

山西大学

2012 届硕士学位论文

富硼硼氢化物的结构及稳定性研究

作者姓名	陈强
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	2009 年 9 月至 2012 年 6 月

二〇一二年六月

Thesis for Master's degree, Shanxi University, 2012

**Investigations on Geometrical Structures and Stabilities of
Boron-Rich Hydroboron Clusters**

Student Name	Qiang Chen
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2009.09-2012.06

June, 2012

中文摘要	I
ABSTRACT	III
第一章 研究背景及课题设计思路	1
1.1 裸硼团簇研究现状	1
1.2 硼氢化物研究现状	2
1.3 纯硼类石墨烯研究现状	4
1.4 课题思路设计及研究内容	4
第二章 理论基础和计算方法	7
2.1 量子化学计算的基本方程和方法	7
2.1.1 薛定谔方程	7
2.1.2 从头算方法	9
2.1.2.1 Hartree-Fock 方程	9
2.1.2.2 多体微扰理论(Many-Body Perturbation Theory)	10
2.1.2.3 耦合簇方法(Coupled Cluster Method)	11
2.1.3 密度泛函理论(DFT)	12
2.2 与本论文相关的主要程序及具体理论方法	13
2.2.1 Gaussian03 程序	13
2.2.1.1 结构优化与频率分析	13
2.2.1.2 轨道分析	13
2.2.1.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算	13
2.2.1.4 芳香性判据	14
2.2.2 AdNDP 程序	14
第三章 π芳香性 $B_{16}H_6$: 中性类萘硼氢化物	17
3.1 引言	17
3.2 理论方法	18
3.3 结果讨论	19
3.3.1 结构及热力学稳定性	19
3.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键模式	21
3.3.3 NICS 计算及 PES 谱图模拟	23
3.4 总结	25

第四章 平面同心双环π芳香性硼氢化物——$B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$和 $B_{18}H_6^{2+}$...	27
4.1 引言	27
4.2 理论方法	28
4.3 结果讨论	28
4.3.1 结构及稳定性	28
4.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键模式分析	30
4.3.3 NICS 计算及 PES 谱图模拟	33
4.4 总结	36
第五章 全硼类石墨烯 α-sheet 成键本质分析	37
5.1 引言	37
5.2 理论方法	38
5.3 结果讨论	38
5.4 结论总结	43
第六章 总结与展望	45
6.1 主要结论	45
6.2 工作展望	47
参考文献	49
攻读硕士学位期间取得的研究成果	61

Contents

Chinese Abstract	I
Abstract.....	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Pure boron clusts	1
1.2 Boron hydride clusters	2
1.3 planar all-boron graphene	4
1.4 Research ideas and main content	4
Chapter 2 Theoretical Background and Methodologies	7
2.1 Basical equation and method of Quantum Chemical Computation	7
2.1.1 Schrodinger equation	7
2.1.2 Ab initio Calculation.....	9
2.1.2.1 Hartree-Fock equation.....	9
2.1.2.2 Many-Body Perturbation Theory	10
2.1.2.3 Coupled Cluster Method	11
2.1.3 Density Functional Theory	12
2.2 Relative Programs and Computational Methods.....	13
2.2.1 Gaussian03 Program.....	13
2.2.1.1 Structure Optimization and Frequency Analysis	13
2.2.1.2 CMO Analysis.....	13
2.2.1.3 Ionization Energy and Electron Detachment Energy.....	13
2.2.1.4 Criterion of Aromaticity.....	14
2.2.2 AdNDP Program.....	14
Chapter 3 π-Aromatic $B_{16}H_6^-$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene.....	17
3.1 Introduction	17
3.2 Theoretical Procedure	18
3.3 Results and Discussions	19
3.3.1 Geometrical Structures and Stabilities.....	19
3.3.2 CMO and AdNDP Analysis	21
3.3.3 NICS and PES.....	23

3.4 Summary	25
Chapter 4 Perfectly planar concentric π-aromatic: $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$ and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character	27
4.1 Introduction	27
4.2 Theoretical Procedure	28
4.3 Results and Discussions	28
4.3.1 Geometrical Structures and Stabilities.....	28
4.3.2 CMO and AdNDP Analysis	30
4.3.3 NICS and PES.....	33
4.4 Summary	36
Chapter 5 The Nature of Bonding Patterns in All Boron Graphene α-Sheet	37
5.1 Introduction	37
5.2 Theoretical Procedure	38
5.3 Results and Discussions	38
5.4 Summary	43
Chapter 6 Conclusions and Prospects.....	45
6.1 Main Conclusion	45
6.2 Prospects	47
Reference	49
Research achievements.....	61

中文摘要

近年来,有关富硼硼氢化物和纯硼类石墨烯的设计和研究已受到广泛关注,但富硼硼氢化物结构变化规律及目前预测到的最稳定纯硼类石墨烯 α -sheet 成键本质都还不甚明了。本文工作主要分为两大部分:采用密度泛函理论和从头算法,基于对相关裸硼团簇不饱和位点进行部分氢化得到一系列完美平面或准平面富硼硼氢化物,对它们的几何结构、电子结构、成键本质和热力学稳定性等性质进行系统研究;采用 AdNDP 程序对 α -sheet 成键本质进行分析。本文主要研究内容及结论如下:

1. π 芳香性 $B_{16}H_6$:中性类萘硼氢化物

采用从头算理论计算,对 $B_{16}H_6$ 和 $B_{16}H_6^-$ 的电子结构和成键特征等进行系统研究。研究发现,对 $C_{2h} B_{16}$ 的六个角硼位置加氢氢化后可以得到准平面的 10π 电子芳香性类萘硼氢化物 $C_{2v} B_{16}H_6$,在实验水平上该分子与完美平面 $D_{2h} B_{16}H_6$ 可能是无法加以区分的。详细的 Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP) 分析和 Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS) 计算揭示了 $B_{16}H_6$ 的 π 全局芳香性和 σ 岛芳香性本质。 $C_{2v} B_{16}H_6^-$ 是与 $C_{2v} B_{16}H_6$ 类似的准平面结构,但其结构畸变要较 $C_{2v} B_{16}H_6$ 轻微一些。对中性 $C_{2v} B_{16}H_6$ 紫外吸收谱(UV)和阴离子 $C_{2v} B_{16}H_6^-$ 光电子能谱(PES)的模拟便于将来的实验研究。

2. 平面同心双环 π 芳香性硼氢化物—— $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$ 和 $B_{18}H_6^{2+}$

基于广泛的密度泛函理论与波函数理论,本论文首次提出一系列由三角形和六边形图案交织而成的最小的具有六边形孔洞的完美平面同心双环富硼硼氢化物团簇 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 。这一系列团簇都有着与 [10]轮烯([10]annulene)相同的离域 π 电子数目和相似的离域 π 分子轨道,满足 Hückel($4n+2$)芳香性规则,因此我们把这一系列化合物命名为 borannulenes。详细的 AdNDP 分析结果显示, $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 和 $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 是 $\sigma+\pi$ 双重芳香性体系; $D_{2h} B_{18}H_4$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 是 π 芳香性 σ 反芳香性体系。Basin Hopping 全局搜索表明,完美平面 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 是体系的全局极小构型。此外, borannulenes 体系的 NICS_{zz} 及各向异性磁化率(AMS)计算结果表明, borannulenes 都具有负的 NICS_{zz} 和 AMS 值,这进一步揭示了该体系的 π 芳香性本质。最有望在实验室得以合成或表征的 $C_s B_{18}H_3^-$ (较完美平面 $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 有轻微畸变)和 $D_{2h} B_{18}H_4$ 分别具有较大的第一垂

直电子剥离能 3.71eV 和第一激发能 1.89eV。对该体系富硼硼氢化物的研究可以进一步丰富硼化学和硼基材料科学。

3. 全硼类石墨烯 α -sheet 成键本质

石墨烯是由六元环组成的蜂巢状二维晶体,在周期表中与碳相邻的硼是下一个最有可能形成类似于石墨烯稳定二维层状结构的元素。大量理论研究表明最稳定全硼类石墨烯具有由填充六边形和孔洞六边形均匀分布形成的 α -sheet 结构。采用 AdNDP 程序对 α -sheet 成键本质进行分析,结果显示,每个填充六边形中与孔洞六边形相邻的 B_3 三角形区域都有一个 3c-2e σ 键;每两个临近填充六边形相接处存在 1 个 4c-2e σ 键;填充六边形上存在着 1 个 7c-2e π 键,而孔洞六边形上则存在 1 个 6c-2e π 键。计算表明,孔洞六边形和填充六边形上方 0.2Å 都具有负的 NICS_{zz} 值,表现局域 π 芳香性本质。 α -sheet 中填充六边形作为 π 电子供体,孔洞六边形作为 π 电子“受体”的成键模型对体系起到稳定化作用。与石墨烯不同的是,在全硼石墨烯中并不存在定域的 2c-2e 键,其 3c-2e 键与 4c-2e 键中的电子都是完全离域的。新颖的离域 σ/π 键和作为 π 电子“受体”的孔洞六边形成键模型不仅拓宽我们对传统化学键的认识,也为今后设计纯硼纳米材料提供一定的思路。

关键词: 富硼硼氢化物; 芳香性; 从头计算; 密度泛函; 几何结构; 电子结构
AdNDP; NICS

ABSTRACT

Recently, the research of the boron-rich hydride clusters and all-boron graphene have been attracted significant attention. However, the number of the boron-rich hydrides is limited and the bonding patterns of all boron α -sheet are still unclear. In this paper, using the density functional theory and wave function theory, we investigated a series of perfect planar or quasi-planar boron-rich hydride clusters, including their geometrical structures, electronic structures, the bonding nature and the thermodynamic stabilities. In addition, The bonding nature of all-boron α -sheet was analyzed using the AdNDP approach. The main contents and conclusions of this paper are as follows:

1. π -Aromatic $B_{16}H_6$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene

Systematic *ab initio* calculations are carried out in this work to investigate the geometrical and electronic structures of $B_{16}H_6$ neutral and its anion $B_{16}H_6^-$. The quasi-planar C_{2v} $B_{16}H_6$ (1A_1) with 10 delocalized p-electrons proves to be the neutral boron hydride analogue of naphthalene (D_{2h} $C_{10}H_8$). This π -aromatic neutral may be obtained from the experimentally known p-antiaromatic C_{2h} B_{16} (Sergeeva et al., J. Am. Chem. Soc. 130:7244, 2008) upon hydrogenation at the six corner positions and is expected to be undistinguishable from a perfect planar D_{2h} $B_{16}H_6$ in experiments. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses clearly reveal the bonding pattern of $B_{16}H_6$ and the calculated nucleus independent chemical shifts (NICS) strongly support its global π -aromaticity. C_{2v} $B_{16}H_6^-$ (2B_2) anion with one extra electron appears to have a similar quasi-planar structure with even a less severe out-of-plane distortion. Ultraviolet (UV) absorption spectrum of $B_{16}H_6$ and photoelectron spectroscopy (PES) spectrum of $B_{16}H_6^-$ are simulated to facilitate their spectroscopic characterizations.

2. Perfectly Planar Concentric π -Aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and

$B_{18}H_6^{2+}$: Inorganic Analogues of [10] Annulene

Based upon extensive density functional theory and wave function theory investigations, we predict the existence of the perfectly planar concentric π -aromatic D_{3h} $B_{18}H_3^-$, D_{2h} $B_{18}H_4$, C_{2v} $B_{18}H_5^+$, and D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$ which are the smallest boron hydride clusters composed of a hybrid of the triangular and hexagonal motifs with a hexagonal hole at the center. These partially hydrogenated B_{18} clusters, tentatively referred to as borannulenes in this work, prove to possess [10]annulene character with 10 delocalized π -electrons. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses unravel the bonding patterns of the π plus σ doubly aromatic D_{3h} $B_{18}H_3^-$ and C_{2v} $B_{18}H_5^+$ and the π aromatic and σ antiaromatic D_{2h} $B_{18}H_4$, and D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$. Borannulenes prove to possess negative nucleus-independent chemical shifts (NICS_{zz}) comparable with that of [10] annulene and huge negative anisotropies of the magnetic susceptibility (AMS) much bigger than the latter. The slightly non-planar C_s $B_{18}H_3^-$ (which is essentially the same as D_{3h} $B_{18}H_3^-$) with a high first vertical detachment energy of 3.71 eV and the perfectly planar D_{2h} $B_{18}H_4$ neutral with a huge first excitation energy of 1.89 eV are predicted to be the most possible borannulenes to be targeted in future experiments.

3. The Nature of Bonding Patterns in All Boron Graphene α -Sheet

Boron, the neighbor of carbon in the Periodic Table, could be the next element to form the 2D-materials similar to graphene. From the theoretical calculations, the most stable planar all-boron graphene is the so-called α -sheet. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) analysis reveals the different bonding patterns of the α -sheet. On every filled hexagon borons, there are three 3c-2e σ -bonds (bordering upon the holes), three 4c-2e σ -bonds (at the junction of two filled hexagons) and one 7c-2e π -bond. Besides, the hexagon holes serve as scavengers of extra electrons from the filled hexagons; which leads to a 6c-2e π -bond over the hexagon hole. Negative NICS_{zz} values suggest that every filled hexagon and every hexagon holes in the α -sheet are local π -aromatic.

Unlike the graphene which contains 2c-2e C-C σ -bonds, the α -sheet has no localized 2c-2e B-B σ -interactions. Novel delocalized π/σ -bond and special 6c-2e π -bond served as scavengers enrich our understanding of chemical bonding in general. It is expected that the presented bonding picture could be an advance toward rational design of future all-boron nanomaterials.

Key words: Boron-rich hydride clusters; Aromaticity; *Ab initio* calculations; Density functional theory; Geometrical structures; Electronic structures; NICS; AdNDP

第一章 研究背景及课题设计思路

硼在元素周期表中与碳毗邻, 电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^1$, 是典型的缺电子非金属元素。正是由于硼的缺电子性导致硼成键方式的复杂多样性, 硼及硼氢化物往往表现出独特的物理、化学性质, 可应用于高温超导材料、高能燃料、医学等许多技术领域^[1-6]。近年来, 硼和富硼硼氢化物的研究受到广泛关注。随着计算机技术和计算方法的飞速发展, 借助理论手段来预测和研究硼及富硼硼氢化物的结构与性质已经成为硼化学的主要研究方向之一。

1.1 裸硼团簇研究现状

裸硼团簇作为原子团簇化学中非常有前景的分支之一, 近些年得到化学工作者的广泛关注。1990-1997 年, Boustani 使用从头算(*ab initio*)计算方法对 B_n ($n = 2-14$) 裸硼团簇^[7, 8]做了系统研究, 得到一系列平面或准平面结构。其中值得关注的是六棱锥形结构的 B_7 , Boustani 认为以该结构为基本结构单元, 根据“*Aufbau*”原则, 可以构建比较稳定的平面链状裸硼团簇, 如果进一步扩大链状结构的尺寸并进行卷曲的话就可以得到一些硼纳米管。

过去的十年内, Wang 等人^[9-15]从实验和理论两方面, 先后证明了 B_n^{0-} ($n = 3-16$) 硼团簇都是平面或者准平面结构。令人感兴趣的是, 在碳氢化合物中可以寻得与这些裸硼团簇具有类似成键模式和电子性质的分子, 从一个新颖的角度建立起了硼空间和碳空间的对应关系。在此基础上, 他们还对更大尺寸的裸硼团簇做了进一步的研究, 原子数小于等于 19 时的裸硼团簇都是平面或准平面结构, B_{20} 则为三维立体双环管状结构。 B_{20} 是裸硼团簇从二维到三维的过渡结构^[16]。最近, 他们又研究了 B_{17}^- , B_{18}^- ^[17] 和 B_{19}^- ^[18], 理论和实验对照研究确认了它们的基态都是平面或准平面平面结构。其中以 B_{19}^- 的发现最为引人注目, 该分子具有与环轮烯 $C_{24}H_{10}$ 相似的双 π 芳香性, 这一发现进一步证明了硼空间和碳空间存在着某种对应关系。

2007 年, Oger 等人研究了 B_n^+ ($n = 12-25$)^[19] 的一价阳离子裸硼团簇, 在理论计算和实验水平上得到这一系列化合物的基态极小结构。与 Wang 等的发现类似, 他们的研究结果也证明了小的裸硼团簇倾向于形成平面或准平面结构, 而原

子数较多时, 裸硼团簇则倾向于形成“双环”结构, 唯一的例外是 B_{23}^+ (其基态是准平面结构)。与 Wang 等人研究得到的临界尺寸(B_{20})不同的是, 他们认为裸硼团簇结构随原子数增加从平面到立体过渡时的硼原子数目为 16, 造成这种差异的原因可能是由于所研究的裸硼团簇电荷数目以及采用的计算方法不同所导致。但两者研究都说明了随着团簇尺寸的增大, 裸硼团簇会经历一个由二维准平面结构向三维立体结构转变的过程。

1.2 硼氢化物研究现状

硼烷作为最典型的硼氢化物团簇, 由于其独特的物理、化学性质, 以及它们在高温半导体、高能燃料和医学等方面的潜在应用前景, 硼烷化学一直备受理论与实验科学家的广泛关注。1912 年 Stock 等^[20-22]对硼烷进行开创性的研究之后, 硼烷的结构、性质及合成已经成为化学领域中一项重要的研究课题。硼烷化学的研究主要经历了以下三个阶段^[23]: (1)20 世纪初到中期主要是合成与分离硼烷。 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_6H_{10} 及 $B_{10}H_{14}$ ^[22, 24-27]等氢原子数多于硼原子数的含硼二元分子被大量合成。(2)20 世纪中叶到六十年代初期的工作主要是以开发新型高能硼烷燃料为中心来展开的。在此期间, 研究证实了 $B_nH_n^{2-}$ ($n=6-12$)^[28-31]系列硼烷阴离子团簇的存在。同时也开始对硼烷的结构与成键进行研究。特别是三中心二电子键(3c-2e)^[32]概念引入 B_2H_6 分子中, 不仅解释了其结构, 又完善了价键理论。(3)第三阶段的内容主要是研究杂硼烷的结构和性质。Hoffmann 在 1982 年提出的等瓣相似性(isolobal analogy)^[33]理论也对硼烷化学的发展起到了促进作用。至此, 硼烷化学已经发展成为一个有众多分支的研究领域, 关于硼氢化物的研究也相继见于文献报道。20 世纪 80 年代末期, 一些科研小组陆续证实了 $B_2H_4^+$ 、 $B_2H_3^+$ 、 $B_2H_2^+$ 阳离子以及 $B_2H_5^{+/-}$ 离子的存在^[34]。随后又有人用理论方法对 $B_2H_n^+$ 离子^[35]的几何与电子结构进行研究。1994 年, Krempp 等又发现了系列硼氢负离子 $B_2H_3^-$ 、 $B_3H_6^-$ 、 $B_4H_7^-$ 及 $B_5H_8^-$ ^[36]的存在。2009 年, Boldyrev 课题组^[37]采用从头计算的方法确定了 B_3H_y ($y=4-7$) 中性及阴离子结构的全局极小结构, 并采用 Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP) 程序对其成键特征进行分析。2011 年该课题组又相继报道了 B_4H_4 、 B_4H_5 中性和 $B_4H_5^-$ 阴离子团簇^[38, 39]的结构和性质。

对裸硼团簇进行不同程度氢化得到的硼氢化物 B_nH_m 可分为三类: $m=n$ 时为等氢硼氢化物; $m>n$ 时为富氢硼氢化物; $m<n$ 富硼硼氢化物。硼烷作为等

氢及富氢硼氢化物的典型代表已经得到科研工作者的深入研究,其应用价值也得到相当可观的开发,但有关 B_nH_m ($m < n$) 的富硼硼氢化物的研究却很少。

1968 年 Dunbar 通过电离 B_2H_6 得到 B_2H^+ 、 $B_3H_2^+$ 、 $B_4H_3^+$ 、 $B_5H_4^+$ 及 $B_6H_5^+$ 等一系列阳离子^[40]。2006 年, Boldyrev 课题组利用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法,证明了对 B_7 进行 2H 氢化可以得到完全平面的基态 $B_7H_2^{+}$ ^[41]。有趣的是, $B_7H_2^{+}$ 的硼骨架是双链条状构型并非基态 B_7 的六棱锥,氢化使得 B_7 条状结构与六棱锥结构发生稳定性反转现象,另外,该结构有 4 个离域 π 电子,根据 Hückel 规则表现 π 反芳香性本质。

2007 年, Böyükata 等人^[42]关于 B_4H_n ($n=1-11$) 系列硼氢化物的研究发现 B_4H_n ($n=1-6$) 基态是平面或者准平面结构,当 $6 < n < 11$ 时 B_4H_n 都是三维立体构型,也就是说对 B_4 裸硼团簇进行不同程度氢化时存在着一个结构由平面向立体转化的过程。基于 BO/H 的等瓣相似性, S.-D. Li 课题组与 Wang 等人合作组采用密度泛函理论、从头算法以及光电子能谱实验验证了 $B_4(BO)_x^-$ ($x = 1-3$) 的结构与 B_4H_n ($n = 1-3$) 类似。

2009 年, Yu 等通过理论计算对 $B_6H_5^+$ 团簇^[43] 的结构及性质进行了分析,发现 D_{5h} 和 C_{2v} 对称性的五配位平面 $B_6H_5^+$ 都具有 π 芳香性。同年, Szwacki 等在 C_{3v} 对称性 B_{12} 的 6 个角硼位置加氢后得到完全平面的 D_{3h} $B_{12}H_6$ ^[44], 该结构与苯类似具有 6 个 π 电子,因此他们把 D_{3h} $B_{12}H_6$ 命名为 borozene。与完美平面 borozene 不同的是,早在 2008 年, Ohishi 等人^[45]的研究结果表明在 $B_{12}H_n^+$ ($n = 0-12$) 体系中,氢数目大于等于 6 的 $B_{12}H_n^+$ 都是基于正二十面体 B_{12} 骨架的三维立体结构,而氢的数目为 0-5 时得到的平面或准平面结构才与 borozene 类似。Ohishi 的研究再次证明,对裸硼团簇进行不同程度的氢化时硼氢化物的结构存在着一个由平面向三维立体转化的过程。

$B_{12}H_n^{0/-}$ 体系是否跟 $B_{12}H_n^+$ 有着类似的结构转化过程,结构发生转变时氢的数目又是多少? 带着这些疑问, S.-D Li 等人对 $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n = 0-6$) 体系做了系统的理论研究,研究表明, $B_{12}H_n^{0/-}$ ($n = 0-6$) 在 n 等于 4 到 5 之间的确发生了从平面到笼状结构的过渡^[46]。最近,该课题组又在 DFT 和 *ab initio* 水平上提出一系列与共轭烯烃类似的双链共轭平面富硼硼氢化物体系 $B_nH_2^{0/-}$ ($n=3-12$)^[47], 这些双链结构中的 B_4 平面四边形结构单元相当于共轭烯烃中的 $C=C$ 双键,分子整体具有离域单、双键交替出现的共轭结构,体现局域和整体 σ -和 π -双重芳香性。

综上所述,裸硼团簇在原子数目较少时会呈现平面或准平面结构,对裸硼团

簇进行富氢及等氢氢化时得到的硼氢化物则多是三维立体结构。已报道的富硼硼氢化物研究表明,对裸硼团簇进行不同程度的氢化时会有一个结构由平面向立体转化的过程。相对于裸硼团簇、富氢和等氢硼氢化物而言,有关富硼硼氢化物及其不同程度氢化时结构变化规律的研究是很大的研究空白区。

1.3 纯硼类石墨烯研究现状

自 2004 年分离出单层石墨烯^[48, 49]后,学界关于石墨烯,碳纳米管及富勒烯的研究又掀起了新热潮。众所周知,周期表中与碳毗邻的硼有着与碳类似的成键方式,那么硼是否也可以形成与石墨烯相似的二维平面层状结构呢?近年来,已有不少设计和研究纯硼类石墨烯的报道^[50-55],但这些理论模型中最为稳定的当属由三角形和六边形孔洞交织而成的 α -sheet,该结构分别由 Hui Tang^[50]和 Jun Ni^[51]各自独立提出。09 年 Brocks 等人的研究表明 α -sheet 具备储氢储锂性,有一定的应用前景^[56]。2010 年, Zope 等人又计出另一种可能的纯硼类石墨烯结构 Snub-sheet^[52], Snub-sheet 中每个硼原子的结合能仅比 α -sheet 低 0.02eV。

1.4 课题思路设计及研究内容

大量关于裸硼及硼氢化物的文献调研让我们得出以下结论:原子数目较少的裸硼团簇呈现平面或准平面结构,原子数目 16、20 分别是阳离子裸硼团簇和中性裸硼由平面向三维立体转化的临界点;等氢和富氢硼氢化物多是三维立体结构;已报道的关于富硼硼氢化物的基态结构大都具备一些有趣的平面性,但在平面富硼硼氢化物的基础上进一步加氢后得到的结构可能会丧失平面性而转为立体结构。

目前关于裸硼团簇、富氢和等氢硼氢化物的研究已相对成熟,但对硼原子数目大于氢原子数目的富硼硼氢化物的研究还属于很大的空白领域,不同程度氢化时硼氢化物的结构由平面向立体转化的机理也还不甚明确,同时,有关富硼硼氢化物的应用价值也尚不明确。对富硼硼氢化物的理论研究不仅可以丰富和完善硼化学体系,同时也为以后在实验上观测或合成相关硼氢化物提供可靠的理论指导。

本论文研究思路和灵感主要得自完美平面 D_{3h} 对称性 $B_{12}H_6$ 的设计思路——在 B_{12} 的 6 个角硼位置加氢使 C_{3v} 对称性 B_{12} 完全平面化。我们选取准平面 B_{16}

和 B_{18} 作为主要研究对象进行与 B_{12} 类似的加氢氢化处理并得到一些可喜的结果。以下为本论文的主要内容：

1. 第一章主要论述了有关裸硼团簇，等氢和富氢硼氢化物，富硼硼氢化物，纯硼类石墨烯的研究概况。

2. 第二章罗列了本文研究的理论基础、主要计算方法及相关计算软件。

3. 第三章研究讨论了 $B_{16}H_6$ 和 $B_{16}H_6^-$ 的结构及相关性质。计算表明准平面 C_{2v} $B_{16}H_6(^1A_1)$ 是我们所搜到的大量异构体里最稳定的结构，该分子的设计思路来自于对 $C_{2h}B_{16}$ 的六个角硼的加氢氢化。轨道分析显示该分子具有与 $D_{2h}C_{10}H_8$ 类似的5个离域 π 轨道，是 π 芳香性体系。AdNDP分析结果发现， $C_{2v}B_{16}H_6(^1A_1)$ 具有5个4c-2e离域 π 键，为该分子的芳香性本质提供又一理论依据。此外，我们还计算了 $C_{2v}B_{16}H_6(^1A_1)$ 各三角形区域中心0Å和1Å位置的NICS值，全负的NICS表明了它的确是芳香性分子。有关 $D_{2h}C_{10}H_8$ 和 $C_{2v}B_{16}H_6$ π - π 堆积曲线的相似性也从另一个角度证明了 $C_{2v}B_{16}H_6$ 是 $D_{2h}C_{10}H_8$ 在硼氢化物中的类似物。最后，我们还计算了基态 $C_{2v}B_{16}H_6^-$ 的ADE与VDE值并绘制了PES模拟图，希望可以为实验上观测到 $B_{16}H_6$ 提供一定的理论支撑。

4. 第四章采用密度泛函和波函数方法对 $B_{18}H_3^-$ ， $B_{18}H_4$ ， $B_{18}H_5^+$ 和 $B_{18}H_6^{2+}$ 等富硼硼氢化物的结构和成键本质做了系统研究。Wang等人的研究表明基态 B_{18}^- 是 C_{3v} 对称性的三角形准平面结构，按照 $B_{12}H_6$ 和 $B_{16}H_6$ 的设计思路我们很容易想到在 $C_{3v}B_{18}^-$ 的六个角硼位置加氢后得到 D_{3h} 对称性的 $B_{18}H_6$ 。但通过计算后我们发现 $D_{3h}B_{18}H_6$ 仅是局部极小结构，它不如3D双环管状的 $C_2B_{18}H_6$ 稳定。 $B_{18}H_6$ 平面结构不稳定，那么降低氢的数目会不会得到有意思的平面结构呢？经过尝试之后我们得到了一系列完美平面的同心双环分子 $D_{3h}B_{18}H_3^-$ ， $D_{2h}B_{18}H_4$ 和 $C_{2v}B_{18}H_5^+$ ，这些分子都是我们所搜异构体中最稳定的结构。之后我们又计算得到了这些分子的等电子体——完美平面同心双环 $D_{6h}B_{18}H_6^{2+}$ ，Basin Hoppig搜索结果表明该分子为全局极小结构。轨道分析显示 $B_{18}H_3^-$ ， $B_{18}H_4$ ， $B_{18}H_5^+$ 和 $B_{18}H_6^{2+}$ 分子，具有与[10]annulene $D_{10h}C_{10}H_{10}$ 类似的5个离域 π 轨道，都是类似 $D_{10h}C_{10}H_{10}$ 的芳香性体系，因此我们把这些分子命名为borannulenes。AdNDP分析结果发现borannulenes都具备5个18c-2e离域 π 键，揭示了它们的 π 芳香性本质，borannulenes中各分子的AdNDP成键分析区别只在于 σ 键的多少。负的NICS及AMS值也证明了borannulenes是芳香性体系。borannulenes作为[10]annulene $D_{10h}C_{10}H_{10}$ 类似物的重要意义是， $C_{10}H_{10}$ 并不能像borannulenes一样可以稳定存

在,而且它们是最小的可由三角形和六边形孔洞交织而成的完美平面同心双环硼氢化物。

5. 第五章采用 AdNDP 程序对目前理论预测到的最稳定纯硼类石墨烯 α -sheet 进行成键分析。我们知道石墨烯是以苯为结构单元形成的蜂巢状 2D 层状结构,硼作为周期表中碳的紧邻元素其成键方式与碳相似,所以硼是最有望成为下一个形成二维层状结构的元素。近年来,多种有关纯硼类石墨烯的结构被提出,其中最稳定的当属 α -sheet。 α -sheet 具备与 borannulenes 类似的三角形和六边形空洞杂交结构,又因为 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 与 α -sheet 有着非常接近的 B-B 平均键长 1.67Å,所以我们认为 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 可以作为 α -sheet 的结构单元。从 borannulenes 的 AdNDP 分析结果中受到启发,我们对 α -sheet 采用片段分析法也做了其成键本质分析。分析结果显示: α -sheet 中填充六边形和空洞六边形上分别存在着 7c-2e 和 6c-2e 离域 π 键;两个相邻的填充六边形交接处会出现 4c-2e 离域 σ 键;与空洞六边形相邻的三角形区域则出现 3c-2e 离域 σ 键。目前有关纯硼类石墨烯的研究还处于理论研究阶段,对 α -sheet 成键本质的研究有助于推动该领域的进一步研究和发展。

6. 第六章总结概括了本文所研究内容的主要结论并提出了下一步的工作计划展望。

第二章 理论基础和计算方法

1925年和1926年,物理学家海森堡(W. Heisenberg)和薛定谔(E. Schrödinger)各自建立了矩阵力学和波动力学,标志着量子力学的诞生,同时也为化学家提供了认识物质化学结构的新理论工具。量子化学是应用量子力学的规律和方法来研究化学问题的一门学科。目前认为最早的量子化学计算是1927年布劳(Ø. Burrau)对 H_2^+ 离子以及同年瓦尔特·海特勒(W. Heitler)和弗里茨·伦敦(F. London)对 H_2 分子的计算。经八十多年发展,量子化学已经成为化学家们广泛应用的一种理论方法。

2.1 量子化学计算的基本方程和方法

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。近年来,随着计算机和量子化学计算方法的飞速发展,量子化学已经成为化学家用来研究团簇结构和性质的主要理论手段。

2.1.1 薛定谔方程

1926年,薛定谔(E. Schrödinger)提出了量子力学中的基本方程,薛定谔波动方程^[57-62]。薛定谔方程是量子化学计算的理论依据,多粒子体系是量子化学研究的核心问题,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。薛定谔方程是量子力学的基本运动方程,它在量子力学中的地位相当于牛顿第二定律 $F=ma$ 在经典力学中的地位。在量子化学计算中,无论分子轨道理论,价键理论还是密度泛函方法,计算的核心问题都是薛定谔方程的近似求解。

薛定谔波动方程表达式如下:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

其中, $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符(Hamiltonian Operator), 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, E 是相应体系处于定态 Ψ 下的能量本征值。量子化学当中的一些原子核与电子体系性质的描述可用相应的薛定谔方程来求解其波函数。在多电子体系中,电子之间以及核之间的相互

作用可由薛定谔方程来进行全面描述。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：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (2.2)$$

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 为电子质量。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：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (2.3)$$

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，留下的问题则还原为一个数学问题——解具体体系的波动方程。但困难在于，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！量子化学近八十多年来的工作，就是建立各种模型，求出薛定谔方程的近似解。分子轨道法在物理模型上采用了三个基本近似来简化严格的哈密顿算符：(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。对于轻元素体系，非相对论近似对讨论一般化学问题是可用的，但是，对于含重金属和重元素的体系，则需要考虑相对论效应的影响了。

第二个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。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，假定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，分子中电子和原子核的运动是相对独立的。

第三个基本近似是轨道近似又称单电子近似，即把体系中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，所以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。

2.1.2 从头算方法

从头算方法(*ab initio*)是从分子轨道理论在物理模型上的三个近似出发，在计算中只利用四个基本物理常量：原子序数 Z 、普朗克常量 h 、电子的质量 m_e 和电量 e ，不借助任何别的实验参数。

2.1.2.1 Hartree-Fock 方程

最经典的从头算法中是 HF 方法，即基于以上三个量子化学的基本近似，选择一组合适的基函数，用变分法和自洽场 (SCF) 迭代方法解 Hartree-Fock-Roothaan(HFR)方程，用自洽的方法得到分子或其他多电子体系的分子轨道和能量，进而得到体系的相关性质。该方程具体形式如下：

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu} &= 0 \quad (\nu = 1, \dots, m, i = 1, \dots, m) \\ \bar{F}_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] P_{\sigma\lambda} \\ P_{\sigma\lambda} &= \sum_j c_{\sigma}^j c_{\lambda}^j \end{aligned} \quad (2.4)$$

其中， F ， h ， G 分别是 Fock 矩阵，Hamilton 矩阵和电子排斥矩阵。矩阵 P 为密度矩阵， S 为重叠矩阵^[61]。

HF 方法首先把单电子积分和双电子积分计算出来，然后假定一个起始密度矩阵，以便造出起始的 Fock 矩阵(最简单的方法是取起始密度矩阵为零，即用 Hamilton 矩阵为起始的 Fock 矩阵)。由起始 Fock 矩阵可以求得第一轮计算的本征值和本征向量 C ，由 C 可计算密度矩阵，再由 P 可以造出第二轮计算的 Fock 矩阵，……，如此循环下去，直到相继两轮计算的密度矩阵或总能量的差别达到指定的自洽标准为止，这样就得到了 HFR 方程的解，由求得的分子轨道造出体系的总状态波函数，可以计算所需要的其它物理量。对于开壳层体系，则在每一轮迭代计算中，需把两个 Fock 矩阵对角化(一个 F_x ，一个 F_y)，这两个矩阵方程的解是相互耦合的。HF 自洽场方法是后续发展起来的各种从头算方法的起点。

在从头算中存在两种主要误差：一是相对论误差，随电荷的增加，体系内层电子的运动速度会明显变大，相对论效应会趋于明显以至无法忽略，该误差在重

原子中较为严重。另一种是单组态近似, 不考虑组态相互作用带来的电子相关能误差, 也称轨道近似造成的误差。电子相关和组态相互作用可用两种重要的微扰方法——多体微扰理论和耦合团簇方法得到校正。

2.1.2.2 多体微扰理论(Many-Body Perturbation Theory)

多体微扰理论^[63-66]是由量子化学家 Møller 和 Plesset 在 1934 年提出的基于分子轨道理论的量子化学计算方法。在 HF 方法中我们已经得到绝大部分的总能量, 有关相关能的部分在总能量中占极小份额, 这样就可以应用微扰的方法把相关能一级一级的加到 Hartree-Fock 能量上来进行校正。

Hamilton 量分为精确可解部分和微扰部分:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \hat{H}_0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0 \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.5)$$

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:

$$\hat{H}_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad \hat{H}_0\Psi_1 + \hat{V}\Psi_0 = E_0\Psi_1 + E_1\Psi_0 \quad E_1 = \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau$$

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

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:

$$\Psi_1 = \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \cdots \quad (2.6)$$

而对于能量的微扰校正为:

$$E_{HF} = E_0 + E_1 = \int \Psi_0 \hat{H}_0 \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_0 d\tau$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 = E_{HF} + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_1 d\tau = E_{HF} - \sum_{i>j, a>b} \frac{[\int \Psi_0 \hat{V} \Psi_{ij}^{ab} d\tau]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_a - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (2.7)$$

在微扰理论中 Hartree-Fock 的能量包含了 MP1 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。

微扰方法在各个阶次都是大小一致的,即对电子数不同的体系,使用微扰计算的精度是相同的,这一特性使得微扰方法适合进行化学反应的模拟计算。微扰方法以 HF 方程为起点,它受到 HF 方程的局限,对于应用 HF 方法不能很好处理的体系,如非限制性开壳层体系,微扰方法也不能很好处理。另外,微扰方法不满足变分原则,这使得得到的能量比真实能量偏低,上面提到二级微扰是二阶计算,很容易计算得到,三级微扰在技术上很难达到,再多级的微扰方法所需机时太多,所以一般情况下二级微扰(MP2)是计算首选。

2.1.2.3 耦合簇方法(Coupled Cluster Method)

Fritz Coester 和 Hermann Kümmel 于上世纪 50 年代提出用耦合簇方法(CC)^[67, 68]来解决分子和原子的电子相关效应,是目前计算相关能最精确的方法。耦合簇主要应用于费密子体系,在计算化学中则主要应用于电子体系。与组态相互作用(CI)相比,耦合簇方法是从电子相关的角度,引入相关算符 T ;而 CI 展开式中仅是将组态函数作为基组,机械地将基组按激发等级分类作为展开的基矢,并没有考察它与电子相关效应的联系。由于 CI 展开式中对激发组态没有相连相关簇和非相连相关簇之分,通常三重激发以上的组态会被忽略掉,所以误差较大。这便是导致 CI 展开式收敛较慢的原因之一,同时也是非完全 CI 展开不具备大小一致性的原因,按相关簇展开就避免了这个缺点。

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \exp(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0 \quad (2.8)$$

组态中保留了非相连相关簇对高激发项的贡献,且保持了大小一致性。由此可见,对多电子波函数无论在哪一级截断,CCSD 方法都具有大小一致性。

我们经常使用的耦合簇方法是 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。对精确的从头算方法而言有关相关能的计算是必须的,在考虑相关能的计算中微扰理论是最常用到的,耦合簇方法是最精确的。

2.1.3 密度泛函理论(DFT)

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是在 Hatree-Fock 近似的基础上进一步考虑了交换能和相关能的计算方法。与从头算方法不同的是,密度泛函并非从不可观测的波函数出发,而是用可观测的电子密度来研究多电子体系的。对含有 N 个电子的多电子体系,波函数有 $4N$ 个变量(N 为电子数,每个电子包含三个空间变量),而电子密度仅是三个变量的函数。所以,在相关能的计算上密度泛函较从头算方法有很大的计算量上的优势。

20 世纪 60 年代, Hohenberg-Kohn 定理^[69]的提出标志着 DFT 方法的建立。DFT 的两个基本定理:一是对于电子数一定的分子体系,其基态能量仅是电子密度的泛函,这个定理肯定了分子基态泛函的存在;定理二指出精确的电子密度对应于能量 $E[\rho]$ 的最小值,这为密度函数的寻找提供了一个变分原理。1965 年, Kohn 和 Sham 提出了 Kohn-Sham 方程^[70], 该方程利用单电子轨道的框架来求解体系动能的主要部分,其余部分则归入交换相关能部分,从而建立了量子化学史上最大进展之一的现代密度泛函理论(DFT)^[71-74]。

密度泛函中电子的能量组成为:

$$E = E_T + E_{NE} + E_J + E_{XC} \quad (2.9)$$

其中 E_T 是电子动能, E_{NE} 是电子与核的库伦吸引能, E_J 是电子之间的库伦排斥能, 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 代表经典的库伦作用,可以直接得到,而 E_T 和 E_{XC} 却不能。该方程在随后的改进泛函方面发展很快,尤其是在泛函中引入密度梯度可得到更精确的交换-相关能。因此, DFT 方法的关键在于如何选取和准确计算交换泛函 $E_X[P]$ 和相关泛函 $E_C[P]$ 。

交换泛函主要有 S(Slater), X(Xalpha), B(Becke 88)。相关泛函包括 VWN(Vosko-Wilk-Nusair 1980), VWN V(Functional V from the VWN80) LYP(Lee-Yang-Parr), PL(Perdew Local), P86(Perdew 86), PW91(Perdew-Wangs 1991 gradient-corrected), PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof), BLYP(Becke-Lee-Yang-Parr) 等。其中, B3LYP 是杂化交换和相关能量泛函中经常使用的泛函:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.10)$$

DFT 计算的优势在于对基组的要求较小, 而且其在不失计算精度的前提下所用机时也较从头算方法少很多。DFT 中的 B3LYP 方法是本论文主要用到的计算泛函。

2.2 与本论文相关的主要程序及具体理论方法

2.2.1 Gaussian03 程序

Gaussian03^[75]是目前公认的功能最强大的, 使用最为广泛的量化程序。该程序以诺贝尔化学奖得主 John Pople 为代表的研究团队经过三十多年不断创新的计算方法, 在 Gaussian 70, 76, 80, 82, 86, 88, 90, 92, 94, 及 98 的基础上于 2003 年又推出的最新版本。目前该软件广泛地用于化学、物理学、生物学和材料学的研究中。该软件不仅配备有图形输入输出界面 GaussView, 各种精度要求的计算方法还可以在 Windows 及 Linux 等平台运行。目前, Gaussian03 程序既可以为一般用户使用, 也可以为计算研究的专家提供各种接口和扩充方式从而进一步扩大其功能。本论文的所有计算工作都是使用 Gaussian03 程序完成的。

2.2.1.1 结构优化与频率分析

结构决定性质, 所以研究团簇性质的起点就是先对结构进行优化, 频率分析可以确定优化结构是否为势能面上的真正极小点, 在大量异构体搜索的基础上, 对比所有局域极小结构的相对能量可得到最优结构。

对于不同的体系我们根据实际情况来进行计算资源和计算精度的取舍, 选取好方法与基组之后, 所有异构体进行结构优化(Opt)与频率分析(Freq), 得到最优结构后的其他性质分析一般也使用相同的理论方法和基组。

2.2.1.2 轨道分析

轨道间的相互作用决定着体系的结构与性质, 轨道分析可以帮助我们了解分子一些特殊性质的起因。在 Gaussian 03 程序中, 计算所得的.chk 文件, 利用 GaussView 软件可以画出分子轨道的轮廓图, 从而通过观察轨道图形来分析分子中原子之间的轨道相互作用。另外可以通过检查点文件(*.chk)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明了。

2.2.1.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算

在阴离子基态结构失去一个电子变为中性分子的过程中, 阴离子失去电子和未失去电子之前的总能量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)。

在本文中具体计算电子剥离能的方法为：阴离子基态去掉一个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去掉一个单电子所需要的能量即为垂直剥离能(VDE)。表达式如下：

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

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

$$(2.11)$$

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能量。

2.2.1.4 芳香性判据

芳香性是决定体系稳定性的一个重要因素，一般来说，芳香性会增强体系的稳定性，反之亦然。目前关于判定芳香性标准有很多，包括几何判据、电子数(4n+2) Hückel 规则、化学判据、能量判据、磁判据，本文中主要用到的是 Hückel(4n+2) 规则及磁判据中的 NICS(核独立化学位移)。

Hückel(4n+2)规则^[76, 77]，含有(4n+2)个 π 电子的分子是芳香性的，4n 个 π 电子的分子则是反芳香性的。该规则最初是用来分析平面单环体系，后来的研究证明在稠环共轭、多环非交替烃体系以及一些无机环类化合物也适用。

近年来被应广泛应用的 NICS 判据^[78]是 1996 年由 Schleyer 等人提出的，该判据是基于环电流效应的判定方法。具体算法是，在环中心或者环上 1 Å 位置计算（也可在其他点计算），当 NICS 负值较大时为芳香性，正值较大时则为反芳香性，0 附近为非芳香性。NICS 判据的一个优点是对多环体系，可分别计算每个环对体系芳香性的贡献。

2.2.2 AdNDP 程序

AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning) 程序是由 Zubarev 和 Boldyrev^[79, 80]共同开发出的用来分析体系中化学键类型的工具，我们将之称之为适配性自然划分成键分析程序。基于将电子对作为化学键模型中的主要元素这一概念，AdNDP 以 n 中心 2 电子键(nc-2e)来代表电子结构(n 从 1 到体系中总的原

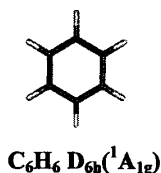
子数目)。AdNDP 成键模型中既包含 Lewis 键(1c-2e 和 2c-2e 键, 分别代表核电子、孤对电子和二中心二电子键), 又包含与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键。从这一点来看, AdNDP 程序在不涉及振动概念的前提下对体系的定域键和离域键进行了完整地描述。从本质上讲, AdNDP 程序是对基于波函数的分子轨道进行解释的一种有效且可视化的方法。虽然 AdNDP 可以在数电子数的基础上来判断体系的芳香性或反芳香性, 但是它并不能作为一种键指数也不能提供任何电子离域的定量特征。

AdNDP 是一般化的自然键轨道(Natural Bonding Analysis, NBO)分析程序, 或者说是 NBO 分析程序的扩展程序。其算法是以分析基于自然原子轨道(NAO)的一级约化密度矩阵为基础。在分析的过程中, n 原子的密度矩阵块会以很全面的方式形成, 而且其中每个原子的占据问题也都迎刃而解。如果所寻找成键类型的占据数接近 $2.00|e|$ (由占据数阈值决定), 那么这个键元素是可以被接受的, 而与这个可被接受的键元素相关的密度矩阵中的密度就会减少, 然后继续寻找 $(n+1)$ 原子密度矩阵块。找到的所有 $nc-2e$ 键叠加在分子骨架上后总是应该满足该体系的点群对称性。因此, AdNDP 分析不仅能找到路易斯键元素(对应于孤对电子和双中心二电子键的 1c-2e 和 2c-2e 键元素), 而且能找到与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键元素。用户指导形式下的 AdNDP 程序主要用来分析分子中指定的分子片段。

典型的 AdNDP 分析结果

AdNDP 程序目前已经被用来分析小的硼团簇、典型的有机芳香性分子和金团簇等的化学成键模式。该程序自 2008 年被开发以来, 已经在 Boldyrev 课题组和 LS Wang 课题组的诸多工作中得到广泛应用^[81-84]。下面给出一些 AdNDP 程序典型的分析结果。

如图 2.1 所示, 是采用 AdNDP 程序定域分析典型的有机芳香性分子苯环的成键模式, 其中包括 6 个 $ON = 1.98|e|$ 的 2c-2e C-H σ 键, 6 个 $ON = 1.99|e|$ 的 2c-2e C-C 定域 σ 键以及 3 个 $ON = 2.00|e|$ 的 6c-2e 离域 π 键。



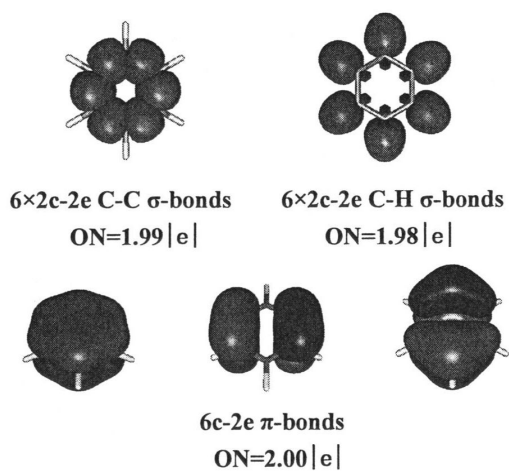


图 2.1 AdNDP 程序分析 C_6H_6 分子的 σ 及 π 键的成键模式
Fig. 2.1 σ -Bonding and π -bonding pattern for C_6H_6 according to AdNDP

第三章 π 芳香性 $B_{16}H_6$: 中性类萘硼氢化物

3.1 引言

近十年来, Wang 等人采用理论计算和光电子能谱(PES)实验相结合的方法, 先后证明了小的裸硼团簇 $B_n(n=3-19)^{0/-[12, 14, 15, 18]}$ 的基态都是平面或者准平面结构, 有趣的是他们还证明了这些裸硼团簇在碳氢化物中都可以找到与其成键模式和电子性质类似的对应物, 从新颖的角度建立起了硼空间与碳空间的对应关系, 比如: $D_{7h} B_8^{2-}$, $D_{8h} B_9^-$, $C_{2h} B_{10}$, $C_{2v} B_{11}^-$ 和 $C_{3v} B_{12}$ 都与 $D_{6h} C_6H_6$ 类似, 是 6π 电子的芳香性体系; $C_1 B_{15}^-$ 和 $D_{2h} B_{16}^{2-}$ 则是 10π 芳香性体系 $D_{2h} C_{10}H_8$ 的类似物; B_{19}^{+4} 具有奇特的双 π 芳香性, 与环轮烯 $D_{6h} C_{24}H_{12}$ 具有相似电子结构。这些分子的平面性、芳香性(反芳香性)本质都可以用 $4n+2$ Hückel 规则、拓扑共振能(TRE)^[85]、核独立化学位移(NICS)^[78, 86, 87]以及最近些年新兴的 AdNDP 方法^[79, 80, 88]——得到合理的解释。他们的研究表明, π 和 σ 双重离域是决定小的裸硼团簇结构和稳定性的重要因素。理论及实验研究证明, 对小的裸硼团簇的不饱和角硼进行部分或完全氢化时可以得到一些有意义的结构, 氢化对裸硼团簇结构和性质的影响是目前硼化学发展的一个新兴领域。对 B_n 团簇进行 $B:H=1:1$ 等氢化, 多数情况下会得到类似我们所熟知的 $B_nH_n^{2-+41}$ 的三维立体结构; 但在适当的比率下对 B_n 团簇进行氢数目小于硼数目的氢化后得到的富硼硼氢化物则有望保持 B_n 的平面性, 例如: $B_7H_2^-(H:B=1:3.5)$, $B_7Au_2^-(Au:B=1:3.5)^{[89]}$ 都是完美平面结构。最近, Szwacki 等人以基态 $C_{3v} B_{12}$ 为骨架, 在其 6 个角硼位置加氢得到完美平面的 $D_{3h} B_{12}B_6^{[44]}$, 该分子与苯类似具有 6 个离域 π 电子所以被命名为 borozene。遗憾的是, S.-D.Li 等人最近的研究证明二十面体笼状结构 $B_{12}B_6^{+45}$ 的类似物 $C_2 B_{12}B_6$ 较 borozene 稳定 $34.6\text{kcal/mol}^{[46]}$, $H:B=1:2$ 的 borozene 仅是局部极小结构。与 borozene 不同的是 $B_{12}B_n(n=1-4)$ 都是平面结构。综上所述, 在富硼硼氢化物中当硼氢比达到一个合适的比率时会得到一些值得关注的平面结构, 基于此结论, 我们对相关富硼硼氢化物进行了大量理论计算。在反芳香性 $C_{2h} B_{16}$ 的六个角硼位置加氢氢化后我们得到一种新颖的中性硼氢化物 $C_{2v} B_{16}H_6$, 计算研究表明: 中性准平面 $C_{2v} B_{16}H_6(H:B\approx 1:2.7)$ 与 $D_{2h} C_{10}H_8$ 类似, 具有 10 个离域 π 电子; 该分子是目前为止第一个与芳香性 $D_{2h} C_{10}H_8$ 类似的中性硼氢化物。对富硼硼氢化物的研究有望进一步推动硼化学和含硼材料的发展。

3.2 理论方法

结构搜索主要采用人工搭建和 CK (Coalescence Kick)程序^[17]搜索相结合的方式。人工搭建异构体主要基于对 B_{16} 各异构体角硼、周边硼等不饱和硼位点进行加氢氢化, 广泛的 CK 搜索并未得到较 Fig.3.1 中所示结构更稳定的异构体。对低能量结构的进一步结构优化和频率分析采用密度泛函的 B3LYP^[90, 91]和 X3LYP^[92], 这两种方法分别优化得到的结果非常接近, 仅在键参数方面有细微差别。密度泛函计算所得排在前三位的低能量异构体同时还采用 MP2 方法^[93, 94]进行了结构优化。为提高计算精度, 选择 B3LYP 和 MP2 方法的优化结果, 进一步采用 CCSD(T) (coupled cluster method with triple excitations)^[95-97] 进行单点能计算。以上计算, 除 CCSD(T)采用 6-311+G(d, p)外, 其余计算基组均选用 6-311++G(3df, p)。通过 CMO(Fig.3.2)和 AdNDP(Fig.3.3)分析了相关重要结构的成键模式。在 MP2/6-311++G(d,p)水平上分别计算了 $[B_{16}H_6]_2$ 双体、 $[C_{10}H_8]_2$ 双体和 $[B_{16}H_6]_2$ 双体的 π - π 弱相互作用能(Fig.3.4)。利用 TD-B3LYP 方法求算中性分子的第一电子激发能和阴离子的垂直电子剥离能, 并模拟了相关的紫外吸收 (UV)(Fig.3.5)和光电子能(PES)(Fig.3.6)谱图。为了进一步验证 $C_{2v}B_{16}H_6^{0-}$ 的 π 芳香性, 用 Gauge-independent Atomic Orbital 方法^[29](GIAO)计算了 $C_{2v}B_{16}H_6^{0-}$ 每个 B 三角中心 0Å 及 1Å 位置的 NICS 和其 Z 轴方向的分量 $NICS_{zz}$ ^[11-12]; 采用 Continuous Set of Gauge Transformations(CSGT)计算了它们的各向异性磁化率 AMS 值(Table 3.1)。所有计算均使用 Gaussian03 程序^[75]。

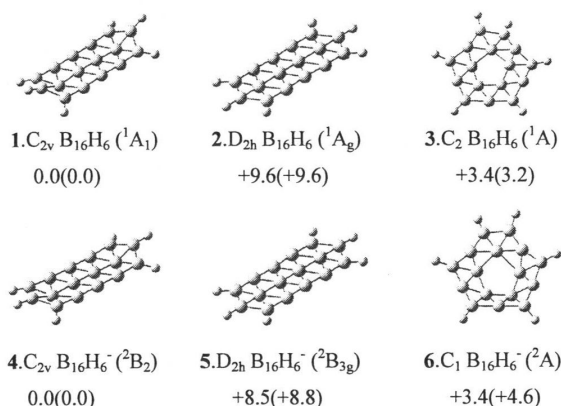
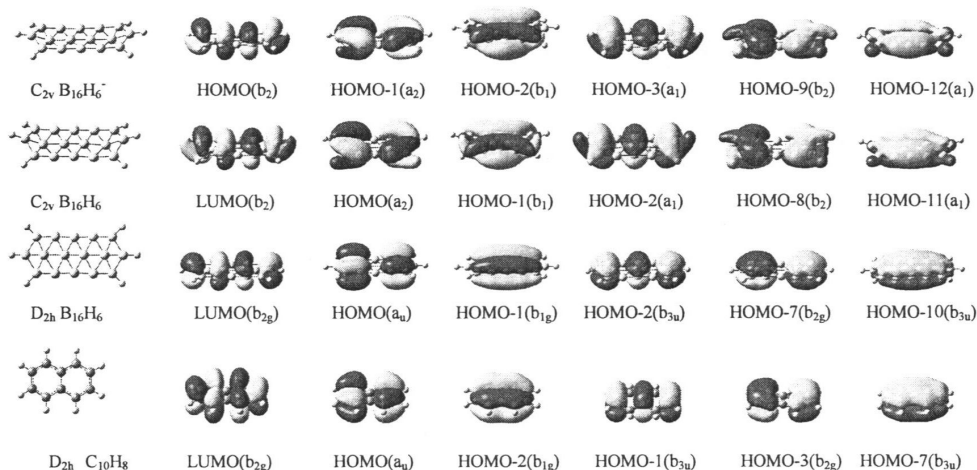


图 3.1 $B_{16}H_6$ (1-3)和 $B_{16}H_6^-$ (4-6)的低能量的优化结构示意图, 以及它们在 CCSDT/B3LYP 水平计算所得的相对能量, 圆括号中为 CCSD(T)/MP2 水平下的相对能量, 相对能量的表示单位为: kcal/mol.

Fig.3.1 Optimized structures of the three lowest-lying isomers of $B_{16}H_6$ neutral (1-3) and $B_{16}H_6^-$ anion (4-6), with their relative energies at CCSDT/B3LYP and CCSD(T)/MP2 (in parentheses) indicated in kcal/mol.

图 3.2 $D_{2h} B_{16}H_6$, $C_{2v} B_{16}H_6$ 及 $C_{2v} B_{16}H_6^-$ 与 $D_{2h} C_{10}H_8$ π 分子轨道对比Fig.3.2 Pictures of the π -MOs of $D_{2h} B_{16}H_6$, $C_{2v} B_{16}H_6$, and $C_{2v} B_{16}H_6^-$ compared with that of $D_{2h} C_{10}H_8$.

3.3 结果讨论

3.3.1 结构及热力学稳定性

大量的异构体搜索表明, 准平面 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**, 1A_1) 是所得异构体中最稳定的结构, 其能量在 CCSD(T)//B3LYP 水平上要比完全平面 D_{2h} 对称性的结构 **2**、扭曲的同心环状 C_2 对称性的结构 **3** 分别低 9.6 和 3.4 kcal/mol。以上三个结构在 CCSD(T)//MP2 水平得到的相对能量与 CCSD(T)//B3LYP 下计算结果非常接近 (9.6 和 3.2 kcal/mol) (Fig. 3.1)。准平面中性 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**, 1A_1) 可由对 $C_{2h} B_{16}$ 的六个角硼进行 6H 氢化而得到, 该结构中两个最远位置的 B 轻微脱离分子平面约 0.48 Å。完全平面的 $D_{2h} B_{16}H_6$ (**2**, 1A_g) 在 B3LYP 水平上只有一个 -450cm^{-1} 的虚频, 是一个过渡态结构, 消除此虚频后即为 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**, 1A_1) ($C_{2v} B_{16}H_6$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6$ 在键参数上仅有很小的差别)。值得注意的是, $D_{2h} B_{16}H_6$ (**2**) 在 MP2/6-311++G(3df, p) 水平上是真正的极小, 但更精确的 CCSD(T)//MP2 计算又显示 $D_{2h} B_{16}H_6$ (**2**) 较 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**) 能量高 9.6 kcal/mol, 这种现象可能是方法上的差异所造成的, 因此我们认为 $D_{2h} B_{16}H_6$ (**2**) 和 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**) 在实验水平上可能是无法加以区别的。在后面的性质分析部分我们会讲到, $D_{2h} B_{16}H_6$ (**2**) 和 $C_{2v} B_{16}H_6$ (**1**) 具有相同的成键模式。 $B_{16}H_6^-$ 具有与中性 $C_{2v} B_{16}H_6$ 类似的准平面结构, 也是 C_{2v} 对称性的, 该结构的两个最远位置的 B 轻微脱离分子平面仅 0.35 Å。在 Fig.3.1 中我们可以看到, C_{2v}

$B_{16}H_6^-(4)$ 在 CCSD(T)水平上比 $D_{2h} B_{16}H_6^-(5)$ 和 $C_1 B_{16}H_6^-(5)$ 要稳定 8.5 和 3.4 kcal/mol, 与中性 $B_{16}H_6$ 的情况类似。

为了评估氢化作用对硼氢化物稳定性的影响, 我们在 CCSD(T)/B3LYP 水平上计算了 $B_{16}(C_{2h}) + 3H_2 = B_{16}H_6(C_{2v})$ 反应的的氢化能。计算结果显示该反应的平均氢化能 $\Delta E = 47$ kcal/mol 略高于同等水平下 $B_{12}(C_{3v}) + 3H_2 = B_{12}H_6(D_{3h})$ 的平均氢化能 $\Delta E = 44$ kcal/mol(有关 $B_{12}H_6$ 的文献报道, 在 X3LYP 水平下 $B_{12}(C_{3v}) + 3H_2 = B_{12}H_6(D_{3h})$ 的平均氢化能 $\Delta E = 50$ kcal/mol)。

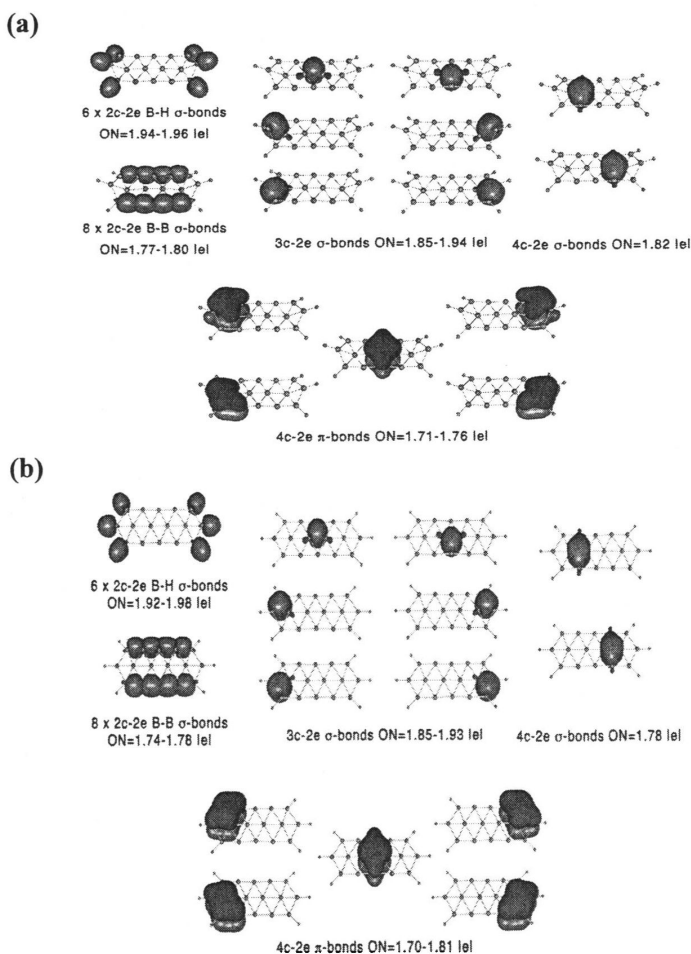


图 3.3 $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ (a)和 $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ (b)的 AdNDP 成键元素对比: 它们都具有 6 个 2c-2e B-H σ 键, 8 个 2c-2e B-B σ 键, 6 个 3c-2e σ 键, 2 个 4c-2e σ 键, 5 个 4c-2e π 键

Fig.3.3 Comparison of the bonding elements revealed at AdNDP for $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ (a) and $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ (b). Both isomers contain six 2c-2e B-H σ -bonds superimposed on a single molecular framework, eight 2c-2e B-B σ -bonds superimposed on a single molecular framework, six 3c-2e σ -bonds, two 4c-2e σ -bonds, and five 4c-2e π -bonds, with almost the same occupation numbers for the corresponding bonds.

3.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键模式

$B_{16}H_6$ 的平面性源自于其独特的 π 轨道占据。在 Fig.3.2 中我们可以清晰的看到: 准平面的 C_{2v} $B_{16}H_6$ (1)(HOMO(a_2), HOMO-1(b_1), HOMO-2(a_1), HOMO-8(b_2) 及 HOMO-11(a_1))和完美平面的 D_{2h} $B_{16}H_6$ (2)(HOMO(a_u), HOMO-1(b_{1g}), HOMO-2(b_{3u}), HOMO-7(b_{2g})及 HOMO-10(b_{3u}))都具有五个与 D_{2h} $C_{10}H_8$ 类似的 π 轨道, 此外, $B_{16}H_6$ 的 5 个离域 π 轨道与“全硼类萘物” D_{2h} B_{16}^{2-} 的 π 轨道也非常相似。因此, $B_{16}H_6$ 可被认作中类萘硼氢化物。值得注意的是, 在拥有 8 个离域 π 电子的反芳香性 C_{2h} B_{16} 六个角硼的位置加氢后可得到具有 10 个离域 π 电子的芳香性化合物 C_{2v} $B_{16}H_6$, C_{2h} B_{16} 的非占据-LUMO(a_u)(对应于 D_{2h} B_{16}^{2-} 的 π -HOMO(a_u))氢化后成为 C_{2v} $B_{16}H_6$ 的占据 π -HOMO(a_2), 也就是说氢化是导致 $B_{16}H_6$ 成为区别于反芳香性 C_{2h} B_{16} 的芳香性化合物的本质所在。有趣的是, 当去掉 C_{2v} $B_{16}H_6$ HOMO(a_u)上的两个电子后我们得到了完美平面的 D_{2h} $B_{16}H_6^{2+}$ (A_g)(D_{2h} $B_{16}H_6^{2+}$ 的各键长较 D_{2h} $B_{16}H_6$ (2)要略微长一些), 该结构是在 B3LYP 和 MP2 水平上所得异构体中最

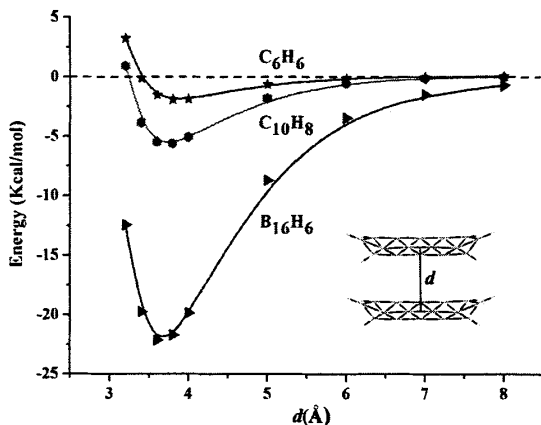


图 3.4 C_{2v} $B_{16}H_6$, D_{2h} $C_{10}H_8$ 和 D_{6h} C_6H_6 单体平行堆积形成的类三明治双体 $[B_{16}H_6]_2$, $[C_{10}H_8]_2$ 和 $[C_6H_6]_2$ 单体间 π - π 弱相互作用力随着单体间距 d 变化的势能曲线图, 在 MP2/6-311++G(d,p) 水平下它们各自在其平衡位置 3.6, 3.8, 和 3.8 Å 时的单体间缔合能分别为 -22.10, -5.58, and -1.92 kcal/mol

Fig.3.4 Potential energy curves of C_{2v} $B_{16}H_6$, D_{2h} $C_{10}H_8$, and D_{6h} C_6H_6 dimers versus the center-to-center distance between the monomers, with the association energies of -22.10, -5.58, and -1.92 kcal/mol at the equilibrium distances of 3.6, 3.8, and 3.8 Å at MP2/6-311++G(d,p), respectively.

稳定的结构。另外, 轨道分析证明完美平面 D_{2h} $B_{16}H_6^{2+}$ 与 C_{2h} B_{16} 类似, 是具有 8 π 电子的反芳香性体系。在 Fig.3.2 中我们还可以看到, C_{2v} $B_{16}H_6$ 额外多出的一个电子占据了与 C_{2v} $B_{16}H_6$ π -LUMO(b_2) 对应的 π 反键轨道 HOMO(b_2)。计算显示 C_{2v}

$B_{16}H_6^-$ 的第一电离能比 $C_{2h} B_{16}^-$ 的垂直电离能 $\Delta E = 3.39 \text{ eV}$ 小一些^[3]。在 $C_{2h} B_{16}$ 的两个最远位置 B 原子上加氢后我们得到了准平面 $C_{2v} B_{16}H_2$ ($D_{2h} B_{16}^{2-}$ 的等电子体), 这个与 $C_{2h} B_{16}^{[3]}$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6^{2+}$ 类似的 8π 电子体系准平面分子比完全平面的 $D_{2h} B_{16}H_2$ 要稳定 40.9 kcal/mol 。

详细的 AdNDP 分析可以明确的揭示 $B_{16}H_6$ 的 σ 和 π 轨道成键模式。通过 Fig.3.3 a 我们可以看到, 在 $C_{2v} B_{16}H_6$ 中, 六个角硼位置具 6 个定域的 B-H σ 键 ($ON = 1.94\text{--}1.96|e|$); 整个分子外围有 8 个定域的 B-B σ 键 ($ON = 1.77\text{--}1.80|e|$); 离域 σ 键则分为两类, 一类是 6 个 $3c\text{--}2e$ σ 键 ($ON = 1.85\text{--}1.94|e|$), 一类是 2 个 $4c\text{--}2e$ σ 键 ($ON = 1.82|e|$); 整个分子面上分布着 5 个离域的 $4c\text{--}2e$ π 键 ($ON = 1.71\text{--}1.76|e|$)。令人感兴趣的是, $D_{2h} B_{16}H_6$ 的 AdNDP 分析结果可以同 $C_{2v} B_{16}H_6$ 一一对应, 且对应键型的占据数非常接近 (Fig.3.3 b)。显而易见, $C_{2v} B_{16}H_6$ (1) 和 $D_{2h} B_{16}H_6$ (2) 拥有着相同的成键模式和相似的键形, 根据芳香性的电子数判据 $4n+2$ Hückel 规则, 我们可以判断出 $B_{16}H_6$ 是 π -芳香性和 σ -反芳香性的体系。16 个符合 $4n$ 反芳香性规则的离域 σ 电子 (12 个 $3c\text{--}2e$ 电子加 4 个 $4c\text{--}2e$ 电子) 是导致 $B_{16}H_6$ 骨架为长条状得原因所在, 但 10 个离域 π 电子的芳香性本质又对该分子的几何结构起到稳定化的作用。值得注意的是, 类似于已报道的全局 σ -反芳香性分子 $D_{2h} Li_4$ ^[6] 中存在着的 σ -岛芳香性, 同样, 从 Fig.3.3 中我们可以看到全局 σ -反芳香性 $B_{16}H_6$ 中的六个 B_3 三角形区域 (6 个 $3c\text{--}2e$ 键) 和两个 B_4 菱形区域 (2 个 $4c\text{--}2e$ 键) 也都存在着 σ -岛芳香性。

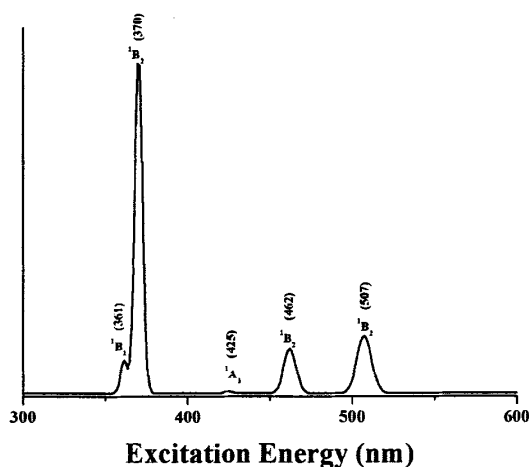


图 3.5 TD-B3LYP 水平下, $C_{2v} B_{16}H_6$ (1) 在 300-600 nm 时的紫外吸收谱图

Fig.3.5 Calculated UV absorption spectrum of $C_{2v} B_{16}H_6$ (1) neutral at TD-B3LYP in the wavelength range between 300-600 nm.

有关 $B_{10}H_6$ 和裸硼团簇 $C_{2h} B_{16}$ 成键本质 AdNDP 的对比分析也是让人非常感兴趣的。AdNDP 分析显示, $C_{2h} B_{16}$ 外围围绕着 12 个 2c-2e σ B-B 键; 6 个 3c-2e 键和 2 个 4c-2e 键与 $B_{10}H_6$ 中对应键型的位置和形状都非常相似; 4 个 4c-2e π 键分别覆盖在分子长轴线上线下的 4 个角硼菱形位置, 根据电子数芳香性判据, $C_{2h} B_{16}$ 是 σ 和 π 双重反芳香性的^[3]。当在双重反芳香性分子 $C_{2h} B_{16}$ 的六个角硼位置加氢氢化时, 会打开该长条状分子两端的 4 个 2c-2e B-B 键, 然后在分子中心位置的 B_4 菱形处形成一个 4c-2e π 键, 最终使得 $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ 成为区

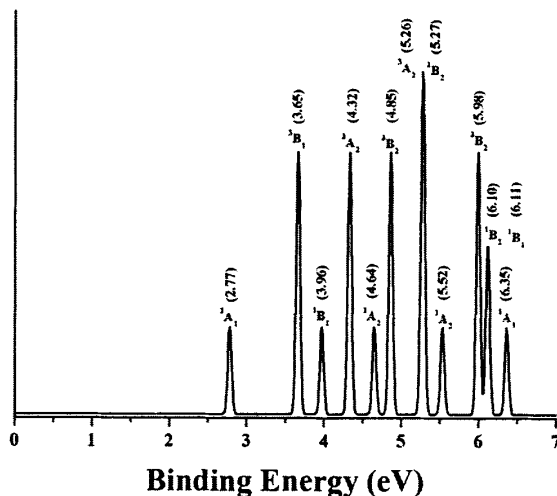


图 3.6 B3LYP/6-311++G(3df,p)水平下, $C_{2v} B_{16}H_6^- (4)$ 的 PES 模拟谱图

Fig.6 Calculated PES spectrum of $C_{2v} B_{16}H_6^- (4)$ anion obtained at B3LYP/6-311++G(3df,p) in the energy range between 0~7 eV.

别于 $C_{2h} B_{16}$ 的 π -芳香性体系。6H 氢化以后 $C_{2h} B_{16}$ 最远端的 4 个 B-B σ 键被打开的另一个明显的证据是, 加氢后 B_{16} 的这 4 个 B-B 键有原来的 1.57Å 延长到 1.75Å, 而围绕在 B_{16} 周围的别的 8 个 B-B 键还保持在原来的 1.60Å 左右。此外, 轨道和 AdNDP 分析都证明了, 完美平面 $D_{2h} B_{16}H_6^{2+}$ (较 $B_{16}H_6$ 少一对 π -HOMO 电子) 是 σ 和 π 双重反芳香性的, 与 $C_{2h} B_{16}^{[3]}$ 类似。

3.3.3 NICS 计算及 PES 谱图模拟

分别在 $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ 整个分子几何中心 0Å 和 1Å 位置计算得到的 NICS 值都是较大的负值, 在 Table 3.1 中我们可以看到它们的 NICS(0) 和 NICS(1) 在 -21 到 -30ppm 之间, Z 轴方向上的 NICS 分量 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 则在 -48 到 -70 之间, 这些数据很好的解释了 $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ 的 π -芳香性本质。另外, Table 3.1 中的数据还表明, $C_{2v} B_{16}H_6(1)$ 和 $D_{2h} B_{16}H_6(2)$ 的个 NICS

值要比苯和萘的相关对应值要更负一些。除此之外，我们还对 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 和 D_{2h} $B_{16}H_6(2)$ 进行了全面的 NICS 计算(对 $B_{16}H_6$ 硼骨架的每个三角形区域都计算其 NICS_{zz} 值)，计算结果显示 $B_{16}H_6$ 硼骨架的每个三角形区域 NICS 值都为负值，进一步证明了 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 和 D_{2h} $B_{16}H_6(2)$ 都是全局 π -芳香性体系。Table 3.1 中，我们还罗列出了相关体系的 AMS^[34](各向异性磁化率 anisotropy of magnetic susceptibility)值，负的 AMS 是抗磁芳香性体系的一个重要指标。在 CSGT 水平上 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 的 AMS 值为 -297.1 cgs ppm，是苯(-65.0 cgs ppm)的四倍多；萘(-126.1 cgs ppm)的两倍多；(-181.4 cgs ppm)的 1.5 倍多，也就是说 $B_{16}H_6$ 具有比苯，萘，和 C_{2h} B_{16} 更强的抗磁性。

表 3.1 在 B3LYP/6-311++G(3df,p)水平上计算 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 和 D_{2h} $B_{16}H_6(2)$ 分子几何中心 NICS 值及 AMS，并与同等水平下所得 naphthalene (D_{6h} $C_{10}H_8$) 和 benzene (D_{6h} C_6H_6) 的结构进行对比。

Table 3.1 Calculated NICS values (ppm) at the geometrical centers and AMS values of C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ and D_{2h} $B_{16}H_6(2)$ compared with that of naphthalene (D_{6h} $C_{10}H_8$) and benzene (D_{6h} C_6H_6) at B3LYP/6-311++G(3df,p).

	NICS(0)	NICS _{zz} (0)	NICS(1)	NICS _{zz} (1)	AMS	ADE	VDE
C_{2v} $B_{16}H_6$	-28.8	-67.2	-21.2	-49.1	-279.1	2.52 (2.49)	2.77 (2.77)
D_{2h} $B_{16}H_6$	-29.5	-66.9	-22.0	-48.6	-303.4	-	-
D_{2h} $C_{10}H_8$	-40.0	-82.1	-17.6	-42.2	-126.1	-	-
D_{6h} C_6H_6	-7.7	-16.3	-10.0	-30.0	-65.0	-	-

The ADE and VDE values of C_{2v} $B_{16}H_6^-(4)$ at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP (in parentheses) are also tabulated in the last two columns

苯或者萘的双体间存在着 π - π 芳香性弱相互作用力。 C_{2v} $B_{16}H_6$ 具有与萘相同的电子数及相似的 π 轨道，所以 C_{2v} $B_{16}H_6$ 双体间也应该存在着与 $[C_{10}H_8]_2$ 双体类似的 π - π 弱相互作用力。在同等的 MP2/6-311++G(d, p)水平上，我们分别计算了 $[C_6H_6]_2$ ， $[C_{10}H_8]_2$ 和 $[B_{16}H_6]_2$ 的双体 π - π 弱相互作用力。从 Fig 3.4 中我们可以清晰的看到，以上三个双体的 π - π 弱相互作用力具有相似的势能曲线，但是 $[B_{16}H_6]_2$ 的两个单体在平衡位置 $d = 3.6\text{\AA}$ (从一个单体的几何中心到另一单体几何中心的距离)处缔合能为 -22.10 kcal/mol，是 $[C_{10}H_8]_2$ 在 $d = 3.8\text{\AA}$ 缔合能(-5.58 kcal/mol)的 4 倍多，是 $[C_6H_6]_2$ 在 $d = 3.8\text{\AA}$ 的 11 倍。

最后，我们还模拟了 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 的紫外吸收谱图 UV(Fig.3.5)和 C_{2v} $B_{16}H_6^-(4)$ 的光电子能谱图 PES(Fig.3.6)。 C_{2v} $B_{16}H_6(1)$ 有三个特征吸收能带(终态都对应的是单重态)，分别是一个强峰 370nm (1B_1)和两个弱峰 462nm (1B_2)，507nm (1B_2)。在 B3LYP 水平下， C_{2v} $B_{16}H_6^-(4)$ 具有较低的垂直剥离能 VDE = 2.77 eV(对应于 Fig.3.6 的第一个峰 $X(^1A_1)$)，绝热剥离能 ADE = 2.52 eV。在 CCSD(T)/B3LYP 水

平上得到的 $ADE = 2.49 \text{ eV}$, $VDE = 2.77 \text{ eV}$, 与 B3LYP 下的结果非常吻合。在 B3LYP 水平下, PES 谱图的第一个峰 X 与第二个峰 A($(^3B_1)$, 3.64 eV)之间的能量差值为 0.87 eV , 见 Fig.3.6。光电子能谱 PES 的模拟对以后在气相实验中测到 $B_{16}H_6^-$ 有一定的指导意义。

3.4 总结

在这一章, 我们通过广泛的理论计算研究了 2D π -芳香性中性类萘硼氢化物 $B_{16}H_6$ 。研究表明, 在 π -反芳香性 $C_{2h} B_{16}$ 六个角硼的位置进行加氢氢化后可得到准平面 $C_{2v} B_{16}H_6$, $C_{2v} B_{16}H_6$ 与 $D_{2h} B_{16}H_6$ 在实验水平上可能是无法加以区分的。AdNDP 和 NICS 分析显示, $C_{2v} B_{16}H_6$ 与 $D_{2h} B_{16}H_6$ 都是 π -芳香性和 σ -反芳香性的分子。在 $C_{2h} B_{16}$ 六个角硼位置加氢得到类似 $C_{2v} B_{16}H_6$ 的准平面 $C_{2v} B_{16}H_6^-$, 该分子的 ADE 及 VDE 较 $C_{2h} B_{16}$ 的 ADE 及 VDE 值要小一些。需要特别强调的是, $C_{2v} B_{16}H_6$ 是迄今为止发现的第一例中性 π -芳香性类萘硼氢化物, 对该化合物的研究有望进一步丰富硼氢化物团簇化学^[41, 44]。

第四章 平面同心双环 π 芳香性硼氢化物—— $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$ 和 $B_{18}H_6^{2+}$

4.1 引言

硼在周期表中与碳毗邻, 是典型的缺电子元素。硼有着与碳类似的成键模式, 近些年硼化学及硼材料科学得到科研工作者的广泛关注。单质硼的结构单元是正二十面体的笼状 $B_{12}^{[98]}$, 与此不同的是: 近十年来, Wang 等人^[12, 14-18, 86]通过理论与实验相结合的方法证明了小的裸硼团簇 $B_n^{0/-}$ ($n = 3-19$) 都是平面或者准平面结构, 在 $B_{20}^{[16]}$ 时发生由平面到立体的结构过渡。Wang 等人的研究证明, $D_{7h} B_8^{2-}$, $D_{8h} B_9^-$, $C_{2h} B_{10}$, $C_{2v} B_{11}^-$ 和 $C_{3v} B_{12}$ 都与 $D_{6h} C_6H_6$ 类似, 是 6π 电子的芳香性体系^[15, 86]; $C_1 B_{15}^{-[12]}$, $D_{2h} B_{16}^{2- [14]}$ 和 $C_{2v} B_{17}^{-[17]}$ 则是 10π 芳香性体系 $D_{2h} C_{10}H_8$ 的类似物; $B_{19}^{-[18]}$ 和 $C_{3v} B_{18}^{-[17]}$ 具有奇特的双 π 芳香性, 与环轮烯 $D_{6h} C_{24}H_{12}$ 具有相似的电子结构, 离域的 π 及 σ 分子轨道(MOs)对这些体系的结构和稳定性起着至关重要的作用。大量研究表明, 在小的裸硼 B_n 以及它们的负离子和正离子中, 周边硼(以角硼最为突出)具有一定的反应活性可被部分/完全的饱和或氢化。氢化对小的裸硼团簇结构及稳定性的影响仍是硼化学中较为重要的研究领域^[41, 42, 44, 89, 99-101]。

对二维裸硼 B_n 进行 1:1 氢化时会得到类似 $B_nH_n^{2-}$ 三维立体结构^[41], 在适当的比率下对 B_n 团簇进行氢数目小于硼数目的氢化后得到的富硼硼氢化物有望保持 B_n 的平面性。 $B_7H_2^-(H:B = 1:3.5)^{[41]}$ 以及它的等瓣相似物 $B_7Au_2^{-[89]}$, $B_4H_n^-(n = 1-3)$ 等^[42] 都是完美平面结构。最近, Szwacki 等人^[44] 在 $C_{3v} B_{12}$ 的 6 个角硼位置加氢后得到完美平面 $D_{3h} B_{12}H_6(H:B = 1:2)$, 该分子与苯类似具有 6 个离域 π 电子因此被命名为 borozene。遗憾的是, 我们课题组最近的研究证明 borozene 仅是局部极小结构, 与二十面体笼状结构 $B_{12}B_6^{+ [45]}$ 类似的 $C_2 B_{12}B_6^{[46]}$ 较 borozene 稳定 34.6 kcal/mol, 因此很难在实验上观测或者得到 borozene。本章节中, 我们对与 $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 类似的 10π 电子系列富硼硼氢化物 $B_{18}H_n$ 进行了系统的研究。大量的从头算理论计算表明, $H:B \leq 1:3$ 的 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 及 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 都是完美平面同心双环结构, 这些结构与具有 10 个离域 π 电子满足 $4n+2$ Hückel 芳香性规则的 [10] annulene $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 类似因此被我们命名为 [10]borannulenes。与实验上观测到的 $C_{3v} B_{18}^{-[17]}$ 的全三角模式不同, borannulenes 是由三角形和六元孔洞交织而成的同心双环结构, 这与目前预测到的最稳定全硼石墨烯 α -sheet^[50, 51],

^{102]}很类似。我们认为,芳香性 borannulenes 体系中的 10 个 π 电子是完全离域在六元内环和十二元外环之间。详细的 AdNDP^[79, 80, 88, 102]分析结果揭示了 borannulenes 体系的 π 键及 σ 键的成键模式; NICS_{zz}^[78]计算结果证明, borannulenes 都显示全局 π 芳香性本质。相关负离子电子剥离能及中性分子的激发能计算可以以后在实验上合成或观测 borannulenes 提供一定的理论依据。

4.2 理论方法

结构优化和频率分析采用密度泛函的 B3LYP^[90, 91]方法, 基组为 6-311G(d,p)。为提高计算精度, 对重要的低能量异构体进一步用 B3LYP 的优化几何结构计算其 CCSD(T)^[95, 96]下的相对能量。对 $B_{18}H_mH:B \leq 1:3$ 的异构体搜索采用人工搭建, CK^[19](Coalescence Kick)程序搜索和 Basin Hopping 全局搜索相结合的方式进行, 人工搭建异构体主要基于对 $B_{18}^{-[17]}$ 和 $B_{18}^{+[19]}$ 各异构体不饱和活性位点进行加氢氢化而得到, CK^[103, 104]及 Basin Hopping 程序搜索并未得到较 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ (见 Fig.4.1) 更稳定的结构, 另外, Basin Hopping 搜索表明 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 是体系的全局极小结构。为了进一步验证 $B_{18}H_mH:B \leq 1:3$ 团簇的 π 芳香性, 用 GIAO 方法^[105]计算了该体系每个 B 三角和整个分子几何中心 0 Å 及 1 Å 位置的 NICS 和其 Z 轴方向的分量 NICS_{zz}; 采用 CSGT 计算了它们的各向异性磁化率。 $[C_6H_6]_2$ 双体、 $[C_{10}H_8]_2$ 双体和 $[B_{18}H_4]_2$ 双体的 π - π 弱相互作用能在 MP2/6-311++G(d,p) 水平上进行。阴离子的垂直电子剥离能和中性分子的第一电子激发能采用 TD-B3LYP 方法求算, 在此基础上模拟相关的光电子(PES)和紫外吸收(UV)(Fig.4.5)谱图。本章中所有计算均使用 Gaussian03 程序^[33], 正则分子轨道(CMO)和 AdNDP 成键模式图由 Molekel 5.4^[106]绘制得到。

4.3 结果讨论

4.3.1 结构及稳定性

我们的工作首先是从 B_{18} 开始的, Fig.4.1 中展示了 B_{18} 的两个准平面低能量异构体(B_{18-1} 和 B_{18-2})。 $C_{3v} B_{18}(1)$ 是与已报道的 $C_{3v} B_{18}^-$ 类似的全三角结构。在 CCSD(T)/B3LYP 下相对能量较 $C_{3v} B_{18}(1)$ 高 30.9 kcal/mol 的 $C_{6v} B_{18}(2)$ 是由三角形和空洞六边形杂交而成的结构, $C_{6v} B_{18}(2)$ 中脱离整个分子平面约 0.53 Å 的孔洞六边形位于整个分子的几何中心位置。我们分析, 造成 $C_{6v} B_{18}(2)$ 非平面性的原因可能是, 该分子 B_{12} 外环还未大到可以容纳一个空心六元环在其中心位置。在

Fig.4.1 中我们还可以发现一个戏剧性的变化：当对 B_{18} 进行 $H:B \leq 1:3$ 的部分氢化时，得到的最稳定的硼氢化物的硼骨架都是类似 $C_{6v} B_{18}(2)$ 的同心双环结构而非 $C_{3v} B_{18}(1)$ 的全三角结构，也就是说对 B_{18} 进行 $H:B \leq 1:3$ 氢化后发生了异构体稳定性反转现象。反转现象始于 $B_{18}H_2$ ，从 $C_{6v} B_{18}(2)$ 氢化得到的准平面 C_{2v}

(a)

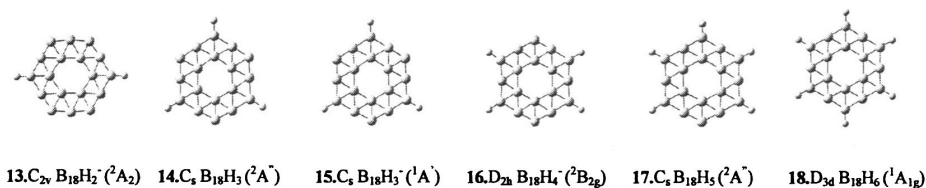
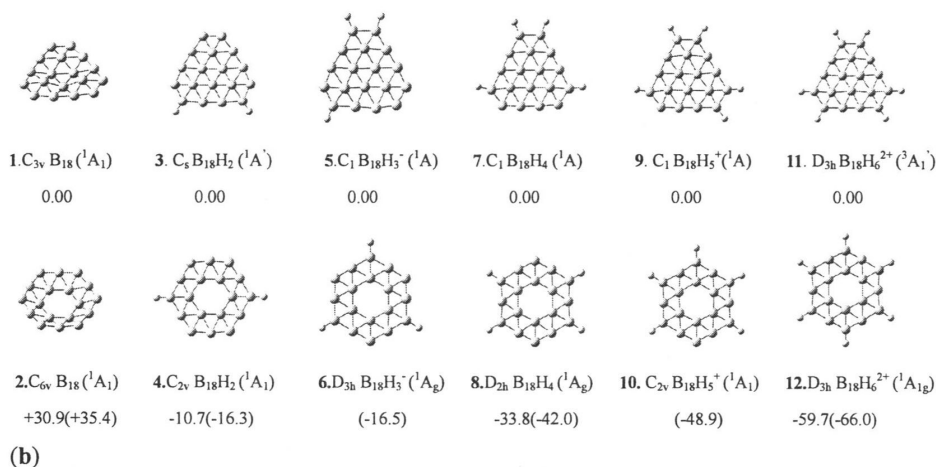


图 4.1 (a) $B_{18}(1,2)$, $B_{18}H_2(3,4)$, $B_{18}H_3^-(5,6)$, $B_{18}H_4(7,8)$, $B_{18}H_5^+(9,10)$ 和 $B_{18}H_6^{2+}(11,12)$ 低能量优化结构示意图以及它们在 CCSD(T)//B3LYP 和 B3LYP(原括号内数值)水平下的相对能量，相对能量单位为 kcal/mol；(b) B3LYP 水平下 $B_{18}H_2^-(13)$, $B_{18}H_3(14)$, $B_{18}H_3^-(15)$, $B_{18}H_4^-(16)$, $B_{18}H_5(17)$ 和 $D_{3d} B_{18}H_6(18)$ 的结构优化示意图

Fig.4.1 (a) Two low-lying isomers of $B_{18}(1,2)$, $B_{18}H_2(3,4)$, $B_{18}H_3^-(5,6)$, $B_{18}H_4(7,8)$, $B_{18}H_5^+(9,10)$, and $B_{18}H_6^{2+}(11,12)$ with relative energies indicated in kcal/mol at CCSD(T)//B3LYP and B3LYP (in parentheses). **(b)** Lowest-lying isomers obtained for $B_{18}H_2^-(13)$, $B_{18}H_3(14)$, $B_{18}H_3^-(15)$, $B_{18}H_4^-(16)$, $B_{18}H_5(17)$, and $B_{18}H_6(18)$ at B3LYP.

$B_{18}H_2(4)$ 较从 $C_{3v} B_{18}(1)$ 得到的 $C_s B_{18}H_2(3)$ 稳定 10.7 kcal/mol, $B_{18}H_2^-$ 的稳定构型是与 $C_{2v} B_{18}H_2(4)$ 类似的准平面结构 $C_{2v} B_{18}H_2^-(13)$ (该分子结构畸变要较 $C_{2v} B_{18}H_2(4)$ 小一些)。中性 $B_{18}H_3$ 的最稳定结构是有轻微变形的 $C_s B_{18}H_3(14)$ 。第一个完美平面同心双环结构是高对称性的 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ ，该结构比全三角的模式 $C_1 B_{18}H_3^-(6)$ 稳定 7.2 kcal/mol。值得注意的是， $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 是有三个微小虚频的三

阶鞍点结构, 消除虚频后得到的准平面 $C_5 B_{18}H_3^-(15)$ 中六元孔洞上的 B 原子仅脱离分子平面约 $0.16\text{\AA}$ 。详细的 AdNDP 成键分析显示 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 和 $C_5 B_{18}H_3^-(15)$ 有着完全相同的成键模式和非常接近的 ON 占据值, 此外, 不同理论方法下这两个结构加上零点校正能后的相对能量都非常接近(B3LYP 下相对能量是 -0.04kcal/mol , MP2 时为 -0.96kcal/mol , CCSD(T)/B3LYP 下是 $+0.37\text{kcal/mol}$), 因此我们认为 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 和 $C_5 B_{18}H_3^-(15)$ 是相同的等能量异构体, 完美平面 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 是 $B_{18}H_3^-$ 的振动平均结构。第一个真正意义上的中性完美平面 borannulene 是有着四个等价端氢的 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$, 该结构比全三角构型的 $C_1(7) B_{18}H_4$ 稳定 33.8kcal/mol 。 $B_{18}H_4^-$ 的基态结构 $D_{2h} B_{18}H_4^-(16)$ 与 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$ 类似, 区别在于前者较后者的各键长要长一些。 $C_{2v} B_{18}H_5^+(10)$ 也是完美平面结构, 但中性 $C_5 B_{18}H_5(17)$ 则有轻微的畸变。 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$ 的等电子体正二价阳离子 $B_{18}H_6^{2+}(12)$ 是高对称性的具有六个等价端氢的 D_{6h} 结构, 该结构的 B-B 平均键长为 $1.67\text{\AA}$ (最稳定纯硼石墨烯 α -sheet 有着类似 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 的结构模式和相等的 B-B 平均键长), B-H 键长为 $1.18\text{\AA}$ 。 Basin Hopping 搜索表明 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}(12)$ 是体系的全局极小结构。从以上计算结果讨论中我们知道, 对 B_{18} 进行 $H:B \leq 1:3$ 的氢化得到的硼氢化物存在着一个由全三角构型到六元孔洞结构的稳定性反转现象。这种能量反转现象类似于 $B_7H_2^-$, B_7^- 的基态结构是准平面的 C_{6v} 对称性的结构, 但 $B_7H_2^-$ 最稳定结构却是完美平面链状 C_{2v} 构型(相似的情况同样发生在 $B_7H_2^-$ 的等瓣相似物 $B_7Au_2^-$ 中)。与 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}(12)$ 不同, 中性准平面 $D_{3d} B_{18}H_6(18)$ 在 CCSDT/B3LYP 水平下比双环管状立体结构 $D_3 B_{18}H_6$ 在能量上要高 29.5kcal/mol , 也就是说 $B_{18}H_m$ 在 $H:B = 1:3$ 时发生了由 2D-3D 的结构转变。

4.3.2 CMO 轨道及 AdNDP 成键模式分析

正则分子轨道(CMO)分析可以帮助我们理解 borannulenes 的平面性及稳定性。在 Fig.4.2 中可以看到, 完美平面的 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$, $D_{2h} B_{18}H_4(8)$, $C_{2v} B_{18}H_5^+(10)$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}(12)$ 都有着与 [10]annulene $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 类似的 5 个离域 π 轨道。例如: $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 的 5 个离域 π 轨道(HOMO-1(e^-), HOMO-6(e^-)和 HOMO-8(a_2^-))准确的对应于 [10]annulene $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 的 5 个离域 π 轨道(HOMO(e_{2u}), HOMO-1(e_{1u})和 HOMO-4(a_{2u}); 低对称性的 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$ 虽然丧失了简并性, 但其 5 个离域 π 轨道(HOMO-1(b_{3u}), HOMO-2(a_u), HOMO-7(b_{2g}), HOMO-8(b_{1g}), 和 HOMO-12(b_{3u})) 与 [10]annulene $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 的 5 个离域 π 轨道也存在这一一对应关系。通过 Fig.4.2

我们还可以看出, 准平面 C_{6v} $B_{18}(2)$ 的 π 轨道与 borannulenes 和 [10]annulene 类似。鉴于以上的 CMO 分析, 我们可以认为 borannulenes 的 10 个 π 电子是离域在 borannulenes 硼骨架的内环和外环之间的, 这与单环的离域 π 体系 D_{6h} C_6H_6 ([6]annulene) 和 D_{10h} $C_{10}H_{10}$ ([10]annulene) 是有区别的, 如下图所示。

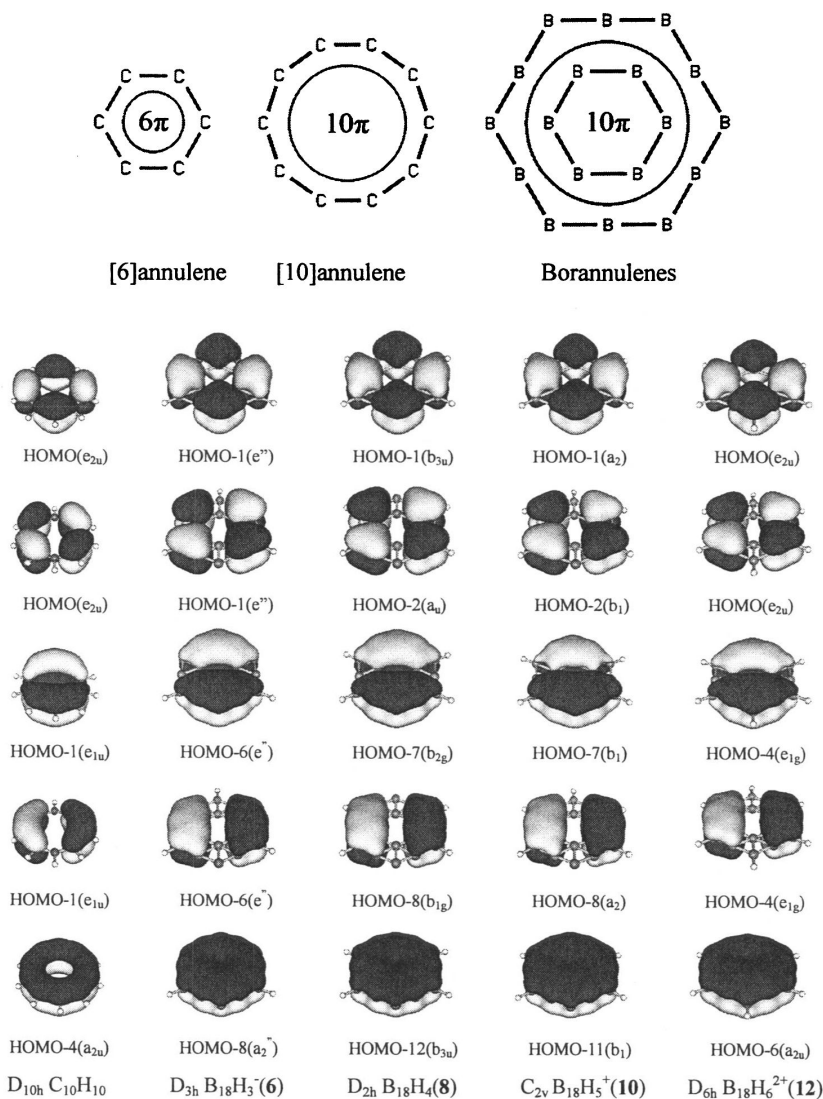


图 4.2 完美平面 D_{3h} $B_{18}H_3^-(6)$, D_{2h} $B_{18}H_4(8)$, C_{2v} $B_{18}H_5^+(10)$ 和 D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}(12)$ 的离域 π 轨道与 D_{10h} $C_{10}H_{10}$ 和 C_{6v} $B_{18}(2)$ 离域 π 轨道的对比。

Fig.4.2 Delocalized π -CMOs of the perfectly planar D_{3h} $B_{18}H_3^-(6)$, D_{2h} $B_{18}H_4(8)$, C_{2v} $B_{18}H_5^+(10)$, and D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}(12)$ compared with that of [10]annulene (D_{10h} $C_{10}H_{10}$) and C_{6v} $B_{18}(2)$.

需要特别指出的是, 平面芳香性 borannulenes 体系在能量上是特别稳定的,

尤其 D_{3h} $B_{18}H_3^-$ (6)和 D_{2h} $B_{18}H_4$ (8)可能在实验室被观测或者合成出来。众所周知的单环[10]annulene 并非平面芳香性体系^[107], 与此相反, 本章中的 borannulenes 都是真正的极小结构并且是所得异构体中最稳定结构。

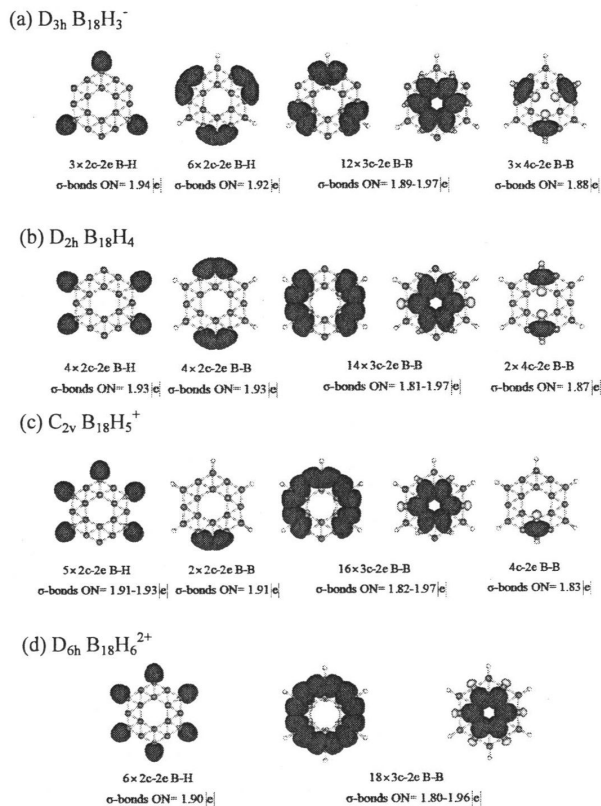


图 4.3 D_{3h} $B_{18}H_3^-$ (6) (a), D_{2h} $B_{18}H_4$ (8) (b), C_{2v} $B_{18}H_5^+$ (10) (c), and D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$ (12) (d)的 AdNDP σ -成键模式分析。

Fig.4.3 σ -bonding patterns of D_{3h} $B_{18}H_3^-$ (6) (a), D_{2h} $B_{18}H_4$ (8) (b), C_{2v} $B_{18}H_5^+$ (10) (c), and D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$ (12) (d) at AdNDP.

详细的 AdNDP 分析结果揭示了 borannulenes 体系的 π 及 σ 成键本质。分析结果显示, borannulenes 体系中涉及到的结构都有 5 个与 Fig.4.2 中 π -CMO 形状相似的 18c-2e 离域 π 键。从 Fig.4.3 我们可以看出, H 原子数目不同导致 borannulenes 体系中各结构 σ 键数目发生变化。 D_{3h} $B_{18}H_3^-$ (6)有 3 个占据数 $ON = 1.94|e|$ 的 2c-2e B-H σ 键, 6 个占据数 $ON = 1.92|e|$ 的 2c-2e B-B σ 键, 12 个占据数 $ON = 1.89-1.97|e|$ 的 3c-2e σ 键, 3 个占据数 $ON = 1.88|e|$ 的 4c-2e σ 键和 5 个占据数 $ON = 2.00|e|$ 的 18c-2e π 键, 从离域电子数目上看 D_{3h} $B_{18}H_3^-$ (6)(10 个离域 π 电子, 24 个 3c-2e σ 电子及 6 个 4c-2e σ 电子)是 $\pi+\sigma$ 双重芳香性的。有轻微畸变的 C_s

$B_{18}H_3^-(15)$ 有着与 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 相同的成键模式及非常接近的占据值 ON, 这进一步证明了 $C_s B_{18}H_3^-(15)$ 和 $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$ 在本质上是相同的异构体。完美平面 $C_{2v} B_{18}H_5^+(10)$ 有 17 个离域 σ 键和 5 个离域 π 键, 也是 $\pi+\sigma$ 双重芳香性的分子。中性完美平面 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$ 有 4 个 2c-2e B-H σ 键, 4 个 2c-2e B-B σ 键, 14 个 3c-2e 离域 σ 键, 2 个 4c-2e 离域 σ 键和 5 个 18c-2e π 键, 从离域电子数目上看 $D_{2h} B_{18}H_4(8)$ 是 π 芳香性和 σ 反芳香性体系。高对称性的 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}(12)$ 有六个等价的 2c-2e B-H σ 键, 18 个 3c-2e 离域 σ 键和 5 个 18c-2e 离域 π 键, 也是 π 芳香性和 σ 反芳香性体系。对 borannulenes 的 AdNDP 分析我们可以发现一个有趣的现象, 每加一个端氢就会打开与其相连角硼临近的两个 2c-2e B-B σ 键, $D_{3h} B_{18}H_3^-(6)$, $D_{2h} B_{18}H_4(8)$, $C_{2v} B_{18}H_5^+(10)$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}(12)$ 的 2c-2e B-B σ 键依次为 6, 4, 2, 0, 于此同时, 体系的离域 σ 键依次增多(分别为 15, 16, 17, 18)。正是因为氢化时打开周边 2c-2e B-B σ 导致 borannulenes 外环 B_{12} 环得以扩张到可以容纳内环六元空洞的尺寸, 这也正是 $C_{6v} B_{18}(2)$ 是准平面结构而 borannulenes 都是完美平面结构的本质所在。同样令人感兴趣的还有, 类似于已报道的全局 σ -反芳香性分子 $D_{2h} Li_4$ 中的 σ -岛芳香性, 在 Fig.4.3 中 borannulenes 的相关 B_3 三角形区域(3c-2e 键)和 B_4 菱形区域(4c-2e 键)也都应该存在着局部 σ -岛芳香性。4n+2 Hückel 规则最初被设计应用于单环有机分子体系, 对于类似 borannulenes 的多环网状有机或无机分子 4n+2 Hückel 规则可以被分别独立应用于分子中某些特定的结构片段并判定其局域芳香性或 π/σ -岛芳香性。

4.3.3 NICS 计算及 PES 谱图模拟

NICS 和 AMS(各向异性磁化率)计算值进一步证明了 borannulenes 体系的全局 π -芳香性本质。分别在 borannulenes 体系中每个分子的几何中心 0Å 和 1Å 位置求算所得 $NICS_{zz}(0)$ (从-6 到-31 ppm)和 $NICS_{zz}(1)$ (从-28 到-42 ppm)都是负值(与 π -芳香性 $D_{6h} C_6H_6$ 及 $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 负的 $NICS_{zz}$ 值吻合, 见 Table 4.1), 用相同方法计算了 borannulenes 体系中各分子每个 B_3 三角形的 NICS 值, 得到的同样是负值, 因此 borannulenes 都是全局 π -芳香性。负的 AMS 是抗磁芳香性体系的一个重要指标^[44, 108], Table 4.1 我们可以看到 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 及 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 都具有大的 AMS 负值, 依次为-518.0, -450.5, -433.0, -403.0 cgs-ppm, 至少是 $D_{6h} C_6H_6$ AMS 值(-69.8 cgs-ppm)得 5.7 倍, $D_{10h} C_{10}H_{10}$ AMS 值(-215.7 cgs-ppm)的 1.8 倍, borozene $D_{3h} B_{12}H_6$ AMS 值(-208.2 cgs-ppm)的 1.9 倍。

两个 D_{6h} C_6H_6 或 D_{10h} $C_{10}H_{10}$ 单体平行堆积形成的类三明治体系 $[C_6H_6]_2$ 或 $[C_{10}H_{10}]_2$ 中的单体间存在着 π - π 弱相互作用力, D_{2h} $B_{18}H_4$ (**8**)与 D_{10h} $C_{10}H_{10}$ 具有相同的 π 电子数目及相似的 π 轨道, 因此双体 $[B_{18}H_4]_2$ 中的两个单体 D_{2h} $B_{18}H_4$ (**8**)之间也应该存在着与 $[C_{10}H_{10}]_2$ 类似的 π - π 弱相互作用力。在 MP2/6-311++G(d,p) 水平上分别求算 $[C_6H_6]_2$, $[C_{10}H_{10}]_2$ 和 $[B_{18}H_4]_2$ 各单体间的弱相互作用力, 并绘制对应的势能曲线, 如 Fig.4.4 所示。以上三个双体的 π - π 弱相互作用力具有形状相似的势能曲线, 且各双体的两个单体间的平衡间距 d 都为 $3.8\text{\AA}$ (从一个单体的几何中心到另一单体几何中心的距离)。需要强调的是, $[B_{18}H_4]_2$ 在 $3.8\text{\AA}$ 的缔合能为 -23.41 kcal/mol , 分别是 $[C_{10}H_{10}]_2$ (-5.58 kcal/mol)的四倍多和 $[C_6H_6]_2$ (-1.92 kcal/mol)的 12 倍。

表 4.1 在 B3LYP/6-311G(d,p)水平下求算, borannulenes 的 $NICS_{zz}/\text{ppm}$, AMS/cgs-ppm 和 HOMO-LUMO gaps ($\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$), D_{2h} $B_{18}H_4$ 的电离势 IP(eV)和电子亲和能 EA(eV)以及相关负离子的 ADE 和 VDE 值。还算出 D_{6h} C_6H_6 或 D_{10h} $C_{10}H_{10}$ 的相应值以作对比用。

Table 4.1 Calculated $NICS_{zz}/\text{ppm}$, AMS/cgs-ppm, and HOMO-LUMO energy gaps ($\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$) of borannulenes, ionization potentials (IP/eV) and electron affinities (EA/eV) of D_{2h} $B_{18}H_4$, and adiabatic (ADE/eV) and vertical detachment energies (VDE/eV) of the concerned anions at B3LYP/6-311G(d,p). The corresponding values calculated for benzene and

	$NICS_{zz}(0)$	$NICS_{zz}(1)$	AMS	ΔE_{Gap}	IP	EA/ADE	VDE
D_{3h} $B_{18}H_3^-$	-30.5	-41.4	-518.0	2.42	—	3.53 ^a	3.71 ^a
D_{2h} $B_{18}H_4$	-6.6	-28.3	-450.5	3.00	8.27	2.32 ^b	2.36 ^b
C_{2v} $B_{18}H_5^+$	-14.1	-30.9	-433.0	2.96	—	—	—
D_{6h} $B_{18}H_6^{2+}$	-20.2	-32.5	-403.0	3.08	—	—	—
D_{10h} $C_{10}H_{10}$	-39.1	-37.4	-215.7	4.45	—	—	—
D_{6h} C_6H_6	-14.2	-28.8	-69.8	6.72	—	—	—

Notes: ^aADE and VDE values correspond to the slightly distorted C_s $B_{18}H_3^-$ and.
^bADE and VDE value of D_{2h} $B_{18}H_4^-$.

naphthalene are tabulated for comparison.

最后, 我们讨论了阴离子 $B_{18}H_3^-$ 和 $B_{18}H_4^-$ 的电子剥离能以及中性分子 $B_{18}H_4$

的激发能。在 $C_s B_{18}H_3$ (在前面的讨论中, 我们已经证明 $C_s B_{18}H_3^-$ 与完美平面 $C_{3h} B_{18}H_3$ 在本质上是相同的异构体) 的 PES 模拟谱图(Fig.4.5(a))中我们可以看到, $C_s B_{18}H_3^-$ 有一个比较大的垂直电子剥离能 $VDE = 3.71$ eV, 这与 $B_{18}H_3^-$ 的 $\pi+\sigma$ 双重芳香性本质是相吻合的。中性完美平面 $D_{2h} B_{18}H_4$ 有较高的电离势 $IP = 8.27$ eV, 较低电子亲和能 $EA = 2.32$ eV 和较宽的 HOMO-LUMO Gap 3.00 eV (Table 4.1)。

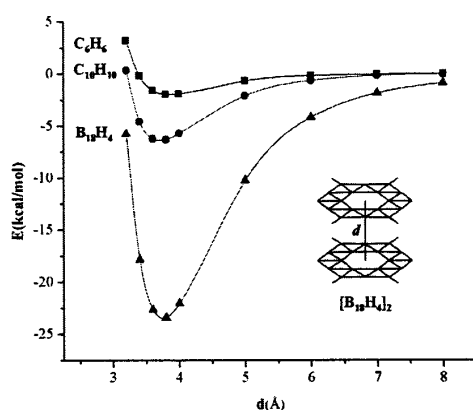


图 4.4 $D_{6h} C_6H_6$, $D_{10h} C_{10}H_{10}$ 和 $D_{2h} B_{18}H_4$ 单体平行堆积形成的类三明治双体 $[C_6H_6]_2$, $[C_{10}H_{10}]_2$ 和 $[B_{18}H_4]_2$ 单体间 $\pi-\pi$ 弱相互作用力随着单体间距 d 变化的势能曲线图。

Fig.4.4 Potential energy curves of a $[B_{18}H_4]_2$ dimer versus the center-to-center distances (d) between two parallel $D_{2h} B_{18}H_4$ monomers, compared with that of benzene ($D_{6h} C_6H_6$) and [10]annulene ($D_{10h} C_{10}H_{10}$) dimers.

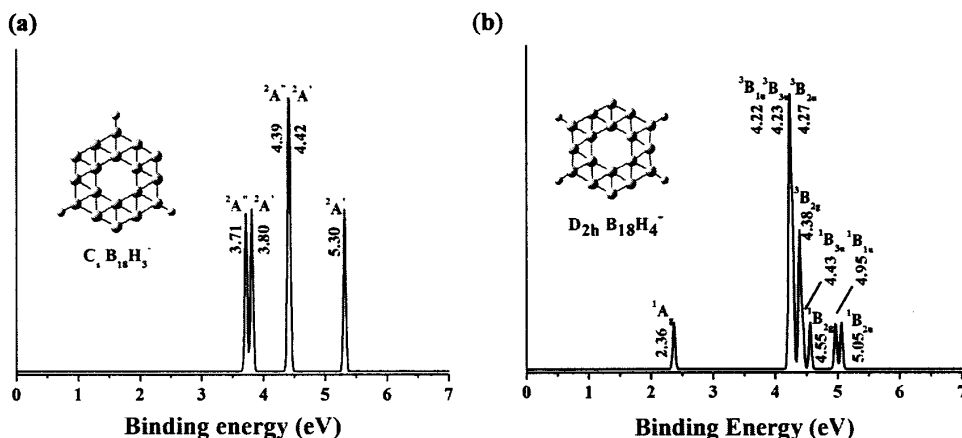


图 4.5 TD-B3LYP 水平下模拟 $D_{3h} B_{18}H_3^-$ (a) 和 $D_{2h} B_{18}H_4^-$ (b) 光电子能谱图

Fig.4.5 Simulated PES spectra of the planar $D_{3h} B_{18}H_3^-$ (a) and $D_{2h} B_{18}H_4^-$ (b) at TD-B3LYP.

需要特别指出的是在 TD-B3LYP 下中性 $D_{2h} B_{18}H_4$ 有较高的第一激发能 $E = 1.89$ eV。

在 Fig.4.5(b)中可以看出负离子 $D_{2h} B_{18}H_4^-$ (16) 的垂直电子剥离能 $VDE = 2.36$ eV(与中性 $D_{2h} B_{18}H_4$ 的 EA 值 2.32 eV 非常接近), 此外 PES 谱图中第一个峰与第二个峰之间的间距为 1.86 eV(与中性 $D_{2h} B_{18}H_4$ 的第一激发能 1.89 eV 非常吻合)。我们预测稳定的 $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 和 $D_{2h} B_{18}H_4^-$ 是 borannulenes 中最有可能在气相中对 $C_{3v} B_{18}$ 进行部分氢化而得到。相关光电子能谱图(PES)的预测为以后在实验上合成或在气相中观测到 $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 及 $D_{2h} B_{18}H_4^-$ 具有一定的理论指导作用。

4.4 总结

在本章节中, 我们在从头算 *ab initio* 理论水平上预测到一系列完美平面同心双环 π -芳香性分子 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4^-$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 及 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$, 因为这一系列分子有着与 [10]annulene 相同的离域 π 电子数目和相似的 π -分子轨道, 因此我们把它们命名为 borannulenes。borannulenes 是最小的由三角形和六边形交织而成的具有六元孔洞中心的富硼硼氢化物, 同时在目前预测到的最稳定全硼石墨烯 α -sheet 中我们也可以看到与 borannulenes 类似的三角形和孔洞六边形交织图案。通过对实验已知的硼团簇 B_{18} 进行部分加氢氢化并在气相中经历由三角形到六角形的结构过渡可生成 borannulenes。硼环外围氢原子能有效防止可能发生在纯硼团簇中的链状情况, 这使得 borannulenes 可被用作基本结构单元并用来设计相应的三明治夹心化合物。初步的理论研究表明, 用实验上已知的 -BO 基团^[109-111] 部分或完全取代 borannulenes 中的 -H 同样可以得到与 borannulenes 类似的完美平面同心双环结构 $D_{3h} B_{18}(BO)_3^-$, $D_{2h} B_{18}(BO)_4^-$, $C_{2v} B_{18}(BO)_5^+$, $D_{6h} B_{18}(BO)_6^{2+}$ 。对这些完美平面同心双环 π 芳香性富硼硼氢化物和富硼硼氧化物团簇广泛的理论和实验研究, 可以帮助我们更好地了解部分氢化(或进一步用 -BO 取代 -H)对小的裸硼团簇结构和稳定性的影响, 从而可以为合理设计硼基纳米材料提供相应的理论依据。

第五章 全硼类石墨烯 α -sheet 成键本质分析

5.1 引言

石墨烯是由六元环组成的蜂巢状二维晶体,2004 年 Novoselov 等人^[48, 49]成功地从石墨中分离出石墨烯。石墨烯的问世引起了全世界的研究热潮,研究表明石墨烯具有很高的载流子迁移率^[112-115](在电子密度为 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 时超过 $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), 异常的杨氏模量(大于 $0.5\text{-}1 \text{ TPa}$)和非常大的力常数($1\text{-}5 \text{ Nm}^{-1}$)^[116-118]。正是由于这些特殊的性质使得石墨烯在储能^[119]及光电子学^[120]等方面有着潜在的应用价值。

硼在周期表中与碳毗邻,是下一个最有可能形成类似于石墨烯稳定二维层状结构的元素。事实上,类石墨材料 MgB_2 在近 40 K 时有着显著的超导性^[121]。 MgB_2 是由平面蜂巢状二维硼层和在硼六元孔洞上方、硼层之间的 Mg 组成的,但是在 MgB_2 中的硼原子都带有负一价电荷,这样使得它与碳的电子排布一致。当然我们也可以假定硼原子采用 sp^2 杂化,可以形成 3 个 $2\text{c-}2\text{e}$ σ 键来组建中性的全硼类石墨蜂巢状二维硼层,但是大量理论计算表明,由空心六边形和填充六边形均匀分布组成的 α -sheet(Fig.5.1(a))^[50, 51, 122]是目前预测到的最稳定二维硼层结构。既然类石墨烯蜂巢状二维硼层结构中形成定域 $2\text{c-}2\text{e}$ σ 键是不稳定的,那稳定的 α -sheet 中 B-B 之间到底是怎样的成键模式,又如何使体系得以稳定的呢?为探究以上问题,在本章中我们将对 α -sheet 结构进行成键模式分析。

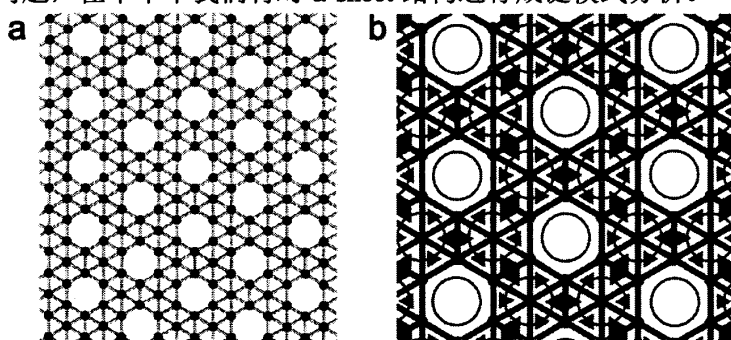


图 5.1 (a)全硼类石墨烯 α -sheet 的几何结构。(b) α -sheet 结构的成键模式: 离域 $3\text{c-}2\text{e}$ σ 键(三角形区域), 离域 $4\text{c-}2\text{e}$ σ 键(菱形区域), 离域 π 键(圆圈区域)。

Fig. 5.1 (a) Geometric structure of the all-boron α -sheet. (b) The proposed bonding pattern for the all-boron α -sheet: $3\text{c-}2\text{e}$ σ -bonds(solid triangles), $4\text{c-}2\text{e}$ σ -bonds (solid rhombi) and delocalized π -bonds(circles).

分析 α -sheet 成键模式之前我们遇到一个难题, 到目前为止, 还没有哪一款量子化学计算软件可以分析无限二维体系的成键模式, 为克服这一难题我们将对 α -sheet 采取片段法探究其成键模式。可以选择片段分析法研究整个无限二维体系的原因在于, 我们所截取的分子片段不受边界条件的影响可被视作 α -sheet 结构的重复单元通过进一步扩展得到 α -sheet, 也就是说通过对所取片段的成键分析可以追踪到整个无限二维体系的成键模式, 同时所截取片段在放回 α -sheet 时可以保持电中性。以上述原则为前提我们分别截取了如 Fig.5.2, Fig.5.3 和 Fig.5.4 中所示的三个片段分析其成键特征进而扩展研究整个 α -sheet 结构的成键模式。

5.2 理论方法

初步推测 α -sheet 可能会涉及到多中心离域 σ 和 π 键, 同时对该无限二维可以采用片段分析法推导整个体系的成键模式, 因此我们选用 AdNDP^[88] 程序作为成键分析工具。该程序从开发至今已经对相关的裸硼团簇, 有机芳香性分子, 金团簇和富硼硼氢化物团簇的成键模式^[14, 18, 46, 80, 102, 123, 124]做出了合理分析, 实践证明 AdNDP 分析在体系成键模式方面是非常有效可视化方法。

AdNDP 是 NBO 分析的扩展程序^[88, 125], 计算方法和基组对分析结果的精度不会有过多的影响, 本章中对所取片段的 AdNDP 分析主要在 B3LYP/6-31G 水平上进行。所分析片段的几何键长设定为 1.67 Å (α -sheet 的 B-B 平均键长为 1.67 Å^[50, 51])。B3LYP/6-311++G(d) 水平上求算纯硼 α -sheet 孔洞六边形和填充六边形上方 0-2 Å 位置的 NICS_{zz}。本章节中所有计算均采用 AdNDP 和 Gaussian 03^[75] 程序, 分子可视化图形则采用 Molekel 5.4^[106] 程序绘制。

5.3 结果讨论

我们所截取的第一个分子片段是填充六边形 B₇ 单元 (Fig.5.2(a)), 电荷选择为 +7 价 (多次尝试发现, 选择 B₇⁺⁷ 时的化学键图形可以完好的符合体系的对称性), 分析结果显示, 在该片段中每个 B₃ 三角形区域都有一个 ON=1.98|e| 的 3c-2e σ 键, 整个分子上有一个完全离域的 7c-2e π 键 (ON=2.00|e|)。显然, 如此高电荷体系的分析结果不禁会让人怀疑其可靠性。针对此疑问, 我们在 B₇⁺⁷ 角硼位置加氢得到 B₇H₆⁺ 以降低高电荷对分析结果的影响, 对 B₇H₆⁺ 片段的分析结果表明, 除了增加六个 2c-2e B-H σ 键外, B₇H₆⁺ 与 B₇⁺⁷ 的成键特征完全相似 (Fig.5.2(b)), 这说明高电荷并未对该体系成键特征产生本质性的影响。

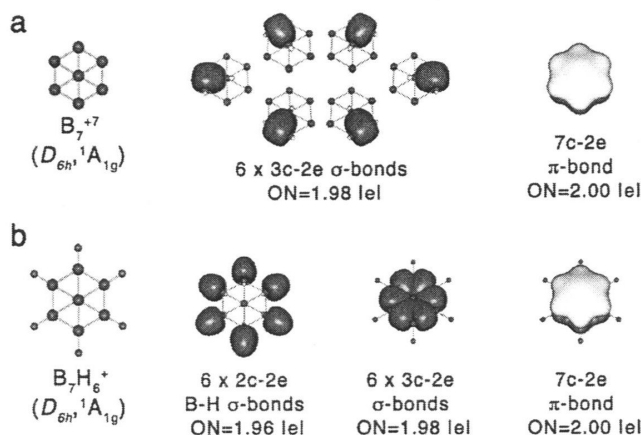


图 5.2 (a) B_7^{+7} 片段的几何结构, 6 个 $3c-2e$ σ 键和 1 个 $7c-2e$ π 键 (b) $B_7H_6^{+}$ 片段的几何结构, 6 个 $2c-2e$ B-H σ 键, 6 个 $3c-2e$ σ 键和 1 个 $7c-2e$ π 键。

Fig. 5. 2(a) Geometric structure of the B_7^{+7} fragment, six $3c-2e$ σ -bonds, and one $7c-2e$ π -bond. (b) Geometric structure of the $B_7H_6^{+}$ fragment, six $2c-2e$ B-H σ -bonds superimposed on a single framework, six $3c-2e$ σ -bonds superimposed on a single framework, and one $7c-2e$ π -bond.

在 α -sheet 中, 每个填充六边形分别被三个填充六边形和三个孔洞六边形所包围, 也就是说, 每个填充六边形的 B_3 三角形区域可被分为两类: 与别的填充六边形紧邻的三角区; 与孔洞六边形相邻的三角区。可以很轻易的想到这两类三角区域的成键模式应该是不同的。

第二个片段的截取是为了探究与别的填充六边形相邻的三角区域成键模式与 B_7^{+7} 对应区域成键特征的区别, 所截片段为 B_{22}^{+16} , 几何构型如 Fig.5.3(a)所示。AdNDP 分析结果显示在相邻的填充六边形相邻区域果然出现了新的键型 $ON=1.88|e|$ 的 $4c-2e$ σ 键, 其余三角形区域仍为 $3c-2e$ σ 键($ON=1.80-1.97|e|$), 此外, 在每个填充六元环处我们都可以找到一个 $ON=1.97|e|$ 的 $7c-2e$ 离域 π 键。同样, 为了检测电荷对分析结果的影响, 我们对氢化后降低电荷得 $B_{22}H_{12}^{+4}$ 体系进行 ADNDP 分析(Fig.5.3(b))。分析结果表明, 与 $B_7H_6^{+}$ 类似, 除了每个角硼位置增加了一个 $ON=1.94|e|$ 的 B-H σ 键以外, 其余键型与 B_{22}^{+16} 分析结果都是完全相同的 (各对应键型仅在占据数 ON 上有细微差别)。

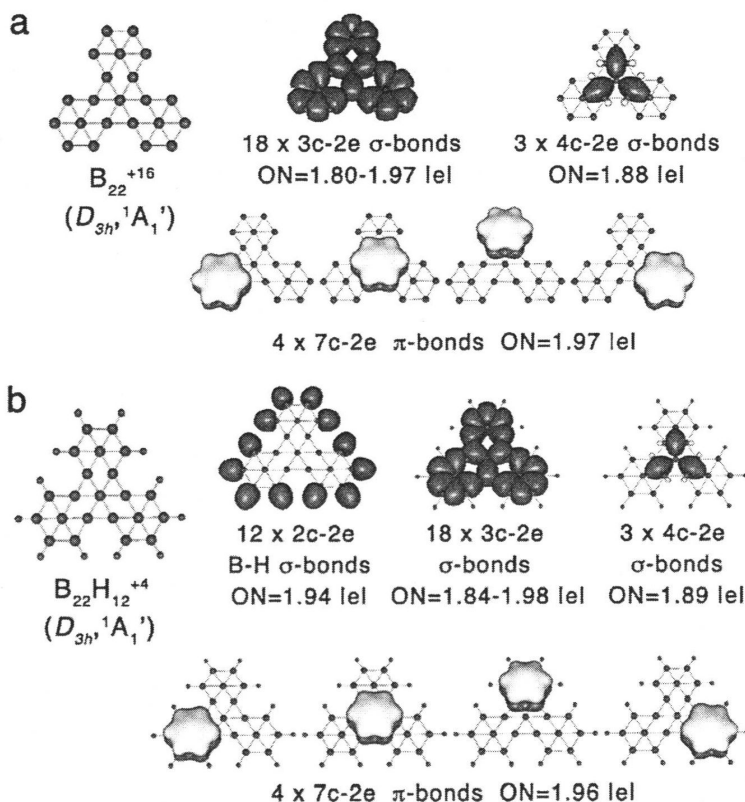


图 5.3(a) B_{22}^{+16} 片段的几何结构, 18 个 3c-2e σ 键, 3 个 4c-2e σ 键和4个填充六元环上的 7c-2e π 键 (b) $B_{22}H_{12}^{+4}$ 片段的几何结构, 12 个 2c-2e B-H σ 键, 18 个 3c-2e σ 键, 3 个 4c-2e σ 键和4个 7c-2e π 键

Fig. 5.3 (a) Geometric structure of the B_{22}^{+16} fragment, eighteen 3c-2e σ -bonds (inside of peripheral triangles) superimposed on a single framework, three 4c-2e σ -bonds (inside of rhombus motifs) superimposed on a single framework, and four 7c-2e π -bonds located on filled hexagons. (b) Geometric structure of the $B_{22}H_{12}^{+4}$ fragment, twelve 2c-2e B-H σ -bonds, eighteen 3c-2e σ -bonds superimposed on a single framework, three 4c-2e σ -bonds superimposed on a single framework, and four 7c-2e π -bonds.

截取第三种片段时考虑到在 α -sheet 中还存在一些均匀分布的孔洞六边形, 上面的分析发现紧邻的填充六边形连接处有新的键型, 那么与孔洞六边形相邻的 B_3 三角形区域会受到影响吗? 孔洞六边形上会出现新的键型吗? 为了同时体现以上两种设想, 第三个片段我们截取的是具有六元孔洞的高对称性 B_{30}^{+16} (Fig. 5.4)。AdNDP 分析结果表明, 该片段中每个与中心孔洞相邻的三角形区域都存在着一个 ON=1.85-1.97|e| 的 3c-2e σ 键(也就是说孔洞对原先的 B_7^{+7} 分析结果没有影响), 每两个相邻的填充六边形相连接处都出现一个的 4c-2e σ 键

($ON=1.87|e|$, 与 B_{22}^{+16} 分析结果类似, 这也验证了 B_{22}^{+16} 分析结果的正确性), 每个填充六边形上都可以找到一个 $ON=1.97|e|$ 的 $7c-2e$ 离域 π 键。令人惊喜的是, 正如预期的那样, 对该片段的分析我们发现一种新的成键元素——孔洞六元环上的 $6c-2e$ π 键($ON=1.72|e|$)。

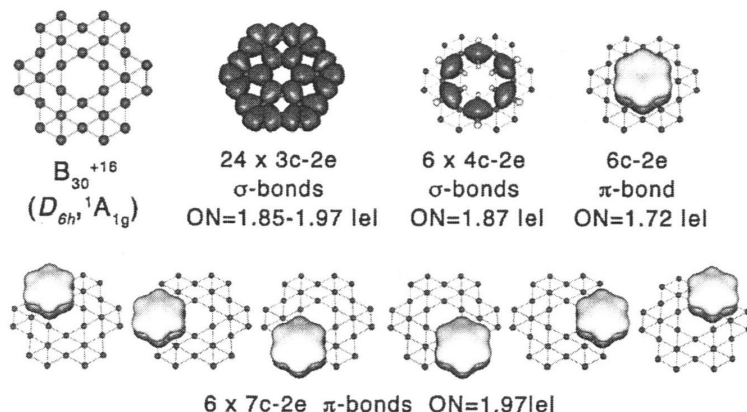


图 5.4 α -sheet 中 B_{30}^{+16} 片段的几何结构, 24 个 $3c-2e$ σ 键, 6 个 $4c-2e$ σ 键, 1 个的 $6c-2e$ π 键和 6 个的 $7c-2e$ π 键

Fig. 5.4 Geometric structure of the B_{30}^{+16} fragment of the α -sheet, twenty-four $3c-2e$ σ -bonds (inside of peripheral triangles and triangles bordering upon the hole) superimposed on a single framework, six $4c-2e$ σ -bonds (inside of rhombus motifs) superimposed on a single framework, one $6c-2e$ π -bond located on the hexagon hole, and six $7c-2e$ π -bonds located on filled hexagons.

在以上三个片段的成键分析中我们考虑了 α -sheet 所有可能成的离域键成键模式: 与孔洞六边形相邻的三角区, 两个填充六边形相接处的, 整个填充六边形以及孔洞六边形的成键特征。鉴于我们截取片段是的可重复扩展原则, 对以上分析结果是可以扩展到整个无限的 α -sheet 结构中的。由此, 我们可以绘制出如图 5.1(b)所示 α -sheet 成键模式示意图。在此图中我们可以看到, 在每个填充六边形中, 与孔洞六边形相邻的三角形区域都会出现 $3c-2e$ σ 键, 与相邻填充六边形的连接处则存在 $4c-2e$ σ 键, 整个环上会发现 1 个 $7c-2e$ π 键。分析到此处, 我们不禁会疑惑, 孔洞六边形上的 π 电子从何而来? 为找到答案, 我们从两个角度对填充六边形 B_7 单元的价电子数目进行分析。从可得的键型上分析发现每个填充六边形片段上有 6 个 $3c-2e$ σ 电子(3 个 $3c-2e$ σ 键), 3 个 $4c-2e$ σ 电子($3 \times 2 \times 1/2$, 3 个与邻近填充六边形共享的 $4c-2e$ σ 键)和 2 个 π 电子(一个 $7c-2e$ π 键), 总计 11 个电

子；另一种思路，假如把填充六边形 B_7 作为 α -sheet 的晶胞，计算其总价电子数目应该是 12 个($1 \times 3 + 6 \times 3 \times 1/2 = 12$ ，周边的六个 B 原子只贡献一半价电子(共 9 个电子)，中心 B 原子则贡献其全部价电子(3 个电子))，也就是说填充六边形总得价电子数目较参与填充六边形成键的电子数多 1，那多出的一个电子又分配到何处？从整个晶格图中我们可以看到，每个填充六元环被三个孔洞六边形所包围，也就是说每个填充六边形可以把其多出的一个电子均匀的分配给与其相邻的孔洞六边形(每个孔洞六边形可得 $1/3$ 个电子)，同时我们还发现每个孔洞又是被六个填充六边形所围绕，因此每个孔洞正好得到 2 个电子($1/3 \times 6 = 2$)，这正是可以在孔洞六边形上发现 $6c-2e$ π 键的原因所在。 α -sheet 结构中孔洞六边形是作为电子“受体”可以接受来自填充六边形上的额外电子，这或许就是 α -sheet 在能量上较蜂巢状二维硼层和全三角平面硼层稳定的真正原因。值得注意的是，与石墨烯中平面内的 $2c-2e$ C-C 定域 σ 键不同的是， α -sheet 中不存在定域的 B-B σ 键。同时，以上分析得到的每种成键元素的占据数都接近理想占据数 $2.00|e|$ ，充分证明了相关成键模式分析的合理性。

我们知道离域 π 键是导致体系芳香性本质的根本原因所在。为了进一步探究填充六边形和孔洞六边形处的 π -芳香性，我们在 B3LYP/6-311+G* 理论水平上对 B_{30}^{+16} 片段中的填充六边形和孔洞六边形上方 0-2 Å 出分别计算了 NICS_{zz} 值(Table 5.1)。与此同时，在 B3LYP/6-311++G** 下计算了单环 π -芳香性 D_{6h} C_6H_6 相应的 NICS_{zz} 并与 B_{30}^{+16} 计算结果进行对比分析。在 Table 5.1 中我们可以发现，在 B_{30}^{+16} 中填充或孔洞六边形上方的 NICS_{zz} 值比对应的苯环 NICS_{zz} 值要更负一些，以上 NICS_{zz} 计算值同 α -sheet 存在着得 $7c-2e$ π 键和 $6c-2e$ π 键同时确定了 α -sheet 中六边形都是具有局域 π -芳香性。

表 5.1 相关 NICS_{zz}(ppm)计算Table 5.1 Calculated NICS_{zz} values(ppm)

$R_z^a/\text{\AA}$	Filled hexagon ^b	Hexagon hole ^b	Benzene ^c
0.0	—	-51.5	-14.5
0.2	-100.4	-53.0	-16.3
0.4	-75.3	-56.9	-20.6
0.6	-70.8	-61.7	-25.2
0.8	-66.3	-66.1	-28.3
1.0	-60.8	-68.9	-29.2
1.2	-55.2	-69.9	-28.2
1.4	-49.9	-69.0	-26.0
1.6	-45.2	-66.8	-23.2
1.8	-41.0	-63.6	-20.2
2.0	-37.3	-59.8	-17.4

^a Distance from the hexagon centre. ^b Calculated at B3LYP/6-311+G*. ^c Calculated at B3LYP/6-311++G**.

5.4 结论总结

现在, 我们可以很清楚的解释为什么 B 原子采取 sp^2 杂化形成 2c-2e 定域 σ 键的二维蜂巢状中性硼层结构在能量上不存在优势。因为为了确保中性二维纯硼层状结构在能量上趋于稳定, 应该有一定数量的电子分布到 π 体系中, 如果将蜂巢状结构中 2c-2e 键的部分电子转移到 π 体系中就会破坏整个 σ 骨架的连续性从而导致整个结构在能量上的不稳定性。同样的道理也可以解释由全三角模式组成的平面二维硼层结构(全填充的六元环, 无孔洞)也是不稳定结构。有两种方法可以构建出与我们分析所得的成键模式一致的全三角二维硼层。首先, 尝试让每个三角形区域都有一个 3c-2e σ 键, 但这将使得没有足够多的电子平均分配在全部的 σ 键上, 因为全三角模式中每个 B 原子都被 6 个 B_3 三角形所共享, 因此单个 B 原子只能贡献 $3 \times (1/6) = 1/2$ 个电子给硼三角形, 这样的话每个三角形只能占据 1.5 个电子(不足一个 σ 键); 或者, 我们还可以构建这样构建全三角硼层的成键模式: 每个填充六元环上有 6 个 4c-2e σ 键(与相邻填充六元环所共享的 4c-2e σ 键)和 6 个 π 轨道, 显然这种样的结构模型也是不合理的, 因为该结构的 π 电子数和 σ 电子数的比率是 0.5, 而这种比率在低能量的平面硼团簇中是观察不到的^[12, 14-16, 18]。综上, 从成键模式上我们可以推断出 α -sheet 在结构上较蜂巢状和全三角二维硼层更具优势。在 α -sheet 中呈现的 σ 键全离域和作为电子“受体”的 6c-2e π 键化学键模型不仅拓宽了我们对传统化学键的认识也可以为今后设计纯硼纳米材料提供一定的指导作用。

第六章 总结与展望

6.1 主要结论

本文主要采用密度泛函理论和从头算法,对相关裸硼团簇的不饱和角硼位点进行氢化,得到一些列系列完美平面或准平面富硼硼氢化物团簇,并对所得稳定结构的几何结构、稳定性、成键特征、热力学稳定性、芳香性本质及光谱性质等进行系统研究。并且采用 AdNDP 程序对最稳定纯硼类石墨烯 α 进行成键本质分析。主要结论如下:

1. π 芳香性 $B_{16}H_6$: 中性类萘硼氢化物

在 B3LYP、MP2 和 CCSD(T)水平上对 $B_{16}H_6$ 和 $B_{16}H_6^-$ 的几何结构、稳定性和成键特性进行了系统的理论研究。 B_{16} 的最稳定构型是准平面的 $C_{2h} B_{16}$, 是拥有 8 个离域 π 电子的反芳香性体系,我们以此结构为基础在其外围的六个角硼位置加氢后得到具有 10 个离域 π 电子的芳香性化合物 $C_{2v} B_{16}H_6$, 氢化导致 $B_{16}H_6$ 成为区别于反芳香性 $C_{2h} B_{16}$ 的芳香性化合物。大量计算表明 $C_{2v} B_{16}H_6$ 是我们所搜索到的最稳定结构。不同方法下的计算结果显示 $C_{2v} B_{16}H_6$ 与完美平面 $D_{2h} B_{16}H_6$ 在实验水平上可能是无法加以区分的。CMO 分析结果表明, $C_{2v} B_{16}H_6$ 的 5 个离域 π 轨道在形状上与 $D_{2h} C_{10}H_8$ 的离域 π 轨道完全类似,因此我们认为 $C_{2v} B_{16}H_6$ 是首个中性类萘物。详细的 AdNDP 分析和负的核独立化学位移(NICS)值进一步证明了 $B_{16}H_6$ 的 π 全局芳香性和 σ 岛芳香性本质。 $C_{2v} B_{16}H_6^-$ 是与 $C_{2v} B_{16}H_6$ 类似的准平面结构,但其结构畸变要较 $C_{2v} B_{16}H_6$ 轻微一些。对中性 $C_{2v} B_{16}H_6$ 紫外吸收谱(UV)和阴离子 $C_{2v} B_{16}H_6^-$ 光电子能谱(PES)的模拟为将来的实验室研究提供一定的理论依据。

4. 平面同心双环 π -芳香性硼氢化物—— $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$ 和 $B_{18}H_6^{2+}$

基于广泛的密度泛函理论与波函数理论,我们首次提出一系列由三角形和六边形图案杂交而成的最小的具有六边形孔洞的完美平面同心双环富硼硼氢化物团簇 $D_{3h} B_{18}H_3^-$, $D_{2h} B_{18}H_4$, $C_{2v} B_{18}H_5^+$ 和 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 。这一系列团簇都有着与[10]轮烯([10]annulene)相同的离域 π 电子数目和相似的离域 π 分子轨道,满足 Hückel($4n+2$)芳香性规则,因此我们把这一系列化合物命名为 borannulenes。Basin Hopping 全局搜索表明,完美平面 $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ 是体系的全局极小构型。需要特别指出的是裸 $B_{18}^{0/}$ 的最稳定结构都是具有 C_{3v} 对称性的三角形准平面结构,对 B_{18}

进行部分加氢氢化时在结构上发生了由三角形到六元孔洞同心双环的过渡。究其原因可能是,局部极小 $C_{6v}B_{18}$ 的外环 B_{12} 在未加氢前没有大到可以容纳一个六元环孔洞,角硼位置加氢会打开与角硼相连的外围 B-B σ 定域键,也就是说加氢增大了外环的张力使得结构趋于完美平面化,这一点可由 AdNDP 分析中加氢时 B-B 定域键的减少来证明。详细的 AdNDP 分析结果显示, $D_{3h}B_{18}H_3^-$ 和 $C_{2v}B_{18}H_5^+$ 是 $\sigma+\pi$ 双重芳香性体系; $D_{2h}B_{18}H_4$ 和 $D_{6h}B_{18}H_6^{2+}$ 是 π 芳香性, σ 反芳香性体系。相关的 NICS_{zz} 及各向异性磁化率(AMS)计算结果表明, borannulenes 都具有负的 NICS_{zz} 和 AMS 值,这进一步揭示了该体系的 π 芳香性本质。最有望在实验室得以合成或表征的 $C_sB_{18}H_3^-$ (较完美平面 $D_{3h}B_{18}H_3^-$ 有轻微畸变)和 $D_{2h}B_{18}H_4$ 分别具有较大的第一垂直电子剥离能 3.71eV 和第一激发能 1.89eV。对该体系富硼硼氢化物的研究可以进一步丰富硼化学和硼基材料科学。

3. 全硼类石墨烯 α -sheet 成键本质分析

石墨烯是由六元环组成的蜂巢状二维晶体。硼在周期表中与碳毗邻,是下一个最有可能形成类似于石墨烯稳定二维层状结构的元素。大量理论研究表明最稳定全硼类石墨烯具有由填充六边形和孔洞六边形均匀分布形成的 α -sheet 结构。采用 AdNDP 程序对 α -sheet 采用片段分析法以探究其成键本质,分析结果显示,在填充六边形中每个与孔洞六边形相邻的 B_3 三角形区域都有一个 3c-2e σ 键;每两个临近填充六边形相接处存在 1 个 4c-2e σ 键;填充六边形上存在着 1 个 7c-2e π 键,而孔洞六边形上则存在 1 个 6c-2e π 键。孔洞六边形上的 π 电子从何而来?通过成键分析结果计算可发现,每个填充六边形片段上的电子数位 11(6 个 3c-2e σ , 3 个 4c-2e σ 电子, 2 个 7c-2e π 电子),但是如果把 B_7 片段作为 α -sheet 的晶胞时又会发现其总的价电子数目为 12(周边的六个 B 原子只贡献一半价电子,中心 B 原子则贡献其全部价电子,总价电子数目为 $1 \times 3 + 6 \times 3 \times 1/2 = 12$),所以在每个填充六边形中有一个额外电子没有出现在上述成键中。在 α -sheet 中每个填充六边形被三个孔洞六边形所包围,也就是说每个填充六边形可以把其额外的一个均分给起相邻孔洞六边形(每个孔洞六边形可得 $1/3$ 个电子),而每个孔洞又被六个填充六边形所包围,因此每个孔洞正好可从填充六边形处得到 2 个电子($1/3 \times 6 = 2$)。正是由于作为电子受体的孔洞六边形从填充六边形出得到其额外电子才使得 α -sheet 得以稳定。计算表明,在 B_{30}^{+16} 中孔洞六边形和填充六边形上方 0.2Å 都具有负的 NICS_{zz} 值,推广到整个 α -sheet 结构则说明孔洞六边形和填充六边形都

表现局域 π 芳香性本质。新颖的 σ 键全离域和作为 π 电子受体的 $6c-2e \pi$ 键模型不仅拓宽我们对传统化学键的认识, 也为今后设计纯硼纳米材料提供一定的思路。

6.2 工作展望

本文研究的主要内容是富硼硼氢化物的几何结构、热力学稳定性及其成键特性。研究表明当富硼硼氢化物保持一定的硼氢比率时往往会呈现有趣的平面性。针对本论文的研究主题, 今后还可以向以下几个方面进行拓展:

1. 有关小的裸硼团簇, 富氢及等氢硼氢化物的研究已较为充分, 但对于富硼硼氢化物的研究才刚起步不久。因此以本文工作为基础, 为进一步推动此领域的发展, 选取合适的裸硼团簇如 B_{13}^- , B_{15}^- 进行部分氢化以期可以得到有价值的结构体系并进一步计算其各种性质。这将对丰富硼化学及硼材料科学有一定的意义。

2. 根据等瓣相似性原理, 用 $-BO/-Au$ 取代 borannulenes 团簇中的 $-H$, 对所得的 $B_{18}(BO)_n (n \leq 6)$ 硼氧团簇和 $B_{18}Au_n (n \leq 6)$ 硼金团簇进行系统的理论研究及性质分析, 以此来探索它们与 borannulenes 是否具有相似的结构特征与成键规律, 进一步丰富人们对含硼二元团簇的研究。

3. 自 2004 年在实验上剥离出石墨烯之后, 有关平面二维层状结构的研究引起人们很大的兴趣。硼在周期表中与碳临近, 很有可能会是下一个形成稳定二维层状结构的元素。目前预测到的最稳定纯硼类石墨烯结构为 α -sheet, 最近我们课题组提出了一种单原子结合能与 α -sheet 非常接近的新硼层结构 α' -sheet。采用 AdNDP 程序对 α' -sheet 进行成键特性分析。此外, 进行系统的搜索以期可以找到较 α -sheet 和 α' -sheet 更稳定的二维硼层结构从而进一步推动有关全硼石墨烯的研究发展。

参考文献

- [1] King R. B., Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(5): 1119-1152.
- [2] Kennedy J. D., In *Advances in Boron Chemistry*[J]. Ed. W. Siebert, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997: 451.
- [3] McGrath T. D., Jelinek T., Štíbr B., Thornton-Pett M., Kennedy J. D., Macropolyhedral boron-containing cluster chemistry. Characterisation of rigid 77-atom $[\text{Pt}(\text{B}_{18}\text{H}_{20})_2]^{2-}$ dianion isomers and an unusual metallaborane homophilic interaction[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1997(15): 2543-2546.
- [4] Sauerwein W., Hideghéty K., Gabel D., Moss R. L., European clinical trials. of boron neutron capture therapy for glioblastoma[J]. *Nucl. News.*, 1998. **41**: 54.
- [5] Haselberger K., Pendl G., Radner H., In *Progress in Radio-Oncology*, H. D. Kogelnik, Ed.[J]. *Monduzzi Editore: Bologna, Italy*, 1994. V. : 321.
- [6] Coderre J. A., Makar M. S., Micca P. L., Nawrocky M. M., Joel D. D., Slatkin D. N., Abstracts of the Fifth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer; Columbus, OH.1992: 26
- [7] Boustani I., Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B_n ($n=2-14$)[J]. *Phy.Rev B.*, 1997. **55**: 16426-16438.
- [8] Boustani I., Towards novel boron nanostructural materials[J]. *Chem. Modell.*,2011. **8**: 1-44.
- [9] Zhai H. J., Wang L. S., Alexandrova A. N., Boldyrev A. I., Electronic structure and chemical bonding of B_5^- and B_5 by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002. **117**(17): 7917-7924.
- [10] Zhai H. J., Alexandrova A. N., Birch K. A., Boldyrev A. I., Wang L. S., Hepta- and octacoordinate boron in molecular wheels of eight- and nine-atom boron clusters: Observation and confirmation[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003. **42**(48): 6004-6008.
- [11] Alexandrova A. N., Boldyrev A. I., Zhai H. J., Wang L. S., Steiner E., Fowler P.

- W., Structure and bonding in B_6^- and B_6 : Planarity and antiaromaticity[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003. **107**(9): 1359-1369.
- [12] Zhai H. J., Kiran B., Li J., Wang L. S., Hydrocarbon analogues of boron clusters planarity aromaticity and antiaromaticity[J]. *nature materials*, 2003. **2**(12): 827-833.
- [13] Alexandrova A. N., Boldyrev A. I., Zhai H. J., Wang L. S., Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in B_7^- and B_7 [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(16): 3509-3517.
- [14] Sergeeva A. P., Zubarev D. Y., Zhai H. J., Boldyrev A. I., Wang L. S., Photoelectron spectroscopic and theoretical study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : An all-boron naphthalene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(23): 7244.
- [15] 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]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006. **250**(21-22): 2811-2866.
- [16] Kiran B., Bulusu S., Zhai H. J., Yoo S., Zeng X. C., Wang L. S., Planar-to-tubular structural transition in boron clusters: B_{20} as the embryo of single-walled boron nanotubes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. **102**(4): 961-964.
- [17] Sergeeva A. P., Averkiev B. B., Zhai H. J., Boldyrev A. I., Wang L. S., All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011. **134**(22).
- [18] Huang W., Sergeeva A. P., Zhai H. J., Averkiev B. B., Wang L. S., Boldyrev A. I., A concentric planar doubly pi-aromatic B_{19}^- cluster[J]. *Nature Chemistry*, 2010. **2**(3): 202-206.
- [19] Oger E., Crawford N. R. M., Kelting R., Weis P., Kappes M. M., Ahlrichs R., Boron cluster cations: Transition from planar to cylindrical structures[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007. **46**(44): 8503-8506.
- [20] Stock A., Nassenz C., *Berichte*, 1912. **47**: 3529.
- [21] Stock A., Kuss E., *Ibid*, 1914. **47**: 3115.
- [22] Stock A., Hydrides of Boron and Silicon[M]. Ithaca, N.Y., Cornell University Press; London, H.Milford, Oxford University Press, 1933.

- [23] Hermanek S., Boron Chemistry: Introduction[J]. *Chem. Rev.*, 1992. **92**(2): 175.
- [24] Schlesinger H. I., Brown H. C., Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**(12): 3429-3435.
- [25] Burg A. B., Schlesinger H. I., Metallo Borohydrides. II. Beryllium Borohydride[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**: 3425-3429.
- [26] Schlesinger H. I., Sanderson R. T., Burg J., Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**: 3421-3425.
- [27] 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 pentaborane B₅H₉[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931. **53**: 4321-4332.
- [28] Dobrott R. D., Lipscomb W. N., Structure of Cu₂B₁₀H₁₀[J]. *J. Chem. Phys.*, 1962. **37**: 1779-1784.
- [29] Boone J. E., Isolation of the Hexahydroclovohexaborate Anion, B₆H₆²⁻[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964. **86**: 5036.
- [30] Klanberg F., Eaton D. R., Guggenberger L. J., Chemistry of boranes. XXVIII. New polyhedral borane anions, B₈H₈²⁻, B₈H₈⁻, and B₇H₇²⁻[J]. *Inorg. Chem.*, 1967, 1967. **6**: 1271-1281.
- [31] Klanberg F., Muetterties E. L., Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, B₉H₉²⁻ and B₁₁H₁₁²⁻[J]. *Inorg. Chem.*, 1966. **5**: 1955-1960.
- [32] Longuet H. C., Some Studies in Molecular Orbital Theory III. Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949. **46**: 283-291.
- [33] Hoffmann R., Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1982. **21**: 711-724.
- [34] Ruscic B., Schwarz M., Berkowitz J., Structure and bonding in the B₂H₅ radical and cation[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989. **91**: 4183-4188.
- [35] Larry A. C., Pople J. A., Theoretical study of B₂H₃⁺, B₂H₂⁺, B₂H⁺[J]. *J. Chem. Phys.*, 1999. **91**: 4809-4812.
- [36] Krempp M., Damrauer R., DePuy C. H., Gas-phase ion chemistry of boron hydride anions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. **116**: 3629-3630.
- [37] Olson J. K., Boldyrev A. I., Ab Initio Search for Global Minimum Structures of the Novel B₃H_y (y=4-7) Neutral and Anionic Clusters[J]. *Inorganic Chemistry*,

2009. **48**(21): 10060-10067.
- [38] Olson J. K., Boldyrev A. I., Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic B_4H_4 clusters[J]. *Chemical Physics*, 2011. **379**(1-3): 1-5.
- [39] Olson J. K., Boldyrev A. I., Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic $B_4H=$ clusters. Optical isomerism in B_4H_5 and $B_4H_5^-$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 2011. **517**(1-3):62-67.
- [40] Dunbar R. C., Ion-molecule chemistry of diborane by ion cyclotron resonance[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968. **90**: 5676-5682.
- [41] Alexandrova A. N., Koyle E., Boldyrev A. I., Theoretical study of hydrogenation of the doubly aromatic B_7^- cluster[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2006. **12**(5): 569-576.
- [42] Boyukata M., Ozdogan C., Guvenc Z. B., An investigation of hydrogen bonded neutral B_4H_n ($n=1-11$) and anionic $B_4H_{11}^{(-)}$ clusters: Density functional study[J]. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2007. **805**(1-3): 91-100.
- [43] Yu H. L., Sang R. L., Wu Y. Y., Structure and Aromaticity of $B_6H_5^+$ Cation: A Novel Borohydride System Containing Planar Pentacoordinated Boron[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009. **113**(14): 3382-3386.
- [44] Szwacki N. G., Weber V., Tymczak C. J., Aromatic Borozone[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009. **4**(9): 1085-1089.
- [45] Ohishi Y., Kimura K., Yamaguchi M., Uchida N., Kanayama T., Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(12): 124304.
- [46] Bai H., Li S. D., Hydrogenation of $B_{12}^{0/-}$: A Planar-to-Icosahedral Structural Transition in $B_{12}^{0/-}$ ($n=1-6$) Boron Hydride Clusters[J]. *Journal of Cluster Science*, 2011. **22**(3): 525-535.
- [47] Li D. Z., Chen Q., Lu H. G., Li S. D., Double-Chain Planar D_{2h} B_4H_2 , C_{2h} B_8H_2 , and C_{2h} $B_{12}H_2$: Conjugated Aromatic Borenes[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Submitted), 2012.
- [48] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004. **306**(5696): 666-669.

- [49] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005. **438**(7065): 197-200.
- [50] Tang H., Ismail-Beigi S., Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets[J]. *Physical Review Letters*, 2007. **99**(11).
- [51] Yang X. B., Ding Y., Ni J., Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties[J]. *Physical Review B*, 2008. **77**(4).
- [52] Zope R. R., Baruah T., Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011. **501**(4-6): 193-196.
- [53] Evans M. H., Joannopoulos J. D., Pantelides S. T., Electronic and mechanical properties of planar and tubular boron structures[J]. *Physical Review B*, 2005. **72**(4).
- [54] Lau K. C., Pati R., Pandey R., Pineda A. C., First-principles study of the stability and electronic properties of sheets and nanotubes of elemental boron[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006. **418**(4-6): 549-554.
- [55] Lau K. C., Pandey R., Stability and electronic properties of atomistically engineered 2D boron sheets[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(7): 2906-2912.
- [56] Er S., de Wijs G. A., Brocks G., DFT Study of Planar Boron Sheets: A New Template for Hydrogen Storage[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(43): 18962-18967.
- [57] 熊家炯, 材料设计[M]. 天津, 天津出版社, 2000.
- [58] 中国科学院, 中国科学院, 科学发展报告[M]. 北京, 科学出版社, 1999
- [59] Barden C. J., Schaefer H. F., III Quantum Chemistry in the 21st century[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000. **72**: 1405-1423.
- [60] 徐光宪, 黎乐民., 量子化学(上)[M]. 北京, 科学出版社, 1984.
- [61] 徐光宪, 黎乐民., 《量子化学——基本原理和从头计算法[M]. 北京, 科学出版社, 1999.
- [62] Flurry F. R., Jr Quantum Chemistry-An introduction[M]. Prentice-Hall, Inc.

London, 1983.

- [63] H. E. R., Robb M. A., Direct Minimization in MCSCF Theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981. **83**: 362-364.
- [64] Hegarty D., Robb M. A., Application of Unitary Group Methods to Configuration Interaction Calculations [J]. *Mol. Phys.*, 1979. **38**: 1795-1799.
- [65] 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.
- [66] Labanowski J. K., Andzelm J. W., Density Functional Methods in Chemistry[J]. Springer-Verlag: New York, 1991.
- [67] Bartlett R. J., Purvis G. D., General Application of a Big Molecule Gaussian SCF/CI Program for Calculations of Excited Metastables and of Negative Ion Bound States and Resonances[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978. **14**: 515-518.
- [68] Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978. **14**: 545-560.
- [69] Hohenbeg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Phys. Rev.*, 1964. **136**(B8): 64-71.
- [70] Kohn W., Sham J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. *Phys. Rev.*, 1965. **140**: A1133-A1138.
- [71] Buhl M., Malkina O. L., The DFT route to NMR chemical shifts[J]. *J. Comp. Chem.*, 1999. **20**: 91-105.
- [72] Grafenstein J., Cremer D., The combination of density functional theory with multi-configuration method -CAS-DFT[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000. **316**: 569-577.
- [73] Pople J. A., Gill P. M., Johnson B. G., Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. **199**: 557.
- [74] Zhao Y., Lynch B. J., Truhlar D. G., Doubly hybrid meta DFT: New multi coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(21): 4786-4791.

- [75] Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.[J].
- [76] Huckel E., *z Physik*, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem[J]. 1931. **70**: 204-286.
- [77] Huckel E., *z physics*, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem, II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten[J]. 1931. **72**: 310-317.
- [78] Schteyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., *J Am Chem soc.*, 1996. **118**: 6317.
- [79] Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., Revealing Intuitively Assessable Chemical Bonding Patterns in Organic Aromatic Molecules via Adaptive Natural Density Partitioning[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008. **73**(23): 9251-9258.
- [80] Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., Deciphering Chemical Bonding in Golden Cages[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009. **113**(5): 866-868.
- [81] Averkiev B. B., Wang L. M., Huang W., Wang L. S., Boldyrev A. I., Experimental and theoretical investigations of CB_8^- : towards rational design of hyper-coordinated planar chemical species[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009. **11**(42): 9840-9849.
- [82] Galeev T. R., Romanescu C., Li W. L., Wang L. S., Boldyrev A. I., Valence isoelectronic substitution in the B_8^- and B_9^- molecular wheels by an Al dopant

- atom: Umbrella-like structures of AlB_7^- and AlB_8^- [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011. **135**(10).
- [83] Olson J. K., Boldyrev A. I., Electronic transmutation: Boron acquiring an extra electron becomes 'carbon'[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012. **523**: 83-86.
- [84] Popov I. A., Boldyrev A. I., Deciphering Chemical Bonding in a BC₃ Honeycomb Epitaxial Sheet[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(4): 3147-3152.
- [85] Aihara J., Kanno H., Ishida T., Aromaticity of planar boron clusters confirmed[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(38): 13324-13330.
- [86] Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2007. **28**(1): 251-268.
- [87] Fallah-Bagher-Shaidaei H., Wannere C. S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P. V., Which NICS aromaticity index for planar pi rings is best?[J]. *Organic Letters*, 2006. **8**(5): 863-866.
- [88] Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. **10**(34): 5207-5217.
- [89] Zhai H. J., Wang L. S., Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., Gold apes hydrogen. The structure and bonding in the planar B_7Au_2^- and B_7Au_2 clusters[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006. **110**(5): 1689-1693.
- [90] 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.
- [91] Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993. **98**: 5648-5652.
- [92] Xu X., Goddard W. A., The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004. **101**(9): 2673-2677.
- [93] Gordon M. H., Pople J. A., Frisch M. J., MP2 energy evaluation by direct methods[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988. **153**: 503-506.

- [94] Gordon M. H., Gordon T. H., 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.
- [95] Pople J. A., Gordon M. H., Raghavachari K., Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies[J]. *J. Chem. Phys.*, 1987. **87**: 5968-5975.
- [96] Scuseria G. E., Janssen C. L., Schaefer H. F., An efficient reformulation of the closed - shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989. **89**: 7382-7387.
- [97] Wolinski K., Hilton J. F., Pulay P., Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)?[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989. **90**: 3700-3703.
- [98] Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 1999: John Wiley & Sons, New York, 6th edn, 1054.
- [99] Alexandrova A. N., Birch K. A., Boldyrev A. I., Flattening the $B_6H_6^{2-}$ octahedron. Ab initio prediction of a new family of planar all-boron aromatic molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(36): 10786-10787.
- [100] Sahu S., Shukla A., Probing Aromaticity of Borozene Through Optical and Dielectric Response: A Theoretical Study[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010. **5**(4): 714-719.
- [101] Forte G., La Magna A., Deretzis I., Pucci R., Ab Initio Prediction of Boron Compounds Arising from Borozene: Structural and Electronic Properties[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010. **5**(1): 158-163.
- [102] Galeev T. R., Chen Q., Guo J. C., Bai H., Miao C. Q., Lu H. G., Sergeeva A. P., Li S. D., Boldyrev A. I., Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron graphene α -sheet[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(24): 11575-11578.
- [103] Saunders M., Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004. **25**(5): 621-626.
- [104] Bera P. P., Sattelmeyer K. W., Saunders M., Schaefer H. F., Schleyer P. V., Mindless chemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006. **110**(13):

4287-4290.

- [105] Wolinski K., Hilton J. F., Pulay P., Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. **112**: 8251-8260.
- [106] Varetto U.: Molekel 5.4.0.8, Swiss National Supercomputing Centre, Manno (Switzerland).
- [107] Spitler E. L., Johnson C. A., Haley M. M., Renaissance of annulene chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2006. **106**(12): 5344-5386.
- [108] Lazzeretti P., Assessment of aromaticity via molecular response properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004. **6**(2): 217-223.
- [109] Zhai H. J., Wang L. M., Li S. D., Wang L. S., Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO⁻ and BO₂⁻: A joint experimental and theoretical study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(6): 1030-1035.
- [110] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(30): 9254.
- [111] Li S. D., Zhai H. J., Wang L. S., B₂(BO)₂²⁻- Diboronyl diborene: A linear molecule with a triple boron-boron bond[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(8): 2573-2579.
- [112] Unarunotai S., Murata Y., Chialvo C. E., Mason N., Petrov I., Nuzzo R. G., Moore J. S., Rogers J. A., Conjugated Carbon Monolayer Membranes: Methods for Synthesis and Integration[J]. *Advanced Materials*, 2010. **22**(10): 1072-1077.
- [113] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008. **146**(9-10): 351-355.
- [114] Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2008. **100**(1).
- [115] Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E. Y., Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008. **3**(8): 491-495.
- [116] Frank I. W., Tanenbaum D. M., Van der Zande A. M., McEuen P. L., Mechanical

- properties of suspended graphene sheets[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2007. **25**(6): 2558-2561.
- [117] Scarpa F., Adhikari S., Phani A. S., Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets[J]. *Nanotechnology*, 2009. **20**(6).
- [118] Faccio R., Denis P. A., Pardo H., Goyenola C., Mombru A. W., Mechanical properties of graphene nanoribbons[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009. **21**(28).
- [119] Stoller M. D., Park S. J., Zhu Y. W., An J. H., Ruoff R. S., Graphene-Based Ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008. **8**(10): 3498-3502.
- [120] Mullen K., Rabe J. P., Nanographenes as active components of single-molecule electronics and how a scanning tunneling microscope puts them to work[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008. **41**(4): 511-520.
- [121] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J., Superconductivity at 39K in magnesium diboride[J]. *Nature*, 2001. **410**(6824): 63-64.
- [122] Tang H., Ismail-Beigi S., Self-doping in boron sheets from first principles: A route to structural design of metal boride nanostructures[J]. *Physical Review B*, 2009. **80**(13).
- [123] Chen Q., Bai H., Guo J. C., Miao C. Q., Li S. D., Perfectly planar concentric π -aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(46): 20620-20626.
- [124] Chen Q., Li S. D., π -Aromatic $B_{16}H_6$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. *Journal of Cluster Science*, 2011. **22**(3): 513-523.
- [125] Sergeeva A. P., Boldyrev A. I., The Chemical Bonding of Re_3Cl_9 and $Re_3Cl_9^{2-}$ Realed by the Daptive Natural Density Partioning Analyses[J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 2010. **31**(1-2): 2-12.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

1. **Chen Q.**, Li S. D., π -Aromatic $B_{16}H_6$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. *J. Clust. Sci.*, 2011, **22**(3): 513-523.
2. **Chen Q.**, Bai H., Guo J. C., Miao C. Q., Li S. D., Perfectly planar concentric π -aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$ $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character[J]. *Phy. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(46): 20620-20626.
3. **Chen Q.**, Zhai H. J., Li S. D., Wang L.S., Anchoring the floppy B_4^- cluster via boronyl ligands: Vibrationally-resolved photoelectron spectroscopy of $B_4(BO)_n^-$ ($n = 1-3$) complexes[J]. *J. Chem. Phys.*, 2012 (Submitted).
4. Galeev T. R., **Chen Q.**, Guo J. C., Bai H., Miao C. Q., Lu H. G., Sergeeva A. P., Li S. D., Boldyrev A. I., Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron graphene α -sheet[J]. *Phy. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(24): 11575-11578.
5. Li D.Z., **Chen Q.**, Lu H. G., Li S. D., Double-Chain Planar D_{2h} B_4H_2 , C_{2h} B_8H_2 , and C_{2h} $B_{12}H_2$: Conjugated Aromatic Borenes[J]. *Phy. Chem. Chem. Phys.*, 2012 (Received).

致谢

光阴如梭，硕士研究生的学习即将结束，三年的学习生活使我受益匪浅。首先，我要深深地感谢我的导师李思殿教授。在论文的选题、搜集资料和写作阶段，李老师都倾注了极大的关怀和鼓励。在课题完成及论文写作过程中，每当我有所疑问，李老师总会放下繁忙的工作，不厌其烦地指点我并提出许多中肯的指导意见，使我在研究和写作过程中不致迷失方向。他严谨的治学精神和对事业的孜孜追求将影响和激励我的一生，他对我的关心和教诲我将永远铭记。借此机会，我谨向李老师致以深深地谢意。

其次，我还要感谢分子所王越奎老师、范英芳老师、焦勇老师对我量化知识的传授！感谢吕海港老师、吴艳波老师在程序使用及论文修改方面对我的无私帮助！感谢忻州师范学院材料科学研究所的任光明老师、苗常青老师、郭谨昌老师对我生活和学习方面的帮助与支持！

感谢我的家人以及我的朋友，感谢他们的支持和理解，正是因为他们多年来的鼓励和帮助才使得我如此顺利的完成学业。同时也感谢这三年来与我互勉互励的白慧、李晓凯、燕军等同学以及我的师姐李大枝和师兄王清明，感谢你们在我需要的时候对我伸出援助之手。

最后，衷心的感谢所有给予过我支持和帮助的老师、同学和朋友，祝你们工作顺利，万事如意。

陈强

2012 年 5 月

个人简况及联系方式

个人简况：

姓名：陈强 性别：男 出生年月：1986.03 籍贯：山西省河津市

个人简历：

2009 年～2012 年 山西大学分子科学研究所 无机化学专业 攻读硕士学位

2004 年～2008 年 忻州师范学院化学系 化学专业 攻读学士学位

联系方式：

电话：18035129417

电子邮件：chenqiang@sxu.edu.cn

承 诺 书

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

作者签名：陈强

2012年6月15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：陈强
导师签名：
2012年6月15日