

2015 届 硕 士 学 位 论 文

双链带状、三环管状及笼状硼团簇结构 与成键分析

作者姓名	张素燕
指导教师	李思殿 教 授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2012 年 9 月至 2015 年 6 月

二〇一五年六月

山西大学

2015 届硕士学位论文

双链带状、三环管状及笼状硼团簇结构与成键分析

作者姓名	张素燕
指导教师	李思殿 教授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2012 年 9 月至 2015 年 6 月

二〇一五年六月

Thesis for Master's degree, Shanxi University, 2015

Structural and Bonding Analyses of Double-Chain Ribbon,
Triple-Ring Tube, and Cage-Like Boron Clusters

Student Name	Su-yan Zhang
Supervisor	Prof. Si-dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Chemistry
Research Duration	2012.09-2015.06

June, 2015

目 录

中 文 摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 研究背景及课题设计思路.....	1
1.1 裸硼团簇的研究概况.....	1
1.2 硼氢化物的研究概况.....	2
1.3 平面硼层结构的研究概况.....	3
1.4 课题思路设计及研究内容.....	3
第二章 理论基础和计算方法.....	7
2.1 密度泛函理论(DFT).....	7
2.2 与本论文相关的程序及具体理论方法.....	8
2.2.1 Minima Hopping 搜索方法.....	8
2.2.2 Gaussian09 程序.....	10
2.2.2.1 结构优化与频率分析.....	10
2.2.2.2 正则分子轨道分析.....	11
2.2.2.3 阴离子垂直剥离能和绝热剥离能的计算.....	11
2.2.2.4 芳香性判断.....	12
2.2.3 AdNDP 程序.....	13
2.3 空心圆柱体模型 the hollow cylinder model (HCM).....	14
第三章 双链带状芳香性团簇 $B_{2n}C_2H_2(n = 2-9)$ 的第一性原理研究.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 计算方法.....	19
3.3 结果和讨论.....	20
3.3.1 结构与稳定性.....	20
3.3.2 轨道和芳香性.....	22
3.3.3 PES 谱图模拟.....	26
3.4 总结.....	27
第四章 三环管状 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 结构与性质的理论研究.....	29
4.1 引言.....	29

4.2 计算方法.....	30
4.3 结果讨论.....	30
4.3.1 结构及稳定性.....	30
4.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键分析.....	34
4.3.3 PES 谱图模拟.....	36
4.4 总结.....	36
第五章 总结与展望.....	39
5.1 主要结论.....	39
5.2 工作展望.....	40
参考文献.....	41
攻读学位期间取得的科研成果.....	48
致谢.....	49
个人简况及联系方式.....	50
承 诺 书.....	51
学位论文使用授权声明.....	52

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Bare Boron Clusters.....	1
1.2 Boron Hydride clusters.....	2
1.3 Planar Boron sheets.....	3
1.4 Research Ideas and Main Content.....	3
Chapter 2 Theoretical Background and Methodologies	7
2.1 Density Functional Theory.....	7
2.2 Computational Methods and Programs.....	8
2.2.1 Minima Hopping.....	8
2.2.2 Gaussian09 Program.....	10
2.2.2.1 Structure Optimization and Frequency Analysis.....	10
2.2.2.2 Orbital Analyses.....	11
2.2.2.3 Ionization Energy and Electron Detachment Energy.....	11
2.2.2.4 Criterion of Aromaticity.....	12
2.2.3 AdNDP Program.....	13
2.3 The Hollow Cylinder Model.....	14
Chapter 3 Ribbon Aromaticity of Double-Chain $B_{2n}C_2H_2$ Clusters ($n = 2-9$):A First Principle Study	19
3.1 Introduction.....	19
3.2 Calculation Methods.....	19
3.3 Results and Discussions.....	20
3.3.1 Geometrical Structures and Stabilities.....	20
3.3.2 Orbitals and Aromaticities.....	22
3.3.3 PES.....	26
3.4 Conclusion.....	27
Chapter 4 Theoretical Investigation on Structures and Properties of Triple-Ring	

Tube B₄₂, and Cage-Like B₄₂²⁺	29
4.1 Introduction.....	29
4.2 Calculation Methods.....	30
4.3 Results and Discussions.....	30
4.3.1 Geometrical Structures and Stabilities.....	30
4.3.2 CMO and AdNDP Analysis.....	34
4.3.3 PES.....	36
4.4 Conclusion.....	36
Chapter 5 Conclusions and Prospects	39
5.1 Main Conclusions.....	39
5.2 Future Prospects.....	40
References	41
Research Achievements	48
Acknowledgment	49
Personal Profiles	50
Letter of Commitment	51
Authorization Statement	52

中文摘要

近年来,关于裸硼团簇和平面二维硼层结构的研究已受到广泛关注。目前设计的较稳定的二维硼层结构都是由硼双链交织而成的。2014年, $B_{40}^{0/-}$ 作为首例硼球烯(即全硼富勒烯)得到实验证明,拓宽了硼的立体化学。接着 B_{39}^- 也在实验上被证明, B_{41}^+ 和 B_{42}^{2+} 作为硼球烯家族的重要成员也被相继提出。这些硼球烯结构的一个共同点是,它们都是由硼双链交织组成的。显然,硼双链是硼球烯和平面二维硼层的基本结构要素。选取合适体系对硼双链结构进行研究是重要的科研课题。本文工作主要分为两部分:采用密度泛函理论和耦合簇方法,基于双链体系 $B_{2n}C_2H_2(n=2-9)$,对双链的几何结构、电子结构、成键本质等性质进行系统研究;对更大尺寸的三环管状 B_{42} 及笼状 B_{42}^{2+} 进行结构预测及成键分析。本文主要研究内容和结论如下:

1. 硼双链可被看作是构筑硼球烯和平面硼层的一种重要的几何结构单元。在这部分工作中,我们采用密度泛函理论和耦合簇方法,对一系列 $B_{2n}C_2H_2(n=2-9)$ 团簇进行了系统研究。 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇最稳定的结构是平面双链纳米带结构,双链的长度为3.9-15.0 Å。由CMO分析,可以看出 $B_{2n}C_2H_2(n=2-9)$ 纳米带团簇从 π 共轭角度看类似于共轭烯烃,其中菱形 B_4 单元或者三角形 CB_2 单元等价于烯烃中的C=C双键。Adaptive Natural Density Partitioning(AdNDP)分析显示沿着此类纳米带结构存在共轭多中心 π 键。Nucleus-Independent Chemical Shift(NICS)二维扫描图表明 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇具有沿着双带波动的带状芳香性。 $B_{2n}C_2H_2^-$ 阴离子的

光电子能谱模拟，可为将来的实验表征提供理论依据。本节有关硼双链结构的理论研究将为硼球烯和二维硼层结构的构建提供了新的思路和视角。

2. 基于密度泛函理论计算，对 $B_{42}^{0/2+}$ 分子进行了研究。理论研究表明 B_{42} 中性分子的基态为三环管状结构，而二价阳离子 B_{42}^{2+} 的基态结构则是由硼双链交织而成的笼状结构。 B_{42} 三环管状结构具有 2.13 eV 的 HOMO-LUMO 能隙，该值表明三环管状结构有较好的热力学稳定性。 B_{42} 离域的分子轨道和 Minh Tho Nguyen 课题组提出的通过解筒状结构模型的 Schrödinger 方程得到的波函数是一一对应的，径向和切向轨道电子数都符合筒状结构模型的 $(4N+2M)$ 电子计数规则。我们发现三环管状结构 B_{42} 具有三重芳香性，大大增强了分子的稳定性。 B_{42} 可以被看成最小的三环纳米管，它是两个双环管状结构 B_{28} 共享一条单链形成，并且很可能是第一个三环管状中性硼团簇。通过对 B_{42}^{2+} 的 AdNDP 成键分析表明， B_{42}^{2+} 笼状结构与 B_{40} 成键模式类似。对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，为以后的实验提供理论支持。

关键词：硼团簇；带状芳香性；硼双链；NICS；AdNDP

ABSTRACT

Bare boron clusters and planar two-dimensional boron sheets have attracted extensive attention in recent years. The first borospherenes $B_{40}^{0/-}$ (all-boron fullerenes) were observed in 2014 in a joint theoretical and experimental investigation. This finding enriches boron stereochemistry. Recently, chiral borospherene B_{39}^- was confirmed combining PES experiment and theoretical calculation, and B_{41}^+ and B_{42}^{2+} , as new members of boropherene family, have also been investigated. They are all composed of interwoven boron double-chain ribbons. Therefore, the double-chain boron ribbon should be taken as an elemental structural unit for constructing boron fullerenes and sheets. It is necessary to investigate the double-chain boron ribbon in suitable species. This forms the topic of the current research which includes two parts: On one hand, a series of double-chain $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) were studied using the density functional theory and the coupled cluster method, including their geometrical structure, electronic structure, and chemical bondings; On the other hand, we predicted and analyzed the large size boron cluster $B_{42}^{0/2+}$. The main contents and conclusions are presented as the followings:

1. Boron double chain (BDC) may serve as building blocks to form boron fullerenes and sheets. In this part, a series of $B_{2n}C_2H_2$ clusters ($n = 2-9$) were extensively investigated using the density functional theory and

the coupled cluster method. The most stable structures of $B_{2n}C_2H_2$ are planar double-chain nanoribbon with lengths from 3.9 to 15.0 Å. According to CMO analyses, the $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) nanoribbon clusters are similar to polyenes in the π conjugation, in which a rhombic B_4 or triangle CB_2 units are equivalent to a $C=C$ unit in the polyenes, respectively. The adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses show that there exist conjugated multi-center bonds along the nanoribbons. The two-dimensional contour pictures of the nucleus-independent chemical shifts (NICS) reveal that $B_{2n}C_2H_2$ clusters have ribbon aromaticity that fluctuates along the ribbons. The photoelectron spectroscopy (PES) spectrum of the $B_{2n}C_2H_2^-$ monoanions are also simulated to facilitate their future experimental characterization. This finding will provide new insights on boron fullerenes and two-dimensional boron sheets.

2. We perform a density functional theory study on $B_{42}^{0/2+}$ clusters. From the theoretical calculations, the ground state of B_{42} cluster possesses triple-ring tubular structure, instead of borospherene, which composed of interwoven boron double-chain ribbons. However, the ground state of B_{42}^{2+} favors borospherene. HOMO-LUMO gap of triple-ring tube B_{42} equals to 2.13 eV, which indicate the high stability in thermodynamics. The shape of delocalized CMOs of B_{42} exactly parallel to the corresponding wave functions obtained by solving the Schrödinger equation for a particle in a hollow cylinder model, which was reported by Minh Tho Nguyen's group.

The number of electrons both radial and tangential conforms to $4N+2M$ rule. And we find that triple-ring tube B_{42} has triple aromaticity, which enhance its structure stability. Tubular B_{42} would be viewed as a smallest triple-ring nanotube, in which two double-ring tube B_{28} are connected by sharing a single ring and may be the first triple-ring tubular neutral boron cluster. AdNDP analysis reveals the bonding pattern of B_{42}^{2+} is similar to borospherene B_{40} . We simulate the photoelectron spectroscopy (PES) spectrum of the corresponding B_{42}^- monoanion to facilitate their future experimental characterization.

Key words: Boron cluster; ribbon aromaticity; double-chain boron ribbon; NICS; AdNDP.

第一章 研究背景及课题设计思路

1966 年, 美国化学家科顿(Cotton)首次提出团簇(Clusters)一词^[1]。团簇是各种物质由单个原子分子向凝聚态物质转变的一种过渡状态^[2, 3], 是凝聚态物质的初始状态, 其状态的特殊性, 决定其具有许多独特的性质。这些特性也使得团簇处于多学科交叉的范畴, 极大地吸引了人们的兴趣。因此, 团簇科学也是当今化学科学研究中相当热门的领域之一。

硼是元素周期表中第 5 号元素, 电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^1$, 与碳相邻, 两者之间具有一定的联系性, 但是硼元素具有典型的缺电子性(仅具有 1 个 p 轨道价电子), 决定了其成键的复杂性和化学性质的丰富性。所以硼团簇受到了理论和实验研究者的青睐。近年来, 人们对裸硼团簇、含硼二元团簇(例如硼氢团簇、硼氧团簇和硼金团簇等)进行了大量地研究, 在这些科学研究中有一些特别有趣的规律, 对其进行深入研究也会有可喜的发现。

1.1 裸硼团簇的研究概况

裸硼团簇作为原子团簇化学中非常有潜在应用前景的分支之一, 近些年得到了理论和实验方面化学工作者的广泛关注。过去的十年内, Wang 等人利用理论结合实验的方法, 对裸硼团簇 B_n , B_n^+ , 和 B_n^- ($n < 41$) 进行了广泛地研究^[4-23]。中性和阴离子裸硼团簇 $B_n^{0/-}$ 以平面或者准平面结构存在 ($n = 3-25, 30, 35$, and 36)^[17-20], 而 B_n^+ 阳离子当 $n \geq 16$ 时呈现双环管状结构^[11]。

2013 年, Lu 等人^[24]基于填充六边形的 B_7 单元和一系列已经得到的稳定的硼双链结构(B_2 , B_4 , B_6 , B_8H_2 , $B_{10}H_2$, $B_{12}H_2$, 以及双管结构 B_{20}), 理论上提出了一系列由三条双链结构形成的硼笼子 B_{6n+14} ($n = 1-12$), 这些球形的三链硼笼子结构可能会作为未来合成硼富勒烯(例如 B_{80}) 的先驱结构。因此此类三链结构为由实验上已经得到的小的平面硼团簇来合成硼富勒烯提供了一种可能的路径。

2014 年, 在山西大学的 S. -D Li 课题组, 美国 L. -S. Wang 课题组和清华大学的 J. Li 课题组, 以及复旦大学 Z. -P Liu 课题组密切的国内外合作下, 提出了一个硼球烯 $B_{40}^{0/-}$ (又称为全硼富勒烯)^[22], 第一次不仅在理论上, 而且在实验上验证了全硼富勒烯的存在。这个结构是由交织的硼双链组成, 具体为 8 条水平的 B_9 双链和 4 条垂直的 B_{10} 双链。 $B_{40}^{0/-}$ 硼球烯这个三维结构的出现, 很容易让人们想到难道它是个

独生子吗，是否还会存在兄弟姐妹呢？带着这些疑问，S. -D Li 等人又对尺寸为 $n = 40$ 附近的裸硼团簇进行了进一步研究。令人可喜的是，不久之后第一个手性的硼球烯 B_{39}^- [23] 的存在也被实验上证明，这个结构也是由交织的硼双链组成。紧接着，该课题组又从理论上提出了硼球烯 B_{41}^+ 和 B_{42}^{2+} ，为硼球烯家族增加了两个新成员。我们可以很容易地发现，这些稳定的硼球烯成员都是由硼双链交织而成。这些研究结构表明，硼双链是组成硼球烯的结构基元。 B_{40} 中性硼球烯的出现后，很容易让人想到位于尺寸为 40 附近的中性团簇，是否仍然会有硼球烯结构出现呢？对于裸硼团簇的研究也方兴未艾。

1.2 硼氢化物的研究概况

对裸硼团簇进行氢化得到的硼氢化物 B_nH_m 由于氢含量的不同可以分为三类，即等氢硼氢化物($m = n$)，富硼硼氢化物($m < n$)和富氢硼氢化物($m > n$)。硼烷作为最典型的等氢及富氢的硼氢化物，表现出特有的物理和化学性质，一直备受人们关注，近年来在高温半导体及高能燃料中的潜在应用前景，已引起众多化学工作者的极大兴趣，包括小分子硼烷、封闭性笼状硼烷、杂硼烷的理论研究。而对富硼硼氢化物的研究近几年也开始得到人们的重视。

在关于富硼硼氢化物的研究中我们发现，由于氢含量的变化，出现了一些很有趣的现象。随着氢含量的增加，硼氢化物的结构会出现平面二维结构向三维立体结构的转变，比较典型的例子如 $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n = 0-6$) 在 n 等于 4 到 5 之间发生了从平面到笼状结构的过渡[25]， $B_6H_n^-$ 在 $n = 4$ [26] 时出现了平面结构向三维笼状结构的转变。但是硼氢化物在氢含量比较低时，完美的平面结构是占优势的，比如：完美的平面结构 $C_{2v} B_7H_2^-$ [10]， $D_{3h} B_{12}H_6$ [27] (也被称作 borozene)， $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ， $D_{2h} B_{18}H_4$ ， $C_{2v} B_{18}H_5^+$ ，和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ [28] (命名为 borannulenes)， $C_{3h} B_6H_3^+$ 和 $C_{2h} B_8H_2$ [29]，准平面结构 $B_{16}H_6$ [30]，以及多盘状芳香性结构 $B_{30}H_8$ 和 $B_{26}H_8$ [31, 32]。

在对富硼硼氢化物大量研究中，另一个很有趣的发现是硼双链被实验上证明是稳定存在的。2012 年，D. -Z. Li 等人 [33] 关于 B_nH_2 ($n = 4, 8, 12$) 的研究，不仅提出这三个分子具有双链结构，而且建立了与碳氢化合物在成键模式上的联系，提出了菱形 B_4 结构单元相当于烯烃中的 $C=C$ 双键。同年，Wang 等人 [34] 利用理论计算，结合光电子能谱实验的方法，验证了 $B_nH_2^{0/-}$ ($n = 3-12$) 具有延长的双链平面纳米带结

构，同样也提出该体系就 π 轨道而言，类似于多烯。2013年，Li课题组^[35]在理论上利用增加电荷的方法将双链结构 $B_nH_2^{2-}$ 体系， n 扩大到22，而这样的双链结构也延长到17.0 Å。同时，一个新概念“Ribbon aromaticity”对于准一维结构首次被提出，其含义是离域电子云沿着纳米带会呈现很有规律的 σ 和 π 交替出现的现象，并且 σ 和 π 轨道的电子总数符合 $(4n+2)$ Hückel规则，由于这种芳香性的出现大大增强了纳米带团簇的稳定性。

由这些研究可以看出，对于 $B_nH_2^{0/-2-}$ 体系，硼双链结构占据着绝对优势。但是对于这些硼双链结构中一些潜在的电子特性的研究仍然是不彻底的。

1.3 平面硼层结构的研究概况

硼，在周期表中与碳近邻，有着与碳类似的成键方式，很可能成为第二个具有平面单层结构的元素。由于平面单层硼有可能成为构建硼纳米管，硼富勒烯以及其他基于硼的低维纳米材料的先驱结构，因此关于平面硼层的研究掀起了一股新热潮。近年来，已有不少设计和研究硼层结构的报道^[36-41]，许多稳定的硼层被提出，例如： $\eta_{1/9}-(\alpha-)$ ， $\eta_{2/15}-$ ， $\eta_{3/24}-$ ， $\eta_{1/8}-(\alpha_1-)$ ，和 $\eta_{1/7}$ -sheet等，在这些理论模型中最为经典的结构是由 Hui Tang^[39]和 Jun Ni^[40]各自独立提出的 α -sheet，以及由 Zope^[41]等人设计出 Snub-sheet。我们可以发现这些结构都是由交织的硼双链组成，与平面碳层有明显的区别。因此，硼双链可以作为构筑平面硼层的结构单元。

1.4 课题思路设计及研究内容

大量关于裸硼团簇、硼氢化物以及平面硼层的文献调研让我们得出以下结论：原子数目较少的裸硼团簇呈现平面或者准平面结构，而在 B_{39}^- 、 $B_{40}^{0/-}$ 、 B_{41}^+ 和 B_{42}^{2+} 形成由硼双链交织而成的硼球烯家族；等氢和富氢硼氢化物多为三维立体结构，而已经报道的富硼硼氢化物的基态大都是平面结构，而当氢含量增加到一定量时会出现平面结构向立体结构的转变，对富硼硼氢化物的研究中，一个很有趣的发现是一系列双链 $B_nH_2^{0/-2-}$ 结构的出现；在平面硼层中，许多稳定硼层被预测是由硼双链交织而成。总而言之，硼双链对于构成硼球烯、平面硼层具有相当重要的意义，其可以被看作构筑这些结构的结构单元。而我们对硼双链虽有相关研究，但是在 $B_nH_2^{0/-}$ 中硼链长度还不足够用来系统研究其电子性质，而双链 $B_nH_2^{2-}$ 虽然足够长，但是负电荷对于研究中性双链结构的电子性质显然是不合适的，所以关于硼双链中潜在电

子性质的研究还没有找到合适的体系。

本论文的设计思路和灵感主要得自于 $B_nH_2^{2-}(n \text{ 直到 } 22)$ 都是双链结构，而由于 B^- 和 C 的等电子性，用两个 C 原子替换了两个硼原子后，对中性 $B_nC_2H_2$ 体系进行了理论预测，为系统研究双链结构的电子性质提供了合适载体。以下为本论文的主要内容：

1.第一章主要论述了有关裸硼团簇，硼氢化物以及平面硼层结构的研究概况。

2.第二章介绍了本文研究的理论基础、主要计算方法及相关计算软件。

3.第三章采用密度泛函和耦合簇方对 $B_{2n}C_2H_2$ 体系的结构和成键进行了系统的理论研究。白等人的研究表明 $B_nH_2^{2-}(n \text{ 直到 } 22)$ 都是双链结构，由于 B^- 和 C 的等电子性，我们很容易想到用碳替代硼，得到中性团簇 $B_{n-2}C_2H_2$ 。通过计算我们发现 $B_{2n}C_2H_2(n = 2-9)$ 都是平面双链结构。因此对硼双链结构的电子性质进行了系统地分析。由 CMO 分析可知， $B_{2n}C_2H_2$ 体系就 π 轨道而言，可以看作是共轭烯烃的类似物，并且其中菱形 B_4 结构单元和三角形 CB_2 单元等价于烯烃中的 $C=C$ 双键。AdNDP 分析结构表明沿着双链纳米带存在共轭的多中心 π 键。系统的 NICS 值扫描图揭示了在 $B_{2n}C_2H_2$ 体系中存在沿着双带波动的带状芳香性，并且带状芳香性主要来源于多中心 π 轨道。本章关于硼双链的理论研究将为硼球烯及二维硼层结构的构建提供新的视角和思路。

4.第四章研究讨论了 $B_{42}^{0/2+}$ 的结构及相关性质。计算表明 B_{42} 中性分子的基态为三环管状结构，而不是由硼双链交织而成的硼球烯结构。自 B_{40} 硼球烯结构的提出，很容易想到在尺寸为 40 附近的团簇是否也具有硼球烯结构，这是我们这个工作的出发点，但是经过计算发现 C_2 硼球烯状的结构在 B_{42} 中性团簇中仅是局部极小结构，它不如三环管状结构稳定，但是在 B_{42}^{2+} 中是全局极小。 B_{42} 三环管状结构具有 2.13 eV 的 HOMO-LUMO gap，该值说明了三环管状结构有很好的热力学稳定性。 B_{42} 离域的分子轨道和 Minh Tho Nguyen 课题组提出的通过解筒状结构模型的 Schrödinger 方程得到的波函数是一一对应的，径向和切向轨道电子数都符合筒状结构模型的 $(4N+2M)$ 电子计数规则。我们发现三环管状结构 B_{42} 具有三重芳香性，大大增强了分子的稳定性。 B_{42} 可以被看成是最小的三环纳米管，它是两个双环管状结构 B_{28} 共享一条单链形成，并且很可能是中性裸硼团簇中第一个稳定存在的三环管状结构。通过对 B_{42}^{2+} 的 AdNDP 成键分析表明， B_{42}^{2+} 笼状结构与 B_{40} 成键模式类

似。对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，为以后的实验提供理论支持。我们对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，将为以后的实验表征提供理论支持。关于 $B_{42}^{0/2+}$ 裸硼团簇的结构及性质的研究进一步丰富了硼化学。

5.第五章总结概括了本文所研究内容的主要结论并对下一步工作计划进行了展望。

第二章 理论基础和计算方法

化学学科的研究对象归根结底是电子、原子核等微观粒子之间的相互作用。1925 年和 1926 年间发展起来的量子力学反映了微观化学物质所遵循的根本规律。1927 年, 物理学家沃尔特·海特勒(W. Heitler)和弗里茨·伦敦(F. London)用量子力学的方法成功处理氢分子, 首次在形式理论的水平上揭示了化学键本质, 使人们认识到可以用量子力学来研究分子结构问题, 开创了化学与量子力学的交叉学科——量子化学。量子化学是用数学的模型, 物理的方法来解决化学的问题。

近年来, 量子化学的计算研究不再只是被纯理论化学家所青睐, 也成为实验化学家进行相关研究的有力武器。量子化学计算也越来越多地与实验相结合, 其研究方法和手段呈现多样性。

2.1 密度泛函理论(DFT)

1964 年 Hohenberg-Kohn 定理的提出, 标志着密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)方法的建立^[42]。1998 年, Kohn 也因 DFT 方法的开创性工作, 与 Pople 共同获诺贝尔化学奖, 这一事件也是充分肯定了 DFT 在量子化学计算领域中的重要地位。

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的建立是量子化学理论取得的重大进展之一。在量子力学建立以前, 人们就用电子密度的概念有效地解释了大量实验现象和规律。若是能用电子密度来代替波函数描述体系状态, 就会有效弥补波函数的一些不便: 与人们直观感觉相差甚远, 不易理解, 并且波函数是 $3N$ 维坐标的函数(N 为体系电子数), 多电子的波函数将变得相当复杂, 让人很难想象; 多电子体系的薛定谔方程求解也异常困难。由于电子密度分布与波函数有密切关系, 它是三个空间坐标的函数, 是很直观的一个物理量。人们为用电子密度描述体系的方法做了大量努力。1927 年, Thomas 和 Fermi 各自提出了用电子密度的方法描述体系状态, 可以看作是密度泛函理论的雏形, 后来被称为 Thomas-Fermi 模型^[43]。1951 年 Slater^[44]提出的 X_α 近似方法, 可以被看作是密度泛函理论的前导。直到 1964 年基于 Hohenberg-Kohn 定理, Kohn 和 Sham 提出的处理方法为密度泛函理论的实际应用和发展开辟了道路^[42]。通过体系的电子密度分布确定体系的各种性质, 计算量大体与 N^3 成正比(与 SCF 相当), 可适用于中等大小的体系。

自 1970 年以来,人们通过改进泛函来不断提高密度泛函理论方法的精确度,经过大量对比验证工作,发现采用密度泛函理论方法对很多体系可以得到和从头计算精确度相当的结果,且速度比从头计算方法更快。目前,密度泛函理论方法成为电子结构计算研究中的首选方法。密度泛函方法的关键在于交换及相关泛函的选取。

交换泛函主要有 S(Slater 函数), X(Xalpha 泛函)和 B(Becke 1988 泛函)。相关泛函主要包括 VWN(Vosko-Wilk-Nusair 1980), VWN V(Functional V from the VWN 80), LYP(Lee-Yang-Parr), PL(Perdew Local), P86(Perdew 1986), PW91(Perdew-Wangs 1991 gradient-corrected), PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof), 以及 BLYP(Becke-Lee-Yang-Parr)等。

目前被广泛应用的还是 B3LYP 方法,对于硼团簇的研究, PBE0 方法也是很常用的。因为针对硼团簇的研究中发现, PBE0 由于其能量顺序与公认的精确算法 CCSD(T)得出的能量顺序基本一致,是近来被验证对于硼团簇的研究比较可靠的计算方法,特别是在能量值上^[45-47],因其计算量比 CCSD(T)少许多,所以被广泛采用。本文中主要用到的方法是 B3LYP 和 PBE0 方法。

2.2 与本论文相关的程序及具体理论方法

2.2.1 Minima Hopping 搜索方法

结构是深入理解各种物理化学性质的重要信息。而对物质结构的确定,仅通过实验来进行还是很困难的,并存在许多问题。近年来,通过实验结合理论计算的方法,确定了许多结构,比如在裸硼团簇中,采用光电子能谱和理论计算方法, B₄₀⁻ 硼球烯的发现,若仅通过实验的方法,光谱中那个小包可能被当作噪音忽略了,而仅通过理论的话,有一个平面双孔结构比硼球烯结构能量更低,那么我们通常认为能量低者是基态结构,则会把硼球烯结构舍掉了,通过两种方法的结合,发现平面双孔结构和硼球烯结构是都能观察到的,最终确定了硼球烯结构的存在。由此可见,理论方法对结构预测也是很重要的,理论和实验应相互结合,互补缺漏。众所周知团簇的势能面是相当复杂的,所以对结构进行预测时仅通过人们手工搭建是远远不够的,那么我们就需要借助许多行之有效的搜索程序,本文中主要用到的搜索程序是极小值跳跃方法(Minima Hopping)。

2004 年,瑞士巴塞尔大学的 Stefan Goedeckera 教授提出了极小值跳跃方法(Minima Hopping)^[48],一种结构搜索方法,并对其实现了程序化。这种方法有显著

的优点。极小值跳跃法，不同于基于热力学原理的一些方法：比如谷跳跃方法(Basin Hopping)、模拟退火方法等，它是不依赖于体系的热力学性质，也就避免了依赖热力学的方法中达到热平衡时间不能确定这一缺点。极小值跳跃方法另一个优点是：为了避免搜索过程中在同一区域进行反复搜索，使搜索无效的缺点，极小值跳跃方法通过保留搜索过程的历史轨迹，搜索出的新结构会与历史中搜过的结构进行比较，判断是否重复，这样就有效解决了这个问题。另外，极小值跳跃方法在搜索过程中的参数 α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , β_3 可以根据搜索状况自动进行调节，这样使得搜索效率大大提高。流程图见图 2.1。

极小值跳跃方法最初被应用到了团簇结构预测领域。该方法被广泛用于搜索硅团簇，金团簇以及硼团簇等。Stefan Goedeckera 等人应用该方法成功地提出了目前为止能量最低的具有核壳结构 B₈₀ 团簇^[49]。

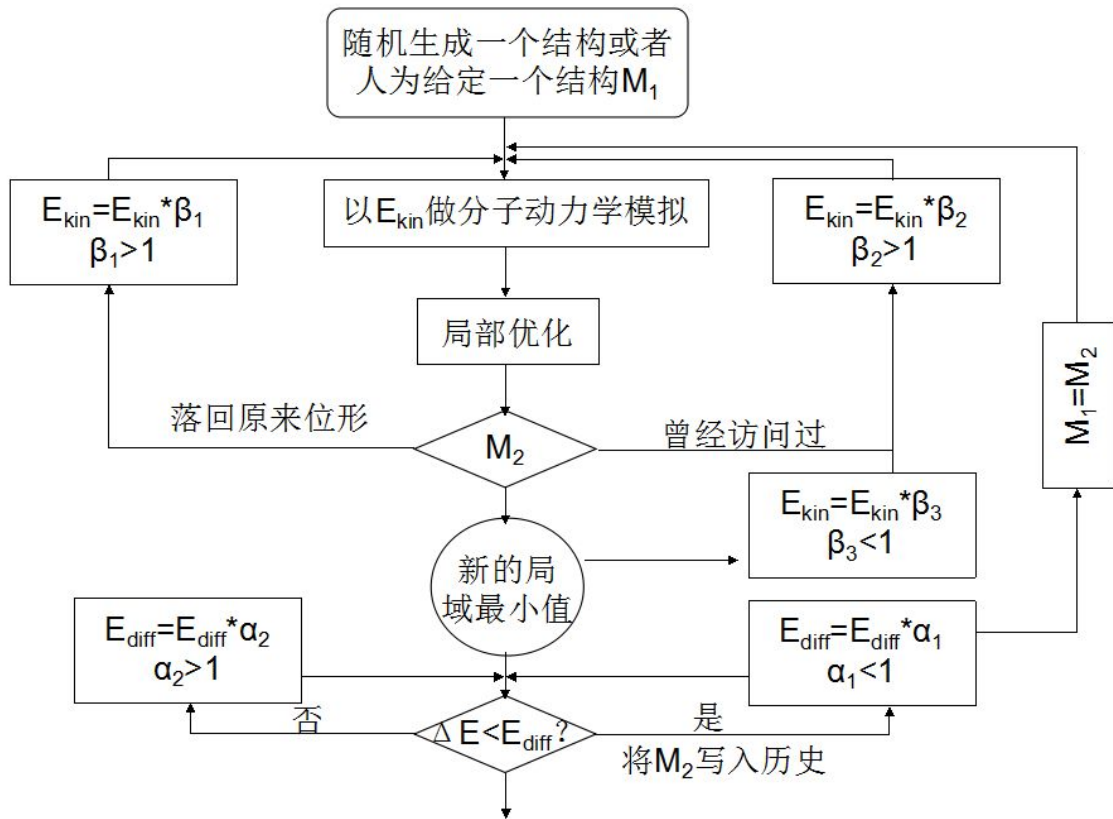


图 2.1 Minima Hopping 步骤流程图。通过调节参数 α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , β_3 的值，来控制搜索效率。

Fig. 2.1 The flow chart of Minima Hopping. The search efficiency determined by adjusting the parameters of α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , and β_3 .

2.2.2 Gaussian09 程序

Gaussian 软件包是目前国内外公认的功能最强大的, 使用最为广泛的商业化的程序之一。该程序是以诺贝尔化学奖得主 John Pople 为代表的研究团队经过三十多年不断创新、不断改进的计算方法, 它有许多版本, 现在使用最广泛的版本当属 Gaussian03^[50]和 09^[51]。用 Gaussian 程序可研究的内容是很广泛的, 在化学方面, 它可用于结构优化、频率分析、过渡态的反应路径跟踪、紫外拉曼光谱模拟等。Gaussian 计算软件不仅包括可用于 windows 及 linux 等操作平台的计算程序包, 还包括可视化的图形输入输出界面(GaussView), 两者配合使用, 研究起来非常方便。Gaussian 程序的强大还在于, 它可以为各种用户所使用, 操作简单, 它能满足一般用户的需要, 也能为专门从事计算研究的人员灵活使用。本论文的所有计算工作都是使用 Gaussian09 程序完成的。Gaussian09 也有不同的版本, 我们课题组现有的版本是 Gaussian09 A02、Gaussian09 B02 和 Gaussian09 D01 等, Gaussian09 D01 是目前最新的版本, 也是我们课题组目前计算使用的软件, 它是在前几个版本基础上又进行了改进后得到的。

2.2.2.1 结构优化与频率分析

确定团簇的结构是研究其相关性质的前提, 结构决定性质。人们最关注的应该是基态结构, 因为基态结构往往代表体系中的真实构型, 在试验中最容易被观测到, 因此确定基态结构是对团簇性质进行研究过程中的第一步, 也是最重要的一步。而基态结构的确定可以通过所有可能的局域极小结构的能量进行比较确定, 能量最低的通常被认为是基态结构。在可能的局域极小结构的获得中, 我们主要有两种方法: 一是根据化学直觉和化学修养, 手工搭建大量的异构体, 二是通过一些比较有效的搜索方法, 进行异构体的搜索, 两者相辅相成, 互为补充。每一个异构体都需要结构优化和频率分析来进行确定其是否为极小结构, 若计算得到的结构有虚频, 则不是势能面上的极小点, 需要消虚频直至没有虚频为止。

在我们对异构体优化的过程中, 有可能会遇到错误 /502, 意思是自洽场(SCF)迭代不收敛, 造成这种情况的一个可能原因是初始结构搭建的太过不合理, 我们可以通过修改键长, 键角等方法对结构进行调整, 使之更合理化, 另一种解决办法是降低一下收敛标准。/9999 错误也是经常会遇到的错误, 造成这种错误的原因是在规定的步数内没有完成优化, 即还没有找到极小值点。对于这种情况我们首先要查

看能量的收敛情况：若能量正在单调减小，有收敛趋势，这种情况下，只要加大循环步数，可能就解决了问题；若优化过程中能量出现了震荡现象，也就是能量出现忽高忽低的现象，且变化已经很小了，这时我们可以找出优化过程中能量最低点的结构坐标，在输入文件中添加关键词“`opt = GDIIS`”，重新进行计算即可还有一种错误有时我们也会遇到—/103 错误，意思是内坐标错误，我们可以通过增加关键词“`opt = Cartesian`”来解决。

在对异构体进行结构优化和频率分析时，用到的关键词分别为 `opt`、`freq`，在体系较大时，频率分析是很耗机时的，我们可以先只进行结构优化，而不进行频率分析，把优化后得到的结构能量进行比较，找出能量比较低的一些异构体，然后再进行一个单点计算，此时加入频率分析的关键词即可，这样会使计算效率大大提高。

2.2.2.2 正则分子轨道分析

我们都知道决定体系结构和性质的主要方式之一是轨道相互作用，对此我们可以借助可视化的分子轨道对所研究体系的成键特征进行分析。由正则分子轨道分析 (Detail canonical molecular orbital, 简称 CMO)，我们能得到许多本质的、很有用的成键信息。在 Gaussian 09 程序中，我们在做输入文件时，输入“`chk = name.chk`”，计算后会得到关于分子轨道信息的.chk 文件，若在输入文件中输入“`pop = full`”关键词，在.chk 文件中就会得到全部分子轨道的轨道系数的详细信息。用可视化的软件 GaussView 即可很直观地观察所研究体系的分子轨道轮廓图，从而分析分子中的原子轨道相互作用情况。在用图形化界面程序 GaussView 观察体系的分子轨道轮廓图时，可通过调节 Isovalue 值调节图像的清晰度，最终获得清晰且准确的轨道相互作用图。在我们用 GaussView 打开.chk 文件，观察每一个分子轨道时，其实在生成每一个分子轨道信息时，会有一个.cube 文件，其中包含的信息是根据波函数计算得到的对应轨道的等势面的原始数据。

2.2.2.3 阴离子垂直剥离能和绝热剥离能的计算

在我们采用理论计算结合光电子能谱实验的方法确定结构基态时，一个很重要的数值就是 VDE。当阴离子的基态结构打掉一个电子，由于速度太快，结构还来不及弛豫，所以此时结构仍然为阴离子的基态结构，体系所带电荷却已成为了中性，换句话说就是保持阴离子几何结构不变垂直去掉一个电子，所需的能量就是垂直剥离能 (Vertical Detachment Energy, VDE)。具体计算方法如下：

$$\text{VDE} = E_{[A^-]} - E_{[A^*]}$$

A⁻代表阴离子的基态结构，A^{*}代表的是对阴离子稳定构型进行的一个中性分子单点能计算，A 和 A^{*}结构一致，区别在于电荷不同，一个为阴离子，一个为中性。

另一个重要的数值是 ADE。它是当阴离子基态结构打掉一个电子，此时体系所带电荷为 0，待此中性结构优化至它的稳定构型时，所需要的能量就是绝热剥离能 (Adiabatic Detachment Energy, ADE)。它的计算方法如下：

$$\text{ADE} = E_{[A^-]} - E_{[A]}$$

式中，A⁻意义同上，A 代表的是结构为阴离子基态结构，电荷为中性，经过优化后的结构。

在理论值和实验值相对比时，VDE 的值也会因为计算方法的不同有所影响。在裸硼团簇中，PBE0 方法算出来的 VDE 值和实验上吻合度比较好，误差比较小。

2.2.2.4 芳香性判断

一般来说，芳香性是判断体系是否稳定的指标之一。而有许多方法是可以用来判断体系是否具有芳香性的，比较常用的包括包括电子数(4n+2)Hückel 规则、能量判据、磁判据等。NICS(核独立化学位移)值由于它的简便性和高效性，是一种强有力的证据。所以本文中主要用到的是磁判据中的 NICS(核独立化学位移)。

本文中的 NICS 值具体取值方法为，以图 2.2 为例：

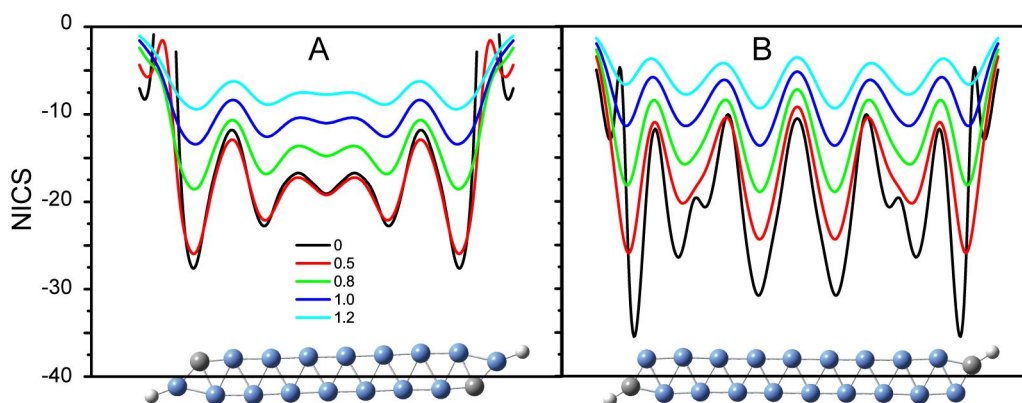


图 2.2 沿着 B₁₆C₂H₂ (A)和 B₁₈C₂H₂ (B)分子中线以上 0, 0.5, 0.8, 1.0, 和 1.2 Å 处的 NICS 值示意图。

Fig. 2.2 NICS values along the middle lines above 0, 0.5, 0.8, 1.0, and 1.2 Å of B₁₆C₂H₂ (A) and B₁₈C₂H₂ (B).

我们为了找 NICS 值整体的变化趋势，在距分子中线 0, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 Å

处，分别取了 5 条线来计算相应的 NICS 值。而在每条线 NICS 值的计算过程中，比如 0 Å 处，沿着中线从左到右每隔 0.2 Å 放一个鬼原子，放置了 4 组鬼原子，它们 x 轴方向的坐标分别为第一组为：...、-0.6、-0.4、-0.2、0、0.2、0.4、0.6、...

...、-0.65、-0.45、-0.25、-0.05、0.05、0.25、0.45、0.65、...

...、-0.7、-0.5、-0.3、-0.1、0.1、0.3、0.5、0.7、...

...、-0.75、-0.55、-0.35、-0.15、0.15、0.35、0.55、0.75、...

最后把这四组数据结合在一起整成一组数据，此时相当于是每隔 0.05 Å 放置了一个鬼原子，这样做出来的图更符合实际 NICS 曲线，并且得到的曲线更加平滑。然后我们再根据 NICS 判据来对体系的芳香性进行分析。

2.2.3 AdNDP 程序

AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning) 程序是由美国犹他大学的 Zubarev 和 Boldyrev^[52, 53] 于 2008 年共同开发出的一个软件，它的作用是分析体系中化学键成键模式，我们又把它称为适配性自然密度划分成键分析程序。AdNDP 虽不同于一般化的自然键轨道(Natural Bonding Analysis, NBO)分析程序，但是又基于 NBO 分析程序，可以说是它的一种扩展。AdNDP 程序不仅可以像 NBO 一样可以分析定域轨道(1c-2e 和 2c-2e 键，分别代表独对电子和双中心二电子键)，而且弥补了 NBO 方法不能处理三中心以上离域键的不足。在分析过程中，我们遵循先小后大，即从 1c-2e 分析完，是 2c-2e，以此类推，直到体系中总的价电子分配完。有一个重要值叫残余密度，当 1c-2e 键分析完后，它们所占的密度就会被扣除，剩下的密度叫残余密度，再对它进行分配。这样就可以利用矩阵密度信息搜索出所有 $nc-2e$ 键($n \leq$ 体系总电子数)。合理键的相应密度将在密度矩阵中依次扣除(通常占据值阈值接近 2.00|e|被认为是合理)，先搜索 1c-2e 键(即孤对电子轨道)、2c-2e，然后依次搜索 3c-2e，...，最终寻找 $nc-2e$ 键。用户指导形式下的 AdNDP 程序，是在程序自行分析不出来的情况或者根据我们的化学素养认为程序自行分析有不合适地方的情况下，人为的指定分子片段进行分析，此时分析出的键有一定人为因素，可能会有不同的分析方案，需要综合考虑确定最合理的分析方案，最好结合 CMO 分析及 ELF(电子定域函数)等结果进行。

AdNDP 程序自 2008 年开发以来，就在许多团簇的成键分析方面得到了体现，结合 CMO 分析，广泛地用于体系的成键分析^[54-57]。目前该程序不仅成功地用于分

析有机芳香性分子和金团簇^[52, 53]外, 近年来在硼团簇的分析中也作出了突出贡献, 成功地应用于分析最近提出的首个硼球烯 $B_{40}^{0/-[22]}$ 中。下面以此分析为例进行说明。

翟等人采用 AdNDP 程序, 定域分析了首个硼球烯 B_{40} 分子的成键模式, 具体成键模式如图 2.3 所示, 此分子共有 60 对价电子。其中包括 48 个 σ 键, 该分子包含 48 个三角形, 而这 48 个 σ 键正好分布在每个三角形上, 虽然有 8 个 6c-2e 的 σ 键, 但是其主要贡献还是在 B_6 三角形中心的 B_3 三角形上。这 48 个 σ 键完全覆盖了分子表面。此分子还有 12 个 π 键, 分别为 4 个 5c-2e π 键、4 个 6c-2e π 键和 4 个 7c-2e π 键。这 12 个 π 键也是完全覆盖整个分子平面。由占据阈值看, 它们都是接近 2.0|e| 的, 都被认为是合理的键。该分子中所有的键都是离域键, 没有传统的定域键(孤对电子, 2c-2e)。这些离域键的出现使体系的稳定性大大增强。

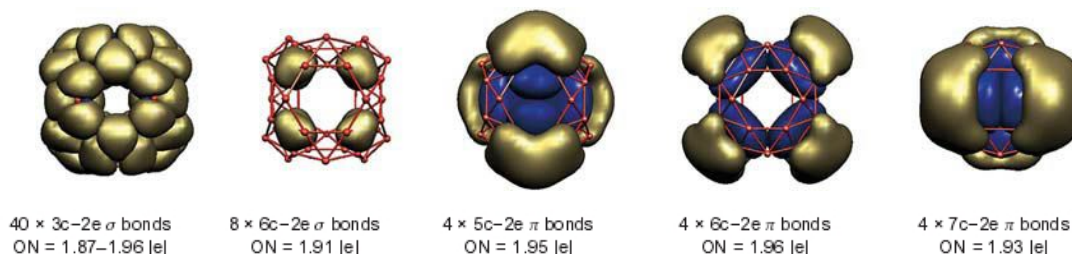


图 2.3 B_{40} 的 AdNDP 成键模式^[22]。

Fig. 2.3 The bonding patterns as revealed from the AdNDP analyses of B_{40} ^[22].

2.3 空心圆柱体模型 the hollow cylinder model (HCM)

该模型是由 Minh Tho Nguyen 课题组^[58]于 2014 年提出, 并成功运用于解释 B_{27}^+ 的热力学稳定性。图 2.4 中展示出了 HCM 中用到的几个参数, 以及模型示意图。空心圆柱体的高度为 L , 半径为 R , 内径为 R_0 , 外径为 R_1 , 粒子的运动被限制在 R_0 到 R_1 之间, 其中 $R_0 = R - r$, $R_1 = R + r$, r 被称为空心圆柱体中活动的半径。

在柱坐标中, 一个质量为 m 的粒子在这个空心圆柱体中运动的薛定谔方程可表示为:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \psi(\rho, \theta, z) + \kappa(\rho, z)^2 \psi(\rho, \theta, z) = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{其中, } \kappa(\rho, z)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\rho, z)) \quad (2.2)$$

势能大小依赖于半径 ρ 和高度 z , $V(\rho, z)$ 满足的边界条件是:

$$V(\rho, z) = \begin{cases} 0 & \text{if } R_0 \leq \rho \leq R_1 \text{ and } 0 \leq z \leq L, \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.3)$$

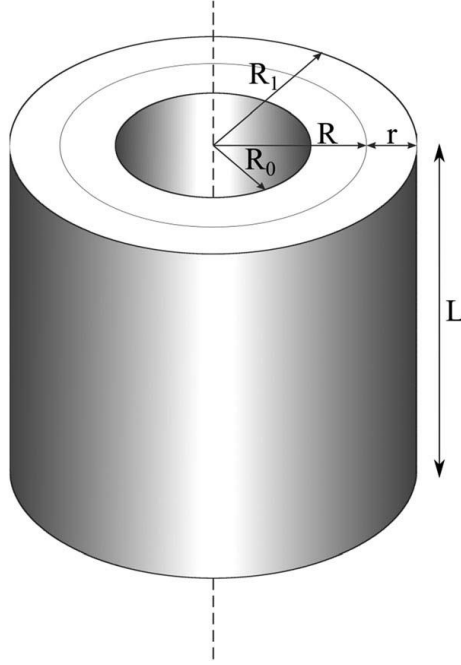


图 2.4 空心圆柱体模型图。空心圆柱体的高度为 L ，半径为 R ，内径为 R_0 ，外径为 R_1 ，粒子的运动被限制在 R_0 到 R_1 之间， $R_0 = R - r$ ， $R_1 = R + r$ ， r 被称为空心圆柱体中活动的半径^[58]。

Fig. 2.4 Hollow cylinder model. The hollow cylinder's height is L , radius is R , inner radius is R_0 , and outer radius is R_1 . Particle's movement is limited from R_0 to R_1 , with $R_0 = R - r$, $R_1 = R + r$ where r is called the active radius of the hollow cylinder.^[58]

等式(2.1)的解最先由 Gravesen 等人提出。采用分离变量法，波函数可写为：

$$\psi(\rho, \theta, z) = P(\rho)\Theta(\theta)Z(z) \quad (2.4)$$

其中 $P(\rho)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $Z(z)$ 分别满足：

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_{zk}^2 Z \quad (2.5)$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = -l^2 \Theta \quad (2.6)$$

$$\rho^2 \frac{d^2 P}{d\rho^2} + \rho \frac{dP}{d\rho} + (k_{\text{in}}^2 r^2 - l^2) \rho = 0 \quad (2.7)$$

等式(2.5)结合边界条件：当 $z = 0$ 或者 $z = L$ 时， $Z = 0$ ，然后归一化，解得

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{k\pi}{L} z\right)$$

有理量子数 k 是一个正整数(1, 2, 3, ...)。

解等式(2.6)得：

$$\Theta(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\theta}$$

由于 $\Theta(\theta)$ 必须满足周期性边界条件，所以旋转量子数 l 必须是整数(0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ...)，当 l 不等于 0 时，则本征态为一个二重简并态。

$P(\rho)$ 满足的边界条件是当 $\rho = R_0$ 或者 $\rho = R_l$ 时， $P(\rho) = 0$ 。所以 $P(\rho)$ 的解是一个 Bessel 函数，可表示为：

$$J_l(k_{\text{in}} R(1+\varepsilon)) Y_l(k_{\text{in}} R(1-\varepsilon)) - J_l(k_{\text{in}} R(1-\varepsilon)) Y_l(k_{\text{in}} R(1+\varepsilon)) = 0 \quad (2.8)$$

等式(2.8)是关于三个参数 l , $k_{\text{in}} R$, ε 的等式。 J_l 和 Y_l 分别为 Bessel 第一类和第二类函数。 l 是旋转量子数。 $\varepsilon = r/R$ 是空心圆柱体模型的伪半径。 $k_{\text{in}} R$ 确定后，等式(1)的本征值就能由下式推导出。

$$E = \frac{\hbar^2 (k_{\text{in}}^2 + k_{zk}^2)}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} ((k_{\text{in}} R)^2 + (\frac{k\pi}{L^f})^2) \quad (2.9)$$

$L^f = L/R$ 被称为空心圆柱体模型的伪高度。

假如我们知道伪半径 ε 和旋转量子数 l 的值，就能画出 $f(k_{\text{in}} R)$ 的图像，并且 $k_{\text{in}} R$ 的值也就能由 $f(k_{\text{in}} R) = 0$ 的值确定。

作为一个求解 $k_{\text{in}} R$ 值的简单的例子，图 2.5 显示了当 $\varepsilon = 0.5$ ，且 $l = \pm 1$ 时的前三个 $k_{\text{in}} R$ 的值。这样产生了空心圆柱体模型的第三个量子数径向量子数($n = 1, 2, 3, \dots$)。我们可以看出本征值 E 是关于 $k_{\text{in}} R$, k 和 L^f 这三个自变量的函数。结合上面所述， $k_{\text{in}} R$ 的变化由 ε , l , n 决定。这样，空心圆柱体模型的本征态(波函数)取决于三个量子数，分别为一个有理量子数($k = 1, 2, 3, \dots$)，一个转动量子数($l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)，和一个径向的量子数($n = 1, 2, 3, \dots$)。本征态将随着 ε 和 L^f 的值的改变呈现一种上升的趋势。

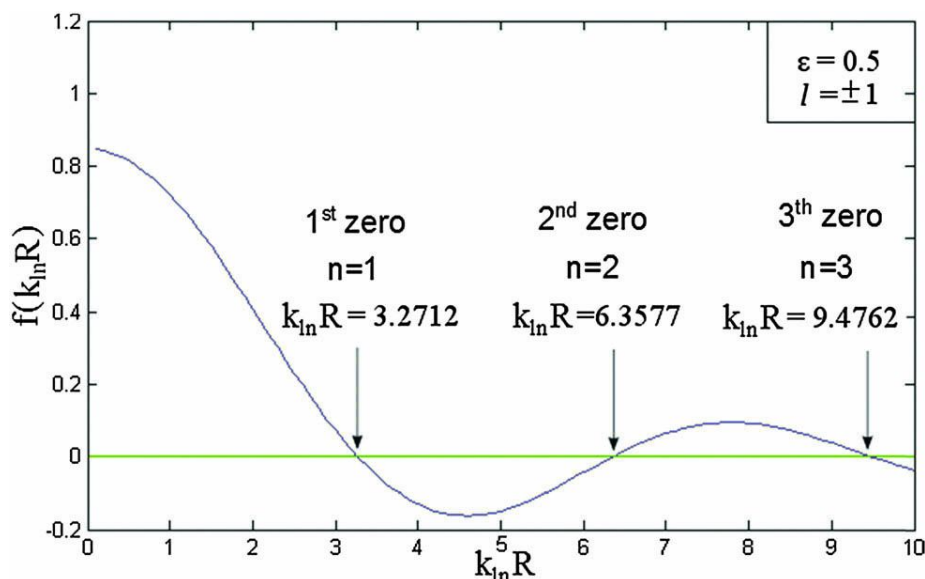


图 2.5 参数 $k_{in}R$ 的确定方法。图中显示了当 $\varepsilon = 0.5$, 且 $l = \pm 1$ 时, 等式(2.8)的前三个 $k_{in}R$ 的值

[58]

Fig. 2.5 Method for the determination of the parameter $k_{in}R$. The graph shows the first three $k_{in}R$ values of the eqn (2.8) when $\varepsilon = 0.5$ and $l = \pm 1$.^[58]

在具体实例中的应用, 我们以 B_{27}^+ 为例来说明一下。分子轨道分为径向轨道(即为 π 轨道)和切向轨道(也就是 σ 轨道)两种。量子数和由 HCM 画出的轨道对应我们按这两类分别来说。首先, 我们看一下切向轨道, 见图 2.6 所示, 大多数切向分子轨道是由平行于管状结构轴方向的 $2p_z$ 原子轨道或者杂化原子轨道 $2sp_z$ 相互作用形成的。这种情况下, 径向节点数 n 只能取一个值 $n = 1$ 。有理节点数目 k 应该大于管状结构中环的数目, 即 $k > 3$ 。此外, 当 $k = 5$ 时, 径向轨道的本征态(即分子轨道)都是反键分子轨道。旋转节点数目 l 应该不会比每一层环所含的原子数目多。在 B_{27}^+ 三管结构切向轨道中, 有理量子数 k 可取值 $k = 4, 5, \dots$, 旋转节点数可取 $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 9$, 径向节点数 n 的取值只能为 1。

图 2.7 呈现了径向轨道的情况, 大多数径向分子轨道是由垂直于管状结构轴方向的 $2p_{xy}$ 原子轨道或者 $2sp_{xy}$ 原子轨道相互作用形成的。因此径向节点数 n 只有一个值 $n = 2$ 。有理节点数目 k 不能比结构中环的数目大。与切向轨道类似, 旋转节点数目 l 应该也不会比每一层环所含的原子数目多。在 B_{27}^+ 三管结构径向轨道中, 有理量子数 k 可取 $k = 1, 2$, 或者 $k = 3$, 旋转量子数 l 取值还是 $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 9$, 而径向量子数 n 只能为 2。

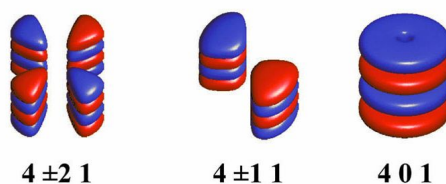


图 2.6 由空心圆柱体模型画出来的切向轨道(σ 轨道)图, 图下数字分别为有理量子数量子数 k , 旋转量子数 l , 和径向量子数 n 的值。正负号代表的是一个简并轨道^[58]。

Fig. 2.6 The tangential (σ) shape of the MOs obtained by solving the Schrödinger equation for the particle in a hollow cylinder model. Lower panel: the model solution with quantum number k , l , and n , respectively. The $\pm$ values stand for a doubly degenerate state.^[58]

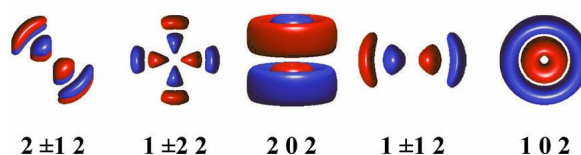


图 2.7 由空心圆柱体模型画出来的径向轨道(π 轨道)图, 图下数字分别为三个量子数 k , l , n 的值。正负号代表的是简并轨道^[58]。

Fig. 2.7 The radial (π) shape of the MOs obtained by solving the Schrödinger equation for the particle in a hollow cylinder model. Lower panel: the model solution with quantum number k , l , and n , respectively. The $\pm$ values stand for a doubly degenerate state.^[58]

空心圆柱体模型中, 径向轨道和切向轨道电子数都符合 $(4N+2M)$, M 可取 0 或者 1, M 的不同取值由简并轨道的数目决定, 当分子轨道简并数目为奇数时, $M = 1$, 否则 $M = 2$ 。

第三章 双链带状芳香性团簇 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) 的第一性原理研究

3.1 引言

硼作为周期表中典型的缺电子元素，与碳相邻，但是有许多不同于碳并且独特的化学性质。近十年来，硼团簇 B_n , B_n^+ , 和 $B_n^-(n < 41)$ ^[4-23] 已经被采用理论和实验相结合的方法进行了广泛的研究。其中大部分硼团簇都是平面或者准平面结构，除了笼状结构的 $B_{40}^{0/-}$ ^[22]和 B_{39}^- ^[23]硼球烯。特别地是， $B_{40}^{0/-}$ 和 B_{39}^- 硼球烯均由互相交织的硼双链组成。基于填充六元环的 B_7 单元和一些已经在实验上证明稳定存在的双链带状结构，一系列由三条双链形成的笼子已经为自底向上硼富勒烯的合成在理论上提出了一种可能性^[24]。另一方面，稳定的二维硼层结构也被预测是由交织的硼双链组成^[39, 40, 59-61]。因此，硼双链应该是构建硼球烯和硼层结构的一个重要结构单位。

为了探索硼双链的特性，双链硼团簇应该被系统地深入研究。虽然双链 $B_{2n}H_2$ ^[34]和 $B_{2n}(BO)_2$ ($n = 2-6$)^[62]团簇在实验上被发现，但是他们的双链长度对于系统地揭示双链中潜在的电子规则还不足够。双链 $B_nH_2^{2-}$ ($n = 6-22$)^[35]团簇在理论上已经被研究，然而负电荷将会改变电子环境，所以对于研究中性团簇的电子特征也是不合适的。双链 $B_{n-2}C_2H_2$ 体系，作为双链 $B_nH_2^{2-}$ 的等电子体系，有可能是势能面上的能量最小值点，因此被选作硼球烯和硼层结构典型的结构单元。

芳香性是理解平面团簇几何结构和电子结构最重要的特性之一。在判断芳香性的众多方法中，核独立化学位移值(NICS)^[63, 64] 是一个简单并且有力的证据，而适配性的自然划分(AdNDP)^[57, 65] 成键分析提供了一个直觉上的描述。遗憾的是，对于平面硼团簇芳香性的深入研究仍然是缺少的。

在这个工作中，一系列 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇的几何和电子结构特性将会被研究，运用的是密度泛函理论(DFT)和从头算方法。

3.2 计算方法

结构优化和频率分析采用的是 B3LYP 方法，6-311++G(d,p)基组^[66-68]。对于每一个团簇我们都考虑了大量可能的异构体。最初的结构被搭建是基于 $B_{n+2}H_2^{2-}$ 的低

能异构体, 通过用两个碳原子取代两个硼原子, 或者 B_nC_2 的低能异构体通过增加两个端氢原子在结构的角处。在 B3LYP 水平下的一些异构体的相对能量采用 CCSD(T) ^[69-72](coupled cluster method with triple excitations)方法进行了进一步精确计算。NICS 值的计算采用的是 Gauge-independent Atomic Orbital(GIAO)方法 B3LYP/6-31G* ^[73]水平下。AdNDP 分析了相关结构的成键模式。PES 谱图模拟采用的是 TD-DFT 方法。所有 DFT 计算和从头计算均使用 Gaussian09 程序^[51]。

3.3 结果和讨论

3.3.1 结构与稳定性

图 3.1 中展示了 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$)团簇最稳定的构型是 C_{2h} 的有两个端氢的双链结构, 和与之相对应的等电子体 $B_{n+2}H_2^{2-}$ 相似。双链长度范围是 3.9 到 15.0 Å, 对于探索双链结构的电子特性这个长度是足够的。碳原子在双链结构 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 3-8$) 中位于钝角处, 而对于 $B_4C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 处于锐角处。

双链结构与其他的可选择异构体相比是相对稳定的。举例来说, 图 3.2 和图 3.3 列出了 $B_4C_2H_2$ 、 $B_8C_2H_2$ 、 $B_{12}C_2H_2$ 和 $B_{16}C_2H_2$ 的一些典型的异构体。总体来看, 前几个比较稳定的结构都是双链结构, 只是碳原子的位置不同造成的结构不同。CCSD(T)方法是目前公认的能量最准确、精度最高的方法, 但是用这种方法计算会比较耗时, 我们选择 CCSD(T)方法和 B3LYP 方法配合使用, 来弥补这个缺点。对于本文中所研究体系中的最小的团簇 $B_4C_2H_2$, 我们用 B3LYP 和 CCSD(T)这两种方法计算了典型异构体的能量, 我们发现, 这两种方法得到的能量顺序是一致的, 因此选择比较省时的 B3LYP 方法对其他团簇进行了计算。

如图 3.2A, 双链 C_{2h} 的 $B_4C_2H_2$ 比次稳定低能异构体 C_s 的 $B_4C_2H_2$ 在 B3LYP 和 CCSD(T)水平下分别低 0.14 eV 和 0.20 eV。最稳定的 $B_4C_2H_2$ 结构双链长度为 3.9 Å。众所周知 C=C 双键是一种很强的键合方式, 我们很容易想到两个碳位于两条平行链的中间位置, 这样就会形成很稳定的 C=C 双键, 但是我们发现在优化过程中, 中间位置的碳开始向钝角方向移动, 最后的稳定状态是图中的第三个异构体, 是个局域极小值, 而这个局域最小值结构比最稳定的结构在 B3LYP 和 CCSD(T)水平上分别高 0.14 eV 和 0.25 eV。对于 $B_8C_2H_2$, 见图 3.3(a)所示, 我们可看出, 1.0 eV 以下的几个结构都是双链结构, 而 1.0 eV 以上才出现了盘状结构。而碳原子位置在双链的锐角处最稳定, 不同于 $B_4C_2H_2$, 碳原子在钝角处的结构比在锐角处的结构在

B3LYP 水平下能量高 0.31 eV。对于 $B_{12}C_2H_2$ ，最稳定的双链结构碳原子位置也在锐角处，同 $B_8C_2H_2$ 。最稳定的双链结构比次稳定结构在 B3LYP 水平下低 0.16 eV(如图 3.2B)。图中呈现的异构体中有三个双链的低能异构体比盘状的 $B_{12}C_2H_2$ 更稳定，表明氢化是一种稳定和延长双链平面纳米结构行之有效的方法，正如 $B_{n+2}H_2^{2-}$ 团簇中一致。对于更长点的双链，我们选 $B_{16}C_2H_2$ 为例，见图 3.3(b)所示，1.0 eV 以上出现了片状结构，而这些结构由于能量上与最稳定结构相差较大，在实验上几乎观察不到。能量比较低的结构还是双链结构。

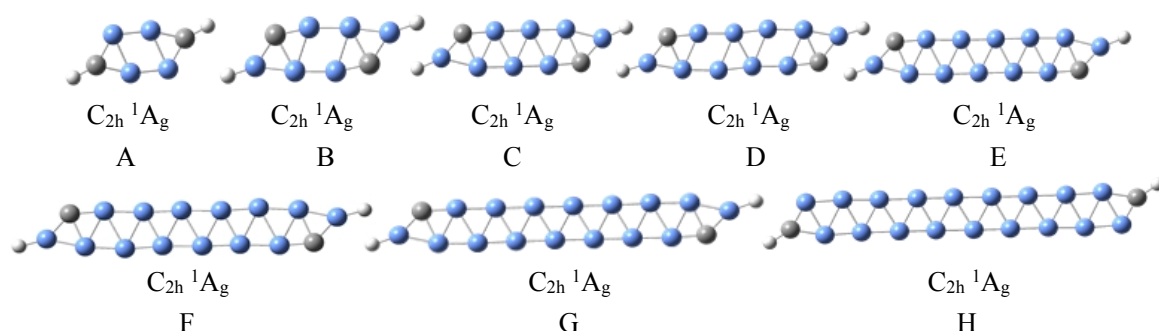


图 3.1 双链 $B_{2n}C_2H_2$: $B_4C_2H_2$ (A), $B_6C_2H_2$ (B), $B_8C_2H_2$ (C), $B_{10}C_2H_2$ (D), $B_{12}C_2H_2$ (E), $B_{14}C_2H_2$ (F), $B_{16}C_2H_2$ (G), 和 $B_{18}C_2H_2$ (H) 的几何构型。

Fig. 3.1 Geometric structures of the double-chain $B_{2n}C_2H_2$: $B_4C_2H_2$ (A), $B_6C_2H_2$ (B), $B_8C_2H_2$ (C), $B_{10}C_2H_2$ (D), $B_{12}C_2H_2$ (E), $B_{14}C_2H_2$ (F), $B_{16}C_2H_2$ (G), and $B_{18}C_2H_2$ (H).

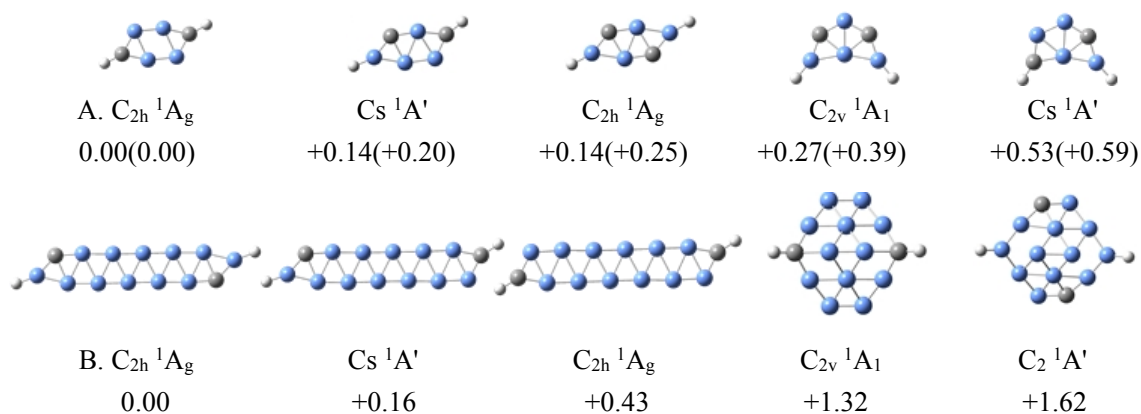


图 3.2 $B_4C_2H_2$ (A) 和 $B_{12}C_2H_2$ (B) 的一些低能异构体。他们的相对能量的表示单位为 eV，分别是在 B3LYP 水平下和 CCSD(T)/B3LYP(圆括号中)水平下。

Fig 3.2 Some low-lying isomers of $B_4C_2H_2$ (A) and $B_{12}C_2H_2$ (B). Their relative energies are labeled in eV at the B3LYP and CCSD(T)/B3LYP (in parentheses) levels.

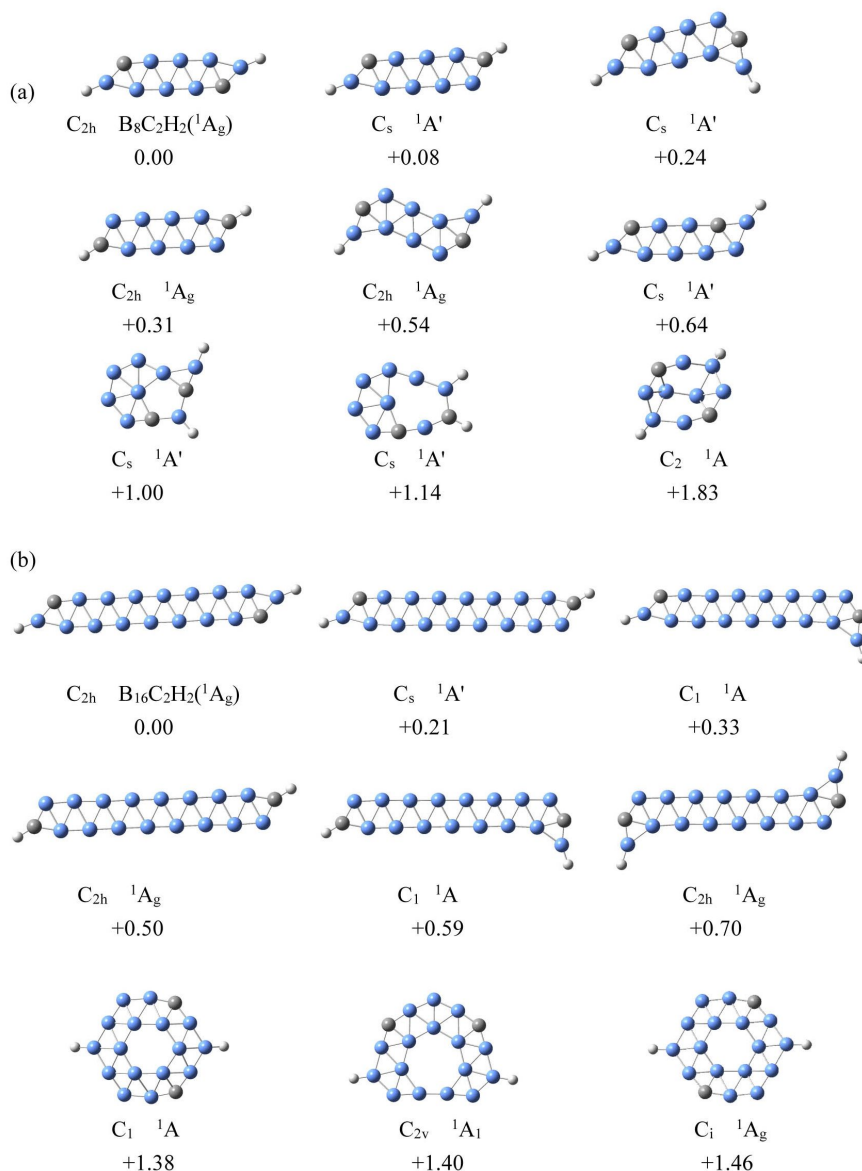


图 3.3 $B_8C_2H_2$ (A) 和 $B_{16}C_2H_2$ (B) 的一些低能异构体。他们的相对能量的表示单位为 eV，采用的方法是 B3LYP。

Fig. 3.3 Some low-lying isomers of $B_8C_2H_2$ (A) and $B_{16}C_2H_2$ (B). Their relative energies are labeled in eV at the B3LYP levels.

3.3.2 轨道和芳香性

双链的 $B_{2n}C_2H_2$ 作为最简单的平面团簇，被作为探索平面或者准平面硼团簇新的电子特性的典型之选。

正则分子轨道(CMO)为 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) 团簇的化学键提供了重要的信息。由 π 轨道可以看出(见图 3.4)， $B_4C_2H_2$ ， $B_8C_2H_2$ ， $B_{12}C_2H_2$ 和 $B_{16}C_2H_2$ 分别有 2 个，3 个，4 个和 5 个 π 轨道，分别类似于 π 共轭的 1,3-丁二烯 C_4H_6 ，1,3,5-己三烯 C_6H_8 ，1,3,5,7-

辛四烯 C_8H_{10} , 和 $C_{10}H_{12}$ 。简而言之, 这些 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇也能被看作是碳化的硼的二氢化物, 就 π 轨道而言是类似于共轭烯烃的, 其中菱形 B_4 单元或者三角形 CB_2 单元分别等价于共轭烯烃中的 $C=C$ 双键。

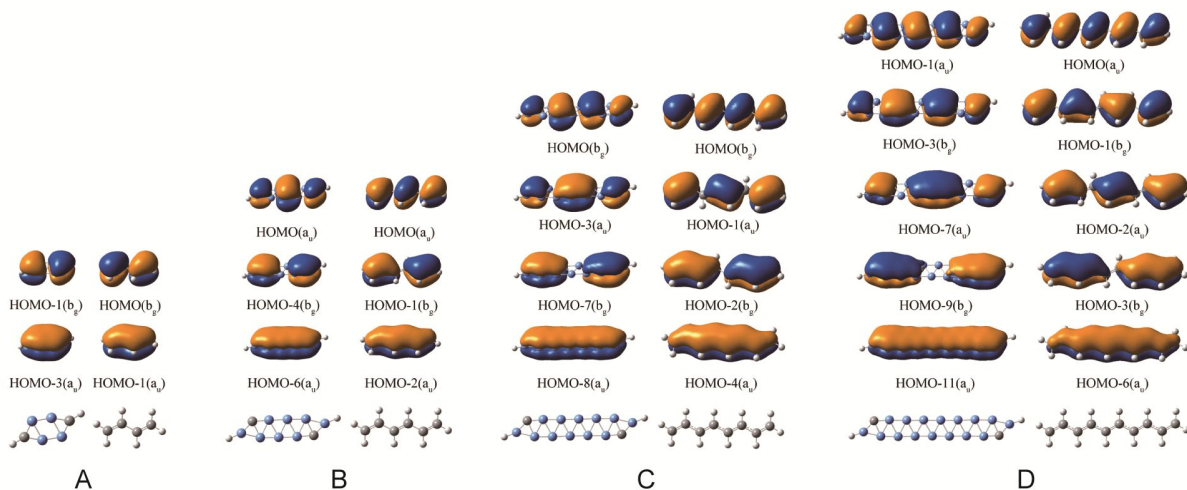


图 3.4 $B_4C_2H_2$ 和 C_4H_6 (A), $B_8C_2H_2$ 和 C_6H_8 (B), $B_{12}C_2H_2$ 和 C_8H_{10} (C), 以及 $B_{16}C_2H_2$ 和 $C_{10}H_{12}$ (D) π 分子轨道的一一对应示意图。

Fig. 3.4 One-to-one correspondence of the π molecular orbitals between $B_4C_2H_2$ and C_4H_6 (A), between $B_8C_2H_2$ and C_6H_8 (B), between $B_{12}C_2H_2$ and C_8H_{10} (C), and between $B_{16}C_2H_2$ and $C_{10}H_{12}$ (D), respectively.

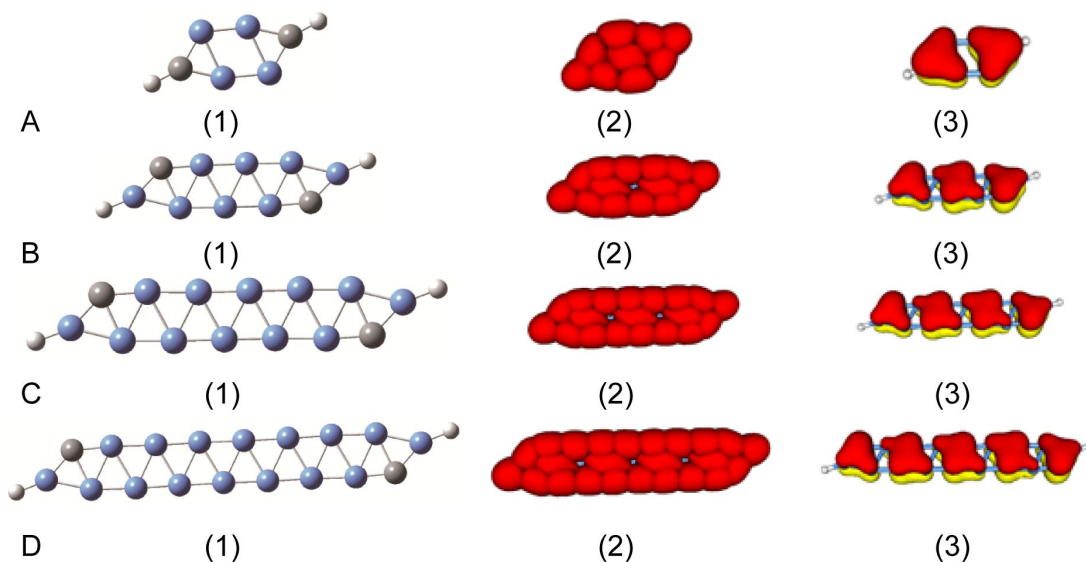


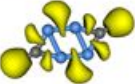
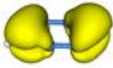
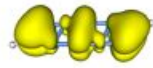
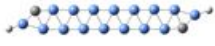
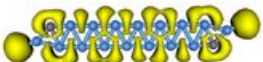
图 3.5 一些双链纳米带 $B_{2n}C_2H_2$: $B_4C_2H_2$ (A), $B_8C_2H_2$ (B), $B_{12}C_2H_2$ (C), 和 $B_{16}C_2H_2$ (D) 的 AdNDP 分析中 σ 和 π 交替出现的模式。

Fig. 3.5 AdNDP σ (2) and π (3) alternations of some double-chain nanoribbons $B_{2n}C_2H_2$: $B_4C_2H_2$ (A), $B_8C_2H_2$ (B), $B_{12}C_2H_2$ (C), and $B_{16}C_2H_2$ (D).

AdNDP 分析是用离域的 n 中心两电子($nc-2e$)键(n 变化范围是 1 到分子体系所包含的原子总数目)描述了分子的成键模式, 因此不仅包含了传统的 Lewis 键(孤对电子和 $2c-2e$ 键), 也包含了非传统的 $nc-2e$ 离域键。图 3.5 中呈现了 $B_4C_2H_2$, $B_8C_2H_2$, $B_{12}C_2H_2$ 和 $B_{16}C_2H_2$ 的 AdNDP 分析的成键模式。类似于 $B_{n+2}H_2^{2-}$, 纳米带外围的 B-B 键被描述成 $2c-2e$ 的 σ 键, 而离域的多中心键分布在两条平行的硼链间, 并且沿着纳米带呈现 σ 和 π 键交替出现的模式。正如图 3.5 所示, 离域的 π 键是四中心键或者三中心键, 分布在 $B_4C_2H_2$, $B_8C_2H_2$, $B_{12}C_2H_2$ 和 $B_{16}C_2H_2$ 分子的菱形 B_4 单元或者三角形 CB_2 单元上。 π 轨道的多中心特征表明硼双链有一些局域芳香性, 正如石墨烯中的局域芳香性^[57]。

表 3.1 双链平面纳米带结构 $C_{2h} B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2, 4, 6,$ 和 8)中性团簇的 ELF 成键分析模式。表中列出了近似的分叉值 ELF_σ , ELF_π , 和它们的平均值 ELF_{av} 。

Table 3.1 The ELF bonding pattern of DC planar nanoribbon $C_{2h} B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2, 4, 6,$ and 8) neutral clusters. Approximated bifurcation values of ELF_σ , ELF_π , and Their Averages ELF_{av} are also tabulated.

structure	ELF_σ	ELF_π	ELF_{av}
 $C_{2h} B_4C_2H_2(^1A_g)$	 0.88	 0.94	0.91
 $C_{2h} B_8C_2H_2(^1A_g)$	 0.78	 0.84	0.81
 $C_{2h} B_{12}C_2H_2(^1A_g)$	 0.78	 0.84	0.81
 $C_{2h} B_{16}C_2H_2(^1A_g)$	 0.74	 0.84	0.79

Santos^[74]等人从大量的有机和无机体系中提出了由 ELF 判断体系芳香性的判据, 即芳香性分子具有平均分叉值 ELF_{av} [$ELF_{av} = (ELF_\sigma + ELF_\pi)/2$]在(0,1)范围内,

并且大于 0.70。表 3.1 列出了 $C_{2h}B_4C_2H_2$, $C_{2h}B_8C_2H_2$, $C_{2h}B_{12}C_2H_2$, 和 $C_{2h}B_{16}C_2H_2$ 的 ELF_σ 、 ELF_π 和 ELF_{av} , 分别为 $ELF_\sigma = 0.88, 0.78, 0.78, 0.74$, $ELF_\pi = 0.94, 0.84, 0.84, 0.84$, 平均分叉值 $ELF_{av} = 0.91, 0.81, 0.81$, 和 0.79。由此可见, 平均分叉值都是大于 0.70 的, 由 ELF 判据得出这些双链平面纳米带结构都是芳香性分子。

为了系统地研究平面 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇的芳香性, 我们又选择了 NICS 值, 因为它具有简便性和高效性, 且是一种强有力的证据。为了探索链长度的影响, 我们选择了两条最长的链 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 进行研究。我们分别计算了沿着 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ (见图 3.6) 分子中线距离分子平面 0, 0.5, 0.8, 1.0 以及 1.2 Å 等位置的 NICS 值和 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 分子平面以上 1.0 Å 处的平面的 NICS 值 (如图 3.7A 和 B)。

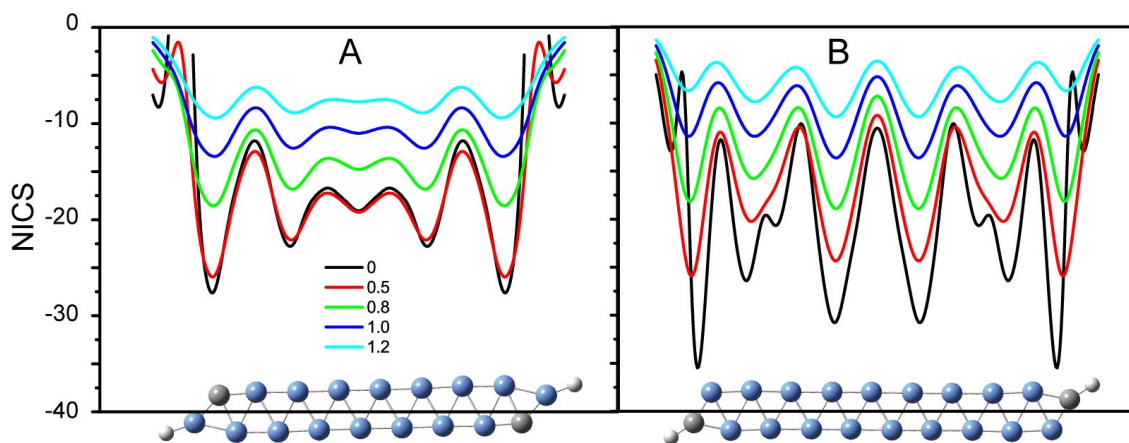


图 3.6 沿着 $B_{16}C_2H_2$ (A) 和 $B_{18}C_2H_2$ (B) 分子中线以上 0, 0.5, 0.8, 1.0, 和 1.2 Å 处的 NICS 值示意图。

Fig. 3.6 NICS values along the middle lines above 0, 0.5, 0.8, 1.0, and 1.2 Å of $B_{16}C_2H_2$ (A) and $B_{18}C_2H_2$ (B).

由图 3.6 可知, 所有的 NICS 值都是负的, 并且在沿着 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 分子中线以上 0.5, 0.8, 1.0 和 1.2 Å 处有相同的起伏现象。随着距平面距离的增加, NICS 值减小而且起伏现象变得更加光滑。这表明 NICS 值仅代表相对芳香性。类似于苯环的情况, 我们选择分子平面以上 1.0 Å 处作为计算 NICS 值的标准距离 (NICS(1))。

有趣地是, 如图 3.6 和 3.7 所示, 计算出的 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 的 NICS(1) 值分别有 5 个和 6 个极小值, 恰好等于 AdNDP 分析模式中相应分子 π 轨道的数目。这个发现进一步表明在这些纳米带体系中局域芳香性 (或岛芳香性) 的存在。

二维扫描图表明负的 NICS 值带状区域分别横跨 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 双链的 5 个和 8 个 B-B 键。它们 NICS 值的最大值/最小值分别为 -13.4/-8.4, 和 -13.6/-5.2 ppm。

这些值很有力地证明了双链 $B_{2n}C_2H_2$ 具有带状芳香性。

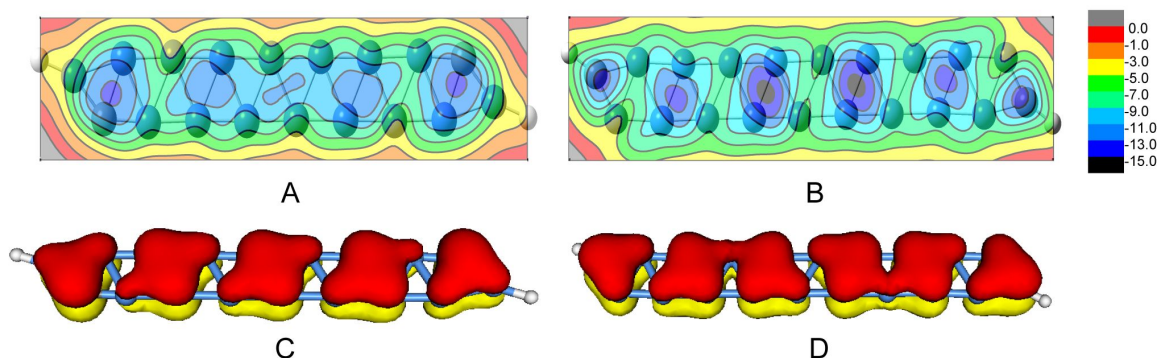


图 3.7 $B_{16}C_2H_2$ (A) 和 $B_{18}C_2H_2$ (B) 分子平面上方 1.0 Å 处的 NICS(1) 等高线图, 与它们的 AdNDP 轨道(C 和 D)对比图。

Fig. 3.7 NICS(1) contour pictures 1.0 Å above $B_{16}C_2H_2$ (A) and $B_{18}C_2H_2$ (B) compared with their AdNDP orbitals (C and D).

为了计算整条纳米带的整体芳香性, 我们计算了纳米带中线上方 1 Å 处所有 NICS 值的最大值和最小值的平均 NICS 值。双链 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 5-9$) 的平均 NICS 值分别为 -11.4, -11.1, -10.4, -11.1 和 -8.9 ppm。由此可知, 此类双链带状结构具有相似的芳香性。

根据 $B_{16}C_2H_2$ 和 $B_{18}C_2H_2$ 的 NICS 值二维扫描图可以发现, 在这两个分子中沿着双链分别存在 5 和 6 个最小值(如图 3.7A 和 B)。这些最小值正好位于 AdNDP 分析(如图 3.7C 和 D)出来的局部多中心 π 轨道所在的区域, 因此它们的芳香性来源于多中心 π 轨道。共轲的多中心 π 键对于双链的 $B_{2n}C_2H_2$ 的带状芳香性明显起着重要的作用。

3.3.3 PES 谱图模拟

结合光电子能谱和从头计算被证明是表征气相团簇很有用的一种途径。在这个工作中我们采用 TD-DFT 方法对双链 $B_{2n}C_2H_2^-$ ($n = 2, 4, 6$, 和 8) 阴离子的基态结构预测了垂直剥离能(VDE)的值, 并分别模拟了他们的光谱(如图 3.8)。 $C_{2h} B_4C_2H_2^-$, $C_{2h} B_8C_2H_2^-$, $C_{2h} B_{12}C_2H_2^-$ 和 $C_{2h} B_{16}C_2H_2^-$ 它们的第一个 VDE 值分别为 1.22, 2.24, 2.65 和 2.81 eV, 第一个峰(X)和第二个峰(A)之间的 X-A gap 分别为 1.42, 1.54, 1.26, 和 1.13 eV。PES 谱图的模拟, 以便将来的实验表征。

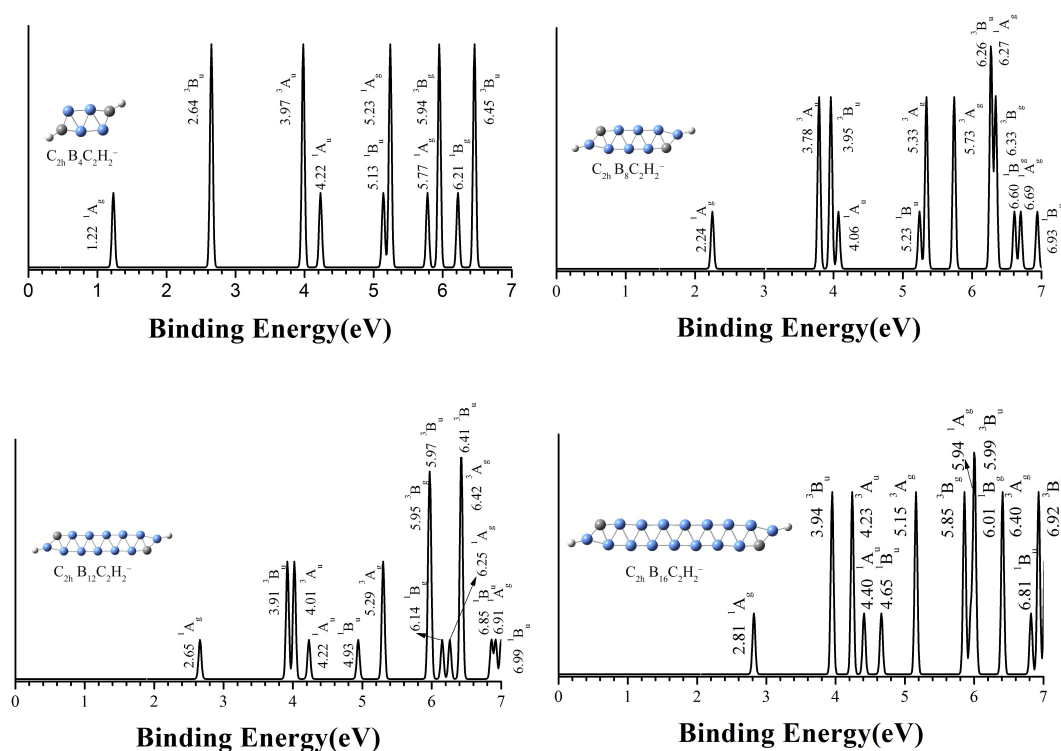


图 3.8 $B_{2n}C_2H_2^{-}$ ($n = 2, 4, 6$ 和 8) 基态结构用 TD-DFT 方法进行的光电子能谱模拟。

Fig. 3.8 Simulated PES spectra of the ground state $B_{2n}C_2H_2^{-}$ anions ($n = 2, 4, 6$, and 8) at TD-B3LYP.

3.4 总结

根据 B3LYP 和 CCSD(T) 计算, 我们已经证明 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇直到 $n = 9$ 都是双链平面纳米带。 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) 纳米带团簇从 π 共轭角度看类似于共轭烯烃, 其中菱形 B_4 单元或者三角形 CB_2 单元等价于共轭烯烃中的 $C=C$ 双键。AdNDP 分析表明, 在这个体系中沿着纳米带存在共轭的多中心 π 键。我们由 NICS 值的二维扫描图可以直观地看出 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇具有带状芳香性, 由硼双链中线上方 $1 \text{ \AA}$ 处所有 NICS 值的最大值和最小值的平均值可定量的得出这个结论。由 AdNDP 分析和 NICS 值扫描图的对比, 我们发现带状芳香性主要来源于局部多中心 π 轨道。本文的理论研究为硼双链的电子结构提供了一个深入并且系统的视角, 这个理论研究同样适用于硼球烯和二维的硼层体系中。

第四章 三环管状 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 结构与性质的理论研究

4.1 引言

硼作为典型的缺电子元素，在周期表中与碳相邻，但是硼具有更复杂的成键特征，受到人们的广泛关注。目前，已经有大量关于硼团簇的研究被发表。在过去的十年中，运用理论结合实验的方法，Wang 等人^[4-21]已经对小的裸硼团簇的结构和化学键进行了系统研究。这些裸硼团簇的几何结构、电子结构、化学成键等都是非常有趣的，它们的发现为设计新型硼纳米结构奠定了基础。与由三维笼状结构组成的硼固体不同，小的裸硼团簇被验证是平面或者准平面结构。通过采用光电子能谱模拟和量子化学计算的方法确定直到 $n = 25$ ^[20]，阴离子硼团簇 B_n^- 都是平面结构。最近的文献中报道 B_{35}^- ^[18]和 B_{36}^- ^[17]也是平面的，而 B_{39}^- ^[23]和 B_{40}^- ^[22] 被证明是硼球烯结构。硼球烯的出现，令人振奋人心并丰富了立体硼化学。然而，阴离子从二维到三维结构的过渡还不能确定。裸硼团簇 B_n^+ 阳离子通过离子迁移率实验被确认直到 $n = 16$ ^[11]仍是平面结构。对于中性裸硼团簇， B_{20} ^[9]在理论上被证实具有双环管状结构，标志着中性裸硼团簇从平面向立体转变，但遗憾的是实验上用 UV-IR 双共振的方法都无法检测到该双管状结构。据文献报道，中性裸硼团簇 B_{35} ^[18]、 B_{36} ^[17]是准平面结构。令人感兴趣的是， B_{40} ^[22]是一个由硼硼双链交织而成的硼富勒烯(命名为硼球烯)，此时中性团簇中 3D 立体结构出现了，那么更大尺寸的中性团簇会如何发展，是否还会是由硼硼双链交织而成的硼球烯结构？带着这个疑问，我们对中性裸硼团簇 B_{42} 进行了理论方面的研究。之前理论方面虽然也有关于 B_{42} ^[75]中性结构的报道，但是都没有进行全局搜索，也没有对其基态结构进行系统的几何结构和电子结构分析。

本文采用密度泛函方法对三环管状结构 B_{42} 和笼状结构 B_{42}^{2+} 分子进行了研究，我们发现 B_{42} 最稳定的结构并不是双链交织而成的硼球烯结构，而是三环管状结构。而硼球烯结构则在 B_{42}^{2+} 分子中出现。我们对 B_{42} 中性分子的结构、电子、成键性质进行了详细分析。关于 B_{42}^{2+} 硼球烯结构也作了成键分析。另外我们模拟了三环管状 B_{42}^- 阴离子的 PES 谱图，希望为未来的实验表征提供理论依据。

4.2 计算方法

全局结构搜索采用的是 Minima Hopping^[48]方法,并结合了大量的手工搭建。结构优化和频率分析是在杂化泛函 PBE0/6-311+G*^[46]水平下进行。杂化泛函 PBE0 由于其能量顺序与公认的精确算法 CCSD(T)得出的能量顺序基本一致^[45-47],是近年来验证对于硼团簇比较可靠的计算方法,特别是在能量值上。运用分子正则轨道 CMO 详细的分析了 B_{42} 基态结构的成键模式。 B_{42}^{2+} 基态结构用 AdNDP 分析了其成键模式。PES 谱图的模拟采用的是 DFT(TD-DFT)方法。本章中所有计算均使用 Gaussian09^[70, 71]程序。ELF 和 AdNDP 成键分析图由 Molekel5.4^[76]绘制得到。

4.3 结果讨论

4.3.1 结构及稳定性

B_{42} 的基态结构是一个 D_{7d} 对称性的三环管状结构,每一个环上有 14 个 B 原子,如图 4.1(a)所示。次稳定结构是个 C_s 对称性的马鞍状准平面结构,如图 4.1(b)所示。该准平面结构有可能是形成硼球烯前驱体的结构单元。

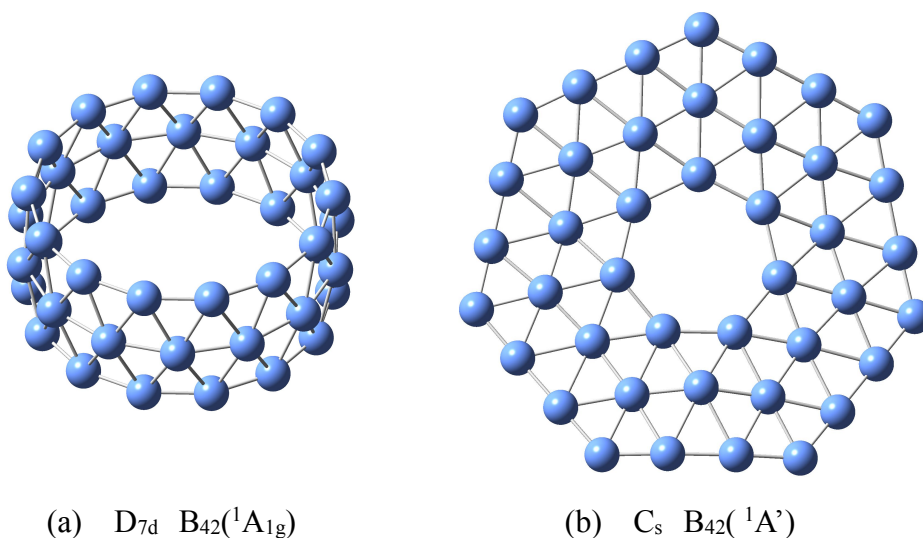


图 4.1 PBE0/6-311+G*水平下 B_{42} 的最稳定结构和低能异构体。

Fig. 4.1 The global minimum and low-lying isomers of B_{42} at the PBE0/6-311+G* level.

对 B_{42} 全局搜索得到的典型异构体在图 4.2 中列出,从能量角度可以清晰地看出,相对能量高于 1 eV 的结构分布比较集中,低于 1 eV 的结构分布则相对分散且结构间的能量差值比较大。在 PBE0/6-311+G*水平下,全局极小三环管状结构比次稳定异构体低 0.36 eV,这一能量差使三管结构在目前搜索水平上很肯定地成为 B_{42}

中性最稳定的结构。图中第三个异构体是一个硼球烯结构，由两个六元环、两个七元环和两个八元环通过硼双链交织而成的结构，比最稳定的三管结构高 0.82 eV。值得一提的是，虽然第二个异构体能量上不占优势，但这个结构有趣的地方在于它同之前提出的 B_{36}^{0-} 最稳定结构的组成类似， B_{36}^{0-} 最稳定结构是由内环为六元环的三个同轴 B 六边形环状结构组成，而此结构则是以三个同轴七边形为基元。

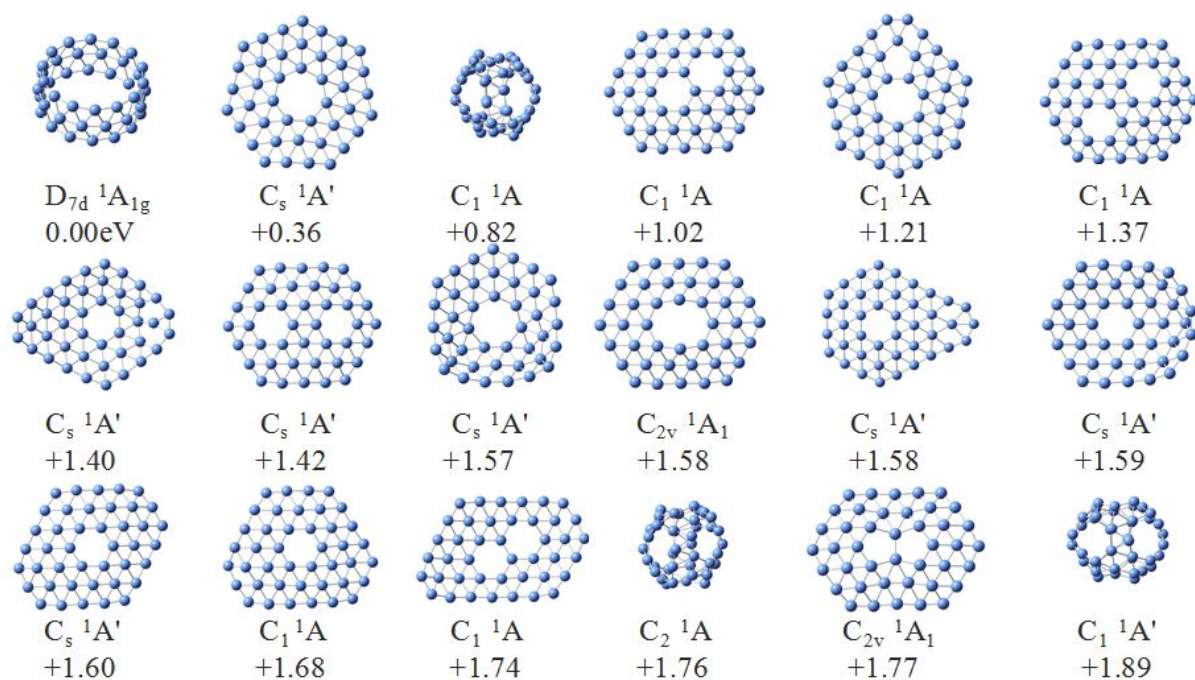


图 4.2 在 PBE0/6-311+G* 水平下 B_{42} 中性团簇的一些低能异构体，他们的相对能量单位是 eV。

Fig. 4.2 Some low-lying isomers of B_{42} at the PBE0/6-311+G* level, and the relative energies are shown in eV.

三环管状结构的特殊稳定性主要源于其独特的电子结构和成键模式。图 4.3 很直观的给出了三管结构的能级分布示意图，其中 HOMO-LUMO 间的 gap 为 2.13 eV，表明三环管状结构有很好的热力学稳定性。

经过我们课题组系统搜索发现， B_{42}^{2+} 的基态结构是一对具有手性对映关系的 C_2 对称性笼状结构，如图 4.4 所示。把 B_{40} 硼球烯中两个六元环用七元环代替，可以得到三种不同取向的由 6 个七元环组成的笼状结构，其中以 C_2 对称性的结构最为稳定。从几何结构上分析， $C_2 B_{42}^{2+}$ 在沿着主轴的方向上，顶部、底部和中部各有两个相互错开一定角度的七元环，这六个七元环由 12 条硼双链交织而成的。

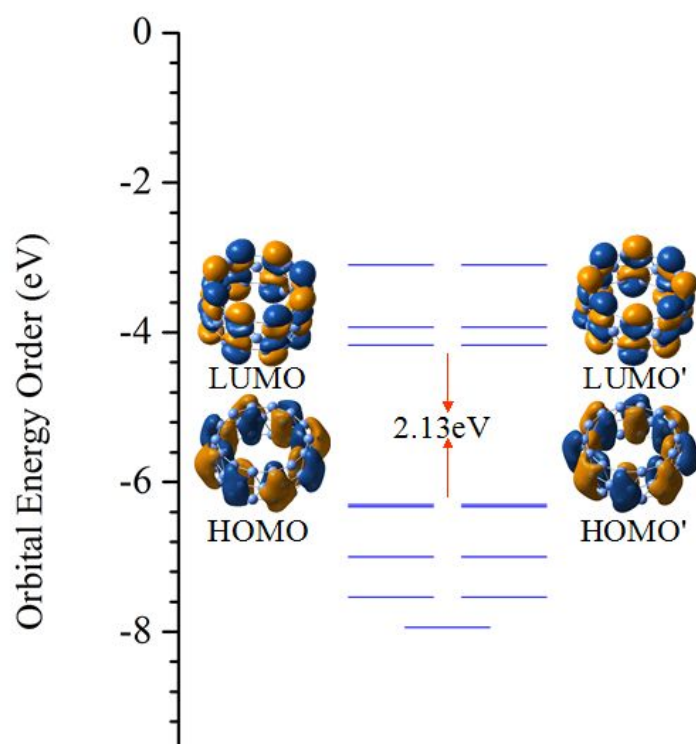


图 4.3 D_{7d} B_{42} 的前线分子轨道能级图。图中标出了 HOMO-LUMO gap。

Fig. 4.3 Frontier molecular orbital energy levels of D_{7d} B_{42} . The HOMO and LUMO pictures and the HOMO-LUMO energy gap are indicated.

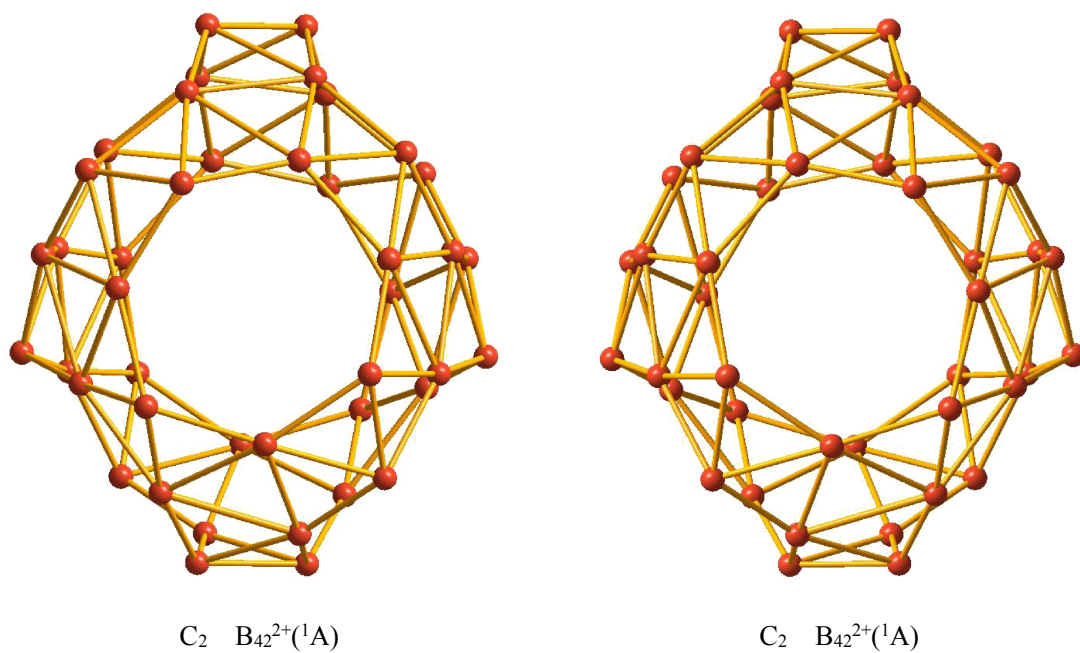


图 4.4 手性 B_{42}^{2+} 优化后的基态结构图。

Fig. 4.4 Optimized structure of the ground state of chiral B_{42}^{2+} .

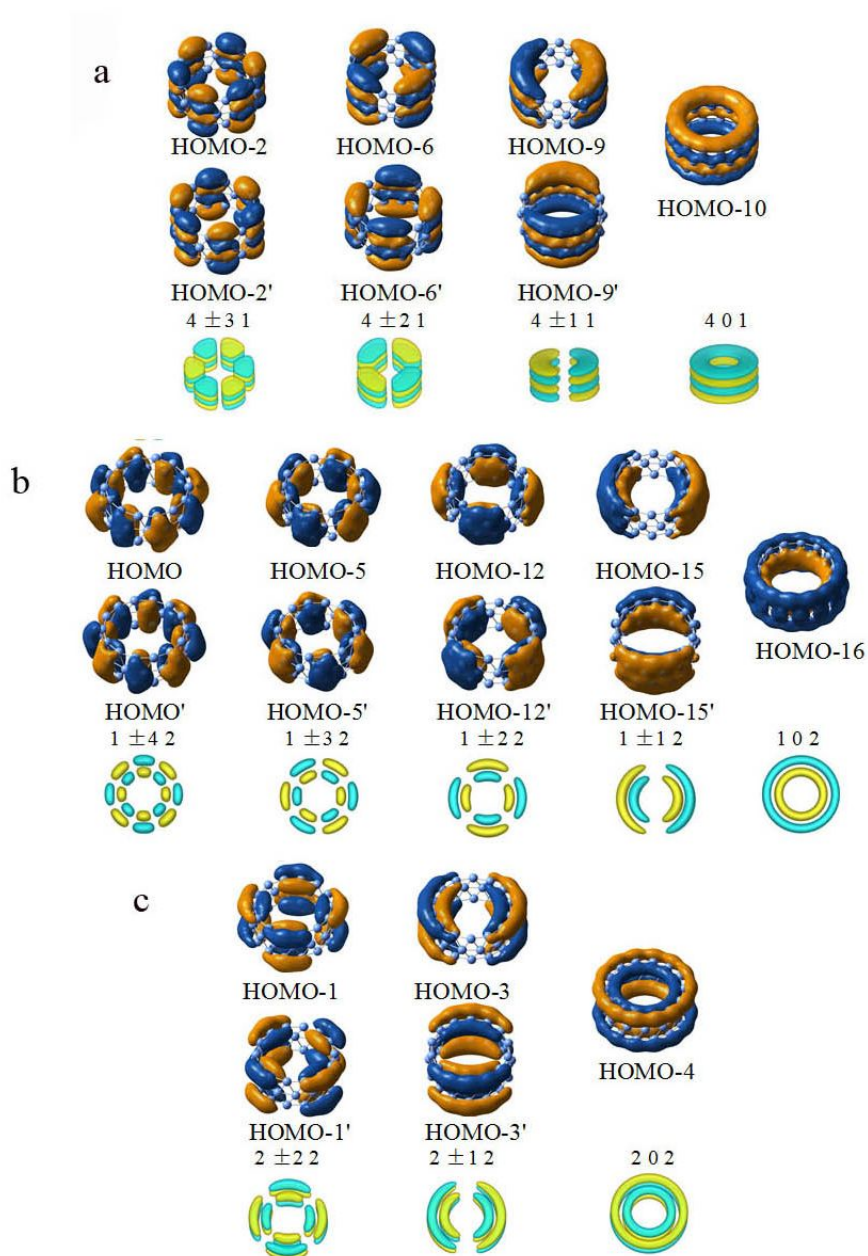


图 4.5 用 PBE0/6-311+G* 方法计算得到的 B_{42} 离域分子轨道的形状与解微粒在筒状结构模型中的 Schrödinger 方程得到的波函数形状分别在(a)切线方向(b)径向方向之间的对应。图中的数字分别代表的是量子数 k , l , n 。 $\pm$ 代表一个简并轨道。

Figure 4.5 The shape of the delocalized MOs of B_{42} computed using PBE0/6-311+G* method classified according to (a) the tangential (σ) shape of the MOs, (b) the radial (π) shape of the MOs, and the corresponding wave functions obtained by solving the Schrödinger equation for a particle in a hollow cylinder model. Lower panel: the model solution with quantum numbers k , l , and n , respectively. The $\pm$ values stand for a doubly degenerate state.

4.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键分析

图 4.5 是在 PBE0/6-311+G*水平上计算得到的 B_{42} 离域分子轨道，以及由 Minh Tho Nguyen^[58]课题组提出的筒状结构轨道形状对比图，可以看出这两种方法得到的轨道是一一对应的，其中量子数 k , l , n 分别代表的是波函数沿着切线方向的节点数，沿着圆环方向的节点数以及波函数沿着径向方向的节点数， l 值的正负性代表的是一对简并轨道，对于我们的体系量子数 n 有两个取值($n = 1, 2$)，当分子轨道是切向分子轨道(也就是 σ 分子轨道)时， $n = 1$ ，当分子轨道为径向分子轨道(也就是 π 分子轨道)时， $n = 2$ 。由图中我们可以看出 B_{42} 三管结构径向和切向轨道都符合筒状结构模型的 $(4N+2M)$ 电子计数规则，对于切向轨道， $M = 1$ ；而对于径向轨道， $M = 0$ 。 M 的不同取值由简并轨道的数目决定，当分子轨道简并数目为奇数时， $M = 1$ ，否则 $M = 2$ 。

三环管状 B_{42} 的分子轨道可分为三类，第一类为完全离域的 σ 轨道(见图 4.5(a))，第二类 and 第三类都是 π 轨道(见图 4.5(b)和 4.5(c))，这三类分子轨道电子数目都符合 $(4n+2)$ 休克尔规则，所以 B_{42} 三环管状结构是具有三重芳香性的分子，三重芳香性的存在大大增强了此结构的稳定性。

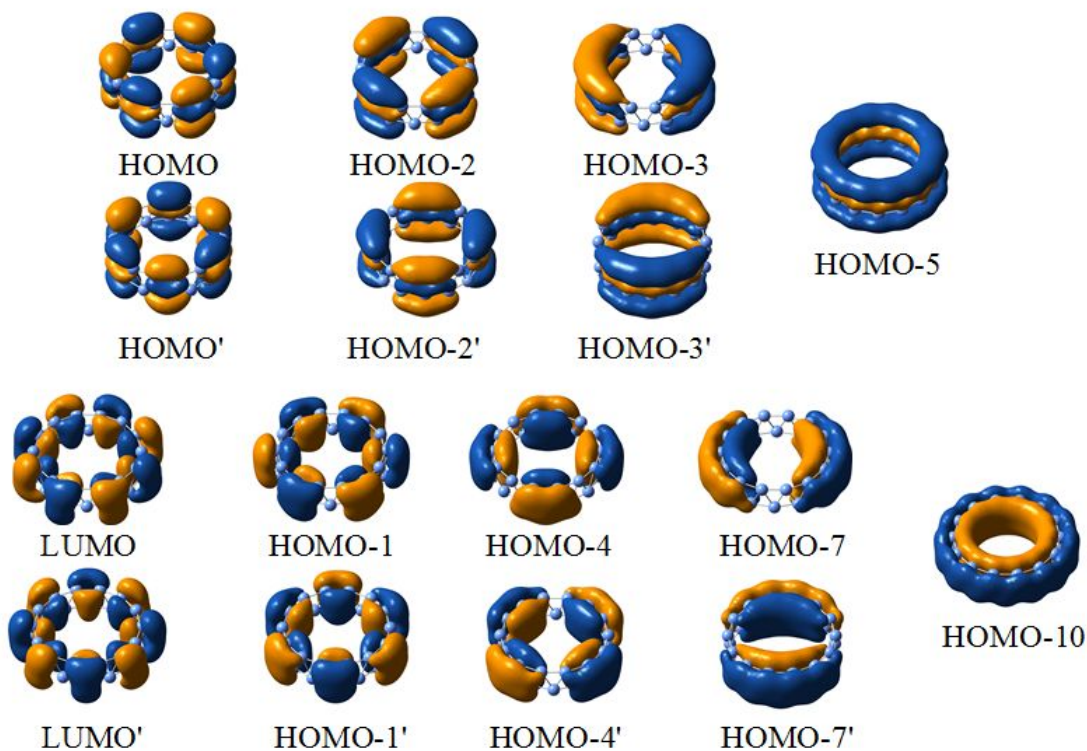


图 4.6 B_{28} 的 CMOs 轨道。

Fig. 4.6 The CMOs of B_{28} .

图 4.6 是 B_{28} 双环管状结构的 CMOs 轨道, 与 B_{42} 三环管状结构的 CMOs 轨道对比后即可发现, B_{42} 三环管状结构的分子轨道可以由两个 B_{28} 双环管状结构的分子轨道组合得到。当两个 B_{28} 分子的 σ 轨道对称性相同(位相相同)时, 得到 B_{42} 分子的 σ 成键轨道, 即第一类分子轨道(图 4.5(a))。当两个 B_{28} 分子的 π 轨道位相相同时, 得到 B_{42} 分子的成键 π 轨道, 也就是第二类分子轨道(图 4.5(b))。若两个 B_{28} 分子的 π 轨道对称性不同(位相不同)时, 即得到 B_{42} 分子的反键 π^* 轨道, 即第三类分子轨道(图 4.5(c))。由此可见, 三环管状 B_{42} 分子是由两个 B_{28} 分子共享一条单环形成的。

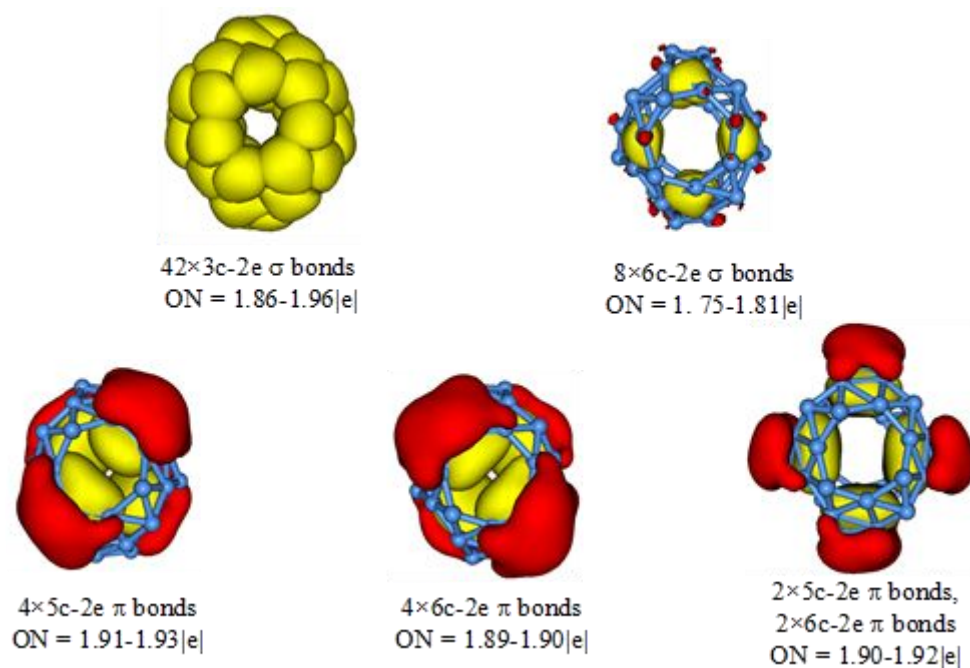


图 4.7 B_{42}^{2+} 基态结构的 AdNDP 成键分析。

Fig. 4.7 The adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses of the ground state B_{42}^{2+} .

在 B_{42} 中性团簇中, 类似于 B_{40} 的硼球烯结构比最稳定的三环管状结构在能量上高 1.76 eV。我们近期的研究表明, 带正电荷的 B_{42}^{2+} 其基态结构是具有 C_2 对称性的笼状结构, 在 PBE0 计算水平上有着 3.24 eV 的 HOMO-LUMO gap, 说明此结构具有较好的热力学稳定性。AdNDP 成键分析表明: 硼球烯 $C_2 B_{42}^{2+}$ 成键模式与 B_{40} 类似, 如图 4.7 所示, 它有 50 个离域的 $3c-2e \sigma$ 键分布在 50 个 B_3 三角形上, 剩余的 12 对价电子则以 π 键的形式分布在 12 条相互交织的硼双链上。这 12 个离域 π 键分布情况如下: 沿着分子的 C_2 主轴, 在分子上面和下面各有 4 个 $5c-2e \pi$ 键和 4 个 $6c-2e \pi$ 键; 在分子的腰部有 4 个 $6c-2e \pi$ 键。 $C_2 B_{42}^{2+}$ 同硼球烯 B_{40} 为等 π 电子体系。

4.3.3 PES 谱图模拟

光电子能谱模拟(PES 谱图模拟)结合从头算理论计算是表征气态团簇的有效手段。我们对 B_{42}^- 分子三环管状结构基于 TD-DFT 方法进行了 PES 谱图模拟, 其结果如图 4.8 所示。在图中我们可以看出, X 带的 VDE 值为 3.29 eV, A 带的值为 4.25 eV, 则 X 带与 A 带之间的 gap 为 0.96 eV。该结果表明也进一步佐证了中性 B_{42} 团簇三环管状结构的稳定性。关于三环管状结构 B_{42}^- 的 PES 谱图模拟可以为今后的实验表征提供一定的理论依据。

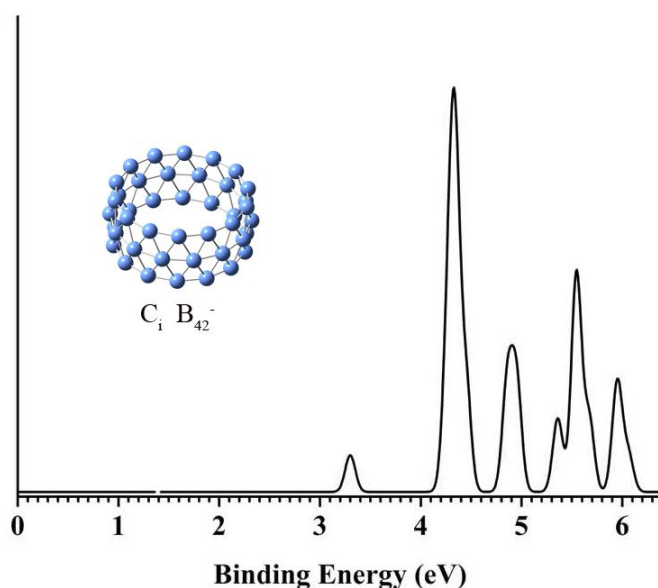


图 4.8 B_{42}^- 阴离子在 TD-DFT 方法下的光电子能谱模拟。

Figure 4.8 Simulated PES spectra of the ground state B_{42}^- anion at TD-B3LYP.

4.4 总结

在这一章中, 我们通过理论计算研究了 $B_{42}^{0/2+}$ 分子。研究表明 B_{42} 中性分子的基态结构为三环管状结构, 而 B_{42}^{2+} 的基态结构为笼状结构。 B_{42} 三环管状结构具有 2.13 eV 的 HOMO-LUMO 能隙, 该值说明了三环管状结构有较好的热力学稳定性。 B_{42} 离域的分子轨道和 Minh Tho Nguyen 课题组提出的通过解筒状结构模型的 Schrödinger 方程得到的波函数是一一对应的, 径向和切向轨道电子数都符合筒状结构模型的 $(4N+2M)$ 电子计数规则。我们发现三环管状结构 B_{42} 具有三重芳香性, 大大增强了分子的稳定性。 B_{42} 可以被看成是最小的三环纳米管, 它是两个双环管状结构 B_{28} 共享一条单链形成, 并且很可能是中性裸硼团簇中第一个稳定存在的三环管状结构。通过对 B_{42}^{2+} 的 AdNDP 成键分析表明, B_{42}^{2+} 笼状结构与 B_{40} 成键模式类

似。对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，为以后的实验提供理论支持。我们对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，为以后的实验提供理论支撑。对三环管状结构 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 团簇结构及性质的研究进一步丰富了硼化学。

第五章 总结与展望

5.1 主要结论

本文主要采用密度泛函理论和耦合簇方法，基于双链体系 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$)，对双链的几何结构、电子结构、成键本质等性质进行系统研究；对更大尺寸的裸硼团簇 $B_{42}^{0/2+}$ 进行结构预测及分析。本文主要结论如下：

1. 双链带状芳香性团簇 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2-9$) 的第一性原理研究

由于 B^- 和 C 的等电子性，用两个 C 原子将 $B_nH_2^{2-}$ 团簇中的两个 B 原子代替，得到 $B_{n-2}C_2H_2$ 中性团簇。根据 B3LYP 和 CCSD(T) 计算，我们已经证明 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇直到 $n = 9$ 都是双链平面纳米带结构。而此体系对于研究双链硼带的潜在电子特征是合适的。 $B_{2n}C_2H_2$ ($n = 2, 4, 6, 8$) 纳米带团簇从 π 共轭角度看类似于共轭烯烃，其中菱形 B_4 或者三角形 CB_2 等价于共轭烯烃中的 $C=C$ 双键。从 AdNDP 分析中可以看出，在这个体系中沿着纳米带存在共轭的多中心 π 键。由 NICS 的二维扫描图可以直观地看出 $B_{2n}C_2H_2$ 团簇具有带状芳香性，从双链带子中线上方 $1 \text{ \AA}$ 处所有 NICS 值的最大值和最小值的平均值定量的得出这个结论。由 AdNDP 分析和 NICS 值扫描图的对比，我们发现带状芳香性主要来源于局部多中心 π 轨道。这个理论研究为双链硼带的电子结构提供了一个深入的并且系统的视角，同样适用于硼球烯和二维平面硼层体系中。

2. 三环管状 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 结构与性质的理论研究

我们采用密度泛函理论对 $B_{42}^{0/2+}$ 分子进行了理论研究。研究表明 B_{42} 中性分子的基态为三环管状结构，而 B_{42}^{2+} 基态结构为笼状结构。 B_{42} 三环管状结构具有 2.13 eV 的 HOMO-LUM 能隙，该值说明了三环管状结构有较好的热力学稳定性。 B_{42} 离域分子轨道和 Minh Tho Nguyen 课题组提出的通过解筒状结构模型的 Schrödinger 方程得到的波函数是一一对应的，径向和切向轨道电子数都符合筒状结构模型的 $(4N+2M)$ 电子计数规则。我们发现三环管状结构 B_{42} 具有三重芳香性，大大增强了分子的稳定性。 B_{42} 可以被看成是最小的三环纳米管，它是两个双环管状结构 B_{28} 共享一条单链形成，并且很可能是中性裸硼团簇中第一个稳定存在的三环管状结构。通过对 B_{42}^{2+} 的 AdNDP 成键分析表明， B_{42}^{2+} 笼状结构与 B_{40} 成键模式类似。对三环管状结构 B_{42}^- 进行了 PES 谱图模拟，为以后的实验提供理论支持。对三环管状

结构 B_{42}^- 进行的 PES 谱图模拟, 可以为以后的实验提供理论依据。对 三环管状结构 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 团簇结构及性质的研究进一步丰富了硼化学。

5.2 工作展望

本论文研究的主要内容是双链带状体系 $B_{2n}C_2H_2(n = 2-9)$ 、三环管状 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 的几何结构、电子结构、稳定性和成键特性。研究表明双链结构和三环管状结构、硼球烯结构是有联系的。针对本论文的研究主题, 今后还可以向以下几个方面进行拓展:

1. 目前关于硼球烯的研究才刚刚起步, 它们是由 B_9 双链和 B_{10} 双链交织而成, 为进一步扩大硼球烯的家族, 选取已经得到的一些比较稳定的更长一点的双链硼带为基础, 期望可以得到更大的尺寸的硼球烯结构。在实验上以这些双链结构为原料, 期望能合成出已经得到的硼球烯或者一些平面硼层结构。这将对丰富硼球烯的化学及硼材料科学提供了新的可能性。

2. 对三环管状 B_{42} 和笼状 B_{42}^{2+} 的研究, 我们发现 B_{42} 中性团簇的基态结构为三环管状结构。在中性 B_{40} 这个硼球烯三维立体结构提出以后, B_{42} 极有可能是第一个中性三环管状结构, 更大尺寸的裸硼中性团簇中, 是否还会出现三环管状结构, 例如 B_{45} , B_{48} 等。由三环管状结构的成键分析, 我们可以把此结构看成是由两个双环管状结构 B_{28} 共享一条单环形成的结构, 为管状结构的形成提供了一个新的思路。

参考文献

- [1] F. A. Cotton. Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms[J]. Q. Rev. Chem. Soc., 1966, 20, 389-401.
- [2] T. A. Tombrello. Cluster-solid interactions[J]. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 1995, 99, 225-228.
- [3] 卢希庭, 沈定予, 王雪梅. MeV 微基团束与物质的相互作用[J]. 原子核物理评论, 1998, 15, 150-154.
- [4] I. Boustani. Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B_n ($n = 2-14$)[J]. Phys. Rev. B, 1997, 55, 16426-16438.
- [5] J. E. Fowler, J. M. Ugalde. The curiously stable B_{13}^+ cluster and its neutral and anionic counterparts: the advantages of planarity[J]. J. Phys. Chem. A, 2000, 104, 397-403.
- [6] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, 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, 6004-6008.
- [7] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, et al. Hydrocarbon analogues of boron clusters--planarity, aromaticity and antiaromaticity[J]. Nat. Mater., 2003, 2, 827-833.
- [8] J. Aihara, H. Kanno, T. Ishida. Aromaticity of planar boron clusters confirmed[J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 13324-13330.
- [9] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, et al. Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B_{20} as the embryo of single-walled boron nanotubes[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2005, 102, 961-964.
- [10] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, et al. All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry[J]. Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 2811-2866.
- [11] E. Oger, N. R. Crawford, R. Kelting, et al. Boron cluster cations: transition from planar to cylindrical structures[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 8503-8506.

- [12] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev. Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters[J]. *J. Comput. Chem.*, 2007, 28, 251-268.
- [13] A. P. Sergeeva, D. Yu. Zubarev, H. J. Zhai, et al. A photoelectron spectroscopic and theoretical study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : an all-boron naphthalene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 7244–7246.
- [14] W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, et al. A concentric planar doubly pi-aromatic B_{19}^- cluster[J]. *Nat. Chem.*, 2010, 2, 202-206.
- [15] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. J. Zhai, et al. All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18} [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134, 224304.
- [16] A. P. Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, et al. B_{22}^- and B_{23}^- : all-boron analogues of anthracene and phenanthrene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 18065-18073.
- [17] Q. Chen, G. F. Wei, W. J. Tian, et al. Quasi-planar aromatic B_{36} and B_{36}^- clusters: all-boron analogues of coronene[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 18282-18287.
- [18] W. L. Li, Q. Chen, W. J. Tian, et al. The B_{35} cluster with a double-hexagonal vacancy: a new and more flexible structural motif for borophene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12257-12260.
- [19] W. L. Li, Y. F. Zhao, H. S. Hu, et al. B_{30}^- : a quasiplanar chiral boron cluster[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 5540-5545.
- [20] Z. A. Piazza, I. A. Popov, W. L. Li, et al. A photoelectron spectroscopy and ab initio study of the structures and chemical bonding of the B_{25}^- cluster[J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 141, 034303.
- [21] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, et al. Understanding boron through size-selected clusters: structure, chemical bonding, and fluxionality[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, 1349-1358.
- [22] H. J. Zhai, Y. F. Zhao, W. L. Li, et al. Observation of an all-boron fullerene[J]. *Nat. Chem.*, 2014, 6, 727-731.
- [23] Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, et al. Experimental and theoretical evidence of an

- axially chiral borospherene[J]. ACS Nano, 2015,
- [24] H. Lu, S. D. Li. Three-chain B_{6n+14} cages as possible precursors for the syntheses of boron fullerenes[J]. J. Chem. Phys., 2013, 139, 224307.
- [25] H. Bai, S. D. Li. Hydrogenation of $B_{12}^{0/-}$: A planar-to-icosahedral structural transition in $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n = 1-6$) boron hydride clusters[J]. J. Cluster Sci., 2011, 22, 525-535.
- [26] J. K. Olson, A. I. Boldyrev. Planar to 3D transition in the $B_6H_y^-$ anions[J]. J. Phys. Chem. A, 2013, 117, 1614-1620.
- [27] N. G. Szwacki, V. Weber, C. Tymczak. Aromatic borozene[J]. Nanoscale Res. Lett., 2009, 4, 1085-1089.
- [28] Q. Chen, H. Bai, J. C. Guo, et al. Perfectly planar concentric pi-aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 20620-20626.
- [29] D. Z. Li, H. G. Lu, S. D. Li. Planar pi-aromatic $C_{3h} B_6H_3^+$ and pi-antiaromatic $C_{2h} B_8H_2$: boron hydride analogues of $D_{3h} C_3H_3^+$ and $D_{2h} C_4H_4$ [J]. J. Mol. Model, 2012, 18, 3161-3167.
- [30] Q. Chen, S. D. Li. π -Aromatic $B_{16}H_6$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. J. Cluster Sci., 2011, 22, 513-523.
- [31] H. Bai, Q. Chen, Y. F. Zhao, et al. $B_{30}H_8$, $B_{39}H_9^{2-}$, $B_{42}H_{10}$, $B_{48}H_{10}$, and $B_{72}H_{12}$: polycyclic aromatic snub hydroboron clusters analogous to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. J. Mol. Model, 2013, 19, 1195-1204.
- [32] W. J. Tian, H. Bai, H. G. Lu, et al. Planar $D_{2h} B_{26}H_8$, $D_{2h} B_{26}H_8^{2+}$, and $C_{2h} B_{26}H_6$: building blocks of stable boron sheets with twin-hexagonal holes[J]. J. Cluster Sci., 2013, 24, 1127-1137.
- [33] D. Z. Li, Q. Chen, Y. B. Wu, et al. Double-chain planar $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$, and $C_{2h} B_{12}H_2$: conjugated aromatic borenes[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 14769-14774.
- [34] W. L. Li, C. Romanescu, et al. Elongation of planar boron clusters by hydrogenation: boron analogues of polyenes[J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134,

13228-13231

- [35] H. Bai, Q. Chen, C. Q. Miao, et al. Ribbon aromaticity in double-chain planar $B_nH_2^{2-}$ and $Li_2B_nH_2$ nanoribbon clusters up to $n = 22$: lithiated boron dihydride analogues of polyenes[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 18872-18880.
- [36] M. H. Evans, J. D. Joannopoulos, S. T. Pantelides. Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72, 045434 (6 pages).
- [37] K. C. Lau, R. Pati, R. Pandey, et al. First-principles study of the stability and electronic properties of sheets and nanotubes of elemental boron[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 418, 549-554.
- [38] K. C. Lau, R. Pandey. Stability and electronic properties of atomistically-engineered 2D boron sheets[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 2906-2912.
- [39] H. Tang, S. Ismail-Beigi. Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding in boron sheets[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 115501 (4 pages).
- [40] X. B. Yang, Y. Ding, J. Ni. Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 041402.
- [41] R. R. Zope, T. Baruah. Snub boron nanostructures: chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 501, 193-196.
- [42] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas[J]. *Phys. Rev.*, 1964, 136, 64-71.
- [43] R. G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1989, 276.
- [44] J. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method[J]. *Phys. Rev.*, 1951, 81, 385-390.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 77, 3865.
- [46] C. Adamo, V. Barone. Toward reliable density functional methods without

- adjustable parameters: The PBE0 model[J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6158-6170.
- [47] D. Kyoui, H. Takahashi, S. Miya, et al. Comparison of the major virulence-related genes of *Listeria monocytogenes* in internalin A truncated strain 36-25-1 and a clinical wild-type strain[J]. *BMC Microbiol.*, 2014, 14, 15.
- [48] S. Goedecker. Minima hopping: an efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 9911-9917.
- [49] S. De, A. Willand, M. Amsler, et al. Energy landscape of fullerene materials: a comparison of boron to boron nitride and carbon[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 225502.
- [50] M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al. Gaussian 03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al. Gaussian 09, revision D.1; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [52] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev. Revealing intuitively assessable chemical bonding patterns in organic aromatic molecules via adaptive natural density partitioning[J]. *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 9251-9258.
- [53] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev. Deciphering Chemical Bonding in Golden Cages[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 866–868.
- [54] B. B. Averkiev, L. M. Wang, W. Huang, et al. Experimental and theoretical investigations of CB_8^- : towards rational design of hypercoordinated planar chemical species[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 9840-9849.
- [55] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, et al. Valence isoelectronic substitution in the B_8^- and B_9^- molecular wheels by an Al dopant atom: umbrella-like structures of AlB_7^- and AlB_8^- [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 104301 (8 pages).
- [56] J. K. Olson, A. I. Boldyrev. Electronic transmutation: boron acquiring an extra electron becomes ‘carbon’[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 523, 83-86.
- [57] I. A. Popov, A. I. Boldyrev. Deciphering chemical bonding in a BC_3 honeycomb epitaxial sheet[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 3147-3152.

- [58] L. V. Duong, H. T. Pham, N. M. Tam, et al. A particle on a hollow cylinder: the triple ring tubular cluster B_{27}^+ [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 19470-19478.
- [59] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, et al. Polymorphism of two-dimensional boron[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12, 2441-2445.
- [60] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, et al. Two-dimensional boron monolayer sheets[J]. *ACS Nano*, 2012, 6, 7443-7453.
- [61] H. Lu, Y. Mu, H. Bai, et al. Binary nature of monolayer boron sheets from ab initio global searches[J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 024701 (4 pages).
- [62] H. J. Zhai, Q. Chen, H. Bai, et al. Pi and sigma double conjugations in boronyl polyboroene nanoribbons: $B_n(BO)^{2-}$ and $B_n(BO)_2$ ($n = 5-12$)[J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 174301 (7 pages).
- [63] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, et al. Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 6317-6318.
- [64] Z. F. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, et al. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion[J]. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 3842-3888.
- [65] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5207-5217.
- [66] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 650-654.
- [67] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785-789.
- [68] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-5652.
- [69] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD)

- more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)?[J]. J. Chem. Phys., 1989, 90, 3700-3703.
- [70] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory[J]. Chem. Phys. Lett., 1996, 256, 454-464.
- [71] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, et al. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold[J]. J. Chem. Phys., 1998, 108, 4439-4449.
- [72] R. Bartlett, M. Musiał. Coupled-cluster theory in quantum chemistry[J]. Rev. Mod. Phys., 2007, 79, 291-352.
- [73] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations[J]. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 8251-8260.
- [74] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, et al. An aromaticity scale based on the topological analysis of the electron localization function including σ and π contributions[J]. J. Chem. Theory Comput., 2005, 1, 83-86.
- [75] H. T. Pham, L. V. Duong, N. M. Tam, et al. The boron conundrum: bonding in the bowl B₃₀ and B₃₆, fullerene B₄₀ and triple ring B₄₂ clusters[J]. Chem. Phys. Lett., 2014, 608, 295-302.
- [76] U. Varetto. MOLEKEL, version 5.4, Swiss National Supercomputing Centre, Lugano, Switzerland.

攻读学位期间取得的研究成果

- [1] **S. Y. Zhang**, H. Bai, Q. Chen, Y. W. Mu, T. Gao, H. G. Lu, S. D. Li. Ribbon aromaticity of double-chain $B_{2n}C_2H_2$ Clusters ($n = 2-9$): a first principle study[J]. J. Cluster Sci., 2015(submitted).
- [2] Q. Chen, **S. Y. Zhang**, H. Bai, W. J. Tian, et al. Cage-like B_{41}^+ and B_{42}^{2+} : new chiral members of the borospherene family[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, DOI: 10.1002/anie.201501588.
- [3] Q. Chen, W. L. Li, Y. F. Zhao, **S. Y. Zhang**, et al. Experimental and theoretical evidence of an axially chiral borospherene[J]. ACS Nano, 2015, 9, 754-760.

致谢

岁月如歌，光阴似箭，三年的研究生生活即将结束。回首三年的求学历程，对那些引导我、帮助我、激励我的人，我心中充满了感激。

首先要感谢我的导师李思殿教授，从论文选题到最终完成，倾注了李老师大量的心血。在我攻读硕士研究生期间，深深受益于李老师的关心、爱护和谆谆教导。老师严肃的科学态度、严谨的治学精神、精益求精的工作作风，深深的感染和激励着我。每当遇到困难时，老师总会指点迷津，给予鼓励，让人如沐春风。在生活上，老师也总会给予父爱般的关爱，给我们讲许多自己的亲身经历，给与我们启发。老师总是那么平易近人、和蔼可亲。在我心中，老师永远是最可爱的人。能师从李老师，我为自己感到庆幸。在此仅向李老师表示我最诚挚的敬意和感谢。

特别感谢分子科学研究所的吕海港老师！本论文结果计算、分析及撰写过程中的诸多问题的解决都和吕老师的卓越智慧和详细指导密不可分，。

其次，我还要感谢我们课题组翟华金老师、穆跃文老师和吴艳波老师在量化知识和软件应用方面给予的帮助和支持！从各位老师那里我学到了很多知识，各方面能力都有所提高。

感谢我们实验室师兄师姐们传授给我的经验，让我尽快地进入自己的角色，少走了许多弯路。感谢我的师妹们带给我快乐，同时也督促我进步。感谢我的同窗刘欢给予我的帮助和支持。

感谢我的家人及朋友对我的理解与支持，他们永远是我坚强的后盾，是我温暖的避风港。

感谢山西大学高性能计算中心提供的计算平台，极大地提升了我们的计算速度。

最后感谢对论文评审付出辛劳的各位学术专家和答辩委员会。

个人简况及联系方式

个人简况：

姓名：张素燕

性别：女

籍贯：山西省高平市

个人简历：

2004.9-2007.6

山西省高平市特立高级中学

2007.9-2008.6

山西省高平市城南实验中学

2008.9-2012.6

山西大学 数学科学学院

2012.9-2015.6

山西大学 分子科学研究所

工作去向：

联系方式：

电话：15235188718

电子信箱： zhangsuyan@sxu.edu.cn

承 诺 书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

作者签名：

20 年 月 日

学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：

导师签名：

20 年 月 日