

山西大学

2012 届硕士学位论文

# 硼氢及硼金二元团簇 结构与性质的理论研究

作者姓名	白 慧
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 Structures and Properties of  
B-H and B-Au Binary Clusters**

Student Name	Hui Bai
Supervisor	Prof. Si-dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2009.09-2012.06

June, 2012



Y2679242

## 目 录

中 文 摘 要.....	I
英 文 摘 要.....	III
第一章 综述.....	1
1.1 团簇研究概况.....	1
1.2 裸硼团簇研究概况.....	2
1.3 含硼二元团簇研究概况.....	2
1.3.1 硼氢团簇.....	2
1.3.2 硼氧团簇.....	4
1.3.3 硼金团簇.....	5
1.3.4 其他典型的含硼二元团簇.....	5
1.4 论文课题的选择.....	5
第二章 理论背景及研究方法.....	7
2.1 量子化学计算的基本理论.....	7
2.1.1 薛定谔方程.....	7
2.1.2 从头算方法.....	8
2.1.3 微扰理论.....	10
2.1.4 耦合簇方法.....	11
2.1.5 密度泛函理论.....	12
2.2 与本论文相关的主要程序及具体理论方法.....	13
2.2.1 Gaussian09 程序.....	13
2.2.1.1 结构优化与频率分析.....	14
2.2.1.2 轨道分析.....	14
2.2.1.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算.....	14
2.2.2 AdNDP 程序.....	15
2.2.2.1 AdNDP 简介.....	15
2.2.2.2 AdNDP 程序的使用.....	16
2.2.2.3 典型的 AdNDP 分析结果.....	20
第三章 富硼硼氢团簇 $B_{12}H_n^{0-}$ ( $n=0-6$ ) 的结构和性质研究.....	23
3.1 引言.....	23
3.2 计算方法.....	24

3.3 结果与讨论 .....	24
3.3.1 结构和稳定性 .....	24
3.3.2 轨道和芳香性 .....	27
3.3.3 剥离能和激发能 .....	30
3.3.4 $B_{12}H_n$ ( $n=0,2,4,6$ ) 团簇的紫外-可见光谱 .....	31
3.3.5 与 $B_{12}H_n$ 相对应的硼氧化物 $B_{12}(BO)_n$ ( $n=2,4,6$ ) .....	32
3.4 本章小结 .....	33
<b>第四章 富硼硼氧团簇 <math>B_{12}(BO)</math> 和硼金团簇 <math>B_{12}Au^-</math> 的结构和性质研究 .....</b>	<b>35</b>
4.1 引言 .....	35
4.2 计算方法 .....	36
4.3 结果与讨论 .....	36
4.3.1 $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) 团簇的结构与稳定性 .....	36
4.3.2 $B_{12}(BO)^-$ , $B_{12}Au^-$ 和 $B_{12}H^-$ 团簇的结构相似性 .....	40
4.3.3 $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) 团簇的剥离能与激发能 .....	41
4.3.4 $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) 团簇中的化学键 .....	43
4.4 本章小结 .....	46
<b>第五章 富硼硼氢团簇 <math>B_{18}H_n</math> 和全硼石墨烯 <math>\alpha</math>-sheet 的成键本质研究 .....</b>	<b>47</b>
5.1 引言 .....	47
5.2 计算方法 .....	47
5.3 结果与讨论 .....	48
5.3.1 富硼硼氢团簇 $B_{18}H_n$ 的成键特征 .....	48
5.3.2 全硼石墨烯 $\alpha$ -sheet 的成键特征 .....	51
5.4 本章小结 .....	55
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>57</b>
6.1 论文主要结论 .....	57
6.2 工作展望 .....	58
参考文献 .....	61
攻读硕士学位期间取得的研究成果 .....	74
致 谢 .....	75
个人简历及联系方式 .....	76

承 诺 书.....	77
学位论文使用授权声明.....	78



# Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Review</b> .....	1
1.1 Current Status of Clusters Research .....	1
1.2 Current Status of Pure Boron Clusters Research .....	2
1.3 Current Status of Boron Binary Clusters Research .....	2
1.3.1 B-H Clusters .....	2
1.3.2 B-O Clusters .....	4
1.3.3 B-Au Clusters .....	5
1.3.4 Other Typical Boron Binary Clusters .....	5
1.4 Research Plans .....	5
<b>Chapter 2 Theoretical Background and Methodologies</b> .....	7
2.1 Basical Theory of Quantum Chemical Computation .....	7
2.1.1 Schrödinger Equation .....	7
2.1.2 <i>Ab initio</i> Calculation .....	8
2.1.3 Møller-Plesset Perturbation Theory .....	10
2.1.4 Coupled Cluster Method .....	11
2.1.5 Density Functional Theory .....	12
2.2 Relative Programs and Computational Methods .....	13
2.2.1 Gaussian09 Program .....	13
2.2.1.1 Structure Optimization and Frequency Analysis .....	14
2.2.1.2 Orbital Analyses .....	14
2.2.1.3 Ionization Energy and Electron Detachment Energy .....	14
2.2.2 AdNDP Program .....	15
2.2.2.1 Introduction .....	15
2.2.2.2 Using AdNDP .....	16
2.2.2.3 Typical results of AdNDP analyses .....	20
<b>Chapter 3 Investigation on Structures and Properties of Boron-rich Boron Hydride Clusters <math>B_{12}H_n^{0-}</math> (<math>n=0-6</math>)</b> .....	23
3.1 Introduction .....	23

3.2 Calculation Methods.....	24
3.3 Results and Discussions.....	24
3.3.1 Structures and Stabilities.....	24
3.3.2 Orbitals and Aromaticities .....	27
3.3.3 Detachment and Excitation Energies .....	30
3.3.4 UV-Vis Spectra of $B_{12}H_n$ ( $n=0,2,4,6$ ).....	31
3.3.5 Boron Boronyls $B_{12}(BO)_n$ ( $n=2,4,6$ ).....	32
3.4 Conclusion .....	33
<b>Chapter 4 Investigation on Structures and Properties of Boron-rich Boron Oxide     Clusters <math>B_{12}(BO)^-</math> and <math>B_{12}Au^-</math> .....</b>	<b>35</b>
4.1 Introduction.....	35
4.2 Calculation Methods.....	36
4.3 Results and Discussions.....	36
4.3.1 Structures and Stabilities of $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) Clusters.....	36
4.3.2 Structural Similarities between $B_{12}(BO)^-$ , $B_{12}Au^-$ and $B_{12}H^-$ .....	40
4.3.3 Detachment and Excitation Energies of $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) .....	41
4.3.4 Chemical Bonding in $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ ) .....	43
4.4 Conclusion .....	46
<b>Chapter 5 Investigation on the Bonding Nature of Boron-rich Boron Hydride <math>B_{18}H_n</math>     and All-Boron Graphene <math>\alpha</math>-sheet .....</b>	<b>47</b>
5.1 Introduction.....	47
5.2 Calculation Methods.....	47
5.3 Results and Discussions.....	48
5.3.1 Bonding Characteristics of Boron-rich Boron Hydride $B_{18}H_n$ .....	48
5.3.2 Bonding Characteristics of All-Boron Graphene $\alpha$ -sheet .....	51
5.4 Conclusion .....	55
<b>Chapter 6 Conclusions and Prospects .....</b>	<b>57</b>
6.1 Main Conclusions .....	57
6.2 Future prospects.....	58
<b>References .....</b>	<b>61</b>

<b>Research Achievements</b> .....	74
<b>Acknowledgment</b> .....	75
<b>Personal Profiles</b> .....	76
<b>Letter of Commitment</b> .....	77
<b>Authorization Statement</b> .....	78



## 中文摘要

团簇是介于微观原子分子和宏观固体之间的一种物质形态，其独特的物理与化学性质为研究新型材料开辟了一条新的途径。目前，借助理论手段来预测和研究新型团簇的结构与性质已经成为理论化学家与实验化学家的一个主要研究方向。本文主要在密度泛函理论和波函数理论的基础上，依据 H/Au/BO 的等瓣相似性原理，对新型富硼硼氢、硼氧和硼金二元团簇进行系统的理论研究。不仅对其阴离子与中性分子的结构和性质进行探讨，而且还对其阴离子基态结构的电子剥离能进行计算从而预测其光电子能谱。主要结果如下：

1. 系统的密度泛函理论与波函数理论研究表明部分氢化准平面结构  $C_{3v} B_{12}$  和  $C_s B_{12}$  分子后得到的系列富硼二元团簇  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=1-6$ ) 在氢原子数  $n$  等于 3 到 5 之间时会发生从平面到二十面体笼状结构的过渡。在 CCSD(T) 水平下，扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6$  在能量上比其相应的完美平面结构  $D_{3h} B_{12}H_6$  稳定 35kcal/mol。最近 Szwacki 等人提出的所谓 borozene ( $D_{3h} B_{12}H_6$ ) 只是体系势能面上的高能量局部极小，所以在实验上合成该结构是不可能的。但是我们所讨论的  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n \geq 5$ ) 硼氢团簇中心的二十面体笼状结构  $B_{12}$  却很有可能成为新型硼纳米材料的基本结构单元。相似的从二维到三维结构的过渡也同样发生在相应的含有  $n$  个 BO 基团的硼羰基化合物  $B_{12}(BO)_n^{0-}$  系列团簇中。AdNDP 结果显示这些准平面团簇和笼状团簇中都存在离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键。我们还对其阴离子的剥离能和阳离子的激发能进行计算从而预测其光电子能谱，期望为今后实验表征提供一定的理论依据。

2. 在 B3LYP 水平上的计算结果证实  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇具有相似的基态结构  $C_1(^1A)$ ，它们都是在准平面结构  $B_{12}$  团簇的角硼位置分别加入 BO 自由基和 Au 原子后得到的。因为 BO 与 Au 具有等瓣相似性，所以  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇被认为是等价电子体系，并且分别形成很强的 B-BO 和 B-Au 共价键，类似于  $B_{12}H^-$  团簇中的 B-H 键。我们的研究不仅强调了在富硼硼氧化物中硼羰基  $B=O$  的牢固性，而且又进一步证实了 H/Au/BO 的相似性。此外，在 B3LYP 和 CCSD(T) 水平上对基态阴离子结构的绝热剥离能 (ADEs) 和垂直剥离能 (VDEs) 进行计算，并在此基础上对  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ ) 阴离子团簇的光电子能谱 (PES) 进行预测，发现它们不仅具有相似的基态结构，而且其 PES 模拟谱图也很相似。值得强调得是， $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇的理论谱图与 LS Wang 课题组做出的相应的实验谱图吻合得很好。

3. 硼是最有可能成为下一个形成类似于石墨烯稳定二维层状结构的元素。理论计算预测全硼石墨烯具有  $\alpha$ -sheet 结构。采用 AdNDP 程序对  $\alpha$ -sheet 的基本结构单元  $\pi$  芳香性分子  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ 、 $D_{2h} B_{18}H_4$ 、 $C_{2v} B_{18}H_5^+$  和  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  的离域  $\sigma$  和  $\pi$  成键模式进行分析。在此基础上进一步对全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的成键本质进行研究, 结果显示  $\alpha$ -sheet 中每个周边被孔洞包围的填充六元环上存在 3 个 3c-2e  $\sigma$  键, 在两个填充六元环的连接处存在 3 个 4c-2e  $\sigma$  键, 填充六元环上存在 1 个 7c-2e  $\pi$  键, 而在六元孔洞处也存在 1 个 6c-2e  $\pi$  键。我们认为全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 具有  $\sigma$  和  $\pi$  双重岛芳香性。研究结果证实  $\alpha$ -sheet 中这种填充六元环与六元孔洞共存的成键模式是合理的, 并揭示出该体系中填充六元环作为  $\pi$  电子供体, 而六元孔洞作为  $\pi$  电子受体的稳定化作用, 二者均体现  $\pi$  局域芳香性。与石墨烯不同的是, 在全硼石墨烯中并不存在定域的 2c-2e B-B  $\sigma$  相互作用, 其 3c-2e  $\sigma$  键与 4c-2e  $\sigma$  键中的电子都是完全离域的。这种前所未有的化学键模型不仅拓宽了我们对传统化学键的认识, 而且这种成键模式也为今后设计纯硼纳米材料提供了很大帮助。

**关键词:** 硼团簇; 密度泛函理论; 等瓣相似性; AdNDP 分析; 电子剥离能

## ABSTRACT

Clusters belong to a new generation of physical state falling in between micro atom, molecule and macro aggregated materials. Its special physical and chemical characteristics open up a new way for novel materials research. Now, it has been the main investigation direction that make use of means of theory to predict and research the structures and properties of new clusters for theoretical and experimental chemists. Based on density functional theory and wave function theory and H/Au/BO isolobal analogy, a systemic theoretical investigation on their structures and properties of B-H, B-O and B-Au clusters has been performed in this thesis. Simultaneously, the adiabatic and vertical detachment energies of the concerned anions have been calculated to predict their photoelectron spectrum. The concrete contents are presented as the followings:

1. A systematic density functional theory and wave function theory investigation performed in this thesis reveals a planar-to-icosahedral structural transition between  $n=3-5$  in the partially hydrogenated  $B_{12}H_n^{0/-}$  clusters ( $n=1-6$ ) upon hydrogenation of  $B_{12}^{0/-}$ . Coupled cluster calculations with triple excitations (CCSD(T)) indicate that a distorted icosahedral  $B_{12}H_6$  cluster with  $C_2$  symmetry is overwhelmingly favored (by 35 kcal/mol) over the recently proposed perfectly planar borozene  $D_{3h} B_{12}H_6$  which proves to be a high-lying local minimum. So it is impossible to be synthesized in experiment. Instead, icosahedral  $B_{12}$  cages at the centers of the  $B_{12}H_n^{0/-}$  clusters ( $n \geq 5$ ) may serve as the most possible building blocks of novel boron-based nanomaterials. A similar 2D-3D structural transition occurs to the corresponding boron boronyl analogues of  $B_{12}(BO)_n$  with  $n$  -BO terminals. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses reveal the bonding patterns of these quasi-planar or cage-like clusters which are characterized with delocalized  $\sigma$  and  $\pi$  molecular orbitals. The electron detachment energies of the concerned anions and excitation energies of the

neutrals are also predicted to facilitate their future experimental characterizations.

2. DFT calculations at the B3LYP level show that  $B_{12}(BO)^-$  and  $B_{12}Au^-$  clusters possess similar  $C_1$  ( $^1A$ ) ground states, which are based on the quasiplanar  $B_{12}$  cluster terminated with a BO unit and Au, respectively. The  $B_{12}(BO)^-$  and  $B_{12}Au^-$  clusters are thus valent isoelectronic because both BO and Au can be viewed as monovalent units, forming highly covalent B-BO and B-Au bonds analogous to the B-H bond in  $B_{12}H^-$ . Our results highlights not only the robustness of the  $B\equiv O$  boronyl group in boron-rich boron oxide clusters but also the Au/BO/H analogy in B-Au, B-BO and B-H complexes. Besides, at the B3LYP and CCSD(T) level, the the adiabatic and vertical detachment energies of the concerned anions have been calculated to predict the corresponding photoelectron spectra which also appear to be similar. To be emphasize, the theoretical PES of  $B_{12}(BO)^-$  and  $B_{12}Au^-$  have well agreement with their experimental PES which made by LS Wang Group, respectively.

3. Boron could be the next element after carbon capable of forming 2D-materials similar to graphene. Theoretical calculations predict that the most stable planar all-boron graphene is the so-called  $\alpha$ -sheet. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses unravel the bonding patterns of the  $\pi$  aromatic  $D_{3h}$   $B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h}$   $B_{18}H_4$ ,  $C_{2v}$   $B_{18}H_5^+$  and  $D_{6h}$   $B_{18}H_6^{2+}$  which are the building blocks of all boron  $\alpha$ -sheet. Thus, a chemical bonding analysis for  $\alpha$ -sheet has been performed and every filled hexagon we found three 3c-2e  $\sigma$ -bonds which are bordering upon the holes, three 4c-2e  $\sigma$ -bonds at the junction of two filled hexagons, one 7c-2e  $\pi$ -bond at filled hexagon and one 6c-2e  $\pi$ -bond at empty hexagon. Our results show that  $\alpha$ -sheet possesses  $\sigma$  and  $\pi$  doubly island aromatic and the mysterious structure with peculiar distribution of filled and empty hexagons can be rationalized in terms of chemical bonding by revealing the hexagon holes in  $\alpha$ -sheet serve as scavengers of extra electrons from the filled hexagons. It is interesting to notice that, unlike graphene, the all-boron graphene  $\alpha$ -sheet

studied in this work possesses no localized 2c-2e B-B  $\sigma$ -interactions, but all delocalized  $\sigma$  electrons in its 3c-2e and 4c-2e bonds. The unprecedented chemical bonding model not only widens our understanding of chemical bonding in general, but also the presented bonding picture could be an advance toward rational design of future all-boron nanomaterials.

**Key words:** Boron cluster; Density functional theory(DFT); Isolobal analogy; Adaptive Natural Density Partitioning(AdNDP); Electron detachment energy



## 第一章 综述

团簇科学是当代化学研究中非常活跃的领域之一。一直以来，人们主要研究它的原子组态、电子结构、物理性质、化学性质、向大块物体转变过程中与其尺寸的关系以及团簇和外界环境相互作用的特征和规律。由于团簇是介于单个原子分子和凝聚态物质之间的一种过渡态<sup>[1,2]</sup>，所以具有很多特殊的性质。这些特性也使得团簇的研究处于多个学科交叉的范围内，从原子物理、凝聚态物理、量子化学、结构化学、配位化学、材料科学甚至到核物理学，交织在一起出现了许多新的现象和规律，并形成一门新的研究学科。团簇是联结微观与宏观之间物质结构的新层次，其理论研究将促进量子化学、理论物理和计算数学等学科的进一步发展。团簇研究在半导体纳米材料科学、微电子和光电子学、能源研究、工业机械等许多方面也有重要的意义，并且，随着这一领域的不断发展，它将对自身和其它学科起到有力的推动作用<sup>[3]</sup>。因此，团簇学科受到人们的日益关注。

### 1.1 团簇研究概况

1966年 Cotton 首次提出团簇(cluster)这个概念<sup>[4]</sup>。团簇(原子分子团簇简称)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的相对稳定的微观或亚微观聚集体，其物理和化学性质随所含原子数目的变化而变化。由于其独特的性质，研究团簇的形成、结构和性质及其演变过程成为当前团簇研究的中心议题。20世纪50年代后期，Becker 和 Bier 等<sup>[5]</sup>发表了一篇用超声喷注加冷凝的方法制得原子分子团簇的报道，从此团簇的研究向小颗粒方向发展。随后人们又利用质谱技术和射流的方法探测到 CO<sub>2</sub> 团簇<sup>[6]</sup>，以及在溅射的研究过程中相继发现了各种带电团簇<sup>[7]</sup>。1985年，英国 Sussex 大学的 Kroto 教授和美国 Rice 大学的 Smalley 教授在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>，这对于团簇化学乃至整个科学界来说都具有开创性的意义，因此这两位科学家荣获1996年诺贝尔化学奖。1990年，Huffman 和 Kratshmer 改变传统的制备 C<sub>60</sub>的方法，用碳极电弧放电法制备出大量的 C<sub>60</sub>，并证实 C<sub>60</sub>具有正二十面体群对称性<sup>[9]</sup>。到此有关富勒烯的研究被推向一个崭新的层次。这些里程碑式的发现，既丰富了团簇化学的内容，又带动了团簇科学的发展，同时从理论、计算和实验方面引起了人们对团簇科学的高度重视。

由于团簇是一种亚稳定结构，必须在其存在的瞬间进行研究；另外，团簇种类繁多，对其进行分离也很困难，所以目前对团簇的研究还处于发展阶段。随着计算

机的发展和计算软件的完善,对团簇科学的研究会逐步深入。近几十年来,我国的团簇研究得到了迅速发展,并取得了一些显著地科研成果<sup>[10-12]</sup>。而且,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>[13]</sup>。

## 1.2 裸硼团簇研究概况

硼作为典型的缺电子元素,在周期表中与碳相邻,其成键特征与碳类似,但也有很大差别,在化学和材料科学领域引起人们的广泛关注。虽然与碳相比硼的晶体结构种类繁多<sup>[14, 15]</sup>,但二者结构体系相互补充:碳的稳定晶体结构以二维体系为主(如石墨),含碳的团簇(carbon clusters)则是以三维笼状结构为主;硼却正好相反,硼的稳定晶体结构大多数都是基于  $B_{12}$  正二十面体的三维笼状结构,硼团簇(boron clusters)则是以二维平面结构为主。由于硼的缺电子结构和成键特征的多样性,硼化学极其丰富,成为近年来理论和实验研究的热点。硼团簇的应用非常广泛,它不仅在于化学成键模型方面有重要的作用,而且在制造陶瓷、掺杂工艺、冶金工业中均有应用<sup>[16-21]</sup>。所以对硼团簇的研究成为了近年来化学研究中非常活跃的领域之一。

起初,关于裸硼团簇的报道并不多,直到1987年Anderson等人对硼簇开展一系列实验研究工作<sup>[22-26]</sup>以来,对硼簇的研究才日益丰富。1992年,La Placa等<sup>[27]</sup>对  $B_{2-52}$  裸硼团簇进行了实验研究,期望获得硼氮团簇。这些实验方面的工作对硼簇的理论发展起到了很好的促进作用。1995年Ihsan Boustani<sup>[28]</sup>在密度泛函理论水平上对裸硼团簇  $B_n(n=2-14)$  的结构和稳定性进行研究,结果表明大多数团簇倾向于平面或准平面结构。随着光电子能谱(PES)的广泛应用,它与理论计算结合可以对裸硼团簇的电子特性、结构以及化学键的成因做出很好的表征,从而对硼团簇的研究也更加深入。美国布朗大学LS Wang课题组首次通过理论和实验相结合的方法对裸硼团簇  $B_n(n=3-20)$ <sup>[29-36]</sup>进行了研究,并证实该系列团簇具有平面或准平面结构。该工作为今后深入研究裸硼团簇奠定了坚实的基础。随着计算机和量子化学计算软件的飞速发展,人们开始研究更大的裸硼团簇,如  $B_{24}$ <sup>[37]</sup>、 $B_{3n}(n=8-32)$ <sup>[38]</sup>系列团簇以及硼富勒烯结构<sup>[39]</sup>等,并对其环形、管形、平面和笼状结构进行对比<sup>[40-42]</sup>,从而进一步研究裸硼团簇从平面结构向立体结构的过渡<sup>[31, 43, 44]</sup>。由于裸硼团簇有望作为结构单元和新型材料的配位基,受到材料科学家的青睐,对硼簇化学的研究也方兴未艾。

## 1.3 含硼二元团簇研究概况

### 1.3.1 硼氢团簇

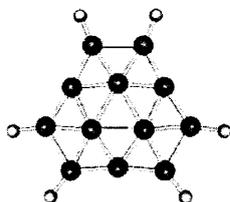
硼烷是最具代表性的硼氢团簇,由于其特有的物理和化学性质,一直受到科研

工作者的重视。特别是在高温半导体及高能燃料中的潜在应用前景，引起理论与实验工作者的极大兴趣。硼烷化学的研究目前已较为成熟，自从 20 世纪初，A. Stock 等<sup>[45-47]</sup>对硼烷进行开创性的研究之后，硼烷的结构、性质及合成已经成为化学领域中一项重要的研究课题。硼烷化学的研究主要经历了以下三个阶段<sup>[48]</sup>：(1)20 世纪初到中期主要是合成与分离硼烷。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>[49-53]</sup>氢原子数多于硼原子数的含硼二元分子被大量合成。(2)20 世纪中叶到六十年代初期的工作主要是以开发新型高能硼烷燃料为中心来展开的。在此期间，研究证实了 B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>(n=6-12)<sup>[54-57]</sup>系列硼烷阴离子团簇的存在。同时也开始对硼烷的结构与成键进行研究。特别是三中心二电子键(3c-2e)<sup>[58]</sup>概念引入 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子中，不仅解释了其结构，又完善了价键理论。(3)第三阶段的内容主要是研究杂硼烷的结构和性质。Hoffmann 在 1982 年提出的等瓣相似性(isolobal analogy)理论<sup>[59]</sup>也对硼烷化学的发展起到了促进作用。至此，硼烷化学已经发展成为一个有众多分支的研究领域，关于硼氢化物的研究也相继见于文献报道。20 世纪 80 年代末期，一些科研小组陆续证实了 B<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>[60]</sup>。随后又有人用理论方法对 B<sub>2</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup>离子的几何与电子结构进行研究<sup>[61]</sup>。1994 年，Kremp 等又发现了系列硼氢负离子 B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>-</sup>、B<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>、B<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>及 B<sub>5</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup>的存在<sup>[62]</sup>。2009 年，Boldyrev 课题组采用从头计算的方法确定了 B<sub>3</sub>H<sub>y</sub>(y=4-7)<sup>[63]</sup>中性及阴离子结构的全球极小结构，并采用 AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序对其成键特征进行分析。紧接着在 2011 年该课题组又相继研究了 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><sup>-</sup>阴离子团簇的结构和性质<sup>[64, 65]</sup>。

目前，对硼原子数小于或等于氢原子数的硼氢团簇已经有较多的研究，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甚少，其应用价值尚未完全开发，所以不论是实验上还是理论上研究这些团簇都有极其重要的意义。

1968 年，Dunbar<sup>[66]</sup>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> 等系列富硼二元团簇，从此拉开了研究富硼二元团簇的序幕。特别是 LS Wang 与 Boldyrev 课题组合作通过理论计算结合光电子能谱对 B<sub>7</sub>X<sub>2</sub><sup>-</sup>(X=Au,H)<sup>[67]</sup> 团簇的结构和成键特征进行研究，并发现 B<sub>7</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>阴离子是典型的完美平面结构。随后，人们在对 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-11)<sup>[68]</sup>系列富硼二元团簇的研究中发现 B<sub>4</sub>H<sub>n</sub>(n=1-3) 团簇也是平面结构。最近，我们课题组在 B<sub>16</sub><sup>[29]</sup>裸硼团簇的基础上，采用系统的从头算法对 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讨论<sup>[69]</sup>。而且，通过与碳氢化物进行对比又分别对相应的富硼二元团簇 B<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>(平面 π 芳香性体系)和 B<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(π 反芳香性体系)进行研究<sup>[70]</sup>。值得注意的是，2009 年 Szwacki 等人发现，如果对具有 C<sub>3v</sub> 对

称性  $B_{12}$  团簇的六个角硼位置进行氢化就会得到具有  $D_{3h}$  对称性的完美平面结构  $B_{12}H_6$ ，并将其称之为 borozene<sup>[71]</sup>(图 1.1)。自从它被提出，立即引起科研工作者的广泛关注<sup>[72, 73]</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  $B_{60}H_{12}$ 、 $B_{228}H_{24}$  和硼富勒烯等。然而早在 2008 年就已经有人对  $B_{12}H_n^+(n=0-12)$  团簇进行研究<sup>[74]</sup>，实验结果显示对于  $B_{12}H_n^+(n=0-12)$  阳离子，当  $n=0-5$  时倾向于形成平面结构，但是如果有更多的  $H(n=6-12)$  原子则更倾向于形成二十面体笼状结构。如果  $B_{12}H_n$  中性分子与相应的  $B_{12}H_{n+1}^+$  阳离子有着相似的结构，那么此处的理论与实验结果便出现矛盾。显然，对富硼二元团簇的研究还是很不完美的。由于富硼二元团簇成键特殊，研究该系列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。

图 1.1  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ Fig. 1.1  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ 

### 1.3.2 硼氧团簇

硼常被称为亲氧元素，形成的硼氧化物稳定性高，应用前景广泛而成为化学家关注的热点。早期，科研工作者主要采用实验手段对一些小的硼氧团簇进行研究，包括团簇的电子结构、基态结构、键能、振动频率等性质。随着量子化学的迅猛发展，人们开始采用理论手段对硼氧团簇进行探讨。最初研究的团簇都比较小如  $B_2O_n(n=1-3)$  团簇<sup>[75]</sup>，后来随着计算方法的不断完善才将其研究内容逐步向较大的富硼团簇过渡，如  $B_mH_n(m=1-7, n=0-3)$  团簇<sup>[76, 77]</sup>。2005 年，在研究团簇芳香性的过程中，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>[78]</sup>，进一步证实了  $-BO$  键的稳定性，并将其命名为硼羰基 (Boronyl)。近年来，与 LS Wang 课题组合作，我们结合理论计算与光电电子能谱 (Photoelectron Spectroscopy, PES) 分别对一些小的富硼二元团簇  $BO^{0/-}$ 、 $BO_2^{0/-}$ 、 $B_3O_2^{0/-}$ 、 $B_4O_3^{0/-}$ 、 $B_4O_2^{0/-/2}$ 、 $B_5O_3^-$  和  $B_6O_3^-$ <sup>[79-81]</sup> 等进行研究，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  $\text{BH}_4^-$  的硼氧类似物  $\text{B}(\text{BO})_4^-$  团簇的几何和电子结构做出探讨, 并证实  $\text{B}(\text{BO})_4^-$  团簇也是完美正四面体结构<sup>[82]</sup>。随后, 我们又与 LS Wang 课题组合作从理论和实验两方面对  $\text{B}_{10}\text{H}$  的硼氧类似物  $\text{B}_{11}(\text{BO})^-$  阴离子团簇进行了报道<sup>[83]</sup>。这一系列工作让人们们对硼氧二元团簇的结构、轨道和热力学性质有了更深刻的认识, 同时也为今后在实验上合成含有该类团簇的化合物奠定了坚实的理论基础。

### 1.3.3 硼金团簇

自从 1981 年通过实验发现  $\text{AuPR}_3$  团簇与 H 原子有类似的化学行为之后, 对硼金团簇的研究立刻引起人们的重视<sup>[84-86]</sup>。而且 Au 因为相对论效应<sup>[87-89]</sup>, 其电负性与 H 很接近, 所以科研工作者越发关注对 Au 与 H 原子相似性的探讨。2006 年, LS Wang 课题组采用理论与实验(PES 测定)相结合的方法分别对  $\text{B}_7\text{Au}_2^{-[67]}$  和  $\text{B}_n\text{Au}_n^{2-(n=5-12)^{[90]}}$  硼金二元团簇进行了报道, 进一步证实了 Au 原子与 H 原子在成键方面的相似性。在此基础上, 课题组再次与 LS Wang 教授合作对比研究了  $\text{B}_{10}\text{H}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Au}^-$  和  $\text{B}_{10}(\text{BO})^-$  团簇中 B-H、B-Au 及 B-BO 化学键的相似性<sup>[83]</sup>。不仅如此, 我们还在对  $\text{B}_2\text{Au}_n^{-0}(n=1,3,5)$  团簇的研究中发现了类似于桥 H 键的三中心二电子 B-Au-B 桥金键的存在<sup>[91]</sup>。2011 年, 又采用从头算理论对  $\text{BAu}_n^{-0}(n=1-4)$  系列团簇的几何与电子结构进行探讨<sup>[92]</sup>。这些研究也为将来继续探讨硼金团簇提供了新的思路。

### 1.3.4 其他典型的含硼二元团簇

除了我们熟知的硼氢团簇、硼氧团簇和硼金团簇以外, 还有很多与其他元素形成的含硼二元团簇, 如硼碳团簇、硼硅团簇、硼氮团簇、硼磷团簇、硼硫团簇、硼铝团簇等。总之, 鉴于硼团簇独特的性质及其广阔的应用前景, 对于硼团簇的研究已经成为当今的热点, 硼化学的也已经进入一个蓬勃发展的新时期。

## 1.4 论文课题的选择

随着纳米材料的不断发展, 人们对含硼团簇的研究也逐渐深入, 而研究它们的结构、成键模式和性质对设计、合成和应用新型材料也变得越来越重要。特别是在对硼氢二元团簇的研究方面, 目前对氢原子数大于或等于硼原子数的硼氢团簇已经有较多的研究, 但是对氢原子数少于硼原子数的富硼二元团簇却研究甚少, 其应用价值也尚未完全开发。同时, 以裸硼团簇为母体, 根据 H/BO/Au 的等瓣相似性原理, 对硼氢、硼氧及硼金团簇的结构和性质进行理论预测, 不仅可以丰富硼簇化学的研究内容, 而且可以为今后实验室检测或合成硼氢、硼氧和硼金团簇提供可靠的理论

依据。

本文主要开展了以下几部分工作：

1. 采用密度泛函方法和波函数方法对缺氢体系硼氢团簇  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n = 1-6$ ) 进行系统的理论研究，结果显示当 H 原子数在 3 到 5 之间时会发生从平面到二十面体立体结构的过渡。而与之相对应的硼氧团簇也存在类似的过渡规律。特别需要强调的是我们发现目前很引人注目的富硼二元团簇 borozene ( $D_{3h} B_{12}H_6$ )<sup>[72, 73, 71]</sup> 并不稳定，考虑到由三角形和六元环杂交所形成的  $\alpha$ -sheet 已经被证明是最稳定的硼层，所以将 borozene 作为结构单元来形成稳定的平面硼纳米材料是不可能的。恰恰相反的是，我们所讨论的  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n \geq 5$ ) 团簇中心的二十面体笼子  $B_{12}$  却很有可能成为新型硼纳米材料的基本结构单元。AdNDP 结果表明这些准平面和笼状团簇中都存在离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键。此外，还对其阴离子的剥离能和阳离子的激发能进行计算从而预测其光电子能谱，期望为今后实验表征提供一定的理论依据。

2. 在密度泛函理论水平上对富硼硼氧团簇  $B_{12}(BO)^-$  和硼金团簇  $B_{12}Au^-$  进行探讨，发现二者具有相似的基态结构  $C_{1i}(^1A)$ 。同时，根据 H/BO/Au 的等瓣相似性 (isolobal analogy) 原理，我们也对其相应的硼氧类似物  $B_{12}(BO)^{0-}$  和硼金类似物  $B_{12}Au^{0-}$  进行研究，结果显示  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇分别形成很强的 B-BO 和 B-Au 共价键，与  $B_{12}H$  团簇中的 B-H 键类似。此外，分别对其基态阴离子结构的绝热剥离能 (ADEs) 和垂直剥离能 (VDEs) 进行计算，并预测其光电子能谱 (PES)。而且我们已经证实  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇的理论谱图与 LS Wang 课题组做出的相应的实验谱图吻合得很好。

3. 采用 AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning) 程序对课题组最新提出的完美平面双环  $\pi$ -芳香性分子  $B_{18}H_3^-$ 、 $B_{18}H_4$ 、 $B_{18}H_5^+$  和  $B_{18}H_6^{2+}$  等典型的富硼二元团簇 (也是纯硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的基本结构单元) 进行成键分析，从而再次证实硼团簇中多中心键的存在以及硼元素成键规律的多样性。同时，我们与 Boldyrev 课题组合作利用 AdNDP 程序揭示了全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的成键本质。我们认为  $\alpha$ -sheet 具有  $\sigma$  和  $\pi$  双重岛芳香性。研究结果证实  $\alpha$ -sheet 中这种填充六元环与六元孔洞共存的成键模式是合理的，并揭示出该体系中填充六元环作为  $\pi$  电子供体，而六元孔洞作为  $\pi$  电子受体的稳定化作用。与石墨烯不同，在全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 中并不存在定域的 2c-2e B-B  $\sigma$  相互作用，其 3c-2e  $\sigma$  键与 4c-2e  $\sigma$  键中的电子都是完全离域的。这为今后设计纯硼纳米材料提供了很大帮助。

## 第二章 理论背景及研究方法

20 世纪 20 年代,海森堡和薛定谔分别提出物理学史上著名的测不准原理和薛定谔方程,标志着量子力学的诞生。之后,Heitler-London 应用量子力学方法处理  $H_2$  分子,这次成功标志着化学与量子力学的交叉学科—量子化学的诞生。

20 世纪 60 年代以后,随着理论方法的不断完善和计算机能力的持续增强,量子化学计算方法取得了很大的进步,也已经成为研究团簇结构和性质的主要手段。昔日神秘的量子化学理论,已经成为化学家常用的理论工具。尤其是第一性原理方法,其结论不仅可以诠释实验,而且可以指导实验。量子化学计算作为一种特殊的实验手段,已为越来越多的研究领域所重视和采用。目前,量子化学的应用范围和计算精度都有了很大的提高,其研究结果也已经应用到了其它的化学分支学科中,并对这些学科产生了非常重要的影响。除此之外,它还与物理、生物、计算数学等学科相互渗透,不仅应用于生物大分子和功能材料领域,而且在天体和地球化学的研究中也正日益成为强有力的理论工具。

### 2.1 量子化学计算的基本理论

量子化学是运用量子力学原理研究原子、分子和晶体的稳定构型、电子结构、化学键、分子间相互作用力、化学反应机理及各种光谱性质的理论。创立七十多年来,为化学热力学、化学动力学及结构化学奠定了微观理论基础。

#### 2.1.1 薛定谔方程

薛定谔方程是量子化学计算的理论依据。无论采用何种方法进行计算,量子化学首先要解决的问题主要是求解与时间无关的分子体系薛定谔方程,它是用来描述微观粒子运动规律的一个基本方程<sup>[93-97]</sup>。

1926 年薛定谔 (Schrodinger) 提出了量子体系的波动方程:

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

其中,  $\psi$  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,  $\hat{H}$  是体系的哈密顿算符 (Hamiltonian Operator),  $E$  是相应体系处于定态  $\psi$  下的能量本征值。量化当中的一些原子核与电子体系性质的描述可用相应的薛定谔方程来求解其波函数。电子之间以及核之间的相互作用在多电子体系中可由薛定谔方程来进行全面描述。在化学反应中涉及原子内部原子核变化的情况很少,仅是原子核之间的相

对位置发生改变。因此，在分子体系中，采用原子单位(a.u.)后分子总哈密顿可简化为：

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{p,i}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (2.2)$$

上式中， $p$ 、 $q$  代表原子核， $i$ 、 $j$  代表电子； $Z$  代表核电荷数， $R_{pq}$  代表原子核  $p$  和原子核  $q$  之间的距离， $r_{ij}$  代表电子  $i$  与电子  $j$  之间的距离， $r_{pi}$  代表原子核  $p$  与电子  $i$  之间的距离， $m_p$  指示核的质量。但是该方程的求解过程是相当困难的，目前得到方程精确解的只有几个简单体系，比如氢原子及类氢离子体系。多电子体系需要采用各种近似方法来求解。所以量子化学几十年来的大量工作，便是建立各种近似模型，来简化(2.2)式从而求出薛定谔方程的近似解。为了克服严格求解分子体系的定态薛定谔方程时这种无法逾越的数学困难，必须在引入近似的基础上把薛定谔方程转化成可以用来解的形式。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。

### 2.1.2 从头算方法(*Ab initio*)

从头算方法主要包括三个近似<sup>[98]</sup>：(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。

基本近似一是忽略相对论效应，也就是说求解的不是相对论性的狄拉克方程而是非相对论性的薛定谔方程。能量误差对价电子的影响是很小的，主要是来自原子的内层电子。内层电子的相对论能量所引起的分子总能量系统误差在计算化学键能及化学反应能时绝大部分可以相互抵消。所以，对不含重金属元素的体系，非相对论近似可以用来讨论一般的化学问题。不过，对第二过渡周期元素以及其后的元素，相对论效应就尤为重要。

从头算方法的第二点基本近似就是定核近似，又称波恩-奥本海默近似(即 B-O 近似)，或称核运动和电子运动的分离近似。因为电子和原子核间质量的差别较大，造成运动速度的差别也在若干个数量级之上，所以在原子的热运动过程中，当核的位置发生微小的变化时，电子能够迅速地调整自身的运动状态从而与变化后的库仑场相适应。基于此，波恩和奥本海默提出建议，分子中的电子和原子核的运动应相对独立。

轨道近似是第三个基本近似，我们又将其称之为独立电子模型，或单电子近似。此近似是指将电子之间的库仑排斥作用进行平均化处理，每个电子均看作是在核库仑场和其它电子对该电子作用的平均势相叠加后形成的势场中运动，所以单个电子的运动特性只是由其它电子的平均密度分布来决定。轨道近似的结果是将原来需要求解含有  $N$  个电子旋轨坐标体系的总波函数的问题拆分为求  $N$  个单电子波函数的问题，从而以一种简洁、合理的近似表达形式给出分子波函数，解方程过程中的自变量数目也大大减少，其求解难度也大为降低。与前边两个基本近似相结合后，从原则上克服了量子力学求解分子问题的主要障碍。

从头算法中最经典的是 HF 方法，就是在以上三个假设的基础上，选择一组合适的基函数之后，通过变分法和自洽场 (SCF) 迭代方法来解 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程，先用自洽的方法得到分子或其他多电子体系的分子轨道和能量，进而再得到体系的相关性质。该方程具体形式如下：

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu} &= 0 \quad (\mu = 1, \dots, m, i = 1, \dots, m) \\ F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] P_{\sigma\lambda} \\ P_{\sigma\lambda} &= \sum_j c_{\sigma} c_{\lambda} \end{aligned} \quad (2.3)$$

其中， $F$ ， $h$ ， $G$  分别是代表 Fock 矩阵，Hamilton 矩阵和电子排斥矩阵。矩阵  $P$  为密度矩阵， $S$  为重叠矩阵<sup>[99]</sup>。

HF 方法首先是先计算出单电子积分和双电子积分，然后再假定一个起始密度矩阵，以便造出起始的 Fock 矩阵。最简单的方法是取起始的密度矩阵为零，即用 Hamilton 矩阵作为起始的 Fock 矩阵。由起始 Fock 矩阵可以求出第一轮计算的本征值和本征向量  $C$ ，由  $C$  可以计算密度矩阵  $P$ ，再由  $P$  可以造出第二轮计算中的 Fock 矩阵，……，这样循环下去，一直到相继两轮计算的密度矩阵或者总能量的差值达到指定的自洽标准为止，这样就求得了 HFR 方程的解，由得到的分子轨道再造出体系的总状态波函数，就可以计算需要的其它物理量。对于开壳层体系在每一轮的迭代计算中，需要把两个 Fock 矩阵对角化(一个  $F_a$ ，一个  $F_p$ )，这两个 Fock 矩阵方程的解是相互耦合的。

但是在从头算中存在两种主要误差：一是随电荷的增加，特别是内层电子的运动速度会明显增大，相对论效应会越来越明显，即相对论误差。该误差在重原子中

较为严重。另一种是单组态近似，没考虑组态相互作用而带来的电子相关能误差，也称轨道近似造成的误差。

### 2.1.3 微扰理论(Møller-Plesset Perturbation Theory)

多体微扰理论是由量子化学家 Møller 和 Plesset 在 1934 年提出的，是一种基于分子轨道理论的高级的量子化学计算方法。这种方法是以前 Hartree-Fock 方程的自洽场解为基础，再应用微扰理论，从而得到考虑了相关能的多电子体系的近似解。多体微扰理论方法是在所有考虑了相关能的计算方法中计算量相对最小的。目前，MP1 可以达到 HF 方程的计算精度，而 MP2 一般可以达到 60% 的相关能，计算过程只需要计算少量的双电子积分。电子相关能与体系的总能量相比非常小，因此计算电子相关能可用多体微扰理论(Many-body Perturbation Theory, MBPT)<sup>[100-103]</sup>，多体微扰理论的优点是可以通过图解的方法直接得到用分子轨道的电子排斥积分所表示的微扰矩阵元与相关能公式。

Hamilton 量可以分为精确可解部分和微扰部分：

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \hat{H}_0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0 \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.4)$$

按  $\lambda$  展开 Hamilton 量，能量和波函数分别是：

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

把  $\lambda$  幂次相同的项合并在一起，就得到如下系列式子：

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

它们依次是零级方程，一级方程和二级方程。

根据分子轨道理论， $\hat{H}_0 = \sum \hat{F}_i$ ，零级波函数就是指分子轨道波函数。按照 Hartree-Fock 行列式，单激发态，双激发态及多重激发态行列式的方式来展开微扰波函数，就得到真正的波函数：

$$\Psi_1 = \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \cdots \quad (2.5)$$

而对于能量的微扰校正为:

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

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_2 = E_{HF} + \int \Psi_0 \hat{V} \Psi_1 d\tau = E_{HF} - \sum_{i>j, a>b} \frac{[\int \Psi_0 \hat{V} \Psi_{ij}^{ab} d\tau]^2}{\epsilon_a + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

(2.6)

Hartree-Fock 能量等于零级能量加上一级能量, 就是 Hartree-Fock 能量精确到 MP 微扰的一级校正。相关能计算则必须从二级微扰算起, 也就是说 MP2 的能量等于 Hartree-Fock 能量再加上二级能量校正, 这个校正中只是用到 Hartree-Fock 波函数的一级校正。其中, 只有双激发态行列式和 Hartree-Fock 波函数的积分是不等于零的, 故此得到上式, 其中 ab 是代表未占据轨道, ij 代表占据轨道。

MP<sub>n</sub> 方法是一个在各个阶次上都大小一致的方法, 即对于电子数目不同的体系, 使用 MP<sub>n</sub> 方法计算的精度是相同的, 这个特性使得 MP<sub>n</sub> 方法特别适合用来对化学反应进行模拟计算。但是由于 MP<sub>n</sub> 方法是以 HF 方程为基础的, 因而受到 HF 方程的限制, 对于那些应用 HF 方程不能够得到很好处理的体系, 比如非限制性开壳层体系, MP<sub>n</sub> 方法也不能对其进行很好的处理。

#### 2.1.4 耦合簇方法(Coupled Cluster Method)

耦合簇方法(CC) [104, 105] 首先由 Fritz Coester 和 Hermann Kümmel 于 20 世纪 50 年代提出, 经过改善后被应用到分子和原子的电子相关效应研究中, 是一种用于求解多体问题的理论方法, 是目前最准确、最可靠的量子化学计算方法之一, 也是目前最为流行的包含电子相关的量子化学计算方法之一。耦合簇主要是应用于费密子体系, 在计算化学中主要是应用于电子体系中。与组态相互作用(CI)相比, 耦合簇方法是从电子相关的角度出发, 引入了相关算符 T; 而 CI 展开式中只是将组态函数作为基组, 机械地把基组按照激发等级进行分类从而作为展开的基矢, 并没有去考察它与电子相关效应之间的联系。由于 CI 展开式中对于激发组态并没有相连相关簇和非相连相关簇之分, 通常三重激发以上的组态都会被忽略掉, 所以误差也比较大, 这便是导致组态相互作用 CI 展开式收敛较慢的一个重要原因, 同时也是非完全组态相互作用展开不具备大小一致性的原因, 但是按相关簇展开就避免了这个缺点。

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

(2.7)

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

我们经常使用的耦合簇方法是CCSD方法，即只包含一级微扰和二级微扰；还有CCSD(T)方法，它是在CCSD方法的基础上将三级相关能用微扰的方式进行添加。而目前使用的最精确的方法是QCISD方法。

### 2.1.5 密度泛函理论(DFT)

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是一种对多电子体系的电子结构进行研究的量子力学方法。该理论是在Hartree-Fock近似的基础上进一步对交换能和相关能进行考虑，主要是用电子密度来取代波函数做为研究的基本量。对于含有N个电子的多电子体系而言，波函数共有3N个变量(N代表电子数，每个电子又包含三个空间变量)，而电子密度只是三个变量的函数。因此，无论是在概念上还是在实际中都更方便进行处理。该理论在化学与物理中都有广泛的应用，尤其是在分子和凝聚态的性质研究方面更是得到了充分的应用，是计算化学和固体物理中最常使用的计算方法之一。

20世纪20年代末期，Thomas和Fermi建立了Thomas-Fermi模型，50年代Slater又在此基础上提出了 $X_\alpha$ 方法。1964年，Hohenberg-Kohn定理<sup>[106]</sup>的提出标志着DFT方法的建立。他们从理论上证明：多粒子量子力学体系的性质是由其基态密度唯一决定的，并在精确泛函条件下，便能得到体系基态的精确解，而且还给出了DFT的两个基本定理：一是对于电子数一定的分子体系，其基态能量仅是电子密度的泛函，这个定理肯定了分子基态泛函的存在；定理二指出精确的电子密度对应于能量 $E[\rho]$ 的最小值，这为密度函数的寻找提供了一个变分原理。

之后，Kohn和Sham利用单电子轨道的框架来求解体系动能的主要部分，其余部分则归入交换相关能部分，从而建立了Kohn-Sham方程<sup>[107]</sup>。在这些理论的基础上，最终建立了现代密度泛函理论(DFT)<sup>[108-113]</sup>。在密度泛函中电子的能量组成为：

$$E = E_T + E_{\text{NE}} + E_J + E_{\text{XC}}$$

(2.8)

其中  $E_T$  代表电子动能,  $E_{NE}$  代表电子与核的库伦吸引能,  $E_J$  指示电子之间的库仑排斥能,  $E_{XC}$  则指示交换-相关能。前三项与 Hartree-Fock 方法是完全一致的, 它包含了大部分的电子能量。  $E_{NE}$  和  $E_J$  则代表经典的库仑作用, 是可以直接得到的。而  $E_T$  和  $E_{XC}$  却不行。该方程在随后的改进泛函方面发展得很快, 尤其是在泛函中引入密度梯度后得到更精确的交换-相关能。因此, DFT 方法的关键是如何选取并准确计算交换泛函  $E_X[P]$  和相关泛函  $E_C[P]$ 。

交换泛函主要有 S(Slater), X(Xalpha), B(Becke 88)。相关泛函包括 VWN(Vosko-Wilk-Nusair 1980), VWN V(Functional V from the VWN80) LYP(Lee-Yang-Parr), P86(Perdew86), PL(Perdew Local), PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof), PW91(Perdew-Wang 1991 gradient-corrected), BLYP(Becke-Lee-Yang-Parr) 等等。其中, B3LYP 是杂化泛函中经常使用的泛函:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.9)$$

$$B3LYP = A * E_X^{Slater} + (1+A) * E_X^{HF} + B * E_X^{Becke} + E_C^{VWN} + C * \Delta E_C^{non-local}$$

其中 A,B,C 是指三参数。

DFT 计算与 MP2 相比, 对基组的要求要小很多。而且在给定的基组下, DFT 方法比 MP2 方法对计算资源的要求也少得多。本文主要采用的就是 DFT 中的 B3LYP 方法。

## 2.2 与本论文相关的主要程序及具体理论方法

### 2.2.1 Gaussian09 程序

Gaussian09<sup>[14]</sup> 是以诺贝尔化学奖得主 John Pople 为代表的研究团队经过三十多年不断创新的计算方法, 在 Gaussian 70, 76, 80, 82, 86, 88, 90, 92, 94, 98 及 03 的基础上于 2009 年又推出的最新版本, 它是目前国际上公认的功能最为强大、使用最为广泛的量子化学标准程序库。目前该软件广泛地用于化学、物理学、生物学和材料学的研究中。该软件不仅配备有图形输入输出界面 GaussView, 而且还包含各种精度要求的计算方法。总之, Gaussian09 程序既可以为一般用户使用, 也可以为计算研究的专家提供各种接口和扩充方式从而进一步扩大其功能。本论文的所有计算工作就是使用 Gaussian09 程序完成的。

### 2.2.1.1 结构优化与频率分析

研究团簇性质的基础就是结构优化。为了确认优化结构是否是势能面上的真正极小点就需要做频率分析。在全空间搜索的基础上, 对比所有局域极小的相对能量来确定最优结构。本论文主要使用 Coalescence Kick(CK)<sup>[115]</sup> 程序来搜索异构体, 该程序主要嵌入 Gaussian09 程序中使用。

我们使用相同的理论方法和基组来进行结构优化(Opt)与频率分析(Freq), 其他的性质分析一般也使用相同的理论方法和基组。通常根据实际情况来进行计算资源和计算精度的取舍。电荷和多重度(2S+1)的确定固然是由所研究的体系本身所决定的, 但由于多重度的取值直接决定即将进行的工作属于闭壳层(Closed Shell)计算还是开壳层(Open Shell)计算, 而开壳层计算极费机时。另外, 在对含有过渡金属元素的体系进行计算时, 要特别注意多重度的选择和结果的比较, 因为其自旋多重度较高, 所以导致其变化范围较大。

### 2.2.1.2 轨道分析

决定体系结构和性质的主要方式之一便是轨道相互作用, 对分子轨道进行分析之后, 我们可以了解分子具有一些特殊性质的起因等信息。在 Gaussian 09 程序中, “pop=full” 关键词是表示打印全部的分子轨道的轨道系数。保存.chk 文件, 利用 GaussView 5.0.9 软件就可以画出分子轨道的轮廓图, 从而通过观察轨道的图形来分析分子中原子之间的轨道相互作用。在 GaussView 5.0.9 版本中, 可以通过检查点文件(\*.chk)既可以画出分子轨道的轮廓图, 又可以画出此轨道的等高线分布图, 从而使原子之间的轨道相互作用更加明显。

### 2.2.1.3 中性分子电离能和阴离子电子剥离能的计算

在阴离子的基态结构失去一个电子变成中性分子的过程中, 阴离子未失去电子之前和失去电子之后的总能量差称为电子剥离能。分子电离前和电离后的总能量的差值即为其电离能, 根据单粒子近似, 它就等于从某个分子轨道上打掉一个电子所需要消耗的能量。采用与电离能相同的原理, 从理论上求得体系的绝热剥离能(Adiabatic Detachment Energy, ADE)和垂直剥离能(Vertical Detachment Energy, VDE)。

在本文中计算电子剥离能的具体方法为: 阴离子基态结构去掉一个电子后得到其中性稳定结构所需要的能量即为绝热剥离能(ADE)。保持阴离子的几何结构不变垂直激发掉一个电子所需要的能量即为垂直剥离能(VDE)。计算表达式如下:

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

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

$$(2.10)$$

式中， $A^-$ 代表阴离子的基态结构； $A$ 是指对其中性分子进行优化计算而得到的中性基态结构； $A^*$ 表示以阴离子基态结构为基础，对其中性分子进行单点能计算而得出的与阴离子基态结构一致的中性结构。

以  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ ) 阴离子为例，在 CCSD(T)//B3LYP 与 CCSD(T)//MP2 水平下得到的 ADEs 和 VDEs 列于表 2.1 中，这一预测有待于今后光电子能谱的实验验证。

表 2.1 CCSD(T)//B3LYP 和 CCSD(T)//MP2 水平下  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ ) 阴离子的 ADE 和 VDE 值  
Table 2.1 Calculated ADE and VDE values of  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ ) anions at CCSD(T)//B3LYP and CCSD(T)//MP2 levels

	ADE/eV		VDE/eV	
	CCSD(T)//B3LYP	CCSD(T)//MP2	CCSD(T)//B3LYP	CCSD(T)//MP2
4.C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup>	2.15	2.16	2.40	2.50
8.C <sub>s</sub> B <sub>12</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2.47	2.41	2.62	2.59
12.C <sub>s</sub> B <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.66	1.64	1.68	1.76
15.C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.99	3.01	3.34	3.31
19.C <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.06	2.04	2.20	2.21
23.C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> H <sup>-</sup>	3.23	3.23	3.39	3.43
27.C <sub>s</sub> B <sub>12</sub> <sup>-</sup>	1.90	1.83	2.08	2.07

## 2.2.2 AdNDP 程序

### 2.2.2.1 AdNDP 简介

AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序是由 Zubarev 和 Boldyrev<sup>[116]</sup>共同开发的一种用来分析体系中化学键类型的工具，我们将其称之为适配性自然密度划分成键分析程序。基于将电子对作为化学键模型中的主要元素这一概念，AdNDP以  $n$  中心 2 电子键(nc-2e)来代表电子结构( $n$  从 1 到体系中总的原子数目)。AdNDP 成键模型中既包含 Lewis 键(1c-2e 和 2c-2e 键，分别代表孤对电子和双中心二电子键)，又包含与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键。从这一点来看，AdNDP 程序在不涉及振动概念的前提下对体系的定域键和离域键进行了完整地描述。从本质上讲，AdNDP 是对基于波函数的分子轨道进行解释的一种有效的方法。虽然 AdNDP 可以

在数电子数的基础上来判断体系的芳香性或反芳香性，但是它并不能作为一种键指数也不能提供任何电子离域的定量特征。

AdNDP 是一般化的自然键轨道(Natural Bonding Analysis, NBO)分析程序，或者说是 NBO 分析程序的扩展。AdNDP 算法主要是基于以自然原子轨道(NAO 为基的密度矩阵，可以利用体系的密度矩阵信息搜索出所有  $Nc-2e$  键 ( $N$  小于等于体系总原子数)。在分析的过程中，最初先把对于成键没用的内核轨道对密度矩阵的贡献扣除，然后寻找  $1c-2e$  键，即孤对电子轨道。将这些孤对电子对密度矩阵的贡献扣去之后，接下来寻找  $2c-2e, 3c-2e, \dots$  最后寻找  $nc-2e$  键，而每一步中这些键元素对密度矩阵的贡献都会被扣除。如果所寻找成键类型的占据数接近  $2.00|e|$  (由占据数阈值决定)，那么这个键元素是可以被接受的，而这个可被接受的键元素对于密度矩阵的贡献就会被扣除，然后继续寻找  $(n+1)$  原子密度矩阵块。找到的所有  $nc-2e$  键叠加在分子骨架上后总是应该满足该体系的点群对称性。因此，AdNDP 分析不仅能找到路易斯键元素(对应于孤对电子和双中心二电子键的  $1c-2e$  和  $2c-2e$  键元素)，而且能找到与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键元素。用户指导形式下的 AdNDP 程序主要用来分析分子中指定的分子片段。

### 2.2.2.2 AdNDP 程序的使用

#### 一、准备输入文件

1. 在 Gaussian09 程序中执行 NBO 分析产生一个包含 AONAO 的文件。
2. 产生一个包括 MO 系数的文件，此文件可用于在 MOLDEN 或者 MOLEKEL 软件中进行可视化分析。
3. 在 1 和 2 的基础上，做一个文件名为 AdNDP.in 的输入文件。以  $D_{3h} B_{12}H_6$  为例(图 1.1):

NBO filename	与步骤 1 中文件名保持一致
$B_{12}H_6\_D3h\_NBO.log$	
Number of atoms	分子中总的原子数目
18	
Amount of valence electronic pairs	分子中总价电子对数
21	
Total amount of electronic pairs	分子中总电子对数
33	

---

Total amount of basis functions	所采用计算方法下的基函数总数(B3LYP/6-31G(d))
192	
Amount of basis functions on each atom	每个原子的基函数数目
15	
15	
15	
15	
15	
15	
15	
15	
15	
15	
15	
2	
2	
2	
2	
2	
2	
Occupation number thresholds	占据数阈值
0.01	
0.25	
0.13	
0.	
0.5	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
0.	
CMO filename	与步骤 2 中文件名保持一致
B <sub>12</sub> H <sub>6</sub> _D3h_MO.log	

在该输入文件中关键在于占据数阈值(Occupation number thresholds)的选择。这个值(ON-THR)可以控制分析出的键能否被接受, 如果一个  $nc-2e$  的占据值超过了  $2.00-ON-THR$ , 那么这个键就可以被接受。若它的值在  $ON-THR$  与 0 之间则这些  $nc-2e$  键就会被排除。 $nc-2e$  键的个数影响着  $(n+1)c-2e$  键的分析, 而  $nc-2e$  键的个数与  $ON-THR$  值有关。

首先开始分析  $1c-2e$  键 ( $ON$  值应大于 0 小于 1)。为  $n=1$  寻找合适的  $ON-THR$  值, 当  $n=1$  的阈值合理的接近于 2.00 时, 则这个  $ON-THR$  值被确定。以相同的方式寻找  $n=2$  时的  $ON-THR$  值。以此类推, 直到  $n$  的值等于总的电子对数。当一些合理的  $nc-2e$  键没有被包括时, 将会出现一些不合理的  $(n+1)c-2e$  键, 最终会导致错误的结果 (如已分析出的电子对数大于体系中总的电子对数)。如果对于给定的  $n$  值找不到合适的  $ON-THR$  值使得  $nc-2e$  键的阈值合理的接近于 2.00, 则要将  $n$  中心对应的  $ON-THR$  值设为 0, 继续分析  $(n+1)c-2e$  键。如果对于  $n$  从 1 到总的电子对数的  $ON-THR$  值已经被确定但最终结果是错误的 (如分析出的电子对数大于或小于体系中总的电子对数), 那么要从  $n=1$  开始重新设定  $ON-THR$  值, 直到所有结果都合理。

## 二、输出文件分析

如果 AdNDP 程序成功运行后, 其分析结果是可以被接受的, 那么分析完成。但如果结果不合理, 我们还需要调用 AdNDP 片段分析程序。在用户指导下将残余密度分配到相应的分子片段上, 从而满足成键要求。同样以  $D_{3h} B_{12}H_6$  为例进行说明:

NBOAmt= 33		分子中总电子对数	
			1c-2e 键
1	7 00000000000000000000	Occ	1.99858939
2	8 00000000000000000000	Occ	1.9985888
3	9 00000000000000000000	Occ	1.9985865
4	10 00000000000000000000	Occ	1.9985865
5	11 00000000000000000000	Occ	1.9985888
6	12 00000000000000000000	Occ	1.99858939
7	1 00000000000000000000	Occ	1.99835064
8	2 00000000000000000000	Occ	1.99835092
9	3 00000000000000000000	Occ	1.99835092
10	4 00000000000000000000	Occ	1.9982742
11	5 00000000000000000000	Occ	1.99827481

12	60000000000000000000	Occ	1.99827481	
13	71300000000000000000	Occ	1.969085	2c-2e 键
14	81400000000000000000	Occ	1.96904767	
15	91500000000000000000	Occ	1.96908772	
16	10160000000000000000	Occ	1.96908772	
17	11180000000000000000	Occ	1.96904767	
18	12170000000000000000	Occ	1.969085	
19	17000000000000000000	Occ	1.7546048	
20	11200000000000000000	Occ	1.7546048	
21	21000000000000000000	Occ	1.75464318	
22	21100000000000000000	Occ	1.75466814	
23	38000000000000000000	Occ	1.75466814	
24	39000000000000000000	Occ	1.75464318	
25	49100000000000000000	Occ	1.94823434	3c-2e 键
26	51112000000000000000	Occ	1.94823285	
27	67800000000000000000	Occ	1.94823285	
28	15600000000000000000	Occ	1.8727231	
29	24500000000000000000	Occ	1.87278747	
30	34600000000000000000	Occ	1.87278747	
31	12511120000000000000	Occ	1.89858325	5c-2e 键
32	13678000000000000000	Occ	1.89858325	
33	23491000000000000000	Occ	1.89858134	

Residual Density 2.5168

残余密度

根据输出结果可知,  $D_{3h} B_{12}H_6$  中存在 6 个占据数为  $1.97|e|$  的 2c-2e B-H  $\sigma$  键, 6 个占据数为  $1.75|e|$  的 2c-2e B-B  $\sigma$  键, 6 个占据数在  $1.87|e|$  到  $1.95|e|$  范围内的 3c-2e B-B  $\sigma$  键和 3 个占据数为  $1.97|e|$  的 5c-2e  $\pi$  键。如图 2.1 所示, 是利用 MOLDEN 程序将  $D_{3h} B_{12}H_6$  分子的 AdNDP 成键模式进行可视化的结果:

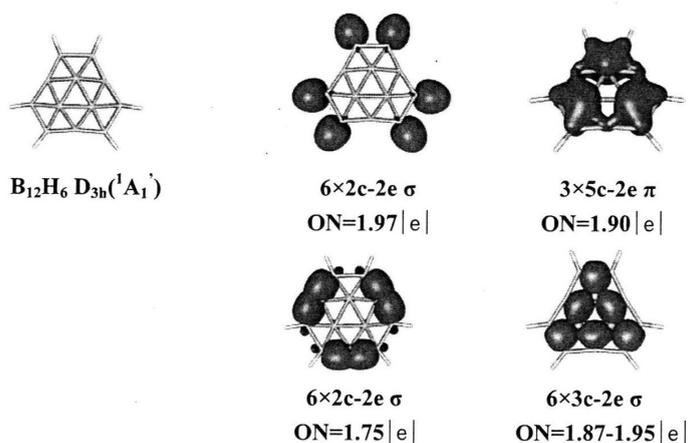

 图 2.1 AdNDP 定域后  $D_{3h} B_{12}H_6$  分子的  $\sigma$  及  $\pi$  键的成键模式

 Fig. 2.1  $\sigma$ -Bonding and  $\pi$ -bonding pattern for  $D_{3h} B_{12}H_6$  according to AdNDP

### 2.2.2.3 典型的 AdNDP 分析结果

AdNDP 程序目前已经被用来分析小的硼团簇、典型的有机芳香性分子和金团簇等<sup>[117, 118]</sup>的化学成键模式。该程序自 2008 年被开发以来,已经在 Boldyrev 课题组和 LS Wang 课题组的诸多工作中得到广泛应用<sup>[119-122]</sup>。下面给出一些 AdNDP 程序典型的分析结果。

如图 2.2 所示,是采用 AdNDP 程序定域分析典型的有机芳香性分子苯环的成键模式,其中包括 6 个  $ON = 1.98|e|$  的  $2c-2e$  C-H  $\sigma$  键,6 个  $ON = 1.99|e|$  的  $2c-2e$  C-C 定域  $\sigma$  键以及 3 个  $ON = 2.00|e|$  的  $6c-2e$  离域  $\pi$  键。

图 2.3 中的  $Au_{20}$  是 AdNDP 程序首次分析立体结构成键时所选择的团簇。由图可知,  $Au_{20}$  团簇的 20 个价电子正好分配在 10 个离域的  $4c-2e$  正四面体  $\sigma$  键中。

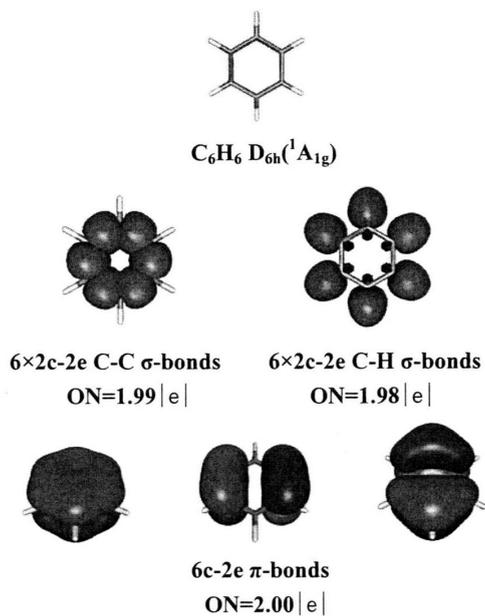


图 2.2 AdNDP 定域后  $C_6H_6$  分子的  $\sigma$  及  $\pi$  键的成键模式

Fig. 2.2  $\sigma$ -Bonding and  $\pi$ -bonding pattern for  $C_6H_6$  according to AdNDP

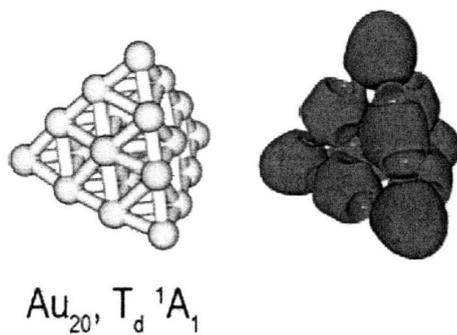


图 2.3  $Au_{20}$  的 AdNDP 成键模式

Fig. 2.3  $\sigma$ -Bonding pattern for  $Au_{20}$  according to AdNDP



### 第三章 富硼硼氢团簇 $B_{12}H_n^{0-}$ ( $n=0-6$ ) 的结构和性质研究

#### 3.1 引言

众所周知, 硼元素具有多种由  $B_{12}$  正二十面体笼子所组成的晶体结构<sup>[123]</sup>。恰恰相反, 在过去的几十年中, 人们结合理论与实验研究已经证实小的硼团簇  $B_n^{0-}$  ( $n=3-20$ ) 都是平面或准平面结构, 而且在双环管状结构  $B_{20}$  处发生从二维到三维结构的过渡<sup>[29-34]</sup>。令人感兴趣的是, 在这些纯硼团簇中, 具有  $C_{3v}$  对称性, 由硼三角形结构单元组成的准平面结构  $B_{12}$  团簇尤为独特: 它含有六个离域  $\pi$  电子, 是苯环的纯硼类似物, 并且它有一个很大的第一激发能  $2.0\text{eV}$ <sup>[30, 34]</sup>。近来, Szwacki 等人发现: 如果对具有  $C_{3v}$  对称性  $B_{12}$  团簇的六个角硼位置进行氢化, 有得到完美平面结构具有  $D_{3h}$  对称性  $B_{12}H_6$  分子的可能性, 并将其称之为 borozene<sup>[71]</sup>。自从 borozene 被提出, 立即引起科研工作者的广泛关注<sup>[72, 73]</sup>, 而且人们已经认为 borozene 可以作为结构单元来形成更大的纳米尺寸的结构, 如  $B_{60}H_{12}$ 、 $B_{228}H_{24}$  和硼富勒烯等<sup>[72]</sup>。已经报道的典型的完美平面硼氢团簇还包括  $C_{2v}$   $B_7H_2$ <sup>[67]</sup>、 $B_4H_n$  ( $n=1-3$ )<sup>[68]</sup> 及  $D_{6h}$   $B_6H_6^{2-}$ <sup>[124]</sup>。

然而, 2008 年已经有实验结果显示: 对于  $B_{12}H_n^+$  ( $n=0-12$ ) 阳离子, 当  $n=0-5$  时倾向于形成平面结构, 但如果有更多的  $H$  ( $n=6-12$ ) 则更倾向于形成二十面体笼状结构<sup>[74]</sup>, 类似于大家都熟悉的硼氢数目比为 1:1 的  $B_{12}H_{12}^{2-}$  二价负离子结构<sup>[123]</sup>。这个结果让我们想到  $B_{12}H_n$  中性分子和  $B_{12}H_n^-$  阴离子可能与相应的  $B_{12}H_n^+$  阳离子有着相似的几何结构, 而且在某个尺寸范围存在一个从平面到二十面体笼状结构的过渡。鉴于此, 我们在密度泛函理论(DFT)水平和波函数(WF)理论水平上对准平面结构  $C_{3v}$   $B_{12}$  和  $C_s$   $B_{12}^-$ <sup>[30, 34]</sup> 氢化后的几何结构与电子结构进行系统的理论研究。研究表明在 CCSD(T)水平上, 对于  $B_{12}H_n$  中性分子和  $B_{12}H_n^-$  阴离子在  $n$  等于 3 到 5 之间的确发生了从平面到二十面体笼状结构的过渡; 扭曲的二十面体结构  $C_2$   $B_{12}H_6$  和  $C_1$   $B_{12}H_6^-$  在能量上分别比其相应的完美平面结构  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$  和准平面结构  $C_2$   $B_{12}H_6^-$  稳定  $35\text{kcal/mol}$  和  $44\text{kcal/mol}$ 。同样地, 在相应的含有  $n$  个 BO 基团的硼羰基化合物  $B_{12}(\text{BO})_n^{0-}$  系列团簇中也存在相似的结构过渡。另外, 我们采用详细的适配性自然密度划分成键分析(AdNDP)程序<sup>[117, 116, 118]</sup>对这些部分氢化的团簇进行成键分析, 结果显示他们都包含离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键。同时, 也对其阴离子的剥离能和阳离子的激发能进行预测以便表征它们的光谱特性。希望该工作可以对更深入的研究中等尺寸富硼硼氢团簇有新的启发, 对进一步理解含硼化合物的化学成键本质有所帮助。

## 3.2 计算方法

初始结构搭建主要参考相应的  $B_{12}H_n^+(n=0-12)^{[74]}$  团簇和  $B_{12}H_n(n=2,4,6,8)^{[71]}$  团簇结构, 之后在 DFT-B3LYP<sup>[125, 126]</sup> 方法和 MP2<sup>[127, 128]</sup> 方法水平下, 采用 6-311G(d,p) 基组对  $B_{12}H_n^{0-}(n=0-6)$  系列团簇进行结构优化和频率分析。这两种计算方法给出了本质上相同的几何结构, 只是键参数略微不同, 而且在某些特殊情况下有着不同的相对能量顺序。我们考虑零点校正并且在 B3LYP 和 MP2 结构基础上采用 CCSD(T)<sup>[129-131]</sup> 方法对其相对能量做进一步的精确计算。图 3.1(a) 给出了  $B_{12}H_n$  中性分子在 CCSD(T)/B3LYP 和 CCSD(T)/MP2 水平下的稳定性顺序, 两种方法给出相同的稳定性顺序并且相对能量差也非常接近。图 3.1(b) 给出了  $B_{12}H_n^-$  阴离子在 CCSD(T)/B3LYP 和 CCSD(T)/MP2 水平下的稳定性顺序, 结果与  $B_{12}H_n$  中性分子类似。我们也对其阴离子的 ADE 和 VDE 值以及中性分子的 IP 值和第一激发能进行计算, 结果分别总结于表 3.1 和表 3.2 中, 同时图 3.5 给出了 ADE 与 VDE 值的变化曲线图。图 3.3 和 3.4 给出了采用 MOLDEN4.1<sup>[132]</sup> 程序显示的 AdNDP 成键模型。为进一步证明扭曲二十面体团簇的芳香性, 应用 GIAO<sup>[133]</sup> 关键词在笼子几何中心对其 NICS<sup>[134, 135]</sup> 值进行计算。所有计算都是采用 Gaussian09 程序来完成的<sup>[114]</sup>。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 结构和稳定性

我们从最受关注的  $B_{12}H_6$  分子开始, 图 3.1 中 CCSD(T)/B3LYP 水平下的计算结果可以清楚地看出, 扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6(2, {}^1A)$  (之后会表示为  $C_2 B_{12}H_6$ ) 比参考文献 [71] 中报道的完美平面结构  $D_{3h} B_{12}H_6(1, {}^1A)$  稳定 34.59 kcal/mol。CCSD(T)/B3LYP 基本上得出了与 CCSD(T)/MP2 水平下相同的相对能量顺序, 这也为我们所采用的理论方法的可靠性提供了更有力的证据。增加一个额外电子后, 笼状结构  $C_1 B_{12}H_6^-(4, {}^2A)$  也同样被证明比相应的准平面结构  $C_2 B_{12}H_6^-(3, {}^2A)$  稳定 43.58 kcal/mol。有如此大的能量差, 那么在正常条件下合成高能量的完美平面结构  $D_{3h} B_{12}H_6(1)$  和准平面结构  $C_2 B_{12}H_6(3)$  是不可能的。作为该体系的基态结构, 期望扭曲的二十面体  $C_2 B_{12}H_6(2)$  和  $C_1 B_{12}H_6^-(4)$  可以在今后的实验中被合成和表征。另外, 我们发现当准平面结构团簇  $B_{12}^{0-}$  被氢化后若其 H:B 等于 1:2 会形成扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6(2)$  和  $C_1 B_{12}H_6^-(4)$ 。

$B_{12}H_5^-(8, {}^1A)$  分别比相应的准平面结构  $C_1 B_{12}H_5(5, {}^2A)$  和  $C_1 B_{12}H_5^-(7, {}^1A)$  稳定 26.75 和 17.30 kcal/mol; 相应地, 在 CCSD(T)/MP2 水平下, 扭曲的二十面体结构  $C_1$

$B_{12}H_5$  (**6**,  $^2A$ ) 和  $C_s B_{12}H_5^-$  (**8**,  $^1A'$ ) 分别比相应的准平面结构  $C_1 B_{12}H_5$  (**5**,  $^2A$ ) 和  $C_1 B_{12}H_5^-$  (**7**,  $^1A'$ ) 稳定 28.13 和 18.91 kcal/mol。  $B_{12}H_5$  和  $B_{12}H_5^-$  团簇同样形成扭曲二十面体几何结构而非平面构型是因为它们分别与已知的扭曲二十面体结构  $B_{12}H_6^+$  和  $B_{12}H_7^+$  [74] 有着相同的价电子数。

然而, 正如图 3.1 和 3.2 所示, 对  $B_{12}H_4^{0-}$  团簇而言二十面体和平面异构体在能量上具有竞争性: 在 CCSD(T)/B3LYP(CCSD(T)/MP2) 水平下, 扭曲的  $C_s B_{12}H_4$  (**10**,  $^1A'$ ) 仅比  $C_s B_{12}H_4$  (**9**,  $^1A'$ ) 稳定 5.30(5.53) kcal/mol; 对于其阴离子, 在 CCSD(T)/B3LYP 水平下,  $C_s B_{12}H_4^-$  (**12**,  $^2A'$ ) 的相对能量是 -0.46 kcal/mol, 在 CCSD(T)/MP2 水平下, 其相对能量却是 +1.84 kcal/mol。如此小的能量差正处于所采用理论方法的误差范围内。  $B_{12}H_4^-$  阴离子的二维和三维异构体可被看做等能量异构体。

一个稳定的能量反转发生在  $B_{12}H_3^{0-}$  团簇中: 准平面结构  $C_1 B_{12}H_3$  (**13**,  $^2A$ ) 和  $C_1 B_{12}H_3$  (**15**,  $^1A'$ ) 分别比二十面体结构  $C_s B_{12}H_3$  (**14**,  $^2A'$ ) 和  $C_s B_{12}H_3^-$  (**16**,  $^1A'$ ) 稳定 3.23(7.61) 和 12.45(12.22) kcal/mol。随着 H 原子数目逐渐减少, 准平面构型比扭曲二十面体构型更稳定的趋势愈演愈烈: 对于  $B_{12}H_2^{0-}$ ,  $B_{12}H^{0-}$  和  $B_{12}^{0-}$  团簇(凸面的  $B_{12}^{0-}$  团簇已经在之前的 PES 中得到表征<sup>[30, 34]</sup>), 准平面异构体 **17, 19, 21, 23, 25, 27** 在能量上都比其相应的二十面体异构体 **18, 20, 22, 24, 26, 28** 稳定。

从 3.2a 图可以清楚的看出  $B_{12}H_n$  中性分子的稳定性变化, 当氢原子数  $n=4$  时发生从平面到二十面体立体结构的过渡, 这与已经报道的  $B_{12}H_n^+$  阳离子团簇的结构过渡发生在  $B_{12}H_5^+$  分子处的结果是一致的<sup>[74]</sup>, 因为  $B_{12}H_5^+$  与  $B_{12}H_4$  是等电子体系。3.2b 图给出了  $B_{12}H_n^-$  阴离子的稳定性变化顺序, 在氢原子数  $n=5$  处发生了相似的从平面到二十面体立体结构的过渡, 并且对于  $B_{12}H_5^-$  阴离子其平面和立体结构属于等能量异构体。综上所述, 对于  $B_{12}H_n^{0-}$  团簇, 氢原子数在 3 到 5 之间时会发生从平面到二十面体立体结构的过渡。当  $n \leq 3$  ( $H:B \leq 1:4$ ) 时,  $B_{12}H_n^{0-}$  团簇会保持  $B_{12}^{0-}$  团簇的准平面结构, 但是当 H 原子数目达到 5 时,  $B_{12}H_n^{0-}$  团簇更倾向于形成扭曲的二十面体结构。我们也对比  $B_{12}H_6$  分子多两个 H 原子的  $B_{12}H_8$  分子进行尝试。在 CCSD(T)/B3LYP(CCSD(T)/MP2) 水平下,  $B_{12}H_8$  基态结构被证实是扭曲的二十面体  $C_{2v} B_{12}H_8(^1A_1)$ , 它比准平面结构  $C_s B_{12}H_8(^1A')$  稳定 112.53(114.15) kcal/mol, 类似于文献 [74] 中报道的  $B_{12}H_8^+$  阳离子。

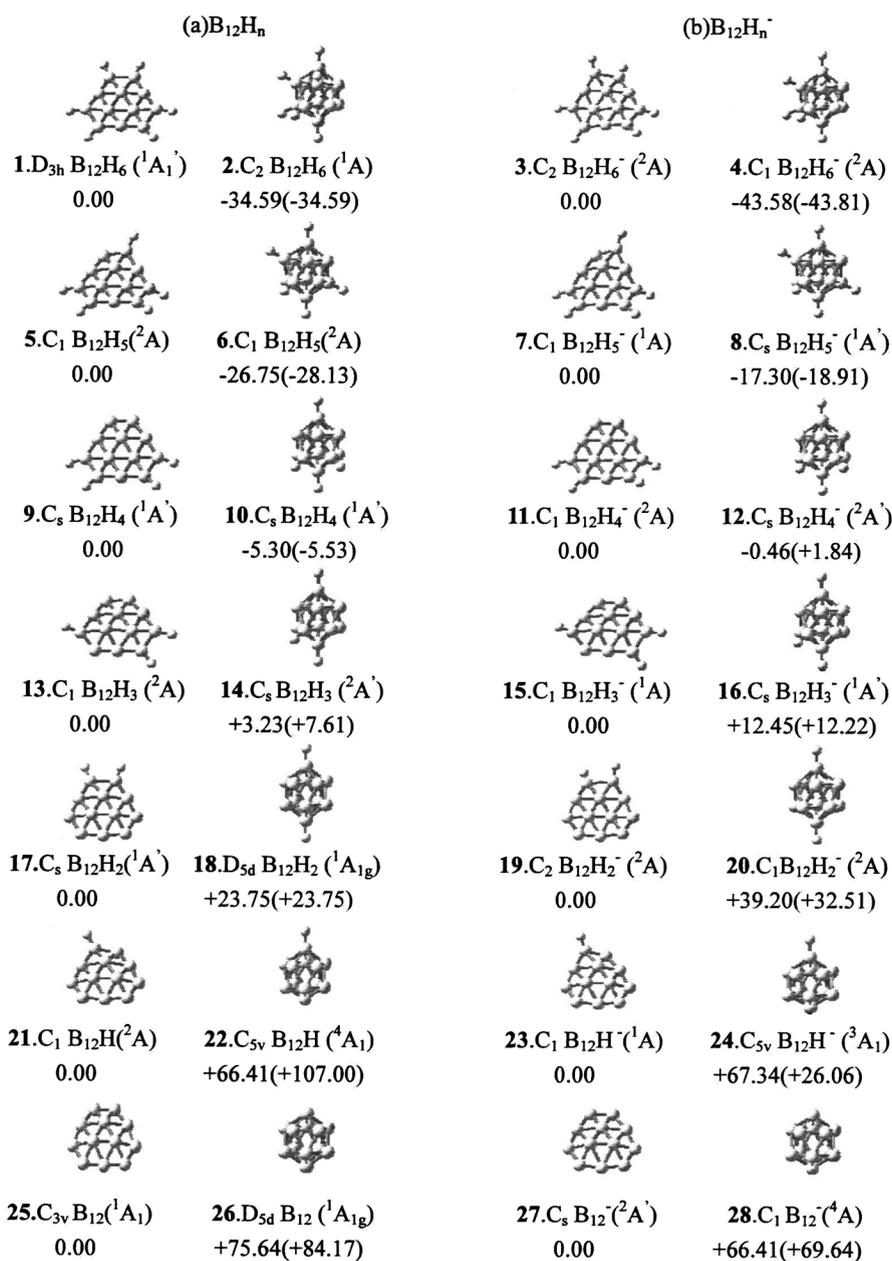


图 3.1 在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平下优化得到的  $B_{12}H_n$  和  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ ) 团簇的平面和二十面体几何构型, 并标明两种异构体在 CCSD(T)//B3LYP 和 CCSD(T)//MP2 (括号内) 水平下的相对能量值

Fig. 3.1 Planar and icosahedral isomers optimized for a  $B_{12}H_n$  neutrals ( $n=0-6$ ) and b  $B_{12}H_n^-$  anions ( $n=0-6$ ) at B3LYP/6-311G(d,p) level, with relative energies between the two isomers indicated in kcal/mol at CCSD(T)//B3LYP and CCSD(T)//MP2 (in parentheses).

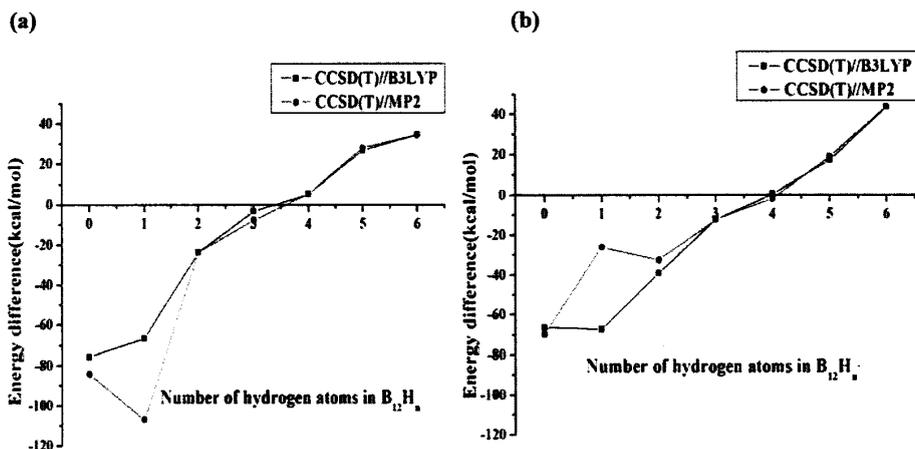
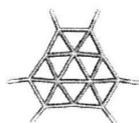
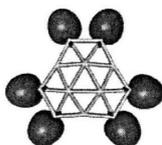
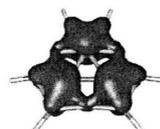
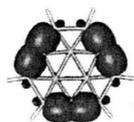
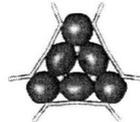


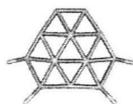
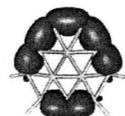
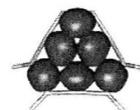
图 3.2 在 CCSD(T)/B3LYP(黑色小方块)和 CCSD(T)/MP2(红色小圆点)水平下  $B_{12}H_n$  和  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ )团簇的平面和二十面体异构体的相对能量差值

Fig. 3.2 Energy differences between planar and icosahedral isomers for a  $B_{12}H_n$  ( $n=0-6$ ) neutrals and b  $B_{12}H_n^-$  ( $n=0-6$ ) anions at CCSD(T)/B3LYP (squares) and CCSD(T)/MP2 (round circles)

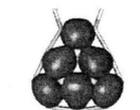
### 3.3.2 轨道和芳香性

AdNDP 分析可以帮助我们理解各种化合物的结构和成键模式<sup>[117, 116, 118]</sup>。如图 3.3a 所示,  $D_{3h}$   $B_{12}H_6(1)$ 拥有六个等价的  $2c-2e$  B-H  $\sigma$  键, 占据数  $ON=1.97|e|$ ;六个位于分子周边的  $2c-2e$  B-B  $\sigma$  键, $ON=1.75|e|$ ;六个位于分子平面占据数为  $1.87-1.95|e|$ 的  $3c-2e$   $\sigma$  键以及三个覆盖  $B_{12}$  平面占据数为  $1.90|e|$ 的  $5c-2e$   $\pi$  键。从电子数方面分析, 该分子是满足  $4n+2$  休克尔规则的  $\pi$  芳香性分子, 也是满足  $4n$  规则的  $\sigma$  反芳香性分子(相似的分子还包括已经报道的  $B_{16}^{2-}$ <sup>[29]</sup>和  $B_{19}^{-}$ <sup>[32]</sup>分子)。然而, 正如  $Li_4$  分子<sup>[116]</sup>, 全局  $\sigma$  反芳香性分子  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$  因为拥有六个覆盖六个  $B_3$  三角形区域的离域  $\sigma$  键, 所以它也是  $\sigma$  岛芳香性分子。 $D_{3h}$   $B_{12}H_6$  的 NICS(x,y)平面轮廓图(文献[71]图 1c(左))显示, 该分子六个 NICS 值最负的区域与图 3.3a 所示的该分子的六个  $3c-2e$   $\sigma$  键一一对应, 表明分子平面内横向电流主要来自六个  $3c-2e$  离域  $\sigma$  键的贡献。有趣的是, 我们注意到在 AdNDP 成键模式中  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$  分子中心的  $B_3$  三角形区域既没有被 6 个  $3c-2e$   $\sigma$  键所覆盖, 也没有被 3 个  $5c-2e$   $\pi$  键所覆盖。同时我们也观察到在  $D_{3h}$   $B_{12}H_6(1)$  分子中心的 NICS 值是正值, 说明在分子中心存在一个空间定域的反芳香性区域, 这与 AdNDP 分析结果是一致的。该结果也从根本上说明 borozene( $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ )与中心没有反芳香性区域的全局芳香性分子 benzene 是不一样的。

(a)  $B_{12}H_6$ 

 $B_{12}H_6$   $D_{3h}$  ( $^1A_1$ )

 $6 \times 2c-2e \sigma$   
 $ON=1.97 |e|$ 

 $3 \times 5c-2e \pi$   
 $ON=1.90 |e|$ 

 $6 \times 2c-2e \sigma$   
 $ON=1.75 |e|$ 

 $6 \times 3c-2e \sigma$   
 $ON=1.87-1.95 |e|$ 

 (b)  $B_{12}H_n$  ( $n=4,2,0$ )

 $B_{12}H_4$   $C_s$  ( $^1A$ )

 $7 \times 2c-2e \sigma$   
 $ON=1.78-1.94 |e|$ 

 $6 \times 3c-2e \sigma$   
 $ON=1.81-1.95 |e|$ 

 $B_{12}H_2$   $C_s$  ( $^1A$ )

 $8 \times 2c-2e \sigma$   
 $ON=1.77-1.96 |e|$ 

 $6 \times 3c-2e \sigma$   
 $ON=1.74-1.95 |e|$ 

 $B_{12}$   $D_{3h}$  ( $^1A_1$ )

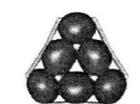
 $9 \times 2c-2e \sigma$   
 $ON=1.81-1.91 |e|$ 

 $6 \times 3c-2e \sigma$   
 $ON=1.83-1.87 |e|$ 

 图 3.3 标明占据数的平面  $B_{12}H_n$  ( $n=0, 2, 4, 6$ ) 中性分子的 AdNDP 成键模式

**a**  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ (**1**)分子的  $\pi$  键和  $\sigma$  键 **b**  $C_s$   $B_{12}H_4$ (**9**),  $C_s$   $B_{12}H_2$ (**17**)和  $D_{3h}$   $B_{12}$ (**25**)分子的  $\sigma$  键(这些分子都包含类似于  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ (**1**)的  $n$  个 B-H  $\sigma$  键和 3 个  $5c-2e \pi$  键)

Fig. 3.3 AdNDP bonding patterns obtained for planar  $B_{12}H_n$  neutrals ( $n=0, 2, 4,$  and  $6$ ) with occupation numbers (ON) indicated. **a**  $\pi$  and  $\sigma$  bonds of  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ (**1**). **b**  $\sigma$  bonds of  $C_s$   $B_{12}H_4$ (**9**),  $C_s$   $B_{12}H_2$ (**17**), and  $D_{3h}$   $B_{12}$ (**25**) (these neutrals also possess  $n$  similar B-H  $\sigma$  bonds and three similar  $5c-2e \pi$  bonds with  $D_{3h}$   $B_{12}H_6$ (**1**))

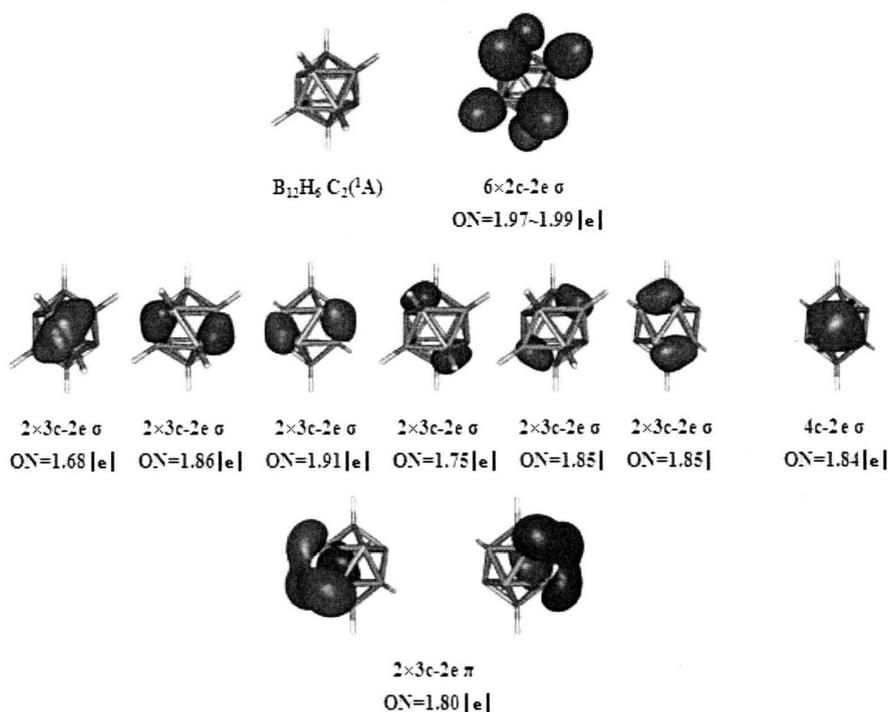

 图 3.4 标明占据数的  $C_2 B_{12}H_6(2)$  分子的 AdNDP 成键模式

 Fig. 3.4 AdNDP bonding patterns of  $C_2 B_{12}H_6(2)$  with occupation numbers (ON) indicated

图 3.3a 和图 3.3b 对  $B_{12}H_n(n=0,2,4)$  系列团簇的成键模式进行比较。3 个离域  $5c-2e$   $\pi$  键和 6 个离域  $3c-2e$   $\sigma$  键在  $D_{3h} B_{12}$  (类似于  $C_{3v} B_{12}$ )、 $C_s B_{12}H_2$ 、 $C_s B_{12}H_4$  和  $D_{3h} B_{12}H_6$  分子中仍然保持。然而,随着角 B 处每对端 H 原子的加入使较短 B-B  $\sigma$  键依次断裂,沿着  $B_{12}$  分子骨架周边的  $2c-2e$  B-B  $\sigma$  键个数从 9 到 8 到 7 到 6 依次减少。而且,周边  $B_9$  环的尺寸从  $D_{3h} B_{12}$  到  $C_s B_{12}H_2$  再到  $C_s B_{12}H_4$  分子依次增加,最后到  $D_{3h} B_{12}H_6$  分子,在该系列分子中它拥有最大的外围  $B_9$  环来容纳中心  $B_3$  环从而使其具有完美的平面结构。但是随着 H 原子数目的逐渐增加,这些平面分子相对于它们的二十面体结构而言稳定性却在降低。

现在,通过图 3.4 来分析扭曲二十面体  $C_2 B_{12}H_6(2)$  的成键模式。围绕  $C_2$  对称性的  $B_{12}$  笼子存在 6 个  $2c-2e$  B-H  $\sigma$  键,12 个成对分布的  $3c-2e$   $\sigma$  键,一个满足分子  $C_2$  对称性覆盖 4 个无端 H 的 B 原子所构成的扭曲菱形区域的  $4c-2e$   $\sigma$  键和 2 个分别覆盖不加 H 的 B 三角区域的  $3c-2e$   $\pi$  键。我们认为这 13 个离域的  $\sigma$  键对  $C_2 B_{12}H_6(2)$  比拥有 6 个离域  $\sigma$  键的  $D_{3h} B_{12}H_6(1)$  分子更稳定做出了主要贡献。当 H 原子数目超过

6( $n>6$ )时,被 2 个  $3c-2e \pi$  键所覆盖的六个无端 H 的 B 原子会在自由基方向被进一步氢化。同时,我们也注意到在  $C_2 B_{12}H_6(2)$  笼子中心其 NICS 值为  $-35.82\text{ppm}$ , 这也表明它在本质上是三维芳香性分子。

### 3.3.3 剥离能和激发能

计算得知  $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  系列分子的 ADE 值在 1.64 到 3.23eV 之间, VDE 值在 1.68 到 3.43eV 之间, 这部分计算结果都列于表 3.1 中, 以便于表征它们的光电子能谱。CCSD(T)//B3LYP 和 CCSD(T)//MP2 方法几乎给出了相同的单电子剥离能。 $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  团簇的 ADE 和 VDE 值都呈现出明显的奇偶交替现象(图 3.5), 这是因为  $B_{12}H_n^-(n=0,2,4,6)$  阴离子是开壳层体系很容易失去电子, 所以会比与之相邻的闭壳层体系  $B_{12}H_n^-(n=1,3,5)$  拥有更低的 ADE 和 VDE 值。

表 3.1 CCSD(T)//B3LYP 和 CCSD(T)//MP2 水平下  $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  阴离子的 ADE 和 VDE 值  
Table 3.1 Calculated ADE and VDE values of  $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  anions at CCSD(T)//B3LYP and CCSD(T)//MP2 levels

	ADE/eV		VDE/eV	
	CCSD(T)//B3LYP	CCSD(T)//MP2	CCSD(T)//B3LYP	CCSD(T)//MP2
4. $C_1 B_{12}H_6^-$	2.15	2.16	2.40	2.50
8. $C_s B_{12}H_5^-$	2.47	2.41	2.62	2.59
12. $C_s B_{12}H_4^-$	1.66	1.64	1.68	1.76
15. $C_1 B_{12}H_3^-$	2.99	3.01	3.34	3.31
19. $C_2 B_{12}H_2^-$	2.06	2.04	2.20	2.21
23. $C_1 B_{12}H^-$	3.23	3.23	3.39	3.43
27. $C_s B_{12}^-$	1.90	1.83	2.08	2.07

表 3.2 表明, 在 CCSD(T)水平上  $B_{12}H_n(n=0-6)$  中性分子拥有相当高的第一电离能 (IP=8.10-8.88eV)。这些值也同样呈现奇偶交替现象: 对于闭壳层体系  $B_{12}H_n(n=0,2,4,6)$ , 其 IP 值在 8.10 到 8.88eV 之间; 对于开壳层体系  $B_{12}H_n(n=1,3,5)$ , 其 IP 值在 7.12 到 7.62eV 之间。

$B_{12}H_n$  中性基态分子的第一激发能如下: 扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6(2)$ ,  $C_1 B_{12}H_5(6)$  和  $C_s B_{12}H_4(10)$  分子的第一激发能分别为 0.91, 0.67 和 0.55eV; 准平面结构  $C_1 B_{12}H_3(13)$ ,  $C_s B_{12}H_2(17)$ ,  $C_1 B_{12}H(21)$  和  $C_{3v} B_{12}(25)$  分子的第一激发能分别为 1.05, 1.67, 1.43 和 2.32eV。平面构型看起来比它们的二十面体立体构型拥有更大的第

一激发能, 但是当 H 原子数达到  $4(n \geq 4)$  时, 二十面体结构被证明是富硼二元团簇  $B_{12}H_n(n=0-6)$  的基态结构。

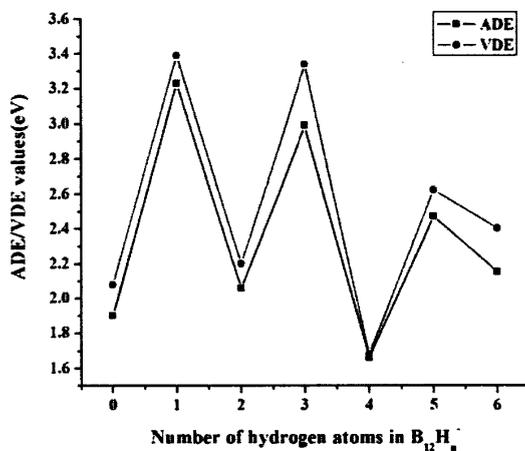


图 3.5 在 CCSD(T)/B3LYP 水平下  $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  系列团簇的 ADE 和 VDE 值变化曲线图

Fig. 3.5 The curves of ADE and VDE values for  $B_{12}H_n^-(n=0-6)$  at CCSD(T)/B3LYP

表 3.2 在 CCSD(T)/B3LYP 和 CCSD(T)/MP2 水平下  $B_{12}H_n$  ( $n=0-6$ ) 中性分子的 IP 值和在天 TD-B3LYP 水平下的  $E_{ex}$  值

Table 3.2 Calculated first ionization potentials (IP) of  $B_{12}H_n$  ( $n=0-6$ ) neutrals at CCSD(T)/B3LYP and CCSD(T)/MP2 and their excitation energies ( $E_{ex}$ ) at TD-B3LYP

	IP/eV		$E_{ex}/eV$
	CCSD(T)/B3LYP	CCSD(T)/MP2	B3LYP
2. $C_2$ $B_{12}H_6$	8.10	8.03	0.91(T)
6. $C_1$ $B_{12}H_5$	7.37	7.45	0.67(D)
10. $C_s$ $B_{12}H_4$	8.10	8.13	0.55(T)
13. $C_1$ $B_{12}H_3$	7.15	7.12	1.05(D)
17. $C_s$ $B_{12}H_2$	8.18	8.17	1.67(T)
21. $C_1$ $B_{12}H$	7.62	7.50	1.43(D)
25. $C_{3v}$ $B_{12}$	8.88	8.83	2.32(T)

### 3.3.4 $B_{12}H_n(n=0,2,4,6)$ 团簇的紫外-可见光谱(UV-Vis)

TD-B3LYP 水平下  $C_{3v} B_{12}$ (25),  $C_1 B_{12}H_2$ (17),  $C_s B_{12}H_4$ (10) 和  $C_2 B_{12}H_6$ (2) 团簇的紫外-可见光谱 (UV-vis) 列于图 3.6 中。如图所示, 其最强吸收峰位分别在 451nm, 625nm, 400nm 和 348nm (其半峰宽分别为  $C_{3v} B_{12}$ (25) 与  $C_1 B_{12}H_2$ (17): 0.02eV;

$C_{3v} B_{12}H_4(10)$  与  $C_2 B_{12}H_6(2):0.05eV$ , 在其它波段还存在一些弱的吸收带。从  $C_{3v} B_{12}(25)$  到  $C_1 B_{12}H_2(17)$ , 其最强吸收峰向长波方向移动, 称之为红移; 然而, 从  $C_s B_{12}H_4(10)$  到  $C_2 B_{12}H_6(2)$ , 其最强吸收峰发生的却是蓝移。希望我们的模拟可以为今后实验上进一步测得其 UV-Vis 谱提供一定的理论依据。

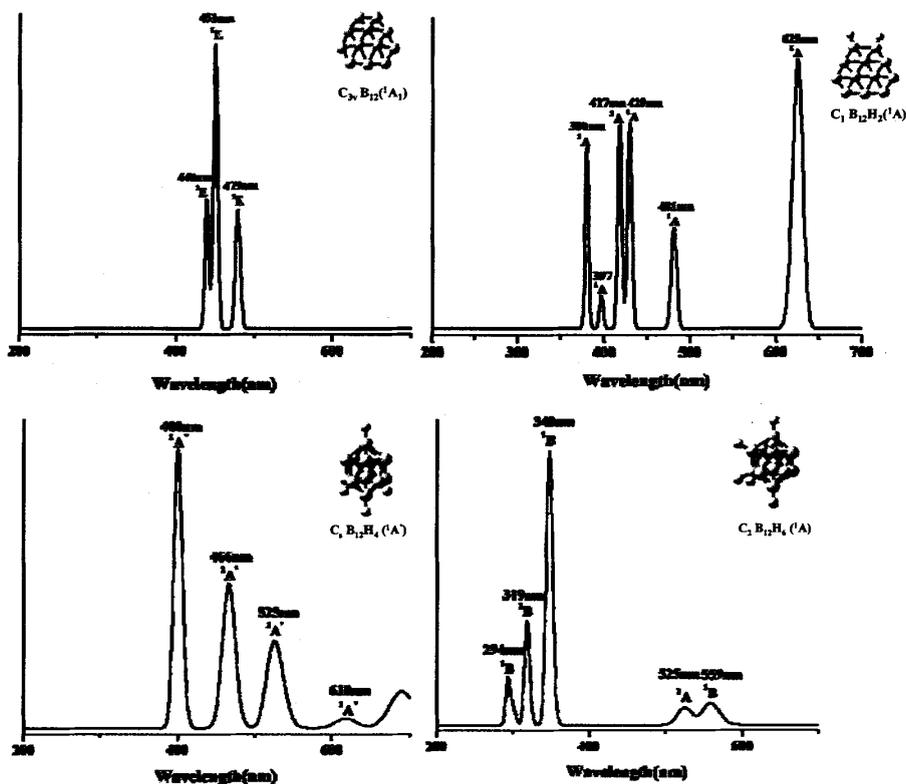


图 3.6 在 TD-B3LYP 水平下  $C_{3v} B_{12}$ ,  $C_1 B_{12}H_2$ ,  $C_s B_{12}H_4$  和  $C_2 B_{12}H_6$  的紫外-可见光谱(波长从 200 到 700nm)

Fig. 3.6 Calculated UV-Vis spectrum (in nm) of  $C_{3v} B_{12}$ ,  $C_1 B_{12}H_2$ ,  $C_s B_{12}H_4$  and  $C_2 B_{12}H_6$  at TD-B3LYP in the wavelength range between 200-700nm.

### 3.3.5 与 $B_{12}H_n$ 相对应的硼氧化物 $B_{12}(BO)_n$ ( $n = 2, 4, 6$ )

最近, 一系列 PES<sup>[79-81]</sup> 实验已经证实 BO 与 H 具有等瓣相似性, 并且在硼氧化物团簇与其相应的硼氢化物团簇之间建立了很清晰的结构关系。这里我们用  $n$  个 BO 自由基取代  $B_{12}H_n$  ( $n=6,4,2$ ) 系列团簇中的  $n$  个 H 原子形成相应的硼氧化物  $B_{12}(BO)_6(D_3$

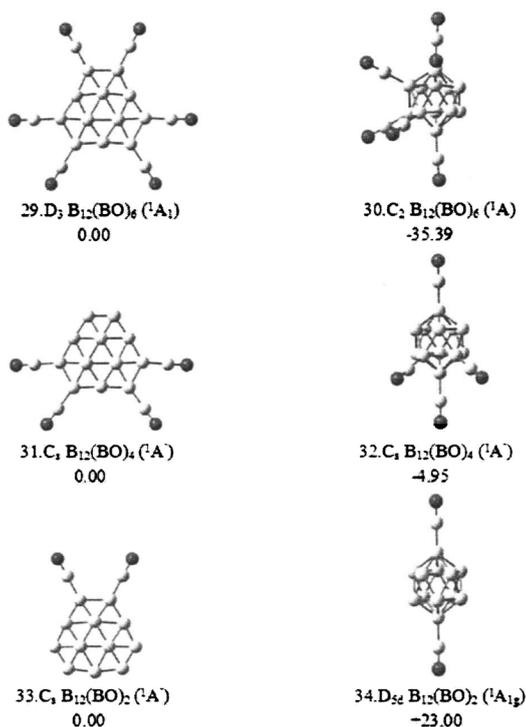


图 3.7 在 B3LYP 水平下优化得到的  $B_{12}(BO)_n$  ( $n = 2, 4, 6$ ) 团簇的平面和二十面体构型异构体，并标明在 CCSD(T)/B3LYP 水平下以 kcal/mol 为单位的相对能量值

Fig. 3.7 Planar and icosahedral isomers optimized for  $B_{12}(BO)_n$  boron boronyls ( $n = 2, 4, \text{ and } 6$ ) at B3LYP, with relative energies indicated in kcal/mol at CCSD(T)/B3LYP

29 和  $C_2$  30),  $B_{12}(BO)_4$  ( $C_s$  31 和  $C_s$  32), 及  $B_{12}(BO)_2$  ( $C_s$  33 和  $D_{5d}$  34)。如图 3.5 所示, 这些异构体都是与它们相对应的硼氢化物有着相似的对称性和几何构型的真正的极小结构。更重要的是, 这些硼氧化物具有与它们的  $B_{12}H_n$  对应物相同的稳定性顺序以及相似的相对能量差(比较图 3.1 和图 3.7)。同样, 计算结果显示扭曲的二十面体构型  $C_2 B_{12}(BO)_6$  (30) 比准平面构型  $D_3 B_{12}(BO)_6$  (29) 更稳定, 而且对于  $B_{12}(BO)_n$  系列团簇在  $n=4$  处也存在相似的从平面到立体结构的过渡。详细的 AdNDP 分析表明除了  $n$  个硼羰基, 富硼二元团簇  $B_{12}(BO)_n$  拥有与  $B_{12}H_n$  团簇相似的成键模型。

### 3.4 本章小结

系统的密度泛函理论和波函数理论研究表明, 对于富硼二元团簇  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=1-6$ ) 和与之相对应的硼氧二元团簇, 当 H 原子数在 3 到 5 之间时都存在从平面到二十面

体立体结构的过渡。在 CCSD(T)水平下扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6$  (2) 被证实比完美的平面结构  $D_{3h} B_{12}H_6$  (1) 要稳定, 那么在实验是不可能合成出  $D_{3h} B_{12}H_6$  分子的。因为由三角形和六元环杂交所形成的全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 已经被证明是最稳定的硼层, 所以将富硼二元团簇 borozene 作为结构单元来形成稳定的平面硼纳米材料也是不可能的。恰恰相反的是, 我们所讨论的  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n \geq 5$ ) 团簇中心的二十面体笼子  $B_{12}$  却很有可能成为新型硼纳米材料的基本结构单元。详细的 AdNDP 分析显示, 这些准平面团簇和笼状团簇中都存在离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键。我们还对中性分子的激发能和相应阴离子的剥离能进行预测, 期望为今后实验中测得其光电子能谱提供一定的理论依据。

## 第四章 富硼硼氧团簇 $B_{12}(BO)$ 和硼金团簇 $B_{12}Au^-$ 的结构和性质研究

### 4.1 引言

硼具有丰富而有趣的化学成键特性，并且在促进化学成键模式发展的过程中起着至关重要的作用<sup>[136, 137]</sup>。由于硼元素的缺电子性，使得离域的三中心二电子(3c-2e)键在硼烷<sup>[138]</sup>和硼团簇<sup>[30, 34, 139]</sup>中很常见。硼也经常形成一些氧化物，双原子的BO团簇(硼羰基)早已被认为是具有  $B=O$  的  $\sigma$  自由基<sup>[140, 81]</sup>。而且BO和BO<sup>-</sup>分别与CN和CN<sup>-</sup>/CO是等价电子体系，它们都是重要的无机配体。然而，尽管人们几十年来一直钟情于对硼氧化物<sup>[141, 75]</sup>的研究，但是对于硼羰基化学<sup>[142-145]</sup>的报道仍然很少。近来，我们与LS Wang课题组合作采用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法对硼氧二元团簇的电子结构和化学成键进行探讨<sup>[79-81, 146]</sup>。研究结果证实  $B_3O_2^-$  是直线型结构， $B_4O_3^-$  是具有  $D_{3h}$  对称性的三角形结构，它们分别是由两个BO和三个BO自由基与一个B原子成键而形成。我们还进一步证实  $B_4O_2^{2-}$  的基态结构是由两个BO自由基与  $B \equiv B$  成键而形成的直线型构型。这些通过理论和实验相结合所取得的成果也不断为我们继续从理论方面研究硼氧化物团簇带来灵感<sup>[82, 83]</sup>。2009年，我们采用密度泛函理论和波函数理论相结合的方法对硼氧团簇  $B(BO)_4^-$  的几何和电子结构做出探讨，并证实  $B(BO)_4^-$  硼氧二元团簇是完美正四面体构型<sup>[82]</sup>。随后，我们再次与LS Wang课题组合作从理论和实验两方面对  $B_{11}(BO)$  阴离子团簇进行了报道<sup>[83]</sup>。在早期关于硼羰基化学的研究中，气相微波和红外检测发现在  $XBO$  中存在很强的B-O结合作用<sup>[147, 148]</sup>。PES数据也在  $H_3CBO$  和它的等电子体系  $H_3CCN$  中发现类似的现象，并且在  $H_3CBO$  中的B-O结合作用被认为是三重键<sup>[149]</sup>。就在最近，第一个具有  $B \equiv O$  三重键特征的金属硼羰基化合物被大量合成<sup>[150]</sup>。

对合金团簇中金的成键性质的探讨也是团簇研究中另一个备受关注的研究方向<sup>[151-153]</sup>。 $AuPH_3$ 与H原子之间的等瓣相似性使得含金化合物的结构和成键更加合理化<sup>[84-86]</sup>。之后又在双体Au团簇中进一步发现了Au原子和H原子的相似性<sup>[154-156, 67, 157]</sup>。LS Wang课题组在对Si-Au团簇的系统研究中发现： $SiAu_4$ ， $SiAu_n(n=2,3)$ ， $Si_2Au_n(n=2,4)$ 和 $Si_3Au_3$ 系列团簇分别与 $SiH_4$ ， $SiH_n$ ， $Si_2H_n(n=2,4)$ 和 $Si_3H_3$ 团簇有着相似的结构和成键特性。对于硼金二元团簇  $B_7Au_2^-$ ，其B-Au键也是共价键，与  $B_7H_2^-$

团簇中的 B-H 键也非常相似。2010 年,本课题组与 LS Wang 课题组合作在对  $B_{10}Au^-$  团簇的研究中再次证实 Au 合金团簇中 Au/BO/H 的相似性<sup>[83]</sup>。

本章主要采用理论计算对富硼二元团簇  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  进行探讨。系统的密度泛函理论与波函数理论结果证实  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇具有相似的基态结构  $C_1(^1A)$ , 结果列于图 4.1(a)和图 4.1(b)中, 并且二者的 PES 模拟谱图也很相似(图 4.2)。其中  $B_{12}(BO)^-$  团簇是由硼羰基  $B=O$  与  $B_{12}^-$  团簇相互作用而形成。其中, B-BO 和 B-Au 键与 B-H 键类似都是很强的共价键。我们的研究不仅强调了在富硼硼氧化物团簇中硼羰基  $B=O$  的牢固性, 而且又进一步证实了在 B-BO, B-Au 和 B-H 化合物中 BO/Au/H 的等瓣相似性。值得强调的是,  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇的理论谱图与 LS Wang 课题组做出的相应的实验谱图吻合得很好。

## 4.2 计算方法

为寻找  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  阴离子及其中性分子的基态结构, 首先通过结构搜索程序(CK)对所研究的体系进行广泛搜索<sup>[115]</sup>, 之后筛选出能量较低的团簇采用杂化密度泛函方法(B3LYP)<sup>[126, 130]</sup>进行结构优化, 并且在 B3LYP 结构基础上, 采用 CCSD(T)<sup>[129-131]</sup>方法进一步对低能量异构体的能量做精确计算。同时, 也对相同构型下的  $B_{12}H$  分子进行对比计算。为证实获得的所有基态结构都是真正的极小结构, 在优化的同时也进行了相应的频率计算, 其结果列于图 4.1(a),图 4.1(b)与 4.1(c)中。计算过程中, Au 原子采用 19 价电子 Stuttgart 赝势基组, 并引入了两个 f 型极化函数和一个 g 型极化函数(Stuttgart\_rsc\_1997\_ecp+2flg( $\alpha(f)=0.498$ ,  $\alpha(f)=1.464$ ,  $\alpha(g)=1.218$ ))<sup>[158, 159]</sup>; B、O 及 H 原子采用 6-311G(d,p)基组。我们还通过比较其相应的分子轨道, 对  $B_{12}X$  ( $X=BO/Au/H$ )富硼团簇中的化学键进行分析(图 4.3, 图 4.4 和图 4.5)。除此之外, 分别采用 B3LYP 和 CCSD(T)方法对基态阴离子结构的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)进行计算, 相应的 ADE 与 VDE 值列于表 4.1 中。并在此基础上对  $B_{12}X$  ( $X=BO/Au/H$ )阴离子团簇的光电子能谱(PES)进行预测, 结果总结于图 4.2 中。希望我们的研究为将来实验上合成该系列团簇提供一定的理论基础。所有的计算都采用 Gaussian 09<sup>[114]</sup>程序完成。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 $B_{12}X$ ( $X=BO/Au/H$ )团簇的结构与稳定性

我们通过理论计算寻找  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  的基态结构。由于  $B_{12}^{[34]}$  团簇已经被证实是具有  $C_s$  对称性的准平面结构，而且在对  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=1-6$ )<sup>[160]</sup> 系列团簇的研究中也初步证实  $B_{12}H^-$  阴离子的稳定结构是在  $B_{12}^-$  结构的基础上在其角 B 位置加 H 后得到的。更重要的是，根据等瓣相似性(isolobal analogy)原理，BO 基团、Au 原子和 H 原子具有化学相似性<sup>[161]</sup>。所以我们的结构搜索也在很大程度上基于  $B_{12}$  基态结构，然后在可能的不同位点加入额外的 BO 自由基和 Au 原子。 $B_{12}(BO)^-(1-12a)$  和  $B_{12}Au^-(1-12b)$  的低能量异构体分别列于图 4.1(a)和图 4.1(b)中。为了与相同构型下的  $B_{12}H^-$  分子进行对比，我们也对相应构型下的  $B_{12}H^-(1-12c)$  分子进行结构优化及频率分析，其结构列于图 4.1(c)中。

如图 4.1(a)所示，列出了  $B_{12}(BO)^-$  阴离子的前十二种低能量异构体。其中，结构 **1(a)** ( $C_1, ^1A_1$ )，**2(a)** ( $C_s, ^1A'$ ) 和 **3(a)** ( $C_s, ^1A'$ ) (图 4.1(a)) 可以看作是在准平面  $B_{12}^{[34]}$  团簇中三个可能的周边位置上加入 BO 自由基后得到的低能量异构体。计算结果显示，BO 自由基倾向于加在角硼位置得到  $B_{12}(BO)^-$  阴离子基态结构 **1(a)**。在 B3LYP/6-311G(d,p)水平下，结构 **2(a)** 在能量上比结构 **1(a)** 高出 2.96kcal/mol。结构 **3(a)** 是在  $B_{12}$  结构中心  $B_3$  环其中一个 B 上加 BO 自由基后得到的异构体，其能量比结构 **1(a)** 高 11.16kcal/mol。结构 **4(a)** 是我们通过 CK 程序搜索得到的低能量异构体，在 B3LYP/6-311G(d,p)水平下它比结构 **1(a)** 稳定 0.27kcal/mol，二者几乎是等能量异构体。为了进一步确定  $B_{12}(BO)^-$  团簇的基态结构，我们采用 CCSD(T)方法对其低能量异构体进行单点计算，结果显示在 CCSD(T)/B3LYP/6-311G(d,p)水平下，结构 **1(a)** 比结构 **4(a)** 稳定 3.38kcal/mol。由于目前计算相关能最精确的方法是耦合簇方法，所以该计算结果进一步说明结构 **1(a)** 是  $B_{12}(BO)^-$  团簇的基态结构。而且，在 CCSD(T)水平下，结构 **2(a)** 的能量比结构 **1(a)** 高出 2.81kcal/mol，这与 B3LYP 的结果是一致的。结构 **5(a)** 是基于  $B_{11}^{[30]}$  结构得到的低能量异构体，它的能量比结构 **1(a)** 高出 6.88kcal/mol。带状结构 **6(a)** 同样不如结构 **1(a)** 稳定，能量上相差 10.42kcal/mol。从结构 **7(a)** 到 **11(a)** 也都是采用 CK 程序搜索后得到的异构体。特别需要强调的是，人们已经证实小的硼团簇  $B_n^{-/0}$  ( $n=3-19$ ) 都是平面或准平面结构，但是在双环管状结构  $B_{20}$  处发生从二维到三维结构的过渡<sup>[30, 31]</sup>，所以我们也考虑了双环管状的  $B_{12}(BO)^-$  异构体 **12(a)**，但是它远不如  $B_{12}(BO)^-$  的基态结构 **1(a)** 稳定(能量上相差 48.24kcal/mol)。

$B_{12}Au^-(1-12b)$  的典型低能量异构体列于图 4.1(b)中，其基态结构是 **1(b)** ( $C_1, ^1A_1$ )。这些优化后的低能量异构体分别与  $B_{12}(BO)^-$  的低能量异构体一一对应。结构 **1(b)** 在能量上比次稳定结构 **2(b)** 低 1.24kcal/mol，比 **12(b)** 双环管状异构体稳定 51.77kcal/mol。

为了进一步证实这种稳定性顺序,我们也在 CCSD(T)水平上对图 4.1(b)中的前几种低能量异构体进行精确计算,结果显示结构 1(b)仍然是最稳定结构;与  $B_{12}BO^-$  (1-12a) 团簇中的结构 4(a)相对应的结构 4(b)并没有发生能量反转,它在能量上比结构 1(b)高出 10.13kcal/mol。可见,  $B_{12}Au^-(1-12b)$  阴离子团簇的稳定性顺序与  $B_{12}(BO)^-(1-12a)$  阴离子团簇是完全一致的,二者的基态结构也是相似的,即都是在  $B_{12}^-$  团簇的角 B 位置分别加入 Au 原子和 BO 自由基。

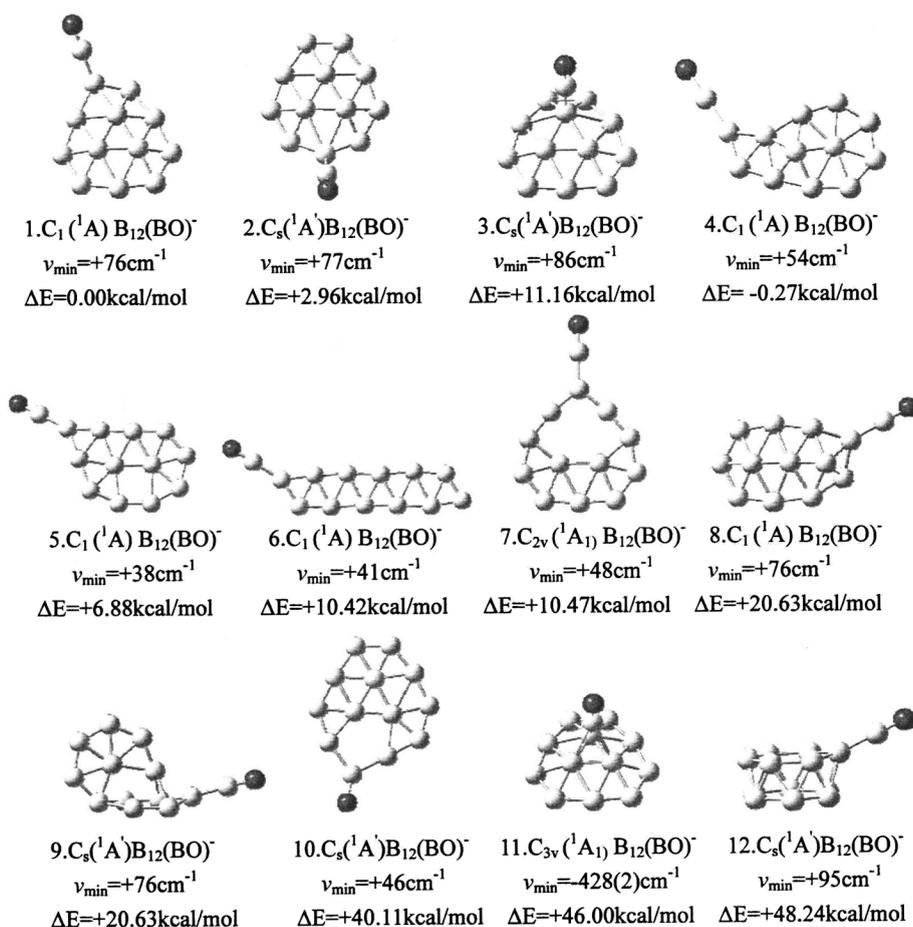


图 4.1(a).优化后  $B_{12}(BO)^-$  结构(1-12)的最低振动频率( $\nu_{\min}$ )和相对能量 ( $\Delta E$ ) 标注在每个结构下方,括号中标明其虚频数目

Fig. 4.1(a) Optimized structures for  $B_{12}(BO)^-$  (1-12). The lowest vibrational frequency ( $\nu_{\min}$ ) and relative energy ( $\Delta E$ ) are labeled under each structure. The number of imaginary frequencies is shown in parentheses.

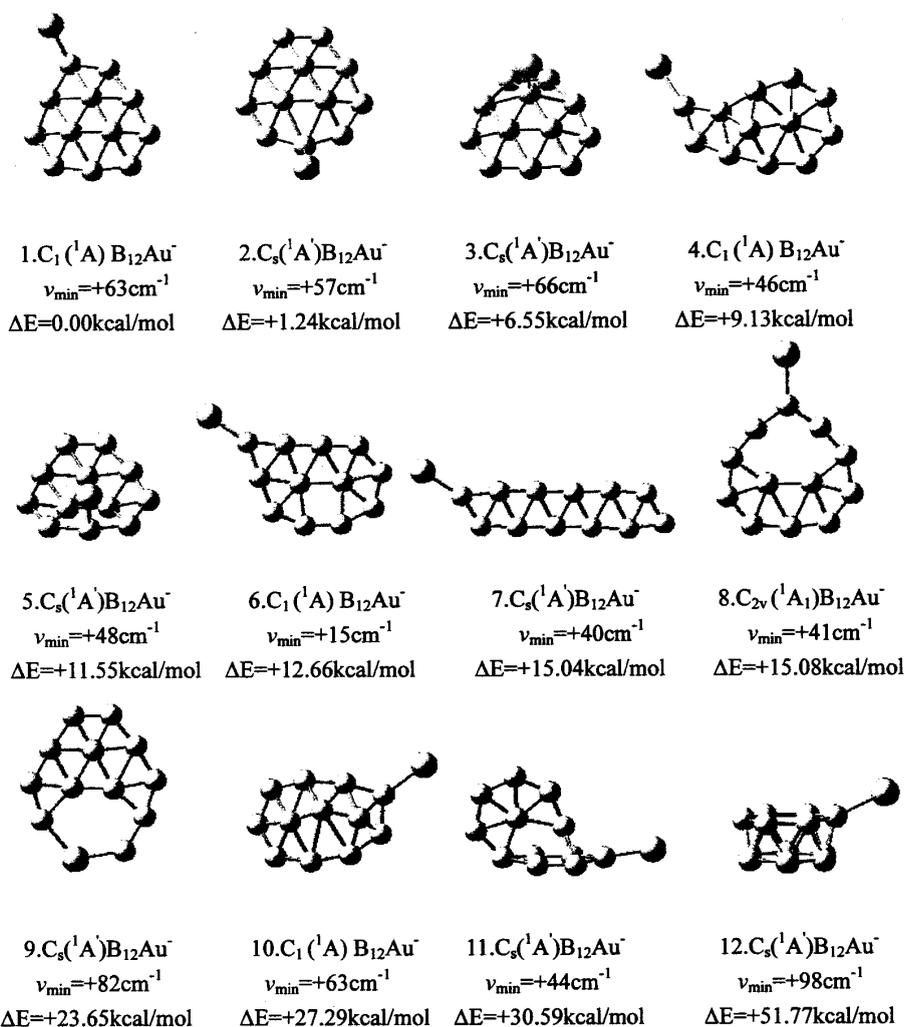


图 4.1(b). 优化后  $B_{12}Au^-$  结构(1-12)的最低振动频率( $\nu_{min}$ ) 和相对能量 ( $\Delta E$ ) 标注在每个结构下方, 括号中标明其虚频数目

Fig. 4.1(b) Optimized structures for  $B_{12}Au^-$ (1-12). The lowest vibrational frequency ( $\nu_{min}$ ) and relative energy ( $\Delta E$ ) are labeled under each structure. The number of imaginary frequencies is shown in parentheses.

我们也对相同构型下的  $B_{12}H^-(1-12c)$  阴离子系列团簇进行对比计算, 结果列于图 4.1(c)中。其基态结构是  $1(c)(C_1, ^1A)$ , 与  $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  完全类似。只是在稳定性顺序上有些微小的变化, 但是并不影响对其基态结构的判断。我们也同样对图 4.1(c)

中的低能量异构体进行精确计算, 结构 1(c) 在 B3LYP(CCSD(T)) 水平上分别比结构 2(c) 和结构 3(c) 稳定 0.24(0.71)kcal/mol 和 1.26(3.46)kcal/mol.

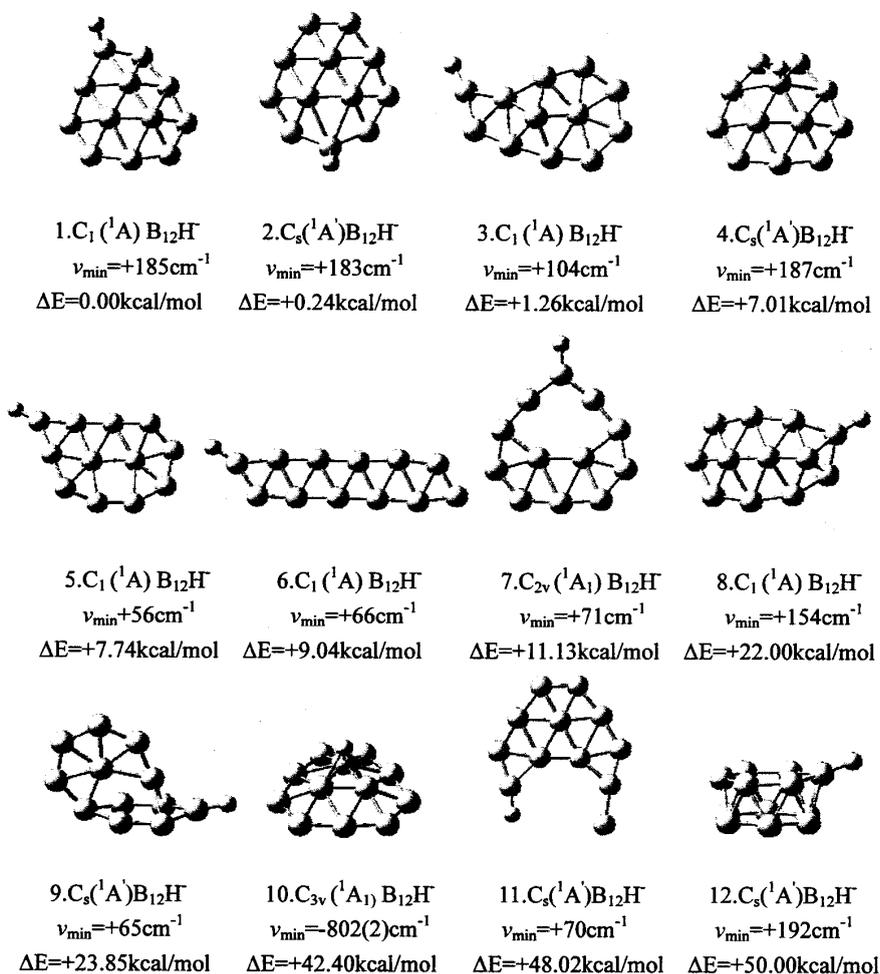


图 4.1(c) 优化后  $B_{12}H^-$  结构(1-12) 的最低振动频率( $\nu_{\min}$ ) 和相对能量 ( $\Delta E$ ) 标注在每个结构下方, 括号中标明其虚频数目

Fig. 4.1(c) Optimized structures for  $B_{12}H^-$ (1-12). The lowest vibrational frequency ( $\nu_{\min}$ ) and relative energy ( $\Delta E$ ) are labeled under each structure. The number of imaginary frequencies is shown in parentheses.

#### 4.3.2 $B_{12}(BO)^-$ , $B_{12}Au^-$ 和 $B_{12}H^-$ 团簇的结构相似性

$B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇在结构方面的联系关键在于  $B_{12}$  结构单元和  $B_{12}(BO)^-$ (图 4.1(a)) 团簇中周边 BO 自由基的存在。BO 和 Au 可以看作是等价电子体系, 都与  $B_{12}$

结构单元中的相同周边位置成键(图 4.1(a)与图 4.1(b))。我们注意到  $B_{13}O^-$  的基态结构  $B_{12}(BO)^-(1(a))$  并不同于  $B_{13}^{-[34]}$  团簇,这也表明 BO 基团对决定富硼硼氧化物团簇的结构起着举足轻重的作用。 $B_{12}(BO)^-$  和  $B_{12}Au^-$  团簇的结构(图 4.1(a)与图 4.1(b))可以和  $B_{12}H^-$  团簇的结构(图 4.1(c))进行比较,这三种阴离子团簇拥有相似的基态结构(1(a), 1(b)和 1(c)),其结构中都涉及到  $B_{12}$  结构单元,并且 BO, Au 和 H 都与其相同的周边角 B 位置成键。 $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ )团簇结构的相似性也构成了具有  $\pi$  芳香性和  $\sigma$  岛芳香性的  $B_{12}$  无机结构单元拥有电子和结构稳定性的一个重要原因。

#### 4.3.3 $B_{12}X^-$ ( $X=BO/Au/H$ )团簇的剥离能与激发能

分别对  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ )团簇基态结构的 ADE 和 VDE 值进行计算,结果列于表 4.1 中,以便于预测和表征其光电子能谱。B3LYP 和 CCSD(T)方法几乎给出了相同的结果:在 B3LYP 水平下  $B_{12}(BO)^-(1(a))$ 、 $B_{12}Au^-(1(b))$  和  $B_{12}H^-(1(c))$  的 ADE 值分别为 3.56,3.16 和 3.09eV, VDE 值分别为 3.76,3.34 和 3.30eV;在 CCSD(T)//B3LYP 水平下  $B_{12}(BO)^-(1(a))$ 、 $B_{12}Au^-(1(b))$  和  $B_{12}H^-(1(b))$  的 ADE 值分别为 3.66,3.24 和 3.23eV, VDE 值分别为 3.81,3.40 和 3.39eV。我们发现不管是在 B3LYP 水平还是 CCSD(T)//B3LYP 水平下,  $B_{12}Au^-(1(b))$  与  $B_{12}H^-(1(c))$  的 ADE 和 VDE 值都很接近,所以推测二者的光电子能谱图也更为相似。

表 4.1 在 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 水平下  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ )阴离子的 ADE 和 VDE 值

Table 4.1 Calculated ADE and VDE values of  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ ) anions at B3LYP and CCSD(T)//B3LYP levels

	ADE(eV)		VDE(eV)	
	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP
1(a).C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> (BO) <sup>-</sup>	3.56	3.66	3.76	3.81
1(b).C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> Au <sup>-</sup>	3.16	3.24	3.34	3.40
1(c).C <sub>1</sub> B <sub>12</sub> H <sup>-</sup>	3.09	3.23	3.30	3.39

采用 CCSD(T)//B3LYP 水平下的计算结果分别对  $B_{12}(BO)^-(1(a))$ 、 $B_{12}Au^-(1(b))$  和  $B_{12}H^-(1(b))$  进行 PES 谱图模拟,其结果列于图 4.2 中。很明显,  $B_{12}(BO)^-(1(a))$  拥有最大的单电子剥离能(3.81eV),所以相对而言  $B_{12}BO^-$  阴离子团簇更难失去电子。我们也不难发现这三种阴离子团簇在 PES 中的 HOMO-LUMO 差值很接近,从  $B_{12}(BO)^-(1(a))$ 、 $B_{12}Au^-(1(b))$  到  $B_{12}H^-(1(b))$  分别为 1.01eV, 1.17eV 和 1.05eV。由于在

结构与稳定性研究中, 我们已经得知  $B_{12}(BO)^-$ 、 $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇的基态结构是类似的, 所以它们的 PES 谱图也应该很相似。事实证明的确如此, 但是相比较而言,  $B_{12}Au^-(1(b))$  和  $B_{12}H^-(1(c))$  的 PES 谱图更为相似, 二者的峰形与  $B_{12}(BO)^-(1(a))$  相比都更为密集。

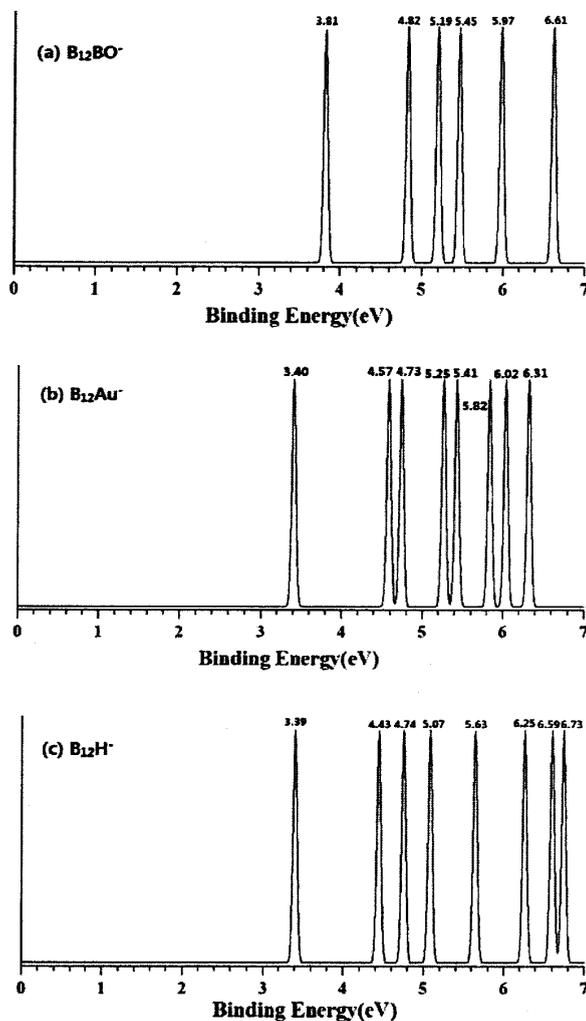


图 4.2 具有  $C_1 (^1A)$  对称性的阴离子基态结构(a)  $B_{12}BO^-$  (1(a)), (b)  $B_{12}Au^-$  (1(b)), 和(c)  $B_{12}H^-$  (1(c)) 的模拟光电子能谱

Fig. 4.2 Simulated photoelectron spectra based on the lowest energy  $C_1 (^1A)$  anion structures for (a)  $B_{12}BO^-$  (1(a)), (b)  $B_{12}Au^-$  (1(b)), and(c)  $B_{12}H^-$  (1(c)). 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.

值得注意的是, 已经从理论和实验上得到论证的  $B_{12}^{-[34]}$  阴离子团簇在其 PES 实验谱图的 X 带和 A 带之间存在一个很大的 gap, 约为 2.05eV, 可见  $B_{12}$  中性分子有很好的稳定性。但是在其角 B 位置分别加入 BO 基团、Au 原子和 H 原子以后, 这个大的 gap 却突然消失, 其 X 带和 A 带之间的 gap 减小到 1eV 左右。通过对比分析它们的分子轨道发现(图 4.3, 图 4.4 和图 4.5):  $B_{12}^{-}$  阴离子团簇的 SOMO 是典型的  $\pi$  轨道, 而  $B_{12}(BO)^-$ 、 $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇的 HOMO 却都是  $\sigma$  轨道。众所周知, 从  $\pi$  轨道上打掉一个电子要比从  $\sigma$  轨道上打掉一个电子要困难的多, 所需要的能量也更多, 所以  $B_{12}^{-}$  阴离子团簇的 X 带和 A 带之间的 gap 也更大。

#### 4.3.4 $B_{12}X^-$ ( $X = H/Au/BO$ ) 团簇中的化学键

$B_{12}^{-}$  团簇的基态结构具有  $C_s(^2A')$  对称性<sup>[34]</sup>, 其价层分子轨道(MOs)列于图 4.3(a) 中。 $B_{12}^{-}$  阴离子中最高占据轨道(HOMO)只填充一个电子。其他 18 个完全填充的轨道中, 12 个轨道(HOMO-1, HOMO-2, HOMO-8, HOMO-9 以及 HOMO-11 到 HOMO-18) 代表 9 个周边的 2c-2e B-B 键和中心三个 B 原子之间的 2c-2e B-B 键。剩下的 6 个轨道分别代表三个离域  $\pi$  键(HOMO-3, HOMO-4 和 HOMO-10)和三个离域的  $\sigma$  键(HOMO-5, HOMO-6 和 HOMO-7)。

在  $B_{12}H^-$  团簇中除了  $B_{12}$  有轻微扭曲外, 其基本结构仍然保持。 $B_{12}^{-}$  中 18 个完全占据的分子轨道都可以在  $B_{12}H^-$  中找到(从 HOMO 到 HOMO-10 以及从 HOMO-12 到 HOMO-18), 这也进一步证实  $B_{12}H^-$  团簇中  $B_{12}$  结构单元的完整性。在  $B_{12}H^-$  中 HOMO-11(图 4.3(b))代表新的成键轨道, 该分子轨道主要由 H 原子的 1s 原子轨道组成, 主要代表 B-H 单键。

与  $B_{12}H^-$  团簇相比,  $B_{12}Au^-$  团簇因为有 5d 电子而增加了 5 个分子轨道(图 4.4)。尽管与 Au 原子的 5d 轨道有所混合, 但是  $B_{12}$  单元中的 18 个分子轨道仍然可以确认: 九个(HOMO, HOMO-1, HOMO-5, HOMO-9, HOMO-15, HOMO-17 到 HOMO-23)周边定域的 2c-2e B-B 键和三个中心 B 原子之间的 2c-2e B-B 键, 三个离域  $\pi$  键(HOMO-3, HOMO-4 和 HOMO-14)和三个离域的  $\sigma$  键(HOMO-6, HOMO-10 和 HOMO-11)。剩下六个分子轨道中的五个(HOMO-2, HOMO-7, HOMO-8, HOMO-13 和 HOMO-16)主要是 Au 原子 5d 原子轨道参与形成, 虽然 B-Au 键之间的相互作用主要源于代表 B-Au  $\sigma$  键的分子轨道 HOMO-2, HOMO-13 和 HOMO-16。而且 HOMO-15 轨道等价于  $B_{12}H^-(1(c))$  团簇中的 B-H  $\sigma$  键轨道 HOMO-11(图 4.3(b))。

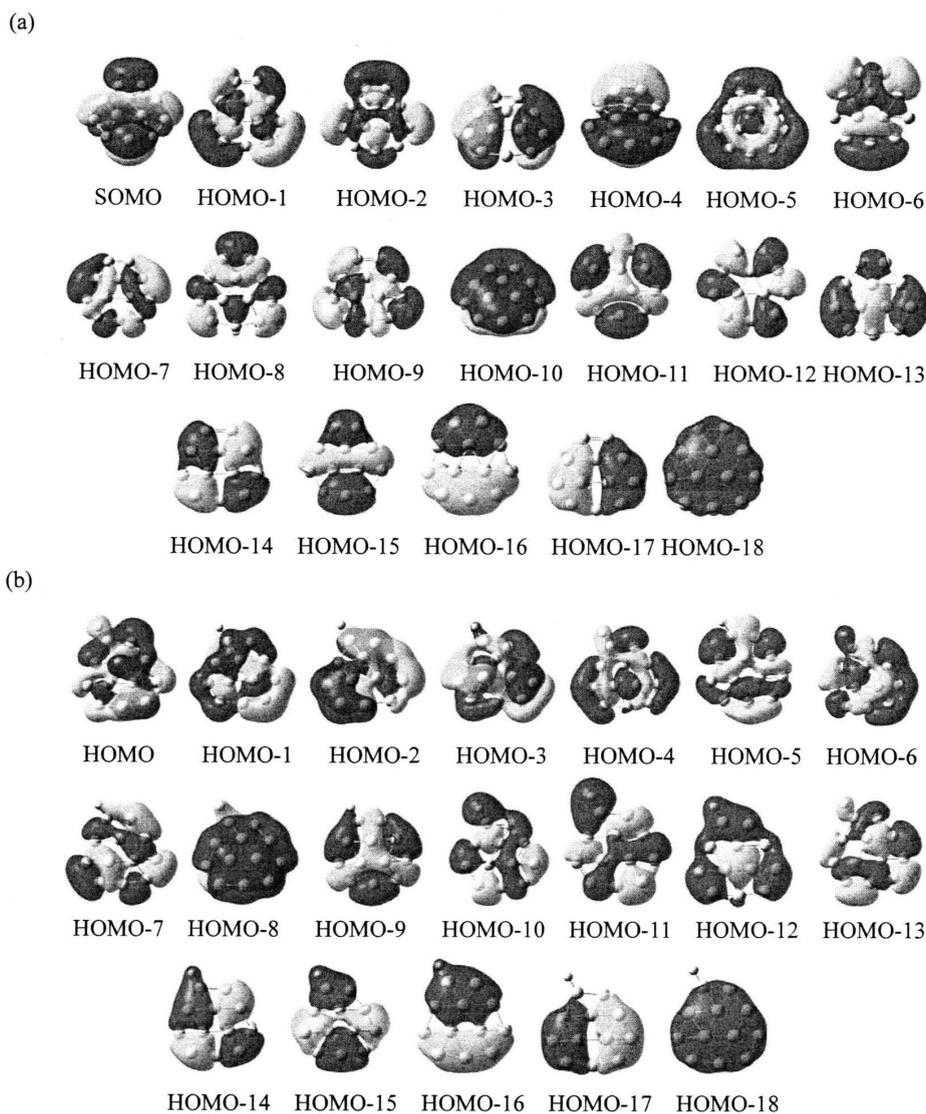


图 4.3 (a)  $B_{12}^-$ 和(b)  $C_1(^1A) B_{12}H$ (**1(c)**)的价层电子分子轨道图  
 Fig. 4.3 Valence molecular orbital pictures for (a)  $B_{12}^-$  and (b)  $C_1(^1A) B_{12}H$  (**1(c)**).

$B_{12}(BO)^-(\mathbf{1(a)})$ 拥有 46 个价电子, 占据 23 个分子轨道(图 4.5)。同样, 这些分子轨道中的 18 个可以很容易地定位于  $B_{12}$  结构单元中的成键: 定域在周边的 2c-2e B-B 键和三个中心 B 原子之间的 2c-2e B-B 键(HOMO, HOMO-1, HOMO-5, HOMO-8, HOMO-12, HOMO-14, HOMO-16 到 HOMO-21), 离域  $\pi$  键(HOMO-2,HOMO-3 和 HOMO-11)和离域  $\sigma$  键(HOMO-4, HOMO-6 和 HOMO-7)。在剩下的分子轨道中,

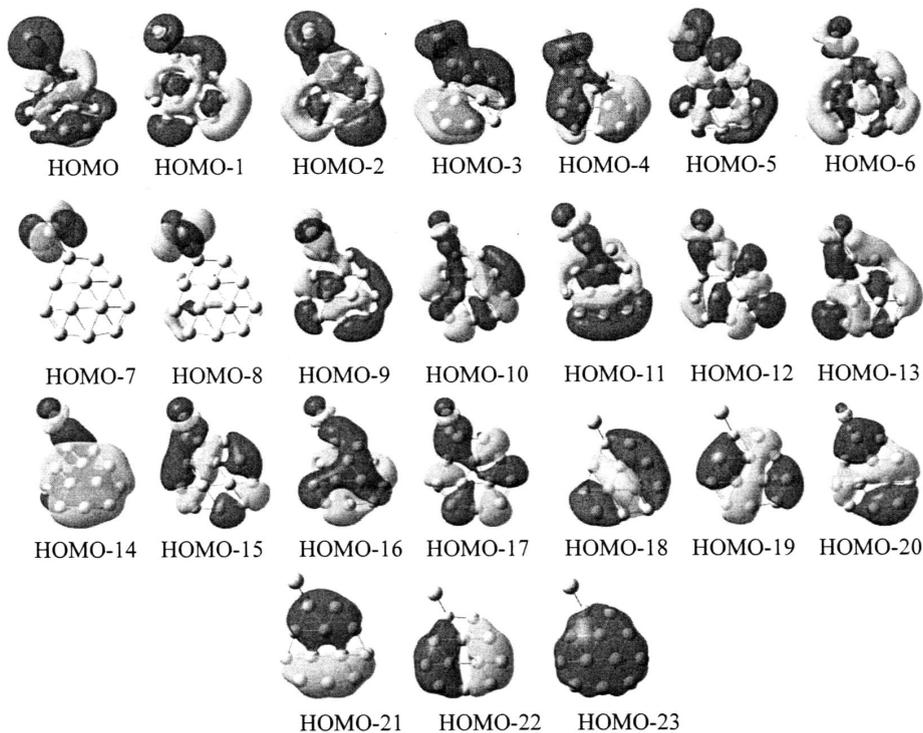


图 4.4  $C_1 (^1A) B_{12}Au^-$  (**1(b)**) 的价层电子分子轨道图  
 Fig. 4.4 Valence molecular orbital pictures for  $C_1 (^1A) B_{12}Au^-$  (**1(b)**).

HOMO-9, HOMO-10 和 HOMO-13 代表硼羰基中的  $B=O$  三键, 而轨道 HOMO-22 则代表 O 原子 2s 轨道上的孤对电子。HOMO-15 代表 B-BO  $\sigma$  单键, 连接  $B_{12}$  核与周边的 BO 基团。实际上,  $B_{12}(BO)^-$  中的 HOMO-15 就等价于  $B_{12}H^-$  团簇中的 HOMO-11 轨道(图 4.3b)和  $B_{12}Au^-$  团簇中的 HOMO-15 轨道(图 4.4)。

因此,  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ ) 阴离子可以被认为是  $B_{12}$  核与一个自由基通过 B-X  $\sigma$  单键连接而形成的共价化合物。在 B3LYP 水平下计算得知 B-X 键长分别为 1.201 Å ( $B_{12}H^-$ , **1(c)**), 2.098 Å ( $B_{12}Au^-$ , **1(b)**) 和 1.649 Å ( $B_{12}(BO)^-$ , **1(a)**), 它们都是典型的 B-X 单键键长值<sup>[80, 90]</sup>。除了 B-X 单键,  $B_{12}$  和 X 在  $B_{12}X^-$  阴离子团簇中都保持它们的结构和化学完整性。比如在  $B_{12}(BO)^-$  (**1(a)**) 团簇中的 BO 基团仍然保持其三重键的特征(HOMO-9, HOMO-10 和 HOMO-13; 图 4.5), 而且  $B=O$  键长(B3LYP 水平下为 1.214 Å) 与 BO 自由基键长相匹配(1.203 Å)<sup>[81]</sup>。从图 4.3 到 4.5 可知, 对于  $B_{12}(BO)^-$ ,  $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇最上方的占据轨道都是相似的(如从 HOMO 到 HOMO-4), 这也是  $B_{12}(BO)^-$ ,  $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇的 PES 谱图存在相似性的原因。 $B_{12}X^-$  阴离子

中的负电荷集中在  $B_{12}$  结构单元上(看  $B_{12}X^-$  的 HOMO 轨道), 因此  $B_{12}X$  和  $B_{12}X^-$  基态结构中的 B-X 共价键也非常相似。相对其阴离子而言, 中性分子的 B-X 键长只是稍微有所缩短:  $0.011\text{\AA}$  ( $B_{12}H$ ),  $0.044\text{\AA}$  ( $B_{12}Au$ )和  $0.006\text{\AA}$  ( $B_{12}BO$ )。

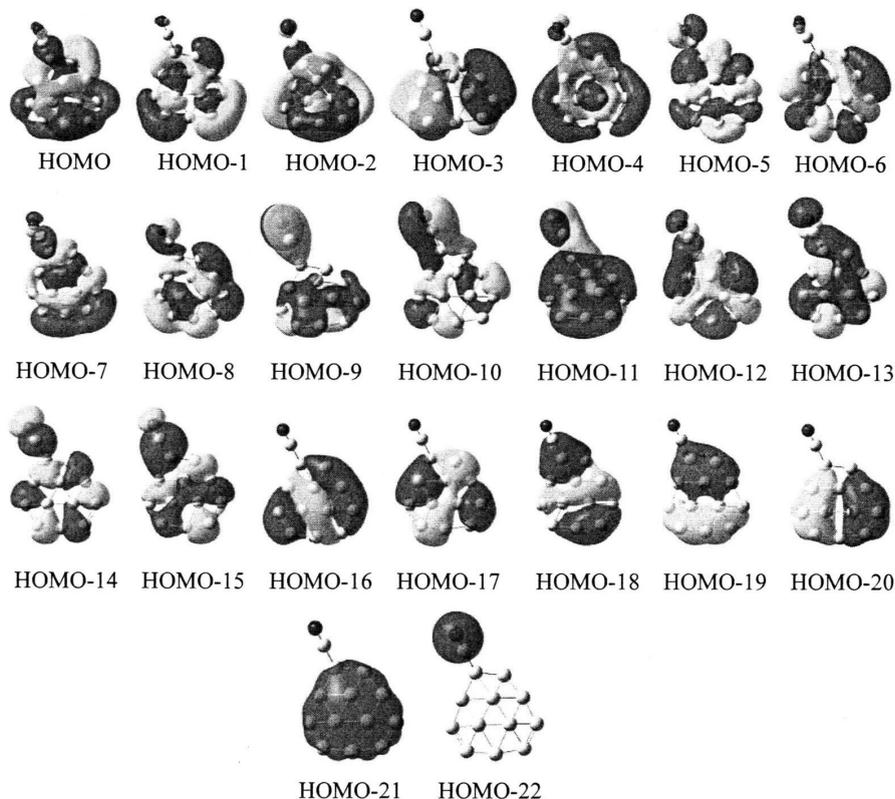


图 4.5  $C_1 (^1A) B_{12}(BO)^-$  (**1(a)**) 的价层电子分子轨道图

Fig. 4.5 Valence molecular orbital pictures for  $C_1 (^1A) B_{12}(BO)^-$  (**1(a)**).

#### 4.4 本章小结

综上所述, 我们通过密度泛函理论对  $B_{12}(BO)^-$ ,  $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇进行研究, 三者给出相似的 PES 模拟谱图。DFT 计算显示  $B_{12}(BO)^-$ ,  $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇具有相似的基态结构  $C_1 (^1A)$ , 都是基于准平面结构单元  $B_{12}$  在其相同的边缘角 B 位置与 BO 或 Au 或 H 成键而形成。因此,  $B_{12}(BO)^-$ ,  $B_{12}Au^-$  和  $B_{12}H^-$  阴离子团簇是等价电子体系, 这与他们相似的 PES 谱图是一致的。与  $B_{12}H^-$  中的 B-H 键类似, B-BO 键和 B-Au 键也是很强的共价键。我们的研究不仅强调了在富硼硼氧化物团簇中硼羰基  $B=O$  的牢固性, 而且又进一步证实了 BO/Au/H 的相似性。

## 第五章 富硼硼氢团簇 $B_{18}H_n$ 和全硼石墨烯 $\alpha$ -sheet 的成键本质研究

### 究

#### 5.1 引言

2004 年人们首次在实验中发现了石墨烯<sup>[162]</sup>, 它是由单层碳原子紧密排列成二维蜂巢状晶格的一种平面层状物质。这一重大发现使我们对二维材料的性质探讨产生极大的兴趣。硼在周期表中与碳毗邻, 是最有可能成为下一个形成稳定二维层状结构的元素。大量理论研究表明, 最稳定的全硼石墨烯(All-Boron Graphene)是由三角形和六元孔洞杂交所成的  $\alpha$ -sheet 结构<sup>[163-165]</sup>。在  $\alpha$ -sheet 中, 这种由六元空洞和填充六边形组成的二维晶格模型是难以理解的, 如果能够解释清楚它的化学成键本质, 对于我们今后设计纯硼纳米结构将具有十分重要的指导作用。

最近, 本课题组在密度泛函理论和波函数理论水平上得到一系列完美平面的同心双环  $\alpha$ -sheet 硼氢化合物<sup>[166]</sup>:  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  及  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ , 它们都是  $\alpha$ -sheet 的基本结构单元  $B_{18}$  部分氢化后的产物。计算结果表明, 基态  $B_{18}H_3^-$ ,  $B_{18}H_4$ ,  $B_{18}H_5^+$ ,  $B_{18}H_6^{2+}$  与  $D_{10h} C_{10}H_{10}$  类似, 具有 10 个离域  $\pi$  电子, 且均呈现负的 NICS 及 AMS 值, 表现典型的  $\pi$  芳香性, 被命名为 [10]borannulenes。我们采用 AdNDP 程序首先对这些体系的离域  $\sigma$  和  $\pi$  成键模式进行分析, 揭示体系的成键本质及六元孔洞作为  $\pi$  电子受体的稳定化作用。在对  $\alpha$ -sheet 基本结构单元  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  及  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  的成键模型做出分析的基础上, 进一步对最稳定的全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的成键本质进行研究。到目前为止, 没有任何计算软件可以分析无限二维晶格结构中的 2c-2e 键, 3c-2e 键甚至是 nc-2e 键, 因此将采取截取片段的方法对全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 进行成键分析, 选择的三种  $\alpha$ -sheet 片段分别列于图 5.4, 图 5.5 和图 5.6 中。我们在截取片段时要遵循以下原则: 当把片段放回到二维  $\alpha$ -sheet 中后必须保持电中性; 所截取片段中的键元素在  $\alpha$ -sheet 中都能找到; 而且在我们的片段中要尽量减小边界效应的影响。

#### 5.2 计算方法

AdNDP 程序是由 Zubarev 和 Boldyrev<sup>[116]</sup>开发, 早期主要被用来分析小的硼团簇, 典型的有机芳香性分子和金团簇等的化学成键模式<sup>[117, 116, 118]</sup>, 目前该程序已得到广泛应用<sup>[119, 167, 64, 65, 63, 121, 122, 168]</sup>。AdNDP 方法是基于以自然原子轨道(NAO)为

基的密度矩阵进行的, 可以利用体系的密度矩阵信息搜索出所有  $Nc-2e$  键 ( $N$  小于等于体系总原子数)。AdNDP 最初先寻找孤对电子( $1c-2e$ ), 然后寻找  $2c-2e, 3c-2e, \dots$  最后寻找  $nc-2e$  键, 而每一步中键元素对密度矩阵的贡献都会被扣除。用户指导形式下的 AdNDP 程序主要用来分析分子中指定的分子片段。AdNDP 只接受那些占据数 (ON) 超过某个特殊阈值的键元素, 该阈值常常接近  $2.00|e|$ 。找到的所有  $nc-2e$  键叠加在分子骨架上后总是应该满足该体系的点群对称性。因此, AdNDP 分析不仅能找到路易斯键元素(对应于孤对电子和  $2c-2e$  键的  $1c-2e$  和  $2c-2e$  键元素), 而且能找到与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键元素。从这点看来, AdNDP 程序可以成功的对具有定域键和离域键特征的体系进行描述。总之, AdNDP 是解释基于波函数分子轨道的一种有效的方法。

我们采用杂化密度泛函方法 B3LYP 和 6-31G 基组对富硼二元团簇  $B_{18}H_n$  和具有已知晶格结构<sup>[164, 169]</sup>几何参数(B-B 键长为  $1.67\text{\AA}$ )的全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 进行 AdNDP 分析。AdNDP 是 NBO 分析<sup>[170]</sup>的扩展程序, 而且它对理论水平和基组都不敏感。所有计算都采用 AdNDP 程序和 Gaussian09 软件包<sup>[114]</sup>。分子可视化采用 Molekel5.4 程序<sup>[171]</sup>。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 富硼硼氢团簇 $B_{18}H_n$ 的成键特征

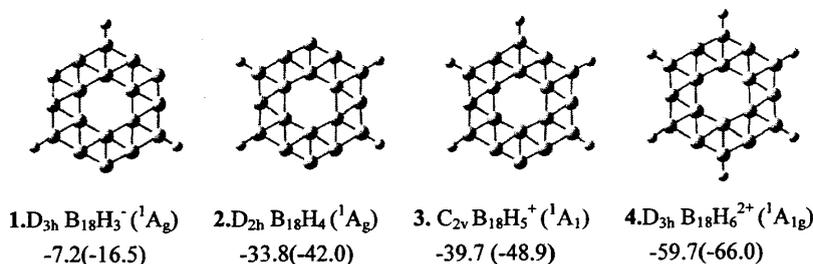


图 5.1 B3LYP 水平下  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  (1),  $D_{2h} B_{18}H_4$  (2),  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  (3) 和  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  (4) 的优化结构

Fig. 5.1 Optimized  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  (1),  $D_{2h} B_{18}H_4$  (2),  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  (3), and  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  (4) at B3LYP.

利用 AdNDP 程序对  $\sigma$  和  $\pi$  双重芳香性分子  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  和  $C_{2v} B_{18}H_5^+$ ,  $\pi$  芳香性且  $\sigma$  反芳香性分子  $D_{2h} B_{18}H_4$  和  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  系列富硼硼氢团簇的成键本质进行分析, 其结构列于图 5.1 中。

详细的 AdNDP 分析给出了系列富硼二元团簇的 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的成键模式。这些富硼二元团簇都有 5 个离域的 18c-2e  $\pi$ 键, 与它们离域的 $\pi$ -CMOs 相似(图 5.3), 但是如图 5.2 所示它们的 $\sigma$ 键会随 H 原子数目的不同而改变。 $D_{3h} B_{18}H_3^-$  (1) 拥有 3 个  $ON=1.94|e|$  的 2c-2e B-H  $\sigma$ 键, 6 个  $ON=1.92|e|$  的 2c-2e B-B  $\sigma$ 键, 12 个  $ON=1.89-1.97|e|$  的 3c-2e B-B  $\sigma$ 键, 3 个  $ON=1.88|e|$  的 4c-2e B-B  $\sigma$ 键和 5 个离域在中心  $B_6$  六元环与周边  $B_{12}$  环之间  $ON=2.00|e|$  的 18c-2e  $\pi$ 键(图 5.2(a))。因此, 从电子数方面分析  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  具有 $\sigma$ 和 $\pi$ 双重芳香性。

完全平面的  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  (3) 阳离子有 17 个离域 $\sigma$ 键, 分别为 5 个  $ON=1.91-1.93|e|$  的 2c-2e B-H  $\sigma$ 键, 2 个  $ON=1.91|e|$  的 2c-2e B-B  $\sigma$ 键, 16 个  $ON=1.82-1.97|e|$  的 3c-2e B-B  $\sigma$ 键和 1 个  $ON=1.83|e|$  的 4c-2e B-B  $\sigma$ 键; 还有 5 个离域 $\pi$ 键(图 5.2(c)), 所以该分子也是 $\sigma$ 和 $\pi$ 双重芳香性分子。

完美平面的  $D_{2h} B_{18}H_4$  (2) 中性分子有 4 个 2c-2e B-H  $\sigma$ 键( $ON=1.93|e|$ ), 4 个 2c-2e B-B  $\sigma$ 键( $ON=1.93|e|$ ), 14 个  $ON=1.81-1.97|e|$  的 3c-2e B-B  $\sigma$ 键, 2 个 4c-2e B-B  $\sigma$ 键( $ON=1.87|e|$ ) 和 5 个离域 18c-2e  $\pi$ 键, 所以它是 $\pi$ 芳香性 $\sigma$ 反芳香性分子。

而高对称性分子  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  (4) 被证实有 6 个等价的 2c-2e B-H  $\sigma$ 键( $ON=1.90|e|$ ), 18 个 3c-2e B-B  $\sigma$ 键( $ON=1.80-1.96|e|$ ) 和 5 个离域 18c-2e  $\pi$ 键, 因此它也具有 $\pi$ 芳香性和 $\sigma$ 反芳香性。值得注意的是, 在角 B 原子位置增加一个-H 端基就会破坏一个周边与之相邻的 2c-2e B-B 键, 所以从  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  到  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  分子, 其相应的周边定域 2c-2e B-B 键的数目就从 6,4,2 依次减少到 0(同时离域在中心  $B_6$  六元环与周边  $B_{12}$  环之间的 3c-2e 键和 4c-2e 键的数目却从 15,16,17 依次增加到 18)。可见, 部分氢化  $B_{18}$  团簇会逐渐增大周边  $B_{12}$  环的尺寸来更好的容纳中心的  $B_6$  六元环。

有趣的是正如之前所报道的  $D_{2h} Li_4$  分子, 一个 $\sigma$ 反芳香性分子却被证实是 $\sigma$ 岛芳香性分子<sup>[116]</sup>。在该富硼硼氢体系中(图 5.2), 每个  $B_3$  三角形被一个离域 3c-2e 键或 4c-2e 键所覆盖, 我们认为它具有局域 $\sigma$ 芳香性或称 $\sigma$ 岛芳香性, 所以上述讨论的 $\sigma$ 反芳香性富硼二元团簇都可以形成这种 $\sigma$ 芳香性岛。 $4n+2$  休克尔规则最初是应用于单环有机分子的芳香性判据, 但对于像  $B_{18}H_n$  等多环有机或无机分子, 这种 $\sigma$  (或 $\pi$ ) 局域或岛芳香性就需要将  $4n+2$  休克尔规则单独应用于 $\sigma$ -或 $\pi$ -体系特殊的分子片段中去进行判断。

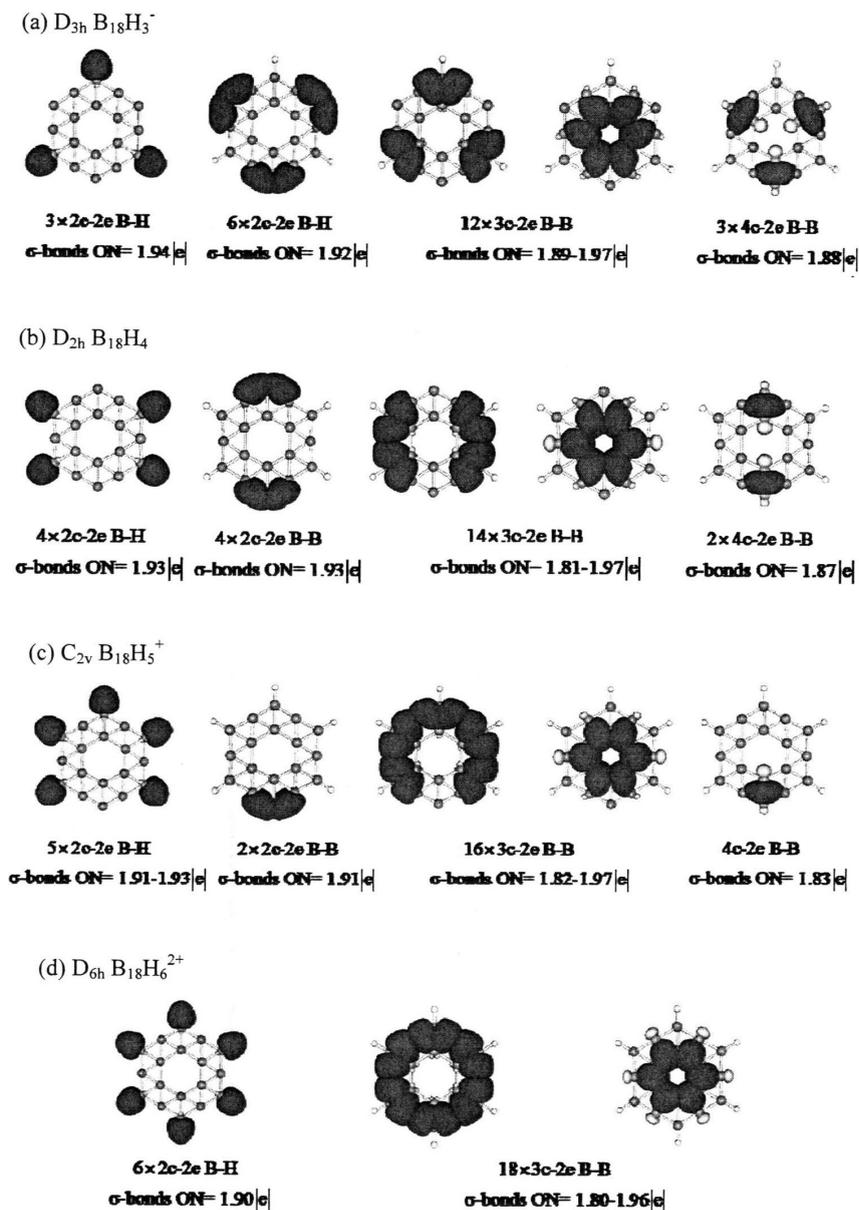

 图 5.2 AdNDP 分析下  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  (a),  $D_{2h} B_{18}H_4$  (b),  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  (c) 和  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  (d) 的  $\sigma$  成键模式

 Fig. 5.2  $\sigma$ -bonding patterns of  $D_{3h} B_{18}H_3^-$  (a),  $D_{2h} B_{18}H_4$  (b),  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  (c), and  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  (d) at AdNDP.

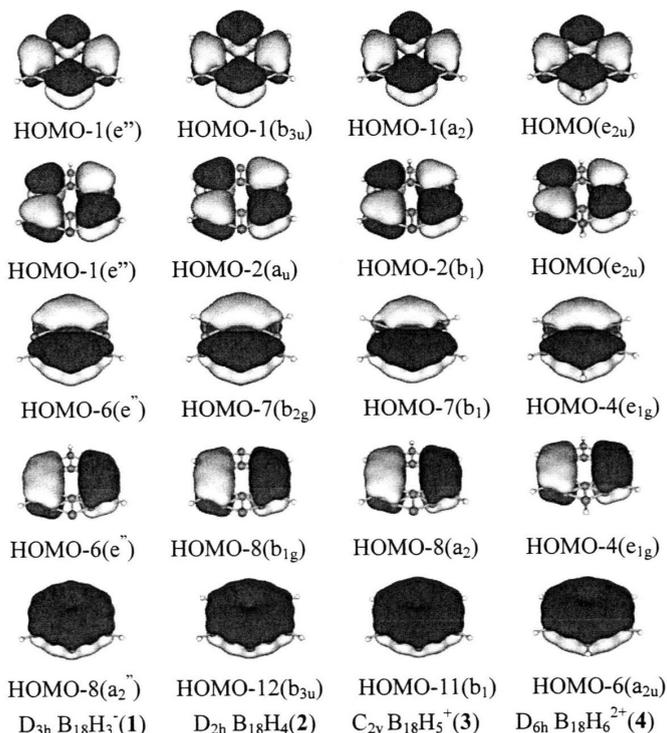


图 5.3 完美平面分子  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  和  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  的离域  $\pi$  正则分子轨道  
 Fig. 5.3 Delocalized  $\pi$ -CMOs of the perfectly planar  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$ , and  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$ .

### 5.3.2 全硼石墨烯 $\alpha$ -sheet 的成键特征

首先分析  $\alpha$ -sheet 中由七个 B 原子组成的分子片段(填充六边形)(图 5.4(a))。从许多 AdNDP 分析中选择 +7 价的  $B_7$  团簇是为了得到对称的化学键图形, 这些将会在之后的 2D  $\alpha$ -sheet 晶格中呈现。AdNDP 分析显示在  $B_7^{+7}$  片段中有六个  $3c-2e$   $\sigma$  键 ( $ON=1.98|e|$ ) 和一个  $7c-2e$   $\pi$  键 ( $ON=2.00|e|$ )。为了减少额外电子, 我们选择  $B_7H_6^+$  片段进行 AdNDP 分析, 结果表明, 除了增加六个  $2c-2e$  B-H  $\sigma$  键以外, 其成键模式与  $B_7^{+7}$  片段是完全类似的(图 5.4(b)), 这也说明了该类化学键的牢固性。

选择的第二个片段是为了理解在  $B_7$  单元周边增加三个相邻的填充六边形后其化学键会如何变化(图 5.5(a))。  $B_{22}^{+16}$  团簇分析结果显示在边缘每个三角形处都存在  $ON=1.80-1.97|e|$  的  $3c-2e$   $\sigma$  键, 而在两个填充六元环的连接处发现了新的  $ON=1.88|e|$  的  $4c-2e$   $\sigma$  键。另外, 采用用户指导下的 AdNDP 方法我们发现在每个填充六元环处仍然存在  $7c-2e$   $\pi$  键 ( $ON=1.97|e|$ )。为了检测这种化学键的牢固性, 我们对  $B_{22}H_{12}^{+4}$  片

段进行类似的分析(图 5.5(b)), 结果发现除了增加 12 个  $\text{ON}=1.94|e|$  的 B-H  $\sigma$  键以外, 其他键型与  $\text{B}_{22}^{+16}$  片段是完全类似的。

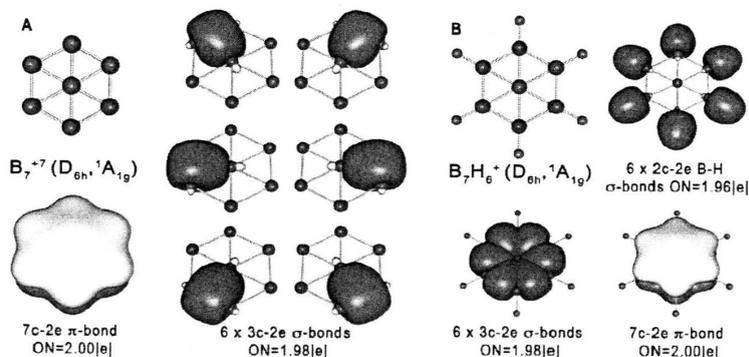


图 5.4 (a)  $\text{B}_7^{-7}$  片段的几何结构, 6 个 3c-2e  $\sigma$  键和 1 个 7c-2e  $\pi$  键 (b)  $\text{B}_7\text{H}_6^+$  片段的几何结构, 叠加在一个图中的 6 个 2c-2e B-H  $\sigma$  键, 6 个 3c-2e  $\sigma$  键和 1 个 7c-2e  $\pi$  键

Fig. 5.4(a) Geometric structure of the  $\text{B}_7^{-7}$  fragment, six 3c-2e  $\sigma$ -bonds, and one 7c-2e  $\pi$ -bond. (b) Geometric structure of the  $\text{B}_7\text{H}_6^+$  fragment, six 2c-2e B-H  $\sigma$ -bonds superimposed on a single framework, six 3c-2e  $\sigma$ -bonds superimposed on a single framework, and one 7c-2e  $\pi$ -bond.

选择纯 B  $\alpha$ -sheet 中包含一个六元空洞的  $\text{B}_{30}^{+16}$  团簇作为下一个分析片段(图 5.6)。AdNDP 结果表明在该片段周边三角形和中心空洞周围三角形区域存在 24 个  $\text{ON}=1.85\text{-}1.97|e|$  的 3c-2e  $\sigma$  键, 在两个填充六边形相连接的每个菱形区域存在 6 个  $\text{ON}=1.87|e|$  的 4c-2e  $\sigma$  键, 同样在每个填充六边形上也存在 7c-2e  $\pi$  键( $\text{ON}=1.97|e|$ )。唯一特殊的是在该团簇中发现了新的键元素, 即在空洞六元环中心存在 6c-2e  $\pi$  键( $\text{ON}=1.72|e|$ )。对该最大尺寸片段的分析让我们发现了差点被漏掉的键元素—六元空洞上的 6c-2e  $\pi$  键。

通过对以上片段的成键分析, 我们现在对全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 提出如下化学键模型(图 5.7(b))。在每个周边被空洞包围的填充六元环上存在 3 个 3c-2e  $\sigma$  键, 在两个填充六边形的连接处存在 3 个 4c-2e  $\sigma$  键, 并且在环上存在 1 个 7c-2e  $\pi$  键。这样, 每个  $\text{B}_7$  片段中有 6 个电子来自 3 个 3c-2e  $\sigma$  键的贡献, 3 个电子( $3 \times 2 \times 1/2$ )来自 3 个 4c-2e  $\sigma$  键的贡献, 还有 2 个电子来自 7c-2e  $\pi$  键的贡献, 总共是 11 个电子。但是如果把  $\text{B}_7$  片段作为晶格的一部分, 总价电子数应该是 12 个( $1 \times 3 + 6 \times 3 \times 1/2 = 12$ ), 即周边的六个 B 原子各贡献一半价电子(共 9 个电子), 中心 B 原子贡献其全部价电子(3 个电子),

所以在每个填充六边形中有一个额外电子没有出现在上述成键中。从整个晶格图中我们可以看到填充六元环(一个电子供体)中这个额外电子是被围绕在它周边的三个六元空洞(三个电子受体)所共享的,那么每个空洞得到  $1/3$  个电子;同时每个空洞又被六个填充六边形所围绕,因此每个空洞正好得到 2 个电子( $1/3 \times 6 = 2$ ),这正是在  $B_{30}^{+16}$  团簇中发现的  $6c-2e$   $\pi$ 键中的两个电子。值得注意的是,石墨烯中存在平面内的  $2c-2e$

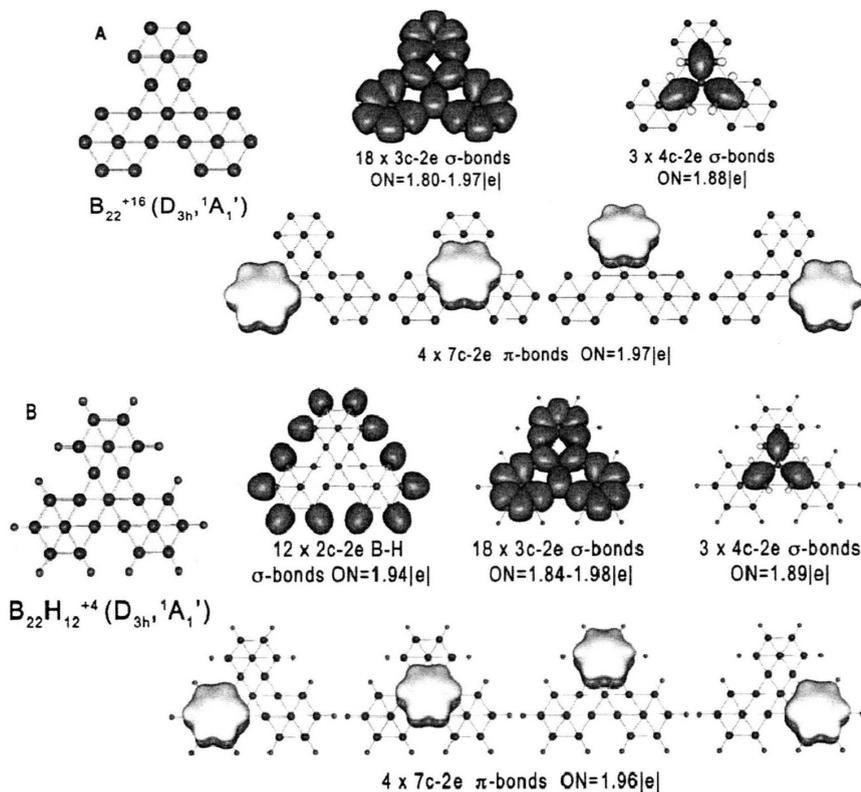


图 5.5(a)  $B_{22}^{+16}$  片段的几何结构, 18 个  $3c-2e$   $\sigma$ 键, 3 个  $4c-2e$   $\sigma$ 键和 4 个填充六元环上的  $7c-2e$   $\pi$ 键 (b)  $B_{22}H_{12}^{+4}$  片段的几何结构, 12 个  $2c-2e$  B-H  $\sigma$ 键, 18 个  $3c-2e$   $\sigma$ 键, 3 个  $4c-2e$   $\sigma$ 键和 4 个  $7c-2e$   $\pi$ 键

Fig. 5.5 (a) Geometric structure of the  $B_{22}^{+16}$  fragment, eighteen  $3c-2e$   $\sigma$ -bonds (inside of peripheral triangles) superimposed on a single framework, three  $4c-2e$   $\sigma$ -bonds (inside of rhombus motifs) superimposed on a single framework, and four  $7c-2e$   $\pi$ -bonds located on filled hexagons. (b) Geometric structure of the  $B_{22}H_{12}^{+4}$  fragment, twelve  $2c-2e$  B-H  $\sigma$ -bonds, eighteen  $3c-2e$   $\sigma$ -bonds superimposed on a single framework, three  $4c-2e$   $\sigma$ -bonds superimposed on a single framework, and four  $7c-2e$   $\pi$ -bonds.

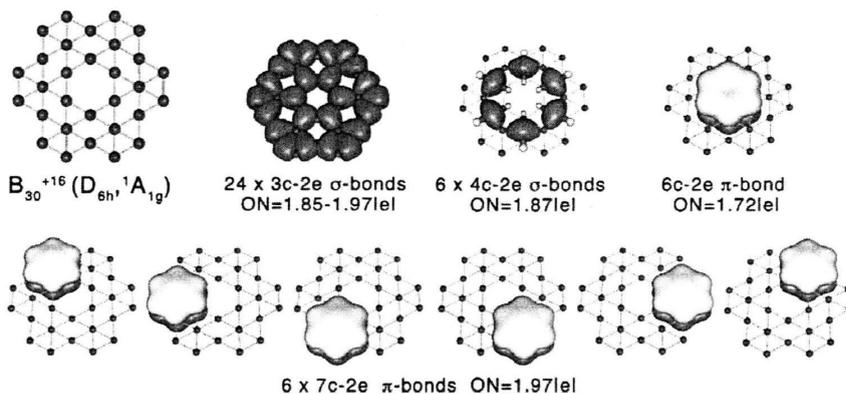


图 5.6  $\alpha$ -sheet 中  $B_{30}^{+16}$  片段的几何结构, 24 个 3c-2e  $\sigma$ 键, 6 个 4c-2e  $\sigma$ 键, 1 个的 6c-2e  $\pi$ 键和 6 个的 7c-2e  $\pi$ 键

Fig. 5.6 Geometric structure of the  $B_{30}^{+16}$  fragment of the  $\alpha$ -sheet, twenty-four 3c-2e  $\sigma$ -bonds (inside of peripheral triangles and triangles bordering upon the hole) superimposed on a single framework, six 4c-2e  $\sigma$ -bonds (inside of rhombus motifs) superimposed on a single framework, one 6c-2e  $\pi$ -bond located on the hexagon hole, and six 7c-2e  $\pi$ -bonds located on filled hexagons.

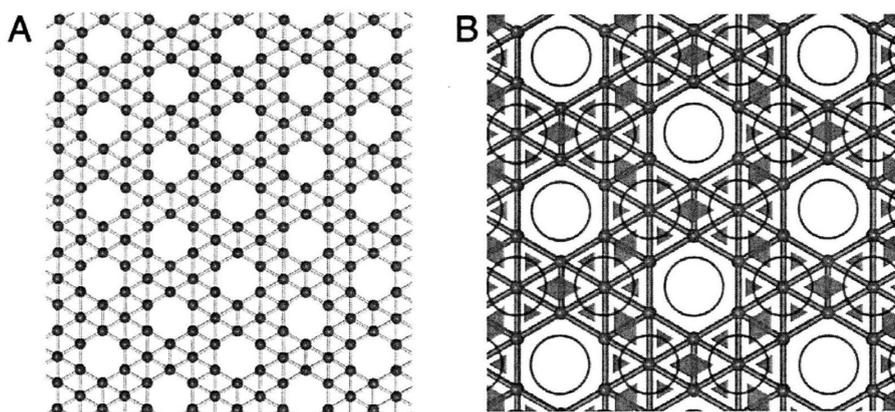


图 5.7 (a)全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的几何结构 (b) 全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的成键模型: 3c-2e  $\sigma$ 键(三角形), 4c-2e  $\sigma$ 键(菱形)和离域 $\pi$ 键(圆圈)

Fig. 5.7 (a) Geometric structure of the all-boron graphene  $\alpha$ -sheet. (b) The proposed bonding pattern for the all-boron graphene  $\alpha$ -sheet: 3c-2e  $\sigma$ -bonds (solid triangles), 4c-2e  $\sigma$ -bonds (solid rhombi) and delocalized  $\pi$ -bonds (circles).

C-C  $\sigma$ 键,但是在全硼石墨烯中并不存在这种定域的 2c-2e B-B  $\sigma$ 相互作用。每种键元素的占据数都接近理想占据数 2.00|e|(图 5.4 到图 5.6), 这也为全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 成键模式的可行性提供了有利的依据。

从成键分析图可以看出,全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 中其 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子的数目比是 1/3,即每个填充六边形中共占据 12 个电子(包括提供给空洞的一个电子),三个电子来自于 $\pi$ 键而 9 个电子来自于 $\sigma$ 键。需要强调的是,不管是理论上还是实验上这个比值几乎是到目前为止所研究的平面 B 团簇中的最大值, $B_{16}^{2-}$ 中 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子的比值是 0.25<sup>[29]</sup>, $B_{19}^-$ 中是 0.26<sup>[32]</sup>。在全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 中空洞相对于填充六边形的数目是由 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子的比例所决定的:在  $\alpha$ -sheet 中空洞接受每个填充六边形 1/3 的 $\pi$ 电子,有趣的是在一个填充六边形中供体 $\pi$ 电子数与总的 $\sigma$ 电子数的比值(1/9)正好等于无限全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 中六元空洞的密度<sup>[164]</sup>。该分析结果与前面提出的  $\alpha$ -sheet 结构单元的成键模式是一致的。

#### 5.4 本章小结

到目前为止,我们就可以很清楚的解释为什么中性硼层典型的蜂窝状晶格结构(每个 B 原子采用  $sp^2$  杂化方式形成 3 个 2c-2e  $\sigma$ 键,但是并没有 $\pi$ 键存在)在能量上并不稳定。为使中性纯硼 2D 结构在能量上更稳定,它应该有一定数量的电子密度分布在 $\pi$ 体系中。如果将蜂窝状晶格中 2c-2e 键中的部分电子转移到 $\pi$ 体系中,就会破坏 $\sigma$ 骨架的连续性而导致整个结构在能量上不稳定。类似地,由等边硼三角形所组成的全硼石墨烯 2D 结构(或者称填充六元环但没有空洞)也是不稳定的。这两种构建三角形硼层的方法跟我们的成键模型是一致的。首先,如果尝试让每个三角形区域都有一个 3c-2e  $\sigma$ 键,那将没有足够的电子平均分配在这样的 $\sigma$ 键上。因为每个 B 原子属于 6 个三角形,因此只能贡献  $3 \times (1/6) = 1/2$  个电子给硼三角形,那么每个三角形只能占据 1.5 个电子。或者,我们可以构建这样的纯硼 2D-sheet:填充六元环上有 6 个 4c-2e  $\sigma$ 键(它们被相邻的六元环共享)和 6 个 $\pi$ 轨道。这种结构也是不合理的,因为该结构的 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子的比例是 0.5,而这在低能量的平面硼团簇中是观察不到的<sup>[29, 30, 32, 34]</sup>。这种前所未有的化学键模型拓宽了我们对传统化学键的认识。我们相信这种成键模式对今后设计纯硼纳米材料会有很大帮助。



## 第六章 总结与展望

### 6.1 论文主要结论

本论文主要采用密度泛函理论与波函数理论并根据等瓣相似性原理对富硼硼氢团簇、硼氧团簇和硼金团簇的结构、稳定性和芳香性进行系统的理论研究，并且采用 AdNDP 程序对其相应的成键本质进行探讨。主要结论如下：

1. 采用 B3LYP 方法、MP2 方法和 CCSD(T)方法对氢化准平面结构  $C_{3v} B_{12}$  和  $C_s B_{12}^-$  分子后得到的富硼二元团簇  $B_{12}H_n^{0/-}$  的几何结构与电子结构进行系统的理论研究。结果表明对于  $B_{12}H_n$  中性分子和  $B_{12}H_n^-$  阴离子在氢原子数  $n$  等于 3 到 5 之间时会发生从平面到二十面体笼状结构的结构过渡；在 CCSD(T)水平下，扭曲的二十面体结构  $C_2 B_{12}H_6$  和  $C_1 B_{12}H_6^-$  在能量上分别比其相应的完美平面结构  $D_{3h} B_{12}H_6$  和准平面结构  $C_2 B_{12}H_6^-$  稳定 35kcal/mol 和 44kcal/mol。Szwacki 等人提出的所谓 borozene ( $D_{3h} B_{12}H_6$ ) 只是体系势能面上的高能量局部极小，所以在实验上合成该结构是不可能的。因为由三角形和六元环杂交形成的全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 已经被证明是最稳定的硼层，所以将富硼二元团簇 borozene 作为结构单元来形成稳定的平面硼纳米材料也是不可能的。恰恰相反的是，我们所讨论的  $B_{12}H_n^{0/-}$  ( $n \geq 5$ ) 团簇中心的二十面体笼状结构  $B_{12}$  却很有可能成为新型硼纳米材料的基本结构单元。同样地，在相应的含有  $n$  个 BO 基团的硼羰基化合物  $B_{12}(BO)_n^{0/-}$  系列团簇中也存在相似的结构过渡。

同时，采用详细的适配性自然密度划分成键分析(AdNDP)对这些部分氢化的团簇进行成键分析，结果显示这些准平面团簇和笼状团簇中都存在离域  $\sigma$  键和离域  $\pi$  键，其中  $D_{3h} B_{12}H_6$  只是  $\sigma$  岛芳香性分子，而扭曲二十面体  $C_2 B_{12}H_6$  是真正的三维芳香性分子。除此之外，我们还对其阴离子的剥离能和阳离子的激发能进行预测，期望为今后实验中测得其光电子能谱提供一定的理论依据。该部分工作对更深入的研 究中等尺寸硼氢团簇和理解含硼化合物的化学成键本质会有所帮助。

2. 系统的密度泛函理论与波函数理论结果证实富硼硼氧团簇  $B_{12}(BO)^-$  和硼金团簇  $B_{12}Au^-$  具有相似的基态结构  $C_1(^1A)$ 。通过比较其相应的分子轨道，对  $B_{12}X$  ( $X=H/Au/BO$ ) 团簇中的化学键进行分析发现：与 B-H 键类似，B-BO 和 B-Au 键都是很强的共价键。我们的研究不仅强调了在富硼硼氧团簇中硼羰基  $B \equiv O$  的牢固性，而且又进一步证实了 BO/Au/H 的等瓣相似性。除此之外，分别采用 B3LYP 和 CCSD(T)方法对基态阴离子结构的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)进行计

算,并在此基础上对  $B_{12}X^-$  ( $X=BO/Au/H$ ) 阴离子团簇的光电子能谱(PES)进行预测,发现它们不仅具有相似的基态结构,而且其 PES 模拟谱图也很相似。同时,我们已经证实  $B_{12}(BO)$  和  $B_{12}Au^-$  团簇的理论谱图与 LS Wang 课题组做出的相应的实验谱图吻合得很好。

3. 采用 AdNDP 程序对全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的基本结构单元  $B_{18}$  部分氢化后的产物  $D_{3h} B_{18}H_3^-$ ,  $D_{2h} B_{18}H_4$ ,  $C_{2v} B_{18}H_5^+$  及  $D_{6h} B_{18}H_6^{2+}$  富硼团簇的离域  $\sigma$  和  $\pi$  成键模式进行分析。在此基础上,进一步对全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 的成键本质进行研究,分析结果显示, $\alpha$ -sheet 中每个周边被空洞包围的填充六元环上存在 3 个 3c-2e  $\sigma$  键,在两个填充六边形的连接处存在 3 个 4c-2e  $\sigma$  键,填充六元环上存在 1 个 7c-2e  $\pi$  键,而且在六元空洞处也存在 1 个 6c-2e  $\pi$  键。显然,在全硼石墨烯中并不存在定域的 2c-2e B-B  $\sigma$  键,其 3c-2e  $\sigma$  键与 4c-2e  $\sigma$  键中都是完全离域的电子,这也是全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 与石墨烯成键模式的本质区别。我们认为全硼石墨烯  $\alpha$ -sheet 具有  $\sigma$  和  $\pi$  双重岛芳香性。同时,该体系中填充六元环作为  $\pi$  电子供体,而六元孔洞作为  $\pi$  电子受体的稳定化作用也说明了  $\alpha$ -sheet 成键模式的合理性。这种化学键模型拓宽了我们对传统化学键的认识,其成键模式对今后设计纯硼纳米材料也会有很大帮助。

## 6.2 工作展望

本论文研究的内容主要是中等尺寸的富硼硼氢团簇、硼氧团簇与硼金团簇的结构、稳定性和成键特性。随着计算能力的提高以及量子化学和团簇物理学等基础学科的不断发展,对大尺寸团簇的计算也会逐渐得以实现。针对本论文的研究主题,今后还可以向以下几个方面进行拓展:

1. 继续寻找  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=2-5$ ) 系列团簇的全局极小结构。本论文只是在已知的  $B_{12}H_n^+$  ( $n=0-12$ ) 团簇和  $B_{12}H_n$  ( $n=2,4,6,8$ ) 团簇结构基础上对其最典型的平面构型和立体构型的相对稳定性进行比较,并没有对其异构体进行全局搜索。因此,搜索  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=2-5$ ) 系列团簇的全局极小结构是有待解决的课题之一,为进一步测得其 PES 谱奠定基础。

2. 根据等瓣相似性原理,继续对与  $B_{12}H_n^{0-}$  ( $n=2-6$ ) 富硼硼氢团簇相对应的  $B_{12}(BO)_n^{0-}$  ( $n=2-6$ ) 硼氧二元团簇和  $B_{12}Au_n^{0-}$  ( $n=2-6$ ) 硼金二元团簇进行系统的理论研究,通过对比研究来探索它们是否也具有相似的结构特征与成键规律,从而进一步拓宽人们对富硼二元团簇的研究领域。这是另一个需要深入研究的课题。

3. 针对 AdNDP 程序, 目前主要是用来分析平面结构的成键模式, 也取得了一定的成果。但是用来分析立体结构成键的例子却很少, 最典型的例子就是  $\text{Au}_{20}$  团簇。所以可以尝试采用 AdNDP 程序来分析类似于正二十面体团簇  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  和  $\text{Al}_{13}^-$  这种经典的立体结构的成键特征, 使人们对其成键模式有更清晰的认识。另外, 还可以通过 AdNDP 分析对其他典型的无限延伸二维晶格结构进行成键分析, 比如单原子结合能仅比  $\alpha$ -sheet 低 0.02eV 的 Snub boron 纳米结构<sup>[172]</sup>。不仅如此, 我们还可以对从 Snub boron 中截取的片段分子如  $\text{B}_{30}\text{H}_8$ 、 $\text{B}_{42}\text{H}_{10}$  等进行系统的结构、稳定性和成键本质研究。



## 参考文献

- [1] Tembrello T A, Cluster-Solid Interaction[J]. *Nucl Instr and Meth*, 1995.1(B99). 225-228.
- [2] 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.
- [3] 宋燕, 氮化硼团簇结构和性质的理论研究. 西北师范大学, 硕士学位论文, 2005.
- [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 Atomen und Molekeln im Hochvakuum [J]. *Z. Phys.*, 1956. 146. 333.
- [6] Bentley P G, Chemical Engineering Polymers of Carbon Dioxide [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, Heath J.R., O'Brien S C, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985. 318. 162-163.
- [9] Kraschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Solid C<sub>60</sub>: A New form of Carbon [J]. *Nature*, 1990. 347. 354-358.
- [10] 卢嘉锡, 原子簇化合物的结构化学, 中国化学会 1978 年年会学术报告论文集. 北京, 科学出版社, 1981. 35.
- [11] 徐光宪, 原子团簇与有关分子的结构规则(I)[J]. *高等学校化学学报*, 1982. 3(专刊). 114.
- [12] 张乾二, 林连堂, 王南钦, 赖善桃, 多面体分子轨道的理论方法: III. 结构多面体骨架的成键分子轨道[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1981. 2. 226.
- [13] 王广厚, 团簇物理学[M]. 上海, 上海科学技术出版社, 2003.
- [14] Proceedings of the 13th international symposium on boron, borides, and related compounds (ISBB' 99) [J]. *J. Solid. State. Chem.*, 2000. 154. 1-32.
- [15] Jemmis E D, Balakrishnarajan M M, Pancharatna P D, Electronic requirements for macropolyhedral boranes[J]. *Chem. Rev.*, 2002. 102. 93-144.

- [16] Friedel J, Concluding remarks [J]. *Surf. Sci.*, 1981. **106**. 582-588.
- [17] Martin T P, Alkali halide clusters and microcrystals [J]. *Phys. Rep.*, 1983. **95**. 167.
- [18] 刘然, 薛向欣, 姜涛等, 硼及其硼化物的应用现状与研究进展[J]. 材料导报, 2006. **6**. 1-4.
- [19] 王广厚, 团簇的结构和奇异性质[J]. 物理学进展, 1993. **13**. 266.
- [20] 王广厚, 团簇物理的新进展[J]. 物理学进展, 1994. **12**. 121.
- [21] 刘然, 薛向欣, 刘欣等, 我国硼资源加工工艺与硼材料应用进展[J]. 硅酸盐通报, 2006. **6**. 102-107.
- [22] Hanlet L, Anderson S L, Oxidation of small boron cluster ions ( $B_{1-13}^+$ ) by oxygen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988. **89**. 2848-2860.
- [23] Hanlet L, Anderson S L, Production and collision-induced dissociation of small boron cluster ions [J]. *J. Phys. Chem.*, 1987. **91**. 5161-5163.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Ruatta S A., Hintz P A., Anderson S L, Boron cluster ion oxidation: Reactions with  $CO_2$ , dissociation of boron cluster oxide ( $B_nO^+$ ) ions, and sequential oxidation [J]. *J. Chem. Phys.*, 1991. **94**. 2833-2847.
- [27] Laplaca S J, Roland P A., Wynne J J, Boron clusters ( $B_n$ ,  $n = 2-52$ ) produced by laser ablation of hexagonal boron nitride [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. **190**. 163-168.
- [28] Ihsan B, Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995. **240**. 135-140.
- [29] 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
- [30] 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.
- [31] Kiran B, Bulusu S, Hua-jin Zhai, Yoo S, Zeng X C, Lai-sheng Wang, Planar-to-Tubular Structural Transition in Boron Clusters:  $B_{20}$  as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, 2005. **102**. 961-964
- [32] Huang W, Sergeeva Alina P, Hua-jin Zhai, Averkiev Boris B, Lai-sheng Wang, Boldyrev Alexander I, A concentric planar doubly  $\pi$ -aromatic  $B_{19}$  cluster[J]. *Nature chemistry*, 2010(January). 1-5.
- [33] Sergeeva A P, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons:  $B_{17}^-$  and  $B_{18}^-$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011. **134**(22). 224304-224304.
- [34] Hua-jin Zhai, Hydrocarbon analogues of boron clusters--planarity, aromaticity and antiaromaticity[J]. *Nature materials*, 2003. **2**(12). 827-33.
- [35] 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.
- [36] Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang, Alexandrova A N, Spectroscopy and ab Initio Study of  $B_3^-$  and  $B_4^-$  Anions and Their Neutrals [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003. **107**. 9319-9328.
- [37] Lau K C, A theoretical study of electronic and vibrational properties of neutral, cationic, and anionic  $B_{24}$  clusters[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2005. **103**(6). 866-874.
- [38] Tian F Y, Wang Y X, The competition of double-, four-, and three-ring tubular  $B_{3n}(n=8-32)$  nanoclusters[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008. **129**(2). 024903-024903.
- [39] Hayami W, Otani S, Structural Stability of Boron Clusters with Octahedral and Tetrahedral Symmetries[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011. 8204-8207.
- [40] An Wei, Relative stability of planar versus double-ring tubular isomers of neutral and anionic boron cluster  $B_{20}$  and  $B_{20}^-$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006. **124**(15). 154310-154310.
- [41] Boustani I, Rubio A, Alonso J A, Ab initio study of  $B_{32}$  clusters : competition between spherical, quasiplanar and tubular isomers[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999(9). 21-28.
- [42] Chacko S, Kanhere D G, Ab initio density functional investigation of  $B_{24}$  cluster :

- Rings , Tubes , Planes , and Cages[J]. *Phys. Rev. B*, 2003. 1-9.
- [43] Marques Ma L, Botti S, The planar-to-tubular structural transition in boron clusters from optical absorption[J]. *J. Chem. Phys.*, 2005. **123**(1). 014310-014310.
- [44] Oger E, Boron cluster cations: transition from planar to cylindrical structures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. **46**(44). 8503-8506.
- [45] Stock A, Nassenz C, The Luminescence of Cluster Derivatives of Boron Hydrides, and some applied aspects, *Berichte*, 1912. **47**. 3529.
- [46] Stock A, Kuss E, Hydrides of Boron and Silicon, *Ibid*, 1914. **47**. 3115.
- [47] Stock A, Hydrides of Boron and Silicon[M],. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
- [48] Hermanek S., Boron Chemistry Introduction[J]. *Chem. Rev.*, 1992. **92**. 175.
- [49] Stock A, Hydrides of Boron and Silicon[M]. Cornell University press, Ithaca, New York, 1933.
- [50] Schlesinger H I, Brown H C, Metallo Borohydrides. III Lithium Borohydride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**. 3429-3435.
- [51] Burg A B, Schlesinger H I, Metallo Borohydrides. II .Beryllium Borohydride[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**. 3425-3429.
- [52] Schlesinger H I, Sanderson R T, Burg J, Metallo Borohydrides. I. Aluminum Borohydride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. **62**. 3421-3425.
- [53] Schlesinger H I, Burg A B., Hydrides of boron. I. an efficient new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromo-diborane and the stable pentaborane  $B_5H_9$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**. 4321-4332.
- [54] Dobrott R D, Lipscomb W N , Structure of  $Cu_2B_{10}H_{10}$  [J]. *J. Chem. Phys.* 1962. **37**(1779-1784).
- [55] Boone J E, Isolation of the Hexahydroclohexaborate Anion,  $B_6H_6^{2-}$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964. **86**. 5036.
- [56] Klanberg F, Eaton D R , Guggenberger L J, Chemistry of boranes. XXVIII. New polyhedral borane anions,  $B_8H_8^{2-}$ ,  $B_8H_8^-$ , and  $B_7H_7^{2-}$  [J]. *Inorg. Chem.*, 1967. **6**. 1271-1281.
- [57] Klanberg F, Muetterties E L, Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions,  $B_9H_9^{2-}$  and  $B_{11}H_{11}^{2-}$  [J]. *Inorg. Chem.*, 1966. **5**. 1955-1960.

- [58] Longuet H C, Some Studies in Molecular Orbital Theory III. Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949. **46**. 283-291.
- [59] Hoffmann R, Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1982. **21**. 711-724.
- [60] Ruscic B, Schwarz M, Berkowitz J., Structure and bonding in the  $B_2H_5$  radical and cation [J]. *J Chem Phys*, 1989. **91**. 4183-4188.
- [61] Larry A C, Pople J A., Theoretical study of  $B_2H_3^+$ ,  $B_2H_2^+$ ,  $B_2H^+$ . [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999. **91**. 4809-4812.
- [62] Krempp M, Damrauer R, DePuy C H, Gas-phase ion chemistry of boron hydride anions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. **116**. 3629-3630.
- [63] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of the novel  $B_3H_y$  ( $y=4-7$ ) neutral and anionic clusters[J]. *Inorg. Chem.*, 2009. **48**(21). 10060-7.
- [64] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic  $B_4H_4$  clusters[J]. *Chemical Physics*, 2011. **379**(1-3). 1-5.
- [65] Olson J K, Boldyrev A I, Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic  $B_4H_5$  clusters. Optical isomerism in  $B_4H_5$  [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011. **517**(1-3). 62-67.
- [66] Dunbar R C, Ion-molecule chemistry of diborane by ion cyclotron resonance[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968. **90**. 5676-5682.
- [67] Hua-jing Zhai, Lai-sheng Wang, Gold apes hydrogen. The structure and bonding in the planar  $B_7Au_2^-$  and  $B_7Au_2$  clusters[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006. **110**(5). 1689-93.
- [68] 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.
- [69] Qiang Chen, Si-dian Li,  $\pi$ -Aromatic  $B_{16}H_6$ : A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. *J. Clus. Sci.*, 2011. **22**(3). 513-523.
- [70] Da-zhi Li, Hai-gang. Lu, Si-dian. Li, Planar  $\pi$ -aromatic  $C_{3h}$   $B_6H_3^+$  and  $\pi$ -antiaromatic  $C_{2h}$   $B_8H_2$ : boron hydride analogues of  $D_{3h}$   $C_3H_3^+$  and  $D_{2h}$   $C_4H_4$ [J]. *J. Mol. Model*, 2012. DOI:10.1007/s00894-011-1322-y
- [71] Szwacki N G, Weber V, Tymczak C, Aromatic borozene[J]. *Nanoscale Res Lett*,

2009. 4(9). 1085-9.
- [72] Forte G, Ab Initio Prediction of Boron Compounds Arising from Borozene: Structural and Electronic Properties[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2009. 5(1). 158-163.
- [73] 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.
- [74] Ohishi Y, Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008. 128(12). 124304-124304.
- [75] Nemukhin A V, Weinhold F, Boron oxides: Ab initio studies with natural bond orbital analysis[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993. 98. 1329-1335.
- [76] 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.
- [77] Nguyen M T, Matus M H, Ngan V T, 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.
- [78] 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.
- [79] Si-dian Li, Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang,  $B_2(BO)_2^{2-}$ -diboronyl diborene: a linear molecule with a triple boron-boron bond[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. 130(8). 2573-2579.
- [80] Hua-jing Zhai, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, Boronyls as key structural units in boron oxide clusters:  $B(BO)_2^-$  and  $B(BO)_3$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007. 129(30). 9254-5.
- [81] Hua-jing Zhai, Lei-ming Wang, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of  $BO^-$  and  $BO^{2-}$ : a joint experimental and theoretical study[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007. 111(6). 1030-5.
- [82] Wen-zhi Yao, Jin-chang Guo, Hai-gang Lu, Si-dian Li,  $T_d B(BO)_4^-$ : A Tetrahedral Boron Oxide Cluster Analogous to Boron Hydride  $T_d BH_4^-$ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009. 113. 2561-2564.
- [83] Hua-jing Zhai., Chang-qing Miao, Si-dian Li, Lai-sheng Wang, On the analogy of B-BO and B-Au chemical bonding in  $B_{11}O^-$  and  $B_{10}Au^-$  clusters[J]. *J. Phys. Chem.*

- A*, 2010. **114**(46). 12155-61.
- [84] Burdett J K, Eisensten O, Schweizer W B, Are Strong Gold-Gold Interactions Possible in Main Group  $X_n A(AuPR_3)_m$  Molecules[J]. *Inorg. Chem.*, 1994. **33**. 3261-3268.
- [85] Lauher J W, Wald K, Synthesis and structure of triphenylphosphinegold dodecacarbonyltricobaltiron ( $[FeCo_3(CO)_{12}AuPPh_3]$ ): a trimetallic trigonal-bipyramidal cluster. Gold derivatives as structural analogs of hydrides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. **103**. 7648-7650.
- [86] Hall K P, International Tables for X-ray Crystallography [J]. *Prog. Inorg. Chem.*, 1984. **32**. 237-325.
- [87] Schwarz H, Relativistic Effects in Gas-Phase Ion Chemistry: An Experimentalist's View [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003. **42**. 4442-4454.
- [88] Pyykko P, Theoretical Chemistry of Gold [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004. **43**(4412-4456).
- [89] Schwerdtfeger P, Gold Goes Nano-From Small Clusters to Low-Dimensional Assemblies [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003. **42**. 1892-1895.
- [90] Zubarev D Y, Jun Li, Lai-sheng Wang, Boldyrev A I, Theoretical Probing of Deltahedral closo-Auroboranes  $B_x Au_x^{2-}$  ( $x = 5-12$ ) [J]. *Inorg. Chem.*, 2006. **45**. 5269-5271.
- [91] Wen-zhi Yao, Da-zhi Li, Si-dian Li, Bridging Gold: B-Au-B Three-Center-Two-Electron Bonds in Electron-Deficient  $B_2 Au_n^{-0}$  ( $n=1, 3, 5$ ) and Mixed Analogues[J]. *J. Comp. Chem.*, 2010. **32**(2). 218-225.
- [92] Da-zhi Li, Si-dian Li, An Ab Initio Theoretical Investigation on the Geometrical and Electronic Structure of  $B Au_n^{-0}$  ( $n=1-4$ ) Clusters[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2011. **111**. 4418-4424.
- [93] 熊家炯. 材料设计[M]. 天津, 天津大学出版社, 2000.
- [94] 中国科学院, 科学发展报告. 北京, 科学出版社, 1999.
- [95] Barden C J, Schaefer H.F., III Quantum Chemistry in the 21st century[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000. **72**. 1405-1423.
- [96] Flurry F R, Jr Quantum Chemistry-An introduction[M]. Prentice-Hall, Inc. London, 1983.

- [97] 徐光宪, 黎乐民., 量子化学(上)[M]. 北京, 科学出版社, 1984.
- [98] 唐敖庆, 量子化学[M]. 北京, 科学出版社, 1982.
- [99] 徐光宪, 黎乐民, 《量子化学——基本原理和从头计算法》[M]. 北京, 科学出版社, 1999.
- [100] Eade R H, Robb M A, Direct Minimization in MCSCF Theory [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981. **83**. 362-364.
- [101] Hegarty D, Robb M A, Application of Unitary Group Methods to Configuration Interaction Calculations [J]. *Mol. Phys.*, 1979. **38**. 1795-1799.
- [102] Johnson B G, Frisch M J, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994. **100**. 7429-7432.
- [103] Labanowski J K, Andzelm J W, Density Functional Methods in Chemistry [M]. Springer-Verlag: New York, 1991.
- [104] Bartlett R J, Purvis G D, General Application of a Big Molecule Gaussian SCF/CI Program for Calculations of Excited Metastables and of Negative Ion Bound States and Resonances [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978. **14**. 515-518.
- [105] Pople J A, Krishnan R, Schlegel H B, et al, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces [J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 1978. **14**. 545-560.
- [106] Hohenbeg P, Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964. **136(B8)**. 64-71.
- [107] Kohn W, Sham J, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965. **140**. A1133-A1138.
- [108] Buhl M, Malkina O L, The DFT route to NMR chemical shifts [J]. *J. Comp. Chem.*, 1999. **20**. 91-105.
- [109] Grafenstein J, Cremer D, The combination of density functional theory with multi-configuration method -CAS-DFT [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000. **316**. 569-577.
- [110] Johnson B G, Frisch M J, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994. **100**. 7429.
- [111] Pople J A, Gill P M, Johnson B G, Kohn-Sham density-functional theory within a

- finite basis set [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. **199**. 557.
- [112] Salahub D R, Zerner M C, The Challenge of d and f Electrons ACS [C]. Washington, D.C., 1989.
- [113] Zhao Y, Lynch B J, Truhlar D G, Doubly hybrid meta DFT: New multi-coefficient correlation and density functional methods for thermochemistry and thermochemical kinetics [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004. **108**. 4786-4791.
- [114] Gaussian 09, R.A., M. J. Frisch, G. W. Trucks, eds. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [115] Averkiev B B, Geometry and electronic structure of doped clusters via the Coalescence Kick Method. Ph.D. Dissertation, Utah State University, Logan, Utah, 2009.
- [116] Zubarev D Y, Boldyrev A I, Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008. **10**(34). 5207-17.
- [117] Zubarev D Y, Boldyrev A I, Deciphering chemical bonding in golden cages [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009. **113**(5). 866-8.
- [118] Zubarev D Y, Boldyrev A I, Revealing intuitively assessable chemical bonding patterns in organic aromatic molecules via adaptive natural density partitioning [J]. *J. Org. Chem.*, 2008. **73**(23). 9251-8.
- [119] Averkiev B B, Experimental and theoretical investigations of  $\text{CB}_8^-$ : towards rational design of hypercoordinated planar chemical species [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009. **11**(42). 9840-9849.
- [120] Galeev T R, Valence isoelectronic substitution in the  $\text{B}_8^-$  and  $\text{B}_9^-$  molecular wheels by an Al dopant atom: umbrella-like structures of  $\text{AlB}_7^-$  and  $\text{AlB}_8^-$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011. **135**(10). 104301-104301.
- [121] Olson J K, Boldyrev A I, Electronic transmutation: Boron acquiring an extra electron becomes 'carbon' [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2012. **523**. 83-86.
- [122] Popov I A, Boldyrev A I, Deciphering Chemical Bonding in a  $\text{BC}_3$  Honeycomb Epitaxial Sheet. Structure [J], 2012.submitted
- [123] Cotton F A, Wilkinson G, Murrillo C A, Advanced Inorganic Chemistry [M], 6th ed. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [124] Anastassia N, Alexandrova K, Boldyrev A I, Flattening the  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  Octahedron. Ab

- Initio Prediction of the New Family of Planar All-Boron Aromatic Molecules [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. **125**. 10786-10787.
- [125] Becke A D, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993. **98**. 5648-5652.
- [126] Lee C, Yang W, Parr R G, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B* 1988. **37**. 785-789.
- [127] Gordon M H, Gordon T H, Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1994. **220**. 122-128.
- [128] Gordon M H, Pople J A, Frisch M J, MP2 energy evaluation by direct methods [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1988. **153**. 503-506.
- [129] Scuseria G E, Janssen C L, Schaefer H F, An efficient reformulation of the closed - shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations [J] *J. Chem. Phys.*, 1989. **89**. 7382-7387.
- [130] Pople J A, Gordon M H, Raghavachari K, Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies [J]. *J. Chem. Phys.*, 1987. **87**. 5968-5975.
- [131] Wolinski K, Hilton J F, Pulay P, Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? [J] *J. Chem. Phys.*, 1989. **90**. 3700-3703.
- [132] Schaftenaar G, MOLDEN, version 4.1 Centre for Molecular and Biomolecular Informatics (CMBI), Nijmegen, 2003.
- [133] K Wolinski, J F Hilton, and P Pulay, Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. **112**. 8251-8260.
- [134] Fallah-Bagher-Shaidei H, Wannere C S, Corminboeuf C, Puchta R, Schleyer P R, Schleyer, Which NICS Aromaticity Index for Planar p Rings Is Best? [J] *Org. Lett.*, 2006. **8**(5). 863-866.
- [135] Schleyer P R, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**. 6317-6318.

- [136] Cotton F A, Bochmann M, *Advanced Inorganic Chemistry* [M], 6th ed. John Wiley & Sons: New York, 1999.
- [137] Greenwood N N, *Chemistry of the Elements* [M], 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997.
- [138] Lipscomb W N, *Boron Hydrides*. Benjamin: New York, 1963.
- [139] Hua-jin Zhai, Birch K A, Boldyrev A I, Lai-sheng Wang, Hepta- and Octa-Coordinated Boron in Molecular Wheels of 8- and 9-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003. **42**. 6004-6008.
- [140] Huber K P, *Constants of Diatomic Molecules* [M]. Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- [141] Bauer S H, The gas phase oxidations of B, BH, BH<sub>2</sub> and B<sub>m</sub>H<sub>n</sub>: A review of the thermochemistry and kinetics [J]. *Chem. Rev.*, 1996. **96**. 1907-1916.
- [142] Bock H C, Lvon Niessen, Paetzold W, Rosmus P, Solouki P, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989. **28**. 88-90.
- [143] Braunschweig H, Schneider A., *Science (New York, N.Y.)*, 2010. **328**. 345.
- [144] Kawashima Y E, Kawaguchi K, Hirota E, *Chem. Phys. Lett.*, 1987. **135**. 441.
- [145] Zhou M, Jiang L, Xu Q, *Chem.-Eur. J.*, 2004. **10**. 5817.
- [146] Zubarev D Y, Boldyrev A I, Li J, Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang, On the Chemical Bonding of Gold in Auro-Boron Oxide Clusters Au<sub>n</sub>BO<sup>-</sup> (n = 1-3) [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007. **111**. 1648-1658.
- [147] Kawashima Y, Endo Y, Kawaguchi K, Hirota E, *Chem. Phys. Lett.*, 1987. **135**. 441-445.
- [148] Earl R L, Richard F P, Infrared spectrum of matrix-isolated HBO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971. **93**. 6301.
- [149] Bock H, Cederbaum L, Vonniessen W, Paetzold P, Rosmus P, Solouki B, Methylboron oxide, H<sub>3</sub>C-BO [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003. **28**. 88-90.
- [150] Braunschweig H, Radacki K, Schneider A, Oxoboryl Complexes: Boron-Oxygen Triple Bonds Stabilized in the Coordination Sphere of Platinum [J]. *Science*, 2010. **328**. 345.
- [151] Hua-jin Zhai, Burgel C, Bonacic-Koutecky V, Lai-sheng Wang, Probing the Electronic Structure and Chemical Bonding of Gold Oxides and Sulfides in AuO<sub>n</sub><sup>-</sup>

- and  $\text{AuS}_n^-$  ( $n = 1, 2$ ) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. **130**. 9156-9167.
- [152] Lai-sheng Wang, Covalent Gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010. **12**. 8694-8705.
- [153] Wang X B, Wang Y L, Yang J, Xing X P, Li J.; Wang L S, Evidence of Significant Covalent Bonding in  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. **131**. 16368-16370.
- [154] Kiran B, Xi Li, Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang, Gold as Hydrogen Structural and Electronic Properties and Chemical Bonding in  $\text{Si}_3\text{Au}_3^{+/0/-}$  and Comparisons to  $\text{Si}_3\text{H}_3^{+/0/-}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006. **125**. 133204-1-7.
- [155] Kiran B, Xi Li, Hua-jin Zhai, Lai-sheng Wang,  $\text{SiAu}_4$ : Aurosilane [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004. **43**. 2125-2129.
- [156] Xi Li, Kiran B, Lai-sheng Wang, Gold as Hydrogen An Experimental and Theoretical Study of the Structures and Bonding in Di-Silicon Gold Clusters  $\text{Si}_2\text{Au}_n^-$  and  $\text{Si}_2\text{Au}_n$  ( $n = 2$  and  $4$ ) and Comparisons to  $\text{Si}_2\text{H}_2$  and  $\text{Si}_2\text{H}_4$  [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005. **109**. 4366-4374.
- [157] Zubarev D Yu, Jun Li, Lai-sheng Wang, Boldyrev A I, Golden Deltahedral Boranes  $\text{B}_x\text{Au}_x^{2-}$  ( $x = 5-12$ ) [J]. *Inorg. Chem.*, 2006. **45**. 5269-5271.
- [158] Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H, Energy - adjusted ab initio pseudopotentials or the first row transition elements [J]. *J. Chem. Phys.*, 1987. **86**. 866-872.
- [159] Martin J M L, Sundermann A, correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001. **114**. 3408-3420.
- [160] Hui Bai, Si-dian. Li, Hydrogenation of  $\text{B}_{12}^{0/-}$ : A Planar-to-Icosahedral Structural Transition in  $\text{B}_{12}\text{H}_n^{0/-}$  ( $n=1-6$ ) Boron Hydride Clusters [J]. *J. Clus. Sci.*, 2011. **22**(3). 525-535.
- [161] 姚文志, 硼氧及硼金团簇结构与性质的理论研究, 山西大学, 博士毕业论文 2010.
- [162] Novoselov K S, Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science (New York, N.Y.)*, 2004. **306**(5696). 666-669.
- [163] Ismail-Beigi, First-principles study of boron sheets and nanotubes [J]. *Phys. Rev. B*, 2010. **82**(11).
- [164] Hui Tang, Ismail-Beigi S, Novel Precursors for Boron Nanotubes: The Competition of Two-Center and Three-Center Bonding in Boron Sheets [J]. *Phys.*

- Rev. Lett.*, 2007. **99**(11). 12-15.
- [165] Yang X., Ding Y, Ni J, Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2008. **77**(4). 2-5.
- [166] Qiang Chen, Hui Bai, Jin-chang Guo, Chang-qing Miao, Si-dian Li, Perfectly planar concentric  $\pi$ -aromatic  $B_{18}H_3^-$ ,  $B_{18}H_4$ ,  $B_{18}H_5^+$ , and  $B_{18}H_6^{2+}$  with [10]annulene character [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011. **13**(46). 20620-20626.
- [167] Martínez-Guajardo G, Unravelling phenomenon of internal rotation in  $B_{13}^+$  through chemical bonding analysis. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2011. **47**(22). 6242-6244.
- [168] Romanescu C, Planarization of  $B_7^-$  and  $B_{12}^-$  clusters by isoelectronic substitution:  $AlB_6^-$  and  $AlB_{11}$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. **133**(22). 8646-53.
- [169] Yang X, Ding Y, Ni J, Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: Structure, stability, and electronic properties [J]. *Phys. Rev. B*, 2008. **77**(4). 041402(R)-041405.
- [170] Weinhold F, Landis C, Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective [M]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
- [171] Varetto U, Molekel 5.4.0.8. Swiss National Supercomputing Centre, Manno (Switzerland).
- [172] Zope R R, Baruah T, Snub boron nanostructures: Chiral fullerenes, nanotubes and planar sheet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011. **501**(4-6). 193-196.

## 攻读硕士学位期间取得的研究成果

1. **Hui Bai**, Si-Dian Li, Hydrogenation of  $B_{12}^{0/-}$ : A Planar-to-Icosahedral Structural Transition in  $B_{12}H_n^{0/-}$  ( $n=1-6$ ) Boron Hydride Clusters, **J. Clust. Sci.**, 2011,22,525-535
2. Qiang Chen, **Hui Bai**, Jin-Chang Guo, and Si-Dian Li, Perfectly planar concentric  $\pi$ -aromatic  $B_{18}H_3^-$ ,  $B_{18}H_4$ ,  $B_{18}H_5^+$ , and  $B_{18}H_6^{2+}$  with [10]annulene character, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2011, 13, 20620-20626
3. Timur R. Galeev, Qiang Chen, Jin-Chang Guo, **Hui Bai**, Chang-Qing Miao, Hai-Gang Lu, Alina P. Sergeeva, Si-Dian Li and Alexander I. Boldyrev, Deciphering the mystery of Hexagon holes in an all-boron grapheme  $\alpha$ -sheet, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2011, 13, 11575-11578
4. 苗常青, 陈强, 白慧, 李思殿, 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, 中国化学会第 27 届学术年会, 2010/6/20, p53

## 致 谢

在提笔即将完成我硕士论文之时，猛然间发觉即将离开校园，离开我亲爱的导师和熟悉的同学，背上自己重重的行囊，重新开始人生的又一段征程。回味过去的三年时光，我努力了，奋斗了，也收获了！

师恩如父，永刻于心。首先，我要感谢我的导师——李思殿教授。在学习上，是李老师的言传身教让我从一个门外汉逐渐成长为理论计算化学的内里人。每次讨论时，李老师都是细心的从基本理论和研究前沿入手，这样既加深了我对所求问题的理解，又让我对计算化学的最新研究领域有了更加深刻的认识。在生活上，导师总是给予我父亲般的关爱，一次次的感动我都铭记于心。在论文写作上，不论是选题、开题、文章框架的构筑，到最后的定稿都凝聚着李老师的心血。感谢您一直以来的平易近人和谆谆教导。一日为师，终生为父；涓涓师恩，情深意切；只愿师生情谊一生延续。

感谢所有给过我指导的老师！分子所王越奎老师和范英芳老师无私的教学帮我打下坚实的理论基础；吕海港老师和吴艳波老师默默的指导让我学会了诸多程序的使用；忻州师范学院材料科学研究所任光明老师、郭谨昌老师和苗常青老师不论是在科研还是在生活上都给予我百般的照顾；感谢我即将毕业的师姐山东滨州学院李大枝老师在学习、生活和做人等诸多方面的悉心指点。在此向各位老师致以最诚挚的敬意！

感谢课题组陈强同学在科研和生活中给予的热心帮助以及学术上的切磋。感谢室友韩虹、亚伟和宋珍，无论何时你们总是热情地向我伸出援助之手，让我的求学之路变得充实而愉快。虽然即将离别，但愿友谊天长地久。

感谢在生活上一直默默支持、关心和鼓励我的家人！正是你们的无私奉献我才能走到现在！

最后感谢为评审本论文而付出辛勤劳动的所有专家学者。

## 个人简历及联系方式

### 个人简历

姓名：白慧

性别：女

籍贯：山西省忻州市五台县

个人简历：

2009.9-2012.7 山西大学分子科学研究所无机化学专业 师从李思殿教授

2005.9-2009.7 忻州师范学院化学系

### 联系方式

电话：15364715289

Email: baihui19861108@163.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： 白慧

2012年6月14日

## 学位论文使用授权声明

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

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：白紫

导师签名：

2012年6月14日

