



自然科学基金项目进展专栏

评述

超卤素的结构、特性及应用研究进展

李亚伟^①, 王前^{②*}^① 北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871^② 北京大学应用物理与技术研究中心, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: qianwang2@pku.edu.cn

收稿日期: 2012-05-25; 接受日期: 2012-06-13; 网络版发表日期: 2012-11-01

doi: 10.1360/032012-320

摘要 卤族(halogen)元素, 包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)和砹(At), 具有高的电子亲和能(EA)与强反应活性及氧化性. 它们在材料合成与改性方面的广泛应用极大地激励人们研究超卤素(superhalogen), 即 EA 比卤素原子的 EA(3.0~3.6 eV)更高的一类基团或分子. 与卤素原子相比, 超卤素表现出电负性更大、结构更丰富、性质更新颖等更加丰富的特征. 本文总结了最近 30 年来人们在设计与合成新型超卤素和飘卤素(hyperhalogen)方面所取得的实验和理论研究进展, 讨论了超卤素和飘卤素的电子结构和物性, 展望了超卤素在开发新型磁性材料、环境净化材料、高能密度材料以及非线性光学材料等方面的应用前景.

关键词超卤素
飘卤素
电子亲和能
密度泛函理论
光电子能谱

1 引言

自从元素周期表发现以来, 人们一直将原子作为构造物质的主要结构单元. 但随着对新型功能材料需求的日益增加, 人们需要超越传统的原子构造观念, “超原子(superatom)”的概念便应运而生. 超原子是指由多个原子的特殊组合所构成的稳定的原子团簇, 其具有同周期表中单个原子类似的电子结构和化学性质. 在超原子中, 原子间能够形成很强的化学键或者封闭的电子结构, 这样的原子簇或离子簇是可以稳定存在的, 具有作为构造新型材料结构单元的功能. 因此, 超原子的研究引发了传统的以原子为单元的元素周期表在维度空间上的进一步扩展, 这为新材料结构的设计和物性的研究提供了更多的自由度和可控变量.

有两大类超原子在近 20~30 年中在实验与理论研究方面得到了广泛的关注^[1~9]. 其中一类被称作“超碱金属(superalkali)”, 这类超原子的第一电离能(ionization potential, IP)较碱金属原子(IP 3.9~5.4 eV)

更低^[4, 5]. 超碱金属最典型的结构是 $L_{k+1}M$, 这里 L 指碱金属元素, M 指相应阴离子最低化合价为 $-k$ 的元素^[8]. 此外, 还存在着一些其他结构的超碱金属, 例如 Li_3 ^[10], 其 IP 为 4.08 ± 0.05 eV, 比单个锂原子的 IP(5.390 eV)低得多; 更为奇特的一点是, Li_3 具有 3 个价电子, 而常见的超碱金属结构 $L_{k+1}M$ 只含有 1 个价电子, 这暗示着 Li_3 可能具有更低的第二和第三电离能^[11]. Alexandrova 等^[12]引入了 σ -芳香性模型, 成功地对 Li_3 低 IP 的来源作出了合理的解释. 他们认为 Li_3^+ 形成环状构型时, 由于最外层价电子的离域, 因此总的价电子数为 2. 若将有机芳香化合物的芳香性判别的休克尔规则引入该体系, 则可以发现 Li_3^+ 的环状构型具有“芳香性”, 因而可以保持稳定. 他们通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算验证了他们的猜想, 并且认为 σ -芳香性的假设可以普遍用于小的碱金属与碱土金属形成的团簇的电子结构的研究, 从而可以有效判断这类团簇的几何构型等性质. 例如 Li_2Mg_2 由于价电子数为 6, 表现出芳

香性, 因而四元环结构较直线结构更为稳定. 另一大类得到广泛研究的超原子被称作超卤素(superhalogen). 超卤素是指电子亲和能(electron affinity, EA)比卤素原子的电子亲和能(3.0~3.6 eV)更高的一类团簇或者分子^[3, 5, 7, 13, 14]. 本文将重点讨论这类超原子的特性和应用.

在介绍超卤素之前, 有必要先对电子亲和能做一个简要的介绍和分析. 电子亲和能是指一个体系结合一个电子以后整个体系的能量相对于结合前降低的大小. 对于一般的研究体系而言, 电子亲和能可以分为以下两种常见的形式: 垂直电子亲和能(vertical electron affinity, VEA)与绝热电子亲和能(adiabatic electron affinity, AEA). VEA 是指在保持结合电子之前的体系平衡构型不变的情况下, 体系结合电子之前与之后的能量之差; 而 AEA 是指体系结合电子之前与之后分别达到各自的平衡构型时体系的能量差. 相应地, 对于带负电荷的体系, 按照类似的定义也有绝热电离能(adiabatic detachment energy, ADE)与垂直电离能(vertical detachment energy, VDE)之分. 图 1 表示出了一个双原子分子体系在得电子与失电子时电离能和电子亲和能的变化情况.

值得强调的一点是, 在测定 AEA 与 VEA 时必须考虑到两者之间的大小存在着差异. 光电子能谱实验和理论计算的分析表明, 二者在特定体系的差异

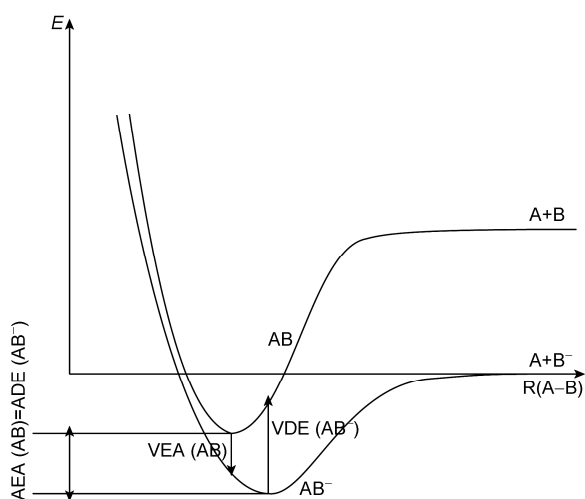


图 1 双原子分子 AB 的垂直电离能(VDE)、垂直电子亲和能(VEA)和绝热电子亲和能(AEA)的定义. 在阴离子和中性基团能量达到最低时的横坐标即代表此时原子的平衡振动位置

比较小(约 0.5 eV). 这是因为与这些体系结合的电子占据的是体系的非键轨道. 在这个前提之下, 很多未知的结合电子前的体系的结构可以采用结合电子后的稳定阴离子体系的结构来近似. 然而对于结合电子占据反键轨道的情况, ADE 与 VDE 能否采用简单的构型近似的方法则需要加以严谨的对待. 在较早时期, 光致电离、表面激发、分子光解^[15, 16]等方法常常被用来表征体系的 EA, 然而不同的实验条件下对同一体系获得的数值可能会有较大的差距. 例如硝基自由基, 在以往的实验条件下, 不同的实验组测定的 EA 值相差了 0.6 eV 以上^[17, 18]. 随着实验技术的发展与测定手段的改进, 如今对于同一体系的 EA 测定已经可以达到很精确的水平.

量子化学计算的方法也是估算体系 EA 的重要手段. 最初人们采用 Koopman 定理和自洽场(self-consistent field, SCF)理论估算出的 EA 理论值常常与实验值存在 2~3 eV 的误差. 后来人们引入半经验方法并考虑电子相互作用的关联项, 对于较小的团簇可以获得与实验值仅相差 0.1~0.2 eV 的理论计算值, 然而这样的方法难以运用于大体系 EA 的估算. 近年来, 随着计算方法的改进和理论水平的提高, 越来越多的理论计算方法如 B3LYP, CCSD(T), MBPT 等被用来估算以超卤素为代表的体系的 EA. 事实上, 对于一些至今在实验上无法合成的超卤素体系, 理论计算已经成为描述超卤素性质的一个重要手段.

对于超卤素体系的研究, 除了要考虑到相应 EA 的理论和实验表征的误差等因素, 以下几个问题也在一直困扰着研究人员: 超卤素体系可能达到的最大 EA 是多少? 什么样的原子可能构造出合理的超卤素体系? 在超卤素体系中电子结构与分子轨道的具体排布是怎样的? 通常认为, 超卤素阴离子的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)属于成键轨道时, 超卤素体系的 EA 最大; 另外, 构成超卤素体系的原子包含较多的卤素或者其他电负性较高的原子(如氧原子)时, 超卤素体系的 EA 较大; 此外, 价电子在整个体系中的离域程度也是影响超卤素 EA 的重要因素^[14].

根据上述经验性的法则, 近二三十年来科学家提出并研究了一系列不同类型的超卤素化合物, 其中最为人们所知熟知的类型是 Gutsev 等^[3]提出的 ML_{k+1} 型超卤素, 其中 L 是电负性强的卤素原子, 而 k 则是 M 元素的最高化合价. M 元素可以是碱金属或

其他 sp 区的元素(甚至可以是氢元素^[19-21]), 也可以是一系列的过渡金属(对于多核类型的超卤素, 该式可以推广为 M_nL_{nk+1})^[22, 23]. 此外, 金属团簇型超卤素^[6]、硼烷碳硼烷笼状结构型超卤素^[24]、 $M@N_k$ 型金属包含物超卤素^[25]等也在理论或者实验上被提出或者被证实. 这些类型的超卤素虽然都具有较高的 EA, 然而其高 EA 的理论基础却大不相同. 另外, 尽管理论上已经提出了不同类型的超卤素化合物, 然而在实验上得到最充分研究的仍然是 ML_{k+1} 型超卤素. 因此, 本文将重点介绍 ML_{k+1} 型超卤素的实验与理论研究成果, 随后将简要介绍其他类型的超卤素化合物近年来的研究进展; 本文将从实验手段、理论计算方法、电子结构、和潜在应用等多个方面对不同类型的超卤素做概括性的描述与展望.

2 超卤素体系分类介绍

2.1 M_nL_k 型超卤素体系的理论与实验研究

2.1.1 M 与 L 均不含过渡金属(典型 M_nL_{nk+1} 体系与 $MO_{\frac{k+1}{2}}$ 体系)

MX_{k+1} ($X = F, Cl, Br, I$) 和 $MO_{\frac{k+1}{2}}$ ($k = 2n + 1$) 是人们最早研究的超卤素, 其中 M 代表中心主族金属或者类金属, k 是中心原子在化合物中可以产生的最高化合价. MX_{k+1} ($X = F, Cl, Br, I$) 和 $MO_{\frac{k+1}{2}}$ ($k = 2n + 1$) 之所以具有非常高的 EA, 主要是因为受到如下 4 个因素的影响: 一, 这两类超卤素阴离子的 HOMO 是非键轨道, 换言之, 它们的 HOMO 几乎完全由卤素原子或氧原子的原子轨道参与构成; 二, 多余的一个电子在多个配体原子间均匀离域, 阴离子构型保持了高度对称性; 三, 配体与带异号电荷的中心原子间存在强静电相互作用; 四, 电子弛豫与关联对于构型存在影响. 尽管超卤素高 EA 的成因非常复杂, 但是有两个基本物理量被用来在理论上或者实验上判断某种基团是否具有超卤素的特性, 它们是该基团的 EA 以及该基团对应的阴离子的 VDE.

2.1.1.1 理论研究 M_nL_{nk+1} 与 $MO_{\frac{k+1}{2}}$ 超卤素体系的 EA 与 VDE

早在上世纪 80 年代, 对于 ML_{k+1} 体系超卤素的

理论研究就已经在不同的研究组当中率先开展. 最初人们主要采用的是基于 DFT 的离散变分 X_α (DVX_α) 方法, 这是一种半经验的分子轨道方法. Ellis 等^[26]将 Diophantus 积分方法引入原子、分子体系, 在电子交换作用和 X_α 理论框架内发展了该计算方法. 早期判断一个分子是否属于超卤素几乎完全归功于 DVX_α 方法. 例如 Gutsev 等^[3, 5]发现 BeX_3 , BX_4 , MgX_3 , AlX_4 , SiX_5 , PX_6 ($X = F, Cl$) 以及 BO_2 , NO_3 , AlO_2 , PO_3 , ClO_4 等基团的 EA 均大于 3.5 eV. 考虑到 DVX_α 方法本身存在低估 EA 和 VDE 的情况, 这些基团都可以被看作超卤素.

DVX_α 方法在早期除了可以判断一个分子是否属于超卤素, 还可判断超卤素体系 EA 大小随体系的中心金属与配位原子变化而相应产生的变化趋势. 例如 Gutsev 等^[5]发现, 当配体为第一周期的 F 元素和 O 元素时, 从 MgF_3 到 PF_6 以及从 AlO_2 到 ClO_4 , 随着中心元素所在主族的增大, 相应的超卤素的 EA 增大了约 3 eV. 而当配体为第二周期的氯元素时, EA 的大小变化如下: $MgCl_3$ (~4.5 eV), $AlCl_4$ (~5.2 eV), $SiCl_5$ (~4.4 eV), PCl_6 (~4.0 eV)^[27]. 这两种截然不同的变化趋势可能是由于当配体是 F 元素时, 随着配体增多, 负电荷在更多的配体之间发生离域; 而当配体为 Cl 元素时, 超卤素配体-配体相互作用及配体-中心原子的相互作用均不可忽略, 导致其 HOMO 的非键特性与反键特性同时存在. 反键特性引发配体排斥作用与电子间离域作用, 哪一种占主导地位决定了相应超卤素体系 EA 的变化趋势是升高还是降低. Gutsev 等能获得这样的结论, 在当时的理论水平下是一个不小的成就.

随着理论水平的不断提升, 外壳层格林函数方法(outer valence Green function, OVGf)^[28]、多体微扰理论(many-body perturbation theory, MBPT)、单双迭代耦合簇理论(coupled-cluster with singles and doubles, CCSD)等逐步取代了 DVX_α 方法, 成为上世纪 90 年代末乃至今天研究超卤素体系的主要理论手段. OVGf 法使用外部价电子格林函数传播子进行关联电子亲和力和电离势的电子传播子理论计算, 在获得 VDE 大小的过程中只需要考虑超卤素对应的阴离子的结构而不需要考虑超卤素本身. 该方法可以更为精确地计算超卤素的 VDE, 例如 LiF_2 (6.80 eV), NaF_2 (6.54 eV), KF_2 (6.07 eV), $LiCl_2$ (5.73 eV), $NaCl_2$ (5.64 eV), KCl_2 (5.37 eV), BeF_2 (7.86 eV), MgF_3 (8.14

eV), CaF_3^- (7.88 eV), MX_3^- (M = Be, Mg, Ca; X = F, Cl, Br), MX_4^- (M = B, Al; X = F, Cl, Br)等^[29-36]. 此后, 随着实验手段的提高, 测定超卤素 VDE 成为现实, 人们发现, OVGF 对于 ML_{k+1}^- 体系 VDE 的理论计算而言是一种十分可靠的手段, 得出的理论值与实验值的误差大小一般在 0.1 eV 以内.

CCSD 方法是日前得到广泛运用的另外一种计算超卤素 EA 与 VDE 的理论手段, 与 OVGF 方法不同的是, 这种方法属于一种间接计算法, 需要同时考虑超卤素与超卤素阴离子两者的稳定构型. 在超卤素体系的研究当中, CCSD 方法往往与 B3LYP 以及 MBPT 联用, 在分析其 VDE 大小的同时确定超卤素及其阴离子的稳定几何构型. 因此 CCSD 方法不仅能够给出超卤素的 EA 以及 VDE 的大小^[37, 38], 还可以通过对超卤素及其阴离子几何构型的比较来判定两者前线轨道结构变化的大小^[39, 40], 从而给出超卤素稳定性的信息.

在这里有必要对 OVGF 方法与 CCSD 方法的计算精度做一个简要的介绍. 根据体系的不同, OVGF 方法和 CCSD 方法计算超卤素 EA 和 VDE 得到的结果相对于实验值的误差会发生很大变化. 一般认为, 当分子的极化强度(pole strength, 在 OVGF 计算中系统自动生成, 用以表征外壳层电子跃迁的难易程度)在 0.85~0.99 之间时, 采用 OVGF 方法计算可以得到很精确的 EA 和 VDE 值. 但是对于某些极化强度很小的体系(一般以极化强度 < 0.85 为判断标准), 外部价电子格林函数传播子无法有效表征研究体系价电子的跃迁行为, 因此 OVGF 方法不再适用, 而 CCSD 理论水平此时却可以给出更精确的计算值^[41]. 这样一个指导原则有利于理论工作者选择合适的理论方法研究超卤素体系.

2.1.1.2 实验手段表征 $\text{M}_n\text{L}_{nk+1}$ 与 $\text{MO}_{\frac{k+1}{2}}$ 超卤素体系的电子结构

尽管所有对于超卤素的解离能的计算均表明这些超卤素理论上讲可以在气相中存在, 然而在很长一段时间内, 实验上一直没有有效的手段加以证实, 其主要原因在于超卤素阴离子拥有过高的 VDE, 难以电离产生中性的超卤素分子; 同时, 即使产生少量中性超卤素分子, 它们也很容易重新夺取环境中的电子而恢复阴离子状态. 然而, 在 1999 年, Wang 等^[7]

利用电喷雾离子化源(electrospray ionization source, ESI)、飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)以及磁瓶式光电子能谱仪(magnetic-bottle photoelectron spectrometer, MB-PES)成功得到了 MX_2^- (M = Li, Na; X = Cl, Br, I)的光电子能谱, 进而从谱图中得出了这几种超卤素阴离子的 VDE 并与 OVGF 方法直接计算法得出的理论计算值进行了比较. 表 1 是他们得出的 VDE 理论计算和 PES 实验结果对照. 可以看出, 实验与理论计算结果符合得很好, 这从侧面也说明了 OVGF 方法在计算超卤素阴离子方面的有效性. 这几种超卤素阴离子的光电子能谱如图 2 所示. 这类超卤素阴离子的价电子构型为 $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_u^4\pi_g^4$, 图中表示的 Π_u 与 Π_g 型的跃迁峰即对应于从 $\pi_u^4\pi_g^4$ 两层轨道跃迁出的电子. 由于这两种类型的跃迁所需能量是最低的, 考虑到实验所得光电子能谱图中 VDE 对应于最左侧能量最低的峰值, 因此 Π_u 与 Π_g 型跃迁即对应实验测得的 VDE. 实验中很少考虑超卤素配体 X 为氟元素的情况, 这主要是因为氟化物在水中溶解度低, 难以在离子源中形成喷雾; 另外, 含氟超卤素阴离子的 VDE 过高, 超过了实验中所用光子的能量.

毫不夸张地说, Wang 等^[7]在实验上对超卤素研究工作的贡献是决定性的, 即使在今天, 光电子能谱仍然是获取超卤素分子 EA 与超卤素阴离子 VDE 的唯一直接手段. 对于实验的改进仅仅是寻找能量更高、波长更短的光源以研究 VDE 更大的超卤素阴离子体系而已. 此后, 人们利用光电子能谱实验, 相继确定了 MX_3^- (M = Be, Mg, Ca; X = Cl, Br)^[9], BO_2^- ^[42]等体系的 VDE 或者 EA 的大小.

实验手段的出现不仅是对理论预测超卤素的有效补充, 而且拓展了超卤素的范围. 例如人们对多核超卤素 $\text{M}_n\text{L}_{nk+1}$ ($n > 1$)的认识, 正是基于光电子能谱与第一性原理遗传算法的结合. Boldyrev 和 Wang 等^[43]在实验中观测到 $\text{Na}_n\text{X}_{n+1}^-$ ($n = 1\sim 4$)体系且在 $n = 1\sim 4$ 时, 体系的 VDE 分别为 5.6, 6.46, 6.3 及 7.0 eV^[43], 完全符合超卤素的定义. 此后, Anusiewicz 等^[44]运用同样的手段研究了 Mg_2F_5^- ^[44], Mg_2Cl_5^- 以及 Mg_3Cl_7^- ^[45] 三者的构型与 VDE 等.

值得一提的是, 第一性原理遗传算法正是 Boldyrev 和 Wang 等在 OVGF 方法的基础上发展而

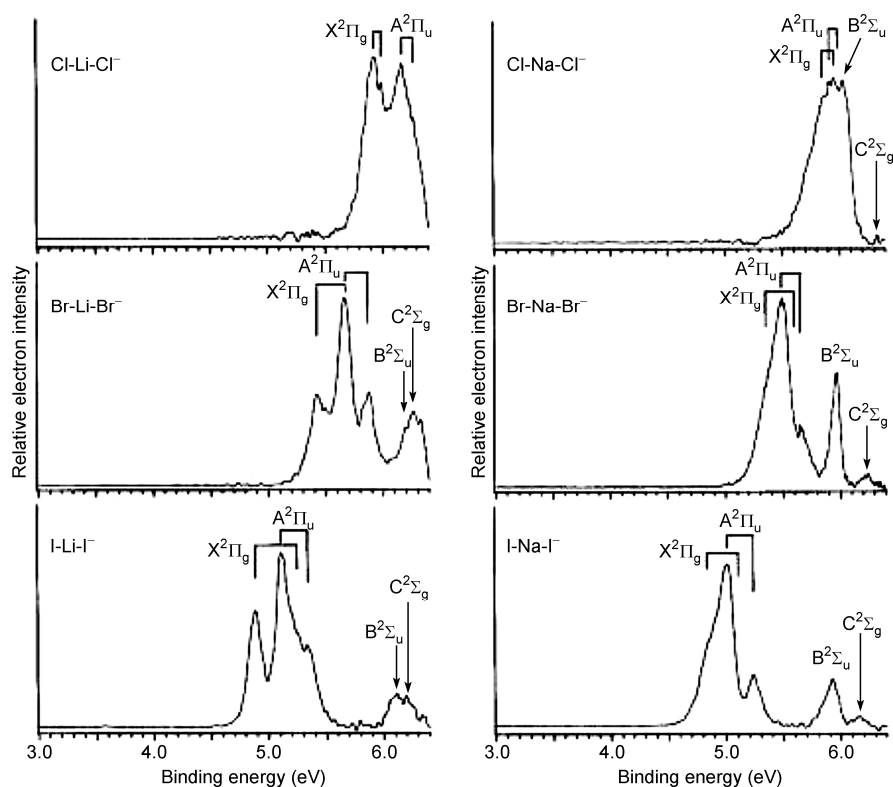

 图 2 MX_2 ($M = \text{Li, Na}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) 在 193 nm 激发波长下的光电子能谱^[7]

表 1 几种碱金属-卤素形成的超卤素阴离子的垂直电离能 (VDE) 的理论值与实验值

Superhalogen anion	VDE (eV)/PES	VDE (eV)/OVGF
LiCl_2^-	5.92 ± 0.04	5.90
LiBr_2^-	5.42 ± 0.03	5.48
LiI_2^-	4.88 ± 0.03	4.57
NaCl_2^-	5.86 ± 0.06	5.81
NaBr_2^-	5.36 ± 0.06	5.43
NaI_2^-	4.84 ± 0.06	4.50

来的, 之所以发展这样一种全新的算法, 主要就是由于当时的理论水平不足以跟进实验上对于多核超卤素体系的研究. 可见, 光电子能谱与 OVGF, CCSD, DFT 等理论方法相互促进和发展, 给超卤素的研究注入了新的活力, 它绝非仅仅是一种理论研究的辅助手段, 在目前超卤素研究的热潮中更应得到人们的重视.

2.1.1.3 通过改变配体种类、配体结构与原子结合方式来设计新型超卤素

超卤素的研究不仅局限于发现超卤素体系以及研究超卤素 EA 的变化趋势等方面, 在对于传统超卤素电子结构的充分把握和理解的基础上, 如何在理论上运用 OVGF, CCSD 和第一性原理等手段设计全新的超卤素体系也是研究的另一个热点领域.

近两年来, 对于 ML_{k+1}^- 体系中配体 L 的选择的理论和实验研究取得了一系列新进展. Skurski 等^[46-49] 由卤素作为超卤素的配体联想到由于拟卤素阴离子 (CN^- , SCN^- , OCN^- , NC^- , NCS^- , NCO^-) 符合以下几个标准: 原子间结合紧密、整体显示出单个原子或离子的性质; 阴离子带一个负电荷; 阴离子可以与质子结合成酸^[50, 51]. 因此, 他们选择上述拟卤素作为超卤素 ML_{k+1}^- 中的配体 L, 对 $M = \text{Li, Na, Be, Mg, Ca, B, Al}$ 的几种体系作了理论研究^[52]. 考虑到这些体系最小的极化强度也达到 0.89, 远远超过了 0.80-0.85 左右

这样一个标准^[53], 因此 OVGf 方法可以对这类体系的 VDE 作出一个合理的估计. 运用 OVGf 方法, 他们发现以 CN^- 与 NC^- 作为配体的超卤素阴离子的 VDE 在 7~9 eV 之间; 以 OCN^- 与 NCO^- 作为配体的超卤素阴离子的 VDE 在 5~8 eV 之间; 相应地, 以 SCN^- 与 NCS^- 作为配体时, VDE 较小, 范围也较窄, 在 5.0~6.5 eV 之间. 这种现象的出现与配体本身的电子结合能以及配体 HOMO 是 σ 还是 π 对称性有关.

将拟卤素作为超卤素配体的研究为后来系统地设计高 EA 超卤素的研究开辟了一条新的途径, 因为在这之后, 人们不再局限于采用卤素作为超卤素的配体, 而是从配体的电子结构(例如 Lewis 酸碱性理论)寻找与卤素性质相近的基团作为超卤素的配体进行研究. 例如, Anusiewicz 对于配体为亲电基团^[54]与酸性基团^[55]两大类情况下 NaL_2^- 与 MgL_3^- 超卤素阴离子 VDE 的大小进行了理论计算, 发现 $-\text{SHO}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ 等本身电负性较高的基团以及 $-\text{ClO}_4$ 等与质子结合后酸性较强的基团作为超卤素配体时, 超卤素阴离子具有接近 9 eV 的 VDE; 而当基团电负性较低(如 $-\text{CHO}$, $-\text{CONH}_2$)或成酸较弱(如 $-\text{SH}$)时, 阴离子的 VDE 相应降低.

除了从电负性与酸碱性接近程度寻找卤素的替代配体, 人们还从等电子体理论寻找卤素作为替代配体时能否形成超卤素. 例如 OH^- 与 F^- 是等电子体, 受到 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 以及 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 可以在气相中稳定存在^[56]的启发, Anusiewicz 等^[57]对配体为 OH^- 时 IA 到 IIIA 的 9 种元素(Li, Na, K, Be, Mg, Ca, B, Al, Ga)作为中心元素的超卤素阴离子进行了 OVGf 理论系统研究, 发现这些超卤素阴离子的 VDE 均超过了 4 eV, 随着中心原子由 IA 到 IIIA, 相应超卤素阴离子的 VDE 逐渐升高, 在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 处达到极大值. 值得一提的是, 所有这些超卤素阴离子都是热力学稳定的, 然而除中心原子为 Ca 和 Mg 的中性超卤素, 其余均不稳定, 其可能的原因可归纳为以下几个方面: sp 区元素组成的 ML_{k+1}^- 体系本身在失去一个电子时由于电子弛豫而引起成键分子轨道位置的移动, 这在多数超卤素中性基团中普遍存在; 另外羟基相对于氟原子有较低的 EA (OH^- : 1.825 ± 0.002 eV^[58], F^- : 3.40 eV^[59]). 在将羟基作为配体形成超卤素的基础上, Anusiewicz 等^[41]又系统性地选取了多种 F^- 的等电子体, 即九电子配体(如图 3 所示, 此外还包含 OH^- ,

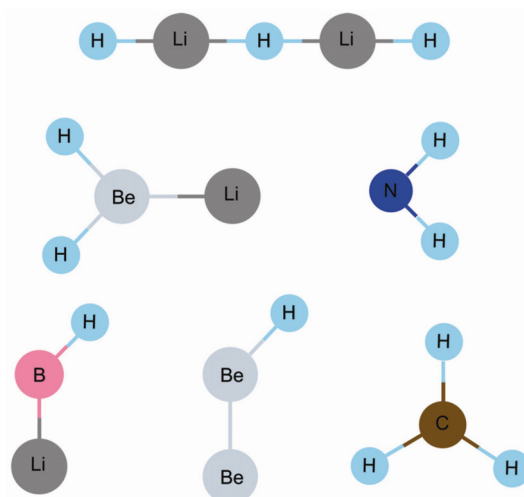


图 3 典型多核九电子体系的几何结构示意图

BeB , CLi 等二元九电子体系). 他们发现当配体为 OH^- , NH_2^- 以及 Li_2H_3^- 时形成的 ML_{k+1}^- 体系可能属于超卤素阴离子, VDE 的最大值出现在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 处(图 4); 而当选择其他九电子配体时由于异构化、中心离子(尤其是 Na 元素)离解、配体离解以及 VDE 过低等因素, 不适宜作为超卤素的配体. 令人遗憾的是, 这项系统性的研究发现, 在所有九电子配体中仍以 F^- 作为配体时形成的超卤素的 EA 与 VDE 最为理想. 但是实验上对于九电子配体形成的超卤素的研究目前仍然是一片空白, 光电子能谱的拓展可能会使得超卤素配体的设计燃起新的希望.

超卤素中心原子的理论设计上的创新也是拓展超卤素应用空间的重要环节之一, 近年来在这一领域取得的主要进展是发现 H 元素可以作为超卤素的中心原子而存在. 2007 年, Skurski 等^[21]采用 H 元素作为中心原子, 在 MP2 优化构型的基础上利用 OVGf 方法对 XHX^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 以及 H_2F_3^- 的 VDE 进行研究. 他们发现这些阴离子的 VDE 均超过了 4 eV, 其中 H_2F_3^- 的 VDE 达到了 7.96 eV, 同时前线轨道表现出非键性质, 可以被看作超卤素. 在这个基础上, 他们揭示出了更多核的 $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ 体系的 VDE 随中心原子数目的变化规律(图 5)^[60]. 当 $n = 12$ 时, 体系的 VDE 甚至可以达到 14 eV. 根据变化规律的拟合曲线, 人们推断 HF 的第一电离能(约 16.2 eV)可能是这类体系 VDE 的极限值. H 原子在超卤素体系当中的完美兼容表明, 尽管缺乏常见的中心原子的 $1s^2$ 或 $1s^22s^22p^6$ 价

Species (symmetry)	Equilibrium structure	VDE (eV) (PS)	Species (symmetry)	Equilibrium structure	VDE (eV) (PS)
Na(Li ₂ H ₃) ₂ ⁻ (C ₃)		4.30 (0.858)	Al(Li ₂ H ₃) ₄ ⁻ (C ₂)		5.78 (0.904)
Na(OH) ₂ ⁻ (C _{2h})		4.89 (0.958)	Al(OH) ₄ ⁻ (S ₄)		6.38 (0.916)
Na(H ₂ BeLi) ₂ ⁻ (C ₂)		2.00 ¹	Al(H ₂ BeLi) ₄ ⁻ (C ₁)		2.14 (0.877)
Na(BeB) ₂ ⁻ (C _{2v})		2.54 ¹	Al(BeB) ₄ ⁻ (C ₂)		2.64 (0.862)
Na(NH ₂) ₂ ⁻ (D _{2d})		2.90 (0.921)	Al(NH ₂) ₄ ⁻ (D _{2d})		3.99 (0.903)
Na(HBLi) ₂ ⁻ (C ₂)		1.51 ¹	Al(HBLi) ₄ ⁻ (T _d)		5.43 (0.822)
Na(CH ₃) ₂ ⁻ (D _{3d})		2.36 (0.899)	Al(CH ₃) ₄ ⁻ (T _d)		4.46 (0.897)
Na(Be ₂ H) ₂ ⁻ (C _{2v})		1.92 ¹	Al(Be ₂ H) ₄ ⁻ (S ₄)		3.33 (0.863)
Na(CLi) ₂ ⁻ (C ₂)		1.07 ¹	Al(CLi) ₄ ⁻ (C _{2v})		1.30 ¹

图 4 碱金属与九电子配体形成的超卤素阴离子通过理论模拟得到的平衡构型与垂直电离能(VDE)^[41]

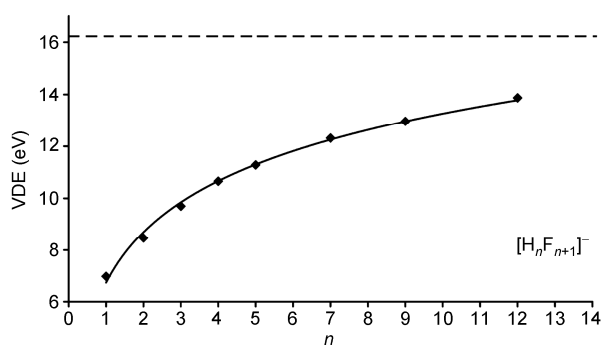


图 5 H_nF_{n+1}⁻ (n=1~12) 的垂直电离能(VDE)随中心原子个数 n 的变化^[60]

电子构型, H 原子仍可以完美取代同主族的碱金属原子, 构成稳定的超卤素的中心原子。

还有一些研究组希望通过改变中心原子和配体种类而改变 M_nL_{nk+1}⁻ 通式来设计全新的超卤素分子。他们在 CCSD(T) 理论水平上研究了实验发现的 KF₃⁻^[61], 确认了其超卤素的特性, 提出了一类新的超卤素 MX_{k+2}⁻。总而言之, 对不含过渡金属的 M_nL_{nk+1} 型超卤素体系的中心原子、配体以及化学通式的设计拓展了超卤素体系的范围, 也为光电子能谱实验的研究带来了很多新的方向和挑战, 只有对化学元素和基团的电子结构有着良好的把握与扎实的基础,

理论设计超卤素才会游刃有余.

2.1.2 含过渡金属的 M_nL_r 型超卤素体系

对于含过渡金属的 ML 型体系, 可能成为超卤素的范围相比于仅含 s 区和 p 区元素的分子要大得多. 这主要是由于多余的电子与中性体系结合时即使其填入反键轨道, 阴离子也不会像 sp 区超卤素体系那样发生构型的剧烈扭曲而生成更高对称性的体系.

早期对含过渡金属超卤素分子的研究与碱金属-卤素类超卤素分子不同, 主要从中心原子和配体轨道的相互作用(分子轨道法)入手. Gutsev 等^[14]通过对 5d 金属的六氟化物阴离子 VDE 进行理论计算, 发现中心金属从 Hf 到 W, 其相应超卤素阴离子的 VDE 剧烈下降; 从 W 到 Au, VDE 又线性上升; 之后从 Au 到 Hg, VDE 再次下降. 经过仔细分析, 他们认为这与前线轨道成键性质的变化有关. 表 2 是对这些六氟化物阴离子各分子轨道能量的分析. 对于 Hf 和 Ta, 它们六氟化物的 HOMO 是非键轨道, 这与上文所述的不含过渡金属的 M_nL_{nk+1} 型超卤素体系相一致; 从 W 开始, 它们的六氟化物结合 1 个电子时, 电子填入反键的 $4t_{2g}$ 轨道. 随着填入 $4t_{2g}$ 轨道的电子的增多, 从 W 到 Au, 按照常理推断它们的六氟化物阴离子的 VDE 应继续降低. 然而由于 5d 电子倾向于局域在中心金属原子周围(从表 2 中 $3t_{2g}$ 和 $5e_g$ 轨道的能量下降可以看出), 因此 $4t_{2g}$ 轨道的反键性质下降, 非键性质上升, 能量下降以至于和配体的 $1t_{1g}$ 分子轨道的能级几乎交错, 从而导致了 VDE 不降反升. Au 之后, 电子开始

填充 $6e_g$ 轨道, 由于配体场的作用造成能级再度分裂, 从而导致 VDE 再次上升. 这种先降再升再降的变化趋势对于 3d 和 4d 的金属几乎同样适用, 只是同一主族下 3d 和 4d 金属六氟化物的 VDE 更高. 因而除了 WF_6 , 其他的 MF_6 均为潜在的超卤素, 最大的 EA 和 VDE 可能出现在六氟化物的 HOMO 几乎全充满, 包括中心金属为 IB 和 VB 两种情况. 对过渡金属的四氟化物、四氟化物和五氟化物等情况也可以采用类似的轨道分析.

过渡金属-配体形成的超卤素中仍然有很多种具备类似于 sp-超卤素的结构. 本节将这类超卤素分为类 sp-超卤素与非 sp-超卤素两大类分别介绍.

首先简要介绍含过渡金属的类 sp-超卤素的研究进展. Simons 等^[62]计算得到 TaF_6^- 和 ZrF_6^{2-} 的 VDE 分别为 10.6 和 5.0 eV, 可见六氟化物 HOMO 轨道是否全充满对其阴离子 VDE 大小的影响十分明显. Wang 等^[63]在实验上应用 PES 测定得到 ZrF_6^{2-} 的 VDE 仅为 3.4 eV. 然而他们发现 ZrF_5^- 即使在 157 nm 的光照下也不发生电子脱附. 这证明 ZrF_5^- 具有很高的 VDE, 是一种潜在的超卤素. 这两项研究也证明, 碱金属-卤素配体构成的超卤素的结构通式可以被应用到部分含过渡金属的体系. 此后 Wang^[64]和 Jena^[65]分别从光电子能谱和密度泛函理论的角度对前过渡金属组成的 MCl_4 ($M = Sc, Y, La$) 的 EA 和 VDE 进行了研究, 证明这种符合通式的结构也属于超卤素. Jena 还从理论上预测了 MCl_n^- ($M = Sc, Y, La$) 在 $n = 1\sim 5$ 时 EA 的

表 2 一些过渡金属作为中心原子的超卤素阴离子的轨道能量(eV)排布^[14]

Molecular orbital	Spin	HfF ₆ ⁻	TaF ₆ ⁻	WF ₆ ⁻	ReF ₆ ⁻	OsF ₆ ⁻	IrF ₆ ⁻	PtF ₆ ⁻	AuF ₆ ⁻	HgF ₆ ⁻
6e _g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5
4t _{2g}	low	-	-	2.2	3.5	4.7	5.9	6.1	6.8	7.6
	high	-	-	-	-	-	4.5	5.6	-	7.2
1t _{1g}	low	7.5	7.1	7.3	7.1	7.6	7.4	7.2	6.9	7.3
	high	6.8	-	6.9	6.7	6.6	6.6	6.7	-	7.0
9t _{1u}	low	7.3	7.3	7.7	7.6	7.7	7.9	7.5	7.3	8.0
	high	6.8	-	7.3	7.2	7.1	7.1	7.1	-	7.3
2t _{2u}	low	8.0	7.5	7.5	7.8	8.0	7.9	7.7	7.4	7.8
	high	7.2	-	7.3	7.3	7.2	7.1	7.2	-	7.5
8t _{1u}	low	8.3	8.0	8.1	8.4	8.7	8.6	8.5	8.2	9.0
	high	7.5	-	7.9	7.9	7.9	8.0	8.1	-	8.5
8a _{1g}	low	8.3	8.0	8.1	8.4	8.7	8.6	8.5	8.2	9.0
	high	8.2	-	8.7	8.7	8.8	8.9	9.0	-	9.5
3t _{2g}	low	9.9	10.1	10.5	11.3	12.1	12.2	12.4	13.4	16.3
	high	9.3	-	10.0	10.2	10.2	10.9	12.0	-	15.7
5e _g	low	10.3	10.6	11.0	11.5	12.5	12.2	12.5	13.6	17.2
	high	9.9	-	10.6	10.7	10.9	11.4	12.1	-	17.0

变化趋势. 其他类似的工作还有很多, 例如人们采用 DFT 和 PES 相结合的手段研究了 MnO_4^- 的稳定性的来源^[66, 67]; 又如研究人员比较了 CuI_2^- 与 AuI_2^- 的成键性质与 sp-超卤素阴离子 CsI_2^- 的异同^[68], 前者具有更高的共价成键性, 虽然两者的电子均具有旋轨耦合, AuI_2^- 的重原子相对论效应以及电子的强相关被认为是其共价性明显强于 CsI_2^- 的原因.

非 sp-超卤素结构含过渡金属超卤素也得到了广泛的研究. Siddiqui 等^[69]采用与上文提到的同样的 DFT-GGA 方法, 系统研究了 PtX_n^- ($X = \text{F}, \text{Cl}; n = 1\sim 6$) 的电子结构, 得出了其 VDE 随 n 的变化趋势, 证明了其与 Na^+ 结合产生的盐比 NaCl 具有更大的结合能. 相同的系统性研究还应用于 MF_n^- ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[70], MO_3^- , MO_4^- (M 均为 3d 过渡金属)^[71]. 对前者的研究发现某些特定团簇特殊的稳定性和高 EA 来自于单个氟离子与另外一个 MF 碎片形成的稳定的三中心四电子键; 对后者的研究发现仅有 VO_3^- , CoO_3^- , TiO_4^- , CrO_4^- , MnO_4^- 与 FeO_4^- 可以被归入超卤素当中, 这与文献^[14]推断的结果并不相同. 此外, 还有文献报道 FeO_4^- ^[72] 以及 CrO_5^- ^[73] 等闭壳层的基团也可以成为超卤素. 但是迄今为止, 不符合传统超卤素结构通式的含过渡金属超卤素体系的设计仍未找到一个明确的指导规律, 一般认为中心原子参与体系 HOMO 程度上升时需要的配体数减少, 反之则增加.

对于配体和超卤素性质研究的创新不仅在碱金属-配体超卤素当中开展得如火如荼, 在过渡金属-配体型超卤素当中也受到关注. Jena 与 Samanta 等^[74, 75]采用拟卤素 CN 作为配体, 利用 DFT 和 PES 方法研究了 $\text{Au}(\text{CN})_n^-$ 在 $n = 1\sim 6$ 时的成键特性. 发现 $n = 2$ 时该基团处于亚稳态, 且 CN 容易在超卤素中自发形成二聚体. 总之, CN 作为配体时与卤素无论在成键方向还是成键形式上均存在差异. 由于亚稳态的存在, 此时中性基团的绝热电子亲和能不能简单地和阴离子的第一绝热电离能混为一谈.

因为过渡金属包含大量的 d 电子, 因此过渡金属的自旋一直是人们感兴趣的话题. 最近两年, 人们提出了一类全新的团簇, 它们被统称“磁性超原子 (magnetic superatoms)”^[76]. 在这类团簇中, Mn 原子因其在与 Cl 配位时特殊的 d 电子组态^[77], 在磁性调节当中发挥着不可或缺的作用. 受此启发, Jena 等^[78]对

$\text{Mn}_n\text{Cl}_{2n+1}^-$ 在 $n = 1\sim 3$ 时的 VDE 与磁耦合状态进行了理论和实验的研究, 发现它们具有很高的稳定性, 其对应中性基团均属于超卤素. 其原因主要在于 Mn 的二价离子半充满的 d^5 电子构型. 半充满的电子构型不仅带来了良好的化学稳定性, 也随之带来了强的磁性. 在 $n = 2$ 时基团里的中心 Mn 原子处于反铁磁耦合状态, $n = 3$ 时属于亚铁磁耦合, 这种磁相互作用极类似于超交换作用理论模型描述. Yin 等^[79]基于此对 Mn_2Cl_5^- 及其等电子体 Fe_2Cl_5^+ , FeMnCl_5 等作了详细的理论研究, 发现 Fe 原子参与中心原子成键时磁相互作用更为强烈. 这些研究为以后磁性强氧化物的设计提供了参考方向, 半充满 d 轨道作为稳定性强的超卤素中心原子也极大地拓展了超卤素的设计范围.

2.1.3 对具有最大电子亲和能的 M_nL_n 型超卤素的探究与总结

前面已经提到, 在早期的研究中, 电子的充分离域、配体之间的电子排斥作用、配体的电负性等都是影响超卤素 EA 的主要因素. 同时, 目前对于超卤素的理论与实验的研究总结出, 超卤素 EA 的变化还遵循如下两条规律: 第一, 同一超卤素之内包含不同种类的配体越多, 其 EA 越小; 第二, 超卤素中心原子数目越多, 其 EA 越大, 但会逐渐趋向于一个极限值.

在对 BX_4^- ^[36], AlX_4^- ^[36] 和 NaX_2^- ^[80] ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 的配体不断变换搭配方式的过程中, Skurski 等^[36, 80]发现, 当配体仅仅由一种卤素构成时, 获得的超卤素相对于同一个超卤素中配体多于一种卤素的情况, VDE 相对而言更大. 他们认为, 这种现象的出现是由于当引入不同的卤素在同一个超卤素当中时, 超卤素阴离子的 HOMO 原有的非键性质被破坏. 在考虑到中心原子与配体的相互作用时, HOMO 具有成键性质; 而在考虑到配体间相互作用时, HOMO 具有反键的性质. 这种成键、反键与非键性质的变化造成了中心原子与配体间键长的变化, 进而造成了 VDE 的下降. 对这些超卤素分子轨道的分析也印证了这一点. 例如图 6 表明, 在当超卤素配体包含多种卤素时, Br 原子的轨道系数会显著提高, 而 F 原子轨道系数则显著下降. 从中可见, Br 原子的原子轨道相对于 F 对该阴离子的最高占据轨道有更大的贡献^[36]. 这导致了电子在配体之间的离域程度相应下降, 同时可

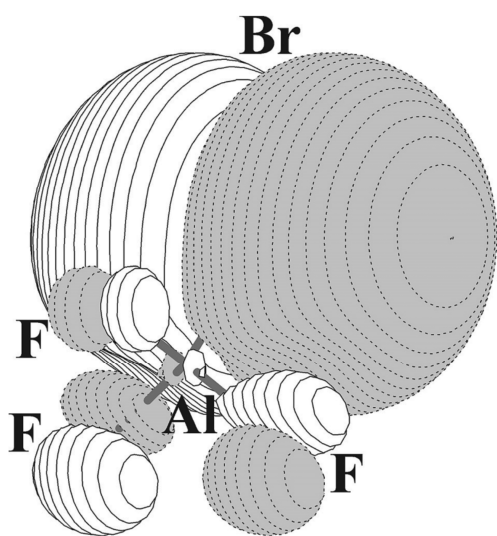


图6 AlF_3Br^- 的最高占据轨道(HOMO)

以解释引入不同配体时超卤素相应阴离子 VDE 下降的成因。

通过上文对多核超卤素的介绍, 容易发现增加中心原子的个数也可以显著提升相应的超卤素体系的 EA(约 1~2 eV). 对于前者, 理论计算表明当电负性较高的 F, Cl 等配体在单个中心原子的配位数达到 6 时, 相应 EA 的增长达到了一个极限, 此后配体之间的相互排斥作用要大于电子的离域作用. 综合这两点, 目前理论计算得到的具有最大 VDE 的超卤素阴离子有如下几种: TeF_7^- (11.9 eV)^[81], $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ (12.63 eV)^[82], $\text{H}_{12}\text{F}_{13}^-$ (13.87 eV)^[60]. 理论预测的 EA 最大值可能在 17 eV 左右.

总结传统超卤素体系, 无论中心原子属于主族元素还是过渡金属, 目前对于超卤素配体的创新, 多核 sp-超卤素与 4d, 5d 过渡金属超卤素这几个方面的研究才刚刚起步, 对于多核超卤素的磁耦合性质、光学性质等的研究也方兴未艾. 不可否认的是, M_nL_k 型超卤素的研究工作具有较强的系统性, 早期对于其电子结构的理论和实验研究也积累了大量数据. 在以后, 随着对于配体设计研究, 增加核数的系统性研究等工作的不断深入以及理论计算水平的提高, 具有更大 EA 的超卤素将具备良好的设计前景.

2.2 团簇型超卤素体系与电子计数规则

电子计数规则(electron counting rule)是将量子力学与经典物理相结合提出的各种半经验模型的统称.

例如, 稀有气体原子的稳定性、碱金属原子以及卤素原子的反应性可以用传统的 Lewis 八隅律^[83]加以解释. 比如 Cl 原子的价电子构型是 $2s^2 2p^5$, 只需要再填入一个电子即可达到八电子的稳定结构, 因此 Cl 元素具有很高的反应性与单原子中最大的 EA (3.62 eV).

对于八隅律理论的应用与拓展催生了对于 ML_{k+1} (L 为卤素, k 为 M 的最大化合价) 超卤素的研究. 一方面, 体系的总价电子数为 $k + 7(k + 1) = 8k + 7$, 再得到一个电子即可使总的价电子数成为 8 的倍数而达到稳定结构, 这使得该体系具有很高的反应性, 同时也导致体系得到一个电子所形成的阴离子具有稳定结构; 另一方面, 由于 k 为 M 的最大化合价, 由于卤素配体的个数超过了这个值, 因此该体系也属于所谓的“超价化合物(hypervalent compounds)”^[84]或者“超配位化合物(hypercoordinated compounds)”^[85], 正如同其他的超价化合物例如 PCl_5 , SF_6 那样, ML_{k+1} 体系同时也给传统的 Lewis 八隅律带来了挑战. 正是这样一种矛盾的结合带给了超卤素体系不寻常的物理和化学特性.

然而, 电子计数规则远远不止 Lewis 八隅律一种. 在对金属团簇的研究当中, 人们发现, 不同的金属团簇中, 当组成的金属原子达到特定的数目之时, 团簇可以在气相中稳定存在. 最初人们发现, 钠原子个数达到幻数的 Na 团簇可以稳定存在. Knight 等^[86]采用蒸发源加热 Na 线, 在离子化源的作用下使其通过飞行时间质量分析器, 完成一整套质谱分析过程. 在质谱图中, 原子个数达到 2, 8, 18, 20, 34, 40... 的团簇对应着较高的峰值. 这样一些数字被称为“幻数”, 其早已为人们所知, 然而幻数的发现最初是由于质子或中子数达到该数目的原子具有较高的稳定性, 与原子个数是无关的. 在这种情形下, Knight 等^[86]将原子核壳层的概念推广至 Cohen 与 Chou 等^[87]为解释团簇性质提出的自由电子气模型^[87]当中, 提出了全新的 jellium 模型(又称凝胶模型). 在该模型的框架之下, 团簇组成原子的原有的价电子均匀分散在各个原子之间, 电子能级排布遵照诸如 $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 \dots$ 的规律. 可以发现各个幻数对应着每层能级排满时所有电子之和. 1989 年 Castleman 等^[88]对金属 Al 团簇的研究才真正使得人们认识到 jellium 模型的重要性, 并且让人们认识到“统一原子”的概念. 他们通过氧气刻蚀与质谱分析, 发现由 13, 23, 37 个 Al 原子组成

的团簇的阴离子对氧气保持惰性. 而按照 jellium 模型, 这些原子的个数乘以 3 再加 1 即为这些团簇的价电子数目, 即 40, 70, 112, 均属于幻数. 因此这些阴离子均为闭壳层结构, 因而能够保持很高的稳定性. 对 Al 的团簇对应阳离子以及团簇中的单个 Al 原子用 Nb, V, C 等原子做替换后生成团簇及其离子的研究^[89-91]也相继进行, 这些研究无一例外地证明 jellium 模型在阐释许多金属原子团簇电子结构方面的有效性.

在此基础上 Khanna 与 Jena^[92, 93]作了进一步的深化, 提出“超原子”的概念. 他们认为价电子在这些团簇中不仅要类似于原子中的价电子排布, 团簇本身的几何构型也应当足够对称, 其化学稳定性要足够好. 以 Al_{13}^- 为例, 其价电子构型为 $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$, 与卤素离子(如 Cl^-)相似, 因而 Al_{13}^- 团簇可以被认为是卤素在三维尺度上的延伸(图 7).

正因为 Al_{13}^- 团簇与卤素的价电子结构的相似性, 人们对其 EA 的大小产生了兴趣. Khanna 与 Jena^[94]利用 POLYATOM 程序, 基于 DFT 与局域密度近似, 计算得到该团簇的 EA 大约为 3.7 eV. 之后运用广义梯度近似^[6]得到该团簇的 VEA 为 3.56 eV, AEA 为 3.34 eV. 这些理论数据与相应的该团簇的化学反应性的实验研究^[6, 95]同时表明, Al_{13}^- 团簇是一种潜在的

超卤素.

为了确证这一点, Khanna 等^[95]在理论上研究了 $Al_{13}K$ 的 K 原子与 Al 原子的结合情况. 计算得到的该化合物的 HOMO 电子密度几乎完全分布在 Al_{13}^- 团簇周围, 这证明该化合物与 KCl 类似, 确认了 Al_{13}^- 团簇在化学反应性方面与卤素的相似性. 对于 Al_{13}^- 团簇 EA 的光电子能谱的研究^[96]也确认 Al_{13}^- 团簇的 EA 接近于 Cl 原子. Bowen 等^[97]对于 $Al_{13}K$ 负离子解离的实验研究也证明其是一种离子化合物.

这些研究都存在着一个不足之处: 仅仅说明 Al_{13}^- 团簇可以被看作卤素原子的替换, 但无法证明 Al_{13}^- 团簇具有比卤素还要高的电负性与 EA. 对于 Al_{13}^- 团簇与 I 反应的研究是该领域的最大突破. Castleman 的研究小组^[6, 95, 97]将 Al_{13}^- 团簇与 HI 以及 I_2 反应, 他们发现 Al_nI^- 团簇随之生成. 运用氧气与生成的团簇进行刻蚀反应发现, $Al_{13}I^-$ 和 $Al_{13}I_2^-$ 能够稳定存在, 正如 ClI^- 与 I_3^- 那样. 它们能够保持稳定性的原因在于 Al_{13}^- 团簇在与 I 结合过程中仍然保持其阴离子的特性, 图 8 也表明 $Al_{13}I^-$ 的 HOMO 的电荷密度主要分布于 Al_{13}^- 基团部位, 而且电荷密度最大处正好处在该二十面体与 I 结合的顶点相对的顶点处. 这充分证明了 Al_{13}^- 是一种十分理想的超卤素. Al_{13}^- 与其他卤素之间的反应性也受到关注, Bergeron 等^[97]发现只有电负性与

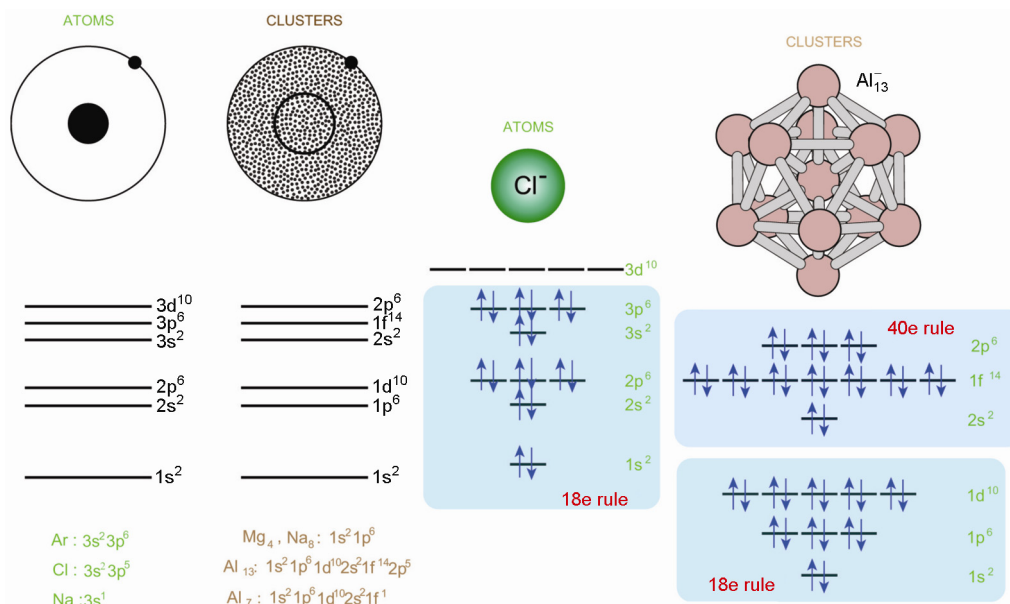


图 7 八隅律与凝胶电子计数模型在描述轨道能级方面的差异(a); 两种电子计数模型分别适用的 Cl^- 与 Al_{13}^- 稳定性的成因(b)

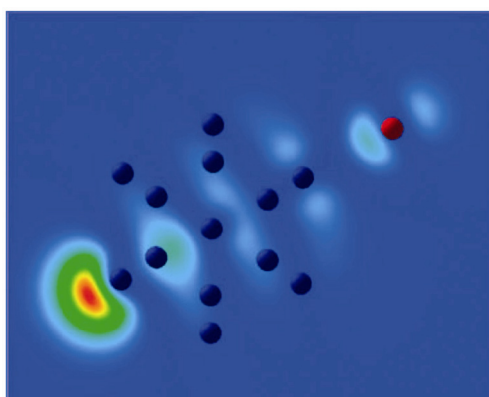


图8 实验观察得到的 Al₁₃I⁻最高占据轨道的电子密度分布^[6]

Al₁₃ 相近的 Br 或 I 形成的 Al₁₃X⁻才具有较高的稳定性。

Al₁₃ 这种超卤素能引起人们极大的兴趣, 很大程度上还因为它与 ML_{k+1} 体系不同, 可以与多个卤素原子结合的同时仍保持自身的稳定性. Bergeron 等^[95, 97, 98]在分析质谱数据时发现, Al₁₃I_n⁻的 *n* 为偶数时, 其在氧气的刻蚀下仍然保持稳定, HOMO-LUMO 能隙的分析也表明 Al₁₃ 在结合偶数个 I 原子至 8 个时其能隙依然类似于 Al₁₃⁻, 而 *n* 为奇数时则极易受氧气刻蚀. 这与多卤素阴离子在卤素原子个数为奇数时保持稳定的现象极为相似(尽管在多卤阴离子中卤原子形成直线结构, 而理论计算表明 Al₁₃I_n⁻中 I 原子连在二十面体的不同顶点), 暗示 Al₁₃ 可能成为一种化学反应性更加类似于卤素的超卤素. Leung 等^[99]计算得出, Al_nI⁻体系在 *n* > 2 时, 体系的金属部分便表现出超卤素的性质, 尽管此时单独 Al_n 的 EA 比 I 原子小很多. 近年来, 研究人员对 S 原子与 Al₁₃ 结合的情况进行了分析, 发现 S 与 Al 的成键会导致 Al₁₃ 基团几何结构的扭曲, 与 Br 及 I 结合的情况有较大差异^[100]; 此外, Han 等^[101]发现, 多个 I 原子结合 Al₁₃ 时, 价电子构型的简并会被打破(图 9), jellium 模型与超原子的概念不再适用. 这些都说明 Al₁₃ 的超卤素性质只能在某些特定的情形下才能表现出来, 而不似传统 ML_{k+1} 体系具有普适的超卤素性质.

Jellium 模型不仅完美地解释了 Al₁₃ 的超卤素特性, 还可以成功地解释 Al₁₄ 与碱土金属的相似性^[95]以及 Al₇ 基团的变价性质^[102], 传统的元素周期表的概念得到了拓展与延伸^[103].

除此以外, 其它可以用 jellium 模型解释的超卤素还包括 ScSi₁₆^[104-107], M@Au₁₄(M = Sc, Y)^[108], M@Au₁₂

(M = V, Nb, Ta)^[25]等过渡金属掺杂的笼状包含物. 对于前者, Si 笼每个原子贡献 1 个 p 电子与 Sc 原子的价电子之间成键; 对于后两者, Au 笼的 6s 电子与 M 的价电子之间成键. 前者的成键电子离域, 形成 19 电子结构, 后两者则形成 17 电子结构. 这两种结构在 jellium 模型中均差 1 个电子达到满壳层状态, 类似于卤素原子. 光电子能谱实验也表明, 它们的阴离子和卤素阴离子相似, 具有很高的 VDE. 这里需要注明的是, 后两者阴离子的稳定性也常被研究人员以过渡金属配合物的 18 电子规则加以解释.

近年来, Jena 等^[24]根据另外一种电子计数规则——Wade 规则, 提出了一种新的笼状超卤素. Wade 规则适用于硼烷-碳硼烷笼状结构以及铝烷笼状结构. 符合 Wade 规则的该类团簇, 其笼的顶点数较笼内成键需要的电子对个数少 1, 只有符合 Wade 规则的笼状物或者其离子才能保持稳定的结构. 以 B_nH_n²⁻ 为例, 其价电子个数总共为 4*n* + 2 (B 的价电子个数为 3, H 的价电子为 1), 除去 B 与 H 之间成键的 2*n* 个电子, 笼内成键的电子对数为 *n* + 1, 因此该团簇能形成稳定结构. 最初 Jena 等发现只有当 *n* > 11 时 B_nH_n²⁻ 的稳定性大于 B_nH_n⁻, 因此 *n* = 12 时 B_nH_n⁻ 的 EA 可能较大. 受此启发, 他们对 B₁₂H₁₂ 的多种同类型硼烷碳硼烷等电子体如 B₁₂H₁₃, MB₁₂H₁₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs), CB₁₁H₁₂ 及其与碱金属形成的盐进行了系统的 DFT-B3LYP 理论研究, 该理论方法在先前已被证明预测 4d 及 5d 过渡金属的 EA 相比于 CCSD(T)水平具有更高的精度. DFT 的计算结果验证了他们的推断, 即 B₁₂H₁₃, MB₁₂H₁₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs), CB₁₁H₁₂ 是一大类新的团簇类型的超卤素.

以上两类团簇型超卤素的研究充分证明, 对于不同的电子计数规则的深刻理解有助于我们拓宽以原子为基础的元素周期表的维度, 有助于采用新的视角看待物质的电子结构. 除此以外, Wang 等^[109]证明了 C₆₀F_n (*n* > 33)团簇具有超卤素的性质, 其中 *n* 为 43, 45, 47 时利用光电子能谱测得的 EA 分别为 5.55(10), 5.62(10)和 5.66(10) eV. 这个数值接近于 PtF₆ (7.00(35) eV)^[110]和 LaCl₄ (7.03(10) eV)^[64]这两个实验中测得的最大 EA. 这种现象可能与 F 原子诱导效应的累加有关. 在这里我们额外介绍一类同样因卤原子诱导效应而产生的超卤素: C₆F₅COO 与 C₆F₄(COO)₂^[111], 尽管其属于芳香体系而非团簇, 但

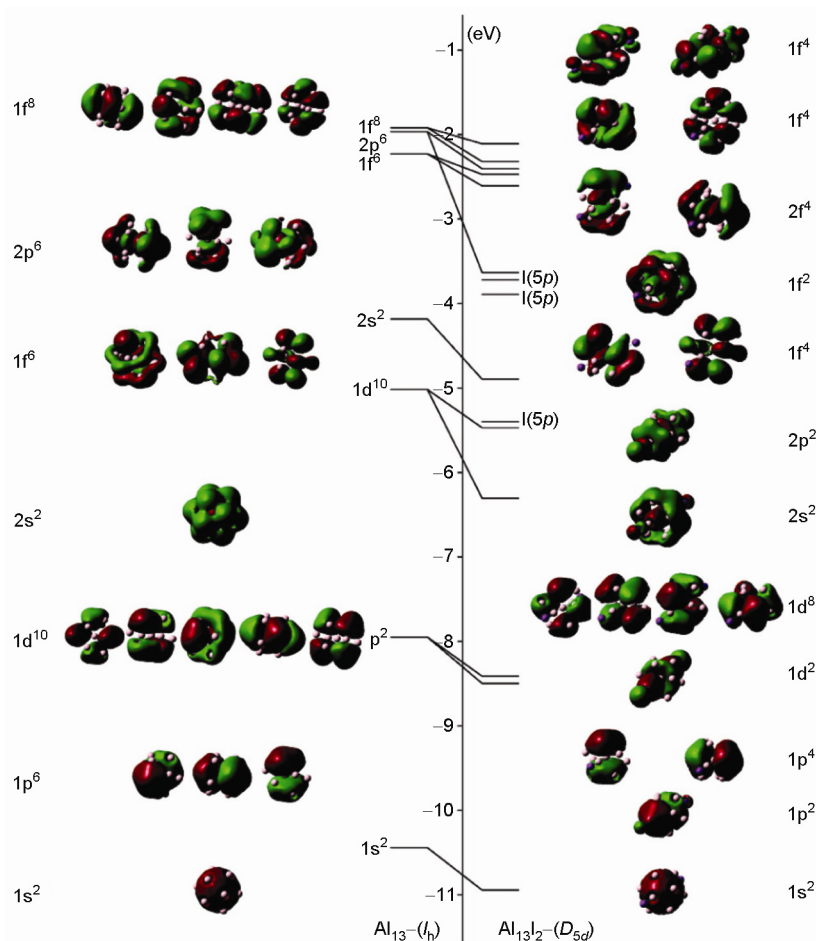


图9 两个I原子结合 Al_{13} 时价电子构型的简并被打破^[10]

其高EA的产生原因与 $C_{60}F_n$ ($n > 33$)类似, 并且均属于文献中报道的为数不多的有机超卤素, 故在此一并予以介绍。

综上所述, 已有理论和实验报道的多原子团簇超卤素体系, 根据高EA产生机理的不同, 主要可以分为自由电子气型、Wade规则型与诱导效应型三大类超卤素, 分别以 Al_{13} , $B_{12}H_{13}$, $C_{60}F_n$ ($n > 33$)为代表。

3 超卤素的应用

超卤素因其具有很高的EA, 在化学研究领域中可以作为一种非常强的氧化剂与电离能很高的分子如 O_2 , Xe反应^[1]。再者, 卤族元素以很高的杀菌消毒能力著称, 广泛应用于药品制造和工业过程中, 因此, 研究如何利用超卤素的特性制造出化学性质更为活跃的复合物有助于研究人员发现其他新奇的化学物

质, 或在工业领域“大展拳脚”, 例如制造新型的清洁无毒的产品。早期的实验工作还发现, 超卤素在制备有机超导体^[2]、成核剂^[112]、生物催化剂^[113]、高能密度材料^[114]等方面有潜在的应用。

近年来人们发现, 超卤素在研制非线性光学材料方面有着特殊的优越性。非线性光学(nonlinear optical, NLO)由于在光学通讯、光计算机及光学传输等领域的潜在应用而始终是一个非常活跃的科研领域。非线性光学主要研究的是介质与强相干光之间相互作用时产生的一系列新的光学现象及其应用。非线性光学起源于激光和介质的相互作用, 1960年第一台红宝石激光器被成功制造, 它可以通过受激发射放大原理产生出一种相干性好和高强度的光辐射(激光), 迅速推动了NLO的研究进展。随后Franken等在1961年在实验上证实了非线性光学理论, 自此之后, NLO和NLO材料的研究和应用获得了极大的发

展. 非线性光学揭示了线性光学研究中无法看到的一系列新的物理现象, 对光谱学、激光技术以及物质结构分析有很重要的意义, 成为研究原子、分子和固体的一种有效手段, 并已发展成为光学领域一支新的、独立的学科分支.

近些年来, 伴随着非线性光学材料的迅速发展, NLO 的基础理论研究也有了快速的进步. 超极化率可以认为是影响宏观 NLO 材料性质的微观非线性光学系数, 在非线性光学的理论研究中占有很重要的位置, 成为实验和理论化学共同关注的研究课题. 特别是在近十年中, 量子化学的从头计算、其他高精度的计算方法以及相当大的基因组的应用, 使得预测分子超极化率的理论研究获得了长足的进步. 这其中, 超卤素-(超)碱金属复合物引起了人们极大的兴趣, 这类超原子复合物可能以离子键或共价键的方式结合, 是潜在的具有较高超极化率的材料, 因此对超卤素的研究有助于研发新的 NLO 材料.

为了更好地理解, 我们简要介绍超极化率的概念. 一个分子在弱的均匀的外加电场下, 分子的能量 E 便是电场强度的函数, 它可以表示为:

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \dots$$

其中 E^0 是未加电场时分子的能量, F_α 指外加电场在 α 方向上的分量, μ_α , $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ 分别为偶极矩、极化率和一阶超极化率在相应方向上的分量. 二阶及以上的超极化率相对于上述量是小量, 在这里不予考虑.

第一超极化率 β_0 的大小为

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

其中

$$\beta_i = \frac{3}{5} (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})$$

只要改变电场的大小以及方向, 即可令方程消元得到相关的系数如偶极矩、极化率、第一超极化率等.

此外, β_0 的大小在未加电场时还可用 $\beta_0 \propto \frac{\Delta \mu \cdot f_0}{\Delta E_{\text{tran}}^3}$ 来

预估, 即 β_0 正比于分子基态与主激发态偶极矩之差以及振子强度, 反比于激发能的 3 次方.

Li 等^[115] 基于上述理论, 在理论上预测了一大类超卤素-超碱金属复合物 BLi_6X ($\text{X} = \text{F}, \text{LiF}_2, \text{BeF}_3, \text{BF}_4$) 的非线性光学相应, 并对 $(\text{BLi}_6\text{-BeF}_3)_n$ ($n = 1 \sim 4$) 的情况下 NLO 响应的大小变化进行了研究, 结果发

现这些化合物本身的超原子基团能保持原有性质, 且相应化合物的 β_0 远远大于传统的离子化合物如 NaCl , LiF 等. $(\text{BLi}_6\text{-BeF}_3)_n$ ($n = 1 \sim 4$) 的 β_0 的变化(图 10)符合文献已报道的拟合公式 $\beta_0 = an^b$ (a, b 为常数, n 为聚集结构的双键数目, 可理解为链单元数)^[116]. 此外, 类似的具有高 NLO 响应的化合物还有 MBeX_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 等^[117]. 总而言之, 这些超卤素-(超)碱金属复合物能够很好地保持超原子基团性质的独立性以及高的结合能与结构稳定性, 同时具有较低的激发能与较高的 β_0 , 在未来可能在 NLO 自组装材料方面有广阔的应用前景.

超卤素在高能量密度材料(high energy density material, HEDM)领域也有着潜在应用. 超卤素与(超)碱金属的化合物因其超原子基团在化合物中不会发生明显的构型变化, 可以在常温常压下保持很高的稳定性, 这从它们正负离子间很大的结合能就可以看出. 然而, 一些含硼与含铝的超卤素因其稳定产物 Al_2O_3 , B_2O_3 等具有很高的键能, 因此在破坏这些超卤素阴离子的过程中, 因稳定产物生成而释放的能量要远远多于超原子基团被破坏而吸收的能量, 这类超卤素及其衍生物就可能代替传统的含氮杂环有机化合物, 成为新型的 HEDM 材料. 例如 Gutsev 等^[118] 最近报道了一种超卤素的衍生物形成的盐类: $[\text{K}]^+[\text{Al}(\text{BO}_2)_4]^-$. 其理论计算的能量密度可以达到 8.5 MJ/L, 较传统的烈性炸药三硝基甲苯要高出约 1.6 MJ/L.

超卤素与给电子体系的反应性研究也是超卤素

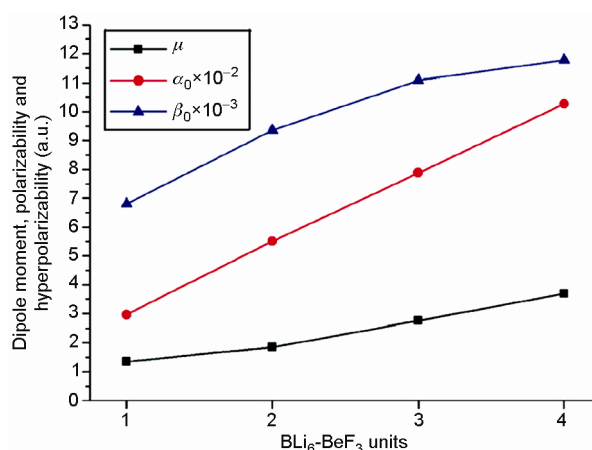


图 10 $(\text{BLi}_6\text{-BeF}_3)_n$ ($n = 1 \sim 4$) 的第一超极化率、偶极矩与极化率随聚合度 n 的变化^[115]

应用的另一个重要领域. 其中具有代表性的工作是一类超卤素-芳香性超碱金属化合物的制备. 所谓芳香性的超碱金属在引言中已有所介绍. 它们电子的离域性与芳香性可以用 NICS 这种理论上日臻成熟的手段计算. 凡是具有负的 NICS 值的超碱金属离子均具备芳香性. Li 等^[11]发现当这种带有芳香性的超碱金属离子与超卤素离子结合时, 超卤素阴离子对电子强烈的排斥效应可以使离域在超碱金属离子周围的电子脱离超碱金属离子, 成为新的电子化合物 (electrides) 和碱性化合物 (alkalides), 这类化合物包括 Li_3^+X^- ($\text{X} = \text{LiF}_2, \text{BF}_3, \text{BeF}_4$) 等. 其他对于超卤素与给电子体系反应性的研究主要是对于超卤素与其他物质构成化合物的成键形式变化趋势的分析. 超卤素的成键方式会随被其氧化的物质 IP 的变化而发生变化. Skurski 等^[119]对于 AlF_4 和一些中等反应性分子的成键性质的分析证明了这一点. 当采用 NH_3 , CHCl_3 , CF_2Cl_2 , SiO_2 这些具有中等反应性的化合物时, 电荷转移的分析与结合能大小的分析均证明生成的化合物类似于碱金属与卤素形成的盐类, 具有离子化合物的特性. 但是与 CH_4 及 CO_2 这样的电离势更大的反应物则只能生成弱相互作用结合的化合物. Wang 等^[120]发现采用 Cl 或 BO_2 这样的卤素或者超卤素对一些异构体之间能量近似的团簇进行标记, 可以使得其能量差增大, 便于实验上甄别能量简并的团簇.

超卤素还可应用于架构更高层级的高电负性高 EA 的化合物. 人们发现, 以超卤素阴离子作为配体, 选取常用的超卤素的中心离子作为新结构的中心离子, 可以架构出化学式与传统超卤素类似的一类基团. 这类基团被称为“超卤素 (hyperhalogen)”^[121]. 从第一个超卤素 $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ ^[121] 被发现以来, 一系列超卤素^[122-127] 在实验和理论上得到了广泛研究. 传统的超卤素由卤素配体与中心离子按照 MX_{k+1} 的形式构成, 实验发现它们中的大多数具有比卤素更高的 EA; 类似地, 在已经被发现的 MX_{k+1} 形式的超卤素当中, 大多数也具有比超卤素更高的 EA. 考虑到空间位阻小和配体结合能较大等因素, 目前 BO_2 与 AlO_2 仍是最常用的配体, 随着研究的深入, 硼烷型超卤素构成的超卤素也在理论上被证实可能稳定存在. 上文中提到的高能密度材料就是 $\text{Al}(\text{BO}_2)_4$ 作为配体的超卤素与碱金属形成的盐. 反过来, 超卤素与超碱金属也可以构

成所谓的超碱 (ultra-alkali), 例如 $(\text{K}_3\text{OAl}_3)_n$ ^[128]. 随着研究的深入, 以超卤素作为配体乃至更高级的组装结构也十分可能成为现实.

4 总结与展望

从以上的讨论可以看出, 超卤素是一种十分重要的化学基团, 对超卤素的电子结构的分析可以加深我们对于不同的电子计数规则的理解, 超卤素与自组装结构、磁性材料的结合也有助于我们开发新的功能材料. 本文重点介绍了 ML_{k+1} 与 $\text{MO}_{\frac{k+1}{2}}$ 体系的超卤素及其在不同方面的改性, 团簇型超卤素体系以及 jellium 电子计数规则 (包括硼烷、碳硼烷笼状超卤素体系), 超卤素在非线性光学及高能密度材料中的应用以及超卤素的延伸——超卤素. 其中金属铝构成的团簇型超卤素体系尤其具有吸引力, 因为这样一种由单个元素组成的团簇表现出了元素周期表中完全不同的另一大类元素的性质. 同时, 研究已经发现团簇状的结构化学反应性可以通过调节自旋密度的方式进行调控^[129], 其他的一些团簇状结构的自组装材料已经在实验上成为可能^[129]. 另外考虑到超卤素可以在某些有机反应当中充当催化剂, 运用与超卤素为等电子体的超原子进行替代从而实现环境保护以及提高原子利用率也变得十分吸引人^[129]. 超卤素的基本性质例如电子亲和能、几何结构、电子结构等目前已被研究得较为透彻. 然而我们也应当看到, 超卤素及其衍生物的研究还需要更多的努力; 对于团簇型的超卤素的拓展研究远远不够, 4d 与 5d 过渡金属形成的超卤素的系统研究才刚刚起步, 对于超卤素形成三维或二维的晶体结构及相应的材料性质的研究也几乎无人问津.

未来超卤素的研究可能将集中于新型超卤素的设计-合成-应用. 我们预测以下几个研究方向值得关注: (1) 基于已有理论寻找具备更高 EA 的超卤素. 目前已知的是, 配体的合理选择、聚合度的高低等因素对于 EA 的影响是主要的; (2) 新的超卤素的架构. 目前在理论与实验中得到较广泛研究的超卤素均采用含 B 的超卤素作为配体. 对于其他超卤素作为配体的研究目前仍为空白. 而探究不同超卤素作为超卤素配体的影响无疑是一个有趣的课题; (3) 超卤素与超卤素在生物及催化方面的研究. 超卤素形成的超键

对于生物大分子的形成至关重要, 一些卤素的存在可以加速诸如不对称催化合成反应的速率与提高这类反应的选择性. 然而目前仍无相关的文献报道超卤素作为替代物有无潜在的应用前景. 所以未来对

于超卤素的生物与化学催化应用的探究亟待进行. 我们认为今后的研究有必要将理论计算模拟与光电子能谱、质谱等实验手段更好的结合, 增加相互合作, 以期在该领域取得更多的突破性进展.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(11174014, 21273012)和国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2012CB921404)的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Bartlett N. Xenon hexafluoroplatinate (V) $Xe + PtF_6$. *Proc Chem Soc*, 1962, 218
- Wudl F. From organic metals to superconductors: managing conduction electrons in organic solids. *Acc Chem Res*, 1984, 17: 227–232
- Gutsev GL, Boldyrev AI. DVM- $X\alpha$ calculations on the ionization potentials of MX_{k+1} -complexanions and the electron affinities of MX_{k+1} “superhalogens”. *Chem Phys*, 1981, 56: 277–283
- Gutsev GL, Boldyrev AI. DVM $X\alpha$ calculations on the electronic structure of “superalkali” cations. *Chem Phys Lett*, 1982, 92: 262–266
- Gutsev GL, Boldyrev AI. The theoretical investigation of the electron affinity of chemical compounds. *Adv Chem Phys*, 1985, 61: 169–221
- Bergeron DE, Castleman AW, Morisato T, Khanna SN. Formation of Al_3^- : Evidence for the superhalogen character of Al_3^- . *Science*, 2004, 304: 84–87
- Wang XB, Ding CF, Wang LS, Boldyrev AI, Simons J. First experimental photoelectron spectra of superhalogens and their theoretical interpretations. *J Chem Phys*, 1999, 110: 4763–4771
- Rehm E, Boldyrev AI, Schleyer PV. *Ab initio* study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability. *Inorg Chem*, 1992, 31: 4834–4842
- Elliott BM, Koyle E, Boldyrev AI, Wang XB, Wang LS. MX_3^- superhalogens (M = Be, Mg, Ca; X = Cl, Br): A photoelectron spectroscopic and *ab initio* theoretical study. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 11560–11567
- Dugourd P, Rayane D, Labastie P, Vezin B, Chevaleyre J, Broyer M. Measurements of lithiumclusterionizationpotentials. *Chem Phys Lett*, 1992, 197: 433–437
- Wang FF, Li ZR, Wu D, Sun XY, Chen W, Li Y, Sun CC. Novel superalkali superhalogen compounds $(Li_3)^+(SH)^-$ (SH = LiF_2 , BeF_3 , and BF_4) with aromaticity: New electrides and alkalides. *Chemphyschem*, 2006, 7: 1136–1141
- Alexandrova AN, Boldyrev AI. σ -Aromaticity and σ -antiaromaticity in alkali metal and alkaline earth metal small clusters. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 554–560
- Hotop H, Lineberger WC. Binding energies in atomic negative ions. *J Phys Chem Ref Data*, 1985, 14: 731–750
- Gutsev GL, Boldyrev AI. The electronic structure of superhalogens and superalkalies. *Russ Chem Rev*, 1987, 56: 519–531
- Berry RS. Small free negative ions. *Chem. Rev*, 1969, 69: 533–542
- Sutton PP, Mayer JE. A direct experimental determination of electron affinities, the electron affinity of iodine. *J Chem Phys*, 1935, 3: 20–28
- Chupka WA, Berkowitz J, Gutman D. Electron affinities of halogen diatomic molecules as determined by endoergic charge transfer. *J Chem Phys*, 1971, 55: 2724–2733
- Chupka WA, Berkowitz J, Gutman D. Electron affinities of O_2 , O_3 , NO, NO_2 , NO_3 by endothermic charge transfer. *J Chem Phys*, 1971, 55: 2733–2745
- Boldyrev AI, Vonniessen W. The first ionization potentials of some MH_{k+1}^- and $M_2H_{2k+1}^-$ anions calculated by a Green's function method. *Chem Phys*, 1991, 155: 71–78
- Boldyrev AI, Simons J. Vertical and adiabatic ionization potentials of MH_{k+1}^- anions. *Ab initio* study of the structure and stability of hypervalent MH_{k+1} molecules. *J Chem Phys*, 1993, 99: 4628–4637
- Smuczynska S, Skurski P. Is hydrogen capable of playing a central atom role in superhalogen anions? *Chem Phys Lett*, 2007, 443: 190–193
- Gutsev GL, Boldyrev AI. The way to systems with the highest possible electron affinity. *Chem Phys Lett*, 1984, 108: 250–254
- Gutsev GL, Boldyrev AI. Theoretical estimation of the maximal value of the first, second and higher electron affinity of chemical compounds. *J Phys Chem*, 1990, 94: 2256–2259

- 24 Pathak B, Samanta D, Ahuja R, Jena P. Borane derivatives: A new class of super- and hyperhalogens. *Chemphyschem*, 2011, 12: 2423–2428
- 25 Zhai HJ, Li J, Wang LS. Icosahedral gold cage clusters: $M@Au_{12}^-$ ($M = V, Nb, \text{ and } Ta$). *J Chem Phys*, 2004, 121: 8369–8374
- 26 Delley B, Ellis DE. Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models. *J Chem Phys*, 1982, 76: 1949–1960
- 27 Gutsev GL, Boldyrev AI. DVM α calculations on the electronic structure of complex chlorine anions. *Chem Phys Lett*, 1981, 84: 352–355
- 28 Zakrzewski VG, Vonnissen W. Vectorizable algorithm for green function and many-body perturbation methods. *J Comput Chem*, 1993, 14: 13–18
- 29 Zakrzewski VG, Boldyrev AI. The upper ionization potentials of F^- , LiF_2^- , BeF_3^- , BO_2^- , AlO_2^- , and NO_3^- ions calculated by Green's function method. *J Chem Phys*, 1990, 93: 657–660
- 30 Weikert HG, Cederbaum LS, Tarantelli F, Boldyrev AI. On the existence of free doubly negative molecular ions. *Z Phys D*, 1991, 18: 299–305
- 31 Scheller MK, Cederbaum LS. Existence of doubly-negative charged ions and relation to solids. *J Phys B*, 1992, 25: 2257–2265
- 32 Scheller MK, Cederbaum LS. Stability of MX_3^{2-} ions in the gas phase and when do ionic molecules have large ionization potentials. *J Chem Phys*, 1993, 99: 441–455
- 33 Weikert HG, Cederbaum LS. Free doubly negative tetrahalides. *J Chem Phys*, 1993, 99: 8877–8891
- 34 Anusiewicz I, Skurski P. An *ab initio* study on BeX_3^- superhalogen anions ($X = F, Cl, Br$). *Chem Phys Lett*, 2002, 358: 426–434
- 35 Anusiewicz I, Sobczyk M, Dabkowska I, Skurski P. An *ab initio* study on MgX_3^- and CaX_3^- superhalogen anions ($X = F, Cl, Br$). *Chem Phys*, 2003, 291: 171–180
- 36 Sikorska C, Smuczynska S, Skurski P, Anusiewicz I. BX_4^- and AlX_4^- superhalogen anions ($X = F, Cl, Br$): An *ab initio* study. *Inorg Chem*, 2008, 47: 7348–7354
- 37 Ortiz JV. Electron propagator theory of BS_2 and BS_2^- electronic structure. *Chem Phys Lett*, 1993, 214: 467–472
- 38 Ortiz JV. Electron propagator theory of BO_2 and BO_2^- electronic structure. *J Chem Phys*, 1993, 99: 6727–6731
- 39 Gutsev GL, Bartlett RJ, Boldyrev AI, Simons J. Adiabatic electron affinities of small superhalogens: LiF_2 , $LiCl_2$, NaF_2 , and $NaCl_2$. *J Chem Phys*, 1997, 107: 3867–3875
- 40 Gutsev GL, Jena P, Bartlett RJ. Structure and stability of BF_3^*F and AlF_3^*F superhalogens. *Chem Phys Lett*, 1998, 292: 289–294
- 41 J. V. Ortiz. Toward an exact one-electron picture of chemical bonding. *Adv Quantum Chem* 1999, 35: 33–52
- 42 Zhai HJ, Wang LM, Li SD, Wang LS. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO^- and BO_2^- : A joint experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 1030–1035
- 43 Alexandrova AN, Boldyrev AI, Fu YJ, Yang X, Wang XB, Wang LS. Structure of the $Na_xCl_{x+1}^-$ ($x = 1-4$) clusters via *ab initio* genetic algorithm and photoelectron spectroscopy. *J Chem Phys*, 2004, 121: 5709–5719
- 44 Anusiewicz I, Skurski P. Unusual structures of $Mg_2F_5^-$ superhalogen anion. *Chem Phys Lett*, 2007, 440: 41–44
- 45 Anusiewicz I. $Mg_2Cl_5^-$ and $Mg_3Cl_7^-$ Superhalogen anions. *Aust J Chem*, 2008, 61: 712–717
- 46 Birckenbach L, Kellermann K. Concerning pseudo halogens (I). *Ber Dtsch Chem Ges*, 1925, 58: 786–794
- 47 Birckenbach L, Kellermann K. Pseudo halogene (II): 1. The fulminic acid-residuals. 2. The equilibrium between iodine, selenocyanogen and of corresponding silver salts. 3. Polypseudo halogenide. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1925, 58: 2377–2386
- 48 Birckenbach L, Huttner K, Stein W. On *pseudo* halogene, IV: The hydrolyse-constants of the bromine-tricyan methyl and the chlor-, brom- and iodine-trinitro methyl. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1929, 62: 2065–2075
- 49 Birckenbach L, Linhard M. *Pseudo* halogene, X: On dichlor-diox cyan, N-w-mono and N-w-dichlor-allophan acid-ethyl ester and N-w-chlor-allophan acid-chloride. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1930, 63: 2528–2544
- 50 Golub AM, Kohler H, Stopenko VV. *Chemistry of Pseudohalides*. Amsterdam: Elsevier, 1986
- 51 Brand H, Schulz A, Villinger AZ. Modern aspects of pseudohalogen chemistry: News from CN- and PN-chemistry. *Z Anorg Allg Chem*, 2007, 633: 22–35
- 52 Smuczynska S, Skurski P. Halogenoids as ligands in superhalogen anions. *Inorg Chem*, 2009, 48: 10231–10238
- 53 Sikorska C, Freza S, Skurski P, Anusiewicz I. Theoretical search for alternative nine-electron ligands suitable for superhalogen anions. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 2077–2085
- 54 Anusiewicz I. Electrophilic substituents as ligands in superhalogen anions. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 6511–6516
- 55 Anusiewicz I. Superhalogen anions utilizing acidic functional groups as ligands. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 11429–11434
- 56 Loewenschuss A, Marcus Y. The entropies of polyatomic gaseous ions. *Chem Rev*, 1984, 84: 89–115

- 57 Swierszcz I, Anusiewicz I. Neutral and anionic superhalogen hydroxides. *Chem Phys*, 2011, 383: 93–100
- 58 Hotop H, Patterson T, Lineberger W. High resolution photodetachment study of OH and OD in the threshold region 7000–6450 Å. *J Chem Phys*, 1974, 60: 1806–1812
- 59 Smith JR, Kim JB, Lineberger WC. High-resolution threshold photodetachment spectroscopy of OH. *Phys Rev A*, 1997, 55: 2036–2043
- 60 Freza S, Skurski P. Enormously large (approaching 14 eV!) electron binding energies of $H_nF_{n+1}^-$ ($n = 1-5, 7, 9, 12$) anions. *Chem Phys Lett*, 2010, 487: 19–23
- 61 Lo S, Hopkinson AC. Superhalogen plus anion KF_3^- : A recently discovered anion with the formula MX_{k+2}^- . *Comput Theo Chem*, 2011, 973: 9–12
- 62 Gutowski M, Boldyrev AI, Ortiz JV, Simons J. Vertical electron detachment energies for octahedral closed-shell multiply-charged anions. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 9262–9268
- 63 Wang XB, Wang LS. Experimental observation of a very high second electron affinity for ZrF_6 from photodetachment of gaseous ZrF_6^{2-} doubly charged anions. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 4429–4432
- 64 Yang J, Wang XB, Xing XP, Wang LS. Photoelectron spectroscopy of anions at 118.2 nm: Observation of high electron binding energies in superhalogens MCl_4^- ($M = Sc, Y, La$). *J Chem Phys*, 2008, 128: 201102
- 65 Joseph J, Behera S, Jena P. Electron affinities of d^1 transition metal chloride clusters and onset of super halogen behavior. *Chem Phys Lett*, 2010, 498: 56–62
- 66 Gutsev GL, Rao BK, Jena P. Photodecomposition of MnO_4^- : A theoretical study. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 10819–10824
- 67 Gutsev GL, Rao BK, Jena P, Wang XB, Wang LS. Origin of the unusual stability of MnO_4^- . *Chem Phys Lett*, 1999, 312: 598–605
- 68 Wang YL, Wang XB, Xing XP, Wei F, Li J, Wang LS. Photoelectron imaging and spectroscopy of MI_2^- ($M = Cs, Cu, Au$): evolution from ionic to covalent bonding. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 11244–11251
- 69 Siddiqui SA, Rasheed T, Pandey AK. Quantum chemical study of PtF_n and $PtCl_n$ ($n = 1-6$) complexes: an investigation of superhalogen properties. *Comput Theo Chem*, 2011, 979: 119–127
- 70 Koirala P, Willis M, Kiran B, Kandalam AK, Jena P. Superhalogen properties of fluorinated coinage metal clusters. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16018–16024
- 71 Pradhan K, Gutsev GL, Weatherford CA, Jena P. A systematic study of neutral and charged 3d-metal trioxides and tetraoxides. *J Chem Phys*, 2011, 134: 144305
- 72 Gutsev GL, Khanna SN, Rao BK, Jena P. FeO_4 : A unique example of a closed-shell cluster mimicking a superhalogen. *Phys Rev A*, 1999, 59: 3681–3684
- 73 Gutsev GL, Jena P, Zhai HJ, Wang LS. Electronic structure of chromium oxides, CrO_n^- and CrO_n ($n = 1-5$) from photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. *J Chem Phys*, 2001, 115: 7935–7944
- 74 Samanta D, Wu MM, Jena P. $Au(CN)_n$ complexes: Superhalogens with pseudohalogen as building blocks. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8918–8925
- 75 Samanta D, Wu MM, Jena P. Unique spectroscopic signature of nearly degenerate isomers of $Au(CN)_3$ anion. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 3027–3031
- 76 Reveles JU, Clayborne PA, Reber AC, Khanna SN, Pradhan K, Sen P, Pederson MR. Designer magnetic superatoms. *Nat Chem*, 2009, 1: 310–315
- 77 Pradhan K, Gutsev GL, Weatherford CA, Jena P. Interactions of a Mn atom with halogen atoms and stability of its half-filled 3d-shell. *J Chem Phys*, 2011, 134: 234311
- 78 Wu MM, Wang H, Ko YJ, Wang Q, Sun Q, Kiran B, Kandalam AK, Bowen KH, Jena P. Manganese-based magnetic superhalogens. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2568–2572
- 79 Yin B, Li J, Bai H, Wen Z, Jiang Z, Huang Y. The magnetic coupling in manganese-based dinuclear superhalogens and their analogues. A theoretical characterization from a combined DFT and BS study. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 1121–1130
- 80 Smuczynska S, Skurski P. Introducing various ligands into superhalogen anions reduces their electronic stabilities. *Chem Phys Lett*, 2008, 452: 44–48
- 81 Boldyrev AI, Simons J. Is TeF_8^{2-} the MX_n^{2-} dianion with the largest electron detachment energy (5 eV). *J Chem Phys*, 1992, 97: 2826–2827
- 82 Sobczyk M, Sawicka A, Skurski P. Theoretical search for anions possessing large electron binding energies. *Eur J Inorg Chem*, 2003, 2003: 3790–3797

- 83 Lewis GN. The atom and the molecule. *J Am Chem Soc*, 1916, 38: 762–785
- 84 Musher JJ. The chemistry of hypervalent molecules. *Angew Chem Int Ed*, 1969, 8: 54–68
- 85 Schleyer PV. Hypervalent compounds. *Chem Eng News*, 1984, 62(22): 4
- 86 Knight WD, Clemenger K, Deheer WA, Saunders WA, Chou MY, Cohen ML. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys Rev Lett*, 1984, 52: 2141–2143
- 87 Deheer WA, Knight WD, Chou MY, Cohen ML. Electronic shell structure and metal clusters. *Solid State Phys*, 1987, 40: 93–181
- 88 Leuchtner RE, Harms AC, Castleman AW. Thermal metal cluster anion reactions: Behavior of aluminum clusters with oxygen. *J Chem Phys*, 1989, 91: 2753–2754
- 89 Leuchtner RE, Harms AC, Castleman AW. Aluminum cluster reactions. *J Chem Phys*, 1991, 94: 1093–1101
- 90 Harms AC, Leuchtner RE, Sigsworth SW, Castleman AW. Gas-phase reactivity of metal alloy clusters. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5673–5674
- 91 Leskiw BD, Castleman AW. The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: model systems as building blocks for cluster assembled materials. *Chem Phys Lett*, 2000, 316: 31–36
- 92 Khanna SN, Jena P. Assembling crystals from clusters. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 1664–1667
- 93 Khanna SN, Jena P. Atomic clusters: Building blocks for a class of solids. *Phys Rev B*, 1995, 51: 13705–13716
- 94 Khanna SN, Jena P. Designing ionic solids from metallic clusters. *Chem Phys Lett*, 1994, 219: 479–483
- 95 Bergeron DE, Roach PJ, Castleman AW, Jones N, Khanna SN. Al cluster superatoms as halogens in polyhalides and as alkaline earths in iodide salts. *Science*, 2005, 307: 231–235
- 96 Li X, Wu H, Wang XB, Wang LS. s-p Hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: A photoelectron spectroscopy study. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 1909–1912
- 97 Bergeron DE, Castleman AW, Morisato T, Khanna SN. Formation and properties of halogenated aluminum clusters. *J Chem Phys*, 2004, 121: 10456–10466
- 98 Bergeron DE, Roach PJ, Castleman AW, Jones NO, Reveles JU, Khanna SN. Reactions of $Al_nI_x^-$ with methyl iodide: The enhanced stability of Al_7I and the chemical significance of active centers. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16048–16053
- 99 Leung H, Naumkin FY. Induced super-halogen behavior of metal moieties in halogen-doped clusters: Li_nI^- and Al_nI^- , $n = 13, 1, 2, 3$. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 13514–13520
- 100 Zhang ZG, Xu HG, Feng Y, Zheng W. Communications: Investigation of the superatomic character of Al_{13} via its interaction with sulfur atoms. *J Chem Phys*, 2010, 132: 161103
- 101 Han YK, Jung J. Does the "Superatom" exist in halogenated aluminum clusters? *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2–3
- 102 Reveles JU, Khanna SN, Roach PJ, Castleman AW Jr. Multiple valence superatoms. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 18405–18410
- 103 Castleman AW Jr., Khanna SN. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 2664–2675
- 104 Koyasu K, Akutsu M, Mitsui M, Nakajima A. Selective formation of MSi_{16} ($M = Sc, Ti, \text{ and } V$). *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4998–4999
- 105 Akutsu M, Koyasu K, Atobe J, Miyajima K, Mitsui M, Nakajima A. Electronic properties of Si and Ge atoms doped in clusters: In_nSi_m and In_nGe_m . *J Phys Chem A*, 2007, 111: 573–577
- 106 Koyasu K, Atobe J, Furuse S, Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of transition metal and lanthanide metal-silicon clusters: MSi_n^- ($n=6-20$). *J Chem Phys*, 2008, 129: 214301
- 107 Reveles JU, Khanna SN. Electronic counting rules for the stability of metal-silicon clusters. *Phys Rev B*, 2006, 74: 035435
- 108 Gao Y, Bulusu S, Zeng XC. Gold-caged metal clusters with large HOMO-LUMO gap and high electron affinity. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15680–15681
- 109 Wang XB, Chi C, Zhou M, Kuvychko IV, Seppelt K, Popov AA, Strauss SH, Boltalina OV, Wang LS. Photoelectron spectroscopy of $C_{60}F_n^-$ and $C_{60}F_m^{2-}$ ($n = 17, 33, 35, 43, 45, 47; m = 34, 46$) in the gas phase and the generation and characterization of $C_1-C_{60}F_{47}$ and $D_2-C_{60}F_{44}$ in solution. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 1756–1765
- 110 Korobov MV, Kuznetsov SV, Sidorov LN, Shipachev VA, Mit'kin VN. Gas-phase negative ions of platinum metal fluorides. II. Electron affinity of platinum metal hexafluorides. *Int J Mass Spectrom Ion Process*, 1989, 87: 13–27
- 111 Enlow M, Ortiz JV. Aromatic carboxylate superhalogens and multiply charged anions. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 5373–5379
- 112 Arnold F. Multi-ion complexes in the stratosphere-implications for trace gases and aerosol. *Nature*, 1980, 284: 610–611
- 113 Champarnaud-Mesjard JC, Frit B. Potassium scandium fluoride, $KScF_4$ – A new ABX_4 octahedral cis-trans layered structure. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1992, 29: 161–170

- 114 Bartlett N, Lucier G, Shen C, Casteel Jr WJ, Chacon L, Munzenberg J, Žemva B. The oxidizing properties of cationic high oxidation state transition-element fluoro species. *J Fluorine Chem*, 1995, 71: 163–164
- 115 Li Y, Wu D, Li ZR. Compounds of superatom clusters: Preferred structures and significant nonlinear optical properties of the $\text{BLi}_6\text{-X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{LiF}_2, \text{BeF}_3, \text{BF}_4$) motifs. *Inorg Chem*, 2008, 47: 9773–9778
- 116 Jayaprakash KN, Ray PC, Matsuoka I, Bhadbhade MM, Puranik VG, Das PK, Nishihara H, Sarkar A. Ferrocene in conjugation with a fischer carbene: Synthesis, NLO, and electrochemical behavior of a novel organometallic push-pull system. *Organometallics*, 1999, 18: 3851–3858
- 117 Cui SH, Li Y, Wang FF, Wu D, Li ZR. Prediction and characterization of a new kind of alkali-superhalogen species with considerable stability: MBeX_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 5721–5726
- 118 Gutsev GL, Weatherford CA, Johnson LE, Jena P. Structure and properties of the aluminum borates $\text{Al}(\text{BO}_2)_n$ and $\text{Al}(\text{BO}_2)_n^-$, ($n = 1\text{--}4$). *J Comput Chem*, 2012, 33: 416–424
- 119 Sikorska C, Skurski P. Moderately reactive molecules forming stable ionic compounds with superhalogens. *Inorg Chem*, 2011, 50: 6384–6391
- 120 Wang Q, Sun Q, Jena P. Probing the existence of energetically degenerate cluster isomers by chemical tagging. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 223104
- 121 Willis M, Goetz M, Kandalam AK, Gantefoer GF, Jena P. Hyperhalogens: Discovery of a new class of highly electronegative species. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8966–8970
- 122 Goetz M, Willis M, Kandalam AK, Gantefoer GF, Jena P. Origin of the unusual properties of $\text{Au}_n(\text{BO}_2)$ clusters. *Chemphyschem*, 2010, 11: 853–858
- 123 Feng Y, Xu HG, Zhang ZG, Gao Z, Zheng W. Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of Fe_nBO_2^- clusters. *J Chem Phys*, 2010, 132: 074308
- 124 Paduani C, Wu MM, Willis M, Jena P. Theoretical study of the stability and electronic structure of $\text{Al}(\text{BH}_4)_n$ ($n = 1\text{--}4$) and $\text{Al}(\text{BF}_4)_n$ ($n = 1\text{--}4$) and their hyperhalogen behavior. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 10237–10243
- 125 Pradhan K, Jena P. Potential candidates for hyperhalogens: A comparative study of BO_2 , AlO_2 , and VO_3 species. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144305
- 126 Feng Y, Xu HG, Zheng W, Zhao H, Kandalam AK, Jena P. Structures and photoelectron spectroscopy of $\text{Cu}_n(\text{BO}_2)_m^-$ ($n, m = 1, 2$) clusters: observation of hyperhalogen behavior. *J Chem Phys*, 2011, 134: 094309
- 127 Feng Y, Cheng M, Kong XY, Xu HG, Zheng WJ. Microscopic solvation of NaBO_2 in water: anion photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 15865–15872
- 128 Reber AC, Khanna SN, Castleman AW Jr. Superatom compounds, clusters, and assemblies: Ultra alkali motifs and architectures. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10189–10194
- 129 Castleman AW Jr. From elements to clusters: The periodic table revisited. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1062–1069

Progress in superhalogen research: Structures, properties and potential applications

LI YaWei¹, WANG Qian^{2*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² Center for Applied Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: qianwang2@pku.edu.cn)

Abstract: Halogens, including F, Cl, Br, I and At, exhibit high electron affinities, superior chemical reactivity and strong oxidation properties. The extensive applications of halogens on materials synthesis and modification inspire people to explore superhalogens, which include the radicals and molecules with higher electron affinities than those of halogen atoms (EA 3.0~3.6 eV). Superhalogens display greater electronegativity, richer structural diversity as well as novel properties compared to halogens. This review summarizes the experimental and theoretical progress made in the past thirty years in rational design and synthesis of superhalogens and hyperhalogens with desirable properties. The outlook is proposed for their potential applications in novel magnetic materials, environmental cleaning materials, high energy density materials as well as non-linear optical materials.

Keywords: superhalogen, hyperhalogen, electron affinity, density functional theory, photoelectron spectroscopy