

BO₂ 团簇超卤素特性的实验和理论研究

冯源^{1,2}, 许洪光², 候高垒², 孔祥玉²

(1. 合肥师范学院电子信息工程学院, 安徽合肥 230601;

2. 中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要:超卤素团簇特殊的稳定性和物理化学性质使得它特别适合作为制造新型团簇组装型材料的基元。BO₂ 团簇的电子亲和能达到了 4.46 eV, 同时它的中性团簇差一个电子达到满壳层, 具备了成为超卤素的条件。采用光电子能谱与密度泛函理论计算相结合的方法, 研究了 BO₂ 与 Na, Cu 原子的相互作用, 以及所形成的 NaBO₂ 团簇的水溶性。结果表明, 在 BO₂ 与 Na, Cu 原子相互作用所形成的 CuBO₂ 和 NaBO₂ 团簇中, BO₂ 仍然保持直线型结构并且表现出与卤素相似的性质, 所形成团簇的电子特性也与卤盐类似。另一方面, NaBO₂ 团簇的水溶性也与卤盐的溶解特性一致, 刚开始以紧密离子对(CIP)形式存在, 在结合了 3 个水分子以后, 光电子能谱有了很明显的改变, 对应着 Na⁺ 与 (OBO)⁻ 的溶剂隔离的离子对结构(SSIP)的出现。并且, 在实验过程中, 还出现了电子亲和能更大的 Cu(BO₂)₂ 团簇(5.07 eV), 为了与超卤素相区别, 我们定义其为长链二级超卤素, 该团簇由 3 种元素组成, 使得人们将其用于团簇组装型材料的制备过程时有了更大的自由度。

关键词:负离子光电子能谱; 密度泛函; 超卤素; 团簇组装型材料

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2013.05.004

引用格式: Feng Yuan, Xu Hongguang, Hou Gaolei, et al. Experimental and theoretical investigation of the superhalogen character of BO₂ cluster[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(5): 369-378.

冯源, 许洪光, 候高垒, 等. BO₂ 团簇超卤素特性的实验和理论研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(5): 369-378.

Experimental and theoretical investigation of the superhalogen character of BO₂ cluster

FENG Yuan^{1,2}, XU Hongguang², HOU Gaolei², KONG Xiangyu²

(1. School of Electronics and Information Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China;

2. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Superhalogens exhibit special stable characters and electronic properties, and are suitable to be used as building blocks in designing cluster assembling materials. BO₂ is only one electron short to electronic shell closing and has a high electron affinity, 4.46 eV, larger than that of halogen atoms, so BO₂ can be considered as a superhalogen. In order to confirm this, the interactions between BO₂ and Cu, Na atoms as well as microscopic salvation of NaBO₂ cluster were intensively studied through anion

收稿日期: 2012-11-29; 修回日期: 2013-03-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(21201052), 安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2013A224), 合肥师范学院人才科研启动基金(2012rcjj01)资助。

作者简介: 冯源(通讯作者), 女, 1985年生, 博士/讲师。研究方向: 团簇物理。E-mail: yfeng@iccas.ac.cn

photoelectron spectroscopy (PES) and density functional theory (DFT) calculation. The studies show that BO_2 moiety still retains its linear structure as the bare BO_2 cluster and behaves as a superhalogen. On the other hand, the microscopic solvation of NaBO_2 in water is similar to that of halogen salts. NaBO_2 appears as contact ion pair (CIP) structure at first, and then there is a significant change in the photoelectron spectra of $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters starting from $n=3$, corresponding to the transition from contact ion pair (CIP) structure to solvent-separated ion pair (SSIP) structure. Besides, with an electron affinity of 5.07 eV, which is larger than that of its BO_2 superhalogen building-block, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ can be classified as a hyperhalogen. Since the hyperhalogen contains three different elements, it has much more freedom in designing materials.

Key words: anion photoelectron spectroscopy; density functional theory; superhalogens; cluster-assemble materials

0 引言

在团簇的形成过程中,某些特定大小和电子组成的团簇相对于其他团簇来说,化学性质和物理性质都特别稳定,并且在与其他原子或团簇发生相互作用时能够保持结构上的稳定性与完整性,同时它们常常表现出与元素周期表中某个元素或某族元素相似的性质,这类团簇被称为超原子.团簇科学的一个重要任务便是探索和寻找高稳定性的团簇基元用来制备新型材料,而超原子正好符合这一条件.超原子的反应活性与团簇的大小和组成都有很大关系,对超原子反应活性的研究可以揭示催化反应机理,从而指导设计有特定功能的催化剂;其次,对超原子的研究为人们从原子水平设计材料奠定了理论基础,为制造和发展新的功能性纳米材料开辟了新的途径.

超原子的研究最早可以追溯到 1981 年 Gutsev 等^[1]对超卤素的理论研究,他们提出了一个很简单的公式 $\text{MX}_{(n+1)/m}$ 来表示某一类超卤素.在这个公式中, n 代表金属原子的最大原子价, m 代表 X 原子的原子价,X 原子的数目直接影响所组成的团簇是否可以被称为超卤素.随后,Boldyrev 和他的研究小组^[2-5]通过一系列的具体理论研究验证了他们所提出的这个公式的正确性. Al_{13} 是超原子的一个典型代表.1989 年 Castleman 研究小组对铝团簇反应活性的研究^[6]结果表明, Al_{13}^- , Al_{23}^- 和 Al_{37}^- 团簇在与 O_2 反应前后质谱峰强度没有变化,而其他的 Al_n^- 团簇在与 O_2 反应后质谱峰强度有显著下降,这说明 Al_{13}^- , Al_{23}^- 和 Al_{37}^- 团簇的稳定性好,不与 O_2 发生反应.这 3 个团簇所对应的电子数为 40,70 和 112,刚好符合 jellium 模型的闭壳层结构.他们的研究表明,团簇的稳定性不仅可以由质谱峰

的强度反映,也可以由它们的反应活性来反映.接下来对掺杂了其他元素的铝团簇的理论和实验研究^[7-10]进一步为 jellium 模型电子结构的正确性提供了依据.从 1992 年开始,围绕着①有闭壳层电子结构的团簇有较强的稳定性以及②有较强稳定性的团簇应该是闭壳层的电子结构这两个问题,很多研究小组展开了一系列的实验和理论研究^[11-19].在 1994 年 Khanna 等的理论研究^[13]得到了 Al_{13} 的电子亲和能大约为 3.7 eV,与卤素中的 Cl 原子的电子亲和能接近,并且 Al_{13} 和 K 原子可以像 KCl 一样组合形成离子键, Al_{13} 被认为是超卤素,表现出与卤素相似的性质,这是 Al_{13} 第一次被正式认定是超原子,随后 Castleman 小组的研究为这一概念提供了更多的实验依据^[20-21].在这之后,越来越多的研究小组开始关注超原子,掀起了研究超原子的热潮^[22-24].另一个里程碑式的发现^[25]是超原子 Al_7 可以像原子一样与不同元素原子结合时表现出多价态的性质.

2007 年 Wang 研究小组利用光电子能谱和理论计算相结合的方法对 BO^- 和 BO_2^- 团簇进行了研究^[26],结果表明, BO_2^- 的电子亲和能比 Cl 原子的电子亲和能还要大,达到了 4.46 eV,同时 BO_2 的中性结构差 1 个电子达到满壳层,所以 BO_2 具备了成为超卤素的条件.本文通过负离子光电子能谱和密度泛函的理论计算研究 BO_2 与 Cu, Na 原子的相互作用,所形成团簇的电子特性以及 BO_2 团簇的超卤素性质.

1 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_n^- (n=1\sim 2)$ 系列负离子团簇

1.1 实验和理论计算方法

实验在带有激光溅射团簇源的飞行时间质谱—

磁瓶式光电子能谱仪上完成^[27]. 简单地说, 532 nm 的激光溅射到在平面内做平动兼转动的 Cu/B 合金靶(样品直径 13 mm, Cu 与 B 物质的量比为 50:1) 的表面. 产生的等离子体与背景压力为 405.3 kPa 的氦气碰撞冷却形成团簇, 单脉冲激光能量大约为 10 mJ. 样品表面的氧化足以产生所需的 Cu(BO₂)_n⁻ 系列负离子团簇, 所以不需要再在载气管道中加入氧气. 产生的负离子团簇由飞行时间质谱仪进行检测分析, 然后由质量门分别选出其中的 CuBO₂⁻ 和 Cu(BO₂)₂⁻ 团簇被第二束激光脱附进行光电子能谱的检测. 这里使用了两种脱附激光: 266 nm 和 193 nm, 单脉冲激光能量控制在 0.1~0.2 mJ. 实验中采用 Cu⁻ 光电子能谱进行定标, 光电子能谱仪的分辨率为 40 meV/eV.

理论计算采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法对负离子和中性团簇进行了结构优化, 其中 B 和 O 原子采用了全电子基组 6-311++G(3df), Cu 原子采用了 Lanl2dz 基组, 整个计算过程在 Gaussian09^[28] 软件包上完成. 优化过程中, 放开了对称性限制, 通过频率分析确定得到的结构是否为局部稳定点. 所有的能量都考虑了零点能校正. 最后根据得到的每个结构的能量计算相应的垂直脱附能 (vertical detachment energy, VDE) 和绝热脱附能 (adiabatic detachment energy, ADE). 其中, 垂直脱

附能定义为负离子团簇和相同构型下中性团簇的能量差, 而绝热脱附能定义为负离子团簇和以此负离子团簇构型作为初始构型优化得到的中性构型的能量差, 一般情况下, 绝热脱附能又等于中性团簇的电子亲和能 (electron affinity, EA).

1.2 结果与讨论

图 1 给出的是在 266 nm 和 193 nm 光子能量条件下测得的 CuBO₂⁻ 和 Cu(BO₂)₂⁻ 负离子团簇的光电子能谱. 光电子能谱谱峰代表的是从团簇负离子基态向对应的中性团簇基态和激发态的跃迁, 所以从负离子团簇的光电子能谱可以得到负离子团簇的垂直脱附能 (VDE) 和绝热脱附能 (ADE), 表 1 中列出了实验测量得到的 VDE, ADE 值以及相应的计算值. 考虑到由仪器分辨引起的谱峰的展宽, 我们通过以下经验方法来确定 ADE 的实验值: 画一条与谱图中第一个峰左侧大部分重合的直线, 直线

表 1 实验上测量得到的以及理论计算的 Cu(BO₂)_n⁻ 团簇的 ADE 和 VDE 值

Tab. 1 Experimental and calculated ADE and VDE of Cu(BO₂)_n⁻ clusters

团簇	ADE/eV		VDE/eV	
	理论值	实验值	理论值	实验值
CuBO ₂ ⁻	2.04	1.90	2.17	2.12
Cu(BO ₂) ₂ ⁻	5.31	5.07	5.41	5.28

【注】 实验值的不确定度为 ±0.08 eV

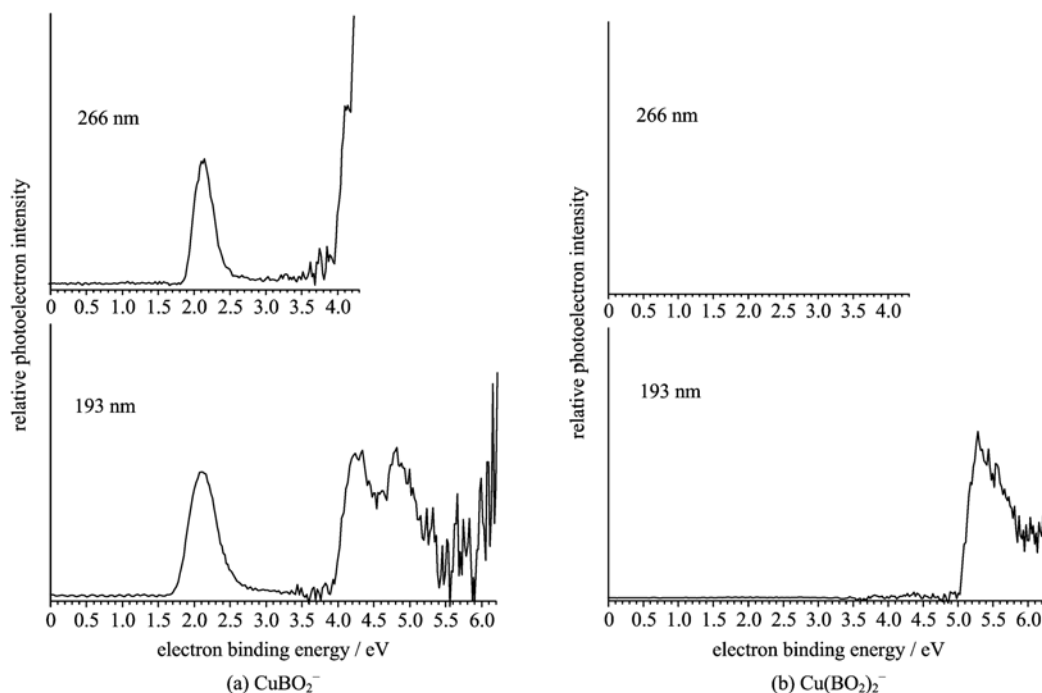


图 1 在 266 nm 和 193 nm 条件下测得的 CuBO₂⁻ 和 Cu(BO₂)₂⁻ 负离子团簇的光电子能谱

Fig. 1 Photoelectron spectra of CuBO₂⁻ and Cu(BO₂)₂⁻ anion clusters recorded with 266 nm and 193 nm photons

与谱峰基线的交点所对应的数值再加上仪器分辨率的一半作为团簇的 ADE 实验值(具体操作中所加的值为 0.03 eV).

首先我们来看 CuBO_2^- 团簇的光电子能谱. CuBO_2^- 的 193 nm 的光电子能谱(图 1(a), 193 nm)中, 第一个峰出现在 2.12 eV 附近, 并且强度很强, 随后在 4.21 和 4.79 eV 附近有两个较宽的没有完全分开的谱峰. 测量得到的 CuBO_2^- 团簇的 ADE 和 VDE 实验值分别为 1.90 和 2.12 eV. 由 Koopman 定理可知, 光电子能谱中的前两个峰分别对应中性团簇的最低非占据轨道(LUMO)和最高占据轨道(HOMO), 因此中性团簇的 HOMO-LUMO 能量间隙也就是光电子能谱中前两个峰的能量差. 所以从 CuBO_2^- 团簇的光电子能谱得到 CuBO_2 中性团簇的 HOMO-LUMO 能量间隙大约为 2.1 eV. HOMO-LUMO 能量间隙可以反映该物种的化学惰性, 能量间隙越大, 该物种的化学惰性就越强. CuBO_2 团簇的 HOMO-LUMO 能量间隙为 2.1 eV, 这就说明 CuBO_2 中性团簇是比较稳定的, 所以

它们可能是非金属性的, 并且应该不具有化学反应活性.

$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2^-$ 团簇的绝热脱附能很大, 因此在 266 nm 条件下无法得到有关 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2^-$ 团簇的光电子能谱谱峰的信息, 在 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2^-$ 团簇的 193 nm 的光电子能谱中也只看到了 5.28 eV 附近的一个峰. 根据光电子能谱, 我们测得 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2^-$ 团簇的 ADE 和 VDE 实验值为 5.07 和 5.28 eV.

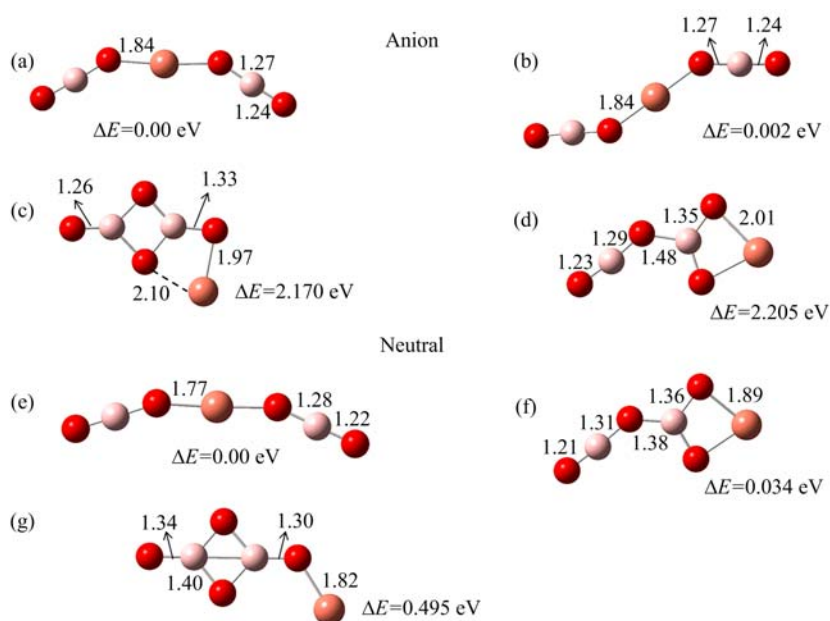
为了更好地分析实验现象以及理解 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_n^-$ 团簇的结构和电子特性, 接下来我们结合理论计算分析 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_n^-$ 负离子团簇以及相应中性团簇的几何结构, 负离子团簇的 ADE, VDE 值以及中性团簇的 EA 值. $\text{Cu}(\text{BO}_2)_n^-$ ($n=1\sim 2$) 负离子团簇以及对应中性团簇的能量较低的几个异构体分别列于图 2 和图 3 中.

图 2 中的(a)和(b)给出的是 CuBO_2^- 负离子团簇的基态以及它的中性团簇的基态几何构型. 从图可以看出, CuBO_2^- 负离子团簇基态的几何构型与相应的中性团簇基态的几何构型相似, 只是键长有



图 2 CuBO_2^- 负离子及相应中性团簇的结构

Fig. 2 The geometries of negatively charged and neutral $\text{Cu}(\text{BO}_2)$ clusters



旁边的数字表示各异构体之间的相对能量差

图 3 $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2^-$ 负离子及相应中性团簇的能量较低的异构体

Fig. 3 Optimized geometries of the typical low-lying isomers of negatively charged and neutral $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ cluster

些许不同. 在这两个结构中, BO₂ 基元仍然是直线型的结构, 保持了结构上的完整性与稳定性. 我们还对 CuBO₂⁻ 负离子团簇以及相应的中性团簇进行了 NBO(natural bond orbital) 电荷分析, 结果表明, 在 CuBO₂ 中性团簇中, Cu 原子带电荷 +0.87e, Cu 与 BO₂ 之间有很明显的电荷转移现象发生, 电荷从 Cu 原子流向 BO₂, Cu 与 BO₂ 以离子键的方式结合形成 CuBO₂ 中性团簇. 当增加一个电荷形成负离子团簇 CuBO₂⁻ 的时候, 所增加的电荷的大部分(89%) 都加在了 Cu 原子上. 计算得到的 CuBO₂⁻ 团簇的 VDE 值为 2.17 eV, CuBO₂ 中性团簇的 EA 值为 2.04 eV, 与实验上观测得到的 VDE(2.12 eV) 和 ADE(1.90 eV) 值非常地接近. CuBO₂⁻ 负离子团簇几何构型与相应中性团簇几何构型的相似性说明负离子团簇的 ADE 值也就是中性团簇的 EA 值.

接下来分析 Cu(BO₂)₂ 团簇的负离子和中性结构. 这个团簇的负离子和中性结构所对应的能量较低的几个异构体列于图 3 中. Cu(BO₂)₂⁻ 负离子的基态构型是一个顺式的 C_{2v} 结构, Cu 原子位于中间, 与两个 BO₂ 基元以 Cu—O 键相连. 相应的反式构型与顺式构型在能量上只相差 0.002 eV, 而其他的包含了 B₂O₄ 基元的异构体(图 3(c)和 3(d))与基态的顺式结构相比能量要高很多, 至少在 2.0 eV 以上. 顺式与反式构型之间的能垒小于 0.024 eV, 这个值在程序计算的误差范围内. Cu(BO₂)₂ 中性团簇(4e 构型)与负离子团簇的基态构型相似, 而且包含了 B₂O₄ 基元的异构体能量(图 3(f))与基态构型能量相比, 只相差了约 0.03 eV.

Cu(BO₂)₂ 团簇最大的一个特点是电子亲和能 EA. 计算得到的 Cu(BO₂)₂⁻ 负离子团簇的 VDE 和 ADE 值分别为 5.41 和 5.31 eV, 与实验值符合得很好, 并且负离子基态构型与中性基态构型相似, 所以计算得到的负离子的 ADE 值也就是中性团簇的 EA 值, 也就是说, Cu(BO₂)₂ 的电子亲和能为 5.31 eV, 这是在我们得到的所有 Cu_n(BO₂)_m (n, m=1, 2) 团簇中电子亲和能最大的团簇. Cu(BO₂)₂ 由中心的金属原子 Cu 与两个 BO₂ 超卤素基元相连, 它的电子亲和能比相应的超卤素 BO₂ 的电子亲和能(4.46 eV) 还要大, 因此 Cu(BO₂)₂ 团簇也是超卤素. Cu(BO₂)₂ 团簇较大的电子亲和能可以从 NBO 电荷分布来理解. 在 Cu(BO₂)₂ 中性团簇中, Cu 原子带有 +1.38e, 而两个 BO₂ 基元分别带有一 0.69e, Cu 原子与 BO₂ 以离子键方式结合. 而在形

成 Cu(BO₂)₂⁻ 负离子团簇时, NBO 电荷分析显示额外的电子分布在 Cu(BO₂)₂ 团簇上, 58% 位于 Cu 原子, 剩下的 42% 分布在 BO₂ 上.

2 NaBO₂(H₂O)_n⁻ (n=0~4) 系列负离子团簇

2.1 实验和理论计算方法

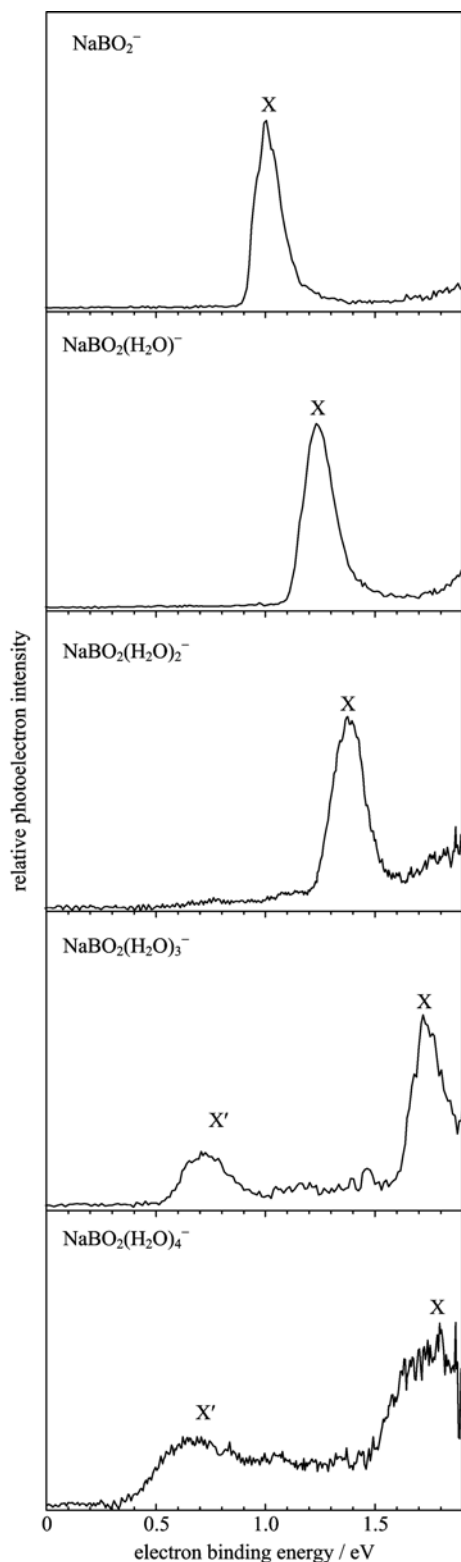
实验过程与前面类似, 样品换成硼酸钠, 背压为 405.3 kPa 的 He 气掺杂水蒸气通过脉冲阀进入团簇源, 与溅射产生的等离子体碰撞, 并使之冷却成簇. NaBO₂⁻(H₂O)_n 团簇的质谱峰可根据谱峰的同位素分布进行确认. 其中 n=0~4 的团簇经质量门选质, 然后减速, 接着飞入脱附区. 在脱附区, 团簇与第二束激光(532 nm) 相互作用, 负离子吸收光子能量后脱附电子, 被脱附的电子向周围空间飞出, 因受到“磁瓶”约束而进入向上的螺旋管飞行筒, 最后由位于飞行筒末端的 MCP(micro-channel plate) 检测.

所有的计算都在 Gaussian09 程序包上完成. NaBO₂⁻(H₂O)_n (n=0~4) 负离子团簇以及相应的中性团簇首先用密度泛函中的 B3LYP 方法和 6-311+G** 基组进行结构优化, 整个优化过程中去除对称性限制, 并通过频率计算以确定得到的构型是局部最稳定结构. 为了更精确地反映水分子对团簇的影响, 在此基础上采用 CCSD/6-311+G** 方法进一步进行单点能的计算. 最后的能量采用零点能校正.

2.2 结果讨论

图 4 给出的是在 532 nm 光子能量条件下测得的 NaBO₂⁻(H₂O)_n (n=0~4) 的光电子能谱图. 我们还尝试了用 193 nm 光子进行检测, 但是没有得到其他的谱峰信息, 因此这里只给出了 532 nm 条件下的谱图. 实验中得到的各负离子团簇的绝热脱附能 ADE 和垂直脱附能 VDE 值列于表 2 中.

首先来看 NaBO₂⁻ 团簇的光电子能谱图(图 4), NaBO₂⁻ 谱图中有一个强峰, 中心位置在 1.00 eV, 这个峰对应的是从 NaBO₂⁻ 负离子基态向 NaBO₂ 中性基态的跃迁. 实验测得的 NaBO₂ 团簇的 ADE 和 VDE 值分别为 0.93 和 1.00 eV. 前面已经说过, 在 193 nm 的光子能量(6.424 eV) 下测得的 NaBO₂⁻ 光电子能谱中没有看到第二个峰, 这说明 NaBO₂ 的 HOMO-LUMO 能量间隙至少为 5.4 eV. NaBO₂⁻(H₂O) 和 NaBO₂⁻(H₂O)₂ 的光电子能谱与纯的 NaBO₂⁻ 团簇的光电子能谱非常相似, 只



X 峰来源于 $\text{Na-BO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 构型的异构体,
X' 峰来源于 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{BO}_2^-$ 构型的异构体

图 4 532 nm 光子能量条件下测得的
 $\text{NaBO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^- (n=0\sim 4)$ 的光电子能谱

Fig. 4 Photoelectron spectra of $\text{NaBO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^- (n=0\sim 4)$ clusters recorded with 532 nm photons

表 2 实验上得到的 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=0\sim 4)$ 团簇的 VDE 和 ADE 值

Tab. 2 Experimental ADE and VDE of $\text{NaBO}_2(\text{H}_2\text{O})_n (n=0\sim 4)$ clusters

团簇	X'		X	
	ADE/eV	VDE/eV	ADE/eV	VDE/eV
NaBO_2^-			0.93 (± 0.08)	1.00 (± 0.08)
$\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})$			1.12 (± 0.08)	1.23 (± 0.08)
$\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$			1.24 (± 0.08)	1.38 (± 0.08)
$\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_3$	0.57 (± 0.15)	0.71 (± 0.15)	1.64 (± 0.08)	1.72 (± 0.08)
$\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_4$	0.41 (± 0.15)	0.65 (± 0.15)	1.54 (± 0.15)	1.76 (± 0.15)

不过是随着水分子数目的增加相应团簇的谱峰逐渐向高电子束缚能方向有所移动, $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ 谱峰位置相对移动了 0.23 eV, $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$ 谱峰位置相对移动了 0.38 eV. 这个现象是 NaBO_2^- 溶剂化效应的一种体现, 说明 NaBO_2^- 正在与水分子发生相互作用.

当 NaBO_2^- 结合的水分子的数目继续增加以后, 光电子能谱有了很明显的改变. 在 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_3$ 的光电子能谱中, 在 0.71 eV 附近有一个很宽的峰 (X'), 随后有一个强峰, 中心位置位于 1.72 eV (X). 同样的, 在 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_4$ 的光电子能谱中也有相似的两个峰出现, 分别位于 0.65 eV (X') 和 1.76 eV (X) 附近. 标注为 X 的峰的峰型与纯的 NaBO_2^- 的谱峰很相似, 并且也是随着水分子数目的增加, 谱中心位置相应地往高电子束缚能方向移动. 而 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_4$ 的光电子能谱中的 X' 峰的出现, 可能是由于 NaBO_2^- 受水分子作用的影响而导致电子结构改变所产生的, 这在后面将有所讨论.

理论计算得到的 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=0\sim 4)$ 团簇以及相应中性团簇的能量较低的异构体分别列于图 5 和 6 中, 其中最左边对应的是能量最低的结构. 每个结构所对应的 ADE 和 VDE 值列于表 3 中, 为了方便比较, 表 3 中还给出了 ADE 和 VDE 的实验测量值.

NaBO_2^- 的最稳定结构 0A 是一个线型结构, Na 原子与 $\text{O}=\text{B}=\text{O}$ 的末端的氧原子相连. 计算得到的 0A 结构的 ADE 和 VDE 值也与实验测量值一致. 其他的异构体 0B 和 0C 在能量上比 0A 结构高

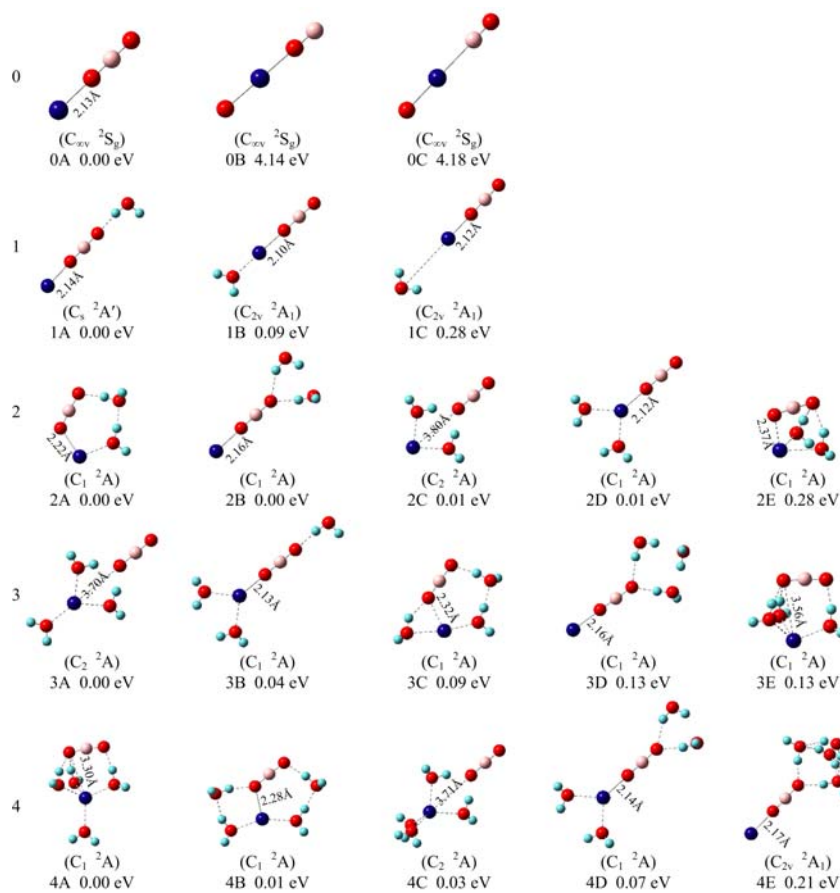


图 5 NaBO₂⁻(H₂O)_n(n=0~4)团簇的能量较低的异构体

Fig. 5 Optimized geometries of the typical low-lying isomers of NaBO₂⁻(H₂O)_n(n=0~4)

表 3 NaBO₂⁻(H₂O)_n(n=0~4)团簇的异构体间的相对能量以及计算得到的各结构的 ADE 和 VDE 值

Tab. 3 Relative energies of the low energy isomers of NaBO₂⁻(H₂O)_n(n=0~4) as well as their theoretical VDEs and ADEs

异构体	能量差 /eV	电子态	对称性	ADE/eV		VDE/eV		
				理论值	实验值	理论值	实验值	
NaBO ₂ ⁻	0A	0.00	C _{∞v}	² S _g	0.96	0.93	0.99	1.00
	0B	4.14	C _{∞v}	² S _g	3.01		3.64	
	0C	4.18	C _{∞v}	² S _g	3.34		3.96	
NaBO ₂ (H ₂ O) ⁻	1A	0.00	C _s	² A'	1.08	1.12	1.15	1.23
	1B	0.09	C _{2v}	² A ₁	0.75		0.80	
	1C	0.28	C _{2v}	² A ₁	0.43		1.40	
	2A	0.00	C ₁	² A	0.58		0.71	
NaBO ₂ (H ₂ O) ₂ ⁻	2B	0.00	C ₁	² A	1.48	1.24	1.57	1.38
	2C	0.01	C ₂	² A	0.71		1.09	
	2D	0.01	C ₁	² A	0.71		1.24	
	2E	0.28	C ₁	2A	0.43		0.59	
	3A	0.00	C ₂	² A	0.47	0.57	0.99	0.71
NaBO ₂ (H ₂ O) ₃ ⁻	3B	0.04	C ₁	² A	0.41		1.37	
	3C	0.09	C ₁	² A	0.35		0.56	
	3D	0.13	C ₁	² A	1.63	1.64	1.75	1.72
	3E	0.13	C ₁	² A	0.35		0.53	
	4A	0.00	C ₁	² A	0.51	0.41	0.66	0.65
NaBO ₂ (H ₂ O) ₄ ⁻	4B	0.01	C ₁	² A	0.31		0.50	
	4C	0.03	C ₂	² A	0.59		1.22	
	4D	0.07	C ₁	² A	0.46		1.48	
	4E	0.21	C _{2v}	² A ₁	1.70	1.54	1.81	1.76

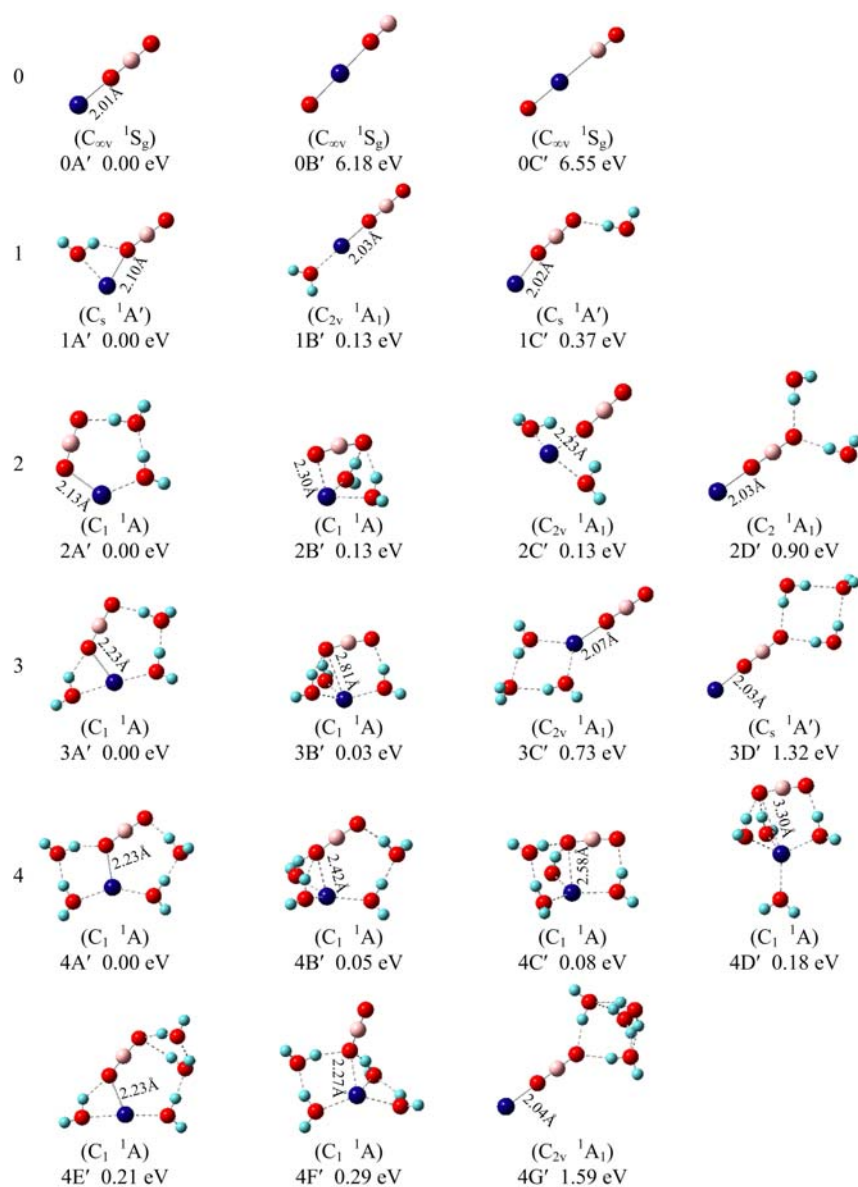


图 6 $\text{NaBO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0\sim 4$) 团簇的能量较低的异构体

Fig. 6 Optimized geometries of the typical low-lying isomers of $\text{NaBO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0\sim 4$) neutrals

至少 4 eV, 并且计算得到的 ADE 和 VDE 值也与实验值不符合, 因此我们排除了 0B 和 0C 结构在实验中出现的可能。

NaBO_2 的中性团簇也是一个线型结构, 但是 Na—O 键相对于负离子团簇来说稍微短一些. 这与以前的计算结果是一致的^[29]. 中性团簇的密立根电荷分布显示, 正电荷集中在 Na 原子上, 负电荷集中在 BO_2 上, 具体分布为 $(\text{Na})^{0.946+}(\text{OBO})^{0.946-}$, 在得到电子形成负离子团簇的时候, 所加的电荷主要分布在 Na 原子上, 这也与碱金属盐的电荷分布规律一致. 另外, NaBO_2 中性团簇的电偶极矩也很大, 达到了 13.1 D, 这个数值与典型的离子化合物的电偶

极矩相当, 比如 NaCl (9.0 D), KCl (10.3 D), NaBr (9.1 D), 以及 KBr (10.6 D). 而且测量得到的 NaBO_2 团簇的电子亲和能约为 0.93 eV, 与碱金属盐的电子亲和能也相似, 如 NaF (0.520 eV), NaCl (0.727 eV), NaBr (0.788 eV), 以及 NaI (0.865 eV)^[30]. 因此, NaBO_2 可以被认为是超卤素盐, 表现出与卤盐相似的性质。

用同样的方法我们还找到了与实验对应的含水团簇的结构(表 3 中的黑体标注). $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 系列团簇可以分为 $\text{Na-BO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{BO}_2^-$ 两种类型的结构, $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{NaBO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$ 的最稳定结构是 $\text{Na-BO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$

类型,在这个类型中,水分子易于与 NaBO₂ 末端的 O 原子形成氢键. 而对于 NaBO₂⁻(H₂O)₃ 和 NaBO₂⁻(H₂O)₄ 团簇,两种类型的结构同时存在,并且各结构在能量上非常接近. 其中能量最低的结构对应的是 Na(H₂O)_n⋯BO₂⁻ 类型,这个类型中水分子易于和 Na 原子相连. NaBO₂⁻(H₂O)_n (n=1~4) 团簇的光电子能谱中高束缚能处的峰对应的是 Na-BO₂⁻(H₂O)_n 类型的结构,比如 1A, 2B, 3D, 4E 结构. Na-BO₂⁻(H₂O)_n 类型的结构中, Na-(OBO) 键受水分子的影响很小, NaBO₂⁻ 基元也没有明显的变化,因此 1A, 2B, 3D, 4E 结构的光电子能谱与纯的 NaBO₂⁻ 光电子能谱非常相似,只不过随着水分子数目的增加,峰的位置逐渐往高电子束缚能方向移动. NaBO₂⁻(H₂O)₃ 和 NaBO₂⁻(H₂O)₄ 光电子能谱中低束缚能处的峰对应的是 Na(H₂O)_n⋯BO₂⁻ 类型的结构,这个类型结构中,水分子与 Na 原子和 BO₂⁻ 基元都有很强的作用. Na-(OBO) 键明显拉长,整个 NaBO₂⁻ 也不再保持直线型结构.

对于 NaBO₂(H₂O)_n 的中性团簇,水分子易于与 Na⁺ 相结合,这可能是由于水分子中的 O 原子有孤对电子,而 Na 原子刚好带正电荷的原因,这样一来,水分子可以通过与 Na⁺ 分享孤对电子来使整个团簇达到稳定结构. 而那些与 NaBO₂ 末端 O 原子相连的结构比如说 1C', 2D', 3D' 和 4G' 则相对不稳定,这与以前报道的 NaCl(H₂O)_n 体系^[11] 中 Na⁺-(H₂O) 相互作用强于 Cl⁻-(H₂O) 相互作用是一致的. 此外,在 NaBO₂⁻(H₂O)_n 负离子团簇中,随着水分子数目的增加,水分子与 Na 原子之间的相互作用会有所加强. 因此,水分子数目增加以后, NaBO₂⁻(H₂O)_n 负离子团簇的最稳定结构与相应的中性团簇的最稳定结构相似.

4 结论

我们利用光电子能谱和密度泛函理论研究了 Cu(BO₂)_n⁻ (n=1~2) 和 NaBO₂⁻(H₂O)_n (n=0~4) 系列团簇的构型、电子结构、垂直脱附能、绝热脱附能和相应中性团簇的电子亲和能. 结果表明, BO₂ 在与 Na, Cu 原子相互作用形成团簇的过程中表现出与卤素相似的特性,同时 NaBO₂⁻ 团簇的水溶性也与卤盐相类似,随着水分子数目的增加,会相继出现紧密离子对 (CIP) 和溶剂隔离的离子对结构 (SSIP) 类型的结构. 这些都证实了 BO₂ 团簇的超卤素性质. 另外,在实验中发现 Cu(BO₂)₂⁻ 团簇的电

子亲和能比相应的卤素和超卤素的电子亲和能还要大,为了区别,我们定义其为“长链二级超卤素”. 长链二级超卤素由 3 种元素原子组成,在一定程度上提高了材料制备过程中的自由度.

参考文献 (References)

- [1] Gutsev G L, Boldyrev A I. DVM-X α calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}⁻ complex anions and the electron affinities of MX_{k+1} “superhalogens” [J]. Chem Phys, 1981, 56(3): 277-283.
- [2] Boldyrev A I, von Niessen W. The first ionization potentials of some MH_{k+1}⁻ and M₂H_{2k+1}⁻ anions calculated by a Green's function method [J]. Chem Phys, 1991, 155(1): 71-78.
- [3] Gutsev G L, Boldyrev A I. The way to systems with the highest possible electron affinity [J]. Chem Phys Lett, 1984, 108(3): 250-254.
- [4] Gutsev G L, Boldyrev A I. Theoretical estimation of the maximal value of the first, second and higher electron affinity of chemical compounds [J]. J Phys Chem, 1990, 94(6): 2 256-2 259.
- [5] Boldyrev A I, Simons J. Is TeF₈²⁻ the MX_n²⁻ dianion with the largest electron detachment energy (5 eV) [J]. J Chem Phys, 1992, 97(4): 2 826-2 827.
- [6] Leuchtner R E, Harms A C, Castleman A W, Jr. Thermal metal cluster anion reactions: Behavior of aluminum clusters with oxygen [J]. J Chem Phys, 1989, 91(4): 2 753-2 754.
- [7] Leuchtner R E, Harms A C, Castleman A W, Jr. Aluminum cluster reactions [J]. J Chem Phys, 1991, 94(2): 1 093-1 101.
- [8] Leskiw B D, Castleman A W, Jr. The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: Model systems as building blocks for cluster assembled materials [J]. Chem Phys Lett, 2000, 316(1/2): 31-36.
- [9] Wagner R L, Vann W D, Castleman A W, Jr. A technique for efficiently generating bimetallic clusters [J]. Rev Sci Instrum, 1997, 68(8): 3 010-3 013.
- [10] Harms A C, Leuchtner R E, Sigsworth S W, et al. Gas-phase reactivity of metal alloy clusters [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(14): 5 673-5 674.
- [11] Khanna S N, Jena P. Assembling crystals from clusters [J]. Phys Rev Lett, 1992, 69(11): 1664.
- [12] Khanna S N, Jena P. Atomic clusters: Building-blocks for a class of solids [J]. Phys Rev B, 1995, 51(19): 13 705-13 716.
- [13] Khanna S N, Jena P. Designing ionic solids from metallic clusters [J]. Chem Phys Lett, 1994,

- 219(5/6): 479-483.
- [14] Liu F, Mostoller M, Kaplan T, et al. Evidence for a new class of solids. First-principles study of $K(Al_3)$ [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 248(3/4): 213-217.
- [15] Ashman C, Khanna S N, Liu F, et al. $(BAl_{12})Cs:mA$ cluster-assembled solid [J]. *Phys Rev B*, 1997, 55(23): 15 868.
- [16] Ashman C, Khanna S N, Pederson M R. Reactivity of Al_nC clusters with oxygen: Search for new magic clusters [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 324: 137-142.
- [17] Rao B K, Khanna S N, Jena P. Designing new materials using atomic clusters [J]. *J Cluster Sci*, 1999, 10(4): 477-491.
- [18] Ashman C, Khanna S N, Pederson M R, et al. Al_7CX ($X=Li-Cs$) clusters: Stability and the prospect for cluster materials [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62 (24): 16 956-16 961.
- [19] Ashman C, Khanna S N, Pederson M R. Electron attachment and dynamics of alkali atoms in $Al_{13}X$ ($X=Li-Cs$) clusters [J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(19): 193 408.
- [20] Bergeron D E, Castleman A W, Morisato T, et al. Formation of $Al_3 I^-$: Evidence for the superhalogen character of Al_3 [J]. *Science*, 2004, 304 (5667): 84-87.
- [21] Bergeron D E, Roach P J, Castleman A W, et al. Al cluster superatoms as halogens in polyhalides and as alkaline earths in iodide salts [J]. *Science*, 2005, 307(5707): 231-235.
- [22] Kumar V, Kawazoe Y. Hund's rule in metal clusters: Prediction of high magnetic moment state of $Al_{12}Cu$ from first-principles calculations [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64(11): 115-405.
- [23] Kumar V, Kawazoe Y. Metal-encapsulated icosahedral superatoms of germanium and tin with large gaps: $Zn@Ge_{12}$ and $Cd@Sn_{12}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(5): 859-861.
- [24] Zheng W J, Thomas O C, Lippa T P, et al. The ionic KAl_{13} molecule: A stepping stone to cluster-assembled materials [J]. *J Chem Phys*, 2006, 124(14): 144 304.
- [25] Reveles J U, Khanna S N, Roach P J, et al. Multiple valence superatoms [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 18 405-18 410.
- [26] Zhai H J, Wang L M, Li S D, et al. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO^- and BO_2^- : A joint experimental and theoretical study [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(6): 1 030-1 035.
- [27] Xu H G, Zhang Z G, Feng Y, et al. Vanadium-doped small silicon clusters: Photoelectron spectroscopy and density-functional calculations [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 487: 204-208.
- [28] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2009.
- [29] Ramondo F, Bencivenni L, Sadun C. Ab initio SCF study of the BO_2 ion and the $NaBO_2$ and HBO_2 molecules [J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 1990, 209(1/2): 101-109.
- [30] Miller T M, Leopold D G, Murray K K, et al. Electron affinities of the alkali halides and the structure of their negative ions [J]. *J Chem Phys*, 1986, 85(5): 2 368-2 375.