

三维硼基纳米转子 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)的理论研究

闫苗, 晋博, 高燕, 冯林雁, 张先廷, 苗常青, 王迎进*

(忻州师范学院 化学系, 山西 忻州 034000)

摘要: 基于第一性原理计算方法, 在PBE0/6-311+G(d)等级系统性研究了 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)三元硼基纳米团簇。计算结果显示, B_7Mg_2M 团簇全局极小结构是由 Mg_2 单元、 B_7 轮和M原子耦合形成的三维层状结构, Mg_2 单元在 B_7 轮上方自由旋转, 在耦合簇单、双和微扰三激发方法(Coupled Cluster Singles Doubles Perturbative Triples, CCSD(T))水平下转动能垒为 $0.53 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 是一个新的三维立体硼纳米转子。 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)团簇可以描述为 $[Mg_2]^{2+}[B_7]^{3-}[M]^+$ 电荷转移复合物, $[Mg_2]^{2+}-[B_7]^{3-}-[M]^+$ 之间主要存在的是静电作用。成键分析表明体系具有 $6\sigma/6\pi$ 双重芳香性, 等化学屏蔽表面分析进一步验证了这一特性。其中, $6\sigma/6\pi$ 离域电子促使 Mg_2 单元能在 B_7 分子轮上方实现超低阻旋转, 400 K下的分子动力学模拟验证了这一结构流变特性, 该研究为三维立体硼基纳米转子的设计提供了理论依据。

关键词: 硼基纳米团簇; 纳米转子; 化学成键; 双重芳香性; 第一性原理计算

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 0253-2395(2025)05-1017-08

Theoretical Study on Three-dimensional Boron-based Nanorotors B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)

YAN Miao, JIN Bo, GAO Yan, FENG Linyan, ZHANG Xianting, MIAO Changqing, WANG Yingjin*

(Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, China)

Abstract: Metal-doped boron clusters provide a fertile platform for the rational design and exploration of boron-based nanorotors, offering new opportunities to research molecular dynamics and rotational behaviors. Based on first-principles calculations, we theoretically investigated B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$) ternary boron-based nanoclusters at the PBE0/6-311+G(d) level. The results show that the global minimum structure of B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$) adopts a three-dimensional layered structure, where the Mg_2 unit undergoes free rotation above the B_7 wheels with an ultralow rotational barrier of $0.53 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ at the CCSD(T) level, representing a new three-dimensional boron-based nanorotors. Natural bond orbital (NBO) analysis indicates that these system can be characterized as a $[Mg_2]^{2+}[B_7]^{3-}[M]^+$ charge-transfer complex, primarily stabilized by electrostatic interactions. Chemical bonding analyses reveal that the B_7Mg_2M structures possess 6σ and 6π double aromaticity, where the delocalized electrons facilitate structural fluxional behavior. Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations at 400 K confirm the fluxional behavior, demonstrating complete rotational cycles.

Key words: boron-based nanoclusters; nanorotors; chemical bonding; double aromaticity; first-principles calculations

收稿日期: 2025-05-24; 接受日期: 2025-07-07

基金项目: 山西省自然科学基金(202403021222334; 202403021212035); 山西省高等学校科技创新项目(2022L464)

作者简介: 闫苗(1992-), 女, 山西太原人, 博士, 讲师, 研究方向为计算化学。E-mail: yanmiao@xztu.edu.cn

* 通信作者: 王迎进(WANG Yingjin), E-mail: yjwang@xztu.edu.cn

引文格式: 闫苗, 晋博, 高燕, 等. 三维硼基纳米转子 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)的理论研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025, 48(5): 1017-1024. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025087.

0 引言

分子纳米转子的设计与调控是当前纳米科技领域的重要挑战。在这一研究方向中,硼基纳米团簇因其特殊的键合特性而备受关注^[1]。硼原子的缺电子性使其倾向于形成多中心离域键^[2-3],这种特殊的成键方式除了衍生出各种芳香性特性^[4-6]外,还致使硼团簇中出现结构流变现象^[7-14],这为设计高性能分子纳米转子提供了理想平台。

Huang 等于 2010 年报道了具有双重 π 芳香性的 B_{19}^- ^[7] 纳米团簇,该体系呈现类环烯结构特征。Merino 及其课题组发现 B_{19}^- 核心 B_6 环可相对于外围 B_{13} 骨架实现无势垒旋转,这种类马达运动机制使其被命名为"汪克尔(wankel)"分子马达^[8]。这一发现突破了传统结构稳定性的理论框架,为硼基纳米转子研究开辟了方向。2016 年,通过高分辨红外光解离(Infrared Photodissociation, IR-PD) 光谱,Asmis 在 B_{13}^+ ($B_3@B_{10}^+$) 团簇中观测到 B_3 内环与 B_{10} 外环间的流变行为,特征振动模式的变化为结构流变提供了直接证据^[9-10]。后续研究发现,此类流变现象在 $B_{11}^{-/0}$ ($B_2@B_9^{-/0}$)^[11]、 B_{15}^+ ($B_4@B_{11}^+$)^[12]、 B_{18}^{2-} ($B_6@B_{12}^{2-}$)^[13] 以及 B_{20}^{2-} ($B_6@B_{13}^{2-}$)^[14] 等多种平面或准平面硼团簇中存在。2019 年, Yan 等提出了"流变键"理论为这一现象提供了理论解释^[15]。尽管这些研究揭示了硼团簇的多样化流变性,但以上体系均局限于二维平面或准平面结构,对于三维立体硼基纳米团簇,是否存在类似纳米转子?

金属掺杂已被证明是调控硼团簇理化性质的有效策略^[16-23]。金属原子凭借其独特的电子构型和原子半径差异,与硼团簇配位后可显著调控其电子分布和键合相互作用,进而诱导结构重构,这为开发三维立体硼基纳米转子提供了新的研究机遇。碱金属和碱土金属因其较小的电负性,成了理想的掺杂金属。Wang 团队在 2017 年通过理论计算预测了具有指南针特性的 Mg_2B_8 团簇,其中 Mg_2 单元悬浮于 B_8 基盘上方自由旋转^[24]。2019 年, Li 课题组发现了具有结构流变特性的半三明治型 MB_{18}^- ($M=K, Rb, Cs$) 团簇^[25]。这些体系均呈现金属-硼配体的双层空间排布特性,是双层结构转子,但是这些双

层结构转子往往只能实现单一旋转模式,难以满足复杂分子机器对多模式运动的需求。

三层结构的设计在一定程度上解决了这一问题。2017 年, Guo 等报道了具有双动态模式流变特性的同轴三层三明治结构 $Be_6B_{11}^-$ 纳米团簇,中间层 B_{11} 环会围绕上下层 Be_3 核进行自由旋转^[26]。后续发展的 Li_4B_7 ^[27]、 Al_2B_8 ^[28]、 Na_5B_7 ^[29]、 $Na_6B_7^-$ ^[30] 等体系进一步丰富了三层转子的结构类型,然而,这些已报道的体系均局限于单一碱金属或碱土金属掺杂。当碱金属和碱土金属同时掺杂时,硼基纳米团簇会表现出怎样的结构特征和动态行为? 基于此,本文系统研究了碱金属和碱土金属同时掺杂的三层硼纳米转子 B_7Mg_2M ($M=Li, Na, K$) 团簇的几何结构、化学键合特性及动力学流变行为。这不仅将三维立体硼基纳米转子体系拓展到三元团簇体系,同时也为设计新型纳米转子提供了多元掺杂的新思路。

1 理论方法

基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT), 采用 CK (Coalescence-Kick)^[31] 和 TGmin2^[32] 全局搜索算法对 B_7Mg_2M ($M=Li, Na, K$) 团簇进行全局搜索。结合人工手工搭建,每个体系在势能面扫描中约 3 000 个驻点。采用 PBE0/6-311+G(d)^[33-34] 等级对所得低能量异构体进行几何优化和振动频率分析,确保获得势能面上的极小点结构。选取前 20 个低能量异构体,采用耦合簇单、双和微扰三激发方法(Coupled Cluster Singles Doubles Perturbative Triples, CCSD(T))/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d)^[35-36] 等级进行单点能计算,以获得更准确的相对能量。在 PBE0/6-311+G(d) 等级下利用自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO) 6.0^[37] 程序对各体系进行自然电荷和韦伯键级分析。使用 CP2K^[38] 程序,在 PBE/DZVP 理论水平下对 B_7Mg_2M ($M=Li, Na, K$) 体系进行 30 ps 的玻恩-奥本海默分子动力学(Born-Oppenheimer Molecular Dynamics, BOMD) 模拟,时间步长设为 1 fs。通过正则分子轨道(Canonical Molecular Orbitals, CMOs) 和自适应自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP)^[39] 方法

解析化学键特性。运用Multiwfn 3.9^[40]程序进行等化学屏蔽表面(Isochemical Shielding Surface, ICSS)^[41]分析以评估体系芳香性。所有电子结构计算均通过Gaussian 09^[42]程序完成,采用VMD 1.9.3^[43]软件实现CMO、AdNDP和ICSS结果的可视化处理。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

基于TGmin2和CK全局搜索结合手工搭建,在 B_7Mg_2Li 势能面上共探寻约3 000个驻点。采用PBE0/6-311+G(d)等级对所得低能异构体进行几何优化,并对前二十个低能量异构体在CCSD(T)/6-311G(d)//PBE0/6-311+G(d)等级进行更精确单点计算。这两种等级共同证实由 Mg_2 单元、Li原子和 B_7 轮耦合成具有 C_{2v} (1A_1)对称性三维层状结构为团簇全局极小(Global Minimum, GM)结构(图1(a)), Mg_2 单元与Li原子分别位于 B_7 轮平面两侧,其中 Mg_2 单元垂直于 B_7 轮的 B_3 - B_6 方向。由图S1可知, B_7Mg_2Li 其他异构体在CCSD(T)水平上比GM结构高 $10.84 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上,说明GM结构在其势能面上具有显著稳定性,且易于与其他构型区分。基于PBE0/6-311+G(d)等级对GM结构进行振动频率分析,发现在 40.88 cm^{-1} 处有一个低频振动模式。该模式引起 Mg_2 单元在 B_7 轮平面上方实现超低阻旋转,转动方向与 B_7 轮平面切向相反。沿此振动模式方向,旋转 30° ,可得过渡态(Transition State, TS)结构(图1(b)),此时 Mg_2 单元平行于 B_7 轮的 B_2 - B_5 方向。通过内禀反应坐标(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)分析确认该TS结构,其仅显示一个虚频($42.00i \text{ cm}^{-1}$),对应 Mg_2 单元在 B_7 轮上方的左右摇摆振动。这一振动特征表明 Mg_2 单元悬浮于 B_7 轮上方可实现超低阻旋转,并在势能面两侧形成两个等价的GM结构。GM和TS结构的优化笛卡尔坐标详见支持信息表S1。GM与TS之间的低频振动特征共同构成了 Mg_2 单元旋转的动力学通道。CCSD(T)水平计算显示GM与TS间的能垒仅为 $0.53 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在400 K条件下进行的30 ps Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD)模拟直接观测到 Mg_2 单

元相对于 B_7 轮的持续旋转,这一结果充分证实了 B_7Mg_2Li 体系的结构流变特性。在相同理论水平下,计算了掺杂Na原子和K原子形成的 B_7Mg_2Na 和 B_7Mg_2K 团簇,发现其也存在类似的三维层状GM和TS结构(如图S2和S3所示)。鉴于 B_7Mg_2M ($M=Li, Na, K$)结构相似,本文主要讨论 B_7Mg_2Li 团簇。

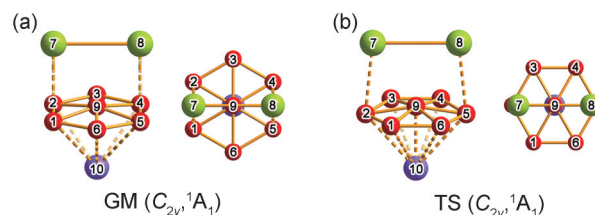


图1 在CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d)等级下优化的 B_7Mg_2Li 团簇全局极小结构(GM)(a)与过渡态结构(TS)(b)的正视图和俯视图

Fig. 1 Optimized global minimum (GM) (a) and transition state (TS) (b) structures of B_7Mg_2Li cluster at CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d) level. Both top and side-views are depicted

2.2 键长、键级和电荷分析

为系统解析 Mg_2 单元、Li原子与 B_7 轮之间的相互作用,基于PBE0/6-311+G(d)等级,对 B_7Mg_2Li 团簇的GM和TS结构进行键长分析、Wiberg键级计算以及自然电荷布居(NBO)分析。 B_7Mg_2Li GM结构键长如图2(a)所示,外围与径向B-B键长相近。 B_7 轮外围骨架的B-B键长范围为 $1.61 \text{ \AA} \sim 1.64 \text{ \AA}$,径向B-B键长为 1.63 \AA ,这些键长介于典型B-B单键(1.70 \AA)与B=B双键(1.56 \AA)之间,表明B-B键具有较强共价单键特征。 $Mg-Mg$ 键长为 2.77 \AA ,与典型 $Mg-Mg$ 共价键长(2.78 \AA)几乎一致,这表明 Mg_2 单元内存在强共价相互作用。此外, Mg_2 单元与 B_7 轮间的 $Mg-B$ 键长为 2.49 \AA ,Li原子与 B_7 轮中心B原子的Li-B键长为 2.08 \AA ,略大于典型的 $Mg-B$ 键和Li-B键长,表明 $Mg-B$ 和Li-B键的共价特征稍弱。Wiberg键级指数(Wiberg Bond Indices, WBIs)分析表明(图2(c)),在GM结构中, B_7 轮外围B-B键WBIs值为 $1.25 \sim 1.35$,这表明外围B骨架不仅存在定域 $2c-2e$ B-B σ 键,还具有显著的离域键特征。 B_7 分子轮内外环间B-B键WBIs值为 $0.61 \sim 0.67$,证实了环间共价键的存在。 Mg_2 单元间 $Mg-Mg$ 键的WBIs值为 0.64 ,

与典型Mg—Mg共价单键键级相符。值得注意的是, Mg₂单元与B₇轮间键的WBIs值为0.05~0.07, Li原子与B₇轮间的WBIs值更低(0.01~0.02), 这些较低的WBIs值表明B₇轮与Mg₂单元及Li原子间主要呈现的是离子键特征。NBO电荷分析(图2(e))显示, 在GM结构中, 所有B原子均呈现负电荷(-0.21至-0.56 |e|), 而Mg(+0.83 |e|)和Li(+0.94 |e|)原子带正电荷, 形成明显的电荷分层结构: 正电性Mg₂单元-负电性B₇轮-正电性Li原子。这种电荷互补分布通过静电相互作用显著增强了体系稳定性。具体而言, Mg原子的电子构型为[Ne]3s^{1.11}3p^{0.06}, 对应的净电荷 $q_{\text{Mg}} = +0.82$ |e|, 表明每个Mg原子向B₇轮转移约1个电子; Li原子的电子构型为[He]2s^{0.03}2p^{0.03}, 净电荷 $q_{\text{Li}} = +0.94$ |e|, 意味着其价电子几乎完全转移至B₇轮。综合分析表明, Li原子和Mg₂单元与B₇轮之间的相互作用主要表现为电荷转移, 最终形成[Mg₂]²⁺[B₇]³⁻[Li]⁺电荷转移复合物。基于GM结构分析, 我们进一步研究了其过渡态(TS)结构。研究发现, TS结构的键长参数、键级分布及电荷布居与GM表现出高度相似性, 因此, 本文主要讨论GM结构的键合特征。

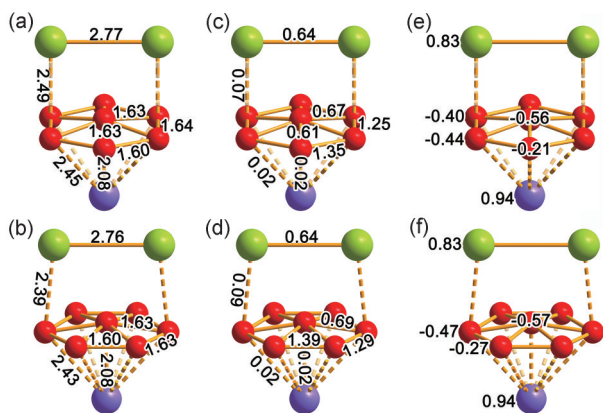


图2 团簇B₇Mg₂Li GM和TS在PBE0/6-311+G*水平下的键长(a) (b)、键极(c) (d)和电荷分布(e) (f), 键长单位为Å
Fig. 2 Bond distances (a) (b), Wiberg bond indices (c) (d), and nature charge (e) (f) of the global minimum structure (GM) and transition state structure (TS) of cluster B₇Mg₂Li at the PBE0/6-311+G* level, with bond distances indicated in Å

2.3 自然键轨道和化学成键分析

为深入解析B₇Mg₂Li团簇的稳定性机制与流变特性, 我们系统分析了其分子轨道。该团

簇包含26个价电子(13对), 基于轨道特征差异可划分为4个电子亚组, 其定量化轨道成分数据列于表S2中。

如图3(a)所示, 第一亚组包含六个轨道, 这六个轨道主要成分为B 2s/2p轨道, 6个轨道严格遵循节点数随能级递增的构造规律。通过轨道定域化, 这六个轨道可转化为B₇轮外围的6个2c-2e B—B σ键。第二亚组(图3(b))由三个离域σ分子轨道(HOMO-2、HOMO-4和HOMO-6)构成。轨道成分分析显示, B的2s/2p杂化轨道占据主导地位(轨道贡献分别为96.6%、84.0%和94.5%), 而Mg和Li的轨道贡献几乎可忽略不计。这三个轨道可容纳6个σ电子, 符合Hückel芳香性判据(4n+2, n=1), 表明体系具有显著的6σ电子芳香性。第三亚组(图3(c))形成离域π分子轨道框架。其中HOMO-1、HOMO-3和HOMO-9的B 2s/2p轨道贡献分别为91.9%、93.2%和91.3%。该π电子体系同样满足Hückel规则(4n+2, n=1), 证实了6π电子芳香性的存在。因此B₇Mg₂Li表现出σ-π双重芳香性特征。最后一个亚组为HOMO轨道(图3(d)), 其89.4%来源于Mg原子轨道, 与之相比, 来自B₇轮的2s/2p原子轨道占比很小(10.3%), 可被认为Mg₂单元间的定域σ键。

自适应自然密度划分(AdNDP)方法可描述化学键的定域特性, 我们采用AdNDP方法对GM和TS结构进行系统的化学成键分析(图4), 分析结果表明GM与TS结构具有完全一致的键合模式: Mg₂单元内存在一个强定域2c-2e σ键(占据数: 1.96 |e|); B₇轮外围形成6个2c-2e B—B σ键(占据数: 1.89-1.89 |e|); 此外, 还存在三个离域7c-2e σ键和三个7c-2e π键。此结果与上述自然键轨道分析结果高度吻合, 共同证实了B₇Mg₂Li的6σ/6π双重芳香性特征。值得注意的是, 未检测到Li原子与B₇轮或Mg₂单元与B₇轮之间的共价键, 进一步支持其[Mg₂]²⁺[B₇]³⁻[Li]⁺电荷转移复合物的本质。B₇Mg₂Li中离域σ/π电子云形成的电子离域通道是产生流变特性的关键因素, 使得Mg₂单元能够在B₇轮上方实现几乎无阻旋转。

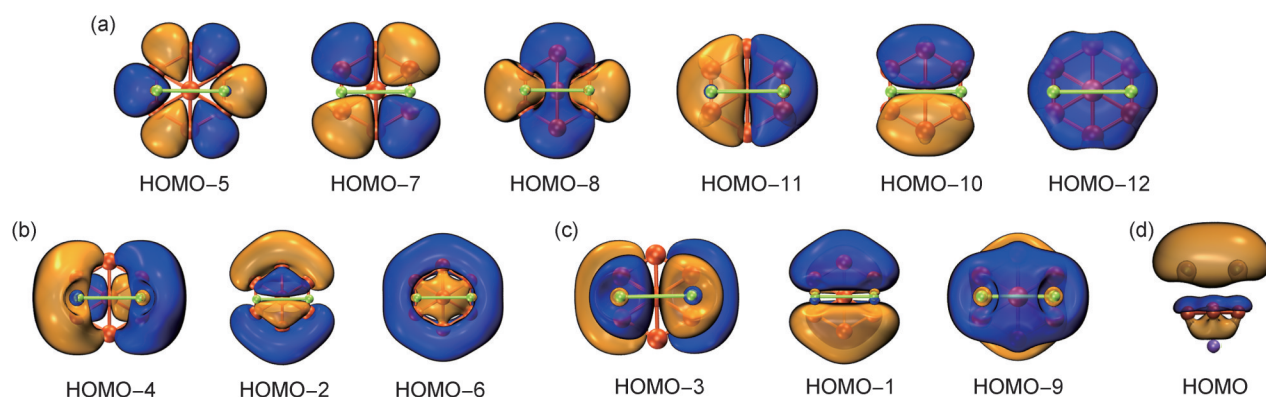


图3 团簇 B_7Mg_2Li GM 在 PBE0/6-311+G(d) 等级下的正则分子轨道图

(a) 7 个外围 B 骨架 2c-2e σ 成键轨道; (b) 3 个离域 σ 轨道; (c) 3 个离域 π 轨道; (d) 1 个 Mg-Mg 2c-2e σ 成键轨道

Fig. 3 Canonical molecular orbitals of GM B_7Mg_2Li cluster at the PBE0/6-311+G(d) level

(a) Seven 2c-2e B-skeleton σ CMOs along the periphery; (b) Three delocalized σ CMOs; (c) Three delocalized π CMOs; (d) One 2c-2e σ CMOs for Mg-Mg

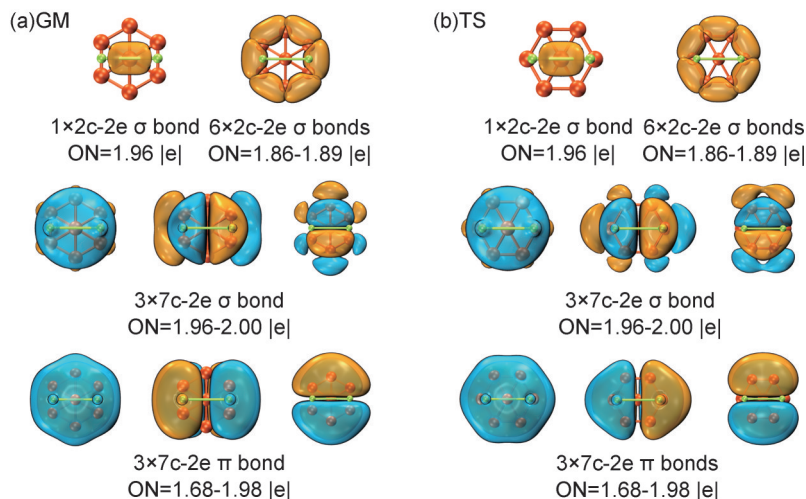


图4 团簇 B_7Mg_2Li GM 和 TS 结构的 AdNDP 成键分析图及对应占据数 (ON 值)

Fig. 4 AdNDP bonding patterns of the B_7Mg_2Li GM and TS structures with occupation numbers (ONs)

2.4 等化学屏蔽表面分析

为定量表征体系的芳香性特征, 采用 Multiwfn 3.8 程序计算等化学屏蔽表面 (Isochemical Shielding Surface-zz, ICSS-zz), 系统分析 B_7Mg_2Li 在三维空间的磁屏蔽效应。如图 5 所示, 黄色等值面表示屏蔽区 (磁屏蔽值为正值), 绿色等值面表示去屏蔽区, 磁屏蔽值与核独立化学位移 (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS) 值符号定义相反。与 C_6H_6 类似, B_7 环的垂直方向被屏蔽区 (黄色) 完全包裹, 而环平面附近呈现去屏蔽区 (绿色)。这种空间磁屏蔽分布特征表明 B_7Mg_2Li 分子内部磁屏蔽效应显著, 其离域电子在环平面内的运动模式与苯环相似, 展现出显著的芳香性特征。

2.5 分子结构流变分析

为系统研究 B_7Mg_2Li 团簇的流变机制, 我们构建了其势能面上的旋转路径图 (图 6)。该过程显示: 以 GM_1 构型为初始态, Mg_2 单元沿 40.88 cm^{-1} 振动软模矢量方向旋转, 克服 $0.53\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒顺时针旋转 30° 到达过渡态 TS_1 , 此时 Mg_2 单元平行于 B_7 轮的 B_2-B_5 方向。继续顺时针旋转 30° 到达 GM_2 构型, 此过程中 B_7 轮相对于 Mg_2 单元累计旋转 60° 。重复该步骤六次可完成 360° 旋转周期, 使体系恢复初始构型 GM_1 。

在 400 K 条件下进行的 30 ps Born-Oppenheimer 分子动力学 (BOMD) 模拟可直接观测到 Mg_2 单元绕 B_7 轮持续旋转运动, 确证了该团

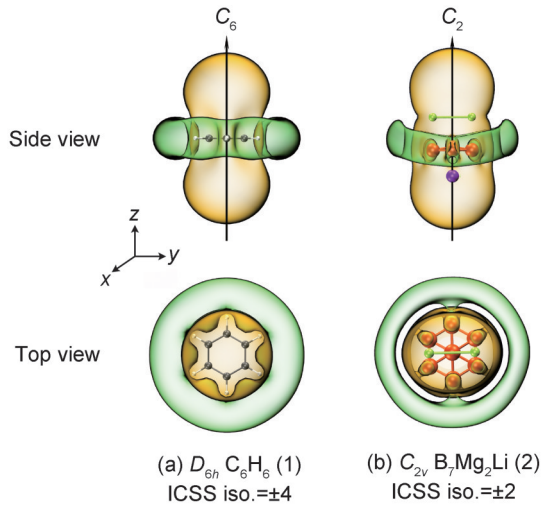


图5 团簇 B_7Mg_2Li 等化学屏蔽表面(ICSS-zz)图及其ICSS值

(其中绿色为去化学屏蔽区,黄色为化学屏蔽区。)

Fig. 5 The iso-chemical shielding surfaces (ICSS-zz) diagram and its iso-values of the B_7Mg_2Li cluster (The green areas represent the de-shielding regions, while the yellow areas denote the shielding regions.)

簇的结构流变特性。同等条件下对 B_7Mg_2Na 和 B_7Mg_2K 的模拟也观察到类似的旋转行为。但由于碱金属的尺寸效应,掺杂Li原子、Na原子和K原子的能垒会有微弱差距,分别为0.53、0.53和0.72 kcal·mol⁻¹。

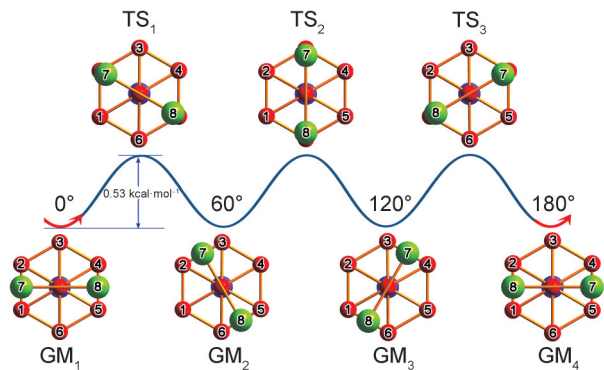


图6 团簇 B_7Mg_2Li 结构演化过程(假设 Mg_2 单元悬浮在 B_7 轮上顺时针旋转)

Fig. 6 Structural evolution of the B_7Mg_2Li cluster (illustrating the clockwise rotation of the Mg_2 unit suspended above the B_7 wheel)

2.6 红外和拉曼光谱分析

理论计算与振动光谱结合已被证实为表征团簇结构有效手段。为了便于进一步未来实验表征,基于PBE0/6-311+G(d)等级模拟了 B_7Mg_2Li 的红外(IR)和拉曼(Raman)振动光

谱(图7)。红外光谱(图7(a))显示多数振动模式强度较弱,四个显著的红外特征峰分别位于96(b_2) cm⁻¹、156(b_1) cm⁻¹、288(b_1) cm⁻¹和627(a_1) cm⁻¹处,其中96(b_2) cm⁻¹峰和156(b_1) cm⁻¹峰均对应 Mg_2 单元和Li原子相对于 B_7 轮的平行振动,288(b_1) cm⁻¹处峰来源于Li原子相对于 B_7 轮进行摇摆振动,627 cm⁻¹处的最强吸收峰归属为 B_7 轮中心B原子与Li原子间的伸缩振动。拉曼光谱(图7(b))显示三个主要特征峰:252(a_1) cm⁻¹、627(a_1) cm⁻¹和912(a_1) cm⁻¹。252 cm⁻¹峰对应于B-B键和B-Li键的耦合振动模式,同时包含 Mg_2 单元相对于 B_7 轮的伸缩振动,其中912 cm⁻¹峰可归属为团簇的呼吸振动模式。这些特征振动峰为实验鉴定 B_7Mg_2Li 团簇提供了明确的指纹谱图。

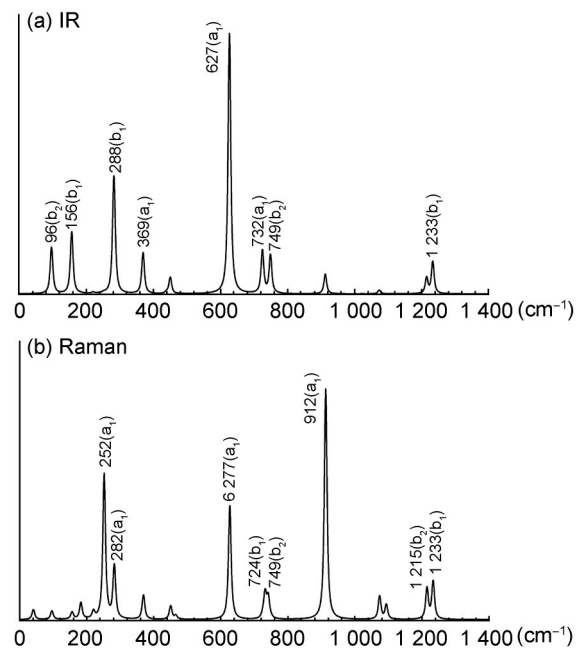


图7 团簇 B_7Mg_2Li 在PBE0/6-311+G*水平下的红外光谱(IR)和拉曼光谱(Raman)图

Fig. 7 Simulated (a) IR and (b) Raman spectra of B_7Mg_2Li cluster at PBE0/6-311+G* level

3 结论

本论文通过第一性原理计算系统揭示了 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$) 团簇作为 $[Mg_2]^{2+}[B_7]^{3-}[M]^+$ 电荷转移复合物的独特结构特征与动力学行为,证实该体系具有 $6\sigma/6\pi$ 双重芳香性和超低旋转能垒流变特性, $6\sigma/6\pi$ 离域电子促使 Mg_2 单元能在 B_7 轮上方实现超低阻旋

转, 400 K下的分子动力学模拟可直接观测到在 B_7Mg_2M ($M = Li, Na, K$)的持续旋转行为, 确证该团簇的结构流变特性。该研究不仅阐明了三维硼基纳米转子的结构-功能关系, 更为设计新型分子机器提供了新思路。

参考文献:

- [1] JOHNSTON R L, Atomic and Molecular Clusters[M]. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [2] LIPSCOMB W N. The Boranes and Their Relatives[J]. *Science*, 1977, **196**(4294): 1047-1055. DOI: 10.1126/science.196.4294.1047.
- [3] SHEN Y F, XU C, HUANG M, *et al.* Research Advances of Boron Clusters, Borane and Metal-doped Boron Compounds[J]. *Prog Chem*, 2016, **28**(11): 1601-1614. DOI: 10.7536/PC160533.
- [4] ZHAI H J, KIRAN B, LI J, *et al.* Hydrocarbon Analogues of Boron Clusters: Planarity, Aromaticity and Antiaromaticity[J]. *Nat Mater*, 2003, **2**(12): 827-833. DOI: 10.1038/nmat1012.
- [5] ALEXandrova A N, BOLDYREV A I, ZHAI H J, *et al.* All-boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, **250**(21/22): 2811-2866. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.03.032.
- [6] ZUBAREV D Y, BOLDYREV A I. Comprehensive Analysis of Chemical Bonding in Boron Clusters[J]. *J Comput Chem*, 2007, **28**(1): 251-268. DOI: 10.1002/jcc.20518.
- [7] HUANG W, SERGEEVA A P, ZHAI H J, *et al.* A Concentric Planar Doubly π -aromatic B_{19}^- Cluster[J]. *Nat Chem*, 2010, **2**(3): 202-206. DOI: 10.1038/nchem.534.
- [8] JIMÉNEZ-HALLA J, ISLAS R, HEINE T, *et al.* B_{19}^- : An Aromatic Wankel Motor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(33): 5668-5671. DOI: 10.1002/anie.201001275.
- [9] MARTÍNEZ-GUAJARDO G, SERGEEVA A P, BOLDYREV A I, *et al.* Unravelling Phenomenon of Internal Rotation in B_{13}^+ Through Chemical Bonding Analysis[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(22): 6242-6244. DOI: 10.1039/C1CC10821B.
- [10] FAGIANI M R, SONG X W, PETKOV P, *et al.* Inside back Cover: Structure and Fluxionality of B_{13}^+ Probed by Infrared Photodissociation Spectroscopy [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(2): 655. DOI: 10.1002/anie.201610954.
- [11] WANG Y J, ZHAO X Y, CHEN Q, *et al.* B_{11}^- : A Moving Subnanoscale Tank Tread[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(38): 16054-16060. DOI: 10.1039/C5NR03732H.
- [12] WANG Y J, YOU X R, CHEN Q, *et al.* Chemical Bonding and Dynamic Fluxionality of a B_{15}^+ Cluster: A Nanoscale Double-axle Tank Tread[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(23): 15774-15782. DOI: 10.1039/c6cp02544g.
- [13] MORENO D, PAN S, ZEONJUK L L, *et al.* B_{18}^{2-} : A Quasi-planar Bowl Member of the Wankel Motor Family[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(60): 8140-8143. DOI: 10.1039/C4CC02225D.
- [14] TAI T B, CEULEMANS A, NGUYEN M T. Disk Aromaticity of the Planar and Fluxional Anionic Boron Clusters B_{20}^{-2-} [J]. *Chem*, 2012, **18**(15): 4510-4512. DOI: 10.1002/chem.201104064.
- [15] YAN M, LI H R, ZHAO X Y, *et al.* Fluxional Bonds in Planar B_{19}^- , Tubular $Ta@B_{20}^-$, and Cage-like B_{39}^- [J]. *J Comput Chem*, 2019, **40**(9): 966-970. DOI: 10.1002/jcc.25728.
- [16] MEI X J, WANG H Q, ZHANG J M, *et al.* Double Aromaticity and Inverse-sandwich Structures in Double-lanthanide-doped Boron Clusters: Excitation from F-electrons to D-electrons[J]. *J Phys Chem A*, 2025, **129**(18): 4106-4114. DOI: 10.1021/acs.jpca.5c01459.
- [17] LI W L, CHEN X, JIAN T, *et al.* From Planar Boron Clusters to Borophenes and Metalloborophenes[J]. *Nat Rev Chem*, 2017, **1**(10): 71. DOI: 10.1038/s41570-017-0071.
- [18] ZHAI H J, ALEXandrova A N, BIRCH K A, *et al.* Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-atom Boron Clusters: Observation and Confirmation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **42**(48): 6004-6008. DOI: 10.1002/anie.200351874.
- [19] DONG X, TIZNADO W, LIU Y Q, *et al.* $B_7 Be_6 B_7$: A Boron-beryllium Sandwich Complex[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**(31): e202304997. DOI: 10.1002/anie.202304997.
- [20] AO M Z, ZHANG F, MA Y Y, *et al.* Heptacoordinate Transition-metal-decorated Metallo-borosphenes and Multiple-helix Metallo-boronanotubes[J]. *Nanoscale*, 2023, **15**(5): 2377-2383. DOI: 10.1039/D2NR05486H.
- [21] AO M Z, MA Y Y, MU Y W, *et al.* Perfect Cubic Metallo-borosphenes TM_8B_6 ($TM = Ni, Pd, Pt$) as Superatoms Following the 18-electron Rule[J]. *Nanoscale Adv*, 2023, **5**(23): 6688-6694. DOI: 10.1039/d3na00551h.
- [22] POPOV I A, LI W L, PIAZZA Z A, *et al.* Complexes between Planar Boron Clusters and Transition Metals: A Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of CoB_{12}^- and RhB_{12}^- [J]. *J Phys Chem A*, 2014, **118**(37):

- 8098–8105. DOI: 10.1021/jp411867q.
- [23] LI W L, JIAN T, CHEN X, *et al.* Observation of a Metal-centered $B_2-Ta@B_{18}^-$ Tubular Molecular Rotor and a Perfect $Ta@B_{20}^-$ Boron Drum with the Record Coordination Number of Twenty[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(10): 1587–1590. DOI: 10.1039/C6CC09570D.
- [24] WANG Y J, FENG L Y, GUO J C, *et al.* Dynamic Mg_2B_8 Cluster: a Nanoscale Compass[J]. *Chem Asian*, 2017, **12**(22): 2899–2903. DOI: 10.1002/asia.201701310.
- [25] YAN M, LI H R, TIAN X X, *et al.* Fluxional Bonds in Quasi-planar B_{18}^{2-} and Half-sandwich MB_{18}^- ($M = K, Rb,$ and Cs) [J]. *J Comput Chem*, 2019, **40**(11): 1227–1232. DOI: 10.1002/jcc.25782.
- [26] GUO J C, FENG L Y, WANG Y J, *et al.* Coaxial Triple-layered versus Helical $Be_6B_{11}^-$ Clusters: Dual Structural Fluxionality and Multifold Aromaticity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(34): 10174–10177. DOI: 10.1002/anie.201703979.
- [27] WANG Y J, FENG L Y, ZHAI H J. Divide and Stack Up: Boron-based Sandwich Cluster as a Subnanoscale Propeller[J]. *Chem Asian J*, 2019, **14**(17): 2945–2949. DOI: 10.1002/asia.201900915.
- [28] YUE R X, GAO S J, HAN P F, *et al.* Chemical Bonding and Dynamic Structural Fluxionality of a Boron-based Al_2B_8 Binary Cluster: The Robustness of a Doubly $6\pi/6\sigma$ Aromatic B_8^{2-} Molecular Wheel[J]. *RSC Adv*, 2023, **13**(3): 1964–1973. DOI: 10.1039/D2RA07268H.
- [29] HAN P F, WANG Y J, FENG L Y, *et al.* Chemical Bonding and Dynamic Structural Fluxionality of a Boron-based Na_5B_7 Sandwich Cluster[J]. *Molecules*, 2023, **28**(7): 3276. DOI: 10.3390/molecules28073276.
- [30] WANG Y J, FENG L Y, ZHAI H J. Sandwich-type $Na_6B_7^-$ and $Na_8B_7^+$ Clusters: Charge-transfer Complexes, Four-fold π/σ Aromaticity, and Dynamic Fluxionality[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, **21**(33): 18338–18345. DOI: 10.1039/C9CP03611C.
- [31] SAUNDERS M. Stochastic Search for Isomers on a Quantum Mechanical Surface[J]. *J Comput Chem*, 2004, **25**(5): 621–626. DOI: 10.1002/jcc.10407.
- [32] ZHAO Y F, CHEN X, LI J. TGMIn: A Global-minimum Structure Search Program Based on a Constrained Basin-hopping Algorithm[J]. *Nano Res*, 2017, **10**(10): 3407–3420. DOI: 10.1007/s12274-017-1553-z.
- [33] ADAMO C, BARONE V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model[J]. *J Chem Phys*, 1999, **110**(13): 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522.
- [34] KRISHNAN R, BINKLEY J S, SEEGER R, *et al.* Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. a Basis Set for Correlated Wave Functions[J]. *J Chem Phys*, 1980, **72**(1): 650–654. DOI: 10.1063/1.438955.
- [35] SCUSERIA G E, SCHAEFER H F III. Is Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) More Computationally Intensive than Quadratic Configuration Interaction (QCISD)? [J]. *J Chem Phys*, 1989, **90**(7): 3700–3703. DOI: 10.1063/1.455827.
- [36] SCUSERIA G E, JANSSEN C L, SCHAEFER H F III. An Efficient Reformulation of the Closed-shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations[J]. *J Chem Phys*, 1988, **89**(12): 7382–7387. DOI: 10.1063/1.455269.
- [37] REED A E, CURTISS L A, WEINHOLD F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-acceptor Viewpoint[J]. *Chem Rev*, 1988, **88**(6): 899–926. DOI: 10.1021/cr00088a005.
- [38] VANDEVONDELE J, KRACK M, MOHAMED F, *et al.* Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach[J]. *Comput Phys Commun*, 2005, **167**(2): 103–128. DOI: 10.1016/j.cpc.2004.12.014.
- [39] ZUBAREV D Y, BOLDYREV A I. " Developing Paradigms of Chemical Bonding: Adaptive Natural Density Partitioning[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, **10**(34): 5207–5217. DOI: 10.1039/B804083D.
- [40] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a Multifunctional Wavefunction Analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, **33**(5): 580–592. DOI: 10.1002/jcc.22885.
- [41] SABRINA K, ERICH K. Ab Initio Calculation of the Anisotropy Effect of Multiple Bonds and the Ring Current Effect of Arenes: Application in Conformational and Configurational Analysis[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 2001(10): 1893–1898. DOI: 10.1039/b009809o.
- [42] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 09 Revision D. 01[CP]. *Gaussian, Inc.*: Wallingford, CT, 2009.
- [43] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual Molecular Dynamics[J]. *J Mol Graph*, 1996, **14**(1): 33–38. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.