

山西大学

2010 届博士学位论文

硼氧及硼金团簇 结构与性质的理论研究

作者姓名	姚文志
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	2007 年 9 月至 2010 年 6 月

二〇一〇年六月

Thesis for Doctor's degree, Shanxi University, 2010

**Theoretical Investigations on Structures and Properties of
B-O and B-Au Clusters**

Student Name	Wen-Zhi Yao
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2007.09-2010.06

June, 2010



主要创新点

本论文采用密度泛函理论和波函数方法对硼氧、硼硫、硼金及铝金团簇的阴离子和中性分子的几何结构、电子结构、成键特征、热稳定性进行了系统的理论研究，主要创新点如下：

1.首次提出富硼团簇 $B_5O_4^{-/0}$ ($B(BO)_4^{-/0}$) 的正四面体结构，并对其电子性质进行了深入探讨。 $B_5O_4^-$ 的基态结构是一个完美的正四面体，四个硼羰基(BO)以端基方式与中心 B 原子形成 σ 键，与正四面体 $T_d BH_4^-$ 的成键方式类似，进一步证明了 BO/H 自由基的等瓣相似性。通过对 B_5O_4Li 的结构分析，发现 $B_5O_4^-$ 可以作为稳定的四面体结构单元存在于中性“盐”分子中，为形成硼羰基晶体材料提供理论依据。

2.首次对富氧团簇 $B_2O_4^{-/0}$ 、 $B_3O_4^{-/0}$ 、 $B_3O_5^{-/0}$ 、 $B_3O_6^{-/0}$ 的结构和稳定性进行了广泛探索，提出各体系的基态结构以及成键特点，证明富氧团簇中存在 BO_3 平面结构单元，为此类团簇进一步研究做了基础。

3.首次对硼硫团簇($B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 和 $B(BS)_4^{0/-}$)的几何结构和电子性质进行了研究。提出 $[S=B-B\equiv B-B=S]^-$ 和 $[S=B-B\equiv B-B=S]^{2-}$ 线性结构及 $B(BS)_4^-$ 四面体结构。它们分别与相应的硼氧体系基态结构类似。基于此，得出 BS 基团与 BO 基团类似，BS 自由基和 H 在成键行为上具有等瓣相似性的结论。此外，我们还设计出两种无机盐，分别是含有 $B\equiv B$ 键的 $B_2(BS)_2Li_2$ 和以 B 为四面体中心的 $B(BS)_4Li$ ，为在实验上合成 BS 基团晶体材料提供了依据。

4.首次提出 $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 缺电子体系中存在桥金(bridging gold)的概念，对 B-Au-B 3c-2e 键进行了定性和定量分析，发现在 $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$) 混合团簇中 B-Au-B 桥键比 B-H-B 桥键更稳定。对比研究 $Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 缺电子体系，发现该体系也存在 Al-Au-Al 桥键，但其基态结构和相应的 $B_2Au_n^{-/0}$ 体系不同。

目 录

中 文 摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第一章 研究背景与课题意义.....	1
1.1 硼原子的成键特点	1
1.2 硼烷及多中心键的研究现状	3
1.3 硼氧和硼金团簇的研究现状	6
1.4 论文课题的选择、目的和内容.....	7
第二章 理论基础和计算方法.....	9
2.1 量子理论的基本方程和方法.....	9
2.1.1 薛定谔方程.....	9
2.1.2 量子化学计算的三个基本近似.....	11
2.1.3 分子轨道理论.....	12
2.2 量子化学从头计算方法.....	12
2.2.1 Hatree-Fock 方程.....	12
2.2.2 Hartree-Fock-Roothaan 方程.....	13
2.2.3 从头计算方法.....	13
2.3 电子相关和组态相互作用.....	14
2.3.1 电子相关.....	14
2.3.2 组态相互作用理论.....	15
2.3.3 微扰理论.....	16
2.3.4 耦合簇理论.....	17
2.3.5 密度泛函理论.....	18
2.4 基组的选择.....	20
2.5 与本论文相关的具体理论方法.....	22
2.5.1 结构优化和频率分析.....	22
2.5.2 轨道分析.....	23

2.5.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算.....	27
第三章 硼氧团簇的结构和性质研究	29
3.1 引言.....	29
3.2 计算方法.....	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 富硼体系: $B_5O_4^{-/0}$ 的结构和稳定性研究.....	32
3.3.2 富氧体系: $B_nO_m^{-/0}$ ($n=2, 3$; $m=4\sim6$; $n<m$) 的结构和稳定性研究.....	42
3.4 本章小结.....	48
第四章 硼硫团簇结构和稳定性的理论研究	50
4.1 引言.....	50
4.2 计算方法.....	51
4.3 结果与讨论.....	51
4.3.1 $B_4S_2^-$, $B_4S_2^{2-}$ 和 B_4S_2	51
4.3.2 $B_5S_4^-$ 和 B_5S_4	57
4.3.3 振动频率和电子剥离能.....	60
4.4 本章小结.....	63
第五章 硼金和铝金团簇的结构及性质研究	64
5.1 引言.....	64
5.2 计算方法.....	66
5.3 $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 和 $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$) 的结果与讨论	67
5.3.1 B_2Au^- 和 B_2Au	67
5.3.2 $B_2Au_3^-$, $B_2H_2Au^-$ 和 $B_2HAu_2^-$	69
5.3.3 $B_2Au_5^-$ 和 $B_2HAu_4^-$	72
5.3.4 热力学稳定性和电子剥离能.....	76
5.4 $B_2Au_2^{0/-2-}$ 的结果与讨论	78
5.5 $Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 的结果与讨论	83
5.5.1 Al_2Au^- 和 Al_2Au	83

5.5.2 Al_2Au_3^- 和 Al_2Au_3	85
5.5.3 Al_2Au_5^- 和 Al_2Au_5	87
5.6 本章小结.....	90
第六章 总结与展望	92
6.1 主要结论.....	92
6.2 工作展望.....	93
参考文献	95
攻读博士学位期间取得的成果	112
致 谢	113
个人简况及联系方式	114
承 诺 书	115
学位论文使用授权声明	116

Contents

Chinse Abstract	I
Abstract	IV
Chapter 1 Research Background	1
1.1 Characteristic of Boron	1
1.2 Research of Borane and Multiple-center Bond	3
1.3 Research of B-O and B-Au Clusters	6
1.4 Research Plans	7
Chapter 2 Theoretical Basis and Calculation Method	9
2.1 Basical Equation and Method of Quantum Theory	9
2.1.1 Schrödinger Equation	9
2.1.2 Three Approximations of Quantum Chemistry	11
2.1.3 Molecular Orbital Theory	12
2.2 Quantum Chemical Ab initio Calculation	12
2.2.1 Hatree-Fock Equation	12
2.2.2 Hartree-Fock-Roothaan Equation	13
2.2.3 Ab initio Calculation	13
2.3 Electron Correlation and Configuration Interaction	14
2.3.1 Electron Correlation	14
2.3.2 Configuration Interaction Theory	15
2.3.3 Perturbation Theory	16
2.3.4 Coupled-cluster Theory	17
2.3.5 Density Functional Theory	18
2.4 Basis Set	20
2.5 Correlative Theory Method	22
2.5.1 Structure Optimization and Frequency Analysis	22
2.5.2 Orbital Analysis	23

2.5.3 Ionization Energy and Electron Detachment Energy.....	27
Chapter 3 Theoretical Investigations on Structures and Properties of B-O Clusters.	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Calculation Methods.....	31
3.3 Results and Discussion	32
3.3.1 Boron-rich System: Structures and Stabilities of $B_3O_4^{-/0}$	32
3.3.2 Oxygen-rich System: Structures and Stabilities of $B_nO_m^{-/0}$ ($n=2, 3$; $m=4\sim6$; $n<m$)	42
3.4 Conclusion	48
Chapter 4 Theoretical Investigations on Structures and Stabilities of B-S Clusters.	50
4.1 Introduction.....	50
4.2 Calculation Methods.....	51
4.3 Results and Discussion	51
4.3.1 $B_4S_2^-$, $B_4S_2^{2-}$ and B_4S_2	51
4.3.2 $B_5S_4^-$ and B_5S_4	57
4.3.3 Frequency and Electron Detachment Energy.....	60
4.4 Conclusion	63
Chapter 5 Theoretical Investigations on Structures and Properties of B-Au and Al-Au Clusters	64
5.1 Introduction.....	64
5.2 Calculation Methods.....	66
5.3 Results and Discussion of $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) and $B_2H_mAu_n^-(m+n=3, 5)$	67
5.3.1 B_2Au^- and B_2Au	67
5.3.2 $B_2Au_3^-$, $B_2H_2Au^-$ and $B_2HAu_2^-$	69
5.3.3 $B_2Au_5^-$ and $B_2HAu_4^-$	72
5.3.4 Thermodynamic Stabilities and Electron Detachment Energies.....	76
5.4 Results and Discussion of $B_2Au_2^{0/-2-}$	78

5.5 Results and Discussion of $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)	83
5.5.1 Al_2Au^- and Al_2Au	83
5.5.2 Al_2Au_3^- and Al_2Au_3	85
5.5.3 Al_2Au_5^- and Al_2Au_5	87
5.6 Conclusion	90
Chapter 6 Conclusion and Prospects	92
6.1 Main Conclusion.....	92
6.2 Future prospects	93
References	95
Research achievements	112
Acknowledgement	113
Personal profiles	114
Letter of commitment	115
Authorization statement	116

中文摘要

借助理论方法预测新颖团簇的结构和性质是计算化学的主要任务之一。理论计算在促进团簇化学自身发展的同时,也可以为实验合成新型材料提供新的探索方向。20 世纪 80 年代,等瓣相似性(Isolobal Analogy)理论的提出极大地促进了原子簇化学的发展。论文围绕 BO、BS 自由基及 Au 原子与 H 原子的等瓣相似性,对新颖硼氧团簇、硼硫团簇及硼金团簇的结构和性质进行了系统探讨,研究结果对硼团簇发展具有重要意义。

本论文采用密度泛函理论和波函数方法对硼氧、硼硫、硼金及铝金团簇的阴离子和中性分子的几何结构、电子结构、成键特征、热稳定性进行了理论研究,并计算了阴离子基态结构的电子剥离能,为其光电子能谱实验表征提供依据。主要研究内容及结论如下:

1 富硼硼氧团簇($B_5O_4^{-0}$)结构和性质的理论研究

用 DFT-B3LYP 和 MP2(Full)方法对硼氧团簇 $B_5O_4^{-0}$ 的几何结构和电子结构进行了系统研究。计算结果表明 $B_5O_4^{-}$ 阴离子的基态结构是一个完美的正四面体($B(BO)_4$),每个 BO 自由基以端基方式与中心 B 原子形成 σ 键,其成键方式与 BH_4 类似,进一步证明了 BO/H 的等瓣相似性。而 B_5O_4 中性分子的基态结构则接近于平面构型,对称性为 C_s ,其中含三个端基-BO,一个-O-桥氧。当 $T_d B_5O_4$ 失去一个电子时,其中一个 BO 基团在分子内部发生转移形成 $C_s B_5O_4$ 中性分子。计算表明 $T_d B_5O_4^{-}$ 阴离子的垂直单电子剥离能很高(VDE=7.32~7.85 eV),在 2000cm^{-1} 处有一 B=O 基团的伸缩振动特征峰。在 $B_5O_4^{-}$ 团簇基态结构基础上,进一步引入碱金属 Li^+ 反离子生成中性“盐” B_5O_4Li 。计算结构参数、偶极矩值等证明 $B_5O_4^{-}$ 是稳定的结构单元,以“超原子”形式存在于中性盐分子中。本工作提供了以 $B_5O_4^{-}$ 为结构单元形成硼碳基晶体材料的可能性。

2 富氧硼氧团簇($B_2O_4^{-0}$ 、 $B_3O_4^{-0}$ 、 $B_3O_5^{-0}$ 和 $B_3O_6^{-0}$)结构和稳定性的理论研究

在 DFT-B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平上首次对富氧的硼氧团簇 $B_2O_4^{-0}$ 、 $B_3O_4^{-0}$ 、 $B_3O_5^{-0}$ 、 $B_3O_6^{-0}$ 的结构和稳定性进行了理论探索。研究表明,富氧团簇阴离子和中性分子的基态结构存在较大差别, BO_3 三角形结构单元、-BO 端基及-O-氧桥在这些结构中共存并相互竞争。富氧微团簇倾向于形成 BO_3 三角形平面结构单

元,这一趋势与硼氧化物的最稳定块体结构— B_2O_3 玻璃体的结构特点相一致。对富氧硼氧团簇的研究结果有待实验验证。

3 硼硫团簇($B_4S_2^{0/-2-}$ 和 $B_5S_4^{0/-}$)结构和稳定性的理论研究

采用 DFT-B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 方法对 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 和 $B(BS)_4^{0/-}$ 的几何结构和电子性质进行了研究。计算结果表明 $B_2(BS)_2^-$ ($[S=B-B\equiv B-B=S]^-$)($D_{\infty h}$, $^2\Pi_u$) 和 $B_2(BS)_2^{2-}$ ($[S=B-B\equiv B-B=S]^{2-}$)($D_{\infty h}$, $^1\Sigma_g^+$) 的基态结构均为完美的线性结构,即以含有多重键的 BB 单元($B\equiv B$ 或者 $B=B$)为中心,两端各与一个 BS 基团连接;而 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子的基态是完美的正四面体构型,四个 BS 自由基以端基方式与 B 中心形成等价的四个 σ 键。这些结构分别与相应的 $D_{\infty h} B_2H_2^-$ 、 $D_{\infty h} B_2H_2^{2-}$ 及 $T_d BH_4$ 硼氢化物类似,表明 BS/H 也具有等瓣相似性。然而, B_4S_2 和 B_5S_4 中性分子结构与其阴离子差别很大: B_4S_2 中性分子基态结构呈平面扇形(含两个相邻的-S-桥硫); B_5S_4 中性分子基态结构类似于风筝(B_3 三角形基团连两个-Bs 端基和两个桥硫-S-)。另外,计算了 $D_{\infty h} B_2(BS)_2^-$ 和 $T_d B(BS)_4^-$ 的电子剥离能 and 对称性伸缩振动频率,为其实验表征提供依据。本文初步探讨了在实验上合成含有 $B\equiv B$ 三重键的 $B_2(BS)_2Li_2$ 和以 B^- 为四面体中心的 $B(BS)_4Li$ 两种无机盐的可能性。

4 硼金($B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 2, 3, 5$))及铝金($Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$))团簇的结构及性质研究

采用 DFT-B3LYP、MP2 和 CCSD(T)方法首次预测了缺电子体系 $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)及其混合团簇 $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$)的几何和电子结构,证明桥金(Bridging Gold)存在于 $C_{2v} B_2Au^-$ (1A_1)、 $C_2 B_2Au_3^-$ (1A_1)、 $C_{2v} B_2Au_3$ (2B_1)、 $C_{2v} B_2Au_5^-$ (1A_1)和 $C_s B_2Au_5$ ($^2A''$)体系的基态结构中,即这些体系中均含有一个 B-Au-B 三中心二电子键(3c-2e)。在 $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$)混合团簇中,通过对异构体稳定性的比较发现 B-Au-B 桥键比 B-H-B 桥键更稳定。对 B-Au-B 三中心二电子键的轨道组成分析表明 Au 6s 轨道对 Au 杂化轨道的贡献为 92%~96%, 5d 轨道的贡献为 8%~4%。同时,用密度泛函方法对 $Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)团簇做了对比研究,发现虽然铝金团簇中也能形成 Al-Au-Al 桥键,然而各体系的基态结构与 B_2Au_n 差别较大。在 Al-Au-Al 键的轨道组成中, Au 的 6s 轨道占 Au 杂化轨道的 98%以上, 5d 轨道的贡献不到 2%。本文还计算了阴离子的 ADE 和 VDE 值。

其次,采用类似的方法对 $B_2Au_2^{0/-2-}$ 在不同价态下的几何结构和电子性质进行了研究,发现这三个体系的基态结构都包含多重键的 BB 单元,分别以直线 $Au-B=B-Au$

和链状 $[\text{Au-B}\equiv\text{B-Au}]^-$ 和 $[\text{Au-B}\equiv\text{B-Au}]^{2-}$ 的形式存在。

关键词：硼团簇；桥金；从头计算；三中心二电子键；电子剥离能

ABSTRACT

One of the main tasks of computational chemistry is to predict the structures and properties of novel clusters. Computational chemistry also provides new directions for synthetical chemistry and material science. The proposal of isolobal analogy by Hoffmann in 1981 has promoted the development of cluster chemistry since then. This thesis focuses on the isolobal analogies between -BO, -BS, Au atom and H atom based on intensive theoretical investigations on the binary boron oxide, boron sulfur, and boron gold clusters which are of great significance for the development of boron clusters.

A systematic density functional theory and wave function theory investigation on the geometrical structure, electronic structure, bonding character and thermodynamic stabilities of B-O, B-S, B-Au and Al-Au clusters has been performed in this thesis. The adiabatic and vertical detachment energies of the concerned anions have been calculated to facilitate their future experimental characterizations. The main contents and results are as follows:

1 Theoretical Investigations on Structures and Properties of Boron-rich Boron-Oxide clusters ($B_5O_4^{0/-}$)

A density functional theory and wave function theory investigation on the geometrical and electronic structures of $B_5O_4^{0/-}$ clusters has been performed. $B_5O_4^-$ anion proves to possess a perfect tetrahedral ground state of $T_d B(BO)_4^- (^1A_1)$ analogous to BH_4^- with four equivalent -BO terminals around the B center, while B_5O_4 neutral favors a slightly off-planed $C_s B(BO)_4 (^2A')$ which contains three -BO terminals and one -O- bridge. An intramolecular BO radical transfer occurs from $T_d B(BO)_4$ to $C_s B(BO)_4$ when one electron is detached from the anion. The one-electron detachment energies of the $B(BO)_4^-$ anion and the characteristic stretching vibrational frequencies of -B=O groups at about 2000 cm^{-1} have been calculated to

facilitate future experimental characterization of these clusters. A neutral $B(BO)_4Li^+$ ion-pair is formed when a countercation Li^+ is incorporated. Tetrahedral $B_5O_4^-$ is a stable structure unit as evidence by the calculated structural parameters and dipole moment. Therefore, $B_5O_4^-$, which behaves like a superatom, can be used as a building block to construct new solid state materials.

2 Theoretical Investigations on Structures and Stabilities of Oxygen-rich Boron-Oxide clusters ($B_2O_4^{-/0}$, $B_3O_4^{-/0}$, $B_3O_5^{-/0}$ and $B_3O_6^{-/0}$)

The structures and stabilities of the oxygen-rich $B_2O_4^{-/0}$, $B_3O_4^{-/0}$, $B_3O_5^{-/0}$, and $B_3O_6^{-/0}$ binary clusters have been investigated for the first time at both DFT-B3LYP and CCSD(T)//B3LYP levels. The ground-state structures of the anions and their neutrals appear to be much different, with the triangular BO_3 unit, terminal $-BO$, and bridging $-O-$ coexisting and competing with one another. The preference of BO_3 planar triangles in O-rich microclusters agrees with the structural character of the glassy B_2O_3 which represents the most stable boron oxide in the bulk. The results obtained for O-rich boron clusters invite experimental confirmations.

3 Theoretical Investigations on Structures and Stabilities of Boron-Sulfur clusters ($B_4S_2^{0/-2-}$ and $B_5S_4^{0/-}$)

A density functional theory investigation on the geometrical and electronic properties of $B_4S_2^{0/-2-}$ ($B_2(BS)_2^{0/-2-}$) and $B_5S_4^{0/-}$ ($B(BS)_4^{0/-}$) clusters has been performed in this work. Both the doublet $B_2(BS)_2^-$ ($[S=B-B\equiv B-B=S]^-$) ($D_{\infty h}$, $^2\Pi_u$) and singlet $B_2(BS)_2^{2-}$ ($[S=B-B\equiv B-B=S]^{2-}$) ($D_{\infty h}$, $^1\Sigma_g^+$) proved to have perfect linear ground-state structures containing a multiply bonded BB core ($B\equiv B$ or $B\equiv B$) terminated with two BS groups, while $T_d B(BS)_4^-$ turned out to possess a perfect tetrahedral B center directly corrected to four BS groups, similar to the corresponding boron hydride molecules of $D_{\infty h}$ $B_2H_2^-$, $D_{\infty h}$ $B_2H_2^{2-}$, and T_d BH_4^- , respectively. B_4S_2 and B_5S_4 neutrals, however, appeared to be much different: they favor a planar fan-shaped C_{2v} B_4S_2 (a di-S-bridged B_4 rhombus) and a planar kite-like C_{2v} B_5S_4 (a di-S-bridged B_3 triangle bonded to two BS groups), respectively.

One-electron detachment energies and symmetrical stretching vibrational frequencies are calculated for $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ and T_d $B(BS)_4^-$ monoanions to facilitate their future characterizations. Neutral salts of $B_2(BS)_2Li_2$ with a elusive $B\equiv B$ triple bond and $B(BS)_4Li$ containing a tetrahedral B^- center are predicted possible to be targeted in future experiments.

4 Theoretical Investigations on Structures and properties of Boron-Gold clusters ($B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 2, 3, 5$)) and Aluminum-Gold clusters ($Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$))

A systematic density functional theory and wave function theory investigation on the geometrical and electronic structures of the electron-deficient diboron aurides $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) and their mixed analogues $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$) has been performed in this chapter. *Ab initio* theoretical evidences strongly suggest that bridging gold atoms exist in the ground states of C_{2v} $B_2Au^-(^1A_1)$, C_2 $B_2Au_3(^1A)$, C_{2v} $B_2Au_3(^2B_1)$, C_{2v} $B_2Au_5(^1A_1)$, and C_s $B_2Au_5(^2A'')$ which all prove to possess a B-Au-B three-center-two-electron (3c-2e) bond. For $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$) mixed anions, bridging B-Au-B units appear to be favored in energy over bridging B-H-B, as demonstrated by the fact that the Au-bridged C_{2v} $B_2H_2Au^-(^1A_1)$, C_s $B_2HAu_2^-(^1A')$, and C_1 $B_2HAu_4^-(^1A)$ lie clearly lower than their H-bridged counterparts C_s $B_2H_2Au^-(^1A')$, C_2 $B_2HAu_2^-(^1A)$, and C_{2v} $B_2HAu_4^-(^1A_1)$, respectively. Orbital analyses indicate that Au 6s makes about 92~96% contribution to the Au-based orbitals in these B-Au-B 3c-2e interactions, while Au 5d contributes 8~4%. The adiabatic and vertical detachment energies of the concerned anions have been calculated to facilitate their future experimental characterizations. We have done a compare research on $Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) clusters at DFT-B3LYP, finding that although there is bridging Al-Au-Al units in $AlAu$ clusters, the ground state structures are different from B-Au systems. Au 6s makes more than 98% contribution to the Au-based hybridized orbitals, while Au 5d contributes less than 2%.

The geometrical and electronic structures of $B_2Au_2^{0/-2-}$ have also been explored. Their ground states proved to contain a multiply bonded BB core,

in the forms of linear Au-B=B-Au and chained $[\text{Au-B}\equiv\text{B-Au}]^-$ and $[\text{Au-B}\equiv\text{B-Au}]^{2-}$.

Key words: Boron cluster; Bridging gold; Ab initio calculations; 3c-2e bond; One-electron detachment energy

第一章 研究背景与课题意义

原子簇化学是现代无机化学中最为活跃的研究领域之一，尤其在它的合成和结构方面引起研究工作者越来越高的重视。原子簇不仅在合成方法、化学性质、构型和成键方式上都有其独特性，而且在催化性质、生物活性和超导性质方面都有其它类型化合物所难以比拟的特殊性，具有明显的应用前景。硼在周期表中与碳紧邻，但由于其具有典型的缺电子性，产生了独特的立体化学和丰富的材料化学。硼簇合物因其独特的物理、化学性质，在化工、医学、轻工、纺织、冶金、建材、国防军工、农业等部门广泛使用^[1,2]。因此研究硼团簇具有很重要的意义。

1.1 硼原子的成键特点

单质硼的特殊结构和性质，源于它的电子组态。硼原子的价电子构型是 $2s^2 2p^1$ ， $2s$ 上的一个电子激发到 $2p$ 轨道上后仍有一个空的 p 轨道，故易接受电子对。价电子数少于价轨道数，属于缺电子的情况，与金属相似，但因为其原子半径小，电离能高，电负性大，不像锂、铍(单质时形成金属键，化合物时形成离子键)，而与硅、碳相似，形成的化学键以共价键为主。与碳原子一样，硼原子不论采取 sp^2 (如 BCl_3) 还是 sp^3 (如 BF_4^-) 杂化，都取决于其配位数。与硅原子一样，它不能形成多重键，而倾向于形成聚合体。

硼原子成键有三大特征：①共价性：以形成共价化合物为特征；②缺电子性：除了作为电子对受体，易与电子对供体形成 σ 键外，若没有合适的外来原子，也

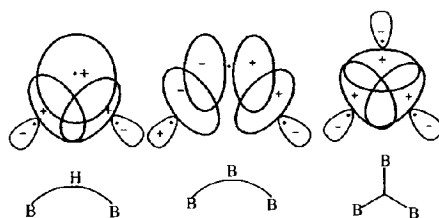


图 1.1 缺电子三中心二电子键

Fig. 1.1 3c-2e bond of electro-deficient system

可以自相聚合形成缺电子多中心键,如三中心二电子氢桥键,三中心二电子硼桥键以及三中心二电子硼键(图 1.1)。硼的化学性质主要表现在其缺电子性上;③多面体性:硼单质和硼氢化合物结合的基本结构是以三角面组成的多面体。有闭合型的,也有缺少一个或两个顶点的鸟巢型(nido)或蛛网型(arachno)。在多面体中,硼原子除了形成正常的二中心二电子(2c-2e)的共价键之外,还能形成多中心键。多面体性反映了硼原子试图以多种方式解决缺电子的问题。

由于硼成键特征的多样性,硼化学及其丰富,仅次于碳化学^[3-8]。与众所周知的碳的两种晶体结构(石墨和金刚石)比较起来,硼的晶体结构种类繁多^[7,8]。其中 B_{12} 是值得—提的,它是由三角二十面体组成的一个规则的多面体,是单质硼的各种同素异构体结构中的基本组成单元^[8-10],同样存在于某些三维(3D)笼状多面体硼烷中,例如 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 。而碳的结构中,虽然富勒烯中也存在笼状结构,但是仍以石墨碳形成的二维(2D)结构为主。因此硼与碳的结构体系是相互补充的:大量碳原子堆积(bulk carbon)形成的晶体稳定结构以二维体系为主(比如石墨),含碳的团簇(carbon clusters)则以三维笼状结构为主;硼恰好相反,硼原子堆积(bulk boron)形成的晶体结构多数是三维笼状结构,含硼的团簇(boron clusters)主要是二维平面结构。从 1994 年首次提出 B_{12}^+ 和 B_{13}^+ 阳离子及中性分子结构是平面或准平面构型^[11]以来,大量文献对硼团簇的这一结构特征进行报道^[12-16],得出硼团簇和硼晶体结构是不相同的这一结论。2003 年,王来生科研小组采用光电子能谱和从头计算相结合的方法提出 B_{12} 团簇是平面结构^[17],而且还指出在这个结构中含有六个离域 π 电子,具有芳香性,与苯(C_6H_6)相似(如图 1.2)。同时还提出 B_{11}^- 阴离子也是平面结构,也包含六个离域 π 电子,与 $C_5H_5^-$ 阴离子类似。硼团簇以及大量硼原子组成的晶体结构在构型上的差异更加丰富了硼化学。

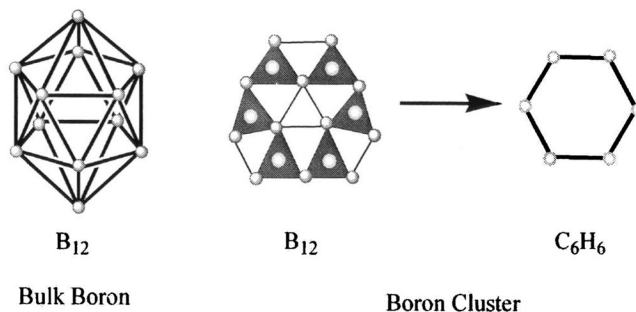


图 1.2 Bulk Boron B_{12} 和 Boron Cluster B_{12}

Fig.1.2 Bulk Boron B_{12} and Boron Cluster B_{12}

硼单质及其化合物结构上的复杂性和键型上的多样性, 丰富和扩展了现有的共价键理论, 因此, 硼及其化合物的研究在近年来获得了迅速发展。

1.2 硼烷及多中心键的研究现状

硼烷化学的发展是较为成熟的。自从 1912 年德国化学家 A. Stock 及其合作者对硼烷^[18]进行了开创性的研究以来, 硼烷的合成、结构及性质已经成为化学研究中的一个重要领域。到目前为止, 硼烷化学主要经历了三个发展阶段^[19]。(1) 二十世纪初到中叶是硼烷发展的第一阶段, 重点在于硼烷的合成和分离。在此期间, 大量的硼烷化合物如 B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} 和 $B_{10}H_{14}$ 等被合成^[20-24]。同时, 以 $U(BH_4)_4$ ^[25,26] 为代表的新含硼化合物被陆续合成。主要成就是大量合成 $NaBH_4$ 和 B_2H_6 。(2) 硼烷化学发展的第二个阶段从 1946 年持续到六十年代初, 主要围绕开发新的高能硼烷燃料^[27,28]展开, 科研工作者在改进硼烷合成方法、深入研究硼烷之间的转化反应及合成新的硼烷和硼烷阴离子盐类的同时, 开始着手研究硼烷的结构和成键理论, Longuet-Higgins^[29]首先把三中心二电子(3c-2e)键的概念引入 B_2H_6 分子结构研究。硼氢化物的拓扑结构理论^[30]在五十年代末由 W. N. Lipscomb 首先提出, 该理论取得巨大成功, 他本人也因此获得诺贝尔奖。通过电子衍射、核磁共振以及 X-射线多种物理化学手段, 研究表明两个硼原子和四个端基氢原子共平面, 另外 2 个氢原子在平面上下。多中心键理论的提出既解释了 B_2H_6 分子结构, 又补充了价键理论, 使硼化学研究成为近 30 年进展最大的研究领域之一。(3) 对碳硼烷^[31,32]、金属硼烷^[33]和金属碳硼烷^[34]等杂硼烷的结构与性质等的研究是第三阶段的主要内容, Williams^[35,36]初步揭示了(碳)硼烷多面体骨架构型及其电子结构的关系, 经过 Wade^[37,38], Mingos^[39], Rudolph^[40,41]等的发展, 形成了判断多面体骨架构型及电子计算关系的 Wade 规则(Wade's rule), 较好解释了闭式(close-)、巢式(nido-)及网式(arachno-)等硼烷的结构, 并将其推广至金属硼烷、(金属)碳硼烷及其它原子簇合物。我国化学家对 Wade 规则做了进一步推广^[42-46]。至此, 硼烷化学已经发展成为包括硼烷、碳硼烷、金属硼烷、金属碳硼烷、主族元素杂硼烷等分支众多的研究领域。20 世纪 80 年代, Hoffmann^[47]建立的等瓣相似性(isolobal analogy)理论也促进了硼烷化学的发展。在众多硼烷化合物中, BH_4^- 是硼烷家族中结构简单、用途广泛的成员之一^[48-54]。含有 BH_4^- 的金属硼氢化物如 $NaBH_4$ 等在二十世纪中叶已可以大量合成, 实

验和理论均已证明 BH_4^- 是具有正四面体的稳定结构^[55-57]。

目前, 硼氢化物的应用价值尚未开发, 很多含硼的原材料尚未充分用于生产。所以不管理论上还是实验研究这些物质都很重要。本论文主要关注含有两个硼原子的缺电子硼氢化物的研究概况。

乙硼烷的结构和成键情况一直是备受关注的研究对象。最初人们关注的是它的几何构型。Lipscomb 提出多中心键的理论后, 它的构型以及分子中的三中心二电子键为大家认同。然而此后人们对于三中心二电子键的解释却各抒己见, 提出有双键模型、共振论模型、配建模型等^[58]。其中 Longuet-higgins 提出的桥式三中心二电子模型^[29]是被普遍认同的。1968 年, Dunbar 首次使用 ICR(ion cyclotron resonance)^[59] 装置研究 B_2H_6 电离产生的硼氢化物, 包括 B_2H^+ 、 B_3H_2^+ 、 B_4H_3^+ 、 B_5H_4^+ 、 B_6H_5^+ 等一系列正离子。二十世纪八十年代末, Ruscic^[60] 科研小组首次用光致电离和光谱分析的方法产生了 B_2H_5^+ 阳离子和 B_2H_5^- 阴离子, 用实验证实了它们的存在, 从而促进了可控合成硼化物的发展。同时也指明 B_2H_4^+ 、 B_2H_3^+ 和 B_2H_2^+ 阳离子的存在。紧接着, Curtiss 和 Pople 用 G1 理论方法对 B_2H_n^+ ($n=1-6$)^[61] 阳离子的几何结构和电子结构进行详细研究, 并指出 B_2H_5^+ 结构中还有三个氢桥键, B_2H_4^+ 结构中含有两个氢桥键。1994 年, Krempp 等人^[62] 用 FA-SIFT(flowing afterglow-selected ion flow tube)技术发现了 B_2H_3^- 、 B_3H_6^- 、 B_4H_7^- 和 B_5H_8^- 等一些列硼氢负离子, 研究它们与 CO_2 、 COS 和 CS_2 等的气相离子-分子反应, 为深入了解含硼离子物质的反应性能提供理论依据。1998 年, 陈光巨科研小组^[63] 用 MP2 方法对 B_2H_6 分子中的化学键进行研究, 表明此分子中三中心缺电子键是封闭式的, 由于多中心键中电子运动的离域性, 硼原子采用 $\text{sp}^{2.33}$ 杂化, 正常双电子键中, 硼的 s 成分为 0.357, 在多中心键中 s 的成分是 0.115。2009 年, Aeschleman^[64] 等人用 DFT 方法对 M_2H_6 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) 及它们的脱氢衍生物 M_2H_n ($n=0-5$) 中性分子的结构和稳定性进行了报道。

多中心键是指涉及由三个或三个以上原子的原子轨道互相叠加形成的化学键。按照成键类型划分, 三个或三个以上原子的 σ 键称为多中心 σ 键; 三个或三个以上原子的 π 键称为多中心 π 键。按照电子多寡, 电子数与原子数相等的多中心键称为正常的电子多中心键, 电子数大于原子数的多中心键称为富电子多中心键, 电子数小于原子数的则称为缺电子多中心键。硼烷是被最早发现存在多中心键的化合物, 这是由 B 原子的成键特点决定的。然而随着科学的进步, 多中心键不止缺电子多中心键一种, 多中心键理论应用的领域, 也不仅局限于硼烷这一类化合物。

氢化合物中存在多中心键, 由于 H^+ 是一个裸露的质子, 亲电性很强, 很容易接

受 σ 键、 π 键中的电子而形成多中心键,比如 H^{3+} 、 $\text{H}^+ \dots \text{C}_2\text{H}_2$ 等。对于氢键模型 $\text{X-H} \dots \text{Y}$ 结构的阐释,以前都认为它是一种静电作用力,然而并不能解决所有问题,例如 $[\text{F-H-F}]$,用多中心键理论做了很好的阐述: H 的 $1s$ 轨道和两个 F 的 $2p$ 轨道对称性一致,可以相互组合成三个分子轨道, H-F 键和 F 的两对孤对电子填入这三个轨道,形成三中心四电子键。多中心键也渐渐引入有机物结构的描述中。“共轭双键”是有机物种常见的多中心键,苯、萘等芳香族分子等都含有共轭双键,它们属于正常电子多中心 π 键。许多金属有机化合物中也含有多中心键,通常该金属都是类似硼原子的缺电子原子,如 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 等,其中的 M-C-M 键都属于三中心二键,该结构也类似于硼烷中的 B-H-B 键。硼原子簇与金属原子簇同属于缺电子体系,因而在这类金属簇合物中也存在多中心键。

在本章中,三中心二电子键是我们关注的重点。根据 W. N. Lipscomb 的理论,硼烷共有五种成键要素,所包含的三中心二电子键可分为两类: B-H-B 和 B-B-B 键属于开口键;三个 B 原子各以它们的一个 sp^3 杂化轨道彼此互相重叠 120° 形成特有的 B 三角棱面的 BBB 属于闭键。其中 B-H-B 桥键是非常重要的。这是由于氢在多中心键中扮演的角色绝对不可忽略的。 B-H-B 三中心二电子键是一个很典型的例子,它的形成是由每个 B 原子各出一个 sp^3 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道相互作用:三个原子、三条原子轨道组合成三条分子轨道,其中一条成键,一条非键,一条反键。两个电子填充在成键分子轨道上,从而成键。 B_2H_6 分子中有两条这样的 $3c-2e$ B-H-B 键。因此在 B_2H_6 分子中存在两种硼氢键,即四条 $2c-2e$ B-H 键和两条 $3c-2e$ B-H-B 键(如图 1.3)。

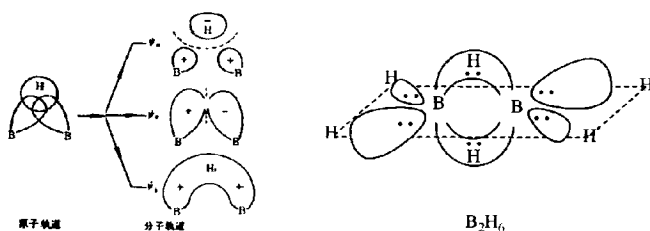


图 1.3 B-H-B 桥键和 B_2H_6 分子结构

Fig.1.3 B-H-B bridging Bond and the molecular structure of B_2H_6

1.3 硼氧和硼金团簇的研究现状

硼有一个显著特征是形成含氧化合物, 硼氧化物(B_xO_y)是最重要的硼化合物之一, 因此硼被称为亲氧元素。硼氧化物稳定性高, 应用前景广泛^[65-67], 其结构和性质的探索在近一个世纪以来一直是科研工作者关注的重点。但由于硼氧化物的结构复杂多变, 其几何和电子结构一直是化学上的难题, 到目前为止也只对一些比较小的团簇进行了报道。早些年, 研究者采用质谱^[68-72]、微波光谱^[72]、红外光谱^[73,74]、电子光谱^[75-83]、光电子能谱^[84,85]等技术对 BO ^[86-88]、 BO_2 ^[89,90]、 B_2O ^[91,92]、 B_2O_2 ^[93]、 B_2O_3 ^[94]、 B_3O_3 、 B_4O_5 ^[68]等硼氧团簇进行研究, 从分子的基态几何结构、电子结构、振动频率、键能、电子亲和能以及激发态的性质等几方面做了相关报道。量子化学的形成和各种计算方法的产生以及计算机技术的飞速发展, 理论研究者开始借助量子理论对硼氧化物的结构和性质进行探讨, 一方面验证实验结果, 使人们对硼氧团簇有更清楚的理论认识, 另一方面预测新的结构和性质, 为硼氧团簇的发展提供了依据。最初研究多集中于硼原子数不超过三的硼氧簇合物^[95-110]。1993 年, Nemukhin 科研小组用从头计算的方法对 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 等一系列小分子的结构和频率进行详细报道, 除了与实验和前人计算结果对比之外, 着重分析了结构的自然键轨道(NBO), 同时对 B_3O_3 分子结构进行了首次报道^[111]。2007 年, Drummond 及其合作者采用分子动力学技术与平面波周期性密度泛函理论相结合的方法对 B_xO_y ($x=1-7$, $y=1-3$)硼氧团簇的气态和固态结构做了探讨^[112]。2009 年, Nguyen 科研小组用分子耦合簇 CCSD(T)方法和 aug-cc-pv5z(n-D, T, Q, 5)基组预测了 B_xO_y ($x=1-4$, $y=0-3$)硼氧团簇及阴离子的生成焓、绝热电子亲和垂直电子剥离能等热力学性质和电子结构^[113]。李思殿课题小组在对 $C_n(BO)_n$ ($n=3-7$)系列化合物的几何结构和电子性质研究时, 首次提出碳的硼羰基化合物(Carbon Boronyls)的概念, 进一步诠释了-BO 键的稳定性, 并将其定义为硼羰基, 为硼氧团簇的研究开辟了新领域。之后, 该课题组将这些 $C_n(BO)_n$ ($n=3-7$)芳香性硼羰基化合物^[114]作为配体引入过渡金属夹心化合物^[115], 证明了硼羰基也可用于配位其它非金属及金属中心, 形成一大类含硼羰基的新颖化合物。近年来, 我们课题小组和王来生教授合作采用高分辨光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)及密度泛函和从头计算理论相结合的方法对 $BO^{0/-}$ 、 $BO_2^{0/-}$ 、 $B_3O_2^{0/-}$ 、 $B_4O_3^{0/-}$ 及 $B_4O_2^{0/-/2-}$ 等团簇^[116-118]进行了详细研究, 使人们能更清楚的了解这些团簇的几何结构、电子结构、分子轨道和热力学性质的同时, 提出了 BO 基团和 H 原子的

化学特征类似，为硼氧团簇的结构设计提供了新思路。

与硼氧团簇相比较，人们对硼金团簇的报道比较少。由于相对论效应^[119]，Au 的电负性为 2.4 eV，和 H 的(2.2 eV)特别接近，因此 Au 具有和 Cu、Ag 等贵金属不同化学性质。早在二十世纪八十年代，Lauher 等人在实验中发现了金磷团簇(AuPR₃)和 H 原子有相似的化学行为，引起了科研工作者的关注^[120-122]。基于 H/AuPR₃ 的相似性，实验室陆续合成一些高配位化合物，如 C(AuPPh₃)₆²⁺、C(AuPPh₃)₅⁺等，这些盐通过进一步反应能够生成稳定的化合物，弥补了相应氢化物的不足。2004 年，王来生课题小组对一系列硅-金化合物进行报道^[123,124]，指出不含磷配体的裸金原子与氢原子有类似性。近来，王来生课题小组采用实验和理论相结合的方法对含有七个硼原子的金团簇 B₇Au₂^{0/-}^[125]和封闭型硼金团簇 B_xAu_x²⁻ (x=5-12)^[126]进行报道，得出 Au/H 相似的结论。这一结论和-BO/H 相似性一样为新型硼金团簇的结构设计提供了新思路。

1.4 论文课题的选择、目的和内容

借助理论方法预测新团簇的结构和性质可以促进团簇化学的发展，为实验合成和材料领域提供新方向。根据等瓣相似性(isolobal analogy)理论^[36]，BO(boronyl)基团和 H 原子有相似的化学特征^[96-98]。同时由于相对论效应，Au 原子具有不同于 Cu、Ag 等贵金属，却和 H 原子相类似的特性^[98,100]。基于 BO/H 及 Au/H 的等瓣相似性，以硼烷结构作为母体，理论预测硼氧化物及硼金化合物的基态几何结构、电子结构、成键特征和热力学稳定性等，一方面可以丰富和完善硼化学，另一方面，对于指导硼氧化物和硼金化合物的实验室合成，推广其应用具有重要意义。

本文主要采用密度泛函理论和波函数方法对硼氧、硼硫、硼金和铝金等二元团簇的结构和成键特征、热力学性质进行了系统研究。提出一些全新的结构和一些特殊的性质，为硼团簇的应用提供有益的帮助。整个论文的内容如下：

(1) 第一章主要阐述硼原子的成键特点，硼烷及多中心键的研究现状，硼氧及硼金团簇的研究现状。

(2) 第二章是本论文研究的理论基础和计算方法。

(3) 第三章是计算研究硼氧团簇的结构和性质。本章内容分两部分，首先对富硼体系 B₅O₄⁻⁰进行了系统研究，指出 B₅O₄⁻阴离子的基态结构是一个完美的正四面体

($\text{B}(\text{BO})_4^-$), 其成键方式和 BH_4^- 类似, 证明了 BO/H 的等瓣相似性。同时计算了 T_d $\text{B}(\text{BO})_4^-$ 的电子剥离能。此外, 对引入碱金属 Li^+ 反离子生成中性盐 $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ 的结构和性质做了理论探讨, 指出 B_5O_4^- 是稳定的结构单元, 以“超原子”形式存在于中性盐分子中。其次初步探索了富氧体系 $\text{B}_2\text{O}_4^{0/-}$, $\text{B}_3\text{O}_4^{0/-}$, $\text{B}_3\text{O}_5^{0/-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_6^{0/-}$ 的结构和稳定性, 证明 BO_3 三角形平面结构单元存在于富氧微团簇中, 与 B_2O_3 玻璃体的结构特点一致。

(4) 第四章主要研究硼硫团簇的结构和稳定性。本章在系统研究含有 BB 多重键 $\text{B}_2(\text{BO})_2^{0/-/2-}$ 和正四面体 $\text{B}(\text{BO})_4^-$ 团簇基础上, 对比探讨了 $\text{B}_2(\text{BS})_2^{0/-/2-}$ 和 $\text{B}(\text{BS})_4^{0/-}$ 团簇的结构和稳定性, 从中分析 BS 基团与 H 原子类似性。并提出两种无机盐在将来的实验中有可能合成出来, 它们分别是含有 $\text{B}=\text{B}$ 键的 $\text{B}_2(\text{BS})_2\text{Li}_2$ 和以 B^- 为四面体中心的 $\text{B}(\text{BS})_4\text{Li}$ 。

(5) 第五章对一系列硼金和铝金团簇的结构和稳定性做了计算研究。本章分三部分内容: 第一部分通过对 B_2Au_n ($n=1, 3, 5$) 团簇研究, 首次提出在此缺电子体系中存在桥金(Bridging Gold)结构的概念, 即存在 $\text{B}-\text{Au}-\text{B}$ 三中心两电子键($3c-2e$); 同时对类似混合体系 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n$ ($m+n=3, 5$) 的计算得出 $\text{B}-\text{Au}-\text{B}$ 比 $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ 更稳定的结论。第二部分对 $\text{B}_2\text{Au}_2^{0/-/2-}$ 在不同价态下的几何结构和电子性质进行研究, 指出这三个体系的基态结构中都包含 BB 多重键, 分别以 $\text{Au}-\text{B}=\text{B}-\text{Au}$ 、 $[\text{Au}-\text{B}\equiv\text{B}-\text{Au}]^-$ 和 $[\text{Au}-\text{B}=\text{B}-\text{Au}]^{2-}$ 形式存在。第三部分对 Al_2Au_n ($n=1, 3, 5$) 缺电子团簇的结构和稳定性做了对比探索, 意在比较 B_2Au_n 体系和 Al_2Au_n 体系的异同点。

(6) 第六章是对本论文研究内容进行总结, 并展望下一步研究工作。

第二章 理论基础和计算方法

从 1900 年普朗克(Planck)提出量子假说到 1926 年薛定谔(Schrödinger)建立量子力学的基本方程之后,量子力学才真正建立起来。随着理论方法的不断完善和计算机能力的持续增强,量子力学方法已经成为团簇结构和性质的主要手段,尤其是第一性原理方法,其结论不仅可以诠释实验,而且可以指导实验。很多情况下,从头计算结果可以作为团簇数据的唯一来源。本章主要阐述有关量子化学方法的基本原理、方法、构筑理解和使用后续各章所述具体研究内容的基础。

量子化学是运用量子力学原理,研究原子、分子和晶体的稳定构型、电子结构、化学键性质、分子间相互作用力、化学反应、各种光谱、波谱、电子能谱的理论,进而探索无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的一门基础学科。量子化学从 1927 年海特勒(Heitler)和伦敦(London)研究氢分子的结构开始,七十年来为化学热力学、化学动力学及结构化学奠定了微观理论基础。目前,这门学科已与化学各分支学科、物理、生物、计算数学等相互渗透,不仅应用于生物大分子和功能材料领域,而且在天体和地球化学的研究中也正日益成为强有力的理论工具。特别一提的是美国西北大学 John Pople 教授和加州大学 Walter Kohn 教授在量子化学计算方法和密度泛函理论研究领域做出了重大贡献,使量子化学真正成为普通化学工作者手中的实用工具,并且将量子化学程序从理论工作者推广到实验工作者中,使他们在实验中从定性概念转为定量结果。

2.1 量子理论的基本方程和方法

2.1.1 薛定谔方程

多粒子体系是量子化学所研究的核心问题,这些体系的总能量算符 $\hat{H}$ 极其状态波函数 Ψ 必须满足薛定谔方程。而薛定谔方程是量子力学的基本运动方程^[127-132],它相当于经典力学中的牛顿第二定律公式 $F=ma$ 。在量子化学计算中,无论采用 MO 法,VB 法或 DFT 法,核心问题都是薛定谔方程的近似求解。

描写微观体系在定态下运动规律的薛定谔方程第一式,也称为定态薛定谔方程,

其表达式如下:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

其中, $\hat{H}$ 为哈密顿(Hamilton)算符, 是对应于体系能量的微分算符; E 是相应体系处于定态 Ψ 下的能量本征值。 Ψ 是描述体系定态的状态波函数, 是微观体系位置坐标和自旋坐标的函数。波函数 $\Psi = \Psi(\vec{r})$ 称为定态波函数, 它描述一个处在绝热条件下的单粒子体系的能量有确定值的状态。所谓定态是指概率密度 $|\Psi|^2$ 不随时间而变化。波函数须满足单值和连续, 对于束缚态是平方可积的。

处理分子的电子结构、光谱及电磁性质等问题时, 通常假定分子孤立地处于真空和绝热的(adiabatic)状态下。此时分子内微观粒子(原子核、电子)间的相互作用势能, 仅与它们彼此间的距离有关而与时间无关。根据能量守恒原理, 分子的总能应恒定不变, 其状态可用定态波函数描述(如 2.2 式)。但是其哈密顿算符相应地较为复杂。

对于一个单粒子体系, 能量算符 $\hat{H}$ 可表示为动能 $\hat{T}$ 和势能 $\hat{V}$ 之和

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t)$$

其中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 称为拉普拉斯算符; m 是粒子的质量; $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常量。

对一个多粒子体系, 哈密顿算符应包含全部原子核和全部电子的动能、势能项, 其表达通式为:

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (2.3)$$

p, q 指不同的原子核, i, j 指示电子, M_p 为第 p 个原子核的质量, m_i 为第 i 个电子的质量。式中共有五项, 第一项代表核的动能, 第二项代表电子的动能, 第三项代表核对电子的吸引能, 第四项代表电子的互斥能, 最后一项代表核间的排斥能。采用原子单位(a.u.)后, 分子总哈密顿简化为:

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (2.4)$$

从原则上来说,薛定谔方程已经反映了多电子体系物理与化学运动的基本规律,对于任何分子体系,总哈密顿算符均具有如 2.4 所示的相同形式。依据五个基本假定,以薛定谔方程为基础的量子力学理论已经被实践证明是普遍正确的。留下的问题还原为一个数学问题—解具体体系的波动方程,只要严格求解定态薛定谔方程(2.1),得到正确的 Ψ , 则分子的电子结构及其他微观性质均可迎刃而解。然而,多电子体系如此复杂,以至于应用这些规律所确定的波动方程根本无法精确求解。目前为止,仅对少数几个简单的体系如氢原子和类氢离子体系得到了精确的解,其它原子、分子均需借助近似方法,简化分子体系的定态薛定谔方程,从而求出近似解。

2.1.2 量子化学计算的三个基本近似

为克服严格求解分子体系的定态薛定谔方程无法逾越的数学困难,分子轨道法在物理模型上采用了三个基本近似:(1)非相对论近似;(2)定核近似,即波恩-奥本海默近似;(3)轨道近似,又称单电子近似。

第一个基本近似就是忽略相对论效应,即求解非相对论性的薛定谔方程而不是相对论性的狄拉克方程。能量误差主要来自原子的内层电子,对价电子的影响很小。而在计算化学键能和化学反应能时,内层电子相对论能量引起的分子总能量系统误差绝大部分可相互抵消。因此,对于不含重金属和重元素的体系,非相对论近似对讨论一般化学问题是可用的。但是,对于第二过渡周期及其后的元素,相对论效应尤为重要。

量子化学计算的第二点基本近似是定核近似,又称核运动与电子运动分离近似,也是波恩—奥本海默近似(简记为 B-O 近似)。由于电子和原子核之间质量的差别比较大,造成运动速度的差别在若干个数量级之上。因此在原子的热运动中,当核的位置发生微小变化时,电子能迅速调整自己的运动状态使之与变化后的库仑场相适应。基于此,波恩和奥本海默建议分子中电子和原子核的运动相对独立。

第三个基本近似是轨道近似又称单电子近似,也称独立电子模型。该近似是将电子间的库仑排斥作用平均化,每个电子均视为在核库仑场与其它电子对该电子用作的平均势相叠加而成的势场中运动,从而单个电子的运动特性只取决于其它电子的平均密度分布。轨道近似的结果,将原来需要求解含 N 个电子旋轨坐标的体系总波函数的问题拆分为求 N 个单电子波函数的问题,使分子波函数以一种合理、简洁

的近似表达形式给出, 求解方程的自变量数目大幅度约减, 使其求解难度大为降低。与前两个近似相结合, 使量子力学求解分子问题的主要障碍在原则上得以克服。

2.1.3 分子轨道理论

分子轨道理论是基于量子力学的理论, 由洪特(Hund)和密里肯(R. S Mulliken)等人提出, 在量子化学计算方法中占据着主导地位^[133,134]。理论要点就是用单电子波函数来近似地表达分子的全波函数: 在单电子近似下, 将薛定谔方程化为单电子波函数的方程, 从中得到各个单电子波函数的解, 也就是各种可能的分子轨道, 根据分子轨道的能量可得分子轨道能级图, 然后将分子中所有电子按照从低到高的顺序填入这些分子轨道, 得到分子的电子构型。各个单电子波函数的乘积可得分子状态的波函数, 且要求每条分子轨道满足正交归一条件。

描述多电子体系状态的波函数必须是反对称性的, 应当写成 Slater 行列式形式。在实际应用中, 单电子的分子轨道常用基函数的线性组合来表示。在量子化学计算中, 常采用原子轨道作为基函数, 也称为原子轨道线性组合分子轨道(LCAO-MO)近似。

2.2 量子化学从头计算方法

2.2.1 Hatree-Fock 方程

对于多电子体系, 即使直接采用变分法求出近似波函数, 也难以确定变分函数的合理形式, 因此, 需将轨道近似和变分法近似结合起来, 进一步简化。在这里须引入有效单电子概念, 即将任一单电子看作是在原子核及其余(n-1)个电子产生的平均场中运动, 因而体系的哈密顿算符 $\hat{H}$ 写成:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{F}(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(i) \right] \quad (2.5)$$

即, 有效单电子算符 $\hat{F}(i)$ 之和。 $V(i)$ 是有效单电子势能函数。采用了单电子近似, 然后才能变量分离, 将分子的总波函数分解成单电子轨道的乘积, 其中每个轨道满足单电子薛定谔方程, 即 Hartree-Fock 方程:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.6)$$

ε_i 为单电子的轨道能量。

将 Slater 行列式形式的波函数代入式(2.8)变分处理, 得到算符形式的 Hartree-Fock 方程:

$$\hat{F}_i \varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\hat{F}_i = \hat{h}(i) + \sum_j (2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \quad (2.7)$$

式中, $\hat{F}_i$ 叫 Hartree-Fock 算符, 可以看成电子在分子环境中的有效单电子哈密顿算符。它是由以下几项组成: $\hat{h}(i)$ 表示纯核场中的单电子哈密顿算符; $\hat{J}_j(i)$ 是库伦算符, 表示占据在同一分子轨道中的另一个电子产生的势能项; $\hat{K}_j(i)$ 是交换算符, 表示自旋平行电子间的相关作用而产生的总波函数的反对称效应。

Hartree-Fock 方程式是积分-微分方程, 其中包含积分算符 $\hat{h}(i)$ 和微分算符 $\hat{J}$ 、 $\hat{K}$, 求解起来仍然困难。

2.2.2 Hartree-Fock-Roothaan 方程

Hartree-Fock-Roothaan 方程是由 C. C. J. Roothaan 于 1951 年提出, 用原子轨道的线性组合来逼近 Hartree-Fock 轨道, 常称为 HFR 方程或 HFR 方法。HFR 方程的表达式如下:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} \quad (\mu = 1, 2, \dots, m; i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.8)$$

$F_{\mu\nu}$ 为 Fock 矩阵元, ε_i 为单电子能量, $S_{\mu\nu}$ 为重叠积分矩阵元, $c_{\nu i}$ 为 LCAO-MO 中的线性组合系数, i 为分子轨道的标号, μ 、 ν 为原子轨道的标号。

HFR 方程的矩形形式可以表示为:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\varepsilon \quad \mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \quad (2.9)$$

HFR 方程是 LCAO-MO 条件下的自洽场分子轨道方程, 与 Hartree-Fock 方程是不同的, 前者是一个代数方程, 而后者是一个积分-微分方程, 前者适用于电子计算机运算。HFR 方程是 LCAO-MO-SCF 量子化学计算的基本方程。

2.2.3 从头计算方法

从头计算法的“头”就是指分子轨道理论在物理模型上的三个基本近似: 非相对论近似、定核近似和单电子近似。从这三点基本近似出发, 采用 LCAO-MO 方法,

在计算中只利用原子序数 Z 、普朗克常量 h 、电子的质量 m_e 和电量 e 这四个基本物理常数，而不借助于任何经验参数。其实，从头算法的“头”就是解 HFR 方程，用 SCF 方法求解 HFR 方程，得到分子或其他体系的分子轨道、轨道能和波函数，进而获得体系的平衡几何构型、电荷密度分布、偶极矩、振动频率及势能面等性质。这种方法在实践中是可行的，理论上是严格的，所涉及的计算量很大，须借助计算机实施。

从头算法中主要存在两种误差。其中一种是相对论误差，随着电荷的增加，电子特别是内层电子的运动速度明显变大，相对论效应趋于明显，因而不能忽略，这种误差在重原子重比较明显。第二种是轨道近似带来的误差，也就是电子相关能的误差，单组态近似，不考虑组态相互作用，对于一对自旋相同的电子，它们的相关能都包含在库仑积分和交换积分中，对于自旋相反的电子，交换积分为零，对于交换积分能就考虑不够。若在考虑组态相互作用后，计算结果会得到进一步的改善，体系的能量会进一步下降。

2.3 电子相关和组态相互作用

2.3.1 电子相关

在自洽场方法中，假定一个电子在由原子核和其它电子形成的平均势场中独立运动，这只考虑了粒子之间时间平均相互作用，没有考虑电子之间的瞬时相关，也就是在平均势场中独立地运动的两个自旋相反平行的电子有可能在某一瞬间在空间的同一点出现。然而，由于电子之间存在库伦排斥，并不能独立运动。每个电子在自己的周围建立一个“库仑穴”，降低其他电子进入的概率。电子的这种相互制约作用称为电子运动的瞬时相关性或电子的运动相关效应。在 Hartree-Fock 方法中，并没有反应出电子周围的“库仑穴”，因此，电子相关误差主要来源于自旋反平行电子的相关作用。

电子相关能在体系中所占的比例并不大，约为 0.3%-1%，所以 HF 方法在大量应用中非常成功，但是对于分子解离反应、大部分离子、开壳层分子并不能很好地描述，是因为没有考虑电子之间的瞬时相关。因此，解决电子相关问题在量子化学研究中占有重要地位。

2.3.2 组态相互作用理论

组态相互作用 (configuration interaction, CI) ^[135-141] 又称为组态混合或组态叠加, 这是最早提出来的计算电子相关能的方法之一。CI 主要的概念是将多电子体系近似波函数表示为多 Slater 行列式组合的形式。如果行列式组成的基完备, 我们就能得到体系精确的基态及各级激发态。

从一组完全的单电子基函数 $\{\psi_k(x)\}$ 出发, 可以形成一个完全的行列式函数集合 $\{\Phi_k\}$, 任何多电子波函数都可以用它来展开。

$$\Phi_k = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det \{ \psi_{k_1}(x_1) \psi_{k_2}(x_2) \cdots \psi_{k_N}(x_N) \} \quad (2.10)$$

通常将 $\{\psi_k(x)\}$ 称为轨道空间, $\{\Phi_k\}$ 称为组态空间。

在此方法中, 将多电子波函数近似展开为有限个行列式波函数的线性组合

$$\Psi = \sum_{s=0}^M c_s \Phi_s \quad (2.11)$$

按变分法确定系数 c_s , 若 $\{\Phi_s\}$ 为正交归一集合, 使体系能量取得较小值。得到本征值方程

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{cE} \quad c_p^H c_q = \delta_{pq} \quad (2.12)$$

组态叠加方法是一种非常普遍的方法, 它适用于闭壳层组态、开壳层组态、基态、激发态、体系的平衡几何构型和远离平衡的构型等, 对于势能面和化学反应过程有关的计算很重要。根据不同的近似, 产生各种 CI 方法。完全 CI (Full CI) 方法能给出精确的能量上限, 而且计算出的能量具有广延量的性质, 即大小一致性。但是, 由于这种方法在考虑多电子激发时组态数增加特别快, 造成计算量非常大, 致使采用截断的方式进行计算。截断 CI 法也就是非完全 CI 法, 只考虑有限的激发。CISD 是在 CI 方法中只考虑单、双电子激发, 但不具有大小一致性。通过改变 CI 方程, 使其具有大小一致性的方法称为 QCI (Quadratic Configuration Interaction) 方法。QCISD 方法比 CISD 方法包含更高级别的电子相关能。

HF 方法对于平衡构型的闭壳层组态分子是相当好的近似, 然而当体系中存在几个组态近乎简并时, HF 方法完全失效, 这就是非动态相关效应, 也称一级组态相互作用。处理这种效应最有效的方法是多组态自洽场方法 (MCSCF)。在前面介绍的 CI 方法中, Φ_s 是预先确定的, 通过变分法求线性展开系数 c_s 。在 HF 方法中, 只取 2.43

展开式的第一项, 而让 Φ_0 中的分子轨道变分使总能量取最小值。而 MCSCF 方法^[142-145]是将这两种方法结合起来, 不但对行列式展开系数变分, 还要对组成轨道进行优化。

2.3.3 微扰理论

Hartree-Fock 已经得到总能量的绝大部分, 相关能仅仅是小量, 这就可以采用数学和物理上经常采用的方法, 即把相关能作为微扰展开, 一级一级逐步加到 Hartree-Fock 能量上, 也称为多体微扰理论 (Many-body perturbation theory, MBPT)^[146-149]。

Hamilton 量分为精确可解部分和微扰部分

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi \quad \hat{H}_0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0 \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}\end{aligned}\quad (2.13)$$

按 λ 展开 Hamilton 量, 能量和波函数分别为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 \cdots \quad \Psi = \Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 \cdots$$

把 λ 幂次相同的项合并在一起, 得到一系列式子:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\Psi_0 &= E_0\Psi_0 \\ \hat{H}_0\Psi_1 + \hat{V}\Psi_0 &= E_0\Psi_1 + E_1\Psi_0 \quad E_1 = \int \Psi_0\hat{V}\Psi_0 d\tau \\ \hat{H}_0\Psi_2 + \hat{V}\Psi_1 &= E_0\Psi_2 + E_1\Psi_1 + E_2\Psi_0 \quad E_2 = \int \Psi_0\hat{V}\Psi_1 d\tau\end{aligned}$$

依次分别是零级方程, 一级方程和二级方程。

根据分子轨道理论, $\hat{H}_0 = \sum \hat{F}_i$, 零级波函数就是分子轨道波函数。按照 Hartree-Fock 行列式, 单激发态, 双激发态和多重激发行列式的方式展开微扰波函数, 得到真正的波函数如下:

$$\Psi_1 = \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \cdots \quad (2.14)$$

而对于能量的微扰校正为:

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= E_0 + E_1 = \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau \\
E_{MP2} &= E_{HF} + E_2 = E_{HF} + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_1 d\tau = E_{HF} - \sum_{i>j, a>b} \frac{[\int \Psi_0 \hat{V} \Psi_{ij}^{ab} d\tau]^2}{\epsilon_a + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Hartree-Fock 的能量等于零级能量加上一级能量，即 Hartree-Fock 的能量精确到 MP 微扰的一级校正。而相关能计算必须从第二级微扰算起，即 MP2 的能量等于 Hartree-Fock 能量加上二级能量校正，而这个校正只用到 Hartree-Fock 波函数和波函数的一级校正。在这些一级校正中，只有双激发态行列式与 Hartree-Fock 波函数的积分不等于零，从而得到上式，其中 ab 是未占据轨道， ij 是占据轨道。从 2.53 式可以看到，如果分母上的能量值比较小，或者接近于零(这在近似过渡金属的 d 轨道中经常遇到)，那么 MP2 的能量就很大，就不再是微扰了，微扰理论就不适用了，所以这样的微扰方法具有其适用范围。

MP 微扰理论在各个阶次—MP2, MP3, MP4, MP5, MP6 都是大小一致的，但是这种方法不满足变分原则，有可能给出比真实能量低的能量。MP2 是二阶计算，只需要双激发态，因此很容易计算，当 Hartree-Fock 计算是一个好的起点时，二阶校正就得到相当一部分相关能，所以在所有可能的情况下，MP2 都是计算相关能首选的方法；MP3 因为在技术上比较困难，因此不经常使用；经常使用的是 MP4，一些情况下 MP4 可以得到大部分的相关能。如果计算体系有严重的自旋污染，或者 Hartree-Fock 近似已经不太好了，那么这种 MP 微扰方法计算相关能时收敛就比较困难，那么计算结果的可靠程度也大打折扣了。

2.3.4 耦合簇理论

现在计算相关能最精确的方法是耦合簇方法^[150]，它类似与组态相互作用，但是它的波函数在逐步改进时，表现出比组态相互作用方法更合理。

比如，CISD 的波函数为： $\Psi_{CISD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0$

展开此波函数是线性地包含了单激发态和双激发态，但是耦合簇理论是用指数的方法得到的单激发态和双激发态，这样就得到了所有可能的作用比较大的二级激发一下的可能行列式。

耦合簇的方程也是一组变分方程：

$$\Psi_{CCSD} = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0 \quad (2.16)$$

必须用迭代的方法求解,而且每次迭代都相当与做一个 MP4 计算,计算成本非常高。

经常使用的有 CCSD,即只包含一级和二级微扰;还有 CCSD(T),它是在 CCSD 的基础上把三级相关能用微扰的方式添加上。另外,现在使用最精确的方法就是 QCISD。

总之,相关能对精确的从头算是必须的,计算它最直接的方法是组态相互作用方法,但是 MP 是最常用和实用的方法,目前,最精确的计算方法是耦合簇方法。

2.3.5 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[151]在 Hatree-Fock 近似的基础上进一步考虑了交换能和相关能,是计算化学和固体物理中最经常使用的方法。

从头算方法从薛定谔方程的波函数出发,对原子和分子体系进行近似描写,从理论上而言是严格的,但是波函数并不是可观测量,只有电子密度是可观测的,用电子密度来描写体系是可能的。在计算相关能时,随着电子数目的增加,波函数增大,HF 以及 MP_n,CCSD(T),CI 等的计算量也急剧增加,而电子密度只是空间坐标(xyz)的函数,本身并不增加,仅是空间范围有所扩大。就此而言,电子密度比波函数有惊人的优势。

上世纪 60 年代,Kohn 等人奠定了密度泛函理论的基础。1964 年,Hohenberg 和 Kohn 对 DFT 证明了两点^[152]:其一,基态能量可以表示为电子密度的泛函 E[ρ],而且这个泛函是普遍适用的,与体系无关,这也满足从头算的要求,基态能量是存在的,那么精确的电子密度也一定是存在的,这是关于精确电子密度存在性证明。其二,精确的电子密度对应于能量 E[ρ]的最小值,这是变分定理,通过对能量进行变分得到精确的电子密度。因为要变分,所以这种方法对基态有效,对激发态无效。

电子密度是波函数的平方:

$$\begin{aligned} \rho(x,y,z) &= \Psi^*(x,y,z)\Psi(x,y,z) \\ &= \sum_{i=1}^n n_i |\psi_i|^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

从式中可得知,电子密度是三维的,而波函数是 3n 维的,因此对于多电子体系,用电子密度比波函数要简便。

密度泛函中电子的能量组成为：

$$E = E_T + E_{NE} + E_J + E_{XC} \quad (2.18)$$

其中 E_T 是电子动能， E_{NE} 是电子与核的库伦吸引能， E_J 是电子之间的库仑排斥能， E_{XC} 为交换-相关能。前三项与 Hartree-Fock 方法完全一样，包含了电子能量的大部分。 E_{NE} 和 E_J 代表经典的库仑作用，可以直接得到，而 E_T 和 E_{XC} 不能，它们是 DFT 中设计泛函的基本问题。

密度泛函理论最普遍的应用时通过 Kohn-Sham 方法^[153]实现的。在 Kohn-Sham DFT 框架中，最难处理的多体问题被简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。这个有效势场包括了外部势场以及电子间库仑相互作用的影响，例如，交换和相关作用。处理交换相关作用是 KS DFT 中的难点。目前并没有精确求解交换相关能的方法。最简单的近似求解方法为局域密度近似(LDA)。LDA 近似使用均匀电子气来计算体系的交换能，而相关能部分则采用对自由电子气进行拟合的方法来处理。此外，对于构造交换相关泛函的方法有很多。梯度校正，GGA 有很多，分为交换泛函和相关泛函两部分，是密度的梯度和密度的函数。Meta 校正，与密度梯度的平方有关。还有一种泛函，其交换部分采用了部分 Hartree-Fock 理论中的交换能，在加一部分纯密度泛函的交换形式，这就是最常用的 B3LYP 中的 B3，称为 Becker 三参数交换泛函，也称为杂化泛函，在计算磁性体系的自旋交换偶合时，经常要用到杂化泛函。

交换泛函的一般形式：

$$E[\rho] = (1-a)E_X^{\text{local}} + b\Delta E_X + aE_X^{\text{HF}} + (1-c)E_C^{\text{local}} + c\Delta E_C \quad (2.19)$$

其中第一部分是交换泛函的局域密度近似，第二部分是交换泛函的梯度校正，第三部分是混入的 Hartree-Fock 交换能，第四和第五部分为局域密度近似部分和梯度校正部分。对于 LDA 而言， a, b, c 都取为零；对于纯泛函， $a=0$ 。

现在的交换相关泛函都是近似的，有可能通过系统改进，使得结果更精确一些，但是因为对其限制条件和泛函限制尚未清楚，所以交换相关泛函还在进一步发展中。

2.4 基组的选择

量子化学中的基组是在量子化学中用于描述体系波函数的若干具有一定性质的函数，基组是量子化学从头计算的基础，在量子化学中有着非常重要的意义。基组的概念产生于原子轨道，随着量子化学的发展，现在量子化学中基组的概念已经大大扩展，不局限于原子轨道是原始概念了。在量子化学计算中，根据体系的不同，需要选择不同的基组，构成基组的函数越多，基组便越大，对计算的限制就越小，计算的精度也越高，同时计算量也会随基组的增大而剧增。

从头算方法中，广泛使用的基组有两种：Slater 型基函数(STO)和 Gauss 型基函数(GTO)。Slater 型基组就是原子轨道基组，由体系中各个原子中的原子轨道波函数组成，其形式为： $\Phi_{nlm}(\zeta; r, \theta, \phi) = R_n(\zeta, r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ ，其中 $R_n(\zeta, r) = N_n(\zeta)r^{n-1}e^{-\zeta r}$ 。此基组是最原始的基组，函数形式有明确的物理意义，但是这一类型的函数数学性质不好，在计算多中心双电子积分时，计算量很大，因而随着量子化学理论的发展很快被淘汰了。

Gauss 型基组用 Gauss 函数替代了原来的 Slater 函数，其形式如下： $\chi_{nlm}(\alpha; r, \theta, \phi) = R_n(\alpha; r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ ，其中 $R_n(\alpha; r) = N_n(\alpha)r^{n-1}e^{-\alpha r^2}$ 。此函数在计算中有较好的性质，可将三中心和四中心的双电子积分轻易转化为二中心的双电子积分，因而可以在相当程度上简化计算，但是 Gauss 型函数与 Slater 型函数行为差异较大，直接使用 Gauss 基组会使量子化学计算的精度下降。

为了弥补 Gauss 型函数和 Slater 函数的巨大差异，量子化学家使用多个 Gauss 型函数进行线性组合，以获得的新函数作为基函数参与量子化学计算，这样获得的基组一方面可以较好的模拟原子轨道波函数的形态，另一方面可以利用 Gauss 型函数在数学上的良好性质，简化计算，称为压缩 Gauss 基组。这种类型的基组是目前应用最多的基组，根据体系不同的性质，量子化学家会选择不同形式的压缩 Gauss 型基组进行计算。最小基组，又叫 STO-3G 基组，STO 是 Slater 型原子轨道的缩写，3G 表示每个 Slater 型原子轨道是由三个 Gauss 型函数线性组合获得。这个基组是规模最小的压缩 Gauss 型基组。这个基组用三个高斯型函数的线性组合来描述一个原子轨道，对原子轨道列出 HF 方程进行自洽场计算，以获得 Gauss 型函数的指数和组合系数。它规模小，计算精度相对差，但是计算量最小，适合较大分子体系的计算。

为了使量化计算的结果接近真实值,提高量子化学计算精度,需要加大基组的规模,劈裂原子轨道是其中一种方法,即使用多于一个基函数来表示一个原子轨道。将此方法用于价层电子就是劈裂价键基组,常见的有 3-21G、4-21G、4-31G、6-31G、6-311G 等。此基组比 STO-3G 基组更好地描述体系波函数,同时计算量也增大,需根据体系不同而选择。劈裂价键基组对于电子云的变型等性质不能较好的描述,为了方便共轭体系的计算,在此基础上引入新的函数,使添加更高级原子轨道对应的基函数,为极化基组。如 6-31G**就是极化基组,两个*符号表示基组中不仅对重原子添加了极化基函数,对氢等轻原子也添加了极化基函数。此基组会对内层电子构成影响,因而极化基组比劈裂价键基组能更好地描述体系。弥散基组是对劈裂价基组的另一种扩大。在 Gauss 函数中,变量 α 对函数形态有极大的作用,当 α 取值很小时,函数的图像会向着远离原点的方向弥散,这种 α 很小的 Gauss 函数被称为弥散函数。此基组常用于非键想和作用体系的计算。高角动量基组是在极化基组的基础上进一步添加高能级原子轨道所对应的基函数,如 cc-pVTZ 是价层三重分裂函数,对非氢原子添加 2 个 d 函数和 1 个 f 函数,对氢原子添加 2 个 p 函数和一个 d 函数。此外还有 cc-pVDZ、cc-pVQZ、cc-pV5Z 和 cc-pV6Z 等。还可以再添加弥散函数,为 AUG-cc-pVXZ^[154]。此基组常用于电子相关方法中描述电子间相互作用。

在化学作用中,内层轨道没有大的变化,价层轨道同时受到核和内层电子的作用,可以构造一个赝势来代替来自核和内层电子对价电子的静电势。这样可以用更少的基函数来描写原子,对于重元素,赝势可以把难以处理的相对论效应包含进去,改善了计算结果。赝势基组有双 ζ 价电子基组和相应的 Los Alamos RECP 基组 LANL2DZ、Stuttgart-Dresden 赝势相对论基组(SDD)、Stephens-Basch-Krauss RECP 基组等。LANL2DZ 是其中用的最多的基组, Hay 和 Wadt 提出的相对论有效核势考虑了内壳层电子,并包含了 5s 和 5p 外层轨道的价电子,这一基组通过有效核势,进行标量相对论效应的修正,适合重金属尤其是贵金属团簇的计算。与全电子基组做对比,赝势基组得到的能量没有包括内层电子,因而,在同一体系中,前者得到的总能量要高很多。

本文所研究的体系中 Au 原子采用 19 价电子 Stuttgart 赝势基组,并引入了两个 f 型极化函数和一个 g 型极化函数(Stuttgart_rsc_1997_ecp+2flg($\alpha(f)=0.498$, $\alpha(f)=1.464$, $\alpha(g)=1.218$)), B、O、S、H 原子都采用 AUG-cc-pVTZ 基组,这些都是精度很高的基组。

2.5 与本论文相关的具体理论方法

量子化学原理只有实现程序化并借助性能日益强大的计算机才能成为普通研究者手中的实用工具。Gaussian 03 就是目前国际上公认的功能最为强大、使用最为广泛的量子化学标准程序库。这个程序涵盖了各种分子力学方法、半经验方法、从头计算方法及密度泛函理论等精度要求各不相同的计算程序,并配有 GaussView 图形输入输出软件。本论文所有计算工作都是使用 Gaussian 03 版本完成,所有图都是使用 GaussView 4.1 版本绘出。

Gaussian 03 程序可以计算和预测分子体系的各种化学和物理性质^[29],具体如下:分子和过渡态的能量和结构;振动频率和振动强度;IR 和 Raman 光谱;热力学性质;键能和反应能量的变化;反应途径设计;轨道分析;原子电荷;多重偶极矩;核磁共振(NMR)屏蔽常数及磁化率;圆二色谱;电子亲和能和电离势;极化率和超极化率;静电势和电子密度分布。

所处理的体系属于气相和液相,处于基态或激发态。Gaussian 03 程序可以处理如结构能量优化、取代加成反应、反应机理、势能面、活化能、光谱分析及芳香性等人们关心的各种问题。本论文只用到此程序很小一部分功能,下面逐一介绍:

2.5.1 结构优化和频率分析

结构优化是团簇性质研究的基础,频率分析是确认优化结构是否是势能面上的真正极小点,而最优结构的确定原则是在全空间搜索的基础上通过比较所有局域极小的相对能量高低来决定。本论文使用两种搜索异构体的工具,分别是 GEGA(the Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure)^[155]和 GXYZ^[156]工具,前者依据梯度遗传算法,后者是随机产生结构,两种程序都嵌入在 Gaussian 03 中。

结构优化(Fopt)与频率分析(Freq)通常使用相同的理论研究方法和基组来进行计算,其他的性质分析最好也使用相同的理论方法和基组。选择较高级的理论方法和较大的基组会得到相对精确的结构,但是也会消耗更多的计算资源,如 CPU 时间、内存和硬盘容量等,因此根据需求在计算精度与计算资源的消耗上进行合理取舍。在计算过程中须对计算体系的电荷和多重度进行仔细考虑。虽然体系的电荷和多重度(2S+1)(电子的自旋分布)是由所研究的体系本身决定,但是多重度的取值直接决定

即将所作的计算属于闭壳层(Closed Shell)还是开壳层(Open Shell), 而开壳层计算特别费时, 除非迫不得已, 通常避免开壳层计算, 或只对小体系进行。在对含有过渡元素的体系计算时, 因其自旋多重度通常比较高, 变化范围大, 所以必须特别关注多重度的选择和结果的相互比较。

2.5.2 轨道分析

轨道相互作用是决定体系性质与状态的主要方式之一, 对分子轨道的分析可使我们了解分子是组成、如何被稳定化合分子的一些特殊性质的起因等信息。在 Gaussian 03 程序中, “pop=feq”关键词是指在输出文件中打印从 LUMO+5 到 HOMO-5 这些分子轨道的轨道系数, “pop=full”关键词是指打印全分子轨道的轨道系数。保存检查点文件(*.chk), 使用 GaussView 软件就可以画出分子轨道的轮廓图, 从轨道的图形中也可以分析分子内的原子之间的轨道相互作用。在 GaussView 4.1 版本中, 可以通过检查点文件(*.chk)不仅可以画出分子轨道的轮廓, 而且还可以画出此轨道的等高线分布图, 使原子之间的轨道相互作用更加清晰可见。

2.5.2.1 自然键轨道分析^[157-159]

在任务栏中增加 POP=NBO 关键词, 可研究体系的自然轨道分析。Lowdin 课题小组于 1955 年首先提出自然轨道的概念, 随后 Weinhold 和 Reed 课题组对自然轨道理论加以扩展, 发展成一套完善的 NBO 理论。通过 NBO 分析我们可以找到分子中原子集居数和各种分子轨道类型等信息。包括自然集居数分析 NPA(Nature Population Analysis)、自然杂化轨道(NHO)理论分析和电子供体与受体(Donor-Acceptor)间键相互作用模型分析。在本篇论文中主要使用前两种理论分析。

自然集居数分析是得到自然原子轨道或分子键轨道中的电子占据数。此方法用于一般原子轨道基组中计算原子电荷及分子波函数的轨道布局数, 不同于传统的 Mulliken 布局分析, 能更好的描述有较高离子特征的化合物种的电子分布, 克服了 Mulliken 布局分析方法的弱点。在 NBO 理论中还给出关于杂化轨道理论分析, 即分子体系中各原子的杂化情况, 也就是给出成键各原子的原子轨道的 s、p 成分对相应分子轨道的贡献。

2.5.2.2 自然键定域轨道分析

在 NBO 关键词中加入 saveNLMOs, 即 POP=(reg,nboread,saveNLMOs), 输出文

件就会在 NBO 的分析结果中加上关于自然键定域轨道分析的结果。比如对 $B_2H_3^-$ 阴离子做三中心二电子定域轨道分析的计算。

输入文件:

```
%chk=B2H3-anion-C2v-B3LYP-3cbond.chk  chk 文件名, 这里保存的是定域轨道
#p B3LYP/aug-cc-pvtz Fopt Freq pop(reg, nboread, saveNLMOs) 方法及关键词
```

B2H3-anion-C2v Nature Localized Molecular Orbitals Calculation 名称

-1 1				体系电荷和多重度
5	0.000000	0.729252	-0.105733	体系坐标
5	0.000000	-0.729252	-0.105733	
1	0.000000	-1.905876	0.012112	
1	0.000000	1.905876	0.012112	
1	0.000000	0.000000	1.033110	

\$nbo 3cbond bndidx \$end 必须注明 3cbond

通过迭代优化，输出的优化结构具有图 2.1 所示的 C_{2v} 对称性:

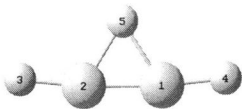


图 2.1 $B_2H_3^-$ 的优化结构

Fig.2.1 The optimized structure of $B_2H_3^-$

输出结果中对 $B_2H_3^-$ 的三中心二电子定域轨道分析:

		Occupancies		Lewis Structure			Low	High		
		Occ.					occ	occ		
Cycle	Thresh.	Lewis	Non-Lewis	CR	BD	3C	L	P(L)	(NL)	Dev
1(1)	1.90	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
2(2)	1.90	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17

3(1)	1.80	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
4(2)	1.80	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
5(1)	1.70	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
6(2)	1.70	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
7(1)	1.60	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
8(2)	1.60	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
9(1)	1.50	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
10(2)	1.50	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17
11(1)	1.90	13.96314	0.03686	2	4	1	0	0	0	0.17

(Occupancy) Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids

3. (1.99830) 3C (1) B 1 - B 2 - H 5

(27.33%) 0.5228* B 1 s(10.45%)p 8.55(89.32%)d 0.01(0.15%)f 0.01(0.08%)

-0.0001 0.3219 -0.0238 -0.0186 -0.0007
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.3410
0.0116 -0.0051 -0.0041 0.8797 -0.0535
0.0040 -0.0032 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 -0.0269 0.0030
-0.0067 -0.0117 -0.0033 0.0070 0.0098
0.0166 0.0118 -0.0078 -0.0030 0.0000
0.0000 -0.0056 0.0066 -0.0221 -0.0025
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0104
0.0025

(27.33%) 0.5228* B 2 s(10.45%)p 8.55(89.32%)d 0.01(0.15%)f 0.01(0.08%)

-0.0001	0.3219	-0.0238	-0.0186	-0.0007
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3410
-0.0116	0.0051	0.0041	0.8797	-0.0535
0.0040	-0.0032	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000	0.0000	0.0269	-0.0030
0.0067	-0.0117	-0.0033	0.0070	0.0098
0.0166	0.0118	-0.0078	-0.0030	0.0000
0.0000	0.0056	-0.0066	-0.0221	-0.0025
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0104
-0.0025				
(45.34%) 0.6734* H 5 s(99.24%)p 0.01(0.70%)d 0.00(0.05%)				
0.9962	-0.0008	-0.0005	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
-0.0803	0.0245	-0.0004	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0073
-0.0045	0.0212	0.0044		

根据输出结果,可知 $B_2H_3^-$ 结构存在一个 B-H-B 三中心二电子键,其轨道组成为 $\tau_{B-H-B}=0.52(sp^{8.55})_B+0.67(s)_H +0.52(sp^{8.55})_B$, 相对应的各原子贡献情况是 27%B+45%H+27%B。其中 H 原子只有 1s 轨道,全部做贡献; B 原子的价层轨道中, 2p 轨道占 89.32%, 而 2s 轨道占 10.45%。从而可知, $C_{2v} B_2H_3^-$ 的 B-H-B 桥键轨道的主要组成成分来自 H 原子的 1s 轨道和 B 原子的 2p 轨道。

利用保存的 chk 文件做 $B_2H_3^-$ 中 B-H-B 三中心二电子键的轨道图如下:



图 2.2 B-H-B 3c-2e 键的轨道图和等高线图

Fig.2.2 Orbital pictures and contour plots of B-H-B 3c-2e bond

2.5.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算

本文所研究的是阴离子基态结构失去一个电子变为中性分子的过程。在此过程中，阴离子失去电子和未失去之前的总能量之差称之为电子剥离能。采用和电离能相同的原理求得体系的绝热剥离能(Adiabatic Detachment Energy, ADE)和垂直剥离能(Vertical Detachment Energy, VDE)的理论结果。

分子电离后和电离前的总能量之差即为其电离能

$$I_p = E^+ - E \quad (2.20)$$

按单粒子近似，它等于从某个分子轨道上去掉一个电子需要花费的能量。对于闭壳层体系，通常用 Koopmans 定理来估计电离能。对于分子体系，如果失去的分子轨道主要是有 s 和 p 轨道组成，则 Koopmans 定理大体上成立。但如果失去电子的分子轨道主要由 d 原子轨道组成，则轨道能级 $\Delta E_{SCF} = E^+ - E$ 可能差别很大，因为电子重排相当大，不能忽略。对于开壳层分子，从开壳层中电离一个内壳层电子以后，余下的电子与未配对的外壳层电子发生耦合，导致态的多重性，Koopmans 定理就不再使用了，需要通过不同电子态的总能量减去基态分子总能量得到电离能。采用这种方法就得到垂直电离能和绝热电离能的理论结果。垂直电离能是用中性基态的稳定构型分别对中性基态和电离态的总能量用相同的方法计算得到的能量差；绝热电离能是分别对中性基态和电离态进行构型优化，在各自稳定构型的基础上分别对两种体系进行总能量的能量差。在计算过程中应采用相同的方法和基组对中性基态和电离态的总能量进行计算。

在本章中具体计算电子剥离能的方法为：阴离子基态激发单电子后到中性稳定结构所需要的能量为绝热剥离能 (ADE)。而保持阴离子几何结构不变垂直激发单电子所需要的能量为垂直剥离能 (VDE)。表达式如下：

$$ADE = E_{[A']} - E_{[A]} \quad (2.21)$$

$$VDE = E_{[A']} - E_{[A]}$$

式中，A'是指阴离子的基态结构；A 是指在阴离子基态结构的基础上，对其中性分子进行优化计算而得出中性稳定结构；A'是指在阴离子基态结构的基础上，对其中性分子进行单点计算，得出和阴离子基态结构一样的中性结构。

表 2.1: 在 B3LYP 方法下计算得到 $T_d B(BO)_4^-$ 的单电子的剥离能 ADEs/eV 和 VDEs/eV, 各激发态的极化强度表在圆括号里。

Table 2.1 Calculated One-Electron Detachment Energies ADEs/eV and VDEs/eV of $T_d B(BO)_4^-$ at B3LYP Levels with the Pole Strengths Indicated in Parentheses.

transition	B3LYP		
	B3LYP	OVGF (Full)	CCSD(T)
ADE $^2A' \leftarrow A_1$	6.79		6.94
VDE $^2T_2 \leftarrow ^1A_1$	7.32	7.99(0.89)	7.84
A $^2T_1 \leftarrow ^1A_1$		9.34(0.89)	
B $^2E \leftarrow ^1A_1$		9.60(0.89)	
C $^2T_2 \leftarrow ^1A_1$		9.95(0.89)	

在本章中我们还选择 OVGF(Outer Valence Green Function)关键词, 计算占据轨道的垂直电子剥离能^[160]。用这一方法得到从阴离子基态不同轨道激发单电子所需的一系列垂直剥离能(VDEs)。在文章中, 我们将用 OVGF 方法得到的第一激发能 (即从 HOMO 轨道激发单电子得到的 VDE 值), 与式 2.1 中得到的垂直剥离能做比较, 以检验计算结果的准确性。以 $B_5O_4^-$ 阴离子为例, 在 B3LYP//AUG-cc-PVTZ 方法下得到 ADEs 和 VDE 列于表 2.1。这一预测有待于未来光电子能谱实验验证。

第三章 硼氧团簇的结构和性质研究

3.1 引言

硼在周期表中与碳紧邻, 具有典型的缺电子性, 产生了独特的立体化学和丰富的材料化学, 形成的硼化物往往结构独特。研究发现硼化物因其独特的性质而广泛应用于高温半导体装置、超导体及纳米器件^[161-163]等, 进而引起了广大科研工作者的广泛关注。

硼氧化物(B_xO_y)是最重要的硼化合物之一, 因具有独特的物理和化学性质, 在现代材料中有着极为重要的地位和意义^[164]。近世纪来, 化学与物理领域的学者对硼氧团簇做了大量的理论和实验研究。实验方面, 科研工作者使用电子光谱^[78-83]、红外光谱^[165-167]、微波光谱^[73]、质谱^[68-73]和电子能谱^[84,85]等各种光谱对 BO , BO_2 , B_2O , B_2O_2 , B_2O_3 等硼氧小分子的基态及激发态做了深入细致的探讨, 使人们对这些小的硼氧团簇的几何结构、电子态、振动频率、电子亲和能及合成途径等有了比较清楚的认识。如 Anderson 及其合作者^[70-73]用质谱对硼团簇的氧化反应及 $B_nO_m^+$ 阳离子和 HF 、 H_2O 等小分子的反应做了大量实验研究。理论研究方面, 随着计算机技术的迅猛发展和理论方法的进步, 理论工作者用越来越精确的方法对这些小分子的基态和激发态的结构及性质进行广泛研究, 在验证了前人实验结果加深人们对硼氧团簇结构及性质认识的同时, 发现了许多新的结构, 并且对新结构的性质做出预测, 为实验室中该类材料制备与合成提供了大量的理论依据。如, 1993 年, Nemukhin^[111]在前人工作的基础上采用 $HF/6-31G^*$, $MP2/6-31G^*$ 和 $MP2/6-311G^{**}$ 方法, 对 BO , $B-O-B$, $O-B-B-O$, $B-O-B-O$, $O-B-B-O$ 等团簇结构和性质进行了详细分析, 总结出它们最佳的 Lewis 结构图, 提出硼氧化物结构中普遍存在着 $B=O$ 三键, $B-O$ 键的较强共价性, 这为后来硼氧体系的理论和实验研究提供了强有力的证据。2007 年, Sumpter 小组^[112]采用分子动力学技术结合平面波赝势密度泛函方法对十个原子以内的小硼团簇(B_n)和小硼氧团簇(B_xO , B_xO_2 , B_xO_3)的基态几何结构、电子态和热力学稳定性进行研究, 指出硼氧化物具有超强的热效应, 为后来硼化物燃料设计提供了非常重要的理论依据。2009 年, Nguyen 等人^[113]用精确的 $CCSD(T)$ 方法对中性 B_n , B_nO_m ($n=1-4$, $m=0-3$) 及阴离子的热力学性质(如生成焓, 键离解能, 绝热电离能, 垂直激发能和电

离能等)和电子态结构进行相关报道,并将理论计算结果与实验数据进行了详细比较,指出 B=O 键非常强,在团簇中会优先形成,从而很好的解释了小硼氧团簇的生长机理。

2005 年,李思殿课题小组在密度泛函(Density Functional Theory, DFT)水平上对 $C_n(BO)_n(n=3-7)^{[114]}$ 系列化合物的几何结构和电子性质进行研究,首次提出碳的硼羰基化合物(Carbon Boronyls)的概念,进一步诠释了 -BO 基团的稳定性,并将其定义为硼羰基,为含硼羰基的化合物的结构设计和性质研究提供了新思路。2006 年,该课题组将这些 $C_n(BO)_n(n=3-7)$ 芳香性硼羰基化合物作为配体引入过渡金属夹心化合物^[115],证明了硼羰基也可用于配位其它非金属及金属中心,形成一大类含硼羰基的新颖化合物。后来,李思殿和王来生等人合作,使用高分辨光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)及密度泛函和从头计算理论相结合的方法,先对 $[B=O]^-$ 和 $[O=B=O]^-$ 两种阴离子的振动分辨 PES 谱进行了详细分析,发现 -B=O 确实具有类似于 $-C\equiv N$ 的化学行为^[116];然后又确认了一系列新硼硼羰基团簇 $B_m(BO)_n$, 包括 $D_{\infty h}$ 对称性、直线构型的 $B(BO)_2^{0/-}$ 和 $B_2(BO)_2^{0/-2-}$ ^[168], D_{3h} 对称性、三角形构型的 $B(BO)_3^{0/-}$ ^[117], 总结出这些团簇有一个共同的结构特征,即所含的两个或三个硼氧基团 -BO(称 boronyl)^[87,102] 与 B_m ($m=1, 2$)核相连,论证了这种成键方式与众所周知的硼化氢分子 BH_2 , BH_3 , B_2H_2 的相似性,证明硼的硼氧化物和硼氢化物有类似关系,即 -BO 与 H 原子在形成硼的化合物时具有相似性,这与 Hoffmann 提出的等瓣相似性原理相一致^[47]。该成果为含硼羰基硼团簇的进一步研究开辟了新领域。2007 年 Zubarev 小组对金的硼羰基团簇 $Au_n(BO)(n=1-3)^{[169]}$ 的报道是对这一结论的做了有力地证实。

受此启发,本章主要对 B-O 二元团簇进行研究,内容分为两部分:第一部分,在 $B(BO)_n^{0/-}$ ($n=2-4$)一系列团簇中,以 $n=4$ 的 $B(BO)_4^{0/-}$ 团簇作为我们关注的重点。 $B_5O_4^{0/-}$ 是首次报道^[170] 的含有多于三个氧的硼氧团簇,但是与 $B(BO)_2^{0/-}$ 和 $B(BO)_3^{0/-}$ 团簇不同的是, $B_5O_4^{0/-}$ 阴离子在硼氧团簇的质谱中能够观察到,在 266nm 和 199nm 的光电子能谱却无法观察到。基于此,我们认为 $B(BO)_4^{0/-}$ 团簇仍然是值得研究的,主要从以下几方面入手:① $B(BO)_4^{0/-}$ 团簇的基态结构是否含有四个硼羰基即 BO 基团;② $B(BO)_4^{0/-}$ 的基态构型是否和 BH_4^- 类似;③ $B(BO)_4^{0/-}$ 和 $B(BO)_2^{0/-}$, $B(BO)_3^{0/-}$ 在几何构型方面存在怎样的关系。我们借助密度泛函方法(DFT)和波函数理论确定了 $B(BO)_4^{0/-}$ 的基态结构,并从轨道上分析 $B(BO)_4^{0/-}$ 团簇与 BH_4^- 的类似性,对 $B(BO)_4^{0/-}$ 和 $B(BO)_2^{0/-}$, $B(BO)_3^{0/-}$ 基态构型的基态构型的关系做了详细讨论,最后基于对几个激发态的相

关理论计算,对光电子能谱做了预测。另外,对得到的最稳定的硼碳基团簇阴离子引入碱金属形成中性“盐”分子的结构和稳定性进行了探讨,为硼碳基晶体材料的进一步研究做准备。第二部分,主要是对以 $B_2O_4^-$ 阴离子为代表的富氧硼氧团簇做了有意义的探索。在硼氧二元团簇中,富硼体系(即团簇中 B 原子个数大于 O 原子个数)已经有了很丰富的研究和文献报道,但是对富氧体系(即团簇中 O 原子个数大于 B 原子个数)的研究却很少。为了丰富和完善硼氧二元团簇相关知识,本章还对富氧的硼氧团簇 $B_2O_4^{-/0}$, $B_3O_4^{-/0}$, $B_3O_5^{-/0}$ 和 $B_3O_6^{-/0}$ 做了初步研究,主要对阴离子和中性分子体系的结构进行探索,寻找结构组成的特点和规律。同时,计算了 $B_2O_4^-$ 阴离子基态结构的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs),并对光电子能谱图做了理论预测。

3.2 计算方法

本章所研究的体系均采用手工搭建和 GEGA (the Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure)^[171] 程序搜索相结合的方式得到大量异构体;然后,用 B3LYP/6-31g 方法计算筛选得到一些比较稳定的异构体,接下来对筛选出的较稳定异构体采用 B3LYP^[153]、MP2(Full)^[172] 两种方法和 Dunning's 相关一致基组 (AUG-cc-pVTZ)^[173] 进行结构优化、频率分析和自然轨道分析。对中性“盐” B_5O_4Li 也采用相同的方法和基组进行计算。图 3.1 是对称性都为 T_d 的 $B(BO)_4^-$ (1A_1), $C(BO)_4$ (1A_1) 和 BH_4^- (1A_1) 的基态结构。图 3.2 给出了 $B(BO)_4^-$ 阴离子 8 个异构体,主要包含能量相对较低和具有特殊结构的异构体。图 3.3 分别列出了 $T_d B(BO)_4^-$ 和 $T_d BH_4^-$ 的四个分子轨道图。图 3.4 是对称性分别为 C_s 和 C_{2v} 的等能量 $B(BO)_4$ 分子结构图。图 3.5 为 B_5O_4 中性分子的 8 个能量相对较低异构体。图 3.6 是中性“盐” B_5O_4Li 的三个异构体。基于优化结果,在 B3LYP、MP2(Full)和 CCSD(T)^[35] 水平上计算 $B_5O_4^-$ 阴离子的绝热剥离能(ADE)和垂直剥离能(VDE)。同时,用 OVGF(Full)^[36] 方法对阴离子基态结构从不同轨道激发单电子所需较低能量的激发态的垂直剥离能(VDEs)进行计算。计算所得 $T_d B(BO)_4^-$, $T_d C(BO)_4$, $C_s B(BO)_4$ 和 $C_{2v} B(BO)_4$ 的电子结构和振动频率等性质总结在表格 3.1 中, $T_d B(BO)_4^-$ 的 ADEs 和 VDEs 值列于表 3.2。 $B_5O_4^-$ 阴离子和 B_5O_4Li 中性分子的结构参数和各原子的原子电荷 $q_X/|e|$ 列于表 3.3。第二章中,采用类似的方法和基组对富氧的硼氧团簇 $B_2O_4^{-/0}$, $B_3O_4^{-/0}$, $B_3O_5^{-/0}$ 和 $B_3O_6^{-/0}$ 进行研究。 $B_2O_4^-$, $B_3O_4^-$, $B_3O_5^-$ 和 $B_3O_6^-$ 阴离子和 B_2O_4 , B_3O_4 , B_3O_5 和 B_3O_6 中性分子的能量相对较低的异构体

结构分别列于图 3.7 和图 3.8。B₂O₄⁻阴离子的剥离能总结在表 3.4 中。

3.3 结果与讨论

3.3.1 富硼体系：B₅O₄^{-/0} 的结构和稳定性研究

3.3.1.1 阴离子几何结构和自然键轨道(NBO)分析

从图 3.1 和 3.2 可以看出, B(BO)₄⁻ (1)的对称性为 *T_d*, 电子态为 ¹A₁ 是 B₅O₄⁻阴离子的基态结构, 其构型是一个完美的正四面体, 四个硼羰基(BO)做为端基与中心硼相连, 且 BO 基团的 B 与中心 B 之间是单键。由图 3.1 所列出的相关数据可以看出, 用 B3LYP 和 MP2(Full)方法计算得到 B₅O₄⁻阴离子结构的键长非常接近, 相对能量也近似。因此, 在下面的讨论中主要关注 B3LYP 的结果。

通过广泛研究表明, 以 B 为中心, 四个完全一样的硼羰基与之相连的正四面体结构 *T_d* B(BO)₄⁻ (1)是 B₅O₄⁻的全局极小结构, 在能量上它比其它的二维或三维异构体 (4-11)低至少 1.85 eV。最近 Das 小组发表关于 Al₅O₄⁻的结构和稳定性研究^[39], 指出 Al₅O₄⁻的基态结构是以 Al 为中心的平面四配位构型, 且对称性为 *D_{4h}*。对于与之构型相类似的 B₅O₄⁻阴离子异构体(11), 我们也进行了模拟计算, 计算结果表明对称性为 *D_{4h}* 的硼的平面四配位结构很不稳定, 除了有六个虚频之外, 能量比正四面体的基态结构(1)高大约 12.8 eV。硼羰基(-BO)作为桥基, 对称性为 *C_s*, 电子态为 ¹A' 的 B₅O₄⁻阴离子结构(6)是一个特殊的异构体, 计算表明它有一个虚频(-154i cm⁻¹), 通过势能表面扫描发现这个结构是 *T_d* B(BO)₄⁻ (1)和 *C_s* B₅O₄⁻ (5)的过渡态, 即由结构(1)转化为结构(5)的过程中要发生一个-BO 基团转移。

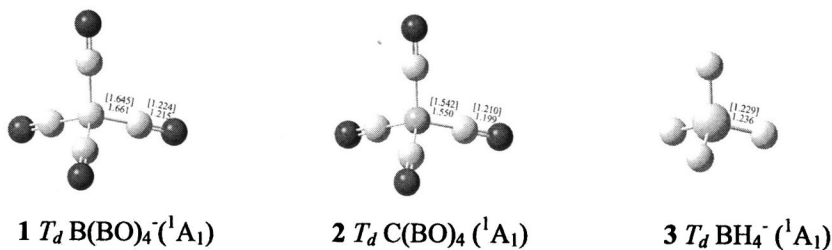


图 3.1. *T_d* B(BO)₄⁻, *T_d* C(BO)₄ 和 *T_d* BH₄⁻ 的基态结构; 标出的键长(Å)分别在 B3LYP 和 MP2 水平下计算所得。

Fig 3.1 Ground-state structures of *T_d* B(BO)₄⁻ anion compared with those of *T_d* C(BO)₄ and *T_d* BH₄⁻ with bond lengths indicated at both B3LYP and [MP2] levels in angstroms.

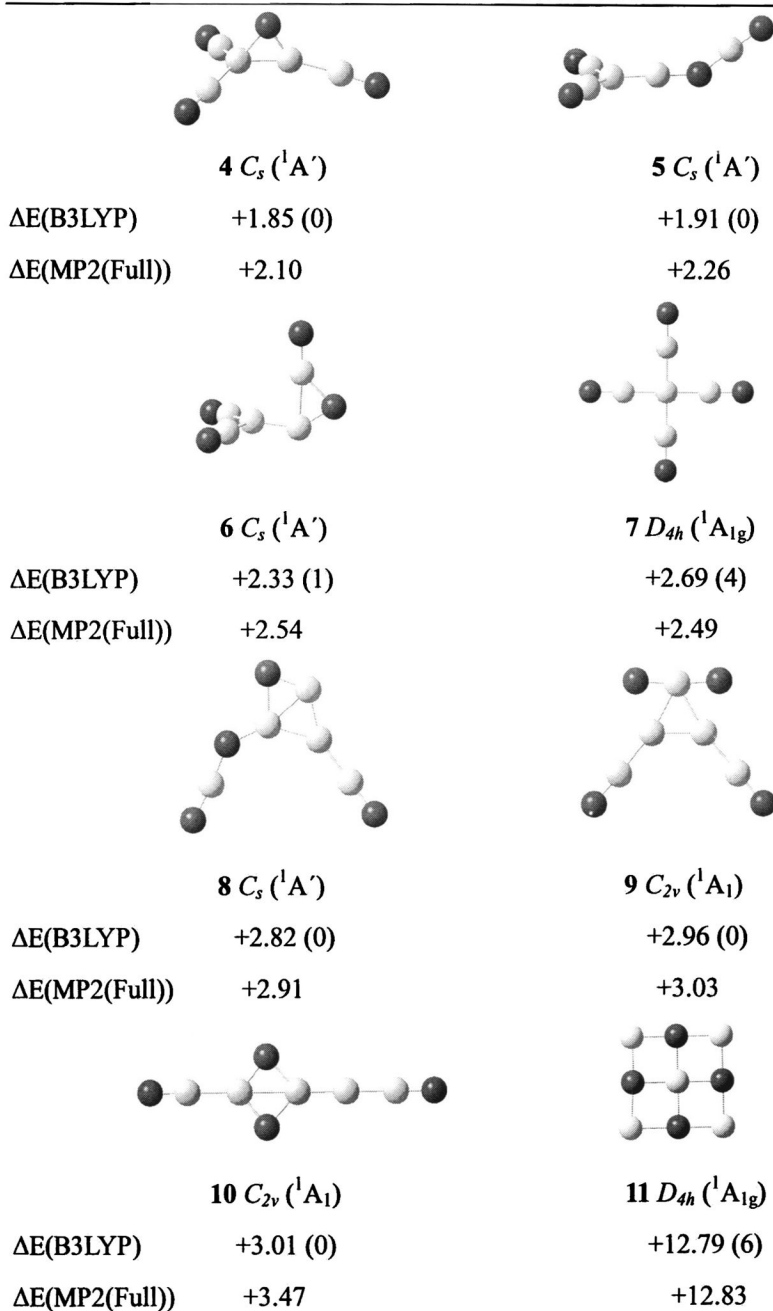


图 3.2. B3LYP 方法优化得到的 B_5O_4^- 阴离子异构体; 标出的能量分别为在 B3LYP 和 MP2(Full)水平下计算所得能量与基态 $T_d \text{B(BO)}_4^- (1)$ 能量的相对值(eV) (圆括号里的数字表示在 B3LYP 方法下计算结构所得的虚频的个数)。

Fig. 3.2 Low-lying isomers of B_5O_4^- anion at B3LYP and MP2(Full) levels with energies relative to $T_d \text{B(BO)}_4^- (1)$ indicated in eV. The numbers in parentheses represent the numbers of imaginary frequencies for each optimized structure at B3LYP.

表格 3.1. 表中列出数据为 $T_d B(BO)_4^-$, $T_d C(BO)_4$, $C_s B(BO)_4$ 和 $C_{2v} B(BO)_4$ 的中心 X 原子的原子电荷($q_X/|e|$)、中心原子的总键级, 中心原子和邻近 B 原子间的键级(WBI_{X-B})及 B=O 双键的键级($WBI_{B=O}$)和分子的振动频率(cm^{-1}) (所列数据均由 B3LYP 方法计算所得)

Table 3.1 Calculated Natural Atomic Charges ($q_X/|e|$) and Total Wiberg Bond Indexes (WBI_X) of the Central X Atoms, Bond Orders between X and Surrounding B Atoms (WBI_{X-B}), Bond Orders of the B=O Double Bonds ($WBI_{B=O}$), and Vibrational Frequencies (cm^{-1}) of $T_d B(BO)_4^-$, $T_d C(BO)_4$, $C_s B(BO)_4$, and $C_{2v} B(BO)_4$ at B3LYP level.

	State	q_X	WBI_X	WBI_{X-B}	$WBI_{B=O}$	Vibrational Frequency
1.	$T_d \ ^1A_1$	-1.60	3.90	0.96	1.80	79(e),102(t ₂),370(t ₁),401(a ₁),476
	$B(BO)_4^-$					(t ₂),558(e),888(t ₂),1922(t ₂),1938
						(a ₁)
2.	$T_d \ ^1A_1$	-1.56	3.39	0.81	2.71	86(e),115(t ₂),359(t ₁),489(a ₁),509
	$C(BO)_4$					(t ₂),563(e),985(t ₂),2038(t ₂),2063
						(a ₁)
12.	$C_s \ ^2A'$	-0.84	3.30	1.00	1.89	27(a''),34(a'),73(a''),79(a'),122
	$B(BO)_4$			1.26	1.91	(a'),330(a'),344(a''),347(a''),389(a'),
						464(a'),468(a''),474(a'),498(a''),506(a'
						),796(a'),952
						(a''), 1113(a'),1690(a'),1968
						(a'),1969(a''),2108(a')
13.	$C_{2v} \ ^2B_1$	-0.84	3.30	1.00	1.89	-26i(b ₁),24(b ₂),67(b ₂),78(a ₁),115
	$B(BO)_4$			1.26	1.90	(b ₁),323(b ₁),343(b ₂),347(a ₂),384
						(a ₁),453(b ₁),467(b ₂),470(a ₁),493
						(b ₂),505(b ₁),790(a ₁),952(b ₂),1120(a ₁),
						1706(a ₁),1967(a ₁),1969(b ₂),
						2112(a ₁)

通过自然键轨道(NBO)分析, 基态 $T_d B(BO)_4^-$ (1)中四个硼羰基-BO 和中心 B 是

以 σ 单重键相连, B-B 键长是 1.66 Å, B-O 键长是 1.22 Å。B-B 和 B-O 的 Wiberg 键级分别是 0.96 和 1.80。中心 B 的总键级是 3.90, 原子电荷是 -1.60 |e|, 符合八隅体规则(the octet rule)。

用 C 原子取代 $B_5O_4^-$ 基态结构的中心 B, 得到与它电子数相等的中性分子 $C(BO)_4$ (2), 我们称之为碳的四硼羰基化物(carbon tetraboronyl)。在同一理论水平下对对称性为 T_d 的结构进行相关计算, 所得 C-B 键长为 1.55 Å, B-O 键长为 1.20 Å, 通过 NBO 分析, 发现中心 C 的总键级是 3.39, 原子电荷是 -1.56 |e|。对比结构(1)和结构(2)发现, 其相似之处在于在结构(1)中, 中心 B 带负电荷, 结构(2)中, 中心 C 也同样带有负电荷; 同时, 还有一点值得引起注意, 在结构(1)和(2)中 B=O 的键长在 1.20~1.23 Å 范围之内, 与 BO 自由基的键长 1.20 Å 非常接近, 这个数值也与 $D_{\infty h} B(BO)_2^{0/-}$ 、 $D_{3h} B(BO)_3^{0/-}$ 和 $D_{\infty h} B_2(BO)_2^{-/2-}$ 的硼羰基 B=O 键长($r_{B-O}=1.20\sim1.24$ Å)非常接近, 表明在结构(1)和结构(2)中, B=O 基团可以作为一个整体存在。事实上, $T_d B(BO)_4^-$ (1)和 $T_d C(BO)_4$ (2)结构稳定性源于四个活跃的硼羰基(BO 基团)和中心 B 或中心 C 的三个 sp^3 杂化轨道相互成键作用。

3.3.1.2 $B_5O_4^-$ 阴离子的轨道分析

为了进一步了解 $T_d B(BO)_4^-$ (1)阴离子结构的化学成键特点及稳定性, 我们对 $T_d B(BO)_4^-$ (1)和 $T_d BH_4^-$ (3)分子的分子轨道进行分析, 如图 3.3 分别列出了 $T_d B(BO)_4^-$ (1)和 $T_d BH_4^-$ (3)的 4 个 σ 分子轨道。

由图 3.3 可以发现, $T_d B(BO)_4^-$ (1)和 $T_d BH_4^-$ (3)有非常类似的成键方式: 中心 B 的四个 sp^3 杂化轨道与四个 σ -自由基(自由基在结构 1 中是指 BO, 在结构 3 中是指 H)作用, 形成四个分子轨道, 其中前三个是三重简并轨道, 也是最高占据轨道(HOMOs), 轨道的对称性都是 t_2 , 另外一个分子轨道的对称性为 a_1 (在结构(1)中是指 HOMO-6, 在分子(3)中是指 HOMO-1)。 $T_d C(BO)_4$ (2)具有和 $T_d B(BO)_4^-$ (1)相类似的分子轨道。正是由于四个分子轨道形成四个完全等价的 σ 单重键并与中心 B 成键, 形成了这些对称性为 T_d 的稳定结构。同时, 在同一理论水平下得到: $T_d B(BO)_4^-$ 结构中心 B 的价轨道电子占据情况是 $2s^{1.00}2p^{3.59}$, $T_d C(BO)_4$ 结构中心 C 的占据情况是 $2s^{1.26}2p^{4.28}$, $T_d BH_4^-$ 中中心 B 的占据情况是 $2s^{0.89}2p^{2.82}$, 对比经典甲烷分子 CH_4 中心 C 的占据情况($2s^{1.16}2p^{3.65}$), 不难看出这些结构的类似性。 $T_d B(BO)_4^-$ 的所有其它价分子轨道都属于和 BO 基团有关的局域轨道, 这里将不再详细讨论。

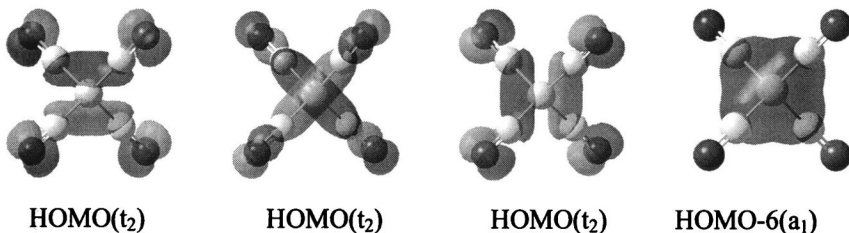
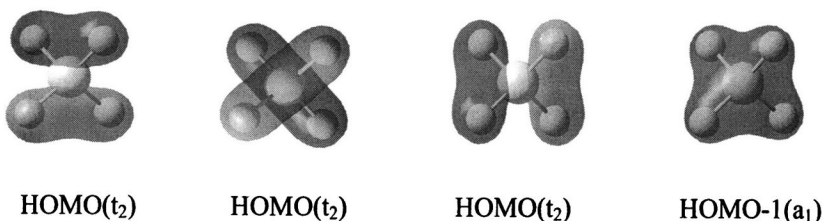
$T_d B(BO)_4^-$

 $T_d BH_4^-$


图 3.3 B3LYP 方法优化得到 $T_d B(BO)_4^- (^1A_1)$ 和 $T_d BH_4^- (^1A_1)$ 的四个 σ 分子轨道

Fig.3.3 Comparison of the four MOs responsible for the four tetrahedral σ -bonds in $T_d B(BO)_4^- (^1A_1)$ and $T_d BH_4^- (^1A_1)$ at B3LYP.

3.3.1.3 B_5O_4 分子几何结构和自然键轨道(NBO)分析

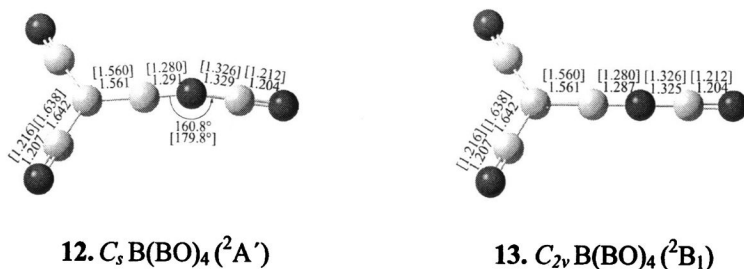


图 3.4. 基态结构 $C_s B(BO)_4$ (12, $^2A'$) 和等能量异构体 $C_{2v} B(BO)_4$ (13, 2B_1)

Fig. 3.4 Ground-state structure of $C_s B(BO)_4$ (12, $^2A'$) compared with its almost isoenergetic isomer of $C_{2v} B(BO)_4$ (13, 2B_1).

图 3.4 给出了两个非常有意思的结构, 计算结果表明, B_5O_4 中性分子的基态结构是包含一个稍微有点弯曲的 B-O-B 键, 近似于平面, 对称性为 C_s 的结构(12, $^2A'$)。在 B3LYP 优化下得到完美平面结构的 $C_{2v} B(BO)_4$ (13, 2B_1) 在 $-26i \text{ cm}^{-1}$ 处有一个小虚

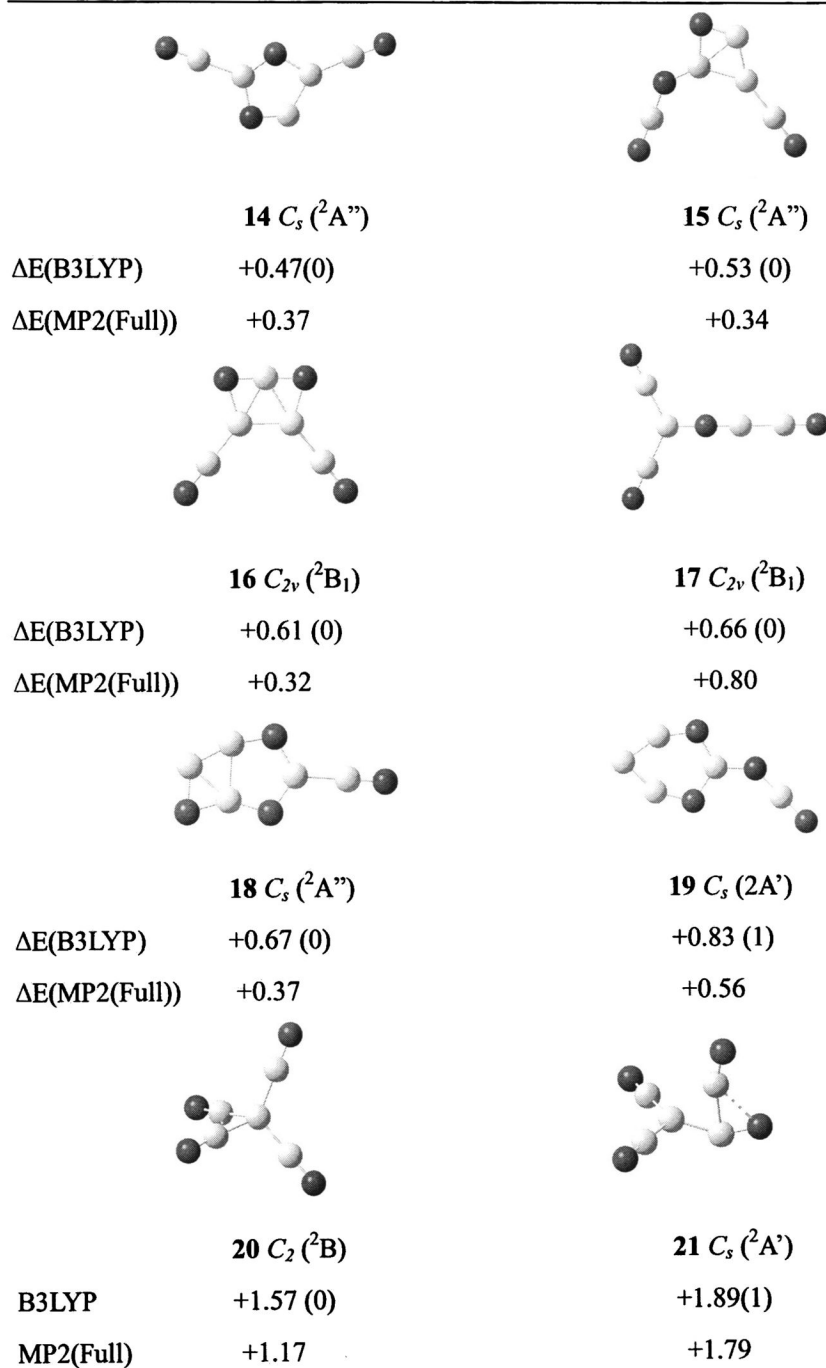


图 3.5. B3LYP 方法优化得到的 B_5O_4 中性分子异构体; 标出的能量分别为在 B3LYP 和 MP2(Full) 水平下计算所得能量与基态 B_5O_4 (12) 能量的相对值(eV)(圆括号里的数字表示虚频的个数)。

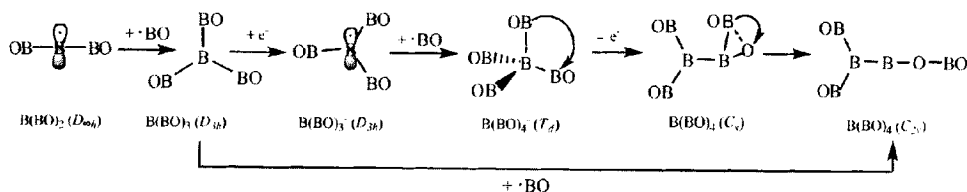
Fig. 3.5 Low-lying isomers of B_5O_4 neutral at B3LYP and MP2(Full) levels with energies relative to C_s $B(BO)_4^-$ (12) indicated in eV. The numbers in parentheses represent the numbers of imaginary frequencies for each isomer optimized at B3LYP.

频, 所以是一个过渡态, 而且在能量上无论用 B3LYP, MP2, 还是 CCSD(T)方法, C_{2v} (13)结构比 C_s (12)结构只高大约 0.003 eV。计算所得(12)和(13)结构的键参数和电子性质都一样(如图 3.4 和表 3.1), 这样的结构在实验上是被认为无法区分的。NBO 分析 B_5O_4 的基态结构(12), 发现稍微脱离平面的 B-O-B 桥键, B-O、O-B 键长分别为 $r_{B-O}=1.29 \text{ \AA}$, $r_{O-B}=1.33 \text{ \AA}$, 对应的键级为 0.96 和 0.82, 是典型的单键。其它三个作为端基的硼羰基(-BO)是典型的双键, 键长在 1.20~1.22 $\text{\AA}$ 之间, 键级在 1.89~1.90 之间。

图 3.5 是 8 个最低能量的 B_5O_4 中性分子异构体。其中编号为(21)的异构体比较特殊, 值得关注。它的对称性为 C_s , 电子态为 $^2A'$, 有一个 $-296i \text{ cm}^{-1}$ 的振动虚频, 这个结构在几何构型上与图 3.2 的阴离子异构体(6)相似, 它们都包含一个桥硼羰基。研究发现它是 $T_d B(BO)_4^-$ (1)和 $C_s B(BO)_4$ (12)之间的过渡态结构。基于此, 我们设想了一个从阴离子基态结构 $T_d B(BO)_4^-$ (1)到中性分子 $C_s B(BO)_4$ (12)基态结构的变化过程: $T_d B(BO)_4^-$ (1) $\rightarrow$ $T_d B(BO)_4$ (1) $\rightarrow$ $C_s B(BO)_4$ (21) $\rightarrow$ $C_s B(BO)_4$ (12)。接下来将对过程展开讨论。

3.3.1.4 $B(BO)_4^{0/-}$ 结构的形成机理预测

SCHEME 3.1



对 B_5O_4 阴离子及中性分子的几何结构、分子轨道及自然键轨道分析表明了 $B_5O_4^-$ 阴离子的基态结构是一个与 BH_4^- 结构类似的完美四面体, 电子态为 1A_1 , 对称性为 T_d ; B_5O_4 中性分子的基态和阴离子则不同, 为其中一个 -BO 基团稍微脱离平面, 对称性为 C_s 的结构(分子结构见图 3.1 和 3.4)。图解 3.1 为我们设计的从 $D_{\infty h} B(BO)_2$, $D_{3h} B(BO)_3$ 和 $D_{3h} B(BO)_3$ 到 $T_d B(BO)_4^-$ 和 $C_s B(BO)_4$ 变化过程。

从图解 3.1 中可以很明确的看到 $B(BO)_n$ ($n=2-4$) 一系列团簇中, 随着 -BO 的增多, 含有硼羰基的硼团簇是如何增长的: 硼羰基(-BO)的 HOMO 轨道是单占据的 σ 轨道, 主要成分是 B 的 2s, $D_{\infty h} B(BO)_2$ 的 HOMO 轨道是单占据的 π_u 轨道, 主要是由 B 的 2p_z 组成, 两个轨道相互作用形成了 $D_{3h} B(BO)_3$ 。而四面体 $T_d B(BO)_4^-$ 的形成分两步,

首先是 D_{3h} $B(BO)_3$ 接受了一个电子形成阴离子, 即 D_{3h} $B(BO)_3^-$, 其 HOMO 轨道是单占据的 π 轨道, 对称性表示为 a'' , 主要成分是 B 的 $2p_z$; 然后 D_{3h} $B(BO)_3^-$ 与第四个硼氧基(-BO)的单占据 HOMO 轨道相互作用, 使其形成稳定的 T_d 结构。当 $B(BO)_4^-$ 失去一个电子变成中性分子时, 分子内的 -BO 基团发生了转移, 使结构由 T_d 对称性变为 C_s 对称性, 在这个变化过程中有一个 -BO 基团与中心 B 断开, 形成 -O- 桥氧, 作为过渡态, (见图 3.5 中的结构(21))。根据分子轨道理论, 以 sp^2 杂化的 B 为中心的 D_{3h} $B(BO)_3$ ($^1A_1'$) 没有单占据轨道, 所以第四个 -BO 基无法与其形成第四 σ 轨道, 相反包含三个 -BO 端基和一个 -O- 桥氧的结构 C_s (12) 是最稳定的中性结构。

3.3.1.5 振动频率和剥离能

振动频率分析不仅可以帮助确认优化结构是否是势能面上的真正极小点, 而且有助于从简正模式上定性地了解分子结构。从表 3.1 的数据可以看出, 在 T_d $B(BO)_4^-$ (1) 结构中, 1922 cm^{-1} (t_2) 对应于 B=O 的非对称性伸缩振动, 1938 cm^{-1} (a_1) 对应于 B=O 的对称性伸缩振动。有趣的是, 在 C_s $B(BO)_4$ (12) 结构中 B=O 的对称性和非对称性振动劈裂成三种 B=O 的伸缩振动模式和一个 B-O-B 的伸缩振动模式, 分别在 2018 cm^{-1} (a')、 1969 cm^{-1} (a'')、 1968 cm^{-1} (a') 和 1690 cm^{-1} (a')。B₅O₄ 中性分子对称性分别为 C_s 和 C_{2v} 的两种等能量异构体(12)和(13)有相同的振动频率, 分别是 2112 cm^{-1} (a_1), 1969 cm^{-1} (b_2), 1967 cm^{-1} (a_1) 和 1706 cm^{-1} (a_1), 更好的证明的了这两种结构在实验上是不可区分的。希望与 B=O 相关的这些特征性的振动频率在将来的红外光谱(IR)实验或光电子能谱(PES)测量中可以观察到。对阴离子不同轨道激发单电子的计算得到一系列电子剥离能可用于光电子能谱的预测。由表 3.2 列出数据知, 在 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算的 ADE 为 6.94 eV , VDE 为 7.84 eV ; 用 CCSD(T)/MP2 方法下计算的 ADE 和 VDE 值分别为 6.94 eV 和 7.85 eV , 非常相近; MP2(Full)和 OVGF(Full)方法计算的 ADE 和 VDE 值与 CCSD(T)的也非常接近; 但是, 用 B3LYP 方法计算 VDE 值则差别比较大, 为 7.32 eV 。计算所得 T_d $B(BO)_4^-$ 的电子剥离能比较高, 意味着中性 $B(BO)_4$ 分子在能量上比 $B(BO)_4^-$ 阴离子高很多, 同时, ADE 和 VDE 的差值($0.53\sim 0.90\text{ eV}$), 对应于 T_d $B(BO)_4^-$ 阴离子(1)构型向与阴离子基态结构相近的 C_2 中性分子(20)构型的变更。OVGF 方法计算结果显示, 对阴离子基态不同轨道激发单电子所需的能量, 即第一(2T_1), 第二(2E), 和第三(2T_2)激发态的 VDEs 值分别为 9.3 , 9.6 和 10.0 eV , 而且, 这些电子解离过程中最高的极化强度均约为 0.89 , 说明在 B₅O₄^{0/-} 团簇中多组态效应是不起主要作用的, 可以忽略不计。

表 3.2: 在不同理论水平下计算得到 $T_d B(BO)_4^-$ 的单电子的剥离能 ADEs/eV 和 VDEs/eV, 各激发态的极化强度表在圆括号里。

Table 3.2 Calculated One-Electron Detachment Energies ADEs/eV and VDEs/eV of $T_d B(BO)_4^-$ at Various Theoretical Levels with the Pole Strengths Indicated in Parentheses

transition	B3LYP	B3LYP		MP2(Full)		
		OVGF	CCSD(T)	MP2	OVGF	CCSD(T)
		(Full)		(Full)	(Full)	
ADE $^2A' \leftarrow A_1$	6.79		6.94	6.87		6.94
VDE $^2T_2 \leftarrow ^1A_1$	7.32	7.99(0.89)	7.84	7.76	8.03(0.89)	7.85
A $^2T_1 \leftarrow ^1A_1$		9.34(0.89)			9.28(0.89)	
B $^2E \leftarrow ^1A_1$		9.60(0.89)			9.56(0.89)	
C $^2T_2 \leftarrow ^1A_1$		9.95(0.89)			9.95(0.90)	

3.3.1.6 B_5O_4Li 的结构探索

含碱金属的硼羰基化合物—三硼酸锂晶体是我国于20世纪80年代首先研制成功的,具有非线性光学系数大、激光损伤阈值高的突出优点,是优秀的激光频率转换晶体材料,在国际上引起了很大的反响^[176]。研究证明碱金属阳离子特别是锂离子可以和某些阴离子团簇结合形成中性化合物^[177],硼羰基团簇阴离子是否可以通过与碱金属离子结合形成较为稳定的化合物?论文该部分基于前面对 $T_d B(BO)_4^-$ (1)阴离子稳定的结构的分析,对上述两问题进行了探索。

在前面小节中,从化学键分析等各方面已经证明 $T_d B(BO)_4^-$ (1)阴离子是非常稳定的结构。正是由于这个结构具有高对称性和强稳定性,认为和 $Al_5O_4^-$ 一样具备作为“超原子”(Superatom)的条件^[178]。

首先,我们根据 $T_d B(BO)_4^-$ (1)的结构特征设计了三种中性“盐” B_5O_4Li 分子,分别将Li原子作为桥基连接两个BO端基的 C_{2v} B_5O_4Li (22)、将Li原子作为端基和一个BO端基相连的 C_{3v} B_5O_4Li (23)和将Li原子放在三个BO端基中心的 C_{3v} B_5O_4Li (24),如图3.6。计算结果表明,在B3LYP方法下,这三个结构都没有虚频,说明它们都是极小结构;Li原子作为桥基的 C_{2v} B_5O_4Li (22)结构能量最低,比其它结构分别低0.53 eV和0.44 eV,因此 C_{2v} B_5O_4Li (22)是这个体系中最稳定的结构。

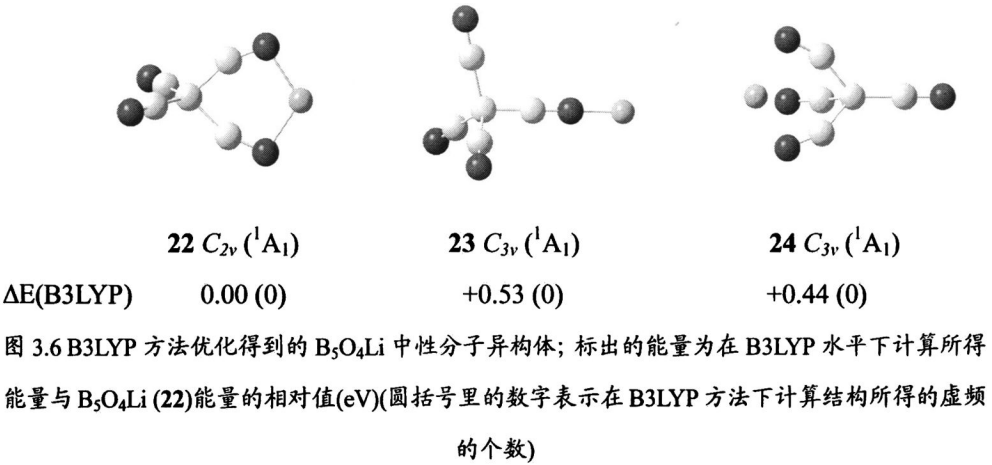


Fig 3.6 Low-lying isomers of $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ neutral at B3LYP levels with energies relative to $\text{B}(\text{BO})_4\text{Li}$ (22) indicated in eV. The numbers in parentheses represent the numbers of imaginary frequencies for each isomer optimized at B3LYP.

表3.3 B_5O_4^- 阴离子和 $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ 中性分子的结构参数和各原子的原子电荷 $q_X/|e|$ (B_c 指结构中的中心B原子)

Table 3.3 Calculated Natural Atomic Charges ($q_X/|e|$) and Structure parameters of B_5O_4^- anion and $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ neutral (B_c is the central B atom).

Parameters	$\text{B}_5\text{O}_4^-(1)$	$\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ (22)	$\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ (23)	$\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ (24)
Bond lengths (Å)				
$B_c\text{-B}/B_c\text{-B}'$	1.659	1.657/1.654	1.660/1.623	1.665/1.643
$B\text{-O}/B'\text{-O}$	1.214	1.207/1.230	1.209/1.237	1.223/1.206
Bond Angles (°)				
$B\text{-}B_c\text{-}B/B'\text{-}B_c\text{-}B'$	109.5	116.0/85.3	112.2/106.6	88.8/126.1
$q_X/ e $				
B_c	-1.60	-1.52	-1.60	-1.43
B/B'	1.01	1.05/0.99	1.17/1.00	0.98/0.99
O	-0.86	-0.97/-0.80	-1.12/-0.82	-0.79/-0.89
Li	NA	0.97	0.99	0.96

由图3.6所示的结构结合表3.3数据不难看出，由于Li原子位置不同，导致 $\text{B}(\text{BO})_4^-$

结构发生了不同的变形,不再保持 T_d 高对称性,但是令人感到有意思的是,裸 $B_5O_4^-$ 阴离子和 B_5O_4Li 分子在结构参数和各原子的原子电荷上并没有发生很大变化。例如, B_c-B 和 $B-O$ 键长在裸离子和中性盐之间最大差值分别为 $0.04\text{ \AA}$ 和 $0.02\text{ \AA}$;键角 $B-B_c-B$ 最大差值是 24° ,这是由于Li原子放在三个 $-BO$ 端面中心完全破坏了 $B(BO)_4^-$ 阴离子的 T_d 构型,而 C_{3v} B_5O_4Li (23)结构键角只相差 3° 。通过NBO分析发现,所有中性盐 B_5O_4Li 中Li原子的电荷为 $+0.99|e|$,清楚的表明碱金属Li原子失去一个电子,同时也说明了在 B_5O_4Li 分子中, B_5O_4 这个基团和裸 T_d $B(BO)_4^-$ (1)阴离子的原子电荷上没有因为Li原子的加入而发生很大变化。这就意味着Li原子失去的一个电子被 B_5O_4 得到,即 B_5O_4Li 可以看成是由 Li^+ 阳离子和 $B_5O_4^-$ 阴离子两部分组成的“二元盐”。基于以上分析结果,表明 $B_5O_4^-$ 阴离子无论是电子结构还是几何结构都可以作为一个整体存在(即超原子),并且可以和金属锂离子结合生成盐。

碱金属盐有一个特点就是偶极矩值比较大。例如气态下的LiCl、NaCl和KCl的偶极矩分别为7D、9D和10D。在 B_5O_4Li 体系中, C_{2v} B_5O_4Li (22)、 C_{3v} B_5O_4Li (23)和 C_{3v} B_5O_4Li (24)的偶极矩分别为9D、17D和5D。在这些分子中偶极矢量的方向是从阴离子团簇中心指向阳离子,和LiCl、NaCl、KCl的偶极矢量方向相似。该结果再次证明 B_5O_4Li 分子类似于含有双原子离子的分子。

希望该研究结果在不久的将来,对 B_5O_4Li 中性分子晶体结构材料的制备和应用会有一定的借鉴作用。

3.3.2 富氧体系: $B_nO_m^{-n}$ ($n=2, 3$; $m=4\sim 6$; $n<m$)的结构和稳定性研究

3.3.2.1 $B_2O_4^-$ 、 $B_3O_4^-$ 、 $B_3O_5^-$ 和 $B_3O_6^-$ 的结构和稳定性

图3.7列出了 $B_2O_4^-$ 、 $B_3O_4^-$ 、 $B_3O_5^-$ 和 $B_3O_6^-$ 阴离子体系中能量比较低的异构体结构。从图3.7a中可以看出, $B_2O_4^-$ (25)是这个体系中能量最低的结构,它的对称性较高为 D_{2h} ,电子态为 $^2B_{3g}$ 。此结构可以看成是由两个O原子作为桥基被共用的两个 BO_3 结构单元组成。构型中B原子发生 sp^2 杂化,分别与两个桥氧原子和一个端基氧原子相连。在B3LYP方法下,它比其它异构体至少低 0.14 eV ,但在CCSD(T)/B3LYP方法下,它与对称性为 C_s ,电子态为 $^2A'$ 的异构体(26)能量相差不大,只低大约 0.07 eV 。结构 C_s ($^2A'$) (26)是平面分子,其构型可以看成是由一个 BO_3 结构单元和一个BO基团组成。对称性为 C_s ,电子态为 $^2A''$ 的异构体(27)是一个特殊的结构,计算表明它有一个虚频($-51i\text{ cm}^{-1}$),通过势能面扫描发现这个结构是 D_{2h} $B_2O_4^-$ (25)和 C_s $B_2O_4^-$ (26)

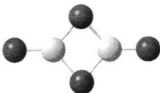
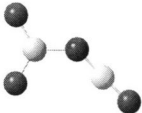
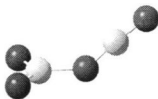
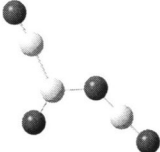
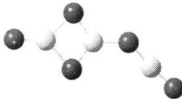
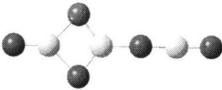
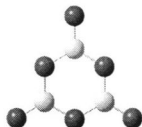
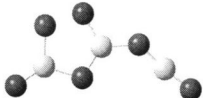
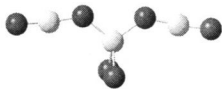
(a) $B_2O_4^-$			
			
25 D_{2h} ($^2B_{3g}$)	26 C_s ($^2A'$)	27 C_s ($^2A''$)	
$\Delta E(B3LYP)$ 0.00 (0)	+0.14 (0)	+0.18 (1)	
$\Delta E(CCSD(T))$ 0.00	+0.07	+0.20	
(b) $B_3O_4^-$			
			
28 C_{2v} (1A_1)	29 C_s ($^1A'$)	30 C_s ($^1A'$)	
$\Delta E(B3LYP)$ 0.00 (0)	+0.01 (0)	+0.85 (0)	
$\Delta E(CCSD(T))$ 0.00	+0.17	+0.94	
(c) $B_3O_5^-$			
			
31 C_{2v} (1A_1)	32 C_s ($^1A'$)	33 C_{2v} (1A_1)	
$\Delta E(B3LYP)$ 0.00 (0)	+0.02 (0)	+0.12 (2)	
$\Delta E(CCSD(T))$ 0.00	-0.14	+0.01	
(d) $B_3O_6^-$			
			
34 C_{2v} (3B_2)	35 C_s ($^1A'$)	36 C_{2v} (1A_1)	
$\Delta E(B3LYP)$ 0.00 (0)	+0.01 (0)	+0.49 (0)	
$\Delta E(CCSD(T))$ 0.00	-0.44	+2.13	

图 3.7. B3LYP 方法优化得到的(a) $B_2O_4^-$ 、(b) $B_3O_4^-$ 、(c) $B_3O_5^-$ 和(d) $B_3O_6^-$ 阴离子异构体；标出的能量分别为在 B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算所得能量的相对值(eV) (圆括号的数字表示在 B3LYP 方法下计算结构所得的虚频的个数)

Fig.3.7 Low-lying isomers of (a) $B_2O_4^-$ 、(b) $B_3O_4^-$ 、(c) $B_3O_5^-$ and (d) $B_3O_6^-$ anion at B3LYP level with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP levels indicated. The numbers in parentheses represent the numbers of imaginary frequencies for each isomer optimized at B3LYP.

的过渡态, 即由结构(25)转化为结构(26)的过程中要发生 BO 基团和桥氧之间键的断裂及 BO 基团围绕与 BO_3 单元相连的 O 原子旋转的过程。

B_3O_4^- 阴离子只比 B_2O_4^- 阴离子多一个 B 原子。通过研究发现, 对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^1\text{A}_1$ 的 B_3O_4^- (28) 是这个体系的基态结构。此平面分子是由 B 原子发生 sp^2 杂化, 其中两条杂化轨道与 BO_3 结构单元的两个 O 原子成键, 剩余的一条杂化轨道与 BO 基团成键。 C_{2v} B_3O_4^- (28) 与 D_{2h} B_2O_4^- (25) 结构类似, 增加的 B 原子插在后者结构中 sp^2 杂化的 B 原子与端基 O 原子之间。在能量上, C_{2v} ($^1\text{A}_1$) (28) 结构的能量最低, 采用 CCSD(T)//B3LYP 方法计算, 比其它异构体至少低 0.17 eV; 然而 B3LYP 方法计算的结果显示它与对称性为 C_s , 电子态为 $^1\text{A}'$ 的异构体(29)能量非常接近, 只相差 0.01 eV。 C_s B_3O_4^- (29) 和 C_s B_2O_4^- (26) 的结构类似, 增加的 B 原子插在后者结构中 BO_3 基团的 B 原子与端基 O 原子之间, 因此 C_s B_3O_4^- (29) 中不存在 BO_3 结构单元。如果将增加的 B 原子加在 C_s B_2O_4^- (26) 结构中 BO_3 基团的一个端基 O 原子上就形成了对称性为 C_s , 电子态为 $^1\text{A}'$ 的平面结构(30), 在这个结构中存在 BO_3 单元, 能量比较高。

在 B_2O_4^- 结构基础上加一个 BO 基团就形成了 B_3O_5^- 阴离子团簇, 异构体结构列于图 3.7 c 中。对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^1\text{A}_1$ 的 B_3O_5^- 异构体(31)是将增加的 BO 基团与 C_s B_2O_4^- (26) 结构中 BO_3 单元的一个端基 O 原子相连, 这个结构也可以看成以 BO_3 结构单元为中心, 其中两个 O 原子各与一个 BO 基团相连而成。若将 BO 基团加在 D_{2h} B_2O_4^- (25) 的一个端基 O 原子上, 且和与之相连的 sp^2 杂化的 B 原子不在一条直线上则形成 B_3O_5^- 异构体(32), 这个结构的对称性为 C_s , 电子态为 $^1\text{A}'$; 若将 BO 基团加在 D_{2h} B_2O_4^- (25) 的一个端基 O 原子上, 且和与之相连的 sp^2 杂化的 B 原子在一条直线上则形成 B_3O_5^- 异构体(33), 对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^1\text{A}_1$ 。 C_s ($^1\text{A}'$) (32) 和 C_{2v} ($^1\text{A}_1$) (33) 结构中都含有 BO_3 单元和 BO 基团。在能量方面, 虽然用 B3LYP 方法计算的结果是 C_{2v} ($^1\text{A}_1$) (31) 比 C_s ($^1\text{A}'$) (32) 低 0.02 eV, 但是用 CCSD(T)//B3LYP 方法计算发现前者比后者高 0.14 eV, 因此 C_s ($^1\text{A}'$) (32) 被认为是这个体系的基态结构。通过计算发现结构 C_{2v} ($^1\text{A}_1$) (33) 含有两个虚频, 并不是极小结构, 从中说明 BO 基团与 BO_3 结构单元的端基 O 相连时, BO 基团和 BO_3 结构单元中的 B 原子不能在一条直线上, 这是由于与 BO 基团成键的端基 O 原子发生 sp^3 不等性杂化, 使得 B-O-B 基团存在一个小于 180° 的键角, 与 B_2O_3 结构特点一致。

B_3O_6^- 比 B_2O_4^- 多一个 BO_2 基团。对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^3\text{B}_2$ 的平面结构(34)可以看成由三个 BO_3 基团组成, 它们通过共享 O 原子形成硼原子和氧原子相间的六元环, 且每个 B 原子连着一个端基 O 原子。这个结构虽然在 B3LYP 方法下能量最低,

但用 CCSD(T)//B3LYP 方法计算时, 它比对称性为 C_s , 电子态为 $^1A'$ 的异构体(35)高 0.44 eV, 因此 $B_3O_6^-$ 阴离子体系中的基态结构是 C_s ($^1A'$) (35)。基态(35)的构型是将 BO_2 基团中的 B 原子与 C_s $B_2O_4^-$ (26)中 BO_3 基团的一个端基 O 原子相连而成, 则此端基 O 原子变成与两个 sp^2 杂化 B 原子相连的桥氧, 且本身发生 sp^3 不等性杂化, 因此形成的 B-O-B 结构单元不呈线性, 与 $B_3O_5^-$ 阴离子团簇的结构特点一致。对称性为 C_{2v} , 电子态为 1A_1 的 $B_3O_6^-$ (36)结构比较特殊, 四个氧原子与 sp^3 杂化的 B 原子相连, 由于其中两个氧原子各连一个 BO 基团, 所以中心 B 与四个 O 的键长不完全相等, 这个结构的能量比较高(在 CCSD(T)//B3LYP 方法下, 比基态结构高 2.57 eV)。

基于以上分析, 发现 $B_2O_4^-$ 、 $B_3O_4^-$ 、 $B_3O_5^-$ 和 $B_3O_6^-$ 富氧的硼氧团簇阴离子体系中, D_{2h} B_2O_4 (25)、 C_{2v} $B_3O_4^-$ (28)、 C_s $B_3O_5^-$ (32)和 C_s $B_3O_6^-$ (35)是各自体系的基态, 它们都含有 BO_3 平面结构单元、BO 基团和桥氧-O-, 由于 O 原子的孤对电子使其结构中含有的 B-O-B 结构单元小于 180° , 和 B_2O_3 结构特点一致, 而富硼的硼氧团簇中不存在这样的结构单元。此外, 发现含有 sp^3 杂化 B 原子的结构特别不稳定, 与富硼的硼氧团簇不同。

由于 $B_2O_4^-$ 阴离子中异构体 D_{2h} ($^2B_{3g}$) (25) 和 C_s ($^2A'$) (26)在 CCSD(T)//B3LYP 水平下的能量值相差特别小, 近似于等能量异构体, 这样的结构在实验中被认为是无法区分的, 因此在理论预测光电子能谱时, 对这两个结构的绝热剥离能(ADEs)和垂

表 3.4: 在 B3LYP 水平下计算得到 D_{2h} $B_2O_4^-$ 和 C_s $B_2O_4^-$ 的单电子剥离能 ADEs/eV 和 VDEs/eV。

Table 3.4 Calculated One-Electron Detachment Energies ADEs/eV and VDEs/eV of D_{2h} $B_2O_4^-$ 和 C_s $B_2O_4^-$ at B3LYP Level.

		B3LYP		
		transition	B3LYP	CCSD(T)
$B_2O_4^-$	ADE	$^3A_u \leftarrow ^2B_{3g}$	5.82 eV	4.11 eV
(D_{2h})	VDE	$^3A_u \leftarrow ^2B_{3g}$	5.86 eV	4.09 eV
(25)				
$B_2O_4^-$	ADE	$^1A' \leftarrow ^2A'$	4.51 eV	4.05 eV
(C_s)	VDE	$^3A'' \leftarrow ^2A'$	5.43 eV	4.83 eV
(26)				

直剥离能(VDEs)都做了计算, 所得结果列于表 3.4, 发现 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 方法下计算所得剥离能差别很大, 而且与实验值偏差较大, 因此还需进一步探索。

3.3.2.2 B₂O₄、B₃O₄、B₃O₅和B₃O₆的结构和稳定性

B₂O₄、B₃O₄、B₃O₅ 和 B₃O₆ 中性分子体系中能量比较低的异构体结构分别列于图 3.8(a)、(b)、(c)和(d)中, 由图中所列相关数据可以看出, 用 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 方法计算的相对能量数值近似, 因此在对中性分子的讨论中主要关注 B3LYP 的结果。

在 B₂O₄ 中性分子中, 能量较低三个异构体与 B₂O₄⁻阴离子能量较低异构体类似, 但是结构稳定性顺序不同。对称性为 C_s, 电子态为 ¹A' 的 B₂O₄ (37) 是此体系的基态结构, 与 C_s B₂O₄⁻ (26) 阴离子的构型类似, 它是由一个 BO₃ 结构单元和一个 BO 基团组成的平面分子。BO₃ 结构单元和 BO 基团不在同一平面的 C_s (¹A') (38), 其能量只比基态 B₂O₄ (37) 高 0.06 eV, 且有一个虚频, 与 C_s B₂O₄⁻ (27) 结构类似。虽然与 D_{2h} B₂O₄⁻ (25) 基态结构类似, 对称性为 D_{2h}, 电子态为 ³A_g, 构型中包含两个 BO₃ 结构单元, 且单元中两个 O 原子作为桥基共用的 B₂O₄ (39), 但其能量相对较高, 比基态 B₂O₄ (37) 高大约 1.16 eV。

增加一个 B 原子, 并将其与 C_s B₂O₄ (37) 中 BO₃ 结构单元的两个端基 O 原子连接所形成的结构为 B₃O₄ 的基态结构(40), 对称性为 C_s, 电子态为 ²A'', 在能量上比其它异构体至少高 0.20 eV。C_{2v} (²B₂) (42) 在结构上与 C_{2v} B₃O₄⁻ (28) 类似, 在 D_{2h} B₂O₄ (39) 的 B 原子和端基 O 原子之间增加一个 B 原子, 在能量上却不同, 它不如基态 B₃O₄ (40) 稳定大约 1.21 eV。

将 BO 基团的 B 原子分别与 C_s B₂O₄ (37) 中 BO₃ 结构单元的两个端基 O 原子成键和其中一个端基 O 原子成键就形成了 C_s B₃O₅ (43) 和 C_{2v} B₃O₅ (45), 与 C_{2v} B₂O₄ (39) 的其中一个端基 O 原子成键形成了 C_{2v} B₃O₅ (44)。在能量上, C_s (²A'') (43) 是这个体系的基态, 比其它异构体至少低 0.08 eV。对比 C_s (²A'') (43) 和 C_{2v} (²B₂) (44) 这两个平面结构发现, 它们的区别在于 B-O-B 单元的键角不同, 前者键角小于 180°, 后者呈线形结构, 计算表明 C_{2v} (²B₂) (44) 有两个虚频, 不是极小值, 再一次证明与两个 B 原子相连的桥 O 发生 sp³ 不等性杂化, 由于孤电子对作用使 B-O-B 不在一条直线上的结论。

对称性为 C₂, 电子态为 ²A 的 B₃O₆ (46) 是 B₃O₆ 中性分子体系的基态结构, 构型稍微有些变形, 因而不是平面分子, 但和 C_{2v} B₃O₆⁻ (34) 结构类似, 三个硼原子和三个氧原子相间组成一个六元环, 每个硼原子再连一个端基氧原子。这个结构可以看

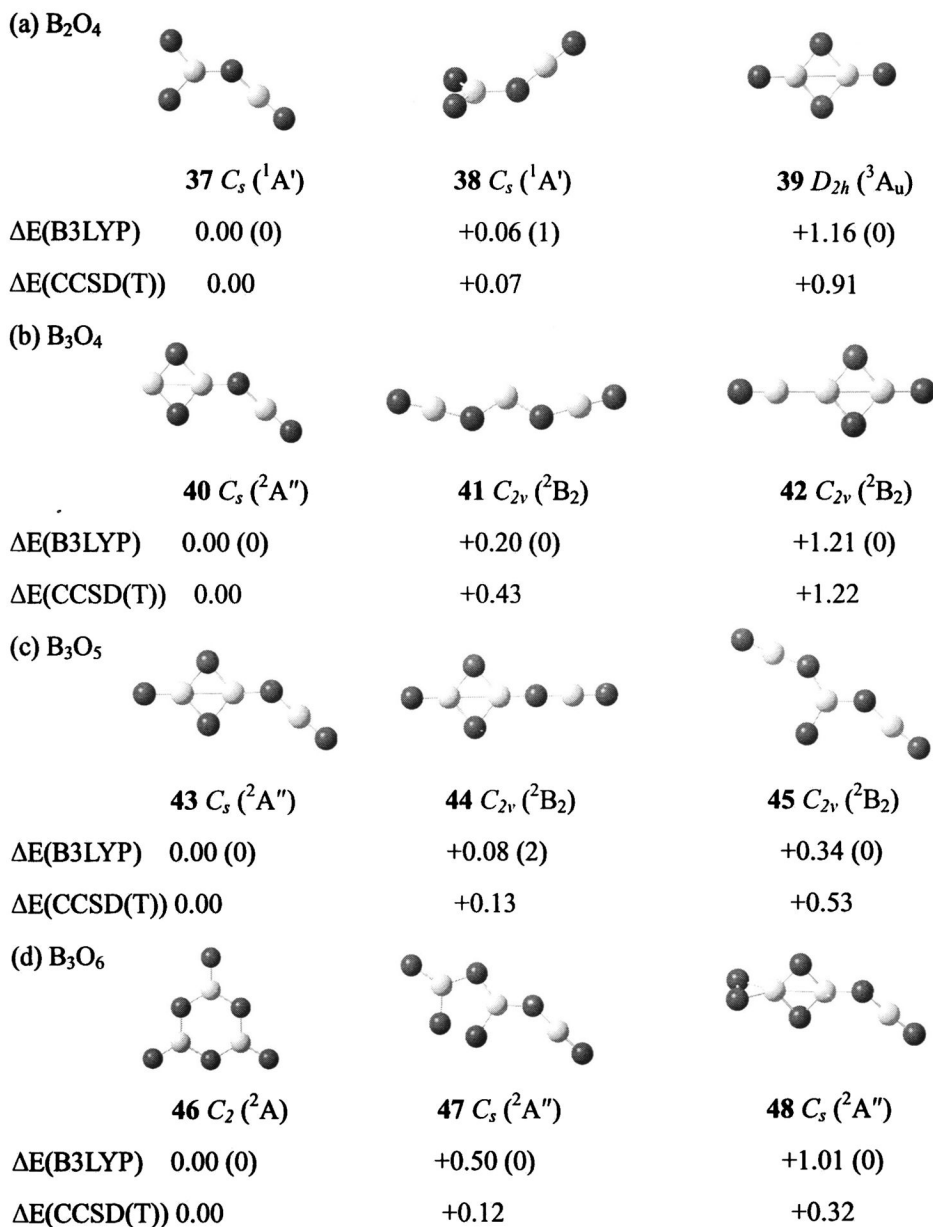


图 3.8. B3LYP 方法优化得到的(a) B_2O_4 、(b) B_3O_4 、(c) B_3O_5 和(d) B_3O_6 中性分子异构体；标出的能量分别为在 B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算所得能量的相对值 (eV) (圆括号的数字表示在 B3LYP 方法下计算结构所得的虚频的个数)

Fig.3.8 Low-lying isomers of (a) B_2O_4 、(b) B_3O_4 、(c) B_3O_5 and (d) B_3O_6 neutral at B3LYP level with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP levels indicated. The numbers in parentheses represent the numbers of imaginary frequencies for each isomer optimized at B3LYP.

成是将 BO_2 基团中的 B 原子和一个 O 原子分别与 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37) 中 BO_3 结构单元的端基 O 原子和 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37) 中 BO 基团的 B 原子成键, 也可以看成由三个 BO_3 结构单元以 B 为中心环绕而成, 其中每个 BO_3 单元中的两个 O 原子分别与相邻的两个 BO_3 单元共享, 因此结构中含有三个 sp^2 杂化的 B 原子, 三个桥 O 原子和三个端基 O 原子。对称性为 C_s , 电子态为 $^2\text{A}''$ 的 B_3O_6 (47) 是 BO_2 基团中的一个 O 原子与 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37) 中 BO_3 结构单元的一个端基 O 原子成键。在能量上, 它比基态 B_3O_6 (46) 高大约 0.50 eV。若 BO_2 基团中的 B 原子发生 sp^3 杂化, 其中两条杂化轨道分别与 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37) 中 BO_3 结构单元的两个端基 O 原子成键就形成了对称性为 C_s , 电子态为 $^2\text{A}''$ 的结构 B_3O_6 (48), 但其能量特别高, 比基态大约高 1.01 eV。

在 B_2O_4 、 B_3O_4 、 B_3O_5 和 B_3O_6 中性分子中, $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37)、 $\text{C}_s \text{B}_3\text{O}_4$ (40)、 $\text{C}_s \text{B}_3\text{O}_5$ (43) 和 $\text{C}_2 \text{B}_3\text{O}_6$ (46) 是各自体系的基态结构。在 $\text{C}_s \text{B}_2\text{O}_4$ (37) 的结构基础上, 向其 BO_3 基团的两个端基 O 原子上分别连接一个 B 原子或一个 BO 基团及形成 $\text{C}_s \text{B}_3\text{O}_4$ (40) 和 $\text{C}_s \text{B}_3\text{O}_5$ (43); 其 BO_3 基团的一个端基 O 原子和 BO 基团的一个 B 原子分别与 BO_2 基团的 B 原子和一个 O 原子相连则形成 $\text{C}_2 \text{B}_3\text{O}_6$ (46)。在这些基态结构中都包含 BO_3 结构单元、-BO 端基和桥氧-O-, 且形成的 B-O-B 结构单元中由于 O 原子的孤电子对的排斥作用使其键角小于 180° 。还发现含有 sp^3 杂化的 B 原子的异构体能量相对较高, 与富硼体系不同。基于以上分析可见, 中性分子和阴离子的基态结构存在很大差别, BO_3 结构单元、-BO 端基和桥氧-O- 在这些结构中共存并相互竞争。

3.4 本章小结

1. 在密度泛函理论和波函数方法下对 $\text{B}_5\text{O}_4^{0-}$ 团簇的结构和稳定性进行了研究。发现 $\text{B}_5\text{O}_4^{0-}$ 阴离子的基态结构是一个完美的正四面体, 对称性为 T_d , 每个 BO 自由基以端基方式与中心 B 原子形成 σ 键, 其成键方式与 BH_4^- 类似, 进一步证明了 BO/H 的等瓣相似性。然而中性分子的基态结构和阴离子差别很大, 它的对称性为 C_s , 其中含三个端基 BO 和一个 -O- 氧桥。从阴离子基态结构到中性基态结构的变化是由分子内部的 BO 自由基位置迁移所致。基于从头计算, $\text{B}_5\text{O}_4^{0-}$ 的单电子剥离能比较高, ADE 和 VDE 分别为 6.94 eV 和 7.84 eV, 这在已经报道的 $\text{B}_m(\text{BO})_n^-$ 团簇中迄今为止是最高的。在 $\text{B}(\text{BO})_4^{0-}$ 团簇中 B=O 基团的特征性振动频率为 2000 cm^{-1} 。基于对 $\text{B}(\text{BO})_4^{0-}$ 团簇基态结构的详细研究, 引入碱金属 Li 离子和 $\text{B}_5\text{O}_4^{0-}$ 阴离子结合生成中性

“盐” $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ 。计算结构参数, 偶极矩值等证明 B_5O_4^- 是稳定的结构单元, 以“超原子”存在于中性盐分子中, 为含碱金属阳离子的硼羰基晶体材料做了准备。这些预测需要在将来的实验中进一步验证, 从而使对这些硼的硼羰基团簇 $\text{B}_m(\text{BO})_n^{0/-}$ ($m=1; n=2-4$) 的研究更加完整。

2. 在 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 水平上对富氧的硼氧二元团簇 $\text{B}_2\text{O}_4^{-/0}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_4^{-/0}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_5^{-/0}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_6^{-/0}$ 的结构和稳定性方面做了初步探索。研究结果发现, 在各个体系中, 阴离子和中性分子的基态结构存在很大差别, BO_3 平面三角形结构单元、-BO 端基及 -O- 氧桥在这些结构中共存并相互竞争。和富硼体系区别较大, 富氧微团簇倾向于形成 BO_3 三角形平面结构单元, 这一趋势与硼氧化物的最稳定块体结构— B_2O_3 玻璃体的结构特点一致。在文中还对 B_2O_4^- 阴离子电子剥离能进行分析, 发现在各种方法下计算所得数值不一致, 并且和实验值相差很大, 因此对富氧体系的硼氧团簇还需进一步探索。

第四章 硼硫团簇结构和稳定性的理论研究

4.1 引言

S 和 O 属于同一主族, 它们的价电子组态分别为 $3s^23p^4$ 和 $2s^22p^4$, 非常类似, 因此 B-S 二元体系和硼氧团簇在结构和性质上存在相似性。但是, 相比于硼氧团簇, 实验和理论工作者对硼硫团簇的研究较少。约在 30 年前, Gilles 等研究工作者通过质谱发现了许多气态硼硫团簇阳离子, 其中 BS_2^+ , $B_2S_2^+$, $B_2S_3^+$ 是具有较高分子质量的硼硫团簇中最重要的主体离子^[180-184]。2001 年, Bruna 课题小组用从头算的方法计算 $BS(^2\Sigma^+)$ 基态激发到第一激发态 $BS(^2\Pi)$ 所需要的能量为 2.47eV ^[185], 和 1988 年所报道的激发能(3.83eV)^[186]差别比较大, 这两个值比实验上所得到的激发能(1.99eV)^[187]都要高。2003 和 2004 年, Clouthier 课题小组通过激发诱导技术观察到直线构型的 BS_2 中性分子^[188,189]。然而到目前为止, 无论是几何结构研究还是光电子能谱测量都没有关于硼硫阴离子的文献报道。与硼氧类似物相比较, 硼硫二元化合物的结构柔性较强, 所以对它们的结构和热力学稳定性研究是很有必要的^[180]。更重要的是, 对小硼硫团簇阴离子进行详细的理论研究可以验证研究 B-O 团簇时得到的假设和结论^[116,117,180]。

基于此, 2007 年, 本课题小组用密度泛函方法(DFT)对直线构型的 BS^- , BS_2^- 和 $B(BS)_2^-$, 三角构型的 $B(BS)_3^-$ ^[190]进行了详细的理论研究, 发现 BS 和 BO 都是性质相似的 σ 自由基, $B(BS)_n^{0/-}$ 和 $B(BO)_n^{0/-}$ ($n=2, 3$)小团簇结构和性质相近。受此启发, 本章主要对 B-S 二元团簇进行研究。在与硼氧团簇 $B_n(BO)_m^{0/-}$ 相对应的硼硫团簇 $B_n(BS)_m^{0/-}$ 中 $B_m(BS)_n$ ($m>1, n>3$)成为我们关注的重点。本章用从头算的方法对新型的硼硫团簇在不同价态下进行了理论研究, 这些团簇包括 $B_4S_2^{0/-2-}$ 和 $B_5S_4^{0/-}$ 。以下问题值得探究: ① $B_4S_2^{0/-2-}$ 和 $B_5S_4^{0/-}$ 团簇中 BS 基团是否仍能稳定存在于分子结构中。② $B_4S_2^{0/-2-}$ 团簇是否和 $B_4O_2^{0/-2-}$ 一样呈线性结构, 即 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 。③ $B_5S_4^-$ 是否和 $B_5O_4^-$ 一样是正四面体的结构, 即 $B(BS)_4^-$ 。④若引入碱金属 Li^+ 反离子, 能否与 $B_4S_2^-$ 和 $B_5S_4^-$ 形成的中性分子, 结构如何。

4.2 计算方法

用 DFT-B3LYP 方法^[171]和 Augmented Dunning's 全电子基组(AUG-cc-pVTZ)^[172]对硼硫团簇进行结构优化和频率分析。为了得到这些团簇的基态结构,我们对它们的异构体进行全面考虑,这些结构来自不受对称性限制的硼氧团簇构型^[168,170]、手动搭建和 GEGA (the Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure)^[169]程序搜索。采用三极激发的耦合簇方法(CCSD(T))^[173]和相同的基组对 B3LYP 水平下得到的能量较低结构进行进一步的单点能量计算,从更精确的能量上判断这些结构的相对稳定性。用以上两种方法计算了所得阴离子基态结构的绝热剥离能(ADE)和垂直剥离能(VDE)。同时,用 OVG(Full)^[160]方法对阴离子基态结构激发不同单电子所需较低能量的几个激发态的垂直剥离能(VDEs)进行计算。图 4.1 是直线构型的 $B_2(BS)_2^{2-}$ 和扇形构型的 B_4S_2 的基态结构。图 4.2 是 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 在不同价态下的低能量异构体。图 4.3 显示了直线形构型 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 中结构中心 BB 多重键是由 σ 键和 π 键组成的;中心 BB 和 BS 端基是通过 B-B σ 键相连。图 4.4 是对称性为 D_{2h} 的过渡态结构 $B_4S_2Li_2$, 和对称性为 C_{2h} 的基态结构 $B_4S_2Li_2$, 它们在分子的中心都包含一个 B $\equiv$ B 三重键。图 4.5 列出了与 $B_5S_4^{0/-}$ 相关的一些基态结构,这些结构包括正四面体构型,对称性为 T_d 的 $B(BS)_4^-$ 和 $C(BS)_4$, 桥 Li^+ 配位,对称性为 C_{2v} 的 B_5S_4Li , 和平面分子,对称性为 C_{2v} 的 B_5S_4 。 $B(BS)_4^{0/-}$ 的低能量异构体见图 4.6。图 4.7 给出了 T_d $B(BS)_4^-$ 的四个 B-B σ 键。表 4.1 总结了对所关注的高对称性分子计算得到的电子结构性质和对称性伸缩振动频率。计算所得的 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 和 T_d $B(BS)_4^-$ 阴离子的单电子剥离能列于表 4.2。

4.3 结果与讨论

4.3.1 $B_4S_2^-$, $B_4S_2^{2-}$ 和 B_4S_2

4.3.1.1 几何优化和稳定性

从图 4.1 和 4.2 可以看出,与 $B_2(BO)_2^-$, $B_2(BO)_2^{2-}$ ^[168] 的基态构型相似, $B_2(BS)_2^-$, $B_2(BS)_2^{2-}$ 的基态构型都是直线形的,能量分别比其它异构体至少低 0.38 和 0.78 eV。 $B_2(BS)_2^-$ 阴离子基态结构的对称性为 $D_{\infty h}$, 多重度是二重态,电子态为 $^2\Pi_u$; $B_2(BS)_2^{2-}$ 二价阴离子基态结构的对称性为 $D_{\infty h}$, 多重度是单重态,电子态为 $^1\Sigma_g^+$ 。对于 $B_4S_2^-$

一价阴离子, 编号为(2)和(6)的异构体, 对称性均为 C_{2v} , 在结构中都包含一个以 S-桥或 SBS-桥相连的 B_3 三角形^[191], 而其它能量相对较低异构体(3、4、5、7、8)都包含有 B_4 菱形结构, S 原子做为桥基或端基与之相连。 $B_4S_2^{2-}$ 二价阴离子的异构体与一价阴离子的类似, 只是在能量顺序上有差别。

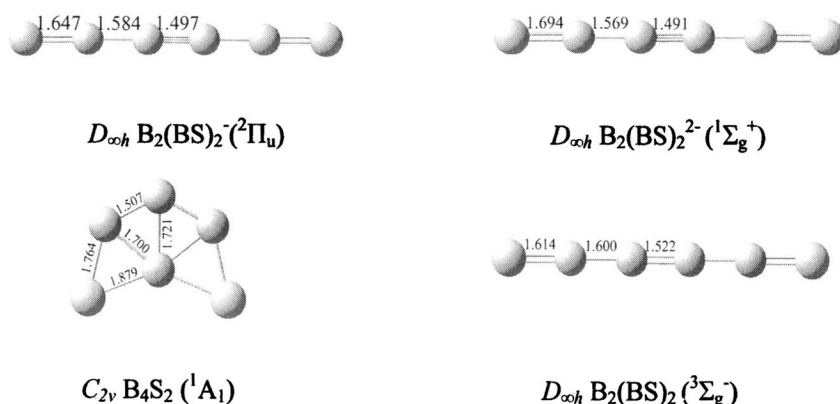


图 4.1 直线构型 $B_2(BS)_2^-$ 、 $B_2(BS)_2^{2-}$ 和扇形构型 $C_{2v} B_4S_2$, 键长(Å)在 B3LYP 水平下计算所得。同时列出三重态的直线构型 $B_2(BS)_2$ 与之比较。

Fig.4.1 Ground-state structures of linear $B_2(BS)_2^-$, linear $B_2(BS)_2^{2-}$, and the fan-shaped $C_{2v} B_4S_2$ at B3LYP with bond lengths indicated in Å. Linear triplet $B_2(BS)_2$ is also shown for comparison.

对于中性分子的基态结构, B_4S_2 和 B_4O_2 存在较大差别。 B_4O_2 的基态构形是直线型的, 且多重度为三重态, 根据其原子间的成键情况分子式可以写为 $[O=B-B-B=O]^{[168]}$, 而 B_4S_2 中性分子的基态结构被证明是平面的扇形结构(图 4.1), 含两个相邻的-S-桥硫, 对称性为 C_{2v} , 电子态为 1A_1 。而与 B_4O_2 中性分子基态结构具有相似结构的 $D_{\infty h} B_2(BS)_2$ (1)是局部极小结构, 能量比基态高 0.55 eV。事实上, 包含两个桥硫-S-的, 对称性均为 C_{2v} 的异构体(4)和(8)在能量上分别比直线构型的 $D_{\infty h} B_2(BS)_2$ (1)低 0.18 eV 和 0.34 eV。

基于结构参数对具有直线构型的 $[S=B-B\equiv B-B=S]^{0/-2-}$ 进行分析, 发现了一个有趣的现象, 随着分子团簇所带电荷的增加, 位于分子结构中心的 BB 多重键的键长逐渐缩短, BB 单元与 BS 端基相连的 B-B 单重键的键长也逐渐缩短, 但是 BS 基团的 B-S 键长逐渐增加。图 4.1 给出了相关数据, 对应于 0, -1, -2 价态的 BB 多重键的键长分别为 1.522 Å, 1.497 Å 和 1.491 Å, B-B 单重键的键长为 1.600 Å, 1.584 Å,

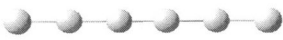
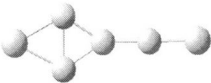
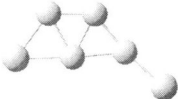
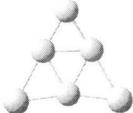
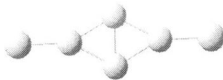
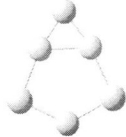
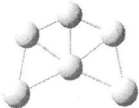
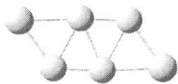
			
	1 $D_{\infty h} (^3\Sigma_g^-, ^2\Pi_u, ^1\Sigma_g^+)$		2 $C_{2v} (^3B_1, ^2A_1, ^1A_1)$
ΔE	0.00, 0.00, 0.00		+0.22, +0.38, +0.98
$V_{\min}$	+55(0), +56(0), +54(0)		+87(0), +78(0), +86(0)
			
	3 $C_s (^3A'', ^2A', ^1A')$		4 $C_{2v} (^1A_1, ^2A_1, ^1A_1)$
ΔE	+0.90, +0.64, +0.78		-0.18, +0.77, +2.28
$V_{\min}$	+120(0), +128(0), +150(0)		+150(0), +239(0), +204(0)
			
	5 $D_{2h} (^1A_g, ^2A_g, ^1A_g)$		6 $C_{2v} (^1A_1, ^2A_1, ^1A_1)$
ΔE	+1.33, +0.79, +1.40		+1.38, +1.26, +2.09
$V_{\min}$	+41(0), -119(1), -3832(2)		+151(0), +244(0), +261(0)
			
	7 $C_{2v} (^1A_1, ^2B_2, ^1A_1)$		8 $C_{2h} (^1A_g, ^2B_g, ^1A_g)$
ΔE	-0.55, +1.39, +3.03		-0.34, +1.76, +2.48
$V_{\min}$	+254(0), -380(1), -317(2)		+165(0), +90(0), -101(1)

图 4.2 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 的相对稳定结构。所有能量均是在 CCSD(T)/B3LYP 方法下得到的，图中标出的能量数据以直线型结构作为标准，按一价阴离子能量升高顺序排列；B3LYP 方法得到异构体相应的最低振动频率和虚频的数目也在图中标出。每一个结构都是按中性、一价阴离子和二价阴离子排序。

Fig.4.2 Low-lying isomers obtained $B_4S_2^{0/-2-}$ clusters in the increasing energy order of $B_4S_2^-$, with energies relative to the linear **1** ($\Delta E/eV$) indicated at CCSD(T)/B3LYP level. The lowest vibrational frequencies ($V_{\min}/cm^{-1}$) and the number of imaginary frequencies (quoted in parentheses) are also indicated at B3LYP. Notice, the first, second, and the third numbers stand for B_4S_2 , $B_4S_2^-$, and $B_4S_2^{2-}$, respectively.

1.569 Å, B-S 键长为 1.614 Å, 1.647 Å, 1.694 Å。这种现象和 $B_2(BO)_2^{0/-2-}$ 系列分子中观察到的相类似, 不仅肯定了直线构型的 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 系列分子中存在 $B=B$, $B\equiv B$, $B\equiv B$ 多重键, 而且还进一步证明了 $-H$, $-BO$, $-BS$ 存在相似性。

前面提到, 在 B_4S_2 中性分子异构体中, 含有双桥硫-S-, 对称性为 C_{2v} , 异构体(4)、(7)和(8)在能量上都比直线构型(1)稳定, 其中异构体(7)是中性分子的基态结构。其它能量相对较低异构体(2、3、5、6), 或以 BS 基团作为桥基, 或以 BS 基团作为端基, 或者含有以 B 为桥的 S-B-S 基团, 它们在能量上比 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2$ (1)至少高 0.22 eV。因此可以看出对于 B_4S_2 中性分子, 往往容易形成菱形结构的 B_4 基团, 在这些异构体中, 桥硫-S-比 BS 更容易形成。这种成键方式和 B_4O_2 明显不同, B_4O_2 的基态结构是直线构型, 三重态的 $D_{\infty h}$ $B_2(BO)_2$ 是由两个硼羰基($-BO$)作为端基和中心 B_2 基团相连。该现象与 BS 键能比 BO 键能低(在 B3LYP 水平下, BS 和 BO 的键能分别为 132 Kcal/mol 和 194 Kcal/mol)的事实相符合。

4.3.1.2 分子轨道分析

$[S=B-B-B=S]^{0/-2-}$ 系列的线性分子结构源于基态为三重态的 $B_2(^3\Sigma_g^-)$ 中心^[191]和为 σ 自由基的 BS 端基, 参照图 4.3 中显示的轨道占据特点可以更好的理解这些线性结构。能量比较低的三重态线性中性分子 $[S=B-B-B-S](^3\Sigma_g^-)$ 的价电子结构是 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\pi_u^2$ 。半占据的简并 HOMO 轨道($2\pi_u$)和满占据的 HOMO-3 轨道($4\sigma_g$)是中心 $B=B$ 形成双键的主要原因, 键级为 2。BB 中心与两个 BS 端基之间的 B-B σ 单键主要由双占据的 HOMO-6 (σ_u)和 HOMO-7 ($2\sigma_g$)轨道形成。依次向简并的 HOMO ($2\pi_u$)轨道中引入一个电子或者两个电子即分别得到 B_4S_2 的一价阴离子和二价阴离子, 它们的价电子结构分别是: $[S=B-B\equiv B-B=S]^-$, $^2\Pi_u$, $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\pi_u^3$; $[S=B-B\equiv B-B=S]^{2-}$, $^1\Sigma_g^+$, $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\pi_u^4$, 它们的键级分别从 2 增加到 2.5 和 3。随着键级的增加, 从 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2$, $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 到 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^{2-}$ 的 BB 多重键的键长逐渐缩短。

然而, $[S=B-B\equiv B-B=S]^2-$ 中 $B\equiv B$ 只比 $[S=B-B\equiv B-B=S]^-$ 中 $B\equiv B$ 短 0.006 Å, 这个差值很小, 源于在 $[S=B-B\equiv B-B=S]^2-$ 二价阴离子中, 由于库伦排斥作用抵消了部分 $B\equiv B$ 三重共价键, 使该体系中 $B\equiv B$ 的键长比预想的 $B\equiv B$ 的键长($r_{B\equiv B}=1.46$ Å)^[192]长 0.03 Å。将两个具有相反电荷的 Li^+ 正离子和 $B_2(BS)_2^{2-}$ 阴离子相结合形成 $B_2(BS)_2Li_2$ 中性分子, 可以有效的改变这种情况, 如图 4.4。 D_{2h} $B_2(BS)_2Li_2$ (1A_g)有一个 $-52i$ cm⁻¹

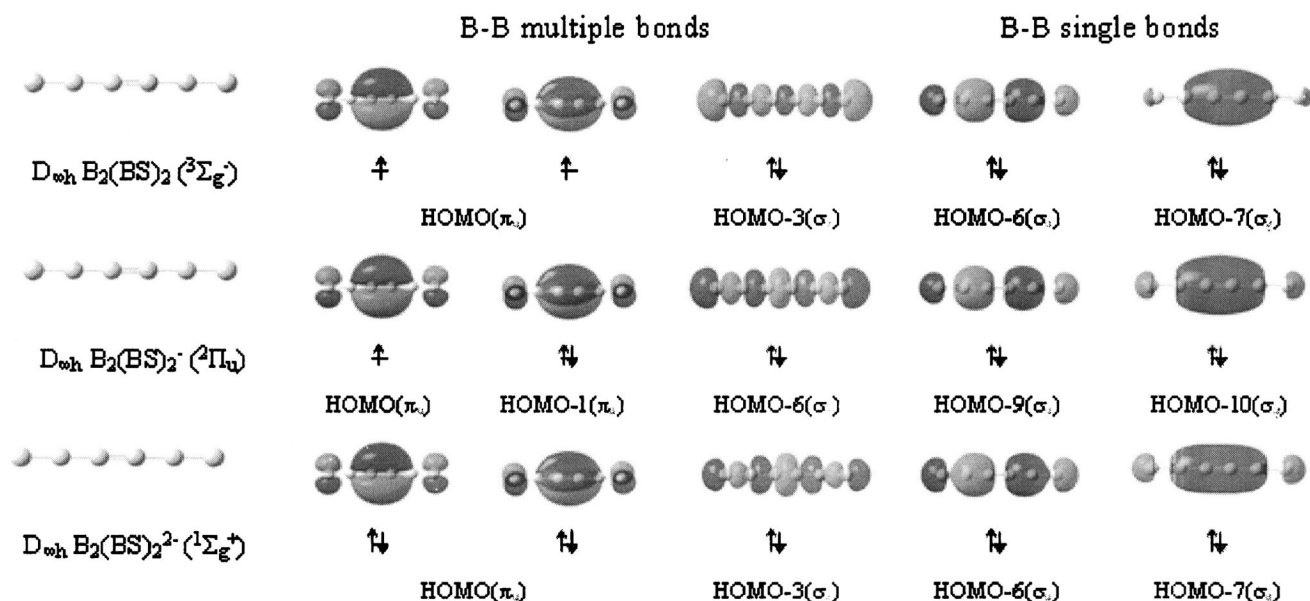


图 4.3 直线形 $D_{\infty h} B_2(BO)_2^{0-2-}$ 的分子轨道图。所选择的轨道包括 BB 多重键，BB 中心与两个 BS 端基相连的 B-B 单重键。

Fig. 4.3 Pictures of the selected occupied molecular orbitals responsible for the BB multiple bonds within the B_2 cores and the B-B single bonds between B_2 core and the two BS terminals in linear $D_{\infty h} B_2(BO)_2^{0-2-}$.

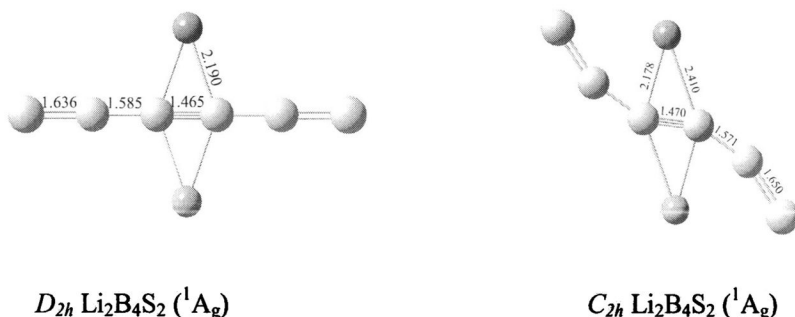


图 4.4 $D_{2h} \text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_2$ 和 $C_{2h} \text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_2$ 在 B3LYP 水平下的优化结构。键长(Å)也是在该水平下计算所得。

Fig.4.4 Optimized structures of $D_{2h} \text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_2$ and $C_{2h} \text{Li}_2\text{B}_4\text{S}_2$ at B3LYP with bond lengths indicated in Å.

的振动虚频,是过渡态结构,它的能量比稍微有点变形的基态结构 $C_{2h} \text{B}_2(\text{BS})_2\text{Li}_2 (^1\text{A}_g)$ 高 0.09 eV, 在这些中性结构中 $\text{B}=\text{B}$ 的键长在 1.46~1.47 Å 范围之内。希望在实验中能够合成 $\text{B}_2(\text{BS})_2\text{Li}_2$ 盐,从而用来制备这些含有 $\text{B}=\text{B}$ 的具有丰富结构的化合物^[168]。还有一点值得提出来,和之前文章中对 $\text{B}=\text{O}$ 三重键的分析相类似^[116,117,168], 在 $\text{B}_2(\text{BS})_2^{0/-2-}$ 系列分子中计算 BS 基团的 B-S 键长为 1.61 和 1.69 Å,这与所希望的 $\text{B}=\text{S}$ 的键长(1.68 Å)很接近。

4.3.1.3 自然键轨道分析

自然键轨道分析可以帮助进一步理解 $[\text{S}=\text{B}-\text{BB}-\text{B}=\text{S}]^{0/-2-}$ 线性分子的成键情况。在线性分子中,从 $D_{\infty h} \text{B}_2(\text{BS})_2$, $D_{\infty h} \text{B}_2(\text{BS})_2^-$ 到 $D_{\infty h} \text{B}_2(\text{BS})_2^{2-}$, 中心 B_2 的 BB 多重键键级由 $\text{WBI}_{\text{BB}}=1.40, 1.78$ 增加到 2.06, 中心 B 原子的总键级由 $\text{WBI}_{\text{B}}=2.65, 3.26$ 逐渐增加到 3.88。这些值更定性的证明了在这些直线型分子中,随着价态的增加, BB 多重键键长逐渐缩短的现象。另外,更有趣的是在 B_2 中心和 BS 端基之间的 B-B 单键的键级随着价态的增加而增大,它们的值分别为 $\text{WBI}_{\text{B-B}}=1.13, 1.23$ 和 1.37,意味着 B-B 之间的相互作用体现了一些双键的特点。但是 $\text{B}_2(\text{BS})_2^{2-}$ 例外,由于它的 B-B 键长最短,为 1.569 Å。观察图 4.3 中所显示的分子轨道发现这一体系的 HOMO 轨道部分离域在分子中心的 B_4 链上,和自然键轨道分析的结果一致。

表 4.1 在 B3LYP 水平下对这些高对称性分子计算所得的原子电荷($q_X/|e|$), 中心 B/C 原子的 Wiberg 总键级(WBI_X), X-B 单重键键级(WBI_{X-B}), B=S 双键键级(WBI_{B-S}), BB 多重键键级(WBI_{BB}), 和对称性的伸缩振动频率(ν, cm^{-1})

Table 4.1 Calculated natural atomic charges ($q_X/|e|$) and total Wiberg bond indexes (WBI_X) of the central B/C atoms, bond orders of X-B single bonds (WBI_{X-B}), B=S double bonds (WBI_{B-S}), and BB multiple bonds (WBI_{BB}), and the symmetrical stretching vibrational frequencies (ν/cm^{-1}) of the high symmetry species at B3LYP level.

	State	q_X	WBI_X	WBI_{X-B}	WBI_{B-S}	WBI_{BB}	ν
$D_{4h} B_2(BS)_2$	${}^3\Sigma_g^-$	0.06	2.65	1.13	2.38	1.40	301(σ_g), 1224(σ_g), 1572(σ_g)
$D_{4h} B_2(BS)_2^-$	${}^2\Pi_u$	-0.25	3.26	1.23	2.12	1.78	307(σ_g), 1188(σ_g), 1606(σ_g)
$D_{4h} B_2(BS)_2^{2-}$	${}^1\Sigma_g^+$	-0.53	3.88	1.37	1.84	2.06	305(σ_g), 1098(σ_g), 1626(σ_g)
$T_d B(BS)_4^-$	1A_1	-1.69	3.93	0.93	2.27		298(a_1), 1293(a_1)
$C_{2v} B(BS)_4Li$	1A_1	-1.63	3.94	0.89, 0.98	2.11, 2.40		302(a_1), 1278(a_1), 1347(a_1)
$C_2 B(BS)_4$	2A	-1.24	3.79	0.94	2.33		309(a), 1227(a), 1300(a)
$T_d C(BS)_4$	1A_1	-1.54	3.42	0.82	2.48		353(a_1), 1427(a_1)

4.3.2 $B_5S_4^-$ 和 B_5S_4

4.3.2.1 $B_5S_4^-$ 的结构及性质

通过计算发现, 与 $T_d BH_4^-$ 和 $T_d B(BO)_4^{[170]}$ 的几何结构类似, $B_5S_4^-$ 阴离子的基态结构也是对称性为 T_d , 具有完美正四面体构型的 $B(BS)_4^-$ (9, 1A_1)。在这个结构中四个 -BS 基团作为端基直接与带有负电荷的中心 B 相连, 且 B-B 键长为 1.648 Å, B=S 双键的键长为 1.632 Å, 见图 4.5 和 4.6。用 C 原子取代基态结构(9)中带有负电荷的 B 原子生成了对称性仍然为 T_d 的 $C(BS)_4$ 中性分子, 这个结构也可以看成用 -BS 基团取代甲烷分子 CH_4 中的 H 原子的结果, 其中 C-B 键长为 1.545 Å, B=S 双键的键长为 1.603 Å。其它二维或三维 $B_5S_4^-$ 异构体与 $B_5O_4^-$ 低能量异构体类似, 它们的能量比基态 $T_d B(BS)_4^-$ (9) 至少高 0.91 eV, 表明在 $B(BS)_4^-$ 阴离子中带负电荷的 B 很容易发生 sp^3 杂化形成四面体结构化合物。由 $T_d B(BS)_4^-$ 和 $T_d C(BS)_4$ 所得的计算结果更有力的证明了我们文章之前报道过的结论^[170]: 阴离子 B⁻ 和 C 原子相类似。与 $Al_5O_4^-$ 阴离子的基态^[28] 结构相比, 以 B 原子作为分子中心进行平面四配位, 形成完美的正方形构型,

对称性为 D_{4h} 的 $B_5S_4^-$ 异构体极不稳定, 能量比基态高大约 15 eV。带有正电荷的 Li^+ 阳离子与基态 $T_d B(BS)_4^-$ 结合, 生成含有 Li^+ 桥基, 对称性为 C_{2v} 的 $B(BS)_4Li$ (1A_1) 中性分子, 是全局极小结构。且在这个结构中, 虽然 Li^+ 阳离子与 $B(BS)_4^-$ 阴离子相互作用, 但是 B 原子仍然作为四面体中心存在于 $B(BS)_4Li$ (1A_1) 中性分子中, 让我们想到可能在实验中能够合成含有以 B 为四面体中心的 $B(BS)_4Li$ 盐。

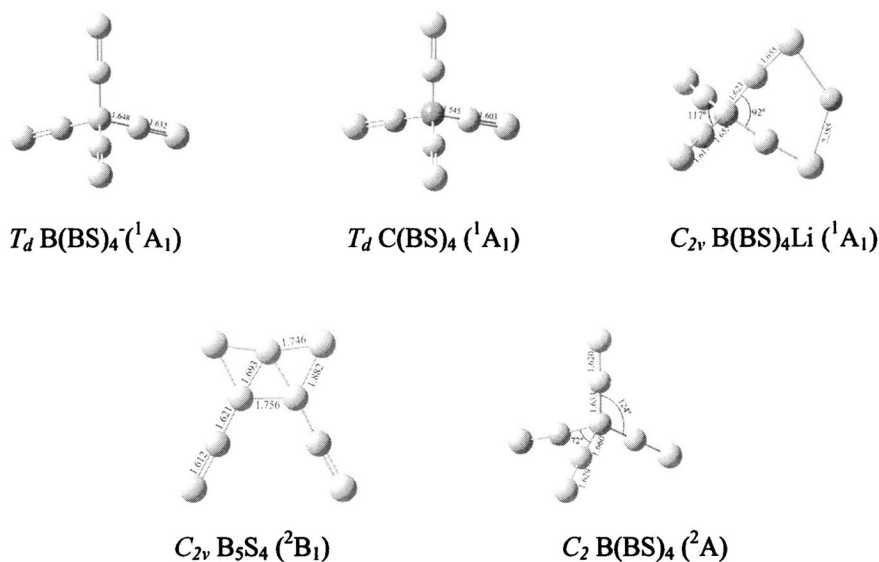


图 4.5 $T_d B(BS)_4^-$, $T_d C(BS)_4$, $C_{2v} B(BS)_4Li$, $C_{2v} B_5S_4$ 的基态结构, 键长(Å)和键角(°)是在 B3LYP 水平下计算所得。局部极小结构 $C_2 B(BS)_4$ 予以比较。

Fig.4.5 Ground-state structures of $T_d B(BS)_4^-$, $T_d C(BS)_4$, $C_{2v} B(BS)_4Li$, $C_{2v} B_5S_4$ at B3LYP with bond lengths indicated in Å. The local minimum structure of $C_2 B(BS)_4$ is also depicted for comparison.

基于上一章对硼羰基($-BO$)和 H 原子相似性的分析^[170], 图 4.7 给出的分子轨道可以更好的解释正四面体结构 $T_d B(BS)_4^-$ 的稳定性。中心 B 原子和 BS 基团相结合的四个 B-B σ 键列于图 4.7 中。事实上, 在 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子中, B 的价电子结构为 $2s^{0.95}2p^{3.68}$; 在 $T_d C(BS)_4$ 中性分子中, C 的价电子结构排布是 $2s^{1.17}2p^{4.28}$, 二者从定性上理解是一致的。这一点也可以从中心 B 和中心 C 在各自分子中所带的电荷看出来。 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子的中心 B 原子所带的电荷为 $q_B = -1.69 |e|$; $T_d C(BS)_4$ 中性分子的中心 C 原子所带电荷为 $q_C = -1.54 |e|$ 。计算所得的 B-B 键级为 0.93 ($WBI_{B-B} = 0.93$), 中

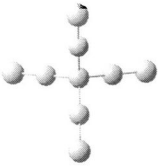
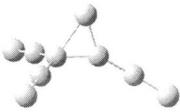
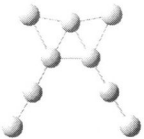
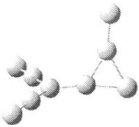
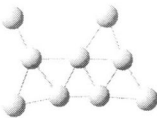
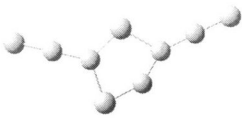
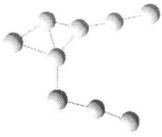
		
	9 C_2 (2B), T_d (1A_1)	10 C_s ($^2A'$, $^1A'$)
ΔE	0.00, 0.00	-0.37, +0.91
$V_{\min}$	+23(0), +44(0)	-18(1), +33(0)
		
	11 C_{2v} (2B_1 , 1A_1)	12 C_s ($^2A'$, $^1A'$)
ΔE	-1.49, +1.10	-0.21, +1.66
$V_{\min}$	+36(0), +44(0)	+34(0), +38(0)
		
	13 C_s ($^2A''$, $^1A'$)	14 C_1 (2A), C_s ($^1A'$)
ΔE	-1.47, +1.34	-0.96, +1.14
$V_{\min}$	+49(0), +56(0)	+39(0), +37(0)
		
	15 C_s ($^2A''$, $^1A'$)	16 C_s ($^2A''$, $^1A'$)
ΔE	-0.84, +1.85	-0.54, +1.89
$V_{\min}$	+44(0), +48(0)	+6(0), +24(0)

图 4.6 $B_5S_4^{0-}$ 的相对稳定结构。所有能量均是在 CCSD(T)//B3LYP 方法下得到的，图中标出的能量数据以正四面体结构作为标准，按阴离子能量升高顺序排列；B3LYP 方法得到异构体相应的最低振动频率和虚频的数目也在图中标出。每一个结构都是按中性和阴离子排序。

Fig.4.6 Low-lying isomers of $B_5S_4^{0-}$ clusters in the increasing energy order of $B_5S_4^-$, with energies relative to the tetrahedral **9** ($\Delta E/eV$) indicated at CCSD(T)//B3LYP level. The lowest vibrational frequencies ($V_{\min}/cm^{-1}$) and the number of imaginary frequencies (quoted in parentheses) at B3LYP are also indicated. The first and second numbers stand for B_5S_4 and $B_5S_4^-$, respectively.

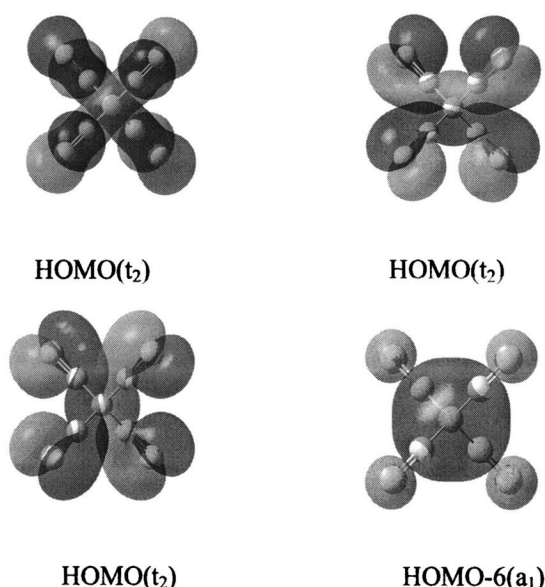


图 4.7 在 $T_d \text{B}(\text{BS})_4^-$ 中, 中心 B 与四个 BS 基团之间形成的四个 σ 分子轨道图。

Fig.4.7 Pictures of the four σ molecular orbitals between B center and its four BS ligands in $T_d \text{B}(\text{BS})_4^-$.

心 B 原子的总键级为 3.93 ($\text{WBI}_\text{B}=3.93$), 很好的证明了在 T_d (9) 结构中 B 原子是以 sp^3 杂化形式存在的。

4.3.2.2 B_5S_4 的结构及性质

B_5S_4 中性分子的基态结构(11, $^2\text{B}_1$)的对称性为 C_{2v} , B_3 三角形基团与两个桥硫-S-相连, 同时还与两个-BS 端基相连, 形状像风筝一样, 且是平面构型。从正四面体构型的 $T_d \text{B}(\text{BS})_4^-$ (9) 阴离子中去掉一个电子后, 由于 John-Teller 效应, 分子构型发生了很大畸变, 最终生成了对称性为 C_2 的局部极小中性分子 $\text{B}(\text{BS})_4$, 能量比基态高大约 1.49 eV, 如图 4.5。从图 4.6 中可以看出, 其它低能量异构体都比 $\text{C}_2 \text{B}_5\text{S}_4$ 稳定, 由此可知, 在中性分子体系中以 B 为中心和四个-BS 端基配位的近似于四面体结构是极不稳定的。由上一章分析可知, 基态 B_5O_4 的对称性为 C_s , 形状类似于 Y 形, 且 -BO 基团在分子中一直保持完整, 因此中性分子 B_5S_4 的基态结构和 B_5O_4 的基态结构不同。从而可进一步说明 S 原子比 O 原子更容易做为桥基, -BS 基团不如 -BO 基团活跃。

4.3.3 振动频率和电子剥离能

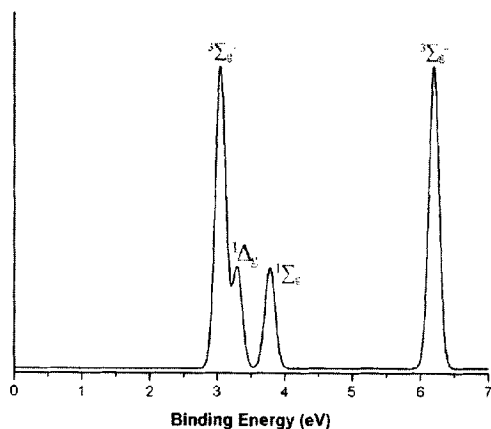
表 4.2 在 B3LYP 和 CCSD(T) 水平下计算所得的 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 和 T_d $B(BO)_4^-$ 的 ADEs(eV) 和 VDEs(eV) 值, 用 OVGF(Full) 计算所得的一系列极化强度大于 0.80 的垂直单电子剥离能

Table 4.2 Calculated ADEs/eV and VDEs/eV of $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ and T_d $B(BO)_4^-$ at B3LYP and CCSD(T) levels and their vertical one-electron detachment energies at OVGF(full) level with pole-strengths greater than 0.80.

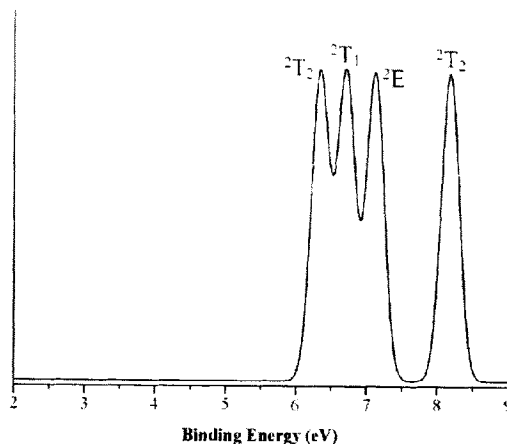
		Final state	B3LYP	CCSD(T)/B3LYP	OVGF(Full)/B3LYP
$D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$	ADE	$^3\Sigma_g^-$	3.05	3.01	
	VDE (X)	$^3\Sigma_g^-$	3.11	3.09	3.04
	A	$^1\Delta_g$			3.28
	B	$^1\Sigma_g^-$			3.77
	C	$^3\Sigma_g^-$			6.19
T_d $B(BO)_4^-$	ADE	2B	5.32	5.61	
	VDE(X)	2T_2	5.87	6.63	6.33
	A	2T_1			6.70
	B	2E			7.11
	C	2T_2			8.17

通过对阴离子的不同轨道激发单电子得到一系列剥离能来预测光电子能谱(PES)。阴离子基态激发单电子后到中性稳定结构所需要的能量为绝热剥离能(ADE)。而保持阴离子结构垂直激发单电子所需要的能量为垂直剥离能(VDE)。表 4.2 所示的用 B3LYP, OVGF(Full) 和 CCSD(T) 方法计算 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 和 T_d $B(BO)_4^-$ 阴离子所得的单电子剥离能, 有可能在实验 PES 谱图中表征出来。基于计算的 ADE 和 VDE 数值, 利用 ORINGIN 软件对 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 和 T_d $B(BO)_4^-$ 的 PES 谱图进行了拟合(图 4.8)。图 4.8a 对应于 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$, 从中可以观察到, 在 3.09 eV 有一个强的 X 带, 对应结构的电子态为 $^3\Sigma_g^-$; 在 3.28 和 3.77 eV 有两个靠的很近的弱带, 对应结构的电子态为 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^-$; 在 6.19 eV 有另一个强带 C, 对应结构的电子态为 $^1\Sigma_g^-$ 。从图 4.1 中可以观察到 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 阴离子失去一个电子到 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2$ 中性分子的构型变更很小, 从而计算得到的 ADE(3.01 eV) 和 VDE(3.09 eV) 值很接近, 表现在谱图中的 X 带非常尖锐。这与 $D_{\infty h}$ $B_2(BO)_2^-$ 表现出的特征相类似^[168]。除此之外, 由表 4.1 数据可知, $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2$ 中性分子中, B-B 单键、B-S 双键和 B=B 双键的对称性伸缩振动分别在 $301\text{cm}^{-1}(\sigma_g)$ 、 $1224\text{cm}^{-1}(\sigma_g)$ 和 $1572\text{cm}^{-1}(\sigma_g)$, 这些振动峰可能在将来实验做出的高分辨 PES 谱图中能观察到。 $D_{\infty h}$ $B_2(BS)_2^-$ 阴离子的伸缩振动频率也列于表 4.1 中, 希望能在将来的 PES

实验谱图的主要峰带中观察到。



(a)



(b)

图 4.8 拟合的直线 $D_{\infty h} B_2(BS)_2^-$ (a) 和正四面体 $T_d B(BS)_4^-$ (b) 的 PES 谱图。

Fig.4.8 The simulated photoelectron spectrum of linear $D_{\infty h} B_2(BS)_2^-$ (a) and tetrahedral $T_d B(BS)_4^-$ (b).

由于 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子失去一个电子到 $C_2 B(BS)_4$ 中性分子的构型变更很大(如图 4.5), $T_d B(BS)_4^-$ 的 PES 谱图可能含有很宽的峰带, 这一点在模拟谱图中表现得很明显(4.8b)。这种现象和在 CCSD(T) 水平下所得的 ADE (5.61 eV) 与 VDE (6.63 eV) 值相差比较大 (≈ 1.0 eV) 的计算结果相符合。 $C_2 B(BS)_4$ 中性分子中, B-B 单键和 B=S 双键的对称性伸缩振动频率分别在 309 cm^{-1} 和 1227 cm^{-1} , 其振动峰可能在实验中做出的 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子的高分辨 PES 谱图中观察到。 $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子的 B-B 单键和 B=S

双键的对称性伸缩振动频率分别在 298 cm^{-1} 和 1293 cm^{-1} , 振动峰也可能在 PES 谱图的主要峰带中观察到。另外, 还有一点值得提出, $T_d\text{ B(BS)}_4^-$ 阴离子的第一个 VDE(2T_2) 值在 6.3 和 6.6 eV 范围之内, 比 $T_d\text{ B(BO)}_4^-$ 阴离子相对应的 VDE 值(7.8-8.1 eV)低很多。

4.4 本章小结

本章用从头计算的方法对 $\text{B}_4\text{S}_2^{0/-2-}(\text{B}_2(\text{BS})_2^{0/-2-})$ 和 $\text{B}_5\text{S}_4^{0/-}(\text{B}(\text{BS})_4^{0/-})$ 的几何结构和电子性质进行了研究。通过计算可知, $\text{B}_2(\text{BS})_2^- ([\text{S}=\text{B}-\text{B}\equiv\text{B}-\text{B}=\text{S}]) (D_{\infty h}, ^2\Pi_u)$ 和 $\text{B}_2(\text{BS})_2^{2-} ([\text{S}=\text{B}-\text{B}\equiv\text{B}-\text{B}=\text{S}]^{2-}) (D_{\infty h}, ^1\Sigma_g^+)$ 的基态结构均为完美的线性结构, 即以含有多重键的 B_2 单元($\text{B}\equiv\text{B}$ 或者 $\text{B}=\text{B}$) 为中心, 两端各与一个 BS 基团连接; 而 $T_d\text{ B(BS)}_4^-$ 阴离子的基态是完美的正四面体构型, 四个 BS 自由基以端基方式与 B 中心形成等价的四个 σ 键。这些结构分别与相应的 $D_{\infty h}\text{ B}_2\text{H}_2^-$ 、 $D_{\infty h}\text{ B}_2\text{H}_2^{2-}$ 及 $T_d\text{ BH}_4^-$ 硼氢化物类似, 表明 BS/H 也具有等瓣相似性。另一方面, 它们的中性基态结构和阴离子的差别很大, B_4S_2 中性分子基态的对称性为 C_{2v} , 呈平面扇形(含两个相邻的桥硫-S-); B_5S_4 中性分子基态的对称性是 C_{2v} , 形状类似于风筝(B_3 三角形连两个-Bs 端基和两个桥硫-S-)。另外, 计算了 $D_{\infty h}\text{ B}_2(\text{BS})_2^-$ 和 $T_d\text{ B(BS)}_4^-$ 的电子剥离能 and 对称性伸缩振动频率, 为其实验表征提供依据。同时, 我们还讨论了两种无机盐, 它们分别是含有 $\text{B}\equiv\text{B}$ 键的 $\text{B}_2(\text{BS})_2\text{Li}_2$ 和以 B 为四面体中心的 $\text{B}(\text{BS})_4\text{Li}$, 它们结构稳定, 在将来的实验中可能被合成出来。

第五章 硼金和铝金团簇的结构及性质研究

5.1 引言

1912 年^[193]Stock 和 Massanez 合成了 B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 等六种硼烷(boranes), 这些化合物对化学键理论的发展起到了重要作用, 突破了多中心定域键理论中只有两中心两电子键(2c-2e)的传统。后来, Longuet-Higgins, Lipscomb 及其合作者^[194,195]首次用三中心两电子键(3c-2e)的概念来解释当时所有已知的硼烷, 在这些分子中桥 B-H-B 键是主要结构单元^[196]。这一概念的提出对分子轨道理论的建立具有里程碑意义。

由于相对论效应^[119], 与 Cu, Ag 贵金属相比, Au 具有独特的化学性质。Au 原子的 6s 轨道受相对论效应而收缩, 能级降低, 5d 轨道膨胀, 能级升高^[197], 导致 Au 有非常高的电负性 2.4 eV(和 I 原子的接近), 表现出类卤素性质。基于此, 研究工作者发现了一系列新型的类似于卤化物的金化物^[198,199], 如 CsCl 型构型的 CsAu, RbAu 等。同时, 由于 6s 和 5d 轨道能级改变使它们之间的能量差减小, 导致 6s 和 5d 轨道很容易发生 s-d 杂化, 从而与 Cu 和 Ag 原子相比 Au 原子有较多的氧化态。

H 原子的电负性为 2.2 eV, 与 Au(2.4 eV)的相近, 在实验中发现金麟团簇($AuPR_3$)和 H 原子有相似的化学行为^[120,121,200], 从而引起了科研工作者的广泛关注。1981 年, Lauher 和 Wald 首次提出过渡金属氢化物的结构和相应的 $Au-PPh_3(Ph=C_6H_5)$ 派生物的结构相似^[120]。例如, $H-FeCo_3(CO)_{12}$ 和 $FeCo_3(CO)_{12}-AuPPh_3$ 都呈三角双锥构型, 差别在于它们其中一个顶点原子分别为 H 原子或 $AuPPh_3$ 基团。Mingos 用扩展休克尔理论对 $H/AuPR_3$ 相似性从理论上进行解释^[121]。2000 年, Kruger 课题小组对含有三个金原子的氧鎓离子 $[O(AuPPh_3)_3]^+$ 和含有四个金原子的铵离子 $[N(AuPPh_3)_4]^+$ 的研究中指出 $[AuPPh_3]^+$ 和 H^+ 类似^[201]。基于 $H/AuPR_3$ 的相似性, 许多高配位化合物, 如八面体构型的 $C(AuPPh_3)_6^{2+}$ 和五角双锥结构的 $C(AuPPh_3)_5^{+}$ ^[202-206] 在实验室中陆续合成, 为配位化学的发展做出了卓越贡献。与相应氢化物极不稳定且很难分离相比, 这些多金酸盐通过进一步反应能够生成稳定的化合物, 使科研工作者对高配位化合物的结构可以进行详细探索, 从而弥补了相应氢化物的不足^[207]。

最近, 王来生课题小组用实验和理论计算相结合的方法证明了在硅-金化合物^[123]

中, 不含膦配体的裸金原子与氢原子(Au/H)有类似性。通过系统研究, 他们指出 SiAu_2 、 SiAu_3 和 SiAu_4 和相应的硅氢化物有相似电子结构和几何结构。尤其四面体构型的 $T_d \text{SiAu}_4$, 由于它的 HOMO-LUMO 能量差很大, 使得该分子具有非常高的化学稳定性, 从电荷分布, 分子轨道及 Si-Au 键能的分析都证明了 Au 原子与 H 原子具有相似性, Au 和 Si 原子间形成很强的共价键, 和 SiH_4 分子类似。紧接着, 此课题小组用相同的方法对 Si_2Au_n^- ($n=2$ 和 4) 团簇^[124]进行研究, 通过对体系的电子结构和化学键详细分析, 再次证明此类型的硅金簇合物中也存在 Au/H 类似性。2006 年, 根据 Si 原子和 B 原子的电负性相近, 王来生课题小组对含有七个硼原子的金团簇 $\text{B}_7\text{Au}_2^{0/-}$ ^[125]和封闭型硼金团簇 $\text{B}_x\text{Au}_x^{2-}$ ($x=5-12$)^[126]用光电子能谱(PES)实验和密度泛函理论、从头计算相结合的方法进行了研究, 得到了 Au/H 相似的共同结论。同时还指出这些封闭的硼金团簇是一种非常高的新型化学构建单元, 可能在实验中合成, 并将其广泛应用于新型的催化剂中。此外, Pyykko^[208]课题小组对以 X 为中心的 XAu_n^{m+} ($X=\text{B-N}, \text{Al-S}, n=4-6$)阳离子团簇进行了报道。含有 Au 桥的路易斯酸碱对也有报道^[209]。

受此启发, 本章主要是对双硼金化物(B_2Au_n)的结构和稳定性进行探讨, 同时对双铝金化物(Al_2Au_n)团簇的结构和性质做初步探索, 以资比较。包括三部分内容, 第一部分采用密度泛函理论和波函数方法对缺电子体系 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)和它的类似混合体系 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^-$ ($m+n=3, 5$)进行系统计算。发现 $\text{C}_{2v} \text{B}_2\text{Au}^- (^1\text{A}_1)$, $\text{C}_2 \text{B}_2\text{Au}_3^- (^1\text{A})$, $\text{C}_{2v} \text{B}_2\text{Au}_3 (^2\text{B}_1)$, $\text{C}_{2v} \text{B}_2\text{Au}_5^- (^1\text{A}_1)$ 和 $\text{C}_s \text{B}_2\text{Au}_5 (^2\text{A}')$ 基态结构中存在桥金(Bridging Gold), 即这些体系中均含有 B-Au-B 三中心两电子键。通过对比分析 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^-$ ($m+n=3, 5$)混合阴离子的结构和热力学稳定性, 证明桥基 B-Au-B 比 B-H-B 更容易形成。第二部分主要采用类似的方法对缺电子体系 $\text{B}_2\text{Au}_2^{0/-2-}$ 的结构和稳定性进行计算, 除了和 B_2H_n 的结构进行比较之外, 还从结构参数、原子电荷和键级等方面比较不同价态下的基态结构。同时, 对基态阴离子结构的剥离能进行了计算, 以期在将来的实验中得到表征。第三部分采用密度泛函方法对双铝金化物 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)的结构和稳定性进行初步研究, 发现 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)体系的基态结构中也存在桥金, 但是和 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)体系的基态结构并不相同, 在 $\text{Al}_2\text{Au}_3^{-/0}$ 和 $\text{Al}_2\text{Au}_5^{-/0}$ 体系的基态结构中存在多个 Al-Au-Al 桥键。而且发现在 B-Au-B 和 Al-Au-Al 桥键中, Au 原子的 6s 和 5d 轨道对 Au 杂化轨道的贡献也不相同。

5.2 计算方法

首先用以 DFT 方法为基础随机产生结构的程序(GXYZ)对所研究的体系进行广泛搜索^[210], 然后通过对比将能量比较低的结构用杂化泛函方法(B3LYP)^[153]和冻芯近似的二级微扰方法(MP2(FC))^[172,174,211]进行结构优化、频率分析和自然局域化分子轨道分析(NLMO)计算。B3LYP 和 MP2 方法计算得到相似的基态结构和相近的相对能量值, 但是所得结构参数略有不同。最后, 用三重激发耦合簇(CCSD(T))^[173]方法对筛选出相对能量值最低的几个异构体进行能量计算, 从中确定体系最稳定的结构。计算过程中, Au 原子采用 19 价电子 Stuttgart 赝势基组, 并引入了两个 f 型极化函数和一个 g 型极化函数 (Stuttgart_rsc_1997_ecp+2f1g($\alpha(f)=0.498$, $\alpha(f)=1.464$, $\alpha(g)=1.218$))^[212]; B 和 H 原子采用 AUG-cc-pVTZ^[152]基组(the augmented Dunning's correlation consistent basis set)。同时, 分别用 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)方法计算了基态阴离子结构的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)。王来生课题小组用类似的方法和基组预测了 SiAu_4^- 、 Si_2Au_x^- 和 $\text{B}_7\text{Au}_2^{-[123-125]}$ 阴离子的基态结构, 并解释了它们的光电子能谱图(PES), 从而说明这些方法适用于计算这些体系, 所得结果是可信的。文章第二部分用 OVGF 方法计算了 B_2Au_2^- 一系列单电子激发能。图 5.1-5.4 列出了 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)/B3LYP 方法下优化 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1,3,5$) 团簇和类似混合团簇 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^{-/0}$ ($m+n=3,5$) 所得能量比较低的异构体结构; B-Au-B 三中心两电子键(3c-2e)的分子轨道图、等高线分布图(contour plot)及轨道杂化组成见图 5.5; 图 5.6 为 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)/B3LYP 方法下优化 $\text{B}_2\text{Au}_2^{-/0}$ 所得能量比较低的异构体结构; 图 5.7 和 5.8 是 $\text{B}_2\text{Au}_2^{0/-2-}$ 三种基态结构的比较和它们的分子轨道图; $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1,3,5$) 体系中基态结构的原子电荷和 Wiberg 键级在表 5.1 中列出; B_2Au_n^- 和 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^-$ 阴离子的 ADEs 值和 VDEs 值总结于表 5.2; $\text{B}_2\text{Au}_2^{0/-2-}$ 三种基态结构的原子电荷和 Wiberg 键级及 B_2Au_2^- 阴离子的 ADEs、VDEs 和单电子激发能分别在表 5.3 和表 5.4 中列出。对 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 体系主要采用杂化泛函方法(B3LYP)^[153] 进行结构优化、频率分析和自然局域化分子轨道分析(NLMO)计算。Au 原子采用的基组不变, 仍然是 19 价电子 Stuttgart 赝势基组, 并引入了两个 f 型极化函数和一个 g 型极化函数, Al 原子采用的基组和 B 原子一样, 为 AUG-cc-pVTZ。图 5.9-5.11 列出在 B3LYP 方法下优化 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1,3,5$) 团簇所得能量比较低的异构体结构; 用 NLMO 只能做出对称性比较低的 Al_2Au_3^- 和 Al_2Au_5^- 阴离子的 Al-Au-Al 三中心两电子键(3c-2e)的分子轨道列于图

5.12 中，图中标出轨道杂化组成。 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1,3,5$) 体系中基态结构的原子电荷和 Wiberg 键级在表 5.5 中列出。

5.3 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 和 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^{-}$ ($m+n=3, 5$) 的结果与讨论

5.3.1 B_2Au^- 和 B_2Au

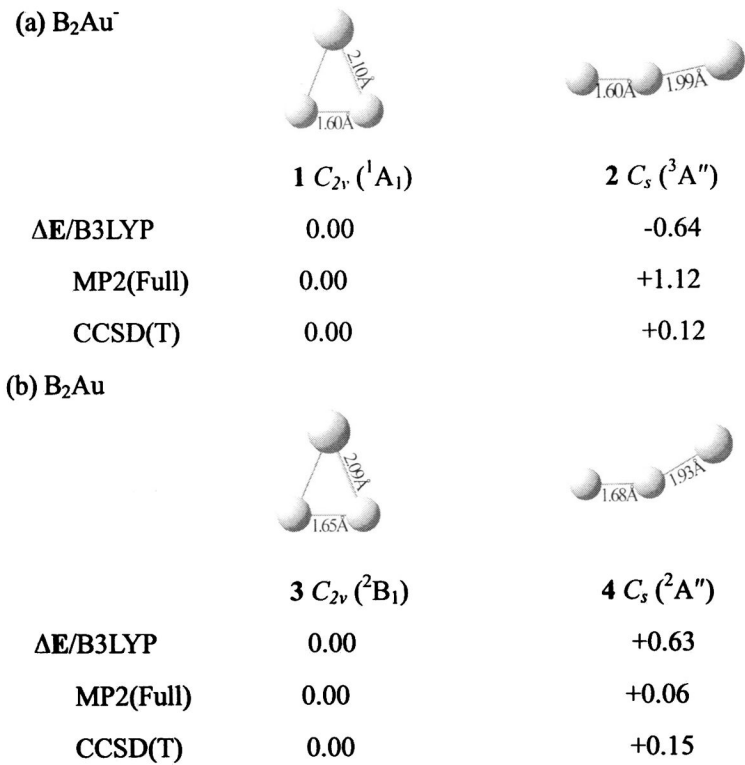


图 5.1 (a) B_2Au^- 阴离子和(b) B_2Au 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中分别标出了异构体在 B3LYP、MP2(Full)和 CCSD(T)//B3LYP 水平下的相对能量值。

Fig.5.1 Two Lowest-lying isomers of (a) B_2Au^- and (b) B_2Au at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP, MP2(Full), and CCSD(T)//B3LYP levels indicated.

金的双硼二元团簇中组成最简单的当属 $\text{B}_2\text{Au}^{0/-}$ ，论文该部分从研究 B_2Au 的结

构和性质入手。从图 5.1 中可以看出，在 B_2Au^- 体系中，基态结构是对称性为 C_{2v} ，电子态为 1A_1 ，且包含桥基金的 B_2Au^- (1)。与不含桥基金，对称性为 C_s ，电子态为 $^3A''$ 的 B_2Au^- (2)相比，其能量在 MP2 和 CCSD(T)水平下分别低大约 1.12 eV 和 0.12 eV(虽然在 B3LYP 水平下高大约 0.64 eV)。对于中性分子，两相对稳定结构 3 和 4 的对称性分别为 C_{2v} 和 $C_{\infty v}$ ，电子态分别为 2B_1 和 $^4\Sigma_g^-$ ，其中金作为桥基的 B_2Au (3)比金作为端基的 B_2Au (4)在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)方法下能量分别低 0.63 eV、0.06 eV 和 0.15 eV。 B_2Au 分子的价电子数和 $B_2^- (^4\Sigma_g^-)^{[19]l}$ 的价电子数相同， $C_{\infty v}$ B_2Au (4)与文献报道的 $B_2H^{[213]}$ 有着相似的几何结构。

表 5.1 B3LYP 水平下， $B_2Au_n^{-0}$ 团簇的原子电荷($q/|e|$)，Wiberg 键级(WBI)，总原子键级(WBI_B and WBI_{Au(b)})。(Au(t)和 Au(b)分别是指端基 Au 原子和桥基 Au 原子)

Table 5.1 Calculated natural atomic charges ($q/|e|$), Wiberg bond indexes (WBI), and total atomic bond orders (WBI_B and WBI_{Au(b)}) of $B_2Au_n^{-0}$ clusters at B3LYP level. Au(t) and Au(b) represent terminal and bridging Au atoms, respectively.

	q_B	$q_{Au(t)}$	$q_{Au(b)}$	WBI		WBI _B	WBI _{Au(b)}
C_{2v} B_2Au^- (1)	-0.58		0.16	B-B	2.77	3.54	1.52
				B-Au(b)	0.76		
C_{2v} B_2Au (3)	-0.15		0.29	B-B	1.96	2.70	1.49
				B-Au(b)	0.74		
C_2 $B_2Au_3^-$ (5)	-0.68	0.07	0.22	B-B	2.15	3.89	1.34
				B-Au(b)	0.62		
				B-Au(t)	1.05		
C_{2v} B_2Au_3 (25)	-0.36	0.21	0.31	B-B	1.54	3.30	1.34
				B-Au(b)	0.62		
				B-Au(t)	1.11		
C_{2v} $B_2Au_5^-$ (17)	-0.73	0.06	0.24	B-B	1.40	3.99	1.30
				B-Au(b)	0.56		
				B-Au(t)	0.98		
C_s B_2Au_5 (26)	-0.75	0.30	0.35	B-B	1.46	3.85	1.30
		0.27		B-Au(b)	0.57		
				B-Au(t)	0.95,0.74		

对于 C_{2v} 对称性的 $B_2Au^- (^1A_1)$ (1)阴离子，Au 的 6s 电子占据 $B_2 (^3\Sigma_g^-)$ 分子的两个半占据 π_u 轨道中其中一个，阴离子中得到的一个电子占据了 $B_2 (^3\Sigma_g^-)$ 分子的另一个

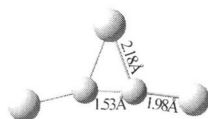
半占据 π_u 轨道, 并且这个轨道与分子平面垂直。对 B_2Au^- (1) 和 B_2Au (3) 的键级和键长的分析可以很好地证明这一点: 结构(3)中 B-B 的键级为 1.96 ($WBI_{B-B}=1.96$), 而结构(1)中 B-B 键级增大, 为 2.77 ($WBI_{B-B}=2.77$); 结构(3)中 B-B 的键长为 1.65 Å ($r_{B-B}=1.65$ Å), 而结构(1)中 B-B 键长缩短为 1.60 Å ($r_{B-B}=1.60$ Å)。结构(1)中 B 原子和桥基 Au 原子的原子电荷 (分别为 $q_B=-0.58$ |e| 和 $q_{Au(b)}=+0.16$ |e|) 以及 B-Au 桥键的键级 ($WBI_{B-Au(b)}=0.76$) 不仅说明阴离子中得到的那个电子完全定域在两个 B 原子之间, 而且还说明 3c-2e 的 B-Au-B 桥键之间是以共价键相连。

对自然定域化分子轨道(NLMO)的详细分析可以定量的解释 C_{2v} B_2Au^- (1) 和 C_{2v} B_2Au (3) 两个结构中都存在 B-Au-B 3c-2e 桥键(即 τ 键)。这些 3c-2e 桥键的轨道图、等高线图 and 轨道的杂化情况见图 5.5。 C_{2v} B_2Au^- (1) 中 3c-2e 键的轨道杂化情况是 $\tau_{B-Au-B}=0.50(sp^{22.2})_B+0.71(sd^{0.09})_{Au}+0.50(sp^{22.2})_B$, 相对应的各原子贡献情况是 25%B+50%Au+25%B。其中 Au 原子的价层轨道中, 6s 轨道占 91.9%, 而 5d 轨道占 8.0%; B 原子的价层轨道中, 2p 轨道占 94.8%, 而 2s 轨道占 4.3%。从而可知, C_{2v} B_2Au^- 的 B-Au-B 桥键轨道的主要组成成分来自 Au 原子的 6s 轨道和 B 原子的 2p 轨道。值得注意的是, 由于 Au 原子较强的相对论效应, 只占 8.0% 的 5d 轨道的贡献是不可忽略的。因此, C_{2v} B_2Au^- 的 3c-2e 键的轨道杂化情况可以根据实际情况写为 $\tau_{B-Au-B}=0.50(p)_B+0.71(sd^{0.09})_{Au}+0.50(p)_B$ 。 C_{2v} B_2Au (3) 拥有类似的 τ_{B-Au-B} 键。

5.3.2 $B_2Au_3^-$, $B_2H_2Au^-$ 和 $B_2HAu_2^-$

在 C_{2v} B_2Au^- (1) 的两个 B 原子上各加一个端基 Au 原子就形成了 $B_2Au_3^-$ 阴离子的基态结构 C_2 $B_2Au_3^-$ (5)。采用 DFT-B3LYP 方法优化得到类似于 T 型的结构(图 5.2), 由于稍微有些扭曲变形, 因此对称性为 C_2 , 电子态为 1A 。在 MP2 水平上, 这个结构不发生变形, 对称性由 C_2 转为 C_{2v} 。据 CCSD(T) 水平上计算的能量发现, 该结构分别比 Y 型的 C_s $B_2Au_3^-$ ($^1A'$) (6)、类似于链型的 C_s $B_2Au_3^-$ ($^1A'$) (7) 和稍微脱离平面的 C_i $B_2Au_3^-$ (1A) (8) 低 0.35 eV, 1.50 eV 和 1.68 eV。其中结构(6)比较特殊, 在 DFT-B3LYP 水平下, 有一个 $15i$ cm^{-1} 的小虚频, 若消去虚频, 转变为结构(5)。

C_2 $B_2Au_3^-$ (5) 结构的 B-B 键长为 1.53 Å, 在 MP2(Full)/6-311G** 方法下计算得到 H 原子作为桥基的 C_{2v} $B_2H_3^-$ 所包含的 B-B 键长为 1.466 Å, 说明这个双硼金化物和对应的氢化物在结构上相似。结构(5)中, B-Au 端基(t)键和 B-Au 桥基(b)键的键长分别为 1.98 Å 和 2.18 Å (即 $r_{B-Au(t)}=1.98$ Å, $r_{B-Au(b)}=2.18$ Å), 相应的键级分别为 1.05 和 0.62 ($WBI_{B-Au(t)}=1.05$ 和 $WBI_{B-Au(b)}=0.62$)。B 原子、桥基 Au 原子及端基 Au 原子的原

(a) $B_2Au_3^-$

 5 $C_2(^1A)$
 $\Delta E/B3LYP$

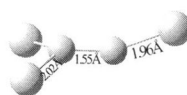
0.00

MP2

0.00

CCSD(T)

0.00


 6 $C_s(^1A)$

+0.17

+0.64

+0.35


 7 $C_s(^1A)$
 $\Delta E/B3LYP$

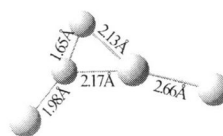
+0.91

MP2

+2.38

CCSD(T)

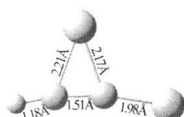
+1.50


 8 $C_1(^1A)$

+1.35

+1.27

+1.68

 (b) $B_2HAu_2^-$

 9 $C_s(^1A)$
 $\Delta E/B3LYP$

0.00

MP2

0.00

CCSD(T)

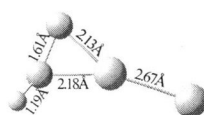
0.00


 10 $C_2(^1A)$

+0.62

+0.95

+0.69


 11 $C_1(^1A)$
 $\Delta E/B3LYP$

+1.55

MP2

+2.45

CCSD(T)

+1.77


 12 $C_s(^1A)$

+1.79

+2.60

+1.89

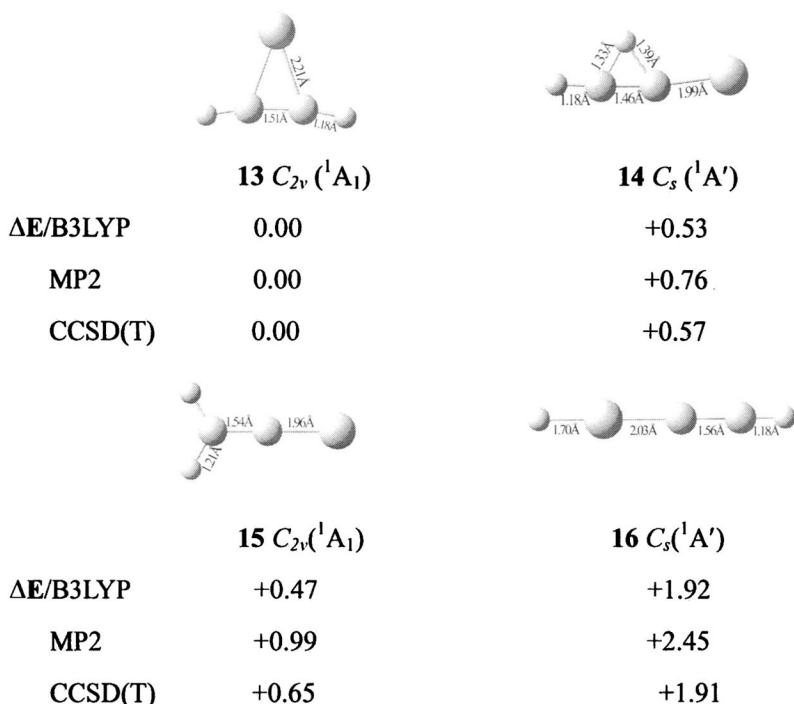
(c) $B_2H_2Au^-$ 

图 5.2 (a) $B_2Au_3^-$ 、(b) $B_2HAu_2^-$ 和(c) $B_2H_2Au^-$ 阴离子在 B3LYP 水平下四个能量较低异构体的结构图。图中还标出异构体在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)//B3LYP 水平下的相对能量值。

Fig.5.2 Four lowest-lying isomers of (a) $B_2Au_3^-$, (b) $B_2H_2Au^-$, and (c) $B_2HAu_2^-$ at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP, MP2, and CCSD(T)//B3LYP levels indicated.

子电荷分布($q_B=-0.68 |e|$, $q_{Au(b)}=+0.22 |e|$, $q_{Au(t)}=+0.07 |e|$)和 B-Au 桥键的键级(WBI_{B-Au(b)}=0.62)可以说明阴离子中的额外电子完全定域分布在 B-B 的 π_u 轨道之间,并且这个 π_u 轨道与分子平面垂直。不难看出 B-Au-B 的 3c-2e 键是共价键。

中性分子 B_2Au_3 和 B_2H_3 在结构上明显不同, B_2H_3 的基态结构^[213]中不包含桥键,类似于对称性为 C_{2v} 的结构(26),而 B_2Au_3 的基态结构(25)仍然包含 Au 桥键,对称性为 C_{2v} ,电子态为 2B_1 ,在能量上它比没有桥键的结构(26)(C_{2v} B_2Au_3 (2B_1))低大约 0.39 eV。

在 B3LYP 水平下,计算得到构型稍微有些变形的 C_2 $B_2Au_3^-$ (5)结构中 3c-2e 键的组成为 $\tau_{B-Au-B}=0.52(p)_B+0.67(sd^{0.06})_{Au}+0.52(p)_B$, C_{2v} $B_2H_3^-$ 结构中 3c-2e 键的组成为 $\tau_{B-H-B}=0.52(sp^{8.6})_B+0.67(s)_H+0.52(sp^{8.6})_B$ 。对比这两个结构中的 3c-2e 键的组成,发现

一个很有趣的现象：在这两个同为 T 型构型的一价阴离子结构中， $B_2Au_3^-$ 的桥 Au 原子和 $B_2H_3^-$ 的桥 H 原子对它们的 3c-2e 键做出的贡献完全相同，都为 45%。然而，这两个轨道的杂化情况明显不同。首先，B 原子所做的 27% 的贡献不同：在 $B_2H_3^-$ 阴离子结构中，在 B 的 sp 杂化轨道中 B 的 2s 轨道占大约 10%；然而，在 $B_2Au_3^-$ 阴离子结构中，B 的 2s 轨道参与杂化的成分很少，只有 3%，在图 5.5 的表述中将这一成分忽略不计；再次， $B_2Au_3^-$ 阴离子结构中桥 Au 原子的 6s 轨道大约占 94.2%，5d 轨道大约贡献 5.8%，然而， $B_2H_3^-$ 阴离子结构中桥 H 原子只有 1s 轨道，且完全做出贡献。

$B_2H_2Au^-$ 和 $B_2HAu_2^-$ 是含有双硼的混合团簇的典型例子，通过它们可以较好地比较 B-Au-B 桥键和 B-H-B 桥键稳定性。如图 5.2 (b)和(c)所示，在 CCSD(T)水平下，含有桥基 Au 原子的 C_{2v} $B_2H_2Au^- (^1A_1)$ (9)比含有桥基 H 原子的 C_s $B_2H_2Au^- (^1A')$ (10)稳定大约 0.57 eV， C_{2v} $B_2H_2Au^- (^1A_1)$ (11)和 C_s $B_2H_2Au^- (^1A')$ (12)分别比基态结构(9)在能量上高 0.65 eV 和 1.91 eV。对比 $B_2HAu_2^-$ 团簇的几种异构体也可以得到类似的结论：含有桥基 Au 原子的 C_s $B_2HAu_2^- (^1A')$ (13)是基态结构，比含有桥基 H 原子的 C_2 $B_2HAu_2^- (^1A)$ (14)低 0.69 eV， C_1 $B_2HAu_2^- (^1A)$ (15)和 C_s $B_2HAu_2^- (^1A')$ (16)结构在能量上比基态结构高大约 1.77 eV 和 1.89 eV。 C_{2v} $B_2H_2Au^- (^1A_1)$ (9)和 C_s $B_2HAu_2^- (^1A')$ (13)都含有 B-Au-B 三中心两电子键 (3c-2e)，轨道的杂化组成分别为 $\tau_{B-Au-B}=0.49(p)_B+0.72(sd^{0.09})_{Au}+0.49(p)_B$ 和 $\tau_{B-Au-B}=0.48(p)_B+0.69(sd^{0.08})_{Au}+0.54(p)_B$ (B' 是指在 $B_2HAu_2^-$ (13)分子中与 H 相连的 B 原子)。和 C_2 $B_2Au_3^- (^1A)$ (5)类似，对称性分别为 C_{2v} 和 C_s 的结构(9)和(13)都包含一个 B=B 双键($\sigma+\pi$)，且键长大约为 1.51 Å。在这些混合结构中，B-Au-B 桥键比 B-H-B 桥键有较高的稳定性，因为桥 Au 原子的轨道($6s5d^{0.08-0.09}$)比桥 H 原子的(1s)大很多，可以较好的与 B-B 基团的 p-p π_u 轨道重叠(主要来自 Au 原子的 $5d_{x^2-y^2}$)。双硼金化物和类似的混合体系中所含 3c-2e 键的轨道图和等高线图均总结在图 5.5 中，从中可以清楚的看到这些键都存在 p- π 特征，与 B-Au-B 桥键相对的一面 p-p 轨道有效地重叠在一起。

5.3.3 $B_2Au_5^-$ 和 $B_2HAu_4^-$

论文该部分对 $B_2Au_5^-$ 阴离子和与它相似的混合团簇 $B_2HAu_4^-$ 阴离子做了相关的理论计算研究。结果表明： $B_2Au_5^-$ 阴离子的基态结构(17)存在一个桥基 Au 原子，对称性较高为 C_{2v} ，电子态为 1A_1 ；在 CCSD(T)水平下，异构体 C_s $B_2Au_5^- (^1A')$ (18)、 C_s $B_2Au_5^- (^1A')$ (19)和 D_{2d} $B_2Au_5^- (^1A_1)$ (20)分别比基态结构能量高 0.64 eV、0.62 eV 和 1.42 eV。

双硼金化物 C_{2v} $B_2Au_5^-$ (17)和存在桥 H 原子的 C_{2v} $B_2H_5^-$ 结构相似。在 C_{2v} $B_2Au_5^-$

(a) $B_2Au_5^-$ **17** $C_{2v} (^1A_1)$ $\Delta E/B3LYP$

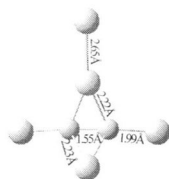
0.00

MP2

0.00

CCSD(T)

0.00

**19** $C_s (^1A')$ $\Delta E/B3LYP$

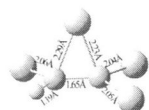
+0.20

MP2

+1.64

CCSD(T)

+0.62

(b) $B_2HAu_4^-$ **21** $C_1 (^1A)$ $\Delta E/B3LYP$

0.00

MP2

0.00

CCSD(T)

0.00

**23** $C_{2v} (^1A_1)$ $\Delta E/B3LYP$

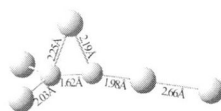
+0.58

MP2

+1.01

CCSD(T)

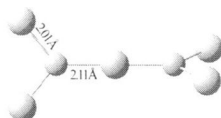
+0.71

**18** $C_s (^1A')$

+0.01

+1.44

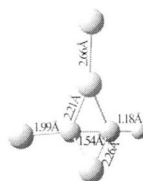
+0.64

**20** $D_{2d} (^1A_1)$

+0.72

+2.10

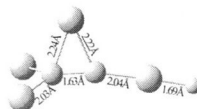
+1.42

**22** $C_1 (^1A)$

+0.06

+0.80

+0.43

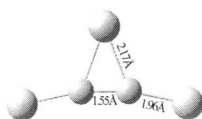
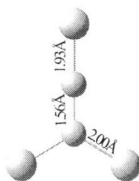
**24** $C_s (^1A')$

+0.82

+1.33

+0.88

图 5.3 (a) $B_2Au_5^-$ 和(b) $B_2HAu_4^-$ 四个能量较低异构体的结构图及它们的相对能量值。Fig. 5.3 Four lowest-lying isomers of (a) $B_2Au_5^-$ and (b) $B_2HAu_4^-$ with their relative energies ΔE (eV).

(a) B_2Au_3

 25 $C_{2v} (^2B_1)$

 26 $C_{2v} (^2B_1)$
 $\Delta E/B3LYP$

0.00

+0.21

MP2

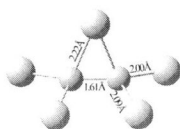
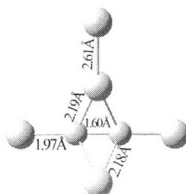
0.00

+0.59

CCSD(T)

0.00

+0.39

 (b) B_2Au_5

 27 $C_s (^2A'')$

 28 $C_s (^2A'')$
 $\Delta E/B3LYP$

0.00

+0.28

MP2

0.00

+1.30

CCSD(T)

0.00

+0.85

 图 5.4 (a) B_2Au_3 和 (b) B_2Au_5 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中还标出异构体在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值。

 Fig.5.4 Two low-lying isomers of (a) B_2Au_3 and (b) B_2Au_5 obtained at B3LYP, MP2 and CCSD(T)/B3LYP level.

阴离子中，三中心两电子键 (τ_{B-Au-B}) 的杂化轨道组成情况为： $\tau_{B-Au-B}=0.54(p)_B+0.65(sd^{0.04})_{Au}+0.54(p)_B$ 。该基态结构中两个 B 原子均发生 sp^2 杂化，一方面，在 Au_2B-BAu_2 平面中 B-B 相互作用形成 σ 键，键长为 1.65 Å；同时，与 Au 原子的 $6s^1$ 电子及额外电子相互作用形成 B-Au-B 三中心两电子桥键 (3c-2e)，B-Au(b) 键的键长为 2.25 Å。 B_2Au_5 中性分子的基态结构(27)和存在 H 桥键的 B_2H_5 分子类似，有一个 Au 原子作为桥键，对称性为 C_s ，电子态为 $^2A''$ ，在能量上比稍微脱离平面的 C_s $B_2Au_5 (^2A'')$ (28)异构体低 0.85 eV。同过对 $B_2Au_n^{-/0}$ 分子体系的研究发现一个非常有趣的现象：在基态结构中，桥基 Au 原子的总键级在 1.30~1.52 之间，相对较高(见表 5.1)，意味着这些双硼金化物团簇中存在有效的多中心相互作用，即 3c-2e 键。和它相似的混合团簇中也存在类似情况。

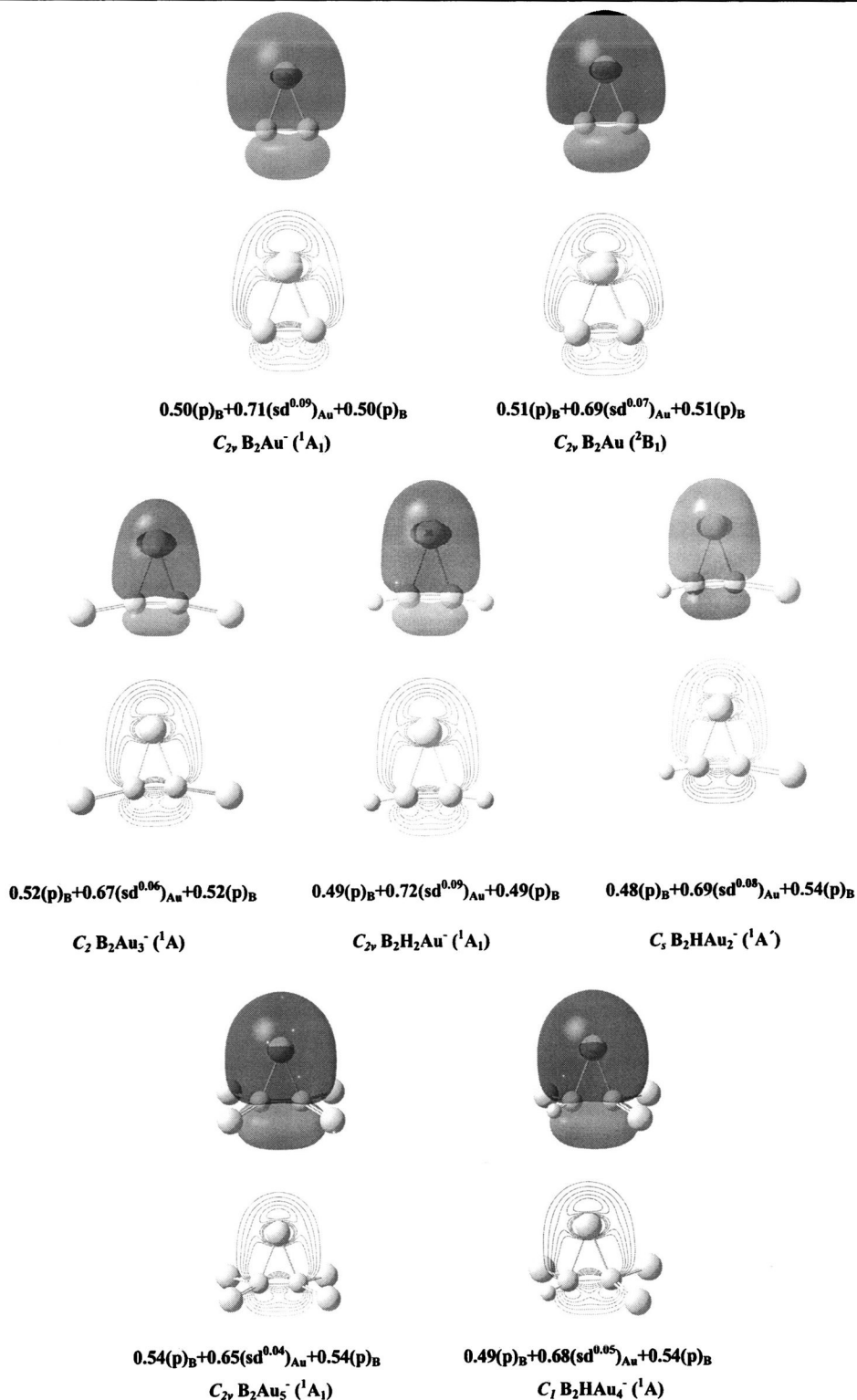


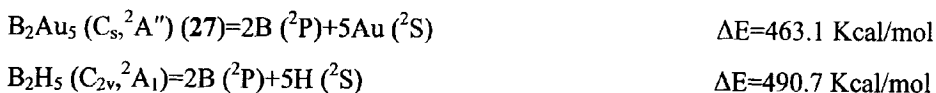
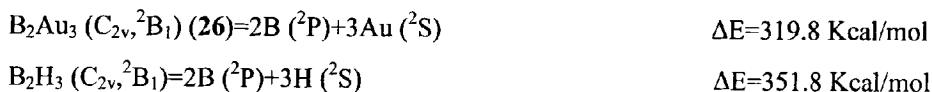
图 5.5 所讨论的 3c-2e 键的轨道图，等高线图和杂化轨道组成

Fig.5.5 Orbital pictures, contour plots, and orbital hybridizations of the 3c-2e bonds

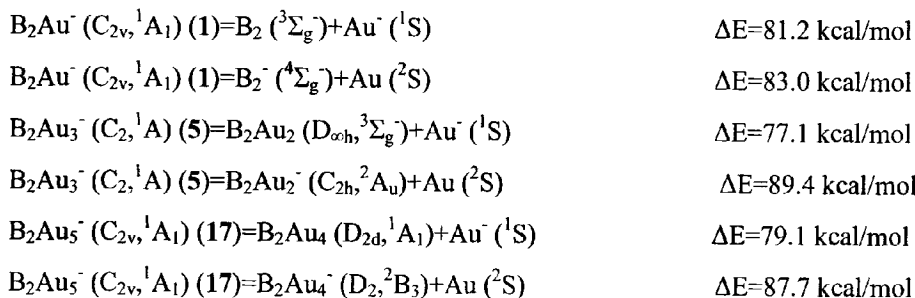
$B_2HAu_4^-$ 阴离子的基态结构 $C_1 B_2HAu_4^- (^1A)$ (21) 含有 Au 桥键, 在 CCSD(T) 方法下, 比含有 H 桥键的 $C_{2v} B_2HAu_4^- (^1A_1)$ (23) 结构稳定 0.71 eV, $C_1 B_2HAu_4^- (^1A)$ (22) 和 $C_s B_2HAu_4^- (^1A')$ (24) 异构体能量比基态结构分别高 0.43 eV 和 0.88 eV, 再次证明在混合体系中桥键 B-Au-B 比桥键 B-H-B 更稳定。结构 $C_1 B_2HAu_4^- (^1A)$ (21) 中, 两个不对称的 B 原子之间的键长为 1.65 Å, 所含三中心两电子键(3c-2e)的杂化组成为 $\tau_{B-Au-B}=0.49(p)_{B'}+0.68(sd^{0.05})_{Au}+0.54(p)_B$ 。从图 5.5 所标出的 3c-2e 键杂化轨道的组成可以得出如下规律: 直接与端基 H 原子相连的 B' 原子的轨道系数较小(0.48~0.49), 故对多中心键的贡献较小, 而直接与端基 Au 原子相连的 B 原子的轨道系数相对较大(0.50~0.54), 对多中心键贡献较大。

5.3.4 热力学稳定性和电子剥离能

本章中我们对所研究的具有相对稳定结构的双硼金化物团簇的热力学稳定性进行了讨论。在 CCSD(T)/B3LYP 水平下, 计算了 B_2Au_n ($n=1, 3, 5$) 中性分子较低能量异构体的原子化能(AEs), 并和相应的 B_2H_n ($n=1, 3, 5$) 中性分子进行对比^[213,215]



还计算了从 $B_2Au_n^-$ ($n=1, 3, 5$) 中解离一个 Au^- 阴离子或 Au 原子的分裂能(FEs), 如下式:



其中直线型 $D_{\infty h} B_2Au_2 (^3\Sigma_g^-)$ 、Z 字形 $C_{2h} B_2Au_2 (^2A_u)$ 、交错排列的 $D_{2d} B_2Au_4 (^1A_1)$

和类似于乙烯结构但稍微变形的 D_2 $B_2Au_4^-$ (2B_3)都是解离碎片分子中能量最低的异构体。如上式, $C_{\infty v}$ B_2Au (**4**)、 C_{2v} B_2Au_3 (**26**)和 C_s B_2Au_5 (**27**)的原子化能分别为 153.4 kcal/mol、319.8 kcal/mol 和 463.1 kcal/mol。根据在 CCSD(T)水平下的相关能量计算得到 C_{2v} B_2Au (**3**) 和 C_{2v} B_2Au_3 (**25**)的原子化能分别为 149.9 kcal/mol 和 328.8 kcal/mol。将这些原子化能与在同一理论水平下计算得到对应的双硼氢化物 B_2H_n ($n=1, 3, 5$)的原子化能相比较, 发现 B_2Au_n 团簇具有更好的热力学稳定性。为了找到 $B_2Au_n^-$ 阴离子基态结构(见图 5.1~5.3)的最低分解能, 我们尝试了各种分裂途径, 如从 $B_2Au_n^-$ 阴离子的基态结构中去掉桥基 Au 原子, 或者 Au⁻阴离子和 B_2Au_n 中性分子结合等, 发

表 5.2 在 B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算 $B_2Au_n^-$ ($n=1,3,5$)及类似混合体系的 ADEs 和 VDEs 值。阴离子的绝热剥离能和对应中性分子的电子亲和能相等。

Table 5.2 Calculated adiabatic (ADEs/eV) and vertical detachment energies (VDEs/eV) of the diboron auride anions and mixed analogues at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP levels. ADEs of the anions are equivalent to the electron affinities of the corresponding neutrals.

	ADE		VDE	
	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)
C_{2v} $B_2Au^- (^1A_1)$	1.68(2B_1)	1.74(2B_1)	1.70(2B_1)	1.77(2B_1)
C_2 $B_2Au_3^- (^1A)$	1.72(2B_1) ^a	1.74(2B_1) ^a	1.81(2B)	1.89(2B)
C_s $B_2HAu_2^- (^1A')$	1.61($^2A''$)	1.65($^2A''$)	1.64($^2A''$)	1.70($^2A''$)
C_{2v} $B_2H_2Au^- (^1A_1)$	1.47(2B_1)	1.50(2B_1)	1.49(2B_1)	1.55(2B_1)
C_{2v} $B_2Au_5^- (^1A_1)$	2.98($^2A''$)	2.86 ($^2A''$)	3.23(2A_2)	3.36(2A_2)
C_1 $B_2HAu_4^- (^1A)^c$	2.99(2A)		3.39(2A)	

注释: a. 电子态对应于 C_{2v} B_2Au_3 (2B_1) (**25**);

b. 电子态对应于 C_s B_2Au_5 ($^2A''$) (**27**);

c. B_2HAu_4 中性分子由于对称性太低, CCSD(T)方法超出可用计算资源的范围。

现 C_{2v} B_2Au^- (**1**)、 C_2 $B_2Au_3^-$ (**5**)和 C_{2v} $B_2Au_5^-$ (**17**)的最低分解能分别为 81.2 kcal/mol、77.1 kcal/mol 和 79.1 kcal/mol。将基态结构完全分解如 $B_2Au_3^-$ ($C_2, ^1A$)= B_2 ($^3\Sigma_g^-$)+ Au_3^- ($D_{\infty h}, ^1\Sigma_g^+$) 和 $B_2Au_5^-$ ($C_{2v}, ^1A_1$)= B_2 ($^3\Sigma_g^-$)+ Au_5^- ($C_{2v}, ^1A_1$), 得到的分解能分别为 146.0

kal/mol 和 199.5 kal/mol, 或其它将 B-B 键断开的分裂途径得到的分解能都很高, 这些途径显然是不可取的。

为模拟将来实验检测到的光电子能谱, 我们对阴离子基态结构的绝热剥离能(ADE)和垂直剥离能(VDE)做了相关计算, 数据均在表 5.2 中列出。由表 5.2 所给出数据可以发现, 用 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 两种方法计算这些阴离子的单电子剥离能时, 所得结果非常稳合。对于混合体系 $B_2H_mAu_n^-$, $m+n=1, 3$ 体系的 ADE 和 VDE 值在 1.47~1.89 eV 之间; $m+n=5$ 体系对应的剥离能较高为 2.86 eV~3.39 eV。 $B_2Au_5^-$ 和 $B_2HAu_4^-$ 阴离子的单电子剥离能都比较高, 或许归因于 $B_2Au_5^-$ 和 $B_2HAu_4^-$ 阴离子与众所周知的已硼烷有相同的价电子数。计算所得阴离子的电子结合能都在光电子能谱普通激光激发的能量范围之内(266 nm, 4.661 eV)^[123~125]。

5.4 $B_2Au_2^{0/-2-}$ 的结果与讨论

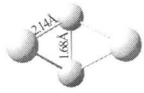
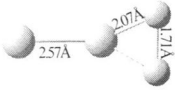
该部分对 B_2Au_2 分子的 0、-1 和 -2 价三个价态的结构都做了优化计算。图 5.6 分别列出 B_2Au_2 中性分子和一价阴离子的结构图, 图中给出了它们的对称性, 电子态以及在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)方法下的相对能量值。

通过广泛搜索和严格计算发现 B_2Au_2 中性分子的基态结构和 B_2H_2 ^[213]中性分子基态一样呈完美的线性结构, 且多重度为三, 对称性为 $D_{\infty h}$, 电子态为 $^3\Sigma_g^-$ 的线形结构(25), 根据原子间的成键情况分子式可以写为[Au-B=B-Au]。B3LYP、MP2 和 CCSD(T)三种方法的计算结果显示: 链型结构 C_{2h} (26)能量比基态分别高 0.73 eV、0.74 eV 和 0.63 eV; 含有三角型 B-Au-B 单元的中性分子 C_{2v} B_2Au_2 (27)和 C_s B_2Au_2 (28)虽然 MP2 能量比(25)低大约 0.29 eV, 但是在 B3LYP 和 CCSD(T)方法下结构能量仍比较高(前者依次高 1.23 eV 和 0.46 eV; 后者依次高 3.03 eV 和 2.70 eV)。在 B3LYP 方法下, 线形结构 $D_{\infty h}$ (25)和链形结构 C_{2h} (26)的 B-B、B-Au 键长完全一样(分别是 1.53 Å 和 1.93 Å), 结构(26)的 Au-B-B 基团稍微弯曲, 呈 174°键角。(27)和(28)分子构型中 B-B、B-Au 键长比较接近(B-B 键长相差 0.03 Å, B-Au 键长相差 0.07 Å), 但比(25)和(26)的长, 且二者都是非平面分子。

$B_2Au_2^-$ 阴离子体系中的基态结构(29)和中性基态结构稍微有些不同, 两端的 Au 原子和 B_2 单元不在一条直线上, 呈链状, 其对称性为 C_{2h} , 多重度为 2, 电子态为 2A_u 。B3LYP、MP2 和 CCSD(T)三种方法的计算结果显示结构(29)能量比直线型的、对称

性为 $D_{\infty h}$ 、电子态为 $^4\Sigma_u$ 的结构(30)分别低 0.17 eV、0.85 eV 和 0.38 eV。对称性为 C_{2v} 和 D_{2h} 的异构体(31)和(32)在构型上分别和中性结构(28)、(27)类似, 计算所得能量均比基态的高, 其差值都超过 1.00 eV。在 B3LYP 水平下, 基态结构中 Au-B-B 单元的键角为 156° , Au-B 键长和 B-B 键长与线型结构(30)非常相近, 仅分别相差 0.01 Å 和 0.03 Å。而结构(31)和(32)的 Au-B 键长和 B-B 键长比较相近(分别是 2.11 Å 和 1.62 Å, 2.11 Å 和 1.66 Å), 且比前两个结构的键长稍长。

(a) $B_2Au_2^-$

				
	25 $D_{\infty h}$ ($^3\Sigma_g^-$)	26 C_{2h} (1A_g)	27 C_{2v} (1A_1)	28 C_s ($^1A'$)
$\Delta E/B3LYP$	0.00	+0.73	+1.23	+3.03
MP2	0.00	+0.74	-0.29	-0.29
CCSD(T)	0.00	+0.63	+0.46	+2.70

(b) B_2Au_2

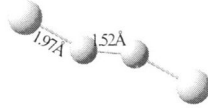
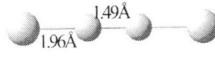
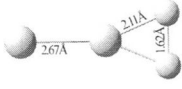
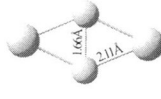
				
	29 C_{2h} (2A_u)	30 $D_{\infty h}$ ($^4\Sigma_u$)	31 C_{2v} (2B_1)	32 D_{2h} (2A_g)
$\Delta E/B3LYP$	0.00	+0.17	+1.45	+1.83
MP2	0.00	+0.85	+1.22	+1.18
CCSD(T)	0.00	+0.38	+1.22	+1.01

图 5.6 (a) $B_2Au_2^-$ 阴离子和 (b) B_2Au_2 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中标出异构体在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值。

Fig. 5.6 The lowest-lying isomers of (a) $B_2Au_2^-$ anion and (b) B_2Au_2 neutral at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP, MP2, and CCSD(T)/B3LYP levels indicated

图 5.7 列出的 B_2Au_2 分子的 0、-1 和 -2 价三种价态的基态结构, 从中可见 B_2Au_2 中性分子的基态结构呈线形, 对称性为 $D_{\infty h}$, 三重态, 电子态为 $^3\Sigma_g^-$; $B_2Au_2^-$ 和 $B_2Au_2^{2-}$

阴离子的基态结构稍微变形，呈链形，对称性都为 C_{2h} ，分别为二重态和单重态，电子态分别为 2A_u 和 1A_g 。基于结构参数对具有线形或近似于线形的链形 $B_2Au_2^{0/-2-}$

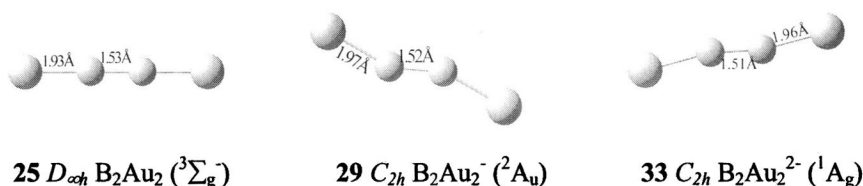


图 5.7 B_2Au_2 中性分子、 $B_2Au_2^-$ 一价阴离子和 $B_2Au_2^{2-}$ 二价阴离子基态结构图(所标键长在 B3LYP 水平下计算所得)。

Fig. 5.7 The ground state of B_2Au_2 neutral, $B_2Au_2^-$ anion and $B_2Au_2^{2-}$ dianion at B3LYP with bond lengths indicated in Å.

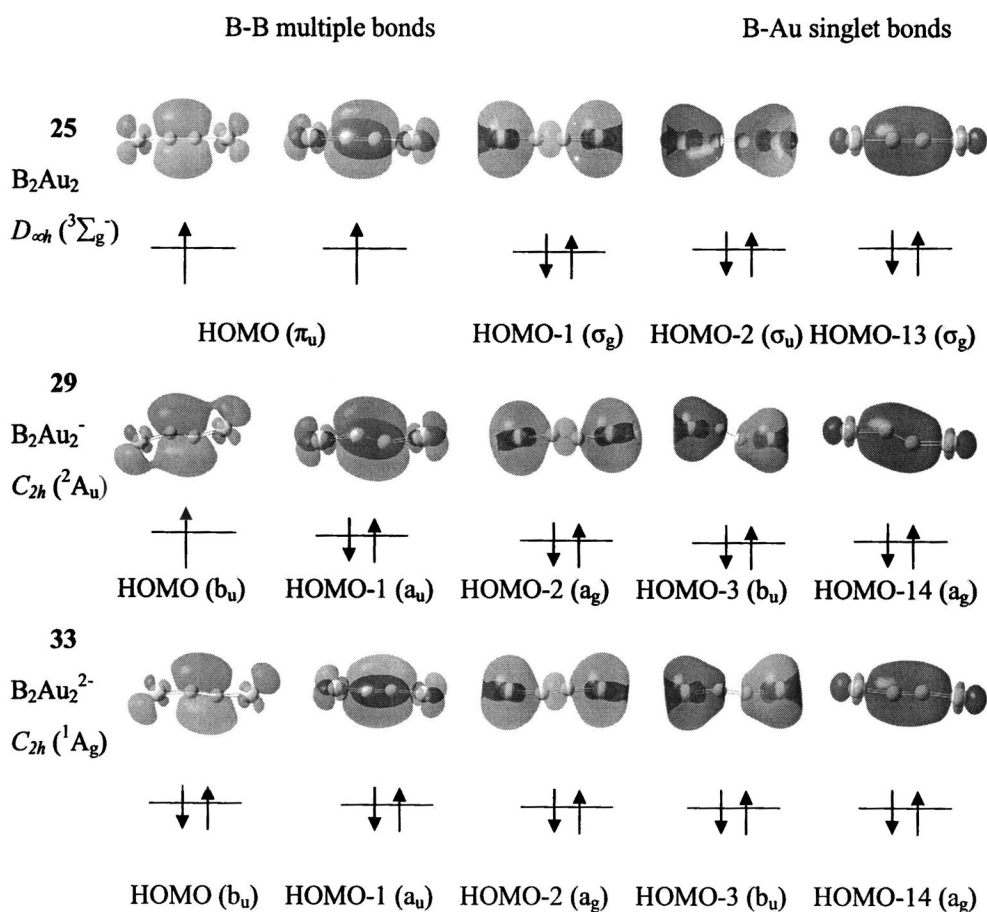


图 5.8 B_2Au_2 中性分子、 $B_2Au_2^-$ 一价阴离子和 $B_2Au_2^{2-}$ 二价阴离子基态结构分子轨道图。

Fig 5.8 The molecular orbital pictures of B_2Au_2 neutral, $B_2Au_2^-$ anion and $B_2Au_2^{2-}$ dianion. ($[Au-BB-Au]^{0/-2-}$) 进行分析, 发现一个有趣的现象, 随着分子团簇所带电荷的增加, 位于分子结构中心的 B_2 基团的 BB 多重键的键长逐渐缩短, 与 Au 原子相连的 B-Au 键长逐渐增长。图 5.7 给出相关数据, 对应于 0, -1, -2 价态的 BB 多重键的键长分别为 1.53 Å、1.52 Å 和 1.51 Å, B-Au 键长为 1.93 Å、1.97 Å 和 1.96 Å。虽然 $B_2Au_2^-$ 和 $B_2Au_2^{2-}$ 的结构不是完美的线性结构, 但 BB 多重键存在于 $B_2(BO)_2^{0/-2-}$ 和 $B_2(BS)_2^{0/-2-}$ 团簇中, 并和 $B_2H_2^{0/-2-}$ 分子类似, 不仅肯定了 $B_2Au_2^{0/-2-}$ 系列分子中存在 $B=B$, $B\equiv B$, $B=B$ 多重键, 而且还证明了 Au 与 BO、BS 基团一样和 H 原子相类似。

$[Au-BB-Au]^{0/-2-}$ 系列的线形分子或近似于线形结构源于基态为三重态的 B_2 ($^3\Sigma_g^-$) 中心和以 σ 键相连的 B-Au 单元。参照图 5.8 中显示的轨道占据特点可以更好的理解这些结构。三重态线性中性分子 $[Au-B=B-Au]$ ($^3\Sigma_g^-$) (25) 中, 半占据的简并 HOMO 轨道和满占据的 HOMO-1 轨道是中心 $B=B$ 形成双键的主要原因, 键级为 2。B2 中心与两个 Au 原子之间的 B-Au σ 单键主要由双占据的 HOMO-3 和 HOMO-14 轨道形成。依次向简并的 HOMO 轨道中引入一个电子或两个电子即分别得到 B_2Au_2 的一价阴离子和二价阴离子 ($[Au-B\equiv B-Au]^-$ 和 $[Au-B\equiv B-Au]^{2-}$), 它们的键级分别从 2 增加到 2.5 和 3。随着键级的增加, 从 $D_{\infty h}$ B_2Au_2 , C_{2h} $B_2Au_2^-$ 到 C_{2h} $B_2Au_2^{2-}$ 的 B_2 中心 BB 多重键的键长逐渐缩短。

表 5.3 在 B3LYP 水平下, $B_2Au_2^{0/-2-}$ 团簇的原子电荷($q/|e|$), Wiberg 键级(WBI), 总原子键级(WBI_B and WBI_{Au})。

Table 5.3 Calculated natural atomic charges ($q/|e|$), Wiberg bond indexes (WBI), and total atomic bond orders (WBI_B and WBI_{Au(b)}) of $B_2Au_2^{0/-2-}$ clusters at B3LYP level.

	q_B	q_{Au}	WBI	WBI _B	WBI _{Au}
$C_{\infty v}$	-0.14	0.14	B-B	1.51	2.69
B_2Au_2 (29)			B-Au	1.15	
C_{2h}	-0.48	-0.02	B-B	2.13	3.30
$B_2Au_2^-$ (25)			B-Au	1.08	
C_{2h}	-0.60	-0.40	B-B	2.24	3.85
$B_2Au_2^{2-}$ (33)			B-Au	1.31	

自然键轨道分析可以进一步帮助理解 $[\text{Au-BB-Au}]^{0/-2}$ 分子的成键情况。从 $D_{\infty h}$ B_2Au_2 , C_{2h} B_2Au_2^- 到 C_{2h} $\text{B}_2\text{Au}_2^{2-}$, 中心 B_2 的 BB 多重键的键级由 $\text{WBI}_{\text{B-B}}=1.51, 2.13$ 增加到 2.24, 中心 B 原子的总键级由 $\text{WBI}_{\text{B}}=2.69, 3.30$ 逐渐增加到 3.85。这些值更定性的证明了在线形或近似于线形分子中, 随着价态的增加, BB 多重键键长逐渐缩短的现象。另外, B_2 单元和 Au 之间的 B-Au 单键的键级也随着价态的增加而增大, 它们的值分别为 $\text{WBI}_{\text{B-Au}}=1.15, 1.08$ 和 1.31, 意味着 B-Au 之间的相互作用也体现了双键的特点。通过对分子轨道的分析和自然键轨道分析可知, 二者所得结果一致。

表 5.4 在 B3LYP, CCSD(T)/B3LYP 和 OVGF/B3LYP 方法下得到 B_2Au_2^- 的剥离能 ADEs 和 VDEs 值。

Table 5.4 Calculated adiabatic (ADEs/eV) and vertical detachment energies (VDEs/eV) of B_2Au_2^- anion at B3LYP, CCSD(T)/B3LYP and OVGF/B3LYP levels.

	B3LYP		
	B3LYP	CCSD(T)	OVGF(Full)
ADE (eV)	1.51	1.46	
VDE (eV)	1.66	1.68	1.63
A			2.15
B			2.61
C			4.72
D			5.14

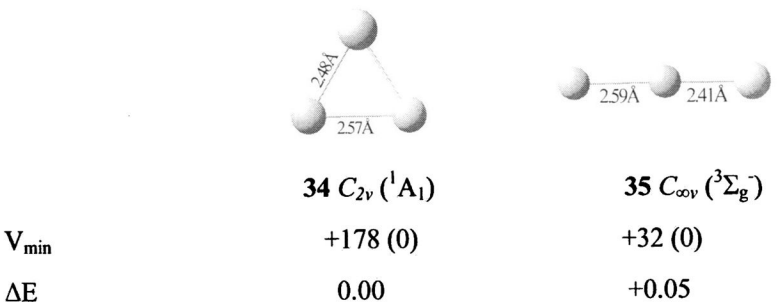
论文该部分同时对 B_2Au_2^- 阴离子的剥离能进行了计算, 以期在以后的光电子能谱中得到表征(见表 5.4)。用 B3LYP 方法计算所得的绝热剥离能(ADE)和垂直剥离能(VDE)分别为 1.51 eV 和 1.66 eV。CCSD(T)/B3LYP 方法计算得到的相应值为 1.46 eV 和 1.68 eV, 二者非常接近。同样在 B3LYP 优化结构的基础上用 OVGF 计算单电子激发能, 得到的 VDE 值为 1.63 eV, 也与前两种方法得到的结果一致, 激发能分别为 2.15 eV、2.61 eV、4.72 eV 和 5.14 eV。和 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-n/0}$ ($n=1, 3, 5$) 体系一样计算所得阴离子的电子剥离能都在光电子能谱普通激光激发的能量范围之内(266 nm, 4.66 eV)。

5.5 Al₂Au⁻⁰(n=1, 3, 5)的结果与讨论

从 B₂Au_n (n=1-5)的讨论过程可见用 DFT-B3LYP 方法计算所得结果是可信的, 因此本节用此方法对 Al₂Au_n (n=1, 3, 5)阴离子和中性分子体系的结构和稳定性进行初步讨论, 从而和相应的 BAu 体系做比较。

5.5.1 Al₂Au⁻和 Al₂Au

(a) Al₂Au⁻



(b) Al₂Au

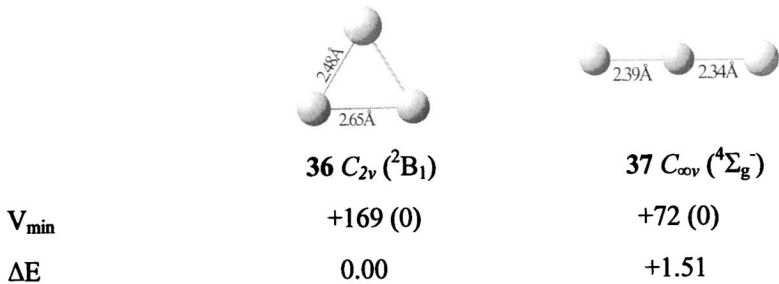


图 5.9 (a)Al₂Au⁻阴离子和(b)Al₂Au 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中标出了异构体在该水平下的相对能量值 (eV)。

Fig. 5.9 Two Lowest-lying isomers of (a) Al₂Au⁻ and (b) Al₂Au at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP levels indicated.

金的双铝二元团簇中和 B₂Au^{0/-}相对应的体系是 Al₂Au^{0/-}, 因此该部分先讨论

Al_2Au 的结构和稳定性。从图 5.9 中可以看出, 在 Al_2Au^- 体系中, 基态结构是对称性为 C_{2v} , 电子态为 $^1\text{A}_1$, 且包含桥金的 Al_2Au^- (34)。与不含桥金的线性分子 $\text{Al}_2\text{Au}^- C_{\infty v}$ ($^3\Sigma_g^-$) (35) 相比, 其能量在 B3LYP 水平下低 0.05 eV。对于中性分子, 相对稳定的结构(36)和(37)的对称性分别为 C_{2v} 和 $C_{\infty v}$, 电子态分别为 $^2\text{B}_1$ 和 $^4\Sigma_g^-$, 其中含有桥金的 Al_2Au (36) 比含有端基金的 Al_2Au (37) 在 B3LYP 方法下能量低 1.51 eV。 $\text{Al}_2\text{Au}^{0-}$ 体系中最稳定的结构和 B_2Au^{0-} 的类似, 都是 Au 原子作为桥的结构最稳定。 Al_2Au (36) 与文献报道的 $\text{Al}_2\text{H}^{[214]}$ 有着相似的几何结构。

表 5.5 B3LYP 水平下, $\text{Al}_2\text{Au}_n^{0-}$ 团簇的原子电荷($q/|e|$), Wiberg 键级(WBI), 总原子键级(WBI_B and WBI_{Au(b)})。 (Au(t)和 Au(b)分别是指端基 Au 原子和桥基 Au 原子)

Table 5.5 Calculated natural atomic charges ($q/|e|$), Wiberg bond indexes (WBI), and total atomic bond orders (WBI_B and WBI_{Au(b)}) of $\text{Al}_2\text{Au}_n^{0-}$ clusters at B3LYP level. Au(t) and Au(b) represent terminal and bridging Au atoms, respectively.

	q_{Al}	$q_{\text{Au(t)}}$	$q_{\text{Au(b)}}$		WBI	WBI _{Al}	WBI _{Au(b)}
C_{2v}	-0.38		-0.24	Al-Al	1.94	2.56	1.23
Al_2Au^- (34)				Al-Au(b)	0.62		
C_{2v}	0.13		-0.27	Al-Al	0.99	1.55	1.12
Al_2Au (36)				Al-Au(b)	0.56		
C_s	-0.10/	-0.37	-0.22	Al-Al	1.08	2.32/	1.14
Al_2Au_3^- (38)	-0.08			Al-Au(b)	0.54	2.90	
				Al-Au(t)	0.76		
D_{3h}	0.17		-0.12	Al-Al	0.45	1.93	1.10
Al_2Au_3 (42)				Al-Au(b)	0.49		
				Al-Au(t)			
C_s	-0.21/	-0.08/	-0.19/	Al-Al	0.45	3.65/	1.18/
Al_2Au_5^- (45)	-0.14	-0.04	-0.26	Al-Au(b)	0.55/	2.18	1.21
					0.43		
				Al-Au(t)	0.85/		
					0.80		
D_{3h}	0.06	-0.10	0.03	Al-Al	0.51	2.92	1.22
Al_2Au_5 (49)				Al-Au(b)	0.52		
				Al-Au(t)	0.79		

对 Al_2Au^- (34) 和 Al_2Au (36) 的键级和键长分析如下: 在结构(36)中 Al-Al 的键级

为 0.99 ($\text{WBI}_{\text{Al-Al}}=0.99$), 相应的键长为 2.65 Å ($r_{\text{Al-Al}}=2.65$ Å), 而结构(34)中 Al-Al 键级增大, 为 1.94 ($\text{WBI}_{\text{Al-Al}}=1.94$), 相应的键长缩短为 2.57 Å ($r_{\text{Al-Al}}=2.57$ Å)。阴离子基态(34)中 Al 原子和桥基 Au 原子的原子电荷(分别为 $q_{\text{Al}}=-0.38$ |e| 和 $q_{\text{Au(b)}}=-0.24$ |e|)和中性分子基态(36)中对应原子的原子电荷(分别为 $q_{\text{Al}}=0.13$ |e| 和 $q_{\text{Au(b)}}=-0.27$ |e|)相比较发现阴离子额外得到的电子主要分布在两个 Al 之间, Al-Au 的桥键的键级 ($\text{WBI}_{\text{Al-Au(b)}}=0.62$)说明 3c-2e 的 Al-Au-Al 桥键之间是以共价键相连, 和对应的 BAu 体系相类似。然而对比结构 C_{2v} Al₂Au (²B₁) (36)和 C_{2v} B₂Au (²B₁) (3)中 Al 原子和 B 原子的原子电荷(分别为 $q_{\text{Al}}=0.13$ |e| 和 $q_{\text{B}}=-0.15$ |e|), 说明 Al 原子更容易失去电子, 表现出其具有金属性。

C_{2v} Al₂Au⁻ (34)和 C_{2v} Al₂Au (36)两个结构中也都存在 Al-Au-Al 3c-2e 桥键(即 τ 键)。通过自然定域化分子轨道(NLMO)分析可知, C_{2v} Al₂Au⁻ (34)中 3c-2e 键的轨道杂化情况是 $\tau_{\text{Al-Au-Al}}=0.42(\text{sp}^{39.18})_{\text{Al}}+0.80(\text{sd}^{0.02})_{\text{Au}}+0.42(\text{sp}^{39.18})_{\text{Al}}$, 相对应的各原子贡献情况是 18%Al+65%Au+18%Al。其中 Au 原子的杂化轨道中, 6s 轨道占 97.6%, 而 5d 轨道只占 1.5%; Al 原子的杂化轨道中, 2p 轨道占 96.8%, 而 2s 轨道占 2.5%。从而可知, C_{2v} Al₂Au⁻的 Al-Au-Al 桥键轨道的主要组成成分来自 Au 原子的 6s 轨道和 Al 原子的 2p 轨道。与 C_{2v} B₂Au⁻ (1)中 3c-2e 键的组成(Au 的 6s 轨道占 91.9%, 而 5d 轨道占 8.0%; B 原子的价层轨道中, 2p 轨道占 94.8%, 而 2s 轨道占 4.3%)相比, Au 的 6s 轨道在 AlAu 体系的 τ 键中贡献更大。由于 Au 原子的相对论效应比较强, 因此对 5d 轨道的贡献不可忽略, 那么 C_{2v} Al₂Au⁻的 3c-2e 键的轨道杂化情况可以根据实际情况写为 $\tau_{\text{Al-Au-Al}}=0.42(\text{p})_{\text{Al}}+0.80(\text{sd}^{0.02})_{\text{Au}}+0.42(\text{p})_{\text{Al}}$ 。 C_{2v} Al₂Au (36)拥有类似的 $\tau_{\text{Al-Au-Al}}$ 键。

5.5.2 Al₂Au₃⁻和 Al₂Au₃

Al₂Au₃⁻阴离子比 Al₂Au⁻阴离子多两个 Au 原子。在这个体系中采用 DFT-B3LYP 方法优化得到的基态是含有两个 Au 原子作为桥基, 一个 Au 原子作为端基, 对称性为 C_s, 电子态为 ¹A' 的结构(38) (图 5.9)。在该水平下, 这个结构比具有三个桥 Au 的结构 D_{3h} Al₂Au₃⁻ (¹A₁) (39)和类似于五元环的结构 C_{2v} Al₂Au₃⁻ (¹A₁) (40)分别低 0.22 eV 和 0.54 eV。值得一提的是异构体 C_{2v} Al₂Au₃⁻ (¹A₁) (41), 它和 B₂Au₃ 阴离子的基态结构 C_2 B₂Au₃⁻ (5)相似, 在 C_{2v} Al₂Au⁻ (34)的两个 Al 原子上各加一个端基 Au 原子, 类似于 T 型的结构, 然而在 B3LYP 水平上这个结构的能量比 C_s Al₂Au₃⁻ (¹A') (38)结构高 1.75 eV。

结构 C_s $Al_2Au_3^-$ ($^1A'$) (38)中, Al-Au 端基(t)键和 Al-Au 桥基(b)键的键长分别为 2.44 Å 和 2.55 Å/2.59 Å (即 $r_{Al-Au(t)}=2.44$ Å, $r_{B-Au(b)}=2.55$ Å/2.59 Å), 相应的键级分别为 0.76 和 0.54 ($WBI_{Al-Au(t)}=0.76$ 和 $WBI_{Al-Au(b)}=0.54$)。Al 原子、桥 Au 原子及端基 Au 原子的原子电荷分布($q_{Al}=-0.10$ |e|/-0.08 |e|, $q_{Au(b)}=-0.22$ |e|, $q_{Au(t)}=-0.37$ |e|)说明阴离子中的额外电子和对应的 BAu 体系一样定域在 B-B 的 π_u 轨道之间。从 Al-Au 桥键的键级($WBI_{Al-Au(b)}=0.54$)看出 Al-Au-Al 的桥键仍是共价键。

(a) $Al_2Au_3^-$

	38 C_s ($^1A'$)	39 D_{3h} (1A_1)	40 C_{2v} (1A_1)	41 C_{2v} (1A_1)
V_{min}	+29 (0)	+24 (0)	+23 (0)	+29 (0)
ΔE	0.00	+0.22	+0.54	+1.75

(b) Al_2Au_3

	42 D_{3h} ($^2A_1'$)	43 C_s ($^2A'$)	44 C_{2v} (2B_2)
V_{min}	+39 (0)	+30 (0)	+24 (0)
ΔE	0.00	+0.27	+0.76

图 5.10 (a) $Al_2Au_3^-$ 阴离子和(b) Al_2Au_3 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中还标出异构体在该水平下的相对能量值。

Fig. 5.10 Lowest-lying isomers of (a) $Al_2Au_3^-$ and (b) Al_2Au_3 at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP levels indicated.

中性分子 Al_2Au_3 的基态是含有的三个 Au 原子都作为桥基, 对称性为 D_{3h} , 电子态为 $^2A_1'$ 的结构(42), 与 $Al_2Au_3^-$ 的基态结构不同。在 B3LYP 水平下, 此结构比含有两个桥 Au 的 C_s Al_2Au_3 ($^2A'$) (43)结构和含有一个桥 Au 的 C_{2v} Al_2Au_3 (2B_2) (44)结构分别稳定 0.27 eV 和 0.76 eV。中性分子 D_{3h} Al_2Au_3 ($^2A_1'$) (42)和 $Al_2H_3^{[34]}$ 在结构上是相

同的,所包含的三个 Au 原子都作为桥基与两个 Al 原子相连。在这个结构中 Al-Au 的键长为 2.55 Å,键级为 0.49 和阴离子结构中 Al-Au 桥基(b)的相类似,也存在 Al-Au-Al 的桥键,且为共价键。Al 原子和 Au 原子的原子电荷分布($q_{\text{Al}}=0.17 |e|$, $q_{\text{Au(b)}}=-0.12 |e|$)再一次说明 Al 原子在体系中表现出的金属性。

在 B3LYP 水平下,计算得到的 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_3^- (^1A')$ (38) 结构中存在两个 Al-Au-Al 桥键,其组成是一样为 $\tau_{\text{Al-Au-Al}}=0.42(p)_{\text{Al}}+0.80(sd^{0.01})_{\text{Au}}+0.43(p)_{\text{Al}}$; $D_{3h} \text{ Al}_2\text{Au}_3 (^2A_1')$ (42) 结构 中 存 在 三 个 Al-Au-Al 桥 键 , 其 组 成 也 一 样 为 $\tau_{\text{Al-Au-Al}}=0.42(p)_{\text{Al}}+0.80(sd^{0.01})_{\text{Au}}+0.42(p)_{\text{Al}}$ 。比较 Al_2Au_3 体系中阴离子和中性分子基态结构虽不一样,但是所形成的 3c-2e 键组成却很相似。 $D_{3h} \text{ Al}_2\text{H}_3$ 结构中 Al-H-Al 桥键的组成为 $\tau_{\text{Al-H-Al}}=0.38(sp^{9.7})_{\text{Al}}+0.84(s)_{\text{H}}+0.38(sp^{9.7})_{\text{Al}}$, 与同为 D_{3h} 对称性的 Al_2Au_3 (42) 的桥键相比 Al 原子在这两个体系中的贡献不同: Al_2Au_3 的 Al 原子和 Al_2H_3 的 Al 原子对它们的桥键做出的贡献分别为 18.0%和 14.5%,且 Al 原子在 Al_2Au_3 中 3s 轨道参与杂化很少,只有 3.5%,可以忽略不计,而 Al 原子在 Al_2H_3 中 3s 在 sp 轨道中大约占 9.3%。H 原子和 Au 原子分别对这两个结构中的桥键做出的贡献为 71.1%和 63.9%,且 Al_2Au_3 中性结构中桥 Au 的 6s 轨道大约占 Au 原子杂化轨道的 98.1%,而 5d 轨道只占 1.31%, Al_2H_3 中性结构中桥 H 原子只有 1s 轨道,且完全做出贡献。基于此,可见 Au 在 Al_2Au_3 体系中 6s 轨道对 τ 键的贡献比 B_2Au_3 体系中的更大,与 $\text{Al}_2\text{Au}^{+0}$ 体系一致。

5.5.3 Al_2Au_5^- 和 Al_2Au_5

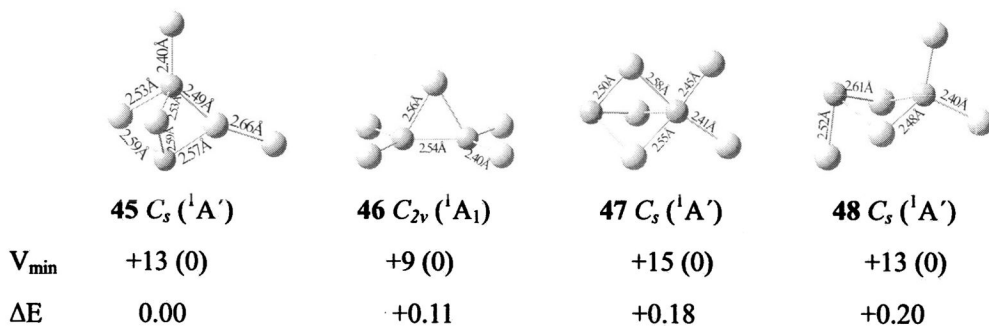
论文该部分对 Al_2Au_5 的阴离子和中性分子体系做了相关的理论计算研究。结果表明: Al_2Au_5^- 阴离子中含有三个桥 Au 的 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (47) 虽然在 DFT-B3LYP 水平下,除了比含有两个桥 Au 的 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (48) 低 0.02 eV 以外,比 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (45) 结构和 $C_{2v} \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A_1)$ (46) 结构能量分别高 0.18 eV 和 0.07 eV。然而在 MP2 水平下,结构 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (47) 的能量最低,分别比 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (45)、 $C_{2v} \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A_1)$ (46) 和 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (48) 低 0.74 eV、1.24 eV 和 0.47 eV,即使在 CCSD 水平下 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (47) 结构的能量仍为最低。因此我们认为 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (47) 是基态结构。

在结构 $C_s \text{ Al}_2\text{Au}_5^- (^1A')$ (47) 中,除了三个 Au 原子做桥基之外,剩余的两个 Au 原子与其中一个 Al 原子相连,使结构中 Al 原子所带的原子电荷不同(与端基 Au 原子相连的 Al 原子的原子电荷为 $q_{\text{Al}}=-0.21 |e|$,则另一个 Al 原子的原子电荷为 $q_{\text{Al}}=-0.14$

$|e|$); 三个桥 Au 原子所带的原子电荷不同(分别为 $q_{Au(b)}=-0.19 |e|$ 和 $q_{Au'(b)}=-0.26 |e|$); 端基 Au 原子所带的原子电荷也不同(分别为 $q_{Au(t)}=-0.08 |e|$ 和 $q_{Au'(t)}=-0.04 |e|$)。从原子电荷分布也可以看到 $Al_2Au_5^-$ 阴离子中的额外电子主要分布在 Al 原子和桥基 Au 原子之间。由 Al 原子与桥 Au 的键级(分别为 $WBI_{Al-Au(b)}=0.55$, $WBI_{Al'-Au(b)}=0.43$)可以得到 $C_s Al_2Au_5^- (^1A')$ (47)中包含 Al-Au-Al 桥键为共价键, 其中有两个的组成一样为: $\tau_{Al-Au-Al}=0.49(sp^{5.28})_{Al}+0.77(sd^{0.01})_{Au(b)}+0.40(p)_{Al'}$; 另一个为 $\tau_{Al-Au-Al}=0.38(sp^{2.72})_{Al}+0.78(sd^{0.01})_{Au'(b)}+0.50(p)_{Al'}$ 。由此可见, 与端基 Au 相连的 Al 原子的 3s 轨道对桥键的贡献是不可忽略的, 而另一个 Al 原子对桥键的贡献主要来自 3p 轨道, 桥基 Au 原子对桥键的贡献仍然主要来自 6s 轨道, 5d 轨道的贡献很少。

在 $D_{3h} Al_2Au_3$ (42)中性分子的两个 Al 原子上各加一个端基 Au 原子就形成了 Al_2Au_5 的基态结构 $D_{3h} Al_2Au_5$ (49), 与中性分子 Al_2H_5 的基态结构不同。在 DFT-B3LYP 方法下, $D_{3h} Al_2Au_5 (^2A_2')$ (49)比含有两个桥 Au 原子的 $C_s Al_2Au_5 (^2A')$ (50)结构和含有一个桥 Au 原子的 $C_2 Al_2Au_5 (^2A)$ (51)结构分别低 0.41 eV 和 0.72 eV。和 $C_s Al_2Au_5^-$

(a) $Al_2Au_5^-$



(b) Al_2Au_5

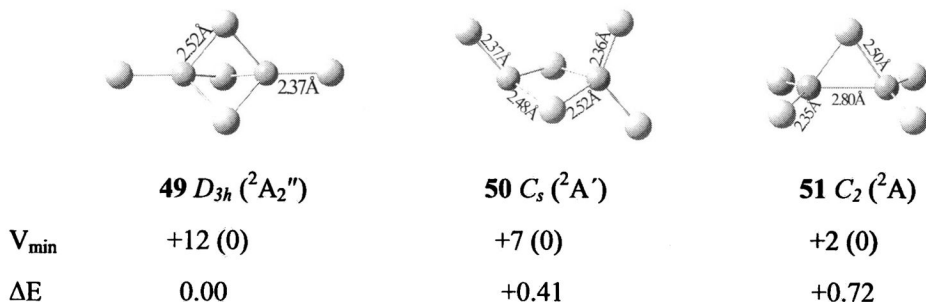


图 5.11 (a) $Al_2Au_5^-$ 阴离子和(b) Al_2Au_5 中性分子在 B3LYP 水平下能量较低异构体的结构图。图中

还标出异构体在该水平下的相对能量值。

Fig. 5.11 Lowest-lying isomers of (a) Al_2Au_5^- and (b) Al_2Au_5 at B3LYP level, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP levels indicated.

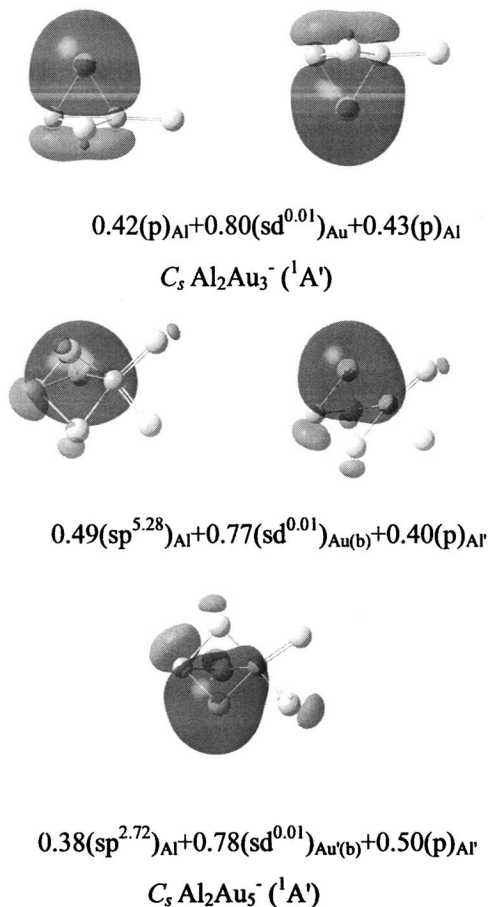


图 5.12 Al_2Au_3^- 和 Al_2Au_5^- 阴离子的 3c-2e 键的轨道图和杂化轨道组成。

Fig 5.12 Contour plots and orbital hybridizations of Al_2Au_3^- and Al_2Au_5^- 3c-2e bonds

($^1\text{A}'$) (45) 一样, $D_{3h} \text{Al}_2\text{Au}_5$ ($^2\text{A}_2'$) (49) 有三个 Al-Au-Al 键, 组成为 $\tau_{\text{Al-Au-Al}} = 0.46(\text{sp}^{3.91})_{\text{Al}} + 0.74(\text{sd}^{0.01})_{\text{Au(b)}} + 0.48(\text{sp}^{6.68})_{\text{Al}}$ 。在这些桥键中 Al 原子的 3s 轨道对 Al 的杂化轨道所作贡献分别为 19.6% 和 12.5%, 比在 Al_2Au 体系和 Al_2Au_3 体系中的贡献大, 而 Au 原子和其他 AlAu 体系一样, 主要贡献来自 6s 轨道, 5d 轨道对 Au 的杂化轨道的贡献很少, 仅为 1.2%。在 Al_2Au_5 体系中, $C_s \text{Al}_2\text{Au}_5^-$ ($^1\text{A}'$) (45) 和 $D_{3h} \text{Al}_2\text{Au}_5$ ($^2\text{A}_2'$) (49) 都含有三个桥 Au, 结构中 Al-Al 之间的键级为 0.45~0.51, 键长为 3.30 Å~3.03 Å; Al_2Au_3 体系中含有两个 Au 桥的 $C_s \text{Al}_2\text{Au}_3^-$ ($^1\text{A}'$) (38) 结构 Al-Al 键级

为 1.08, 键长为 2.70 Å, 而含有三个 Au 桥的 D_{3h} Al_2Au_3 (42) 结构中 Al-Al 键级为 0.45, 键长为 3.03 Å; Al_2Au 体系中阴离子和中性的基态结构 C_{2v} $Al_2Au^- (^1A_1)$ (34) 和 C_{2v} $Al_2Au^- (^2B_1)$ (36) 所含的 Al-Al 键级为 1.94~1.08, 键长为 2.57 Å。由此可见, 在 $AlAu$ 体系中, 随着桥 Au 个数增多, Al-Al 之间的作用越来越弱, 键长越长, 键级越小, 和相应的 BAu 体系明显不同。

5.6 本章小结

1. 基于从头计算证明了缺电子体系 $B_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 和它们类似的混合团簇 $B_2H_mAu_n^-$ ($m+n=3, 5$) 的基态结构中存在桥金(Bridging Gold), 即这些化合物中都存在 B-Au-B 三中心两电子键(3c-2e)。通过计算发现, 在混合团簇中 B-Au-B 桥键比 B-H-B 桥键更稳定。在本章讨论的所有异构体中, B-B 基团的键长在 1.46Å~1.68 Å 范围之内(D_{2d} (20) 异构体除外)。对 B-Au-B 桥键的轨道组成分析发现 Au 的 6s 轨道对 Au 杂化轨道的贡献为 92%~96%, 5d 轨道的贡献为 8%~4%, 更好地说明双硼金化物团簇中 Au 原子存在相对论效应。这些双硼金化物团簇和类似的混合团簇被证明在热力学上是稳定存在的, 同时还计算了其阴离子的单电子剥离能, 有待将来在光电子能谱(PES)实验中得到表征。这部分提出的 B-Au-B 三中心两电子键具有非重要的意义, 不仅为缺电子体系提供了一种有趣的成键模式, 而且还有助于含金原子的材料和晶体结构的设计^[20~23]。

2. 用类似的方法对 $B_2Au_2^{0/-2}$ 的几何结构和电子结构进行了理论研究。通过计算可知, 线形结构, 对称性为 $D_{\infty h}$ 的 B_2Au_2 、近似于线形的链状结构, 对称性为 C_{2h} 的 $B_2Au_2^-$ 和 $B_2Au_2^{2-}$ 基态结构中都含有一个 BB 多重键, 并且这个多重键为分子结构中心, 两端各与一个 Au 原子成 σ 键。从结构参数、分子轨道和自然键轨道数据分析得出, 随着价态的增加, 这三个分子的 B-B 键长缩短, 键级增大, 其分子式依次为 $[Au-B=B-Au]$ 、 $[Au-B\equiv B-Au]^-$ 和 $[Au-B=B-Au]^2-$ 。同时也计算了 $B_2Au_2^-$ 阴离子的剥离能和一系列单电子激发能, 以期在以后实验中得到表征。该部分的研究结果可以使人们对硼金二元团簇的认识逐步完善, 对硼簇化学的发展具有重要意义。

3. 用密度泛函方法初步证明了双铝金化物团簇 $Al_2Au_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 的基态结构中也存在桥 Au, 即这些化合物中都存在 Al-Au-Al 桥键。通过计算发现, 在 Al-Au 体系中, Al 原子容易失去电子, 随着 Au 原子个数的增多, Al-Al 基团的键长增长(2.57

$\text{\AA}$ -3.30 $\text{\AA}$), Al-Al 之间的相互作用明显减弱, 基态结构中桥 Au 的个数也增多(C_s Al_2Au_3^- ($^1\text{A}'$) (38) 含有两个桥 Au, D_{3h} Al_2Au_3 (42)、 C_s Al_2Au_5^- ($^1\text{A}'$) (45) 和 D_{3h} Al_2Au_5 ($^2\text{A}_2'$) (49) 分别含有三个桥 Au), 与相应的 BAu 体系相比明显不同。对 Al-Au-Al 桥键的轨道组成分析发现 Au 的 6s 轨道占 Au 杂化轨道的 98% 以上, 而 5d 轨道贡献较少不到 2%, 说明双铝金化物团簇中 Au 原子相对论效应较小; 随着结构中 Al-Au-Al 桥键的增多, Al 原子的贡献不仅来源于 3p 轨道, Al_2Au_5 体系中 3s 轨道也做贡献, 大约占 13%-20%。这部分对双铝金化物团簇 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 的探讨非常有意义, 首先提出存在 Al-Au-Al 桥键, 再者和相应的 BAu 体系作比较, 为缺电子体系又多提供了一种有趣的成键模式, 更有助于设计含金原子的材料和晶体结构。

第六章 总结与展望

6.1 主要结论

本论文采用密度泛函理论和波函数理论对硼氧、硼硫、硼金及铝金团簇的阴离子和中性分子的几何结构、电子结构、成键特征、稳定性进行了系统的理论研究，得到主要结论如下：

1. 采用密度泛函 B3LYP 方法和 MP2 方法预测了 $B_5O_4^{0-}$ 团簇的最优几何结构和电子性质。通过研究发现 $B_5O_4^-$ 阴离子的基态结构是一个完美的正四面体 $(B(BO)_4^-)$ ，对称性为 T_d ，每个 BO 自由基以端基方式与中心 B 原子形成 σ 键，其成键方式与 BH_4^- 类似，进一步证明了 BO/H 的等瓣相似性。 B_5O_4 中性分子的基态结构接近于平面构型，对称性为 C_s ，其中含三个 BO 端基，一个 -O- 桥氧。从 $T_d B_5O_4^-$ 阴离子到 $C_s B_5O_4$ 中性分子的变化，是由于当阴离子失去一个电子时，其中一个 BO 基团在内部发生转移而形成的。计算表明， $T_d B_5O_4^-$ 阴离子的垂直单电子剥离能很高 ($VDE=7.32\sim 7.85$ eV)，在 2000cm^{-1} 处有 B=O 基团的伸缩振动特征峰。引入碱金属 Li^+ 离子和 $T_d B_5O_4^-$ 阴离子结合生成中性“盐” B_5O_4Li 。计算结构参数，偶极矩值等证明 $B_5O_4^-$ 可以作为结构单元，即“超原子”存在于中性盐分子中。为 $B_5O_4^-$ 为结构单元形成硼羰基晶体材料的可能性做了探索。

2. 采用 B3LYP 和 CCSD(T) 方法对富氧的硼氧二元团簇 $B_2O_4^{2-}$ 、 $B_3O_4^{2-}$ 、 $B_3O_5^{2-}$ 、 $B_3O_6^{2-}$ 的结构和稳定性做了理论研究。研究表明，富氧团簇阴离子和中性分子的基态结构存在较大差别， BO_3 三角形结构单元、-BO 端基及 -O- 氧桥在这些结构中并存并相互竞争。富氧微团簇倾向于形成 BO_3 三角形平面结构单元，这一趋势与硼氧化物的最稳定块体结构— B_2O_3 玻璃体的结构特点相一致。对富氧硼氧团簇的研究结果有待实验验证。

3. 采用从头计算的方法对 $B_4S_2^{0/-2-}$ ($B_2(BS)_2^{0/-2-}$) 和 $B_5S_4^{0/-}$ ($B(BS)_4^{0/-}$) 的几何结构和电子结构进行了理论研究。计算发现 $B_2(BS)_2^-$ 和 $B_2(BS)_2^{2-}$ 基态结构都是完美的线性结构，即都含有多重键的 BB 基团 ($B\equiv B$ 或者 $B=B$) 为中心，两端各与一个 BS 基团连接； $T_d B(BS)_4^-$ 阴离子基态是完美的正四面体构型，四个 BS 基团以端基方式与 B 中心形成等价的四个 σ 键，这些结构分别和相应的 $D_{\infty h} B_2H_2^-$ 、 $D_{\infty h} B_2H_2^{2-}$ 及 $T_d BH_4^-$ 硼

氢化物相类似,表明 BS/H 也具有等瓣相似性。 B_4S_2 中性分子基态结构呈平面扇形(含两个相邻的-S-桥硫); B_5S_4 中性分子基态结构类似于风筝(B_3 三角形连两个-B-S 端基和两个桥硫-S-), 它们的对称性均为 C_{2v} 。此外, 还预测了 $\text{B}_2(\text{BS})_2^-$ 和 $\text{B}(\text{BS})_4^-$ 阴离子基态结构的光电子能谱图, 为实验表征提供依据。通过引入碱金属 Li^+ 离子, 我们探讨了含有 $\text{B}=\text{B}$ 键的 $\text{B}_2(\text{BS})_2\text{Li}_2$ 和以 B 为四面体中心的 $\text{B}(\text{BS})_4\text{Li}$ 两种无机盐, 它们结构稳定, 有可能在将来的实验中合成出来。

4. 采用密度泛函理论和波函数方法证明了桥金作为结构单元存在于 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-0}$ ($n=1, 3, 5$) 和 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^-$ ($m+n=3, 5$) 缺电子体系中, 即这些化合物中都存在 B-Au-B 三中心两电子键(3c-2e), 而且在混合团簇中 B-Au-B 桥键比 B-H-B 桥键更稳定。对 B-Au-B 桥键的轨道组成分析发现 Au 的 6s 轨道占 92%~96%, 5d 轨道占 8%~4%, 更好地说明硼金团簇中 Au 原子存在相对论效应。并且从热力学上证明了这些硼金团簇和类似的混合团簇的稳定性, 同时还计算了其阴离子的单电子剥离能。为缺电子体系提供了一种有趣的成键模式, 而且还有助于含金原子的材料和晶体结构的设计

5. 采用密度泛函理论和波函数方法对 $\text{B}_2\text{Au}_2^{0/-2}$ 在不同价态下的几何结构和电子性质进行了研究, 得到的结论是: 这三个体系的基态结构都包含多重键的 BB 基团, 分别以直线 $\text{Au}-\text{B}=\text{B}-\text{Au}$ 和链状的 $[\text{Au}-\text{B}\equiv\text{B}-\text{Au}]$ 和 $[\text{Au}-\text{B}\equiv\text{B}-\text{Au}]^{2-}$ 形式存在。完善了人们对硼金二元团簇的认识, 对硼簇化学的发展具有重要意义。

6. 用密度泛函方法对 $\text{Al}_2\text{Au}_n^{-0}$ ($n=1, 3, 5$) 团簇做了对比研究, 发现虽然铝金团簇中也能形成 Al-Au-Al 桥键, 然而各体系的基态结构与 B_2Au_n 差别较大。在 Al-Au-Al 键的轨道组成中, Au 的 6s 轨道占 Au 杂化轨道的 98% 以上, 5d 轨道的贡献不到 2%。为缺电子体系又多提供了一种有趣的成键模式, 更有助于设计含金原子的材料和晶体结构。

6.2 工作展望

硼氧和硼金团簇是硼化物的两个分支, 对它们的结构和性质研究各自形成了一个的课题体系, 还有大量的问题有待探讨。本论文并没有完全回答开题时提出的各种问题, 即使尝试回答的部分内容也远非完善。后续工作的交叉性更强, 计算量更大, 难度更高, 需要更多创造性的理论。可能研究的方向包括:

1. 确定 $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ 晶体结构。 B_5O_4^- 阴离子不仅和 BH_4^- 的成键方式类似, 而且还可

以与 Li^+ 离子结合生成中性“盐” $\text{B}_5\text{O}_4\text{Li}$ ，可以作为“超原子”存在于中性盐分子中，那么以它为结构单元的晶体结构是什么，这是有待于我们进一步探索的课题之一。

2. 探讨富氧的硼氧团簇的结构规律。本论文虽然对富氧的硼氧化物的结构进行了研究，然而在计算 B_2O_4^- 阴离子的电子剥离能时发现各种方法结果不一致，而且和实验值相差也很大，分析原因可能没有找到阴离子的基态结构，也可能计算采用的方法不对，因此还需要尝试其它方法对这个体系进行更精确的理论研究。其他富氧体系也存在同样的问题，因此对富氧的硼氧体系的探索是有待于我们解决的一个课题。通过对富硼的硼硫团簇 $\text{B}_4\text{S}_2^{0/-2-}$ 和 $\text{B}_5\text{S}_4^{0/-}$ 探索发现，它们和相应的硼氧体系有类似性，那么富硫的硼硫团簇和富氧的硼氧团簇是否也有相似的结构特征，这也是一个有待于解决的课题。

3. 对含 Au 原子的团簇做进一步探讨。 B_2H_6 分子中存在两个 B-H-B 桥键，那么 B_2Au_6 团簇中是否也存在两个 B-Au-B 桥键。在 $\text{B}_2\text{Au}_n (n=1-5)$ 团簇中，我们没有对 B_2Au_4 做探讨，那么这个体系最稳定的构型及结构性质也是值得探索的课题之一。通过研究发现 $\text{Al}_2\text{Au}_n (n=1, 3, 5)$ 团簇的基态结构与相应的 BAu 团簇的基态结构并不完全相同，那么 $\text{Al}_2\text{Au}_n (n=2, 4, 6)$ 的结构和相应的 B_2Au_n 团簇是否类似。既然存在 B-Au-B 和 Al-Au-Al 桥键，那么是否也存在 Ga-Au-Ga 桥键，所以对 $\text{Ga}_2\text{Au}_n (n=1-6)$ 团簇的结构和稳定性研究也是一个有待于解决的课题。此外，还有 $\text{BAlAu}_n (n=1-6)$ 团簇的结构和稳定性也有待于下一步研究。

4. 探讨金刚石硼存在的可能性： $\text{BLi} (\text{B}^-\text{Li}^+)$ 。实验已经证明 MgB_2 呈石墨结构，那么 B⁻ 是否可以形成金刚石网状结构， Li^+ 阳离子占据其填隙位置，是一个很有意义的研究课题。

参考文献

- [1] 刘然, 薛向欣, 等. 硼及其硼化物的应用现状与研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20:1-4.
- [2] 李要辉, 梁开明. 硼及其硼化物在材料研究中应用进展 辽宁建材, 2006, 6: 35-38.
- [3] Lipscomb W L, Bebjamin W A. Boron Hydrides. New York, 1963.
- [4] Meutterties E L. Boron Hydride Chemistry Academic, New York, 1975.
- [5] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry 6th edn, Wiley, New York, 1999.
- [6] Smith K. Boron's molecular gymnastics [J]. Nature, 1990, 348: 115-116.
- [7] Jemmis E D, Balakrishnarajan M M, Pancharatna P D. Electronic requirements for macropolyhedral boranes [J]. Chem Rev, 2002, 102: 93-144.
- [8] Proceedings of the 13th international symposium on boron, borides, and related compounds (ISBB'99) [J]. J Solid State Chem, 2000, 154: 1-32.
- [9] Perkins C L, Trenary M, Tanaka T. Direct observation of $(B_{12})(B_{12})_{12}$ supericosahedra as the basic structural element in YB66 [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 4772-4775.
- [10] Hubert H. Icosahedral packing of B_{12} icosahedra in boron suboxide (B_6O) [J]. Nature, 1998, 391: 376-378.
- [11] Boustani I. Systematic LSD investigation on cationic boron clusters - B_n^+ ($n=2-14$) [J]. Int J Quantum Chem, 1994, 52: 1081-1111.
- [12] Boustani I. Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study [J]. Chem Phys Lett, 1995, 240: 135-140.
- [13] Ricca A, Bauschlicher C W. The structure and stability of B_n^+ clusters [J]. Chem Phys, 1996, 208: 233-242.
- [14] Boustani I. Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: determination of the geometrical and electronic structures of B_n ($n=2-14$) [J]. Phys Rev B, 1997, 55: 16426-16438.
- [15] Gu F L, Yang X, Tang A C, Jiao H, Schleyer P R. Structure and stability of B_{13}^+

- cluster [J]. J Comput Chem, 1998, 19: 203-214.
- [16] Fowler J E, Ugalde J M. 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.
- [17] Zhai H J, Boggavarapu K, Li J, Wang Lai sheng. Hydrocarbon analogues of boron clusters-planarity: aromaticity and antiaromaticity [J]. Nature, 2003, 2: 827-833.
- [18] Bartow D. Systematization and structures of the boron hydrides [J]. Adv V Chem Ser, 1961, 5: 32-35
- [19] Hermanek S. Chem Rev, Boron Chemistry Introduction, 1992, 92: p175.
- [20] Stock A. Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University press, Ithaca, New York, 1933.
- [21] Schlesinger H I, Burg A B. Hydrides of boron. I. an efficient new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromoo-diborane and the stabler pentAaborane b5h9 [J]. J Am Chem Soc 1931, 53: 4321-4332.
- [22] Schlesinger H I, Sanderson R T, Burg J. Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride [J]. J Am Chem Soc, 1940, 62: 3421-3425.
- [23] Burg A B, Schlesinger H I. Metallo Borohydrides. II. Beryllium Borohydride [J]. J Am Chem Soc, 1940, 62: 3425-3429.
- [24] Schlesinger H I, Brown H C. Metallo Borohydrides. III Lithium Borohydride [J]. J Am Chem Soc, 1940, 62: 3429-3435.
- [25] Schlesinger H I, Brown, H C. New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. I General Summary [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75: 186-190.
- [26] Schlesinger H I, Brown H C. Uranium(IV) Borohydride I [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75: 219-221.
- [27] Greenwood N N, Earnshaw A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, London, 1984.
- [28] Tang S Q, Ding H X. 硼氢化合物作为固体推进剂高燃速调节剂的最新进展。Prop. Technol. 1983, 2, 35-51.
- [29] Longuet-Higgins H C. Some Studies in Molecular Orbital Theory III. Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Systems [J]. J Chem Phys, 1949, 46: 283-291.
- [30] Lipscomb W N. The Boranes and Their Relatives [J]. Science, 1977, 196: 1047-1055.
- [31] Shapiro I, Good C D, Williams R E. The Carborane Series: $B_nC_2H_{n+2}$. I $B_3C_2H_5$ [J]. J

- Am Chem Soc, 1962, 84: 3837-3840.
- [32] Williams R E, Greenwood N N. Early Carboranes and their Structural Legacy [J]. Adv Organomet Chem, 1994, 36: 1-55.
- [33] McGinnety J A. Reactions of decaborane with adducts of aluminium and gallium hydride [J]. Chem Commun (London), 1965, 331-335.
- [34] Hawthorne M F, Young D C, Wegner P A. Carbametallic Boron Hydride Derivatives. I. Apparent Analogs of Ferrocene and Ferricinium Ion [J]. J Am Chem Soc, 1965, 87: 1818-1819.
- [35] Williams R E. Carboranes and boranes; polyhedra and polyhedral fragments[J]. Inorg Chem, 1971, 10: 210-214.
- [36] Williams R E. Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structure [J]. Adv Inorg Chem Radiochem, 1976, 18: 67-142.
- [37] Wade K J. The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds [J]. Chem Soc D: Chem Commun, 1971, 792-794.
- [38] Wade K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry [J]. Adv Inorg Chem Radiochem 1976, 18: 1-66.
- [39] Mingos D M. Polyhedral skeletal electron pair approach [J]. Acc Chem Res, 1984, 17: 311-319.
- [40] Rudolph R W, Pretzer W R. Hueckel-type rules and the systematization of borane and heteroborane chemistry [J]. Inorg Chem, 1972, 11: 1974-1978.
- [41] Rudolph R W Boranes and heteroboranes: a paradigm for the electron requirements of clusters? [J]. Acc Chem Res, 1976, 9: 446-452.
- [42] Lu J X. Proceedings of the Chinese Chemical Society (1978), Science Press, Beijing, 1981.
- [43] Tang A Q, Li Q S, Wu R Z. On The Structural Rule of Boranes [J]. Acta Chim Sinica, 1984, 42: 427-433 (in Chinese).
- [44] Chen Z D, Xu G X. Structural Rules of Clusters and Related Molecules III. Electronic Structure of Boranes, Carboranes, Cubane and Prismane [J]. Acta Chim. Sinica, 1984, 42: 514 (in Chinese).

- [45] Zhang Q E, Lin L T, Wang Q N, Lai G T. Theoretical Method of Polyhedral Molecular Orbital III Skeletal Bonding MOs of Structural Polyhedron [J]. Xiamen Univ (Nat Sci), 1981, 20: 226-230.
- [46] 朱龙根, 游效曾, 任彤, 曾似慧。一些硼烷分子的自然杂化轨道研究。科学通报, 1987, 33: 277-280.
- [47] Hoffmann R. Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1982, 21: 711-724.
- [48] Bruce G, John O O. Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts [J]. Chem Rev, 1986, 86: 763-780
- [49] Gribble GW. Sodium borohydride in carboxylic acid media: a phenomenal reduction system . Chem Soc Rev [J], 1998, 27: 395-404.
- [50] Carey F A, Sundberg R J Auths (著). WANG J T (王积涛) Transl (译). Advanced Organic Chemistry (Part B) (高等有机化学(B卷)) [M] Beijing (北京) : Higher Education Press (高等教育出版社), 1986.
- [51] Ege S N. Organic Chemistry, 3rd [M]. Lexington:D C Health and Company, 1994, p510.
- [52] Chary K P, Rohan G H, Iyengar D S. A Novel and Efficient Deoxygenation of Hetero Cyclic N-Oxides Using $ZrCl_4/NaBH_4$ [J]. Chem Lett [J], 1999, 12: 1339-1349.
- [53] Liu W Y, u Q H, Ma Y X. Silica gel promoted solvent-free synthesis of arylcarbinols and ferrocenylcarbinols [J]. Org Prep ProccedInt, 2000, 32 (6) : 596-601.
- [54] Akisanya J, anks T N, Garman R N. Reaction of (1-azabuta-1,3-diene) tricarbonyliron(0) complexes with sodium borohydride under microwave conditions. J Organomet Chem [J], 2000, 603: 240-243.
- [55] Woodward L A, Roberts H L. Raman effect of the borohydride ion in liquid ammonia [J]. J Am Chem Soc, 1956, 1170-1172.
- [56] Taylor R C, Schultz D R, Emery A R. Raman Spectroscopy in Liquid Ammonia Solutions. The Spectrum of the Borohydride Ion and Evidence for the Constitution of the Diammoniate of Diborane [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80: 27-30.
- [57] Francisco J S, Williams I H. Structural and spectral consequences of ion pairing. 4. Theoretical study of alkali metal tetrafluoroborates ($M+BF_4^-$; M = lithium, sodium,

- potassium, and rubidium) [J]. J Phys Chem, 1990, 94: 8522-8529.
- [58] Pan D A, Zhao C D and Zheng Z X. The Structure of Matter [J]. Beijing: People's Education Press, 1982.
- [59] Dunbar RC. Ion-molecule chemistry of diborane by ion cyclotron resonance [J]. J Am Chem Soc, 1968, 90: 5676-5682.
- [60] Ruscic B, Schwarz M and Berkowitz J. Structure and bonding in the B_2H_5 radical and cation [J]. J Chem Phys, 1989, 91: 4183-4188.
- [61] Larry A C, Pople J A. Theroretical study of $B_2H_3^+$, $B_2H_2^+$, B_2H^+ . [J]. J Chem Phys, 1999, 91: 4809-4812.
- [62] Krempp M, Damrauer R and Depuy C H. Gas-phase ion chemistry of boron hydride anions [J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 3629-3630.
- [63] Chen G J and Ma X K. Chemical Bonds in B_2H_6 [J]. Chemistry, 1998, 6: 61-63.
- [64] Liu J, Aeschleman J, Rajan L M, Che C, Ge Q. in Materials Issues in A Hydrogen Economy, Ed. By Jena P.; Kandalam A.; Sun Q. World Scientific Publishing Co Ptc Ltd, Singapore, 2009.
- [65] Hanley L, Anderson S L. Oxidation of small boron cluster ions (B_{1-13}^+) by oxygen [J]. J Chem Phys, 1988, 89: 2848-2860.
- [66] Jhi S H, Kwon Y K, Bradley K, Gabriel J C. Hydrogen storage by physisorption: beyond carbon [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 769-773.
- [67] Burkholder T R, Andrews L. Reactions of boron atoms with molecular oxygen. Infrared spectra of BO , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , and BO_2^- in solid argon [J]. J Chem Phys, 1991, 95: 8698-8709.
- [68] Doyle R J. High-molecular-weight boron oxides in the gas phase [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4120-4126.
- [69] Hintz P A, Ruatta S A, Anderson S L. Interaction of boron cluster ions with water: Single collision dynamics and sequential etching [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 292-303.
- [70] Hintz P A, Ruatta S A, Anderson S L. Reactions of boron cluster ions ($B+n$, $n=2-24$) with N_2O : NO versus NN bond activation as a function of size [J]. J Chem Phys, 1991, 94: 6446-6458.
- [71] Peiris D, Lapicki A, Anderson S L, Napora R, Linder D, Page M. Boron Oxide Oligomer Collision-Induced Dissociation: Thermochemistry, Structure, and

- Implications for Boron Combustion [J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 9935-9941.
- [72] Lapicki A, Peiris D M, Anderson S L. Reactions of Boron Oxide and $B_nO_mH^+$ Cluster Ions with Water [J]. J Phys Chem A, 1999, 103: 226-234.
- [73] Tanimoto M, Saito S, Hirota E. Microwave spectrum of the boron monoxide radical, BO [J]. J Chem Phys, 1986, 84: 1210-1214.
- [74] Maki A G, Burkholder J B, Sinha A, Howard C J. Fourier transform infrared spectroscopy of the BO₂ radical [J]. J Mol Spectrosc, 1988, 130: 238-248.
- [75] (a) Mullikin R S. The Isotope Effect in Band Spectra, II: The Spectrum of Boron Monoxide [J]. Phys Rev, 1925, 25: 259-294. (b) Scheib W Z. Vibrational Frequencies and Force Constants for Isotopic Species of the Borohydride Ion Having Tetrahedral Symmetry [J]. Phys, 1930, 60: 74-108. (c) Dunn T M, Hanson L. Laser-induced fluorescence of the BO and BO₂ free radicals [J]. Can J Phys, 1969, 47: 1657-1659.
- [76] (a) Coxon J A, Foster S C, Bowman W C, Frank C, Paul D L. Millimeter and submillimeter wave spectra of HNO₂ (cis), HNO₂ (trans), and HNO₃ [J]. J Mol Spectrosc, 1981, 88: 431-433. (b) Coxon J A, Foster S C, Naxakis S. Rotational Analysis of the $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ visible band system of boron monoxide, BO [J]. J Mol Spectrosc, 1984, 105: 465-479.
- [77] Melen F, Dubois I, Bredohl H. The A-X and B-X transitions of BO [J]. J Phys B, 1985, 18: 2423-2432.
- [78] Green G J, Gole J L. Contrasting chemiluminescent metal oxide formation : In the single collision reactions of boron with O₂, NO₂, N₂O, O₃ and ClO₂ [J]. Chem Phys Lett, 1980, 69: 45-49.
- [79] Gole J L, Ohlsson B, Green G. Ultrafast energy transfer and population buildup among strongly coupled and curve crossing regions of the boron oxide $A^2\Pi$ and $X^2\Sigma^+$ states [J]. Chem Phys, 2001, 273: 59-72.
- [80] Bullitt M K, Paladugu R R, DeHaven J, Davidovits P. Boron atom reactions with the epoxides: vibrational distributions in the product boron oxide (BO) ($A^2\Pi$) state [J]. J Phys Chem, 1984, 88: 4542-4547.
- [81] Russell D K, Kroll M, Beaudet R A. Analysis of the laser - excited fluorescence spectra of BO₂ [J]. J Chem Phys, 1977, 66: 1999-2008.
- [82] Kawaguchi K, Hirota E. Diode laser spectroscopy of the BO₂ radical: The $\kappa^2\Sigma \leftarrow$

- $^2\Pi_{3/2}$ transition of the ν_2 fundamental band [J]. *J Mol Spectrosc*, 1986, 116: 450-457.
- [83] Adam A G, Merer A J, Steunenberg D M. Photon echo measurements in liquids: Numerical calculations with model systems [J]. *J Chem Phys*, 1990, 92: 2848-2859.
- [84] Ruscic B M, Curtiss L A, Berkowitz J. Photoelectron spectrum and structure of B_2O_2 [J]. *J Chem Phys*, 1984, 80: 3962-3968.
- [85] Wenthold P G, Kim J B, Jonas K L, Lineberger W C. An Experimental and Computational Study of the Electron Affinity of Boron Oxide [J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 4472-4474.
- [86] Huber K P, Herzberg G. Constants of Diatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979
- [87] Chase M W, Davies C A, Downey J, Jr R, Frurip D J, McDonald R A, Syverud A N. High Temperature Mass Spectrometric Studies of the Bond Energies [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1985, 14, Suppl 1 (JANAF Tables).
- [88] Srivastava R D, Uy O M, Farber M. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO [J]. *Trans Faraday Soc*, 1971, 67: 2941-2944.
- [89] Herzberg G. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1976.
- [90] Chow J R, Beaudet R A, Schulz W, Weyer K, Walther H. The photoexcitation spectrum of the $(0, 0, 0) A^2\Pi_u \leftarrow (1, 0, 0) X^2\Pi_g$ band of BO_2 [J]. *Chem Phys*, 1990, 140: 307-316.
- [91] Andrews L, Burkholder T R. Infrared spectra of boron atom-water molecule reaction products trapped in solid argon [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95: 8554-8560.
- [92] Devore T C, Woodward J R, Gole J L. Oxidation of small boron agglomerates: formation of and chemiluminescent emission from boron oxide (BBO) [J]. *J Phys Chem*, 1988, 92: 6919-6923.
- [93] Ingraham M G, Porter R F, Chupka W A. Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the B - B_2O_3 System [J]. *J Chem Phys*, 1956, 25: 498-501.
- [94] White D, Walsh P, Mann D E. Infrared Emission Spectra of B_2O_3 (g) and B_2O_2 (g) [J]. *J Chem Phys*, 1958, 28: 508-509.
- [95] Botschwina P. A PNO-CI and CEPA investigation of unstable boron-nitrogen and boron-oxygen compounds [J]. *Chem Phys*, 1978, 28: 231-241.

- [96] Marshall P, O'Connor P B, Chan W T, Kristof P V, Goddard J D. In Gas-Phase Metal Reactions, Fontijn, A, Ed, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [97] Nemukhin A V, Almlof J, Heiberg A. Potential curves of BO and LiO calculated with the complete active space SCF (CASSCF) method [J]. Chem Phys, 1981, 57: 197-206.
- [98] Soto M R. Rate Constant Determinations for HBO + F Channels from ab Initio Reaction Path Calculations [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 6540-6547.
- [99] Barone V. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N, O, and F atoms [J]. Chem Phys Lett, 1994, 226: 392-398.
- [100] Mota F, Novoa J J, Ramirez A C. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO and BO₂ molecules [J]. J Mol Struct (Theochem) 1988, 166: 153-158.
- [101] Xiong Y, Zhang Z, Zhou S. Theoretical Calculation of the Electron Affinity of BO Molecule [J]. Yunnan Daxue Xuebo, Ziran Kexueban, 1993, 15: 285-290.
- [102] Rienstra J C, Schaefer H F. Revision of the experimental electron affinity of BO [J]. J Chem Phys, 1997, 106: 8278-8279.
- [103] Jursic B S, Mol J. Gaussian, complete basis set, and density functional theory methods evaluation of the electron affinity for BO, B, and O [J]. Struct (Theochem), 1999, 467: 1-6.
- [104] Lorenz M, Agreiter J, Smith A M, Bondybey V E. Electronic structure of diatomic boron nitride [J]. J Chem Phys, 1996, 104, 3143-3146.
- [105] Saraswathy V, Diamond J J, Segal G A. Theoretical calculation of the lowest electronic excited states of boron dioxide (BO₂) [J]. J Phys Chem, 1983, 87: 718-726.
- [106] Brommer M, Rosmus P. Fermi polyads and rovibronic spectrum of the $X^2\Pi_g$ state of BO [J]. J Chem Phys, 1993, 98: 7746-7756.
- [107] Ortiz J V. Electron propagator theory of BO₂ and BO₂⁻ electronic structure [J]. J Chem Phys, 1993, 99: 6727-6731.
- [108] Clyne M A, Heaven M C, Tellinghuisen J. Theoretical treatment of the spontaneous predissociation of Br₂, B³Π(0_u⁺) [J]. J Chem Phys, 1982, 76: 5341-5349.
- [109] Zakrzewski V G, Boldyrev A I. The upper ionization potentials of F⁻, LiF₂⁻, BeF₃⁻, BO₂⁻, AlO₂⁻, and NO₃⁻ ions calculated by Green's function method [J]. J Chem Phys, 1990, 93: 657-660.

- [110] DeKock R L, Barbachyn M R. Electronic structure and molecular topology of boron and aluminum [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43: 2645-2654.
- [111] Nemukhin A V, Weinhold F. Boron oxides: Ab initio studies with natural bond orbital analysis [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 1329-1335.
- [112] Drummond M L, Meunier V, Sumpter B G. Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 6539-6551.
- [113] Nguyen M T, Matus M H, Ngan V T, Grant D J, Dixon D A. Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron and Boron Oxide Clusters and Their Anions [J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 4895-4909.
- [114] Li S D, Miao C Q, Guo J C, Ren G M. Carbon Boronyls: Species with Higher Viable Possibility Than Boron Carbonyls at the Density Functional Theory [J]. *J Comp Chem*, 2005, 26: 799-802.
- [115] Ren G M, Li S D, Miao C Q. Sandwich-Type Transition Metal Complexes $[(CBO)_n]_2M$ with Carbon Boronyl Ligands $(CBO)_n$ ($n=4-6$) [J]. *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 2006, 770: 193-197.
- [116] Zhai H J, Wang L M, Li S D, Wang L S. Vibrationally-Resolved Photoelectron Spectroscopy of BO^- and BO_2^- : A Joint Experimental and Theoretical Study [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 1030-1035.
- [117] Zhai H J, Li S D, Wang L S. Boronyls as Key Structural Units in Boron Oxide Clusters: $B(BO)_2^-$ and $B(BO)_3^-$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9254-9255.
- [118] Li S D, Zhai H J, Wang L S. J. Am. $B_2(BO)_2^{2-}$ —Diboronyl Diborene: A Linear Molecule with A Triple Boron-Boron Bond [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2753-2579.
- [119] For general reviews see: (a) Pyykko P. Theoretical Chemistry of Gold [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, 43: 4412-4456. (b) Schwarz H. Relativistic Effects in Gas-Phase Ion Chemistry: An Experimentalist's View [J]. *Angew Chem, Int Ed*. 2003, 42: 4442-4454. (c) Schwerdtfeger P. Gold Goes Nano - From Small Clusters to Low-Dimensional Assemblies [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, 42: 1892-1895.
- [120] Lauher J W, Wald K. Synthesis and structure of triphenylphosphinegold dodecacarbonyltricobaltiron $([FeCo_3(CO)_{12}AuPPh_3])$: a trimetallic trigonal-bipyramidal cluster. Gold derivatives as structural analogs of hydrides [J]. *J*

- Am Chem Soc, 1981, 103: 7648-7650.
- [121] Hall K P, Mingos D M P. International Tables for X-ray Crystallography [J]. Prog Inorg Chem, 1984, 32: 237-325.
- [122] Burdett J K, Eisensten O, Schweizer W B. Are Strong Gold-Gold Interactions Possible in Main Group $X_nA(AuPR_3)_m$ Molecules? [J]. Inorg Chem, 1994, 33: 3261-3268.
- [123] Kiran B, Li X, Zhai H J, Cui L F, Wang L S. SiAu₄: Aurosilane [J]. Angew Chem, Int Ed, 2004, 43: 2125-2129.
- [124] (a) Li X, Kiran B, Wang L S. Gold as Hydrogen. An Experimental and Theoretical Study of the Structures and Bonding in Disilicon Gold Clusters Si₂Au_n⁻ and Si₂Au_n (n = 2 and 4) and Comparisons to Si₂H₂ and Si₂H₄ [J]. J Phys Chem A, 2005, 109: 4366-4374. (b) Kiran B, Li X, Zhai H J, Wang L S. Gold as hydrogen. Structural and electronic properties and chemical bonding in Si₃Au₃^{+0/-} and comparisons to Si₃H₃^{+0/-} [J]. J Chem Phys, 2006, 125: 133204-1-7.
- [125] Zhai H J, Wang L S, Zubarev D Y, Boldyrev A I. Gold Apes Hydrogen. The Structure and Bonding in the Planar B₇Au₂⁻ and B₇Au₂ Clusters [J]. J Phys Chem A, 2006, 110: 1689-1693.
- [126] Zubarev D Y, Li J, Wang L S, Boldyrev A I. Theoretical Probing of Deltahedral closo-AuroBoranes B_xAu_x²⁻ (x = 5-12) [J]. Inorg Chem, 2006, 45: 5269-5271.
- [127] 熊家炯主编. 材料设计. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [128] 中国科学院. 科学发展报告. 北京: 科学出版社, 1999.
- [129] 徐光宪, 黎乐民. 量子化学 (上). 北京: 科学出版社, 1984.
- [130] Flurry R F. Jr Quantum Chemistry-An introduction. Prentice-Hall, Inc. London, 1983.
- [131] Barden C J, Schaefer H F. III Quantum Chemistry in the 21st century. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72: 1405-1423.
- [134] Frisch M J, et al, Gaussian 03, revision, A1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [135] (a) Hehre W J, Schleyer L R, Retal P V. Ab Initio Molecular Orbital Theory John Wiley & Sons, Inc, 1986. (b) McQuarrie D A, Quantum Chemistry University Science Books: Mill Vally CA 1983.
- [136] (a) 唐敖庆, 杨忠志, 李前树, 量子化学, 北京, 科学出版社, 1982.(b) 徐光宪,

- 黎乐民, 王德民, 量子化学基本原理和从头计算法, 北京, 科学出版社, 1985.
- [137] Pople J A, Seeger R, Krishnan R. Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory [J], *Int J Quant Chem*, 1977, 11: 149-152.
- [138] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J, Toward a Systematic Molecular Orbital Theory for Excited States [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 135-139.
- [139] Krishnan R, Schlegel H B, Pople J A. Derivate Studies in Configuration Interaction Theory [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 4654-4660.
- [140] Brooks B R, Laidig W D, Saxe P, Goddard J D, Yamaguchi Y, Schaefer H F. Analytic Gradient from Correlated Wave Functions via the Two-Particle Density Matrix and the Unitary Group Approach [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 4652-4654.
- [141] Salter E A, Trucks G W, Bartlett R J. Analytic Energy Derivatives in Many-Body Methods [J]. *J Chem Phys*, 1989, 90: 1752-1754.
- [142] Raghavachari K, People J A. Specificity and molecular mechanism of abortifient action of prostaglandins [J]. *Int J Quant Chem*, 1981, 20: 167-178.
- [143] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachar K I, Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies [J]. *J Chem Phys*, 1987, 87: 5968-5970.
- [144] Cioslowski J, A New Robust Algorithm for Fully Automated Determination of Attactor Interaction Lines in Moleclues [J]. *Chem Phys Lett*, 1994, 219: 151-155.
- [145] Schlegel H B, Robb M A. MCSCF Gradient Optimization of the $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ Transition Structure [J]. *Chem Phys Lett*. 1982, 93: 43-47.
- [146] Eade R H E, Robb M A. Direct Minimization in MCSCF Theory [J]. *Chem Phys Lett*, 1981, 83: 362-364.
- [147] Hegarty D, Robb M A. Application of Unitary Group Methods to Configuration Interaction Calculations [J]. *Mol Phys*, 1979, 38: 1795-1799.
- [148] Johnson B G, Frisch M J. An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy [J]. *J Chem Phys*, 1994, 100: 7429-7432.
- [149] Labanowski J K, Andzelm J W. Density Functional Methods in Chemistry [J]. Springer-Verlag: New York, 1991.
- [150] Fukui K. Variational Principles in a Chemical Reaction [J]. *Int. J Quantum Chem* 1981, 15: 633-636.

- [151] Fukui K, Tachibana A, Yamashita K, Toward Chemodynamics [J]. *Int J Quantum Chem*, 1981, 15: 621-630.
- [152]Kendall R A, Dunning T H, Harrison R J. Electron affinities of the first - row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions [J]. *J Chem Phys*, 1992, 96: 6796-6806.
- [153](a) Becke A D. Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648-5652. (b) Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785-789.
- [154] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Phys Rev B*, 1964, 136: 864-867.
- [155] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133-1136.
- [156]Frisch M J, et al, Gaussian 03, revision, A1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [157] Lu H G. In GXYZ Ver 1.0, A Random Cartesian Coordinates Generating Program; Shanxi University: Taiyuan, 2008.
- [158] Foster J P and Weinhold F. Natrual hybrid orbitals, *J Am Chem Soc*, 1980,102: 7211-7221.
- [159] Weinhold F, Carpenter J E. *The Structure of Small Molecules and Ions* Plenum, 1988.
- [160] (a) Ortiz J V, Zakrzewski V G, Dolgounirchev O. In *Conceptual Perspecti Ves in Quantum Chemistry*, Calais J L, Kryachko E Ed. Kluwer Academic, 1997. (b) Ortiz J V. Toward an Exact One-Electron Picture of Chemical Bonding [J]. *Adv Quantum Chem*, 1999, 35: 33-52.
- [161] Mishima O, Tanaka J, Yamaoko S, Fukunaga O. High-Temperature Cubic Boron Nitride P-N Junction Diode Made at High Pressure. *Science*, 1987, 238: 181-183.
- [162] Eremets M I, Struzhikin V V, Nao H, Hemley R J. Superconductivity in Boron [J]. *Science*, 2001, 293: 272-274.
- [163] Ciuparu D, Klie R F, Zhu Y, Pfefferle L. Synthesis of Pure Boron Single-Wall Nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 3967-3969.
- [164] 李要辉,梁开明.硼及其硼化物在材料研究中应用进展[A].*辽宁建材*,2006,5:

- 35-38.
- [165] Burkholder T R, Andrews L. Reactions of boron atoms with molecular oxygen. Infrared spectra of BO, BO₂, B₂O₂, B₂O₃, and BO₂⁻ in solid argon [J]. J Chem Phys, 1991, 95: 8697-8709.
- [166] Gong Y, Zhou M. Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical Study of the Hydrolysis of Boron Dioxide in Solid Argon [J]. J Phys Chem A, 2008, 112: 5670-5675.
- [167] Smolanoff J, Lapicki A, Kline N, Anderson S L. Effects of Composition, Structure, and H Atom Addition on the Chemistry of Boron Oxide Cluster Ions with HF [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 16276-16283.
- [168] Li S D, Zhai H J, Wang L S. B₂(BO)₂²⁻—Diboronyl Diborene: A Linear Molecule with A Triple Boron-Boron Bond [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 2573-2579.
- [169] Zubarev D Y, Boldyrev A I, Li J, Zhai H J, Wang L S. On the chemical bonding of gold in auro-boron oxide clusters Au_nBO⁻ (n=1-3) [J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 1648-1658.
- [170] Yao W Z, Guo J C, Lu H G, Li S D. T_d B(BO)₄⁻: A Tetrahedral Boron Oxide Cluster Analogous to Boron Hydride T_d BH₄⁻ [J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 2561-2564.
- [171] Alexandrova A N, Boldyrev A I. Search for the Li_n^{0/+1/-1} (n = 5-7) Lowest-Energy Structures Using the ab Initio Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA). Elucidation of the Chemical Bonding in the Lithium Clusters [J]. J Chem Theory Comput, 2005, 1: 566-580.
- [172] (a) Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J. The ground-state infrared spectrum of ⁸⁵RbH and ⁸⁷RbH [J]. Chem Phys Lett, 1988, 153: 503-506. (b) Head-Gordon M, Head-Gordon T. Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer [J]. Chem Phys Lett, 1994, 220: 122-128.
- [173] Scuseria G E, Schaefer H F. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? [J]. J Chem Phys, 1989, 90: 3700-3703.
- [174] Purvis G D, Bartlett R J., A full coupled – cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples [J]. J Chem Phys, 1982, 76: 1910-1918.

- [175] Das U, Raghavachari K, Jarrold C C. Addition of water to Al_5O_4^- determined by anion photoelectron spectroscopy and quantum chemical calculations [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122: 014313-014320.
- [176] 唐鼎元, 仲维卓, 三硼酸锂晶体的生长形态, *Chinese J. Struct. Chem.* 1996, 15: 227-230.
- [177] Vajeeston P, Ravindram P, Kjekshus A, Fjellvag H., Strutural stability of alkali boron tetrahydrides ABH_4 ($\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) from first principle calculation [J], *J. Alloys Compd.*, 1997, 1: 253-254.
- [178] Das U, Raghavachari K., Al_5O_4 : A Superatom with potential for New materials Design [J], *J. Chem. Theory Comput.* 2008, 4: 2011-2019.
- [179] Leeuw F H D, Vanwache R, Dymanus A., Radio – Frequency Spectra of NaCl by the Molecular – Beam Electric Resonance Method [J]. *J Chem Phys*, 1970, 53: 981-984.
- [180] Sommer A, Walsh P N, White D J. Mass Spectrometric and Infrared Emission Investigation of the Vapor Species in the B - S System at Elevated Temperatures [J]. *J Chem Phys*, 1960, 33: 296-297.
- [181] Greene F T, Gilles P W. New Classes of High Molecular Weight Boron Sulfides [J]. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 3598-3599.
- [182] Greene F, Gilles P W. High Molecular Weight Boron Sulfides. II. Identification, Relative Intensities, Appearance Potentials, and Origins of the Ions [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 3964-3969.
- [183] Chen H Y, Gilles P W. High molecular weight boron sulfides. V. Vaporization behavior of the boron-sulfur system [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 2309-2312.
- [184] Chen H Y, Gilles P W. High molecular weight boron sulfides. VIII. Vapor pressures of $\text{B}_2\text{S}_3(\text{g})$ and $\text{B}_4\text{S}_6(\text{g})$ over stoichiometric B_2S_3 [J]. *J Phys Chem*, 1972, 76: 2035-2038.
- [185] Bruna P J, Grein F. Electron-Spin Magnetic Moment (g Factor) of $\text{X}^2\Sigma^+$ Diatomic Radicals $\text{MX}(\pm)$ with Nine Valence Electrons ($\text{M} = \text{Be, B, Mg, Al}$; $\text{X} = \text{N, O, F, P, S, Cl}$). An ab Initio Study [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3328-3339.
- [186] Tanimoto M, Saito S, Yamamoto S. Microwave spectrum of the boron monosulfide radical BS [J]. *J Chem Phys*, 88, 1988, 2296-2299.

- [187] Huber K P, Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, VI. Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand: New York 1979.
- [188] He S G, Evans C J, Clouthier D J. A study of the molecular structure and Renner-Teller effect in the $^2\Pi_u - \tilde{X}^2\Pi_g$ electronic spectrum of jet-cooled boron disulfide, BS₂ [J]. J Chem Phys, 2003, 119: 2047-2056.
- [189] He S G, Clouthier D J. Persistence rewarded: Successful observation of the $B^2\Sigma_u^+ - \tilde{X}^2\Pi_g$ electronic transition of jet-cooled BS₂ [J]. J Chem Phys, 2004, 120: 4258-4262.
- [190] Guo Q L, Guo J C, Li S D. Geometries, Electric Structures, and Electron Detachment Energies of Small Boron Sulfide Anions: A Density Functional Theory Investigation [J]. Chin J Struct Chem, 2008, 27: 651-658.
- [191] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S. All-Boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry [J]. Coord Chem Rev, 2006, 250: 2811-2866.
- [192] Pyykko P, Riedel S, Patzschke M. Triple-Bond Covalent Radii [J]. Chem Eur J, 2005, 11: 3511-3520.
- [193] (a) Stock A, Massanez C. Die Dichte des Phosphordampfes [J]. Chem Ber, 1912, 45: 3527-3539. (b) Stock A. Hydrides of Boron and Silicon [A]. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1933.
- [194] Bell R P, Longuet-Higgins H C. Structure of Boron Hydrides [J]. Nature, 1945, 155: 328-329.
- [195] Eberhardt W H, Crawford B, Lipscomb W N. The Valence Structure of the Boron hydrides [J]. J Chem Phys, 1954, 22: 989-1001.
- [196] Lipscomb W N. Boron Hydride Chemistry; Academic Press: New, 1998.
- [197] Desclaux J P, Pyykko P. Detection of higher excited states of toluene [J]. Chem Phys Lett, 1976, 39: 300-303.
- [198] For reviews on auride chemistry see: (a) Jansen M, Murding AV. In Gold Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology; Schmidbaur, H Ed; Wiley: New York, 1999. (b) Pyykko P. Relativity, Gold, Closed-Shell Interactions, and CsAu-NH₃ [J]. Angew Chem, Int Ed, 2002, 41: 3573-3578.
- [199] Gagliardi L. When Does Gold Behave as a Halogen? Predicted Uranium Tetraauride

- and Other MAu₄ Tetrahedral Species, (M = Ti, Zr, Hf, Th) [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 7504-7505.
- [200] Burdett J K, Eisensten O, Schweizer W B. Are Strong Gold-Gold Interactions Possible in Main Group XnA(AuPR₃)_m Molecules? [J]. Inorg Chem, 1994, 33: 3261-3268.
- [201] Kruger S, Stener M, Mayer M, Nortemann F, Rosch N. The hydration of the uranyl dication: Incorporation of solvent effects in parallel density functional calculations with the program PARAGAUSS [J]. J Mol Struct (THEOCHEM), 2000, 527: 63-74.
- [202] Scherbaum F, Grohmann A, Muller G, Schmidbaur H. Synthesis, Structure, and Bonding of the Cation [{(C₆H₅)₃PAu}₅C] [J]. Angew Chem, Int Ed Engl, 1989, 28: 463-465.
- [203] Grohmann A, Schmidbaur H. Electron-deficient bonding at pentacoordinate nitrogen [J]. Nature, 1990, 345: 140-142.
- [204] Schmidbaur H, Steigelmann O Z. Hypercoordinate Carbon in Protonated Tetraauriomethane Molecules [J]. Naturforsch, 1992, 47b: 1721-1724.
- [205] Li J, Pyykko P. Structure of tetrakis (phosphine) nitrido- or -phosphinidyne or arsinidyneultragold(1+): T_d or C_{4v}? [J]. Inorg. Chem, 1993, 32: 2630-2634.
- [206] Schmidbaur H, Gabbai F P, Schier A, Riede J. Hypercoordinate Carbon in Protonated Tetraauriomethane Molecules [J]. Organometallics, 1995, 14: 4969-4971.
- [207] Olah G. A, Rasul G. From Kekule's Tetravalent Methane to Five, Six and Seven Coordinate Protonated Methanes [J]. Acc Chem Res, 1997, 30: 245-249.
- [208] Pyykko P, Zhao Y. Relativistic pseudopotential calculation of bonding trends in XA_m+_n clusters (X = B-N, Al-S; n = 4-6) [J]. Chem Phys Lett, 1991, 177: 103-106.
- [209] Avramopoulos A, Papadopoulos M G, Sadlej A J. Uniform MgO nanobelts formed from in situ Mg₃N₂ precursor [J]. Chem Phys Lett, 2003, 370: 765-769.
- [210] Lu H G. In GXYZ Ver 1.0, A Random Cartesian Coordinates Generating Program; Shanxi University: Taiyuan, 2008.
- [211] (a) Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. A direct MP2 gradient method [J]. Chem Phys Lett, 1990, 166: 275-280. (b) Frisch M J, Head-Gordon M, Pople J A. Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient [J]. Chem Phys Lett, 1990,

- 166: 281-289.
- [212] (a) Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H. Energy - adjusted ab initio pseudopotentials or the first row transition elements [J]. *J Chem Phys*, 1987, 86: 866-872. (b) Martin J M L, Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe [J]. *J Chem Phys*, 2001, 114: 3408-3420.
- [213] Liu J, Aeschleman J, Rajan L M, Che C, Ge Q. in *Materials Issues in A Hydrogen Economy*, Ed. By Jena P.; Kandalam A.; Sun Q. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Singapore, 2009.
- [214] (a) Lammertsma K, Ohwada T. Three-Center, Two-Electron Systems. Origin of the Tilting of Their Substituents [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7247-7254. (b) Kremp M, Damrauer R, DePuy C H, Keheyen Y. Gas-Phase Ion Chemistry of Boron Hydride Anions [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 3629-3630. (c) Qu Z W, Li Z S, Ding Y H, Sun C C. Theoretical Study of the Gas-Phase Reaction of Diborane(3) Anion $B_2H_3^-$ with CO_2 [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 11952-11960.
- [215] (a) Longenecker J G, Mebel A M, Kaiser R I. First Infrared Spectroscopic Detection of the Monobridged Diboranyl Radical (B_2H_5 , C_{2v}) and Its D_5 -Isotopomer in Low-Temperature Diborane Ices [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 5739-5743. (b) Ruscic B, Schwarz M, Berkowitz J. Structure and bonding in the B_2H_5 radical and cation [J]. *Chem Phys*, 1989, 91: 4183-4188.

攻读博士学位期间取得的研究成果

1. WEN-ZHI YAO, JIN-CHANG GUO, HAI-GANG LU, AND SI-DIAN LI, T_d B(BO) $_4$ $^-$: A Tetrahedral Boron Oxide Cluster Analogous to Boron Hydride T_d BH $_4^-$, **J. Phys. Chem. A**, 2009, 113,2561-2564
2. WEN-ZHI YAO, JIN-CHANG GUO, HAI-GANG LU, SI-DIAN LI, $D_{\infty h}$ B $_2$ (BS) $_{2-2/2-}$ and T_d B(BS) $_4^-$: Boron Sulfide Clusters Containing BB Multiple Bonds and B-Tetrahedral Centers, **Int. J. Quant. Chem.**, DOI 10.1002/qua.22452
3. WEN-ZHI YAO, DA-ZHI LI, SI-DIAN LI, Bridging Gold: B-Au-B Three-Center -Two-Electron Bonds in Electron-Deficient B $_2$ Au $_n$ -0 ($n=1, 3, 5$) and Mixed Analogues, **J.Comp.Chem.**, Accepted.
4. GUO JINCHANG, YAO WENZHI, LI ZHUO AND LI SIDIAN, Planar or quasi-planar octa- and ennea-coordinate aluminum and gallium in boron rings, **Sci China Ser B-Chem.**, 2009, 52(5), 566-570.

致 谢

当我即将撰写完我的博士论文之际，回眸发现，在本论文完成过程中曾经得到许多人的热心帮助、理解和支持，感谢本论文给我机会表达我的感激之情。

我首先要向我最为尊敬的导师李思殿教授致以最衷心的感谢。在他的亲切关怀和悉心指导下，我得以步入计算化学这一前沿科学领域。论文从选题、构思到最后成文无不凝聚着导师的心血。导师李思殿教授言传身教，用它严谨治学、实事求是的科研作风潜移默化地影响了我，他高尚的学术风格、博大的处世胸怀、平易近人的工作作风将对我今后的科研工作和教学工作产生深远的影响，在此对导师李思殿教授表示诚挚的感谢！衷心地祝愿导师身体健康，心情舒畅。

清华大学化学系李隽教授，布朗大学王来生教授，北京师范大学方维海教授在论文的工作过程中给予极大的帮助，在此表示衷心的感谢。

特别感谢分子所王越奎教授、吕海港老师和吴艳波老师在科研过程中的热心帮助。感谢分子所的杨频、杨斌盛、朱苗力、杜慧枝、李妙鱼等老师的帮助。同时感谢分子所的段炼，郑晓燕，王炎，刘文等同学的帮助。感谢课题组忻州师范学院材料科学研究所任光明教授、郭谨昌老师、苗常青老师、李慧卿老师、李大枝同学、白慧同学、陈强同学的支持。

在这里我要感谢家人多年来对我的关心及支持，每当我遇到困难而烦心时总会帮我分析并提建议解决，而且从精神上给予我莫大的安慰与支持。正是你们的无私的奉献，使我减少了许多后顾之忧，保证了我有足够的时间和精力完成学业。

在论文付梓时刻，深深祝福大家身体安康、家庭美满、越走越好！

最后感谢为评审本论文而付出辛勤劳动的全体专家学者。

姚文志
2010-6-3

个人简况及联系方式

个人简况:

姓名: 姚文志 性别: 女 出生年月: 1982.02 籍贯: 山西省朔州市

个人简历:

2007 年~2010 年 山西大学分子科学研究所 无机化学专业, 现攻读博士学位, 师从李思殿教授

2004 年~2007 年 山西师范大学化学与材料科学学院 无机化学专业 攻读硕士学位, 师从武海顺教授

2000 年~2004 年 山西师范大学化学与材料科学学院 化学专业 攻读学士学位

工作去向: 河南省郑州市华北水利水电学院环境与工程学院

联系方式:

电话: 13610604268

电子邮箱: yaowzh@yahoo.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：姚文
200 年 6 月 20 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：姚文志
导师签名：
2010年6月20日