

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

硼/氮掺杂富勒烯 C_{20} 的结构和稳定性

梁云霄* 水森 李榕生

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 应用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G* 方法, 对 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1, 2, 3, 4$) 各异构体进行几何构型全优化和振动频率计算, 确定了基态结构, 对它们的取代方式、电子结构、张力和芳香性进行了研究. 氮掺杂不能显著降低分子的张力, $C_{12}N_8$ 的张力甚至比 C_{20} 的还要大, 极不稳定. $C_{18}B_2$ 的两个最稳定异构体 1,14- $C_{18}B_2$ 和 1,3- $C_{18}B_2$ 都有比较大的能隙和结合能, 具有很强的芳香性, 其张力与 C_{20} 的相比均显著降低. 1,14- $C_{18}B_2$ 和 1,3- $C_{18}B_2$ 具有较高的稳定性, 可以用红外光谱区分这两个构型异构体.

关键词: 富勒烯 C_{20} ; 硼、氮掺杂; 结构; 稳定性; 密度泛函理论
中图分类号: O641

Structures and Stabilities of Boron/Nitrogen-Doped Fullerene C_{20}

LIANG Yun-Xiao* SHUI Miao LI Rong-Sheng

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: The geometries of various isomers of heterofullerenes $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1, 2, 3, 4$) were fully optimized at the B3LYP/6-31G* density functional level of theory, and the corresponding frequency calculations at the same level were used to characterize the ground state structures. The substitutional patterns, electronic structure, strain, and aromaticity of these heterofullerenes have been investigated. In general, nitrogen doping could not significantly decrease the strain of the cage. The strain of $C_{12}N_8$ was even larger than that of C_{20} , this nitrogen analogue was extraordinarily unstable. The two most stable isomers of $C_{18}B_2$, 1,14- $C_{18}B_2$ and 1,3- $C_{18}B_2$, both have large HOMO-LUMO gaps and binding energies. They were highly aromatic. The strains of these two molecules were very small, compared with that of C_{20} . 1,14- $C_{18}B_2$ and 1,3- $C_{18}B_2$ were predicted to be highly stable small heterofullerenes, these two configurational isomers could be distinguished from each other by their IR spectra.

Key Words: Fullerene C_{20} ; Boron- or nitrogen-doped; Structure; Stability; Density functional theory

C_{20} 是可能存在的富勒烯. 理论计算表明^[1], C_{20} 的电子-声子耦合作用比 C_{60} 的强得多, 因此其固态形式是很好的超导体材料. 但是, 由于 C_{20} 只由 12 个五边形构成, 具有非常大的张力, 关于它是否存在曾受到质疑. 2000 年, Prinzbach 等^[2]成功地合成了 C_{20} , 从而为富勒烯的应用开辟了新的研究领域. C_{20} 的高反应活性使其在气相中只能瞬间存在^[2], 因此, 寻找稳定的 C_{20} 类似物, 即 C_{20} 的异质富勒烯, 具有重要意义^[3]. Alder 等^[4]用 B3LYP/6-311G* 方法系统

研究了具有 T_h 对称性的 $C_{12}X_8$ ($X=P, N, CH$) 分子的相对张力能, 他们预测 $C_{12}P_8$ 非常稳定, 而 $C_{12}N_8$ 极不稳定. 最近, Pattanayak 等^[5]用 MNDO(modified neglect of diatomic overlap) 和密度泛函理论(DFT)对 C_{20} 的 BN 单取代方式的研究表明, BN 取代的 C_{20} 比全碳 C_{20} 具有更大的 HOMO-LUMO 能级差, 说明通过 B、N 取代可以提高动力学稳定性. 文献[6-10]的研究结果表明, 杂原子掺入碳笼骨架可以调控富勒烯的各种物理化学性质, 这些异质富勒烯可望在超导、光电

Received: March 14, 2007; Revised: May 18, 2007; Published on Web: July 4, 2007.

* Corresponding author. Email: Liangyunxiao@nbu.edu.cn; Tel: +86574-87600782.

浙江省教育厅(20061681)资助项目

子器件和有机铁磁体等方面得到广泛的应用. 对于如何掺杂才能得到稳定的具有某种功能性的异质富勒烯是值得深入探讨的课题. 在稳定性方面, 按 Hirsch 等^[11]提出的 $2(n+1)^2$ 电子计数规则进行推断, $C_{18}B_2$ 满足这一规则($n=2$), 应该有显著的稳定性. 但考虑到这一规则采用的理论模型比较简单, 不能适用于所有的富勒烯, 如富勒烯家族的两个典型代表 C_{60} 和 C_{70} 就不满足此规则, 因此, 除 $C_{18}B_2$ 外, 本文对 C_{20} 的其它 B、N 取代物也进行了研究.

1 计算方法

应用杂化的密度泛函方法 B3LYP 在 6-31G* 基组水平上对 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1, 2, 3, 4$) 各异构体进行几何构型全优化, 结合频率分析确定各异构体的基态结构. 在此基础上进行前线分子轨道和 ^3He 核独立化学位移 (nucleus independent chemical shifts, NICS) 等计算. 考虑基组对电子结构和 NICS 的影响, 以 B3LYP/6-31G* 优化构型为基础, 在 B3LYP/6-311G* 水平上进行了单点能计算. 全部计算用 Gaussian 03 程序^[12]完成.

2 结果与讨论

C_{20} 的原子编号如图 1 所示, 其 B、N 取代物的各异构体以取代位置命名. 尽管由于 Jahn-Teller 变形使 C_{20} 不能以完美的 I_h 对称性构型存在^[11], 但杂原子掺入碳笼骨架可以自然消除这种高对称性, 因此仍以 C_{20} 的 I_h 构型为基础来构造 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1, 2, 3, 4$) 的各种异构体.

2.1 几何构型和能量

两个 B 原子或 N 原子取代 I_h 对称性的 C_{20} 上的两个碳原子有 5 种不同方式(参见图 1 和表 1). 由表 1 可知, B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G* 给出的各异构体的能量顺序基本一致. $C_{18}B_2$ 和 $C_{18}N_2$ 能量

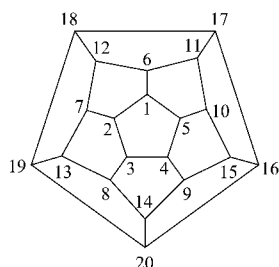


图 1 C_{20} 的原子编号

Fig.1 Numbering of atoms in C_{20}

最低的异构体都是具有 C_{2v} 对称性的 1,14-异构体, 两个杂原子间隔 3 个碳原子(1,14- $C_{18}B_2$ 的优化构型如图 2a 所示). 这与其它碳笼, 如 C_{60} ^[13]、 C_{50} ^[14]、 C_{40} ^[15] 和 C_{36} ^[16] 的取代方式都不同, 对于这些碳笼, 优先取代的方式是在其环己三烯结构单元中的 1,4 取代, 而 C_{20} 只由五元环构成, 没有这样的结构单元. 由于 B 原子间形成的化学键较弱以及 N 原子间孤电子对的排斥作用, $C_{18}B_2$ 和 $C_{18}N_2$ 的 1,2-异构体都最不稳定. 值得注意的是, 1,3- $C_{18}B_2$ (见图 2b)的能量仅比 1,14- $C_{18}B_2$ 的高 $2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311G* 计算结果), 而 1,3- $C_{18}N_2$ 却是除 1,2- $C_{18}N_2$ 以外能量最高的. 这预示着 C_{20} 的 N 多取代物如 $C_{12}N_8$ 很不稳定, 因为它的 8 个 N 原子如果避免其中任意两个直接相连(能量最高的 1,2 取代方式), 就只能采取连续的 1,3 取代方式.

在 $C_{18}B_2$ 或 $C_{18}N_2$ 基础上进一步用 B 或 N 取代, 避免两个 B 或 N 原子直接相连, 构造了 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=2, 3, 4$) 异构体. 对于这些多取代物, 由于碳笼比较小, 连续的 1,14 取代方式不存在, 只能采取混合的取代方式. $C_{16}B_4$ 和 $C_{16}N_4$ 的最稳定构型分别为 1,10,14,16- $C_{16}B_4$ 和 1,4,14,17- $C_{16}N_4$, $C_{14}B_6$ 和 $C_{14}N_6$ 的最稳定构型同构, 均为 1,3,9,10,12,13-异构体. 表 1 给出前 3 个最稳定异构体的相对能量. $C_{12}B_8$ 和 $C_{12}N_8$ 都只有一种异构体, 采取连续的 1,3 取代方式, 属于 T_h 点群, 与 $C_{12}P_8$ ^[14] 同构.

分析各种取代物的结构数据可以发现, 各 $C_{18}B_2$ 异构体中的键长趋于均匀化, 其中 1,14- $C_{18}B_2$ 最具有代表性, 6 个 B—C 键长在 0.1554–0.1558 nm, 几乎都相等; C—C 键长在 0.1422–0.1470 nm, 呈现明显的共轭特征. 除 $C_{18}B_2$ 外, 其它取代物没有这种特征, 如 1,14- $C_{18}N_2$ 中的 N—C 和 C—C 键长分别在 0.1461–0.1500 nm 和 0.1396–0.1519 nm, 变化较大; $C_{12}B_8$ 的 B—C 和 C—C 键长分别为 0.1587 nm 和 0.1393 nm, 比较接近孤立的单键和双键. 因此, 从结构标准判断, $C_{18}B_2$ 分子应该具有很强的芳香性, 其它取代物分子不会有较强的芳香性.

2.2 HOMO、LUMO 能级和能隙

表 1 列出了 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1, 2, 3, 4$) 各异构体的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级及 HOMO-LUMO 能隙, 作为对比, C_{20} 的相应数据也列于表 1. 由表 1 可知, 前线轨道能级对基组较敏感, 如对于表 1 列出的 25 个分子 B3LYP/6-311G* 计算的 HOMO 能级比 B3LYP/6-31G* 计算的

表 1 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 异构体和 C₂₀ 的相对能量(ΔE)、HOMO 和 LUMO 轨道能 (E_H 和 E_L)、HOMO-LUMO 能隙(E_g)和 NICS (δ)
 Table 1 The relative energies (ΔE), HOMO and LUMO orbital energies (E_H and E_L), HOMO-LUMO gaps (E_g), and NICS (δ) for C_{20-2n}X_{2n} (X= B, N; n= 1, 2, 3, 4) isomers and C₂₀

Isomer	B3LYP/6-31G [*]					B3LYP/6-311G ^{**} //B3LYP/6-31G [*]				
	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	E_H/eV	E_L/eV	gap(eV)	δ	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	E_H/eV	E_L/eV	$E_g(\text{eV})$	δ
C₁₈B₂										
1,14	0.0	-6.27	-3.05	3.22	-48.4	0.0	-6.64	-3.43	3.21	-50.5
1,3	3.2	-6.39	-3.16	3.23	-48.4	2.9	-6.76	-3.53	3.23	-50.6
1,8	27.3	-6.08	-3.13	2.95	-51.3	25.2	-6.45	-3.51	2.94	-53.3
1,20	49.4	-5.58	-3.14	2.44		46.7	-5.97	-3.52	2.45	
1,2	66.4	-6.18	-3.08	3.10		65.4	-6.56	-3.46	3.10	
C₁₆B₄										
1,10,14,16	0.0	-6.25	-4.30	1.95	2.8	0.0	-6.58	-4.65	1.93	1.4
1,4,14,17	10.5	-6.19	-4.22	1.97	2.9	8.9	-6.53	-4.58	1.93	1.5
1,4,10,14	17.3	-6.44	-4.40	2.04	0.5	16.5	-6.77	-4.75	2.02	-1.0
C₁₄B₆										
1,3,9,10,12,13	0.0	-6.03	-3.83	2.20	6.7	0.0	-6.34	-4.16	2.18	5.6
1,3,10,14,16,18	13.1	-6.39	-3.82	2.57	-3.7	18.9	-6.68	-4.15	2.53	-4.2
1,3,7,10,14,16,	73.8	-6.07	-4.63	1.44	9.0	78.0	-6.37	-4.95	1.42	8.5
C₁₂B₈										
		-6.14	-3.24	2.90	1.5		-6.45	-3.56	2.89	0.5
C₁₈N₂										
1,14	0.0	-5.56	-3.16	2.40	-16.5	0.0	-5.92	-3.53	2.39	-18.1
1,8	6.3	-5.33	-3.23	2.10	-8.2	7.6	-5.68	-3.60	2.08	-9.6
1,20	7.6	-5.04	-3.20	1.84	-7.1	7.1	-5.40	-3.56	1.84	-8.8
1,3	26.8	-5.45	-3.24	2.21		28.6	-5.80	-3.60	2.20	
1,2	41.0	-5.53	-3.32	2.21		43.6	-5.88	-3.67	2.21	
C₁₆N₄										
1,4,14,17	0.0	-5.60	-3.42	2.18	6.0	0.0	-5.93	-3.72	2.21	5.3
1,8,15,18	31.0	-5.29	-3.51	1.78	19.5	26.5	-5.63	-3.85	1.78	18.4
1,10,14,16	39.6	-5.45	-3.49	1.96	1.9	36.2	-5.79	-3.82	1.97	0.9
C₁₄N₆										
1,3,9,10,12,13	0.0	-5.71	-3.13	2.58	0.9	0.0	-6.00	-3.40	2.60	0.1
1,4,7,10,14,17	3.2	-5.98	-3.32	2.66	-1.3	5.5	-6.27	-3.59	2.68	-2.1
1,4,7,14,15,17	11.6	-5.80	-3.60	2.20	-2.5	14.2	-6.09	-3.86	2.23	-3.2
C₁₂N₈										
		-5.82	-2.97	2.85	0.8		-6.04	-3.18	2.86	0.5
C₂₀										
		-5.06	-3.11	1.95	-19.2		-5.45	-3.52	1.93	-22.0

NICS: nucleus independent chemical shifts

相应能级低 0.22–0.39 eV, 但由于 LUMO 能级也同时降低了几乎相同的数值, 因此两种计算水平得到的 HOMO-LUMO 能隙相差很小. 近年的实验和理论研究表明^[3,9], 杂原子掺入碳笼骨架可以显著改变富勒烯的电子结构. B 原子或 N 原子掺入 C₂₀ 使 HOMO 和 LUMO 能级发生了不同程度的改变, 对于其中的大多数取代物, HOMO 和 LUMO 能级与 C₂₀ 的相比都有所降低, B 掺杂产生的变化更大. 其中, 1,14-C₁₈B₂ 的 HOMO 能级不但显著降低, 而且 LUMO 能级也有所升高, 说明它得失电子都变得不

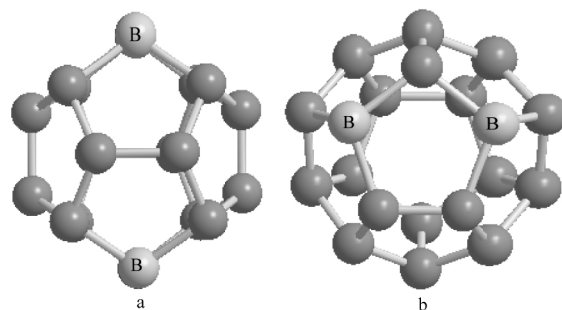
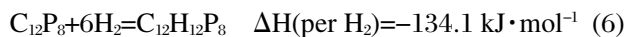
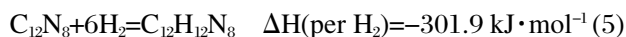
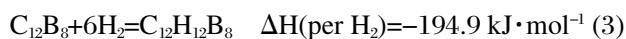
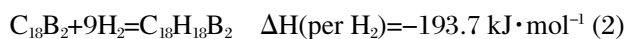


图 2 1,14-C₁₈B₂ (a) 和 1,3-C₁₈B₂ (b) 的优化构型
 Fig.2 The optimized structures of 1,14-C₁₈B₂ (a) and 1,3-C₁₈B₂ (b)

容易,两个 B 原子的掺杂使氧化还原能力被削弱.能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力,在一定程度上代表分子的化学动力学反应活性,较大的能隙是闭壳电子构型原子簇具有较高的化学稳定性所必需的.从表 1 可以看出,1,3-C₁₈B₂ 和 1,14-C₁₈B₂ 的能隙较大,B3LYP/6-31G* 的计算值(便于与文献对比)分别为 3.23 和 3.22 eV,在同一计算水平上,C₆₀ 的能隙为 2.76 eV,而 C₁₈BN^[5]和 C₂₀^[11](C₂ 对称性)的能隙分别只有 2.22 和 1.95 eV.除 C₁₈B₂ 的几个异构体以外,C₁₂B₈ 和 C₁₂N₈ 也都有比较大的能隙.

2.3 张力与结合能

C₂₀ 具有非常大的张力,因而很不稳定.杂原子的掺入能够改变 C₂₀ 的张力,如 Alder 等^[4]用等键反应焓证明 C₁₂P₈ 的张力很小,应该非常稳定. C₂₀ 及其一些异质富勒烯张力的相对大小可用如下氢化反应焓(B3LYP/6-31G* 方法,经零点能校正)做出比较:



其中 C₁₈B₂ 和 C₁₈N₂ 分别指 1,14-C₁₈B₂ 和 1,14-C₁₈N₂. (5)和(6)的反应焓与文献[4]的计算结果一致,说明这些反应焓的计算值受基组的影响很小.由上述反应焓可以看出,C₁₂P₈ 的张力最小;硼掺杂也能够显著降低 C₂₀ 的张力,反应焓随 B 原子的取代数变化很小;而氮掺杂不能显著降低 C₂₀ 的张力,C₁₂N₈ 的张力甚至比 C₂₀ 的还要大.

单位原子结合能 E_b 的大小是判断原子簇相对稳定性大小的另一个佐证, E_b 按下式定义:

$$E_b(C_{20-2n}X_{2n}) = [(20-2n)E(C) + 2nE(X) - E(C_{20-2n}X_{2n})] / 20$$

其中 E 为分子或原子的总能量.

C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 的最稳定异构体、C₂₀ 和 C₁₂P₈ 的原子结合能 E_b 列于表 2. 从表 2 可以看出,与 C₂₀ 相比杂原子的掺入使 E_b 有不同程度的下降,掺杂的原子数越多 E_b 越小,稳定性越差.与相应的 B 取代物相比, N 取代物使 E_b 降低得更多,即 N 取代物不如相应的 B 取代物稳定. 1,14-C₁₈B₂ 的 E_b 与 C₂₀ 的非常接近. 虽然 1,14-C₁₈B₂ 的张力比 C₁₂P₈ 的大,但其结合能要比 C₁₂P₈ 的大得多,相差

表 2 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 的最稳定异构体、C₂₀ 和 C₁₂P₈ 的原子结合能 E_b

Table 2 The binding energies of the most stable isomers of C_{20-2n}X_{2n} (X = B, N; n = 1, 2, 3, 4), C₂₀ and C₁₂P₈

Species	E _b /eV	Species	E _b /eV
1,14-C ₁₈ B ₂	6.14	1,14-C ₁₈ N ₂	5.92
1,14,10,16-C ₁₆ B ₄	6.00	1,14,4,17-C ₁₆ N ₄	5.65
1,3,9,10,12,13-C ₁₄ B ₆	5.89	1,3,9,10,12,13-C ₁₄ N ₆	5.38
C ₁₂ B ₈	5.79	C ₁₂ N ₈	5.11
C ₂₀	6.15	C ₁₂ P ₈	4.94

1.20 eV (=115.8 kJ·mol⁻¹).

2.4 芳香性

自 Schleyer 等^[18]提出核独立化学位移(NICS)的概念以来, NICS 作为一种判断分子芳香性的标准已得到广泛应用. 本文只讨论整个分子的芳香性, 计算 NICS 的参考点都选在笼型分子的中心. 根据 NICS 的定义, NICS 值越负表示体系的芳香性越强, 正值表示反芳香性. 一些 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 稳定异构体的 NICS 值见表 1. C₁₂P₈ 的 NICS 值为 -15.0^[4], 说明 C₁₂P₈ 只具有中等强度的芳香性. 从表 1 中可看出, NICS 值受基组影响不大. C₁₈B₂ 的几个异构体的 NICS 都是非常大的负值, 因而都有很强的芳香性. 其它分子的 NICS 值与 C₁₈B₂ 的相差很大, 除 1,14-C₁₈N₂ 有中等强度的芳香性外, 大部分都具有弱芳香性或反芳香性. 这与 2.1 节用结构标准进行的推断是一致的. C₁₈B₂ 与其它分子芳香性的显著差别, 可以用 Hirsch 等^[11]提出的 2(n+1)² 规则来解释, 因为在 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 中只有 C₁₈B₂ 满足这一规则(n=2), 分子的价壳层是全充满的. 由于以富勒烯分子中心为参考点计算出的 NICS 值与实验测量的内嵌 ³He 化学位移一致^[19], 因此, 计算所得的 NICS 值可用来表征各异质富勒烯.

2.5 1,14-C₁₈B₂ 和 1,3-C₁₈B₂ 的红外光谱

从以上分析可知, 1,14-C₁₈B₂ 有较高的稳定性, 1,3-C₁₈B₂ 与它的总能量相差很小(零点能也几乎相等), 其它性质也非常相似, 因此, 也应有较高的稳定性. 下面只讨论这两个分子的红外光谱. 1,14-C₁₈B₂ 和 1,3-C₁₈B₂ 的最低振动频率分别为 442.4 和 448.2 cm⁻¹ (都是比较小的值, 也说明这两个分子很稳定), 红外吸收强度 I>10 的振动频率列于表 3, 振动频率为校正值(B3LYP/6-31G* 校正因子: 0.98). 1,14-C₁₈B₂ 有两个较强的吸收峰, 最大吸收峰位于 1270.8 cm⁻¹, 归属于 C(11)、C(12)、C(16)和 C(19)与相邻 C 原子间的 C—C 伸缩振动; 在 674.8 cm⁻¹ 的吸收峰, 对应

表3 1,14-C₁₈B₂ 和 1,3-C₁₈B₂ 的振动频率(ν)和
红外吸收强度(I)

1,14-C ₁₈ B ₂			1,3-C ₁₈ B ₂		
Symmetry	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$	Symmetry	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$
A ₁	442.4	0.3	A''	448.2	0.0
B ₂	581.1	13.6	A'	696.5	13.8
B ₂	674.8	56.7	A'	712.6	19.7
A ₁	885.3	13.3	A'	876.9	11.9
B ₁	887.0	16.3	A'	887.3	10.0
A ₁	1047.7	14.2	A'	1167.9	13.0
B ₂	1082.5	11.2	A'	1201.4	10.0
A ₁	1124.9	19.1	A''	1258.0	33.5
B ₁	1192.8	35.7	A'	1258.7	38.1
A ₁	1222.6	13.6	A'	1333.5	26.7
B ₂	1270.8	94.4	A''	1361.5	26.0
			A'	1369.6	10.1

B—C 伸缩振动. 1,3-C₁₈B₂ 只有中等强度的吸收峰, 最大吸收峰位于 1258.7 cm⁻¹ 附近, 与 1,14-C₁₈B₂ 的红外光谱存在较大差别. 可以用红外光谱区分两个异构体.

3 结 论

应用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G* 方法, 对 C₂₀ 的硼、氮取代异质富勒烯 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 的结构和稳定性进行了研究. 由于 C₂₀ 只由五元环构成, B 或 N 原子优先取代的方式与其它富勒烯不同. 硼取代能够显著改变 C₂₀ 的电子结构和降低分子的张力, 1,14-C₁₈B₂ 和 1,3-C₁₈B₂ 都有比较大的能隙, 它们的张力虽然比 C₁₂P₈ 的大, 但结合能(E_b)要比 C₁₂P₈ 的大得多. 氮掺杂不能显著降低 C₂₀ 的张力, C₁₂N₈ 的张力甚至比 C₂₀ 的还要大, 非常不稳定. C₁₈B₂ 各异构体都有很强的芳香性. 在 C_{20-2n}X_{2n} (X=B, N; n=1, 2, 3, 4) 中, C₁₈B₂ 的两个最稳定异构体 1,14-C₁₈B₂ 和 1,3-C₁₈B₂ 具有较高的热力学稳定性和动力学稳定性, 可以由它们的红

外光谱加以区分.

References

- Devos, A.; Lannoo, M. *J. Phys. Rev. B*, **1998**, **58**: 8236
- Prinzbach, H.; Weller, A.; Landenberger, P.; Wahl, F.; Worth, J.; Scott, L. T.; Gelmont, M.; Olevano, D.; von Issendorff, B. *Nature*, **2000**, **407**: 60
- Lu, X.; Chen, Z. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**: 3643
- Alder, R. W.; Harvey, J. N.; Schleyer, P. V. R.; Moran, D. *Org. Lett.*, **2001**, **3**: 3233
- Pattanayak, J.; Kar, T.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 7681
- Wu, S.; Teng, Q. W. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2006**, **19**(4): 301
- Yang, Z. Y.; Xu, X. F.; Wang, G. C.; Shang, Z. F.; Pan, Y. M.; Zhao, X. Z. *Acta Chimica Sinica*, **2002**, **60**(11): 1915 [杨作银, 许秀芳, 王贵昌, 尚贞峰, 潘荫明, 赵学庄. 化学学报, **2002**, **60** (11): 1915]
- Hultman, L.; Stafström, S.; Czigány, Z.; Neidhardt, J.; Hellgren, N.; Brunell, I. F.; Suenaga, K.; Colliex, C. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, **87**: 225503
- Hirsch, A. *Top. Curr. Chem.*, **1999**, **199**: 1
- Cao, B. P.; Zhou, X. H.; Shi, Z. J.; Jin, Z. X.; Gu, Z. N.; Xiao, H. Z.; Wang, J. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1997**, **13**(3): 204 [曹保鹏, 周锡煌, 施祖进, 金朝霞, 顾镇南, 肖宏展, 王敬尊. 物理化学学报, **1997**, **13**(3): 204]
- Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**: 3915
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision C. 02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004
- Chen, Z.; Zhao, X.; Tang, A. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 10961
- Xu, X.; Xing, Y.; Shang, Z.; Wang, G.; Cai, Z.; Pan, Y.; Zhao, X. *Chem. Phys.*, **2003**, **287**: 317
- Yang, X.; Wang, G.; Shang, Z.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**: 2546
- Yang, Z.; Xu, X.; Wang, G.; Shang, Z.; Cai, Z.; Pan, Y.; Zhao, X. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2002**, **618**: 191
- Chen, Z.; Heine, T.; Jiao, H.; Hirsch, A.; Thiel, W.; Schleyer, P. V. R. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**: 963
- Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. V. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 6317
- Bühl, M. *Chem. Eur. J.*, **1998**, **4**: 734