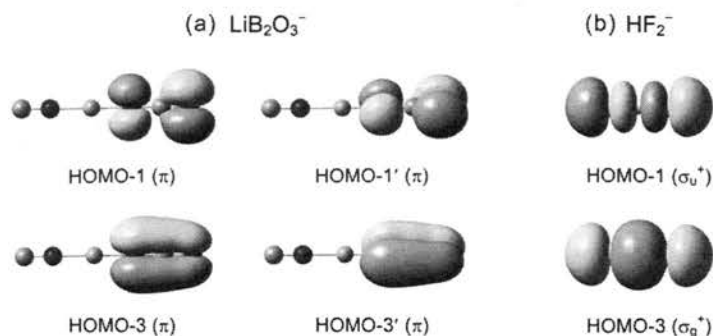


图 7.15 LiB_2O_3^- ($2, C_{\infty v}, {}^1\Sigma^+$) 中的双重三中心四电子 (3c-4e) π 超键(a)与 HF_2^- 中 σ 超键的对比。

Fig. 7.15 (a) Dual three-center four-electron (3c-4e) π hyperbonds in LiB_2O_3^- ($2, C_{\infty v}, {}^1\Sigma^+$), as compared to (b) the 3c-4e σ hyperbond in HF_2^- .

需要强调的是, 虽然 3c-4e OBO π 超键的强度弱于两个 BO 单键, 但是其中是四个电子成键而非两对 O 孤对电子。与 4 个 O 2p 孤对电子相比, 双重 3c-4e π 超键代表了硼氧团簇的关键成键元素, 这样的键显著增强了体系的稳定性。OBO 中形式上具有六重键的 B 显著体现了它与 O 的成键能力。我们认为 3c-4e π 超键是硼氧团簇中离域键与芳香性的基础, 这样的键可以扩展到四中心、五中心和六中心的 BO 环, 如已报道 B_3O_3 环以及硼碳基硼氧六环等^[57, 71]。

7.4 本章小结

本章我们研究了一系列锂和金掺杂的硼氧团簇: B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 的电子和结构特征以及化学键。通过光电子能谱确定的 B_2O_3 、 LiB_2O_3 、 AuB_2O_3 和 LiAuB_2O_3 中性团簇的电子亲和能分别为 1.45 ± 0.08 、 4.25 ± 0.08 、 6.05 ± 0.08 和 2.40 ± 0.08 eV。实验光谱与理论结构搜索确定了这些二元、三元和四元体系的全局极小结构。 B_2O_3^- 呈 V 型, 而 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 是含有 BO 和 OBO 子单元的线型或者准线型结构。实验和理论结果表明通过金属掺杂来改变硼氧团簇的性质的可能性, 以期得到具有新颖及有意义的电子特性和化学活性的团簇。

第八章 含双胞胎相邻六边形孔洞的 $B_{26}H_8^{0/2+}$ 与 $B_{26}H_6$ 团簇

8.1 引言

作为周期表中典型的缺电子元素,硼倾向于形成三维笼状结构来充分利用其价电子。多种多样的晶体硼以及低维硼纳米结构都包含有二十面体的 B_{12} 单元^[40]。近来,越来越多的关于层状硼的实验成果被报道,除了在晶体 MgB_2 中发现蜂巢状重排的硼外^[203],单壁和多壁硼纳米管^[155, 204]的发现表明了单层硼片(MLBS)存在的可能性。基于第一性原理的理论计算也证实了单层硼片可能存在。由于电子结构和几何结构的不匹配,全充满密堆积的三角形硼片会发生褶皱^[24, 47-48],完美的单层硼片可通过从三角形硼层中移除某些原子形成稳定的三角形和六边形孔洞杂化的构型而得到,其中六边形孔洞的密度用 $\eta_{m/n}$ 表示($\eta_{m/n}$ 是从原来三角形硼层单胞中移掉的硼原子数与单胞中总硼原子数之比)。之前报道的具有孤立六边形孔洞(IHHs)的 α 硼层($\eta_{1/9}$)^[24]和 α_1 硼层($\eta_{1/8}$)^[49]以及具有双胞胎六边形孔洞(THHs)的 $\eta_{2/14}$ 硼层^[50]和 $\eta_{2/15}$ 硼层^[51]是最稳定且能量接近(在 PBE0 水平每个原子的能量在 6 meV 内)的一元硼片。通过从头算全局搜索方法,吕海港等揭示了包括 $\eta_{3/24}(\eta_{1/9} \oplus \eta_{2/15})$ 、 $\eta_{4/28}(\eta_{1/14} \oplus \eta_{2/14}')$ ^[52]和 $\eta_{4/33}(2\eta_{1/9} \oplus \eta_{2/15})$ 在内的最稳定硼层 MLBS 以及其它具有更大单胞的硼层的本质。作为四个一元硼层的特殊组合,这些二元硼层比其包含的任一一元硼层更稳定。作为 $\eta_{2/14}$ 与 $\eta_{2/14}'$ 的组合, $\eta_{4/28}$ 包含单独的双胞胎六边形孔洞,该发现证明了双胞胎六边形孔洞在稳定单层硼片方面所起的重要和特殊作用。

硼团簇与稠环芳香烃(PAHs)碳氢化合物的类比关系一直以来吸引着化学家的注意。具有 6π 电子的 $D_{7h} B_8^{2-}$ 、 $D_{8h} B_9^-$ 、 $C_{2h} B_{10}$ 以及 $C_{3v} B_{12}$ 与 $D_{6h} C_6H_6$ (苯)的类比关系^[7, 13]、具有 10π 电子的 $C_1 B_{15}^-$ 、 $D_{2h} B_{16}^{2-}$ ^[8] 以及 $C_{2v} B_{17}^-$ ^[135] 与 $D_{2h} C_{10}H_8$ (萘)的类比关系以及具有两套 π 芳香性系统的 $C_{2v} B_{19}^-$ 、 $C_{3v} B_{18}^-$ 以及 $C_{6v} B_{36}$ 与 $D_{6h} C_{24}H_{12}$ (晕苯)的类比关系被很好地研究。对 B_n 裸团簇部分氢化可以形成小的富硼硼氢团簇,典型的有延长的平面双链(DC) $B_nH_2^{0/-}$ ($n=3-12$)、完美平面 $B_6H_5^+$ 、类盘状 $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n=1-4$) 以及拉长的 $B_{16}H_6^{0/-}$ 。引人注目的是,平面双链 $B_nD_2^-$ ($n=7-12$) 系列已经通过光电子能谱实验与理论计算结合而证实^[161]。

李思殿等报道了由硼硼双链包围且中间含有六边形孔洞的最小硼氢团簇 $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 、 $D_{2h} B_{18}H_4$ 、 $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 以及 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 。这些团簇的 π 成键方式与单环平面 $C_{10}H_{10}$ 相似,这样的结构是具有孤立六边形孔洞(IHHs)的单层硼片(MLBS)的构建单

元。随后我们课题组又报道了与多环碳氢芳香物在 π 成键方式对应的多环硼氢芳香团簇 $B_{30}H_8$ 、 $B_{39}H_9^{2-}$ 、 $B_{42}H_{10}$ 、 $B_{48}H_{10}$ 以及 $B_{72}H_{12}$ 团簇^[205]，这些具有硼硼双链的多环硼氢团簇是 snub 片中部分片段的氢化产物。

本章我们对由硼硼双链包围且中间含有相邻六边形孔洞的最小平面多环硼氢团簇 $D_{2h} B_{26}H_8$ (**1a**)、 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)和 $C_{2h} B_{26}H_6$ (**3a**)进行了系统的密度泛函理论方法研究。这些团簇可被认为是具有双胞胎六边形孔洞(THHs)的 $\eta_{2/14}$ 、 $\eta_{2/15}$ 、 $\eta_{3/24}$ 、 $\eta_{4/28}$ 和 $\eta_{4/33}$ 单层硼片(MLBS)的构建单元。深入研究表明，这些团簇本质上具有 σ 和 π 岛芳香性，且整体呈现全局芳香性。这些能量最低的硼氢团簇可作为将来气相合成的研究目标之一。

8.2 计算方法

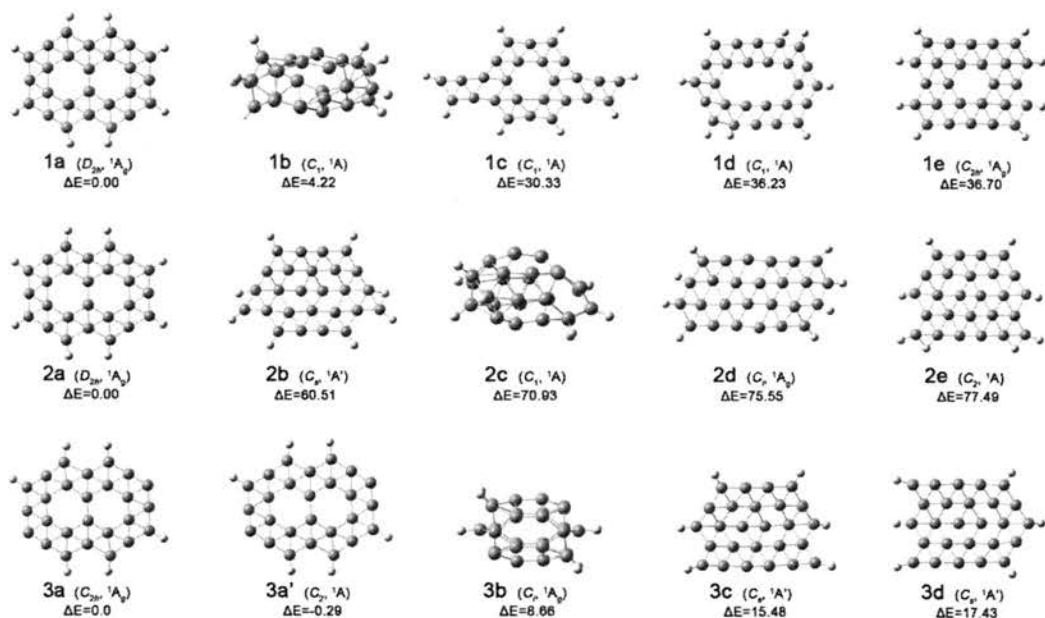


图 8.1 $B_{26}H_8$ 、 $B_{26}H_8^{2+}$ 与 $B_{26}H_6$ 在 B3LYP/6-311+G** 水平下前五个低能量异构体，并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 8.1 B3LYP/6-311+G** geometries of the five lowest-lying isomers of $B_{26}H_8$, $B_{26}H_8^{2+}$ and $B_{26}H_6$ obtained, with relative energies (E, in kcal/mol) indicated.

双环 $B_{26}H_8$ 的第一个初始结构是通过提取 MLBS 中硼硼双链包围且中间含有双胞胎相邻六边形孔洞的结构单元进行部分氢化而得（见图 8.1 和图 8.2）。更多的平面

结构, 双链管状结构或笼状结构基于已知的二维或者三维 B_n 和 B_nH_m 团簇进行设计。这些结构之后在 B3LYP/6-311+G**水平^[102-103]进行优化, 并对这些结构进行频率分析以确定它们是真正的极小结构, 同时得到其零点校正能。 $B_{26}H_8^{2+}$ 和 $B_{26}H_6$ 的初始结构是基于 $B_{26}H_8$ 的相应结构得到的。图 8.1 中列出了前五个低能量异构体, 同时图 8.3-8.5 中总结了部分其它异构体。采用 Coalescence Kick (CK)^[135-136]搜索程序得到的大量结构都比我们所得到的平面 $D_{2h} B_{26}H_8$ (**1a**)、 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)以及 $C_{2h} B_{26}H_6$ (**3a**) 能量高。在 B3LYP/6-311+G** 水平下进行的分子轨道(CMO)分析以及在 B3LYP/6-31G 水平下进行的AdNDP^[116, 206-207]成键分析结果揭示了所关注结构的成键模式。在 B3LYP/6-31G 水平下进行的电子定域函数(ELF)^[208]分析以及在 B3LYP/6-311+G**水平下进行的核独立位移(NICS)分析^[209-211]表明了所关注结构的全局以及岛芳香性。在 OVGf 方法下, 使用 6-311+G**基组计算了中性团簇的离子化能。本章所有的计算均采用 Gaussian 09 程序^[143]。

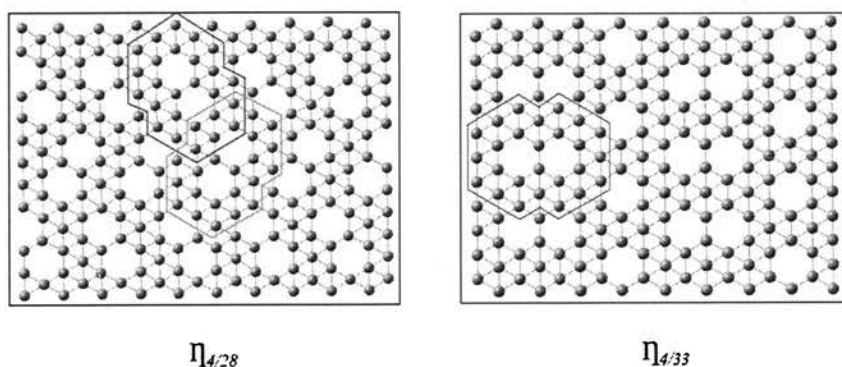


图 8.2 $\eta_{4/28}$ 以及 $\eta_{4/33}$ 硼层 (图中标出了 $\eta_{4/28}$ 以及 $\eta_{4/33}$ 硼层的单胞)。

Fig. 8.2 $\eta_{4/28}$ and $\eta_{4/33}$ boron sheets (The unit cell of $\eta_{4/28}$ and $\eta_{4/33}$ boron sheets has been marked).

8.3 结果与讨论

8.3.1 结构和稳定性

我们从中心具有双胞胎相邻六边形孔洞的完美平面 B_{26} 出发, 该结构是 $\eta_{2/14}$ 、 $\eta_{2/15}$ 、 $\eta_{3/24}$ 、 $\eta_{4/28}$ 或者 $\eta_{4/33}$ 的片段。 B_{26} 在 B3LYP/6-311+G**水平下具有六阶鞍点, 通过对其消除虚频得到三维 B_{26} 。有趣的是, 对 $D_{2h} B_{26}$ 的每个角进行氢化可以得到“眼镜状”的 $D_{2h} B_{26}H_8$ (**1a**), 该结构保持了 $D_{2h} B_{26}$ 的平面性以及高对称性, 且该结构在

其势能面上是真正的极小结构。通过 $B_{26}+4H_2=B_{26}H_8$ 计算得到 $B_{26}H_8$ (**1a**) 具有较大氢化能: -287.8kcal/mol 。分子中央具有一个键长为 $1.605\text{ \AA}$ 的 B-B 桥键。CMOs 分析表明中性的 $B_{26}H_8$ 具有 8 个占据的离域 π 轨道(16 个电子)。中央 B-B 桥键键长为 $1.707\text{ \AA}$ 的正二价的 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**) 以及中央 B-B 桥键键长为 $1.702\text{ \AA}$ 的中性 $C_{2h} B_{26}H_6$ (**3a**) 具有 7 个占据的离域 π 轨道。**1a** 的 B-B 桥键键长短于 **2a** 和 **3a** 的事实表明 **1a** 的 16 个 π 电子导致其分子比具有 14 个 π 电子的 **2a** 和 **3a** 要长。

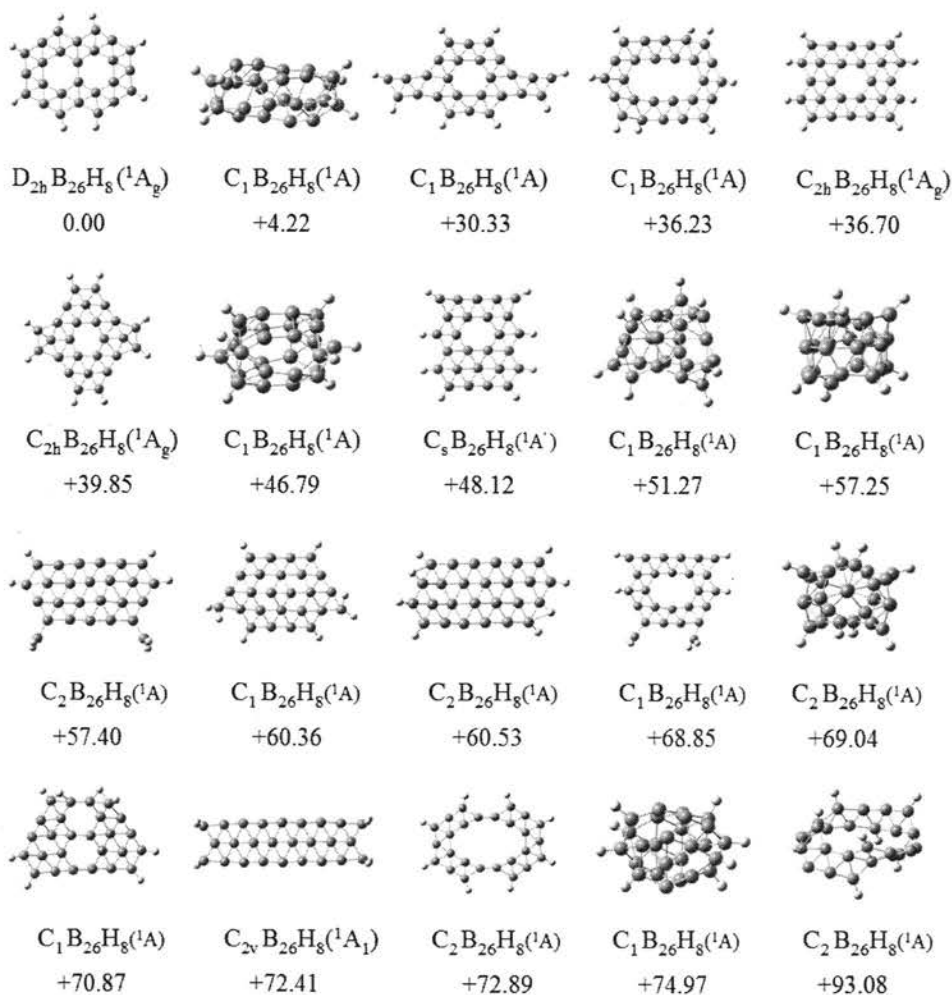


图 8.3 $B_{26}H_8$ 在 B3LYP/6-311+G** 水平下的异构体, 并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 8.3 Optimized isomers of $B_{26}H_8$ at B3LYP/6-311+G** (relative energies are in kcal/mol).

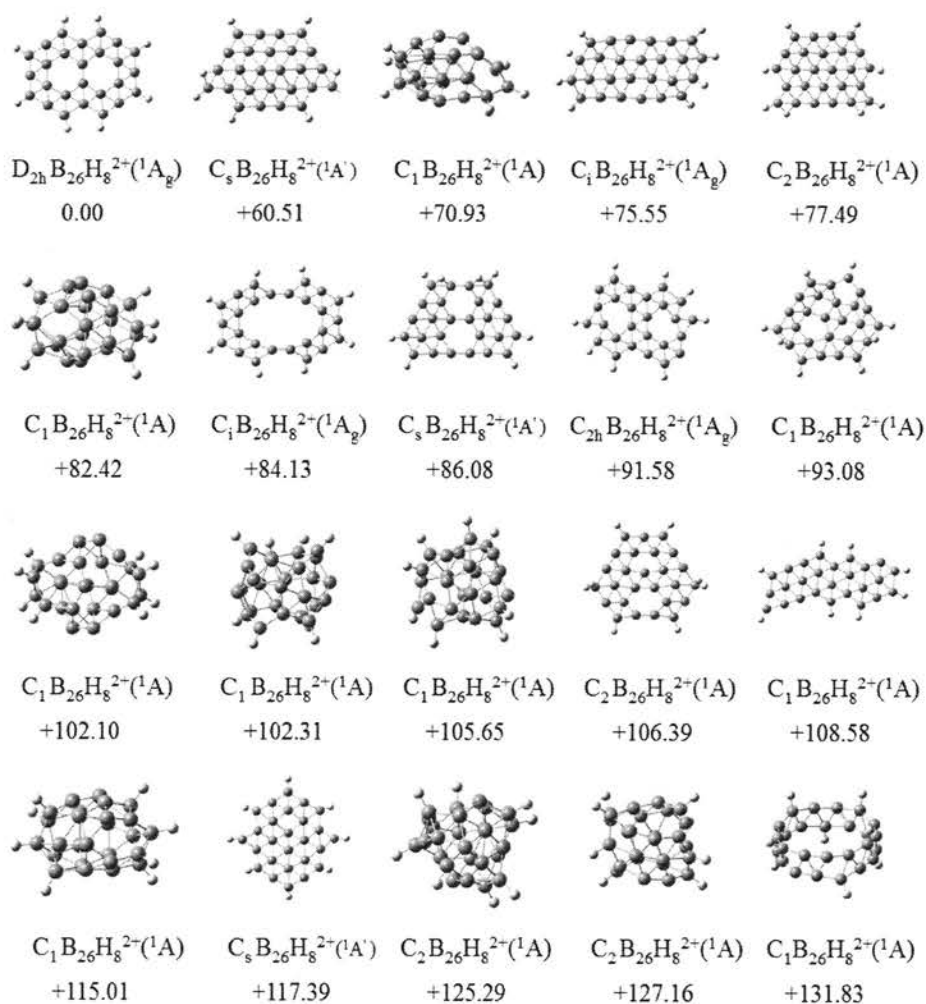


图 8.4 $B_{26}H_8^{2+}$ 在 B3LYP/6-311+G** 水平下的异构体，并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 8.4 Optimized isomers of $B_{26}H_8^{2+}$ at B3LYP/6-311+G** (relative energies are in kcal/mol).

完美平面 **1a** 和 **2a** 都是各自体系的极小结构。**1a** 比第二个三维立体结构 **1b** 稳定 4.22 kcal/mol，比其他低能量异构体稳定至少 30.33 kcal/mol(见图 8.3)。**2a** 比第二个三角形的异构体稳定 60.51 kcal/mol，且比其他笼子或者三角形的结构稳定 70.93 kcal/mol(见图 8.4)。有趣的是， $B_{26}H_8$ 的第四个包括 B-B 双链但中间没有 B-B 桥键的异构体 **1d** 比 **1a** 能量高 36.20 kcal/mol，该事实表明了 B-B 桥键在稳定整个体系所起的关键作用。我们发现 **3a** 作为一个过渡态结构具有一个 $23i\text{ cm}^{-1}$ 的小虚频，消除虚频后得到 $C_2 B_{26}H_6$ (**3a'**，结构详见图 8.5)。**3a'** 比 **3a** 能量低 0.29 kcal/mol，该能量差

异小于 **3a** 和 **3a'** 的零点校正能的差(0.4 kcal/mol)。因此,完美平面的 C_{2h} $B_{26}H_6$ 是 $B_{26}H_6$ 的振动平均结构。为了简明起见,在接下来的分析讨论中,我们选择完美平面 **3a** 来研究其性质。

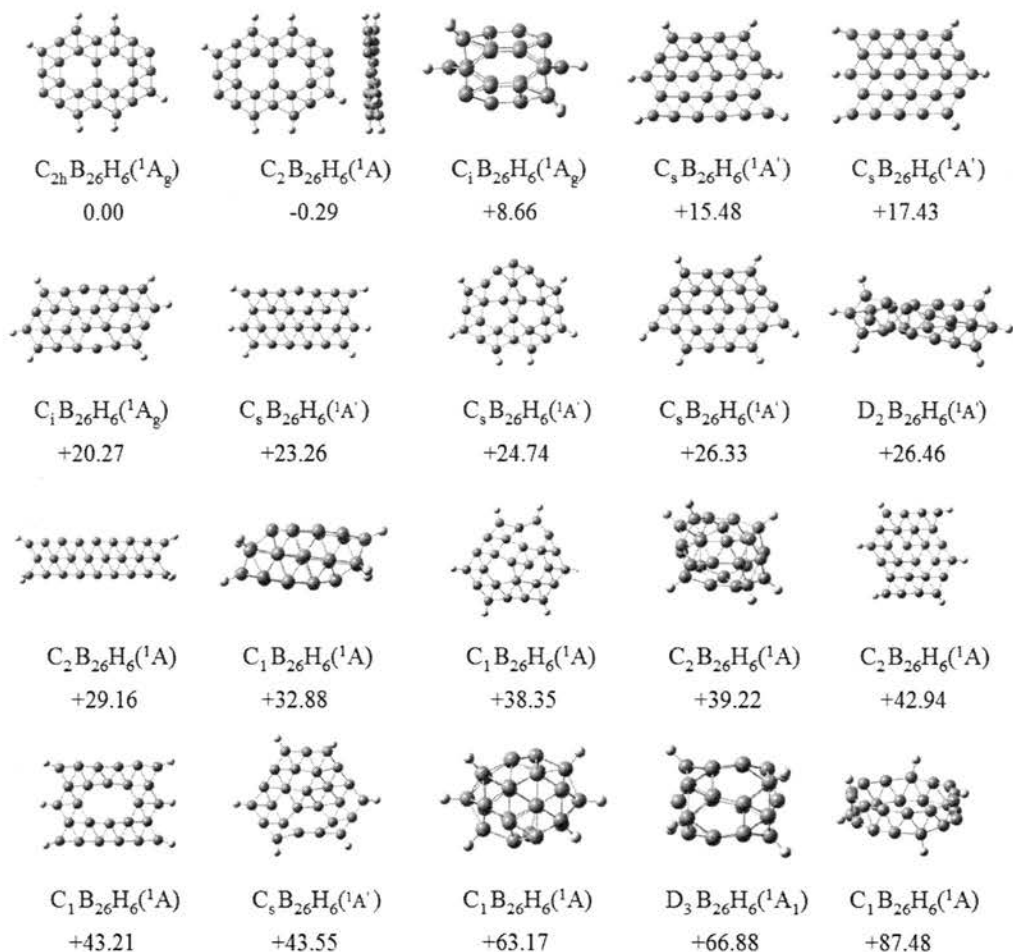


图 8.5 $B_{26}H_6$ 在 B3LYP/6-311+G** 水平下的异构体, 并标注以 kcal/mol 为单位的相对能量值。

Fig. 8.5 Optimized isomers of $B_{26}H_6$ at B3LYP/6-311+G** (relative energies are in kcal/mol).

显而易见, **1a**、**2a** 和 **3a** 具有相同的结构特征: 包含 BB 双链骨架, 且在结构中央包含可作为单层硼片(MLBS)构建单元的 THHs (见图 8.2)。需要注意的是, 由于键的方向以及对称性限制, **1a**、**2a** 和 **3a** 中的 B-B 键长比 $\eta_{4/33}$ 与 $\eta_{4/28}$ 硼层中的键长(1.67-1.70 Å)具有大的键长波动(在 1.58Å 和 1.83Å 之间)。但 **1a**、**2a** 和 **3a** 中的 B-B 平均键长为 1.67 Å, 该长度很接近 $\eta_{4/33}$ 与 $\eta_{4/28}$ 硼层中相应的值(1.68 Å)^[47, 52]。

尽管目前我们无法保证双环 $B_{26}H_8$ (**1a**)、 $B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)以及 $B_{26}H_6$ (**3a**)是全局极小结构,但是现有结果表明这些具有相邻六边形孔洞的结构是各自体系中最有意义的结构。 $B_{26}H_8$ (**1a**)和 $B_{26}H_6$ (**3a**)在 OVGF/6-311+G** 水平的离子化能以及在 B3LYP/6-311+G**水平计算所得的 HOMO-LUMO 能隙值列于表 8.1 中,该计算数值表明了分子的稳定性。不仅如此, $B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)具有更宽的 HOMO-LUMO 能隙(1.86 eV)。

表 8.1 $D_{2h} B_{26}H_8$, $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ 与 $C_{2h} B_{26}H_6$ 的 NICS 数值以及 HOMO-LUMO 能隙, $D_{2h} B_{26}H_8$ 和 $C_{2h} B_{26}H_6$ 在 B3LYP/6-311++G**水平下的离子化能,同时列出了与之对比的 $D_{2h} C_{16}H_{14}$ 和 $D_{2h} C_{10}H_8$ 在同样水平下的相应数值(NICS 数值分别为在分子平面中[NICS_{zz}(0)]和平面 1Å 处[NICS_{zz}(1)]的值)。

Table 8.1 Calculated NICS_{zz}/ppm and HOMO–LUMO energy gaps (ΔE_{gap} /eV) of $D_{2h} B_{26}H_8$, $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ and $C_{2h} B_{26}H_6$, ionization potentials (IP/eV) of $D_{2h} B_{26}H_8$ and $C_{2h} B_{26}H_6$ at B3LYP/6-311+G**, compared with $D_{2h} C_{16}H_{14}$ and $D_{2h} C_{10}H_8$ at the same theoretical level.

		NICS _{zz} (0)	NICS _{zz} (1)	ΔE_{gap}	IP
$D_{2h} B_{26}H_8$	a	47.6	23.1	1.17	6.28
	b	-42.6	-23.3		
$D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$	a	-15.5	-33.3	1.86	-
	b	-88.6	-60.6		
$C_{2h} B_{26}H_6$	a	-12.0	-32.3	1.51	7.33
	b	-87.9	-59.6		
$D_{2h} C_{16}H_{14}$	a	62.6	47.2	1.72	6.91
	b	-20.8	4.22		
$D_{2h} C_{16}H_{14}^{2+}$	a	-29.2	-30.8	1.86	-
	b	-90.0	-49.6		
$D_{2h} C_{10}H_8$	a	-13.4	-29.1	4.75	7.97
	b	-82.7	-42.6		

8.3.2 成键模式和芳香性

详细的 AdNDP 分析清晰地呈现了这些有趣分子的 π 和 σ 成键模式。如图 8.6 所示, $B_{26}H_8$ (**1a**) 的 8 个 π 分子轨道可以分成两组, 一组为穿过分子中心 B-B 桥键的两个六中心二电子(6c-2e) π 键, 一组为分布在环绕相邻六边形孔洞的双链骨架的六个五中心二电子(5c-2e) π 键。同样地, **2a** 和 **3a** 的七个离域分子轨道也分为两组, 一组为穿过分子中心 B-B 桥键的一个十二中心二电子(12c-2e) π 键, 一组为分布在环绕相邻六边形孔洞的双链骨架的六个五中心二电子(5c-2e) π 键。AdNDP 分析表明 **1a** 和 **2a** 有一个典型的穿过分子 C2 轴的二中心二电子(2c-2e) B-B σ 桥键, 该 σ 键对于保持双胞胎六边形孔洞结构很重要, 如果没有这个 σ 键, 双环构型将会变成非常不稳定的包含拉长十元孔洞的结构 **1d**。**1a** 和 **2a** 中的其它 26 个 σ 键皆为覆盖双链的离域的三中心二电子(3c-2e)键。对于 **3a**, 其 2c-2e BB σ 桥键以及 22 个 3c-2e B-B σ 键和 **1a** 以及 **2a** 相类似, 主要的区别在于没有连接端-H 的角硼所在的位置: **1a** 和 **2a** 中在这个位置的 4 个 3c-2e B-B σ 键和 2 个 2c-2e B-H σ 键转变为 **3a** 中的四个边界 2c-2e σ 键和两个离域的覆盖菱形 B_4 的 4c-2e σ 键(图 8.7)。

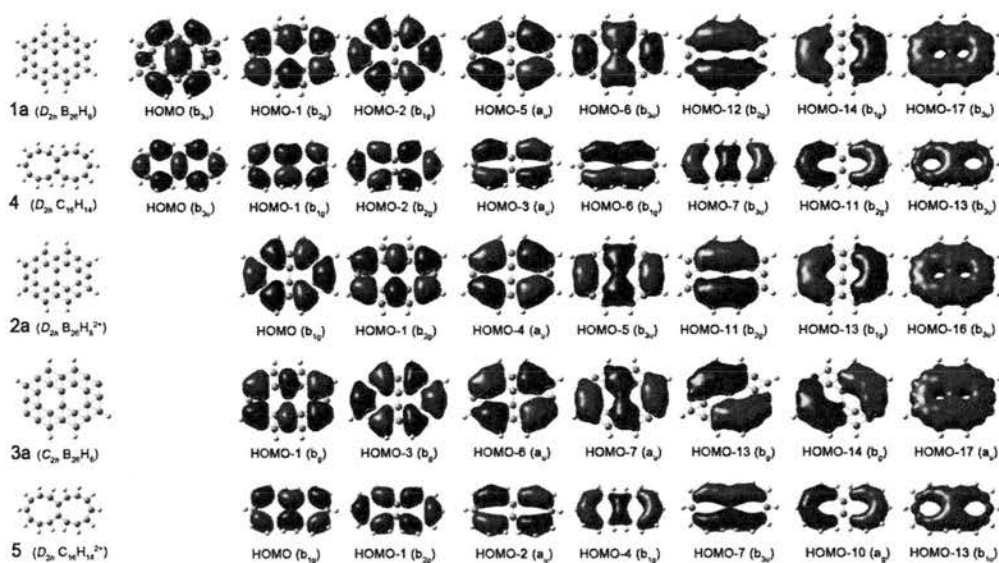


图 8.6 $D_{2h} B_{26}H_8$ (**1a**)、 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)和 $C_{2h} B_{26}H_6$ (**3a**)以及与之比较的 $D_{2h} C_{16}H_{14}$ (**4**)和 $D_{2h} C_{16}H_{14}^{2+}$ (**5**)的占据 π 分子轨道。

Fig. 8.6 Occupied π MOs of $D_{2h} B_{26}H_8$ (**1a**), $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**), and $C_{2h} B_{26}H_6$ (**3a**), compared with that of $D_{2h} C_{16}H_{14}$ (**4**), and $D_{2h} C_{16}H_{14}^{2+}$ (**5**).

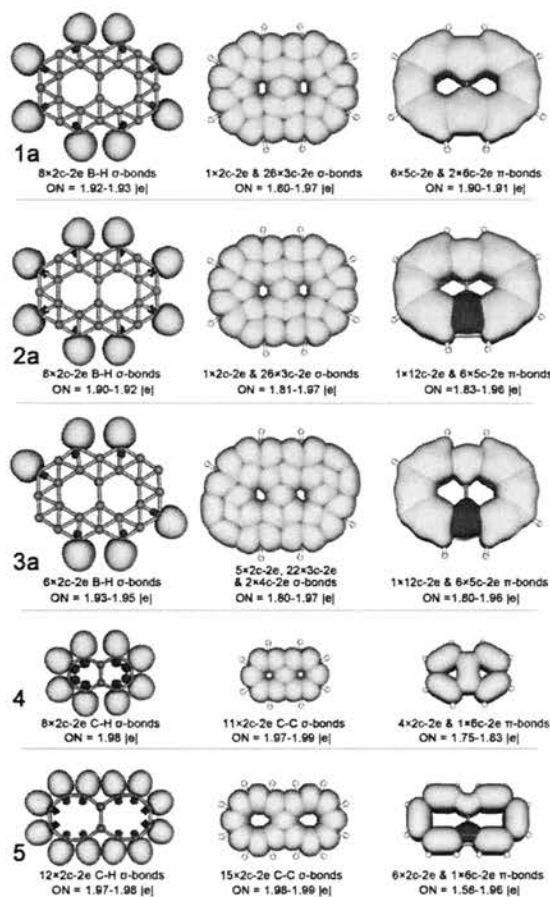


图 8.7 **1a**、**2a**、**3a** 以及对应的双环碳氢化物 **4** 和 **5** 的 AdNDP 分析结果。“ON”代表占据值，蓝色圆点代表 2c-2e B-B σ 键，绿色矩形代表 4c-2e B-B σ 键，**2a** 和 **3a** 中的 12c-2e B-B 键离域在通过 B-B 桥的中央区域。

Fig. 8.7 AdNDP analyses of **1a**, **2a**, **3a**, and their bicyclic hydrocarbon counterparts **4** and **5**. “ON” denotes the occupation number, blue cycle dots denote the 2c-2e B-B σ bonds, and green rectangles denote the 4c-2e B-B σ bonds. Note that the 12c-2e B-B-bonds of **2a** and **3a** are delocalized in the central regions across the B-B bridge.

表 8.2 在 B3LYP/6-311+G** 水平下 $C_{2h} B_{26}H_6$ 、 $C_2 B_{26}H_6$ 、 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ 和 $D_{2h} B_{26}H_8$ 中每个 B_3 三角形中心处的 NICS 以及 NICS_{zz} 值(ppm)。

Table 8.2 Calculated NICS and NICS_{zz} values (ppm) at the geometrical center of each B_3 triangle in $C_{2h} B_{26}H_6$, $C_2 B_{26}H_6$, $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ and $D_{2h} B_{26}H_8$ at B3LYP/6-311+G**.

		NICS(0)	NICS _{zz} (0)	NICS(1)	NICS _{zz} (1)
 C _{2h} B ₂₆ H ₆	a	-4.4	-12.0	-11.4	-33.3
	b	-24.2	-87.9	-22.3	-59.6
	c	-26.6	-62.5	-20.9	-39.9
	d	-29.0	-78.1	-23.3	-54.7
	e	-26.7	-53.2	-17.3	-35.0
	f	-28.1	-56.3	-19.0	-38.7
	g	-37.8	-82.7	-23.4	-53.5
	h	-25.0	-39.4	-16.7	-30.6
	i	-24.5	-46.3	-12.2	-20.6
	j	-23.7	-49.1	-17.7	-36.5
	k	-26.9	-56.0	-17.5	-36.4
	l	-19.3	-34.8	-11.5	-18.3
	m	-20.7	-35.3	-14.1	-25.3
	n	-30.8	-74.2	-22.4	-50.7
	o	-24.9	-57.2	-20.5	-38.5
 C ₂ B ₂₆ H ₆	a	-4.2	-11.0	-9.4	-24.6
	b	-23.8	-85.4	-25.2	-67.9
	c	-25.9	-56.8	-28.1	-52.7
	d	-29.6	-76.6	-31.5	-69.3
	e	-27.0	-52.9	-24.6	-44.6
	f	-29.0	-57.0	-26.9	-49.4
	g	-37.0	-81.7	-32.5	-66.9
	h	-24.5	-38.8	-20.3	-29.0
	i	-24.6	-44.9	-17.8	-24.1
	j	-24.1	-50.2	-24.2	-45.1
	k	-26.9	-57.1	-23.1	-43.7
	l	-19.9	-36.1	-18.2	-28.4
	m	-20.8	-36.5	-20.8	-34.5

	n	-30.6	-72.6	-31.1	-66.3
	o	-25.5	-55.2	-27.3	-50.1
 $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$	a	-4.5	-15.6	-11.0	-33.2
	b	-31.4	-88.5	-22.9	-60.6
	c	-40.5	-82.9	-22.1	-50.4
	d	-30.7	-56.7	-17.4	-33.9
	e	-32.5	-61.6	-18.2	-35.6
	f	-38.9	-80.1	-22.0	-49.1
	g	-22.4	-38.2	-14.5	-25.9
	h	-24.1	-45.0	-12.3	-20.5
	i	-28.9	-57.5	-18.9	-39.7
 $D_{2h} B_{26}H_8$	a	13.6	47.6	6.7	23.1
	b	-23.5	-42.6	-14.1	-23.3
	c	-26.9	-40.5	-8.9	-11.4
	d	-25.2	-31.5	-10.0	-11.4
	e	-20.8	-21.3	-5.1	3.0
	f	-13.9	-4.9	2.8	23.2
	g	-17.8	-13.2	-6.5	0.0
	h	-33.5	-69.2	-19.2	-42.1
	i	-40.0	-82.5	-26.7	-64.6

如此离域的键导致这些分子的 π 和 σ 的岛芳香性，这和之前报道的多环芳香硼氢 $B_{3n}H_m$ 以及双链平面 B_nH_2 系列的情况类似。ELF 与 NICS 分析结果都支持以上的 AdNDP 成键模式。如表 8.8 所示，ELFs 表明这些分子中离域 π 和 σ 的的相互作用，并与之前 AdNDP 的分析结果吻合。更重要的是，这些分子的 ELF_π (0.85-0.88)和 ELF_σ (0.76-0.78)以及平均值 ELF_{av} (0.81-0.83)都大于 0.70，表明这些分子的全局芳香性。NICS_{zz} 广泛用来判断平面分子的芳香性。如表 8.1 和表 8.2 所示， $B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)和 $B_{26}H_6$

(**3a**)的分子平面的中心位置、 B_6 六边形孔洞的中心位置以及每个 B_3 三角形的中心位置的 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 都为负值,表明了分子的岛芳香性以及全局芳香性。同样, $B_{26}H_8$ (**1a**)在分子平面的中心以及每个三角形的中心位置都具有负的 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 值。尽管具有 16 个离域 π 电子($4n, n=4$)的 $B_{26}H_8$ (**1a**)比具有 14 个离域 π 电子且形式上符合休克尔规则($4n+2, n=3$)的 $B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)和 $B_{26}H_6$ (**3a**)的芳香性弱,但我们推断这些双环分子通过形成 π 和 σ 的岛芳香性而使整个体系具有芳香性。有趣的是,如表 8.1 所示, $B_{26}H_8^{2+}$ (**2a**)和 $B_{26}H_6$ (**3a**)的 $NICS_{zz}$ 可与芳香性的 $C_{16}H_{14}^{2+}$ 和 $C_{10}H_8$ 相比拟。

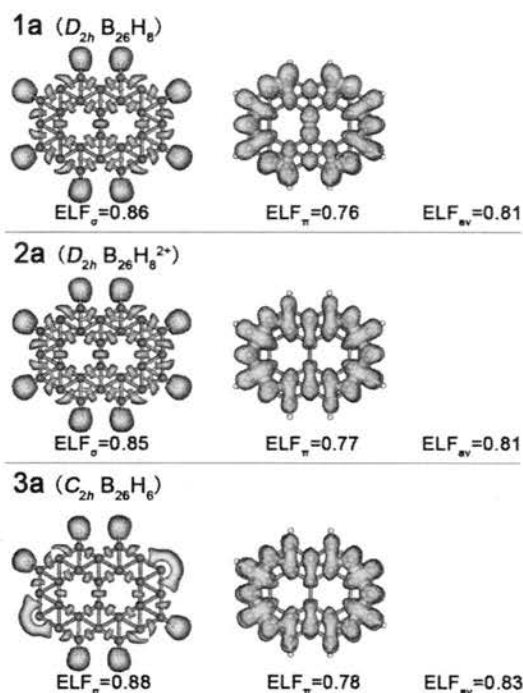


图 8.8 **1a**、**2a** 以及 **3a** 的 σ -和 π -ELFs 结果, 同时表明了 ELF_{σ} 和 ELF_{π} 的值以及它们的平均值。

Fig. 8.8 σ - and π -ELFs of **1a**, **2a**, and **3a** with the estimated values.

8.3.3 硼氢化物与碳氢化物的对比

这部分我们继续将硼氢化物与其相应的碳氢化物进行对比。从几何结构来讲,前者具有双链骨架而后者具单链(SC)结构。硼氢化物中的硼双链等价于相应碳氢化物中的碳单链(前者的 B-B 桥除外)。这种有趣的几何关系在之前报道的 $B_{18}H_6^{2+}$ 和 $B_{30}H_8$ 中也存在。从电子结构来讲,如图 8.6 所示, $B_{26}H_8$ (**1a**)的占据离域 π 分子轨道与 D_{2h}

$C_{16}H_{14}$ (4) 的 π 轨道具有一一对应关系。与此同时, $B_{26}H_8^{2+}$ (2a) 和 $B_{26}H_6$ (3a) 与双环的 D_{2h} $C_{16}H_{14}^{2+}$ (5) 也具有相似的对应关系。图 8.7 呈现了 1a-3a 以及与之对应的碳氢化物(4, 5)的 AdNDP 成键模式: 它们的 π 成键模式相似, 主要区别在于 σ 键的成键模式。1a-3a 主要包含分布在双链的离域的 3c-2e 或者 4c-2e σ 键, 而碳氢化物只含有定域的 2c-2e σ 键。

这种 $\pi+\sigma$ 双重离域可以追溯到硼的缺电子性。自然键轨道(NBO)分析表明在这些团簇中硼原子的平均总自然键级介于 3.98 和 4.23 之间, 说明这些分布在双链的离域键可以有效补偿硼的缺电子并且满足其成键需求。显然, 双链是形成 $\pi+\sigma$ 双重离域的最窄的“硼带”。目前报道的所有稳定硼层皆由延伸的或者之字形的双链主导, 之前报道的 $B_{18}H_6^{2+}$ 和 $B_{30}H_8$ 以及本章研究的 D_{2h} $B_{26}H_8$ 可作为这些硼层的构建单元(图 8.2)。

8.4 本章小结

本章我们基于密度泛函理论研究了包含硼硼双链的平面 D_{2h} $B_{26}H_8$ (1a)、 D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$ (2a) 和 C_{2h} $B_{26}H_6$ (3a), 它们可作为具双胞胎六边形孔洞(THHs)的稳定硼层的构建单元。详细的 CMO、NICS、ELF 以及 AdNDP 分析表明它们的全局芳香性以及 D_{2h} $C_{16}H_{14}$ (4) 和 D_{2h} $C_{16}H_{14}^{2+}$ (5) π 成键模式的相似性。作为目前所得能量最低的结构, 这些双环硼氢团簇形成有趣的分子可用来指导研究 MLBs 的成长机理。未来这些双环硼氢团簇在气相中的实验合成将丰富硼氢化物的化学并且建立硼氢化物与碳氢化物之间的相似关系。

第三部分 从准平面 B_{36} 到笼状 $B_{36}Li_n$

第九章 外挂式土星状金属硼球烯 Li_4B_{36} 、 $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ 和 $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$

9.1 引言

作为周期表中典型的缺电子元素,硼具有丰富的化学,无论多面体硼分子还是块体硼都为多中心两电子键所主导(mc-2e)。多中心两电子键同时在大范围的平面或者准平面硼团簇 $\text{B}_n^{-/0}$ ($n=3-25, 27, 30, 35-38$)中广泛存在^[11, 13, 19, 20-23, 213]。 C_{6v} 对称性的准平面 B_{36} 具有双重 π 芳香性,而且与晕苯($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$)相似^[20-21]。2007年,通过覆盖 C_{60} 中的20个六变形得到了 B_{80} ,该结构是第一个提出的可能的全硼富勒烯^[152, 214]。然而,之后的理论计算表明与全硼富勒烯结构相比较, B_{80} 倾向于核-壳结构。2014年,通过实验和理论研究相结合发现了第一个全硼富勒烯 $D_{2d} \text{B}_{40}^{-/0}$,即硼球烯^[22]。2015年,我们课题组报道了轴向手性硼球烯 $\text{C}_3/\text{C}_2 \text{B}_{39}^-$ ^[23]。之后,基于大量第一性原理计算,硼球烯家族的两个手性 $\text{C}_1 \text{B}_{41}^+$ 和 $\text{C}_2 \text{B}_{42}^{2+}$ 团簇被报道。这样的话,立方体盒子构型的 B_{39}^- 、 B_{40} 、 B_{41}^+ 以及 B_{42}^{2+} 形成了不同价态的 B_n^q 等 π 体系。这些结构都包含十二条相互交织的硼双链(BDCs),而且具有六个包含六边形孔洞或者七边形孔洞的面,即: $n_6+n_7=6$, 其中(3, 3)、(2, 4)、(1, 5)和(0, 6)分别对应于 $n=39, 40, 41$ 和 42。多中心键在这些硼球烯团簇中更加极端,这些结构都具有全局 σ 和 π 离域键。离域键表现为 $n+8$ 对离域的三中心两电子 σ 键($n+8 \text{ } 3\text{c-}2\text{e } \sigma$)以及离域在该骨架的12对多中心两电子 π ($12 \text{ mc-}2\text{e } \pi$)键。

在 $D_{2d} \text{B}_{40}^{-/0}$ 和 $\text{C}_3/\text{C}_2 \text{B}_{39}^-$ 发现之后,硼球烯家族便快速兴起^[22, 23]。在密度泛函理论水平下,科研工作者们报道了第一个内嵌 $\text{M}@\text{B}_{40}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)和外挂 $\text{M}@\text{B}_{40}$ ($\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}$)金属硼球烯^[149]。之后,关于 $D_{2d} \text{B}_{40}$ 的电子结构和光谱的理论研究^[215]、 $D_{2d} \text{B}_{40}$ 的拓扑分析^[216]、外挂 $\text{M}@\text{B}_{40}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)的理论研究^[217]、高温下 $D_{2d} \text{B}_{40}$ 的分子动力学研究^[218]以及 B_{40} 储氢性能的理论预测^[219]等相继报道。通过在 B_{38}^{2-} 和 B_{39}^- 的笼子中央内嵌一个钙原子作为电子供体,可以将笼子稳定下来得到 $\text{Ca}@\text{B}_{38}$ 和 $\text{Ca}@\text{B}_{39}^+$ ^[220-221]。硼团簇的最新进展是贝壳状 $\text{C}_2 \text{B}_{28}^{-/0}$ 的发现^[40],该团簇是目前所发现的不同于 $D_{2d} \text{B}_{40}$ 结构模式的最小硼球烯。 $\text{C}_2 \text{B}_{28}^{-/0}$ 具有一个包含六边形孔洞的面和两个包含七边形孔洞的面,其中 $(n_6, n_7)=(1, 2)$ 。然而目前所报道的硼球烯中,没有任何一个结构只含有六边形孔洞的面。那么是否有一个结构可作为立方体盒子状硼球烯家族的成员且只含有六边形孔洞,即 $(n_6, n_7)=(6, 0)$? 或者说是否有这样一个结构可通过引入金属供电子体而将其稳定下来呢? 这样的疑问无论在理论还是实验方面都是存在

的。

基于大量的第一性原理计算,本章我们研究了笼状 Li_4B_{36} (2)、 $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3)和 $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ 团簇。作为典型的外挂电子转移复合物,这些结构都包含完美笼状 B_{36}^{4-} (1)核,有六个包含六边形孔洞的面以及十二条相互交织的硼硼双链。这样的话,硼球烯家族更进一步扩大到 B_{36}^{4-} , 其中 $(n_6, n_7)=(6, 0)$ 。作为体系的能量最低异构体,高对称性的 D_{2h} Li_4B_{36} (2)、 C_{2v} $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3)和 T_h $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4)具有 44 对离域 $3c-2e$ σ 键和 12 对离域 $5c-2e$ π 键,这些键均匀地分布于笼子表面且完美的符合硼球烯家族的 $\sigma+\pi$ 双离域成键模式。此外本章还计算了这些团簇的振动频率以及电子激发能以便未来实验参考。

9.2 理论方法

基于典型的平面、笼状和管状 $\text{B}_{36}^{-/0}$ 结构,手工搭建了大量的 Li_4B_{36} 、 $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ 以及 $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ 的异构体,并对这些结构进行初步的 DFT-PBE0 计算。大量的 MH^[111, 152] 搜索并未得到比 2-4 能量低的结构。之后对低能量的异构体在 DFT-PBE0/6-311+G* 水平^[176]进行了结构优化,同时对这些结构进行了频率计算。对 2-4 的能量较低且重要的结构在 CCSD(T)//PBE0/6-311G* 水平进行了单点计算。通过 CP2K 程序^[222]包分别做了 2-4 的分子动力学(MD)模拟。AdNDP 和 CMO 分析用来判断成键模式,自然键轨道分析(NBO)用来得到原子自然电荷。AdNDP 计算通过 AdNDP 程序实现,CCSD(T)单点计算通过 MOLPRO 计算实现,其它所有计算均采用 Gaussian 09 程序^[143]。

9.3 结果和讨论

9.3.1 结构的确定

之前报道的光电子能谱实验中观察到的 B_{36} 是一个具有 C_{6v} 对称性且中央位置有一个六边形孔洞的准平面结构。与该准平面结构相比,立方体盒状笼子 C_{2h} B_{36} 的能量要高很多(在 PBE0 水平下高 2.84 eV)^[21]。详细的轨道分析表明,与 D_{2d} B_{40} 相比,笼子 C_{2h} B_{36} 缺少四个 π 价层电子来满足硼球烯的 $\sigma+\pi$ 双离域模式^[22]。事实证明得到四个额外电子的负四价的 B_{36}^{4-} (1)是一个完美 T_h 对称性的笼子状的局域极小结构,该结构符合硼球烯的几何和电子结构模式(图 9.1)。 B_{36}^{4-} (1)同时也可看作是八个角上具有八个共享三角形顶点的 B_6 单元的立方体盒状结构。由于笼子中的库伦排斥作用, B_{36}^{4-} (1)比相应的双环管状结构能量在 PBE0 水平下高 4.19 eV(图 9.2)。为了稳定 T_h

B_{36}^{4-} (1), 我们引入了四个 Li^+ 反离子来中和笼子所带的额外负电荷。令人激动的是, 具有四个面覆盖 Li^+ 原子的中性外挂 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 在 PBE0 水平与三环管状 C_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 几乎等能量(图 9.3), 相对能量仅仅差 0.17 eV。为了更明确地判断二者的相对能量关系, 我们使用了对硼团簇很可靠且更准确的 CCSD(T) 方法进行计算, 结果表明笼状 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 比与之竞争的三环管状 C_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 能量稳定 0.10 eV。因此, D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 是所有得到的 Li_4B_{36} 中最稳定的结构。四个 Li 原子强有力地均匀覆盖在 B_{36} 核的四个含有六边形孔洞的面上。在 PBE0 水平每个 Li 的键合能为 3.27 eV。这样 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 形成了一个漂亮的土星状外挂复合物, 其中完美的 B_{36}^{4-} 硼球烯核被赤道上四个等价的 Li^+ 反离子覆盖。 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 中的 B_{36}^{4-} 硼球烯核符合欧拉公式: $E(84 \text{ 边}) = F(44 \text{ 三角形} + 6 \text{ 六边形面}) + V(36 \text{ 顶点}) - 2$ 。作为 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 的位置异构体, 四个 Li^+ 面覆盖的第三个低能量异构体 C_s $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 以及具有一个内嵌 Li^+ 和三个面覆盖的 Li^+ 的第五个结构的能量在 CCSD(T) 水平分别比 2 高 0.04 eV 和 0.21 eV。如图 9.3 所示, Li_4B_{36} 在 1.6 eV 之内的结构皆为笼状或管状结构, 基于类平面 C_{6v} B_{36} 得到的类平面的异构体能量比 2 高至少 1.63 eV。

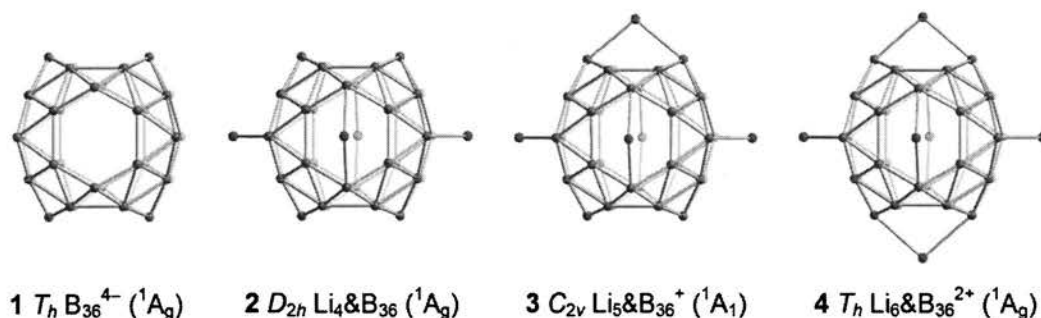


图 9.1 PBE0/6-311+G* 水平下 $T_h \text{B}_{36}^{4-}$ (1)、 $D_{2h} \text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2)、 $C_{2v} \text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (3) 与 $T_h \text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 的结构。

Fig. 9.1 Optimized structures of $T_h \text{B}_{36}^{4-}$ (1), $D_{2h} \text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2), $C_{2v} \text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (3), and $T_h \text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (4) at the PBE0/6-311+G* level.

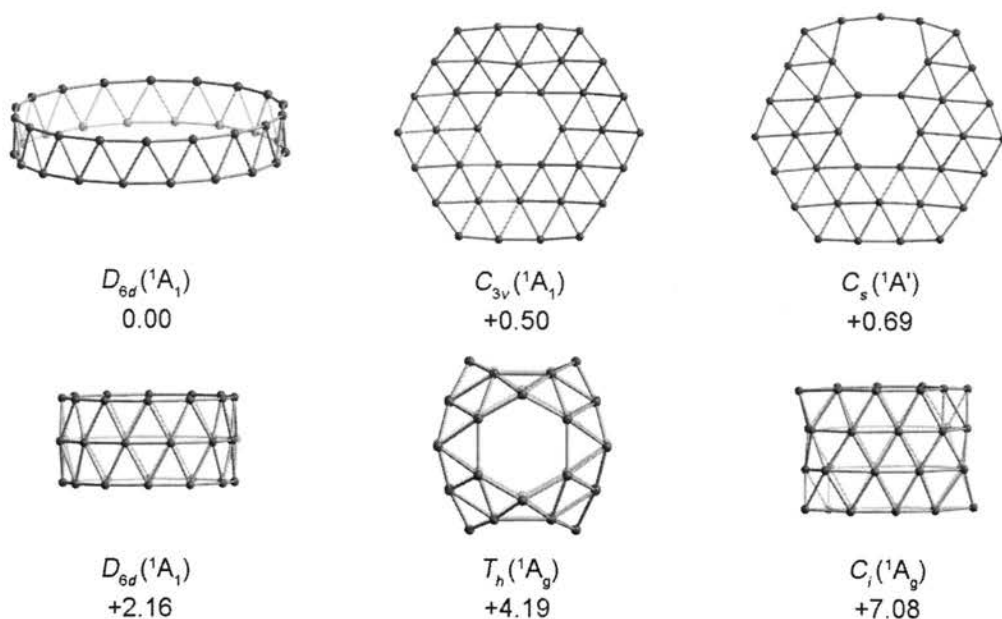
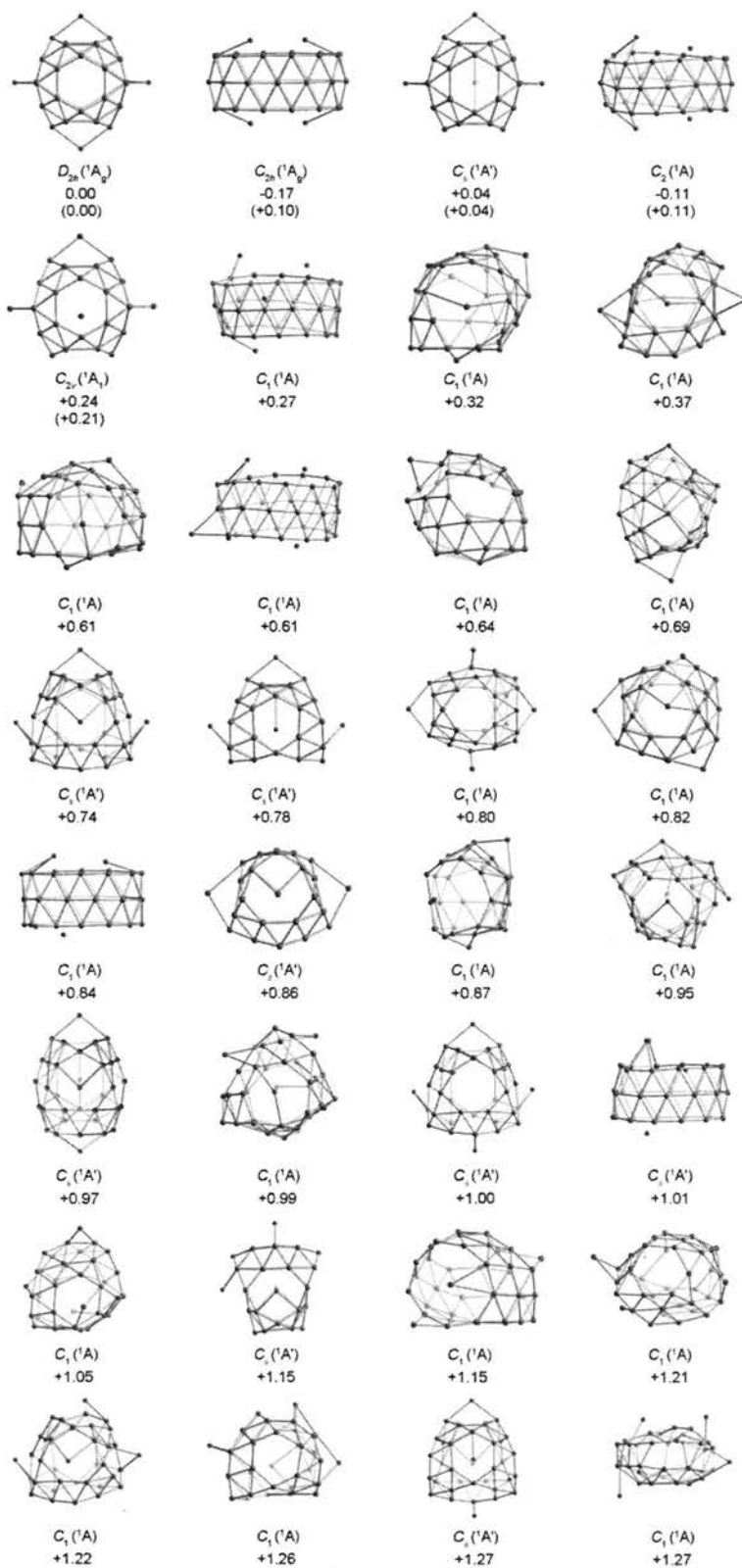


图 9.2 PBE0/6-311+G*水平下 B_{36}^{4-} 的典型异构体，相对能量的单位为 eV。

Fig. 9.2 Typical isomers of B_{36}^{4-} at the PBE0/6-311+G* level. The relative energies are indicated in eV.

我们的研究表明引入一个或者两个 Li^+ 阳离子可以将土星状的金属硼球烯稳定下来。如图 9.4 和 9.5 所示，具有完美 B_{36}^{4-} 核的高对称性的 $C_{2v} Li_5 \& B_{36}^+$ (3) 和 $T_h Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (4) 与其它异构体可以很好的区分开，且它们的能量远低于其它异构体。赤道上具有四个等价 Li^+ 且顶上有一个 Li^+ 的外挂 $Li_5 \& B_{36}^+$ (3) 具有 C_{2v} 对称性，而在笼子表面具有六个等价 Li^+ 阳离子的外挂 $T_h Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (4) 具有完美的笼子结构(赤道上四个以及顶部和底部各一个 Li^+)。 $Li_5 B_{36}^+$ 的第二个异构体是中心有一个 Li^+ 且赤道有四个面覆盖的 Li^+ 的 $C_{2v} Li_4 \& [Li@B_{36}]^+$ ，其能量在 CCSD(T) 水平比 $Li_5 \& B_{36}^+$ (3) 能量高 0.39 eV (图 9.4)。同样，具有一个中心内嵌 Li^+ 和四个赤道面覆盖 Li^+ 以及顶上有一个 Li^+ 的 $Li_6 B_{36}^{2+}$ 的第二个异构体 $C_{2v} Li_5 \& [Li@B_{36}]^{2+}$ 在同等水平比 $Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (4) 能量高 0.72 eV (图 9.5)。其它管状和平面异构体的热力学稳定性远低于 3 和 4。



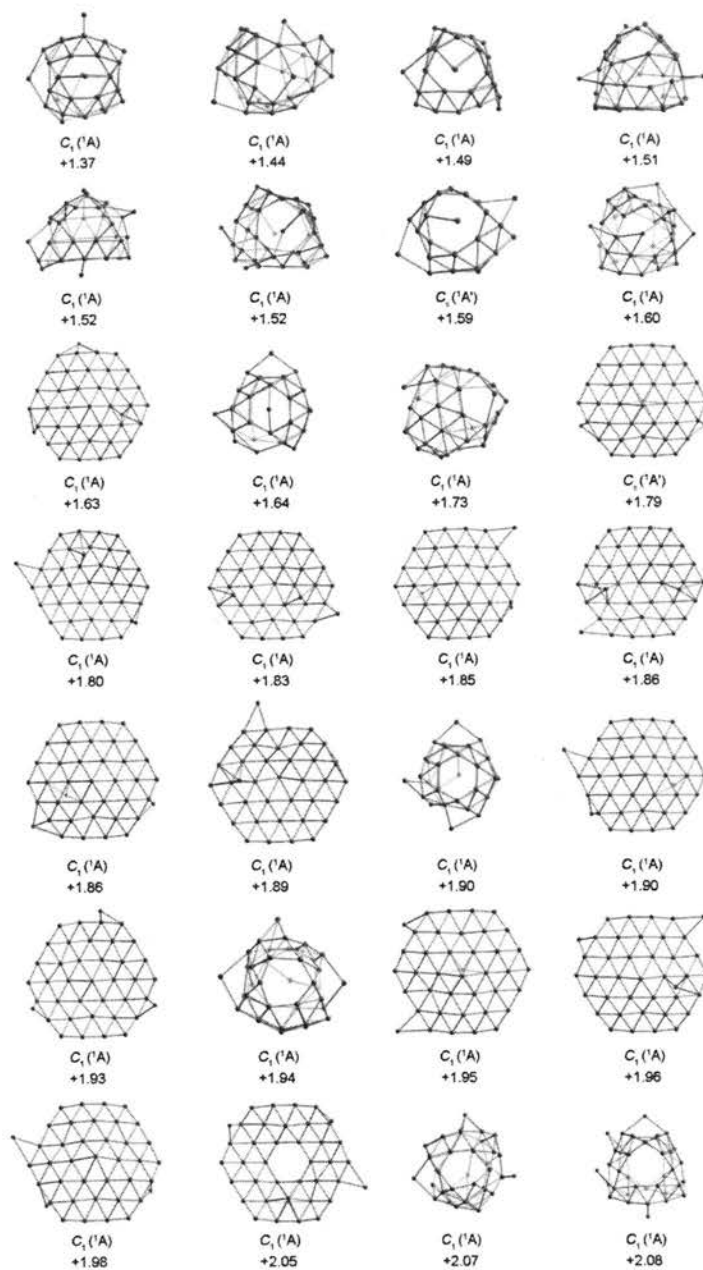
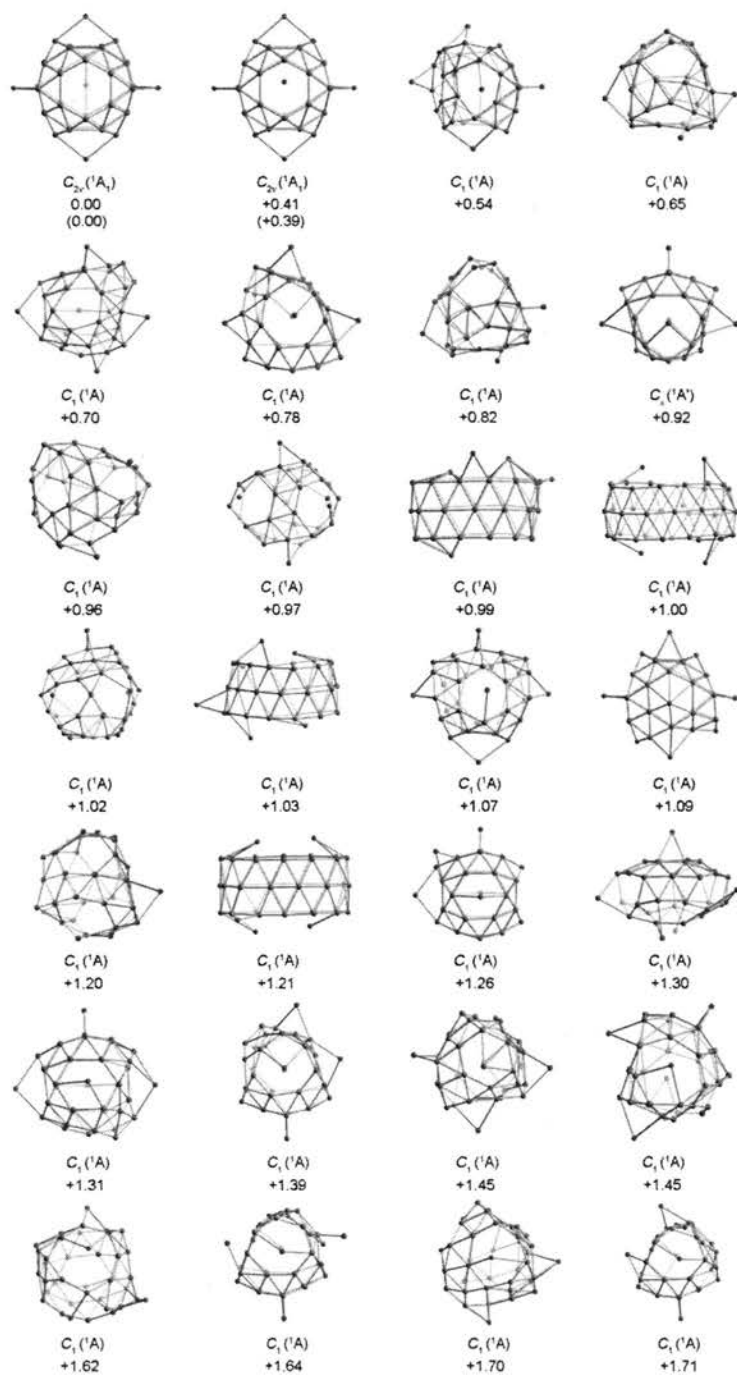


图 9.3 PBE0/6-311+G*水平下 Li_4B_{36} 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV, 同时括号中列出了在 CCSD(T)/PBE0/6-311+G*水平下的相对能量。

Fig. 9.3 Low-lying isomers of Li_4B_{36} at the PBE0/6-311+G* level. Their relative energies are indicated in eV. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/PBE0/6-311+G* (in bracket).



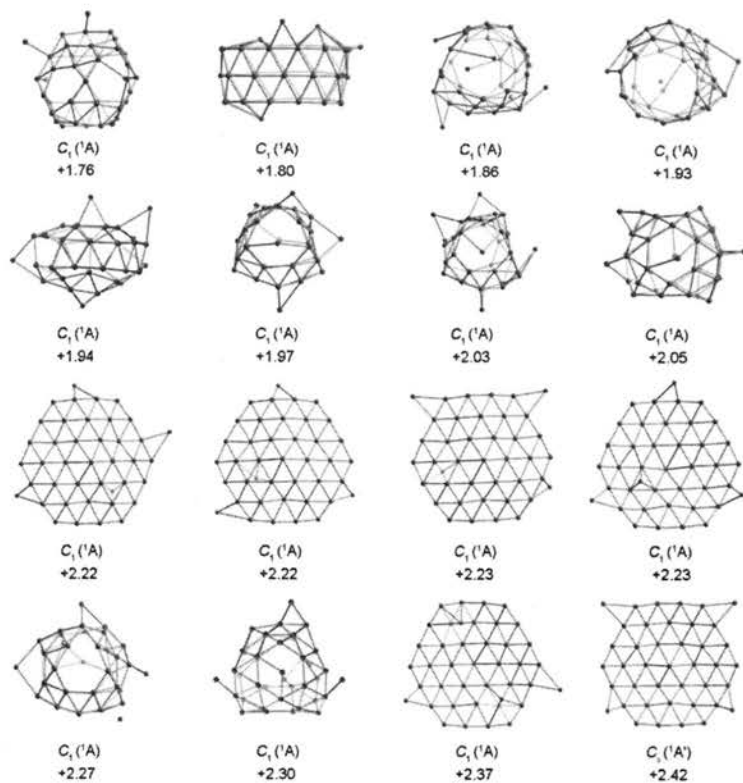


图 9.4 PBE0/6-311+G*水平下 $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV, 同时括号中列出了在 CCSD(T)//PBE0/6-311+G*水平下的相对能量。

Fig. 9.4 Low-lying isomers of $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ at the PBE0/6-311+G* level. Their relative energies are indicated in eV. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)//PBE0/6-311+G* (in bracket).

9.3.2 稳定性分析

Li_4B_{36} (2)、 $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3) 和 $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 的强稳定性归功于它们独一无二的电子结构和成键模式。分子轨道分析表明闭壳层的 2、3 和 4 在 PBE0 水平具有大的 HOMO-LUMO 能隙, 分别为 2.98、3.12 和 3.21 eV(图 9.6), 这些值与 $\text{C}_3\text{B}_{39}^-$ 、 $\text{D}_{2d}\text{B}_{40}$ 、 $\text{C}_1\text{B}_{41}^+$ 、 $\text{C}_2\text{B}_{42}^{2+}$ 和 $I_h\text{C}_{60}$ 在同等水平下的计算数值相当(分别为 2.89、3.13、3.16、3.24 和 3.02 eV)^[22-23, 38, 149], 这样更加佐证了这些外挂金属硼球烯的化学稳定性。自然电荷分析^[222]揭示了 2、3 和 4 的经典电子转移本质, 每个面覆盖的锂原子提供一个电子到缺电子的 B_{36} 核, 2、3 和 4 中的计算自然电荷分别为 $q_{\text{Li}}=+0.83$ 、 $+0.86$ 、 $+0.89 |e|$ 和 $q_{\text{B}_{36}}=-3.32$ 、 -3.30 、 $-3.34 |e|$ 。

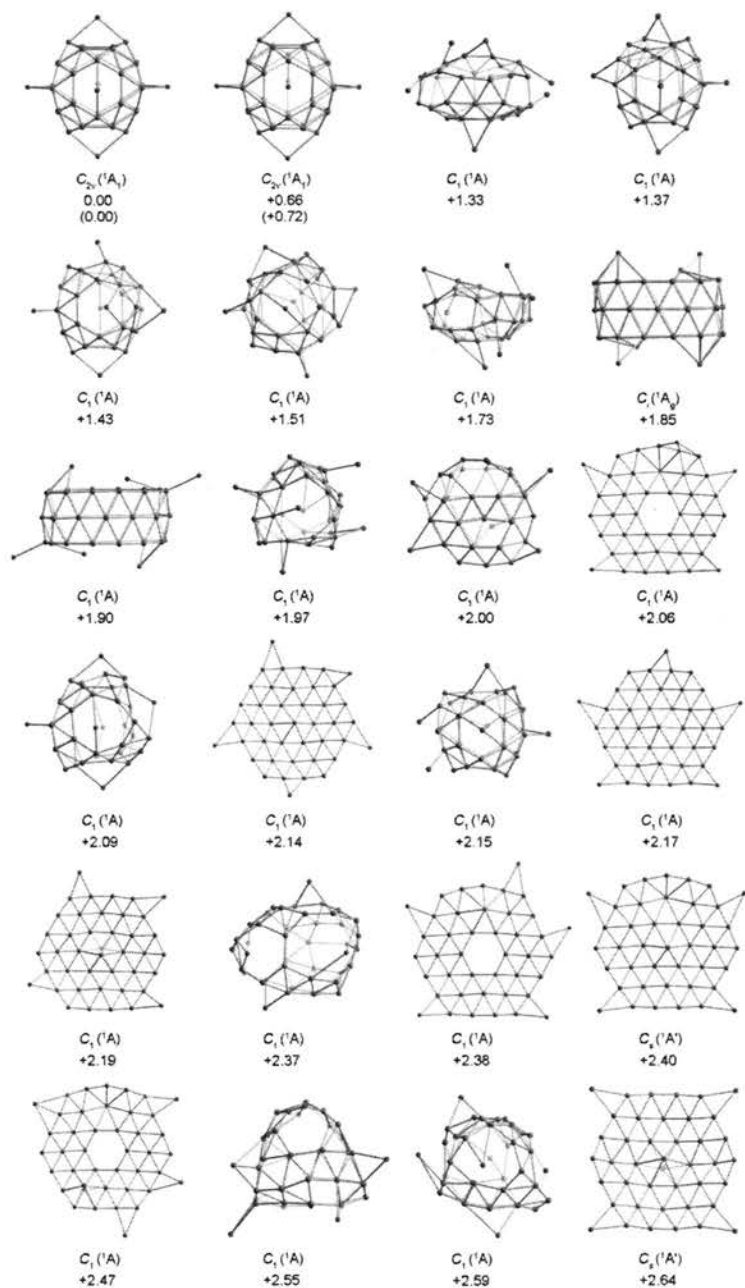


图 9.5 PBE0/6-311+G*水平下 $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV, 同时括号中列出了在 CCSD(T)/PBE0/6-311+G*水平下的相对能量。

Fig. 9.5 Low-lying isomers of $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ at the PBE0/6-311+G* level. Their relative energies are indicated in eV. Also shown are the relative energies at the single-point CCSD(T)/PBE0/6-311+G* (in bracket).

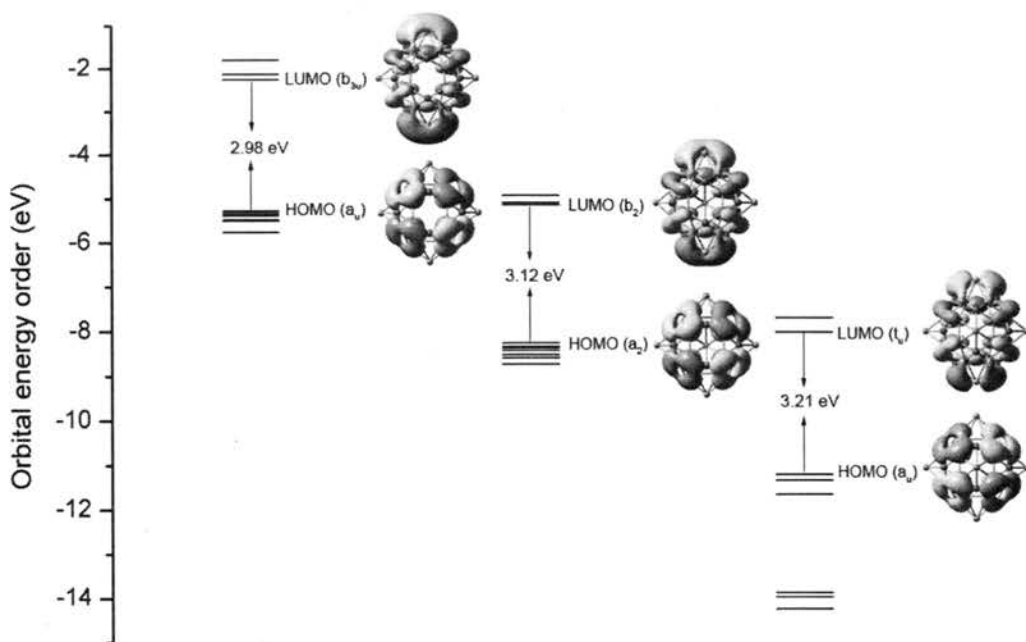


图 9.6 PBE0/6-311+G* 水平下 D_{2h} Li_4B_{36} (2)、 C_{2v} $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3) 与 T_h $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 的前线分子轨道。

Fig. 9.6 Frontier molecular orbital of D_{2h} Li_4B_{36} (2), C_{2v} $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3), and T_h $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) at the PBE0/6-311+G* level.

大量的分子动力学模拟表明 D_{2h} Li_4B_{36} (2)、 C_{2v} $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3) 和 T_h $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 在 200 K 下高度稳定, 其均方根误差(RMSD)分别为 0.06 Å、0.07 Å 和 0.07 Å, 最大键长偏差(MAXD)分别为 0.20 Å、0.23 Å 和 0.27 Å (见图 9.7-9.9)。2、3 和 4 在 600 K 都没有明显的结构波动, 然而在 800 K 的时候, D_{2h} Li_4B_{36} (2) 出现了包含六边形孔洞和七边形孔洞的结构之间的变化(图 9.7)。与之相比, 在这个温度下, C_{2v} $\text{Li}_5\text{B}_{36}^+$ (3) 和 T_h $\text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 却是动力学稳定的。这些结果进一步表明面覆盖的 Li^+ 有助于增强这些外挂电子转移复合物的稳定性。

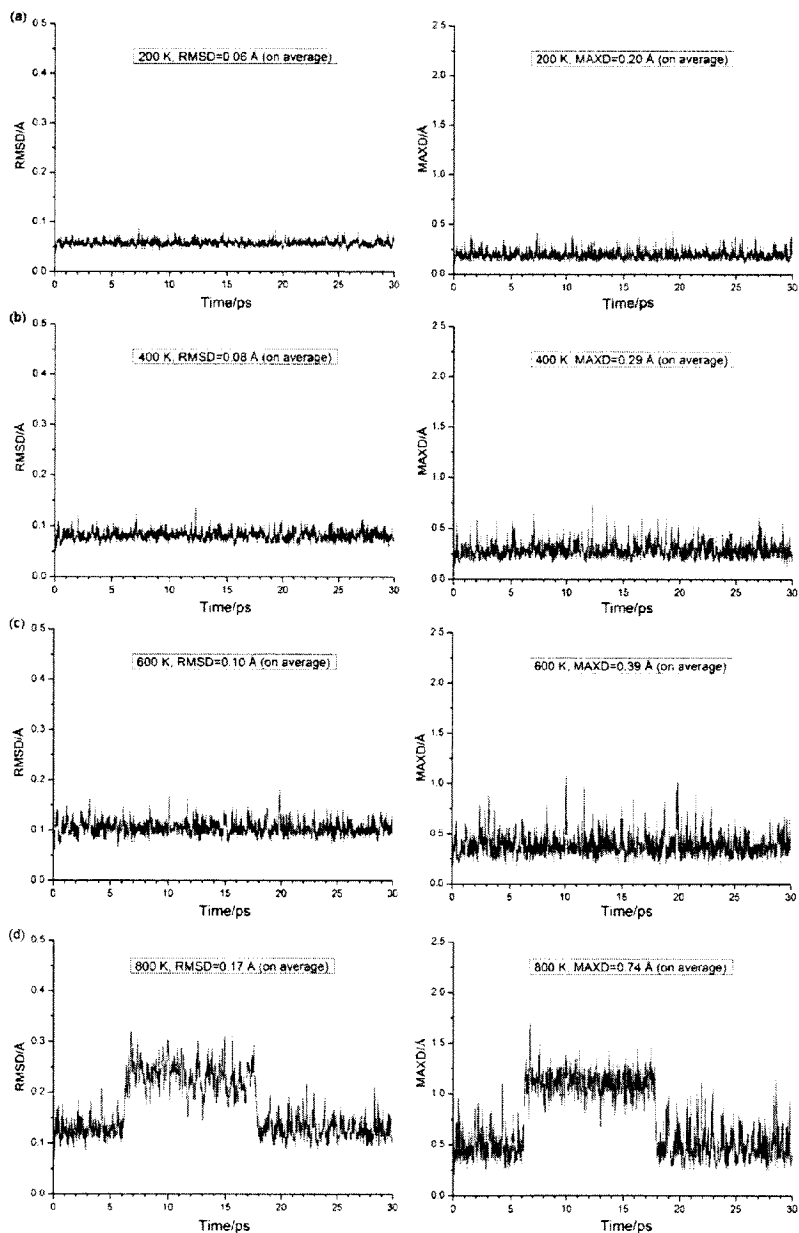


图 9.7 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) 在 (a) 200 K、(b) 400 K、(c) 600 K 和 (d) 800 K 下 30 ps 内的分子动力学模拟。

均方根偏差(RMSD)和最大位移偏差(MAXD)的单位为 Å。

Fig. 9.7 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2) at (a) 200 K, (b) 400 K, (c) 600 K and (d) 800 K for 30 ps, respectively. The root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) are indicated in Å.

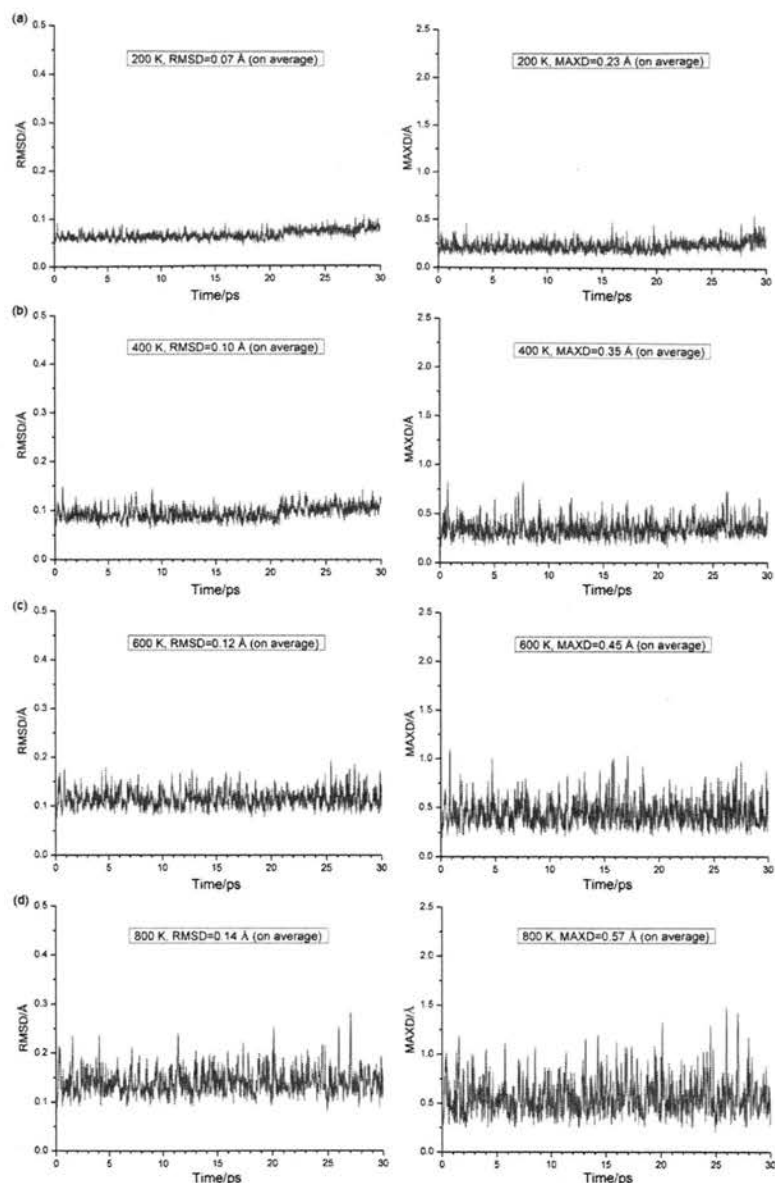


图 9.8 $C_{2v} Li_5B_{36}^+$ (3) 在(a) 200 K、(b) 400 K、(c) 600 K 和(d) 800 K 下 30 ps 内的分子动力学模拟。

均方根偏差(RMSD)和最大位移偏差(MAXD)的单位为 Å。

Fig. 9.8 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of $C_{2v} Li_5B_{36}^+$ (3) at (a) 200 K, (b) 400 K, (c) 600 K and (d) 800 K for 30 ps, respectively. The root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) are indicated in Å.

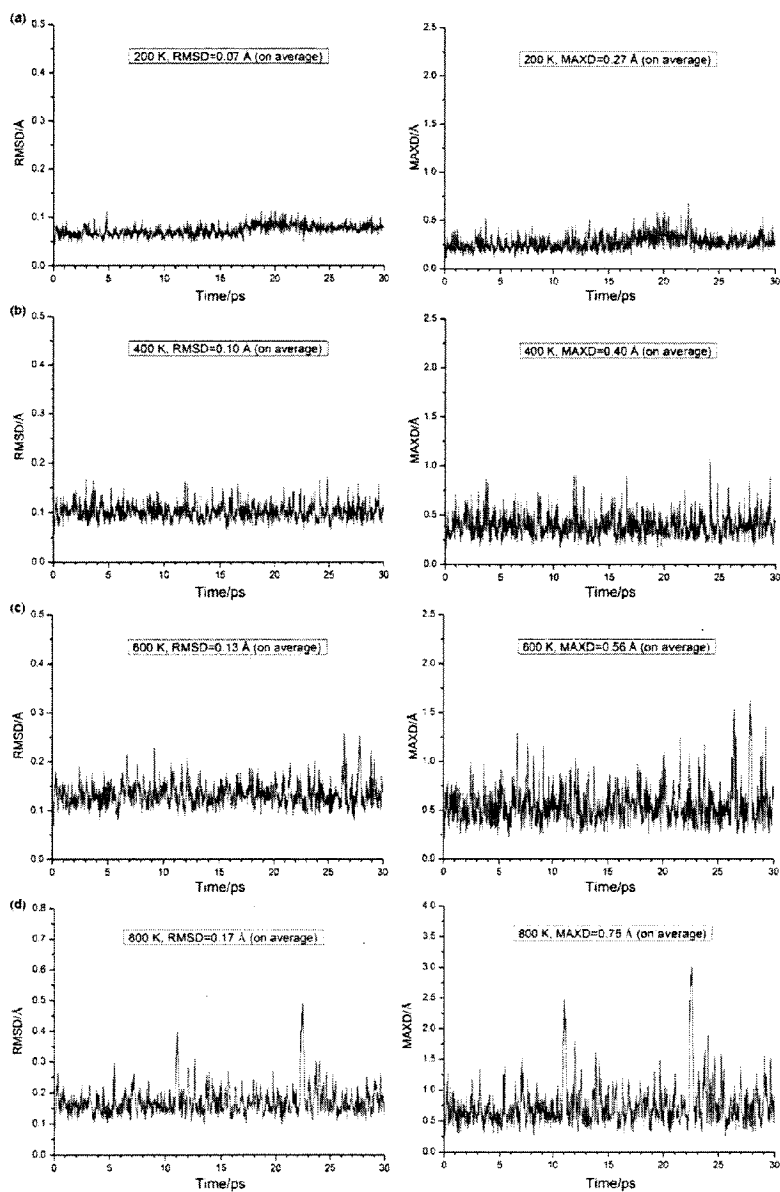


图 9.9 $T_h \text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) 在 (a) 200 K、(b) 400 K、(c) 600 K 和 (d) 800 K 下 30 ps 内的分子动力学模拟。

均方根偏差(RMSD)和最大位移偏差(MAXD)的单位为 Å。

Fig. 9.9 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of $T_h \text{Li}_6\text{B}_{36}^{2+}$ (4) at (a) 200 K, (b) 400 K, (c) 600 K and (d) 800 K for 30 ps, respectively. The root-mean-square-deviation (RMSD) and maximum bond length deviation (MAXD) values (on average) are indicated in Å.

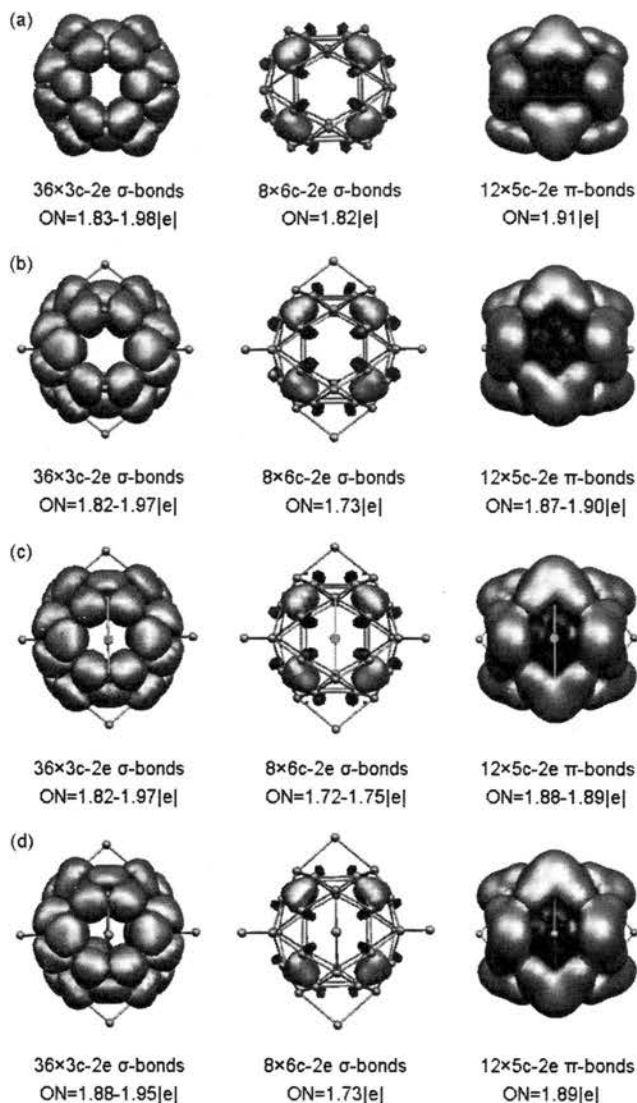


图 9.10 (a) $T_h B_{36}^{4-}$ (1)、(b) $D_{2h} Li_4 \& B_{36}$ (2)、(c) $C_{2v} Li_5 \& B_{36}^+$ (3)与(d) $T_h Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (4)的 AdNDP 成键模式。

Fig. 9.10 AdNDP bonding patterns of (a) $T_h B_{36}^{4-}$ (1), (b) $D_{2h} Li_4 \& B_{36}$ (2), (c) $C_{2v} Li_5 \& B_{36}^+$ (3), and (d) $T_h Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (4).

9.3.3 成键和芳香性分析

详细的 AdNDP 分析揭示了 1-4 共同的 $\sigma+\pi$ 双离域成键模式。如图 9.10 所示, $T_h B_{36}^{4-}$ (1)包含均匀分布在笼子表面的 36 个 B_3 三角形的 36 对 3c-2e σ 键以及在 8 个角上的 8 个 B_6 平面三角形的 8 个 6c-2e σ 键,每个 6c-2e σ 键中主要是中间 B_3 三角形的贡献。因此,这些 σ 键可以近似看作是 44 个 3c-2e σ 键,即笼子表面每个 B_3 三角

形具一对 $3\text{c}-2\text{e}$ σ 键。剩余 24 个价层电子以 12 对 $5\text{c}-2\text{e}$ π 电子均匀分布于 12 条相互交织的硼双链上, 这样的 $\sigma+\pi$ 双离域与硼球烯家族的成键规律完美吻合^[23, 149]。同样, 锂稳定的 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (**2**)、 C_{2v} $\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (**3**) 以及 T_h $\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (**4**) 都具有 36 对 $3\text{c}-2\text{e}$ σ 键、8 对 $6\text{c}-2\text{e}$ σ 键和 12 对 $5\text{c}-2\text{e}$ π 键。这些被 4~6 个面覆盖的 Li^+ 稳定的团簇具有和 B_{36}^{4-} (**1**) 相同的成键模式, 形成了 B_n^q ($q=n-40$) 系列最小的具有最高对称性的硼球烯。这样的双离域成键模式导致了这些等价体系的三维芳香性, 而且这些笼子中心的 NICS 数值(分别为 -35.9、-42.8、-44.0 和 -45.2 ppm)也证明了体系的芳香性, 以上芳香性的数值分别与 $\text{C}_5\text{B}_{38}^{2-}$ 、 $\text{C}_3\text{B}_{39}^-$ 、 $\text{C}_2\text{B}_{39}^-$ 、 $D_{2d}\text{B}_{40}$ 、 $\text{C}_1\text{B}_{41}^+$ 和 $\text{C}_2\text{B}_{42}^{2+}$ 的相应数值相当^[22-23, 38, 220]。

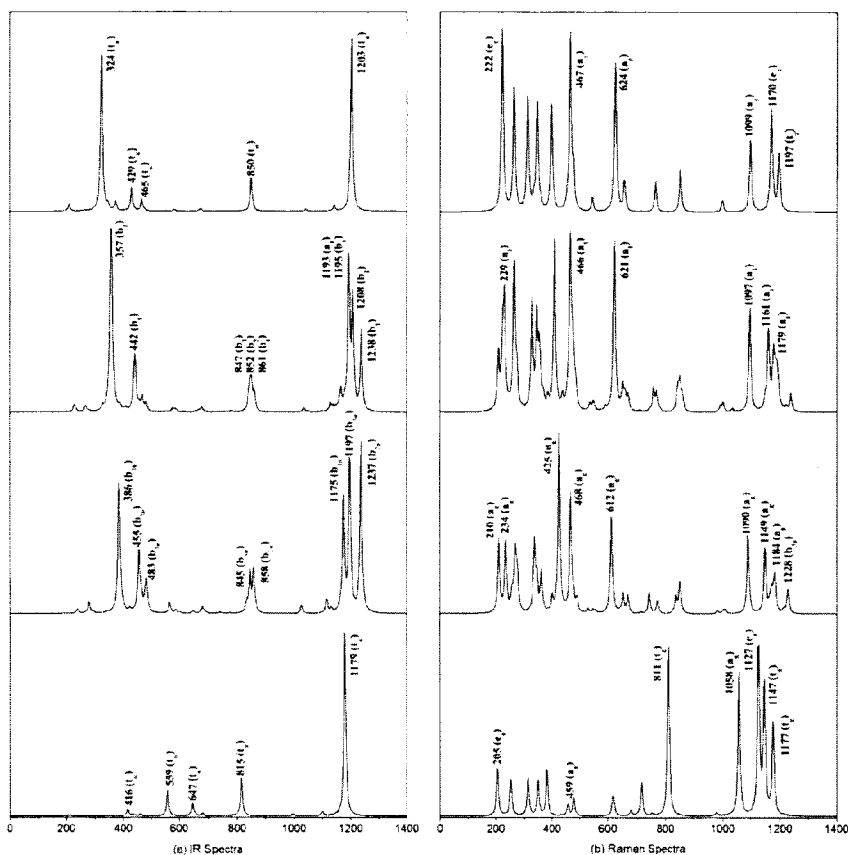


图 9.11 PBE0/6-311+G*水平下 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (**2**)、 C_{2v} $\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (**3**) 与 T_h $\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (**4**) 的模拟(a)红外和(b)拉曼光谱, 并与 T_h B_{36}^{4-} (**1**) 的相应光谱进行对比。

Fig. 9.11 Simulated (a) IR and (b) Raman spectra of $D_{2h}\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (**2**), $C_{2v}\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (**3**), and $T_h\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (**4**) compared with that of $T_h\text{B}_{36}^{4-}$ (**1**) at the PBE0/6-311+G* level.

9.3.4 红外及拉曼光谱模拟

红外光解离光谱与第一性原理理论计算结合被证明是表征新颖团簇的有效手段。图 9.11 所示为 **1-4** 的模拟 IR 谱图。**2**、**3** 和 **4** 继承了 $T_h B_{36}^{4-}$ (**1**) 在 1179 cm^{-1} (t_u) 和 815 cm^{-1} (t_u) 处的两个 IR 峰。 $Li_4 \& B_{36}$ (**2**) 在 86 cm^{-1} (b_{3u}) 处的强 IR 吸收峰、 $Li_5 \& B_{36}^{+}$ (**3**) 在 357 cm^{-1} (b_2) 处的吸收峰以及 $T_h Li_6 \& B_{36}^{2+}$ (**4**) 在 324 cm^{-1} (t_u) 的吸收包含 B_{36} 核与周围覆盖的锂原子之间的协同振动。**2-4** 的拉曼光谱和 **1** 也具有某种相似性, $T_h B_{36}^{4-}$ (**1**) 在 1127 cm^{-1} (e_g) 和 811 cm^{-1} (t_g) 的峰在 **2-4** 仍保持, 只是强度有所降低(图 9.11.b)。**2-4** 中低于 650 cm^{-1} 的峰主要包括这些团簇中面覆盖的锂原子的振动。 $T_h B_{36}^{4-}$ (**1**) 在 205 cm^{-1} (e_g) 和 459 cm^{-1} (a_g) 处的拉曼活性模式主要是经典的“径向呼吸振动模式”(RBMs)。**2-4** 中具有比 **1** 微小蓝移的 RBMs。

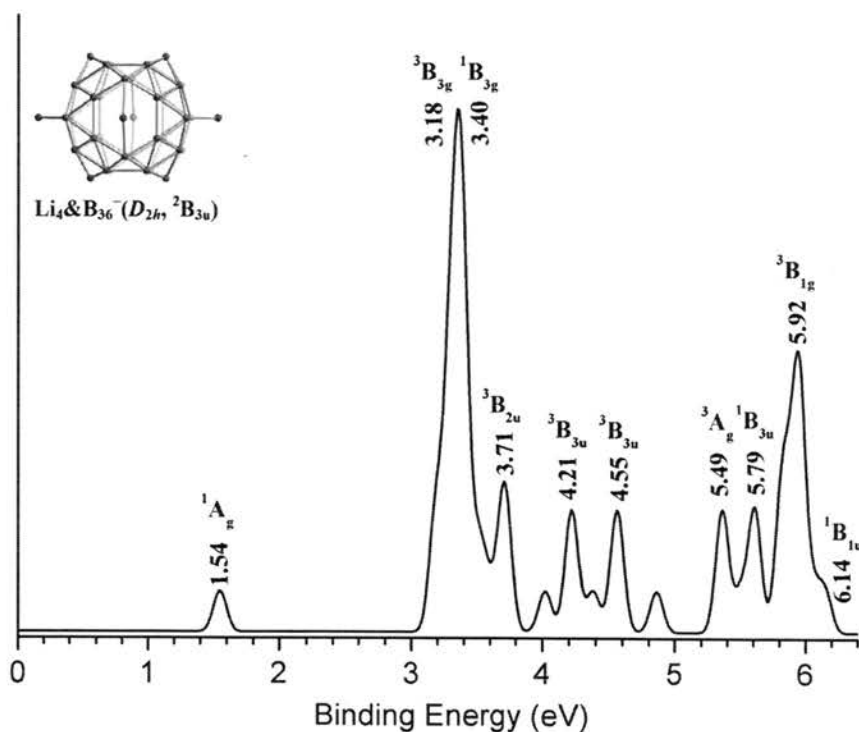


图 9.12 $D_{2h} Li_4 \& B_{36}^-$ 的 PES 模拟光谱。

Fig. 9.12 Simulated PES spectrum of $D_{2h} Li_4 \& B_{36}^-$.

9.3.5 光电子能谱模拟

在过去十年中, 实验光电子能谱(PES)与从头算理论研究相结合是研究气相硼团

簇最有力的方法。使用 TD-DFT 方法^[154]，我们模拟了 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}^-$ 的 PES 光谱(图 9.12)。从图可知， D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}^-$ 与已报道的 D_{2d} B_{40}^- 的光谱具有明显的相似性^[22]。 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}^-$ 具有较大能隙(1.64 eV)，该值为第一个弱峰($^1\text{A}_g$)和第二个强峰($^3\text{B}_{3g}$)之间的能隙值。 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}^-$ 在 PBE0 水平的基态绝热和垂直剥离能很低，ADE 和 VDE 分别为 1.48 和 1.54 eV。这些数值与 D_{2d} B_{40}^- 相比，大致红移 0.9 eV。PES 光谱中其它具较高激发能且较弱的峰可便于日后实验研究 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}^{-/0}$ 进行参考。

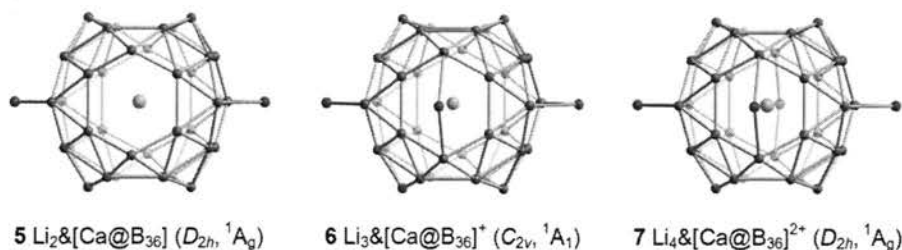


图 9.13 PBE0/6-311+G*水平下 D_{2h} $\text{Li}_2\&[\text{Ca@B}_{36}]$ (5)、 C_{2v} $\text{Li}_3\&[\text{Ca@B}_{36}]^+$ (6)与 D_{2h} $\text{Li}_4\&[\text{Ca@B}_{36}]^{2+}$ (7)的结构。

Fig. 9.13 Optimized structures of D_{2h} $\text{Li}_2\&[\text{Ca@B}_{36}]$ (5), C_{2v} $\text{Li}_3\&[\text{Ca@B}_{36}]^+$ (6), and D_{2h} $\text{Li}_4\&[\text{Ca@B}_{36}]^{2+}$ (7) at the PBE0/6-311+G* level.

9.3.6 内嵌和外挂金属掺杂的硼球烯

本章我们还研究了中心具有内嵌 Ca^{2+} 且周边赤道有 2~4 个 Li^+ 的笼状 D_{2h} $\text{Li}_2\&[\text{Ca@B}_{36}]$ (5)、 C_{2v} $\text{Li}_3\&[\text{Ca@B}_{36}]^+$ (6)以及 D_{2h} $\text{Li}_4\&[\text{Ca@B}_{36}]^{2+}$ (7) (图 9.13)。在 Ca@B_{38} 和 Ca@B_{39}^+ 中，钙原子被证明可以提供两个电子来有效地稳定硼球烯 B_{38}^{2-} 和 B_{39}^- ^[220-221]。和 2-4 类似，双金属 5-7 符合相同的 $\sigma+\pi$ 双离域成键模式，它们可作为具有内嵌和外挂金属复合物的模型。初步计算结果表明 B_{36}^{4-} (1)可作为形成 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 和 $\text{Ca}\&[\text{Ca@B}_{36}]$ 三维晶体材料的基本单元。

9.4 本章小结

本章基于大量的第一性原理计算，我们研究了外挂式土星状电子转移复合物 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2)、 C_{2v} $\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (3)以及 T_h $\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (4)，并分析了它们的结构与成键特征。同时还预测了笼状 D_{2h} $\text{Li}_2\&[\text{Ca@B}_{36}]$ (5)、 C_{2v} $\text{Li}_3\&[\text{Ca@B}_{36}]^+$ (6)以及 D_{2h} $\text{Li}_4\&[\text{Ca@B}_{36}]^{2+}$ (7)的结构。 D_{2h} $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ (2)、 C_{2v} $\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ (3)以及 T_h $\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ (4)符合硼球烯家族的结构和成键模式，其中 4 为具有最高对称性的金属硼球烯。在这项

研究中，我们还预测了这些金属硼球烯的红外和拉曼光谱以及光电子能谱，以期为未来实验提供参考。

第四部分 从准平面 $C_{2v} B_{56}$ 到五环管状 $Ca\odot B_{56}$

第十章 准平面 B_{56} 与五环管状 $Ca@B_{56}$ 的研究

10.1 引言

众所周知, 由于硼的缺电子性, 无论的多面体硼分子还是块体硼中硼都倾向于形成多中心两电子键 (mc-2e)。在过去十年间, 通过理论和实验研究相结合证明的平面或者准平面硼团簇 $B_n^{-/0}$ ($n=3-25, 27, 30, 35-38$) 的结构皆含多中心两电子键^[5, 13, 18-21]。分子中央具有一个完美六边形孔洞的准平面 $C_{2v} B_{36}^-$ ^[20-21] 以及具有七配位 Co 的 $C_{2v} Co@B_{18}^-$ ^[223] 经光电子能谱实验确定为平面硼墨烯和金属硼墨烯的构建单元。在这些平面结构中, 边界的硼原子形成定域 2c-2e σ 键, 而中间和边界硼原子则通过离域的 mc-2e σ 或 π 键连接在一起。从二维硼层到三维笼子, 多中心键的影响更加显著。最近报道的硼球烯(全硼富勒烯) $D_{2d} B_{40}^{-/0}$ ^[22]、 $C_3/C_2 B_{39}^-$ ^[23] 以及 $C_2 B_{28}^{-/0}$ ^[40] 中所有的价电子都形成离域的 mc-2e σ 或 π 键 ($m \geq 3$)。内嵌 $M@B_{40}$ ($M=Ca, Sr$) 和外挂 $M@B_{40}$ ($M=Be, Mg$) 金属硼球烯^[149] 在理论水平被证明为稳定结构。在密度泛函理论水平下的两个手性 $C_1 B_{41}^+$ 和 $C_2 B_{42}^{2+}$ 笼子是硼球烯家族的另外两个成员^[38]。通过内嵌碱土金属或者过渡金属可以将不稳定的硼球烯稳定下来, 如 $Li_2[Ca@B_{36}]$ ^[225] 中的 $T_h B_{36}^{4-}$ 、 $Ca@B_{37}^-$ 中的 $C_s B_{37}^{3-}$ ^[226]、 $Ca@B_{38}$ ^[220] 和 $M@B_{38}$ ($M=Sc, Y, Ti$)^[227] 中的 $C_s B_{38}^{2-}$ 以及 $Ca@B_{39}^+$ 中的 $C_3/C_2 B_{39}^-$ 都可以被稳定下来。实验上确定的正一价双环管状(DR) B_n^+ ($n=16-25$)^[228] 揭示了硼团簇结构演变中的另一个重要主导因素。2016 年, 实验所确定的 $D_{8d} Co@B_{16}^-$ 是一个具有 16 配位金属的管子结构, 该结构进一步表明通过过渡金属内嵌硼团簇导致硼团簇中从二维(2D)平面到三维(3D)管子的结构过渡提前。在密度泛函理论水平(DFT)下, 三环管状(TR) B_{3n} ($n=8-32$) 也是很有竞争力的结构。一个含有六个均匀分布的六边形孔洞的五环(PR)管状 $\alpha-B_{84}$ 在 DFT 水平下被证明是其体系的第二个稳定结构^[229]。然而, 迄今为止并没有一个五环管状硼团簇或者其金属复合物作为最低能量结构被报道。对多环管状团簇以及它们的金属复合物的几何和电子结构的研究可为理解实验所确定的单壁和多壁硼纳米管^[55, 204] 以及在银基底上沉积的硼墨烯^[45-46] 的几何结构和生长机理提供重要信息。

基于大量的第一性原理计算, 本章我们研究了准平面 B_{56} (A-1)^[229] 以及通过掺杂 A-1 得到的五环管状电子转移复合物 $Ca@B_{56}$ (B-1)。该复合物可认为是金属修饰的 α -硼纳米管 $Ca@BNT(4,0)$ (C-1) 的胚胎, 其中 $Ca@BNT(4,0)$ (C-1) 可由 α -硼层卷曲而成^[48, 230]。详细的分子轨道分析表明准平面 $C_{2v} B_{56}$ (A-1) 的 π 成键方式与 $C_{38}H_{16}$ 相似, 具有岛芳香性和全局芳香性。五环管状 $C_{4v} Ca^{2+}@B_{56}^{2-}$ (B-1) 的管子表面具有 σ 键以及覆盖

管子表面且增强体系芳香性的离域 π 键。此外本章还模拟了这些团簇的红外、拉曼以及光电子能谱以期在未来实验表征提供参考。

10.2 理论方法

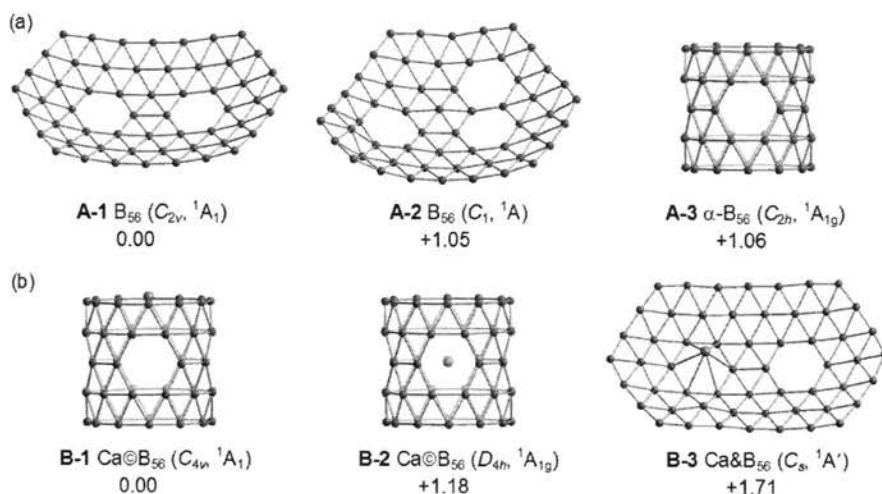


图 10.1 PBE0/6-311+G*水平下 B_{56} (a)与 CaB_{56} (b)的前三个低能量异构体, 相对能量单位为 eV。

Fig. 10.1 Optimized structures of the three lowest-lying isomers of B_{56} (a) and CaB_{56} (b), with their relative energies indicated in eV at PBE0/6-311+G* level.

基于文献报道的 B_{56} 的平面和笼状结构^[231]手工搭建了一些 CaB_{56} 的结构。同样基于硼球烯的结构模式, 我们构建了包含相互交织的硼双链的 B_{56} 的笼子状硼球烯结构, 尤其是通过卷曲最稳定 α -硼层得到的中间有四个均匀分布六边形孔洞的五环管 α - B_{56} (A-2)。之后采用 Gaussian 09 程序^[143]对这些低能量异构体在 PBE0/6-311+G*水平^[105, 176]进行结构优化和频率计算。Minima Hopping 程序^[111]搜索得到的 500 多个结构中都没有得到比 $Ca@B_{56}$ (B-1)能量高的结构。准平面 C_{2v} B_{56} (A-1)和五环管状 C_{4v} $Ca@B_{56}$ (B-1)的成键模式通过 AdNDP 方法分析得到。AdNDP 方法是路易斯价键理论的拓展, 包括多中心两电子(mc-2e, $m \geq 3$)作用^[116]。准平面 C_{2v} B_{56}^- 和五环管状 C_{4v} $Ca@B_{56}^-$ 的光电子能谱通过 TD-DFT-PBE0^[154]计算模拟得到。通过卷曲最稳定 α -硼层得到的金属 α -硼纳米管 $Ca@BNT(4,0)$ (C-1)在 PBE 水平下通过 VASP 程序^[232-233]进行了优化。此外, 我们计算了 $Ca@B_{56}$ (B-1)和 D_{4h} B_{56}^{2-} 管子中央的 NICS^[209]值来评估它们的管芳香性。

10.3 结果和讨论

10.3.1 结构的确定

我们的研究从裸 B₅₆ 出发。如图 10.1 和图 10.2 所示, 在 PBE0 水平下, 之前理论预测的具有两个等价六边形孔洞的准平面 C_{2v} B₅₆ (A-1)^[229]比具有三个六边形孔洞的准平面 C₁ B₅₆ (A-2)和中间包含四个等价六边形孔洞的五环管状 C_{2h} α-B₅₆ (A-3)分别稳定 1.05 eV 和 1.06 eV。其它低能量异构体比 B₅₆ (A-1)的能量至少高 1.19 eV, 笼子状且包含八条相互交织硼双链的硼球烯 C₁ B₅₆ (A-7)和由模拟退火得到的不规则笼状 C₁ B₅₆ (A-9)^[231]比 B₅₆ (A-1)能量分别高 1.78 eV 和 2.64 eV。给体系两个电子, 在 PBE0 水平下, 与 B₅₆ (A-1)类似的准平面 C_{2v} B₅₆²⁻比与α-B₅₆ (A-3)类似的五环管状 D_{4h} α-B₅₆²⁻稳定 1.07 eV。

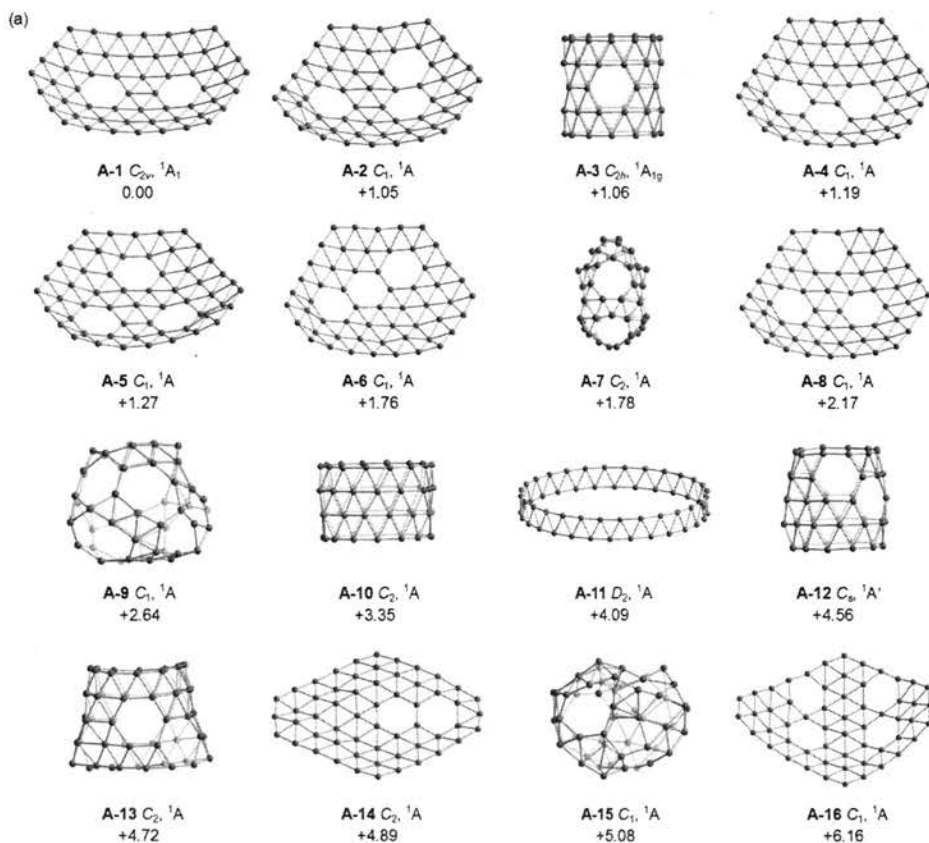


图 10.2 PBE0/6-311+G*水平下 B₅₆ 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV。

Fig. 10.2 Optimized low-lying isomers of B₅₆. Their relative energies are indicated in eV at PBE0/6-311+G* level.

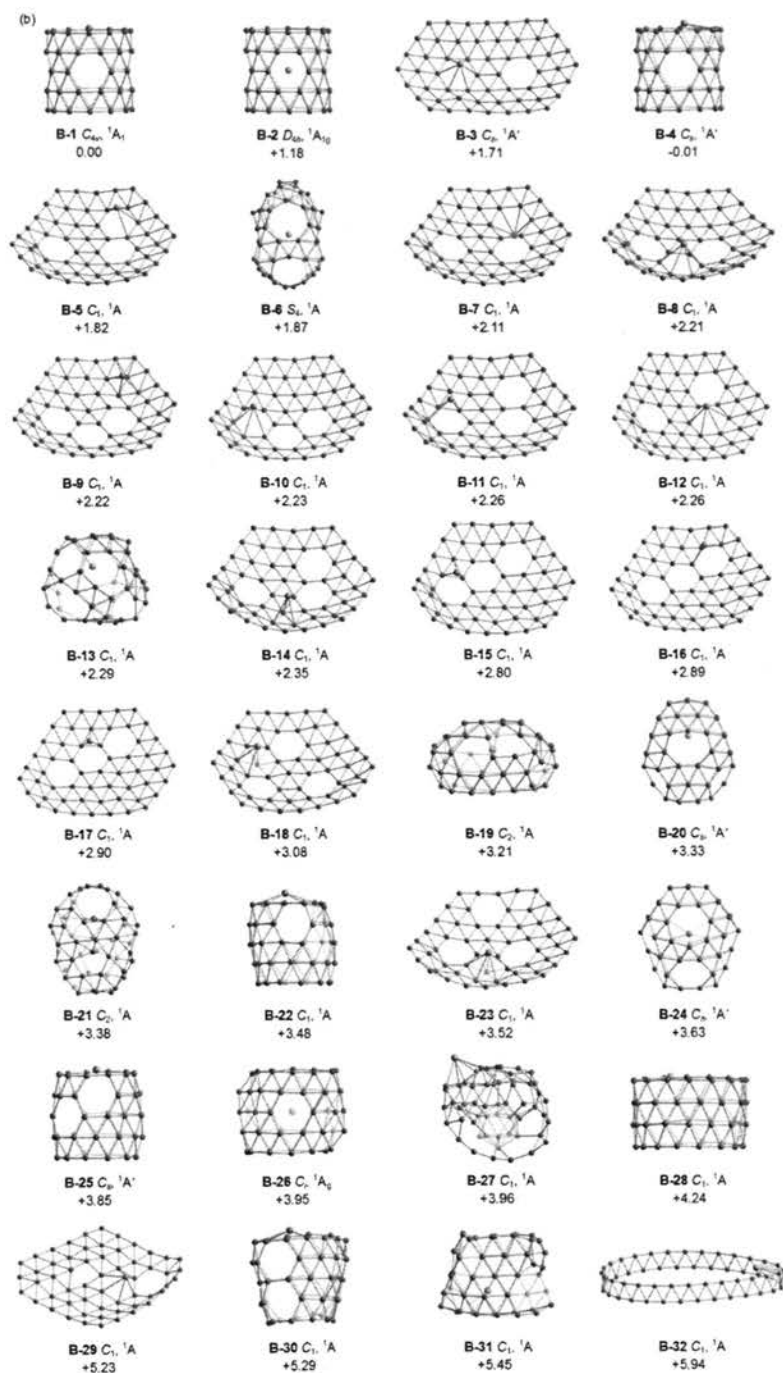


图 10.3 PBE0/6-311+G*水平下 CaB_{56} 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV。

Fig. 10.3 Optimized low-lying isomers of CaB_{56} . Their relative energies are indicated in eV at PBE0/6-311+G* level.

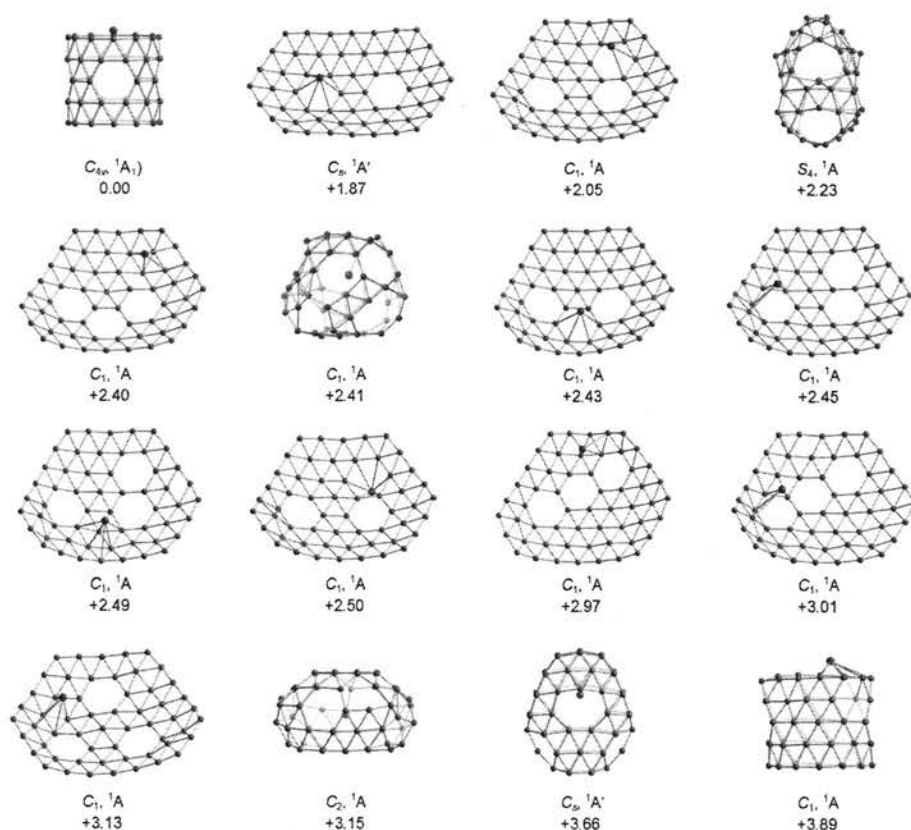


图 10.4 PBE0/Sr/stuttgart/B/6-311+G*水平下 SrB_{56} 的低能量异构体, 相对能量单位为 eV。

Fig. 10.4 Optimized low-lying isomers of SrB_{56} . Their relative energies are indicated in eV at PBE0/Sr/stuttgart/B/6-311+G*level.

通过引入一个钙原子来补偿体系的缺电子性, 2D 准平面 $C_{2v} B_{56}$ (**A-1**)到 3D 五环管状 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (**B-1**)发生了戏剧性的结构转变。如图 10.1 和图 10.3 所示, 该 3D 结构具有一个四重轴且钙原子位于管轴末端。 $Ca@B_{56}$ (**B-1**)包含一个与 $\alpha-B_{56}$ (**A-3**)类似的几乎完美的五环管状 $C_{4v} \alpha-B_{56}$ 配体。从另外一个角度看, $Ca@B_{56}$ (**B-1**)是中间包含均匀分布四个六边形孔洞且由相互交织的硼双链组成的五环管, 这样的结构模式与 B_n^q ($q=n-40, n=36-42$)硼球烯家族相类似^[22, 23, 38, 149, 220, 225-226]。 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (**B-1**)比钙原子位于中心的基于 $\alpha-B_{56}$ (**A-3**)的 $D_{4h} Ca@B_{56}$ (**B-2**)和基于 $C_{2v} B_{56}$ (**A-1**)的面覆盖的准平面 $C_s CaB_{56}$ (**B-3**)分别稳定 1.18 eV 和 1.71 eV。其它低能量的平面、管状或者笼状结构都比 $Ca@B_{56}$ (**B-1**)能量至少高 1.82 eV。基于 B_{56} (**A-7**)的内嵌金属硼球烯 $S_4 Ca@B_{56}$ (**B-6**)和基于 B_{56} (**A-9**)的 $C_1 Ca@B_{56}$ (**B-13**)能量分别比 **B-1** 高 1.87 eV 和 2.29

eV。如此高的相对能量值表明 Ca@B_{56} (**B-1**)是目前为止该体系第一个最稳定的五环管状结构。在 PBE0 水平, C_{4v} Ca@B_{56} (**B-1**)具有两个值为 $38.5i \text{ cm}^{-1}$ 的简并虚频, 该虚频导致轻微的结构扭曲, 得到五环管状 C_s Ca@B_{56} (**B-4**)。在考虑零点校正能的情况下, C_{4v} Ca@B_{56} (**B-1**)和 C_s Ca@B_{56} (**B-4**)之间的能量差仅为 0.01 eV。鉴于 DFT-PBE0 结果的准确性, 在实验中 C_{4v} Ca@B_{56} (**B-1**)和 C_s Ca@B_{56} (**B-4**)可能以相同的结构存在。 Ca@B_{56} (**B-1**)是五环管状 CaB_{56} 的平均振动结构, 其中钙原子在管子顶端稍微偏离中心位置处绕轴环绕。在 PBE0 水平, 对于 SrB_{56} 也具有同样的从 2D 平面到 3D 五环管状结构的转变(如图 10.4 所示)。

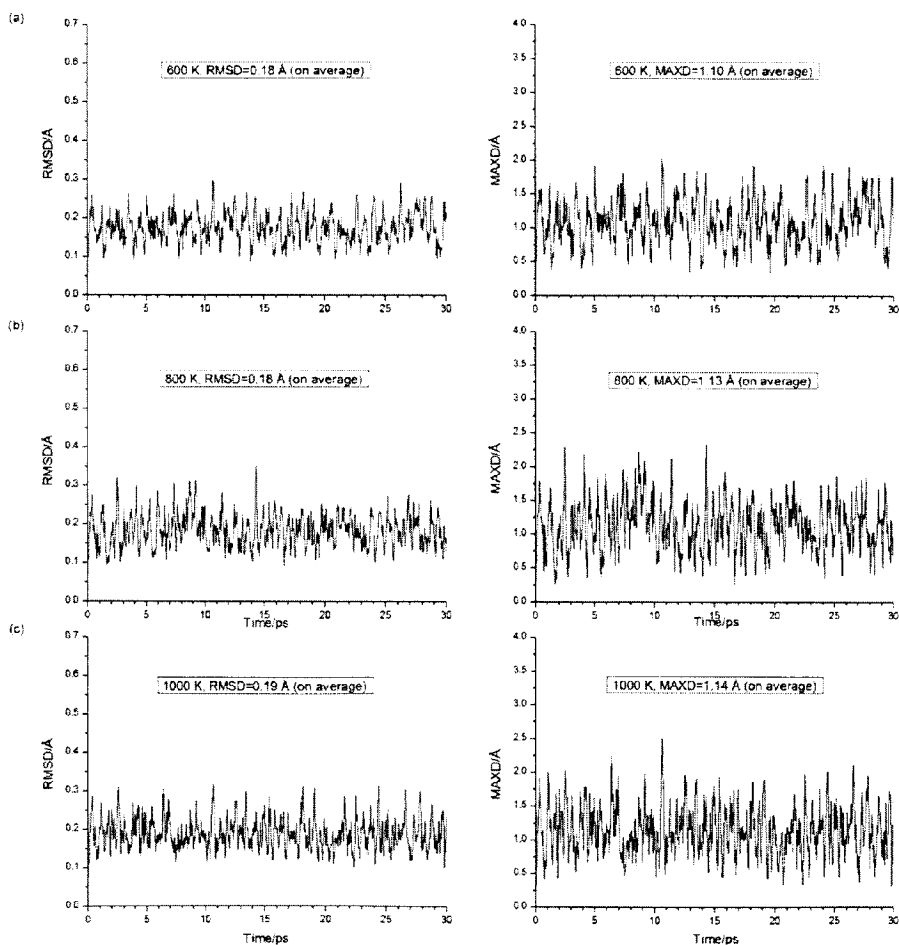


图 10.5 C_{4v} Ca@B_{56} 在(a) 600 K、(b) 800 K 和(c) 1000 K 下 30 ps 内的分子动力学模拟。

Fig. 10.5 Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations of C_{4v} Ca@B_{56} at (a) 600 K, (b) 800 K and (c) 1000 K for 30 ps using the software suite CP2K.

10.3.2 稳定性分析

自然电荷分析表明五环管状 C_{4v} Ca@B₅₆ (**B-1**)和 C_{4v} SrB₅₆ 中 Ca 和 Sr 的电荷分别为 +1.83 和 +1.85 |e|, 而且二者的电子构型分别为 Ca[Ar]4s^{0.07}3d^{0.09} 和 Sr[Kr]5s^{0.06}4d^{0.07}。可见, 二者本质上为典型的电子转移复合物 C_{4v} Ca²⁺@B₅₆²⁻ (**B-1**)和 C_{4v} Sr²⁺@B₅₆²⁻, 其中碱土金属贡献两个 ns² 价电子给五环管 α-B₅₆ 受体。这样的复合物主要是通过 M²⁺ (M=Ca, Sr)和五环管 α-B₅₆²⁻ 配体之间的有效静电作用稳定下来。从 α-B₅₆²⁻ 配体到金属 M²⁺ 的弱 π→d 反馈也对复合物的稳定性有作用。

大量的分子动力学模拟^[222]表明 Ca@B₅₆ (**B-1**)在 600 K 和 800 K 下高度稳定, 其均方根误差(RMSD)皆为 0.18 Å, 最大键长偏差(MAXD)分别为 1.10 Å 和 1.13 Å (见图 10.5)。尽管在动力学模拟过程中, 管状 α-B₅₆ 配体会或多或少的发生结构变形, 但是 Ca@B₅₆ (**B-1**)中的钙原子始终在顶端 B₁₂ 环的中心位置。动力学模拟结果表明, Ca@B₅₆ (**B-1**)在 1000 K 仍很稳定, 其 RMSD 和 MAXD 分别为 0.19 和 1.14 Å, 该结果进一步揭示了 Ca@B₅₆ (**B-1**)的动力学稳定性。

10.3.3 成键和芳香性分析

平面 C_{2v} B₅₆ (**A-1**)的高度稳定性主要归功于其电子结构和成键模式。如图 10.6 中 AdNDP 分析结果所示, C_{2v} B₅₆ (**A-1**)具有 24 对分布在边界的 2c-2e 定域 σ 键, 12 对环绕两个六边形孔洞的 3c-2e 离域 σ 键以及 29 对对称分布的 4c-2e 离域 σ 键。19 对 π 键可以分为四组, 分别为: 环绕边界的 6 对 4c-2e π 键和 2 对 5c-2e π 键、分别覆盖左边六边形孔洞和右边六边形孔洞的两组 12c-2e π 键(共六对, 左右各三对)和覆盖整个分子平面的 5 对 56c-2e π 键。因此, C_{2v} B₅₆ (**A-1**)包括两组围绕两个六边形孔洞的局域 π-芳香性体系和一个通过整个分子平面的全局 π-芳香性体系。C_{2v} B₅₆ (**A-1**)与 C₃₈H₁₆ 的芳香 π-体系具有一一对应关系(图 10.6)。由此可见, C_{2v} B₅₆ (**A-1**)是迄今为止与多环碳氢化物类似的最大硼团簇。

五环管状 Ca@B₅₆ (**B-1**)的成键模式更加有趣且独一无二。如图 10.7 所示, Ca@B₅₆ (**B-1**)包含由管子两端的边界硼原子形成的 24 对 2c-2e σ 键(这些键亦可看作是边界 24 个 B₃ 三角形上的 24 对 3c-2e σ 键)、中间 40 个 B₃ 三角形上的 40 对 3c-2e σ 键以及相邻六元环中间未覆盖的 B₄ 菱形上的 4 对 4c-2e σ 键。这样的话, 五环管的整个表面为包含 68 对 σ 键全覆盖。其余的 34 个价电子在离域 σ-骨架上形成一个完美离域 π 体系, 包括 16 对均匀分布在管子两端两个 B₂₄ 双环子单元的 5c-2e π 键和一对覆盖两个 B₂₄ 子单元之间四个六边形孔洞的 32c-2e π 键。由此可见, Ca@B₅₆ (**B-1**)遵循与硼球烯相似的 σ+π 双离域成键模式。D_{4h} α-B₅₆²⁻ 具有与 C_{4v} Ca@B₅₆ (**B-1**)相同的 σ 和 π 成键

模式(图 10.7), 进一步表明了钙原子的两个 4s 电子到管状 α -B₅₆ 配体的电子转移。这样的成键导致了体系的 3D 管芳香性。同时, C_{4v} Ca@B₅₆ (B-1)和 D_{4h} α -B₅₆²⁻管子中央的 NICS 数值分别为-44.6 和-46.0 ppm, 更加证明了体系的强芳香性。

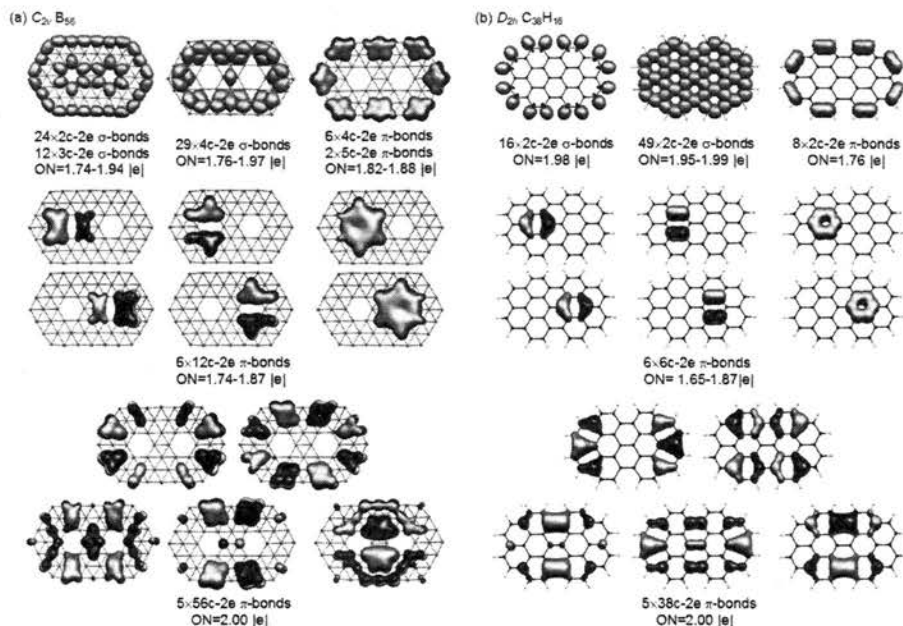


图 10.6 C_{2v} B₅₆ (A-1) (a)与 D_{2h} C₃₈H₁₆ (b)的 AdNDP 成键模式的比较。

Fig. 10.6 AdNDP bonding patterns of C_{2v} B₅₆ (A-1) (a) compared with that of the D_{2h} circumbiphenyl C₃₈H₁₆ (b).

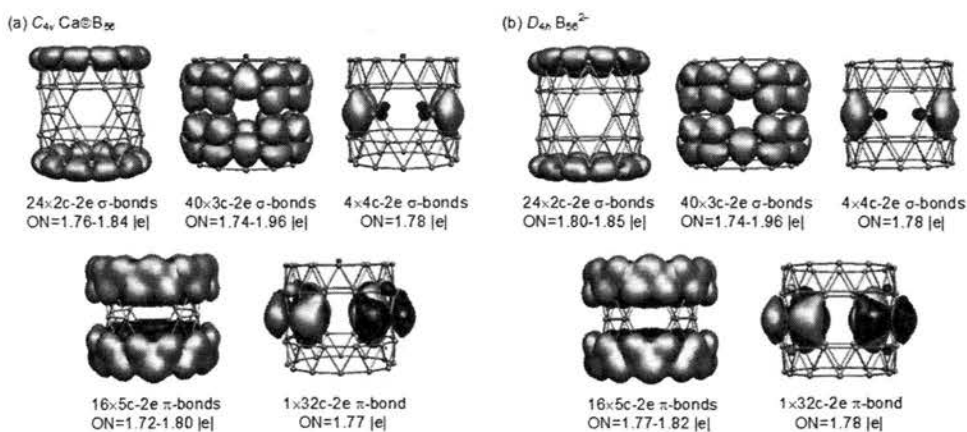


图 10.7 C_{4v} Ca@B₅₆ (a)与 D_{4h} B₅₆²⁻ (b)的 AdNDP 成键模式的比较。

Fig. 10.7 AdNDP bonding patterns of C_{4v} Ca@B₅₆ (a) compared with that of D_{4h} B₅₆²⁻ (b).

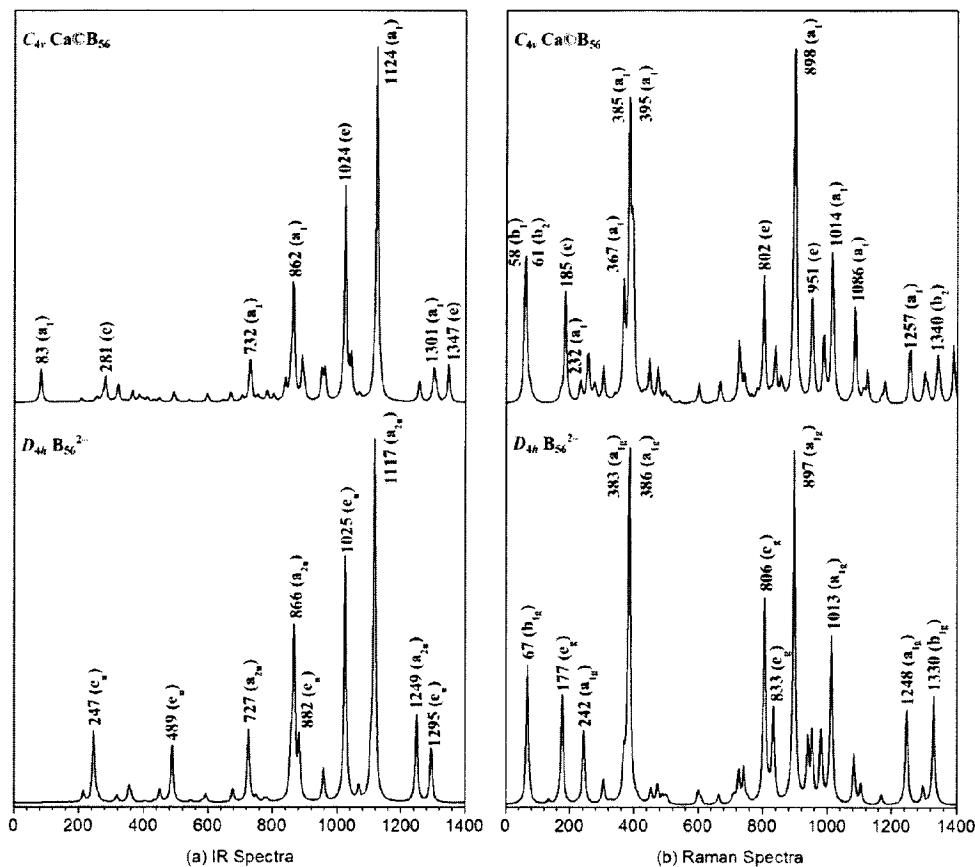


图 10.8 PBE0/6-311+G*水平下 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1)的模拟红外(a)与拉曼(b)光谱, 并与 $D_{4h} B_{56}^{2-}$ 的相应光谱进行对比。

Fig. 10.8 Simulated IR (a) and Raman (b) spectra of $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1) compared with that of the bare PR tubular $D_{4h} B_{56}^{2-}$ at PBE0/6-311+G* level.

10.3.4 红外及拉曼光谱解析

图 10.8 为 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1)的红外和拉曼模拟光谱, 并与 $D_{4h} B_{56}^{2-}$ 的相应光谱进行对比, 以便为将来实验表征提供参考。 $D_{4h} B_{56}^{2-}$ 在 1249 cm^{-1} (a_{2u})、 1117 cm^{-1} (a_{2u})、 1025 cm^{-1} (e_u)和 866 cm^{-1} (a_{2u})处的主要红外峰在 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1)中全部保持。同样, $D_{4h} B_{56}^{2-}$ 在 1248 cm^{-1} (a_{1g})、 1013 cm^{-1} (a_{1g})、 897 cm^{-1} (a_{1g})、 806 cm^{-1} (e_g)和 386 cm^{-1} (a_{1g})处的主要拉曼峰在 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1)中依旧存在。 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1)在 232 cm^{-1} (a_1)以及 $D_{4h} B_{56}^{2-}$ 在 242 cm^{-1} (a_{1g})处的呼吸振动为经典的“径向呼吸振动模式”(RBMs), 该振动模式便于将来实验表征金属中心的硼 α -纳米管。

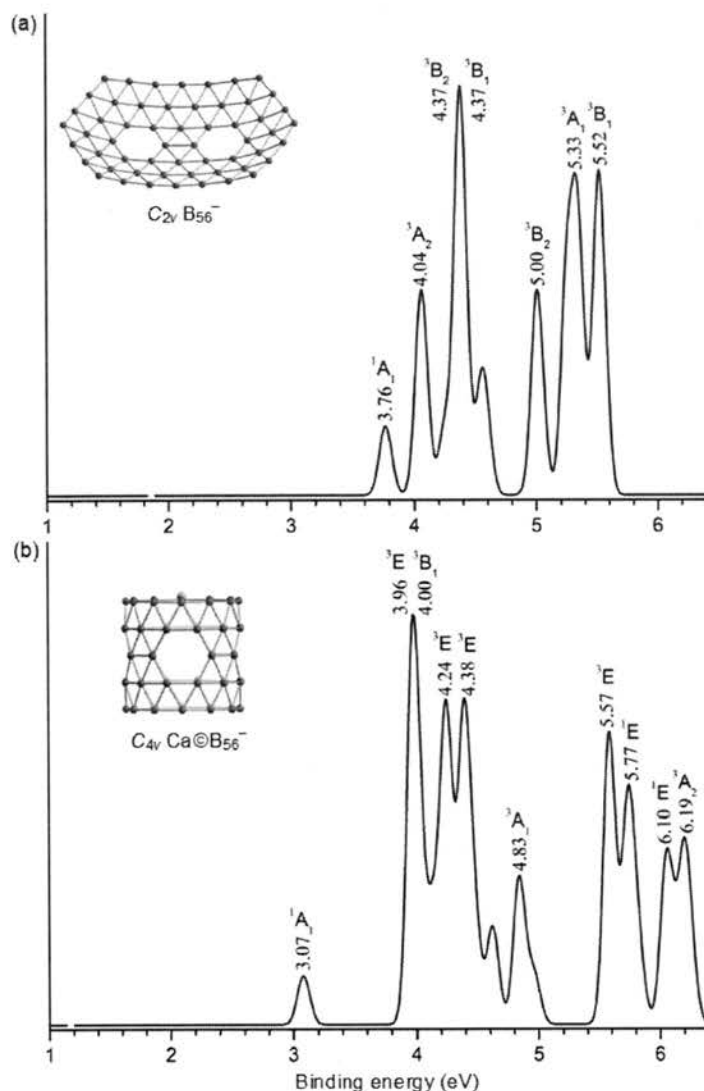

 图 10.9 PBE0 方法下 $C_{2v} B_{56}^-$ (a) 与 $C_{4v} Ca@B_{56}^-$ (b) 的 PES 模拟光谱。

 Fig. 10.9 Simulated PES spectra of $C_{2v} B_{56}^-$ (a) and $C_{4v} Ca@B_{56}^-$ (b) at PBE0.

10.3.5 光电子能谱模拟

实验光电子能谱(PES)与从头算理论研究相结合是表征新颖硼团簇的有效方法。我们在PBE0水平计算了 $C_{2v} B_{56}$ (A-1) 和 $C_{4v} Ca@B_{56}$ (B-1) 相应负一价结构的垂直激发能并模拟了它们的 PES 光谱(图 10.9)。如图 10.9.a 所示, $C_{2v} B_{56}^-$ 具有较高第一垂直剥离能为 3.76 eV, 其模拟 PES 光谱与之前报道的准平面 $C_s B_{40}^-$ (VDE=3.60 eV) 的光谱相似。而引入一个钙原子后, 五环管 $C_{4v} Ca@B_{56}^-$ 的光谱却截然不同。如图 10.9.b

所示, C_{4v} Ca@B₅₆⁻ 具有较低 VDE (3.07 eV) 和较大能隙 (0.89 eV), 该值与 C_{4v} Ca@B₅₆ (B-1) 的 HOMO-LUMO 能隙相吻合。更加有趣的是, 五环管 C_{4v} Ca@B₅₆⁻ 的 PES 光谱与第一个硼球烯 D_{2d} B₄₀⁻ 的光谱具有某种相似性。这些结果进一步证明了 C_{2v} B₅₆⁻ 与 C_{4v} Ca@B₅₆⁻ 的 2D 到 3D 结构转变。

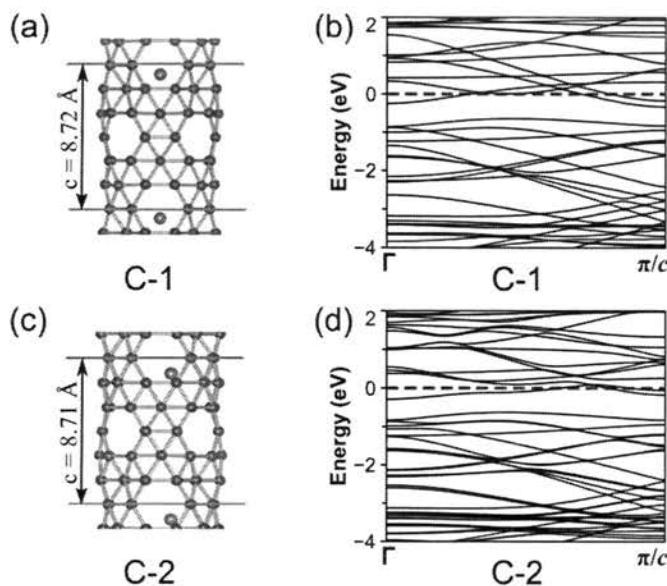


图 10.10 P_4 (C_4) 对称性的 Ca@BNT_(4,0) 与 P_1 (C_1) 对称性的 Ca@BNT_(4,0) 的优化结构(a, c)和能带结构(b, d), 并标注 z 方向的晶格常数 c。

Fig. 10.10 Optimized geometries (a and c) and band structures (b and d) of Ca@BNT_(4,0) with P_4 (C_4) symmetry and Ca@BNT_(4,0) with P_1 (C_1) symmetry, with the lattice parameters c in z direction indicated.

10.3.6 α -金属硼管烯的研究

以 C_{4v} Ca@B₅₆ (B-1) 作为胚胎, 我们搭建了对称性为 P_4 且有金属中心的 α -硼纳米管 Ca@BNT_(4,0) (C-1) (图 10.10.a)。该纳米管的直径为 6.55 Å 且在 z 方向的晶格常数 $c=8.72$ Å。与半导体 α -硼纳米管 BNT_(4,0) (在 PBE 和 GGA^[230] 水平带隙分别为 0.69 和 0.75 eV) 相比 (图 10.11), Ca@BNT_(4,0) (C-1) 是金属性的。如图 10.10.b 所示, Ca@BNT_(4,0) (C-1) 的能带结构图中有几条带穿过费米面, 表明了 C-1 的金属性。该结果表明通过金属掺杂可以有效地改变硼纳米管的输运性质。基于平面金属硼墨烯 CoB₁₈⁻ 和笼状金属硼球烯 M@B₄₀ (M=Ca, Sr) 的概念地提出, 并且考虑到 Ca@BNT_(4,0) (C-1) 与它们

的成键模式的相似性,我们将金属中心管 $\text{Ca}@\text{BNT}_{(4,0)}$ (**C-1**)命名为 α -金属管烯。需要注意的是,钙原子轻微偏离中心位置且对称性为 P_1 的 $\text{Ca}@\text{BNT}_{(4,0)}$ (**C-2**)(图 10.10.c)比 $\text{Ca}@\text{BNT}_{(4,0)}$ (**C-1**)的总能量略低一些(每个单胞 0.22 eV)。这两个具有轻微不同几何结构的 α -金属硼管烯(图 10.10.b 和 10.9.d)的能带结构非常相似,表明金属供体位置的轻微变动对 α -金属硼管烯的结构和导电性并无明显地改变。

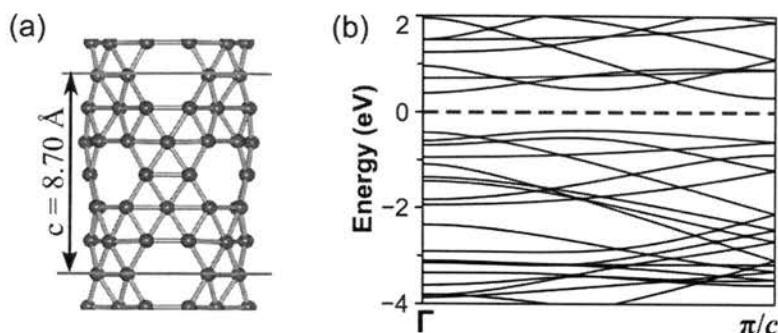


图 10.11 $\alpha\text{-BNT}_{(4,0)}$ 的几何和能带结构。

Fig. 10.11 Geometry (a) and band structure (b) of $\alpha\text{-BNT}_{(4,0)}$.

10.4 本章小结

本章基于大量的第一性原理计算,我们研究了准平面 $\text{C}_{2v}\text{B}_{56}$ (**A-1**)和碱土金属掺杂的三维芳香性的五环管状 $\text{Ca}@\text{B}_{56}$ (**B-1**)。五环管 $\text{Ca}@\text{B}_{56}$ (**B-1**)是 α -金属硼管烯 $\text{Ca}@\text{BNT}_{(4,0)}$ (**C-1**)的胚胎。三维芳香 $\text{Ca}@\text{B}_{56}$ (**B-1**)的强稳定性来源于其独特的成键模式,即覆盖管表面 σ 骨架的完美离域 π 体系。金属内嵌硼球烯笼子形成金属硼球烯、金属嵌入平面硼墨烯形成金属硼墨烯以及金属置入硼纳米管形成金属硼管烯,可以有效地增强这些硼纳米结构的化学稳定性并调整它们的输运性能。金属稳定的硼纳米结构未来可与碳纳米材料互相补充,期待进一步理论和实验方面的相关研究。

第五部分 总结与展望

第十一章 总结与展望

11.1 本论文主要结论

本论文结合第一性原理理论计算与实验光电子能谱,研究了 $\text{B}_3\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{0/-}$ 和 $\text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 以及金属(锂及金)掺杂修饰的 B_2O_3 团簇;在理论水平预测了 $\text{B}_5\text{O}_5^{+/0/-}$ 以及更大尺寸的等硼氧的 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ 团簇;研究了基于 H/BO 等瓣相似性的 $\text{B}_{26}\text{H}_8^{0/2+}$ 和 B_{26}H_6 ;通过掺杂碱金属和碱土金属,实现了硼团簇由准平面 B_{36} 到笼状 Li_4B_{36} 以及 $\text{Li}_2\text{[Ca@B}_{36}\text{]}$ 等的转变;通过引入碱土金属研究了从准平面 B_{56} 到管状 Ca@B_{56} 的结构变化。对所得到的所有结构都进行了热力学、动力学以及光谱性质的研究。本论文主要结论如下:

1. 通过光电子能谱、全局极小结构搜索以及电子结构计算相结合的手段研究了 $\text{B}_3\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{0/-}$ 以及 $\text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 团簇的电子、结构和成键特性。 B_3O_3^- 是一个 V 型结构, $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 包含非对称的 OB-B-OBO 链,中心 B 分别连接端 H、BO 和 OBO。 B_4O_4 中性团簇和 B_4O_4^- 阴离子团簇的全局极小结构分别为: Y 型 C_s 的阴离子结构和菱形 D_{2h} 的中性结构。分子轨道分析、电子定域函数与适配性自然密度划分分析相结合揭示了 C_s $\text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 和 C_s $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^-$ 中存在 3c-4e ω 超键,具有菱形 B_2O_2 单元的 C_{2v} B_3O_3 、 C_{2v} $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}$ 和 D_{2h} $\text{B}_4\text{O}_4^{0/-}$ 含有菱形 4c-4e σ 键。得到的这些成键对于认识结构的本质以及设计新结构具有重要指导意义。

2. 大量第一性原理计算表明, B_5O_5^+ 和 B_5O_5 具有几乎相同的结构骨架。二者都包含一个 B_3O_3 环和两个端 BO 单元,分别可写作 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{BO})_2^+$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{BO})_2$ 。异于中性和阳离子的结构, B_5O_5^- 阴离子团簇具有三维全局极小结构,是与氯甲烷或甲基氯(CH_3Cl)对应的硼氧团簇。该研究结果表明一个电子可以显著影响一个分子体系的结构和电子特性。更大尺寸的等硼氧 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇呈管状结构,可看作是由一维 $(\text{BO})_2$ 单链卷曲而成。这些团簇不含传统端 $\text{B}=\text{O}$, 而是由 n 个 BO 单元聚合成环而得。

3. 对一系列锂和金掺杂修饰的硼氧团簇 B_2O_3^- 、 LiB_2O_3^- 、 AuB_2O_3^- 、 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^-$ 和它们相应的中性团簇的研究表明,通过金属中心掺杂硼氧团簇可以改变它们的结构。PES 所测得的 B_2O_3 、 LiB_2O_3 、 AuB_2O_3 和 LiAuB_2O_3 的电子亲和能分别为 1.45 ± 0.08 、 4.25 ± 0.08 、 6.05 ± 0.08 和 2.40 ± 0.08 eV。对这些团簇的电子和结构特性以及化学成键的研究揭示出这些团簇一些有趣的特征。在 $\text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 中存在共价金,

即其中的 B-Au 键是共价键。 LiB_2O_3 和 AuB_2O_3 较高的电子亲和能(分别为 4.25 和 6.05)揭示出二者与卤素的相似性, 分别称为超卤素和飘卤素。 $\text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 的 OBO 单元中具有双重 3c-4e π 超键。

4. 对 $D_{2h} \text{B}_{26}\text{H}_8$, $D_{2h} \text{B}_{26}\text{H}_8^{2+}$ 和 $C_{2h} \text{B}_{26}\text{H}_6$ 进行的系统密度泛函理论方法研究进一步揭示了 H/BO 的等瓣相似性。对这些由硼硼双链包围且中间含有相邻六边形孔洞的最小平面硼氢团簇的研究可用来指导研究单层硼片(MLBS)的成长机理。

5. 基于大量第一性原理计算, 本论文提出了土星状外挂金属硼球烯 $\text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 、 $\text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ 和 $\text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ 团簇, 同时还预测了笼状 $D_{2h} \text{Li}_2\&[\text{Ca}@\text{B}_{36}]$ 、 $C_{2v} \text{Li}_3\&[\text{Ca}@\text{B}_{36}]^+$ 以及 $D_{2h} \text{Li}_4\&[\text{Ca}@\text{B}_{36}]^{2+}$ 的结构。通过引入锂作为电子供体, 笼状 B_{36}^{4-} 被稳定下来, 预测了从准平面 B_{36} 到笼状结构的转变。作为典型的外挂电子转移复合物, $D_{2h} \text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 、 $C_{2v} \text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ 以及 $T_h \text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ 具有 44 对离域 3c-2e σ 键和 12 对离域 5c-2e π 键, 这些键均匀地分布于笼子表面, 符合硼球烯家族的 $\sigma+\pi$ 双离域成键模式。

6. 对于 B_{56} 而言, 其稳定结构为准平面 $C_{2v} \text{B}_{56}$, 该结构的 π 成键方式与 $\text{C}_{38}\text{H}_{16}$ 相似, 具有岛芳香性和全局芳香性。本论文对 B_{56} 结构进行碱土金属掺杂得到了五环管状电子转移复合物 $\text{Ca}@\text{B}_{56}$ 。 $\text{Ca}@\text{B}_{56}$ 具有三维芳香性且可认为是金属修饰的 α -硼纳米管 $\text{Ca}@\text{BNT}(4,0)$ 的胚胎, 其中 $\text{Ca}@\text{BNT}(4,0)$ 可由 α -硼层卷曲而成。五环管状 $C_{4v} \text{Ca}^{2+}@\text{B}_{56}^{2-}$ 的管子表面具有 σ 键以及覆盖表面的离域 π 键。金属内嵌硼球烯笼子形成金属硼球烯、金属嵌入平面硼墨烯形成金属硼墨烯以及金属置入硼纳米管形成金属硼管烯, 可以有效地增强这些硼纳米结构的化学稳定性并调整它们的性能。

11.2 本论文主要创新点

1. 本论文扩大了 B_nO_n ($n=1-6$) 家族, 研究了更大尺寸的管状 $\text{B}_{2n}\text{O}_{2n}$ ($n \geq 6$) 团簇。系列研究结果揭示了这些团簇独特的结构与新颖的成键模式, 实验上首次确认“o”键的存在, 进一步丰富了硼羰基化学。

2. 对 $\text{B}_2\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{LiB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 、 $\text{AuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 和 $\text{LiAuB}_2\text{O}_3^{0/-}$ 的研究表明, 通过金属掺杂硼氧团簇可有效地改变硼氧团簇的结构, 得到具有新颖电子特性如“ ω ”键、超卤素电子结构的团簇。

3. 通过引入锂原子作为笼状 B_{36}^{4-} 的电子供体, 预测了从准平面 B_{36} 到笼状 $D_{2h} \text{Li}_4\&\text{B}_{36}$ 、 $C_{2v} \text{Li}_5\&\text{B}_{36}^+$ 以及 $T_h \text{Li}_6\&\text{B}_{36}^{2+}$ 的结构转变, 把硼球烯家族扩大到 B_{36}^{4-} 。

4. 通过碱土金属掺杂平面 B_{56} 可得到五环管状 $Ca@B_{56}$, 预测了从平面硼团簇到管状金属掺杂硼团簇的结构转变。

11.3 工作展望

本论文有关小尺寸和中等尺寸的等硼氧硼氧团簇以及金属掺杂的硼氧团簇的研究丰富了硼碳基化学, 同时也为接下来的研究提供了新的思路。于一些已经报道的裸硼团簇中引入供电子的金属原子可以得到一些新颖的结构, 这对于下一步设计金属掺杂硼团簇新结构并研究其相关性质很重要。因此关于缺电子硼所形成的一系列物种仍然有很大的研究空间。基于此, 在接下来的后续工作中, 将重点从以下几方面展开:

1. 硼氧团簇中嵌入金属中心, 可以有效地改变硼氧团簇的结构, 得到具有新颖电子特性和化学活性的团簇。接下来可以设计类似的团簇, 研究它们的性质, 并邀请实验方合作共同展开研究。同时还可通过一些非金属元素对硼氧团簇进行改性, 从而进一步丰富硼碳基化学。

2. 金属内嵌硼球烯笼子形成金属硼球烯、金属嵌入平面硼墨烯形成金属硼墨烯以及金属置入硼纳米管形成金属硼管烯, 可以有效地增强这些硼纳米结构的化学稳定性。基于这样的思路, 对于一些稳定性较差但结构有趣的硼团簇, 我们可以通过引入金属将其稳定下来, 并研究其性质。

3. 共价有机骨架(Covalent Organic Frameworks, COFs)材料是由有机配体和硼氧团簇通过强共价键组装而成的配位聚合物。当前我们对于含有 B_3O_3 六元环硼氧团簇的研究初步表明以其作为基本单元设计一些 COFs 材料的可行性。对这些材料不仅可以在理论水平展开研究, 同时未来可以在实验方面通过缩合反应等进行新材料的制备。

参考文献

- [1] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, V. G. Zakrzewski, Photoelectron spectroscopy and *ab initio* study of B_3^- and B_4^- anions and their neutrals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9319-9328.
- [2] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, Electronic structure and chemical bonding of B_5^- and B_5 by photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7917-7924.
- [3] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, E. Steiner, P. W. Fowler, Structure and bonding in B_6^- and B_6 : Planarity and antiaromaticity [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 1359-1369.
- [4] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in B_7^- and B_7 [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 3509-3517.
- [5] H.-J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, Hepta- and octacoordinate boron in molecular wheels of eight- and nine-atom boron clusters: Observation and confirmation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 6004-6008.
- [6] A. N. Alexandrova, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, 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.
- [7] H.-J. Zhai, B. Kiran, J.-Li, L.-S. Wang, Hydrocarbon analogues of boron clusters—planarity, aromaticity and antiaromaticity [J]. *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 827-833.
- [8] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, A photoelectron spectroscopic and theoretical study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : An all-boron naphthalene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7244-7246.
- [9] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, 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**, 054313.
- [10] C. Romanescu, D. J. Harding, A. Fielicke, L.-S. Wang, Probing the structures of neutral boron clusters using infrared/vacuum ultraviolet two color ionization: B_{11} , B_{16} , and B_{17} , [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 014317.

- [11] W. Huang, A. P. Sergeeva, H.-J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, A concentric planar doubly π -aromatic B_{19}^- cluster [J]. *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 202-206.
- [12] B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai, S. Yoo, X.-C. Zeng, L.-S. Wang, Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B_{20} as the embryo of single-walled boron nanotubes [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 961-964.
- [13] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2811-2866.
- [14] Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, A. P. Sergeeva, L.-S. Wang, 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.
- [15] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, B_{22}^- and B_{23}^- : All-boron analogues of anthracene and phenanthrene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18065-18073.
- [16] I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, A combined photoelectron spectroscopy and *ab initio* study of the quasi-planar B_{24}^- cluster [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 144307.
- [17] Z. A. Piazza, I. A. Popov, W.-L. Li, R. Pal, X.-C. Zeng, A. I. Boldyrev, 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.
- [18] W.-L. Li, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, L.-S. Wang, $[B_{30}]^-$: A quasiplanar chiral boron cluster [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 5540-5545.
- [19] W.-L. Li, Q. Chen, W.-J. Tian, H. Bai, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: A new and more flexible structural motif for borophene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12257-12260.
- [20] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, Planar hexagonal B_{36} as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets [J]. *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3113.
- [21] Q. Chen, G.-F. Wei, W.-J. Tian, H. Bai, Z.-P. Liu, H.-J. Zhai, 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.

- [22] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, Y.-W. Mu, G.-F. Wei, Z.-P. Liu, J. Li, S.-D. Li, L.-S. Wang, Observation of an all-boron fullerene [J]. *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 727-731.
- [23] Q. Chen, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, S.-Y. Zhang, H.-S. Hu, H. Bai, H.-R. Li, W.-J. Tian, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, J. Li, L.-S. Wang, Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene [J]. *ACS Nano*, 2015, **9**, 754-760.
- [24] I. Boustani, A. Rubio, J. A. Alonso, *Ab initio* study of B₃₂ clusters: Competition between spherical, quasipolar and tubular isomers [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **311**, 21-28.
- [25] F.-Y. Tian, Y.-X. Wang, The competition of double-, four-, and three-ring tubular B_{3n} (n=8-32) nanoclusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024903.
- [26] L. Hanley, J. L. Whitten, 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.
- [27] L. Hanley, S. L. Anderson, Oxidation of small boron cluster ions (B⁺₁₋₁₃) by oxygen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2848-2860.
- [28] P. A. Hintz, M. B. Sowa, S. A. Ruatta, S. L. Anderson, Reactions of boron cluster ions (B⁺_n, n=2-24) with N₂O: No versus NN bond activation as a function of size [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 6446-6458.
- [29] L. Hanley, J. L. Whitten, S. L. Anderson, Interaction of boron cluster ions with water: Single collision dynamics and sequential etching [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 292-303.
- [30] S. A. Ruatta, P. A. Hintz, S. L. Anderson, Boron cluster ion oxidation: Reactions with CO₂, dissociation of boron cluster oxide (B_nO⁺) ions, and sequential oxidation [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 2833-2847.
- [31] M. B. Sowa-Resat, J. Smolanoff, A. Lapicki, S. L. Anderson, Interaction of small boron cluster ions with HF, [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9511-9522.
- [32] I. Boustani, Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 135-140.
- [33] A. Ricca, C. W. Bauschlicher Jr, The structure and stability of B_n⁺ clusters [J]. *Chem. Phys.*, 1996, **208**, 233-242.
- [34] I. Boustani, Systematic *ab initio* investigation of bare boron clusters: Mdetermination

- of the geometry and electronic structures of B_n ($n=2-14$) [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 16426-16438.
- [35] F.-L. Gu, X.-M. Yang, A.-C. Tang, H.-J. Jiao, P. v. R. Schleyer, Structure and stability of B_{13}^+ clusters [J]. *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 203-214.
- [36] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, The curiously stable cluster and its neutral and anionic counterparts: The advantages of planarity [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 397-403.
- [37] S. J. La Placa, P. A. Roland, J. J. Wynne, Boron clusters (B_n , $n=2-52$) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 163-168.
- [38] Q. Chen, S.-Y. Zhang, H. Bai, W.-J. Tian, T. Gao, H.-R. Li, C.-Q. Miao, Y.-W. Mu, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Cage-like B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : New chiral members of the borospherene family [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8160-8164.
- [39] Y.-J. Wang, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, T. Jian, Q. Chen, X.-R. You, T. Ou, X.-Y. Zhao, H.-J. Zhai, S.-D. Li, J. Li, L.-S. Wang, Observation and characterization of the smallest borospherene, B_{28}^- and B_{28} [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 064307.
- [40] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. *Nature*, 2009, **457**, 863-867.
- [41] J. Tian, C. Hui, L. Bao, C. Li, Y. Tian, H. Ding, H.-J. Gao, Patterned boron nanowires and field emission properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 083101.
- [42] D. M. Zhu, E. Kisi, Synthesis and characterization of boron/boron oxide nanorods [J]. *J. Aust. Ceram. Soc.* 2009, **45**, 49.
- [43] T.-T. Xu, J.-G. Zheng, Wu, A. W. Nicholls, J. R. Roth, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, Crystalline boron nanoribbons: Synthesis and characterization [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**, 963-968.
- [44] Y. Ding, X.-B. Yang, J. Ni., Electronic structures of boron nanoribbons [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 043107.
- [45] 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, N. P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs [J]. *Science*, 2015, **350**, 1513-1516.
- [46] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, K.

- Wu, Experimental realization of two-dimensional boron sheets [J]. *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 563-568.
- [47] I. Boustani, A. Quandt, E. Hernández, A. Rubio, New boron based nanostructured materials [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3176-3185.
- [48] H. Tang, S. Ismail-Beigi, Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 115501.
- [49] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadch, B. I. Yakobson, Polymorphism of two-dimensional boron [J]. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2441-2445.
- [50] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang, X. C. Zeng, Two-dimensional boron monolayer sheets [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**, 7443-7453.
- [51] X. Yu, L. Li, X.-W. Xu, C.-C. Tang, Prediction of two-dimensional boron sheets by particle swarm optimization algorithm [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20075-20079.
- [52] H.-G. Lu, S.-D. Li, Three-chain B_{6n+14} cages as possible precursors for the syntheses of boron fullerenes [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 224307.
- [53] I. Boustani, A. Quandt, Nanotubules of bare boron clusters: *Ab initio* and density functional study [J]. *Europhys. Lett.*, 1997, **39**, 527.
- [54] A. Gindulytė, W. N. Lipscomb, L. Massa, Proposed boron nanotubes [J]. *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6544-6545.
- [55] D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. Zhu, L. Pfefferle, Synthesis of pure boron single-wall nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3967-3969.
- [56] H.-J. Zhai, Q. Chen, H. Bai, S.-D. Li, L.-S. Wang, Boronyl chemistry: The BO group as a new ligand in gas-phase clusters and synthetic compounds [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2435-2445.
- [57] J. D. Mackenzie, Structure of liquid boron trioxide [J]. *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1875-1878.
- [58] R. J. Doyle, High-molecular-weight boron oxides in the gas phase [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4120-4126.
- [59] P. G. Wenthold, J. B. Kim, K.-L. Jonas, W. C. Lineberger, An experimental and computational study of the electron affinity of boron oxide [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4472-4474.

- [60] H.-J. Zhai, L.-M. Wang, S.-D. Li, L.-S. Wang, Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO^- and BO_2^- : A joint experimental and theoretical study [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1030-1035.
- [61] H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, Boronyls as key structural units in boron oxide clusters: $\text{B}(\text{BO})_2^-$ and $\text{B}(\text{BO})_3$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9254-9255.
- [62] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, $\text{B}_2(\text{BO})_2^{2-}$ diboronyl diborene: A linear molecule with a triple boron-boron bond [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2573-2579.
- [63] Q. Chen, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, Probing the structures and chemical bonding of boron-boronyl clusters using photoelectron spectroscopy and computational chemistry: $\text{B}_4(\text{BO})_n^-$ ($n=1-3$) [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 044307.
- [64] M. L. Drummond, V. Meunier, B. G. Sumpter, Structure and stability of small boron and boron oxide clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 6539-6551.
- [65] M. T. Nguyen, M. H. Matus, V. T. Ngan, D. J. Grant, 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.
- [66] T. B. Tai, M. T. Nguyen, 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.
- [67] W. N. Lipscomb, The boranes and their relatives [J]. *Science*, 1977, **196**, 1047-1055.
- [68] H.-J. Zhai, J.-C. Guo, S.-D. Li, L.-S. Wang, Bridging $\eta^2\text{-BO}$ in $\text{B}_2(\text{BO})_3^-$ and $\text{B}_3(\text{BO})_3^-$ clusters: Boronyl analogs of boranes [J]. *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2549-2553.
- [69] J.-C. Guo, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Face-capping $\mu^3\text{-BO}$ in $\text{B}_6(\text{BO})_7^-$: Boron oxide analogue of B_6H_7^- with rhombic 4c-2e bonds [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 11587-11591.
- [70] T. R. Burkholder, L. Andrews, Reactions of boron atoms with molecular oxygen. Infrared spectra of BO , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , and BO_2^- in solid argon [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 8697-8709.
- [71] D.-Z. Li, H. Bai, Q. Chen, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, 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.
- [72] L. Barton, F. Grimm, R. F. Porter, Boroxine: A simplified preparation [J]. *Inorg.*

Chem., 1966, **5**, 2076-2078.

[73] F. A. Grimm, L. Barton, R. F. Porter, Vibrational analysis of gaseous boroxine [J]. *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1309-1316.

[74] C.-H. Chang, R. F. Porter, S. H. Bauer, Molecular structure of boroxin, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, determined by electron diffraction [J]. *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1689-1693.

[75] J. A. Tossell, P. Lazzeretti, Calculation of the structure, vibrational spectra, and polarizability of boroxine, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, a model for boroxol rings in vitreous B_2O_3 [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1723-1724.

[76] K. L. Bhat, G. D. Markham, J. D. Larkin, C. W. Bock, Thermodynamics of boroxine formation from the aliphatic boronic acid monomers $\text{R}-\text{B}(\text{OH})_2$ ($\text{R}=\text{H}$, H_3C , H_2N , HO , and F): A computational investigation [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 7785-7793.

[77] A. Kaldor, R. F. Porter, Matrix isolation study of borazine and boroxine. Vibrational analysis [J]. *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 775-785.

[78] S. Bauer, The structures of the hydrides of boron. Iv. B_2NH_7 and $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. The structure of dimethylamine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 524-530.

[79] B. L. Crawford Jr, J. T. Edsall, Infra-red and raman spectra of polyatomic molecules vi. Triborine triamine, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 223-232.

[80] P. W. Fowler, E. Steiner, Ring currents and aromaticity of monocyclic π -electron systems C_6H_6 , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}_3$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$, C_5H_5^- , C_7H_7^+ , $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$, and C_6F_6 [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 1409-1413.

[81] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, H.-J. Zhai, 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.

[82] H.-J. Zhai, C.-Q. Miao, S.-D. Li, L.-S. Wang, On the analogy of $\text{B}-\text{BO}$ and $\text{B}-\text{Au}$ chemical bonding in B_{11}O^- and B_{10}Au^- clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 12155-12161.

[83] H. Bai, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, Photoelectron spectroscopy of aromatic compound clusters of the B_{12} all-boron benzene: B_{12}Au^- and $\text{B}_{12}(\text{BO})^-$ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9646-9653.

[84] C.-Q. Miao, H.-G. Lu, S.-D. Li, Covalent bonding in $\text{Au}(\text{BO})_2^-$ and $\text{Au}(\text{BS})_2^-$ [J]. *J. Clust. Sci.*, 2013, **24**, 233-241.

- [85] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, Oxoboryl complexes: Boron–oxygen triple bonds stabilized in the coordination sphere of platinum [J]. *Science*, 2010, **328**, 345-347.
- [86] H.-S. Wu, H. Jiao, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, Monocyclic boron carbonyls: Novel aromatic compounds [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4428-4429.
- [87] S.-D. Li, C.-Q. Miao, J.-C. Guo, G. M. Ren, Carbon boronyls: Species with higher viable possibility than boron carbonyls at the density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 799-802.
- [88] (a) C. J. Barden, H. F. Schaefer, Quantum chemistry in the 21st century (Special Topic Article) [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1405-1423. (b) R. L. Flurry, Quantum chemistry: An introduction, Prentice Hall, 1983.
- [89] R. H. A. Eade, M. A. Robb, Direct minimization in mc scf theory. The quasi-newton method [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 362-368.
- [90] D. Hegarty, M. A. Robb, Application of unitary group methods to configuration interaction calculations [J]. *Mol. Phys.*, 1979, **38**, 1795-1812.
- [91] B. G. Johnson, M. J. Fisch, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7429-7442.
- [92] J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, Density functional methods in chemistry, Springer Science & Business Media, 2012.
- [93] J. J. Kaufman, D. Salahub, 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. Quant. Chem.*, 1978, **14**, 515-518.
- [94] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, **14**, 545-560.
- [95] G. D. Purvis III, 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. C. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**.
- [97] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.

- [98] M. Bühl, M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, The DFT route to nmr chemical shifts [J]. *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 91-105.
- [99] J. Gräfenstein, D. Cremer, The combination of density functional theory with multi-configuration methods—CAS-DFT [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **316**, 569-577.
- [100] J. A. Pople, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, Kohn-sham density-functional theory within a finite basis set [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **199**, 557-560.
- [101] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, Doubly hybrid meta dft: New multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4786-4791.
- [102] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
- [103] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
- [104] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters :The PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
- [105] Y. Zhao, O. Tishchenko, D. G. Truhlar, How well can density functional methods describe hydrogen bonds to π acceptors? [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 19046-19051.
- [106] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, Adiabatic connection for kinetics [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 4811-4815.
- [107] B. Averkiev, Geometry and electronic structure of doped clusters via the coalescence kick method. 2009.
- [108] D. J. Wales, J. P. K. Doye, Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111-5116.
- [109] D. J. Wales, H. A. Scheraga, Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules [J]. *Science*, 1999, **285**, 1368-1372.
- [110] 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.
- [111] S. Goedecker, W. Hellmann, T. Lenosky, Global minimum determination of the born-oppenheimer surface within density functional theory [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**,

055501.

- [112] C. Shang, Z.-P. Liu, Stochastic surface walking method for structure prediction and pathway searching [J]. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2013, **9**, 1838-1845.
- [113] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing [J]. *Science*, 1983, **220**, 671-680.
- [114] F. Weinhold, J. E. Carpenter, in *The structure of small molecules and ions* (Eds.: R. Naaman, Z. Vager), Springer US, Boston, MA, 1988, 227-236.
- [115] W. Lipscomb, Nobel prize lecture [J]. *Science*, 1977, **196**, 1047.
- [116] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, "Developing paradigms of chemical bonding: Adaptive natural density partitioning [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5207-5217.
- [117] P. K. Ghosh, Introduction to photoelectron spectroscopy, Wiley, 1983.
- [118] J. Nicholas, S. Sinogeikin, J. Kieffer, J. Bass, Spectroscopic evidence of polymorphism in vitreous B_2O_3 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 215701.
- [119] W.-J. Tian, H.-G. Xu, X.-Y. Kong, Q. Chen, W.-J. Zheng, H.-J. Zhai, 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.
- [120] G. Ferlat, T. Charpentier, A. P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas, F. Mauri, Boroxol rings in liquid and vitreous B_2O_3 from first principles [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 065504.
- [121] Q. Chen, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Chemical bonding in electron-deficient boron oxide clusters: Core boronyl groups, dual 3c-4e hypervalent bonds, and rhombic 4c-4e bonds [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 7274-7279.
- [122] T. B. Tai, 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.
- [123] X.-J. Feng, Y.-H. Luo, X. Liang, L.-X. Zhao, T.-T. Cao, Theoretical study of structure and stability of B_2O and B_nO_2 clusters [J]. *J. Clust. Sci.*, 2008, **19**, 421-433.
- [124] H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, Methylboron oxide, H_3CBO [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989, **28**, 88-90.
- [125] H. Bock, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, Methylboroxid H_2CBO [J]. *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 77-78.

- [126] R. F. Porter, W. P. Sholette, Stabilities of gaseous boroxine and its fluoro derivatives [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 198-199.
- [127] W. P. Sholette, R. F. Porter, Mass spectrometric study of high temperature reactions in the boron-hydrogen-oxygen system1 [J]. *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 177-182.
- [128] M. Sobczyk, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, Are HBO^- and BOH^- electronically stable? [J]. *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 1259-1265.
- [129] N. J. DeYonker, S. Li, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, T. D. Crawford, R. A. King, K. A. Peterson, Application of equation-of-motion coupled-cluster methods to low-lying singlet and triplet electronic states of HBO and BOH [J]. *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 234316.
- [130] E. R. Lory, R. F. Porter, Infrared spectrum of matrix-isolated HBO [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6301-6302.
- [131] Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hirota, Detection of HBO by discharge Modulated infrared diode laser spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **131**, 205-208.
- [132] Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota, Detection and equilibrium molecular structure of a short-lived molecule, HBO, by microwave spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **135**, 441-445.
- [133] Y. Kawashima, Y. Endo, E. Hirota, Microwave spectrum, molecular structure, and force field of HBO [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **133**, 116-127.
- [134] H.-G. Xu, Z.-G. Zhang, Y. Feng, J. Yuan, Y. Zhao, W.-J. Zheng, Vanadium-doped small silicon clusters: Photoelectron spectroscopy and density-functional calculations [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **487**, 204-208.
- [135] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H.-J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 224304.
- [136] M. Saunders, Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface [J]. *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 621-626.
- [137] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 533-540.
- [138] R. A. Kendall, T. H. Dunning, 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.

[139] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11113-11123.

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

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

[142] E. Glendening, J. Badenhoop, A. Reed, J. Carpenter, J. Bohmann, C. Morales, F. Weinhold, Theoretical chemistry institute. University of Wisconsin, Madison, 2001.

[143] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.

[144] W.-J. Tian, X.-R. You, D.-Z. Li, T. Ou, Q. Chen, H.-J. Zhai, S.-D. Li, A first-principles study on the $B_5O_5^{+0}$ and $B_5O_5^-$ clusters: The boron oxide analogs of $C_6H_5^{+0}$ and CH_3Cl [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 064303.

[145] T. Ou, W.-J. Tian, X.-R. You, Y.-J. Wang, K. Wang, H.-J. Zhai, On the structure and bonding in the $B_4O_4^+$ cluster: A boron oxide analogue of the 3,5-dehydrophenyl cation with σ and π double aromaticity [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 29697-29706.

[146] W.-J. Tian, L.-J. Zhao, Q. Chen, T. Ou, H.-G. Xu, W.-J. Zheng, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Photoelectron spectroscopy of $B_4O_4^-$: Dual 3c-4e π hyperbonds and rhombic 4c-4e σ -bond in boron oxide clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 134305.

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

[148] D.-Z. Li, L.-J. Zhang, T. Ou, H.-X. Zhang, L. Pei, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Ternary $B_2X_2H_2$ (X=O and S) rhombic clusters and their potential use as inorganic ligands in sandwich-type $(B_2X_2H_2)_2Ni$ complexes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 16798-16804.

[149] H. Bai, Q. Chen, H. J. Zhai, S. D. Li, Endohedral and exohedral metalloborospherenes: $M@B_{40}$ (M=Ca, Sr) and $M\&B_{40}$ (M=Be, Mg) [J]. *Angew. Chem.*, 2015, **54**, 941-945.

- [150] D. Peiris, A. Lapicki, S. L. Anderson, R. Napora, D. Linder, M. Page, Boron oxide oligomer collision-induced dissociation: Thermochemistry, structure, and implications for boron combustion [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 9935-9941.
- [151] W.-Z. Yao, J.-C. Guo, H.-G. Lu, S.-D. Li, T_d B(BO) $_4^-$: A tetrahedral boron oxide cluster analogous to boron hydride td BH $_4^-$ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2561-2564.
- [152] S. De, A. Willand, M. Amsler, P. Pochet, L. Genovese, S. Goedecker, Energy landscape of fullerene materials: A comparison of boron to boron nitride and carbon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 225502.
- [153] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, 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.
- [154] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454-464.
- [155] W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, Computational methods for the one-particle green's function [J]. *Comput. Phys. Rep.*, 1984, **1**, 57-125.
- [156] V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1995, **53**, 583-590.
- [157] J. V. Ortiz, in *Advances in quantum chemistry*, Academic Press, 1999, **35**, 33-52.
- [158] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, Reduction of a boron–nitrogen 1,3-butadiene analogue: Evidence for a strong B-B π -bond [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 1082-1083.
- [159] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, Boron-boron double bonding in the species [B $_2$ R $_4$] $_2^-$: Synthesis and structure of [{(Et $_2$ O)Li} $_2$ {Mes $_2$ BB(Mes)Ph}], a diborane(4) dianion analog of a substituted ethylene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2715-2717.
- [160] P. Pyykkö, M. Atsumi, Molecular double-bond covalent radii for elements Li–E112 [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 12770-12779.
- [161] W.-I. Li, C. Romanescu, T. Jian, L.-S. Wang, Elongation of planar boron clusters by hydrogenation: Boron analogues of polyenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**,

13228-13231.

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

[163] X. G. Zhao, S. C. Tucker, D. G. Truhlar, Solvent and secondary kinetic isotope effects for the microhydrated Sn_2 reaction of $Cl-(H_2O)_n$ with CH_3Cl [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 826-832.

[164] H. J. Böhm, R. Ahlrichs, P. Scharf, H. Schiffer, Intermolecular potentials for CH_4 , CH_3F , CHF_3 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_3CN , and CO_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 1389-1395.

[165] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110): A Mechanism not involving H_2O [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 7626-7631.

[166] T. N. Truong, E. V. Stefanovich, Hydration effects on reaction profiles: An *ab initio* dielectric continuum study of the $S(N)_2Cl^- + CH_3Cl$ reaction [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14700-14706.

[167] D. C. Clary, J. Palma, Quantum dynamics of the walden inversion reaction $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 575-583.

[168] W. N. Lipscom, Bonding in boron hydrides [J]. *Pure Appl. Chem.*, 1972, **29**, 493-512.

[169] I. A. Popov, T. Jian, G. V. Lopez, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, Cobalt-centred boron molecular drums with the highest coordination number in the CoB_{16}^- cluster [J]. *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8654.

[170] T. Jian, W.-L. Li, I. A. Popov, G. V. Lopez, X. Chen, A. I. Boldyrev, J. Li, L.-S. Wang, Manganese-centered tubular boron cluster- MnB_{16}^- : A new class of transition-metal molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 154310.

[171] T. Jian, W.-L. Li, X. Chen, T.-T. Chen, G. V. Lopez, J. Li, L.-S. Wang, Competition between drum and quasi-planar structures in RhB_{18}^- : Motifs for metallo-boronanotubes and metallo-borophenes [J]. *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 7020-7027.

[172] W.-L. Li, T. Jian, X. Chen, H.-R. Li, T.-T. Chen, S.-D. Li, J. Li, L.-S. Wang, Observation of a metal-centered $B_2-Ta@B_{18}^-$ tubular molecular rotor and a perfect $Ta@B_{20}^-$ boron drum with the record coordination number of twenty [J]. *Chem. Commun.*, 2016, DOI: 10.1039/c6cc09570d.

- [173] L.-J. Zhao, W.-J. Tian, T. Ou, H.-G. Xu, G. Feng, X.-L. Xu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, W.-J. Zheng, Structures and chemical bonding of $\text{B}_3\text{O}_3^{-/0}$ and $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}^{-/0}$: A combined photoelectron spectroscopy and first-principles theory study [J]. *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 124301.
- [174] Z. Zhang, L. Pu, Q.-S. Li, R. B. King, Pathways to the polymerization of boron monoxide dimer to give low-density porous materials containing six-membered boroxine rings [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2910-2915.
- [175] X. Chen, Y.-F. Zhao, L.-S. Wang, J. Li, Recent progresses of global minimum searches of nanoclusters with a constrained basin-hopping algorithm in the tgmin program [J]. *Comput. Theore. Chem.*, 2016.
- [176] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. Xx. A basis set for correlated wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650-654.
- [177] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- [178] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.
- [179] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169-11186.
- [180] G. Kresse, J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements [J]. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 1994, **6**, 8245.
- [181] F. Claeysens, N. L. Allan, N. C. Norman, C. A. Russell, Design of three-dimensional solid-state boron oxide networks: *Ab initio* calculations using density functional theory [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 094119.
- [182] S. H. Bauer, Oxidation of B, BH, BH_2 , and B_mH_n species: Thermochemistry and kinetics [J]. *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1907-1916.
- [183] T. J. Rockett, W. R. Foster, Phase relations in the system boron oxide-silica [J]. *J. Am. Cera. Soc.*, 1965, **48**, 75-80.
- [184] D. White, P. N. Walsh, D. E. Mann, Infrared emission spectra of B_2O_3 (g) and B_2O_2 (g) [J]. *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 508-509.

- [185] D. White, D. E. Mann, P. N. Walsh, A. Sommer, Infrared emission spectra of gaseous B_2O_3 and B_2O_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 481-487.
- [186] W. Weltner, J. R. W. Warn, Matrix isolation of high-temperature vapors: Boric oxide [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 292-303.
- [187] M. Willis, M. Götz, A. K. Kandalam, G. F. Ganteför, P. Jena, Hyperhalogens: Discovery of a new class of highly electronegative species [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8966-8970.
- [188] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, in *Advances in chemical physics*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 169-221.
- [189] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, DVM-X α calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}^- complex anions and the electron affinities of MX^{k+1} “superhalogens” [J]. *Chem. Phys.*, 1981, **56**, 277-283.
- [190] P. P. Bera, K. W. Sattelmeyer, M. Saunders, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, Mindless chemistry [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 4287-4290.
- [191] T. Krüger, Periodane—an unexpectedly stable molecule of unique composition [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2006, **106**, 1865-1869.
- [192] P. P. Bera, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, Periodane: A wealth of structural possibilities revealed by the kick procedure [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2007, **107**, 2220-2223.
- [193] J. M. Azpiroz, D. Moreno, A. Ramirez-Manzanares, J. M. Ugalde, M. A. Mendez-Rojas, G. Merino, Heavy periodane [J]. *J. Mol. Model.*, 2012, **19**, 1953-1958.
- [194] B. Kiran, X. Li, H.-J. Zhai, L.-F. Cui, L.-S. Wang, SiAu₄: Aurosilane [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2125-2129.
- [195] H.-J. Zhai, L.-S. Wang, D. Y. Zubarev, 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.
- [196] H.-J. Zhai, C. Bürgel, V. Bonacic-Koutecky, L.-S. Wang, Probing the electronic structure and chemical bonding of gold oxides and sulfides in AuO_n^- and AuS_n^- ($n=1, 2$) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9156-9167.
- [197] X.-B. Wang, Y.-L. Wang, J. Yang, X.-P. Xing, J. Li, L.-S. Wang, Evidence of significant covalent bonding in $Au(CN)_2^-$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**,

16368-16370.

[198] K. Pradhan, P. Jena, Potential candidates for hyperhalogens: A comparative study of BO_2 , AlO_2 , and VO_3 species [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 144305.

[199] D. Samanta, P. Jena, Zn in the +III oxidation state [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8400-8403.

[200] G. L. Gutsev, C. A. Weatherford, L. E. Johnson, P. Jena, Structure and properties of the aluminum borates $\text{Al}(\text{BO}_2)_n$ and $\text{Al}(\text{BO}_2)_n^-$, ($n=1-4$) [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 416-424.

[201] P. Koirala, K. Pradhan, A. K. Kandalam, P. Jena, Electronic and magnetic properties of manganese and iron atoms decorated with BO_2 superhalogens [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1310-1318.

[202] Y. Feng, H.-G. Xu, W. Zheng, H. Zhao, A. K. Kandalam, P. Jena, Structures and photoelectron spectroscopy of $\text{Cu}_n(\text{BO}_2)_m^-$ ($n, m=1, 2$) clusters: Observation of hyperhalogen behavior [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 094309.

[203] J. Kortus, I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. Antropov, L. Boyer, Superconductivity of metallic boron in MgB_2 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4656.

[204] F. Liu, C. Shen, Z. Su, X. Ding, S. Deng, J. Chen, N. Xu, H. Gao, Metal-like single crystalline boron nanotubes: Synthesis and in situ study on electric transport and field emission properties [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2197-2205.

[205] H. Bai, Q. Chen, Y.-F. Zhao, Y.-B. Wu, H. Lu, J. Li, S. D. Li, B_{30}H_8 , $\text{B}_{39}\text{H}_9^{2-}$, $\text{B}_{42}\text{H}_{10}$, $\text{B}_{48}\text{H}_{10}$, and $\text{B}_{72}\text{H}_{12}$: polycyclic aromatic snub hydroboron clusters analogous to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 1195-1204.

[206] C. Romanescu, A. P. Sergeeva, W. L. Li, A. I. Boldyrev, 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.

[207] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, Aromatic Metal-Centered Monocyclic Boron Rings: $\text{Co}@\text{B}_8^-$ and $\text{Ru}@\text{B}_9^-$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9334-9337.

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

- [209] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, 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.
- [210] P. v. R. Schleyer, H.-J. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: Refined evidence from magnetic properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12669-12670.
- [211] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion [J]. *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3842-3888.
- [212] C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, Transition-metal-centered monocyclic boron wheel clusters ($M\odot B_n$): A new class of aromatic borometallic compounds [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 350-358.
- [213] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, Understanding boron through size-selected clusters: Structure, chemical bonding, and fluxionality [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1349-1358.
- [214] F. Li, P. Jin, D.-E. Jiang, L. Wang, S. B. Zhang, J. Zhao, Z. Chen, B_{80} and $B_{101-103}$ clusters: Remarkable stability of the core-shell structures established by validated density functionals [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 074302.
- [215] R. He, X.-C. Zeng, Electronic structures and electronic spectra of all-boron fullerene B_{40} [J]. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3185-3188.
- [216] P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, J. Avery, The topology of fullerenes [J]. *Comput. Mol. Sci.*, 2015, **5**, 96-145.
- [217] P. Jin, Q. Hou, C. Tang, Z. Chen, Computational investigation on the endohedral borofullerenes $M@B_{40}$ ($M=Sc, Y, La$) [J], 2015, **134**, 13.
- [218] G. Martínez-Guajardo, J. L. Cabellos, A. Díaz-Celaya, S. Pan, R. Islas, P. K. Chattaraj, T. Heine, G. Merino, Dynamical behavior of borospherene: a nanobubble [J]. *sci. rep.*, 2015, **5**, 11287.
- [219] H. Dong, T. Hou, S.-T. Lee, Y. Li, New Ti-decorated B_{40} fullerene as a promising hydrogen storage material [J]. *sci. rep.*, 2015, **5**, 9952.
- [220] Q. Chen, H.-R. Li, C.-Q. Miao, Y.-J. Wang, H.-G. Lu, Y.-W. Mu, G.-M. Ren, H.-J. Zhai, 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.
- [221] Q. Chen, T. Gao, W.-J. Tian, H. Bai, S.-Y. Zhang, H.-R. Li, C.-Q. Miao, Y.-W. Mu, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Endohedral C_3 $Ca@B_{39}^+$ and C_3 $Ca@B_{39}^+$: Axially chiral metalloborosphenes based on B_{39}^- [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 19690-19694.
- [222] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach [J]. *Comput. Phys. Commun.*, 2005, **167**, 103-128.
- [223] W.-L. Li, T. Jian, X. Chen, T.-T. Chen, G. V. Lopez, J. Li, L.-S. Wang, The planar CoB_{18}^- cluster as a motif for metallo-borophenes [J]. *Angew. Chem.*, 2016, **128**, 7484-7489.
- [224] L.-S. Wang, Photoelectron spectroscopy of size-selected boron clusters: From planar structures to borophenes and borosphenes [J]. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, **35**, 69-142.
- [225] W.-J. Tian, Q. Chen, H.-R. Li, M. Yan, Y.-W. Mu, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Saturn-like charge-transfer complexes $Li_4@B_{36}$, $Li_5@B_{36}^+$, and $Li_6@B_{36}^{2+}$: Exohedral metalloborosphenes with a perfect cage-like B_{36}^{4-} core [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 9922-9926.
- [226] Q. Chen, H.-R. Li, W.-J. Tian, H.-G. Lu, H.-J. Zhai, S.-D. Li, Endohedral charge-transfer complex $Ca@B_{37}^-$: Stabilization of a B_{37}^{3-} borospherene trianion by metal-encapsulation [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 14186-14190.
- [227] Q.-L. Lu, Q.-Q. Luo, Y.-D. Li, S.-G. Huang, DFT study on endohedral and exohedral B_{38} fullerenes: $M@B_{38}$ ($M=Sc, Y, Ti$) and $M@B_{38}$ ($M=Nb, Fe, Co, Ni$) [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20897-20902.
- [228] E. Oger, N. R. Crawford, P. Weis, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, Boron cluster cations: Transition from planar to cylindrical structures [J]. *Angew. Chem.*, 2007, **46**, 8503-8506.
- [229] A. B. Rahane, V. Kumar, B_{84} : A quasi-planar boron cluster stabilized with hexagonal holes [J]. *Nanoscale*, 2015, **7**, 4055-4062.
- [230] X.-B. Yang, Y. Ding, J. Ni, *Ab initio* prediction of boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 041402.

- [231] L. Wang, J. Zhao, F. Li, Z. Chen, Boron fullerenes with 32–56 atoms: Irregular cage configurations and electronic properties [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **501**, 16-19.
- [232] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953-17979.
- [233] G. Kresse, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758-1775.

攻读学位期间取得的研究成果

1. **W. J. Tian**, Q. Chen, X. X. Tian, Y. W. Mu, H. G. Lu and S. D. Li, From Quasi-Planar B_{56} to Penta-Ring Tubular $Ca@B_{56}$: Prediction of Metal-Stabilized $Ca@B_{56}$ as the Embryo of Metal-Doped Boron α -Nanotubes, *Sci. Rep.* 2016, 6, 37893. (SCI 收录化学类二区, IF=5.228)
2. **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, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 5129. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
3. **W. J. Tian**, Q. Chen, H. R. Li, M. Yan, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Saturn-like charge-transfer complexes $Li_4@B_{36}$, $Li_5@B_{36}^+$, and $Li_6@B_{36}^{2+}$: exohedral metalloborosphenes with a perfect cage-like B_{36}^{4-} core, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 9922. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
4. **W. J. Tian**, L. J. Zhao, Q. Chen, T. Ou, H. G. Xu, W. J. Zheng, H. J. Zhai and S. D. Li, Photoelectron spectroscopy of $B_4O_4^-$: Dual 3c-4e π hyperbonds and rhombic 4c-4e σ -bond in boron oxide clusters, *J. Chem. Phys.*, 2015, 142, 134305. (SCI 收录物理类二区, IF=3.122)
5. **W. J. Tian**, X. R. You, D. Z. Li, T. Ou, Q. Chen, H. J. Zhai and S. D. Li, A first-principles study on the $B_5O_5^{+/0}$ and $B_5O_5^-$ clusters: The boron oxide analogs of $C_6H_5^{+/0}$ and CH_3Cl , *J. Chem. Phys.*, 2015, 143, 064303. (SCI 收录物理类二区, IF=3.122)
6. **W. J. Tian**, J. C. Guo, D. Z. Li, X. R. You, Y. J. Wang, Z. M. Sun and H. J. Zhai, $[Sb_4Au_4Sb_4]^{2-}$: A Designer All-Metal Aromatic Sandwich, *J. Chem. Phys.*, 2016, 145, 044308. (SCI 收录物理类二区, IF=3.122)
7. **W. J. Tian**, H. Bai, H. G. Lu, Y. B. Wu and S. D. Li, Planar D_{2h} $B_{26}H_8$, D_{2h} $B_{26}H_8^{2+}$, and C_{2h} $B_{26}H_6$: Building Blocks of Stable Boron Sheets with Twin-Hexagonal Holes, *J. Clust. Sci.*, 2013, 24, 1127. (SCI 收录化学类四区, IF=1.664)

8. L. J. Zhao, **W. J. Tian** (coauthor), T. Ou, H. G. Xu, G. Feng, X. L. Xu, H. J. Zhai, S. D. Li and W. J. Zheng, Structures and chemical bonding of $B_3O_3^{-/0}$ and $B_3O_3H^{-/0}$: A combined photoelectron spectroscopy and first-principles theory study, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 124301. (SCI 收录物理类二区, IF=3.122)
9. Y. Jiao, **W. J. Tian**, H. L. Chen, H. G. Shi, B. B. Yang, C. Li, Z. P. Shao, Z. P. Zhu and S. D. Li, In situ catalyzed Boudouard reaction of coal char for solid oxide-based carbon fuel cells with improved performance, *Appl. Energy*, 2015, 141, 200. (SCI 收录工程技术类一区, IF=5.746)
10. Q. Chen, **W. J. Tian**, L. Y. Feng, H. G. Lu, Y. W. Mu, H. J. Zhai and S. D. Li, Planar B_{38}^- and B_{37}^- clusters with a double-hexagonal vacancy: molecular motifs for borophenes [J]. *Nanoscale*, 2017, 9, 4550.
11. T. Ou, **W. J. Tian**, X. R. You, Y. J. Wang, K. Wang and H. J. Zhai, On the structure and bonding in $B_4O_4^+$ cluster: a boron oxide analogue of the 3,5-dehydrophenyl cation with σ and π double aromaticity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 29697. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
12. X. R. You, **W. J. Tian**, D. Z. Li, Y. J. Wang, R. Li, L. Y. Feng and H. J. Zhai, On the nature of chemical bonding in the all-metal aromatic $[Sb_3Au_3Sb_3]^{3-}$ sandwich complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 13423. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
13. J. C. Guo, **W. J. Tian**, Y. J. Wang, X. F. Zhao, Y. B. Wu, H. J. Zhai and S. D. Li, Star-like superalkali cations featuring planar pentacoordinate carbon, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 244303. (SCI 收录物理类二区, IF=3.122)
14. Q. Chen, G. F. Wei, **W. J. Tian**, H. Bai, Z. P. Liu, H. J. Zhai and S. D. Li, Quasi-planar aromatic B_{36} and B_{36}^- clusters: all-boron analogues of coronene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 18282. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
15. W. L. Li, Q. Chen, **W. J. Tian**, H. Bai, Y. F. Zhao, H. S. Hu, J. Li, H. J. Zhai, S. D. Li and L. S. Wang, The B_{35} Cluster with a Double-Hexagonal Vacancy: A New and More Flexible Structural Motif for Borophene, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12257. (SCI 收录化学类一区, IF=13.038)

16. Q. Chen, T. Gao, **W. J. Tian**, H. Bai, S. Y. Zhang, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral $C_3 Ca@B_{39}^+$ and $C_2 Ca@B_{39}^+$: axially chiral metalloborospherenes based on B_{39}^- , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 19690. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
17. Q. Chen, H. R. Li, **W. J. Tian**, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Endohedral charge-transfer complex $Ca@B_{37}^-$: stabilization of a B_{37}^{3-} borospherene trianion by metal-encapsulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 14186. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
18. Q. Chen, S. Y. Zhang, H. Bai, **W. J. Tian**, T. Gao, H. R. Li, C. Q. Miao, Y. W. Mu, H. G. Lu, H. J. Zhai and S. D. Li, Cage-Like B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : New Chiral Members of the Borospherene Family, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 941. (SCI 收录化学类一区, IF=11.709)
19. J. C. Guo, G. M. Ren, C. Q. Miao, **W. J. Tian**, Y. B. Wu and X. T. Wang, $CBe_5H_n^{n-4}$ ($n=2-5$): Hydrogen-Stabilized CBe_5 Pentagons Containing Planar or Quasi-Planar Pentacoordinate Carbons, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 13101. (SCI 收录化学类三区, IF=2.883)
20. T. Bredtmann, D. J. Diestler, S. D. Li, J. Manz, J. F. Pérez-Torres, **W. J. Tian**, Y. B. Wu, Y. G. Yang and H. J. Zhai, Quantum theory of concerted electronic and nuclear fluxes associated with adiabatic intramolecular processes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 29421. (SCI 收录化学类二区, IF=4.449)
21. 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, *ACS Nano*, 2015, 9, 754. (SCI 收录工程技术类一区, IF=13.334)
22. 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, *Nat. Chem.*, 2014, 6, 727. (SCI 收录化学类一区, IF=27.893)

23. 一种分体式直接碳固体氧化物燃料电池装置, CN203871426U [P], 中国, 2014-10-08, 吕海港, 田文娟, 王伟, 焦勇, 李思殿。
24. 一种电弧放电制备硼纳米材料的方法, CN105731480A [P], 中国, 2016-07-06. 吕海港, 陈强, 田文娟, 刘辉, 李思殿。
25. 主持山西省优秀研究生创新重点项目“含硼微团簇结构与成键特征研究”, 项目号 (2016BY008)。

致 谢

长亭一步三回首，足下青草亦缠缱，前路纵然万难艰，良师教诲益信念。在这个春暖花开的季节，蓦然回首，发现自己六年的硕博生活即将画上句号。纵有万千难舍之情，我亦知道此时是我踏上人生新征程的起点。在这沉甸甸的六年生涯里，我最需要感谢的是我的授业恩师李思殿教授。当我在攀登学术高峰彷徨不前时，是导师鼓励我“攻坚莫畏难，只怕肯攀登”；当我在理论化学殿堂中漫步徜徉时，是导师指点我“问渠那得清如许，为有源头活水来”；当我在课题研究遇到困难时，是导师在引导我“壁立千仞无欲则刚，海纳百川有容乃大”。我敬爱的导师，学识渊博，对专业孜孜以求，精益求精；传道受业，呕心沥血；为人师表率先垂范。作为学生的我不仅在导师这里学会了怎样做好学问，更从导师这里领略了真正的学术精神，导师严谨的治学态度和坚韧的探索精神将使我受益终身。一日为师，终身为父。师恩难忘，我将永远铭记老师对我的关怀，永远以老师为榜样来要求自己。

同样我要感谢另一位恩师——分子科学研究所翟华金教授。从读研起，我就拜读了很多翟老师的文章，钦佩于翟老师认真的科研态度以及对待学术的一丝不苟。直到2012年，见到了翟老师本人，更是被翟老师随和的性格和待人友善的态度所钦佩。我在做硼氧团簇这个体系相关研究的过程中，纵有诸多困难阻碍，翟老师总是能耐心帮助我解决攻坚克难，他从来不放任何一个细节问题，并给我以此为点延伸知识的深度。与此相关的每一个课题，翟老师都会帮助我直到课题完成。我很感谢翟老师对我的帮助与指导，接下来我仍将努力提升自己，不辜负老师对我的期望。

感谢分子所吕海港老师、吴艳波老师、穆跃文老师和田欣欣老师。在我每次遇到问题的时候，几位老师总是及时地出现在身边给予帮助。老师们对学术认真的态度，对知识的掌握，都让我很钦佩，是我一直以来学习的榜样。田欣欣老师与我不仅是师生，更情同姐妹，她用自己的善良与温柔，在学习和生活中时刻温暖着我。感谢她在论文修改过程中对我的帮助。

感谢分子所陈绘丽老师和焦勇老师在南京工业大学学习期间对我的照顾和包容。感谢课题组师兄师姐师弟师妹们，我们的大家庭永远是让我心灵停靠的港湾。

感谢分子所张立伟教授和韩高义教授以及所有帮助过我的老师，谢谢您的支持、鼓励与指导。

感谢南京工业大学邵宗平教授无私地指导与帮助我去学习燃料电池相关知识。感谢太原师范学院董金龙老师和冯丽霞老师在学习上和生活中对我的照顾。他们既

是我的老师又是我在山大的师兄与师姐，我们情同兄弟姐妹，他们总是在我遇到困惑的时候帮我排忧解难。

感谢山西大学高性能计算中心。感谢清华大学李隽教授、化学研究所郑卫军老师、布朗大学王来生教授、犹他州立大学 Alexander I. Boldyrev 教授在课题合作时给予的帮助与指导。感谢山西大学光谱研究所杨勇刚老师在编程方面的指导。感谢德国科学院院士 Jörn Manz 教授及其妻子 Etsuko 的每一次盛情邀请，每一次家宴既是学术交流的盛会又是心灵放松的时刻。

感谢我最亲爱的父母。感谢你们这么多年来对我的默默支持与包容，你们是我人生成长道路坚实的后盾与动力。而今，我博士毕业之际，我很想对爸爸妈妈说：爸爸妈妈，我没有辜负你们对我的期望，正是有你们无私的爱护与支持我才能实现我人生的价值，接下来我将会更加努力。在这里我也希望我的爸爸妈妈身体健康，开心快乐。感谢哥哥嫂嫂对我的关心与包容，你们的关心与理解为我的前行做好了保障。

感谢百忙之中审阅和评议本论文的专家学者。

谨以此文献给所有我爱和爱我的人。

田文娟

2017 年 4 月于太原

个人简况及联系方式

个人简况

姓名：田文娟

性别：女

籍贯：山西省忻州市忻府区

个人简历：

2011/09-2017/07	山西大学分子科学研究所	无机化学专业	硕博连读
	师从李思殿教授		
2007/09-2011/06	太原师范学院化学系	化学专业	学士

联系方式

电话：13753126975

电子信箱：tianwenjuan@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：田文娟

2017年5月26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：田文娟

导师签名：李思殿

2017年5月26日