

# 富勒烯团簇 $B_x N_{36-x}$ 的电子结构研究

许雪飞, 李春森, 谭 凯, 林梦海, 张乾二

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用从头算量子化学方法在 MP2/3-21G 水平对  $B_x N_{36-x}$  富勒烯团簇进行理论研究. 从理论上预测了具有与碳原子簇  $C_{36}$  相似结构的一系列  $B_x N_{36-x}$  富勒烯团簇的存在, 并对其几何构型进行优化, 研究电子结构, 探讨其稳定性.

结果表明  $B_{15}N_{21}$  比  $C_{36}$  具有更好的反应活性.

**关键词:**  $B_x N_{36-x}$ ; 富勒烯团簇; 电子结构; 量子计算

**中图分类号:** O 641.1

**文献标识码:** A

自 1985 年球状分子  $C_{60}$  发现, 富勒烯团簇即受到科学家的广泛关注. 它在凝聚态物理、材料科学和化学本身产生重大影响, 并为科学家们指出了一个新研究方向. 富勒烯独特的结构, 使其表现出许多奇特的性质, 未饱和的碳原子可以与各种有机或无机基团键连, 生成多种衍生物及结构特殊、功能奇异的化合物; 中空的碳笼又可以生成内包物. 一些掺杂碱金属的富勒烯晶体呈现超导电性, 且有较高的超导转变温度  $T_c$ .<sup>[1, 2]</sup>

科学家们注意到  $(BN)_n$  和  $(C_2)_n$  是等电子体. 根据等电子体原理, 它们应具有相似的电子结构, 相似的性质. 自从 Stock 和 Pohaland 研究乙硼烷和氮反应制得  $B_3N_3H_6$ , 即无机苯以来<sup>[3]</sup>,  $BN$  富勒烯团簇的研究开始兴起. 因为 B 为缺电子原子, N 为多电子原子, B、N 的加入应能提高化学活性<sup>[4]</sup>. 并且研究  $BN$  簇可以解决  $BN$  纳米管如何加盖的难题<sup>[5]</sup>. 理论研究已经预测了一些小  $BN$  富勒烯团簇的存在<sup>[6-8]</sup>. 研究者们发现, 避免弱键 B-B 或 N-N 键存在的, 由  $B_2N_2$  四元环和  $B_3N_3$  六元环构成的  $BN$  簇一旦形成, 会比碳富勒烯更稳定.

近年来, 另一种固体富勒烯  $C_{36}$  被合成. 由于它的结构中五元环所占比例较多, 因而有着更好的化学活性. 纯的  $C_{36}$  衍生物被预期有较高的超导转变温度, 而且当 C 原子被其它元素替代时, 例如 N, 所选键键长变短, 超导转变温度将因而变得更高.  $C_{36}$  的衍生物还可用作催化剂, 润滑剂, 电子器件等. 我

们猜测, 和  $C_{36}$  有着相似结构的  $B_x N_{36-x}$  簇可能有着更好的性质. 而且由四元环和六元环构成的  $B_{18}N_{18}$  的电子结构已经被研究, 但与  $C_{36}$  结构相似的由五元环和六元环构成的  $B_x N_{36-x}$  簇是否能稳定存在呢? 对此, 我们按  $C_{36}$  的结构设计  $BN$  簇的构型, 采用严格的 *ab initio* 方法, 对其结构、稳定性进行了系列研究. 希望从理论上预测具有类似  $C_{36}$  结构的  $B_{18}N_{18}$  笼形簇是否存在, 并且预测相似结构的  $B_x N_{36-x}$  簇稳定性.

## 1 计算方法

早在 1999 年,  $C_{36}$  已经被理论预测有两种几何构型: 一是具有  $D_{3h}$  对称性, 笼的上下各为 3 个六元环与 3 个五元环间隔包围的六元环, 中间部分为三对共边的五元环; 二是具有  $D_{6h}$  对称性, 笼的上下各由 6 个五元环围绕的六元环组成, 中间部分为六个六元环<sup>[9]</sup>.  $D_{3h}$  构型有四类不等价原子,  $D_{6h}$  构型有 3 类不等价原子. 对  $B_6N_{30}$ 、 $B_{12}N_{24}$ 、 $B_{15}N_{21}$ 、 $B_{18}N_{18}$  一系列  $B_x N_{36-x}$  簇进行构型设计, 其中, 六元环尽可能由  $B_3N_3$  来替代, 同时尽量避免 B-B 键产生.

使用从头算程序 GAMESS, 采用 3-21G 基组, 对一系列的  $B_x N_{36-x}$  簇进行了 RHF 计算. 采用能量梯度法对簇的几何构型进行优化, 获得  $B_6N_{30}$ 、 $B_{12}N_{24}$ 、 $B_{15}N_{21}$ 、 $B_{18}N_{18}$  的多种平衡几何构型, 并用 MP2 进行了相关能校正. 同时计算簇的原子化能, 进一步判断簇的稳定性. 研究了  $B_{15}N_{21}H_6$  等氢化物的稳定性, 并对  $B_{15}N_{21}$  和  $C_{36}$  的化学活性作了比较.

收稿日期: 2002-12-05

作者简介: 许雪飞 (1978-), 女, 硕士研究生.

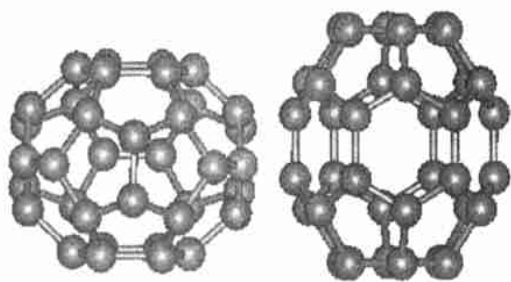


图 1  $C_{36}(D_{3h}, D_{6h})$  的几何结构图  
左图为  $D_{3h}$  构型, 右图为  $D_{6h}$  构型

Fig. 1 Geometric structure of  $C_{36}(D_{3h}, D_{6h})$   
Left fig:  $D_{3h}$ , Right fig:  $D_{6h}$

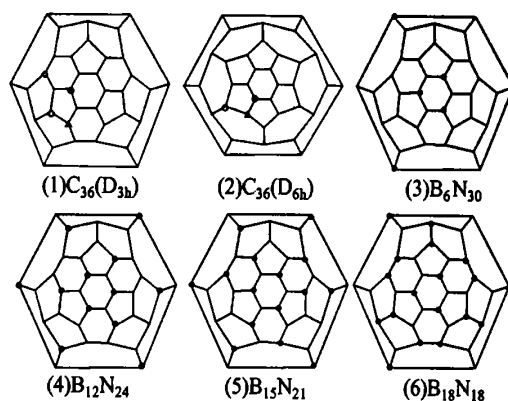


图 2  $C_{36}(D_{3h}, D_{6h})$  和  $B_6N_{30}, B_{12}N_{24}, B_{15}N_{21}, B_{18}N_{18}$  最稳定构型的 Schlegel 图

●代表  $a_1$  位置,  $\Delta$  代表  $a_2$  位置,  $\circ$  代表  $a_3$  位置,  $\square$  代表  $a_4$  位置. (3)~(6) 中 ● 代表 B 原子

Fig. 2 Schlegel figure of  $C_{36}(D_{3h}, D_{6h})$  and the stable structure of  $B_6N_{30}, B_{12}N_{24}, B_{15}N_{21}, B_{18}N_{18}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 BN 富勒烯团簇 $B_xN_{36-x}(D_{3h})$

首先计算  $B_6N_{30}(D_3)$  簇, 用 6 个 B 与 30 个 N 组成团簇, B 有 4 种位置方式: ① 间隔  $a_1$  位; ④ 间隔  $a_2$  位; ② 全部  $a_3$  位; ③ 全部  $a_4$  位. 经计算发现, 4 种  $B_6N_{30}$  的 HOMO-LUMO 能隙都很大, 在 9.83 ~ 11.71 eV 之间, 这主要是因为 B、N 原子  $p$  轨道能量相差很大, 拉开了 BN 簇的 HOMO、LUMO 能量值. 文献报导, 判定 BN 簇是否能稳定存在, 须用它的能隙减去 B、N 原子  $p$  轨道能量差 -6.72 eV.<sup>[10]</sup> 用此法判断, 以上的 BN 簇均是理论上可以稳定存在的. 原子化能的计算显示了相同的结果, 进一步证明了上述构型 BN 簇的稳定性.

同时, 集居分析得出这 4 种构型的  $B_6N_{30}$  簇的 N、N 重叠集居主要在 0.24~ 0.40 之间, B、N 重叠集居在 0.40~ 0.60 之间, B、B 集居多在 0.66 左右, 说明  $B_6N_{30}$  笼电荷分布不均匀. 其中, ①、④ 两种簇的 B 原子电荷总集居在 3.72 左右, 比 ②、③ 种的 B 原子总集居 (4.10) 低, 其 N 原子的价电子更好的满足 B 的缺电子性, 使电荷总集居变小. ③ 簇的 B、B 重叠集居为 0.662, 远大于 ④ 簇的 0.414, ③ 的 B、N 重叠集居 (0.490) 也大于 ④ 的 (0.414), 可见 ③ 簇中 B、N 间电荷转移多, ③ 应比 ④ 更稳定. 所以从集居分析判断, ①、④ 簇比 ②、③ 簇稳定, ③ 比 ④ 稳定.

在  $B_6N_{30}$  研究的基础上, 设计并计算了 5 种  $B_{12}N_{24}$  异构体. 计算得到  $B_{12}N_{24}$  簇 ( $D_3$ ) 最稳定构型中, 所有 B、N 重叠集居相近, 且超过 0.638. 与  $B_6N_{30}$  相比, N、N 重叠集居也增大, 整体构型均匀、稳定. 其几何构型为:  $a_1$ 、 $a_2$  位置被 B 间隔取代, 无 B-B 键. 其 HOMO-LUMO 能隙为 11.27 eV.

原子化能为 -4.057 eV/atom, 动力学稳定. 另外的四种异构体, 其中两种有 6 个 B-B 键, 两种有 3 个 B-B 键, 有六个 B-B 弱键的构型最不稳定. 同时 B-B 键个数相同, 但位置不同的构型稳定性也有差异. 其中 B-B 键是两个五元环公共边的构型, 尤其不稳定. 这样键的 B 原子是 3 个五元环的共点, 是个活性点, 所以使簇能隙降低, 较不稳定.

同样方法获得  $B_{18}N_{18}$  的最稳定构型, 具有  $D_3$  点群对称性, 其中 6 个 B 处于间隔  $a_1$  位置, 6 个 B 处于  $a_3$  位置, 另外 6 个 B 处于  $a_4$  位置.  $B_{18}N_{18}$  与  $C_{36}$  是等电子体, 由等电子原理,  $B_{18}N_{18}$  应该是可以稳定存在的. 经计算, 其原子化能为 -4.833 eV/atom, 较前种稳定构型比较, 更为稳定.

当 BN 簇中 B 原子个数为 15 时, 产生了一种很稳定的 BN 簇 -  $B_{15}N_{21}(C_{3h})$ . 其结构为 B 原子分别间隔位于  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_4$  位置. 所有的六元环均为  $B_3N_3$ , 无 B-B 键. 其 B、N 重叠集居均在 0.64~ 0.84 间, N、N 集居也较大, 可能整个笼形成大  $\pi$  键. 计算预测这种构型的簇一旦形成, 应非常稳定.

图 2 的 (3)~(6) 是  $B_6N_{30}, B_{12}N_{24}, B_{15}N_{21}, B_{18}N_{18}$  最稳定构型的 Schlegel 图.

### 2.2 BN 笼形簇 $B_xN_{36-x}(D_{6h})$

计算表明,  $B_{12}N_{24}$  簇最稳定构型具有高对称性 ( $D_{6h}$ ), 12 个 B 原子位于  $a_2$  位置, 其余为 N 原子. 其 HOMO-LUMO 能隙为 10.7 eV, 与  $D_3$  对称性的

表 1  $B_xN_{36-x}$  簇的总能量、HOMO、LUMO 及原子化能

Tab. 1 Energy of  $B_xN_{36-x}$  clusters

		HF				MP2	
		$E_T/a. u.$	$E_{HOMO}/a. u.$	$E_{LUMO}/a. u.$	$E_b/(eV/atom)$	$E_T/a. u.$	$E_b/(eV/atom)$
$D_{3h}$	$C_{36}$	- 1 354. 798	- 0. 277 1	- 0. 077 0	- 4. 144		
$(D_3)$	$B_6N_{30}^1$	- 1 770. 615	- 0. 423 1	0. 007 3	- 0. 850	- 1 774. 297	- 2. 922
	④	- 1 770. 381	- 0. 381 2	0. 033 7	- 0. 674		
	④	- 1 769. 652	- 0. 384 5	- 0. 023 0	- 0. 122		
	$\frac{1}{4}$	- 1 769. 931	- 0. 409 8	- 0. 016 0	- 0. 333		
	$B_{12}N_{24}$	- 1 594. 382	- 0. 359 1	0. 055 2	- 2. 406	- 1 597. 479	- 4. 057
	$B_{18}N_{18}$	- 1 417. 435	- 0. 352 4	0. 014 8	- 3. 421	- 1 420. 185	- 4. 833
	$B_{15}N_{21}$	- 1 506. 485	- 0. 362 0	0. 075 6	- 3. 349	- 1 509. 367	- 4. 850
$D_{6h}$	$C_{36}$	- 1 354. 865	- 0. 226 9	- 0. 092 8	- 4. 195		
$(C_3)$	$B_{12}N_{24}$	- 1 594. 249	- 0. 351 7	0. 041 8	- 2. 305	- 1 597. 337	- 3. 950
	$B_{18}N_{18}$	- 1 407. 993	- 0. 272 1	0. 208 9	+ 3. 173	- 1 409. 635	+ 3. 143
	$B_{15}N_{21}$	- 1 495. 868	- 0. 236 6	0. 207 1	+ 4. 677	- 1 497. 529	+ 4. 100

表 2 Mulliken 重叠集居分析

Tab. 2 Mulliken overlap population analysis

	$C_{36}$	$C_{36}H_6$	$B_{15}N_{21}$	$B_{15}N_{21}H_6$
a1-a1'	0. 995 6	0. 806 2	0. 681 4	0. 761 4
a1-a1''	0. 564 8	0. 988 0	0. 671 2	0. 740 6
a1-a2	0. 603 8	0. 488 6	0. 664 4	0. 516 2
a2-a3	0. 600 0	0. 956 0	0. 684 4	0. 130 2
a2-a4	0. 672 8	0. 580 8	0. 679 6	0. 606 4
a3-a3'	0. 589 6	0. 490 4	0. 367 2	0. 454 6
a3-a2'	0. 600 0	0. 388 2	0. 348 4	0. 398 2
a4-a4'	0. 693 0	1. 056 4	0. 652 4	0. 857 2
a2-H		0. 778 0		0. 799 4

$B_{12}N_{24}$  簇比较, 活性升高, 稳定性下降。  $B_{15}N_{21}$  和  $B_{18}N_{18}$  与前面优化的同类簇比较, 出现能隙加大, 但能量却升高的现象。 这种簇, 具有  $C_3$  对称性, 除了底部的六元环外, 其它所有六元环都被  $B_3N_3$  取代。 而  $B_{18}N_{18}$  则是  $C_3$  对称性, 所有的六元环均为  $B_3N_3$  环取代。 原子化能的计算发现与  $C_{36}(D_{6h})$  结构类似的  $B_{15}N_{21}$ ,  $B_{18}N_{18}$  具有正的原子化能, 簇不稳定, 可能不存在。

表 1 列出所有  $C_{36}$ 、 $N_{36}$ 、BN 簇平衡构型的总能量, HOMO、LUMO 能量, 以及原子化能。

### 2.3 $B_{15}N_{21}$ 与 $C_{36}$ 簇活性比较

以  $C_{36}(D_{3h})$  结构为例。 为了比较  $B_{15}N_{21}$  与  $C_{36}$  的化学活性, 分别将 a2 位置的 B 或 C 上加氢, 进行计算。 计算发现,  $B_{15}N_{21}H_6$  的 HOMO-LUMO 能隙

为 10.74 eV, 而  $C_{36}H_6$  的 HOMO-LUMO 能隙则只有 7.75 eV。 说明  $B_{15}N_{21}H_6$  比  $C_{36}H_6$  更稳定, 即  $B_{15}N_{21}$  比  $C_{36}$  更容易加 H, 具有更高的反应活性。 对  $C_{36}$ 、 $C_{36}H_6$ 、 $B_{15}N_{21}$ 、 $B_{15}N_{21}H_6$  进行集居分析, 表 2 列出它们的 Mulliken 重叠集居。 BN 簇加 H 后, 重叠集居发生变化, 系统电荷重新排布。  $B_{15}N_{21}H_6$  的上下两个  $B_3N_3$  环原子间重叠集居加大, a4 位置的 B、N 重叠集居加大, a3 位置的 N、N 重叠集居也增大, 而 a3 与 a2 位置的 N、B 重叠集居则显著减小。  $C_{36}H_6$  与  $C_{36}$  的集居相比则是 a3 与 a2 位置的 C、C 重叠集居增大, a3 位置的 C、C 集居减小, 上下两个六元环与 a4 位置的 C、C 重叠集居也增大。  $B_{15}N_{21}H_6$  中的 B、H 重叠集居比  $C_{36}H_6$  的 C、H 重叠集居要大, 说明电荷转移更多, 再一次说明  $B_{15}N_{21}$  比  $C_{36}$  有更好的化学活性。

### 3 小 结

BN 笼形簇比  $C_{36}$  有着更高的 HOMO-LUMO 能隙值, 具有化学、动力学稳定性。 这种  $B_xN_{36-x}$  簇的稳定性随 B 原子数  $x$  的增大而提高, B、N 比例越接近等比稳定性越好; 相同 B、N 比例簇的稳定性则与其构型有关。  $D_{6h}$  构型的  $B_xN_{36-x}$  稳定性较差, 本文计算的  $B_{18}N_{18}$ 、 $B_{15}N_{21}$  构型稳定性差, 这可能与我们的构型设计有关。

BN 簇中由于五元环的存在使 N-N 键, B-B 键不可避免的产生, 但 N 原子电负性大, 而 B 有缺电

子性, 同核键附近的异核原子与其互相弥补, 使同核键得以稳定存在.

参考文献:

[1] 解思深. 富勒烯和它的基本物理、化学问题——1996年诺贝尔化学奖简介[J]. 物理 1997, 04: 195- 198.

[2] 曹保鹏, 周锡煌, 顾镇南. 骨架掺硼富勒烯及全无机富勒烯的研究进展[J]. 化学通报, 1997, 12: 1- 4.

[3] Nieldenzu K, Dawson J W. Boron-nitrogen compounds [M]. Berlin: Apeinfwe, 1965: 176.

[4] 曹保鹏, 李湘玲. C<sub>31</sub>B的合成与表征[J], 湘潭大学学报(自然科学版), 1997, 19(4): 59- 61.

[5] Alexandre S S, Mazzoni M S C, Chacham H. Stability, geometry and electronic structure of the boron nitride B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> fullerene[J]. App. Phys. Lett., 1999, 75(1):

61- 63.

[6] Jensen F, Toftlund H. Structure and stability of C<sub>24</sub> and B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isomers[J]. Chem. Phys. Lett., 1993, 201: 89.

[7] Blase X, De Vita A, Charlier J C, et al. Frustration effects and microscopic growth mechanisms for BN nanotubes [J]. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 1 666- 1 669.

[8] Seifert G, Fowler P W, Mitchell D, et al. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: electronic and structural properties[J]. Chem. Phys. Lett., 1997, 268: 352.

[9] Lin Menghai, Chiu Ying-Nan, Xiao Jimei. Theoretical study for exohydrogenates of small fullerenes C<sub>28</sub> ~ C<sub>40</sub> [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 1999, 489: 109- 117.

[10] Ioan Silaghi Dumitrescu, Ionel Haiduc, Bryan Sowerby D. Fully inorganic (Carbon-Free) fullerenes? The boron-nitrogen case[J]. Inorg Chem, 1993, 32: 3 755- 3 758.

## Studies of Electronic Structure on the Boron Nitride B<sub>x</sub>N<sub>36-x</sub> Fullerenes

XU Xue-fei, LI Chun-sen, TAN Kai, LIN Meng-hai, ZHANG Qian-er  
 (Dept. of Chem., Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ.,  
 State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Theoretical studies on fullerene clusters B<sub>x</sub>N<sub>36-x</sub> have been carried out by using ab initio quantum chemical methods at the MP2/3-21G level. We have predicted theoretically the existence of hollow cage clusters B<sub>x</sub>N<sub>36-x</sub> with C<sub>36</sub> geometric structure, and performed geometry optimization on them. At the same time, the stability and electronic structure of B<sub>x</sub>N<sub>36-x</sub> have been explored. Mulliken atomic population analyses of B<sub>15</sub>N<sub>21</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>36</sub>H<sub>6</sub> show that B<sub>15</sub>N<sub>21</sub> is more active than C<sub>36</sub> for hydrogenation.

**Key words:** B<sub>x</sub>N<sub>36-x</sub> fullerenes; electronic structure; calculation of quantum chemistry