

清华大学优秀博士学位论文丛书

金属掺杂硼团簇及其材料 电子结构与成键的理论研究

李婉璐 (Li Wanlu) 著

Research on the Electronic Structure
and Chemical Bonding of Metal-doped Boron Clusters
and Materials

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书采用理论化学计算的方法对硼团簇及其硼材料的电子结构和化学成键进行了研究,试图利用硼缺电子的特殊性,设计并分析一系列具有不同构型、被不同金属掺杂的硼团簇,进而将其扩展成具有二维或三维周期性的硼材料,此类材料将在催化、超导、磁性、压电、非线性光学等领域具有广泛应用前景。

本书可供化学或材料专业的高校和科研院所师生及从事基础理论光谱研究和新型材料设计的科研人员阅读参考。

版权所有,侵权必究。举报:010-62782989, beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

金属掺杂硼团簇及其材料电子结构与成键的理论研究/李婉璐著. —北京:清华大学出版社,2022.3

(清华大学优秀博士学位论文丛书)

ISBN 978-7-302-59276-1

I. ①金… II. ①李… III. ①硼—纳米材料—电子结构—研究 ②硼—纳米材料—化学键—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2021)第196950号

责任编辑:王倩

封面设计:傅瑞学

责任校对:王淑云

责任印制:杨艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座 邮 编:100084

社总机:010-83470000 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市东方印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:155mm×235mm 印 张:9.5 插 页:5 字 数:171千字

版 次:2022年5月第1版 印 次:2022年5月第1次印刷

定 价:79.00元

产品编号:087974-01

一流博士生教育 体现一流大学人才培养的高度(代丛书序)^①

人才培养是大学的根本任务。只有培养出一流人才的高校,才能够成为世界一流大学。本科教育是培养一流人才最重要的基础,是一流大学的底色,体现了学校的传统和特色。博士生教育是学历教育的最高层次,体现出一所大学人才培养的高度,代表着一个国家的人才培养水平。清华大学正在全面推进综合改革,深化教育教学改革,探索建立完善的博士生选拔培养机制,不断提升博士生培养质量。

学术精神的培养是博士生教育的根本

学术精神是大学精神的重要组成部分,是学者与学术群体在学术活动中坚守的价值准则。大学对学术精神的追求,反映了一所大学对学术的重视、对真理的热爱和对功利性目标的摒弃。博士生教育要培养有志于追求学术的人,其根本在于学术精神的培养。

无论古今中外,博士这一称号都和学问、学术紧密联系在一起,和知识探索密切相关。我国的博士一词起源于2000多年前的战国时期,是一种学官名。博士任职者负责保管文献档案、编撰著述,须知识渊博并负有传授学问的职责。东汉学者应劭在《汉官仪》中写道:“博者,通博古今;士者,辩于然否。”后来,人们逐渐把精通某种职业的专门人才称为博士。博士作为一种学位,最早产生于12世纪,最初它是加入教师行会的一种资格证书。19世纪初,德国柏林大学成立,其哲学院取代了以往神学院在大学中的地位,在大学发展的历史上首次产生了由哲学院授予的哲学博士学位,并赋予了哲学博士深层次的教育内涵,即推崇学术自由、创造新知识。哲学博士的设立标志着现代博士生教育的开端,博士则被定义为独立从事学术研究、具备创造新知识能力的人,是学术精神的传承者和光大者。

^① 本文首发于《光明日报》,2017年12月5日。

博士生学习期间是培养学术精神最重要的阶段。博士生需要接受严谨的学术训练,开展深入的学术研究,并通过发表学术论文、参与学术活动及博士论文答辩等环节,证明自身的学术能力。更重要的是,博士生要培养学术志趣,把对学术的热爱融入生命之中,把捍卫真理作为毕生的追求。博士生更要学会如何面对干扰和诱惑,远离功利,保持安静、从容的心态。学术精神,特别是其中所蕴含的科学理性精神、学术奉献精神,不仅对博士生未来的学术事业至关重要,对博士生一生的发展都大有裨益。

独创性和批判性思维是博士生最重要的素质

博士生需要具备很多素质,包括逻辑推理、言语表达、沟通协作等,但是最重要的素质是独创性和批判性思维。

学术重视传承,但更看重突破和创新。博士生作为学术事业的后备力量,要立志于追求独创性。独创意味着独立和创造,没有独立精神,往往很难产生创造性的成果。1929年6月3日,在清华大学国学院导师王国维逝世二周年之际,国学院师生为纪念这位杰出的学者,募款修造“海宁王静安先生纪念碑”,同为国学院导师的陈寅恪先生撰写了碑铭,其中写道:“先生之著述,或有时而不章;先生之学说,或有时而可商;惟此独立之精神,自由之思想,历千万祀,与天壤而同久,共三光而永光。”这是对于一位学者的极高评价。中国著名的史学家、文学家司马迁所讲的“究天人之际,通古今之变,成一家之言”也是强调要在古今贯通中形成自己独立的见解,并努力达到新的高度。博士生应该以“独立之精神、自由之思想”来要求自己,不断创造新的学术成果。

诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生曾在20世纪80年代初对到访纽约州立大学石溪分校的90多名中国学生、学者提出:“独创性是科学工作者最重要的素质。”杨先生主张做研究的人一定要有独创的精神、独到的见解和独立研究的能力。在科技如此发达的今天,学术上的独创性变得越来越难,也愈加珍贵和重要。博士生要树立敢为天下先的志向,在独创性上下功夫,勇于挑战最前沿的科学问题。

批判性思维是一种遵循逻辑规则、不断质疑和反省的思维方式,具有批判性思维的人勇于挑战自己,敢于挑战权威。批判性思维的缺乏往往被认为是中国学生特有的弱项,也是我们在博士生培养方面存在的一个普遍问题。2001年,美国卡内基基金会开展了一项“卡内基博士生教育创新计划”,针对博士生教育进行调研,并发布了研究报告。该报告指出:在美国

和欧洲,培养学生保持批判而质疑的眼光看待自己、同行和导师的观点同样非常不容易,批判性思维的培养必须成为博士生培养项目的组成部分。

对于博士生而言,批判性思维的养成要从如何面对权威开始。为了鼓励学生质疑学术权威、挑战现有学术范式,培养学生的挑战精神和创新能力,清华大学在2013年发起“巅峰对话”,由学生自主邀请各学科领域具有国际影响力的学术大师与清华学生同台对话。该活动迄今已经举办了21期,先后邀请17位诺贝尔奖、3位图灵奖、1位菲尔兹奖获得者参与对话。诺贝尔化学奖得主巴里·夏普莱斯(Barry Sharpless)在2013年11月来清华参加“巅峰对话”时,对于清华学生的质疑精神印象深刻。他在接受媒体采访时谈道:“清华的学生无所畏惧,请原谅我的措辞,但他们真的很有胆量。”这是我听到的对清华学生的最高评价,博士生就应该具备这样的勇气和能力。培养批判性思维更难的一层是要有勇气不断否定自己,有一种不断超越自己的精神。爱因斯坦说:“在真理的认识方面,任何以权威自居的人,必将在上帝的嬉笑中垮台。”这句名言应该成为每一位从事学术研究的博士生的箴言。

提高博士生培养质量有赖于构建全方位的博士生教育体系

一流的博士生教育要有一流的教育理念,需要构建全方位的教育体系,把教育理念落实到博士生培养的各个环节中。

在博士生选拔方面,不能简单按考分录取,而是要侧重评价学术志趣和创新潜力。知识结构固然重要,但学术志趣和创新潜力更关键,考分不能完全反映学生的学术潜质。清华大学在经过多年试点探索的基础上,于2016年开始全面实行博士生招生“申请-审核”制,从原来的按照考试分数招收博士生,转变为按科研创新能力、专业学术潜质招收,并给予院系、学科、导师更大的自主权。《清华大学“申请-审核”制实施办法》明晰了导师和院系在考核、遴选和推荐上的权力和职责,同时确定了规范的流程及监管要求。

在博士生指导教师资格确认方面,不能论资排辈,要更看重教师的学术活力及研究工作的前沿性。博士生教育质量的提升关键在于教师,要让更多、更优秀的教师参与到博士生教育中来。清华大学从2009年开始探索将博士生导师评定权下放到各学位评定分委员会,允许评聘一部分优秀副教授担任博士生导师。近年来,学校在推进教师人事制度改革过程中,明确教研系列助理教授可以独立指导博士生,让富有创造活力的青年教师指导优秀的青年学生,师生相互促进、共同成长。

在促进博士生交流方面,要努力突破学科领域的界限,注重搭建跨学科的平台。跨学科交流是激发博士生学术创造力的重要途径,博士生要努力提升在交叉学科领域开展科研工作的能力。清华大学于2014年创办了“微沙龙”平台,同学们可以通过微信平台随时发布学术话题,寻觅学术伙伴。3年来,博士生参与和发起“微沙龙”12 000多场,参与博士生达38 000多人次。“微沙龙”促进了不同学科学生之间的思想碰撞,激发了同学们的学术志趣。清华于2002年创办了博士生论坛,论坛由同学自己组织,师生共同参与。博士生论坛持续举办了500期,开展了18 000多场学术报告,切实起到了师生互动、教学相长、学科交融、促进交流的作用。学校积极资助博士生到世界一流大学开展交流与合作研究,超过60%的博士生有海外访学经历。清华于2011年设立了发展中国家博士生项目,鼓励学生到发展中国家亲身体验和调研,在全球化背景下研究发展中国家的各类问题。

在博士学位评定方面,权力要进一步下放,学术判断应该由各领域的学者来负责。院系二级学术单位应该在评定博士论文水平上拥有更多的权力,也应担负更多的责任。清华大学从2015年开始把学位论文的评审职责授权给各学位评定分委员会,学位论文质量和学位评审过程主要由各学位分委员会进行把关,校学位委员会负责学位管理整体工作,负责制度建设和争议事项处理。

全面提高人才培养能力是建设世界一流大学的核心。博士生培养质量的提升是大学办学质量提升的重要标志。我们要高度重视、充分发挥博士生教育的战略性、引领性作用,面向世界、勇于进取,树立自信、保持特色,不断推动一流大学的人才培养迈向新的高度。



清华大学校长

2017年12月5日

丛书序二

以学术型人才培养为主的博士生教育,肩负着培养具有国际竞争力的高层次学术创新人才的重任,是国家发展战略的重要组成部分,是清华大学人才培养的重中之重。

作为首批设立研究生院的高校,清华大学自20世纪80年代初开始,立足国家和社会需要,结合校内实际情况,不断推动博士生教育改革。为了提供适宜博士生成长的学术环境,我校一方面不断地营造浓厚的学术氛围,一方面大力推动培养模式创新探索。我校从多年前就已开始运行一系列博士生培养专项基金和特色项目,激励博士生潜心学术、锐意创新,拓宽博士生的国际视野,倡导跨学科研究与交流,不断提升博士生培养质量。

博士生是最具创造力的学术研究新生力量,思维活跃,求真求实。他们在导师的指导下进入本领域研究前沿,吸取本领域最新的研究成果,拓宽人类的认知边界,不断取得创新性成果。这套优秀博士学位论文丛书,不仅是我校博士生研究工作前沿成果的体现,也是我校博士生学术精神传承和光大的体现。

这套丛书的每一篇论文均来自学校新近每年评选的校级优秀博士学位论文。为了鼓励创新,激励优秀的博士生脱颖而出,同时激励导师悉心指导,我校评选校级优秀博士学位论文已有20多年。评选出的优秀博士学位论文代表了我校各学科最优秀的博士学位论文的水平。为了传播优秀的博士学位论文成果,更好地推动学术交流与学科建设,促进博士生未来发展和成长,清华大学研究生院与清华大学出版社合作出版这些优秀的博士学位论文。

感谢清华大学出版社,悉心地为每位作者提供专业、细致的写作和出版指导,使这些博士论文以专著方式呈现在读者面前,促进了这些最新的优秀研究成果的快速广泛传播。相信本套丛书的出版可以为国内外各相关领域或交叉领域的在读研究生和科研人员提供有益的参考,为相关学科领域的发展和优秀科研成果的转化起到积极的推动作用。

感谢丛书作者的导师们。这些优秀的博士学位论文,从选题、研究到成文,离不开导师的精心指导。我校优秀的师生导学传统,成就了一项项优秀的研究成果,成就了一大批青年学者,也成就了清华的学术研究。感谢导师们为每篇论文精心撰写序言,帮助读者更好地理解论文。

感谢丛书的作者们。他们优秀的学术成果,连同鲜活的思想、创新的精神、严谨的学风,都为致力于学术研究的后来者树立了榜样。他们本着精益求精的精神,对论文进行了细致的修改完善,使之在具备科学性、前沿性的同时,更具系统性和可读性。

这套丛书涵盖清华众多学科,从论文的选题能够感受到作者们积极参与国家重大战略、社会发展问题、新兴产业创新等的研究热情,能够感受到作者们的国际视野和人文情怀。相信这些年轻作者们勇于承担学术创新重任的社会责任感能够感染和带动越来越多的博士生,将论文书写在祖国的大地上。

祝愿丛书的作者们、读者们和所有从事学术研究的同行们在未来的道路上坚持梦想,百折不挠!在服务国家、奉献社会和造福人类的事业中不断创新,做新时代的引领者。

相信每一位读者在阅读这一本本学术著作的时候,在吸取学术创新成果、享受学术之美的同时,能够将其中所蕴含的科学理性精神和学术奉献精神传播和发扬出去。



清华大学研究生院院长

2018年1月5日

导师序言

位于元素周期表中的元素硼,其丰富的化学结构和多样的成键方式仅次于现已广泛应用的碳元素。我国硼资源丰富,硼及其化合物已经由原来的原料角色登上了材料工业的舞台,在国民经济各部门中有着广泛的应用,包括日用化工、冶金、国防、航空航天、医药等各大行业。

近来,硼团簇及其材料的研究越来越得到人们的重视。团簇的尺寸一般介于原子和宏观体系之间,因而表现出很多奇特的磁、电、光等性质,而硼以其优良的物理化学特性(低电子亲和能、高热稳定性、高拉伸强度等)成为理想的新型场发射阴极材料。同时,硼团簇一般具有良好的芳香性和周期性结构,为新型材料的设计提供了独特的思路,如硼墨烯从首次提出直至成功合成仅经历了两年时间,硼材料将具有十分广阔的发展空间和巨大的开发潜力。

该博士论文重点研究金属掺杂硼团簇及材料的有关性质。拟设计一系列不同金属掺杂的硼团簇进而将其扩展为新型金属-硼材料,从电子结构和化学成键出发深入了解体系的稳定性和化学性能。硼材料本身具有耐热、高强度等优良特性,而过渡金属一般具有多个不成对 d 电子,化学反应中通过调控 d 电子数目可以实现金属的价态改变,可将金属与硼团簇结合从而提高材料的催化性能。不仅如此,将硼材料与稀土金属结合,则有望为构筑强磁性功能材料奠定基础。

该论文在金属掺杂硼团簇和硼材料研究方面开展了创造性的工作,是一篇优秀的博士论文,创新成果及主要价值包括:①首次成功构筑了过渡金属掺杂硼纳米管状和平面状结构,丰富了硼团簇的结构多样性。②研究了双镧系元素掺杂硼团簇的几何和电子结构,特别对磁性质进行深入挖掘,在新型化学键的研究上取得了重要进展。③建立了气相化合物和固体材料在几何、电子结构和成键模式等方面的潜在联系,有望为新型材料的构建提供新的设计思路。

针对硼团簇及其材料的基础理论研究将有助于理解各类化合物的成键

机理、物理化学性质,为新型优异二维材料的合理构建、性质调控提供理论依据。同时,通过不同类别金属掺杂调控,有助于实现稳定且具有优良性能的催化剂材料。但目前很大一部分研究工作仍处于理论预测阶段,如何通过实验验证仍面临巨大挑战,这也将是未来热点研究方向之一。

李 隽
清华大学化学系

摘 要

硼化合物及其材料在化工、航空航天、材料等领域都有极其广泛的应用,如超硬材料、半导体电子器件及具有抗菌特性的生物化合物等。2015年,二维硼材料——硼烯的成功合成又为新型硼材料的设计和发展奠定了基础,开启了硼基平面材料的研究大门。而纯硼团簇的研究相比于碳团簇相对较少,这是由于硼元素缺电子特性导致的成键复杂性及硼团簇随尺寸的增长所表现的结构多样性。团簇大小的数量级一般在纳米范围,可表现出很强的量子效应,从而导致很多新现象的出现。因此,使用量化计算方法系统地研究一定尺寸硼团簇的结构特点和成键特性,对揭示其独特的化学成键机理和理解硼材料的特殊性能显得尤为重要。

硼的缺电子特性使硼团簇更容易被富电子金属掺杂,从而平衡电子分布、维持体系稳定性。不同的金属和具体掺杂形式丰富了体系的几何结构、电子结构和成键特点的多样性。本书构建了一系列不同金属掺杂的硼团簇结构,使用本组开发的全局最优结构搜索程序验证了热力学稳定性,采用第一性原理分子动力学手段说明了动力学稳定性,利用多种成键分析手段具体剖析了体系的电子结构,并探索其在金属掺杂硼材料的潜在应用。本书主要取得了以下三方面成果:

(1) 构筑了分别类似于碳纳米管和石墨烯结构的过渡金属掺杂“硼纳米管”(MnB₁₆⁻, TaB₂₀⁻)和“硼烯”状(CoB₁₈⁻, RhB₁₈⁻)硼团簇,丰富了硼团簇的结构多样性。基于密度泛函和波函数方法研究了掺杂金属与硼团簇的作用机理和体系的稳定性来源。在纳米管状结构的研究中提出了管状结构芳香性的概念,并刷新了化合物配位数的新纪录。金属掺杂平面硼团簇的发现为金属掺杂硼烯材料的合成提供了强有力的理论基础。

(2) 研究了镧系元素掺杂硼团簇(Ln₂B₈, Ln代表镧系元素)的几何和电子结构,特别是对磁性质进行了深入挖掘;提出了双稀土反夹心硼化物的概念,丰富了对金属硼化合物团簇及相关固体材料电子结构的认识。通过不同类型金属掺杂不仅可以平衡硼材料的电子分布,而且有望得到具有优

异磁性质、光学性质和催化性能的新型材料。

(3) 建立了气相化合物(Ln_2B_8)和六硼化镧固体材料(LnB_6)在几何、电子结构和成键模式等方面的潜在联系,将固体中的几何单元抽象成稳定团簇进行研究,提供了独特的研究角度,从而有助于深入理解两类体系的稳定性,有望为新型材料的设计提供新的设计思路。

关键词: 硼团簇; 金属掺杂; 硼材料; 成键特性; 电子结构

Abstract

Boron materials and boron compounds are widely used in the applications on materials, chemical industry, aerospace, medical fields, such as superhard materials, semiconductor electronic devices and biological compounds with antibacterial and antiviral properties. Boron materials demonstrate diverse structures, most of which are composed of B_{12} icosahedron, and have four different kinds of rhombic hexahedron for pure element phases. The successful synthesis of two-dimensional boron materials in 2015 has provided a foundation for the design and development of new boron materials and opened the door for the research on boron based two-dimensional materials. Compared with carbon, boron clusters are lack of investigations, which is due to the bonding complexity caused by electron deficiency of boron and the structural diversity of boron clusters with the growth of size. The order of magnitude of clusters is generally in the nanometer range, which can show strong quantum effect and lead to the emergence of many new phenomena. Therefore, it is crucial to systematically study the structural and the chemical bonding characteristics of size-specific boron clusters by quantum chemical calculations to reveal the unique bonding mechanism and understand the properties of boron materials.

Due to the electron deficiency, boron clusters are more susceptible to be doped by electron-rich metals, so as to balance the electron distribution and maintain the stability of the system. Different types of metals and specific doping forms enrich the diversity of geometric structure, electronic structure and bonding mechanism. In this book, we have constructed a series of different metal-doped boron clusters. The thermodynamic stability of the structure was verified by the global

minimum search program. Based on various bonding analysis methods, the electronic structure and the chemical interaction were thoroughly studied. Then, we extend the stable unitary structure to 2D or 3D to explore the potential applications in metal-doped boron materials. Three main achievements are summarized as the following content:

(1) Analogous with carbon nanotubes and fullerenes, the transition-metal doped boron-nanotubes (MnB_{16}^- , TaB_{20}^-) and borophene-like clusters (CoB_{18}^- , RhB_{18}^-) have been fabricated, which enrich the structural diversity of boron clusters. The chemical interaction between the doped metal and boron framework and the inherent stability of the system were investigated based on density functional theory and wave functional methods. These stable clusters with high symmetry are expected to be the unitary structures for the new metal-doped boron nanomaterials.

(2) Lanthanide elements generally have 4f unpaired electrons so that can be served as the dopants into boron clusters. Single lanthanide atom doping and double lanthanide atom doping have been studied successively, which has enriched the understanding of the electronic structure of metal-boron compounds and the related solid materials. Different kinds of metal dopants can not only balance the electronic distribution of boron materials, but also be expected to improve new materials with excellent magnetic, optical and catalytic properties.

(3) It is important to establish an efficient bridge between the gas-phase compounds and solid material for better understanding of both systems. We have proposed a rational relationship between Ln_2B_8 and LnB_6 species on the perspectives of geometries, electronic structures and bonding patterns. It provides a unique perspective to analyze the stability for both gaseous complexes and solid-state materials.

Key words: boron clusters; metal-doping; boron materials; chemical bonding properties; electronic structure

主要符号对照表

ADE	绝热电离能(adiabatic detachment energy)
AdNDP	适应性自然密度划分(adaptive natural density partitioning)
BCH	Baker-Campbell-Hausdorff
BOMD	玻恩-奥本海默近似下的分子动力学模拟(Born-Oppenheimer molecular dynamics)
CASPT2	完全活性空间二阶微扰(complete active space second-order perturbation theory)
CASSCF	全活性空间自洽场(complete-active-space self-consistent-field)
CC	耦合簇(coupled cluster)
CCD	耦合簇双级激发(coupled cluster double)
CCSD	耦合簇单-双级激发(coupled cluster single-double)
CCSD(T)	耦合簇包含完整单-双激发及三级激发微扰(coupled cluster single-double-triple with perturbation)
CCSDT	耦合簇单-双-三级激发(coupled cluster single-double-triple)
CI	组态相互作用(configuration interaction)
CMO	正则分子轨道(canonical molecular orbital)
COHP	晶体轨道哈密顿布居分析(crystal orbital Hamilton populations)
CSF	组态函数(configuration state functions)
DFT	密度泛函理论(density functional theory)
DKH	Douglas-Kroll-Hess Theory
DMRG	密度矩阵重整化群(density matrix renormalization group)
DOS	态密度(density of states)
ECP	有效核芯势法(effective core potential)
EDA	能量分解(energy decomposition analyses)
ETS	扩展过渡态(extended transition state)

GGA	广义梯度近似(general gradient approximation)
HF	Hartree-Fock
HOMO	最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital)
LCAO	原子轨道线性组合(linear combination of atomic orbitals)
LCS	局域坐标体系(local coordinate system)
LDA	局域密度近似(local density approximation)
LOBSTER	通过局域轨道分析晶体电子结构(local orbital basis suite towards electronic-structure reconstructuon)
LSDA+U	库仑修正的局域自旋密度近似(Coulomb-corrected local spin-density approximation)
LUMO	最低空轨道(lowest unoccupied molecular orbital)
MCSCF	多组态自洽场方法(multi-configurational self-consistent field)
MO	分子轨道(molecular orbital)
MP	模型势(model potential)
MPn	多体微扰法(Møller-Plesset perturbation theory)
NBO	自然键轨道分析(natural bonding orbital)
NOCV	化学原子价的自然轨道(natrual orbitals for chemical valence)
NVT	正则系综
ONs	电子占据数(occupation numbers)
PDOS	分波态密度(partial density of states)
PES	光电子能谱(photoelectron spectra)
RO	限制性开壳层(restricted open-shell)
SAOP	统计平均的轨道势能函数(statistically averaged orbital potentials)
SCF	自洽场(self-consistent field)
SOMO	单占据轨道(single occupied molecular orbital)
SR	标量相对论(scalar relativistic)
TDDFT	含时密度泛函理论(time-dependent DFT)
TS	过渡态(transition state)
VDE1	第一垂直激发能(the first vertical detachment energy)
X2C	精确二分量方法(exact 2-component)
ZORA	狄拉克零阶校正(zeroth order regular approximation)

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 选题背景	1
1.2 硼化合物成键特点	4
1.3 平面硼团簇及硼烯材料	6
1.3.1 B_{35}^- 和 B_{36}^- 团簇的发现及硼烯概念的提出	7
1.3.2 硼烯材料的成功合成	8
1.4 金属掺杂硼团簇及其材料研究前景	9
1.5 团簇科学与固体材料联系的建立	10
第 2 章 基础理论与计算方法	12
2.1 引言	12
2.2 量子化学计算方法	12
2.2.1 Hartree-Fock 方法	12
2.2.2 考虑电子相关的波函数方法	14
2.2.3 密度泛函理论	18
2.2.4 相对论量子化学	21
2.3 化学成键分析方法	23
2.3.1 适应性自然密度划分	24
2.3.2 EDA-NOCV 能量分解	24
2.3.3 晶体轨道的哈密顿布居分析	26
第 3 章 过渡金属掺杂纳米管状硼团簇结构、稳定性及光谱	28
3.1 引言	28
3.2 计算方法及细节	29
3.2.1 最优几何构型的确定	30

3.2.2	化学键分析及芳香性判断	30
3.2.3	激发态和光电子能谱	31
3.2.4	分子动力学模拟	31
3.3	结果与讨论	31
3.3.1	稳定异构体的搜寻和比较	31
3.3.2	成键规律及稳定性分析	36
3.3.3	动力学稳定性	41
3.3.4	电子激发态和光电子能谱	43
3.4	总结与展望	48
第4章	过渡金属掺杂平面硼团簇——金属掺杂硼墨烯	49
4.1	引言	49
4.2	计算方法及细节	50
4.3	结果与讨论	51
4.3.1	CoB ₁₈ ⁻ ——第一个可作为金属掺杂硼墨烯单元的 完美平面	51
4.3.2	RhB ₁₈ ⁻ : 金属掺杂硼纳米管和金属掺杂硼墨烯结构 的竞争	61
4.4	总结与展望	70
第5章	稀土反夹心硼化物的新发现	71
5.1	引言	71
5.2	计算方法及细节	72
5.2.1	全局最稳定结构的确定	72
5.2.2	光电子能谱拟合	73
5.2.3	化学成键及稳定性分析	73
5.2.4	多参考性质讨论及磁性	74
5.3	结果与讨论	74
5.3.1	最优结构的确定	74
5.3.2	反夹心化合物 Ln ₂ B ₈ 中的化学成键	76
5.3.3	电子结构及光电子能谱	81
5.3.4	La ₂ B ₈ 和 Pr ₂ B ₈ 的铁磁性质	83
5.4	总结与展望	86

第 6 章 六硼化镧晶体化学成键规律及其与气相配合物的联系	87
6.1 引言	87
6.2 计算方法及细节	88
6.2.1 晶胞参数的确定	89
6.2.2 固体化学键分析方法	89
6.2.3 固体中的布居分析	90
6.3 结果与讨论	90
6.3.1 LnB_6 ($\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Lu}$) 的电子结构和化学成键分析	90
6.3.2 镧系元素的氧化态	98
6.3.3 LnB_6 固体与 Ln_2B_8 气相化合物的联系	100
6.4 总结与展望	104
第 7 章 结论与展望	106
参考文献	108
在学期间发表的学术论文与研究成果	127
致谢	131

第 1 章 引 言

1.1 选题背景

硼化合物自古以来就广为人知,当时它大多被用来制作硬质玻璃和釉料。目前,硼化合物及其材料的应用范围涉及从硬材料、半导体到抗肿瘤药物,在化工、医疗、材料领域都发挥着举足轻重的作用。

相比于元素周期表中相邻的碳元素,硼比其少一个价电子($2s^2 2p^1$),此缺电子特性对硼的化学性质有很大影响。硼元素及其化合物由于其缺电子特性大多具有不同寻常的化学结构^[1]。硼的缺电子特性导致其必须通过形成三角框架结构以共享电子,由此产生了多种三维硼晶型,如图 1.1 所示。长期以来,碳的不同类型结构被陆续发现并得到越来越广泛的应用,碳材料被列为 21 世纪的明星材料,如富勒烯^[2]、碳纳米管^[3]、石墨烯^[4]等。相比于碳,对硼团簇和硼材料的研究要少很多,主要受限于实验条件、几何结构多样性及化学成键的复杂性。硼可以形成异常强的共价键,这反映在很多类硼晶型的超硬特性上^[5]。事实上,由三角形硼网格单元构成的硼纳米管在碳纳米管被发现后不久就已经被提出^[6]。然而,计算研究表明,具有六边形空位的三角形平面硼晶格相比于纳米管状结构更加稳定^[7-8]。由计算科学家提出的 B_{80} 团簇是具有五边形空穴的富勒烯状结构^[9],这不利于电子的离域分布,所以该结构相比于其他具有低对称性的核壳结构在能量上要高出许多^[10-11]。综上,系统了解一定尺寸硼团簇的几何结构和化学成键规律,以及它们随尺寸的演化,是发现新型硼基纳米结构的必要基础^[12-15]。

从 2001 年开始,光电子能谱(PES)与先进理论计算结合并被用于研究一系列硼阴离子团簇 B_n^- ($n = 3 \sim 40$),以阐明其结构和电子性质及化学成键规律^[12,14-15]。这些工作首次证明了 38 个原子以内的硼团簇具有纯平面或准平面结构。当硼团簇的尺寸小于 15 时,其 π 型轨道与碳氢共轭芳香化合物极其类似,也同样遵循休克尔芳香性规则^[16]。不仅如此, B_{20} 中性团

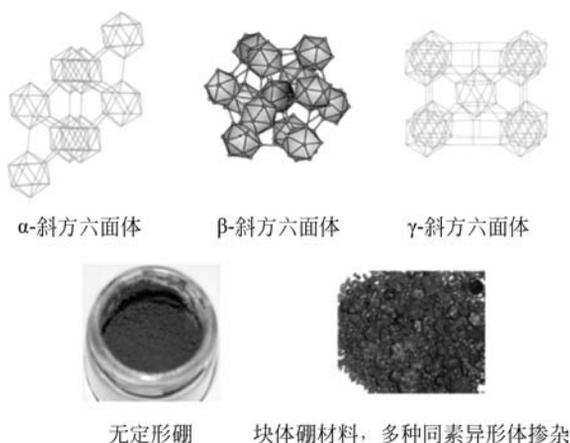
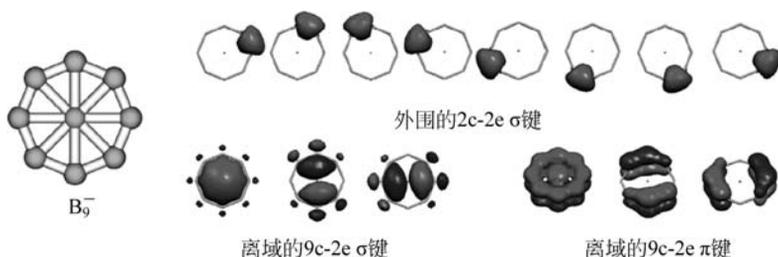


图 1.1 硼的多种同素异形体

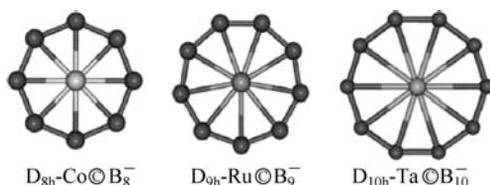
硼的基态几何构型是管状结构,而 B_{20}^- 离子被证明是平面结构和管状结构共存^[17]。因此, B_{20} 中性团簇代表了从平面到纳米管状结构转变的最小团簇。值得注意的是,平面六边形 B_{36}^- 簇的发现为单层硼的存在提供了第一个实验依据^[18],单层二维硼材料被命名为硼墨烯(borophene)。此外, B_{35}^- 团簇具有两个相邻的六边形孔洞^[19],双六角空缺破坏了团簇的对称性,如果将其无限延展成二维平面材料,会构造出具有不同孔密度和不同孔方向的结构,此类材料将有望形成韧性更强的硼墨烯材料。在较小尺寸下,理论和实验研究共同证明硼团簇倾向于形成平面结构。直至目前,实验上所能观测到的最大阴离子团簇 B_{40}^- 的最稳定构型也是一个平面结构^[20],尽管还有一个立体的硼球烯异构体在能量上与之共存。相比之下,对于同样大小的中性团簇 B_{40} ,硼球烯则是最稳定的结构。

硼团簇得益于硼的缺电子特性,其结构和性质可以通过掺杂金属原子进一步调整,大大扩展了可能的硼基纳米结构的多样性。已知 B_9^- 团簇具有 D_{8h} 对称性^[21],其中一个 B 原子位于中心,另外 8 个 B 原子环绕其周围,图 1.2 展示了其多中心轨道的分布情况。14 个满占的分子轨道可以局域化为 8 个外围的 B—B σ 键、3 个离域的 $9c-2e$ σ 离域键和 3 个 $9c-2e$ π 离域键。有趣的是,后两组轨道的成键模式均可以类比于苯分子的离域 π 键分布,因此 B_9^- 团簇具有非同寻常的 σ 和 π 双重芳香性。而如果将体系中心的 B 元素换为过渡金属元素,将更加有利于体系的稳定性。

受 B_9^- 的启发,一系列 $M \textcircled{C} B_n^-$ 类型团簇被相继发现,在该类芳香性

图 1.2 B_9^- 全局最优结构的多中心轨道图

金属-硼轮状分子中,中心过渡金属原子 M 位于单硼环 B_n 内 ($M \odot B_n^-$)^[22], 如图 1.3 所示。理解该类团簇的稳定性需要理论计算的手段深入挖掘并提出合成此类结构的普适规律。基于双重芳香性条件,体系需要 $(4N_\sigma + 2)$ 个离域 σ 电子和 $(4N_\pi + 2)$ 个离域 π 电子分别满足休克尔芳香性规则。因此,假设体系中心过渡金属的形式价态为 x , 外围硼原子的个数为 n , 团簇总体带有电荷为 k , 则体系需要满足 $3n + x + k = 2n + 12$ (n 个 $B-B$ σ 键、3 个 $nc-2e$ 离域 σ 键、3 个 $nc-2e$ 离域 π 键) 的电子数规则才能形成具有双重芳香性的稳定团簇。除了满足双芳香性的电子计数外,中心原子形成离域键的能力及 M 与 B_n 环之间良好的相互作用也是轮毂结构形成的必要条件。

图 1.3 具有不同尺寸的车轮状金属掺杂硼团簇 $M \odot B_n^-$

自 2014 年硼烯的概念被提出以来^[18], 二维硼材料存在的可能性备受关注。2015 年,科学家们在惰性金属衬底 $Ag(111)$ 表面使用气相沉积的方法首次合成了单层硼烯^[23-24]。理论计算和实验都证明了 β_{12} 和 χ_3 结构的存在,二者都具有六元环孔洞(图 1.4), 主要区别在于六元环孔的不同排布情况。硼烯的成功合成从此打开了硼材料研究的大门,其电学性质、力学性质及结构多样性将具有广阔的研究空间。

无论是硼团簇还是硼材料,其几何结构的多样性、电子结构的复杂性和成键性质的特殊性都需要理论计算的指导和研究。一定尺寸下的硼团簇具有无数几何构型,势能面复杂且成键难以预测,再加上实验上实现的局限性

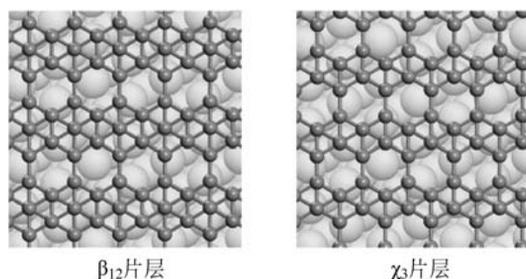


图 1.4 Ag(111)衬底上具有不同孔洞排布的硼石墨烯材料

导致硼团簇的发展依赖于理论计算的前瞻性研究。本书中,试图利用硼团簇缺电子的特殊性,设计并分析一系列具有不同构型的金属掺杂硼团簇,运用不同手段理解体系的稳定性来源并总结成键规律,进而将其扩展成具有二维或三维周期性的硼材料,有望指导实验上的成功合成。此类材料将具有化学和材料科学中少见的低价态金属中心和独特的金属芳香性,有可能成为在催化、超导、磁性、压电、非线性光学材料及 Kondo 材料等方面具有广泛应用前景的一类全新的材料。

化学键是化学学科中一项重要的基本概念,根据形状可划分为 σ , π , δ 等类型成键;根据成键形式及强度可分为共价键、配位键、弱相互作用等;根据轨道组成和分布又可分为 Lewis 二中心键、离域键等,且由此衍生出了芳香性的概念。本课题研究的硼团簇大多具有独特的离域键型,而金属的 d 或 f 轨道与周围配体成键形式多种多样,因此金属与硼团簇的成键模式将丰富化学成键机理,有望为解释体系稳定性、设计金属-硼配合物体系、扩展新颖化学键类型等做出建设性贡献。

1.2 硼化合物成键特点

硼化合物在发展化学键模型中起着至关重要的作用。在此,先简要介绍当代硼化学发展史上的几个里程碑。1912年,Stock报道了他们在硼烷方面的开创性工作^[25-26],如 B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} 和 B_6H_{10} 等硼的氢化物体系。这些化合物具有毒性,且是对空气和水较为敏感的气体或易挥发的液体。虽然硼烷的结构在那时已经确定,但它们内部的化学键仍然不清楚,因为其中硼的化学计量与价电子理论的假设相矛盾,就连 BH_3 迅速二聚成 B_2H_6 的原因也令人费解。具有桥接 H 原子的 B_2H_6 的结构在

1921 年由 Dilthey 提出^[27], 然而, 直到 20 世纪 40 年代, 红外光谱数据才证实了这种结构^[28-30]。随后, 电子衍射^[31] 和低温 X 射线衍射^[32] 也先后证实了二硼烷的桥接结构。硼烷中的化学键首先由 Pitzer 提出, 他提出了“质子化双键”的概念^[33]。

此外, Lipscomb 等人提出了三中心二电子(3c-2e)成键的概念^[34], 在 B_2H_6 中, 它由两个包含桥接氢原子的 3c-2e 的 B—H—B 键组成。Lipscomb 解释了所有已知硼氢化物的结构, 其中桥接的 B—H—B 键是最关键的结构单元。在 3c-2e 键中, 每个原子上提供一个轨道, 这三个原子轨道相互作用形成一个成键、一个非键和一个反键轨道。两个可用的电子可以填满成键轨道, 形成一个 3c-2e 键。在 n 个原子中, 有 n 个原子轨道, 只有 $n/3$ 个成键分子轨道, 可以被 $2n/3$ 个电子占据, 从而阐明了某些硼烷具有特殊稳定性的原因。Lipscomb 关于 3c-2e 键及芳香性的概念更加清晰地描述了电子缺陷键合的一种方式。Lipscomb 对硼烷化学键的研究最终使他获得了诺贝尔奖, 并为理解硼化学打开了大门。

不同于相邻元素碳, 硼元素具有独特的缺电子特性, 使之更易于形成多中心离域键或孔洞结构, 从而平衡体系的电子分布^[15]。我们多采用 Zubarev 和 Boldyrev 等人开发的 AdNDP 程序来分析共轭体系的离域键, 给出平面硼团簇和多环芳烃最直观的化学图像。硼和碳元素虽然只差一个价电子, 但二者的轨道半径分布和轨道能级高低具有很大的差异, 如图 1.5 所示。硼的 2s 和 2p 轨道更加弥散, 从而更加有利于与其他元素价轨道发

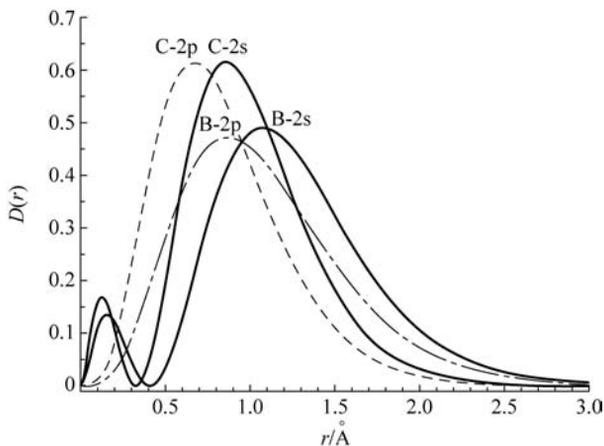


图 1.5 B 和 C 的 2s, 2p 轨道径向分布函数

生有效重叠形成化学键。图 1.6 展示了硼和碳价轨道的轨道能级,由图可知硼元素中 2s 与 2p 轨道重叠明显,因此在形成化合物时,硼的杂化现象更加严重,相比于碳来说会形成更加独特的化学成键。

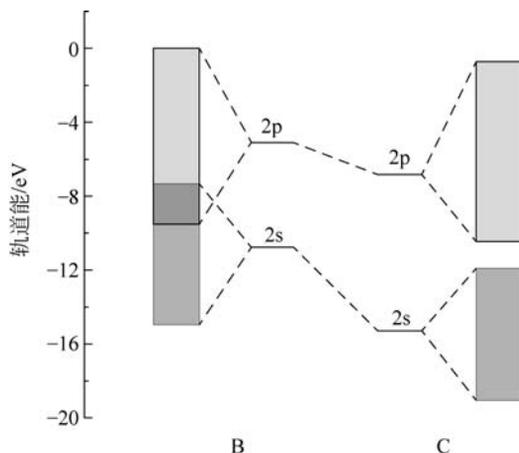
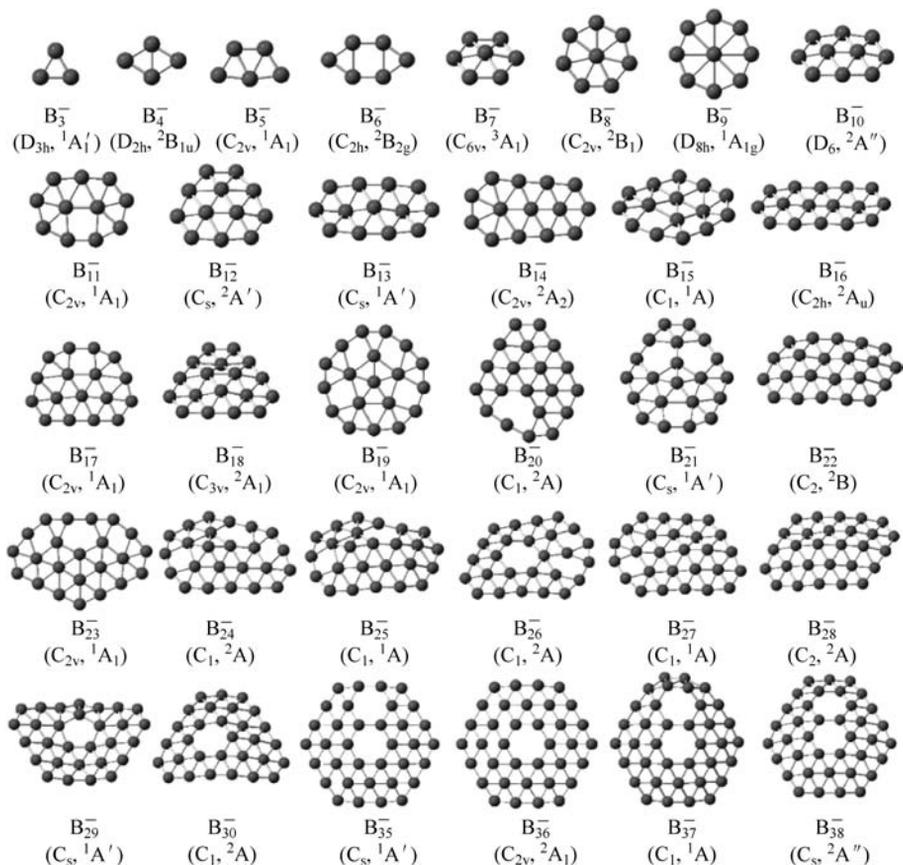


图 1.6 B 和 C 的 2s 和 2p 轨道的能级分布图

1.3 平面硼团簇及硼墨烯材料

图 1.7 总结了已被证实真实存在的 B_n^- ($n=3\sim 30, 35\sim 38$) 全局最小结构。从 2002 年第一个硼团簇 B_5^- 的研究^[35] 直至最近 B_{37}^- 和 B_{38}^- 光谱的成功解决^[36], 跨越了近 15 年的时间。研究硼团簇的主要手段是理论计算与光电子能谱相结合, 采用一系列理论化学分析手段深入研究团簇的内部成键规律。图 1.7 中的结构均为具有最低能量的硼阴离子团簇, 在某些情况下, 存在能量相当的同分异构体, 两者可以在有限温度下共存。例如, 大多数的团簇平面二维结构最稳定, 但是在 B_{28}^- 和 B_{29}^- 中有少量的三维硼球烯(borospherene)同分异构体与之共存^[37-39]。值得注意的是, 图 1.7 中的一些二维结构是存在轻微变形的准平面结构。例如, 在 B_{12}^- 和 B_7^- 碗状结构中^[40], 弯折是由于外围 B—B 键要强于内部 B—B 键, 造成内部应力, 使得原子朝面外轻微翘曲。这一解释得到了进一步的证实: 如果用有一个更大半径的具有等价电子数的铝元素取代外围的硼原子, 如 AlB_6^- 和 AlB_{11}^- 团簇, 结果发现体系会因为释放应力而成为完美平面结构^[41]。

图 1.7 B_n^- ($n=3\sim 38$) 团簇的全局最低平面/准平面结构

1.3.1 B_{35}^- 和 B_{36}^- 团簇的发现及硼烯概念的提出

硼由于缺电子而不能形成类似石墨烯的密铺六角形层,而是由 B_3 三角形单元沿不同方向延伸所构成^[6,42]。然而,如果形成类似石墨烯的二维硼材料,这种三角晶格的电子含量过高会导致平面外的畸变。大量的计算研究表明二维硼层在无限延伸的过程中会出现波纹状形貌^[43-46],具有周期性六角形空位的三角形晶格确实是平面的,比紧密填充的三角形晶格稳定得多。2014年,理论计算与实验光谱研究表明, B_{36}^- 簇是具有 C_{2v} 对称性(相比于 C_{6v} 有轻微变形)和六元孔洞的六边形准平面结构^[18],而中性 B_{36} 表现出 C_{6v} 对称性。在 B_{36} 簇中发现的六边形空位让人想起预测的二维

硼片中的六边形孔洞^[7-8]。基于 B_{36} 团簇衍生出的二维结构(图 1.8(a))具有六边形孔密度 $\eta=1/27$ (每 27 个三角形格子形成一个空缺)。因此,与石墨烯中的六边形 C_6 基元类似,六边形 B_{36} 簇可视为具有六边形空位的硼单层材料的重复基元。因此, B_{36} 簇为二维硼材料的可行性提供了间接证据。“borophene”(硼墨烯)这个名字是为了将这类新型硼纳米结构与石墨烯材料进行类比而创造得名的。

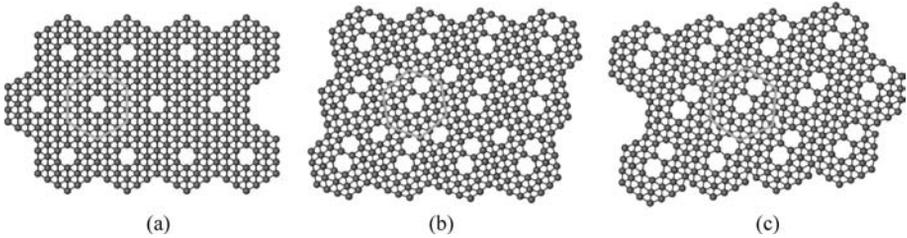


图 1.8 以 B_{36} 和 B_{35} 为基础结构单元的硼墨烯材料

B_{35}^- 与 B_{36}^- 相似的光电子能谱特征表明 B_{35}^- 结构可能与 B_{36}^- 类似。全局最优结构搜索确定了 B_{35}^- 的最稳定结构是具有准平面特征的六角双空位六边形结构(图 1.7)^[19]。结果表明,六边形的 B_{35} 簇可以作为一种更加灵活的结构单元来构建柔性硼墨烯(图 1.8(b)和(c))。 B_{35} 的其他可能排列形式也可能形成不同孔型和密度的硼墨烯,其中许多已经被理论计算模拟和预测^[47-48]。

1.3.2 硼墨烯材料的成功合成

硼在任何同素异形体中都不存在层状结构,因此硼墨烯的实验合成必须依赖于在惰性底物上的成核和生长,而且需要在真空环境或惰性气体中以避免新生的硼墨烯材料的氧化反应。因此,对硼墨烯的研究最初只停留在理论计算水平上^[47,49-50]。Yakobson 课题组从计算水平上预测了银或铜基板上生长的硼墨烯材料,类似于图 1.8(c)展示的 β_{12} 型结构,被认为是最稳定构型^[47]。令人欣喜的是,硼墨烯材料近年来在实验合成方面取得了重大进展。2015—2016 年,中美科学家几乎同时在惰性银(111)表面上生长出了硼墨烯材料,并用扫描隧道显微镜和透射电子显微镜对其结构进行了表征^[23-24]。但是,即使使用这些高分辨率的方法,原子结构也没有得到完全的解决,模拟图像和实验对比表明,合成的硼墨烯具有波纹三角形晶格。

随后的实验和理论研究均表明在 Ag(111)表面生长出的硼墨烯可能表

现出 β_{12} 和 χ_3 结构,但无论是哪种构象,材料均趋向于形成六角孔洞^[47,51-52]。这些结论与前期的理论计算高度一致,即无论是独立二维硼材料还是在银基上生长的硼墨烯,具有六边形空位的结构都比具有紧密填充和波纹三角形晶格的硼材料更稳定。硼墨烯原子排列的波纹结构是由基体的表面形貌决定的,表明其具有增强机械柔韧性的潜力。硼墨烯是一类具有许多有趣的潜在性质的新型二维材料,有望合成具有理想的机械强度^[53-56]、良好弹性和相对高温的超导体^[57-59]。

1.4 金属掺杂硼团簇及其材料研究前景

不同于碳元素及其材料,硼具有显著的缺电子特性,而金属元素可以作为电子给体以平衡电子分布,因此硼基团簇乃至硼材料可以一定程度地被金属元素掺杂。用金属原子掺杂硼团簇提供了一种扩展硼纳米结构的方法。硼的电子缺陷意味着它的团簇更容易受到金属掺杂的影响,这可能会导致新的结构、成键和可调性质。近些年来,大量学者通过理论计算和光谱实验研究了过渡金属团簇作为中心的平面轮状结构($M \textcircled{C} B_n^-, n = 8 \sim 10$)^[12,22],增加了硼团簇的结构多样性,同时金属与硼的独特化学成键丰富了成键机理并扩展了芳香性。而 2015 年 CoB_{16}^- 的成功合成和表征也为硼纳米管提供了实现的可能性^[60]。

众所周知,碳可以形成一维碳纳米管、二维石墨烯和三维富勒烯等多种同素异形体,但人们对硼的研究一直相对较少。我们类比碳元素,也针对硼纳米管、硼墨烯、硼球烯等构型展开了一系列研究。如上所述,当硼团簇尺寸较小时($n < 39$),体系更倾向于形成平面或准平面结构,且 B_{35} 和 B_{36} 的发现为二维硼墨烯材料的实现提供了强有力的基础依据。而截至目前,纯硼团簇由于卷曲会破坏电子离域特性,很少会形成多层管状结构。而硼多种形貌的几何构型恰可以通过掺杂金属来实现,如 CoB_{16}^- 中 Co 与周围 B 原子的相互作用使得硼团簇可以形成稳定的纳米管结构。不仅如此,金属的掺杂还会为体系带来独特的成键特性、发光和优异的磁性能。

本书拟通过理论计算设计一系列含有不同种类金属掺杂的硼团簇,通过研究其内在电子结构及化学成键规律来解释稳定性来源及其特定的物理化学性质,并以此来指导实验上的成功合成。利用过渡金属、镧系元素、铜系元素研究不同种类元素在硼团簇中的掺杂,拓宽化学键类型和成键模式。将研究的体系按照形貌的不同分为半夹心结构、金属位于中心的纳米管状结构、金属掺杂的硼墨烯平面/准平面结构及金属位于内部的三维硼球烯结

构。不仅如此,金属的存在使得体系的计算复杂性显著提升,特别是 4f/5f 掺杂的体系,相对论效应和电子相关会显著增强,这给理论计算方法造成了不小的挑战。因此,合理选择计算方法和模型对研究此类体系也十分重要。进一步地,以稳定高对称性的团簇为周期性单元,试图沿不同维度进行扩展,从计算上预测新型稳定的纳米金属-硼材料。此研究在结构上拓展了硼团簇的结构多样性,使互相孤立的硼原子通过中心金属连接起来,并且还可以将团簇结构作为潜在单元体,用于构筑二维或三维金属-硼材料。在功能应用上,金属掺杂可以提高材料的单原子催化性能、提高催化效率,同时由于金属独特的磁学性质,有望研制出具有优良磁性能的新型功能性材料。

特别地,镧系钪系材料在发光、磁性及电子功能材料中具有广泛应用^[61],而该类材料中价电子数目多,f 轨道收缩且自旋极化严重,造成其成键规律较为复杂^[62-63]。而硼由于其独特的缺电子特性表现出丰富的结构和功能多样性。硼-硼的共价键具有很高强度,因此硼多为超硬材料的主要组成成分。硼多样的成键能力(如多中心离域键)促使硼可以作为基础与其他元素作用来合成具有新颖物理化学性质的新型纳米材料。除此以外,如若用过渡金属与镧系钪系硼化合物材料掺杂,材料的磁学性质会大幅提高,如钕铁硼材料等^[64]。

1.5 团簇科学与固体材料联系的建立

化学键是化学基础科学中最重要且最本质的概念,它可以从电子结构理论出发对体系的稳定性作出合理定量的解释^[65-66]。小分子团簇及配合物的成键分析在各个领域大放异彩,然而在周期性固体或表面体系的电子结构和成键性质的研究中相对较少。固体的电子结构分析多从物理角度出发,如态密度、能带理论等,缺乏一些直观的化学成键图像。而这恰恰对理解体系的稳定性和反应过程中化学键的断裂与生成具有非常重要的意义。另外,为了构建气相团簇和固体材料在几何结构和电子结构上的内在联系,本书将利用多种固体电子结构分析手段着重分析镧系硼化物的内在化学相互作用,力图挖掘此类材料内的作用机理,对固体的成键形式做更加透彻的理解,通过了解 4f 不成对电子的分布情况,为具有更高稳定性、良好磁性和发光材料的合理设计奠定理论基础。

1983 年,Hoffmann 等人提出了钼硫化物与 Cheverel 相材料的电子结构联系^[67],他们从孤立化合物中的分子轨道扩展到固体材料中的态密度、能带图,深入透彻地分析了 Mo—S 键的相互作用机理(图 1.9),为理解

两类体系的稳定性提出了建设性理论。Dronskowski 课题组系统地将轨道和化学成键的概念引入周期性材料体系^[68],并建立了固体体系中对哈密顿量分布进行布局分析的方法——晶体轨道哈密顿布居(crystal orbital Hamilton populations, COHP)方法^[69],开发了著名的通过局域轨道分析晶体电子结构(local orbital basis suite towards electronic-structure reconstruction, LOBSTER)的化学键分析程序^[70]。事实上,很多有序的周期性晶体结构单元都可以与孤立团簇联系起来,无论在几何结构、磁性、成键方式、电子结构上都会有一定程度的联系。特别是在研究异相催化反应过程中,大多将周期性体系抠挖出可以反映催化剂环境特征的部分^[71-72],以团簇的方式研究反应中成键、反键和化学反应的推动力。建立团簇科学和固体材料的内在联系,有助于更加深入挖掘体系内部的本质特征,进而从更加微观的层面上、从化学的角度上透彻理解宏观材料所表现出的独特性能。

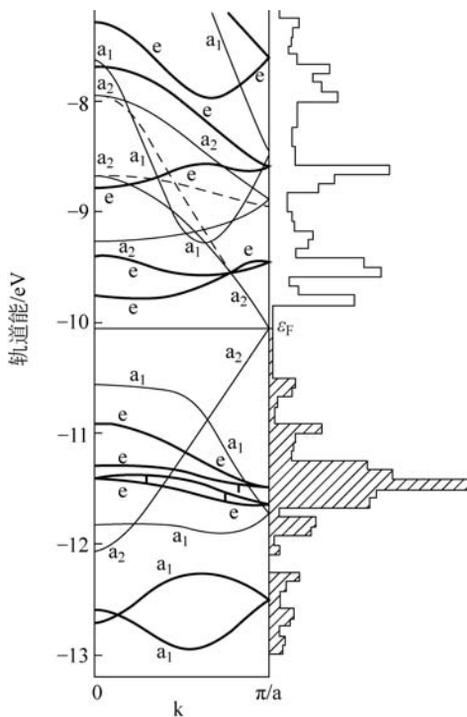


图 1.9 $(\text{Mo}_6\text{S}_6^{2-})_\infty$ 链的态密度和能带图与分子轨道的联系

第 2 章 基础理论与计算方法

2.1 引言

量子化学在阐述化学成键本质、研究化学反应规律及动力学行为方面具有日益广泛的应用。一般认为,量子化学的诞生是从 1926 年薛定谔方程的提出及其在氢原子上的运用开始。同年,爱因斯坦根据普朗克的量子假设认为光本身由单个量子粒子组成,后来被称为光子。然而,1927 年的 Walter Heitler 和 Fritz London 首次将薛定谔方程应用于双原子氢分子,从而更透彻微观地理解化学键特性,这可作为量子化学史上的第一个里程碑。在接下来的几年中,这种理论基础慢慢开始应用于化学结构、反应性和键合, Linus Pauling 在此领域做出了巨大的贡献。

从 20 世纪 50 年代至今,无论在理论计算方法、计算机性能还是在实际计算体系的尺度上,量子化学发展都有了日新月异的变化。目前,理论与计算化学在物理、化学、计算机等学科中都具有举足轻重的地位,突破了化学仅以实验科学为中心的局限。量子化学领域的成就先后多次获得诺贝尔奖,如 1998 年表彰 Kohn 和 Pope 教授在密度泛函理论做出的杰出贡献; 2013 年诺贝尔化学奖授予了 Martin Karplus, Areih Warshel 和 Michael Levitt 三位美国科学家,强调了多尺度大规模计算复杂体系的重要性。

本书涉及的量化计算主要分为两大类:以 Hartree-Fock 为基础的波函数方法和密度泛函理论。同时,在重元素体系中会有很强的相对论效应存在,因此,如何引入相对论效应的校正也是我们关心的问题之一。下面将围绕本书涉及的理论计算原理、方法和使用的相关软件加以介绍。

2.2 量子化学计算方法

2.2.1 Hartree-Fock 方法

Hartree-Fock 方法是对静态量子多体问题的能量和波函数求解的一

种有效近似。通常来讲,当粒子为费米子时, N 体波函数可以通过 N 个自旋轨道的单 Slater 行列式描述。利用数学变分方法,采用 Hartree-Fock 方法可以推导出含有 N 个自旋轨道的耦合方程,从而得到体系的总能量和波函数。

Hartree-Fock 方法中主要用到了以下五个近似:

(1) 玻恩-奥本海默近似,也叫核与电子运动分离近似,即体系的总波函数可表示为核运动波函数和电子运动两部分的乘积。

(2) 非相对论近似,即电子的质量可以视为常数。

(3) 变分所得解 ψ_i 可表示为有限数量基函数线性组合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO)。通常,基函数 ϕ_μ 为正交性基集,如式(2-1)所示。

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (2-1)$$

(4) 能量本征函数可由单 Slater 行列式描述。为了满足波函数的交换对称性,Fock 提出了使用 Slater 型的行列式来描述整个体系的波函数。该单 Slater 行列式是单电子波函数(轨道)的反对称化乘积,具有交换反对称性并满足泡利(Pauli)不相容原理,其通式如式(2-2)所示。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2-2)$$

其中, $\mathbf{x}_k = (x_k, y_k, z_k, m_{sk})$ 为电子 k 的坐标和自旋空间的四维坐标,行列式中行号代表不同电子,列号代表不同轨道。

(5) 平均场近似。指某一电子可以看作处在由其他电子所构成的有效势场中运动,因此体系可以被简化为单体问题。该近似考虑了“电子相关”中所涉及的费米相关,即电子交换的结果。

基于 Hartree-Fock 近似,多电子体系的总能量平均值 E 可以写为哈密顿算符 \hat{H} 作用在 Fock 波函数上的平均值,表达式如式(2-3)所示。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 r_i + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2-3)$$

因此,能量 E 可以写为

$$\begin{aligned}
 E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_i \int \varphi_i^*(q_1) \hat{H} \varphi_i(q_1) dr_1 + \\
 &\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\varphi_i(q_1)|^2 \cdot |\varphi_j(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \\
 &\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{\varphi_i^*(q_1) \varphi_j^*(q_2) \varphi_i(q_2) \varphi_j(q_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2-4)
 \end{aligned}$$

其中,第一项对应单电子算符的本征能量,第二项为电子-电子的库仑作用能,第三项则是在多电子体系中波函数交换反对称性产生的电子相关能。根据变分原理,由单电子波函数 φ_i 构成的总体分子波函数在最优情况下具有体系能量的极小值。因此对 E 做 φ_i 的变分处理可以得到 Hartree-Fock 方程:

$$\begin{aligned}
 \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \varphi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r - r'|} \varphi_i(r) dr' - \\
 \sum_{j \neq i, \parallel} \int \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i(r')}{|r - r'|} \varphi_j(r) dr' = E_i \varphi_i(r) \quad (2-5)
 \end{aligned}$$

其中,第一项为电子动能和电子与原子核的势能,第二项对应电子与电子之间的库仑作用,第三项即同一自旋方向的(用 \parallel 表示)不同电子之间的交换能。

2.2.2 考虑电子相关的波函数方法

在 Hartree-Fock 近似下,波函数的反对称性通过单 Slater 行列式描述。然而在实际情况下,单 Slater 行列式并没有考虑体系的库仑相关能。Hartree-Fock 能量和在玻恩-奥本海默近似下体系的精确能量的差值称为相关能^[73-74]。事实上,HF 近似中已经考虑了一定量的具有平行自旋的电子交换相关性(如 2.2.1 节所述),这类相关性描述了空间中同一位置处不会出现两个自旋平行的电子,通常称之为费米相关。另一方面,库仑相关性描述了电子的库仑排斥作用引发的电子空间位置的相关性。

电子相关分为动态相关和静态相关。前者描述的是电子运动的相关性,常用的方法有多体微扰法(Møller-Plesset perturbation theory, MPn)、组态相互作用(configuration interaction, CI)方法、耦合簇(coupled cluster, CC)方法等。静态相关是指分子的基态需要用多个 Slater 行列式才能正确描述体系的性质,常用的方法有多组态自洽场(multi-configurational self-consistent field, MCSCF)方法等。

1. 耦合簇方法

耦合簇方法是处理多体系统的数值计算方法。它不仅仅是考虑电子动态相关能的从头算量化计算方法,而且最初在核物理问题中具有广泛应用。这一方法在基本的 Hartree-Fock 轨道上使用一系列指数类算子构造多电子波函数以阐释电子的动态相关。在计算中小型体系时,该方法被称为“黄金标准”。

耦合簇理论中,波函数可以写成以基函数 $|\psi_0\rangle$ 展开的以下指数形式:

$$|\psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\psi_0\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots\right) |\psi_0\rangle \quad (2-6)$$

将式(2-6)代入本征方程 $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ 中,并将基态和激发态的行列式分别左乘整个空间的积分值,则得到了体系的总能量(式(2-7))和振幅方程(式(2-8)):

$$\langle\psi_0| e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\psi_0\rangle = E \quad (2-7)$$

$$\langle\psi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\psi_0\rangle = 0 \quad (2-8)$$

其中, \hat{T} 为激发算符,表示为 $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$,且 $\hat{T}_1|\psi_0\rangle = \sum_{i,a} t_i^a \phi_i^a$,

$$\hat{T}_2|\psi_0\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab}, \hat{T}_2^2|\psi_0\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \phi_{ijkl}^{abcd}.$$

当激发算符只包含 \hat{T}_2 时,相应的耦合簇方法为耦合簇双级激发(coupled cluster double, CCD)方法;如果既包含 \hat{T}_1 也包含 \hat{T}_2 算符,为耦合簇单-双级激发(coupled cluster single-double, CCSD)方法;在此基础上如果再加上 \hat{T}_3 三激发算符,则为耦合簇单-双-三级激发(coupled cluster single-double-triple, CCSDT)方法。而 CCSD(T)将 CC 方法和微扰理论良好地结合起来,将计算量很大的三激发使用微扰的办法近似处理,在没有显著的多参考体系中既可以节省计算量又可以得到相对准确的结果。

2. 多组态自洽场方法

多组态自洽场方法是在单个电子构型不再能充分描述体系实际电子结构时采用的一种通用方法。特别是在断键和成键的化学反应、自由基、3d 过渡金属、铜系钢系等强相关的体系中具有广泛应用。在该方法中,以 CI

系数展开的形式将波函数写成 Slater 行列式(或组态函数(configuration state functions, CSF))的线性组合, CI 系数通过变分法求得。多组态自洽场方法得到的轨道不像 Hartree-Fock 理论中那样是单个 Slater 行列式能量最小的轨道, 而是 MCSCF 波函数能量最小的轨道。

MCSCF 的波函数可以写成

$$\psi_{\text{MCSCF}} = \sum_I^{\text{CI}} c_I \Phi_I \quad (2-9)$$

其中, Φ_I 代表每一个单独的 Slater 行列式。Roos 等人提出如果将这些行列式的选择范围指定在给定的“活性”轨道范围内^[75], 就得到了完全活性空间自洽场(complete-active-space self-consistent-field, CASSCF)方法。在此方法中, 只需人为指定活性空间而不必指定确切电子构型, 且相比于 MCSCF 更快、更易收敛。这里将简要介绍本书中使用的 CASSCF 方法。

体系的波函数可以写为

$$|0'\rangle = \sum_m e^K |m\rangle C_m \quad (2-10)$$

其中, K 是对称轨道旋转矩阵, C_m 为组态系数。可以定义投影算符 $S = |S\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle S| = \sum_{n \neq 0} p_n (|n\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle n|) = \sum_{n \neq 0} p_n P_n$, 将波函数写为以下更为简单的形式:

$$|0'\rangle = e^K e^S |0\rangle \quad (2-11)$$

对任意算符 \hat{A}, \hat{B} , 均可使用 BCH 方法展开成以下表达式:

$$e^{-\hat{A}} \hat{B} e^{\hat{A}} = B + [\hat{B}, \hat{A}] + \frac{1}{2} [[\hat{B}, \hat{A}], \hat{A}] + \dots \quad (2-12)$$

利用上述 BCH 方法展开后可得 CASSCF 的能量表达式:

$$E(K, P) = \langle 0 | H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + L + [H, K] + [[H, K], S] + L + \frac{1}{2} [[H, K], K] + L | 0 \rangle \quad (2-13)$$

写成矩阵形式为

$$E(K, P) = E_0 + (K^t p^t) \begin{pmatrix} \omega \\ v \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (K^t p^t) \begin{pmatrix} B & C \\ C^t & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K \\ p \end{pmatrix} \quad (2-14)$$

其中, ω, v 分别为轨道系数和组态系数的一阶导数, B 和 M 分别为轨道系数和组态系数的二阶导数, C 则是轨道系数和组态系数的耦合二阶导数。

根据 Newton Raphson 方法^[76]可得到以下矩阵方程:

$$\begin{pmatrix} B & C \\ C' & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K \\ p \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

该方程是 CASSCF 方法的关键步骤,目前有一步法和两步法两种方案求解轨道系数和组态系数。

如果体系的势能面复杂,几个态的能量相近,则活性空间会很难确定,这时需要引入态平均(state-averaged)的 CASSCF 手段去处理,使用同一组

轨道去描述体系的多个态,总体波函数可以写为 $E_{\text{aver}} = \sum_{I=1}^M \omega_I E_I$ 。

3. 密度矩阵重整化群方法

密度矩阵重整化群(DMRG)是可以高精度地获得量子多体系统能量的数值变分手段。最初由 Steven R. White 在 1992 年提出,在一维 Heisenberg 模型中具有广泛应用。量子多体物理学的主要问题是希尔伯特空间随体系电子多少呈指数性增长。DMRG 是一种迭代的、变分的方法,它将有效自由度降低到对目标状态(常为基态)最重要的自由度。1999 年 White 和 Martin 等人将 DMRG 首次应用到量化计算中,分子的实空间轨道被看作格点并分为系统块 i 和环境块 j (图 2.1),两个区域之间通过超块(super-block)建立联系,体系的波函数可以表示为两部分的直乘:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \phi_{ij} |i\rangle \otimes |j\rangle \quad (2-16)$$

其中, $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 分别是系统块和环境块的基矢, ϕ_{ij} 为展开系数。

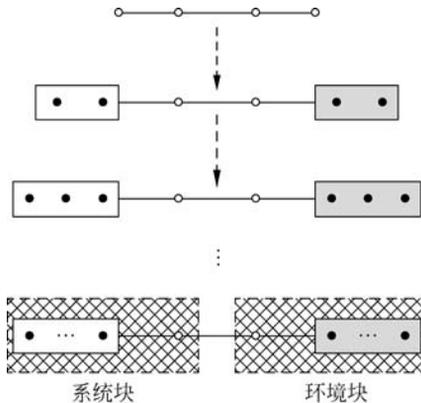


图 2.1 密度矩阵重整化方法

具体的 DMRG 操作流程如下：

(1) 将体系分为系统块和环境块,并建立超块哈密顿 \hat{H}_{BB} :

$$\hat{H}_{BB} = \hat{H}_{B.} + \hat{H}_{..} + \hat{H}_{.B} \quad (2-17)$$

此哈密顿量为 $m^2 n^2 \times m^2 n^2$ 阶矩阵,其中 $m = 10^2 \sim 10^3, n = 2 \sim 10$ 。

(2) 对角化 \hat{H}_{BB} 从而确定目标态:

$$\hat{H}_{BB} \psi(i, j) = E_i \psi(i, j) \quad (2-18)$$

(3) 构建系统和环境的约化密度矩阵:

$$\rho(i, i') = \sum_{j=1}^{mn} \psi^+(i, j) \psi(i, j) \quad (2-19)$$

引入变换矩阵 U , 满足 $\rho u^\gamma = w_\gamma u^\gamma, w_1 \geq w_2 \geq \dots \geq w_{mn}$,

$$U = (u^1, u^2, \dots, u^m) = \begin{bmatrix} u^1(1) & \dots & u^m(1) \\ \vdots & & \vdots \\ u^1(mn) & \dots & u^m(mn) \end{bmatrix}_{mn \times m} \quad (2-20)$$

(4) 引入重整化算符,如式(2-21)所示,对密度矩阵重整化使得系统环境的维度降低。

$$O_{B, m \times m} = U_{m \times mn}^T O_{B, mn \times mn} U_{mn \times m} \quad (2-21)$$

继续循环以上各步骤,直至达到要处理的系统尺寸或达到超块的能量收敛精度。DMRG 的主要特点是该方法相比于传统的多参考波函数方法可以包括极大的活性空间,这在多核过渡金属、4f/5f 等强关联体系中具有重要应用。近年来, Yanai 和 Chan 等人将此方法运用到含有多个过渡金属的生物无机体系当中^[77-78],并在计算基态和激发态能谱等方面得到了较好的应用。在金属掺杂硼团簇体系当中,由于硼原子数目较多且在比较异构体能量时无法完全基于成键-反键的活性空间选取规则,这时采用 DMRG 方法包括所有的原子价轨道作为活性空间较为理想。

2.2.3 密度泛函理论

密度泛函理论(DFT)是现今应用十分广泛的量化计算方法之一,主要应用于物理、化学和材料科学,多用于研究多体系统(如原子、分子、凝聚态等)的电子结构(主要是基态)。在 DFT 方法中,多体系统的性质用泛函(函数的函数)来描述,因此,复杂的具有 $3N$ 变量的多体问题可以被简化为三维空间的电子密度函数,减少了冗杂的计算量又不失计算精度。

密度泛函理论起源于计算材料电子结构的 Thomas-Fermi 模型,但最初是由 Walter Kohn 和 Pierre Hohenberg 在 Hohenberg-Kohn(H-K)定理的框架下建立起来的^[79],最初的 H-K 定理只适用于没有磁场的非简并基态^[80]。20 世纪 70 年代开始,DFT 多用在凝聚态性质计算中。为了更精确描述体系的交换和相关相互作用,多种近似被提出以修正交换-相关项,从而衍生出不同级别类型的泛函理论。

在 Hartree-Fock 等波函数方法中体系包含 $3N$ 个变量,而 DFT 方法中体系的能量和所有物理化学性质都由电子密度唯一确定。

将式(2-3)的哈密顿量代入 Schrödinger 方程中,可得到式(2-22):

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\psi \\ &= \left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2-22) \end{aligned}$$

其中, \hat{T} 为动能项, \hat{V} 为核与电子间势能, \hat{U} 为电子与电子间的相互作用能。DFT 理论的精髓之处是将多体问题中的 \hat{U} 映射到了没有 \hat{U} 的单体问题上,将变量由 $3N$ 维坐标标量降低到了三维电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 变量:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3 \mathbf{r}_2 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \quad (2-23)$$

上述关系也可以反推,即给定一个基态电子密度 $\rho_0(\mathbf{r})$,则相应的基态波函数 $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$ 也可以求得。换言之, ψ 也是 ρ_0 的函数:

$$\psi_0 = \psi[\rho_0] \quad (2-24)$$

假设体系的特定可观测量对应的算符为 \hat{O} ,那么

$$\hat{O}[\rho_0] = \langle \psi[\rho_0] | \hat{O} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2-25)$$

也就是说,在量化计算中,体系的各类性质完全可以避免使用多体波函数而采取密度泛函的形式对哈密顿量进行变分,避免了冗杂的计算量。

1965 年, Kohn 和 Sham(沈吕九)提出了非相互作用系统的单电子薛定谔方程^[81]——Kohn-Sham 方程。它是由一个局域有效的外部势定义的,此处记为 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 。由于粒子是非相互作用的费米子, Kohn-Sham 波函数可以表示为以下单 Slater 行列式的形式:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2-26)$$

其中, ϵ_i 是 Kohn-Sham 轨道 ϕ_i 的本征值。 N 电子体系的电子密度可以表示为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2-27)$$

利用变分原理求解体系能量最小值,可以得到类似于式(2-5)的 Kohn-Sham 方程,如式(2-28)所示:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right)\psi_i(1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_i(1) + V_{XC}(\mathbf{r}_1)\psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (2-28)$$

其中, V_{XC} 称为交换相关势,是交换相关能 E_{XC} 对电子密度的偏导数。经迭代即可求得体系的能量和对应的本征函数。由式(2-27)得知,唯一需要近似的是 V_{XC} 项,因此只要 V_{XC} 足够精确,KS 方程即可求得精确解,由此便产生了不同近似方法下得到的交换关联泛函。图 2.2 是著名的密度泛函 Jacob 阶梯^[82],反映了从 Hartree-Fock 等级到具有最高化学精度的每一级近似。

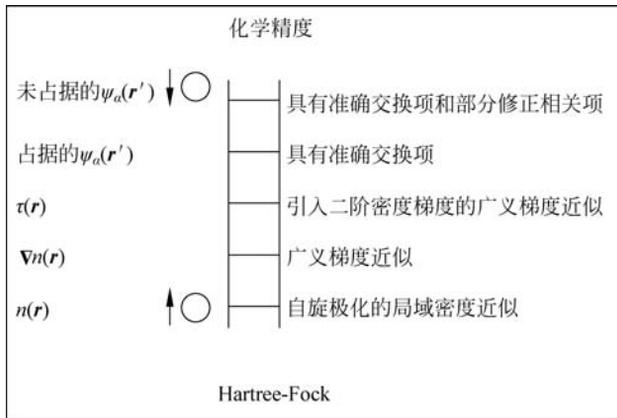


图 2.2 密度泛函近似的 Jacob 阶梯

密度泛函中,最基础的是基于自由电子气模型的只含密度项的局域密度近似(local density approximation, LDA),主要应用在电荷密度均匀变化的体系中,估算的键能误差在 10%~20%,而分子键长、晶格参数等由于误差抵消,与实验数值差距仅为 1%左右。如果在 LDA 方法中加入密度梯度项 $\nabla\rho$,则得到广义梯度近似(general gradient approximation, GGA),交换相关能形式为

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \quad (2-29)$$

典型的 GGA 泛函有 PBE, PW91, BP86 等。经验证, 该类泛函在描述多核过渡金属体系、镧系铜系等化合物的电子结构时均表现较好^[83-84], 特别是在硼团簇的研究中被广泛应用^[12]。进一步地, 泛函的开发还包括在 GGA 的基础之上引入二阶密度梯度的 meta-GGA 泛函(如 TPSS, M06-L 等), 以及既包括密度、一阶密度梯度、二阶密度梯度, 又考虑一定比例交换作用能(HF)的杂化泛函(如 B3LYP, M06-2X 等)。杂化泛函在计算振动频率时更为准确, 但对弱相互作用、涉及电子转移的跃迁描述不好。随着之后研究的愈发深入, 可以在 DFT 的基础上结合色散校正(DFT-dispersion 方法)用于处理弱相互作用体系和强关联体系。如果在交换相关势中考虑 KS 的空轨道贡献得到了双杂化泛函(如 B2PLYP 和 XYG3 等), 这样不仅考虑了局域/半局域电子相关性, 还将非局域的电子相关以微扰的形式加入其中, 在描述反应能垒、解离能等方面表现出色。

基于上述 DFT 理论, 对于可以用单 Slater 行列式描述的体系(单参考), 其激发态可以采取含时密度泛函理论(time-dependent DFT, TDDFT)^[85]处理, 进而为模拟光谱提供了有力手段, 如紫外吸收光谱、荧光磷光光谱、光电子能谱等^[86-88]。

2.2.4 相对论量子化学

相对论量子化学结合相对论力学和量子化学来解释物质的性质和结构。特别是含有重元素的体系由于较强的相对论效应存在, 致使其表现出非同寻常的物理化学性质。量子力学虽然最初是在未考虑相对论的情况下发展起来的^[89], 但是相对论效应与原子核电荷数的四次方成正比, 因此对于原子序数较高的重元素(如镧系、铜系元素), 相对论效应非常重要。

相对论效应归因于在惯性体系中的光速不变性, 而爱因斯坦狭义相对论指出时间坐标和空间坐标要等价处理, 而含时薛定谔方程已无法满足这一性质。1928 年, Dirac 提出了含有自旋且满足洛伦兹不变性的 Dirac 方程:

$$c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \psi + \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{mc^2}{i \hbar} \right) \boldsymbol{\beta} \psi \quad (2-30)$$

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\beta}_k = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix} \quad (2-31)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2-32)$$

从式(2-30)可以看出,Dirac 方程在处理时间和空间坐标上均采用一阶微分形式,因此 Dirac 波函数是具有四分量的列矢量(式(2-33)),且各个分量均是空间(x, y, z)和时间 t 的函数。方程有四个解,两个正能量解对应电子的两个不同自旋态,两个负能量解对应正电子的两个不同自旋态。Dirac 方程将相对论效应和量子力学相结合,成功预测了正电子的存在,且将粒子的自旋态自然引入薛定谔方程。

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{L\alpha} \\ \psi_{L\beta} \\ \psi_{S\alpha} \\ \psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (2-33)$$

其中, L 和 S 分别代表大分量、小分量波函数。在非相对论近似下,电子体系的小分量消失,只剩下大分量为方程的解,小分量波函数对应电子和正电子的耦合态。

引入 K 因子 $K = [1 + (E - V)/(2mc^2)]^{-1} \approx 1 - (E - V)/(2mc^2) + \dots$, 校正相对论效应,对于处于势场为 V 的多电子体系,Pauli 方程写为如下形式:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2} + \frac{Zs \cdot I}{2m^2c^2r^3} \right] \psi_L = E\psi_L \quad (2-34)$$

其中,前两项为非相对论级别下的电子动能和势能算符,第三项称为质量-速度校正算符,第四项对应电子在平均场中由于相对论效应的存在产生的高频振荡,第三、第四项的和为标量相对论效应,第五项为自旋-轨道耦合算符。

在量化计算中,常采用下述两种手段处理相对论效应:

(1) 相对论二分量方法。如上所述,如果求解四分量的 Dirac 方程,计算量巨大且正电子波函数不是化学所关心的问题,因此在四分量计算的基础上可以进行酉变换,从而消除小分量正电子态,减少不必要的计算量。目前较为成熟的二分量方法有 DKH 方法^[90]、ZORA 近似^[91-92] 和刘文剑课题组发展的准相对论 X2C 计算方法^[93]。ZORA 近似方法中的哈密顿量可以写为

$$\hat{H}^{ZORA} = V + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{c^2}{2mc^2 - V} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \quad (2-35)$$

式(2-35)中自旋轨道耦合在一起,使用 Dirac 公式(2-30)~式(2-32)将二者分离可得标量相对论方程:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}) = p^2 \boldsymbol{I}_2 \quad (2-36)$$

式(2-36)的求解与非相对论的求解方法类似,仅多了一些常数项,因此大大节省了计算时间又保证精度。在本书中,均采用此方法优化几何结构并计算振动频率,从而确定体系的极小点。

(2) 有效核芯势法(effective core potential, ECP), 又称赝势法。化学反应过程中内层核电子轨道几乎不参与成键、断键过程,因此其引起的势函数变化不大。而且在重元素体系中,核电子数目众多,如果采用常规的全电子变分计算,将耗费大量资源。但核内层电子的速度往往要比价电子大很多,相对论效应的影响主要体现在内层轨道上。因此,对原子序数大的重元素采取“冻结核”的方法是一种合理且高效的处理手段。

ECP方法的核心是要保证在变分过程中冻结的芯原子轨道和外层分子轨道的正交性。一种手段是引入强制正交的模型势(model potential, MP)^[94],具体表达式为

$$V^{\text{MP}} = \hat{J}_c - \hat{K}_c + \sum_k B_k |k\rangle\langle k| \quad (2-37)$$

与全电子处理方式类似, \hat{J}_c 和 \hat{K}_c 分别为冻结核内电子对价电子产生的库仑势和交换势, B_k 是外层价轨道的能级正向移动因子,如果价轨道与芯轨道正交,则移动因子为0。

另一种手段是将相对论效应体现在参数化拟合的与自旋坐标相关联的赝势当中,该赝势通过拟合原子的相对论效应来确定,可以表达成

$$V^{\text{PP}} = U(r) + \sum_{l, m_l} U_l^{\text{sf}} |lm_l\rangle\langle lm_l| + s \cdot \sum_l U_l^{\text{so}} \sum_{m_l} |lm_l\rangle\langle lm_l| l |lm_l\rangle\langle lm_l| \quad (2-38)$$

相比于全电子相对论效应,ECP方法大大缩减了计算量,将相对论效应仅仅体现在影响最大的核芯电子中。得到的分子轨道既考虑了参数化的标量相对论效应,也包括了旋-轨耦合效应的影响。

2.3 化学成键分析方法

量化计算中化学键分析有多种方法,其主要核心是对体系波函数性质进行分析。体系的稳定性来源与化学成键的具体形式密不可分。本节将着重介绍本书主要使用的三种分析方法。

2.3.1 适应性自然密度划分

适应性自然密度划分(adaptive natural density partitioning, AdNDP)方法是用于获得体系中的化学成键模式的一种新型理论工具。此方法将电子对的概念作为化学键模型的主要元素,采用 $n\text{c-}2\text{e}$ 键表示电子结构, n 可以是体系任意原子数目之间的任意原子组合,既可以描述孤对电子($1\text{c-}2\text{e}$)的存在,也可以展现 Lewis 电子对($2\text{c-}2\text{e}$)的位置,还可以体现离域键的分布($n\text{c-}2\text{e}$),从而得到体系的芳香性或反芳香性特点。从这个角度来看, AdNDP 实现了对具有局域和非局域键合的系统的无缝描述,而没有采用共振的概念。本质上, AdNDP 是一种用来解释分子轨道波函数的非常有效和直观的方法。

AdNDP 方法由 Boldyrev 等人于 2008 年提出^[95],它是自然键轨道分析(natural bonding orbital, NBO)理论^[96-97]的广义化形式,基于自然原子轨道的一阶约化密度矩阵分析,可以扩展到 n 中心二电子离域化学键。在分析过程中,对密度矩阵的 n 个原子块进行重新构造,并对每个原子块的本征值进行了求解。如果发现特征向量的特征值(占据数)接近最大值 $2.00 |e|$ (阈值可人为定义),则该向量可以接受,密度矩阵去除已接受的相关向量所产生的密度矩阵块,并继续向下搜索直至搜索到第 n 个原子块。其获得的化学键合模式与化学直觉一致,得到的键合方式避免了复杂的共振描述,并且保持与分子的点对称性统一。具有芳香性的系统的 AdNDP 分析可以结合局部和离域的键合,更加清晰地展现了体系的化学成键模式。

2.3.2 EDA-NOCV 能量分解

EDA-NOCV 分析方法是将能量分解(energy decomposition analyses, EDA)方法与化学原子价的自然轨道(natural orbitals for chemical valence, NOCV)^[98]理论相结合的一种方法,是定量分析各类化学键(如共价键、配位键、弱相互作用等)的有力工具。基于 EDA-NOCV 的电荷和能量分解方案,变形密度可以依照轨道类型被分割成不同的组分,如 σ, π, δ 型等化学成键。计算碎片之间的每个轨道相互作用对总键能的贡献,从而更加清晰地了解各类分子的轨道相互作用。

在 AB 分子体系中,对于指定的进行相互作用的两个碎片 A 和 B,体系的解离能 D_e 可以被分解为以下几部分:

$$-D_e = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (2-39)$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (2-40)$$

其中, ΔE_{prep} 称为准备能; $\Delta E_{\text{prep}} = E_{\text{A}} - E_{\text{A}}^0 + E_{\text{B}} - E_{\text{B}}^0$, 即片段从其最稳定构型(几何构型和电子构型)变形到分子整体中形态所需要的能量, 该项为正值; ΔE_{elstat} 为碎片间的静电相互作用能量; ΔE_{Pauli} 是碎片间的泡利排斥作用; ΔE_{orb} 是两个碎片之间的轨道相互作用能, 可以展开成具有不同不可约表示的轨道的组合:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma} \quad (2-41)$$

新近发展的 EDA-NOCV 方法将 EDA 与 Mitoraj 和 Michalak 提出的 NOCV 方法相结合^[98]。传统的 EDA 和 EDA-NOCV 方法之间的差异在于 EDA-NOCV 将轨道相互作用项的表达式 ΔE_{orb} 进一步分解为片段间的两两相互作用的轨道贡献。出发点是变形密度 $\Delta\rho(r)$ 来源于碎片之间形成化学键前后的电子密度差异。分子轨道反映了体系电子云密度的分布情况, 因此 ΔE_{orb} 这一项的贡献使得电子密度发生变化, 密度变化量如式(2-42)所示:

$$\Delta\rho(r) = \sum_k \nu_k [-\psi_{-k}^2(r) + \psi_k^2(r)] = \sum_k \Delta\rho_k(r) \quad (2-42)$$

其中, ψ_k 表示 NOCV 轨道, ν_k 是相应的本征值, 二者通过对差密度矩阵 $\Delta P_{\mu\nu}$ 对角化获得^[98]。 ΔE_{orb} 同样可以展开为成对的轨道相互作用能 ΔE_{orb}^k 的贡献, 此值与式(2-42)中 $\Delta\rho_k(r)$ 相关联, 如式(2-43)所示:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_k \Delta E_{\text{orb}}^k = \sum_k \nu_k (-F_{-k,-k}^{\text{TS}} + F_{k,k}^{\text{TS}}) \quad (2-43)$$

其中, $F_{-k,-k}^{\text{TS}}$ 和 $F_{k,k}^{\text{TS}}$ 是“跃迁态”Kohn-Sham 矩阵的对角元, 分别对应本征值 $-\nu_k$ 和 ν_k 。这里的“跃迁态”是指介于最终分子 AB 的密度与 A 和 B 的重叠碎片密度之间的电荷密度。每一个特定的 ΔE_{orb}^k 对应一个 $\Delta\rho_k$, 本征值 ν_k 衡量了变形密度的大小。

EDA 方法为合成化学中建立的键合模型与量子化学计算得到的数值结果之间提供了桥梁, 可以更加清晰明确地阐述诸如多重化学键或原子间相互作用的共价性质等问题。键强度的变化趋势可以用静电吸引、泡利斥力和轨道(共价)相互作用来解释。EDA 的一个优点是它无须参考外部参考系统就能分析化学键的原子间瞬时相互作用。因此, EDA 通过对能量的划分提供了与化学键本质相一致的图像。更进一步地, EDA-NOCV 方法建立了分子轨道能级图和碎片轨道相互作用之间的桥梁, 这些相互作用与分子的结构和反应有关。前线轨道理论与轨道对称性匹配原则及 EDA-

NOCV 方法所提供的定量电荷和能量分配方案之间存在着联系。可以定量地估计轨道间相互作用的强度,并通过形变密度图直观地反映电子云密度的相关变化。不仅是分子体系,EDA-NOCV 方法有望用于分析周期性体系中不同类型化学键的作用情况。

2.3.3 晶体轨道的哈密顿布居分析

在处理固体时,理论化学和物理之间存在着一种相辅相成的共生关系。在 21 世纪,从头算不仅保证了对现有现象的透彻理解,而且对预测具有独特性质的新材料也有巨大的帮助。然而,在晶体科学中,化学理论的核心问题之一是寻求简单且普适的模型,可以更容易且可视化地反映三维结构的成键机理。而量子力学得到的信息通常在倒易空间中表示,这常常给化学直觉和想象带来严重的问题。

为了在密度泛函理论的框架下克服这些困难,1993 年 Dronskowski 等人引入了晶体轨道哈密顿布居 (crystal orbital Hamilton populations, COHP) 分析方法^[69],它根据轨道贡献对能带结构进行划分,因此它是由局域性基组(所谓的紧束缚方法)展开而来。做 COHP 的关键步骤是将平面波型基组投影到原子型局域基函数上,由此体系的能量可以展开成

$$E = \int \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} P_{\mu\mu}(E) H_{\mu\mu}(E) dE + \int 2 \sum_A \sum_{B>A} \sum_{\mu, \mu \in A} \sum_{\nu, \nu \in B} \text{Re}[P_{\mu\nu}(E) H_{\mu\nu}(E)] dE \quad (2-44)$$

$$P_{\mu\nu}(k) = \sum_i f_i c_{\mu i}^*(k) c_{\nu i}(k) \quad (2-45)$$

其中,A 和 B 分别表示不同原子, μ 和 ν 分别对应两个原子的轨道, $P_{\mu\nu}(k)$ 为密度矩阵,Re 代表矩阵非对角元的实部部分。式(2-44)中第一项对应原子能量,第二项对应键合能量。将其合并则可以写成如下形式:

$$E = \int \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} \{ P_{\mu\mu}(E) H_{\mu\mu}(E) + \sum_{B \neq A} \sum_{\nu, \nu \in B} \text{Re}[(P_{\mu\nu}(E) H_{\mu\nu}(E))] \} dE \quad (2-46)$$

进一步简化可以得到:

$$E = \int \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} \sum_B \sum_{\nu, \nu \in B} P_{\mu\nu}(E) H_{\mu\nu}(E) dE = \int \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} \sum_B \sum_{\nu, \nu \in B} \text{COHP}_{\mu\nu}(E) dE \quad (2-47)$$

因此,COHP 计算可以有效地表征体系的成键性质。由哈密顿量的符号可以得知,若 COHP 为负值,则其反映了轨道间的成键性质,反之,则证明轨道对之间是反键特点。同时,COHP 和 DOS 图可以一一对应(图 2.3),能够清晰反映在某一能量范围内轨道对之间的成反键情况。

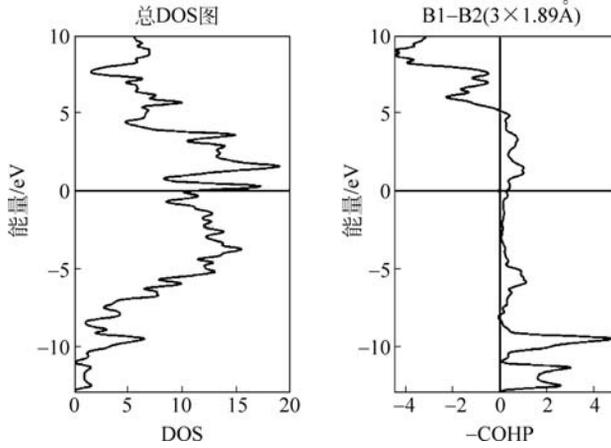


图 2.3 $\text{Ti}_{1.6}\text{Os}_{1.4}\text{RuB}_2$ 晶体的总 DOS 图和 B1-B2 之间的 COHP 分析

图中费米能级被设置为 0.0eV

如果将不同轨道对之间的 COHP 按照能量由低到高积分至费米能级,其总和对应所有单电子 Kohn-Sham 波函数的本征值之和,也即

$$\int \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} \sum_B \sum_{\nu, \nu \in B} \text{COHP}_{\mu\nu}(E) dE = \sum_A \sum_{\mu, \mu \in A} \sum_B \sum_{\nu, \nu \in B} \text{ICOHP}_{\mu\nu} = \sum_i \epsilon_i \quad (2-48)$$

式(2-48)中的 ICOHP 值是衡量特定轨道对成键强弱的一种有力手段,其绝对值越大,证明成键能力越强。因此,COHP 方法可以有效地将晶体结构中的化学成键性质更加直观、清晰、定量地表征出来。

第3章 过渡金属掺杂纳米管状 硼团簇结构、稳定性及光谱

3.1 引言

受 B_8^- 和 B_9^- 等高对称性车轮状纯硼结构的启发^[21],大量的环状金属掺杂硼团簇结构被理论计算和实验研究所证实^[22]。其中, NbB_{10}^- 和 TaB_{10}^- 团簇是迄今为止所发现的具有最高配位数的平面结构^[99-100]。而在更大尺寸 of 金属-硼团簇中(如 CoB_{12}^- 和 RhB_{12}^-),体系则更倾向于形成金属在顶部、硼团簇在底部的半夹心式结构^[101]。之后,有很多纯计算的文章报道当硼团簇的尺寸 $n \geq 14$ 时,金属的掺杂可以稳定连接上、下硼环,从而更有利于形成金属位于中央的管状结构^[102-103]。

2015年,美国布朗大学王来生教授与犹他大学 Boldyrev 教授合作,利用光电子能谱实验和理论计算的手段共同印证了 CoB_{16}^- 管状团簇的存在^[60]。他们发现有两种分别具有 D_{8d} 和 C_{4v} 对称性的异构体共同存在,并同时贡献了光谱中的谱峰位置。二者均呈现 Co 原子位于中央、被两个 B_8 环夹在中心的管状结构,如图 3.1 所示。 CoB_{16}^- 是当前所发现的拥有最高配位数的团簇。基于 B_8 环之间较强的化学成键作用,科学家们大胆推测, CoB_{16}^- 可以作为基元从而形成硼纳米管。不仅如此,该团簇的衍生物 $[CoB_{16}(CaCp)_2]^-$ 为组装三夹心化合物的设计合成提供了新思路。

受以上研究启发,提出以下疑问:①其他金属元素是否也可以形成类似的金属掺杂纳米管结构;②选择合适金属是否可以形成更大的管状结构,从而达到更高配位数。该类体系的稳定性主要取决于金属和上下两个硼环化学成键的强弱,即金属半径和硼环尺寸相匹配的问题,因此合理选择金属的种类和硼原子的数目是体系是否能稳定存在的关键问题。

针对以上两个问题,提出以下合理设想:①如果将 CoB_{16}^- 的中心 Co 换成同周期或同族元素,可能会得到与之类似的结构;② TaB_{10}^- 为已知的具

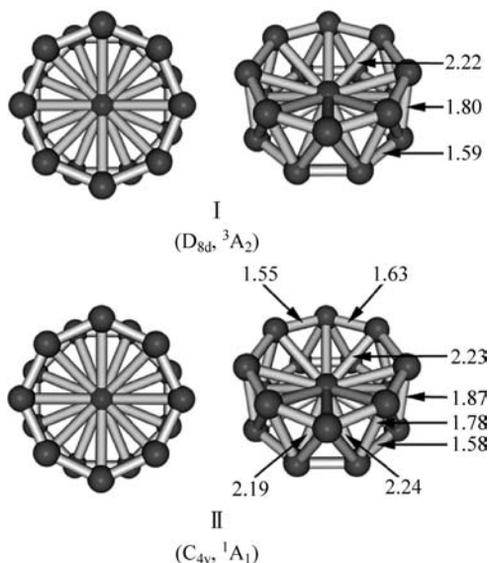


图 3.1 两种 CoB_{16}^- 异构体 I 和异构体 II 的主视图和俯视图

括号内为对称性和电子态, 距离单位为 Å ($1\text{Å}=0.1\text{nm}$)

有最高配位数的以金属为中心的车轮状平面结构, 那么 TaB_{20}^- ($\text{B}_{10} \cdots \text{Ta} \cdots \text{B}_{10}$) 也许会成为最大的金属掺杂硼纳米管状结构。不出所料的是, MnB_{16}^- 团簇恰可以形成与 CoB_{16}^- 类似的结构, 且具有独特的电子结构; TaB_{20}^- 中 Ta 可以与两个 B_{10} 环形成强烈的离域化学键, 而使得体系具有高度稳定性。因此, 本章将围绕类似于 CoB_{16}^- 结构的 MnB_{16}^- 团簇和具有更大尺寸与更高配位数的 TaB_{20}^- 团簇展开, 从几何结构的搜寻、电子结构的确定、芳香性的判断及成键性质的分析几个角度, 深入探讨体系的稳定性来源和光谱性质。通过光电子能谱的模拟和谱峰指认, 对体系的成键模式和激发态的跃迁给出了理论解释, 并为合理设计更多的该类化合物提供了有力的理论依据。

3.2 计算方法及细节

密度泛函理论被广泛应用于硼团簇体系的几何结构优化和电子结构的计算。大量的研究已经证实, Perdew 等提出的广义梯度近似下的 GGA-PBE 纯泛函^[104]在几何结构的描述和电子态的指认方面均表现出色。因

此,在金属掺杂硼团簇的计算中,采用了 GGA-PBE 泛函和杂化密度泛函 PBE0^[105] 共同对体系进行结构优化,并比较不同异构体的相对能量。由于本章研究的体系主要为过渡金属掺杂,标量相对论近似(SR-ZORA)^[91] 足以描述体系的结构、电子性质和成键规律。在密度泛函优化所得到的几何结构基础之上,采用耦合簇 CCSD(T)^[106-107] 的方法对能量相对稳定的异构体(一般小于 1.0eV)进行动态相关校正,从而比较得出最稳定的基态构型。

3.2.1 最优几何构型的确定

本章使用本组开发的基于改进的 Basin-Hopping 算法的全局最优结构搜索 TGMin 软件包^[108-110],调用 ADF(2016.101 版)^[111] 量化计算程序,对带有不同自旋多重度的 MnB_{16}^- 和 TaB_{20}^- 团簇进行全局最优结构的搜索。为了更加有说服力地证明 TGMin 搜索程序的可靠性,又使用之前搜寻纯硼团簇的 CK(coalescence kick)^[112] 程序进行验证。由于可能的异构体数目庞杂,先计算出一些可能性较大的结构作为初始猜测的“种子结构”,采用纯泛函 PBE 和 DZP 的 Slater 型基组(双 ζ -STO + 极化函数)^[113] 对大批量的结构进行搜索以节省计算时间。基于所得到的能量范围在约 100kcal/mol 之内的稳定结构,扩大基组为 TZP(三 ζ -STO + 极化函数),采用 PBE 和 PBE0 泛函对几何结构全优化并分析频率以确定势能面极小点。为了校正电子动态相关所引起的误差,在 PBE0 所优化的几何结构基础之上,使用擅长处理波函数方法的 Molpro(2012 版)程序^[114],引入 CCSD(T)单点能计算得到更加准确的相对能量和 T1 诊断因子来判断体系的多参考特性。在 CCSD(T)计算中,对 B 使用三 ζ 的高斯型基组 cc-pVTZ^[115],对金属 Mn 和 Ta 均采用斯图加特大学开发的能量一致的相对论型赝势 ECP10MDF(Mn)^[116-117] 和 ECP60MDF(Ta)^[118] 以处理标量相对论效应,选用的基组均为对应的三 ζ 的高斯型基组。

3.2.2 化学键分析及芳香性判断

分子轨道(molecular orbital, MO)理论是分析化合物稳定性来源及成键模式的重要手段。基于不同碎片的划分方式,可以深入理解体系中每一部分之间的化学键作用,进而判断体系的电子结构和成键机理。碎片的划分主要根据体系的几何构成和想要研究的片段对象。考虑到本章中管状体系的特殊性,采用金属原子和硼骨架分别作为碎片来探究整体的电子构型。基于此划分,可以更加直观且定量地描述金属是如何与硼团簇进行相互作用

用的。

硼的独特缺电子特性致使其无法用经典的二中心二电子($2c-2e$)路易斯电子对来描述体系的化学成键。硼团簇需形成多中心离域二电子键($nc-2e$)以平衡电子分布,从而提高体系的稳定性,由此也引出了 σ, π 型等多重芳香性的概念。本章中,通过采用 Boldyrev 等提出的 AdNDP 的分析手段来探究该类金属掺杂纳米管状硼团簇的离域化学键和多重芳香性。

3.2.3 激发态和光电子能谱

在拟合光电子能谱的垂直激发能时,所有中性分子的几何结构均来自于全优化后的阴离子构型。第一垂直激发能(VDE1)通过计算阴离子和中性体系的 CCSD(T)能量差获得。更高阶的垂直跃迁能量则是在 VDE1 的基础上加入对应由 TDDFT 计算得到的电子垂直跃迁的激发能得到^[119]。值得一提的是,在 TDDFT 计算中普遍采用标量相对论近似下的统计平均的轨道势能函数(statistically averaged orbital potentials, SAOP)模型,原因是此模型有较好的 $1/r$ 渐近性质,在描述激发态的势函数时表现得更为准确^[120]。

由于光电子能谱的强度与激光波长、实验条件、跃迁横截面等诸多因素有关,基于 Franck-Condon 原理的近似已无法描述跃迁强度,因此在模拟光电子能谱的过程中均用等强度的高斯展宽进行模拟^[121-124]。

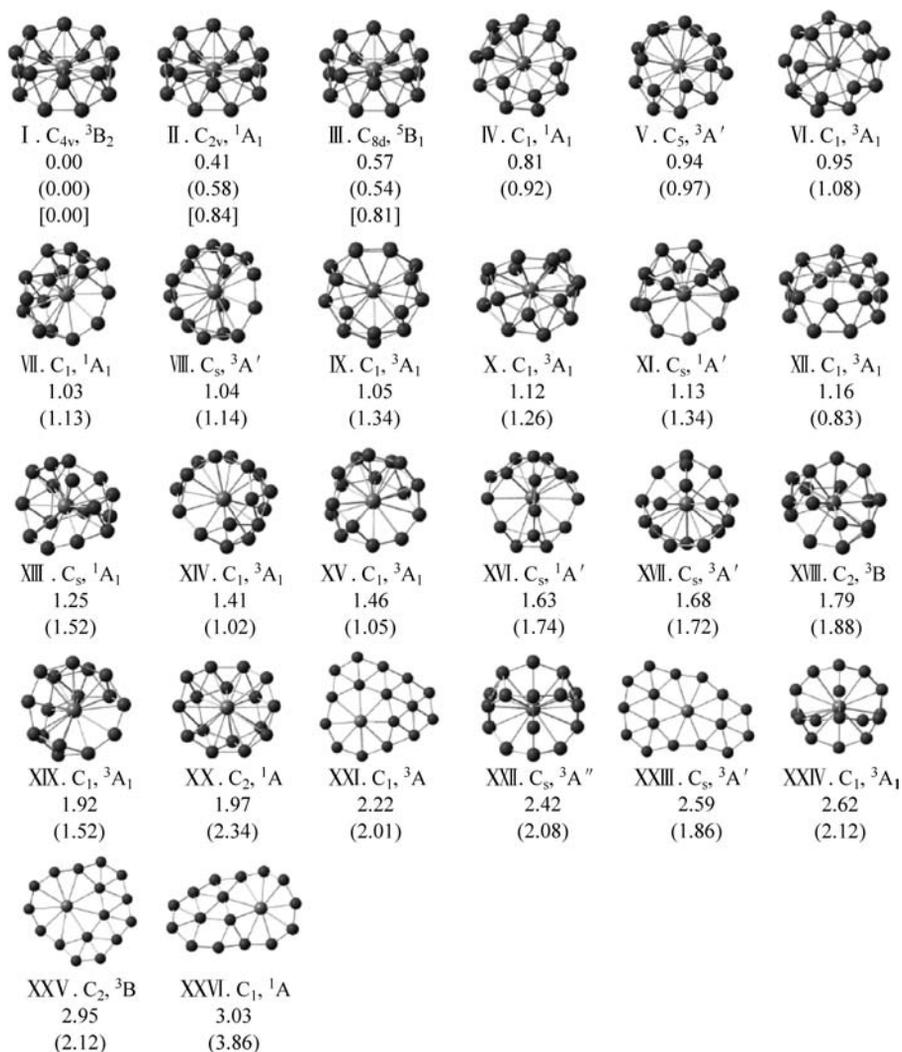
3.2.4 分子动力学模拟

在验证体系的动力学稳定性及探究结构演变的具体过程中,使用 CP2K 第一性原理软件^[125]和 GGA-PBE 泛函进行玻恩-奥本海默近似下的分子动力学模拟(Born-Oppenheimer molecular dynamics, BOMD)。系综设为正则系综(NVT)^[126-127],恒定温度为 900K,时间间隔为 1fs,共计 30ps。

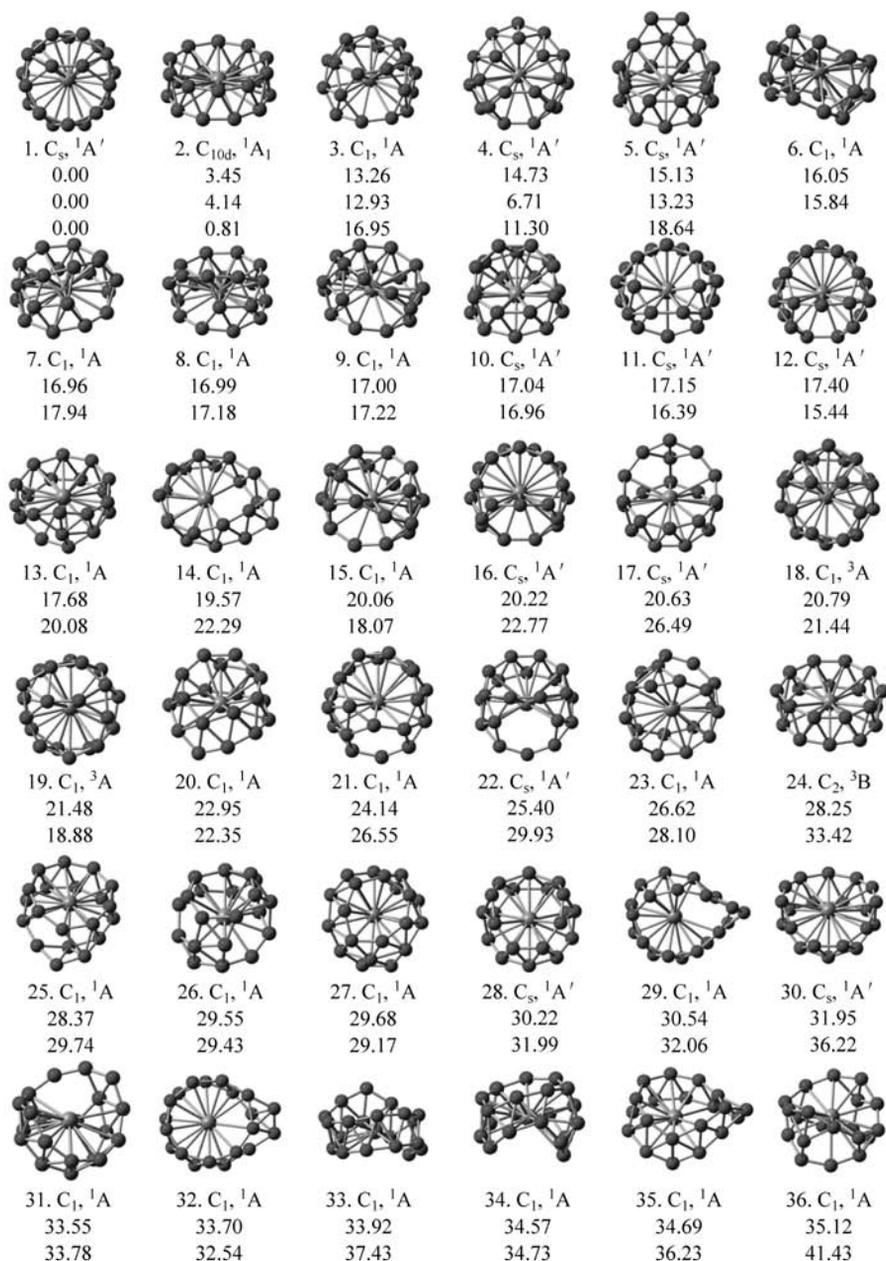
3.3 结果与讨论

3.3.1 稳定异构体的搜寻和比较

图 3.2 和图 3.3 分别依据能量从低到高的顺序,列举了部分由 TGMIn 软件包搜寻到的 MnB_{16}^- 和 TaB_{20}^- 团簇的稳定异构体。在搜寻过程中,有效结构采样共达超过 2000 个。之后,用更大的基组和 DFT 方法(包括 PBE 和 PBE0)及 CCSD(T)耦合簇方法对得到的具有较低能量的异构体进行相对能量的校正。下面将对两种体系分别进行讨论。

图 3.2 MnB_{16}^- 异构体的相对能量(单位: eV)

无括号数值为在 PBE/TZP 级别下的相对能量, 圆括号内数值为 PBE0/TZP 级别下的相对能量, 中括号内数值为 CCSD(T) 校正后所得到的相对能量

图 3.3 TaB_{20}^- 异构体的相对能量(单位: eV)

第一行、第二行、第三行数值分别为在 PBE/TZP, PBE0/TZP, CCSD(T)/VTZ 级别下校正后所得到的相对能量

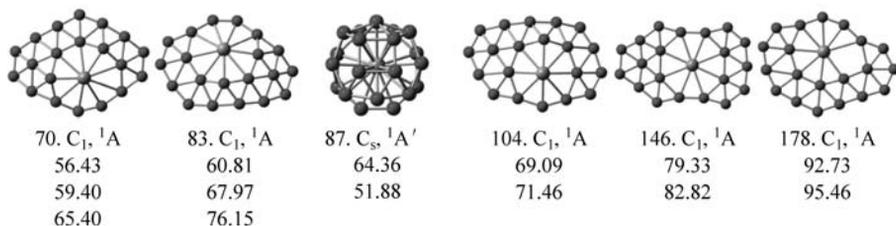


图 3.3(续)

对于 MnB_{16}^- , 针对不同的自旋多重度和平面度, 使用 TGMIn 程序搜得共 2500 多个结构, 使用 CK 程序搜索高达上万个结构, 图 3.2 展示了相对能量窗口在 $3.03eV$ 以下的异构体结构。通过比较可以发现, 前三个异构体均为纳米管状结构且相比于其他立体异构体和平面异构体在 DFT 级别上能量具有绝对优势。因此对 I, II, III 异构体又进行了基于限制性开壳层 HF 方法的非限制性耦合簇方法 ROHF-UCCSD(T) 级别下的单点能校正。发现该类体系的自旋污染可以忽略, 且体系的 T1 诊断因子均小于 0.03, 因此可以认为单 Slater 行列式可以较好地描述体系的波函数。 MnB_{16}^- 的最稳定结构具有 C_{4v} 几何对称性和 3B_2 电子态构型, 其中两个单电子分别在金属 Mn 原子和 B_{16} 簇上分布, 形成独特的双自由基结构(讨论见后)。在最稳定构型 I 中, 每个 B_8 环的 B—B 键距离落在 $1.58 \sim 1.62 \text{ \AA}$, 这和已报道的 CoB_{16}^- 中的 B—B 键距离相当^[60]。

而对于 TaB_{20}^- , 基于上千个 TGMIn 程序搜寻得出的结构, 列举了能量在 $35kcal/mol$ 之内的异构体。有趣的是, 异构体 1 和异构体 2 的能量在 DFT 级别下仅相差不到 $5kcal/mol$, CCSD(T) 校正后得到的相对能量更是不到 $1kcal/mol$, 甚至低于同等级别下的计算误差精度, 因此推测, 二者在室温下可以共存。异构体 1 可以看成是由以 Ta 原子为中心的十八元管状结构和位于顶端的 B_2 单元所构成, 即可写为 $[(B_2 - Ta @ B_{18})^-]$ 。在 $Ta @ B_{18}$ 管状结构部分中, Ta—B 距离在 $2.427 \sim 2.549 \text{ \AA}$, B_2 单元与 Ta 原子距离更近, 达 2.202 \AA , 甚至低于 Pyykkö 共价单键半径之和 (2.31 \AA)^[128]。异构体 2 则是一个完美的二十元管状结构, 拥有非常高的 D_{10d} 几何对称性。计算所得 Ta—B 距离为 2.672 \AA , 与单环轮状 $Ta @ B_{10}^-$ 中 Ta—B 键长相当 (2.47 \AA)^[99]。因此, 认为异构体 1 和异构体 2 中金属 Ta 原子的配位数都高达二十, 且异构体 2 拥有最大的管径 5.26 \AA , 可以用作金属掺杂硼纳米管的基元体^[17,60,129]。次稳定的异构体 3 能量在 CCSD(T)/VTZ 级别下高出约 $17kcal/mol$, 由此可以确定异构

体1和异构体2的能量绝对优势。为了比较三维立体结构和二维平面结构能量的高低,又选取了一部分较低能量的平面结构进行CCSD(T)级别上的比较,如图3.3中最后一行的结构。不仅如此,团簇尺寸的增大可能会出现笼状结构,程序找出的第87号异构体则是一个稳定的具有 C_s 对称性的笼状结构,但能量相比于最优结构在PBE0/TZP级别下高出近52kcal/mol。

图3.4展现了用PBE/TZP计算方法得到的 TaB_{20}^- 团簇在70kcal/mol能量范围以内的构型能谱分布。当相对能量在55kcal/mol以上时,会出现平面或准平面结构,如70号准平面异构体中心是一个九配位的Ta原子,104号中心Ta与周围8个B原子配位而具有高达69.09kcal/mol的相对能量。除了最稳定的异构体1,还发现另外两个能量很高的具有十八元管状结构的体系5(15.13kcal/mol)和32(33.70kcal/mol),不同的是,二者的 B_2 单元处于硼管外部,从而缺少与金属Ta原子的有效化学成键。

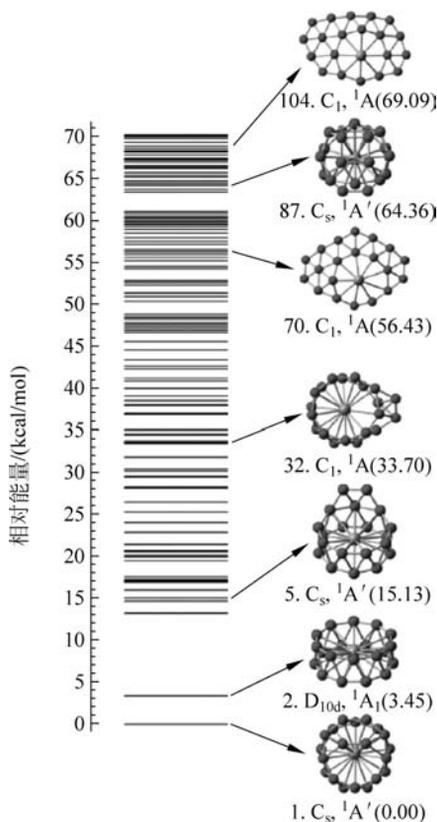


图 3.4 TaB_{20}^- 在 PBE/TZP 级别下的不同构型异构体的能量分布

3.3.2 成键规律及稳定性分析

分子轨道能级图是成键模式最直观的表现之一。本章研究的金属位于中心掺杂的管状体系均具有很高的对称性,因此在选择碎片时可以分别选取金属原子和硼原子骨架作为两部分碎片进行分析。早在1964年,Cotton和Haas提出了CH(Cotton-Haas)经验方法用于处理三金属原子平面体系^[130],其将d轨道按照新坐标系进行指认,从而更直观地理解金属-金属成键作用。受此模型启发,在本章中采用依照右手定则分布的局域坐标体系(local coordinate system, LCS)^[131-132],将穿过管状结构中每一层硼环的中心的方向定为z轴方向,x轴指向环中心。对于硼的2p轨道,将指向环中心的轨道规定为 p_r ,切于环的轨道称为 p_t ,垂直于环平面的轨道命名为 p_v 。

图3.5为局域坐标系下具有 C_{4v} 对称性的最稳定 MnB_{16}^- 异构体的分子轨道图。由图可以清晰看到在 $4b_2$ (SOMO)和 $9a_1$ (SOMO-1)分子轨道

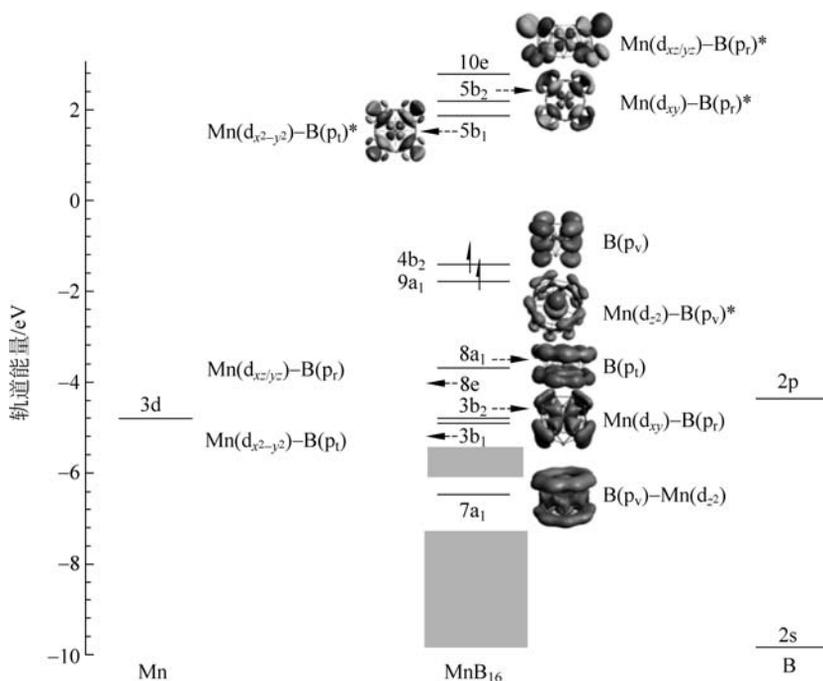


图 3.5 MnB_{16}^- 在 PBE0/TZP 计算水平下的正则分子轨道

轨道图形的等值面为 0.03 原子单位(a. u.)

上分别占有一个不成对电子。其中, $4b_2$ 是一个 B_{16} 管状框架的离域轨道, 而 $9a_1$ 主要来源于中心 Mn 原子的 d_{z^2} 轨道贡献, 这类新颖的金属-配体的双自由基体系第一次在过渡金属中发现, 之前仅存在于一些镧系、铜系配合物中^[133-135]。正由于这两个单电子的存在, 引起了体系的姜-泰勒效应, 致使其结构从 D_{8d} 对称性降低到了 C_{4v} 对称性。如果从 MnB_{16}^- 阴离子团簇电离一个电子, $9a_1$ 和 $8a_1$ 能级将趋于简并, 这将进一步引发中性体系的二级姜-泰勒效应^[136], MnB_{16} 将从 C_{4v} 对称性降低至 C_{2v} 对称性 (2A_1 电子态)。为了更定量地表征 Mn 与周围硼原子的结合能力, 依据 $Mn({}^6A_{1g}) + B_{16}^-({}^2A_1) \longrightarrow MnB_{16}^-({}^3B_2)$ 反应, 在 UCCSD(T)/6-311+G* // PBE0/TZP (基于 PBE0/TZP 优化的构型做 UCCSD(T)/6-311+G* 级别的单点能) 计算水平下计算得到二者结合能为 650 kJ/mol。而在 B_{16}^- 纯硼团簇中, 管状结构要比最稳定的准平面构型高出近 150 kJ/mol^[137], 这说明 Mn 和周围的 16 个 B 原子具有非常强的共价相互作用, 稳定了该纳米管状团簇的存在。

图 3.6 展示了 MnB_{16}^- 非限制性的 AdNDP 离域轨道分析, 体系的 56 个价电子被分为四组。第一行列出的是中心 Mn 原子的单占 d_{z^2} 轨道 (占据数是 0.99, 接近 1.0) 和 16 个二中心二电子 (2c-2e) 的 B-B σ 键 (占据数是 1.78)。事实上, 16 个 B-B σ 键也可被划分为 16 个三中心二电子 (3c-2e) 离域 σ 键, 这样占据数将被改进为接近于 2.0 的理想占据, 而三中心键也更加接近硼团簇的成键特点^[1,12-14]。余下的三行轨道均为中心 Mn 原子与 B_{16} 管状硼簇相互作用的离域轨道, “+”代表两个硼环轨道正向重叠, “-”代表反向重叠。第二行包括 3 个十六中心二电子 (16c-2e) 的纯粹两个硼平面之间的 $\sigma+\sigma$ 型相互作用轨道, 以及两个十七中心二电子 (17c-2e) 的表现为 Mn 的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 原子轨道和硼轨道相互作用的 $\sigma+\sigma$ 型离域轨道。同理, 第三行分别为 $B_8 \cdots B_8$ 间的 16c-2e 离域 σ 型反键轨道, 以及反映 Mn 的 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 原子轨道和硼轨道相互作用的 $\sigma-\sigma$ 型 17c-2e 离域轨道。最后一行则是分布在 16 个 B 原子骨架上的 3 个 16c-2e 的 $\pi-\pi$ 型离域轨道和 1 个 16c-1e 的单占 $\pi-\pi$ 型离域轨道。这个单占的离域 π 轨道与图 3.5 的 SOMO 分子轨道相对应。

AdNDP 和 MO 分析均表明 Mn 与 B_{16} 框架之间的主要键合相互作用来自 B 的径向 (p_r) 或切向 (p_t) 2p 轨道和 Mn 的 3d 轨道。这些键的相互作用表示提出了一种新的 3d 轨道成键模式。由 Mayer^[138], G-J^[139] 和 N-M(3)^[140-141] 方法所得到的 Mn-B 键级分别为 0.28, 0.25 和 0.26。由

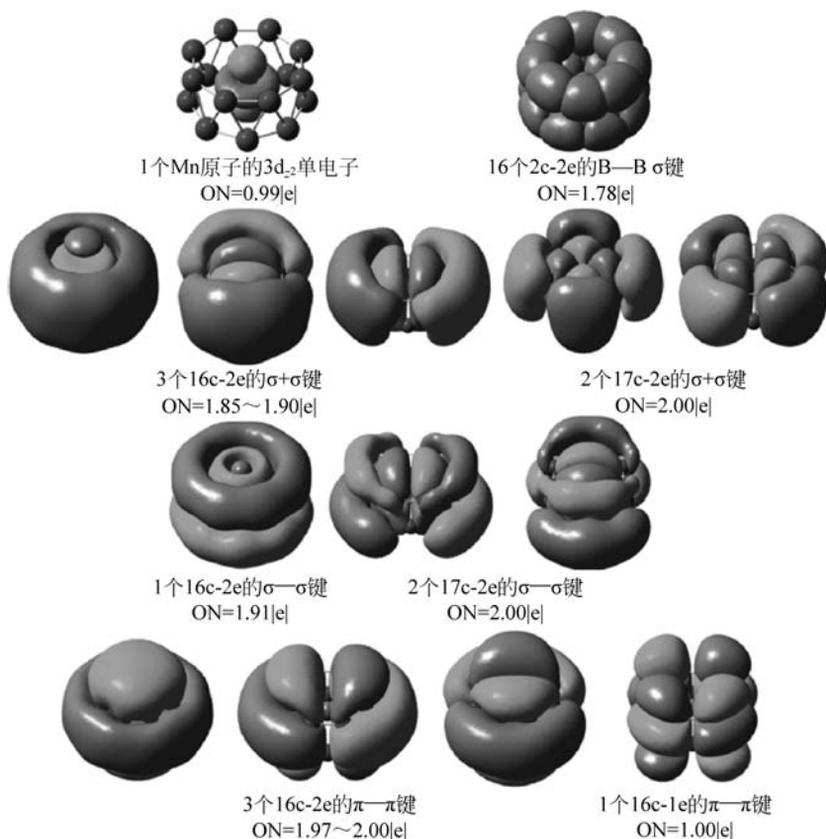


图 3.6 AdNDP 方法分析 MnB_{16}^- 的离域化学键 (ON 代表占据数)

此可以推测出 Mn 和 B_{16} 之间有很强的主客相互作用。由 Mulliken^[142], Voronoi^[143] 和 Hirshfeld^[144] 电子布局方法分析自旋、电荷可知, 无论是 MnB_{16}^- 阴离子体系还是 MnB_{16} 中性体系, Mn 原子的氧化态均为零, 这更证明了 Mn 和 B_{16} 之间强烈的共价作用, 这一发现丰富了过渡态金属的低价氧化态化学。

接下来, 通过以上分析手段继续研究 TaB_{20} 体系。首先采用自旋限制的开壳层耦合簇方法计算了两个异构体的结合能 $\text{Ta}(5d^3 6s^2) + \text{B}_{20}^-(^2B_2/^2A) \longrightarrow \text{TaB}_{20}^-(^1A_1/^1A')$, 1 和 2 计算出的结合能分别为 274.1 kcal/mol 和 252.1 kcal/mol。此外, 多种方法得到的键级指数证明两个异构体中 Ta 和 B_{20} 相互作用明显, 见表 3.1。在异构体 1 中总键级数 (Mayer: 6.02) 高于管状异构体 2 (Mayer: 5.20), 与异构体 1 在能量上具

有略高的稳定性相符合。主要原因是异构体 1 中顶部的 B_2 单元可以与中心的 Ta 形成 3c-2e 共价键,而底部的 Ta— B_{18} 作用是经典的配位键,其键级与二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ 中 Fe—C 键相当。如图 3.7 中 $51a'$ 和 $53a'$ 分子轨道所示,顶部 B_2 单元通过 p_π 轨道与 Ta 的 $5d_{z^2}$ 和 $5d_{yz}$ 轨道形成强烈的共价键。 $31a''$, $50a'$ 和 $32a''$ 展现了底部 B_{18} 的径向 $2p_r$ 轨道和 Ta 原子的 $5d_{xy}/d_{yz}/d_{x^2-y^2}$ 化学相互作用。

表 3.1 TaB_{20}^- 中 Ta—B 键在不同计算方法下得到的键级值

	R	Mayer		Wiberg		G-J		N-M(1)		N-M(3)		
		(Ta—B)	每	总	每	总	每	总	每	总	每	总
1	B_2	2.202	0.49	6.02	0.53	5.74	0.56	6.88	0.59	7.12	0.58	7.10
	B_{18}	2.496	0.28		0.26		0.32		0.33		0.33	
2		2.672	0.26	5.20	0.25	5.00	0.22	4.40	0.27	5.40	0.24	4.80

注：“每”指每个 Ta—B 键级；“总”指各个异构体中总 Ta—B 键级。

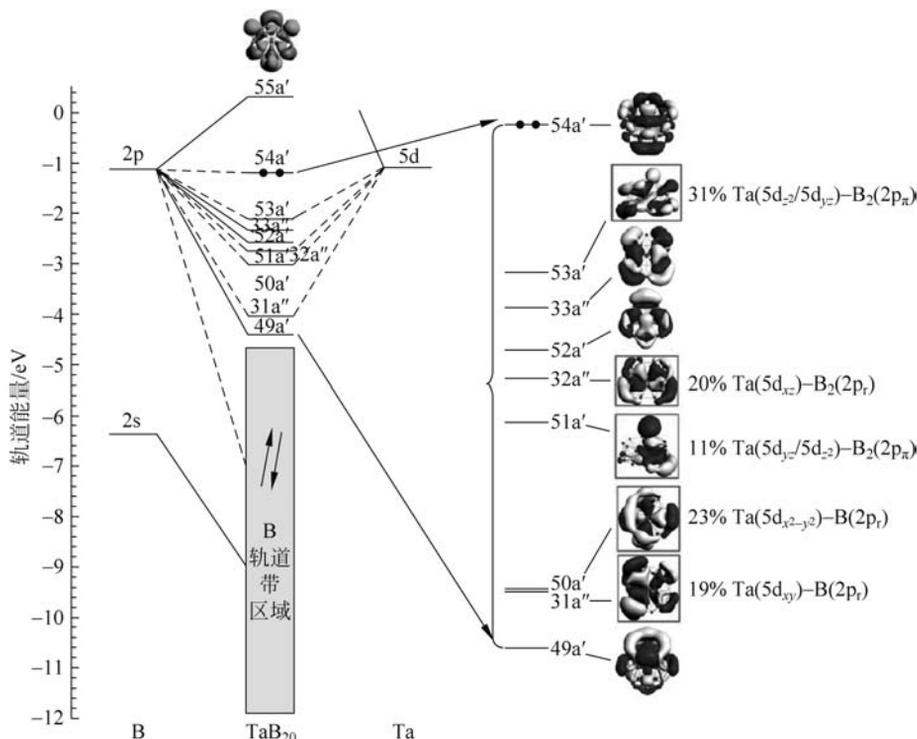


图 3.7 PBE/TZP 级别下 TaB_{20}^- 异构体 1 的能级图(见文前彩图)

红色框中轨道对应 Ta 和 B_{20} 相互作用

在异构体 1 中, B_2 的存在使得体系对称性很低, 只表现为 C_s 对称性。为了更加清晰地研究成键模式和 B_2 单元的具体作用, 本部分将对具有 D_{9d} 对称性的底部 $Ta@B_{18}^-$ 团簇加以分析。经计算证明, 在 $Ta@B_{18}^-$ 中, 最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)-最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 间隙高达 1.76 eV, 简并的 HOMO 轨道 $6e_g$ 被两个单电子占据。因此如果在体系中引入额外两个电子, 则会进一步稳定体系从而使之成为闭壳层分子 $Ta@B_{18}^{3-}$ 。而 B_2 单元恰好可以向底部十八元管给予两个电子, 这也为异构体 1 为全局最优的事实提供了有力证明。

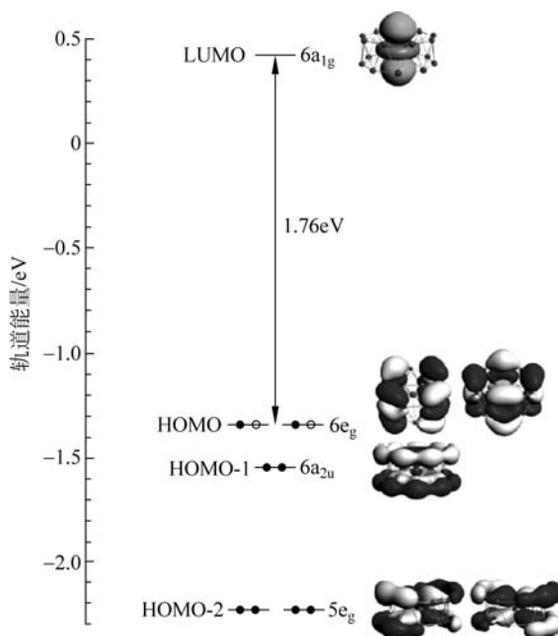


图 3.8 PBE/TZP 计算级别下 TaB_{18}^- 的分子轨道图(见文前彩图)

其中两个空心红圈代表 HOMO 轨道需要获得额外两个电子成为闭壳层 $TaB_{18}^{3-} (^1A_1)$ 团簇

针对高对称的金属掺杂硼纳米管异构体 2, 类比 MnB_{16}^- 的分析方式对其同样进行 AdNDP 分析(图 3.9)。图 3.9(a)是两个错位排列的 B_{10} 环中二十个 2c-2e 的 B—B σ 键。图 3.9(b)和图 3.9(c)展现了离域在 B_{20} 团簇上的三个 20c-2e 的 $\sigma+\sigma$ 型离域成键。与之对应的是如图 3.9(e)所示的 20c-2e 的 $\sigma-\sigma$ 型离域反键。第二行中的 d 组轨道不仅包含环与环之间的

$\sigma+\sigma$ 型作用,还显示了硼簇与 Ta 金属的 $5d_{xy}$ 和 $5d_{x^2-y^2}$ 原子轨道的相互作用。同样地,图 3.9(f)的轨道反映了 Ta 的 $5d_{xz}$ 和 $5d_{yz}$ 与周围硼原子的相互作用。最后一行是 5 个 $20c-2e$ 的离域 $\pi-\pi$ 键。总结来看,第二、第三、第四行分别为 10 个电子占据的 $\sigma+\sigma$ 键、6 个电子占据的 $\sigma-\sigma$ 键、十个电子占据的 $\pi-\pi$ 键,分别符合休克尔($4n+2$)芳香性规则,因此该金属掺杂硼纳米管状体系具有独特的三重芳香性。

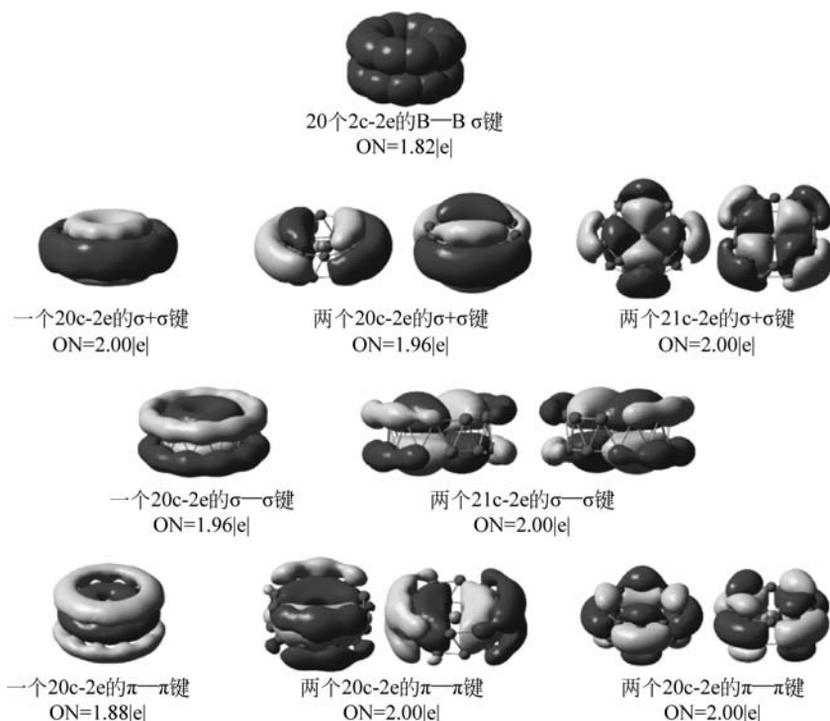


图 3.9 具有 D_{10d} 对称性的 TaB_{20}^- 的 AdNDP 分析

3.3.3 动力学稳定性

异构体 1 中, B_2 二聚体位于 $Ta@B_{18}$ 管的顶部, B—B 键较强, 键长为 1.588\AA , 二聚体与管体外围的键较弱, 距离为 1.725\AA 和 1.855\AA , 为两种不等价的 B—B 键。考虑到 B_{18} 管外围有九个可用的 B 点进行配位, 一个有趣的问题是 B_2 单元是否可以绕着底部的 $Ta@B_{18}$ 自由旋转。为了理解旋转过程中的能垒, 寻找了同分异构体 1 的两个相邻结构之间可能的过渡态

(transition state, TS), 如图 3.10 所示。在 PBE0/VTZ 计算级别下, 一阶鞍点 C_s 结构被定义为 TS, 有且仅有一个虚频为 $93i \text{ cm}^{-1}$ 。这个具有 C_s 对称性的 TS 在硼管的顶部有一个 B_5 五边形, 包括 B_2 二聚体单元和 $Ta@B_{18}$ 管上的三个外围 B 原子, 能量势垒在 CCSD(T)/VTZ 计算级别下仅为 1.13 kcal/mol 。分子动力学模拟计算表明, B_2 单元在 900 K 时几乎可以自由绕 $Ta@B_{18}$ 金属掺杂硼纳米管的分子轴旋转(图 3.11)。旋转一圈时, 势能面上存在九个等效位置形成全局极小值($GM_i, i=1\sim 9$), 每一步旋转角度为 40° 。相应地, 在九个全局极小值之间形成了九个等价的过渡态结构 $TS_{ij} (i, j=1\sim 9)$ 。因此, TaB_{20}^- 的异构体 1 可以描述为管状分子转子。当

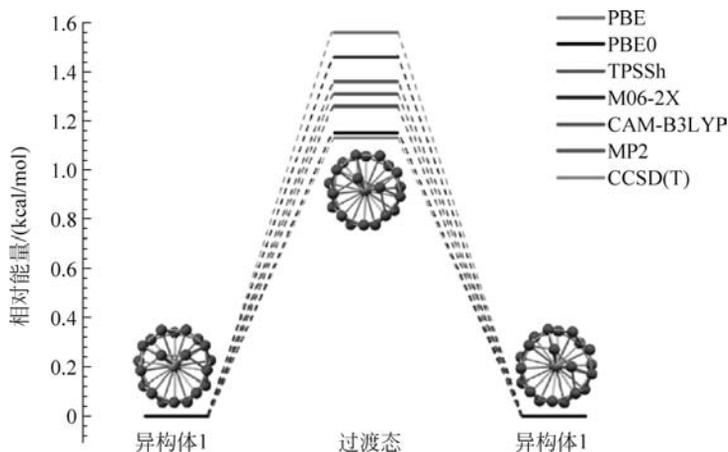


图 3.10 不同计算级别下 TaB_{20}^- 的异构体 1 的旋转势垒(见文前彩图)

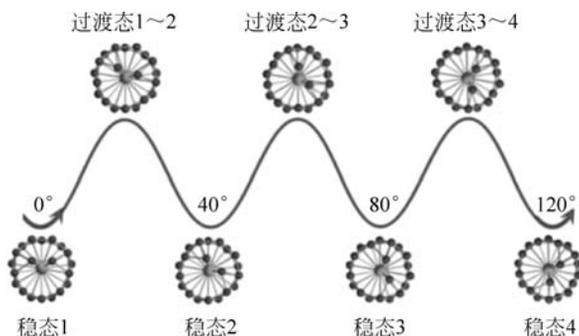


图 3.11 异构体 1 中 B_2 二聚体顺时针绕着 $Ta@B_{18}$ 单元旋转

GM_i 和 $TS_{i-j} (i, j=1\sim 4)$ 分别代表每转 40° 的全局最稳态和过渡态, 过渡态计算级别为 CCSD(T)

转子在管顶部形成六角形孔时,系统达到其全局最小值。相反地,当孔变成五边形时,系统就会进入换位状态。之前在 B_{19} , B_{13}^+ 和 B_{18}^{2-} [145-148] 中发现过平面硼团簇的类似内部旋转,在计算上也考虑过一系列平面 C—B 团簇 (C_2B_8 、 $C_3B_9^{3+}$ 和 $C_5B_{11}^+$) 中的碳碎片的旋转 [149]。然而,这些 C—B 团簇都是理论假设猜想的,因为碳已经被证明更倾向于在掺碳硼团簇的外围位置 [150-152]。管状 $B_2\text{-Ta} @ B_{18}^-$ (异构体 1) 呈现了一种与篮状 $[B_2\text{-}C_2B_8H_{12}]^{2-}$ 完全不同的新型内部旋转,后者是 $[C_2B_{10}H_{12}]^{2-}$ 异构化的过渡态 [153]。因此,该异构体可以被看成是一类管状分子马达。

3.3.4 电子激发态和光电子能谱

本节针对以上确定的 MnB_{16}^- 和 TaB_{20}^- 全局最优结构进行电子结构的分析,并模拟了光电子能谱进而与实验谱图比较,确定了体系的真实存在。通过计算阴离子最稳定结构下中性体系的能量和阴离子最稳结构的能量差得到体系的第一垂直电离能(the first vertical detachment energy, VDE1),通过计算中性体系最优结构的能量和阴离子最优结构的能量差得到绝热电离能(adiabatic detachment energy, ADE)。表 3.2 列出了 PBE, PBE0 和 CCSD(T) 计算得到的 MnB_{16}^- (C_{4v} , 3B_2) 异构体的 VDE1 和 ADE 值,与实验值高度吻合。VDE1 和 ADE 的差值的大小反映了阴离子和中性最稳构型的几何结构变化的程度,由此表可知, MnB_{16}^- 的阴离子和中性体系几何变化并不大(图 3.12)。

表 3.2 在多种计算级别下全局最优 MnB_{16}^- (C_{4v} , 3B_2) 异构体的 VDE1 和 ADE 值

第一垂直电离能(VDE1)			绝热电离能(ADE) ^a		
PBE	PBE0	CCSD(T) ^b	PBE	PBE0	CCSD(T) ^b
2.80	2.90	2.72	2.60	2.61	2.66

注: ^a 已进行零点能校正, ADE 实验值为 2.71(8)eV。

^b 在 PBE0 密度泛函优化的结构基础上做 CCSD(T) 单点能计算。

接下来,对中性 MnB_{16} 采用 Δ SCF-TD-SAOP 方法计算模拟 MnB_{16}^- 具有更高激发能的 VDE_n , 计算结果列于表 3.3。表中的 VDE1 与实验值对齐,四重态的能量通过自旋翻转的 TDDFT 方法获得。图 3.13 为对应的实验和模拟的光电子能谱图,二者基本上具有一一对应的关系。X 谱峰 (2.90eV) 近似对应电子从 $4b_2$ 离域硼轨道上电离(图 3.5),之后的 A~F

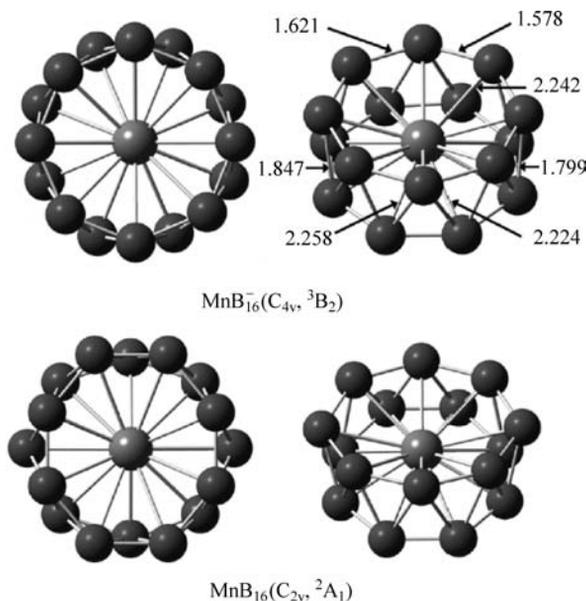


图 3.12 PBE0/TZP 优化得到的 MnB_{16}^- 和 MnB_{16} 的结构参数、对称性和光谱项

峰均包含多个电子跃迁态。其中, 3.43eV 峰值处所对应的为 Mn 的 $3d_{z^2}$ 单占轨道上的电子电离, 余下的电离能均对应电子从金属 Mn 与周围 B 原子相互作用的成键轨道上打出的能量, 因此, 谱峰强度相对于 X 峰较高。不难看出, 光电子能谱可以看成是体系电子结构的指纹验证, 从谱峰的相对位置可以推测出能级的排布情况。

表 3.3 使用 TD-SAOP/TZP 方法计算得到的 $\text{MnB}_{16}^- (\text{C}_{4v}, {}^3\text{B}_2)$

体系的 VDE 值及与实验值的比较

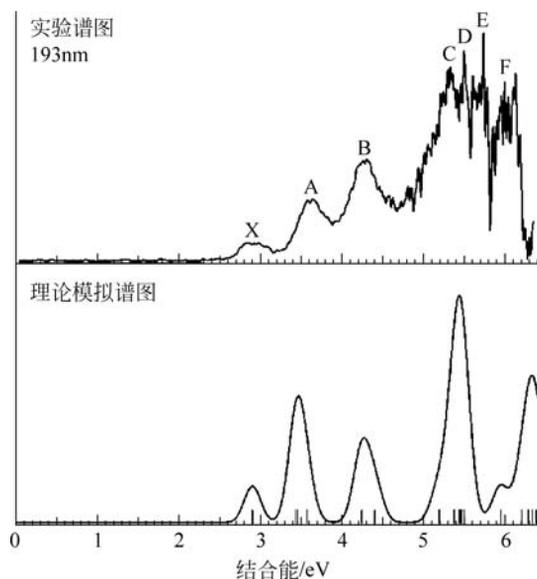
eV

谱峰	VDE (实验)	电子态及电子构型	VDE (计算)
X	2.89(8)	${}^2\text{A}_1, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^0$	2.90
A	3.61(6)	${}^2\text{B}_2, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^0 4b_2^1$	3.43
		${}^4\text{B}_2, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^1 9a_1^1 4b_2^1$	3.45
		${}^2\text{B}_2, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^1 9a_1^1 4b_2^1$	3.57
B	4.28(6)	${}^4\text{E}, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^3 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	4.24
		${}^2\text{B}_2, \dots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^1 9a_1^1 4b_2^1$	4.40

续表

谱峰	VDE (实验)	电子态及电子构型	VDE (计算)
C	约 5.3	${}^2E \cdots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 \mathbf{8e^3} 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.19
		${}^4A_2 \cdots 6e^4 \mathbf{3b_1^1} 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.37
D	约 5.5	${}^4A_1, \cdots 6e^4 \mathbf{3b_1^2} 3b_2^1 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.43
		${}^2E, \cdots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 \mathbf{7e^3} 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.46
		${}^4E, \cdots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 \mathbf{7e^3} 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.50
E	约 5.7	${}^2E \cdots 6e^4 3b_1^2 3b_2^2 \mathbf{7e^3} 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	5.94
F	约 6.0	${}^2A_2, \cdots 6e^4 \mathbf{3b_1^1} 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	6.20
		${}^2A_1, \cdots 6e^4 3b_1^2 \mathbf{3b_2^1} 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	6.28
		${}^2E, \cdots \mathbf{6e^3} 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	6.34
		${}^4E, \cdots \mathbf{6e^3} 3b_1^2 3b_2^2 7e^4 8e^4 8a_1^2 9a_1^1 4b_2^1$	6.38

注：粗体代表电子激发的轨道。

图 3.13 入射光源为 193nm(6.424eV)时 MnB_{16}^- 光电子能谱及对应的理论模拟谱图

同样地, TaB_{20}^- 两个异构体 VDE1 和 ADE 的计算值和实验值见表 3.4。不出所料,具有“黄金计算标准”之称的 CCSD(T)方法与实验值吻合较好。异构体 1 和异构体 2 所有的垂直电离能和终态电子构型列于表 3.5,

图 3.14 为模拟谱图和实验谱图。在入射光源为 193nm、温度为室温时,谱图中呈现五个高强度的宽峰(X, A~D)和一个可辨别的位于 X 峰和 A 峰之间的 X' 峰,此特征峰在室温、266nm 光源下表现更为明显。这也说明在 TaB₂₀⁻ 体系中除了全局最小结构外,存在着其他贡献较小的异构体,与整体谱图具有多个分辨率较高的谱峰这一事实相符。

表 3.4 在多种计算级别下 TaB₂₀⁻ 异构体 1 和异构体 2 的 VDE1 和 ADE 值

		eV	
		异构体 1	异构体 2
VDE1	PBE	3.02(3.02)	3.49(3.50) ^a
	PBE0	3.02(3.03)	3.59(3.60)
	CCSD(T)	3.14	3.66
	实验值	3.30(5)	3.63(5)
ADE	PBE	2.86(2.87)	3.42(3.43)
	PBE0	2.87(2.88)	3.49(3.50)
	CCSD(T)	3.05	3.65
	实验值	2.95	—

注: ^a括号里的值为经过旋轨耦合效应校正后的能量。

表 3.5 使用 TD-SAOP/TZP 方法计算得到的 TaB₂₀⁻ 体系中异构体 1 和异构体 2 的 VDE 值及与实验值的比较

		eV	
谱峰	VDE (实验)	电子态及电子构型	VDE (计算)
X	3.30(5)	1 : (² A')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a ^{1/2} 51a ^{1/2} 32a ^{1/2} 52a ^{1/2} 33a ^{1/2} 53a ^{1/2} 54a^{1/2}	3.14
X'	3.63(5)	2 : (² A ₁)...13e ₂ ⁴ 17e ₁ ⁴ 18e ₁ ⁴ 14e ₂ ⁴ 21a₁¹	3.66
		2 : (² E ₂)...13e ₂ ⁴ 17e ₁ ⁴ 18e ₁ ⁴ 14e₂³21a₁²	4.08
A	4.29(6)	1 : (² A')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a ^{1/2} 51a ^{1/2} 32a ^{1/2} 52a ^{1/2} 33a ^{1/2} 53a^{1/2}54a^{1/2}	4.23
		1 : (² A'')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a ^{1/2} 51a ^{1/2} 32a ^{1/2} 52a ^{1/2} 33a^{1/2}53a^{1/2}54a^{1/2}	4.32
		2 : (² E ₁)...13e ₂ ⁴ 17e ₁ ⁴ 18e₁³14e₂⁴21a₁²	4.49
B	4.86(6)	1 : (² A')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a ^{1/2} 51a ^{1/2} 32a^{1/2}52a^{1/2}33a^{1/2}53a^{1/2}54a^{1/2}	4.57
		1 : (² A'')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a ^{1/2} 51a^{1/2}32a^{1/2}52a^{1/2}33a^{1/2}53a^{1/2}54a^{1/2}	4.76
C	5.22(5)	1 : (² A')...49a ^{1/2} 50a ^{1/2} 31a^{1/2}51a^{1/2}32a^{1/2}52a^{1/2}33a^{1/2}53a^{1/2}54a^{1/2}	5.21

续表

谱峰	VDE (实验)	电子态及电子构型	VDE (计算)
D	6.0(1)	1 : (${}^2A''$)...49a' 2 50a' 2 31a'' 1 51a' 2 32a'' 2 52a' 2 33a'' 2 53a' 2 54a' 2	6.02
		2 : (2E_1)...13e 2 4 17e3 3 18e 4 4 14e 2 4 21a 2	6.08
		2 : (2E_2)... 13e3 3 17e 4 4 18e 4 4 14e 2 4 21a 2	6.26
		1 : (${}^2A'$)...49a' 2 50a' 1 31a'' 2 51a' 2 32a'' 2 52a' 2 33a'' 2 53a' 2 54a' 2	6.28
		1 : (${}^2A'$)... 49a' 1 50a' 2 31a'' 2 51a' 2 32a'' 2 52a' 2 33a'' 2 53a' 2 54a' 2	6.41

注：粗体代表电子激发的轨道。

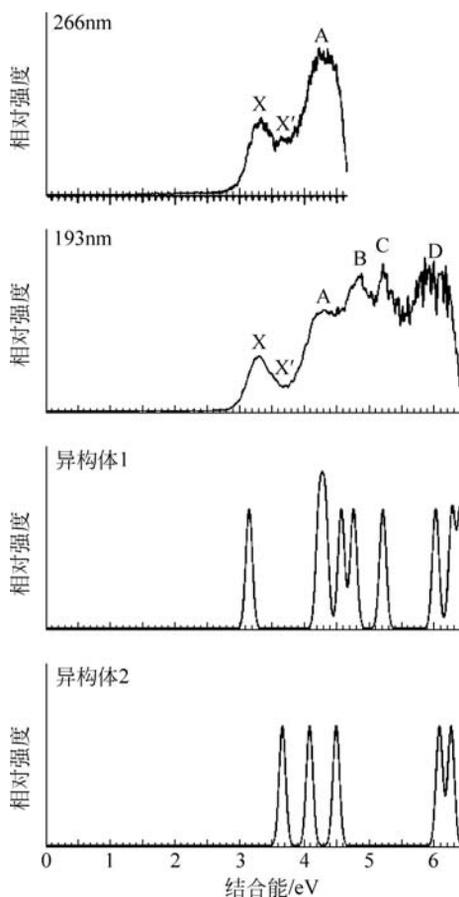


图 3.14 入射光源为 266nm(4.661eV)和 193nm(6.424eV)时 TaB_{20}^- 的光电子能谱及对应的异构体 1 和异构体 2 的理论模拟谱图

值得一提的是,异构体 2 拥有 D_{10d} 的高对称性,反映在谱图中表现为谱图结构简单、谱峰之间相对独立。但由于更稳定的异构体 1 的存在,使得整体谱图无法清晰观测到异构体 2 的每一个特征峰,只有 X' 峰显现出来。

3.4 总结与展望

在本章介绍的工作中,使用理论计算方法,利用不同的金属元素 Mn 和 Ta 分别与不同尺寸的硼团簇 B_{16} 和 B_{20} 构筑了金属掺杂硼纳米管状体系 MnB_{16}^- 和 TaB_{20}^- 。模拟的光电子能谱与实验谱图高度吻合,验证了体系的真实存在。金属的 nd 轨道和管状硼簇的离域轨道形成了强烈的共价相互作用,维持了整体稳定性。独特的多重芳香性为体系提供了额外的稳定化能。在 MnB_{16}^- 中,首次发现了 3d 周期过渡金属体系的双自由基现象; TaB_{20}^- 是至此为止报道的具有最高配位数的管状体系。

从几何结构到电子结构,本章的工作丰富了金属硼团簇的种类,接下来还可从以下方面进行拓展研究:

(1) 探索新颖电子结构和成键规律。得益于缺电子特性,硼很容易形成独特的离域化学成键,拓展芳香性的概念。基于此,可以深入挖掘金属与硼轨道的作用机理和氧化态的变化规律。

(2) 建立团簇和材料的内在联系。以具有高对称性的金属掺杂硼团簇为基元,扩展到三维无限空间形成稳定的周期性材料。从几何结构的联系、化学成键的相似性解释材料的稳定性来源,建立分子级别团簇和三维固体的桥梁,以更入具体地理解二者的各类物理化学性质。

(3) 挖掘几何多样性。在纯硼簇体系中,管状体系被实验和理论计算共同证实为具有较高能量的异构体,但金属的掺杂可以使硼簇更早地形成纳米管状结构。 TaB_{20}^- 是管径最大的金属掺杂硼纳米管状体系,可在进一步的工作中结合实验寻找管径最小的体系来丰富硼簇的结构多样性。随着团簇尺寸的变化和掺杂金属种类的不同,不同几何结构类型的相对能量会发生巨大变化,除了金属掺杂硼纳米管外,类似于碳团簇,还有可能形成金属掺杂硼墨烯、金属掺杂硼球烯等结构。针对这一问题,第 4 章将进行详细讨论。