

$C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ 团簇的结构、稳定性和成键性质

王 成¹, 崔文文¹, 邵景玲^{1,2}, 朱小蕾¹, 陆小华¹

(1. 南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

(2. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224003)

[摘要] 采用 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 方法对 $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ 团簇的几何结构、稳定性、成键特性和势能面进行了研究. $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ 的最低能量结构为单重态的封闭的环状结构, 具有有趣的生长模式, 这些最低能量结构存在较强的三中心键, 归因于 σ 和 π 键的协同作用. 能量分析表明, a1 ($C_2 B_4$), c1 ($C_4 B_4$) 和 e1 ($C_6 B_4$) 具有相对高的稳定性. 一些较低能量异构体满足 Hückel ($4n+2$) 规则, 具有 π 芳香性. 异构化分析证实了异构体 b1 和 b3 在热力学和动力学上都是稳定的, 在将来实验中可能被检测到.

[关键词] 硼碳团簇, 结构, 稳定性, 芳香性, 密度泛函理论

[中图分类号] O613-8 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2014)02-0079-06

Structure, Stability and Bonding Nature of $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ Clusters

Wang Cheng¹, Cui Wenwen¹, Shao Jingling^{1,2}, Zhu Xiaolei¹, Lu Xiaohua¹

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(2. College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

Abstract: The geometry, stability, bonding nature, and potential energy surface of $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ clusters are investigated at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) level. All of the lowest-energy structures of $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ are closed cyclic, and exist more strong three-center bonds, which is attributed to cooperating effect of σ and π bonds. The interesting growth pattern of lowest-energy structures of $C_n B_4 (n=2 \sim 7)$ is revealed. The energy analysis reveals that a1 ($C_2 B_4$), c1 ($C_4 B_4$) and e1 ($C_6 B_4$) have higher stability. Many lower-energy isomers satisfy Hückel ($4n+2$) rule and have π -aromaticity. Isomers b1 and b3 are stable both thermodynamically and kinetically, which implies that these isomers are observable in future experiment.

Key words: boron carbon cluster, structure, stability, aromaticity, density functional theory

近 20 多年来, 富勒烯、碳纳米管到石墨烯这些新材料的不断发现, 促使碳团簇热升温^[1,2], 其中对碳团簇的结构和性质的研究是至关重要的. 目前对于小的气相碳链、碳环到高度有序固体, 比如富勒烯、纳米碳材料(碳纳米管)的生长机制远远不够了解. 与碳基材料类似, 硼纳米管以及未来有可能合成的硼富勒烯等硼基材料被认为可作为潜在的储氢材料^[3]. 由于掺杂原子增加会引起原有团簇的几何结构、电子结构发生变化, 其成键特性和物理化学性质也会发生出人意料的变化. 因此实验和理论化学家对硼碳团簇进行了大量的研究.

早期, Becker 和 Dietze^[4] 利用激光蒸发硼碳靶点得到原子总数多达 17 的硼碳离子团簇, 其相对强度呈现出奇偶震荡特征. Wang 等^[5] 通过直接激光蒸发产生 $C_n B^- (n < 13)$ 阴离子团簇, 并用质谱仪进行研究. 理论上, 前人通过不同的计算方法研究了硼碳二元团簇结构、电子态和异构化过程. 例如: Chuchev 和 BelBruno^[6] 对 $C_n B$ 和 $C_n B_2 (n=4 \sim 10)$ 团簇的研究发现, 当 $n=5$ 时线性结构和环状结构可共存, 而 $n \geq 6$ 时, 能量最低结构为

收稿日期: 2014-06-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276122, 21136001).

通讯联系人: 朱小蕾, 教授, 博士生导师, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlxzhu@njut.edu.cn; 陆小华, 教授, 博士生导师, 研究方向: 界面流体热力学. E-mail: xhlu@njut.edu.cn

单环. 基于此, Shao 等^[7]使用 B3LYP 理论方法研究了 $(n+4)$ 单环的 C_nB_4 ($n=2 \sim 9$) 团簇的几何结构、生长模式和稳定性, 揭示了含有偶数碳的单环团簇的稳定性较高. Pei 等^[8]研究 $C_{m=1-4}B_{n=4-8}$ 及相应阴离子团簇时发现具有平面多配位硼的体系比具有平面多配位碳的体系稳定. 最近, Wang 和 Galeev 等^[9,10]分别对硼碳团簇 C_xB_{5-x} ($x=1 \sim 5$) 和 C_xB_{8-x} ($x=1 \sim 8$) 进行了研究, 计算结果表明随着碳成分的增加, 这一系列团簇分别存在从平面到线性、从轮状到环状的这一有趣的结构转变.

本文通过对 C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) 团簇的几何结构、稳定性和成键性质等方面的系统研究, 试图了解硼碳混合团簇的结构生长特征以及成键特性等问题. 此外, 我们对 C_3B_4 团簇进行了过渡态的计算, 探讨该团簇的异构化过程、热力学稳定性和动力学稳定性, 为未来实验上合成团簇提供有力的理论参考甚至加速实验进程.

1 计算方法

采用随机^[11]和穷举搜索法找到 C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) 团簇尽可能多的初始构型, 在 B3LYP/6-31G(d) 理论水平所有初始结构进行预优化, 对每个结构考虑了两种不同的自旋态. 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平对能量较低的异构体进行了最后优化. 在同一水平计算了振动频率, 以验证所获得的结构为势能面上局部极小点. 为了得到更精确的能量次序, 采用耦合簇理论 CCSD(T) 方法对以上异构体进行了单点能计算. 所有计算都在 Gaussian 09^[12]软件上完成.

2 结果讨论

图 1 和图 2 分别为优化后的 C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) 和单重态的 C_3B_4 团簇的过渡态结构图, 因篇幅所限, 我们对每个团簇只拿出前 5 个异构体. a ~ f 依次对应于碳原子的数目 2 ~ 7, 阿拉伯数字顺序对应异构体在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上的能量相对次序. 括号内为异构体的点群和电子态, 粉球和灰球分别表示 B 原子和 C 原子. C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) 团簇在不同水平下的相对能量分别列于表 1 中.

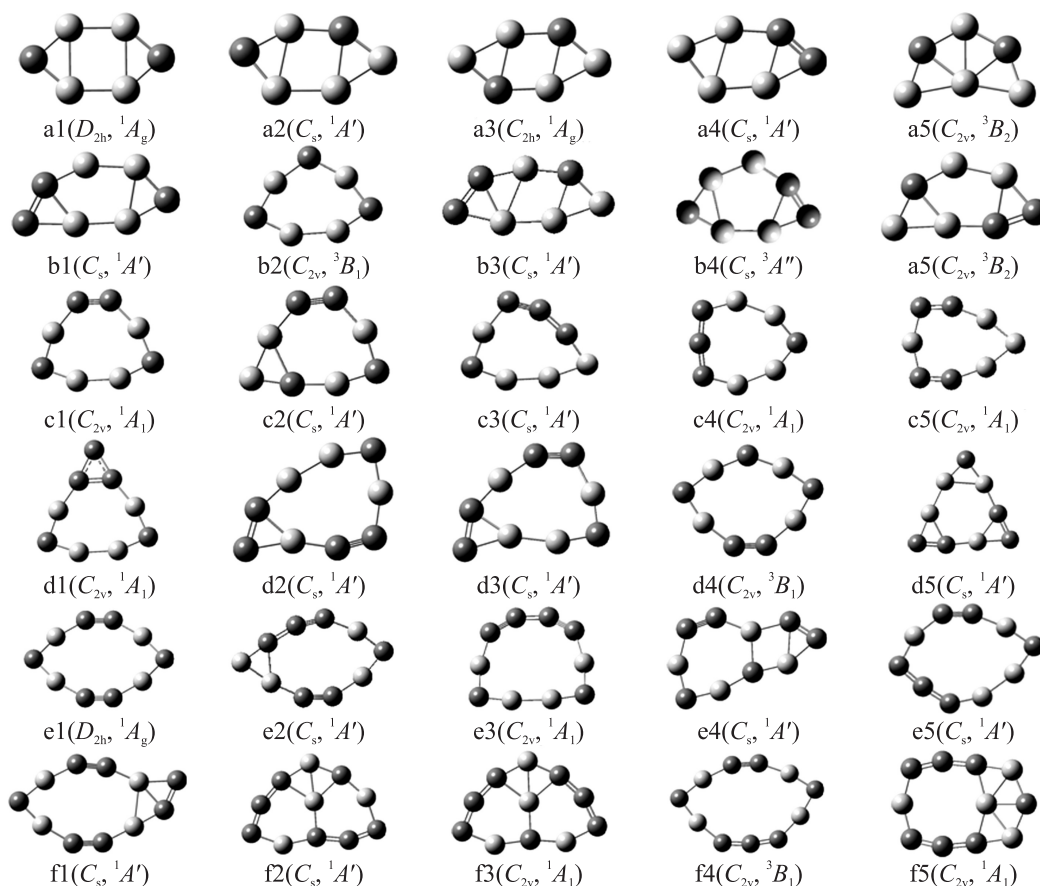
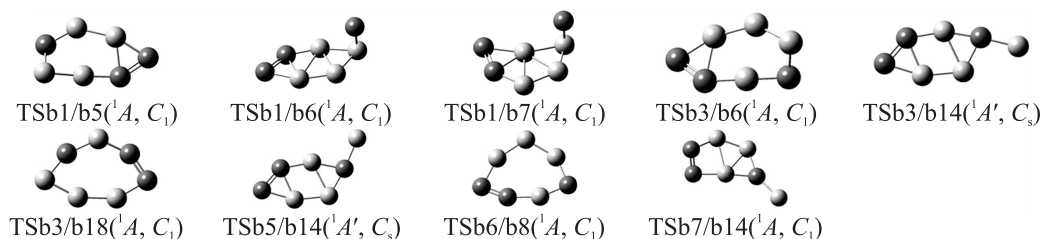


图 1 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上优化的 C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) 团簇的异构体结构

Fig. 1 Optimized geometries of some isomers for C_nB_4 ($n=2 \sim 7$) clusters at B3LYP/6-311+G(d) level

图 2 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上优化的单重态 C_3B_4 团簇的过渡态结构Fig. 2 Structures of transition states for singlet C_3B_4 at the B3LYP/6-311+G(d) level表 1 在不同水平上的 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的一些异构体的相对能量 (kcal/mol)Table 1 Relative energy (kcal/mol) of some isomers for C_nB_4 ($n=2\sim7$) clusters at different levels of theory

团簇	1		2		3		4		5	
	ΔE^I	ΔE^{II}	ΔE^I	ΔE^{II}	ΔE^I	ΔE^{II}	ΔE^I	ΔE^{II}	ΔE^I	ΔE^{II}
C_2B_4 (a)	0	0	14.9	14.0	21.4	19.4	31.8	32.4	31.2	36.2
C_3B_4 (b)	0	0	3.6	4.2	8.1	5.7	8.7	12.7	16.5	14.4
C_4B_4 (c)	0	0	13.1	12.2	28.0	27.2	20.9	27.5	28.6	30.5
C_5B_4 (d)	0	0	-2.1	0.5	-0.5	1.9	-6.3	2.8	1.7	3.5
C_6B_4 (e)	0	0	27.2	26.1	26.5	27.3	35.2	30.5	27.3	33.3
C_7B_4 (f)	0	0	7.4	1.5	7.3	2.4	0	7.5	7.5	7.5

I 表示在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上的包含零点能校正的相对能量; II 表示在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上的相对能量

2.1 几何结构和增长模式

C_2B_4 团簇:如图 1 所示, B_4C_2 团簇的最稳定结构 a1 具有类似 $B_6^{[13]}$, 团簇的结构特征, 呈 D_{2h} 对称, 基态为 1A_g 态, 其中的两个碳原子内接 1 个四元硼环, 整体上相当于由两个 B_2C 三元环和 1 个 B_4 四元环组成. 异构体 a2、a3、a4 的结构与 a1 类似, 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平计算的的能量分别比 a1 高 14.0 kcal/mol、19.4 kcal/mol 和 32.4 kcal/mol. 此外, 异构体 a5 呈扇形结构, 其中 1 个硼原子跟其它 5 个原子配位成键.

C_3B_4 团簇:最低能量异构体 b1 的结构类似纯硼团簇 $B_7^{[13]}$, 由两个三元环和中心五元环组成大的七元环结构, 该结构特征为能量较低结构主要存在形式. 异构体 b2 是 1 个三重态的七元单环结构, 其能量比异构体 b1 分别高 4.2 kcal/mol 和 6.1 kcal/mol. 异构体 b2 在 Shao 等^[7] 研究中为能量最低结构. 异构体 b3、b4、b5 的结构与 a1 类似, 都是含有 BC_2 和 B_2C 三元环的多环结构. 有趣的是, 这些有着类似结构的异构体的 3 个碳原子均分布于两个三元环, 且多形成 C=C 键.

C_4B_4 团簇:所有前 5 个能量较低结构都是单重态. 最低能量异构体 c1 (C_{2v} , 1A_1) 是 1 个呈 D_{2h} 对称的八元单环结构, 与 Pei 等^[8] 研究的 C_4B_4 的结构一致. 异构体 c2 是 1 个内含小的 B_2C 三元环的环状结构. 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上计算的的能量比 c1 高 12.2 kcal/mol. 与 c1 类似, 异构体 c3、c4、c5 的结构都是八元单环结构.

C_5B_4 团簇:如图 1 所示, C_5B_4 团簇能量最低异构体 d1 是由 1 个 C_3 碳环和 1 个八元环组成的类三角形结构, 呈 C_{2v} 对称, 电子态为 1A_1 . 异构体 d2、d3 结构类似 d1, 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 理论水平上, 它们的能量分别比 d1 高 0.5 kcal/mol 和 1.9 kcal/mol. 在更精确的 CCSD(T)/6-311+G(3df, 2pd) 理论水平上, 异构体 d2 和 d3 的能量比异构体 d1 要分别高 0.1 kcal/mol 和 1.6 kcal/mol. 表明这 3 种异构体几乎是等能量的, 实验上有可能被同时检测到. 异构体 d4 是能量最低的九元单环结构, 该结论与 Shao 等人^[7] 研究的结果一致. 异构体 d5 是有 3 个小环的环状结构. 所有前 5 个结构都是单重态的封闭环状结构.

C_6B_4 团簇: C_6B_4 团簇的能量最低结构 e1 是 1 个十元单环结构, 与该结构类似的还有异构体 e2、e3 和 e5. 其中异构体 e2 内含 1 个 B_2C 小环. 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上, 异构体 e2 和 e3 的能量分别比异构体 e1 高 26.1 kcal/mol 和 27.3 kcal/mol. 此外, 异构体 e4 的结构分别有 1 个三元环、四元环和七元环.

C_7B_4 团簇:如图 1 所示, C_7B_4 团簇前 5 个能量较低结构都是封闭的环状结构. 能量最低结构 f1 是含

有1个四配位硼原子的多环结构,可由异构体 e1 侧边的1个B-C边镶嵌1个C原子而来. 异构体 f2($C_s, {}^1A'$)和 f3($C_{2v}, {}^1A_1$)结构类似,均具有1个中心四配位硼原子,该中心硼原子将十元外环分解为两个六元环和两个三元环. 在CCSD(T)/6-311+G(d)水平上,异构体 f2和 f3的能量比最低能量异构体 f1 要分别高1.5 kcal/mol和2.4 kcal/mol,这3个异构体几乎是等能量的. 异构体 f4($C_{2v}, {}^3B_1$)是十一元单环结构类型中能量最低构型,比异构体 f1 要高7.5 kcal/mol. 另外,异构体 f5 是含有1个中心五配位硼原子半轮状结构,我们也考虑了中心多配位碳原子的情况,计算表明多配位碳体系的能量较高,此与前人硼配位较碳配位稳定的结论一致. 从表1可以看出, f4、f5 也几乎是等能量异构体.

值得注意的是,对于 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的较低能量异构体,环状结构在能量上比线性结构、含有支链的线性结构和含有支链的环状结构更有利. C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的最低能量异构体都是单重态的封闭环状结构. 除 c1 和 e1 为单环结构外,其它结构为至少具有1个三元环的多环结构. 分析以上讨论的 C_nB_4 ($n=3\sim7$) 团簇的结构,我们发现1个有趣的结构生长特征,即: C_nB_4 ($n=3\sim7$) 团簇的能量最低结构可由前1个 $C_{n-1}B_4$ 团簇相邻原子间插入1个碳原子或外环相邻两个原子连接1个碳原子形成三角形而获得.

2.2 稳定性和成键特征

团簇的相对稳定性可以通过计算最低能量结构的平均成键能(BE)、成键能增量(IBE)、能量二次差分值(Δ^2E)以及能隙来评估^[14]. 图3(a)中可以看出, n_c 为2、4、6的团簇相比相邻的含奇数碳的团簇具有相对较大的平均成键能,这表明含有偶数碳原子的团簇具有相对较高的稳定性. 从图3(b)可以看到 n 为2、4、6时,成键能增量存在极大值,说明异构体 a1、c1 和 e1 具有相对高的稳定性. 图3(c)显示碳原子 n 为4、6的 C_nB_4 团簇的能量二次差分值有相对较大的值,这说明 n_c 为4、6的团簇比相邻的含奇数碳的团簇更稳定. 图3(d)可以看到碳原子 n 为4、6的 C_nB_4 团簇的能隙比相邻团簇的能隙大,预示这些团簇具有相对高的稳定性. 总之,异构体 a1、c1 和 e1 具有较高的稳定性.

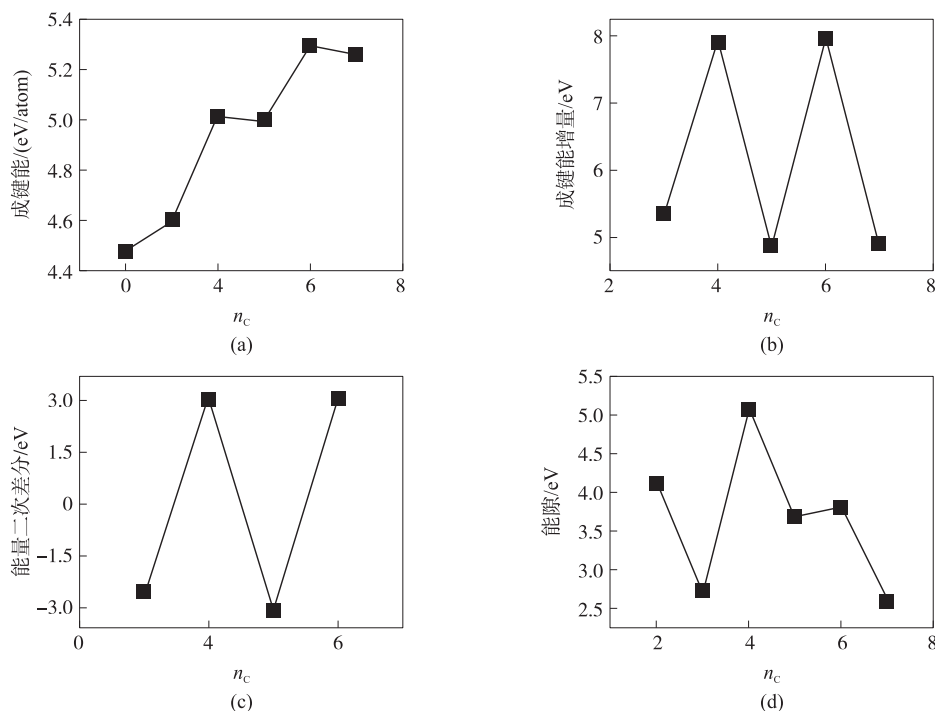


图3 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的最低能量结构的平均成键能(a),成键能增量(b)、能量二次差分值(c)和 HOMO-LUMO 能隙(d)与碳原子数 n_c 的关系图

Fig. 3 The binding energy per atom(a), incremental binding energy(b), and second-order energy difference(c) versus number of carbon atoms(d) HOMO-LUMO gap for the lowest energy isomers of C_nB_4 ($n=2\sim7$) cluster

键级分析揭示了 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇存在强弱不等的三中心键级,且较强的三中心键级得益于 σ 和 π 键的协同作用. NBO 轨道分析表明,团簇 C_4B_4 和 C_5B_4 的前5个异构体都有3个离域 π 轨道,即8个 π 电子,根据 Hückel($4n+2$) π 电子规则预示这些异构体存在 π 芳香性特征. B_6C_3 团簇除异构体 f1 外的其余异构体(f2~f5)含有10个 π 电子,表明这些结构也具有 π 芳香性. 在 GIAO-B3LYP/6-311+G(d)水平上

计算的各环中心位置或者上方 1 Å 处的核独立化学位移^[15] NICS 及 NICS_{zz} 均为较大的负值,证实了以上异构体具有芳香性特征.

2.3 异构化

C_3B_4 团簇的单重态异构体的势能面图显示于图 4,从图 4 可以看到,能量较低异构体 b1 和 b3 具有相对大的异构化能垒. 最小异构化能垒 b1 (b1→b5) 和 b3 (b3→b6) 分别为 22.4 kcal/mol 和 17.4 kcal/mol. 因此异构体 b1 和 b3 在热力学和动力学上都是稳定的,在未来实验有可能被检测到. 虽然异构体 b1 和 b3 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平的能量差仅仅为 5.7 kcal/mol,但异构体 b3 转化为 b1 (b3→b6→b1) 需要 50.4 kcal/mol 的能量. 异构体 b7 (b7→b14) 的最低异构化能垒为 39.6 kcal/mol,说明其具有动力学稳定性. 其他异构体,诸如 b5 (b5→b1, 8.0 kcal/mol)、b6 (b6→b3, 7.5 kcal/mol)、b14 (b14→b5, 1.6 kcal/mol) 和 b18 (b18→b6, 4.0 kcal/mol) 具有相对低的异构化能垒,表明这些异构体在动力学上是不稳定的. 从图 3 还可以看到, b1→b5 和 b5→b1 的转变能垒分别为 21.6 kcal/mol 和 7.4 kcal/mol,而 b1→b7 和 b7→b1 的转变能垒分别为 66.6 kcal/mol 和 50.8 kcal/mol,我们注意到,异构化过程中交换外环两个相邻原子的能垒明显比内部键形成、断裂的异构化能垒要大得多.

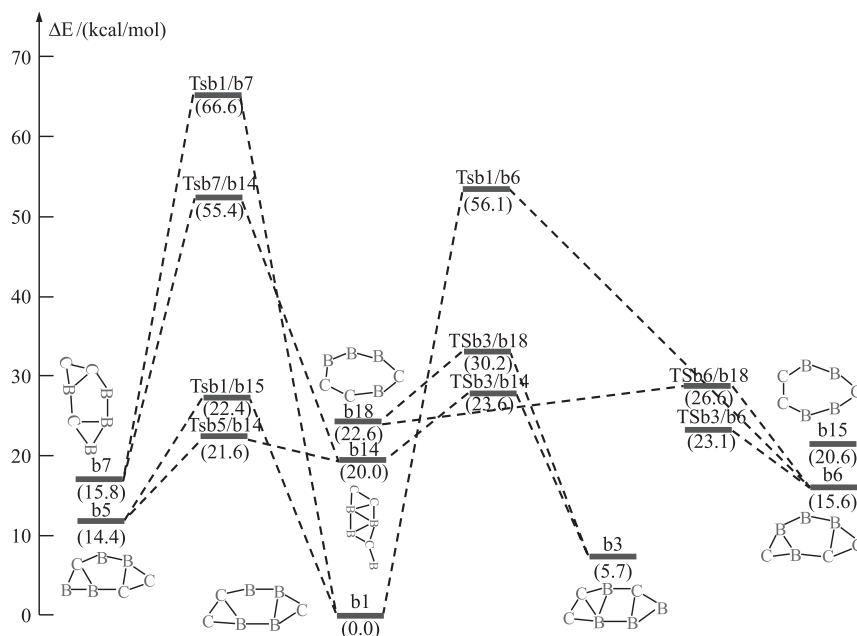


图 4 在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上单重态的 C_3B_4 团簇的势能面

Fig.4 Potential energy surface of singlet C_3B_4 at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) level

3 结论

本文基于密度泛函理论研究了 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的结构,讨论了能量最低结构的热力学稳定性和芳香性. 研究表明, C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇的全局极小结构都是平面的封闭环状结构,可由前 1 个 $C_{n-1}B_4$ 团簇在相邻原子间插入 1 个碳原子或外环相邻两个原子连接 1 个碳原子形成三角形而获得. 平均成键能、成键能增量、能量二次差分值和能隙的研究结果表明:含有偶数碳原子的团簇 a1 (C_2B_4)、c1 (C_4B_4) 和 e1 (C_6B_4) 比相邻的含有奇数碳原子的团簇稳定. 键级分析揭示了 C_nB_4 ($n=2\sim7$) 团簇存在强弱不等的三中心键级,且较强的三中心键级得益于 σ 和 π 键的协同作用. 根据 Hückel ($4n+2$) 规则,这些团簇多数异构体具有 π 芳香性. 异构化势能面分析表明, C_3B_4 团簇的异构体 b1 和 b3 在热力学和动力学上都是稳定的,有可能在今后实验中被检测到.

[参考文献]

- [1] 杨全红. “梦想照进现实”——从富勒烯、碳纳米管到石墨烯[J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 1-4.

- [2] Van Orden A, Saykally R J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics[J]. Chem Rev, 1998, 98(2): 313–358.
- [3] 闫清波, 胜献雷, 郑庆荣, 等. 硼富勒烯及其相关结构研究进展[J]. 中国科学: 物理学、力学、天文学, 2011, 41(1): 29–48.
- [4] Becker S, Dietze H J. Cluster ions in the laser mass spectra of boron carbide[J]. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1988, 82(3): 287–298.
- [5] Wang C R, Huang R B, Liu Z Y, et al. $C_nB^-(n < 13)$: laser generation and ab initio calculations[J]. Chem Phys Lett, 1995, 242(3): 355–360.
- [6] Chuhev K, BelBruno J J. Density functional theory study of the isomers of C_nB and C_nB_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(24): 5226–5233.
- [7] Shao J L, Zhu X L, Lu X H, et al. Geometries and stabilities of $(n+4)$ -membered monocyclic C_nB_4 ($n = 2 \sim 9$) Clusters[J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 2008, 855(1/3): 82–91.
- [8] Pei Y, Zeng X C. Probing the planar tetra-, penta-, and hexacoordinate carbon in carbon-boron mixed clusters[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(8): 2580–2592.
- [9] Wang L M, Averkiev B B, Ramilowski J A, et al. Planar to linear structural transition in small boron-carbon mixed clusters: C_xB_{5-x} ($x = 1 \sim 5$) [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(40): 14104–14112.
- [10] Galeev T R, Ivanov A S, Romanescu C, et al. Molecular wheel to monocyclic ring transition in boron-carbon mixed clusters C_2B_6 and C_3B_5 [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(19): 8805–8810.
- [11] Tong J, Li Y, Wu D, et al. Low ionization potentials of binuclear superalkali B_2Li_{11} [J]. J Chem Phys, 2009, 131(16): 164307. 1–164307. 5.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 02 [M]. Wallingford: Gaussian Inc Wallingford CT, 2009.
- [13] Tai T B, Grant D J, Nguyen M T, et al. Thermochemistry and electronic structure of small boron clusters (B_n , $n = 5 \sim 13$) and their anions[J]. J Phys Chem A, 2010, 114(2): 994–1007.
- [14] Luo Y H, Zhao J J, Wang G H. Fractional bond model for silicon clusters[J]. Phys Rev B, 1999, 66(15): 10703–10706.
- [15] Schleyer P v R, Jiao H J, Hommes N J R v E, et al. An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: refined evidence from magnetic properties[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(51): 12669–12670.

[责任编辑: 顾晓天]