

$[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$)二元团簇的密度泛函理论研究

黄敏 徐畅 程龙玖*

(安徽大学化学化工学院 合肥 260301)

摘要 采用遗传算法(Genetic algorithm, GA)对 B-Al 二元团簇 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$)进行了全局结构搜索,并在密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)下对其进行了优化计算.结果表明在二元团簇中,随着硼原子的数量逐渐增加,团簇的结构由二十面体(3D)逐渐转化为准平面(2D)且团簇结构由 B 与 Al 原子的比例所决定的.当 $x=0\sim 7$ 时, Al 原子占多数,团簇保持 3D 结构;反之团簇呈现 2D 构型;在 $x=7\sim 8$ 时,团簇的结构发生由 3D 向 2D 的转变.能量决定着团簇的稳定性(例如相对能量).能量越小,其结构越稳定.在计算相对能量 E_{rel} ,当 $x=1$ 时,其相对能量最低,团簇结构最稳定.为了进一步了解团簇的稳定性,计算了 $[B_xAl_{13-x}]^-$ 团簇的 HOMO-LUMO 能级差(E_{H-L})和垂直电离能(Vertical Detachment Energies, VDE),并且发现它们的值在整体上是随着 B 原子数量的增加而减小,表明其团簇的稳定性逐渐减弱.在所有的团簇中, BAI_{12}^- 的能级差最大,结构最稳定.因此文章中对其进行了分子轨道分析,发现当一个 B 原子替代了 Al_{13}^- 团簇中的中心 Al 原子时,所得到的 BAI_{12}^- 的电子壳层结构的 $1s^2$ 和 $1p^6$ 几乎和 Al_{13}^- 团簇保持一致.此外,对于 $x=13$ 时的准平面全硼团簇 B_{13}^- ,文章中用适应性自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP)对其化学成键进行了分析,结果显示 B_{13}^- 有 8 个 π 电子,具有 π 反芳香性.

关键词 密度泛函理论; $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$)团簇; 优化; 分子轨道; 适应性自然密度划分

Density Functional Theory Studies of the Binary Systems $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$)

Huang, Min Xu, Chang Cheng, Longjiu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 260301)

Abstract In this paper, the global minimum search and structural optimization for the B-Al binary clusters $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) are performed using the genetic algorithm (GA) method coupled with density functional theory (DFT). The effects of composition on the atomic structures, electronic properties including the energy gaps and vertical detachment energies of B-Al binary clusters are discussed. The results distinctly reveal a three dimensional (3D) to (quasi-)planar (2D) structural transition as a function of x upon increasing the number of boron atoms. When x is in the range of 0 to 7, the clusters are Al-rich and the B-Al binary systems maintain the 3D structure. Whereas, the binary system trends to be quasi-planar structure, and the critical B:Al ratios for the 2D-3D transition are between $x=7$ and 8. To study the stability of the $[B_xAl_{13-x}]^-$ clusters, we defined the relative energy ($E_{rel}=E([B_xAl_{13-x}]^-)-xE(B_{13}^-)/13-yE(Al_{13}^-)/13$), where the cluster with a more negative E_{rel} is more stable. At $x=1$, E_{rel} is the most negative, indicating the highest stability. In order to further understand the stability of clusters, the vertical detachment energies (VDE) and the HOMO-LUMO energy gaps (E_{H-L}) of $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) clusters are also calculated. The results show that the energy decreases with the increasing number of B atoms, indicating a lower stability. The largest E_{H-L} of BAI_{12}^- cluster indicates that it is the most stable among all the series of this clusters. Molecular orbitals (MO) of BAI_{12}^- cluster are analyzed and the result shows that the electronic shells of $1s^2$ and $1p^6$ are virtually unchanged when the central Al atom is replaced by the B atom. It also indicates that the electron shell closing model could be regarded as a simple but valid tool for explaining the structures and stabilities of metal clusters. Chemical bonding analysis by Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP) method for the B_{13}^- cluster reveals that it is a π -antiaromatic system with 8 delocalized π -electrons.

Keywords density functional theory; $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) clusters; optimization; molecular orbitals; adaptive natural density partitioning

* E-mail: clj@ustc.edu

Received May 11, 2016; published August 10, 2016.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21273008, 21573001).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21273008, 21573001)资助.

1 引言

近年来, 硼和铝及其相关团簇特殊的理化性质, 引起了众多研究者的关注^[1-4]. 无论是理论还是实验上, 硼和铝的团簇结构及其稳定性一直是研究的热门^[5-7]. 一般来说, 在元素周期表中同一主族的元素有相似的属性, 但硼和铝是个例外. 它们不同之处在于原子簇的结合会导致结构构型不同. 研究表明, Al 原子组成的团簇青睐于三维(3D)立体结构^[3,8], 而 B 团簇更喜欢准平面(2D)构型^[9-12]. 大量研究结果表明, 添加、删除或替换单个原子可以完全改变团簇的几何构型和电子结构, 从而导致剧烈的反应以及电子性质的变化^[13,14]. 若以 B 原子替换 Al 团簇中的 Al 原子, 会给团簇提供一个独特的化学环境, 可能会导致其电子结构发生重大变化并产生新型材料^[15-17].

Al_{13}^- 是 Al 团簇中最经典的幻数结构, 具有目前广受关注的凝胶模型结构^[18-20]: 其中 Al_{13}^- 团簇的 40 个价电子是完全离域在整个电子壳层中的^[21,22]. 掺杂其它原子且同样有 13 个原子组成的 Al 团簇^[23,24], 如 $Al_{12}X$ 和 $Al_{12}X^-$ 都已有相关的文献报导. 1993 年, Gong 和 Kumar^[25] 研究发现一些二十面体 $Al_{12}X^-$ 团簇($X=B, Al, Ga, C, Si, As$ 和 Ti), 有着相似的自旋密度, 其中 BAl_{12}^- 团簇是整个大家族中最稳定的团簇. 1997 年, Ashman 和 Khanna 等^[17] 发现二十面体或者截角八面体的 BAl_{12} 和亚稳态的 Cs, CsCl 发生反应后能够合成 $(BAl_{12})Cs$ 组合结构的团簇. 1998 年, Zhu 和 Bo^[16] 发现可以以 $Al_{12}B$ 团簇和 Li 原子作为材料来合成 $(Al_{12}B)Li$ 团簇, 而金属的晶格参数和原子簇的几何优化晶体场表明 $(Al_{12}B)Li$ 团簇具有和 Al 类似的金属结构而 B 和 Li 原子都被视为杂质, 不能在一起生产半导体材料. 2001 年, Kawamata 等^[15] 利用光电子能谱(PES)研究了 $Al_nB_m^-$ 和 $Al_nC_m^-$ ($m=1\sim 2$)的团簇结构, 并且预测了光电子能谱和当 $n=6$ 时 s-p 轨道开始局部杂化. 2002 年, Li 和 Wang^[26] 用光电子能谱(Photoelectron spectroscopy, PES)研究了掺杂的 $Al_{12}X^-$ 团簇($X=C, Ge, Sn, Pb$), 显示了中性的 $Al_{12}X$ ($X=Ge, Sn, Pb$)都有一个很大的能级差且拥有 I_h 对称的结构而 $Al_{12}C$ 却不是一个二十面体结构. 2008 年, Pal 等^[27] 使用光电子能谱(PES)结合理论计算对 MAl_{12}^- ($M=Li, Au, Cu$ 等)进行了研究, 发现 MAl_{12}^- 可以被视为是 Al_{13}^- 二十面体表面或中心的一个铝原子被 M 原子取代后所得到的结构. 2009 年, Zhao 等^[28] 研究了单原子掺杂的 Al_{13} 团簇, 如 $Al_{12}X$ ($X=B, Al, C, Si, P, Mg$ 和 Ca) 中的 H_2 分解, 而反应的能量显示了掺杂了金属的超原子($Al_{12}X$)仍然有有效的催化能力来催化 H_2 分解等. 虽然目前对于 Al_{13}^- 相关团簇的报导已有很多, 但 Al_{13}^{0-} 团簇中的 Al 原子被一个或多个 B 原子取代的系统性研究还不多见.

硼和铝虽然同为第三主族的元素, 但 B_{13}^- 团簇却呈现出与 Al_{13}^- 不同的 2D 结构特征. 文献中对硼铝二元团

簇的几何结构和电子性质的密度泛函研究仅涉及了一个 B 原子的中性团簇, 不能说明团簇组成对团簇几何结构和电子性质的影响. 因此我们希望了解当以 B 原子逐步代替 Al_{13}^- 团簇中的 Al 原子时, 团簇的几何结构会呈现出怎样的特征, 其电子特性又将如何演变? 本文中我们采用密度泛函理论方法系统地研究了硼铝二元团簇 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 几何结构和电子性质, 并对二元团簇体系^[29,30] 从 3D 到 2D 结构的演变过程和团簇的稳定性变化规律进行了探索^[31].

2 计算方法

本文采用了遗传算法(GA)^[32-34] 结合密度泛函理论(DFT)对 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的全局最优结构进行了搜索, 该方法已成功应用于类似团簇体系的结构预测^[35-37], 具体方法可以参考赵纪军等^[38] 最近的一篇综述. DFT 方法我们采用 TPSSh 泛函进行结构优化和能量计算, 该泛函已被证实能够合理地应用于小尺寸硼团簇的精确的能量性质计算. 为了节省计算时间, 在结构全局搜索中我们采用了中等大小的 6-31G* 基组, 优化过程中考虑了不同自旋多重度且不使用对称性限制. 对于单个体系, 在 TPSSh/6-311+G* 水平上对搜索结果中能量最低的 50 个结构进行了进一步优化. 同样在 TPSSh/6-311+G* 水平上对 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的能级差 ($E_{H-L} = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})$) 和垂直电离能 [$VDE = E(B_xAl_y) - E(B_xAl_y^-)$] 进行了计算. 此外, 我们选用了多中心键分析的适应性自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP)方法对团簇的成键模式进行了研究. 本文所有计算均在 Gaussian 09^[39] 程序包中完成, 计算结果利用 MOLEKEL 5.4^[40] 程序进行了可视化处理.

3 结果与讨论

3.1 结构相图

由于团簇的稳定性与其几何结构密切相关, 我们可以在团簇结构变化的条件下对其稳定性进行研究. 图 1 给出了 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的结构相图 (Structural Phase Diagram, SPD), 图 1 展示了团簇结构随 x 增加时的演化规律. 图 1 只给标出了优化得到的最优构型, 别的能量较低构型参见支持信息. 团簇的相对能量(E_{rel})以 Al_{13}^- 和 B_{13}^- 团簇的最优结构能量为基准:

$$E_{\text{rel}} = E([B_xAl_{13-x}]^-) - x E(B_{13}^-) / 13 - y E(Al_{13}^-) / 13$$

其中, $E([B_xAl_{13-x}]^-)$, $E(B_{13}^-)$, $E(Al_{13}^-)$ 分别表示了 $[B_xAl_{13-x}]^-$, B_{13}^- , Al_{13}^- 的最优结构能量.

从图 1 我们可以看出, 当 x 从 0 增大到 13 时, 团簇的最优结构由二十面体(3D)逐渐变成了准平面(2D). 而研究表明, Al 原子组成的团簇青睐于三维(3D)立体结构,

而B团簇更喜欢准平面(2D)构型. 所以当 $x=0\sim 7$ 时, Al原子占多数, 团簇的最优结构保持3D结构; 当 $x=8\sim 13$ 时, B原子占多数, 团簇的最优结构则呈现出2D构型, 即3D到2D的转折发生在 $x=7\sim 8$ 之间, 其结构竞争与Ag-Au二元团簇类似^[41].

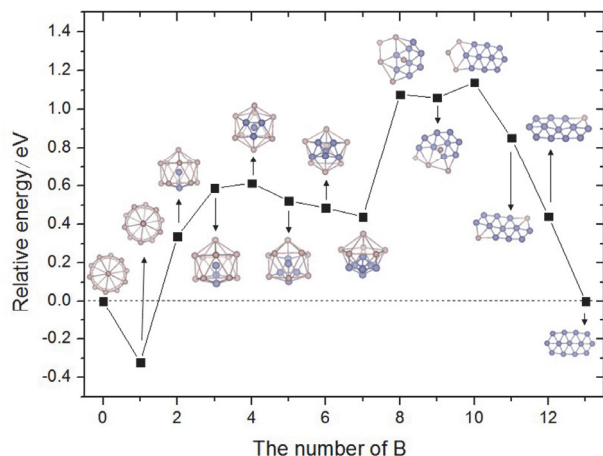


图1 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$)团簇结构相图, E_{rel} 以 Al_{13}^- 和 B_{13}^- 团簇的能量为基准

Figure 1 Structural phase diagram (SPD) of $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) clusters. E_{rel} is the energy of the molecule relative to Al_{13}^- and B_{13}^- including zero point energies

从能量角度来看, E_{rel} 值的大小可以表示团簇的相对稳定性, 即 E_{rel} 值越小, 团簇越稳定. 仅有 $x=1$ 时 E_{rel} (-0.32 eV) 为负值, 相对能量最小, 结构最稳定. 即当一个 B 原子取代了 Al_{13}^- 中心的 Al 原子后, 所得到的 BAl_{12}^- 是一个高对称(I_h)二十面体结构. 我们认为这是因为 B 原子的半径小于 Al 原子, 取代后的 BAl_{12}^- 团簇的 B-Al 键长为 2.547 Å, 小于原本 Al_{13}^- 团簇的 Al-Al 键长 2.659 Å, 因此从几何结构上看 BAl_{12}^- 比 Al_{13}^- 更紧凑, 能量更低, 更稳定^[16]. 若 B 原子进一步取代 BAl_{12}^- 中的一个 Al 原子, 会导致 BAl_{12}^- 的二十面体结构变形, 形成扭曲的二十面体 $B_2Al_{11}^-$ 团簇^[42], 其团簇稳定性反而下降.

3.2 稳定性

3.2.1 能级差

最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能量差是团簇的特性之一, 两个能级相差越大, 电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 就越难, 分子发生化学变化可能就越难, 分子就会越稳定. 所以 HOMO-LUMO 能级差可以在一定程度上来判断团簇的化学稳定性, 即能级差越大, 团簇的稳定性越好^[27,31,43]. 图 2 给出了 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的 HOMO-LUMO 能级差变化图. 图 2 中可以看出, 当 $x=1$ 时, BAl_{12}^- 团簇的 HOMO-LUMO 能级差值最大, 表明 BAl_{12}^- 团簇有很高的化学稳定性, 也就是说, BAl_{12}^- 团簇

比此系列中的其它团簇更具有惰性, 因此在合成团簇材料领域具有较好的应用前景. 而 $x=11$ 时是 E_{H-L} 图的最低点, 能级差仅为 1.33 eV, 表明 $B_{11}Al_2^-$ 是 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇中化学稳定性最弱.

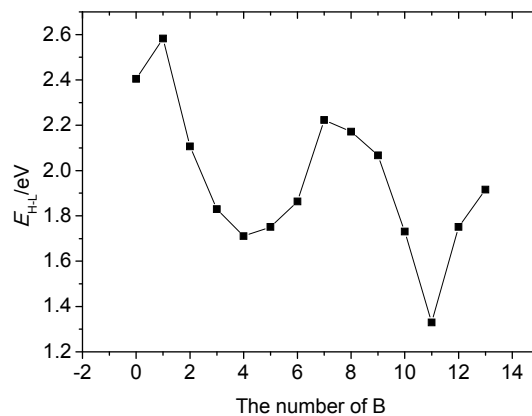


图2 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的能级差(E_{H-L})随团簇中 B 原子数(x)的变化关系

Figure 2 Evolution of energy gap E_{H-L} (eV) with the number of B atoms (x) for the $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) clusters

从总体来看, B-Al 二元团簇的能级差随着 B 原子数量增加而减小. 从几何结构来分析, 当团簇中心的 Al 原子被一个 B 原子替换时, 由于 B 原子体积更小, 从而更易和剩余 Al 原子组合形成二十面体结构, 其 HOMO-LUMO 能级差从 2.40 eV (Al_{13}^- 团簇) 增加到 2.58 eV (BAl_{12}^- 团簇).

3.2.2 垂直电离能(VDE)

垂直电离能(VDE)是几何中性团簇与它的离子团簇之间的能量差, 也是了解阴离子团簇的稳定性及结构特性的一个重要的参数^[31,44].

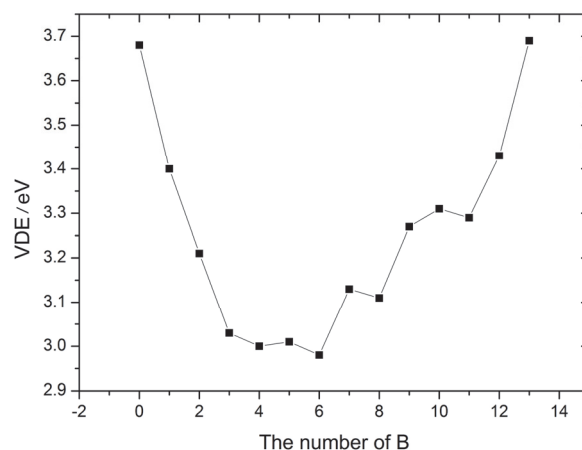


图3 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的垂直电离能(VDE)随团簇中 B 原子数(x)的变化关系

Figure 3 Vertical detachment energies (VDE) with the number of B atoms (x) for the $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) clusters

从整体来看, 当 x 在 0~7 范围内, VDE 随 B 原子的取代数量增加而减小, 表明团簇越来越容易电离; 当 x 在 8~13 范围内时, VDE 随 B 原子的取代数量增加而增大, 表明团簇越来越难电离. 当 $x=5, 7$ 和 10 时, 会出现局部的最大值, 表明这些团簇更难电离. 而局部最小值是在 $x=4, 6, 8$ 和 11 时, 表明这些团簇更容易电离. 而在上述讨论中的 BAI_{12}^- 的 VDE 值(3.40 eV)很大, 其团簇结构很稳定. 而 Al_{13}^- 和 B_{13}^- 团簇相比较, 它们的 VDE 值在 $[\text{B}_x\text{Al}_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇中很大, 分别是 3.68 和 3.69 eV, 都比较难电离, 团簇结构稳定.

在稳定性这一节中综合地讨论了 $[\text{B}_x\text{Al}_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的 HOMO-LUMO 能级差和 VDE. 在能级差图中(图 2)发现 BAI_{12}^- 团簇的能量最高, 稳定性最高. 在垂直电离能图中(图 3) BAI_{12}^- 团簇的 VDE 值也较高, 稳定性高. 根据其能级差和 VDE 的值, 综合判断出在整个 $[\text{B}_x\text{Al}_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇中 BAI_{12}^- 团簇的稳定性最高, 与图 1 得出的 BAI_{12}^- 团簇是最稳定的结论, 刚好完全吻合, 即 BAI_{12}^- 团簇是整个团簇中最稳定的.

3.3 BAI_{12}^- 分子轨道图

在上述讨论的基础上, 我们发现 BAI_{12}^- 团簇具有较大的 HOMO-LUMO 能级差(2.58 eV)和相对较大的 VDE 的值(3.40 eV), 故其稳定性较高, 是 B-Al 二元体系中的幻数结构. 为了了解其分子轨道(Molecular Orbital, MO)性质, 我们绘制了 BAI_{12}^- 团簇的分子轨道能级相关图^[43,45], 并与 Al_{13}^- 团簇的分子轨道图进行了比较, 发现 BAI_{12}^- 和 Al_{13}^- 团簇都是闭电子壳层模型(团簇带正电的密实部分集中于一个很小的核, 带负电的电子分布于核外), 其分子轨道计算在 TPSSh/6-31G* 水平上进行. 计算结果我们以分子轨道能级图的形式绘制在图 4 中, 图

4 中以两者的 HOMO 值作为参考. 从图 4 中可以看出(a) $I_h\text{-Al}_{13}^-$ (b) $I_h\text{-BAI}_{12}^-$ 团簇的电子构型和轨道的形状相似程度很高, 电子壳层结构 $1s^2$ 和 $1p^6$ 几乎不变, 且团簇的对称性也保持不变, 这也表明, 闭电子壳层模型可以被看作是一个简单但有效的工具来解释金属团簇的结构和稳定性^[42,43].

在图 4 中的电子轨道能级图^[42]中我们发现上述两个团簇均显示了良好的电子壳层结构, 基本符合凝胶模型, 且都属于 I_h 的分子点群. 两者之间的主要区别在于, Al_{13}^- 团簇的 2S, 2P 超原子轨道能量高于 BAI_{12}^- 团簇, 且 Al_{13}^- 的 1F 轨道被 2P 分开, 这是由于中心硼原子电子壳层稳定的缘故. 此外, BAI_{12}^- 团簇的 1G 超原子轨道能量相对较高, 这是由于 BAI_{12}^- 团簇较小的尺寸引起的, 这种小尺寸会使在表面上具有多个节点的轨道不稳定, 这同时也解释了 BAI_{12}^- 为何会具有更大的 HOMO-LUMO 能级差.

3.4 B_{13}^-

值得注意的是, 在 $[\text{B}_x\text{Al}_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇中当用 B 原子完全替换 Al 原子后会得到一个准平面的 B_{13}^- 团簇, B_{13}^- 的全局最优结构是 C_s 对称的准平面结构. 为了深入了解 B_{13}^- 团簇^[46], 我们采用了适应性自然密度划分(AdNDP)的工具来分析其成键模式. 这个方法由 Zubarev 和 Boldyrev 最近提出, 并成功应用于有机分子和团簇的化学键分析^[47-49]. AdNDP 基于电子对的概念作为化学成键模式的主要元素, 它可以寻找到电子结构中的 $nc-2e$ 键, 包括 Lewis 键元素(1c-2e 和 2c-2e) 和离域键元素, 其结果与芳香性和反芳香性的概念相符. 图 5 给出了 B_{13}^- 的 AdNDP 分析结果.

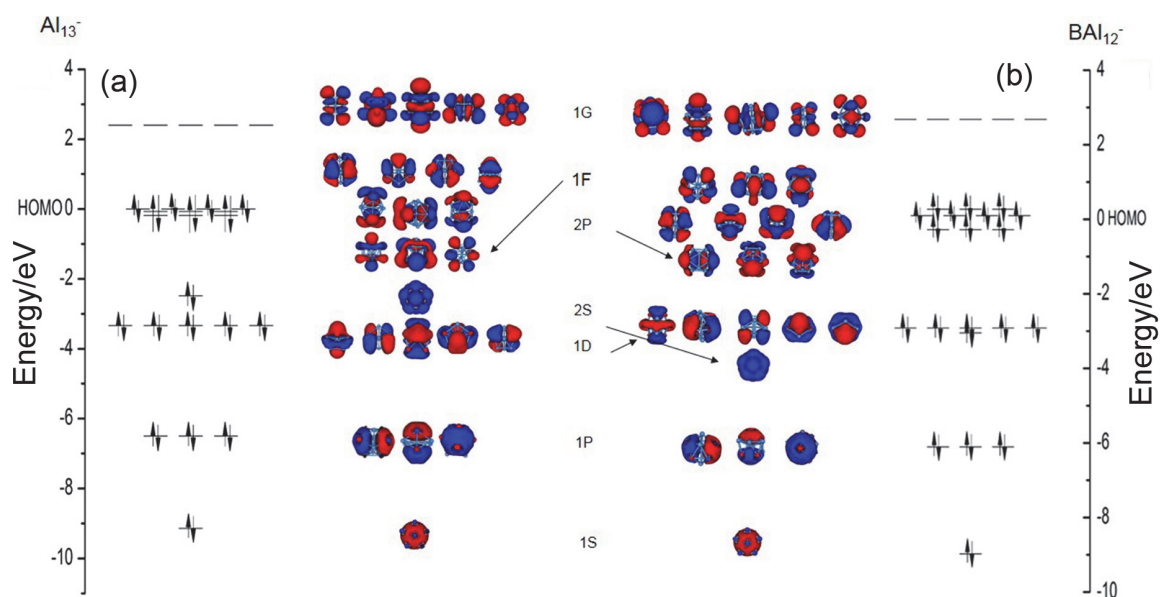
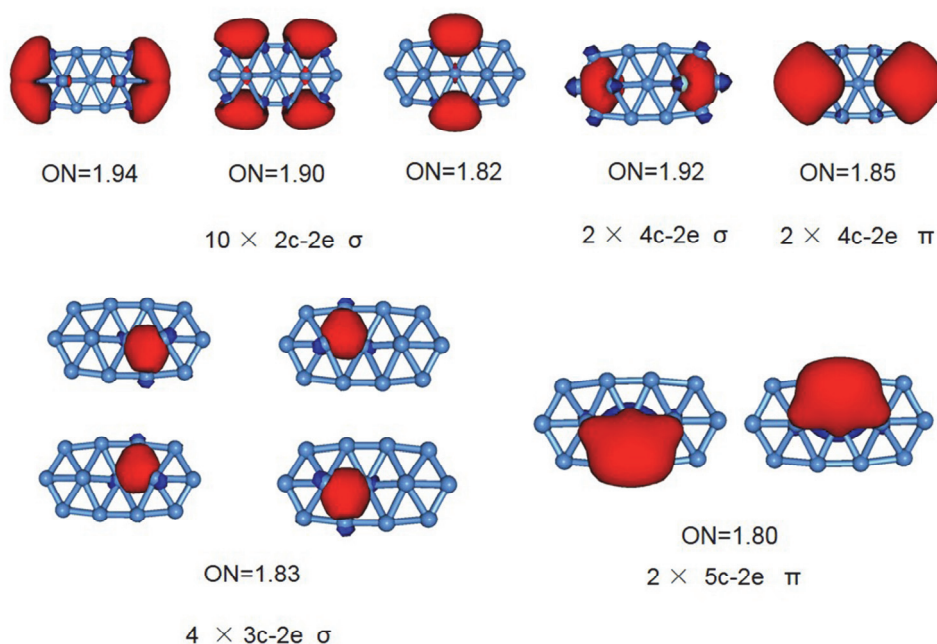


图 4 (a) $I_h\text{-Al}_{13}^-$ 和 (b) $I_h\text{-BAI}_{12}^-$ 的分子轨道能级图比较

Figure 4 Comparison of the MO diagrams of (a) $I_h\text{-Al}_{13}^-$ and (b) $I_h\text{-BAI}_{12}^-$

图5 B_{13}^- 的 AdNDP 定域化分析结果Figure 5 AdNDP localized natural bonding orbitals of B_{13}^-

平面结构的 B_{13}^- 团簇有 13 个一中心两电子(1c-2e) 的孤对电子(占据数(ON)=1.998|e|, 接近理想占据数值 2.00|e|), 10 个两中心两电子(2c-2e) 的 σ 键(ON=1.82-1.94|e|), 4 个 3c-2e 的 σ 键(ON=1.83|e|), 2 个 4c-2e 的 σ 键(ON=1.92|e|) 和 2 个 4c-2e 的 π 键(ON=1.85|e|), 2 个 5c-2e 的 π 键(ON=1.80|e|). B_{13}^- 团簇的 4 个 π 体系包含了 8 个电子, 根据休克尔(4n+2)/4n 规则^[50,51], B_{13}^- 团簇事实上是 π 反芳香性, 因此具有长型的几何结构. 需要指出的是, AdNDP 分析本身不具有唯一性, 其取决于人们对特定体系成键本质的理解, 文中提供的只是目前得到的最合理 AdNDP 方案.

4 结论

B-Al 二元团簇具有电子结构和几何结构的多样性和灵活性. 本文通过全局搜索和 DFT 优化计算的方式得到了 $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 系列团簇的最优结构, 探讨了连续取代对团簇几何构型的影响. 当 x 从 0 变化到 13 时, 团簇的结构由二十面体(3D)逐渐变成了准平面(2D). 其中, 当 Al 原子占多数时($x=0\sim 7$), 整个团簇的几何形状呈现出 3D 构型; 当 $x=8\sim 13$ 时, 团簇结构呈现准平面结构. 从能量角度分析, 当 $x=1$ 时, BAI_{12}^- 团簇的相对能量最低最稳定. 从整体来看, $[B_xAl_{13-x}]^-$ ($x=0\sim 13$) 团簇的 HOMO-LUMO 能级差和垂直电离能(VDE)随着 B 原子数的增多而逐渐减小, 同样也显示出 BAI_{12}^- 团簇有更高的稳定性. 值得注意的是, 若以 B 原子替换 Al_{13}^- 中心的 Al 原子, 可以减轻团簇表面压力, 导

致 BAI_{12}^- 团簇的 HOMO-LUMO 能级差增大, 从而得到更稳定的二十面体结构的 BAI_{12}^- 团簇. 而 $B_2Al_{11}^-$ 打破了 BAI_{12}^- 的二十面体对称, 扩大了电子壳层结构, 得到一个具有较小的 HOMO-LUMO 能级差的团簇. 分析 BAI_{12}^- 分子轨道发现, 其超原子轨道电子能级 2S, 2P 要高于 Al_{13}^- , 表明取代一个 Al 原子会增加其稳定性. 但随着对 BAI_{12}^- 团簇高稳定性和电子亲和能的研究, BAI_{12}^- 团簇可能与其他原子结合而成为组合团簇, 而这将是下一个有前景的研究对象. 对于 $x=13$ 的准平面全硼团簇 B_{13}^- , 文章中用 AdNDP 对其化学成键进行了分析, 结果显示 B_{13}^- 有 8 个 π 电子, 为 π 反芳香性.

References

- [1] Yuan, Y.; Cheng, L.-J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 044308.
- [2] Kiran, B.; Gopa Kumar, G.; Nguyen, M. T.; Kandalam, A. K.; Jena, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9965.
- [3] Aguado, A.; López, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064704.
- [4] Zhai, H.-J.; Zhao, Y.-F.; Li, W.-L.; Chen, Q.; Bai, H.; Hu, H.-S.; Piazza, Z. A.; Tian, W.-J.; Lu, H.-G.; Wu, Y.-B. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727.
- [5] Li, L.; Xu, C.; Jin, B.-K.; Cheng, L.-J. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 174310.
- [6] Li, L.; Xu, C.; Cheng, L.-J. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1021*, 144.
- [7] Deshpande, M.; Kanhere, D.; Vasiliev, I.; Martin, R. M. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035428.
- [8] Wang, L.; Zhao, J.-J.; Wang, Y.-J.; Gong, Z.-Z.; Guo, Y.-X.; Wei, D.-Q. *J. At. Mol. Phys.* **2007**, *24*, 559 (in Chinese). (王璐, 赵纪军, 王英杰, 龚自正, 郭永新, 魏冬青, 原子与分子物理学报, **2007**, *24*, 559.)
- [9] Liu, L.-R.; Lei, X.-L.; Chen, H.; Zhu, H.-J. *Acta Phys. Sin.* **2009**, *58*, 5355 (in Chinese). (刘立仁, 雷雪玲, 陈杭, 祝恒江, 物理学报, **2009**, *58*, 5355.)
- [10] Lei, X.-L.; Zhu, H.-J.; Wang, X.-M.; Luo, Y.-H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1655 (in Chinese). (雷雪玲, 祝恒江, 王先明, 罗国华, 物理化学学报, **2008**, *24*, 1655.)

- [11] Alexandrova, A. N.; Boldyrev, A. I.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2811.
- [12] Zhai, H.-J.; Alexandrova, A. N.; Birch, K. A.; Boldyrev, A. I.; Wang, L.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 6004.
- [13] Popov, I. A.; Popov, V. F.; Bozhenko, K. V.; Černušák, I.; Boldyrev, A. I. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 114307.
- [14] Galeev, T. R.; Ivanov, A. S.; Romanescu, C.; Li, W.-L.; Bozhenko, K. V.; Wang, L.-S.; Boldyrev, A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8805.
- [15] Kawamata, H.; Negishi, Y.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 255.
- [16] Zhu, Z. Z.; Bo, T. *Solid State Commun.* **1998**, *108*, 891.
- [17] Ashman, C.; Khanna, S.; Liu, F.; Jena, P.; Kaplan, T.; Mostoller, M. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 15868.
- [18] Burgert, R.; Stokes, S. T.; Bowen, K. H.; Schnöckel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7904.
- [19] Jung, J.; Kim, J. C.; Han, Y.-K. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 155439.
- [20] Li, C.-L.; Duan, H.-M.; Mardan, K. *Acta Phys. Sin.* **2013**, *19*, 178 (in Chinese). (李春丽, 段海明, 买力坦·开来木, 物理学报, **2013**, *19*, 178.)
- [21] Bergeron, D.; Roach, P.; Castleman, A.; Jones, N.; Khanna, S. *Science* **2005**, *307*, 231.
- [22] Bergeron, D. E.; Castleman, A. W.; Morisato, T.; Khanna, S. N. *Science* **2004**, *304*, 84.
- [23] Li, S. F.; Gong, X. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 075404.
- [24] Zope, R. R.; Baruah, T. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 053202.
- [25] Gong, X. G.; Kumar, V. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2078.
- [26] Li, X.; Wang, L.-S. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 153404.
- [27] Pal, R.; Cui, L.-F.; Bulusu, S.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S.; Zeng, X. C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 024305.
- [28] Wang, L.; Zhao, J.-J.; Zhou, Z.; Zhang, S. B.; Chen, Z.-F. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2509.
- [29] Tang, D.-Y.; Huang, X.-N.; Zou, T.; Jin, C.; Hu, J.-P.; Fu, Q.-C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 34 (in Chinese). (唐典勇, 黄雪娜, 邹婷, 金诚, 胡建平, 伏秦超, 物理化学学报 **2010**, *26*, 34.)
- [30] Tang, D.-Y.; Jin, C.; Zou, T.; Huang, X.-N. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1539 (in Chinese). (唐典勇, 金诚, 邹婷, 黄雪娜, 化学学报, **2009**, *67*, 1539.)
- [31] Lei, X.-L. *J. Clust. Sci.* **2011**, *22*, 159.
- [32] Tang, X.; Lü, H.-F.; Ma, C.-L.; Zhao, J.-J.; Zhang, Q.-Y. *Acta Phys. Sin.* **2008**, *57*, 7806 (in Chinese). (唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 赵纪军, 张庆瑜, 物理学报 **2008**, *57*, 7806.)
- [33] Zhao, J.-J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1706.
- [34] Ran, R.-X.; Fan, X.-L.; Liu, Y.; Yang, Y.-L. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 829 (in Chinese). (冉润欣, 范晓丽, 刘燕, 杨永良, 化学学报, **2013**, *71*, 829.)
- [35] Cheng, L.-J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 104301.
- [36] Li, L.-F.; Cheng, L.-J. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 094312.
- [37] Tian, Z.-M.; Cheng, L.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13421.
- [38] Zhao, J.-J.; Shi, R.-L.; Sai, L.-W.; Huang, X.-M.; Su, Y. *Mol. Simulat.* **2016**, *42*, 809.
- [39] Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [40] Varetto, U. *MOLEKEL, 5.4.0.8*, Swiss National Supercomputing Centre, Manno, Switzerland, **2009**.
- [41] Hong, L.; Wang, H.-L.; Cheng, J.-X.; Huang, X.-M.; Sai, L.-W.; Zhao, J.-J. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *993*, 36.
- [42] Smith, J. C.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.; Castleman Jr., A. W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8485.
- [43] Zhang, M.; Zhang, J.; Feng, X.; Zhang, H.; Zhao, L.; Luo, Y.; Cao, W. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 13025.
- [44] Gu, J.-B.; Yang, X.-D.; Wang, H.-Q.; Li, H.-F. *Chinese Phys. B* **2012**, *21*, 043102.
- [45] Cheng, L.-J.; Zhang, X.-Z.; Jin, B.-K.; Yang, J.-L. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12440.
- [46] Zhai, H.-J.; Kiran, B.; Li, J.; Wang, L.-S. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 827.
- [47] Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9251.
- [48] Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5207.
- [49] Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *113*, 866.
- [50] Pick, Š. *Collect. Czech. Chem.* **1988**, *53*, 1607.
- [51] Figgeys, H. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5225.

(Qin, X.)