

# 建模法构建氧化硼笼状团簇结构

胡玉洁, 周明星, 程龙玖\*

(安徽大学化学化工学院, 安徽, 合肥, 230601)

**摘要:** 类似于 C60 的富勒烯笼状结构, 理论计算表明化学计量关系的氧化硼团簇也倾向于形成笼状结构。对于小尺寸( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇 ( $n \leq 6$ ), 我们已经采用第一性原理全局优化方法预测了其结构。然而第一性原理结构预测非常耗时, 目前的计算条件下很难做到更大尺寸。因此, 我们研究了氧化硼笼状团簇的特点, 提出了一种建模的方法用于构建大尺寸团簇的构型。以高对称( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> ( $n = 2-5$ )团簇(四面体, 三棱柱, 正方体, 五棱柱)为模板。用六元环( $B_6O_6$ )取代顶点 B 原子可以增加一个  $B_2O_3$  单元, 从而可以得到各种可能的大尺寸( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇。最后采用密度泛函方法优化这些候选结构, 从而预测了更大尺寸下( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇( $n = 7-15$ )的几何构型。

**关键词:** 氧化硼团簇; 六元环; 建模; 笼状结构; 密度泛函理论

中图分类号: TQ015.9; TP391.9; O6-39

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2015)10-1206-1210

DOI: 10.11719/com.app.chem20151012

## 1 引言

硼是具有特殊性质的元素, 它以共价键与氧结合, 可形成不同比例的硼氧团簇。而且硼粉具有较高的容积热和燃烧热, 长期以来被用作高能量密度的燃料, 推进剂和炸药的添加剂。在材料领域<sup>[1]</sup>, 硼团簇一般用于发光材料, 聚合物, 配位聚合物或金属-有机骨架, 树枝状聚合物, 液晶和非线性光学材料的合成。而三氧化二硼作为一种硼衍生物同样具有惊奇的化学性质, 它是陶瓷和玻璃的主要成分之一, 同时它还具有光学特性, 从固态物理的角度看它也是一种有趣的材料。

团簇纳米材料的研究<sup>[2-4]</sup>兴起之后, 硼氧团簇也受到了广泛关注。大量的实验研究与理论计算相结合逐渐探索出硼氧团簇的结构规律<sup>[5-9]</sup>。Peiris 等人<sup>[6]</sup>采用碰撞诱导解离与从头算相结合的方法研究小的硼氧离子( $B_nO_m^+$ )的结构及性质; Nguyen 与其合作者<sup>[7]</sup>使用高精度计算方法来预测一组小的硼氧化物的生成热和电子结构, 他们研究了中性  $B_nO_m$  ( $n = 1-4, m = 0-3$ )化合物, 以及他们带负电荷的衍生物。Drummond 等<sup>[9]</sup>将光电子能谱法与从头计算方法相结合来研究  $B_2O_2$  的结构。Zwanziger<sup>[10]</sup>采用基于密度泛函理论(DFT)的方法研究了氧化硼团簇, 发现硼在硼氧环中的各向同性化学屏蔽比在非环状  $BO_{3/2}$  单元中少 5 ppm, 且环位点的四极耦合比非环部位大 0.1 MHz 左右。

C60 富勒烯<sup>[11]</sup>是最早发现的一种笼状团簇结构。后来人们发现, 除碳以外其他元素也可以形成类似富勒烯的笼状结构。近年来, 非碳富勒烯的研究引起广泛关注<sup>[12-15]</sup>。在我们课题组以前的工作中, 采用遗传算法

(GA)与DFT相结合<sup>[5]</sup>, 预测了小尺寸氧化硼团簇态构型, 结果显示在团簇尺寸  $n < 4$  时, ( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇面结构; 当  $n = 4-6$  时, ( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇倾向于形成笼状结构。因此, 我们发现了一种新的非碳富勒烯团簇分子。我们预测, 在更大尺寸时, ( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇也可能形成笼状构型。然而 DFT 计算非常耗时, 采用无偏优化方法 DFT 去预测大尺寸氧化硼团簇的构型超出了我们目前计算条件。

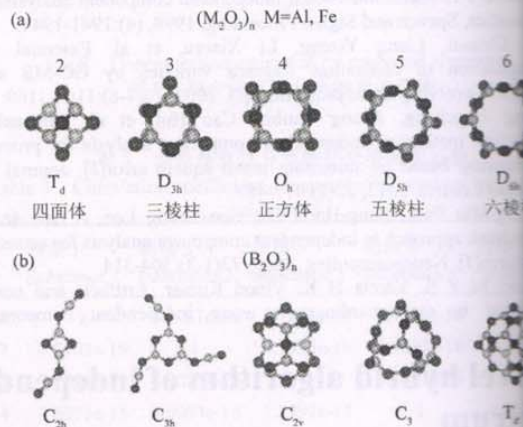


Fig.1 Global minimum structures of (a) ( $M_2O_3$ )<sub>n</sub> ( $M = Al, Fe$ ) clusters and (b) ( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> clusters at  $n = 2-6$ .

图1 (a) ( $M_2O_3$ )<sub>n</sub> ( $M = Al, Fe$ )团簇及(b) ( $B_2O_3$ )<sub>n</sub>团簇的最优

为解决这一问题, 本文研究了小尺寸氧化硼团簇的结构特点, 总结出其结构规律, 提出了一种建模方法用于构建大尺寸的氧化硼团簇。即以高对称何体为模型构建出笼状( $B_2O_3$ )<sub>n</sub> 团簇结构, 采用( $B_6O_6$ )六元环取代团簇顶点 B 原子的方式获得更大的笼。

收稿日期: 2015-04-06; 修回日期: 2015-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273008)

作者简介: 胡玉洁(1992—), 女, 安徽人, 硕士研究生, E-mail: huyujie01114049@sina.com

联系人: 程龙玖(1978—), 男, 安徽人, 副教授, 主要研究领域: 理论与计算化学、分子模拟, E-mail: clj@ustc.edu

作为初始构型, 然后使用 DFT 方法进行能量优化, 从而预测更大尺寸下氧化硼富勒烯笼状结构。

## 2 原理与方法

小尺寸  $(M_2O_3)_n$  ( $M = Fe, Al$ ) 团簇倾向于形成笼状结构<sup>[10]</sup>。其 M-O 是离子键, 主要为库仑电荷作用。图 1 给出了在团簇尺寸  $n = 2-6$  时  $(Fe_2O_3)_n$  及  $(Al_2O_3)_n$  团簇的最优笼状构型, 为具有较高对称性的几何体。 $(M_2O_3)_2$  的最优构型为一个正四面体笼, 其中 4 个金属 M 原子占据正四面体的 4 个顶点, 而 6 条边的中心为氧原子占据。与此类似,  $(M_2O_3)_3$  为正三棱柱,  $(M_2O_3)_4$  为正方体,  $(M_2O_3)_5$  为三棱柱,  $(M_2O_3)_6$  为六棱柱。

而在  $(B_2O_3)_n$  团簇中, B-O 键为共价键, 具有较强的方向性。图 1 同样列出了尺寸  $n = 2-6$  时  $(B_2O_3)_n$  团簇的最优构型。 $(B_2O_3)_2$  和  $(B_2O_3)_3$  为平面构型。在  $n = 4-6$  时  $(B_2O_3)_n$  团簇是笼状构型, 但与  $(M_2O_3)_n$  团簇的笼状结构又有很大不同。 $(B_2O_3)_n$  笼更喜欢  $(B_3O_3)$  六元环结构单元, 而  $(M_2O_3)_n$  更喜欢高对称多面体笼。

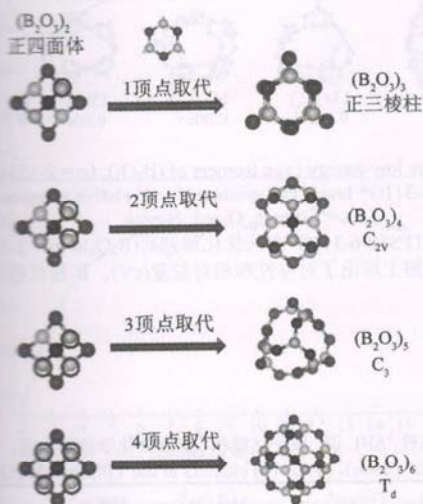


Fig. 2 Formation of larger  $(B_2O_3)_n$  cages by replacing the vertices B atoms of the tetrahedral  $(B_2O_3)_2$  cage to  $(B_3O_3)$  rings.  
图 2 正四面体  $(B_2O_3)_2$  笼顶点 B 原子被  $(B_3O_3)$  环取代, 形成更大的笼

$(B_2O_3)_n$  笼看上去没什么结构规律, 不同尺寸下笼的构造演化似乎也无规律可循。但我们发现  $(B_2O_3)_n$  团簇中每个 B 原子跟 3 个 O 原子配位, 而一个  $(B_3O_3)$  六元环也是 3 个 O 原子配位。因此, 可以把团簇中一个 B 原子替换成  $(B_3O_3)$  六元环单元, 而团簇增加一个  $B_2O_3$  单元, 仍然能保持化学计量关系。如图 2 所示,  $(M_2O_3)_2$  的结构为正四面体笼, 有 4 个顶点 M 原子。如果把该正四面体笼的一个顶点用一个  $(B_3O_3)$  六元环取代, 可以得到  $n=3$  的正三棱柱笼; 取代 2 个顶点可以得到  $n=4$  的  $C_{2v}$  笼; 取代 3 个顶点可以得到  $n=5$  的  $C_3$  笼; 而 4 个顶点全部取代, 可以得到  $n=6$  的  $T_d$  笼。取代后得到的  $n=4-6$  的笼状结构

正是  $(B_2O_3)_n$  团簇的最优构型。

基于这一结构规律, 我们提出了一种建模的方法预测更大尺寸下  $(B_2O_3)_n$  团簇的笼状构型。即以高对称性的  $(B_2O_3)_n$  ( $n=2-5$ ) 多面体笼 (结构见图 1a) 为模板, 通过顶点取代, 得到更大尺寸的  $(B_2O_3)_n$  ( $n=3-15$ ) 笼状构型。

图 2 已经展示了用 1 到 4 个  $(B_3O_3)$  六元环分别取代  $(B_2O_3)_2$  四面体顶点 B 原子得到  $(B_2O_3)_n$  ( $n=3-6$ ) 系列笼状结构。同样, 对于  $D_{3h}$  对称性的  $(B_2O_3)_3$  三棱柱笼, 用 1-6 个  $(B_3O_3)$  六元环分别取代三棱柱顶点 B 原子可以得到  $(B_2O_3)_n$  ( $n=4-9$ ) 系列笼状结构。用 1-8 个  $(B_3O_3)$  六元环分别取代  $(B_2O_3)_4$  正方体笼的顶点 B 原子可以得到  $(B_2O_3)_n$  ( $n=5-12$ ) 系列笼状结构。用 1-10 个  $(B_3O_3)$  六元环分别取代  $(B_2O_3)_5$  五棱柱顶点 B 原子可以得到  $(B_2O_3)_n$  ( $n=6-15$ ) 系列笼状结构。

显然, 每种取代可能有多种不同的取代方式, 会得到若干个不同的新的笼状结构。此处我们以三棱柱的取代为例, 以描述其系列团簇的成长过程。如图 3 所示, 用 1 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 1 个顶点 B 原子, 团簇增加了一个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 1 种笼状结构  $(B_2O_3)_4$  (由于  $D_{3h}$  对称性, 1 取代时, 取代任意一个位置的顶点 B 原子得到的结果相同); 用 2 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 2 个顶点 B 原子, 团簇增加了 2 个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 3 种  $(B_2O_3)_5$  同分异构体结构; 用 3 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 3 个顶点 B 原子, 团簇增加 3 个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 3 种  $(B_2O_3)_6$  同分异构体结构; 用 4 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 4 个顶点 B 原子, 团簇增加了 4 个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 3 种  $(B_2O_3)_7$  同分异构体结构; 用 5 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 5 个顶点 B 原子, 团簇增加了 5 个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 1 种  $(B_2O_3)_8$  笼状结构; 用 6 个六元环  $(B_3O_3)$  取代三棱柱的 6 个顶点 B 原子, 团簇增加 6 个  $(B_2O_3)$  结构单元, 得到 1 种  $(B_2O_3)_9$  笼状结构。

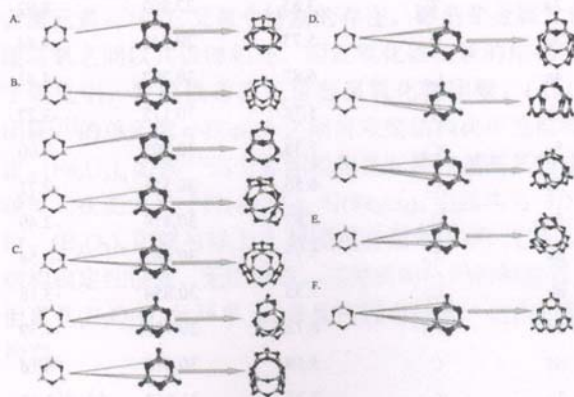


Fig. 3 Illustration of the 1-6 replacement of the  $D_{3h}$   $(B_2O_3)_3$  cage.  
图 3  $(B_2O_3)_3$  三棱柱 1-6 取代过程示意图

前面采用建模方法得到了以四面体, 三棱柱, 正方

体和五棱柱为模型的未取代到全取代的所有 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ )团簇笼状构型的初始结构。每个尺寸下,可能有多种候选结构。最后我们采用 DFT 方法对这些候选结构进行能量优化,从而得到不同尺寸下 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ ) 的能量最低笼状构型。不同 DFT 方法对于氧化硼团簇同分异构体能量的计算具有很大的差异性。我们以前的研究工作表明, TPSSh 泛函<sup>[20]</sup>对于氧化硼团簇体系计算的准确度较高,结果比较可信<sup>[5]</sup>。因此我们用 TPSSh/6-311G\* 方法优化了所有的候选结构,并按能量进行了排序。此外,还计算了原子化能, HOMO-LUMO 差, 频率和芳香性等。本文的 DFT 计算在 G09 软件包<sup>[21]</sup>中完成。

### 3 结果与讨论

采用上文介绍的建模方法,我们得到了 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ )团簇的笼状结构。图 4 给出了优化得到的最低及能量较低笼状构型的结构图,按照 abcd 进行排序(比如, 8a, 8b 分别表示能量最低和次低的  $n=8$  时的氧化硼团簇)。表 1 给出了 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ )团簇一些稳定结构的对称性, HOMO-LUMO 差, 芳香性和原子化能。

#### 3.1 几何结构

在  $n=2-6$  时,我们得到的 $(B_2O_3)_n$  笼状结构跟采用无偏优化方法<sup>[5]</sup>得到的笼状结构相一致,表明了我们方法的可行性。需要指出的是在  $n=2,3$  时, $(B_2O_3)_n$  团簇的最优结构为平面构型,这里我们只讨论笼状构型。 $(B_2O_3)_7$  的能量最低构型(7a)为三棱柱结构 4 取代得到,其结构包含 4 个 $(B_3O_3)$ 六元环结构单元。另外 2 个能量较低构型(7a, 7b)能量分别比 7a 高 0.26 eV 和 0.52 eV。 $(B_2O_3)_8$  的能量

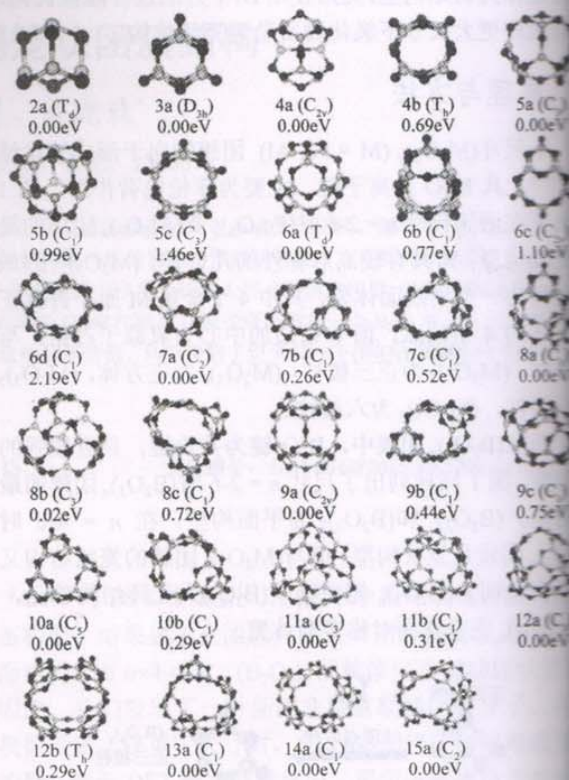


Fig. 4 The low-energy cage isomers of  $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ ) clusters TPSSh/6-311G\* level. The symmetry and relative energies are also shown. O-red; B-pink.

图 4 用 TPSSh/6-311G\* 方法优化得到的 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ ) 笼状簇结构。图上标出了对称性和相对能量(eV)。B-粉红色; O-红

表 1 基于 TPSSh/6-311G\* 水平下,  $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ ) 不同同分异构体的<sup>a</sup>对称性,<sup>b</sup> $\Delta HL$  值,<sup>c</sup>原子化能和<sup>d</sup>核独立化学位移数值。

Table 1 Symmetry <sup>a</sup> , energy gap <sup>b</sup> , atomization energy <sup>c</sup> and NICS value <sup>d</sup> of structures for $(B_2O_3)_n$ ( $n = 2-15$ ) clusters at the TPSSh/6-311G* level									
$n$	Group <sup>a</sup>	$\Delta HL/ev^b$	Eat/ $ev^c$	NICS <sup>d</sup>					
2a	$T_d$	3.85	27.893	-8.92	8b	$C_3$	7.53	31.197	-4.05
3a	$D_{3h}$	5.73	29.648	-4.44	8c	$C_1$	7.13	31.109	-1.90
4a	$C_{2v}$	6.87	30.287	-4.41	9a	$C_{2v}$	7.94	31.302	-1.75
4b	$T_d$	5.74	30.115	-3.27	9b	$C_1$	7.53	31.254	-1.50
5a	$C_3$	7.35	30.705	-3.00	9c	$C_1$	7.42	31.219	-1.74
5b	$C_3$	6.56	30.511	-2.71	10a	$C_3$	7.84	31.323	-1.51
5c	$D_{3h}$	5.87	30.414	-2.49	10b	$C_1$	7.32	31.294	-1.42
6a	$T_d$	7.77	30.982	-2.54	11a	$C_3$	8.02	31.393	-1.36
6b	$C_1$	7.35	30.854	-3.18	11b	$C_1$	7.45	31.364	-1.23
6c	$C_{2v}$	6.72	30.798	-4.39	12a	$C_1$	8.26	31.418	-1.54
6d	$C_1$	5.39	30.616	-8.16	12b	$T_d$	7.53	31.394	-1.66
7a	$C_2$	7.21	31.052	-2.30	13a	$C_1$	7.97	31.446	-1.13
7b	$C_1$	7.05	31.015	-2.07	14a	$C_1$	7.87	31.474	-1.00
7c	$C_1$	6.92	30.978	-2.19	15a	$C_2$	7.77	31.484	-0.94
8a	$C_1$	7.63	31.199	-1.82					

型(8a)为三棱柱结构 5 取代得到, 其结构包含 5 个六元环结构单元。其能量次低构型(8b)为正方体 4 到, 包含 4 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元, 具有较高的稳定性, 且能量仅仅比 8a 高 0.02 eV。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>9</sub> 的能量最低构型(9a)为一个 C<sub>2v</sub> 高对称笼, 为三棱柱结构 6 取代其结构包含 6 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>10</sub> 最低构型(10a)为正方体结构 6 取代得到, 其结构包含 6 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>11</sub> 的能量最低构型是一个 C<sub>3</sub> 对称性的笼, 为正方体结构 7 取代得到, 包含 7 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>12</sub> 的能量最低构型(12a)是一个 C<sub>3</sub> 对称性的笼, 为五棱柱结构 7 取代, 其结构包含 7 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元。能量次低(12b)为正方体 8 取代, 具有 T<sub>h</sub> 对称性。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>13</sub>, (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>14</sub> 以及(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>15</sub> 的最优构型分别为五棱柱 8, 9, 10 取代, 分别包含 8, 9, 10 个(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环结构单元。

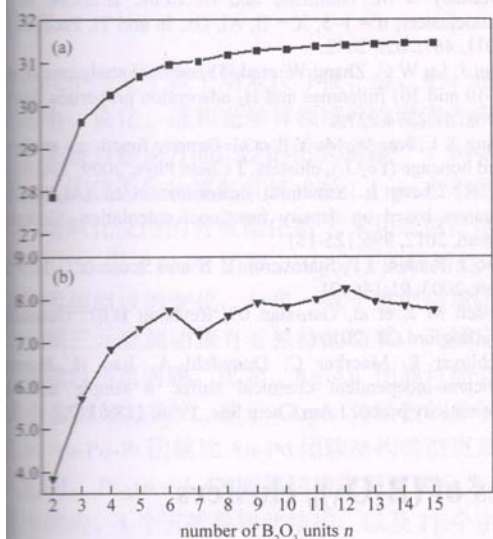


Fig. 5 (a) The average atomized energy ( $E_{at}$ ) and HOMO-LUMO energy gaps of the lowest-energy structures as a function of the cluster sizes.

(a) 最稳定氧化硼团簇的原子化能与团簇单元数的关系; (b) 最稳定氧化硼团簇的 HOMO-LUMO 差与团簇单元数之间的关系

### 原子化能

为了分析(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇的相对稳定性, 我们计算了其原子化能, 由公式:  $E_{at} = [E(B_2O_3)_n - 2n \cdot E(B) - n \cdot E(O)]/n$  计算得到。 $E_{at}$  表示相对于 O 原子及 B 原子, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单元的相对能量, 其数值越大表示团簇越稳定。图 5(a) 给出了能量最低笼状团簇原子化能随着单元数的变化曲线。可以看出, 平均原子化能随单元数的增加而增大, 并且在单元数等于 6 时, 原子化能的增加率降低, 有最终收敛的趋势。这表明团簇稳定性随着单元数的增大而增大, 并且到  $n=6$  时基本收敛。

此外, 最高占据分子轨道(HOMO)与最低占据分子轨道(LUMO)之间的能量差( $\Delta HL$ ) 也是一个判断结构稳定性的

重要因素。图 4(b) 给出了  $\Delta HL$  随团簇尺寸变化的情况。分可以看出  $n=2-6$  时,  $\Delta HL$  随尺寸迅速增加;  $n=6-15$  时,  $\Delta HL$  值在 7.2-8.6 eV 之间波动。并且其较大的  $\Delta HL$  值表明这些团簇具有较为稳定的电子结构。

### 3.3 芳香性

核独立化学位移(nucleus independent chemical shifts, NICS<sup>[22]</sup>) 是衡量芳香性的一个有效的磁力标准, 而芳香性可以用来判断笼状(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇中是否具有离域电子。我们在 TPSSh/6-311G\* 水平下计算了笼状团簇中心的 NICS 值, 结果列于表 1, NICS 值越负表示芳香性越强。图 6 给出了能量最低笼状团簇的 NICS 值随着单元数的变化曲线。所有结构的 NICS 值均为负数, 表明其均具有芳香性。并且随着团簇尺寸的增加, NICS 的绝对值逐渐减小, 表明芳香性随着团簇尺寸的增加而减小。由此可以看出, 团簇的笼尺寸越小其芳香性越大, 且对称性高的小笼的芳香性很大。

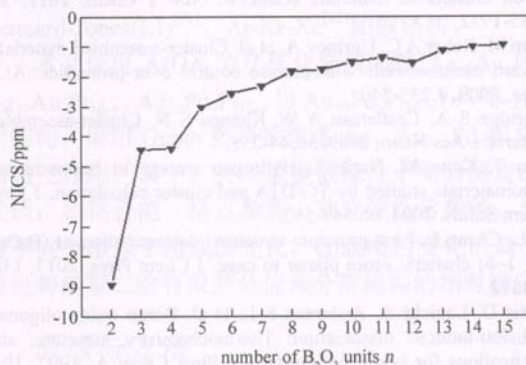


Fig. 6 The nucleus independent chemical shift (NICS) values of (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n=2-15$ ) clusters with the lowest-energy structures.

图 6 最稳定笼状结构的 NICS 值与团簇单元数的关系

### 3.4 讨论

(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇属于(X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)团簇系列<sup>[16]</sup> (X 一般为三价金属元素), 但它又是个特别的存在。硼是非金属元素, 硼与氧之间以共价键相连, 因此氧化硼团簇的结构不同于氧化铝, 氧化铁等正三价金属氧化物团簇。(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇<sup>[17]</sup>的单元数  $n$  在 6-10 之间时双笼结构比单笼结构稳定。(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇<sup>[18]</sup>的所有结构都是对称性越高其稳定性越好。在更大尺寸时(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 与(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇均为 3D 构型。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 团簇与以上 2 种团簇有很大区别, 它的双笼结构稳定性很差, 无法形成。其笼状构型的对称性较低, 但喜欢(B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)六元环单元, 并且在较大尺寸下也喜欢笼状构型。

## 4 总结

根据氧化硼团簇的成长规律即: 随着单元数  $n$  的增加团簇结构呈从平面向笼状发展的趋势。(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n=1-6$ ) 可以通过全局搜索(GA)和 DFT 方法得到。大尺寸的

团簇结构很难通过全局搜索的方法获得, 本文采用建模的方法得到了以四面体, 三棱柱, 正方体和五棱柱为模型的未取代到全取代的所有 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-15$ )团簇笼状结构。通过 DFT 方法对这些候选结构进行了能量优化并排序, 从而预测了 $(B_2O_3)_n$  ( $n = 7-15$ )系列团簇结构。在 TPSSh/6-311G\*的水平下计算这些结构的原子化能, 频率和芳香性, 结果表明: 小的 $(B_2O_3)_n$  ( $n < 6$ )笼状结构具有很高的对称性, 而随着笼尺寸的增大, 对称性逐渐降低; 团簇原子化能随着单元数的增加而增大, 即笼状结构越增大越稳定。从单元数等于  $n=6$  开始, 原子化能的增加率逐渐降低, 有最终收敛的趋势。通过对系列团簇中所有的同分异构体进行比较, 最终的到了单元数  $n$  在 2-15 间的最稳定的团簇结构。此方法为全面了解氧化硼团簇的笼状结构, 研究其性质提供了一条特殊的途径。

### References:

- 1 Dash B P, Satapathy R, Maguire J A, Hosmane N S, Polyhedral boron clusters in materials science. *New J Chem*, 2011, 35: 1955-1972.
- 2 Qian M, Reber A C, Ugrinov A, et al. Cluster-assembled materials: toward nanomaterials with precise control over properties. *ACS nano*, 2009, 4:235-240.
- 3 Claridge S A, Castleman A W, Khanna S N, Cluster-assembled materials. *ACS Nano*, 2009, 3:244-255.
- 4 Oku T, Kuno M, Narita I. Hydrogen storage in boron nitride nanomaterials studied by TG/DTA and cluster calculation. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65:549-552.
- 5 Li L, Cheng L. First principle structural determination of  $(B_2O_3)_n$  ( $n = 1-6$ ) clusters: From planar to cage. *J Chem Phys*, 2013, 138: 094312.
- 6 Peiris D, Lapicki A, Anderson S L, et al. Boron oxide oligomer collision-induced dissociation: Thermochemistry, structure, and implications for boron combustion. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 9935-9941.
- 7 Nguyen M T, Matus M H, Ngan V T, et al. Thermochemistry and electronic structure of small boron and boron oxide clusters and their anions. *J Phys Chem A*, 2009, 113:4895-4909.
- 8 Dash B P, Satapathy R, Maguire J A, et al. Polyhedral boron clusters in materials science. *New J Chem*, 2011, 35:1955-1972.
- 9 Drummond M L, Meunier V and Sumpter B G. Structure and stability of small boron and boron oxide clusters. *J Phys Chem A*, 2007, 111:6539-6551.
- 10 Zwanziger J W. The NMR response of boroxol rings: densityfunctional theory study. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2005, 27:5-9.
- 11 Kroto H, Heath J, Brien S, Curl R, Smalley R, C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318:162-163.
- 12 Cataldo F. The impact of a fullerene-like concept in carbon nanoscience. *Carbon*, 2002, 40:157-162.
- 13 Beheshtian J, Bagheri Z, Kamfiroozi M, et al. A comparative study on the  $B_{12}N_{12}$ ,  $Al_{12}N_{12}$ ,  $B_{12}P_{12}$  and  $Al_{12}P_{12}$  fullerene-like cages. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18:2653-2658.
- 14 Strout D L. Fullerene-like cages versus alternant cages: isomeric stability of  $B_{13}N_{13}$ ,  $B_{14}N_{14}$ , and  $B_{16}N_{16}$ . *Chem Phys Lett*, 2004, 395:95-98.
- 15 Feldman Y, Zak A, Popovitz-Biro R, et al. New reactor production of tungsten disulfide hollow onion-like (inorganic fullerene-like) nanoparticles. *Solid State Sci*, 2000, 2:663-672.
- 16 Woodley S M. Atomistic and electronic structure of  $(X_2O)_n$  nanoclusters;  $n = 1-5$ , X = B, Al, Ga, In and Tl. *Proc. R. Soc. London*, 2011, 467:2020-2042.
- 17 Sun J, Lu W C, Zhang W, et al. Theoretical study on  $(Al_2O_3)_n$  ( $n = 1-10$  and 30) fullerenes and  $H_2$  adsorption properties. *Inorg Chim Acta*, 2008, 47:2274-2279.
- 18 Ding X L, Xue W, Ma Y P, et al. Density functional study on cage and noncage  $(Fe_2O_3)_n$  clusters. *J Chem Phys*, 2009, 130:014305.
- 19 Li R, Cheng L. Structural determination of  $(Al_2O_3)_n$  ( $n = 1-10$ ) clusters based on density functional calculation. *Comput Theor Chem*, 2012, 996:125-131.
- 20 Tao J, Perdew J P, Staroverov V N and Scuseria G E. *Phys Rev Lett*, 2003, 91:146401.
- 21 Frisch M J, et al, Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc. Wallingford CT (2010).
- 22 Schleyer P, Maerker C, Dransfeld A, Jiao H, Hommes Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. *J Am Chem Soc*, 1996, 118:6317.

## A new method for modeling the cage structures of $(B_2O_3)_n$ clusters

Hu Yujie, Zhou Mingxing and Cheng Longjiu\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui Province, China)

**Abstract:** Like  $C_{60}$  molecule, theoretical calculations show that  $(B_2O_3)_n$  clusters also favor cage-like structures. For small clusters at  $n \leq 6$ , the structures have been predicted in our previous work by using a first principles global optimization method. However, first principles structural prediction is very time-consuming, and it is not reasonable for larger cluster sizes. Thus, this work proposed a modeling method for investigation of large  $(B_2O_3)_n$  clusters based on the structural properties of small clusters. Starting from the high-symmetry  $(B_2O_3)_n$  ( $n = 2-5$ ) clusters (tetrahedral, triangular prism, cubic and pentagonal prism), large clusters can be obtained by replacing the vertical B atoms by  $(B_2O_3)$  rings. A number of candidate cage structures are generated using this method. Lastly, these candidate structures are optimized using the density functional theory method, and the energy-lowest cage structures are predicted.

**Keywords:** boron oxide clusters; 6-membered ring; modeling; cages; density functional theory (DFT)

(Received: 2015-04-06; Revised: 2015-04-15)