

硼团簇、硼烷及金属硼化物的研究现状*

沈艳芳 徐 畅 黄 敏 王海燕 程龙玖**

(安徽大学化学化工学院 合肥 230601)

摘 要 硼原子因其半径小、缺电子、配位数大、价电子 sp^2 杂化和三中心键等特点引起了科学家的高度关注。其团簇的电子结构、稳定性、芳香性和成键方式等性质的研究成为化学领域的一大热点。由于硼化物多样性的特点,其在光学、能源和储存工业气体方面具有潜在的应用价值。本文简述了近几年全硼团簇、硼烷及金属硼化物的研究现状。其中,分别从中性、阴离子和阳离子三种形式对全硼团簇和硼烷进行概括;金属掺杂硼化物主要包括金属掺杂的纯硼团簇和硼烷、过渡金属掺杂的三明治形式复合物以及金属中心硼分子轮。

关键词 硼团簇 硼烷 硼化合物 结构 性质

中图分类号:O613. 8⁺¹;O641. 12 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2016)11-1601-14

Research Advances of Boron Clusters, Borane and Metal-Doped Boron Compounds*

Shen Yanfang Xu Chang Huang Min Wang Haiyan Cheng Longjiu**

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract Boron atom has received much attention from scientists owing to its unique characters, such as short covalent radius, electron deficiency, large coordination number, sp^2 hybridization of valence electrons and three-center bonds. Due to the research of the electronic structure, stability, aromaticity and bonding nature, boron clusters have become a sparkling rising star on the horizon of chemistry. Meanwhile, boron compounds have a vast applications in optics, energy and industrial gas storage because of their rich features. This paper systematically reviews the recent research progresses of pure-boron clusters, borane and metal-doped boron clusters. The pure-boron clusters and borane are generalized from neutral, anionic and cationic three types. The metal-doped boron clusters mainly include metal-doped all-boron clusters and borane, transition-metal sandwich-type complexes as well as metal-centered boron molecular wheels.

Key words boron clusters; borane; boron compounds; structure; properties

Contents

1 Introduction

2 Pure-boron clusters

2.1 Neutral boron clusters

2.2 Anionic boron clusters

2.3 Cationic boron clusters

3 Borane clusters

3.1 Anionic borane clusters

3.2 Neutral borane clusters

3.3 Cationic borane clusters

4 Metal-doped boron clusters

4.1 Metal-doped all-boron clusters

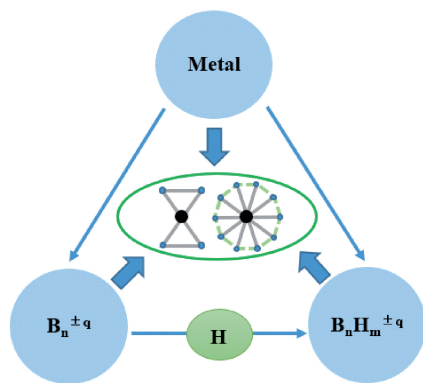
收稿:2016年5月,收修改稿:2016年7月,网络出版:2016年11月24日

* 国家自然科学基金项目(No. 21273008, 21573001)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21273008, 21573001).

** Corresponding author e-mail: clj@ustc.edu

- 4.2 Metal-doped borane compounds
 4.3 Transition-metal sandwich-type complexes
 4.4 Metal-centered boron molecular wheels
 5 Conclusion



1 引言

硼是周期表中的第五个元素,具有仅次于碳的多样化的结构和化学键。硼原子最突出的特点是缺电子,能形成多中心键或强共价键,硼烷中的三中心两电子键已经成为现代化学键理论中的基石^[1~4]。科研工作者们发现硼有很多种结构形式,但其基态结构仍然存在争议^[5]。单质硼不存在于自然界,但可以从化合物中获得,如硼砂矿物,所有常见的硼同素异形体都是实验室合成的。具有多种晶体结构的固体硼在常温下是一种低密度、高熔点的轻半导体材料,在高压情况下又表现出金属性和超导性^[6]。

硼具有最高的体积燃烧热值,其团簇形式可以有效地提高能量释放率^[7]。硼原子团簇由于其特殊的电子结构、芳香性和成键特征已经成为一个独特的主题,同时其具有未知且复杂的物理和化学性质,在理论和实验方面仍是一个巨大的挑战。硼团簇的结构非常丰富,基于硼团簇的纳米材料广泛应用于化学、生物和医疗等领域^[8]。受到碳纳米材料,如石墨烯、碳纳米管和富勒烯等独特性质的影响,全硼纳米片和笼状结构硼团簇可以作为可靠的储能前景材料^[9]。

本文简述了近几年全硼团簇、硼烷及金属硼化物的研究现状。分别从中性、阴离子和阳离子三种形式对全硼团簇和硼烷进行概括,尤其是结构突出和与烃类似的硼团簇。金属掺杂硼化物主要包括金属掺杂的纯硼团簇和硼烷以及结构特殊的三明治形式复合物和金属中心硼分子轮。

2 全硼团簇

2.1 中性硼团簇

2006年Wang小组^[10]对已经过理论和实验系统研究的小硼团簇 B_n ($n = 1 \sim 15$)进行了总结, B_{20} 尺寸以下的小硼团簇基态倾向于稳定的平面或准平面结构, B_{14} ^[11]除外。 B_{20} 时,硼团簇结构发生二维到三维(2D~3D)的转变, B_{20} 、 B_{22} 、 B_{24} 、 B_{26} 和 B_{27} 管状结构更稳定,而 B_{28} 和 B_{29} 分别采取笼状和准平面结构^[9,12]。 B_{30} 、 B_{32} 、 B_{35} 和 B_{36} 都是碗状结构, B_{30} 碗状结构和磁盘芳香性是研究中型尺寸硼团簇成键方式和结构特性上的重要发现,并且 B_{30} 可以作为形成硼巴基球的单元^[13~15]。 B_{32} 碗状结构有七元环空洞,这对解释 B_{40} 的富勒烯结构发挥了关键性的作用^[16]。 $n \geq 68$ 时,核壳结构更有利^[17,18]。 B_{100} 具有与 B_{80} 类似的球状结构,但比 B_{80} 更稳定, B_{100} 结构中包含的三角形和六边形片段提高了其稳定性^[19]。下面针对突出的中性硼团簇进行介绍,主要包括实验确认结构的 B_{12} 、 B_{20} 、 B_{28} 和 B_{40} 以及理论预测结构的 B_{14} 、 B_{38} 和 B_{80} 。 B_n ($n = 2 \sim 30, 32, 35, 36, 38$ 和 40)^[9]团簇结构见图1。

B_{12} ^[20]是硼团簇中一个较为独特的化学物种,具有很高的稳定性和化学惰性。2003年,Wang小组^[21]结合实验和计算证明平面结构 B_{12} 的 π 分子轨道与苯分子的 π 分子轨道相似,认为 B_{12} 是最典型的芳香硼团簇。 B_{12} 与苯类似,可作为新型无机配体,形成完整的夹层化合物或者半夹层化合物。随后,Kiran小组^[22]通过碎片分子轨道分析得到, B_{12} 的离域价电子可以三分为 $6\pi-6\sigma_{\text{delo}}-6\sigma_{3\text{-ring}}$,使其具有三重芳香性,结构非常稳定。当 B_{12} 二十面体作为一个单独存在的团簇时,会变得不稳定并自发地变形^[19]。它是硼晶体和硼化物中重要的结构单元,这些硼化物的结构特点是具有空心二十面体 B_{12} 包含的三中心两电子键^[8,20]。2015年Kah等^[23]使用先进的半经验哈密顿算法(state-of-the-art semi-empirical Hamiltonian)研究了一维二十面体硼链和二维二十面体硼面,结果表明,这两种二十面体结构稳定,由于悬挂键的存在, B_{12} 单元轻微地变形,且原 B_{12} 中的三中心键变成了两中心定向共价键,同时,这两种异构体具有半导体性质。

B_{20} 同样备受关注,它是硼团簇结构2D到3D的转变点。Zeng小组^[24]通过实验和计算模拟表明 B_{20} 具有高对称性的完美双环结构和芳香性,直径为

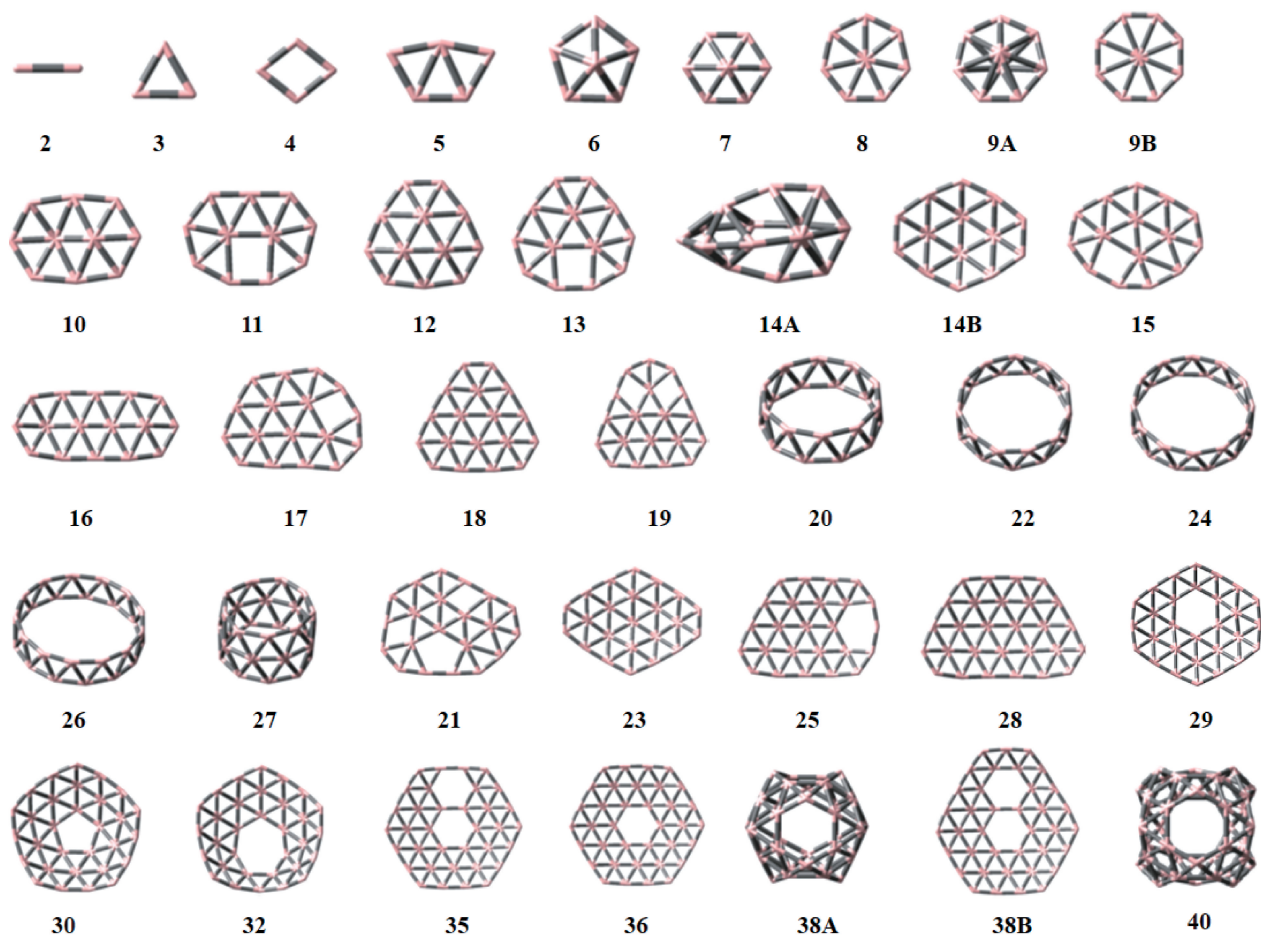


图1 硼团簇 B_n 的结构, $n = 2 \sim 30, 32, 35, 36, 38$ 和 40 ^[9]

Fig.1 Shapes of boron clusters B_n with $n = 2 \sim 30$ and $32, 35, 36, 38$ and 40 ^[9]

5.2 Å 的 B_{20} 可作为单壁硼纳米管的胚胎。该组^[25]使用不同的密度泛函计算四个 B_{20} 异构体的能量,证明双环管状异构体是 B_{20} 团簇的全局极小值(global minimum)。另外,离域的 π 体系覆盖在分子的内外表面上,使其表现出较强的芳香性,提高了稳定性。Johansson^[26] 研究硼团簇的磁特性时发现 B_{20} 保持高的抗磁电流,判断其具有磁芳香性。

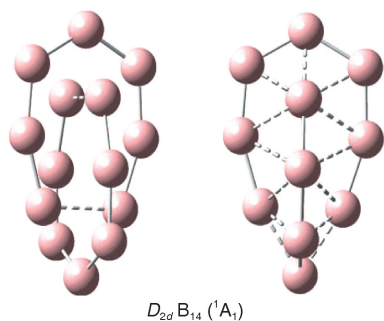
2015年 Zhao 小组^[12] 基于从头算方法研究表明由两个准平面 B_{12} 单元与4个B原子组合而成的 B_{28} 笼状结构能量最低,比平面、碗状和管状结构更稳定。2016年 Wang 小组^[27] 通过实验和计算进一步证明海贝形状 B_{28} 异构体是全局极小值, B_{28} 的9个 π 键分散在笼状结构的表面,遵循 $2(n+1)^2$ 球形芳香性计数规则。

受到 C_{60} 富勒烯的影响, B_{40} 富勒烯结构的发现是硼团簇研究中的一个重大突破。Zhai 等^[28] 从理论和实验上获得了第一个类似富勒烯的全硼团簇 B_{40} , 且这种笼状结构最稳定。但是,在浓缩相中,由化学进展, 2016, 28(11): 1601 ~ 1614

于硼原子的缺电子性质,可能会导致相邻的 B_{40} 单元发生强的相互作用,将很难形成基于 B_{40} 的材料,需要通过改进或功能化。He 小组^[29] 通过紫外吸收、红外和拉曼光谱进一步研究 B_{40} 的电子结构和光谱性质,帮助理解硼团簇由开放式准平面或带状结构到笼状结构的转变。

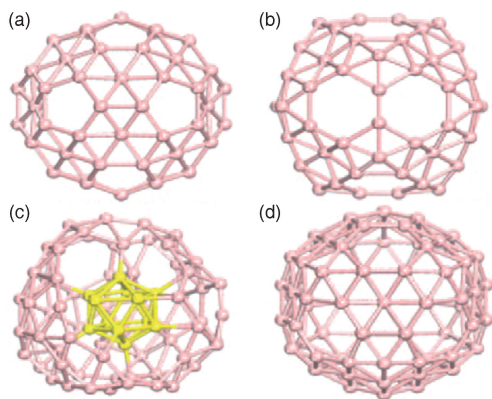
B_{14} 是小尺寸硼团簇研究中的一个例外,2014年 Cheng 小组^[11] 发现由两个相互垂直的开放式七元环组成的 D_{2d} 基态笼状结构 B_{14} (图2), 它比准平面结构更稳定,芳香性比平面 B_{12} 和双环 B_{20} 强。自适应自然密度分区(AdNDP)分析表明,笼状 B_{14} 的18个离域 σ -电子遵循球形芳香性 $2(n+1)^2$ 规则。

由56个三角形和4个六边形组成的 B_{38} 是首个理论提出的稳定硼富勒烯结构,在 B_{40} 富勒烯结构发现之前。 B_{38} 的笼状结构比平面和管状结构更稳定,且具有较大的能量间隙和双重芳香性^[22]。2015年 Nguyen 小组^[30] 使用了不同的量子化学方法——DFT, MP2, CCSD 和 CCSD(T) 重新检查了 B_{38} 笼状结

 $D_{2d} B_{14} (^1A_1)$ 图2 B_{14} 两个视图的优化结构^[11]Fig. 2 Optimized geometry of the global minimum structure of B_{14} (Two sides of views are given)^[11]

构和准平面结构的相关能量,得出结论:在 CCSD (T) 水平, B_{38} 并不完全是 3D 富勒烯结构,这两种异构体在能量上几乎是简并的,有可能共存于 B_{38} 的能量格局中。

B_{80} 可以看作是 C_{60} 的派生物,通过在每个六边形中心加上一个额外的原子得到,它包含 12 个五边形和 20 个有中心的六边形, I_h 对称二十面体^[31]。自 2007 年起,学者们就纷纷理论预测了 B_{80} 的不同结构,空的笼状富勒烯(图 3d)、巴基球(图 3a)和核壳结构^[19,32,33]。Wang^[34] 基于 BLYP/DNP 和 B3LYP/6-311G 计算,提出排球形空心富勒烯结构的 $T_h B_{80}$ (图 3b)能量更低。De 等^[35] 使用最小值跳算法 (minima hopping algorithm),采取局域密度近似泛函(LDA),发现二十面体-中心的核壳(图 3c)结构能量最低。Zhao 小组^[36] 认为以上不同的结果是基于不同密度泛函的使用,并用八种广泛使用的密度泛函来评估 B_{20} 异构体的相关能量,经验证后,检

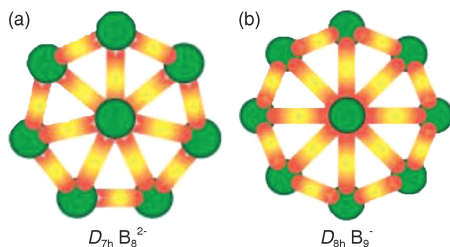
图3 B_{80} 团簇的优化结构:(a)巴基球,(b) T_h 排球,(c) 中心二十面体核壳,(d) 空的笼状^[36]Fig. 3 Optimized structures of the B_{80} : (a) buckyball, (b) T_h volleyball, (c) icosahedron-centered core-shell, (d) hollow cage^[36]

查不同 B_{80} 异构体的相对稳定性,得到核壳结构模式热力学最有利。

2.2 阴离子硼团簇

在过去的几十年中,结合理论和实验研究表明, n 值多达 27 的阴离子硼团簇 B_n^- 基态都为平面或准平面结构^[8,10,37,38]。硼团簇的平面性是因为二维电子的离域,从而引出了芳香性、多重芳香性或反芳香性以及硼团簇与烃类之间的类比的概念^[39]。有 6 个 π -电子的硼团簇 B_8^{2-} 和 B_9^- , B_{10} , B_{11}^- , B_{12} , B_{13}^+ 是全硼苯系化合物^[8]。

2003 年 Wang 小组^[40] 合成了 B_8^- 和 B_9^- (图 4b) 团簇,并发现了其平面 D_{7h} 和 D_{8h} 分子轮 (molecular wheel) 结构,分子结构的特性和配位环境使它们都具有 σ -和 π -双重芳香性。2004 年该组^[41] 在锥体 LiB_8^- 中同样发现了 $D_{7h} B_8^{2-}$ (图 4a) 分子轮单元。2007 年 Fowler 小组^[42] 根据磁判据,指出 B_8^{2-} 和 B_9^- 的 σ -和 π -双重芳香性是由 π -和 σ -前沿轨道的节点属性引起的。2008 年 Wang 小组^[43] 再次用多种 DFT 方法确定 D_{8h} 分子轮是 B_9^- 的全局极小值,并以 B_9^- 为例子检验了不同 DFT 方法的精确度。

图4 优化结构:(a) $D_{7h} B_8^{2-}$, (b) $D_{8h} B_9^-$ ^[40]Fig. 4 Optimized global minimum structures: (a) $D_{7h} B_8^{2-}$, (b) $D_{8h} B_9^-$ ^[40]

2008 年 Wang 小组^[44] 首次提出 $C_{2h} B_{16}^-$ 准平面和 $D_{2h} B_{16}^{2-}$ 平面结构, B_{16}^{2-} 有 10 个 π -电子与萘 (naphthalene)- $C_{10}H_8$ (图 5a) 类似。优化了 Li_2B_{16} 的结构,平面 B_{16}^{2-} 单元非常灵活,与萘中较强的 C—C σ -键相反,面内 B—B σ -键离域化相对较弱。2010 年该组^[45] 发现 B_{19}^- 最低能量的形式是一个接近圆形的平面结构,中心一个 B_6 单元的五边形链接一个 B_{13} 外环,具有同轴双重 π -芳香性。两个 π -电子在中心五边形 B_6 单元离域,另外 10 个 π -电子由中心五边形 B_6 单元和外环形成 π -键,成键方式存在于环烯- $C_{10}H_{10}$ 和环烯- $C_{24}H_{12}$ (图 5c) 中。同年,Merino 等^[47] 对 B_{19}^- 进一步研究,发现 B_{19}^- 的动力学行为

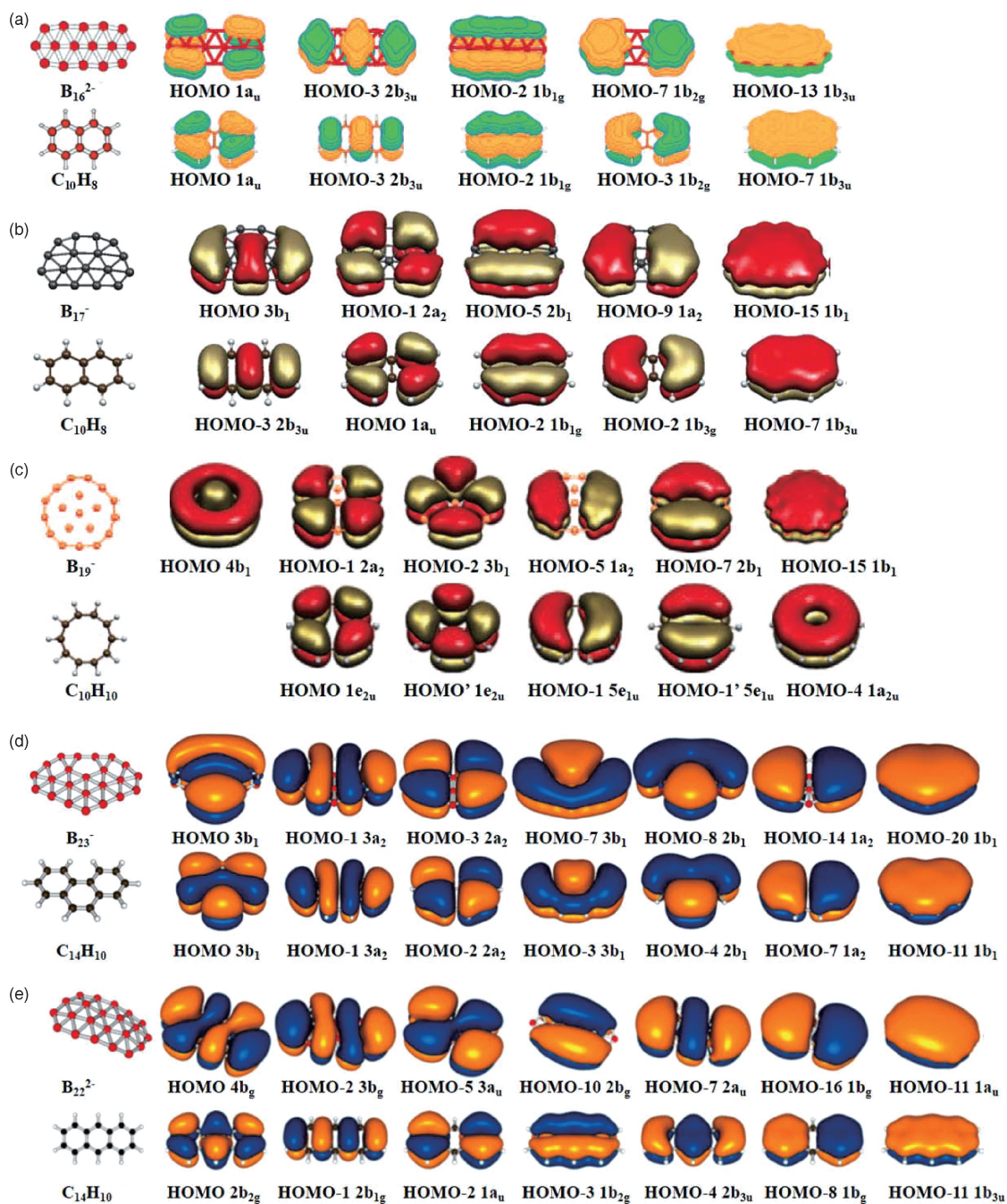


图5 硼团簇与烃类之间结构和标准分子轨道的比较:(a) B_{16}^{2-} ($D_{2h}, {}^1A_g$)与萘($C_{10}H_8$)^[44], (b) B_{17}^- ($C_{2v}, {}^1A_1$)与 $C_{10}H_8$ ($D_{2h}, {}^1A_g$)^[46], (c) B_{19}^- 与环烯($C_{10}H_{10}$)^[45], (d) B_{23}^- 与非($C_{14}H_{10}$), (e) B_{22}^{2-} 与蒽($C_{14}H_{10}$)^[8]

Fig. 5 Comparison of the structures and canonical molecular orbitals between the boron clusters and hydrocarbon: (a) B_{16}^{2-} ($D_{2h}, {}^1A_g$) and naphthalene ($C_{10}H_8$)^[44], (b) B_{17}^- ($C_{2v}, {}^1A_1$) and $C_{10}H_8$ ($D_{2h}, {}^1A_g$)^[46], (c) B_{19}^- and annulene ($C_{10}H_{10}$)^[45], (d) B_{23}^- and phenanthrene ($C_{14}H_{10}$), (e) B_{22}^{2-} and anthracene ($C_{14}H_{10}$)^[8]

与汪克尔发动机(a Wankel motor)类似。在 B_{13}^+ 和 B_{19}^- 中可以观察到流变行为,这是电子离域引起的。

2011年Wang小组^[46]使用光电子能谱和从头开始计算方法研究了 B_{17}^- 和 B_{18}^- 团簇的电子性质和化学成键, B_{17}^- 的 C_{2v} 平面结构是全局极小值。

B_{17}^- 有 10 个 π 电子, 5 个 π 轨道与萘- $C_{10}H_8$ 非常相似(图 5b), B_{18}^- 有两个几乎退化的准平面结构异构体, 拥有同心芳香 π 体系, 这与晕苯(coronene)类似。 B_{20}^{2-} ^[48] 是平面薄片状结构, 具有环电流和磁盘芳香性。Tai等^[49]用磁盘粒子模型(particle-on-a-

disk model) 解释了 B_{20}^{2-} 的电子结构。 B_{21}^{-} [50] 的两个最低卧分异构体 (low-lying isomer) 与 B_{19}^{-} 的两个最低卧分异构体相似, 成键分析的结果也类似。通常, 小尺寸平面或准平面团簇的外围 B 原子通过 2c-2e 键连接, 内部原子离域或与定域的 2c-2e 键形成多中心键, 而 B_{21}^{-} 的独特之处在于其团簇的内部形成了一个定域的 2c-2e σ -键。 B_{22}^{-} [51] 是准平面结构, 外围 14 个和内部 8 个原子组成轻微变形的三角形晶格, B_{22}^{2-} 的一个 π -成键模式与蒽 (anthracene)- $C_{14}H_{10}$ 类似 (图 5e), 所以 B_{22}^{-} 团簇与蒽的阳离子类似。 B_{23}^{-} [8,51] 具有漂亮的平面心形结构, 中间是一个五边形的腔且有一个 π -成键模式与菲 (phenanthrene)- $C_{14}H_{10}$ 相似。Wang 小组 [52] 证明 B_{24}^{-} 的准平面结构比双环管状结构更稳定。 B_{24}^{-} 只有一个典型的两中心两电子 B—B σ -键, 其他是离域的 σ -和 π -键, 且团簇内部有一个独特的六中心两电子 π -键。

B_{35}^{-} [14] 准平面结构中有一个双六边形空缺, 化学键分析 B_{35}^{-} 具有三重芳香性, B_{35}^{-} 中的 π 键与多环的芳香烃 benzo (g, h, i) perylene ($C_{22}H_{12}$) 类似, 双六边形空缺可作为灵活地构建硼墨烯的结构母体。Li 小组 [15] 指出准平面芳香性的 B_{36}^{-} 是晕苯- $C_{24}H_{12}$ (coronene) 的全硼类似物, 并认为具有同心双重 π 芳香性的团簇都类似于晕苯。

2014 年 Zhai 等 [28] 通过光电子能谱观察到一个硼富勒烯笼状团簇 B_{40}^{-} (图 6a), 并结合实验和理论研究得到证实。2015 年 Wang 小组 [53] 又理论预测了 B_{39}^{-} 有 C_3 笼状全局极小值和 C_2 笼状异构体, 这两种结构都是手性对映体。

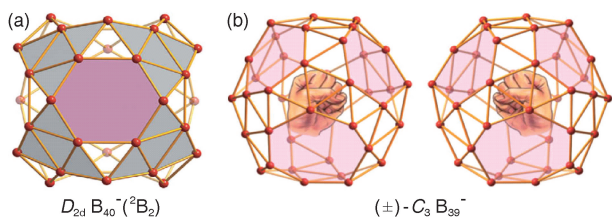


图 6 (a) B_{40}^{-} 类似富勒烯笼状结构 [28], (b) B_{39}^{-} 手性笼状结构 [53]

Fig. 6 (a) The fullerene-like cage structure of B_{40}^{-} [28], (b) the chiral cage structure of B_{39}^{-} [53]

B_{39}^{-} 是理论提出的第一个轴向手性硼球烯 (borospherene), 具有三维芳香性, 所有价电子 σ 和 π 双重离域。分子动态模拟表明笼状 B_{39}^{-} (图 6b) 在室温下具有结构流变性。2016 年 Wang 小组 [27]

结合实验和计算表明: 由充满三角形晶格的两个 B_{15} 准平面结构形成的类似海贝形状的 $C_2 B_{28}^{-}$ 是最小的硼球烯。

2.3 阳离子硼团簇

Oger 等 [54] 系统地研究阳离子硼团簇 B_n^+ ($n = 12 \sim 25$), 表明, B_{16}^+ 是准平面到圆柱形结构的转变点, B_{17}^+ 以及更大的团簇圆柱形占主导地位, B_{23}^+ 是一个弯曲的平面结构。

B_{13}^+ [55,56] 在阳离子硼团簇的研究中表现出高度的稳定性, Kiran 小组 [22] 通过碎片分子轨道分析发现 B_{13}^+ 具有三重芳香性。2010 年 Merino 小组 [47] 在 B_{13}^+ 中观察到流变行为, 并推断是电子离域引起的。紧接着, 2011 年该组 [57] 认为 B_{13}^+ 的流变性行为是由 B_{10} 环内部 B_3 单元的自由旋转引起的, B_{13}^+ 可作为汪克尔发动机分子 (a molecular “Wankel” motor), 并且 B_{13}^+ 的双重芳香性帮助解释了这种行为, 团簇中几乎所有的自由旋转都是由内部三角形与外部环形成离域键造成的。

2012 年 Cheng 小组 [58] 发现双环结构的 B_{14}^{2+} 是一个幻数团簇, 双环结构的 B_{14}^{2+} 具有较大的 HOMO-LUMO 能量差和高度的芳香性。AdNDP 分析表明, 就像 Al_{13}^{-} 以凝胶模型为基础一样, 双环 B_{14}^{2+} 的 40 个价电子是离域的, 它可被视为一个立体结构, 且在电子结构上是闭壳层。

继 B_{40}^{-} 和 B_{39}^{-} 的发现之后, Li 小组 [59] 预测 B_{41}^+ 和 B_{42}^+ (图 7) 是手性硼球烯家族中的新成员, 它们由 6 个六边形或七边形组成的 12 个硼双链交织而成, 结构与金刚烷 C_8H_8 类似。化学键表明, 在 σ 骨架上存在 B_3 三角形单元三中心两电子 σ 键和 12 个多中心两电子 π 键。 B_{39}^{-} , B_{40} 和 B_{41}^+ , B_{42}^+ 形成了一个 π -等价 B_n^q ($q = n \sim 40$) 体系 (12 个多中

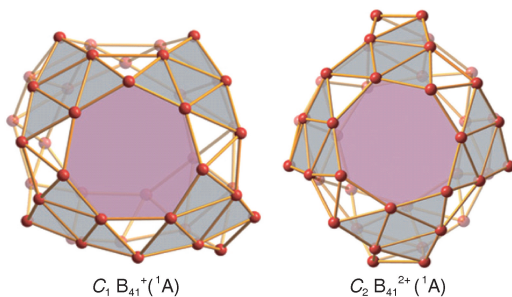


图 7 手性硼球烯阳离子 $C_1 B_{41}^+$ 和 $C_2 B_{41}^{2+}$ 的优化结构 [59]

Fig. 7 Optimized structures of the chiral borospherene cations $C_1 B_{41}^+$ and $C_2 B_{41}^{2+}$ [59]

心离域 π 键, $n+8$ 个离域三中心 σ 键), 这些硼球烯都具有三维芳香性。

3 硼烷

相对于纯硼团簇而言, 大部分硼烷团簇采取三维芳香结构。 $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n=1\sim6$)^[60] 在 $n=3$ 和 4 时, 发生 2D-3D 的转变, $B_{12}H_n^+$ ($n=1\sim12$)^[61] 的 2D-3D 转变发生在 $B_{12}H_6^+$, B_nH^+ ($n=1\sim13$)^[62] 的结构与 B_n^+ 类似。

硼是最轻的化学元素之一, 能够与氢原子形成强共价键, 在硼氢化物结构单元的基础上, 可以设计出新型的轻质材料^[63,64]。并且由于结实的三维结构、芳香性和高度稳定性, 多面体可能成为潜在的发光和非线性材料^[65]。硼烷有四种简单的形式, 闭合型 B_nH_n 、巢型 B_nH_{n+4} 、蛛网式 B_nH_{n+6} 和敞网式 B_nH_{n+8} , 且硼烷结构不能利用烃类化合物的电子计数规则得到合理化的解释^[66]。

3.1 阴离子硼烷

早在 1960 年 Pitochelli 等就提出在多面体硼烷中, 二十面体 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 团簇最稳定^[67,68]。1998 年 Schleyer 小组^[69] 利用模型方程 $B_{n-1}H_{n-1}^{2-} + B_6H_{10} \rightarrow B_nH_n^{2-} + B_5H_9$ ($n=6\sim17$) 计算闭合型硼烷 $B_{12}H_{12}^{2-}$ ($n=13\sim17$) 的相关能量, 得到 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 每个顶点都具有最低的平均能量, 比 $B_{13}H_{13}^{2-}$, $B_{14}H_{14}^{2-}$ 和 $B_{15}H_{15}^{2-}$ 稳定。然而, 由于 $B_{16}H_{16}^{2-}$ 和 $B_{17}H_{17}^{2-}$ 的顶点更多, 稳定性较 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 高。同时这些硼烷都具有“三维芳香性”。2000 年 Schleyer 小组^[70] 提出 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 是第一个可以克服库仑力的二价阴离子。单电荷 $B_nH_n^-$ 与双电荷离子 $B_nH_n^{2-}$ 类似, 都是三维结构。

2012 年 Liao 小组^[71] 将巢型硼烷 B_5H_9 和 B_6H_{10} 融合在一起, 合成了封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$ ($n=6\sim12$), 并把 B_5H_9 和 B_6H_{10} 稳定性和芳香性保存了下来。通过两个相同的巢型硼烷共享“环”片段, 或者不共享任何 BH 片段而得到的封闭型硼烷比其他类型的封闭型硼烷更稳定。2014 年 Avdeeva 小组^[72] 探究 $B_nH_n^{2-}$ ($n=10, 12$) 对 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 与配体 L (L 为联吡啶或邻菲罗啉) 反应的影响。结果表明, 将闭合型硼烷阴离子 $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=10, 12$) 加入到 Fe^{3+} (或 Fe^{2+})/L/溶剂体系中, 能稳定亚铁阳离子化合物 $[FeL_3]^{2+}$, 并且可以将化合物 $[FeL_3][B_nH_n]$ ($n=10, 12$) 从混合物中分离出来。由于 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 球形结构, 大尺寸和高度的旋转流变性,

2014 年 Orimo 小组^[73] 提出 $NaB_{12}H_{12}$ 可以在钠-电池中用作固态 Na 的超离子导体。

2010 年 Olson^[64] 提出阴离子团簇 $B_3H_6^-$ 和 $B_6H_3^-$ 有光学异构体, 在 $B_6H_x^-$ ($x=3\sim6$) 团簇中, 由于存在化学键的变化而发生 2D-3D 的转变。2013 年 Boldyrev 小组^[74] 对 $B_6H_x^-$ 进一步探讨, 阐明 2D-3D 的转变发生在 $B_6H_4^-$ 。因为增加一个额外的氢原子进一步破坏了外围两中心两电子 B—B σ -键的网络, 使平面结构不稳定。并且因为扭曲的八面体结构, 使硼原子所有的 s 和 p 原子轨道被占据, 避免了空的原子轨道的存在。2012 年 Wang 小组^[75] 对一系列双氢化硼团簇 $H_2B_n^-$ ($n=7\sim12$) 进行第一次实验和特性的研究, 观察到 $H_2B_n^-$ 是阶梯形细长结构并且有两个终端 H 原子, 化学键分析其 π 成键模式与共轭烯烃类似。

3.2 中性硼烷

2000 年 Schleyer 小组^[70] 提出中性硼烷笼状结构中 13-顶点的笼最稳定。2008 年 Büyükata 等^[76] 研究硼烷 B_mH_n ($m=5\sim10$, $n=1\sim m$) 时发现, 氢原子对笼状结构硼团簇有明显不同的影响。 B_6 、 B_8 和 B_{10} 的笼状形式硼烷相对稳定, 而 B_5 、 B_7 和 B_9 的笼状结构随着氢原子数目的增加逐渐发生畸变, B_7 和 B_9 中 B 原子逐渐被脱离出原来的结构。2010 年 Olson^[64] 针对构建新型硼氢材料开展了一系列工作, 研究对象主要是新中性 B_xH_y ($x=3\sim6$ 和 $y=4\sim7$), 正氢能量释放少于 20 kcal/mol 时可作为潜在的储氢材料。

2011 年, Li 小组^[77] 研究发现准平面 $C_{2v} B_{16}H_6$ 是第一个类似于原型 π -芳香烃分子的中性硼烷, $C_{2v} B_{16}H_6$ 可以由 π -反芳香的 $C_{2v} B_{16}$ 部分加氢得到, 通过 π -MOs 比较表明 $D_{2h} B_{16}H_6$ 是 $D_{2h} C_{10}H_8$ 的类似物。2012 年该小组^[78] 推断出小的硼烷团簇 $C_{3h} B_6H_3^+$ 、 $C_{2h} B_8H_4$ 、 $D_{3h} B_{12}H_6$ 、 $D_{2h} B_{16}H_6$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 符合 $4n+2$ 芳香性规则或者 $4n$ 反芳香性规则, 并分别与烃类环丙烯阳离子 $D_{3h} C_3H_3^+$ 、环丁二烯 $D_{2h} C_4H_4$ 、苯 $D_{2h} C_6H_6$ 、萘 $D_{2h} C_{10}H_8$ 和环烯 $D_{5h} C_{10}H_{10}$ 类似。 n/m 比例合适的 B_nH_m 可作为配体与过渡金属形成三明治形式的化合物。与此同时, 该小组^[79] 证明了双链平面 $D_{2h} B_4H_2$ 、 $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 的存在, 这些共轭芳香硼烷分别是共轭乙炔 $D_{2h} C_2H_4$, 1, 3-丁二烯, $C_{2h} C_4H_6$ 和 1, 3, 5-己三烯 $C_{2h} C_6H_8$ 的类似物, 意味着 $B_{2n}H_2$ ($n=2, 4, 6$) 中 B_4 菱形等价于 $C_n H_{n+2}$ 中 $C=C$ 双键(图 8)。2013 年该组^[80] 提出了

一种与多环芳烃 C_nH_m 相似的新型多环芳烃硼氢化物 $B_{3n}H_m$, 这些团簇具有 σ -和 π -芳香性, 并且 $B_{3n}H_m$ 中的 H 可以被 Au 和 BO 取代形成 $B_{3n}Au_m$ 和 $B_{3n}(BO)_m$ 。2013 年他们^[81] 经过广泛的 DFT 研究, 表明 $D_{2h} B_{26}H_8$, $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$ 和 $C_2 B_{26}H_6$ 可以作为硼薄片的结构单元, 这些双环团簇表现为整体芳香性, 并且在 π 键的成键方式上与 $D_{2h} C_{16}H_{14}$ 和 $D_{2h} C_{16}H_{14}^{2+}$ 相似。

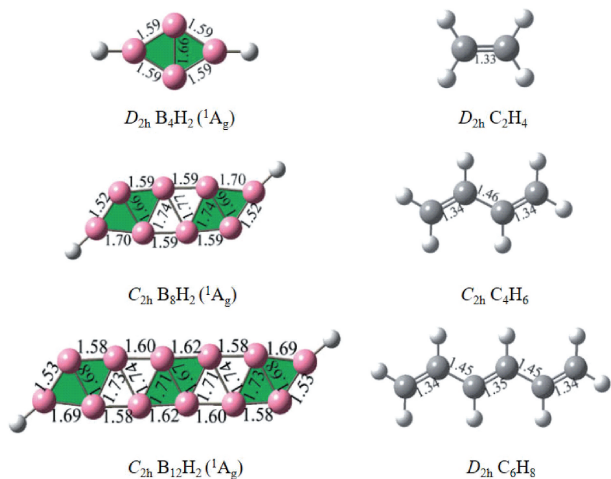


图 8 B3LYP/6-311 + g(d,p) 水平下 $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 的优化结构与共轭乙烯 $D_{2h} C_2H_4$, 1,3-丁二烯 $C_{2h} C_4H_6$ 和 1,3,5-己三烯 $C_{2h} C_6H_8$ 的比较^[79]

Fig. 8 Optimized structures of $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ and $C_{2h} B_{12}H_2$ at B3LYP/6-311 + g(d,p) compared with that of ethylene $D_{2h} C_2H_4$, 1,3-butadiene $C_{2h} C_4H_6$, and 1,3,5-hexatriene $C_{2h} C_6H_8$ ^[79]

2012 年 Boldyrev 小组^[44] 研究一个系列的团簇 B_nH_{n+2} ($n=0 \sim 4$), 发现由典型两中心两电子 B—H 和 B—B 键组成的团簇结构逐渐变得不稳定, B 原子空的 2p-原子轨道不能进行 sp^2 杂化形成三角形结构。2015 年 Liao 小组^[66] 为了说明特殊结构硼烷及其类似化合物, 将 B_4H_{10} , Al_4H_{10} , Ga_4H_{10} , Si_4H_6 和 Ge_4H_6 作为结构单元来构建 $Al_nH_n^{2-}$, Al_mH_n , Ga_mH_n , Si_n^{2-} 和 Ge_n^{2-} 五种化合物, 前三种中的氢类型没有发生变化, 且它们拱式的骨架都来自对应的结构单元, 同时, 发现了硼烷的不稳定性与 B_4H_{10} 有一定的关系。

3.3 阳离子硼烷

2008 年 Ohishi 小组^[82] 通过 $B_{10}H_x^+$ ($x=6 \sim 14$) 离子和 B_2H_6 分子在 EQSIT (external quadrupole static attraction ion trap) 中发生离子-分子反应得到主要产物二十面体 $B_{12}H_8^+$ 。2009 年该小组^[61] 使用

从头计算方法表明 $B_{12}H_n^+$ ($n=0 \sim 12$) 结构的变化受氢原子数目 n 的控制。当 $n=6 \sim 12$ 时, 二十面体结构更稳定, 而 $n=0 \sim 5$ 时平面结构占优势。并通过从二十面体 $B_{12}H_6^+$ 分离出氢原子得到结构转变的能垒, 这与密度泛函理论计算出的能垒基本一致。2011 年他们^[83] 在 EQSIT 中合成了 $B_{12}H_n^+$ ($n=2, 4 \sim 12$), 并表明通过在 $B_{10}H_{14}^+$ 中移除 H 原子可以进一步获得准平面结构的 $B_{12}H_n^+$ ($n=0 \sim 3$)。

2009 年 Yu 小组^[84] 第一次提出 $B_6H_5^+$ 的平面五配位的结构模式, 且 D_{5h} 和 C_{2v} 平面五配位硼分子都表现出芳香性。Tymczak 小组^[85] 推测出一个平面结构芳香无机分子 $B_{12}H_6$, 具有大的第一激发能、 D_{3h} 对称性和芳香性, 称之为 borozene, 与苯具有类似的性质, 且磁化率计算的各向异性值是苯的三倍。

2012 年 Olah 小组^[86] 使用 ab initio MP2/cc-pVTZ 水平优化中性硼烷 B_2H_8 及其质子化形式 $B_2H_9^+$, $B_2H_{10}^{2+}$, $B_2H_{11}^{3+}$ 和 $B_2H_{12}^{4+}$ 的结构。结果表明, $B_2H_{10}^{2+}$, $B_2H_{11}^{3+}$ 和 $B_2H_{12}^{4+}$ 分别具有四、五和六个三中心两电子键的稳定结构, 其中 $B_2H_{12}^{4+}$ 的两个 B 原子采取七配位模式形成螺旋桨形。

4 金属掺杂硼团簇

金属掺杂是一种有效的途径, 通过调整团簇的化学键和占据能级来改变其物理和化学性质^[38]。金属的掺杂能稳定小尺寸硼团簇平面和中、大尺寸笼状结构, 过渡金属原子可以与硼团簇构造三明治形式的复合物和硼金属的分子轮^[87]。

4.1 金属掺杂全硼团簇

2004 年 Li 小组^[88] 研究得到平面 B_5^- 阴离子可以分别与碱金属原子 M ($M=Li, Na, K, Rb$ 和 Cs) 和碱土金属原子 M ($M=Be, Mg, Ca$ 和 Sr) 配位形成 MB_5 和 MB_5^+ , B_5^- 表现为 π -芳香性, 并且可以在五种 MB_5 和四种 MB_5^+ 中保持其结构和电子的完整。2011 年 Boldyrev 和 Wang 小组^[39,89] 用 Al 原子代替 B_7^- 和 B_{12}^- 中的一个 B 原子得到 AlB_6^- 和 AlB_{11}^- 。 AlB_6^- 几乎是平面结构, 具有高稳定性且与实验数据相吻合。 AlB_{11}^- 有两个完美的平面结构异构体, 其中一个结构和性质与 B_{12}^- 类似, 由于 Al 原子的尺寸大, 通过扩大外环提高了团簇的平面性。并且, Al^{2+} 分别与 B_7^{3-} 和 B_8^{2-} 离子配位, 形成了伞状形式结构团簇 AlB_7^- 和 AlB_8^- 。2013 年 Alexandrova 小组^[90] 优化了二元团簇 X_3Y_3 ($X=B, Al, Ga; Y=P, As$) 的结构, 结果显示, B_3P_3 , B_3As_3 和

Al_3P_3 是平面结构, Al_3As_3 , Ga_3P_3 和 Ga_3As_3 是戴帽双锥体结构。两种结构的区别在于原子轨道或者构成元素杂化程度的不同, 共价键使团簇趋向平面, 而离域键或离域的重叠使团簇趋向球形。2014 年 Ju 小组^[91] 探讨了 Mg 原子掺杂的硼团簇 $\text{MgB}_n^{\pm m}$ ($n = 1 \sim 7; m = 0, 1$), 离子形式团簇结构与中性团簇结构有很大的差别, MgB_3 , MgB_5 , MgB_3^- , MgB_7^+ 具有较高的稳定性。 $n = 6$ 时, Mg 原子的电子转移到 B 原子上最多。Cheng 小组^[92] 研究以过渡金属为中心的双环团簇 $\text{M}@\text{B}_{2n}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, n = 6, 7, 8$), $\text{Ni}@\text{B}_{14}$, $\text{Fe}@\text{B}_{16}$; $\text{Cr}@\text{B}_{14}$ 和 $\text{Ni}@\text{B}_{12}$, $\text{Cr}@\text{B}_{16}$ 三组团簇结构稳定, 并在切向上都遵循休克尔规则, 径向上 spd- π 离域轨道分别占据 18、14 和 16 个电子, 形成团簇特殊的切向平面芳香性和径向球形芳香性。Castleman 小组^[93] 提出镧掺杂的硼团簇 LaB_2 和 LaB_3 结构保持了原全硼团簇 B_2 和 B_3 的平面性, 并且更稳定。La 原子的 5d 原子轨道和 B 原子的 p 轨道重叠, 形成 d-p 杂化芳香性。在无机团簇中, 这是一种新模式的芳香性。

2015 年 Li 小组^[94] 利用密度泛函研究金属掺杂硼球烯的可行性, 发现了两种构型的电荷转移复合物: 内嵌 $\text{M}@\text{B}_{40}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 和外嵌 $\text{M}\&\text{B}_{40}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}$)。Ca 和 Sr 原子居于硼球烯内部的中心, 而 Be 和 Mg 原子位于 B_{40} 的七边形单元中心的外部, 金属 M 的原子尺寸是影响金属硼球烯内嵌和外嵌方式的关键。紧接着, 该小组^[95] 通过计算报道了第一个内嵌型轴向手性金属硼球烯 $\text{Ca}@\text{B}_{39}^+$ 。Zeng 小组^[96] 运用 PBE0 理论水平计算了 MB_{40} ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}$ 和 Tl) 的结构稳定性, 结果表明, Na 和 Ba 原子之所以能嵌入笼状 B_{40} 的内部, 是以原子尺寸和 B_{40} 笼的尺寸相匹配为前提, 而分析其稳定性的必要条件是掺杂剂与硼原子之间的反应。Jin 小组^[97] 基于 B_{40} 理论预测了三个代表性的内嵌型衍生物 $\text{Sc}@\text{B}_{40}$, $\text{Y}@\text{B}_{40}$ 和 $\text{La}@\text{B}_{40}$, 它们能形成金属位置可调的 $\text{M}@\text{B}_{40}$ 二聚物, 并且可以进一步功能化以保存单体的顺磁性。Lu 等^[17] 发现 $\text{M}@\text{B}_{38}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$) 采取内嵌式, Nb, Fe, Co 则更倾向于外嵌。富勒烯结构的 B_{38} 中心具有较大的空隙, 能容纳金属离子形成稳定的内嵌型硼球烯, 且其外表面的六边形能以外嵌的方式与金属配位。2016 年 Li 小组^[98] 基于广泛的全局极小值研究和第一性原理计算发现了中性内嵌型电荷转移复合物 $\text{Cs} \text{Ca}@\text{B}_{38}$, 内部 Ca^{2+} 有效地稳定了硼球烯 $\text{Cs} \text{B}_{38}^{2-}$ 。研究表明: 基于 $\text{Cs} \text{B}_{38}^{2-}$ 的过渡金属内嵌型 $\text{Cs} \text{M}@\text{B}_{38}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ 和 Ti) 远

比基于 $D_{2h} \text{B}_{38}$ 的 $C_{2v} \text{M}@\text{B}_{38}$ 内嵌型团簇稳定。

Nguyen 小组^[99] 发现过渡金属掺杂小尺寸 B_n ($n = 14 \sim 20$) 也可以形成稳定的富勒烯和管状结构的团簇。Fe 掺杂能显著地稳定 B_{14}Fe 、 B_{16}Fe 双环结构和 B_{18}Fe 、 B_{20}Fe 类似富勒烯结构。Zhao 小组^[87] 计算一系列过渡金属元素掺杂 B_{24} 团簇时, 得到笼状异构体更占主导地位。由于 18 电子闭壳层结构, 内嵌型笼状 $D_{3h} \text{MoB}_{24}$ 和 $D_{3h} \text{WB}_{24}$ 展现出高度的热力学、动力学和化学稳定性。

2006 年 Boldyrev 课题组^[100] 提到在 B_7^- 的两个端氢上分别加上两个 H 或 Au 原子得到具有相似稳定性、结构和成键的 B_7H_2^- 和 B_7Au_2^- 。 B_7Au_2^- 中的 B—Au 键是强共价键, Au 转移给 B 的电子非常少。2010 年 Wang 小组^[101] 将准平面结构 B_{10} 分别与 BO 和 Au 单元反应, 同样得到结构和性质类似的 B_{11}O^- 和 B_{10}Au^- , 且它们各自的 B—BO 和 B—Au 键与 B_{10}H^- 中的 B—H 键类似, 都是强共价键。同时在 B_{10}Au^- 中发现高对称性的 $D_{10h} (^1\text{A}_{1g})$ 平面分子轮结构。2013 年该小组^[102, 103] 又找到例子 B_3Au_n^- 与 $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$ ($n = 1, 2$), B_6Au_n^- 与 B_6Au_n ($n = 1 \sim 3$)。Au 和 BO 都是单价 σ 配体, B_3Au_n^- 和 $\text{B}_3(\text{BO})_n^-$ 可以看成等价体。以上都说明合适的等电子体代替是一种评估团簇结构和性质的有效途径。

过渡金属硼化物可以作为储氢材料, 分散的过渡金属 (TM) 使 H_2 吸附在以硼为基底的表面上。2008 年 Zhao 小组^[104] 研究 TM-TM 之间的距离对储存容量的影响, 提出 TM-TM 之间存在一个最佳距离 ($\sim 6 \text{ \AA}$), 此时有最大氢容量, 稳定的单壁 ScB_3 纳米管在键能为 $22 \sim 26 \text{ kJ/mol}$ 时可以束缚 $\sim 6.1 \text{ wt\%}$ 氢气, 是潜在的储氢材料。2010 年 Zhao 小组^[105] 设计了一维链状 TiB_x ($x = 2 \sim 6$), 其中, TiB_5 链化学计量比最有利, 每个 Ti 原子可以束缚 4 个 H_2 分子, 储氢含量达 7.3 wt\% 。2013 年 Jia 小组^[106] 优化了 ScB_n ($n = 1 \sim 12$) 的结构, 结果表明, $n \leq 6$ 时 ScB_n 是平面或准平面结构, 当 $n \geq 7$ 时, Sc 原子落在 B_n 上形成网状结构。 $C_{6v} \text{ScB}_7$ 结构最稳定, 具有良好的储氢性能。2014 年该小组^[107] 理论探讨两个 Sc 原子对 B_n ($n = 1 \sim 10$) 结构和稳定性的影响, Sc 原子处在 B_n 团簇的两端形成双锥体 (B_1 和 B_2 除外), Sc_2B_7 和 Sc_2B_8 具有较高的稳定性。 Sc_2B_n 之间能量没有相关性, 两个 Sc 原子的掺杂增强了 Sc_2B_n 团簇的金属性。同时将 Sc 原子替换成 Ti 原子得到了类似的双锥体^[108]。Liu 小组^[11] 发现以团簇 Li_2B_3 为单元

的准平面的薄片和纳米管上,每个 Li 原子上可以吸附两个氢分子,重量密度为 10.6 wt%,该吸附量适合应用在室温下储氢。

2014 年 Xie 等^[109]设计分子 MoB_4 ,上下两层为类似石墨烯结构的硼蜂窝,中间是三角形单元组成的金属 Mo 层,金属层稳定了硼蜂窝。 MoB_4 是三明治结构的原型,保存了蜂窝结构电子性质的优越性,费米能级周围出现两个狄拉克锥。 MoB_4 可能成为将铁磁性和超导性集于一身的材料。2015 Leithe-Jasper 小组^[110]合成了三元硼化物 AlNi_9B_8 和 GaNi_9B_8 ,磁化率测量表明 AlNi_9B_8 是 Pauli 顺磁性物质。纯 B-sheet 是没有超导性的,2016 年 Li 和 Wu 等^[111]在 B-sheet 上掺入 Li 原子组成 Li—B 单分子层,在液氮温度以上具有声子-介导超导性。

2014 年 Ruan 小组^[112]在 B_{12} 中用碱金属 Li 原子逐渐取代 B 原子,得到一系列团簇 Li_mB_n ($m+n=12$)。随着 Li 的增加, Li_mB_n 团簇的稳定性降低,有大量的电荷从 Li 原子转移到 B_n 上,其物理和化学性质变得更活泼。该组^[113]利用密度泛函理论研究了 B_nY ($n=1\sim 11$) 团簇,随着尺寸的增大, B_nY ($n=1\sim 11$) 团簇的最低能量结构从平面逐步演变为立体结构。随硼原子数 n 的增加,团簇的热力学稳定性逐渐提高,有利于 Y 掺杂 B 团簇形成较大的块体材料。同时,第一静态超极化率表明基态平面结构的 B_5Y 、 B_4Y 、 B_3Y 和 B_6Y 团簇具有显著的非线性光学性质。

4.2 金属掺杂硼烷化合物

多面体硼烷团簇是过渡金属配位化学上一类特殊的配体,具有三维芳香性,能与金属原子反应但又不破坏原本的笼状结构^[72,114]。

2009 年 Su 小组^[115]通过量子力学方法设计分子 $\text{Li}@ \text{B}_{10}\text{H}_{14}$,Li 原子加在开放式篮子形状 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的末端,价电子进入到篮子的腔中,Li 原子的价电子变得松散更容易激发。 $\text{Li}@ \text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的超极化率是 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的 340 倍,Li 原子的嵌入显著增强了非线性光学效应,因此 $\text{Li}@ \text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 可以看作作为一种新型的功能材料。

2011 年 B y kata 等^[116]发现金属 Al 掺杂到 B_{12}H_n ($n\leq 13$) 中,随着氢原子数目 n 的增加,Al 原子对硼烷笼状结构的影响减弱,这是由于 Al 周围的氢原子消除了 Al 对结构的影响。

2013 年 Cheng 小组^[117]设计团簇 $\text{X}@ \text{B}_n\text{H}_n$ ($\text{X}=\text{B}^+, \text{Be}; n=5\sim 8$), B_nH_n 中有 n 个 B—H 和 n 个 B—B 键且外围硼原子有 p_z 空轨道, B^+ 和 Be 的两个

价电子可以进入空的 p_z 原子轨道,从而形成硼环结构。团簇中心原子半径和环的尺寸影响 $\text{X}@ \text{B}_n\text{H}_n$ 结构稳定性,就像高配位环状平面结构分子一样,外围和中心的原子半径需要相互协调。该小组^[118]通过密度泛函计算了 $\text{M}@ \text{B}_n\text{H}_n$ ($\text{M}=\text{V}^-, \text{Cr}, \text{Mn}^+; n=5\sim 8$) 团簇的结构稳定性,结果表明, $n=7$ 时,外围和中心的原子半径匹配最合适。这些化合物都与苯类似,且都具有芳香性。这项工作给设计以过渡金属为中心的硼环体系提供了依据。2015 年 Hou 小组^[119]采取一种新的“电子的”方法:在中心金属 M 的 d_z^2 轨道中加入两个电子形成孤电子对,实现碗状形式的 $\text{MB}_n\text{H}_n^{0/+}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}; n=6,7$) 到平面轮状形式 $\text{MB}_n\text{H}_n^{2-/-/0}$ 的转变。 $D_{6h}\text{M}@\text{B}_n\text{H}_n^{2-/-}$ 比 $C_{6v}\text{MB}_n\text{H}_n^{0/+}$ 更稳定, $\text{Cr}@\text{B}_6\text{H}_6$ 由于静电斥力除外,并且平面轮状形式 $\text{MB}_n\text{H}_n^{2-/-/0}$ 具有芳香性。

4.3 过渡金属三明治形式复合物

二茂铁的合成引起了广大学者的兴趣,二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 和双苯铬 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 是典型的三明治形式化合物。硼团簇与烃类化合物具有相似性,金属掺杂三明治形式硼化物也成为了人们研究热点之一。

2005 年 Li 小组^[120]根据配体与金属原子的 π -d 相互作用和正确匹配,用密度泛函理论预测了一种新类型的三明治形式的化合物 $D_{6d}[(\text{B}_6\text{X})_2\text{M}]$,并将 B_6C^{2-} 代替二茂铁 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 中的 C_5H_5^- 得到了夹心化合物 $D_{6d}[(\eta^6\text{-B}_6\text{C})_2\text{Fe}]^{2-}$ (图 9a)。这个复合物的独特之处在于其包含两个沿着六重分子轴且中心有一个六配位 C 原子的平行六边形。

2012 年 Fokwa 小组^[121]合成硼合物 $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$,得到晶体结构,并从空间的三个方向分析其结构的特殊性。其中一个方向上的 B_6TiB_6 (图 9b) 单元结构为三明治形式。这是 B_6 单元第一次以固态形式存在于与过渡金属形成的团簇中,强 B—B 键相互作用削弱了 Ti—B 键。2014 年该组^[122]合成了第一个铁磁性固态化合物 $\text{Nb}_6\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_{6+x}\text{B}_8$,Fe 链中嵌入堆叠的 B_6 环。其晶体结构 $\text{Nb}_6\text{M}\text{Ir}_6\text{B}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}_{0.77}\text{Ir}_{0.23}$) 也同样存在三明治结构单元,M 原子被 B_6 环夹着和 Nb_6 环包围。DFT 计算表明铁磁性 Fe—Fe 相互作用增强了 B_6 环的 B—B 相互作用,夹层 Ir—B 和 Nb—B 键确保了结构的稳定性。

2013 年 Cheng 小组^[123]基于 B_{12} 配体和 18 电子规则设计了一个新型三明治化合物 $\text{Cr}(\text{B}_{12})_2$, D_{3d} $\text{Cr}(\text{B}_{12})_2$ (图 9c) 结构很稳定,且具有双重 (σ 和 π)

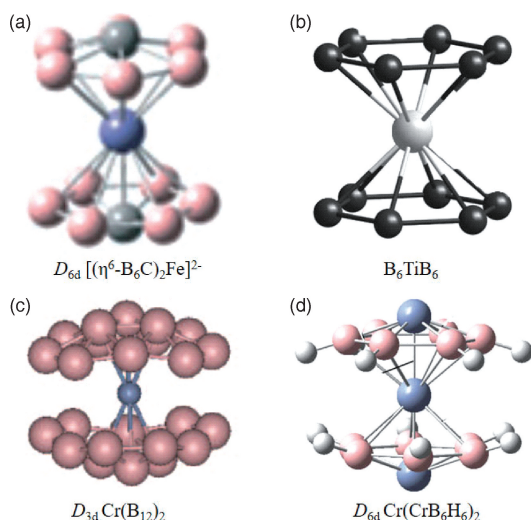


图9 三明治形式复合物的优化结构: (a) $D_{6d} [(\eta^6\text{-B}_6\text{C})_2\text{Fe}]^{2-}$ [120], (b) B_6TiB_6 ($\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$ 的晶体结构部分) [121], (c) $D_{3d} \text{Cr}(\text{B}_{12})_2$ [123], (d) $D_{6d} \text{Cr}(\text{CrB}_6\text{H}_6)_2$ [124]

Fig. 9 Optimized structures of sandwich-type clusters: (a) $D_{6d} [(\eta^6\text{-B}_6\text{C})_2\text{Fe}]^{2-}$ [120], (b) B_6TiB_6 (parts of the crystal structure of $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$) [121], (c) $D_{3d} \text{Cr}(\text{B}_{12})_2$ [123], (d) $D_{6d} \text{Cr}(\text{CrB}_6\text{H}_6)_2$ [124]

芳香性,同时 $\text{spd}-\pi$ 相互作用在交错式 $\text{Cr}(\text{B}_{12})_2$ 中起到了重要作用。2014 年该组 [124] 在前面工作的基础上又研究了新三明治化合物 $\text{M}(\text{CrB}_6\text{H}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}^+, \text{Fe}^{2+}$), 过渡金属原子 $4s$ 轨道电子被夺去, 同时两个配体的 π 电子进入金属 dsp 空轨道, 进一步说明了 $\text{spd}-\pi$ 相互作用在三明治化合物中的重要作用。这使传统的三明治形式化合物得到进一步拓展。 $D_{6d} \text{Cr}(\text{CrB}_6\text{H}_6)_2$ 结构见图 9d。

2014 年 Wang 小组 [33] 结合实验和理论研究 CoB_{12}^- 和 RhB_{12}^- , 这两个等电子体团簇具有相似的 C_{3v} 半三明治结构, B_{12} 作为最大的平面硼配体, 在这两个复合物中保持了自身结构。金属原子和 B_{12} 之间通过 σ 和 π 键发生强烈的相互作用。

2015 年 Ghosh 小组 [125] 得到有 22 个价电子并包含 $[\text{B}_4\text{Ru}_2]$ 环的三层式立体交叉三明治化合物 $[(\text{Cp}^* \text{MoCO})_2(\mu\text{-H})_2\text{B}_4\text{H}_4]$, 为了得到有六个金属羰基中间层, 又分离出 $[(\text{Cp}^* \text{MoCO})_2(\mu\text{-H})_2\text{B}_4\text{H}_4]$, 为 $[(\text{Cp}^* \text{MoCl})_2\text{B}_3\text{H}_7]$ 和 $[(\text{Cp}^* \text{Mo})_2\text{B}_5\text{H}_9]$ 团簇之间的缺失提供了直接证据。

2015 年 Wang 小组 [38] 报道了结构独特的金属掺杂硼团簇 $D_{8d} \text{CoB}_{16}^-$ (图 10) 和 $C_{4v} \text{CoB}_{16}^-$, 两个 B_8 环中间夹着一个 Co 原子形成类似鼓的形状, 其中 Co 原子与每个 B 原子都配位成键, 这是目前为

止化学研究中最高的配位数。该小组还预测了一个稳定的三层三明治复合物 $[\text{CoB}_{16}(\text{CaCp})_2]^-$, 所以 CoB_{16}^- 可以设计新型团簇自组装纳米材料。

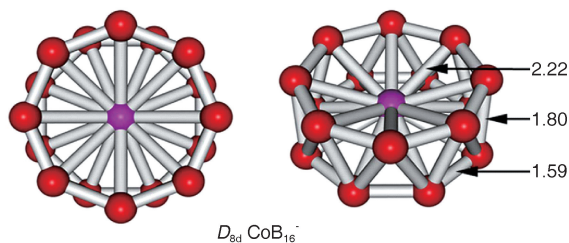


图10 $D_{8d} \text{CoB}_{16}^-$ 的优化结构 [38]

Fig. 10 Optimized structures of $D_{8d} \text{CoB}_{16}^-$ cluster [38]

4.4 金属为中心的硼分子轮

2007 年 Merino 小组 [126] 设计了以 14 族元素 A ($\text{A} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ 和 Pb) 为中心的 AB_n 分子轮, 根据硼环与中心原子半径相匹配和 π 电子离域决定分子的稳定性的条件, 计算出优化结构 $D_{6h} \text{CB}_6^{2-}$, $D_{7h} \text{CB}_7^-$, $D_{8h} \text{SiB}_8$, $D_{9h} \text{SiB}_9^+$, $D_{9h} \text{GeB}_9^+$, $D_{10h} \text{GeB}_{10}^{2+}$, $D_{10h} \text{SnB}_{10}^{2+}$ 平面分子轮。

2008 年 Averkiev 等 [127] 通过化学键模型证明了九配位模式的平面硼团簇 $D_{9h} \text{AlB}_9$ 的存在, 而以往平面分子中配位数最大为 8。2011 年 Wang 小组 [128] 将过渡金属原子 M 代替分子轮结构 $D_{7h} \text{B}_8^{2-}$ 和 $D_{8h} \text{B}_9^-$ 的中心 B 原子, 形成 $\text{M}(\text{C})\text{B}_n^{k-}$ 形式的团簇 (C 标志是在 $\text{M}(\text{C})\text{B}_n^{k-}$ 形式的平面团簇中掺杂的原子位于单环结构的中心)。根据 $\text{M}(\text{C})\text{B}_n/\text{M}(\text{C})\text{B}_n^{k-}$ 团簇, 中心原子满足 $x = 12 - n/x = 12 - n - k$ (x 为 M 的价电子) 的原则, 得到了分子轮 $\text{Co}(\text{C})\text{B}_8^-$ (图 11a) 和 $\text{Ru}(\text{C})\text{B}_9^-$ (图 11b)。2013 年该组 [129] 在研究 TaB_n^- ($n = 3 \sim 8$) 结构的变化过程中, 发现了更高配位数的平面芳香金属掺杂的硼团簇 $D_{10h} \text{Ta}(\text{C})\text{B}_{10}^-$ (图 11c)。 TaB_3^- 到 TaB_5^- 是围绕中心 Ta 原子形成的扇形结构, 而 TaB_6^- 则开始转变为中心一个 B 原子的六边形结构, TaB_7^- 类似船形, TaB_8^- 是由 B_8 环和环上 Ta 原子组成的锥体结构, TaB_9^- 可在 TaB_8^- 的 B_8 环加上一个 B 原子得到。对于 Ta 原子, B_8 环和 B_9 环太小, 结构不能维持在一个平面上, 而 B_{10} 环足够大, 得到 $D_{10h} \text{Ta}(\text{C})\text{B}_{10}^-$ 。由此可得, B—B 相互作用和 Ta—B 相互作用的竞争决定 TaB_n^- 的最稳定结构。同时, 该小组 [130] 结合研究过的平面分子轮, 根据设计原则: $\text{M}(\text{C})\text{B}_n^{q-}$ 中的总价电子数满足关系 $3n + q + x = 2n + 16$ 或 $n + q + x = 16$ (x 为过渡金属的价电子数, q 是电荷数, n 是硼环的大小), 优化

MB_9^- 、 MB_9 和 MB_9^{2-} ($M = V, Nb, Ta$) 团簇结构。结果表明,只有 V 原子能最好地与 B_9 环匹配形成完美的 D_{9h} $V@B_9^{2-}$ 平面结构。 Nb 和 Ta 原子尺寸过大,被挤出了 B_9 环。总结以上 $M@B_n^{q-}$ 分子轮,金属原子的位置由两个因素决定:电子要求满足双重芳香性,结构因素取决于金属原子的尺寸。

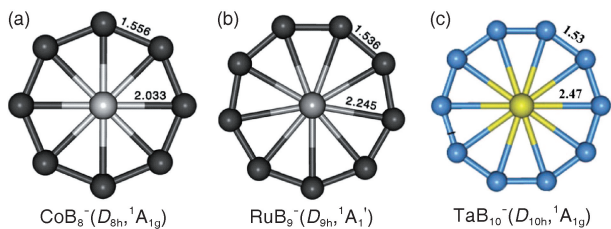


图 11 分子轮团簇的优化结构: (a) $Co@B_8^-$ (D_{9h} , $^1A_{1g}$), (b) $Ru@B_9^-$ (D_{9h} , $^1A_1'$)^[128], (c) TaB_{10}^- (D_{10h} , $^1A_{1g}$)^[129]

Fig. 11 Optimized structures of molecular wheels clusters: (a) $Co@B_8^-$ (D_{9h} , $^1A_{1g}$), (b) $Ru@B_9^-$ (D_{9h} , $^1A_1'$)^[128], (c) TaB_{10}^- (D_{10h} , $^1A_{1g}$)^[129]

5 结论

本文简要回顾了过去几十年学者对硼团簇、硼烷和金属掺杂硼化物的理论和实验研究,主要介绍了突出的纯硼团簇、硼烷和结构特殊的金属掺杂硼化物。基于硼团簇的纳米材料由于其优越的物理和化学性质在医学、非线性光学、高分子科学等不同的学科以及能源、催化、器件等领域具有研究价值和广泛的应用前景。科学工作者们还在继续对特殊结构和性质优良硼团簇进行研究和探索,但目前大部分硼团簇的研究还基于理论计算和预测的工作上,通过实验确认结构仍然面临着巨大的挑战,将是未来研究的热点方向。

参考文献

- [1] Zhang H, Wang J, Tian Z X, Liu Y. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17: 13821.
- [2] Lv J, Wang Y C, Zhu L, Ma Y M. Nanoscale, 2014, 6: 11692.
- [3] Popov I A, Li W L, Piazza Z A, Boldyrev A I, Wang L S. J. Phys. Chem. A, 2014, 118: 8098.
- [4] Osorio E, Olson J K, Tiznado W, Boldyrev A I. Chem. -Eur. J., 2012, 18: 9677.
- [5] Tse J S. Nature, 2009, 457: 800.
- [6] Akman N, Tas M, Özdoğan C, Boustani I. Phys. Rev. B, 2011, 84.
- [7] Slough W J, Kandalam A K, Pandey R. J. Chem. Phys., 2010, 132: 104304.
- [8] Sergeeva A P, Popov I A, Piazza Z A, Li W L, Romanescu C, Wang L S, Boldyrev A I. Acc. Chem. Res., 2014, 47: 1349.
- [9] Tai T B, Nguyen M T. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17: 13672.
- [10] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S. Coord. Chem. Rev., 2006, 250: 2811.
- [11] Cheng L J. J. Chem. Phys., 2012, 136: 104301.
- [12] Zhao J J, Huang X M, Shi R L, Liu H S, Su Y, King R B. Nanoscale, 2015, 7: 15086.
- [13] Tai T B, Duong L V, Pham H T, Mai D T, Nguyen M T. Chem. Commun., 2014, 50: 1558.
- [14] Li W L, Chen Q, Tian W J, Bai H, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Zhai H J, Li S D, Wang L S. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 12257.
- [15] Chen Q, Wei G F, Tian W J, Bai H, Liu Z P, Zhai H J, Li S D. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16: 18282.
- [16] Tai T B, Nguyen M T. Chem. Commun., 2015, 51: 7677.
- [17] Lu Q L, Luo Q Q, Li Y D, Huang S G. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17: 20897.
- [18] Lu H G, Li S D. J. Chem. Phys., 2013, 139: 224307.
- [19] Hayami W, Otani S. J. Phys. Chem. A, 2011, 115: 8204.
- [20] Kawai R, Weare J H. J. Chem. Phys., 1991, 95: 1151.
- [21] Zhai H J, Kiran B, Li J, Wang L S. Nat. Mater., 2003, 2: 827.
- [22] Kiran B, Kumar G G, Nguyen M T, Kandalam A K, Jena P. Inorg. Chem., 2009, 48: 9965.
- [23] Kah C B, Yu M, Tandy P, Jayanthi C S, Wu S Y. Nanotechnology, 2015, 26: 405701.
- [24] Kiran B, Bulusu S, Zhai H J, Yoo S, Zeng X C, Wang L S. PNAS, 2005, 102: 961.
- [25] An W, Bulusu S, Gao Y, Zeng X C. J. Chem. Phys., 2006, 124: 154310.
- [26] Johansson M P. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 524.
- [27] Wang Y J, Zhao Y F, Li W L, Jian T, Chen Q, You X R, Ou T, Zhao X Y, Zhai H J, Li S D, Li J, Wang L S. J. Chem. Phys., 2016, 144: 064307.
- [28] 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, Mu Y W, Wei G F, Liu Z P, Li J, Li S D, Wang L S. Nature Chem., 2014, 6: 727.
- [29] He R X, Zeng X C. Chem. Commun., 2015, 51: 3185.
- [30] Tai T B, Nguyen M T. Nanoscale, 2015, 7: 3316.
- [31] Gonzalez Szwacki N, Sadrzadeh A, Yakobson B I. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 166804.
- [32] Muya J T, De Proft F, Geerlings P, Nguyen M T, Ceulemans A. J. Phys. Chem. A, 2011, 115: 9069.
- [33] Zhao J J, Wang L, Li F Y, Chen Z F. J. Phys. Chem. A, 2010, 114: 9969.
- [34] Wang X Q. Phys. Rev. B, 2010, 82: 153409.
- [35] De S, Willand A, Amsler M, Pochet P, Genovese L, Goedecker S. Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 225502.
- [36] Li F Y, Jin P, Jiang D E, Wang L, Zhang S B, Zhao J J, Chen

- Z F. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 074302.
- [37] Li D Z, Bai H, Ou T, Chen Q, Zhai H J, Li S D. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142: 014302.
- [38] Popov I A, Jian T, Lopez G V, Boldyrev A I, Wang L S. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8654.
- [39] Romanescu C, Sergeeva A P, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 8646.
- [40] Zhai H J, Alexandrova A N, Birch K A, Boldyrev A I, Wang L S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42: 6004.
- [41] Alexandrova A N, Zhai H J, Wang L S, Boldyrev A I. *Inorg. Chem.*, 2004, 43: 3552.
- [42] Fowler P W, Gray B R. *Inorg. Chem.*, 2007, 46: 2892.
- [43] Pan L L, Li J, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 024302.
- [44] Sergeeva A P, Zubarev D Y, Zhai H J, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 7244.
- [45] Huang W, Sergeeva A P, Zhai H J, Averkiev B B, Wang L S, Boldyrev A I. *Nature Chem.*, 2010, 2: 202.
- [46] Sergeeva A P, Averkiev B B, Zhai H J, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134: 224304.
- [47] Jiménez-Halla J O C, Islas R, Heine T, Merino G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 5668.
- [48] Tai T B, Ceulemans A, Nguyen M T. *Chem.-Eur. J.*, 2012, 18: 4510.
- [49] Tai T B, Havenith R W, Teunissen J L, Dok A R, Hallaert S D, Nguyen M T, Ceulemans A. *Inorg. Chem.*, 2013, 52: 10595.
- [50] Piazza Z A, Li W L, Romanescu C, Sergeeva A P, Wang L S, Boldyrev A I. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 104310.
- [51] Sergeeva A P, Piazza Z A, Romanescu C, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 18065.
- [52] Popov I A, Piazza Z A, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 144307.
- [53] Chen Q, Li W L, Zhao Y F, Zhang S Y, Hu H S, Bai H, Li H R, Tian W J, Lu H G, Zhai H J, Li S D, Li J, Wang L S. *ACS Nano*, 2015, 9: 754.
- [54] Oger E, Crawford N R, Kelting R, Weis P, Kappes M M, Ahlrichs R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46: 8503.
- [55] Aihara J. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105: 5486.
- [56] Fowler J E, Ugalde J M. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104: 397.
- [57] Martínez-Guajardo G, Sergeeva A P, Boldyrev A I, Heine T, Ugalde J M, Merino G. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 6242.
- [58] Yuan Y, Cheng L J. *J. Chem. Phys.*, 2012, 137: 044308.
- [59] Chen Q, Zhang S Y, Bai H, Tian W J, Gao T, Li H R, Miao C Q, Mu Y W, Lu H G, Zhai H J, Li S D. *Angew. Chem.*, 2015, 127: 8278.
- [60] Bai H, Li S D. *J. Cluster Sci.*, 2011, 22: 525.
- [61] Ohishi Y, Kimura K, Yamaguchi M, Uchida N, Kanayama T. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, 176: 012030.
- [62] Ricca A, Bauschlicher J C W. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106: 2317.
- [63] Boroznina E V, Borkhoeva N N, Boroznin S V. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2015, 586: 012007.
- [64] Olson J K. Dissertation of Utah State University, 2010.
- [65] Dash B P, Satapathy R, Maguire J A, Hosmane N S. *New J. Chem.*, 2011, 35: 1955.
- [66] Liao R B, Zhu Y, Li Q H, Sa R J. *Struct. Chem.*, 2015, 26: 353.
- [67] Pitochelli A R, Hawthorne F M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82: 3228.
- [68] Szwacki N G, Tymczak C. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, 7: 1.
- [69] Schleyer P V R, Najafian K, Mebel A M. *Inorg. Chem.*, 1998, 37: 6765.
- [70] McKee M L, Wang Z X, Schleyer P V R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 4781.
- [71] Liao R B, Tian Z M, Cui Y M, Sa R J. *Struct. Chem.*, 2012, 23: 1797.
- [72] Avdeeva V V, Vologzhanina A V, Goeva L V, Malinina E A, Kuznetsov N T. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640: 2149.
- [73] Udovic T J, Matsuo M, Unemoto A, Verdal N, Stavila V, Skripov A V, Rush J J, Takamura H, Orimo S. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 3750.
- [74] Olson J K, Boldyrev A I. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117: 1614.
- [75] Li W L, Romanescu C, Jian T, Wang L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 13228.
- [76] Büyükkata M, Özdoğan C, Güvenç Z B. *Phys. Scr.*, 2008, 77: 025602.
- [77] Chen Q, Li S D. *J. Cluster Sci.*, 2011, 22: 513.
- [78] Li D Z, Lu H G, Li S D. *J. Mol. Model.*, 2012, 18: 3161.
- [79] Li D Z, Chen Q, Wu Y B, Lu H G, Li S D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14: 14769.
- [80] Bai H, Chen Q, Zhao Y F, Wu Y B, Lu H G, Li J, Li S D. *J. Mol. Model.*, 2013, 19: 1195.
- [81] Tian W J, Bai H, Lu H G, Wu Y B, Li S D. *J. Cluster Sci.*, 2013, 24: 1127.
- [82] Ohishi Y, Kimura K, Yamaguchi M, Uchida N, Kanayama T. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128: 124304.
- [83] Ohishi Y, Kimura K, Yamaguchi M, Uchida N, Kanayama T. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133: 074305.
- [84] Yu H L, Sang R L, Wu Y Y. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113: 3382.
- [85] Szwacki N G, Weber V, Tymczak C. *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, 4: 1085.
- [86] Olah G A, Prakash G K S, Rasul G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, 109: 6825.
- [87] Lv J, Wang Y C, Zhang L J, Lin H Q, Zhao J J, Ma Y M. *Nanoscale*, 2015, 7: 10482.
- [88] Li Q S, Jin Q. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108: 855.
- [89] Galeev T R, Romanescu C, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135: 104301.
- [90] Alexandrova A N, Nechay M R, Lydon B R, Buchan D P, Yeh A J, Tai M H, Kostrikin I P, Gabrielyan L. *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 588: 37.

- [91] Wu Y Y, Zhao F Q, Ju X H. *Comput. Theor. Chem.*, 2014, 1027: 151.
- [92] Xu C, Cheng L J, Yang J L. *J. Chem. Phys.*, 2014, 141: 124301.
- [93] Cheng S B, Berkdemir C, Castleman A W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16: 533.
- [94] Bai H, Chen Q, Zhai H J, Li S D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, 54: 941.
- [95] Chen Q, Gao T, Tian W J, Bai H, Zhang S Y, Li H R, Miao C Q, Mu Y W, Lu H G, Zhai H J, Li S D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 19690.
- [96] Fa W, Chen S, Pande S, Zeng X C. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119: 11208.
- [97] Jin P, Hou Q H, Tang C C, Chen Z F. *Theor. Chem. Acc.*, 2015, 134.
- [98] Chen Q, Li H R, Miao C Q, Wang Y J, Lu H G, Mu Y W, Ren G M, Zhai H J, Li S D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18: 11610.
- [99] Tam N M, Pham H T, Duong L V, Pham-Ho M P, Nguyen M T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 3000.
- [100] Zhai H J, Wang L S, Zubarev D Y, Boldyrev A I. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 1689.
- [101] Zhai H J, Miao C Q, Li S D, Wang L S. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114: 12155.
- [102] Chen Q, Bai H, Zhai H J, Li S D, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 044308.
- [103] Chen Q, Zhai H J, Li S D, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 084306.
- [104] Zhao Y, Lusk M T, Dillon A C, Heben M J, Zhang S B. *Nano Lett.*, 2008, 8: 157.
- [105] Li F, Zhao J J, Chen Z F. *Nanotechnology*, 2010, 21: 134006.
- [106] Jia J F, Ma L J, Wang J F, Wu H S. *J. Mol. Model.*, 2013, 19: 3255.
- [107] Jia J F, Li X R, Li Y A, Ma L J, Wu H S. *Comput. Theor. Chem.*, 2014, 1027: 128.
- [108] 王转玉(Wang Z Y), 康伟利(Kang W L), 贾建峰(Jia J F), 武海顺(Wu H S). *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2014, 63: 233102.
- [109] Xie S Y, Li X B, Tian W Q, Chen N K, Zhang X L, Wang Y L, Zhang S B, Sun H B. *Phys. Rev. B*, 2014, 90.
- [110] Zheng Q, Wagner F R, Ormeci A, Prots Y, Burkhardt U, Schmidt M, Schnelle W, Grin Y, Leithe-Jasper A. *Chem.-Eur. J.*, 2015, 21: 16532.
- [111] Wu C, Wang H, Zhang J J, Gou G Y, Pan B C, Li J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 2526.
- [112] Ruan W, Xie A D, Wu D L, Luo W L, Yu X G. *Chin. Phys. B*, 2014, 23: 033101.
- [113] 阮文(Ruan W), 余晓光(Yu X G), 谢安东(Xie A D), 伍冬兰(Wu D L), 罗文浪(Luo W L). *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2014, 63: 243101.
- [114] Liao R B, Chai L L, Zhu Y. *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, 115: 216.
- [115] Muhammad S, Xu H L, Liao Y, Kan Y H, Su Z M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 11833.
- [116] Böyükata M, Güvenc Z B. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36: 8392.
- [117] Li L F, Xu C, Cheng L J. *Comput. Theor. Chem.*, 2013, 1021: 144.
- [118] Li L F, Xu C, Jin B K, Cheng L J. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 174310.
- [119] Hou J H, Duan Q, Qin J M, Shen X D, Zhao J X, Liang Q C, Jiang D Y, Gao S. *RSC Adv.*, 2015, 5: 38873.
- [120] Li S D, Guo J C, Miao C Q, Ren G M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 2158.
- [121] Fokwa B P, Hermus M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 1702.
- [122] Mbarki M, St Touzani R, Fokwa B P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 13174.
- [123] Yuan Y, Cheng L J. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 024301.
- [124] Li L F, Xu C, Jin B K, Cheng L J. *Dalton Trans.*, 2014, 43: 11739.
- [125] Mondal B, Mondal B, Pal K, Varghese B, Ghosh S. *Chem. Commun.*, 2015, 51: 3828.
- [126] Islas R, Heine T, Ito K, Schleyer P v R, Merino G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 14767.
- [127] Averkiev B B, Boldyrev A I. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, 78: 769.
- [128] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 9334.
- [129] Li W L, Ivanov A S, Federic J, Romanescu C, Cernusak I, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 104312.
- [130] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 134315.