

Li₈B₆: 理论预测的八面体硼核立方超原子*

罗元政¹⁾ 姚爱民²⁾ GAUTIER Régis²⁾ 闫丽娟^{1)2)†}
刘军³⁾⁴⁾ HALET Jean-François^{2)‡}

1) (广东海洋大学电子与信息工程学院, 湛江 524088)

2) (雷恩大学, 雷恩国立高等化学学院, 法国国家科学研究中心, 雷恩化学科学研究所, 雷恩 F-35000, 法国)

3) (广西师范大学, 广西核物理与核技术重点实验室, 桂林 541004)

4) (广西师范大学物理科学与技术学院, 桂林 541004)

(2025 年 11 月 12 日收到; 2025 年 12 月 19 日收到修改稿)

三维硼构型在小尺寸硼基团簇中极为罕见. 本研究结合粒子群优化算法进行结构搜索, 理论设计出一种具有 O_h 对称性的立方 Li₈B₆ 团簇, 并被确认为全局最小值. 在该结构中, 8 个锂原子位于顶点位置, 6 个硼原子内嵌于各面中心内侧, 构成一个正八面体 B₆ 核心. 此构型展现出优异的稳定性: 其裂解能 E_f 达 2.26 eV, 比邻近尺寸的锂硼复合物至少高 0.29 eV; 同时, 基于 PBE0 计算的能隙也较大 (2.36 eV), 进一步增强了结构的稳定性. 分子动力学模拟证实该团簇在 1000 K 高温下仍能保持结构的完整性, 凸显了其高稳定性. NBO 分析该构型表明外层锂骨架向内层硼核心发生了显著的电子转移, 且可通过形式表达式 [Li₈]⁸⁺[B₆]⁸⁻ 进行概念化表征. 电子结构分析显示其电子排布为 1S²1P⁶2S²1D¹⁰2P⁶, 具有超原子的壳层特性. 本研究为小尺寸硼基团簇的空间结构构建提供新策略, 并为超原子家族引入新成员.

关键词: 三维硼团簇, 电荷转移, 超分子壳层, 密度泛函理论

DOI: 10.7498/aps.75.20251546

CSTR: 32037.14.aps.75.20251546

1 引言

硼作为本征缺电子元素, 具有形成多样化结构模式的强烈倾向, 从而产生了一系列硼基纳米材料. 在过去二十年间, 王来生教授等^[1]结合光电子能谱与密度泛函理论的研究揭示了 B^{0/-} 硼团簇在 $n = 3$ 至 38 以及 $n = 41$ 和 42 范围内均呈现平面或准平面结构. 其中, 平面 B₃₅ 和 B₃₆ 团簇通过实验首次证实了二维硼纳米片的可行性^[2,3]. 当 $n = 39$ 和 40 时, 其具有笼状结构, 即 C₃/C₂ 对称的 B₃₉⁻ 和 D_{2d}

对称的 B₄₀^{0/-}^[4,5], 又称之为硼球烯. 它们的重要性可与富勒烯家族中轴向手性 D₂ 对称的 C₇₆ 和 I_h 对称的 C₆₀ 相类比^[6,7]. 这种平面构型主导的结构演变趋势, 也包括其他例外情况: 双环管状结构的 B₂₀⁻^[8], 其能量被证实与平面异构体简并; B₂₈^{0/-} 团簇具有贝壳状结构^[9]. 相比之下, 硼团簇阳离子从 B₁₆⁺ 开始经历由准平面向圆柱形结构的转变, 这一结论由离子迁移实验和理论计算得到验证^[10]. 这些研究结果表明只要尺寸 $n < 16$, 硼团簇均呈现平面或准平面构型. 最近一项重要突破性进展发现中性 B₉ 团簇具有七角双锥结构^[11], D_{7h} 对称性, 明显不同于阴离

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104102, 12464028)、广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2024A1515012298, 2023A1515012286)、广西核物理与核技术重点实验室 (批准号: NLK2022-06)、中央引导地方科技发展专项资金 (批准号: Guike ZY22096024) 和国家留学基金管理委员会 (批准号: 202308440460) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ljyan@gdou.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: Jean-Francois.Halet@univ-rennes.fr

子 B_6^- 的平面分子轮结构^[12,13]. 这是基于可调谐真空紫外自由电子激光器的阈值光电离技术实现, 也是实验上报到的首个具有三维构型的小尺寸硼团簇.

在硼团簇中引入富电子掺杂剂可有效缓解其电子匮乏特性, 从而增强结构多样性并促进形成新颖化学键合特性^[1,14]. 典型实例包括过渡金属掺杂形成的金属硼球烯^[15]、分子轮^[16,17]、夹心化合物^[18-20]、芳香性金属硼环^[21,22]、莫比乌斯芳香金属硼环^[23]及椅式结构^[24]等多种结构. 碱金属和碱土金属掺杂也可诱导形成具有独特几何构型与键合模式的硼基团簇, 包括以下两类代表性结构: 一是管状构型, 涵盖单环^[25]、双环^[25-28]、三环^[25,27]及四环硼模式^[29]; 二是夹心型复合物, 例如反夹心结构 (Be_2B_8 和 $Be_2B_7^-$)^[30]、三层夹心结构 (包括等电子团簇 $Na_6B_7^-$ 和 $Na_8B_7^+$ ^[31]、同轴结构 $Be_6B_{11}^-$ 和 $Be_6B_{10}^{2-}$ ^[32,33], 以及高对称性三层体系, 如 D_{6h} 对称的六方 $B_7Be_6B_7$ ^[34] 和 D_{5h} 对称的五角形 $Li_{10}Be_2B_5^-$ ^[35]). 此外, 还包括铍硼球烯 ($Be_4B_{12}^+$ 和 $Be_3B_{11}^-$)^[36,37]、指南针状结构 (Mg_2B_8)^[38]、多层团簇 ($Be_{2m}B_n$)^[39] 等. 然而, 在原子数目较少的硼基团簇中, 硼原子的排列仍主要呈现平面或准平面构型. 近期 Merino 等^[40] 理论研究发现 B_5H_5 的全局极小结构是三维硼构型, 即一个硼原子位于由其余 4 个硼原子构成的准平面之上. 该结构在能量上比最近邻平面异构体稳定 0.7 kcal/mol. 由此引出一个关键问题: 其他元素是否同样能够驱动小尺寸硼团簇形成稳定的三维结构? 若可行, 其成键特征如何? 遵循何种电子计数规则?

受此启发, 我们选择 Li_nB_6 ($n = 1-12$) 系列作为模型团簇, 其中锂作为掺杂剂主要是因为其强电子给体能力、最轻碱金属的简单电子结构及其作为典型简单金属的特性, 这均为研究提供了理想的切入点. 结合粒子群优化 (particle swarm optimization, PSO) 算法与密度泛函理论计算, 我们成功在理论上设计出立方结构的 Li_8B_6 团簇, 其具有预期的三维硼构型且异常稳定. 本文通过从相对能量、稳定性分析、能隙、电子结构等方面证实这一结论. 此外, 还进行了光谱特性模拟分析, 以助力后续实验验证.

2 计算方法

采用 CALYPSO 软件包中的 PSO 算法, 对

Li_nB_6 ($n = 1-12$) 团簇进行全局极小结构搜索^[41,42]. 该方法在给定化学组成与外部条件 (如压强) 下, 可有效预测团簇的稳定与亚稳态结构^[43-45]. 在结构搜索中, 对每种化学计量比分别采用两组参数组合: 一组的进化代数和种群规模分别设置为 50 和 100, 另一组为 30 和 30. 此组合既能确保团簇结构演化收敛, 也可兼顾可能存在的硼平面构型. 初始代结构在对称性约束下随机生成; 对于后续代, 60% 的结构通过 PSO 算法从前一代继承, 其余 40% 随机生成. 识别出的低能异构体均在 Gaussian 16 程序包^[46] 经 PBE0/6-311+G(d) 计算级别进行结构优化^[47]. 相对能量至少在 0.5 eV 范围内的异构体被保留用于后续分析. 频率计算证实所呈现的异构体均无虚频, 确认均是势能面上的真实极小点. 进一步, 基于 PBE0 优化的几何构型, 对所筛选异构体采用高精度 CCSD(T) 方法^[48] 计算相对能量, 并评估基组收敛性 (补充材料表 S1 (online)). 分子动力学模拟基于 QUANTUM ESPRESSO 软件包分别在 300 K, 600 K, 900 K 和 1000 K 执行^[49]. 分子轨道和光谱性质通过 Multiwfn 3.8 程序进行可视化分析^[50].

3 结果与讨论

3.1 几何结构及稳定性

根据我们的设想, Li_nB_6 ($n = 1-12$) 系列被选为模型团簇, 通过依次改变锂原子数量, 旨在寻找硼具有三维构型的低能异构体. 全局极小结构及其低能异构体分别展示于图 1 和补充材料图 S1 (online) (显示相对能量差至少在 0.50 eV 以内的异构体), 相应笛卡尔坐标见补充材料表 S2. 所有低能异构体按锂原子含量用罗马数字 i-xii 进行标记. 在每个化学计量组内, 异构体按 CCSD(T)/def2-TZVPPD 计算的相对能量升序排列.

详细分析 Li_nB_6 ($n = 1-12$) 最稳定异构体的几何结构, 揭示了 3 种硼构型: 平面/准平面、双层结构和八面体核. 在低锂含量 ($x = 1-4$) 时, 全局极小异构体中的 6 个硼原子呈现平面或准平面几何构型. 当锂含量增至 $x = 5-7$ 时, 基态硼结构采用双层模式, 即每层包含 3 个硼原子. 在 Li_7B_6 的前几个低能异构体中也发现了八面体 B_6 核, 即 $vii_3(C_s)$ 对称, 其几何结构的一个顶点位置明显缺失原子, 且能量比全局最小异构体高 0.05 eV. 对于

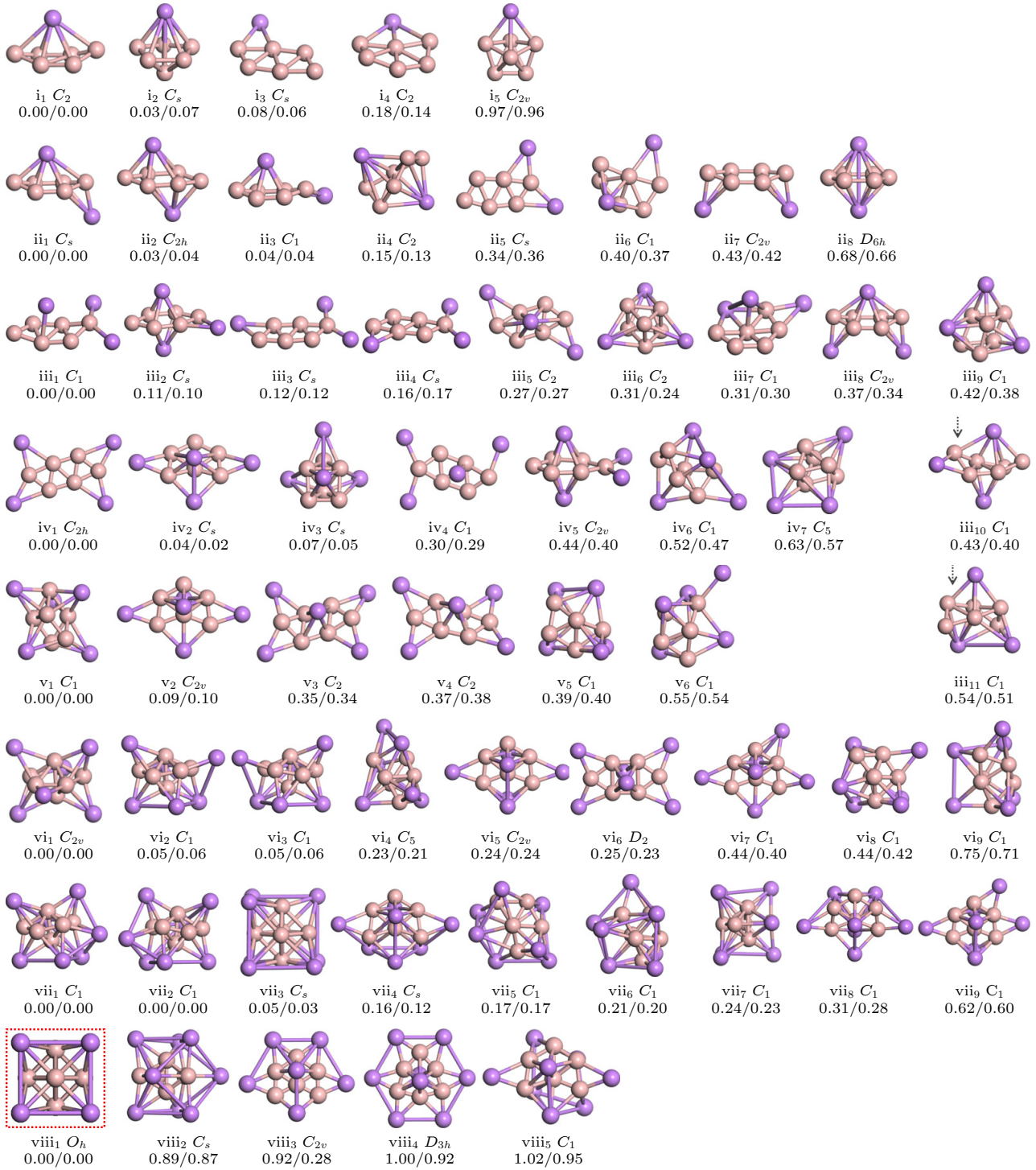


图 1 $Li_n B_6$ ($n = 1-8$) 低能异构体的几何结构, 点群对称性及相对能量 (左: CCSD(T)/def2-TZVPPD; 右: CCSD(T)/6-311+G(d); 能量单位: eV; 异构体 i_5 几何结构引自文献 [51])

Fig. 1. Geometric structures, point group symmetries, and relative energies (in eV) of the low-energy isomers of $Li_n B_6$ ($n = 1-8$) computed at the CCSD(T)/def2-TZVPPD (left) and CCSD(T)/6-311+G(d) (right) levels, structure of isomer i_5 from Ref. [51].

$Li_8 B_6$, 最稳定异构体具有 O_h 对称性, 由三维正八面体 B_6 核和立方 Li_8 外层构成. 新增的锂原子精确占据了先前空缺的顶点位置, 形成了高对称高稳定性的理想构型. 根据 CCSD(T)/def2-TZVPPD 计算的能量, 这种完美结构比具有平面硼排列的最

邻近异构体低 0.89 eV. 在 $Li_9 B_6$ 的最低能异构体 (ix_1 , C_s 对称) 中八面体 B_6 核得以保持. 相比之下, 添加的一个锂原子 (位于立方 $Li_8 B_6$ 框架的远端) 不仅破坏了整个体系的高对称性, 还将与最近邻最低能异构体的能量差距减小至 0.36 eV. 值得注意的

是, 其第 2 个低能异构体 (ix_2 , C_s 对称) 呈现出准平面 B_6 构型. 随着锂原子数继续增至 $x = 10-12$, 平面或准平面硼构型重新出现于最稳定的异构体中.

显然, Li_8B_6 的全局最小异构体 ($viii_1$, O_h 对称) 具有预期的几何结构. 如图 2 所示, 8 个锂原子构成立方骨架, 其每个顶点处占据一个锂原子, 在所形成的 6 个表面的中心位置稍微靠内侧处各分布着一个硼原子, 整个团簇可视为在立方锂晶格内包裹一个完美的 B_6 正八面体. 该构型基态为单重态, 基于 PBE0 计算的能量比三重态低 0.98 eV. 最小振动频率为 165 cm^{-1} , 满足 Hoffmann 等^[52] 提出的小分子稳定性标准 (要求最小值为 100 cm^{-1}), 进一步证实其高稳定性. 此外, 其能隙显著较大 (2.36 eV), 也与其卓越的稳定性相一致.

对于 O_h 对称性的 Li_8B_6 异构体, Li—Li 键长计算值为 3.08 \AA (图 2(a)), 较纯锂及大多数锂基团簇更长^[53]. B_6 核心内的 B—B 键长为 1.76 \AA , 与文献^[54,55] 报道的典型 B—B 键长 ($\sim 1.70\text{ \AA}$) 相符. Li—B 键长为 2.20 \AA , 与前期理论研究预测的 Li—B 键长范围 ($2.15-2.21\text{ \AA}$) 高度吻合^[56]. NBO 分析表明每个锂原子带 $+0.78\text{ |e|}$ 正电荷, 而每个硼原子带 -1.05 |e| 负电荷 (图 2(b)). 因此, 该团簇可通过形式表达式 $[Li_8]^{8+}[B_6]^{8-}$ 描述, 反映出从锂向硼的显著电子转移, 表明外层 Li_8 骨架与内层 B_6 核心之间相互作用具有强离子性. 相应地, Li—B 相互作用的 Wiberg 键指数 (Wiberg bond indices, WBIs) 接近于零, 证实了锂-硼层间以静电作用为主导. 相比之下, B—B 键的 WBI 达 0.69 (图 2(c)), 具有共价键特性, 而这一特征在 Li—Li 相互作用中完全缺失.

考虑到最稳定的 Li_8B_6 异构体具有拉长的 B—Li 与 Li—Li 键距、显著的电子转移以及可忽

略的 B—Li 键指数等, 这些指标均表明外层 Li_8 与内层 B_6 之间以静电相互作用为主导. 为此, 我们移除所有锂原子并保留其电荷, 从而设计了八面体 $[B_6]^{8-}$ 团簇. 该团簇具有 O_h 对称性和优异的稳定性: 单重基态能量较三重态低 1.47 eV , 最小振动频率达 425 cm^{-1} , 能隙为 2.88 eV . 此类高电荷且稳定的团簇极为罕见, 因为相同电荷间的静电排斥通常会导致结构的不稳定. 如补充材料图 S2 所示, 相邻硼原子间的键长为 1.83 \AA ($WBI = 0.73$), 次近邻硼原子间距为 2.58 \AA ($WBI = 0.65$), 显示出强共价键特性. 相应地, 在此基础上减少或增加一个电荷形成 $[B_6]^{7-}$ 和 $[B_6]^{9-}$, 其优化结构分别呈现 D_{4h} 和 O_h 对称性. 二者同样具有大的最小振动频率 (376 cm^{-1} 和 495 cm^{-1}) 及适中的能隙 (1.58 eV 和 1.19 eV), 暗示其高稳定性, 以及可能存在类似立方结构的锂硼复合物 (对应于 vii_3 和 ix_1). 由此可推断, 在最稳定的 Li_8B_6 团簇中, 锂原子主要作为硼核的电子给体以维持其八面体构型.

立方 Li_8B_6 异构体的高稳定性也可通过裂解能 (fragmentation energy, E_f) 进行评估, 代表在前驱团簇尺寸 $Li_{n-1}B_6$ 上添加一个锂原子所释放的能量. 该物理量可通过以下公式计算:

$$E_f(Li_nB_6) = E(Li_{n-1}B_6) + E(Li) - E(Li_nB_6),$$

式中, n 代表锂原子数目, 取值范围为 $1-12$. $E(Li_nB_6)$ 代表各尺寸团簇最稳定异构体的总能量, $E(Li_{n-1}B_6)$ 对应于从 Li_nB_6 中移除一个锂原子所形成的碎片总能量, $E(Li)$ 和 $E(B)$ 则分别表示孤立锂原子和孤立硼原子在自由状态下的总能量.

为清晰展示, E_f 值绘制于图 3 中. 随着锂原子数逐次增加, E_f 总体呈现下降趋势, 表明稳定性逐渐降低. 然而在 $n = 8$ 附近出现一个显著峰, 表明该特定尺寸下稳定性增强, 其几何构型是 O_h 对称

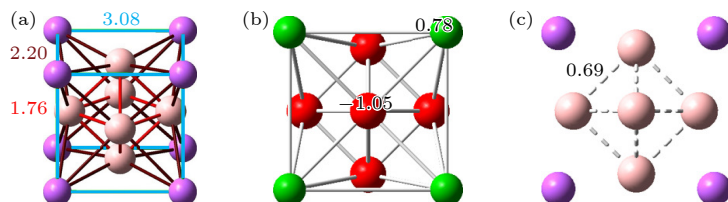


图 2 Li_8B_6 最稳定异构体的侧视图 (a) 与俯视图 (b); (c) 基于 PBE0/6-311+G(d) 的键参数分析; 键长单位为 \AA , 自然原子电荷单位为 $|e|$, Wiberg 键指数示于图中, 橙色为 B 原子, 紫色为 Li 原子

Fig. 2. Side view (a) and top view (b), (c) for the most stable isomer of Li_8B_6 , optimized at the PBE0/6-311+G(d) level, bond distances (in \AA), natural atomic charges (in $|e|$), and Wiberg bond indices are presented in (a)–(c), respectively, the atom color of B is orange, the atom color of Li is purple.

性的立方体且具有八面体硼核. 特别值得注意的是: 在添加一个锂原子后, 即 $n = 9$, 具有类似立方结构的异构体能量骤降, 随后在锂原子数为 10 时能量上升, 但其最稳定异构体已是准平面硼构型, 之后能量再度下降. 这一趋势反映了随着锂数目的变化, 体系中硼原子排列的三维与平面模式之间的竞争关系.

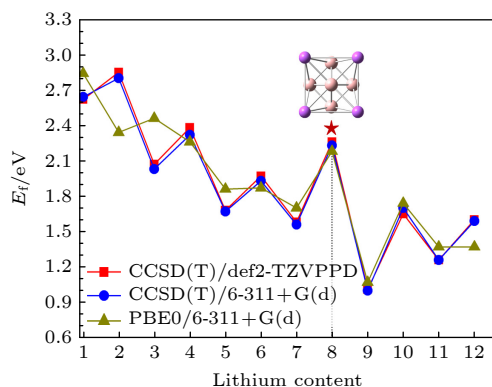


图 3 Li_nB_6 ($n = 1-12$) 最低能量异构体的裂解能 (E_f) 在 PBE0(橄榄色) 与 CCSD(T)(红色和蓝色) 计算级别下的对比
Fig. 3. Fragmentation energies (E_f) for the lowest-energy isomers of Li_nB_6 ($n = 1-12$) compared at the PBE0 (olive) and CCSD(T) (red and blue) level.

为进一步评估 Li_8B_6 团簇最稳定异构体的稳定性, 基于第一性原理, 在正则系综 (NVT) 条件下进行分子动力学模拟, 即模拟过程中保持原子数目 (N)、晶胞体积 (V) 及体系温度 (T) 恒定. 初始几何结构经 Gaussian 16 在 PBE0/6-311+G(d) 计算级别弛豫获得合理的初始构型. 在 QUANTUM ESPRESSO 软件包中执行从头算分子动力学模拟时, 平面波截断能设置为 499.0 eV; 电子自洽迭代的收敛标准为 1×10^{-4} eV/atom; 电子自洽迭代的最大步数设置为 100 步. 为提高计算效率, 采用实空间投影方法处理非局域赝势. 体系温度通过 Nose-Hoover 热浴进行精确控制, 确保系统在目标温度下达到热力学平衡并遵循玻尔兹曼分布. 为系统研究温度对体系结构和动力学行为的影响, 分别在 300 K, 600 K, 900 K 和 1000 K 温度下开展独立的模拟, 每个温度设置 1.0 fs 时间步长, 总时长为 20 ps. 如图 4 所示, 300 K 时均方根偏差维持在 0.150 Å 的低值, 立方 Li_8 骨架与八面体 B_6 核心均仅呈现微小结构波动, 表明该团簇具有高热力学稳定性. 在 600 K, 900 K 乃至 1000 K 的全程模拟中, 其均方根偏差分别增至 0.197 Å, 0.212 Å 和 0.278 Å,

但整个团簇的结构完整性依然能够保持, 其中 B_6 核变化较小, 锂的位置发生较为明显变化.

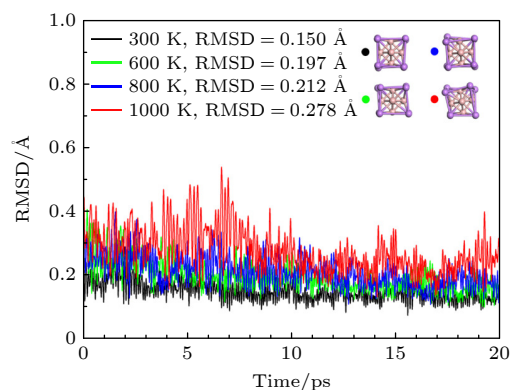


图 4 O_h 对称的 Li_8B_6 异构体在 300—1000 K 分子动力学模拟中超过 20 ps 的均方根偏差与几何演化
Fig. 4. Root-mean-square deviations (RMSDs) and geometric evolution of the O_h - Li_8B_6 cluster from molecular dynamics (MD) simulations at 300, 600, 900, and 1000 K over a 20 ps.

3.2 芳香性

研究表明笼状团簇的稳定性与其芳香性密切相关^[57]. 基于 O_h 对称性 Li_8B_6 团簇笼心位置进行核无关化学位移 (nucleus independent chemical

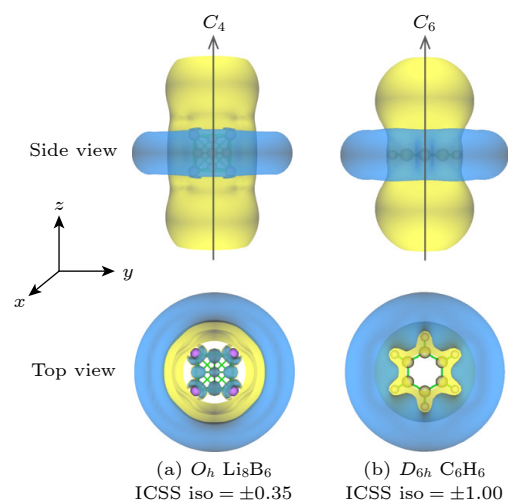


图 5 基于 NICS-ZZ 的等化学屏蔽表面 (ICSS) 对比图 (a) O_h 对称性 Li_8B_6 和 (b) D_{6h} 对称性 C_6H_6 ; 其中, Li_8B_6 的 C_4 轴与 C_6H_6 的 C_6 轴定义为垂直 z 轴, 黄色与蓝色区域分别代表化学屏蔽区与化学去屏蔽区

Fig. 5. Calculated isochemical shielding surfaces (ICSSs) of (a) O_h Li_8B_6 and (b) D_{6h} C_6H_6 , with the corresponding NICS-ZZ components indicated; the C_4 axis of Li_8B_6 and C_6 axis of C_6H_6 are designated as the z axis in vertical direction, the chemical shielding areas are indicated in yellow, while chemical deshielding areas are marked in blue.

shift, NICS) 计算结果显示, 其数值为 -38.43 ppm, 负值表明体系具有明确的三维芳香性, 电子离域效应也显著增强了结构的整体稳定性. 为了直观展示化学屏蔽效应, 图 5(a) 基于 NICS 的 ZZ 分量绘制了等化学屏蔽表面 (isochemical shielding surfaces, ICSS)^[58,59], 其中 z 轴方向设定为与 C_4 分子轴平行. 化学屏蔽区域表现为负的 NICS-ZZ 值, 包括笼内部以及锂原子立方盒子沿 z 轴向上延伸约 1.0 Å 的垂直空间, 图中以高亮黄色标示. 化学去屏蔽区域则呈带状, 沿垂直于 z 轴方向水平环绕于锂原子立方盒子周围, 对应正的 NICS-ZZ 值, 并以蓝色标示. O_h 对称性的 Li_8B_6 的 ICSS 分布特征与典型芳香性分子苯 (C_6H_6 , 图 5(b)) 相似, 进一步证实其具有芳香性. 值得注意的是, Li_8B_6 内部的原子位置处呈现蓝色 (去屏蔽区域), 这主要源于原子核自

身的强正电荷和局域电子云会产生显著的局域磁屏蔽响应, 从而掩盖了由整个体系电子离域产生的芳香性环流信号, 因此在 NICS 分析中表现为化学去屏蔽特征. 为避免原子核局域效应对整体磁屏蔽信号的干扰, 芳香性的评估重点关注原子之间的空间区域 (如笼心或环心).

3.3 电子结构

为阐明 O_h 对称性 Li_8B_6 异构体高稳定性的微观起源, 分析了其单电子能级及对应分子轨道 (molecular orbitals, MOs) 的空间分布. 如图 6(a) 所示, 基于节面结构分析提供了轨道特征的近似指认: 最低能态为非简并态, 在整个团簇中呈现离域分布, 具有 s 型对称性, 因此被认定为 1S 态; 随后 3 个分子轨道为三重简并组, 具有明显的 p 型特征; 接着

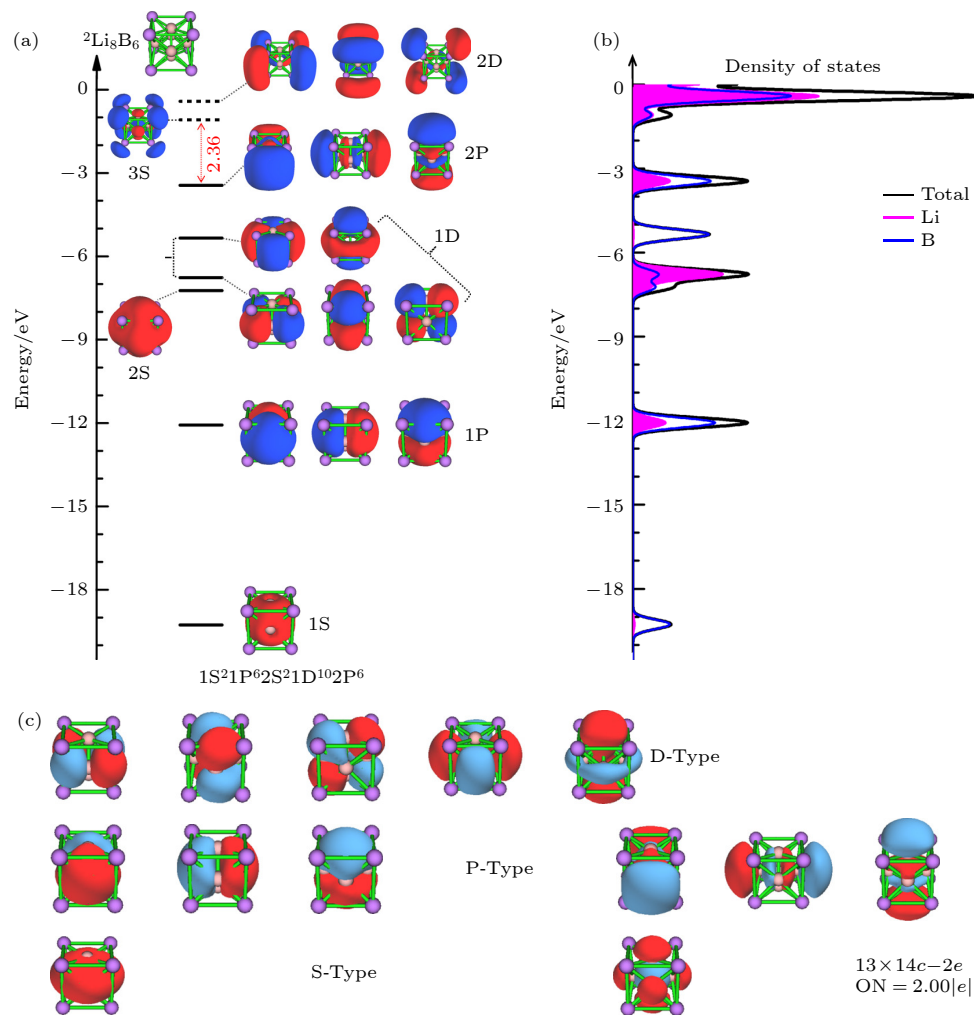


图 6 Li_8B_6 最稳定异构体的电子结构示意图 (a) 单电子能级与分子轨道, 其能隙以红色标示; (b) 总态密度与分波态密度; (c) AdNDP 键合模式及对应占据数

Fig. 6. Electronic structure of the most stable isomer Li_8B_6 with O_h symmetry: (a) One electron energy levels and MOs, the energy gap highlighted in red; (b) total and partial density of states; (c) AdNDP bonding patterns with corresponding occupation numbers (ONs).

出现另一个 s 型轨道,其特征是具有两个相位相反的球形层,为 2S 态;后续 5 个分子轨道展现出类似 d 型原子轨道特征,由于团簇的立方晶体场作用,这些轨道分裂为两组,基于 PBE0/6-311+G(d) 计算的能级差约 1.42 eV. 最高占据轨道 (highest occupied molecular orbitals, HOMOs) 呈现两个相位相反且均有一个节点的层状结构,归属于 2P 态;最低未占轨道 (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMOs) 具有 3 个球对称分层,确定为 3S 态. 因此, Li_8B_6 最稳定异构体的电子组态为 $1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}2\text{P}^6$, 对应于电子全填充的闭壳层结构. 进一步得到 HOMO-LUMO 能隙,其源于 2P 与 3S 态之间的能级差,数值为 2.36 eV. 该值显著大于其他立方超原子,例如 VNa_8 (0.69 eV)^[60] 和 VNa_8^- (0.42 eV)^[61], 甚至超过著名的非磁性 C_{60} (1.72 eV)^[62], 充分证明了该团簇的高稳定性. 即使保持类似立方几何结构,从理想构型中移除或添加一个锂原子均会导致能隙显著减小,分别降至 1.78 eV (异构体 vii₃) 和 1.47 eV (异构体 ix₁).

为进一步探究 Li_8B_6 最稳定异构体的电子结构与形成机制,对其轨道组成成分进行分析. 如图 6(b) 所示,占据轨道分布于 -19.27 — -3.44 eV 能量区间,其中 1S 和 $1\text{D}_{x^2-y^2, z^2}$ 轨道主要由硼原子构成,锂原子的贡献较弱,而其他占据的轨道硼原子和锂原子的贡献均很显著.

AdNDP 分析证实了 O_h 对称的 Li_8B_6 异构体具有完全离域的键合特性,13 个化学键均呈现 2.00 |e| 的占据数 (occupation number, ON), 对应总计 26 个有效价电子. 如图 6(c) 所示,其键合模式包含两个 14 中心-2 电子 (14-center-2-electron, 14c-2e) S 型键 (1S 与 2S)、六个 14c-2e P 型键 ($1\text{P}_x, 1\text{P}_y, 1\text{P}_z, 2\text{P}_x, 2\text{P}_y$ 和 2P_z) 以及 5 个 14c-2e D 型键 ($1\text{D}_{xz}, 1\text{D}_{yz}, 1\text{D}_{xy}, 1\text{D}_{x^2-y^2}$ 和 1D_{z^2}). 此类键合模式进一步表明其具有超原子分子壳层特性,遵循 26 电子规则 ($1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}2\text{P}^6$) 的封闭电子壳层结构. 此外,等电子八面体 $[\text{B}_6]^{8-}$ 团簇 (补充材料图 S3) 的键合模式及相应的分子轨道均与 Li_8B_6 最稳定的异构体具有显著相似性,这亦支持了锂作为电子给体稳定三维硼构型的作用.

3.4 红外与拉曼光谱模拟

为便于后续实验表征,对具有三维硼构型及超原子分子壳层特性的 Li_8B_6 异构体进行红外与拉

曼光谱的理论模拟. 需要指出的是,在主流的密度泛函理论和谐振子近似条件下,计算得到的振动频率通常存在偏高 (即蓝移) 的现象. 为校正该偏差,本领域广泛采用标准化处理方案,即对计算得到的频率乘以相应的校正因子得到校正值 ($\nu_{\text{校正值}} = \nu_{\text{计算值}} \times \text{校正因子}$)^[63,64]. 本文依据美国国家标准与技术研究院的计算化学对比与基准数据库,即 NIST CCCBDB 的推荐值,选用适用于 PBE0/6-311+G(d) 的校正因子 0.958, 并已将其统一应用于理论振动频率的校正中^[65]. 如图 7 所示,红外光谱谱形相对简单,在 514 cm^{-1} 和 818 cm^{-1} 处呈现两个显著的不对称红外活性峰,同时在 234 cm^{-1} 处存在一个较弱但明确的谱带. 值得注意的是,这 3 个振动模式均包含 3 个相互垂直且频率相同的振动分量: 最强峰对应 B_6 单元沿非相邻硼-硼连接轴方向的振动,其余两个峰可归因于锂原子的运动. 拉曼光谱在 460 cm^{-1} , 621 cm^{-1} 和 787 cm^{-1} 处显示 3 个较强峰,在 183 cm^{-1} 和 913 cm^{-1} 处有两个中等强度峰,并在 250 cm^{-1} 处观察到一个弱峰. 较弱的拉曼谱带主要与锂原子运动相关,而较强信号则主要来源于硼原子振动. 进一步分析表明, 460 cm^{-1} 和 913 cm^{-1} 处的拉曼模式对应于典型

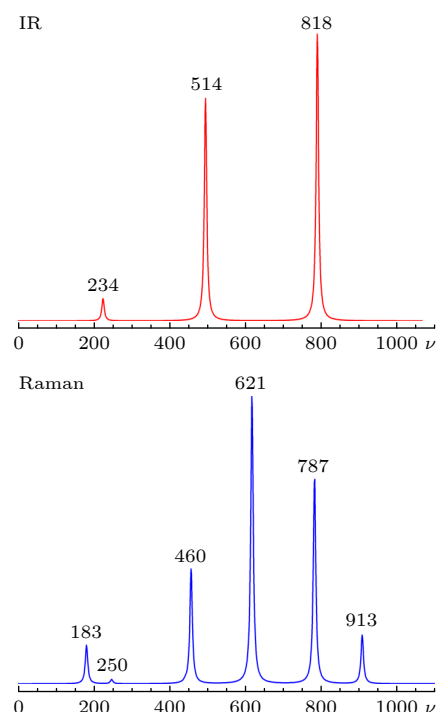


图 7 O_h 对称的 Li_8B_6 团簇基于 PBE0 模拟红外与拉曼光谱 (单位: cm^{-1})

Fig. 7. Simulated infrared and Raman spectra of O_h - Li_8B_6 at the PBE0 level, with the units of cm^{-1} .

的径向呼吸模——这是单壁空心硼纳米结构的特征谱带^[66]。250 cm⁻¹ 和 621 cm⁻¹ 处的拉曼峰均具有两种相同频率的振动模式, 可归因于空间相对的锂/硼原子沿其连接方向的相对运动; 而位于 183 cm⁻¹ 和 787 cm⁻¹ 的峰则各包含 3 个相互垂直的振动模式, 可解释为相邻锂/硼原子间的相对运动。

4 结 论

本文成功设计出具有 O_h 对称性的立方 Li_8B_6 团簇, 其中 8 个锂原子构成外层立方锂骨架, 每个表面的中心略微靠内位置由一个硼原子占据, 组成内层 B_6 核心。该结构的独特性主要表现在两个方面: 其一, 包含八面体 B_6 核心, 即具有小尺寸硼基团簇中罕见的三维构型; 其二, 展现出明确的超原子分子壳层特性。与已报道的立方超原子 (如 VCs_8 , VNa_8 和 VLi_8) 不同, 该构型具有结构化的多原子核而非单一中心原子。通过粒子群优化算法搜索和密度泛函理论计算, 该结构被确认为全局极小点。在 CCSD(T)/def2-TZVPPD 计算水平得到的能量较其他异构体至少低 0.89 eV。此外, 其裂解能 (2.26 eV) 超越邻近尺寸团簇, 且具有大 HOMO-LUMO 能隙 (2.36 eV), 进一步证实了其高稳定性。频率分析显示最低振动频率达 165 cm⁻¹, 且分子动力学模拟表明该结构在 1000 K 高温下仍保持完整, 体现了动力学与热力学稳定性。详细的分子轨道分析揭示了其闭壳层电子组态 ($1\text{S}^21\text{P}^62\text{S}^21\text{D}^{10}2\text{P}^6$), 这进一步增强了体系稳定性。本研究发现了一种具有卓越稳定性的新型团簇, 为基于团簇的组装材料提供了潜在构建单元。

参考文献

- [1] Jian T, Chen X, Li S D, Boldyrev A I, Li J, Wang L S 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3550
- [2] Li W L, Chen Q, Tian W J, Bai H, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Zhai H J, Li S D, Wang L S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12257
- [3] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3113
- [4] Zhai H J, Zhao Y F, Li W L, Chen Q, Bai H, Hu H S, Piazza Z A, Tian W J, Lu H G, Wu Y B, Mu Y W, Wei G F, Liu Z P, Li J, Li S D, Wang L S 2014 *Nat. Chem.* **6** 727
- [5] Chen Q, Li W, Zhao Y, Zhang S, Hu H, Bai H, Li H, Tian W, Lu H, Zhai H, Li S, Li J, Wang L 2015 *ACS Nano* **9** 754
- [6] Lipscomb W N 1977 *Science* **196** 1047
- [7] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [8] An W, Bulusu S, Gao Y, Zeng X C 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154310
- [9] Wang Y J, Zhao Y F, Li W L, Jian T, Chen Q, You X R, Ou T, Zhao X Y, Zhai H J, Li S D, Li J, Wang L S 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 064307
- [10] Oger E, Crawford N R M, Kelting R, Weis P, Kappes M M, Ahlrichs R 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 8503
- [11] Xu C Q, Wang T, Wang C, Dong X R, Zheng H, Zhao Y, Pan L L, Yang J, Zhang W, Wu G, Xie H, Li G, Li J, Jiang L, Yang X, Wang L S 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202419089
- [12] Zhai H J, Alexandrova A N, Birch K A, Boldyrev A I, Wang L S 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 6004
- [13] Pan L L, Li J, Wang L S 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 024302
- [14] Barroso J, Pan S, Merino G 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 1098
- [15] Chen T T, Li W L, Chen W J, Yu X H, Dong X R, Li J, Wang L S 2020 *Nat. Commun.* **11** 2766
- [16] Romanescu C, Galeev T R, Li W L, Boldyrev A I, Wang L S 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 9334
- [17] Galeev T R, Romanescu C, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 2101
- [18] Li W L, Chen T T, Xing D H, Chen X, Li J, Wang L S 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** E6972
- [19] Chen T T, Li W L, Li J, Wang L S 2019 *Chem. Sci.* **10** 2534
- [20] Burkhardt J, Li W L 2024 *Inorg. Chem.* **63** 18313
- [21] Cheung L F, Czekner J, Kocheril G S, Wang L S 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17854
- [22] Cheung L F, Kocheril G S, Czekner J, Wang L S 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 2820
- [23] Cheung L F, Kocheril G S, Czekner J, Wang L S 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 3356
- [24] Chen W J, Zhang Y Y, Li W L, Choi H W, Li J, Wang L S 2022 *Chem. Commun.* **58** 3134
- [25] Cui L J, Dong X, Liu Y Q, Pan S, Cui Z H 2023 *Inorg. Chem.* **63** 653
- [26] Dong X, Jalife S, Vásquez-Espinal A, Ravell E, Pan S, Cabellos J L, Liang W Y, Cui Z H, Merino G 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 4627
- [27] Dong X, Jalife S, Vásquez-Espinal A, Barroso J, Orozco-Ic M, Ravell E, Cabellos J L, Liang W Y, Cui Z H, Merino G 2019 *Nanoscale* **11** 2143
- [28] Hernández-Juárez G, Ravell E, Arcudia J, Zarate X, Cui Z H, Merino G, Barroso J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 17344
- [29] Dong X, Liu Y Q, Tiznado W, Cabellos-Quiroz J L, Zhao J J, Pan S, Cui Z H 2022 *Inorg. Chem.* **61** 14553
- [30] Cui Z H, Yang W S, Zhao L, Ding Y H, Frenking G 2016 *Angew. Chem.* **128** 7972
- [31] Wang Y J, Feng L Y, Zhai H J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18338
- [32] Guo J C, Feng L Y, Wang Y J, Jalife S, Vasquez-Espinal A, Cabellos J L, Pan S, Merino G, Zhai H J 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 10174
- [33] Feng L Y, Guo J C, Li P F, Zhai H J 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 22719
- [34] Dong X, Tiznado W, Liu Y Q, Leyva-Parra L, Liu X B, Pan S, Merino G, Cui Z H 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202304997
- [35] Yan L J, Liu J, Luo Y Z, Halet J F 2025 *J. Phys. Chem. A* **129** 3194
- [36] Dong X, Liu Y Q, Liu X B, Pan S, Cui Z H, Merino G 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202208152
- [37] Wang Y J, Feng L Y, Yan M, Zhai H J 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 2846
- [38] Wang Y J, Feng L Y, Guo J C, Zhai H J 2017 *Chem. Asian*

- J.* **12** 2899
- [39] Feng L Y, Wang K, Zhai H J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 25574
- [40] Hernández-Juárez G, Barroso J, Vázquez-Espinal A, Ortíz-Chi F, Tiznado W, Murillo F, Merino G 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 8089
- [41] Lv J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 084104
- [42] Tong Q, Lv J, Gao P, Wang Y 2019 *Chin. Phys. B* **28** 106105
- [43] Tian Y, Sun W, Chen B, Jin Y, Lu C 2019 *Chin. Phys. B* **28** 103104
- [44] Li S X, Chen D L, Zhang Z P, Long Z W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 193101 (in Chinese) [李世雄, 陈德良, 张正平, 隆正文 2020 物理学报 **69** 193101]
- [45] Chen Z J, Li H F, Xie Z M, Zhang Y H, Zheng H, Jiang K L, Zhang B, Zhang J M, Wang H Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 193601 (in Chinese) [陈子俊, 李慧芳, 谢圳明, 张勇航, 郑浩, 姜凯乐, 张博, 张家铭, 王怀谦 2024 物理学报 **73** 193601]
- [46] Gaussian <https://gaussian.com/gaussian/>
- [47] Adamo C, Barone V 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 6158
- [48] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
- [49] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [50] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [51] Yang Z, Yan Y L, Zhao W J, Lei X L, Ge G X, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2590 (in Chinese) [杨致, 闫玉丽, 赵文杰, 雷雪玲, 葛桂贤, 罗有华 2007 物理学报 **56** 2590]
- [52] Hoffmann R, Schleyer P, Schaefer III H F 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7164
- [53] Zhang M, Zhang J F, Feng X J, Zhang H Y, Zhao L X, Luo Y H, Cao W 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 13025
- [54] Kunstmann J, Quandt A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035413
- [55] He J L, Wu E D, Wang H T, Liu R P, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 015504
- [56] Tai T B, Nhat P V, Nguyen M T, Li S, Dixon D A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 7673
- [57] Boldyrev A I, Wang L S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 11589
- [58] Schleyer P, Maerker C, Dransfeld A, Jiao H, Hommes N 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 6317
- [59] Chen Z, Wannere C, Corminboeuf C, Puchta R, Schleyer P 2005 *Chem. Rev.* **105** 3842
- [60] Reveles J U, Clayborne P A, Reber A C, Khanna S N, Pradhan K, Sen P, Pederson M R 2009 *Nat. Chem.* **1** 310
- [61] Zhang X, Wang Y, Wang H, Lim A, Gantefoer G, Bowen K H, Reveles J U, Khanna S N 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4856
- [62] Gong X G, Zheng Q Q 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4756
- [63] Merrick J P, Moran D, Radom L 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11683
- [64] Alecu I M, Zheng J, Zhao Y, Truhlar D G 2010 *J. Chem. Theory Comput.* **6** 2872
- [65] The Scaling Factor of 0.958 for PBE0/6-311+G(d) Level, the Authoritative NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB) <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp> [2025-12-19]
- [66] Ciuparu D, Klie R F, Zhu Y, Pfeifferle L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3967

Li₈B₆: A theoretically predicted cubic superatom with an octahedral boron core*

LUO Yuanzheng¹⁾ YAO Aimin²⁾ GAUTIER Régis²⁾ YAN Lijuan^{1)2)†}
LIU Jun³⁾⁴⁾ HALET Jean-François^{2)‡}

1) (*College of Electronics & Information Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China*)

2) (*Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Centre National de la Recherche Scientifique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, University of Rennes, F-35000 Rennes, France*)

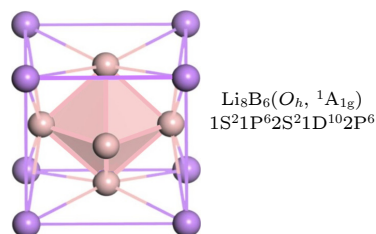
3) (*Guangxi Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

4) (*School of Physics Science and Technology, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

(Received 12 November 2025; revised manuscript received 19 December 2025)

Abstract

Three-dimensional (3D) boron configurations are scarce in small boron-based clusters. Herein, we employed the particle swarm optimization (PSO) algorithm to design a unique O_h -symmetric cubic Li₈B₆ structure, in which eight lithium atoms form a cubic framework centered by a B₆ octahedron. This geometry exhibits exceptionally high stability. Its fragmentation energy (E_f), computed at the CCSD(T)/def2-TZVPPD level, is 2.26 eV, at least 0.29 eV larger than that of adjacent lithium-boron complexes, such as Li₆B₆ (1.97 eV), Li₇B₆ (1.58 eV), Li₉B₆ (1.01 eV), and Li₁₀B₆ (1.65 eV). Moreover, a substantial energy gap of 2.36 eV (at PBE0 level) further contributes to its stability. Molecular dynamics (MD) simulations confirm the structural integrity of this cluster remains even at 1000 K, underscoring its remarkable thermal robustness. NBO analysis reveals significant electron transfer from the lithium framework to the boron core, suggesting that the global minimum structure can be conceptually represented by the formula [Li₈]⁸⁺[B₆]⁸⁻. Detailed electronic analysis shows that this cluster exhibits superatomic character, with the electronic configuration of 1S²1P⁶2S²1D¹⁰2P⁶. Our findings propose a strategy for constructing spatial architectures in small boron-based clusters and introduce a new member to the superatomic family.



Keywords: three-dimensional boron clusters, charge transfer, superatomic shell, density functional theory

DOI: [10.7498/aps.75.20251546](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251546)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251546](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251546)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104102, 12464028), the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant Nos. 2024A1515012298, 2023A1515012286), the Open Propprogram of Guangxi Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, China (Grant No. NLK2022-06), the Central Government Guidance Funds for Local Scientific and Technological Development of China (Grant No. Guike ZY22096024), and the China Scholarship Council (Grant No. 202308440460).

† Corresponding author. E-mail: [ljyan@gdou.edu.cn](mailto:ljian@gdou.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: Jean-Francois.Halet@univ-rennes.fr

Li_8B_6 : 理论预测的八面体硼核立方超原子

罗元政 姚爱民 GAUTIER Régis 闫丽娟 刘军 HALET Jean-François

Li_8B_6 : A theoretically predicted cubic superatom with an octahedral boron core

LUO Yuanzheng YAO Aimin GAUTIER Régis YAN Lijuan LIU Jun HALET Jean-François

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 070704 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251546

CSTR: 32037.14.aps.75.20251546

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251546>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的单电荷转移截面

Single charge transfer cross sections of $\text{He}^+-\text{H}_2\text{O}$ collisions

物理学报. 2025, 74(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251230>

P掺杂 LiNH_2 团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH_2 clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

稀土掺杂硼团簇 (RE = La, Sc; $n = 6, 8$) 的几何及电子结构

Geometry and electronic structures of rare earth-doped boron-based clusters (RE = La, Sc; $n = 6, 8$)

物理学报. 2024, 73(19): 193601 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240962>

低能区 N^{3+} 离子与He原子碰撞电荷转移截面研究

Charge transfer cross sections of collisions of N^{3+} ions with He atoms in low energy region

物理学报. 2025, 74(15): 152501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250581>

官能团层间掺杂对双层石墨烯界面结构及其电子态调控

Effects of interlayer doping with functional groups on structural stability and electronic structure of bilayer graphene

物理学报. 2026, 75(4): 152501 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251388>

Au/ $\text{CeO}_2(111)$ 表面吸附的电荷转移特性

Charge transfer characteristics of Au adsorption on $\text{CeO}_2(111)$ surface

物理学报. 2025, 74(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>