# 山西大学

2012 届硕士学位论文

# Au/BO/H 等瓣相似性理论研究

- 作者姓名 苗常青
- 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

# Theoretical Investigations on Au/BO/H isolobal analogy

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

June, 2012

	目录	¥2680101
中 文 摘 要		12000101
英 文 摘 要		
第一章 前言		
1.1 团簇		1
1.2 裸硼团簇研究概况		1
1.3 硼烷与碳硼烷研究现状		2
1.4 硼氧和硼金团簇的研究现状。		3
1.5 本论文的研究思路及主要研究	究内容	5
第二章 理论基础和计算方法		7
2.1 薛定谔方程		7
2.2 量子化学计算的三个基本近	:似	8
2.3 分子轨道理论		9
2.4 从头算方法		
2.5 电子相关		
2.6 组态相互作用理论		
2.7 微扰理论		
2.8 耦合簇理论		
2.9 密度泛函理论		
2.10 等瓣相似性		
第三章 B <sub>11</sub> O 及 B <sub>10</sub> Au 团簇中 BO	)/Au 等瓣相似性	
3.1 引言		
3.2 研究方法		
3.2.1 平面轮状 M@B9 <sup>02-</sup> 和 M	$I@B_{10}$ (M=Ag, Au)	)17
3.2.2 平面 B <sub>11</sub> 0、 B <sub>10</sub> Au 和 B	10H	
3.2.2.1 实验方法-光电子能(	PES)	
3.2.2.2 理论方法-密度泛函(	(DFT)	17
3.3 结果和讨论		
3.3.1 平面轮状 M@B9 <sup>02-</sup> 和 M	$1@B_{10}^{-}(M=Ag, Au)$	)18
3.3.2 平面 B <sub>11</sub> 0 <sup>-</sup> 、B <sub>10</sub> Au <sup>-</sup> 和 B	10 <b>H</b> <sup>-</sup>	21

3.3.2 平面 C <sub>1</sub> B <sub>10</sub> Au <sup>-</sup> 与轮状 D <sub>10h</sub> B <sub>10</sub> Au <sup>-</sup>	28
3.4 本章小结	29
第四章 笼状 B <sub>n</sub> (BO) <sub>n</sub> <sup>2-</sup> ,CB <sub>n-1</sub> (BO) <sub>n</sub> -及 C <sub>2</sub> B <sub>n-2</sub> (BO) <sub>n</sub> (n=5-12) 团簇的结构、	稳定性和芳
香性	31
4.1 引言	31
4.2 研究方法	32
4.3 结果和讨论	32
4.3.1 结构、稳定性及成键特征	34
4.3.2 芳香性	35
4.4 本章小结	
第五章 Au(XY)2 <sup>-</sup> (XY=CN,BO 和 BS)中 Au-X 键的共价性	
5.1 引言	
5.2 研究方法	
5.3 结果与讨论	
5.3.1 结构和稳定性	
5.3.2 成键特征	41
5.4 本章小结	
<b>第六章 总结与展望</b>	44
6.1 本论文主要结论	
6.2 工作展望	45
参考文献	47
攻读硕士学位期间取得的研究成果	59
致 谢	60
个人简况及联系方式	61
承 诺 书	62
学位论文使用授权声明	63

Chinse Abstract	. I
AbstractI	II
Chapter 1 Preface	.1
1.1 Clusters	1
1.2 Pure Boron Clusters	1
1.3 Borane and Carborane Clusters	2
1.4 B-O and B-Au Clusters	3
1.5 Main Content	5
Chapter 2 Theoretical Basisand Calculation Method	.7
2.1 Schrödinger Equation	7
2.2 Three Approximations of Quantum Chemistry	8
2.3 Molecular Orbital Theory	9
2.4 Ab initio Calculation1	0
2.5 Electron Correlation 1	1
2.6 Configuration Interaction Theory 1	1
2.7 Perturbation Theory1	2
2.8 Coupled-cluster Theory1	4
2.9 Density Functional Theory1	4
2.10 Isolobal Analogy1	5
Chapter 3 On the Analogy of B-BO and B-Au Chemical Bonding in B <sub>11</sub> O <sup>-</sup> and B <sub>10</sub> Au	u <sup>-</sup>
Clusters	16
3.1 Introduction1	6
3.2 Calculation Methods1	7
3.2.1 molecular wheels containing planar $M@B_9^{0/2-}$ and $M@B_{10}^{-}$ (M=Ag, Au)	17
3.2.2 Planar $B_{11}O^{-}, B_{10}Au^{-}$ and $B_{10}H^{-}$	17
3.2.2.1 Experimental Methods - Photoelectron Spectroscopy (PES)	17
3.2.2.2 Computational Methods - Density Functional Theory (DFT)	17
3.3 Results and Discussion1	. 8
3.3.1 M@B9 <sup>0/2-</sup> and M@B10 <sup>-</sup> (M=Ag, Au)	18

# Contents

$3.3.2 B_{11}O^{-}, B_{10}Au^{-}$ and $B_{10}H^{-}$	21
$3.3.2 \text{ C}_1 \text{ B}_{10} \text{Au}^{-}$ and $D_{10h} \text{ B}_{10} \text{Au}^{-}$	28
3.4 Conclusion	29
Chapter 4 B <sub>n</sub> (BO) <sub>n</sub> <sup>2-</sup> ,CB <sub>n-1</sub> (BO) <sub>n</sub> and C <sub>2</sub> B <sub>n-2</sub> (BO) <sub>n</sub> (n=5-12):Cage-like boron oxid	le
clusters analogous to closo-B <sub>n</sub> H <sub>n</sub> <sup>2-</sup> ,CB <sub>n-1</sub> H <sub>n</sub> and C <sub>2</sub> B <sub>n-2</sub> H <sub>n</sub>	31
4.1 Introduction	31
4.2 Calculation Methods	32
4.3 Results and Discussion	32
4.3.1 Structures, Thermodynamic Stabilities and Bonding Characteristics	34
4.3.2 Aromaticities	35
4.4 Conclusion	36
Chapter 5 Covalent bonding in Au(XY) <sub>2</sub> (XY=CN, BO and BS)	
5.1 Introduction	
5.2 Calculation Methods	
5.3 Results and Discussion	39
5.3.1 Structures and Thermodynamic Stabilities	39
5.3.2 Bonding Characteristics	41
5.4 Conclusion	43
Chapter 6 Conclusions and Prospects	44
6.1 Main Conclusions	44
6.2 Prospects	45
References	47
Research achievements	59
Acknowledgement	60
Personal profiles	61
Letter of commitment	62
Authorization starement	63

# 中文摘要

随着计算机计算能力提高和量子化学计算方法的日益完善,理论计算已成为预测和研究新型团簇结构和性质的重要手段。近年来使用实验和理论相结合的方法来研究新型团簇的结构与性质已经成为计算化学的一个重要研究方向。20世纪80年代, Hoffmann 提出了等瓣相似性(Isolobal Analogy)理论并极大地促进了原子簇化学的发展。本论文围绕 BO/BS/CN/Au/H 等瓣相似性和等价电子原理,采用密度泛函理论和从头算方法对系列硼金团簇、硼的硼羰基团簇、金的硼羰基团簇的几何结构、成键特征、光谱性质及热力学稳定性等进行了系统研究。这些理论结果为实验合成新型材料提供了指导,并丰富了硼化学。

1. B110<sup>-</sup>和 B10Au 团簇中 B-BO,B-Au 的相似性研究

对平面轮状M@B9<sup>02-</sup>和M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)的研究表明, D9h M@B9<sup>02-</sup>和D10h M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)与平面轮状D6h B6C<sup>2-</sup> 和D7h B7C<sup>-</sup>一样具有 $\sigma$  +  $\pi$ 双重芳香性。因为高对称性D10h M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)是势能面上的局部极小点, 所以需要化学修饰来稳定它们。另外, 其独特的几何结构和成键特性有待于进一步从理论和实验两方面进行研究。

采用光电子能谱(PES)和密度泛函理论(DFT)相结合的方法在B<sub>10</sub>单元的基础上对 B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇进行的研究表明,具有C<sub>1</sub>对称性和<sup>1</sup>A电子态的B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>与B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇 最稳定,并且二者几何结构相似,证明了BO/Au具有等瓣相似性。自然共振理论(NRT) 分析表明,B-BO和B-Au键具有较强的共价作用。特别是,C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A)B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>的能量比高 对称性的轮状D<sub>10h</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>低45 kcal/mol。

2. 笼状  $B_n(BO)_n^{2-}$ , $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$  团簇的结构、稳定性和芳香性密 度泛函理论研究

基于BO/H等瓣相似性在密度泛函理论水平上对笼状BnHn<sup>2</sup>,CBn-1Hn<sup>-</sup>及C2Bn-2Hn 的类似物 Bn(BO)n<sup>2-</sup>,CBn-1(BO)n<sup>-</sup>及 C2Bn-2(BO)n(n=5-12)进行了理论研究。计算结果显 示这些笼状化合物的核独立位移(NICS) 和磁化率(χ)均为负值,充分证明这些笼状化 合物都具有三重芳香性。B=O 的伸缩振动频率在 2000cm<sup>-1</sup>,为将来的红外检测提供 依据。由于 BO 与 CN 的相似性,我们预测在不久的将来硼羰基化学将在有机和无机 领域受到科学家的广泛关注。 3. Au(XY)2 (XY=CN, BO和BS)中Au-X共价键研究

对 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>的研究表明, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 相似, 都是以 Au 原子为中心的线性结构。自然轨道分析表明, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> 中的 Au 原子均带负电荷。通过 WIB 键级, 共价成分百分比和电子定域函数(ELF) 分析发现, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-B 键的共价成份明显高于 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-C 键 的共价成份。特别是, Au 的 s-p 杂化是形成 Au-B 和 Au-C 共价键主要来源, 而不是 Au 的 s-d<sub>2</sub><sup>2</sup>杂化轨道。另外, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中有部分三重键的特性存在于 B=O 和 B=S 键中。

关键词:硼的硼氧团簇;密度泛函;几何结构;电子结构;等瓣相似性;

# ABSTRACT

With the rapid development of the computing ability of computer and computational chemistry, theoretical computation has become an important way for predicting and studying the structures and characteristics of novel clusters. In recent years, the structure and properties of a novel cluster has become an important research field of the experimental chemist and theoretical chemists. The isolobal analogy,proposed by Hoffmann in 1981, has promoted the development of cluster chemistry since then. This thesis focuses on the isolobal analogies between BO, BS, CN, Au and H atom using density functional theory and *ab initio* methods on the geometrical structure, electronic structures, bonding characteristics, thermodynamic stabilities and spectrum characteristics of the boron gold clusters, boron boronyl clusters and gold boronyl clusters. We aim to provide the basis for the experimental synthesis of new materials and for the expansion of boron chemistry.

# 1. On the Analogy of B-BO and B-Au Chemical Bonding in B<sub>11</sub>O and B<sub>10</sub>Au Clusters

We have presented a DFT and *ab initio* theory investigation on planar nona- and deca-coordinate  $M@B_9^{0'2^-}$  and  $M@B_{10}^-$  (M=Ag, Au)molecul in this work. These model clusters are  $\sigma + \pi$  double aromatic in nature. Similar to the well- known wheel-shaped  $D_{6h} B_6 C^{2^-}$  and  $D_{7h} B_7 C^-$ , these high symmetry structures are local minima on the potential energy surfaces and need to be chemically modified to further stabilize them. Their unique geometrical and bonding characteristics make them interesting enough to be studied further both theoretically and experimentally.

In conclusion, we report a combined photoelectron spectroscopy and density functional theory study on  $B_{11}O$  and  $B_{10}Au$  clusters, which give similar PES spectra. DFT calculations show that  $B_{11}O$  and  $B_{10}Au$  possess similar  $C_1$  (<sup>1</sup>A) structures, which are based on the quasiplanar B10 unit with BO and Au bonded to the same peripheral corner site.  $B_{11}O$  and  $B_{10}Au$  are

thus valent isoelectronic, consistent with their similar PES spectra. The B-BO and B-Au bonding are shown to be highly covalent, analogous to the B-H bonding in  $B_{10}$ H. A highly symmetric  $D_{10h}$  ( ${}^{1}A_{1g}$ ) molecular wheel is located as a minimum for  $B_{10}$ Au<sup>-</sup>, 45 kcal/mol above the ground state.

# 2. B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub> and C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>(n=5-12):Cage-like boron oxide clusters analogous to closo-B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub> and C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>

 $B_n(BO)_n^{2-}, CB_{n-1}(BO)_n$  and  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$  clusters have been predi -cted at the DFT level .The boronyl analogues of the closo-species  $B_nH_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}H_n^-$  and  $C_2B_{n-2}H_n$  well supporting the BO/H isolobal analogy in small boronrich boron oxide clusters. These cage-like structures have both negative NICS and  $\chi$  values prove to be 3D aromatic.  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  neutral molecules possess considerably high IPs (above12.0 eV) and  $CB_{n-1}H_n^-$  monoanions have very high VDEs (above 6.6 eV). The characteristic B=O stretching vibrational frequencies at about 2000cm<sup>-1</sup> can be used to identify these clusters in future IR measurements. We anticipate that, similar to its CN counterpart, the BO group may be incorporated in a wide range of inorganic and organic compounds in the near future to open the area of boronyl chemistry.

# 3. Covalent bonding in Au(XY)<sub>2</sub> (XY=BO and BS)

we reported an *ab initio* study on the Au(I) complexes: Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Their geometric structures are linear, and the ligands are coordinated terminally via boron to the metal center, which are similar to their valent isoelectronic complex Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. The natural charges of Au in Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> are negative, indicating that Au(I) centers serve as weak electron acceptors in these complexes. The calculated Wiberg bond orders, covalent component percentages, and ELF bifurcation values of Au-B bonds appear to be higher than that of Au-C bond, strongly suggesting that the Au-B bonds in Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> possess stronger covalent bond characters than Au-C bonding in Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. It is interesting that the Au-B and Au-C covalent bonds originate mainly from the Au s-p hybridization and the

IV

Au s-d hybridization only play a secondary role so that the Au-B and Au-C bonds have some multiple-bond character in  $Au(CN)_2^-$ ,  $Au(BO)_2^-$  and  $Au(BS)_2^-$ .

**Key words:** boron boronyl clusters; density functional theory; Geometrical structures; Electronic structures; Isolobal analogy;

# 第一章 前言

#### 1.1 团簇

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成相对稳定的微观或亚微观聚集体<sup>[1]</sup>。团簇的空间尺度是几埃至几百埃的范围,是介于原子、分子与宏观固体间而存在的物质结构新层次,是各种物质由原子、分子向大块物质转变的过渡状态<sup>[2,3]</sup>。

在团簇研究中最根本的问题是解决多粒子体系中微粒间的相互作用及能量的计 算问题。团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,涉及到诸如催化、燃烧、晶体 生长、成核和凝固、相变、溶胶、薄膜形成和溅射等许多物质运动过程和现象,是 处于多学科交叉的范畴。团簇研究与原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面 科学、材料科学等学科的概念及方法交织在一起,并正在发展成为一门介于原子分 子物理和固体物理之间的新型学科。

Cotton 在 1966 年首次提出团簇(cluster)的概念<sup>[4]</sup>。20 世纪 50 年代, Becker 和 Bier 等首次用超声喷注加冷凝的方法制得 Ar 和 He 原子团簇<sup>[5]</sup>。后来科学家们利用质谱 技术和射流的方法探测到 CO<sub>2</sub> 团簇<sup>[6]</sup>, Leleyter 和 Joyes 在溅射的研究过程中发现了 各种带电团簇<sup>[7]</sup>。Kroto 和 Rice 在 1985 年利用时间飞行质谱方法轰击石墨蒸汽时发 现了足球状高碳团簇 C<sub>60</sub><sup>[8]</sup>,并在 1996 年诺贝尔化学奖。Huffman 和 Kratshmer 在 1990 年利用碳极电弧放电法制备出大量的 C<sub>60</sub>,并证明 C<sub>60</sub>具有正二十面体群对称性 <sup>[9]</sup>。Haddond 等 1991 年在发现碱金属掺杂的 C<sub>60</sub>具有超导性<sup>[10]</sup>。与此同时 lijima 又发 现了碳纳米管<sup>[11]</sup>。这些非常重要的发现,丰富了团簇化学的内容,同时从理论和实 验两方面对团簇研究引起了科学家们的高度重视,近年来团簇研究也由简单体系向 复杂体系过渡,由基础研究向应用和开发方面拓展<sup>[12]</sup>。

#### 1.2 裸硼团簇研究概况

硼在周期表中与碳紧邻,属于典型的缺电子体系(2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>),具有独特的立体化学 和丰富的材料化学。共价性,缺电子性以及多面体性是硼原子成键的三大特征。硼 原子与碳原子一样,无论采取 sp<sup>2</sup>或 sp<sup>3</sup>杂化,都取决于其配位数。与硅原子一样, 硼原子不能形成多重键,而易于形成聚合体。硼单质至少具有五种含 B<sub>12</sub>二十面体结 构单元的同素异构体,其晶体结构多数是三维笼状结构。由于硼成键特征的多样性, 受到化学界的关注程度仅次于碳化学<sup>[13-18]</sup>。Anderson 等人在 1987 年对硼簇元素进行

了一系列实验研究<sup>[19-22]</sup>,从此硼簇元素的研究成为化学家们追逐的焦点。La Placa 等 在 1992 年对裸硼团簇 B<sub>2</sub> 到 B<sub>52</sub> 进行了一系列的实验研究,期望获得硼氮团簇<sup>[23]</sup>。 在 1994-1995 年期间 Boustani 和 Ihsan 分别对 B<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=2-14) <sup>[24]</sup>和 B<sub>n</sub>(n=2-14) <sup>[25]</sup>进行了 研究,结果都证明了大多数硼原子团簇结构是平面或准平面构型。后来王来生研究 小组通过实验和理论相结合的方法对硼团簇 B<sub>3</sub> 到 B<sub>20</sub> 进行了研究,同样也证实该系 列团簇是平面或准平面结构<sup>[26-33]</sup>。由于硼团簇在制造陶瓷、掺杂工艺、冶金工业以 及在化学成键模型方面有重要的作用,所以对硼团簇的研究成为了化学研究中非常 活跃的领域之一。

#### 1.3 硼烷与碳硼烷研究现状

硼烷(boron hydride)是硼与氢组成的化合物的总称,因其物理性质类似于烷烃,故称之为硼烷。碳硼烷(carborane)是由硼和碳形成的原子簇化合物。硼烷和碳硼烷具有相同的分子结构,依据其成键形式主要分为封闭型(closo-)、鸟巢型(nido-)和蛛网型(arachno-)三大类。硼烷中最常见的化学键有五种类型,其中包括氢桥键,硼桥键和封闭型硼键的三种缺电子的三中心二电子键和两种一般的化学键:硼氢键 B-H、硼硼键 B-B。在硼烷中每个硼原子都采取 sp<sup>3</sup>杂化,4个杂化轨道中有3个单电子轨道和一个空轨道。上方氢原子有1个电子的1s轨道与两个硼原子共含1个电子的两个 sp<sup>3</sup>杂化轨道三者互相成键,这种键称为三中心二电子键,由于其结构形式好像一座桥,故称为氢桥键。中性硼烷一般可分为  $B_nH_{n+4}$ 和  $B_nH_{n+6}$ 两大类。阴离子硼烷结构主要有  $B_nH_n^{2-}$ 类,为完整的硼原子多面体封闭型结构,成键类似于中性硼烷分子,如  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ;由中性硼烷通过脱质子或与氢原子加成得到的阴离子,如  $BH_4$ ;由连接的氢化硼单元衍生得到的阴离子,如  $B_{18}H_{21}$ 。 $C_{2}B_{10}H_{12}$ 作为碳硼烷的一个特殊例子,其结构是极其稳定的正二十面体封闭型碳硼烷<sup>[34]</sup>,其在耐热聚合物与医学应用上均有广泛的应用。

自从 20 世纪初期, A. Stock 等<sup>[35-37]</sup>对硼烷进行的研究之后, 硼烷的结构、性质 及合成己经成为化学界一项重要的研究课题。科学家对硼烷研究主要分为三种: 一 种是硼原子的数目小于氢原子的数目; 一种是硼原子的数目等于氢原子的数目; 另 一种是硼原子的数目大于氢原子的数目。20 世纪初到中期 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>、B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 及 B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> 等<sup>[38-42]</sup>氢原子数多于硼原子数的含硼二元分子被大量合成。20 世纪中叶到 六十年代初期 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>(n=6-12)<sup>[43-46]</sup>系列硼原子数目等于氢原子数目的硼烷阴离子团簇 被证实存在。Dunbar 等<sup>[47]</sup>在 1968 年首次通过电离 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>产生 B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>、B<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>、B<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>、 B<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>及 B<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>等系列硼氢二元团簇, 从此富硼的硼氢二元团簇成为化学界研究的焦 点。Hoffmann 在 1982 年提出的等瓣相似性(isolobal analogy)理论<sup>[48]</sup>也对硼烷化学的 发展起到了重要作用。到此,硼烷化学已经发展成为一个有众多分支的研究领域, 有关硼氢化物的研究工作也相继在文献中报道。1989 年 Ruscic 等证实了  $B_2H_4^+$ 、  $B_2H_3^+$ 、 $B_2H_2^+$ 阳离子以及  $B_2H_5^{+/-}$ 离子的存在<sup>[49]</sup>。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  $B_5H_8^-$ 的存在<sup>[50]</sup>。1999 年 Larry 等用理论方法对  $B_2H_n^+$ 离子的几何与电子结构进行研究<sup>[51]</sup>。2008 年 Ohishi 等对  $B_{12}H_n^+$ (n=0-12)团簇进行研 究<sup>[52]</sup>,实验结果表明当 n=0-5 时  $B_{12}H_n^+$ 阳离子倾向于形成平面结构;当 n=6-12 时  $B_{12}H_n^+$ 阳离子则更倾向于形成二十面体笼状结构。2009 年,Olson 和 Boldyrev 采用 从头计算的方法确定了  $B_3H_y(y=4-7)^{[53]}$ 中性及阴离子结构的全局极小结构,并采用 AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序对其成键特征进行分析。2011 年 Olson 和 Boldyrev 又对  $B_4H_4$ 、 $B_4H_5$ 中性和  $B_4H_5$ ·阴离子团簇的结构和性质进行了研 究<sup>[54,55]</sup>。

值得特别关注的是王来生与 Boldyrev 课题组合作对 B<sub>7</sub>X<sub>2</sub> (X=Au,H)<sup>[56]</sup>团簇的结构和成键性质从理论和实验两方面进行研究,结果发现 B<sub>7</sub>H<sub>2</sub>·阴离子是完美平面结构。随后,人们对 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-11)<sup>[57]</sup>系列富硼二元团簇也进行了研究,结果表明 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-3) 团簇也是完美平面结构。近来,我们课题组在 B<sub>16</sub><sup>[58]</sup>裸硼团簇的基础上,采用从头算法对π芳香性体系 B<sub>16</sub>H<sub>6</sub> 团簇的结构、成键特性及双体相互作用进行了研究<sup>[59]</sup>。值得关注的是,2009 年 Szwacki 等在对具有 C<sub>3v</sub> 对称性 B<sub>12</sub> 团簇的六个角硼位 置进行氢化研究时发现具有 D<sub>3h</sub> 对称性的完美平面结构 B<sub>12</sub>H<sub>6</sub>,并将其称之为 borozene<sup>[60]</sup>。它的提出立即引起科研工作者的广泛关注<sup>[61,62]</sup>,人们认为 borozene 可 以作为结构单元来形成更大的纳米尺寸的团簇如 B<sub>60</sub>H<sub>12</sub>、B<sub>228</sub>H<sub>24</sub>和硼富勒烯等。由 于富硼的二元硼氢团簇成键特殊,研究该系列硼氢团簇对进一步理解含硼化合物的 化学成键会有所帮助,对更深入的研究中等尺寸硼氢团簇也会有所启发。

目前,对硼原子数小于或等于氢原子数的硼氢二元团簇已有较多的研究和报道, 但是对于硼原子数大于氢原子数的富硼硼氢二元团簇却研究较少,所以从实验和理 论上研究这些团簇都具有极其重要的意义。

### 1.4 硼氧和硼金团簇的研究现状

硼与氧结合形成硼氧二元团簇,形成的硼氧化物稳定性高,其结构和性质的探 索一直是科研工作者关注的重点,应用前景广泛<sup>[63-65]</sup>,因此硼被称为亲氧元素。但 是硼氧化物的结构复杂多变,因此确定其几何和电子结构一直是化学上的难题,不 仅其体相结构难以确定,即使在气相,目前可以完全确定结构的硼氧化物团簇也只

有线性的 BO<sup>[66-68]</sup>、BO<sub>2</sub><sup>[69,70]</sup>和 B<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[71]</sup>及 V-形的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[72]</sup>等少数几个分子。科研工作 者对这些小分子的研究主要采用质谱<sup>[73-77]</sup>、微波光谱<sup>[78]</sup>、红外光谱<sup>[79,80]</sup>、电子光谱 [81-89]、光电子能谱[90,91]等技术,并使用理论方法从分子的基态几何结构、电子结构、 振动频率、键能、电子亲和能以及激发态的性质等几方面做了相关研究。随着计算 方法发展和计算机计算能力的飞速提高,人们开始借助量子理论对硼氧化物的结构 和性质进行探讨,一方面验证实验结果,使人们对硼氧团簇有进一步的理论认识; 另一方面预测新的结构和性质,为硼氧团簇的发展和将来的实验提供依据。起初对 硼氧团簇的研究主要集中于硼原子数不超过三<sup>[92-107]</sup>。1993 年, Nemukhin 等采用从 头计算法对 B2O、B2O2、B2O3 等结构和频率做了详细报道,并与前人的计算结果和 实验数据进行了对比,在此基础上还着重对这些小分子的自然键轨道(NBO)进行分析 了,同时对 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>分子结构进行了首次报道<sup>[108]</sup>。2005 年,我们所在的 S D Li 研究课 题组首次在密度泛函 (Density Functional Theory, DFT) 理论水平上提出碳的硼羰基 化合物(Carbon Boronyls)的概念<sup>[109]</sup>,进一步证实了-BO 键的稳定性,并将其命名为 硼羰基(Boronyl),为硼氧团簇的研究开辟了新领域。随后在 2007 年, Drummond 等采用平面波周期性密度泛函和分子动理力学技术对 BxOv (x=1-7, y=1-3)硼氧团簇 的气态和固态结构做了详细研究<sup>[110]</sup>。2009年, Nguyend 等采用分子耦合簇 CCSD(T) 方法预测了阴离子 BxOv (x=1-4, y=0-3)硼氧团簇的电子结构、生成焓、绝热电子亲和 垂直电子剥离能等热力学性质[111]。近年来,我们课题小组和王来生教授合作采用理 论计算与光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)分别对一些小的富硼二元硼氧 团簇 BO<sup>0/-</sup>、BO2<sup>0/-</sup>、B<sub>3</sub>O2<sup>0/-</sup>、B<sub>4</sub>O3<sup>0/-</sup>、B<sub>4</sub>O2<sup>0/-/2</sup>、B<sub>5</sub>O3<sup>-</sup>和 B<sub>6</sub>O3<sup>-[112-114]</sup>等进行了系统研 究,并根据等瓣相似性(isolobal analogy)原理提出 BO 基团与 H 原子的化学行为相似 性,从而拓宽了人们对硼氧团簇的认识,并对其研究提供了新的设计思路。2009年, 我们课题组采用密度泛函理论和从头计算方法相结合的方法对硼氢团簇 BH4的类似 物 B(BO)4 团簇的几何和电子结构做出探讨,结果发现 B(BO)4 团簇与硼氢团簇 BH-一样也是完美正四面体结构[115]。与硼氧团簇相比较,人们对硼金团簇的报道比较少。 早在 1981 年, Lauher 等人在实验中发现了金膦团簇(AuPRa)和 H 原子有相似的化学 行为,引起了科研工作者的关注<sup>[116-118]</sup>。基于 H/AuPR<sub>3</sub> 的相似性,实验室陆续合成一 些高配位化合物,如  $C(AuPPh_3)_6^{2+}$ 、 $C(AuPPh_3)_5^+$ 等,这些盐通过进一步反应能够得 到稳定的化合物。2004年,王来生课题组对一系列硅-金化合物进行了研究[119-121], 结论指出不含膦配体的裸金原子与氢原子有类似的化学行为。2006年,王来生课题 组采用理论和实验相结合的方法对硼金团簇 B<sub>7</sub>Au<sub>2</sub><sup>0-[122]</sup> 进行研究,同年王来生课题

组对封闭型硼金团簇 B<sub>x</sub>Au<sup>2-</sup> (x=5-12)<sup>[123]</sup>进行了理论研究。2010 年,我们课题组又与 王来生课题组合作从理论和实验两方面对 B<sub>10</sub>H 的类似物 B<sub>11</sub>(BO)<sup>-</sup>和 B<sub>11</sub>Au<sup>-</sup>阴离子团 簇进行了研究,进一步证明了 BO 基团与 H 和 Au 原子的化学行为相似性<sup>[124]</sup>。2011 年,基于 BO/H 的等瓣相似性我们课题组在密度泛函理论水平上对笼状 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub> 的类似物 B<sub>n</sub>(BO)<sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>(BO)<sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>(n=5-12)进行了理 论研究,计算结果这些笼状化合物都具有三重芳香性<sup>[125]</sup>。最近,我们课题组对 Au(BO)<sup>2-</sup>等系列工作做了系统的理论研究。对硼氧和硼金团簇的研究不但能够使人们 更清楚的了解这些团簇的几何结构、电子结构、分子轨道和热力学性质,而且能使 人们明白 BO 基团与 H 和 Au 原子的化学行为相似性,为硼氧和硼金团簇的结构设计 提供新的思路。

1.5 本论文的研究思路及主要研究内容

随着计算机计算能力的提高和量子化学计算方法的发展,理论计算已成为预测 和研究新型团簇结构和性质的重要手段。近年来,新型团簇的结构与性质已经成为 实验化学家与理论化学家的一个重要研究方向。特别是等瓣相似性(Isolobal Analogy) 理论的极大地推动了原子簇化学的发展。目前对硼金团簇、硼的硼羰基团簇、金的 硼羰基团簇的结构、成键特征及性质等方面的研究已经广泛展开,但其结构规则和 性质变化规律尚不清楚。因此对硼金团簇和硼羰基团簇的研究对硼团簇发展具有重 要意义。

本论文在 BO/BS/CN/Au/H 等瓣相似性及等价电子原理的基础上,采用密度泛函 理论、从头算方法和一些实验结果,对系列硼金团簇,硼的硼羰基团簇、金的硼羰 基团簇的几何结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究。这些 研究为实验合成新型材料提供了依据,为丰富硼化学研究做出贡献。主要研究内容 及结论如下:

第一章主要介绍团簇的相关知识及以裸硼团簇、硼烷团簇、硼氧团簇、硼金团簇 为代表的含硼团簇的研究现状。

第二章介绍本论文所采用计算方法的理论基础。

第三章是对  $B_{11}O^{-}$ 、  $B_{10}Au^{-}$ 和  $B_{10}H^{-}$ 结构及性质的研究。主要包括两大部分内容: —是对平面轮状  $M@B_{9}^{0/2-}$ 和  $M@B_{10}^{-}$  (M=Ag, Au)进行理论研究,并与平面轮状  $D_{6h}$   $B_{6}C^{2-}$ 和  $D_{7h}B_{7}C^{-}$ 进行了对比。结果表明,平面轮状  $M@B_{9}^{2-}$ 和  $M@B_{10}^{-}$  (M=Ag, Au) 与平面轮状  $D_{6h} B_{6}C^{2-}$ 和  $D_{7h} B_{7}C^{-}$ 一样具有  $\sigma + \pi$ 双重芳香性。因为高对称性 Au  $@B_{10}$ <sup>-</sup>只是势能面上的局部极小点,因此可能需要化学修饰来稳定它们。二是在 BO/Au/H 原子的等瓣相似性基础上,采用光电子能谱(PES)和 DFT-B3LYP 方法在 B<sub>10</sub> 单元的基础上对 B<sub>11</sub>O,B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>H 团簇从实验和理论两方面进行了研究。研究表 明,实验和理论结果相吻合,具有 C<sub>1</sub> 对称性和 <sup>1</sup>A 电子态的 B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇最 稳 定,且几何结构相似,进一步证明了 BO/Au 相似性。自然振动理论(NRT)分析证明 B-BO、B-Au 有较强的共价作用。与高对称性的轮状 D<sub>10h</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> 结果比较 C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>其能量比 D<sub>10h</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> 低 45 kcal/mol。

第四章是基于 BO/H 的等瓣相似性在密度泛函理论水平上对笼状 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>的类似物 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>、CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>(n=5-12)进行了理论研究。计算结果显示这些笼状化合物的核独立位移(NICS) 和 磁化率(χ)均为负值, 充分证明这些笼状化合物都具有三重芳香性。B=O 的伸缩振动频率在 2000cm<sup>-1</sup>, 为将来的红外检测提供依据。

第五章是基于密度泛函理论和从头算理论,我们对 Au(CN)2<sup>-</sup>, Au(BO)2<sup>-</sup>和 Au(BS)2<sup>-</sup>进行了理论研究。结果表明,Au(BO)2<sup>-</sup>和 Au(BS)2<sup>-</sup>与 Au(CN)2<sup>-</sup>相似都是以 Au 原子为配位中心的线性结构。自然轨道分析表明 Au(BS)2<sup>-</sup>与 Au(CN)2<sup>-</sup>中的 Au 原 子均带负电荷。通过 WIB 键级,共价成分百分比和 ELF 分析发现 Au(BO)2<sup>-</sup>与 Au(BS)2<sup>-</sup>中 Au-B 键的共价能力明显高于 Au(CN)2<sup>-</sup>中 Au-C 键的共价能力。在研究过程中,我 们还有一个重要发现,Au 的 s-p 杂化是形成 Au-B 和 Au-C 共价键主要来源,而不是 Au 的 s-d<sub>2</sub>2杂化轨道。并且发现 Au(BO)2<sup>-</sup>, Au(BS)2<sup>-</sup>和 Au(CN)2<sup>-</sup>中有部分三重键的 特性存在于 Au-B 和 Au-C 键中。

第六章是对本论文研究内容进行总结,并展望下一步研究工作。

# 第二章 理论基础和计算方法

1926年奧地利物理学家薛定谔提出了薛定谔方程,标志着量子力学波动力学的 诞生。随着各种理论方法的逐步完善和计算机计算能力的提高,量子力学方法已经 成为研究团簇结构和性质的主要手段。在团簇研究中最根本的问题是解决多粒子体 系中微粒间的相互作用及能量的计算问题。量子化学是解决这些问题的重要手段。 量子化学是运用量子力学原理,研究原子、分子以及晶体的稳定构型、电子结构、 化学键性质、化学反应、分子间相互作用力、波谱、各种光谱、电子能谱的理论。 目前,这门学科已经与化学各分支学科、生物、物理、计算数学等相互渗透,不仅 应用于无机化合物、有机化合物、生物大分子和功能材料领域,而且在地球和天体 化学的研究中也成为强有力的理论工具。

### 2.1 薛定谔方程

薛定谔方程是量子化学计算的理论基础,其是在描述原子、分子中电子运动规律的实验事实的基础上建立起来的。它是用来描述微观粒子运动规律的一个基本方程 [126-130]。

薛定谔方程作为描写微观体系运动的最基本方程,其表达式为

# $\hat{H}\Psi = E\Psi$

式中, Ĥ 为哈密顿(Hamilton)算符, 是一个对应于体系能量的微分算符; E 表示体系 处于定态 Ψ 下的能量本征值。Ψ 是描述体系定态的状态波函数, 是微观体系位置坐 标和自旋坐标的函数。所谓定态是指概率密度 μ² 不随时间变化。波函数须满足单值 和连续, 对于束缚态是平方可积的, 满足这些条件的波函数才是品优的。波函数中 蕴藏的深刻含义, 到目前为止还没有被人们全部理解。

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

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

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

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

对一个n粒子体系,哈密顿算符应包含全部原子核和全部电子的势能、动能项, 其表达式为:

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

上式中 p、q 指不同的原子核, i、j 指示电子, m<sub>i</sub>为第 i 个电子的质量, M<sub>p</sub>为第 p 个 原子核的质量。式中一共有五项, 第一项代表核的动能, 第二项代表电子的动能, 第三项代表核对电子的吸引能, 第四项代表电子的互斥能, 最后一项代表核间的排 斥能。采用原子单位(a.u.)后, 分子总哈密顿简化为:

$$\hat{H} = -\sum_{p} \frac{1}{2M_{p}} \nabla_{p}^{2} - \sum_{i} \frac{1}{2m} \nabla_{i}^{2} - \sum_{p,i} \frac{Z_{p}}{r_{p,i}} + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p < q} \frac{Z_{p} Z_{q}}{R_{pq}}$$

上式中,p、q 代表原子核,i、j 代表电子; ▽p 和▽i 分别代表原子核和电子的 Laplace 算符,Z 代表核电荷数,R<sub>pq</sub> 代表原子核 p 和原子核 q 之间的距离,r<sub>ij</sub>代 表电子 i 与电子 j 之间的距离,r<sub>pi</sub>代表原子核 p 与电子 i 之间的距离,m<sub>p</sub>指示核 的质量。该方程的求解过程相当困难,目前只是对几个简单体系得到方程精确解, 如氢原子和类氢离子体系。多电子体系需要近似方法才能得到求解。所以量子化学 几十年来的大量工作是建立各种近似模型从而求出薛定谔方程的近似解。

### 2.2 量子化学计算的三个基本近似

建立在不同模型基础上的所有量子化学计算都要遵从以下三点近似:1.非相对论 近似:2.定核近似,即波恩-奥本海默近似;3.轨道近似,又称单电子近似。

第一个基本近似就是忽略相对论效应。电子在原子核附近运动但是又不被核所 俘获,表明电子必定保持着高速的运动速度。根据相对论,此时电子所谓质量不是 一个常数,而非相对论近似则把电子的质量视为其静止质量,是问题简化。

第二点基本近似是波恩—奥本海默近似(简记为 B-O 近似)。由于原子核的质量

是电子质量的 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> 倍,因而造成运动速度的差别在若干个数量级之上。因此在原 子的热运动中,当核的位置发生微小变化时,电子能迅速调整自己的运动状态使之 与变化后的库仑场相适应。基于此,波恩和奥本海默建议分子中电子和原子核的运 动相对独立。

第三个基本近似是轨道近似也叫单电子近似。该近似是将电子间的库仑作用平 均化,每个电子均视为在核库仑场与其它电子对该电子用作的平均势相叠加而成的 势场中运动,从而单个电子的运动特性只取决于其它电子的平均密度分布。轨道近 似的结果,将原来需要求解含 N 个电子旋轨坐标的体系总波函数的问题拆分为求 N 个单电子波函数的问题,使分子波函数以一种合理、简洁的近似表达形式给出,求 解方程的自变量数目大幅度约减,使其求解难度大为降低。与前两个近似相结合, 使量子力学求解分子问题的主要障碍在原则上得以克服。

## 2.3 分子轨道理论

随着近代的量子力学(quantum mechanics)的建立,近代形成了两种量子化学 理论,即:价键理论(valence bond theory)简称 VB(又叫作电子配对法)和分子轨 道理论(molecular orbital theory)简称 MO。价键理论强调了电子对键和成键电子的 离域,有了明确的键的概念,也成功的给出了一些键的性质以及分子结构的直观图 像。但是它在解释  $H_2^+$ 氢分子离子的单电子键的存在以及氧分子等有顺磁性或者大  $\pi$ 键的某些分子结构时遇到困难。而分子轨道理论可以完美的对其进行解释。

洪特(Hund)和密里根(R.S Mulliken)等人提出了新的量子化学理论,即是分子轨道理论。它是人们利用量子力学处理氢分子离子而发展起来的。

从氢分子离子的形成可以得出分子轨道理论是着眼于整个分子,把分子作为一个整体来考虑。分子当中的电子是在多个原子核以及电子的综合势场中运动。因此 没有明确的"键"的概念。分子轨道理论原理如下:

1.分子当中的电子在遍及整个分子范围内运动,每一个电子的运动状态都可以用
一个分子波函数Ψ来描述。|Ψ|<sup>2</sup>表示了电子在空间各处出现的几率密度。

2.分子轨道可以通过相应的原子轨道线性组合而成。有几个原子轨道相组合,就 形成几个分子轨道。在组合产生的分子轨道中,能量低于原子轨道的称为成键轨道; 高于原子轨道的称为反键轨道。

3.分子轨道在组成分子轨道时候,必须满足下面三条原则才能有效的组成分子轨

道。

(1) 对称性匹配原子轨道:两个原子轨道的对称性匹配时,它们才能够组成分 子轨道。将两个原子轨道的角度分布图进行两种对称性操作,即旋转和反映操 作,旋转是绕键轴(以x轴为键轴)旋转180度,反映是包含键轴的某一个平 面(xy或者 xz)进行反映,即是照镜子。若操作以后它们的空间位置,形状 以及波瓣符号均没有发生改变,称为旋转或者反映操作对称,若有改变称为反 对称。

(2)能量近似原则:当参与组成分子轨道的原子轨道之间能量相差不是太大时, 才能有效的组成分子轨道。原子轨道之间的能量相差越小,组成的分子轨道成 键能力越强,称为"能量近似原子轨道"。

(3)最大重叠原子:原子轨道发生重叠时,在可能的范围内重叠程度越大,形成的成键轨道能量下降就越多,成键效果就越强。

4.当形成了分子时,原来处于分子的各个原子轨道上的电子将按照泡利不相容原理,能量最低原理,洪特规则这三个原则进入分子轨道。这点和电子填充原子轨道规则完全相同。

2.4 从头算方法

从头算方法是基于分子轨道理论在物理模型上的三个基本近似: 1.非相对论近 似: 2.定核近似: 3.单电子近似,用自洽场(SCF)方法求解HFR 方程,得到分子或其 它体系的分子轨道、轨道能和波函数,进而获得体系的平衡几何构型、电荷密度分 布、偶极矩、振动频率及势能面等性质。

在从头算方法中,只利用原子序数 Z、普朗克常量 h、电子的质量 m<sub>e</sub>和电量 e 这四个基本物理常数,而不借助于任何经验参数,故从头算方法也被称为从第一性 原理出发。第一性原理,在非相对论情况下就是薛定谔方程,在相对论情况下就是 Dirac 方程。用从头算方法可以对分子结构进行最准确和精确的描写,可以描写分子 的各种性质,预测其反应性能。使用从头算方法,可以很好地改进计算结果,逐步 逼近实验结果,直到达到化学精度。化学精度的含义是:键长误差在正负 0.02 Å, 键角的正负误差为 2 度,键能的误差为正负 2 kcal/mol。

但由于其要处理所有的核和电子,是一个非常复杂的多参考态问题,另外,化 学能量仅仅是总能量的很小一部分,约1%或着更小,因此要得到化学上准确的结果

需要得到十分精确的体系能量,计算成本相当高。

随着计算机计算功能的日益强大,这种情况在逐步得到改善,对于较小的体系, 已经可以进行十分准确的计算了。在实际应用中,从头算方法需要计算大量的电子 相互作用积分,因此,都严格要求计算机的计算速度。目前,只有含较少的原子核 与电子的分子才可以应用从头算方法。在实际计算过程中,我们的研究体系所包含 的原子数目相对较少,所以从头算法得到了广泛应用。

#### 2.5 电子相关

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

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

#### 2.6 组态相互作用理论

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

从一组完全的单电子基函数 (*v<sub>k</sub>*(*x*)) 出发,可以形成一个完全的行列式函数集合 (*o<sub>k</sub>*),任何多电子波函数都可以用它来展开。

$$\Phi_{k} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \det \{ \Psi_{k_{1}}(x_{1}) \Psi_{k_{2}}(x_{2}) \cdots \Psi_{k_{N}}(x_{N}) \}$$

通常将 {m<sub>k</sub>(x)}称为轨道空间, {o<sub>k</sub>}称为组态空间。

在此方法中,将多电子波函数近似展开为有限个行列式波函数的线性组合

$$\Psi = \sum_{s=0}^{M} c_s \Phi_s$$

按变分法确定系数 *c*<sub>s</sub>, 若 {•,} 为正交归一集合, 使体系能量取得较小值。得到本征值 方程

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{c}\mathbf{E} \qquad c_p^H c_q = \delta_{pq}$$

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

HF 方法对于平衡构型的闭壳层组态分子是相当好的近似,然而当体系中存在几 个组态近乎简并时,HF 方法完全失效,这就是非动态相关效应,也称一级组态相互 作用。处理这种效应最有效的方法是多组态自治场方法(MCSCF)。在前面介绍的 CI 方法中, •,是预先确定的,通过变分法求线性展开系数 *cs*。在 HF 方法中,只取 CI 展开式的第一项,而让•。中的分子轨道变分使总能量取最小值。而 MCSCF 方法<sup>[142-145]</sup> 是将这两种方法结合起来,不但对行列式展开系数变分,还要对组成轨道进行优化。

## 2.7 微扰理论

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

MBPT)<sup>[146-149]</sup>。

Hamilton 量分为精确可解部分和微扰部分

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

按 $\lambda$ 展开 Hamilon 量,能量和波函数分别为:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda \hat{\mathbf{V}}$$
  $E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 \cdots$   $\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 \cdots$   
把  $\lambda$  幂次相同的项合并在一起,得到一系列式子:  
 $\hat{\mathbf{H}}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ 

 $\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{0}\Psi_{1} + \hat{\mathbf{V}}\Psi_{0} &= E_{0}\Psi_{1} + E_{1}\Psi_{0} \quad E_{1} = \int \Psi_{0}\hat{\mathbf{V}}\Psi_{0}d\tau \\ \hat{\mathbf{H}}_{0}\Psi_{2} + \hat{\mathbf{V}}\Psi_{1} &= E_{0}\Psi_{2} + E_{1}\Psi_{1} + E_{2}\Psi_{0} \quad E_{2} = \int \Psi_{0}\hat{\mathbf{V}}\Psi_{1}d\tau \end{aligned}$ 

依次分别是零级方程,一级方程和二级方程。

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

$$\Psi_{1} = \sum_{ia} a_{i}^{a} \Psi_{i}^{a} + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \cdots$$

而对于能量的微扰校正为:

$$E_{HF} = E_0 + E_1 = \int \Psi_0 \hat{\mathbf{H}}_0 \Psi_0 d\tau + \int \Psi_0 \hat{\mathbf{V}} \Psi_0 d\tau$$
$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 = E_{HF} + \int \Psi_0 \hat{\mathbf{V}} \Psi_1 d\tau = E_{HF} - \sum_{i>j,a>b} \frac{\left[\int \Psi_0 \hat{\mathbf{V}} \Psi_{ij}^{ab} d\tau\right]^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_a - \varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

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

MP 微扰理论在各个阶次—MP2, MP3, MP4, MP5, MP6 都是大小一致的, 但

万方数据

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

### 2.8 耦合簇理论

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

比如, CISD 的波函数为:  $\Psi_{CISD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0$ 展开此波函数是线性地包含了单激发态和双激发态,但是耦合簇理论是用指数的方 法得到的单激发态和双激发态,这样就得到了所有可能的作用比较大的二级激发一 下的可能行列式。

耦合簇的方程也是一组变分方程:

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

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

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

总之,相关能对精确的从头算是必须的。计算它最直接的方法是组态相互作用 方法,但是 MP2 是最常用和实用的方法。目前,最精确的计算方法是耦合簇方法。

#### 2.9 密度泛函理论

密度泛函理论也是基于完全的薛定谔方程,是通过电子密度来研究体系性质的 理论。20世纪 60年代开始,Kohn等<sup>[49]</sup>提出了一系列定理,证明从电子密度得到体 系的基态能量是可以的,从而奠定了密度泛函理论的基础。到上世纪 90年代,随着 其泛函的发展,对化学结构的预测可以达到很高的精度,但是至今也无法找到一种 系统的方法,象从头算方法那样系统地改进到化学精度。这主要是因为在密度泛函 理论中有一项是交换相关泛函,它必须先猜测一个含参数的公式,再用小分子体系 去拟合其中的参数。在这一方面,它具有经验性。

用密度泛函理论可以描写化学体系的结构、性质、能量和反应性能。由于其计 算成本较低,可以计算较大的体系,是现在计算化学研究方法的主力。特别是对含 过渡金属的体系,从头算要达到比较准确的结果是非常困难的,主要是使用密度泛 函理论。但是当密度泛函理论出现不确定性,而又没有实验结果时,从头算方法是 唯一的仲裁者。

#### 2.10 等瓣相似性

在 1981 年等瓣相似原理由 R.Hoffmann 在他的 Nobel 奖演讲中首次提出<sup>[50]</sup>。等瓣 相似(isolobal analogy)是指分子碎片所具有的前线轨道在数目、对称性、能量、形状 及所含电子数上的相似性,如 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>和 CH 是构成有机化合物的基本分子碎片, 而 ML<sub>n</sub> (M 为金属,L 为配体,n 为配体数)是构成金属簇合物的基本分子碎片。 R.Hoffmann 及其同事运用推广的休克分子轨道法(EHMO)获得大量有关 ML<sub>n</sub>碎片的 分子轨道信息,研究发现虽然有机碎片 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>和 CH 与无机碎片 ML<sub>n</sub>是迥然不 同的两类碎片,但它们的前线轨道即最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(HUMO)的 分子轨道信息具有相似性。Hoffmann 把有相似前线轨道的碎片分别称为等瓣碎片 (isolobal fragment)。该原理的提出在无机化学和有机化学之间架起了一座桥梁,有 力推动了交叉学科金属有机和原子簇化学的发展。

近年来,等瓣相似原理已广泛用于原子簇的设计合成。人们基于无机金属碎 片与有机碎片及与由它们所衍生的碎片之间的等瓣关系,发现了一系列等瓣试剂 和等瓣反应,并利用它们设计、合成了多种结构新颖和性质独特的金属簇合物。

# 第三章 B<sub>11</sub>O 及 B<sub>10</sub>Au 团簇中 BO/Au 等瓣相似性

#### 3.1 引言

硼在周期表中与碳紧邻,属于典型的缺电子体系(2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>),形成的化合物具有独 特的立体化学和丰富的材料化学。硼与氧结合形成硼氧二元团簇,形成的硼氧化物 稳定性高,其结构和性质的探索一直是科研工作者关注的重点,应用前景广泛[63-65]。 因此硼被称为亲氧元素。但是硼氧化物的结构复杂多变,因此确定其几何和电子结 构一直是化学上的难题,不仅其体相结构难以确定,即使在气相,目前可以完全确 定结构的硼氧化物团簇也只有线性的BO<sup>[66-68]</sup>、BO<sup>[69,70]</sup>和B<sub>2</sub>O<sup>[71]</sup>及V-形的B<sub>2</sub>O<sup>[72]</sup>等 少数几个分子。1993年,Nemukhin等采用从头计算法对B2O、B2O2、B2O3等结构和 频率做了详细报道,并与前人的计算结果和实验数据进行了对比,在此基础上还着 重对这些小分子的自然键轨道(NBO)进行分析了,同时对B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>分子结构进行了首次报 道<sup>[108]</sup>。2005年,我们课题组首次在密度泛函 (Density Functional Theory, DFT) 理论 水平上提出碳的硼羰基化合物(Carbon Boronyls)的概念<sup>[109]</sup>,进一步证实了-BO键的稳 定性,并将其命名为硼羰基(Boronyl),为硼氧团簇的研究开辟了新领域。近年来, 我们课题小组和王来生教授合作采用理论计算与光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, PES)分别对一些小的富硼二元硼氧团簇BO<sup>0/-</sup>、BO<sub>2</sub><sup>0/-</sup>、B<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>0/-</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>0/-</sup>、  $B_4O_2^{0'-2}$ 、 $B_5O_3$ <sup>-</sup>和 $B_6O_3^{-[112-114]}$ 等进行了系统研究,并根据等瓣相似性(isolobal analogy) 原理提出BO基团与H原子的化学行为相似性,从而拓宽了人们对硼氧闭簇的认识, 并对其研究提供了新的设计思路。2009年,我们课题组采用密度泛函理论和波函数 理论相结合的方法对硼氢团簇BH4的类似物B(BO)4团簇的几何和电子结构做出探 讨,结果发现B(BO)4团簇与硼氢团簇BH4一样也是完美正四面体结构[115]。与硼氧团 簇相比较,人们对硼金团簇的报道比较少。早在1981年,Lauher等人在实验中发现了 金膦团簇(AuPR<sub>3</sub>)中Au原子与H原子有相似的化学行为,引起了科研工作者的关注 <sup>[116-118]</sup>。基于H/AuPR<sub>3</sub>的相似性,实验室陆续合成一些高配位化合物,如C(AuPPh<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>、 C(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup>等,这些盐通过进一步反应能够得到稳定的化合物。2004年,王来生课 题组对一系列硅-金化合物进行了研究<sup>[119-121]</sup>,结论指出不含膦配体的裸金原子与氢 原子有类似的化学行为。2006年,王来生课题组采用理论和实验相结合的方法对硼 金团簇B7Au2<sup>0/-[122]</sup>进行研究,同年王来生课题组对封闭型硼金团簇BxAux<sup>2-</sup> (x=5-12)<sup>[123]</sup>进行了理论研究。

论文该部分主要分为两大部分,一部分是对平面轮状M@B9<sup>02-</sup>和M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)进行了研究。结果表明,平面轮状M@B9<sup>2-</sup>和M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)与平面轮状D<sub>6h</sub> B<sub>6</sub>C<sup>2-</sup> 和D<sub>7h</sub> B<sub>7</sub>C<sup>-</sup>一样具有σ + π双重芳香性。另一部分是基于BO/Au/H等瓣相似性对 B110<sup>-</sup>及B10Au<sup>-</sup>团簇从实验和理论两方面进行了研究。结果证明B-BO、B-Au及B-H有 较强的共价作用,同时也发现具有C1 (<sup>1</sup>A) B10Au<sup>-</sup>比D10h (<sup>1</sup>A1g) B10Au<sup>-</sup> 结构稳定。 3.2 研究方法

3.2.1 平面轮状 M@B9<sup>0/2-</sup>和 M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)

在前人对 X@B<sup>0/-1/+/+2</sup>(n=6-9;X=B,Si,Ge,Sn,Fe,Co,Ni,Al;)<sup>[131-137]</sup>研究工作基础上, 搜索采用手工搭建的方法在 B3LYP<sup>[138,139]</sup>和 MP2(full)<sup>[140,141]</sup>水平上对平面轮状 M@B<sup>002-</sup>和 M@B<sub>10</sub><sup>-</sup> (M=Ag, Au)系列进行了结构优化、频率分析和自然键轨道分析。 所有计算均使用 Gaussian03 程序<sup>[142]</sup>。在计算过程中,对硼使用了 Aug-cc-PVTZ<sup>[143]</sup> 基组,对过渡金属使用了 Aug-cc-PVTZ-pp<sup>[144-147]</sup>基组。利用 OVGF(full)<sup>[148-150]</sup>求算阴 离子的垂直电子剥离能(VDE)<sup>[109]</sup>。计算团簇的核独立化学位移(NICS)<sup>[151]</sup>及沿着分子 对称轴方向、垂直于分子平面的轴向核独立化学位移(NICS(1))进一步讨论团簇的芳 香性。优化结构及电子性质等在表 3.1.1 给出。图 3.1.1 给出了 M@B<sup>02-</sup>和 M@B<sub>10</sub><sup>-</sup> (M=Ag, Au)有结果和键长数据。图 3.1.2、3.1.3 和 3.1.4 显示出 M@B<sup>02-</sup>和 M@B<sub>10</sub><sup>-</sup>

3.2.2 平面 B<sub>11</sub>O, B<sub>10</sub>Au 和 B<sub>10</sub>H

3.2.2.1 实验方法-光电子能(PES)

光电子能谱实验数据由王来生课题组提供。实验分别使用了266nm (4.661eV) 和 193nm (6.424 eV)激光束去轰击99.75%<sup>10</sup>B、0.01%O<sub>2</sub>和空气的混合物得到B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>团 簇,同样在空气中轰击99.75%<sup>10</sup>B和Au的混合物得到B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇。实验过程中使用铑 和金的阴离子校正光电子能谱。图3.2.1和图3.2.2给出了在气相中观察到的B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇的光电子能谱。表3.2.1中给出了实验和理论的B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>VDE数值, 结果表明,理论计算与实验结果吻合的很好。

3.2.2.2 理论方法-密度泛函(DFT)

采用手工搭建和GXYZ程序<sup>[152]</sup>搜索相结合的方式在B3LYP<sup>[138,139]</sup>水平上对 B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>、B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>进行了异构体搜索。并对其最稳定构型进行结构优化、频率分 析和自然键轨道分析。在B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>、B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>以及其中性分子计算过程中,对硼、 氧和氢使用了Aug-cc-PVTZ<sup>[143]</sup>基组,对Au原子采用了Stuttgart赝势基组,并引入了两 个 f 型 极 化 函 数 和 一 个 g 型 极 化 函 数 (Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2f1g( $\alpha$ (f)=0.498, α(f)=1.464, α(g)=1.218))<sup>[153,154]</sup>;并用含时密度泛函(TDDFT)对阴离子的最稳定结构的 中性分子进行激发态计算。图3.2.3给出了B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>以及其中性分子的结构图。 图3.2.4给出了B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>以及其中性分子的结构图。图3.2.5 给出了最低能量C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A)对称性 的(a) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>(1), (b) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>(7)和 B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>(14)的光电子能谱模拟。图3.2.6 展示了 (a) B<sub>10</sub><sup>-</sup> 和(b) C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>(14)的价轨道图。图3.2.7和图3.2.8 分别展示了C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>(7)和 C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>(1)的价轨道图。

3.3 结果和讨论

3.3.1 平面轮状 M@B9<sup>0/2-</sup>和 M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)

在平面轮状的 B<sub>9</sub> 环中嵌入一个 Au 原子可以得到完美平面的单重态 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub><sup>2-</sup> 和三重态 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub> 结构,其结果在图 3.1.1 给出。但是将 Ag 原子嵌入 B<sub>9</sub> 环中时,单重态 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub><sup>2-</sup> 和三重态 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub> 计算结果均有一个很小的虚频 出现,说明平面的单重态 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub><sup>2-</sup> 和三重态 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub> 均是一个过渡态,去掉 虚频后二者的对称性发生改变,其稳定构型变为单重态 C<sub>9v</sub> Ag@B<sub>9</sub><sup>2-</sup> 和三重态 C<sub>9v</sub> Ag@B<sub>9</sub>。两种构型的能量相比得出 C<sub>9v</sub> Ag@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>比 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>低 0.001eV; C<sub>9v</sub> Ag@B<sub>9</sub> 比 D<sub>9h</sub> Ag@B<sub>9</sub> 低 0.03eV。其主要原因是 Ag 原子的共价半径大于 Au 原子的共价半径 所导致的结果。

同样在平面轮状的 B<sub>10</sub> 环中嵌入一个 Au 原子可以得到完美平面的三重态 D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub> 结构,其结果在图 3.1.1 给出。D<sub>10h</sub> Au@<sub>10</sub> 可能是势能面上的局部极小点, 需要化学修饰来稳定它们。通过频率分析得知三重态 D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub> 结构的最低频率为+99cm<sup>-1</sup>,键长分析得知 r<sub>Au-B</sub>=2.48, r<sub>B-B</sub>=1.53,其结果在表 3.1.1 给出。



图 3.1.1 用 B3LYP 和 MP2 方法优化得到的单重态 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>,三重态 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub> 和三重态 D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub><sup>-</sup>结构。

Fig.3.1.1 Wheel-shaped structures of singlet  $D_{9h} Au@B_9^{2-}$ , triplet  $D_{9h} Au@B_9$ , and singlet  $D_{10h} Au@B_{10}^{-}$  with bond lengths indicated in Å at B3LYP and [MP2] levels.



Fig.3.1.3 Valence orbital pictures of singlet D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>.

. 轨道分析进一步证明了这些团簇的稳定性。在图 3.1.2、3.1.3、3.1.4 分别给出 了  $D_{9h}$  Au@B9<sup>2-</sup> 和  $D_{10h}$  Au@B10 离域轨道和价轨道图。在图 3.1.2 中我们发现 Au@B9<sup>2-</sup> 和  $D_{10h}$  Au@B10 的离域轨道中分别含有 6 个  $\pi$  电子和 6 个  $\sigma$  电子,根据 4n+2 规则得 知  $D_{9h}$  Au@B9<sup>2-</sup> 和  $D_{10h}$  Au@B10 都是具有  $\pi$ + $\sigma$  双重芳香性的配位化合物。在此基础上 我们也做了 NICS(1)分析,结果表明,  $D_{9h}$  Au@B9<sup>2-</sup> 和  $D_{10h}$  Au@B10 的 NICS(1)值分 别为-53.3 ppm 和-49.6 ppm,进一步证明了  $D_{9h}$  Au@B9<sup>2-</sup> 和  $D_{10h}$  Au@B10 是芳香性化 合物。

通过对 NBO 分析得知,在 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>中 WBI<sub>Au</sub>=1.58, WBI<sub>B</sub>=3.79, q<sub>Au</sub> =+0.93|e|,在 D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub><sup>-</sup>中 WBI<sub>Au</sub>=1.50, WBI<sub>Au</sub>=3.70, q<sub>Au</sub> =+0.91|e|。其结果在表 3.1.1 给出。由此证明了在 D<sub>9h</sub> Au@B<sub>9</sub><sup>2-</sup>和 D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub><sup>-</sup>化合物中 Au 和 B 是已共价 键形式存在。



图 3.1.4 三重态 D10h Au@B10 的价轨道图。

Fig.3.1.4 Valence orbital pictures of singlet D<sub>10h</sub> Au@B<sub>10</sub>.

表3.1.1 用B3LYP/B/aug-cc-pvtz/M/ aug-cc-pvtz-pp方法得到M@B<sub>n</sub> (n=9,10)键长(r<sub>M-B</sub> 和 r<sub>B-B</sub>/Å), HOMO-LUMO能隙(ΔE<sub>gap</sub>/eV), 配位中心电荷M (q<sub>M</sub>/|e]), WBI<sub>M</sub> 和 WBI<sub>B</sub>键级, 最低振动频率以 及NICS(1)。

Table 3.1.1 Calculated bond lengths ( $r_{M-B}$  and  $r_{B-B}/Å$ ), HOMO-LUMO energy gaps ( $\Delta E_{gap}/eV$ ), natural atomic charges of the hyper-coordinate centers M ( $q_M/|e|$ ), total Wiberg bond indexes of M centers and the periphery B atoms (WBI<sub>M</sub> and WBI<sub>B</sub>), the lowest vibrational frequencies ( $v_{min}/cm^{-1}$ ), NICS(1) values (NICS(1)/ppm), and the first two vertical one-electron detachment energies (VDEs/eV) (with pole-strengths greater than 0.85) of the M@B<sub>n</sub> (n=9,10) clusters obtained at B3LYP/B/aug-cc-pvtz/M/ aug-cc-pvtz-pp.

	X@B <sub>n</sub>	г <sub>м-В</sub>	Г <sub>В-В</sub>	$\Delta E_{gap}$	q <sub>м</sub>	WBIM	WBIB	v <sub>min</sub>	NICS(1)	VDEs
1	D <sub>9h</sub> Au@B <sub>9</sub> <sup>2-</sup>	2.304	1.576	1.20	+0.93	1.58	3.79	+51	-53.3	
2	D9h Au@B9	2.297	1.571	2.61(α) 2.51(β)	+0.95	1.72	3.40	+48	-54.4	8.19, 9.01
3	D <sub>10h</sub> Au@B <sub>10</sub> (t) <sup>a)</sup>	2.485	1.536	2.41	+0.91	1.50	3.70	+ <b>99</b>	-49.6	3.70, 4.59
4	C <sub>9v</sub> Ag@B <sub>9</sub> <sup>2•</sup>	2.302	1.572	1.43	+1.02	1.11	3.79	+14	-42.8	
5	C <sub>9v</sub> Ag@B <sub>9</sub> (t) <sup>a)</sup>	2.332	1.562	<b>2.96(α) 2.19(β)</b>	+1.00	1.19	3.38	+70	-35.0	8.31, 8.89
6	D10h Ag@B10	2.487	1.537	2.61	+0.99	0.99	3.70	+ <b>9</b> 0	-40.8	3.83, 4.63
7	D10h Cd@B10	2.500	1.545	2.84	+1.58	0.95	3.68	+58	-33.9	8.25, 8.96
8	D10h Hg@B10	2.504	1. <b>548</b>	2.69	+1.41	1.33	3.63	+65	-41.5	8.14, 9.04
9	D <sub>10h</sub> In@B <sub>10</sub> <sup>+</sup>	2.513	1.553	2.95	+1.32	2.55	3.58	+56	-29.3	
10	D <sub>10b</sub> TI@B <sub>10</sub> *	2.528	1.562	2.82	+1.20	2.60	3.55	+27	-36.4	

a)(t) stands for triplet states. All the others are singlet.

3.3.2 平面 B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>、B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>

采用光电子谱和密度泛函理论方法对B<sub>11</sub>O<sup>•</sup>、B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>团簇进行实验和理论研究。 在193nm的光电子能谱下B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>的绝热电离能 ADE=4.02eV,第一垂直电离能VDE= 4.08eV。我们采用B3LYP<sup>[138,139]</sup>方法对B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>及其中性分子进行了理论研究得到ADE =3.82 eV,使用密度泛函对阴离子的最稳定结构计算得到第一电离能VDE= 3.94 eV。 其结果在表3.2.1给出。B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>是在193nm和266nm的光电子能谱下观察到的,其ADE =3.55eV,第一电离能VDE=3.64eV。同样我们采用B3LYP<sup>[138,139]</sup>方法对B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>及其 中性分子进行了理论研究得到ADE= 3.33 eV,使用密度泛函对阴离子的最稳定结构 进行计算得到第一电离能VDE=3.50eV。其结果也在表3.2.1给出。结果表明,理论计 算与实验结果吻合的很好。









图3.2.2 (a) 266 nm (4.661 eV) 和 (b) 193 nm (6.424 eV)的光电子能谱。 Figure 3.2.2 Photoelectron spectra of B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> at (a) 266 nm (4.661 eV) and (b) 193 nm (6.424 eV).



13 C<sub>1</sub> (<sup>2</sup>A) B<sub>10</sub>Au v<sub>min</sub> = +57 cm<sup>-1</sup> ∆E = 0.0 kcal/mol

图3.2.3 (a) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>(1-5) 和 B<sub>11</sub>O (6) 以及(b) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>(7-12) 和B<sub>10</sub>Au (13) 优化结构、频率分析和 相对能量(虚频数在括号里标注)。

Figure 3.2.3 Optimized structures for (a)  $B_{11}O'(1-5)$  and  $B_{11}O(6)$  and(b)  $B_{10}Au'(7-12)$  and  $B_{10}Au$  (13). The lowest vibrational frequency ( $v_{min}$ ) and relative energy ( $\Delta E$ ) are labeled under each structure. The number of imaginary frequencies is shown in parentheses. 通过手工搭建和GXYZ程序<sup>[152]</sup>搜索相结合的方式在B3LYP<sup>[138,139]</sup>水平上我们 对B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>Au 进行了大量异构体搜索。其结构在图3.2.3给出。结果发现能量最稳 定的三个结构1 (C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A), 2 (C<sub>s</sub>, <sup>1</sup>A'), 和 3 (C<sub>2</sub>, <sup>1</sup>A)中存在以端基配位B<sub>10</sub> 团簇的BO结 构单元。同样的结论在B<sub>10</sub>Au 团簇中也能看到。通过能量比较我们得知最稳定的1 (C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>比其次稳定结构能量低40.94kcal/mol,比其中心配位的5(C<sub>2v</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>)能量低 85.61 kcal/mol。在B<sub>10</sub>Au 团簇中其最稳定的7(C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A)比次稳定结构能量稳定10.68 kcal/mol,比其中心配位的11(D<sub>10h</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1e</sub>)能量稳定45.05 kcal/mol。

通过手工搭建和GXYZ程序<sup>[152]</sup>搜索相结合的方式在B3LYP<sup>[138,139]</sup>水平上我们对 B<sub>10</sub>H<sup>·</sup>进行了大量异构体搜索。其结构在图3.2.4给出。结果发现能量最稳定的三个结 构14 (C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A), 15 (C<sub>s</sub>, <sup>1</sup>A'),和 16 (C<sub>2</sub>, <sup>1</sup>A)中存在以端基配位B<sub>10</sub><sup>-</sup>团簇的H原子。通过能 量比较我们得知最稳定的14(C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>比其次稳定结构能量低41.25kcal/mol,比其 中心配位的18(C<sub>2v</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>)能量低80.49 kcal/mol。



图3.2.4 B<sub>10</sub>H(14-18) 和B<sub>10</sub>H(19)优化结构、频率分析和相对能量(虚频数在括号里标注)。 Figure 3.2.4 Optimized structures for (a) B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>(14-18) and B<sub>10</sub>H (19). The lowest vibrational frequency ( $v_{min}$ ) and relative energy ( $\Delta E$ ) are labeled under each structure. The number of imaginary frequencies is shown in parentheses. 我们使用密度泛函对B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>阴离子的最稳定结构的中性体系进行 了计算。其结果在图3.2.5给出。从图中我们可以看到B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>团簇的光电 子模拟光谱中X-A能隙很小的,而A-B能隙很大。这些特征和实验中的光电子能谱是 一致的。从实验和理论两方面都证实了1 (C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>和7(C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>A)B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>阴离子团簇 以及其中性的6(C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>A) B<sub>11</sub>O和13(C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>A)B<sub>10</sub>Au团簇是稳定的基态结构。



图3.2.5 C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A)对称性的(a) B<sub>11</sub>O<sup>•</sup> (1), (b) B<sub>10</sub>Au<sup>•</sup> (7)和 B<sub>10</sub>H (14)基态结构光电子能谱模拟。 Figure 3.2.5. Simulated photoelectron spectra based on the lowest energy C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A) anion structures for (a) B<sub>11</sub>O<sup>•</sup> (1), (b) B<sub>10</sub>Au<sup>•</sup> (7), and B<sub>10</sub>H (14). The simulated spectra are constructed by fitting the distribution of calculated vertical detachment energy values with unit-area Gaussian functions of 0.05 eV width.
图3.2.6(a)给出了B<sub>10</sub><sup>-</sup>的分子轨道图,从图中我们能够看到最高占据轨道HOMO是 一个单电子轨道。HOMO-6和HOMO-8是两个外围8个硼原子形成2c-2e B-B键, HOMO-15是内部两个硼原子形成的一个2c-2e B-B键。其余的6个分子轨道都是离域 轨道,其中HOMO-1,HOMO-2和HOMO-7是 $\pi$ 离域轨道,HOMO-3,HOMO-4和 HOMO-5是 $\sigma$ 离域轨道。这说明B<sub>10</sub><sup>-</sup>具有 $\pi$ + $\sigma$ 双重芳香性。

图3.2.6(b)给出了B10H"的分子轨道图,从图中可以看到B10单元仍然完好,只是发成了一点扭曲。B10"的15个占据轨道在B10H"中完全能够找到,只是HOMO-10在B10H"中形成了新的分子轨道,其原因可能是B10"中的单占据HOMO轨道与H原子的1s轨道形成B-H键所导致的结果。



图3.2.6 (a) B<sub>10</sub><sup>-</sup>和(b) C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>(14)的价轨道图。

Figure 3.2.6 Valence molecular orbital pictures for (a) B<sub>10</sub> and (b) C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>H<sup>-</sup> (14).

图3.2.7给出了B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>的轨道图,通过与B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>的分子轨道图比较发现增加了5个分 子轨道,其原因是Au原子的5d原子参与了成键。虽然Au的5d电子参与了成键,但是 B<sub>10</sub><sup>-</sup>的15轨道在B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>的轨道图中任然清晰可见。HOMO-6,HOMO-9,HOMO-11, HOMO-13,HOMO-16和HOMO-20形成了定域的2c-2e B-B键和一个内部硼原子的 2c-2e B-B键。HOMO,HOMO-2和HOMO-10形成了离域的π轨道,HOMO-1,HOMO-3 和HOMO-4形成了离域的σ轨道。HOMO-5,HOMO-7,HOMO-8,HOMO-12和HOMO-14 主要是Au的6s/5d成键轨道。B-Au的成键轨道可在HOMO-5,HOMO-12和HOMO-14轨 道中看到。最为关键的是HOMO-15轨道,其形成的是B-Auσ键,与B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>中的HOMO-10 轨道完全相似。





图3.2.8给出了B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>的轨道图,从轨道图得知B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>团簇有20个分子轨道,共有40 个价电子。通过和B<sub>10</sub><sup>-</sup>分子轨道对比发现B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>分子轨道中有15个轨道与B<sub>10</sub>单元的全 部分子轨道相吻合。在B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>中HOMO-5,HOMO-6,HOMO-8,HOMO-10,HOMO-14和 HOMO-18同样存在定域的2c-2e B-B键和一个内环的2c-2e 硼键。离域的π键出现在 HOMO,HOMO-2和HOMO-7轨道中,离域的σ出现在HOMO-1,HOMO-3和HOMO-4轨 道中。B=O三重键可以在HOMO-9,HOMO-11和HOMO-12轨道中明显的观察到。 HOMO-19轨道是氧原子的2s孤电子对轨道。HOMO-13是一个非常重要的轨道,其显 示出B与BO成单占居的σ键。B<sub>11</sub>O<sup>-</sup>中的HOMO-13轨道与B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>中的HOMO-10轨道以 及B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>中的HOMO-15轨道的成键行为一样都其显示出单占居的σ键。



图3.2.8 C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>•</sup>(1)的价轨道图。 Figure 3.2.8 Valence molecular orbital pictures for C<sub>1</sub>(<sup>1</sup>A) B<sub>11</sub>O<sup>•</sup>(1).

# 3.3.2 平面 C1 B10Au 与轮状 D10h B10Au

通过自然轨道(NBO)分析得知在D<sub>10h</sub> B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>中Au原子的电子组态为6s<sup>0.45</sup>5d<sup>9.62</sup>,所 带电荷为+0.90eV。但是Au是一种高阴电的金属,在形成共价化合物时Au原子一般 不贡献它的6s<sup>1</sup>价电子。分子轨道分析D<sub>10h</sub> B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>具有离域的 $\pi$ +σ键,这是D<sub>10h</sub> B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> 能够稳定的关键。C<sub>1</sub> B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>也是具有离域 $\pi$ +σ键的芳香性分子,Au原子所带电荷为 +0.05eV,能量对比发现D<sub>10h</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> 比C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> 高45 kcal/mol,这有力的 证明了C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>是基态结构。 表3.2.1 用B3LYP和 TDDFT方法得到1B<sub>11</sub>O<sup>-</sup> 和17B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>垂直电离能和绝热点电离能,并与实验结果进行对照。

Table 3.2.1 Observed Adiabatic and Vertical Detachment Energies (ADEs and VDEs, in eV) for  $B_{11}O^-$  and  $B_{10}Au^-$ , Compared to the Corresponding Calculated Values Based on the  $C_1$  (<sup>1</sup>A) Anion Ground State Structures (1 for  $B_{11}O^-$  and 17 for  $B_{10}Au^-$ ; Figure 3) at B3LYP and TDDFT Levels

		feature	ADE (exptl) <sup>a</sup>	VDE (exptl) <sup>a</sup>	channel	VDE (theor) <sup>a,b</sup>
B <sub>11</sub> O <sup>-</sup>	x		4.02(4) <sup>c</sup>	4.08(3)	HOMO <sup>d</sup>	3.94
	Α			4.42(3)	HOMO-1	4.37
	В			5.53(3)	НОМО-2	5.45
	С			5.68(2)	HOMO-3	5.58
	D			6.02(2)	HOMO-4	5.98
					HOMO-5	6.05
B <sub>10</sub> Au <sup>-</sup>	х		3.55(2) <sup>c</sup>	3.64(2)	HOMO <sup>e</sup>	3.50 <sup>f</sup>
	Α			3.94(2)	HOMO-1	3.81
	В			5.05(5)	HOMO-2	4.93
	С			5.20(5)	НОМО-3	5.09
	D			5.59(2)	HOMO-4	5.61
	Е			5.85(3)	НОМО-5	5.65
	F			6.07(2)	HOMO-6	5.94

<sup>a</sup> Numbers in parentheses represent experimental uncertainties in the last digit. <sup>b</sup>The ground-state VDE is calculated at the B3LYP level, whereas those of the excited states are at the TDDFT level. <sup>c</sup>Electron affinity of the neutral species. <sup>d</sup>Computational ADE at the B3LYP level: 3.82 eV. <sup>c</sup>Computational ADE at the B3LYP level: 3.33 eV. <sup>f</sup>The first few VDEs based on the D<sub>10b</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> (11) are 3.47, 4.46, 6.38, and 6.47 eV.

## 3.4 本章小结

在从头计算和密度泛函理论水平上,我们对平面轮状 M@B9<sup>02-</sup>和 M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)进行了研究。结果表明,平面轮状 D9h M@B9<sup>02-</sup>和 D10h M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au) 与平面轮状 D6h B6C<sup>2-</sup> 和 D7h B7C<sup>-</sup>一样具有 σ+π 双重芳香性。高对称性 D10h M@B10<sup>-</sup> (M=Ag, Au)可能是势能面上的局部极小点,需要化学修饰来稳定它们。

基于光电子能谱和密度泛函理论方法对 B10Au 和 B11O 团簇进行了理论和实验两 方面的研究以及在密度泛函理论水平上对 B10H 团簇做了系统研究。研究结果表明 B<sub>10</sub>X<sup>-</sup>(X=H,Au和BO)是具有 π+σ 双重芳香性的团簇,并且团簇中有一个单占居的B-X σ 键。在密度泛函理论水平上计算了 B<sub>10</sub>X<sup>-</sup>(X=H,Au和BO)中 B-X 的键长,其中,B-H 的键长为 1.184Å, B-Au 的键长为 2.029 Å, B-BO 的键长为 1.628 Å。这些计算结果 也证明 B<sub>10</sub>X<sup>-</sup>(X=H,Au和BO)中确实存在着单占居的 B-X σ 键。通过分析我们发现基态的 B<sub>10</sub>X<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>X 具有相同的 B-X 共价键。计算结果显示 B<sub>10</sub>H<sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>和 B<sub>10</sub>BO<sup>-</sup> 团簇的键长分别比其中性结构长 0.004 Å,0028 Å 和 0.010 Å。这些有力的数据都证 明了 H,Au 和 BO 有着类似的化学行为。通过能量对比证明了 C<sub>1</sub> (<sup>1</sup>A) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>是基态结构而不是 D<sub>10h</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup>。

# 第四章 笼状 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>(n=5-12) 团簇 的结构、稳定性和芳香性

4.1 引言

硼烷是硼与氢组成的化合物的总称,因其物理性质类似于烷烃,故称之为硼烷。 碳硼烷是由硼和碳形成的原子簇化合物。硼烷和碳硼烷具有相同的分子结构,依据 其成键形式主要分为封闭型(closo-)、鸟巢型(nido-)和蛛网型(arachno-)三大类。硼烷 中最常见的化学键有五种类型,其中包括氢桥键,硼桥键和封闭型硼键的三种缺电 子的三中心二电子键和两种一般的化学键。中性硼烷一般可分为  $B_nH_{n+4}$ 和  $B_nH_{n+6}$ 两大类。阴离子硼烷结构主要有  $B_nH_n^{2-}$ 类,为完整的硼原子多面体封闭型结构,成 键类似于中性硼烷分子,如  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ;由中性硼烷通过脱质子或与氢原子加成得到 的阴离子,如  $BH_4^-$ ;由连接的氢化硼单元衍生得到的阴离子,如  $B_{18}H_{21}^-$ 。 $C_2B_{10}H_{12}$ 作为碳硼烷的一个特殊例子,其结构是极其稳定的正二十面体封闭型碳硼烷<sup>[34]</sup>,其 在耐热聚合物与医学应用上均有广泛的应用。

自从 A. Stock 等<sup>[35-37]</sup>对硼烷进行的研究以来,硼烷的性质、结构及合成已经成 为化学界一项重要的研究课题。科学家对硼烷研究主要分为三种:一种是硼原子的 数目小于氢原子的数目;一种是硼原子的数目等于氢原子的数目;另一种是硼原子 的数目大干氢原子的数目。20 世纪初到中期 BoH6、B4H10、B5H9、B6H10 及 B10H14 等[38-42]氢原子数多于硼原子数的含硼二元分子被大量合成。20世纪中叶到六十年代 初期 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>(n=6-12)<sup>[43-46]</sup>系列硼原子数目等于氢原子数目的硼烷阴离子团簇被证实存 在。Dunbar 等<sup>[47]</sup>在 1968 年首次通过电离 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>产生 B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>、B<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>、B<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>、B<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>及 B<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>等系列硼氢二元团簇,从此富硼的硼氢二元团簇成为化学界研究的焦点。 Hoffmann 在 1982 年提出的等瓣相似性(isolobal analogy)理论<sup>[48]</sup>也对硼烷化学的发展 起到了重要作用。到此,硼烷化学已经发展成为一个有众多分支的研究领域,有关 硼氢化物的研究工作也相继在文献中报道。1989 年 Ruscic 等证实了 B<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>、B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>、 B<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>阳离子以及 B<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+/-</sup>离子的存在<sup>[49]</sup>。1994 年, Krempp 等又发现了系列硼氢负离 子 B2H3、B3H6、B4H7及 B5H8的存在<sup>[50]</sup>。1999年 Larry 等用理论方法对 B2Ha<sup>+</sup>离子 的几何与电子结构进行研究<sup>[51]</sup>。2008年 Ohishi 等对 B12Hn<sup>+</sup>(n=0-12)团簇进行研究<sup>[52]</sup>, 实验结果表明当 n=0-5 时 B<sub>12</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=0-12)阳离子倾向于形成平面结构; 当 n=6-12 时 B12H<sup>+</sup>(n=0-12)阳离子则更倾向于形成二十面体笼状结构。2009年,Olson 和 Boldyrev 采用从头计算的方法确定了 B<sub>3</sub>H<sub>v</sub>(y=4-7)<sup>[53]</sup>中性及阴离子结构的全局极小结构,并采 用 AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序对其成键特征进行分析。2011 年 Olson 和 Boldyrev 又对 B<sub>4</sub>H<sub>4</sub>、B<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 中性和 B<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 阴离子团簇的结构和性质进行了研 究<sup>[54,55]</sup>。

值得特别关注的是王来生与 Boldyrev 课题组合作对 B<sub>7</sub>X<sub>2</sub> (X=Au,H)<sup>[56]</sup>团簇的结构和成键性质从理论和实验两方面进行研究,结果发现 B<sub>7</sub>H<sub>2</sub>·阴离子是完美平面结构。随后,人们对 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-11)<sup>[57]</sup>系列富硼二元团簇也进行了研究,结果表明 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-3) 团簇也是完美平面结构。近来,我们课题组在 B<sub>16</sub><sup>[58]</sup>裸硼团簇的基础上,采用从头算法对 π 芳香性体系 B<sub>16</sub>H<sub>6</sub> 团簇的结构、成键特性及双体相互作用进行了研 究<sup>[59]</sup>。值得关注的是,2009 年 Szwacki 等在对具有 C<sub>3v</sub> 对称性 B<sub>12</sub> 团簇的六个角硼位 置进行氢化研究时发现具有 D<sub>3h</sub> 对称性的完美平面结构 B<sub>12</sub>H<sub>6</sub>,并将其称之为 borozene<sup>[60]</sup>。它的提出立即引起科研工作者的广泛关注<sup>[61,62]</sup>,人们认为 borozene 可 以作为结构单元来形成更大的纳米尺寸的团簇如 B<sub>60</sub>H<sub>12</sub>、B<sub>228</sub>H<sub>24</sub>和硼富勒烯等。由 于富硼的二元硼氢团簇成键特殊,研究该系列硼氢团簇对进一步理解含硼化合物的 化学成键会有所帮助,对更深入的研究中等尺寸硼氢团簇也会有所启发。

目前,对硼原子数小于或等于氢原子数的硼氢二元团簇已有较多的研究和报 道,但是对于硼原子数大于氢原子数的富硼硼氢二元团簇却研究较少,所以从实验 和理论上研究这些团簇都具有极其重要的意义。

4.2 研究方法

基于 H/BO 的等瓣相似性理论(BO/H isolobal relationship),在封闭型硼烷  $B_nH_n^{2-}$ 和封闭型碳硼烷  $CB_{n-1}H_n^-$ 及  $C_2B_{n-2}H_n(n=5-12)$ 研究的基础上,本文在 B3LYP/6-311G +(3df)<sup>[138,139]</sup>水平上对笼状的  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 系列化合物 进行了几何结构、电子结构、振动频率、自然轨道(NBO)等研究。通过 NICS 和 CSGT 方法对笼状的  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 系列化合物研究检测此类 化合物是否具有三维芳香性。同时也对中性的  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 系列化合物进行了垂直电 离能(ADE)研究,对负一价的  $CB_{n-1}(BO)_n^-(n=5-12)$ 系列化合物进行了垂直电 高能(VDE)研究。利用 HOMO 和 LUMO 轨道能量也对能隙间的能量做了研究。所有 计算均使用 Gaussian03 程序<sup>[142]</sup>。

# 4.3 结果和讨论

基于 H/BO 的等瓣相似性理论,我们用 BO 基团取代封闭型硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>和封闭 型碳硼烷 CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>(n=5-12)中的氢原子形成系列笼状的 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>(n=5-12)系列化合物,并进行了理论研究。图 4.1 给出此系



图 4.1  $B_n(BO)_n^{2^*}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ , 和  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  (n=5-12)最稳定的位置同分异构体。 Figure 4.1 Lowest-lying positional isomers of  $B_n(BO)_n^{2^*}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ , and  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  (n=5-12)

列最稳定的位置异构体,并且在 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2</sup>(n=5-12)系列化合物中标注了自然电荷。图 4.2 给出了 C<sub>s</sub> CB<sub>10</sub>(BO)<sub>11</sub><sup>-</sup>(15) 和 D<sub>5d</sub> C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub>(24) 两种位置异构体 CB<sub>10</sub>(BO)<sub>11</sub><sup>-</sup> (25 和 26) 和 C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub>(27 和 28),其相对能量在括号里。图 4.3 给出了 C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>S(29) 和 C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>N(BO)(30)的优化结果,计算频率在括号里。图 4.4 给 出了此系列 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>和 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub> 化合物的磁化率和 NICS 值。

4.3.1 结构、稳定性及成键特征

通过理论研究我们发现 B<sub>n</sub>(BO)<sup>2-</sup>与封闭性硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>结构有相同的对称性。此 结论进一步证明了 H/BO 的等瓣相似性。通过对 B<sub>n</sub>(BO)<sup>2-</sup>研究发现骨架上的 B-B(1.655-2.026Å)键长与封闭性硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>骨架上的 B-B(1.614-2.004 Å)键长相近。 骨架 B 与 BO 自由基形成的 B-B 键长为 1.629-1.661 Å 是典型的单键。

随后我们用 C 原子代替 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>化合物中的骨架 B 硼原子形成了带一个电荷 CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>系列化合物。通过研究发现 C 原子代替的是 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>化合物中骨架中自 然电荷最高的 B 原子, 图 4.2 给出的 CB<sub>10</sub>(BO)<sub>11</sub><sup>-</sup>位置异构体能量比较充分证明了这 一点,其主要原因是 C 具有亲电性质。



图 4.2 C<sub>s</sub> CB<sub>10</sub>(BO)<sub>11</sub> (15) 和 D<sub>5d</sub> C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub> (24) 两种位置异构体 CB<sub>10</sub>(BO)<sub>11</sub> (25 和 26) 和 C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub>(27 和 28)优化结构(相对能量在括号里)。

Figure 4.2 Two positional isomers of  $CB_{10}(BO)_{11}$  (25 and 26) and  $C_2B_{10}(BO)_{12}$ (27 and 28) with their energies relative to  $C_s CB_{10}(BO)_{11}$  (15) and  $D_{5d} C_2B_{10}(BO)_{12}$  (24) indicated in parentheses, respectively.

在 CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub> 系列化合物基础上我们又用 C 原子取代 CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub> 骨架上的 B 原 子形成中性的 C<sub>2</sub>B<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub> 系列化合物。经过研究我们发现第二个 C 仍然代替的是 CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub> 化合物骨架中自然电荷高的 B 原子。图 4.2 给出的 C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub> 位置异构 体能量比较充分证明了这一点。

同样我们用 N 和 S 原子代替 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>化合物中的骨架 B 硼原子。图 4.3 中给出 了 C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>S(29) 和 C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>N(BO)(30)优化结构,通过研究表明,C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>S(29) 和 C<sub>5v</sub> B<sub>11</sub>(BO)<sub>11</sub>N(BO)是势能面的极小点。



Figure 4.3 Optimized structures of  $C_{5v} B_{11}(BO)_{11}S(29)$  and  $C_{5v} B_{11}(BO)_{11}N(BO)(30)$  with their lowest vibrational frequencies indicated in parentheses.



图 4.4 B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>-</sup>和 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>磁化率(a)和 NICS 值(b)。

Fig.4.4 Calculated magnetic susceptibilities  $\chi$  (a) and NICS values (b) versus cluster sizes n for  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ , and  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  series.

#### 4.3.2 芳香性

表 4.1 和图 4.4 给出了 B<sub>n</sub>(BO)<sup>2-</sup>, CB<sub>n-1</sub>(BO)<sup>-</sup> 和 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub> 系列化合物的磁化率 (-102--288ppm cgs)和 NICS 值(-14.9--31.1ppm)。这些结果都证明了此系列与封闭型 硼烷 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>和封闭型碳硼烷 CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub><sup>-</sup>及 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>一样都具有三重芳香性。

从表 4.1 我们可以看中性 C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub>具有较高的 HOMO 值(E<sub>HOMO</sub>=-10.3--11.5eV), HOMO-LUMO 的能隙(ΔE<sub>gap</sub>=4.05-6.45eV)。同时我们也对 BO 伸缩振动频率进行了 研究。其中 I<sub>h</sub> B<sub>12</sub>(BO)<sub>12</sub><sup>2-</sup> (v<sub>BO</sub>=2003 cm<sup>-1</sup>), C<sub>5v</sub> CB<sub>11</sub>(BO)<sub>12</sub><sup>-</sup> (v<sub>BO</sub>=2033 cm<sup>-1</sup>), 和 D<sub>5d</sub> C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(BO)<sub>12</sub> (v<sub>BO</sub>=2055 cm<sup>-1</sup>) 这些特征的 B=O 振动频率均高于自由基 BO<sup>-</sup> (v<sub>BO</sub>=1935 cm<sup>-1</sup>)。

表 4.1 在密度泛函理论水平上得到  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ , 和  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  (n=5-12)系列化合物的 振动 频率 ( $v_{min}$ /cm<sup>-1</sup>), HOMO 能量 ( $E_{HOMO}$ /eV), HOMO-LUMO 能隙 ( $\Delta E_{gap}$ /eV), NICS 值 (NICS/ppm), 和 磁化率 ( $\chi$ /ppm cgs), 同时也得到中性  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  Ips(IP/eV)和  $CB_{n-1}(BO)_n^-$  VDEs (VDE/eV)。

Table 4.1 Lowest vibrational frequencies ( $v_{min}/cm^{-1}$ ), HOMO energies ( $E_{HOMO}/eV$ ), HOMO-LUMO energy gaps ( $\Delta E_{gap}/eV$ ), NICS values (NICS/ppm), and magnetic susceptibilities ( $\chi$ /ppm cgs) calculated for  $B_n(BO)_n^{-2}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^{-1}$ , and  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  series (n=5-12) at B3LYP/6-311+G(3df) level. The calculated IPs (IP/eV) for  $C_2B_{n-2}(BO)_n$  neutrals and VDEs (VDE/eV) for  $CB_{n-1}(BO)_n^{-1}$  monoanions have also been tabulated.

B_(BO), <sup>2-</sup>							CB <sub>s.1</sub> (BO) <sub>s</sub>					C <sub>2</sub> B <sub>e-2</sub> (BO) <sub>n</sub>					
n	V <sub>min</sub>	EHOMO	ΔE	NICS	x	V <sub>min</sub>	Еномо	ΔE	NICS	X	VDE	Varia	E <sub>HOMO</sub>	ΔE	NICS	x	IP
5	+53	+0.29	4.70	-28.8	-133.5	+58	-4.93	5.64	-21.4	-116.6	6.66	+58	-10.43	6.02	-14.9	-102.3	12.07
6	+60	-1.05	5.81	-22.7	-150.8	+60	-5.69	6.35	-26.3	-140.4	7.31	+55	-10.30	6.16	-27.3	-132.4	11.86
7	+59	-1.70	6.25	-19.6	-171.3	+58	-6.01	6.13	-21.0	-160.2	8.02	+57	-10.71	6.45	-22.4	-151.2	12.18
8	+57	-1.43	4.25	-18.5	-199.2	+56	-6.05	4.51	-18.4	-178.7	7.55	+52	-10.78	4.73	-19.3	-168.1	12.21
9	+60	-2.21	4.31	-23.5	-225.5	+49	-6.63	4.43	-22,3	-208.2	8.05	+52	-10.85	4.43	-22.2	-195.4	12.29
10	+61	-3.21	5.82	-31.1	-262.8	+60	-7.30	5.68	-27.2	-240.2	8,65	+59	<b>-1</b> 1. <b>28</b>	5.29	-24.8	-220.0	12.60
11	+42	-3.04	4.54	-26.5	-270.8	+45	-7.23	4.44	-24.4	-253.3	8.56	+40	-11.22	4.05	-22.8	-236.7	12.54
12	+66	-4.63	7.07	-24.7	-288.0	+63	-8.07	6.55	-25.1	-275.2	9.35	+59	-11.44	5.93	-26.1	-265.8	12.69

## 4.4 本章小结

BO/H 的等瓣相似性在密度泛函理论水平上对笼状  $B_nH_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}H_n^-$ 及  $C_2B_{n-2}H_n$  的类似物  $B_n(BO)_n^{2-}$ 、 $CB_{n-1}(BO)_n^-$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 进行了理论研究。通过理论研 究我们发现  $B_n(BO)_n^{2-}$ 与封闭性硼烷  $B_nH_n^{2-}$ 结构有相同的对称性。此结论进一步证明 了 H/BO 的等瓣相似性。用 C 原子代替  $B_n(BO)_n^{2-}$ 化合物中的骨架 B 硼原子形成了带 一个电荷  $CB_{n-1}(BO)_n^-$ 系列化合物。通过研究发现 C 原子代替的是  $B_n(BO)_n^{2-}$ 化合物中 骨架中自然电荷最高的 B 原子, 图 4.2 给出的  $CB_{10}(BO)_{11}^-$ 位置异构体能量比较充分

证明了这一点,其主要原因是 C 具有亲电性质。在  $CB_{n-1}(BO)_n$  系列化合物基础上我 们又用 C 原子取代  $CB_{n-1}(BO)_n$  骨架上的 B 原子形成中性的  $C_2B_{n-1}(BO)_n$  系列化合物。 经过研究我们发现第二个 C 仍然代替的是  $CB_{n-1}(BO)_n$  化合物骨架中自然电荷高的 B 原子。 $C_2B_{10}(BO)_{12}$  位置异构体能量比较充分证明了这一点。计算结果显示这些笼状 化合物的 NICS 和  $\chi$  均为负值,充分证明这些笼状化合物都具有三重芳香性。B=O 的伸缩振动频率在 2000cm<sup>-1</sup>,为将来的红外检测提供依据。

# 第五章 Au(XY)2 (XY=CN,BO 和 BS)中 Au-X 键的共价性

5.1 引言

Lauher 等人在 1981 年的实验中发现了金膦团簇(AuPR<sub>3</sub>)和 H 原子有相似的化学 行为,并引起了科研工作者的关注<sup>[116-118]</sup>。在 H/AuPR<sub>3</sub> 相似性的基础上,该实验室陆 续合成一些高配位化合物,如 C(AuPPh<sub>3</sub>)e<sup>2+</sup>、C(AuPPh<sub>3</sub>)s<sup>+</sup>等,这些盐通过进一步反 应能够得到稳定的化合物。2003 年 L S Wang 课题组对 AuX<sub>2</sub><sup>-</sup> (X= Cl, Br 和 I)金与卤 素的二元团簇进行了研究<sup>[155]</sup>,在 2004 年,王来生课题组对系列硅-金化合物进行了 研究<sup>[119-121]</sup>,结论得出不含膦配体的裸金原子与氢原子有类似的化学行为。2006 年 AuO<sup>-</sup>和 AuS<sup>-</sup>做了详细的报道<sup>[4]</sup>。王来生课题组采用理论和实验相结合的方法对硼金 团簇 B<sub>7</sub>Au<sup>2,0-[122]</sup>进行研究,同年王来生课题组对封闭型硼金团簇 B<sub>x</sub>Au<sup>2-</sup> (x=5-12)<sup>[123]</sup> 进行了理论研究。2008 年王来生等课题组对 AuCN<sup>[156]</sup>进行了系统研究,2009 年王来 生等人对负离子的 Au(CN)<sup>2-[157]</sup>进行了研究,结果发现 Au-C 成键中有很强的共价性。 2010 年,我们课题组又与王来生课题组合作从理论和实验两方面对 B<sub>10</sub>H 的类似物 B<sub>11</sub>(BO)<sup>-</sup>和 B<sub>11</sub>Au<sup>-</sup>阴离子团簇进行了研究,进一步证明了 BO 基团与 H 和 Au 原子的 化学行为相似性<sup>[124]</sup>。研究硼氧和硼金团簇能够使人们更清楚的了解这些团簇的几何 结构、电子结构、分子轨道和热力学性质的同时使人们明白 BO 基团与 H 和 Au 原子 的化学行为相似性,为硼氧和硼金团簇的结构设计提供新的思路。

本文在 BO/BS/CN/Au/H 等瓣相似性及等价电子原理的基础上,采用密度泛函理 论、从头算方法和一些实验结果,对系列硼金团簇,硼的硼羰基团簇、金的硼羰基 团簇的几何结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究。为实验 合成新型材料提供依据,为丰富金属硼化学研究做出贡献。

5.2 研究方法

由于-BO和-CN等电子基团,因此二者的化学行为比较相似。在王来生等人对 负离子的Au(CN)2<sup>-[157]</sup>研究的基础上,我们课题组对Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>的几何结构、 成键特征、热力学稳定性等进行了系统研究。本文还使用 GXYZ 程序<sup>[152]</sup>在 B3LYP<sup>[138,139]</sup>水平上对Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>进行了异构体搜索,并在搜索得到的大量 异构体中发现了基态的Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>,二者的基态结构在图 5.1 中给出。在研 究 Au(BO)2<sup>-</sup>和 Au(SO)2<sup>-</sup>过程中使用的方法是 B3LYP 和(CCSD(T)),并对 B,O和 S 使用了Aug-cc-PVTZ<sup>[143]</sup>基组,对Au 原子使用了 Stuttgart 赝势基组,并引入了两个 f

38

型极化函数和一个 g 型极化函数(Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2flg(a(f)=0.498, a(f)=1.464, a(g)=1.218))<sup>[153,154]</sup>。图 5.1 中给出结构都是在 B3LYP/Aug-cc-PVTZ 和(CCSD(T))/Aug-cc-PVTZ 水平上完成的。所有计算均使用 Gaussian09 程序<sup>[142]</sup>。

同时我们还使用了 NBO5.0 程序对 Au(BO)2 和 Au(SO)2 进行了成键和分子轨道 分析,使用 TOPMOP 和 Jmol 程序对电子局域函数(ELF)做了系统研究。

# 5.3 结果与讨论

- 表 5.1 在 B3LYP 和 CCSD(T)水平上使用 SDD+AVTZ 基组得到 Au(CN)2, Au(BO)2 和 Au(BS)2 的键长(r/Å)。
- Table 5.1 Calculated bond lengths (r/Å) of the linear Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> at B3LYP and CCSD(T) levels using the SDD+AVTZ basis set.

Au(XY)2	Method	r <sub>Au-X</sub>	<i>т</i> <sub>Х-Ү</sub>
Au(CN) <sub>2</sub>	<b>B</b> 3LYP	2.01	1.16
	CCSD(T)	2.05	1.14
	CCSD(T) <sup>a</sup>	1.99	1.17
Au(BO)2	<b>B</b> 3LYP	2.10	1.22
	CCSD(T)	2.15	1.20
Au(BS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>B3LYP</b>	2.09	1.65
	CCSD(T)	2.14	1.64

5.3.1 结构和稳定性

我们在B3LYP/Aug-cc-PVTZ和(CCSD(T))/ Aug-cc-PVTZ水平上对Au(CN)2<sup>-</sup>进行了 理论研究。结果发现,在Au(CN)2<sup>-</sup>中Au-C键长分别为2.01和2.05Å,结果在表5.1给出。 我们研究得到的Au-C键长与实验中得到的键长(1.98-2.12 Å)非常接近。

同样我们在B3LYP/Aug-cc-PVTZ和(CCSD(T))/ Aug-cc-PVTZ水平上对Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和Au(BS)<sub>2</sub> 进行了研究。结果发现,两种方法下的最稳定结构都是具有D<sub>oth</sub>对称性的 线性结构。对比能量后发现两种方法下的最稳定结构都比其次稳定结构低大约 50kcal/mol。结果在图5.1给出。



图 5.1 用 B3LYP/SDD+AVTZ 和 CCSD(T)/SDD+ AVTZ 方法得到 Au(BO)<sub>2</sub> (I-IV)和 Au(BS)<sub>2</sub> (V-VIII) 优化结构和相对能量(ΔE)。

Figure 1. Optimized isomers of Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> (I-IV) and Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> (V-VIII) with bond lengths indicated in Å. Relative energies are given at B3LYP/SDD+AVTZ and CCSD(T)/SDD+ AVTZ (in curly brackets).

表5.2 Au(CN)2, Au(BO)2,和Au(BS)2 自然电荷(Q/|e|), WBI键级(WBI),自然共振理论(NRT) 和电子 定域理论(ELF)。

Table 5.2 Natural atomic charges (Q/|e|), Wiberg bond indexes (WBI), NRT bond orders (NRT) and their covalent component percentages (CNRT) and ionic component percentages (INRT), and the bifurcation values of electronic localization functions (ELF) obtained for  $Au(CN)_2^-$ ,  $Au(BO)_2^-$ , and  $Au(BS)_2^-$ .

Au(XY) <sub>2</sub> .	Qau	Qx	Qy	WBI <sub>Au-X</sub>	NRT <sub>Au-X</sub>	CNRT <sub>Au-X</sub>	INRT <sub>AU-X</sub>	NRT <sub>X-Y</sub>	ELF <sub>AU-X</sub>
Au(CN)2	0.20	-0.07	-0.53	0.67ª	0.93	39%	61%	2.98	0.25
Au(BO)2	-0.20	0.53	-0.94	0.79	0.90	60%	40%	2.97	0.30
Au(BS)2	-0.05	-0.01	-0.47	0.80	0.92	53%	47%	2.96	0.30

<sup>a</sup>Compare to the calculated value of WBI<sub>Au-C</sub>=0.58 reported in Ref.3. Au 6p atomic orbitals are explicitly included as valence atomic orbitals in Gaussian 09 calculations performed in this work.

5.3.2 成键特征

由于相对论效应使得Au的6s轨道比较稳定而5d轨道相对不太稳定,因此Au的6s和5d轨道的能隙降低,使得s-d的杂化增强。Au与其同族的Cu和Ag的成键有所不同,Au明显有着共价键成键特性。例如,在Au(CN)2<sup>-</sup>中Au-C就有明显的共价键特性。

在表5.2中我们能够很明显的看到Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>中Au-B也呈现出很强的共价键特性。通过自然电荷分析得到Au(CN)2<sup>-</sup>,Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>中Au的电荷分别为+0.20,-0.20和-0.05|e|,造成这样的结果主要是由于B和C的化学性质的差异。通过WIB键级分析得知,在Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>中Au-B的键级分别为0.79和0.80明显的高于Au(CN)2<sup>-</sup>(WBl<sub>Au-c</sub>=0.67)中Au-C的键级。通过自然共振理论分析得到Au(CN)2<sup>-</sup>,Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>的NRT<sub>X-Y</sub>值分别为2.98,2.97和2.96,这充分的证明了CN,BO和BS的成键是三重键。在Au(BO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au(SO)2<sup>-</sup>和Au-B的共价成分百分比为60%和53%,而Au(CN)2<sup>-</sup>中Au-C的共价成分百分比仅为39%,证明了Au-B的共价能力明显强于Au-C。



图 5.2 Au(BO)<sub>2</sub>, Au(BS)<sub>2</sub> 和 Au(CN)<sub>2</sub> 的 ELFs。 Figure 5.2 ELFs for Au(BO)<sub>2</sub>, Au(BS)<sub>2</sub> and Au(CN)<sub>2</sub>.

通过电子局域函数(ELF) 分析得知 Au(CN)<sub>2</sub> 的 ELF 值大致在 0.25 附近,而 Au(BO)<sub>2</sub> 和 Au(BS)<sub>2</sub> 的 ELF 值大致在 0.30 附近,这些结果在图 5.2 可以明显的看到。 对 ELF 的研究进一步的证明了 Au(CN)<sub>2</sub>, Au(BO)<sub>2</sub> 和 Au(BS)<sub>2</sub> 中 Au-X 共价性的存 在。

从图 5.3 我们得知, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-B σ键的贡献来自于 HOMO (σ<sub>u</sub>), HOMO-8 (σ<sub>g</sub>) 和 HOMO-6 (σ<sub>g</sub>), HOMO-5 和 HOMO-2 分别是 Au-B π 成键轨道和π\* 反键轨道。其余分子轨道形成了 BO 两个π键和一个σ键。



图 5.3 Au(BO)2 的占据轨道。

Figure 5.3 Frontier occupied molecular orbitals of Au(BO)2

通过自然集居数分析得知,在 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au 的原子价轨 道集居数分别为 0.45Au sp<sup>1.24</sup> + 0.89C sp<sup>0.85</sup>, 0.55Au sp<sup>1.19</sup> + 0.83B sp<sup>0.60</sup>, and 0.53Au sp<sup>1.14</sup> + 0.85B sp<sup>0.81</sup>。显然 Au 的 6p<sub>2</sub> 占居数从 0.14 增加到了 0.24,这说明 Au-B/C 在 成键过程中 Au 的 6p 轨道起着重要的作用。通过 Au 的原子轨道集居数分析得知在 Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中集居数比 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>中高 0.08-0.20。这有力的证实了 Au-B 的共 价能力强于 Au-C。

从图 5.4 中的(A)和(B)我们可以看到 Au-C 和 Au-B 有着相同的σ键成键模式,

Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>杂化轨道分别是 0.45Au sp<sup>1.24</sup> + 0.89C sp<sup>0.85</sup>, 0.55Au sp<sup>1.19</sup> + 0.83B sp<sup>0.60</sup> 和 0.53Au sp<sup>1.14</sup> + 0.85B sp<sup>0.81</sup>。并且 Au 的 sp<sup>1.14-1.19</sup> 杂化原子轨道 对 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-X 的σ键的贡献百分比为20%, 30%, 28%。 因此Au-X 的共价能力主要来源于 Au 的 s-p 杂化轨道, 而不是 Au 的 s-d<sub>2</sub>2 杂化轨道。 从图 5.4 中的(C)中我们发现 Au 的 s-d<sub>2</sub>2 杂化轨道对 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup> 中的 CN, BO 和 BS 三重键有一定的贡献。



图 5.4 Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>的自然键轨道分析得到(A) 和 (B)是 Au-B σ轨道(C)是 Au S-d<sub>z</sub>2 杂化轨道。 Figure 5.4 Natural bond orbitals of Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> with an isovalue of 0.02 a.u.: (A) and (B) are the Au-B σ orbitals and (C) is the Au s-d<sub>z</sub>2 hybridization orbital.

## 5.4 本章小结

基于密度泛函理论和从头算理论,我们对 Au(CN)<sub>2</sub>, Au(BO)<sub>2</sub> 和 Au(BS)<sub>2</sub>进行 了理论研究。结果表明,Au(BO)<sub>2</sub> 和 Au(BS)<sub>2</sub> 与 Au(CN)<sub>2</sub>相似都是以 Au 原子为配 位中心的线性结构。自然轨道分析表明 Au(BS)<sub>2</sub> 与 Au(CN)<sub>2</sub> 中的 Au 原子均带负电荷。 通过 WIB 键级,共价成分百分比和 ELF 分析发现 Au(BO)<sub>2</sub> 与 Au(BS)<sub>2</sub> 中 Au-B 键的 共价能力明显高于 Au(CN)<sub>2</sub> 中 Au-C 键的共价能力。在研究过程中,我们还有一个重 要发现,Au 的 s-p 杂化是形成 Au-B 和 Au-C 共价键主要来源,而不是 Au 的 s-d<sub>2</sub>2 杂化轨道。

# 第六章 总结与展望

# 6.1 本论文主要结论

本文采用从头算方法、密度泛函理论方法和一些实验结果,在 BO/BS/CN/Au/H 等瓣相似性及等价电子原理的基础上,对系列硼金团簇,硼的硼羰基团簇、金的硼 羰基团簇的几何结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究。为 实验合成新型材料提供依据,为丰富硼化学研究做出贡献。主要研究内容及结论如 下:

1. 基于光电子能谱和密度泛函理论方法对 B<sub>10</sub>Au 和 B<sub>11</sub>O 团簇进行了理论和实验两方面的研究以及在密度泛函理论水平上对 B<sub>10</sub>H 团簇做了系统研究。研究结果表明 B<sub>10</sub>X (X=H,Au 和 BO)是具有 π+σ 双重芳香性的团簇,并且团簇中有一个单占居的 B-X σ键。在密度理论水平上计算了 B<sub>10</sub>X (X=H,Au 和 BO)中 B-X 的键长,其中,B-H 的键长为 1.184Å, B-Au 的键长为 2.029 Å, B-BO 的键长为 1.628 Å。这些计算结果也证明 B<sub>10</sub>X (X=H,Au 和 BO)中确实存在着单占居的 B-X σ键。通过分析我们发现基态的 B<sub>10</sub>X 和 B<sub>10</sub>X 具有相同的 B-X 共价键。计算结果显示 B<sub>10</sub>H, B<sub>10</sub>Au 和 B<sub>10</sub>BO 团簇的键长分别比其中性结构长 0.004 Å, 0028 Å 和 0.010 Å。这些有力的数据都证明了 H,Au 和 BO 有着类似的化学行为。

2. BO/H 的等瓣相似性在密度泛函理论水平上对笼状  $B_nH_n^{-2}$ ,  $CB_{n-1}H_n^{-}$  及  $C_2B_{n-2}H_n$  的类似物  $B_n(BO)_n^{2-}$ 、  $CB_{n-1}(BO)_n^{-2}$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 进行了理论研究。通 过理论研究我们发现  $B_n(BO)_n^{2-}$ 与封闭性硼烷  $B_nH_n^{2-}$ 结构有相同的对称性。此结论进 一步证明了 H/BO 的等瓣相似性。用 C 原子代替  $B_n(BO)_n^{-2}$ 化合物中的骨架 B 硼原子 形成了带一个电荷  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 系列化合物。通过研究发现 C 原子代替的是  $B_n(BO)_n^{-2}$ 化合物中骨架中自然电荷最高的 B 原子, 图 4.2 给出的  $CB_{10}(BO)_{11}^{-1}$ 位置异构体能量 比较充分证明了这一点,其主要原因是 C 具有亲电性质。在  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 系列化合物 基础上我们又用 C 原子取代  $CB_{n-1}(BO)_n^{-1}$ 骨架上的 B 原子形成中性的  $C_{2B_{n-1}}(BO)_n^{-}$ 系列 化合物。经过研究我们发现第二个 C 仍然代替的是  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 化合物骨架中自然电 荷高的 B 原子。图 4.2 给出的  $C_{2B_{10}}(BO)_{12}$ 位置异构体能量比较充分证明了这一点。 计算结果显示这些笼状化合物的 NICS 和  $\chi$  均为负值,充分证明这些笼状化合物都 具有三重芳香性。B=O 的伸缩振动频率在 2000cm<sup>-1</sup>,为将来的红外检测提供依据。 3. 基于密度泛函理论和从头算理论,我们对 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>进 行了理论研究。结果表明,Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>相似都是以 Au 原子为 配为中心的线性结构。自然轨道分析表明 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>中的 Au 原子均带负电 荷。通过 WIB 键级,共价成分百分比和 ELF 分析发现 Au(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup>与 Au(BS)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-B 键的共价能力明显高于 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>中 Au-C 键的共价能力。在研究过程中,我们还有一 个重要发现,Au 的 s-p 杂化是形成 Au-B 和 Au-C 共价键主要来源,而不是 Au 的 s-d<sub>2</sub>2 杂化轨道。

## 6.2 工作展望

团簇是介于微观粒子与宏观固体间的物质结构新层次,其特有的物理与化学性 质为研究新型材料开辟了途径。含硼二元团簇结构、性质及结构规则和性质变化规 律的研究对深入理解相关宏观物质的结构及性质具有重要的指导意义。针对本论文 研究内容,以下工作还有待开展:

1. 目前,对裸硼团簇和硼氢二元团簇已有较多的研究和报道,但是对于硼金二 元团簇却研究较少,基于 H/Au 的等瓣相似性理论(BO/H isolobal relationship),所以 在下一步的研究工作中我们将在硼氢二元团簇研究的基础上,从实验和理论相结合 的方法对硼金二元团簇的几何结构、电子结构、分子轨道和热力学性质等方面的研 究。

2. 基于 H/BO 的等瓣相似性理论(BO/H isolobal relationship),在封闭型硼烷  $B_nH_n^{2-}$ 和封闭型碳硼烷  $CB_{n-1}H_n^{-}$ 及  $C_2B_{n-2}H_n(n=5-12)$ 研究的基础上,我们已经对笼状 的  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 系列化合物进行了几何结构、电子结 构、振动频率、自然轨道(NBO)等研究。通过 NICS 和 CSGT 方法对笼状的  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 及  $C_2B_{n-2}(BO)_n(n=5-12)$ 系列化合物研究证明了此系列化合物具有三维芳 香性。在此基础上我们将对更大尺寸的笼状的  $B_n(BO)_n^{2-}$ ,  $CB_{n-1}(BO)_n^{-}$ 及  $C_2B_{n-2}$ ( $BO)_n(n=13-17)$ 系列化合物进行几何结构、电子结构、分子轨道和热力学性质等方面 的研究。

3. 研究硼氧和硼金团簇能够使人们更清楚的了解这些团簇的几何结构、电子结构、分子轨道和热力学性质的同时使人们明白 BO 基团与 H 和 Au 原子的化学行为相 似性,为硼氧和硼金团簇的结构设计提供新的思路。由于 BO、CN 与卤素在化学性 质上有很多相似的地方,因此考虑在下一步的研究工作中,在金属与卤素化合物的 基础上用 BO 基团代替卤素进行实验和理论相结合的方法进行研究和探讨。

# 参考文献

- [1] 王广厚.团簇的结构和奇异性质.物理学进展[J]. 1993,266,1-2.
- [2] Tembrello T A, Cluster-SolidInteraction[J]. Nucl Instr and Meth, 1995.1(B99). 225 -228.
- [3] 卢希庭, 沈定予, 王雪梅, Mev 微集团束与物质的相互作用[J].原子核物理评论, 1998. 15(3). 150-154.
- [4] Cotton F A, Transition metal compounds containing clusters of metal atoms [J]. Quarterly Review, Chemistry Society, 1966. 20. 389.
- [5] Becker E W, Bier K., Henkes W, Strahlen aus kondensierten Atomenund Molekeln im Hochvakuum [J]. Z. Phys., 1956. 146. 333.
- [6] Bentley P G, Chemical Engineering Polymers of Carbon Dioxode [J]. Nature ,1961.190. 432.
- [7] Leleyter M, Joyes P., Secondary molecular ion emission from some CuBe and CuAl alloys [J]. J Phys B, 1974. 7. 516-527.
- [8] Kroto H W, Health J.R., OBrien S C, C<sub>60</sub>: Buckminster-fullerene [J]. Nature, 1985.
  318. 162-163.
- [9] Kraschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos, Huffman K D R., Solid C<sub>60</sub>: A New form of Carbon [J]. Nature, 1990. 347. 354-358.
- [10] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, Superconductivity at 18 K in potassium-doped C<sub>60</sub>[J]. Nature, 1991, 350, 600-601.
- [11] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354, 56-58
- [12] 王广厚, 团簇物理学[M]. 上海, 上海科学技术出版社, 2003.
- [13] Lipscomb W L, Bebjamin W A. Boron Hydrides. New York, 1963.
- [14] Meutterties E L. Boron Hydride Chemistry Academic, New York, 1975.
- [15] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry 6th edn, Wiley, New York, 1999.
- [16] Smith K. Boron's molecular gymnastics [J]. Nature, 1990, 348: 115-116.
- [17] Jemmis E D, BalakrishnarajanM M, Pancharatna P D. Electronic requirements

for macropolyhedral boranes [J]. Chem Rev, 2002, 102: 93-144.

- [18] Proceedings of the 13th international symposium on boron, borides, and related compounds(ISBB'99) [J]. J Solid State Chem, 2000, 154: 1-32.
- [19] Hanlet L, Anderson S L, Oxidation of small boron cluster ions (B<sup>+</sup><sub>1-13</sub>) by oxygen [J].
   J. Chem. Phys, 1988. 89. 2848-2860.
- [20] Hanlet L, Anderson S L, Production and collision-induced dissociation of small boron cluster ions [J]. J. Phys. Chem., 1987. 91. 5161-5163.
- [21] Hanlet L, Whitten J L, Anderson S L, Collision-induced dissociation and ab initio studies of boron cluster ions: determination of structures and stabilities [J]. J. Phys. Chem., 1988. 92. 5803-5812.
- [22] Hintz P A, Ruatta.S.A, Anderson S L, Interaction of boron cluster ions with water: Single collision dynamics and sequential etching [J]. J. Chem. Phys., 1990. 92. 292-303.
- [23] Laplaca S J, Roland P A., Wynne J J, Boron clusters (B<sub>n</sub>, n = 2–52) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. 190. 163-168.
- [24] Boustani I. Systematic LSD investigation on cationic boron clusters B<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=2-14)
   [J]. Int J Quantum Chem, 1994, 52: 1081-1111.
- [25] Ihsan B, Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study[J]. Chem. Phys. Lett., 1995. 240. 135-140.
- [26] Sergeeva A P, Zubarev D Y, Hua-jin Zhai, Boldyrev A I, Lai-sheng Wang, A Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of B<sub>16</sub><sup>-</sup> and B<sub>16</sub><sup>2-</sup>: An All-Boron Naphthalene[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008. 130. 7244-7246
- [27] Alexandrova A N, All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2006. 250(21-22). 2811-2866.
- [28] Kiran B, Bulusu S, Hua-jin Zhai, Yoo S, Zeng X C, Lai-sheng Wang, Planarto-Tubular Structural Transition in Boron Clusters: B<sub>20</sub> as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes[J]. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 2005. 102. 961-964.
- [29] Huang W, Sergeeva Alina P, Hua-jin Zhai, Averkiev Boris B, Lai-sheng Wang, Boldyrev Alexander I, A concentric planar doubly π-aromatic B<sub>19</sub> cluster[J]. Nature

chemistry,2010(January). 1-5.

- [30] Sergeeva A P, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B<sub>17</sub> and B<sub>18</sub>[J]. J. Chem. Phys., 2011. 134(22). 224304-224304.
- [31] Hua-jin Zhai, Hydrocarbon analogues of boron clusters--planarity, aromaticity and antiaromaticity[J]. Nature materials, 2003. 2(12). 827-33.
- [32] Hua-jin Zhai, Alexandrova A N., Birch K A, Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2003. 42. 6004-6008.
- [33] Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang, Alexandrova A N, Spectroscopy and ab Initio Study of B<sub>3</sub><sup>-</sup> and B<sub>4</sub><sup>-</sup> Anions and Their Neutrals [J]. J. Phys. Chem. A, 2003. 107. 9319-9328.
- [34] Eluvathingal D. Jemmis. Overlap control and stability of polyhedral molecules. Closo-Carboranes. J. Am. Chem. Soc.. 1982, 104: 7017-7020
- [35] Stock A, Nassenz C, Berichte, 1912. 47. 3529.
- [36] Stock A, Kuss E, Ibid, 1914. 47. 3115.
- [37] Stock A, Hydrides of Boron and Silicon[M], Coornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
- [38] Stock A, Hydrides of Boron and Silicon. Coornell University press, Ithaca, New York, 1933.
- [39] Schlesinger H I, Brown H C, Metallo Borohydrides. III Lithium Borohydride [J]. J. Am. Chem. Soc., 1940. 62. 3429-3435.
- [40] Burg A B, Schlesinger H I, Metallo Borohydrides. II.Beryllium Borohydride[J]. J. Am. Chem. Soc., 1940. 62. 3425-3429.
- [41] Sehlesinger H I, Sanderson R T,Burg J, Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride [J]. J. Am. Chem. Soc., 1940. 62. 3421-3425.
- [42] Schlesinger H I, Burg A B., Hydrides of boron.I. an efficient new method of preparing diborane;new reactions for preparing bromoo-diborane and the stabler pentAaborane B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>[J]. J. Am. Chem. Soc., 1931,53. 4321-4332.
- [43] Dobrott R D, Lipscomb W N, Structure of Cu<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> [J]. J. Chem. Phys. 1962. 37(1779-1784).
- [44] Boone J E, Isolation of the Hexahydroclovohexaborate Anion,  $B_6H_6^{2-}$  [J]. J. Am.

Chem. Soc., 1964. 86. 5036.

- [45] Klanberg F, Eaton D R, Guggenberger L J, Chemistry of boranes. XXVIII. New polyhedral borane anions, B<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2-</sup>, B<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup>, and B<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>2-</sup>[J]. *Inorg. Chem.*, 1967. 6. 1271-1281.
- [46] Klanberg F, Muetterties E L, Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, B<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>2-</sup> and B<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>2-</sup> [J]. *Inorg. Chem.*, 1966. 5. 1955-1960.
- [47] Dunbar R C, Ion-molecule chemistry of diborane by ion cyclotron resonance[J]. J. Am. Chem. Soc., 1968. 90. 5676-5682.
- [48]Hoffmann R, Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 1982. 21. 711-724.
- [49] Ruscic B, Schwarz M, Berkowitz J., Structure and bonding in the B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> radical and cation [J]. J Chem Phys, 1989. 91. 4183-4188.
- [50] Krempp M, Damrauer R, DePuy C H, Gas-phase ion chemistry of boron hydride anions[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994. 116. 3629-3630.
- [51] Larry A C, Pople J A., Theroretical study of B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, B<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, B<sub>2</sub>H<sup>+</sup>.[J]. J. Chem. Phys., 1999. 91. 4809-4812.
- [52] Ohishi Y, Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap[J]. J. Chem. Phys., 2008. 128(12). 124304-124304.
- [53] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of the novel B<sub>3</sub>H<sub>y</sub> (y=4-7) neutral and anionic clusters[J]. *Inorg. Chem.*, 2009. 48(21). 10060-7.
- [54] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic B<sub>4</sub>H<sub>4</sub> clusters[J]. *Chemical Physics*, 2011. 379(1-3). 1-5.
- [55] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic B<sub>4</sub>H<sub>5</sub> clusters. Optical isomerism in B<sub>4</sub>H<sub>5</sub> [J]. *Chem .Phys. Lett.*, 2011. 517(1-3). 62-67.
- [56] Hua-jing Zhai, Lai-sheng Wang, Gold apes hydrogen. The structure and bonding in the planar B<sub>7</sub>Au<sub>2</sub> and B<sub>7</sub>Au<sub>2</sub> clusters[J]. J. Phys. Chem. A, 2006. 110(5). 1689-93.
- [57] Boyukata M, Ozdogan C, Guvenc Z B, An investigation of hydrogen bonded neutral  $B_4H_n$  (n = 1-11) and anionic clusters: Density functional study[J]. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2007. 805. 91.
- [58] Sergeeva A P, Zubarev D Y, Hua-jin Zhai, Boldyrev A I, Lai-sheng Wang, A

Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of  $B_{16}^-$  and  $B_{16}^{2-}$ : An All-Boron Naphthalene[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**. 7244-7246

- [59] Qiang Chen, Si-dian Li, π-Aromatic B<sub>16</sub>H<sub>6</sub>: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. J. Clus. Sci., 2011. 22(3). 513-523.
- [60] Szwacki N G, Weber V, Tymczak C, Aromatic borozene[J]. Nanoscale Res Lett, 2009. 4(9). 1085-9.
- [61] Forte G, Ab Initio Prediction of Boron Compounds Arising from Borozene: Structural and Electronic Properties[J]. Nanoscale Res Lett, 2009. 5(1). 158-163.
- [62] Sahu S, Shukla A, Probing aromaticity of borozene through optical and dielectric response: a theoretical study[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010. 5(4). 714-9.
- [63] Hanley L, Anderson S L. Oxidation of small boron cluster ions (B<sup>+</sup><sub>1-13</sub>) by oxygen
  [J]. J Chem Phys, 1988, 89: 2848-2860.
- [64] Jhi S H, Kwon Y K, Bradley K, Gabriel J C. Hydrogen storage by physisorption: beyond carbon [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 769-773.
- [65] Burkholder T R, Andrews L. Reactions of boron atoms with molecular oxygen. Infrared spectra of BO, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and BO<sub>2</sub><sup>-</sup> in solid argon [J]. J Chem Phys, 1991, 95: 8698-8709.
- [66] Huber K P, Herzberg G. Constants of Diatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- [67] Chase M W, Davies C A, Downey J, Jr R, Frurip D J, McDonald R A, Syverud A N. High Temperature Mass Spectrometric Studies of the Bond Energies [J]. J Phys Chem Ref Data, 1985, 14, Suppl 1 (JANAF Tables).
- [68] Srivastava R D, Uy O M, Farber M. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO [J]. Trans Faraday Soc, 1971, 67: 2941-2944.
- [69] Herzberg G. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1976.
- [70] Chow J R, Beaudet R A, Schulz W, Weyer K, Walther H. The photoexcitation spectrum of the (0, 0, 0) A  ${}^{2}\Pi_{u}$  (1, 0, 0)X  ${}^{2}\Pi_{g}$  band of BO<sub>2</sub> [J]. *Chem Phys*, 1990, 140: 307-316.
- [71] Ingraham M G, Porter R F, Chupka W A. Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the B - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System [J]. J Chem Phys, 1956, 25: 498-501.

- [72] White D, Walsh P, Mann D E. Infrared Emission Spectra of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g) and B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g)
   [J]. J Chem Phys, 1958, 28: 508-509.
- [73] Doyle R J. High-molecular-weight boron oxides in the gas phase [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110: 4120-4126.
- [74] Hintz P A, Ruatta S A, Anderson S L. Interaction of boron cluster ions with water: Single collision dynamics and sequential etching [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 292-303.
- [75] Hintz P A, Ruatta S A, Anderson S L. Reactions of boron cluster ions (B+n, n=2-24) with N2O: NO versus NN bond activation as a function of size [J]. J Chem Phys, 1991, 94: 6446-6458.
- [76] Peiris D, Lapicki A, Anderson S L, Napora R, Linder D, Page M. Boron Oxide Oligomer Collision-Induced Dissociation: Thermochemistry, Structure, and Implications for Boron Combustion [J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 9935-9941.
- [77] Lapicki A, Peiris D M, Anderson S L. Reactions of Boron Oxide and B<sub>n</sub>O<sub>m</sub>H<sup>+</sup> Cluster Ions with Water [J]. J Phys Chem A, 1999, 103: 226-234.
- [78] Lapicki A, Peiris D M, Anderson S L. Reactions of Boron Oxide and B<sub>n</sub>O<sub>m</sub>H<sup>+</sup> Cluster Ions with Water [J]. J Phys Chem A, 1999, 103: 226-234.
- [79] Tanimoto M, Saito S, Hirota E. Microwave spectrum of the boron monoxide radical, BO [J]. J Chem Phys, 1986, 84: 1210-1214.
- [80] Maki A G, Burkholder J B, Sinha A, Howard C J. Fourier transform infrared spectroscopy of the BO2 radical [J]. J Mol Spectrosc, 1988, 130: 238-248.
- [81] (a) Mullikin R S. The Isotope Effect in Band Spectra, II: The Spectrum of Boron Monoxide [J]. *Phys ReV*, 1925, 25: 259-294. (b) Scheib W Z. Vibrational Frequencies and Force Constants for Isotopic Species of the Borohydride Ion Having Tetrahedral Symmetry [J]. *Phys*, 1930, 60: 74-108. (c) Dunn T M, Hanson L. Laser-induced fluorescence of the BO and BO<sub>2</sub> free radicals [J]. *Can J Phys*, 1969, 47: 1657-1659.
- [82] (a) Coxon J A, Foster S C, Bowman W C, Frank C, Paul D L. Millimeter and submillimeter wave spectra of HNO<sub>2</sub> (cis), HNO<sub>2</sub> (trans), and HNO<sub>3</sub> [J]. J Mol Spectrosc, 1981, 88: 431-433. (b) Coxon J A, Foster S C, Naxakis S. Rotational Analysis of the A<sup>2</sup>Π → X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> visible band system of boron monoxide, BO [J]. J Mol

Spectrosc, 1984, 105: 465-479.

- [83] Melen F, Dubois I, Bredohl H. The A-X and B-X transitions of BO [J]. J Phys B, 1985, 18: 2423-2432.
- [84] Green G J, Gole J L. Contrasting chemiluminescent metal oxide formation : In the single collision reactions of boron with O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and ClO<sub>2</sub> [J]. Chem Phys Lett, 1980, 69: 45-49.
- [85] Gole J L, Ohllson B, Green G. Ultrafast energy transfer and population buildup among strongly coupled and curve crossing regions of the boron oxide  $A^2\Pi$  and  $X^2\Sigma^+$  states [J]. Chem Phys, 2001, 273: 59-72.
- [86] Bullitt M K, Paladugu R R, DeHaven J, Davidovits P. Boron atom reactions with the epoxides: vibrational distributions in the product boron oxide (BO) (A2.PI.) state [J]. J Phys Chem, 1984, 88: 4542-4547.
- [87] Russell D K, Kroll M, Beaudet R A. Analysis of the laser excited fluorescence spectra of BO<sub>2</sub> [J]. J Chem Phys, 1977, 66: 1999-2008.
- [88] Kawaguchi K, Hirota E. Diode laser spectroscopy of the BO<sub>2</sub> radical: The  $\kappa^2 \Sigma \leftarrow {}^2\Pi_{3/2}$  transition of the v<sub>2</sub> fundamental band [J]. *J Mol Spectrosc*, 1986, **116**: 450-457.
- [89] Adam A G, Merer A J, Steunenberg D M. Photon echo measurements in liquids: Numerical calculations with model systems [J]. J Chem Phys, 1990, 92: 2848-2859.
- [90] Ruscic B M, Curtiss L A, Berkowitz J. Photoelectron spectrum and structure of B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
   [J]. J Chem Phys, 1984, 80: 3962-3968.
- [91] Wenthold P G, Kim J B, Jonas K L, Lineberger W C. An Experimental and Computational Study of the Electron Affinity of Boron Oxide [J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 4472-4474.
- [92] Botschwina P. A PNO-CI and CEPA investigation of unstable boron-nitrogen and boron-oxygen compounds [J]. Chem Phys, 1978, 28: 231-241.
- [93] Marshall P, O'Connor P B, Chan W T, Kristof P V, Goddard J D. In Gas-Phase Metal Reactions, Fontijn, A, Ed, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [94] Nemukhin A V, Almlof J, Heiberg A. Potential curves of BO and LiO calculated with the complete active space SCF (CASSCF) method [J]. Chem Phys, 1981, 57: 197-206.
- [95] Soto M R. Rate Constant Determinations for HBO + F Channels from ab Initio

Reaction Path Calculations [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 6540-6547.

- [96] Barone V. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N, O, and F atoms [J]. Chem Phys Lett, 1994, 226: 392-398.
- [97] Mota F, Novoa J J, Ramirez A C. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO and BO<sub>2</sub> molecules [J]. J Mol Struct (Theochem) 1988, 166: 153-158.
- [98] Xiong Y, Zhang Z, Zhou S. Theoretical Calculation of the Electron Affinity of BO Molecule [J]. Yunnan Daxue Xuebo, Ziran Kexueban, 1993, 15: 285-290.
- [99] Rienstra J C, Schaefer H F. Revision of the experimental electron affinity of BO [J]. J Chem Phys, 1997, 106: 8278-8279.
- [100] Jursic B S, Mol J. Gaussian, complete basis set, and density functional theory methods evaluation of the electron affinity for BO, B, and O [J]. Struct (Theochem), 1999, 467: 1-6.
- [101] Lorenz M, Agreiter J, Smith A M, Bondybey V E. Electronic structure of diatomic boron nitride [J]. J Chem Phys, 1996, 104, 3143-3146.
- [102] Saraswathy V, Diamond J J, Segal G A. Theoretical calculation of the lowest electronic excited states of boron dioxide (BO<sub>2</sub>) [J]. J Phys Chem, 1983, 87: 718-726.
- [103] Brommer M, Rosmus P. Fermi polyads and rovibronic spectrum of the  $X^2 \Pi_g$  state of BO [J]. J Chem Phys, 1993, **98**: 7746-7756.
- [104] Ortiz J V. Electron propagator theory of BO<sub>2</sub> and BO<sub>2</sub><sup>-</sup> electronic structure [J]. J Chem Phys, 1993, **99**: 6727-6731.
- [105] Clyne M A, Heaven M C, Tellinghuisen J. Theoretical treatment of the spontaneous predissociation of Br<sub>2</sub>, B<sup>3</sup>II(0<sup>1</sup><sub>u</sub>) [J]. J Chem Phys, 1982, 76: 5341-5349.
- [106] Zakrzewski V G, Boldyrev A I. The upper ionization potentials of F<sup>-</sup>, LiF<sub>2</sub><sup>-</sup>, BeF<sub>3</sub><sup>-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions calculated by Green's function method [J]. J Chem Phys, 1990, 93: 657-660.
- [107] DeKock R L, Barbachyn M R. Electronic structure and molecular topology of boron and aluminum [J]. J Inorg Nucl Chem, 1981, 43: 2645-2654.
- [108] Nemukhin A V, Weinhold F. Boron oxides: Ab initio studies with natural bond orbital analysis [J]. J Chem Phys, 1993, 98: 1329-1335.

- [109] Si-dian Li, Carbon boronyls: species with higher viable possibility than boron carbonyls at the density functional theory[J]. J. Comput. Chem., 2005. 26(8). 799-802.
- [110] Drummond M L, Meunier V, Sumpter B G. Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters [J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 6539-6551.
- [111] Nguyen M T, Matus M H, Ngan V T, Grant D J, Dixon D A. Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron and Boron Oxide Clusters and Their Anions [J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 4895-4909.
- [112] Hua-jing Zhai, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, Boronyls as key structural units in boron oxide clusters: B(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and B(BO)<sub>3</sub>[J]. J. Am. Chem. Soc., 2007. 129(30). 9254-5.
- [113] Hua-jing Zhai, Lei-ming Wang, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO<sup>-</sup> and BO<sup>2-</sup>: a joint experimental and theoretical study[J]. J. Phys. Chem. A, 2007. 111(6). 1030-5.
- [114] Si-dian Li, Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang, B<sub>2</sub>(BO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>-diboronyl diborene: a linear molecule with a triple boron-boron bond[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008. 130(8). 2573-2579.
- [115] Wen-zhi Yao, Jin-chang Guo, Hai-gang Lu, Si-dian Li, T<sub>d</sub> B(BO)<sub>4</sub>: A Tetrahedral Boron Oxide Cluster Analogous to Boron Hydride T<sub>d</sub> BH<sub>4</sub> [J]. J. Phys. Chem. A, 2009. 113. 2561-2564.
- [116] Lauher J W, Wald K. Synthesis and structure of triphenylphosphinegold dodecacarbonyltricobaltiron ([FeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>AuPPh<sub>3</sub>]): a trimetallic trigonalbipyramidal cluster. Gold derivatives as structural analogs of hydrides [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103: 7648-7650.
- [117] Hall K P, Mingos D M P. International Tables for X-ray Crystallography [J]. Prog Inorg Chem, 1984, 32: 237-325.
- [118] Burdett J K, Eisensten O, Schweizer W B. Are Strong Gold-Gold Interactions Possible in Main Group X<sub>n</sub>A(AuPR<sub>3</sub>)m Molecules? [J]. *Inorg Chem*, 1994, 33: 3261-3268.
- [119] Kiran B, Li X, Zhai H J, Cui L F, Wang L S. SiAu<sub>4</sub>: Aurosilane [J]. Angew Chem, Int Ed, 2004, 43: 2125-2129.

- [120] Li X, Kiran B, Wang L S. Gold as Hydrogen. An Experimental and Theoretical Study of the Structures and Bonding in Disilicon Gold Clusters Si<sub>2</sub>Au<sub>n</sub> and Si<sub>2</sub>Au<sub>n</sub> (n = 2 and 4) and Comparisons to Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. J Phys Chem A, 2005, 109: 4366-4374.
- [121] Kiran B, Li X, Zhai H J, Wang L S. Gold as hydrogen. Structural and electronic properties and chemical bonding in Si<sub>3</sub>Au<sub>3</sub><sup>+/0/-</sup> and comparisons to Si<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+/0/-</sup> [J]. J Chem Phys, 2006, **125**: 133204-1-7.
- [122] Zhai H J, Wang L S, Zubarev D Y, Boldyrev A I. Gold Apes Hydrogen. The Structure and Bonding in the Planar B<sub>7</sub>Au<sub>2</sub><sup>-</sup> and B<sub>7</sub>Au<sub>2</sub> Clusters [J]. J Phys Chem A, 2006, 110: 1689-1693.
- [123] Zubarev D Y, Li J, Wang L S, Boldyrev A I. Theoretical Probing of Deltahedral closo-AuroBoranes B<sub>x</sub>Au<sub>x</sub><sup>2-</sup> (x = 5-12) [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45: 5269-5271.
- [124] Hua-jing Zhai., Chang-qing Miao, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, On the analogy of B-BO and B-Au chemical bonding in B<sub>11</sub>O<sup>-</sup> and B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> clusters[J]. J. Phys. Chem. A, 2010. 114(46). 12155-61.
- [125] Chang-qing Miao, Si-dian Li,  $B_n(BO)_n^{2-}, CB_{n-1}(BO)_n^{-}, and C_2B_{n-2}(BO)_n$  (n=5-12): Cage-like boron oxide clusters analogous to closo- $B_nH_n^{2-}, CB_{n-1}H_n^{-}, and C_2B_{n-2}H_n$  science china chemistry.2011,54:756-761.
- [126] 熊家炯. 材料设计[M]. 天津, 天津大学出版社, 2000.
- [127] 徐光宪, 黎乐民,量子化学一基本原理和从头计算法[M]. 北京, 科学出版社, 1999.
- [128] Barden C J, Schaefer H.F., III Quantum Chemistry in the 21st century[J]. Pure and Applied Chemistry, 2000. 72. 1405-1423.
- [129] Flurry F R, Jr Quantum Chemistry-An introduction[M]. Prentice-Hall, Inc. London, 1983.
- [130] 徐光宪, 黎乐民, 量子化学(上)[M]. 北京, 科学出版社, 1984.
- [131] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S. Electronic structure, isomerism, and chemical bonding in B<sub>7</sub> and B<sub>7</sub>. J. Phys. Chem. A. 2004, 108(16): 3509-3517.
- [132] Zhai H J, Wang L S, Alexandrova A N, Boldyrev A I. Hepta- and octacoordinate boron in molecular wheels of eight- and nine-atom boron clusters: observation and

confirmation. Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42(48): 6004-6008.

- [133] Zhai H J, Boggavarapu K, Li J and Wang L S. Hydrocarbon analogues of boron clusters-planarity, aromaticity and antiaromaticity.*Nature*,2003,2:827-833.
- [134] Minyaev R M, Gribanova T N, Starikov A G, Minkin V I. Octacoordinated main-group element canters in a planar cyclic B<sub>8</sub> environment: an ab initio study. *Mendeleev Commun.* 2001, Issue 6:1-2.
- [135] Islas R, Heine T, Ito K, Schleyer P v R, Merino G. Boron rings enclosing planar hypercoordinate group 14 elements. J.Am. Chem.Soc. 2007, 129(47): 14767-14774.
- [136] Luo Q. Boron rings containing planar octa- and enneacoordinate cobalt, iron and nickel metal elements. Sci China Ser B-Chem. 2008, 51:607-613.
- [137] Luo Q.Theoretical observation of hexaatomic molecules containing pentacoor dinate planar carbon. Science in China Series B-Chemistry, 2008, 51 (11): 1030-1035.
- [138] Beck A D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993, 98: 5648-5659.
- [139] Lee, C; Yang, W; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988, 37:785-791.
- [140]Head-Gordon, M; Pople J A, Frisch M J. Mp2 energy evaluation by direct methods. Chem.Phys.Lett. 1988, 153:503-506.
- [141] Head-Gordon M, Head-Gordon T. Analytic Mp2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 220:122-128.
- [142] Frisch M J, et. al. Gaussian 03, Revision A.I, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [143] Dunning T H, Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, J. Chem. Phys. 1989,90:1007-1023.
- [144] Kendall R A, Dunning T H, Jr. and Harrison R J, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions J. Chem. Phys. 1992, 96:6796-6806.
- [145]Peterson K A , Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements, J. Chem. Phys. 2003,119:11099.

- [146]Peterson K A and Puzzarini C, Systematically convergent basis sets for transition metals.II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements, *Theor. Chem. Acc.*, 2005,114:283-296.
- [147] Metz B, Stoll H, Dolg M, Small- core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fockadjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO, J. Chem. Phys. 2000,113: 2563.
- [148] von Niessen, W.; Schirmer, J.; Cederbaum, L S., Computational methods for the one-particle green's function, *Comput. Phys. Rep.* 1984, 1:57.
- [149] Ortiz, J V.; Zakrzewski, V G.; Dolgounircheva, O. In Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry; Calais, J L.; Kryachko, E. Ed. *Kluwer Academic*, 1997, 465.
- [150] Ortiz, J V., Toward an Exact One-Electron Picture of Chemical Bonding, Adv. Quantum Chem. 1999, 35:33.
- [151] Schleyer, P V R, Maerker C, Dransfeld A, Jiao, H, van Eikema Hommes, N. J. R. Nucleus-independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118: 6317-6318.
- [152] H.G. Lu. In GXYZ Ver 1.0, A Random Cartesian Coordinates Generating Program; Shanxi University: Taiyuan, 2008.
- [153] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss. Energy adjusted *ab* initio pseudo potentials or the first row transition elements[J]. J. Chem. Phys., 1987, 86,866-872.
- [154] J.M. L. Martin, A. Sundermann. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe[J]. J. Chem. Phys., 2001, 114,3408-3420.
- [155] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang, H. Schwarz, Gold Dichloride and Gold Dibromide with Gold Atoms in Three Different Oxidation States. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 311-314.
- [156] H.-J. Zhai, C. Bürgel, V. Bonacic-Koutecky, L.-S. Wang. Probing the Electronic Structure and Chemical Bonding of Gold Oxides and Sulfides in AuO<sub>n</sub><sup>-</sup> and AuS<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1, 2). J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 9156-9167.
- [157] X.-B. Wang, Y.-L. Wang, J. Yang, X.-P. Xing, J. Li, L.-S. Wang Evidence of Significant Covalent Bonding in Au(CN)<sub>2</sub> J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16368-16370.

# 攻读硕士学位期间取得的研究成果

- Hua-jing Zhai, Chang-qing Miao, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, On the analogy of B-BO and B-Au chemical bonding in B<sub>11</sub>O<sup>-</sup> and B<sub>10</sub>Au<sup>-</sup> clusters. J. Phys. Chem. A, 2010. 114(46). 12155-61.
- Chang-qing Miao, Si-dian Li, B<sub>n</sub>(BO)<sub>n</sub><sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>(BO)<sub>n</sub>, and C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>(BO)<sub>n</sub> (n=5-12): Cage-like boron oxide clusters analogous to closo-B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>,CB<sub>n-1</sub>H<sub>n</sub>, and C<sub>2</sub>B<sub>n-2</sub>H<sub>n</sub>. Science China Chemistry. 2011,54:756-761.
- 3. Chang-qing Miao, Chen Qiang, Jin-chang Guo, Si-Dian Li, Carbon-free D<sub>3d</sub> [E<sub>3</sub>ME<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (E=P, As; M=Ni, Pd, Pt): the smallest inorganic sandwich complexes with aromatic η<sup>3</sup>-P<sub>3</sub><sup>-</sup> and η<sup>3</sup>-As<sub>3</sub><sup>-</sup> ligands, Science China Chemistry, 2010, 53:940-944.

致谢

# 致 谢

当我即将撰写完我的硕士论文之际,回眸发现,在本论文完成过程中曾经得到 许多人的热心支持和帮助,感谢本论文给我机会表达我的感激之情。

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

清华大学化学系李隽教授,布朗大学王来生教授,山西大学吕海港和吴艳波老师在论文的工作过程中给予极大的帮助,在此表示衷心的谢意。

感谢忻州师范学院化学系的全体教师和忻州师范学院材料科学研究所课题组任 光明教授、郭谨昌老师、李大枝老师、陈强师弟、白慧师妹的支持。

在这里特别感谢我的父母、妻子王妮、女儿苗诗婕和妹妹苗常霖多年来对我的 关心及支持,每当我遇到困难而烦心时总会帮我分析并提建议解决,而且从精神上 给予我莫大的安慰与支持。正是他们的无私的奉献,使我减少了许多后顾之忧,保 证了我有足够的时间和精力完成学业。

在论文付梓时刻,深深祝福大家身体安康、家庭美满、越走越好! 最后感谢为评审本论文而付出辛勤劳动的全体专家学者。

> 苗常青 2012-5-7

60

# 个人简况及联系方式

个人简况:

姓名: 苗常青 性别: 男 出生年月: 1980.12.08 籍贯: 山西省朔州市

个人简历:

- 1999 年~2003 年 山西大学化学系 化学专业 攻读学士学位
- 2003 年~至今 忻州师范学院化学系材料科学研究所工作
- 2009 年~2012 年 山西大学分子科学研究所 无机化学专业,现攻读硕士学位,师 从李思殿教授

联系方式:

电话: 13610603618

电子邮箱: changqingmiao@126.com
## 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: 苏齐 2012年6月15日

62

## 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: 资产有 2012年6月(1)