

# 双氢键作用主导的十二硼烷-溶剂分子团簇理论研究

彭小改<sup>a</sup> 胡竹斌<sup>\*,a</sup> 孙海涛<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室 上海 200241)

(<sup>b</sup> 山西大学 极端光学协同创新中心 太原 030006)

**摘要** 双氢键作用( $X-H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}-Y$ )因其在分子识别、催化脱氢以及药物设计等众多领域具有重要应用而受到越来越多的关注。尽管传统氢键已经得到了广泛而深入的研究,但相比于不常见的双氢键作用研究仍然相对缺乏。本工作基于十二硼烷  $B_{12}H_{12}^{2-}$ -溶剂分子团簇模型,结合高水平量子化学理论计算,对  $B_{12}H_{12}^{2-}$  阴离子与十种不同溶剂分子(包括乙酸、硝基甲烷、乙腈、乙醛、水、甲醇、甲胺、氟代甲烷、乙烷和甲烷)之间的双氢键作用进行了系统性研究。研究结果表明,不同溶剂分子与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  之间形成了显著的双氢键作用(除氟代甲烷外),其中乙酸的结合能最强(28.09 kcal·mol<sup>-1</sup>),而甲烷的结合能最弱(3.58 kcal·mol<sup>-1</sup>)。能量分解分析表明,极性溶剂分子中静电作用的贡献远高于非极性分子,这导致与极性溶剂分子的结合能显著高于非极性溶剂分子,而在非极性溶剂分子中色散和诱导作用则占主导。基于分子中原子的量子理论(QTAIM)的电子密度拓扑分析进一步表明,键临界点(BCP)处的电子密度( $\rho$ )、拉普拉斯值( $\nabla^2\rho$ )和动能密度( $G$ )等指标与平均结合能强度的趋势一致,这为预测双氢键强度提供了有效指标。此外,基于态密度(DOS)分布的光谱模拟显示不同溶剂分子能够有效调控  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的特定分子轨道,进而影响其光电离特性。本研究探讨了硼基双氢键强度及其量子本质特征,为未来基于双氢键作用主导的应用拓展提供了理论支撑。

**关键词** 双氢键; 十二硼烷阴离子; 溶剂-溶质相互作用; 量子化学计算; 能量分解分析

## Theoretical Study on Dihydrogen Bond Interaction Dominated Dodecaborate-Solvent Molecular Clusters

Peng, Xiaogai<sup>a</sup> Hu, Zhubin<sup>\*,a</sup> Sun, Haitao<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(<sup>b</sup> Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract** Dihydrogen bonds (DHB,  $X-H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}-Y$ ) have attracted significant attention due to their remarkable applications in molecular recognition, catalytic dehydrogenation, and drug design, etc. Although conventional hydrogen bonds (HBs) have been extensively and deeply studied, systematic research on these uncommon DHBs remains limited. Using high-level quantum chemical calculations and a dodecaborate-solvent molecular cluster model, this work systematically investigates the DHB interactions between dodecaborate anion ( $B_{12}H_{12}^{2-}$ ) and ten different selected solvent molecules, including  $CH_3COOH$ ,  $CH_3NO_2$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3CHO$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_3CH_3$ , and  $CH_4$ . The results indicate that all solvent molecules (except  $CH_3F$ ) form significant DHBs with  $B_{12}H_{12}^{2-}$  anion. Among them,  $CH_3COOH$  exhibits the strongest binding energy (28.09 kcal·mol<sup>-1</sup>), while  $CH_4$  shows the weakest (3.58 kcal·mol<sup>-1</sup>). Energy decomposition analysis (EDA) reveals that the contribution of electrostatic interactions in polar solvents significantly exceeds that in non-polar solvents, resulting in substantially higher binding energies for polar solvents. However, the dispersion and induction interactions play a dominant role in non-polar solvents. Further quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) topological analysis shows that the electron density ( $\rho$ ), Laplacian ( $\nabla^2\rho$ ), and kinetic energy density ( $G$ ) at bond critical points (BCPs) agree well with the trend of binding energy, providing effective indicators for predicting the strength of DHB. Additionally, spectral simulation based on density of states (DOS) distribution reveals that different solvent molecules can effectively regulate the specific molecular orbitals of  $B_{12}H_{12}^{2-}$  anion, thereby affecting its photoionization properties. This study comprehensively explores the interaction strength and quantum fundamental characteristics of boron-based DHBs, providing theoretical support for the expansion of applications dominated by DHB interactions in the future.

**Keywords** dihydrogen bond; dodecaborate anion; solvent-solute interaction; quantum chemical calculation; energy decomposition analysis

\* E-mail: zbhhu@lps.ecnu.edu.cn; htsun@phy.ecnu.edu.cn

Received February 14, 2025; published April 22, 2025.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 12274128, 12250003, 12204172).

项目受国家自然科学基金(Nos. 12274128, 12250003, 12204172)资助。

## 1 引言

氢键作为一种典型的非共价相互作用,在生命科学、材料科学和水科学等领域扮演了非常重要的角色.常见的氢键是由质子化的  $X-H$  ( $X=F, N, O$ ) 氢键供体与高电负性的氢键受体(如氧、氮或卤素原子)形成<sup>[1]</sup>. 然而,当电负性比氢更低的原子(如硼或过渡金属)形成  $H-Y$  时,两者结合后便形成了一类特殊的双氢键作用( $X-H^{\delta+}\cdots H^{\delta-}-Y$ ). 1968 年, Brown 和 Heseltine<sup>[2]</sup>首次在硼烷-氨体系中观察到这种真实存在于分子间的  $N-H\cdots H-B$  吸引作用. 1995 年 Crabtree 等<sup>[3-4]</sup>将这一类不寻常的氢键作用命名为“双氢键”. 自此以后,双氢键作为一种独特的分子间相互作用,在分子识别<sup>[5]</sup>、超分子自组装<sup>[6]</sup>、药物设计<sup>[7]</sup>和催化制氢<sup>[8]</sup>等领域展现出了重要的应用潜力,受到了研究者们越来越多的关注.

近年来,双氢键作用已被诸如溶液核磁共振光谱、中子衍射/非弹性中子散射和红外振动光谱等多种实验手段和理论手段得以证实和研究. 比如, Mikami 等<sup>[9]</sup>基于片段探测红外光谱技术发现苯酚-硼烷三甲胺配合物之间会形成明显的  $O-H\cdots H-B$  双氢键作用. Alvarez 等<sup>[10]</sup>对甲烷二聚体和多面体立方烷烃中的分子间相互作用进行了系统的计算研究,发现烷烃间存在的  $C-H\cdots H-C$  吸引相互作用比通常认为的要强. Verma 和 Viswanathan<sup>[11]</sup>基于基质隔离红外光谱和理论计算研究了硼烷二聚体呈现的 T 形二聚体和双氢键二聚体的独特结构. 孟等<sup>[12]</sup>对以吡咯为质子供体的一系列双氢键体系进行了详细的理论研究,探讨了双氢键的成键特征. Zhao 和 Han<sup>[13]</sup>对气相中苯酚-硼烷-三甲胺复合物的激发态分子间双氢键进行了理论研究,揭示了该体系在激发态下独特的红外光谱特征、键长变化以及双氢键强度增强等现象. 近期, Sun 等<sup>[14]</sup>基于一水合十二硼烷阴离子团簇( $B_{12}H_{12}^{2-}\cdot H_2O$ )模型,利用高分辨阴离子光电子能谱技术和高精度量子化学计算定量测得了硼基双氢键( $B-H\cdots H-O$ )作用强度比传统氢键( $B-F/I\cdots H-O$ )还强约  $1.15/4.61\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,为揭示双氢键作用强度优势的本质提供了新的视角. 进一步,利用乙腈分子的甲基氢与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  团簇之间形成的双氢键作用,观察到了由四个乙腈分子和  $B_{12}H_{12}^{2-}$  之间形成稳定的超级正四面体( $B_{12}H_{12}^{2-}\cdot 4CH_3CN$ )团簇<sup>[15]</sup>,突破了乙腈分子只能作为弱氢键受体( $CH_3CN\cdots H-X$ )的常规认识<sup>[16]</sup>;作为经典的  $S_N2$  亲核取代反应( $X^-+CH_3Y\rightarrow XCH_3+Y^-$ ),其中  $X^-\cdots CH_3Y$  反应中间体通常被认为是由相对弱的偶极-电荷(dipole-charge)相互作用形成<sup>[17]</sup>,但是双氢键的出现显然会突破这一传统认知. 然而,尽管上述研究为双氢键的存在及其特性研究提供了有力的实验和理论证据,但与广泛研究的传统氢键相比,双氢键的作用强度及其内禀量子本质仍然缺乏系统性的研究.

为了深入和系统探讨双氢键作用特征,本工作中我们基于溶质-溶剂分子团簇模型,选取  $B_{12}H_{12}^{2-}$  团簇为基

底结合不同类型的溶剂分子(包括乙酸、硝基甲烷、乙腈、乙醛、水、甲醇、甲胺、氟代甲烷、乙烷和甲烷),除水分子外,所有溶剂分子均包含甲基基团. 综合利用团簇最稳构型搜索策略,基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)、后 HF (post Hartree-Fock)理论和对称匹配微扰理论(symmetry-adapted perturbation theory, SAPT)等理论手段对十二硼烷-溶剂分子团簇( $B_{12}H_{12}^{2-}\cdot\text{Solvent}$ )间的双氢键作用进行了系统的理论研究. 上述理论方法已被证明是精确构建微溶化团簇模型和表征分子离子团簇电子结构强有力的理论工具<sup>[11-12]</sup>. 研究表明,在  $B_{12}H_{12}^{2-}$  与溶剂分子之间会形成显著的双氢键作用模式,而不同类型的溶剂分子会影响形成络合物团簇的几何和电子结构. 能量分解分析和基于分子中原子的量子理论(quantum theory of atoms in molecules, QTAIM)的电子密度拓扑分析<sup>[18]</sup>共同揭示了双氢键结合强度及其作用本质. 相信本工作可以为未来基于双氢键作用主导的应用拓展提供理论支持.

## 2 结果与讨论

通过自主发展的团簇最稳构象搜索策略(见计算细节)得到了在 B3LYP-D3(BJ)/ma-def2-TZVP 理论级别下结合不同溶剂分子的  $B_{12}H_{12}^{2-}$  团簇的最稳构型,具体结果如图 1 所示. 本研究中溶剂分子包括乙酸( $CH_3COOH$ )、硝基甲烷( $CH_3NO_2$ )、乙腈( $CH_3CN$ )、乙醛( $CH_3CHO$ )、水( $H_2O$ )、甲醇( $CH_3OH$ )、甲胺( $CH_3NH_2$ )、氟代甲烷( $CH_3F$ )等极性分子以及非极性分子乙烷( $CH_3CH_3$ )和甲烷( $CH_4$ ),具体分子结构见支持信息 S1. 从图 1 中可以看出不同溶剂分子与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  形成了多样化的双氢键结合模式: (1)水分子能够以  $O-H$  与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的  $B-H$  形成双氢键; (2)而硝基甲烷、乙腈、乙烷、甲烷等是通过其甲基氢与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  上的氢原子形成双氢键作用; (3)除甲基之外额外形成两部分协同作用区域,比如乙酸、乙醛、甲醇、甲胺等溶剂分子. 进一步发现,硝基甲烷和乙腈与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  形成“点对点”正对的  $B3-H3\cdots H3-C$  双氢键作用,而氟代甲烷的甲基氢原子则交叉与  $B3-H3$  形成相互作用. 有意思的是,甲烷只利用单根  $C-H$  键形成了  $C-H\cdots H3-B3$  作用.

为了验证预测团簇最稳构型的合理性,我们计算了上述团簇的垂直电离能(vertical detachment energy, VDE)大小,并与已报道的高精度阴离子光电子能谱技术<sup>[19-20]</sup>测得的实验值进行对比(见图 2 和表 1). 与裸硼烷  $B_{12}H_{12}^{2-}$ 、水合硼烷  $B_{12}H_{12}^{2-}\cdot H_2O$  和乙腈合硼烷  $B_{12}H_{12}^{2-}\cdot CH_3CN$  团簇对应实验值相比,由 PBE0 泛函计算的 VDE 值的误差分别为 0.15、0.17 和 0.14 eV,而 IP-EOM-DLPNO-CCSD 计算的 VDE 值的误差分别为 0.16、0.16 和 0.15 eV,两种理论方法预测的 VDE 趋势几乎一致,且与实验值吻合得较好,说明了当前采用的最稳构型搜索策略是合理可靠的. 此外,通过和裸

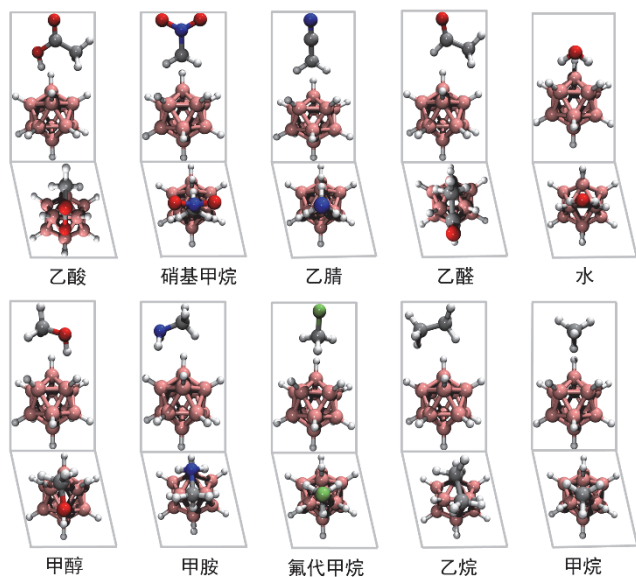


图1 理论计算预测得到的十二硼烷-溶剂分子( $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot \text{Solvent}$ )团簇最稳构型

Figure 1 The predicted most stable structures of dodecaborate-solvent ( $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot \text{Solvent}$ ) molecular clusters

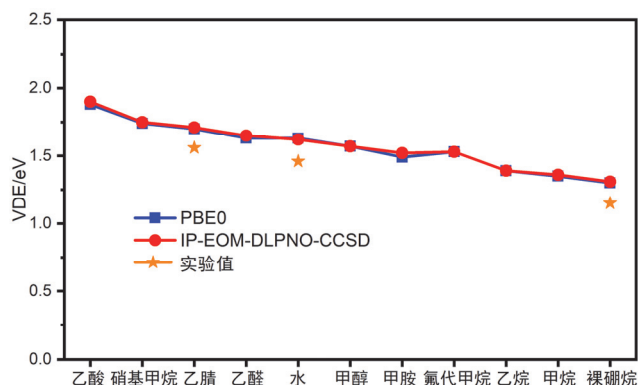


图2 十二硼烷-溶剂分子团簇的VDE理论计算值

Figure 2 Calculated VDE values of various dodecaborate-solvent molecular clusters

表1 十二硼烷-溶剂分子团簇的VDE理论计算值(单位: eV)

Table 1 Calculated VDE values of various dodecaborate-solvent molecular clusters (unit: eV)

| 团簇   | 实验值               | 计算值  |                   |
|------|-------------------|------|-------------------|
|      |                   | PBE0 | IP-EOM-DLPNO-CCSD |
| 乙酸   | —                 | 1.88 | 1.90              |
| 硝基甲烷 | —                 | 1.74 | 1.75              |
| 乙腈   | 1.56 <sup>a</sup> | 1.70 | 1.71              |
| 乙醛   | —                 | 1.63 | 1.65              |
| 水    | 1.46 <sup>b</sup> | 1.63 | 1.62              |
| 甲醇   | —                 | 1.57 | 1.57              |
| 甲胺   | —                 | 1.49 | 1.52              |
| 氟代甲烷 | —                 | 1.53 | 1.53              |
| 乙烷   | —                 | 1.39 | 1.39              |
| 甲烷   | —                 | 1.35 | 1.36              |
| 裸硼烷  | 1.15 <sup>b</sup> | 1.30 | 1.31              |

<sup>a</sup> Data are from the reference<sup>[15]</sup>; <sup>b</sup> Data are from the reference<sup>[14]</sup>.

硼烷 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的VDE值比较,我们观察到与溶剂分子结合后的团簇VDE大小会随不同溶剂分子种类而变化,且均呈现出增加的趋势.这可以归因于溶剂分子与 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 之间形成的(双)氢键等弱键相互作用,稳定了硼烷电子云分布,导致电子脱附变得更加困难,从而提高了整个团簇体系的电子结构稳定性.

为了进一步探究溶质-溶剂间(双)氢键作用的强度和本质,我们采用目前最流行的SAPT能量分解分析方法.SAPT方法可以将总结合能分解成具有严格物理意义的四部分作用,分别对应于描述片段间经典的静电作用、片段间交换互斥作用、片段间吸引的色散作用以及片段间电荷相互极化和转移的诱导作用.在SAPT2+/aug-cc-pVDZ级别下进行了结合能的计算和能量分解分析,如图3所示.首先,图3(a)中展示的总结合能趋势与理论计算得到的VDE值趋势一致,不同溶剂分子的结合能的大小呈现出一个明显的顺序,即乙酸>硝基甲烷>乙腈>乙醛>水>甲醇>甲胺>氟代甲烷>乙烷>甲烷.具体而言,乙酸的结合能最大,达到了 $28.09 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而甲烷的结合能最小,仅为 $3.58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .不难发现,极性分子的结合能要明显强于非极性分子(图3(a)和支持信息图S2).从图3(b)分解的各项占比可知,对于极性分子(如乙酸、硝基甲烷、乙腈、乙醛、水、甲醇、甲胺以及氟代甲烷),其静电作用是主要贡献,而色散和诱导作用则占其次且比重相当.这说明在极性溶剂分子与 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 相互作用时,静电作用在稳定团簇电子结构方面发挥着主导作用.相比之下,对于非极性分子(乙烷和甲烷),静电作用的占比则明显低于色散作用和诱导作用,导致它们的总结合能相对较低,双氢键作用比较微弱.

基于SAPT能量分解分析可知,双氢键作用中诱导作用起到了不可忽视的贡献(达到15%~35%),这暗示着溶质-溶剂分子存在较强的轨道相互作用.因此我们进一步利用扩展过渡态-化学价的自然轨道(extended transition state-natural orbitals for chemical valence, ETS-NOCV)方法<sup>[21]</sup>将轨道相互作用进行可视化分析.区别于传统的研究片段间相互作用方式,ETS-NOCV可以将轨道相互作用拆分成来自多个NOCV轨道的贡献.从支持信息图S3中可以观察到,各团簇中贡献度最高的NOCV轨道表现出不同程度的电荷转移特征,轨道相互作用引起了片段间电子密度的重新分布,即绿色区域代表电子密度增加,蓝色区域代表电子密度减少.可以看见,结合强度非常强的乙酸和硝基甲烷以及结合强度较强的水、甲醇分子片段间的电子密度变化非常明显.我们进一步对团簇进行了片段偶极矩的分解分析.支持信息图S4结果显示,由于双氢键的作用,极性分子中乙酸的偶极矩由中性分子中倒数第二跃升为最大值,而原本不具备偶极矩的非极性分子(如甲烷和乙烷)在与 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子相互作用时,受诱导作用也产生了显著

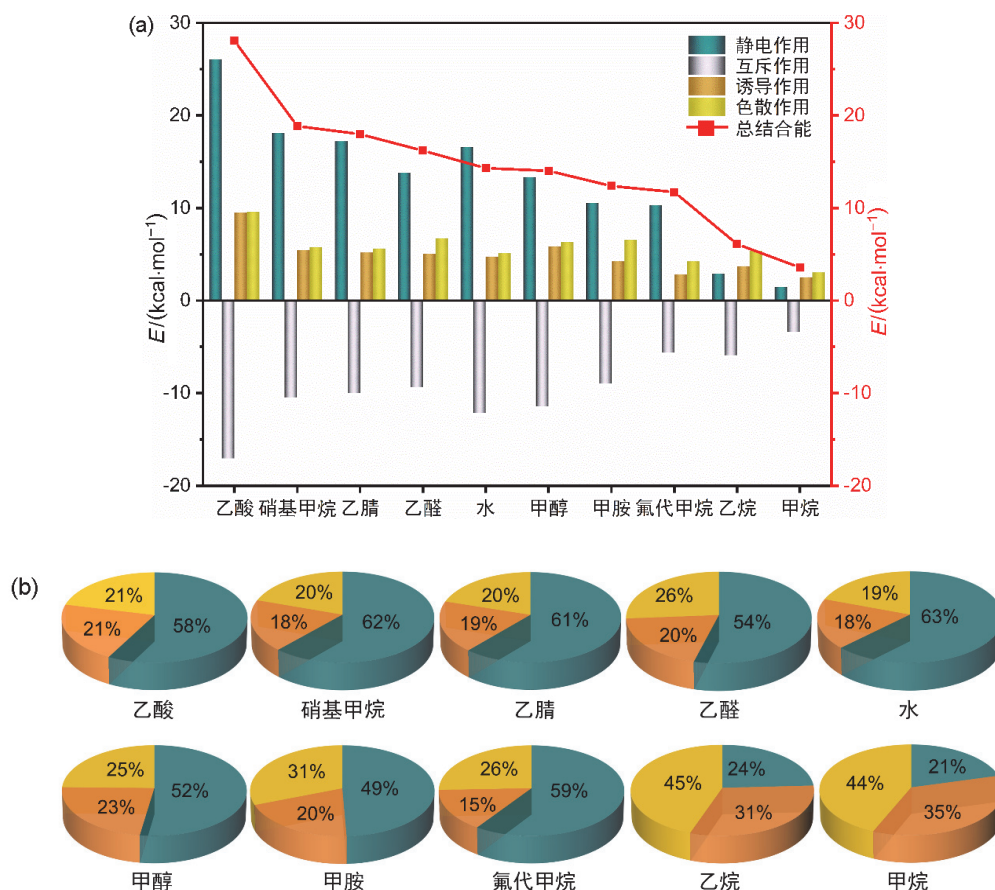


图3 十二硼烷-溶剂分子团簇中溶质-溶剂片段相互作用的(a)总结合能与能量分解图( $1 \text{ kcal/mol}=4.184 \text{ kJ/mol}$ ); (b)吸引项中各相互作用的占比, 其中绿色为静电作用占比, 黄色为色散作用占比, 橙色为诱导作用占比

Figure 3 (a) Total binding energies and energy decomposition ( $1 \text{ kcal/mol}=4.184 \text{ kJ/mol}$ ); (b) ratio diagram of each interaction (green: electrostatic, yellow: dispersion, orange: induction) of the solute-solvent interaction in various dodecaborate-solvent molecular clusters

的偶极矩。这表明, 溶质  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  中强局域负电荷能够显著改变邻近分子的电子云分布并诱导产生相应的偶极矩。这种诱导偶极矩的产生不仅改变了分子的局部电子结构, 还进一步影响了分子间的吸引作用。通过绘制片段偶极矩与诱导作用之间的趋势图发现, 由于电荷转移使得片段间相互极化, 吸引项中的诱导作用在不同团簇中表现出显著的变化, 且与  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  片段的诱导偶极矩密切相关。此外, 我们还进一步研究了电子重排对(双)氢键强度的影响, 我们分析了溶质-溶剂相互作用前后的电子密度差。如支持信息图 S5(a)所示, 在涉及极性溶剂(如  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )的体系中, 显著的电子重排出现在相互作用位点, 且观察到较强的结合能。相比之下, 在非极性体系(如  $\text{CH}_4$ )中, 相互作用位点的电子密度差异较小, 结合能也较小。这凸显了电子重排在调节(双)氢键强度中的关键作用。进一步地, 相互作用区域的电子密度差异的大小与 SAPT 能量分解中的诱导成分呈一致趋势(见支持信息图 S5(b)), 表明电子重排对(双)氢键强度的影响本质上是调节诱导作用的大小来实现的。综上分析, 从轨道相互作用、诱导偶极矩以及电子重排三

个不同角度均可证明诱导作用在双氢键相互作用中起着关键性作用。

基于 QTAIM 的电子密度拓扑分析是 Bader 发展的一种理论框架, 通过电子密度分析分子中原子和键的性质, 广泛应用于研究化学键本质、分子间相互作用及反应机理<sup>[18]</sup>。通过图 4(a)中的键临界点(bond critical point, BCP)可以确定  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  与溶剂分子之间形成的双氢键个数。正如所预期的, 所有双氢键均是由  $\text{B}-\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{O}, \text{N}$ )作用形成的。有意思的是, 对于氟代甲烷, 簇间相互作用是由 3 根  $\text{B3}-\text{H3}\cdots\text{C}-\text{F}$  构成, 造成氟代甲烷的甲基氢原子“交叉”与  $\text{B3}-\text{H3}$  形成作用, 而不是类似硝基甲烷和乙腈与  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  形成“点对点”正对的双氢键作用。进一步分析氟代甲烷溶剂分子的限制性拟合静电势(restrained electrostatic potential, RESP)电荷分布, 发现图 S6(见支持信息)中 C 原子呈现正电荷, 且是 H 原子的 3 倍, 因此  $\text{B3}-\text{H3}\cdots\text{C}-\text{F}$  氢键作用要强于双氢键  $\text{B3}-\text{H3}\cdots\text{H3}-\text{C}$ 。如图 5 所示, 在 DLPNO-CCSD/maug-cc-pVTZ 级别下进一步计算  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}\cdot\text{CH}_4$  团簇的两个最低能异构体的单点能, 发现当甲烷与

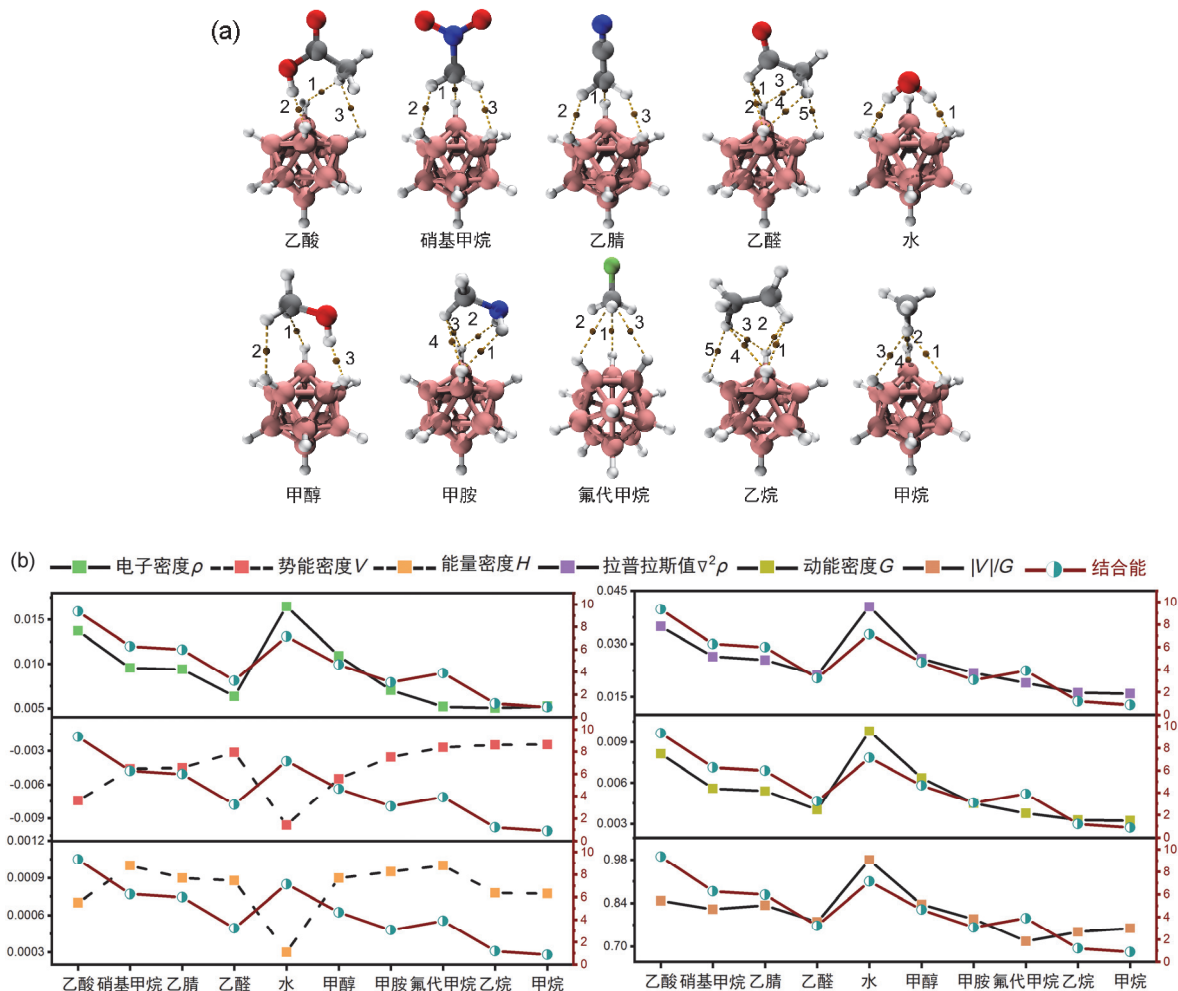


图4 QTAIM分析十二硼烷-溶剂分子团簇的(a)BCP点与拓扑路径图;(b)六项指标与结合能趋势图(所有值均为平均值)

Figure 4 QTAIM analysis of different dodecaborate-solvent molecular clusters: (a) BCP points and topological path diagrams; (b) trends of six indicators and binding energies (all values have been averaged)

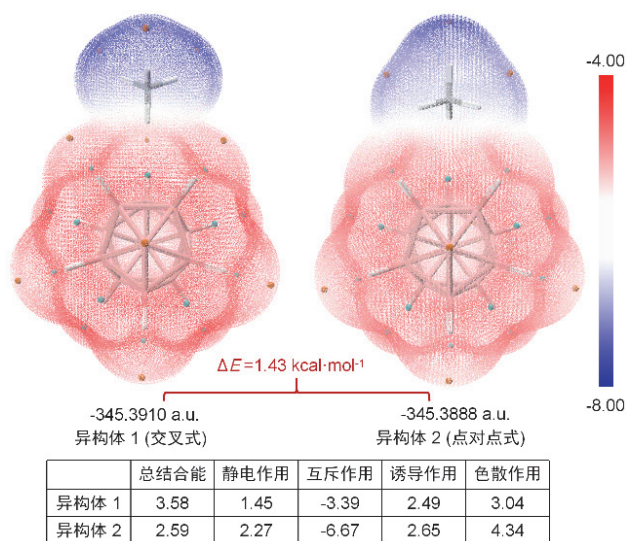


图5  $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot CH_4$  团簇的静电势(ESP)分布图(橙色为极大值点, 蓝色为极小值点)

Figure 5 Electrostatic potential (ESP) graph of  $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot CH_4$  cluster (the maximum point in orange, and the minimum point in blue)

$B_{12}H_{12}^{2-}$  形成“点对点”正对的双氢键作用时, 其能量比交叉式结构高  $1.43 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 而静电势图显示了交叉式结构中 3 个 B 原子中心是静电势极小点, 能与甲烷上氢原子的极大点静电势形成第四根稳定的弱键相互作用. 相较于点对点式结构通过三根双氢键稳定, 交叉式结构则处于优势构型. 结合能量分解分析表明, 交叉式结构的结合能强度要明显高于点对点式结构, 可以归因于点对点式结构中交换互斥作用要显著高于交叉式结构, 暗示了交叉式结构具有更优的位阻效应. 因此,  $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot CH_4$  最终表现为通过单根 C—H 正对硼烷阴离子三角区域中心的独特作用形式. 此外, 基于独立梯度模型(independent gradient model, IGM)分析<sup>[22]</sup>将溶质-溶剂分子间的相互作用以图形化的方式呈现, 如支持信息图 S7 所示. 结果显示  $B_{12}H_{12}^{2-}$  与不同种类的溶剂分子之间的相互作用的确是由硼烷特有的负电荷富集的 B—H<sup>δ-</sup>引起的, 这与 QTAIM 分析一致.

另外, 我们还计算了 BCP 处的各种电子密度拓扑分析指标, 如电子密度( $\rho$ )、电子密度拉普拉斯函数

( $\nabla^2\rho$ )、电子能量密度( $H$ )、势能密度( $V$ )、拉格朗日动能密度( $G$ )以及绝对势能密度( $V$ )与拉格朗日动能密度( $G$ )的比值 $|V|/G$ . 图4(b)展示了BCP处的各项指标的单根键平均值大小与平均结合能的关系. 其中, 电子密度( $\rho$ ), 拉普拉斯函数( $\nabla^2\rho$ ), 动能密度( $G$ )以及 $|V|/G$  这四项指标均与结合能强度呈现正相关, 其中趋势吻合最好的是拉普拉斯函数( $\nabla^2\rho$ ). 上述四项指标能用于较好地预测硼基双氢键的强度和变化趋势. 另外, 我们对上述六项指标与平均结合能分别进行拟合用于半定量预测双氢键强度<sup>[23]</sup>. 支持信息图 S8 显示, 拉普拉斯函数( $\nabla^2\rho$ )的线性关系最显著, 拟合线性方程式为  $Y=429.6X-5.582$ , 其相关系数达到  $R^2=0.9212$ , 暗示了其能够更可靠地预测氢键强度.

最后, 通过考察团簇的光电离特性来研究不同溶剂分子中的双氢键的影响. 首先由于双氢键的形成会改变  $B_{12}H_{12}^{2-}$  阴离子团簇本身的电子结构, 为了定量探究溶

质  $B_{12}H_{12}^{2-}$  和溶剂分子间的电荷转移以及结合后  $B_{12}H_{12}^{2-}$  团簇光电离 ( $B_{12}H_{12}^{2-} \rightarrow B_{12}H_{12}^- + e$ ) 前后电荷分布的变化, 进行了 RESP 电荷分析<sup>[24]</sup>, 结果如支持信息图 S9 和表 S1 所示. 从支持信息图 S9(a)中可以看出, 不同溶剂分子所诱导的电荷转移程度差别并不明显. 具体而言, 甲醇引发的电子转移量相对最多, 达到  $-0.12 e$ , 而甲烷所诱导的电子转移量则相对较小, 仅为  $-0.01 e$ . 支持信息图 S9(b)中展示了在光电离前后不同溶剂分子和溶质 ( $B_{12}H_{12}^{2-}$ ) 两部分 RESP 电荷的变化 ( $\Delta\text{RESP}$ ), 对应于溶剂和溶质对团簇光电离的贡献.  $\Delta\text{RESP}$  分析表明光电离主要发生在  $B_{12}H_{12}^{2-}$  上, 即被电离的电子主要来源于  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , 但不同溶剂分子对电离的贡献略有所差异.

其次, 我们通过绘制了十种  $B_{12}H_{12}^{2-} \cdot \text{Solvent}$  团簇的态密度分布(density-of-states, DOS)(图 6)来模拟其光电电子能谱, 并考察其前线分子轨道分布特征(见支持信息图 S10). 由图 6 可见, 所有模拟的 DOS 谱形状相似, 都

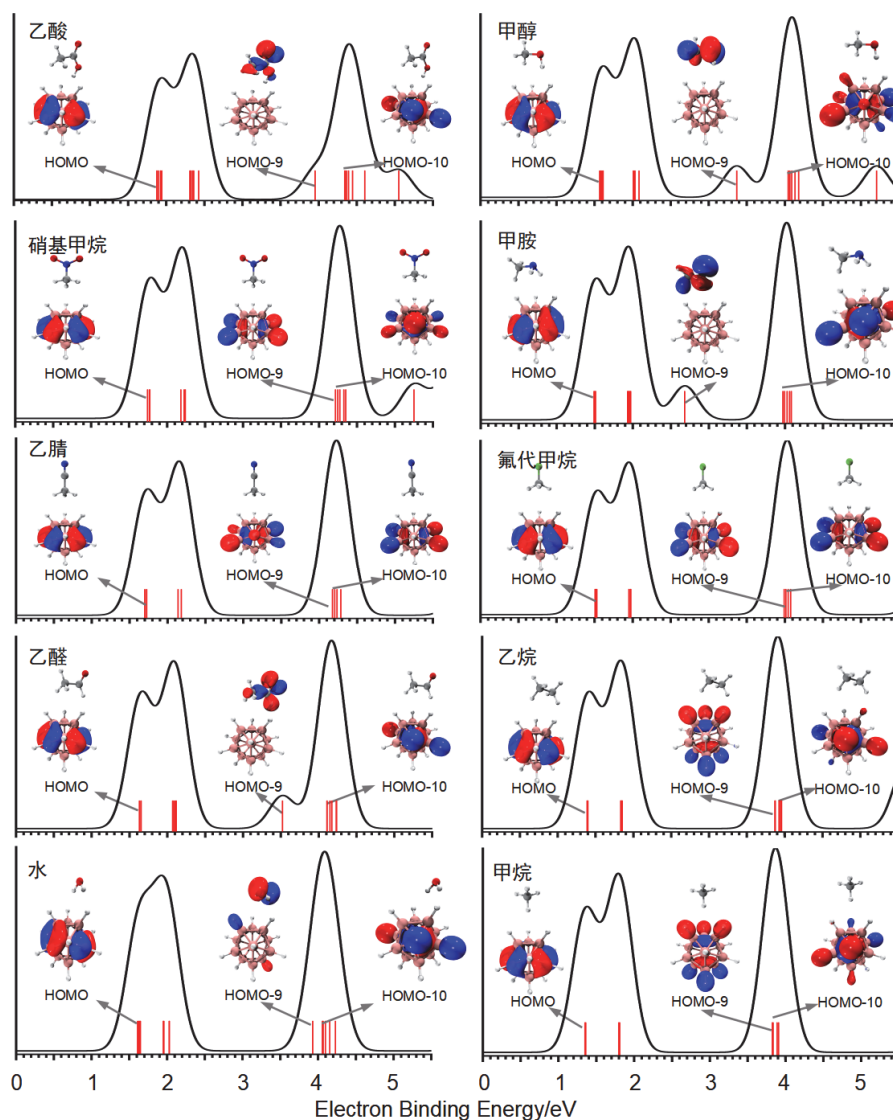


图 6 十二硼烷-溶剂分子团簇的 DOS 图(黑色曲线, FWHM=0.4 eV), 能级图(红线), HOMO、HOMO-9 以及 HOMO-10 分子轨道

Figure 6 DOS diagram (black curve, full width at half maximum, FWHM=0.4 eV), energy level diagram (red line), and molecular orbitals of HOMO, HOMO-9, and HOMO-10 for the dodecaborate-solvent molecular clusters

包含有 3 个主峰, 其中前两个峰比较接近并位于 1.5~2.5 eV 的低能区, 而另一主峰则位于 4 eV 的高能区. 这说明单个溶剂分子的存在并没有显著影响主峰的形状, 可以发现溶剂分子对最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 没有显著贡献, 甚至在 HOMO-1 至 HOMO-8 这些更深层的分子轨道也未发现溶剂分子有明显的贡献, 电子主要集中在硼核的离域筒并轨道上. 而对于 HOMO-9, 不同溶剂分子的影响相对显著. 具体来说, 仅涉及甲基作用的溶剂分子 (如硝基甲烷、乙腈、氟代甲烷、乙烷和甲烷) 对  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的轨道分布仍然集中在  $B_{12}H_{12}^{2-}$  上, 但主要分布在 B—H 键. 而其它溶剂分子 (如水、乙酸、乙醛、甲醇和甲胺), HOMO-9 轨道分布主要集中在溶剂分子上, 而非  $B_{12}H_{12}^{2-}$  上. 对于所有溶剂分子而言, HOMO-10 轨道电子又重新分布到了  $B_{12}H_{12}^{2-}$  的 B—H 键上.

### 3 结论

本工作通过理论计算系统研究了一系列不同溶剂分子结合十二硼烷团簇的几何结构、电子结构、簇间双氢键作用本质和其光电离特性. 结果表明, 除氟代甲烷以外,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  与溶剂分子间的相互作用主要通过 B—H $\delta^-$  基团形成双氢键作用. 结合后形成团簇的 VDE 与其分子间结合能趋势一致, 即乙酸>硝基甲烷>乙腈>乙醛>水>甲醇>甲胺>氟代甲烷>乙烷>甲烷. SAPT 能量分解结果表明, 在极性分子中, 静电作用的贡献占比最高 (如乙酸, 58%; 水分子, 63%), 是导致具有更强结合能的关键因素. 而对于非极性分子, 静电作用的贡献显著低于诱导和色散作用 (如甲烷: 静电作用 21%, 诱导作用 35%, 色散作用 44%), 导致结合能较弱. 此外, QTAIM 分析结果表明, BCP 处的拉普拉斯值 ( $\nabla^2\rho$ ) 指标与平均结合能大小相关性最强, 能够有效预测双氢键的强度. 基于态密度的光电子能谱模拟分析进一步揭示了溶剂分子对  $B_{12}H_{12}^{2-}$  电子结构的影响. 在 HOMO 轨道上, 电子云主要分布在硼烷阴离子 (溶质) 上; 而在 HOMO-9 轨道上, 溶剂分子对溶质分子的电子云分布的影响较为显著, 表明不同溶剂分子对  $B_{12}H_{12}^{2-}$  光电离特性具有调控作用. 最后, 希望本工作能够促进对溶剂分子与  $B_{12}H_{12}^{2-}$  之间的双氢键作用量子本质的理解, 也为未来基于双氢键作用的应用拓展提供理论支撑.

### 4 计算细节

十二硼烷-溶剂分子团簇的最稳构型通过自主发展的全局团簇构型搜索策略得到, 具体流程如下: 首先, 采用 Molclus 软件<sup>[25]</sup>中的 genmer 团簇生成模块, 对两个分子打乱排布进行完全随机组合, 生成 100000 个初始团簇构型, 以充分覆盖势能面并确保构型空间的全面采样. 其次, 采用半经验 PM6-D3H4 方法<sup>[26]</sup>在量子化学程序 MOPAC 2016<sup>[27]</sup>中对所有初始结构进行预优化并进

行归簇和排序, 再利用 ORCA 5.0.4 软件<sup>[28]</sup>在纯泛函 r2SCAN-3c 级别<sup>[29]</sup>下进行单点能计算并再次归簇和排序. 然后, 对上一步中保留的结构利用 Gaussian 16 软件<sup>[30]</sup>在杂化泛函 B3LYP-D3(BJ)<sup>[31]</sup>/ma-def2-TZVP<sup>[32]</sup>级别下进行结构优化和振动分析, 确认无虚频后再利用 ORCA 在双杂化泛函  $\omega$ B97X-2-D3(BJ)<sup>[33]</sup>/ma-def2-QZVPP<sup>[34-35]</sup>级别下再次进行单点能计算排序. 最后, 利用 ORCA 在高精度耦合簇 DLPNO-CCSD(T) 方法<sup>[36]</sup>/maug-cc-pVTZ<sup>[37]</sup>级别下对一批低能构型计算得到团簇的单点能, 再加上利用 Shermo<sup>[38]</sup>在 20 K 下得到的自由能校正值, 得到最终的吉布斯自由能, 从而确定团簇最稳构型, 即具有最低自由能的团簇结构. 团簇最稳构型的 VDE 计算通过两种方法得到, 一是使用 PBE0<sup>[39]</sup>/maug-cc-pVTZ<sup>[37]</sup>方法基于电离前的团簇最稳结构分别计算其负二价阴离子和负一价阴离子的能量作差得到; 二是使用 IP-EOM-DLPNO-CCSD<sup>[40]</sup>/maug-cc-pVTZ<sup>[37]</sup>方法基于负二价阴离子团簇结构直接计算电离能得到. SAPT 能量分解利用 PSI4 软件<sup>[41]</sup>在 SAPT2 + <sup>[42]</sup>/aug-cc-pVDZ<sup>[43]</sup>级别下进行. 文中用到片段偶极矩分解、IGM 分析、DOS 能谱、分子轨道、RESP 电荷、电子密度差、ETS-NOCV 和 QTAIM 拓扑分析均通过 Multiwfn 软件<sup>[44]</sup>进行, 并利用 VMD 程序<sup>[45]</sup>绘制相应的等值面图.

### References

- [1] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [2] Brown, M. P.; Heseltine, R. W. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1968**, 1551.
- [3] Richardson, T.; de Gala, S.; Crabtree, R. H.; Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12875.
- [4] Crabtree, R. H. *Science* **1998**, 282, 2000.
- [5] Cui, P.-F.; Lin, Y.-J.; Li, Z.-H.; Jin, G.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 8532.
- [6] Peng, Z.-Z.; Xu, S.-Y.; Li, W.-Z.; Li, L.; Wang, X.-Q.; Wang, W. *New J. Chem.* **2022**, 46, 5470.
- [7] Nelyubin, A. V.; Selivanov, N. A.; Bykov, A. Y.; Klyukin, I. N.; Novikov, A. S.; Zhdanov, A. P.; Karpechenko, N. Y.; Grigoriev, M. S.; Zhizhin, K. Y.; Kuznetsov, N. T. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 13391.
- [8] Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 33.
- [9] Patwari, G. N.; Fujii, A.; Mikami, N. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 241103.
- [10] Echeverría, J.; Aullón, G.; Danovich, D.; Shaik, S.; Alvarez, S. *Nature Chem.* **2011**, 3, 323.
- [11] Verma, K.; Viswanathan, K. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 19067.
- [12] Wang, H.-Y.; Zeng, Y.-L.; Zheng, S.-J.; Meng, L.-P. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, 23, 1131 (in Chinese). (王海燕, 曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏, 物理化学学报, **2007**, 23, 1131.)
- [13] Zhao, G.-J.; Han, K.-L. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 024306.
- [14] Jiang, Y.; Yuan, Q.; Cao, W.; Hu, Z.; Yang, Y.; Zhong, C.; Yang, T.; Sun, H.; Wang, X.-B.; Sun, Z. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 9855.
- [15] Peng, X.; Cao, W.; Hu, Z.; Yang, Y.; Sun, Z.; Wang, X.-B.; Sun, H. *J. Chem. Phys.* **2024**, 160, 054308.
- [16] Gupta, R.; Singha, S.; Mani, D. *J. Phys. Chem. A* **2024**, 128, 4605.
- [17] Manikandan, P.; Zhang, J.; Hase, W. L. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 3061.
- [18] Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- [19] Wang, X.-B.; Wang, L.-S. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, 79, 073108.
- [20] Sun, H.; Sun, Z.; Wang, X.-B. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202402766.
- [21] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 962.

- [22] Lu, T.; Chen, Q. *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 539.
- [23] Emamian, S.; Lu, T.; Kruse, H.; Emamian, H. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2868.
- [24] Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269.
- [25] Lu, T. *Molclus*, Beijing Kein Research Center for Natural Science, Beijing, China, **2018**.
- [26] Řezáč, J.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 141.
- [27] Stewart, J. J. P. *MOPAC2016*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, **2016**.
- [28] Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [29] Grimme, S.; Hansen, A.; Ehlert, S.; Mewes, J.-M. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064103.
- [30] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., *Gaussian 16*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [31] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [32] Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.
- [33] Mehta, N.; Casanova-Páez, M.; Goerigk, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 23175.
- [34] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [35] Zheng, J.; Xu, X.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 295.
- [36] Riplinger, C.; Pinski, P.; Becker, U.; Valeev, E. F.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [37] Papajak, E.; Leverentz, H. R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1197.
- [38] Lu, T.; Chen, Q. *Comput. Theor. Chem.* **2021**, *1200*, 113249.
- [39] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [40] Dutta, A. K.; Saitow, M.; Riplinger, C.; Neese, F.; Izsák, R. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 244101.
- [41] Parrish, R. M.; Burns, L. A.; Smith, D. G. A.; Simmonett, A. C.; DePrince, A. E.; Hohenstein, E. G.; Bozkaya, U.; Sokolov, A. Y.; Remigio, R. D.; Richard, R. M.; Bozkaya, U.; Gonthier, J. F.; James, A. M.; McAlexander, H. R.; Kumar, A.; Saitow, M.; Wang, X.; Pritchard, B. P.; Verma, P.; Schaefer, H. F.; Patkowski, K.; King, R. A.; Valeev, E. F.; Evangelista, F. A.; Turney, J. M.; Crawford, D.; Sherrill, D. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3185.
- [42] Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 014101.
- [43] Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [44] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- [45] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33.

(Cheng, B.)