

平面 $B_n Be (n=1 \sim 7)$ 团簇的结构和稳定性理论研究

崔文文,王 成,王小亮,朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,江苏 南京 210009)

[摘要] 运用密度泛函理论(DFT)对平面 $B_n Be (n=1 \sim 7)$ 的结构、稳定性及势能面进行了计算. 通过计算得到了 $B_n Be (n=1 \sim 7)$ 团簇的最稳定结构. 值得注意的是, $B_n Be (n=1 \sim 7)$ 团簇的结构模式转变发生在 $n=1$ 到 $n=2$ 之间. 平均原子成键能(BE)、成键能增量(IBE)、能量二次差分($\Delta^2 E$)和能隙(ΔE)的变化图揭示了 $B_4 Be$ 和 $B_7 Be$ 具有较高的稳定性. 结果表明, $B_n Be (n=1 \sim 7)$ 团簇的稳定性与离域 π 分子轨道、 σ 正切分子轨道和 σ 径向分子轨道的相互作用有关. 价分子轨道和核独立化学位移(NICS)的分析证明异构体 $B_n Be (n=2 \sim 5)$ 都具有 π -芳香性. 理论分析表明, $B_4 Be$ 具有 σ -和 π -双芳香性. 有趣的是,在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d)水平上, $B_4 Be$ 是热力学上和动力学上稳定的,可能在将来的实验中观察到.

[关键词] 硼铍团簇,几何结构,稳定性,密度泛函
[中图分类号] O613. 71 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)03-0061-06

A Theoretical Study on Structure and Stability of Planar $B_n Be (n=1 \sim 7)$

Cui Wenwen, Wang Cheng, Wang Xiaoliang, Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The structures, stabilities, bonding nature, and potential energy surfaces of $B_n Be (n=1 \sim 7)$ are systematically explored and investigated based on density functional theory(DFT). The lowest-energy structures for $B_n Be (n=1 \sim 7)$ are located. It is worthy to note that a structural transition occurs from $n=1$ to $n=2$ for $B_n Be (n=1 \sim 7)$. The evolution of the binding energy per atom, incremental binding energy, second order difference of total energy, and energy gap with the size of $B_n Be$ reveals that the lowest-energy isomers $B_4 Be$ and $B_7 Be$ are highly stable. The results demonstrate that the stability of lowest-energy isomers of $B_n Be (n=1 \sim 7)$ is attributed to the delocalized π , σ -radial, and σ -tangential molecular orbitals(MOs) interactions. $B_n Be (n=2 \sim 5)$ exhibit π aromaticity from valence molecular orbital analysis and nucleus independent chemical shifts(NICSs) values. $B_4 Be$ exhibit σ - and π -double aromaticity in terms of theoretical analyses. Interestingly, $B_4 Be$ is stable both thermodynamically and kinetically, which may be observable in future experiment.

Key words: Beryllium boride cluster, geometry, stability, DFT

团簇分子表现出一些独特的物理和化学性质,这为我们检验和揭示由原子或分子向大块体系的转化提供了依据. 第Ⅲ~Ⅴ主族的半导体能够被用作超微电子器件和发光二极管的研制,掺杂Ⅲ~Ⅴ主族中的元素以及其他的半导体团簇已经成为实验和理论研究的热点^[1,2]. 近年来有关铍硼化物的理论和实验研究越来越多. 在实验上, Sands 等人对得到的晶体利用粉末衍射方法得到了组成为 $Be_2 B$ 、 $B_2 Be$ 和 BeB_6 的化合物^[3]. Imanishi 等人利用仪器对铍硼化物进行检测并且对混合物组成进行了测定^[4]. 运用不同的计算方法得到了 BeB 团簇的能量最低电子态的分子性质^[5]. 运用理论计算方法, Güner 等人报道了 $B_2 Be_2$ 的结构和电子特征^[6]. 通过对限制 $B_n X (n=1, 5, 12; X=Be, B, C)$ 的结构进行的理论计算发现, 纯 B_n 团簇掺杂杂原子(如 Be 或 C)后的稳定性与团簇的大小有关^[7]. 运用从头算自洽场理论和密度泛函理论对 BeB_6 团簇进行计算, 结果发现 BeB_6 团簇的结构为 C_{6v} 对称性的三角锥

收稿日期:2013-01-08.
基金项目:国家自然科学基金(21276122、21136001、20876073).
通讯联系人:朱小蕾,教授,博士生导师,研究方向:分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

形结构,并且分析发现 BeB_6 具有多重芳香性^[8]. Li 等人对 MB_5^+ ($\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ 和 Sr) 的基态结构、电子结构以及振动频率利用从头算和密度泛函理论进行了探究,离子团簇中的 B_5^- 部分具有 π -芳香性,并且其在 MB_5^+ 中保持原有结构和电子完整性^[9]. 在密度泛函理论下的计算结果显示具有 D_{8h} 对称性的 BeB_8^{2-} 结构是稳定的基态结构,这个结构中 Be 位于 B_8 环的中心^[10]. Laksari 等人运用 FP-LAPW 等方法对 BeB_2 的结构、电子和成键特点进行了研究^[11].

尽管铍硼团簇的研究已经有大量的报道,但是目前对铍硼团簇的动力学稳定性研究很少,这些研究对于将来的实验研究是很有帮助的.

1 计算方法

所有的计算由 Gaussian 09^[12] 软件完成. 两个不同自旋多重度的 B_nBe ($n=1\sim7$) 团簇 (B_2Be 、 B_4Be 和 B_6Be 的单重态和三重态, BBe 、 B_3Be 、 B_5Be 和 B_7Be 的二重态和四重态) 所有可能的初始平面结构是在 B3LYP^[13]/6-311+G(d) 水平上优化的. 为了验证优化得到的 B_nBe ($n=1\sim7$) 结构是否稳定,其振动频率也在 B3LYP/6-311+G(d)^[13] 水平上进行了计算. 为了得到 B_nBe 团簇的势能面(PES),能量较低的异构体的过渡态也在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上进行了计算. 更进一步的,为了确定所得到的过渡态是否与相关的异构体相连,内禀反应坐标(IRC)的计算是在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上实现的. 另外,在 CCSD(T)/6-311+G(d)^[14] 水平上进行了结构与过渡态的能量校正.

2 结果讨论

图 1 和图 2 为 B_nBe ($n=1\sim7$) 较低能量异构体和 B_4Be 团簇的过渡态的结构图,限于文章篇幅,在此只给出了各个团簇前 5 个异构体. 为了简便起见,阿拉伯数字代表所含硼原子数,英文字母顺序表示在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上异构体能量由低到高的次序. B_nBe ($n=1\sim7$) 的异构体在不同水平下的相对能量分别列在表 1 中.

表 1 B_nBe ($n=1\sim7$) 较低能量异构体在不同水平下的相对能量(kcal/mol)

Table 1 The relative energy of lower-energy isomers for B_nBe ($n=1\sim7$) at different levels of theory (kcal/mol)

异构体	ΔE^{I}	ΔE^{II}	异构体	ΔE^{I}	ΔE^{II}	异构体	ΔE^{I}	ΔE^{II}	异构体	ΔE^{I}	ΔE^{II}
1a	0.0	0.0	3i	75.0	70.1	5c	14.1	6.7	6g	23.0	21.9
1b	6.1	14.1	3j	69.4	71.1	5d	19.5	11.4	6h	25.3	22.7
2a	0.0	0.0	4a	0.0	0.0	5e	23.3	12.5	6i	20.6	25.0
2b	-4.2	6.7	4b	17.5	22.9	5f	46.5	26.0	6j	68.2	34.4
2c	6.0	15.8	4c	26.4	23.3	5g	34.6	28.6	7a	0.0	0.0
2d	49.4	59.8	4d	26.9	30.4	5h	35.2	29.1	7b	19.3	20.8
3a	0.0	0.0	4e	26.8	32.4	5i	38.6	32.3	7c	19.7	22.0
3b	10.8	8.6	4f	29.4	32.8	5j	38.8	32.6	7d	21.4	22.2
3c	13.8	17.3	4g	48.2	47.6	6a	0.0	0.0	7e	28.6	28.4
3d	21.3	26.5	4h	53.6	51.0	6b	5.9	1.1	7f	31.5	31.5
3e	27.1	29.2	4i	57.1	51.7	6c	3.4	2.1	7g	34.3	33.9
3f	43.3	47.4	4j	51.6	57.0	6d	8.6	7.4	7h	36.5	38.1
3g	44.6	53.1	5a	0.0	0.0	6e	6.7	8.8	7i	32.3	38.9
3h	60.1	69.7	5b	10.2	3.3	6f	16.8	18.7	7j	37.8	39.6

注:^I在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上零点能矫正后的相对能量;^{II}在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上的相对能量.

2.1 几何结构和生长模式

BBe 和 B_2Be 团簇: 如图 1 所示, BBe 团簇存在两个异构体, 分别是直线型的 1a ($C_{\infty v}, ^2\Sigma$) 和 1b ($C_{\infty v}, ^4\Sigma$), 两者的 B-Be 键长分别是 1.951 Å 和 1.701 Å. 异构体 1a 是 BBe 团簇的基态, 可以看成是一个 Be 替代 B_2 团簇上的一个 B 得到^[15], 这与文献报道相符^[5], 它在 B3LYP/6-311+G(d) 和 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平下的能量分别比 1b 低 6.1 kcal/mol 和 14.1 kcal/mol. 图 1 为 B_2Be 的 4 个异构体结构. 异构体 2a ($D_{2v}, ^1A_1$) 是 B_2Be 的最稳定结构, 它具有三角形的结构, 可以看成是 1 个 Be 原子连接在 B_2 团簇的 B-B

键上得到,也由一个 Be 原子替换 B_3 团簇上的一个 B 所构成^[15],形成的 B-Be 和 B-B 键的键长分别是 1.771 Å 和 1.526 Å. 异构体 2b($C_{2v}, {}^3B_1$) 的结构与 2a 相似,但是在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上的能量比 2a 的高 6.7 kcal/mol,而在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上,比 2a 低 4.2 kcal/mol. 异构体 2c($C_s, {}^3A''$) 和 2d($D_{\infty h}, {}^3\Sigma_g$) 都是直线型结构,不同的是 Be 原子位于直线结构的不同位置,它们的能量分别比 2a 高 17.3 kcal/mol 和 59.8 kcal/mol.

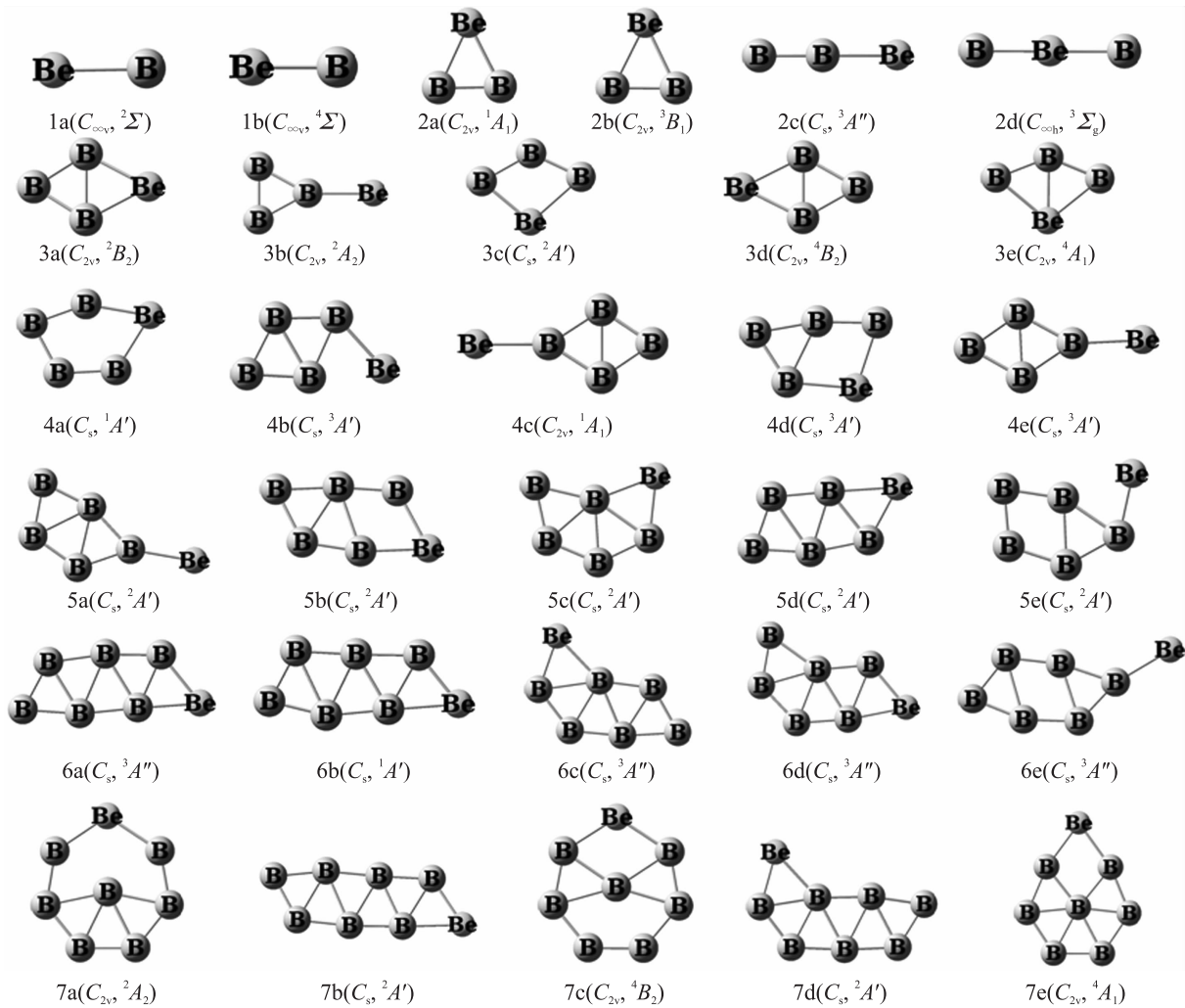


图 1 平面 B_nBe ($n=1 \sim 7$) 团簇的较低能量结构图. (括号中分别为异构体的点群和电子态)

Fig. 1 Geometries of lower-energy isomers for planar B_nBe ($n=1 \sim 7$). (Point groups and electronic states are represented in parenthesis)

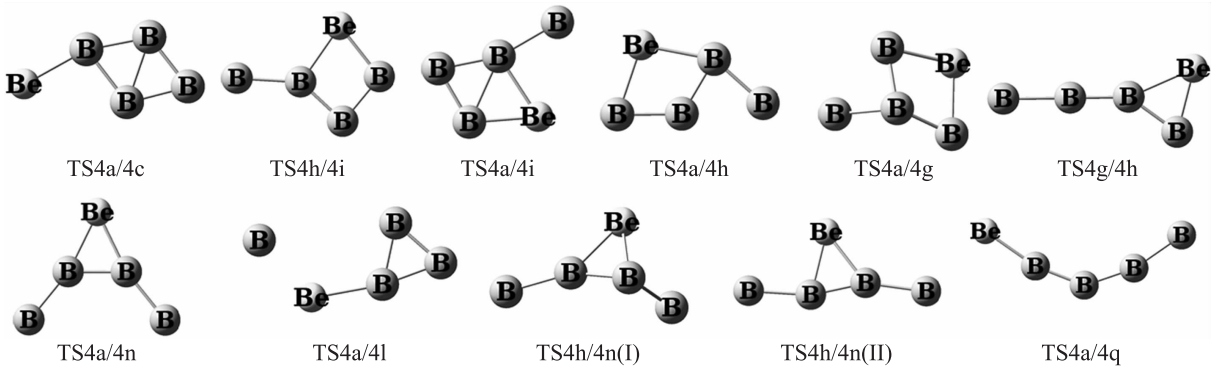


图 2 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平下单重态 B_4Be 的过渡态优化后的结构

Fig. 2 Optimized structures of transition states for singlet state of B_4Be at the B3LYP/6-311+G(d) level

B₃Be 团簇:B₃Be 的前 5 个稳定的异构体—(3a~3e)如图 1 所示. B₃Be 团簇的最低能量结构 3a(C_{2v},²B₂)是一个多元环如菱形的结构,可以看成是将 1 个 Be 原子连在 B₃ 团簇 1 条 B-B 键上形成的,也可以将 B₄ 团簇上的 1 个 B 替换为 Be 构成^[15]. 能量次稳定结构 3b(C_{2v},²A₁)是 1 个带有 Be 原子支链的 BBB 三元环结构. 在 CCSD(T)/6-311+G(d)水平上,3b 的能量要比最稳定结构 3a 的能量高 8.6 kcal/mol. 异构体 3c(C_{2v},²A')是 1 个四元单环结构,其中 Be 原子位于四元环结构较短对角线的一端,Be-B 和 B-B 键长分别为 1.742 Å 和 1.516 Å, B-Be-B 的键角是 98.2°. 异构体 3c 的能量比 3a 高 17.3 kcal/mol. 异构体 3d(C_{2v},⁴B₂)的结构与 3a 类似,其能量要比 3a 高 26.5 kcal/mol. 异构体 3e(C_{2v},⁴A₁)的能量与 3c 相似,由于 B-Be 键长变短使之形成内部的 B-Be 键. 异构体 3e 具有三配位 Be 原子. 前 5 个结构中没有发现线型结构,显然,环状结构要比直线型结构更稳定.

B₄Be 团簇:B₄Be 团簇的前 5 个能量较低的异构体(4a~4e)显示在图 1 中. B₄Be 团簇的最稳定结构 4a(C_s,¹A')是 1 个五元单环结构,这可以被认为 1 个铍原子连到 1 个平面 B₄ 团簇的 1 条边上,其中内部键断裂,其结构模式与 B₅ 团簇类似^[15]. 异构体 4b(C_s,³A')的能量比 4a 高 22.9 kcal/mol,其结构包含两个 BBB 三元环和 1 个 B-Be 支链. 4c(C_{2v},¹A₁)、4e(C_s,³A')和 4d(C_{2v},¹A₁)具有类似的结构,都具有两个三元环和 1 条支链. 总之,B₄Be 环状结构比线状结构在能量上更稳定,更易形成多配位硼原子结构而不是多配位铍原子结构.

B₅Be 团簇:至于 B₅Be 团簇,在图 1 中显示了前 5 个能量较低的异构体(5a~5e). 异构体 5a(C_s,²A')是 B₅Be 团簇中最稳定的异构体,它的结构可以被认为 1 个 Be 连到 B₅ 的 1 个 B 上形成 1 条 Be 侧链. 异构体 5b、5c、5d 和 5e 均可以由 B₅ 的不同键上连接 1 个 Be 杂原子得到,也能被看成是在 4a 的不同键上连接 1 个 B 形成^[15]. 其中,5b 的能量在 B3LYP/6-311+G(d)和 CCSD(T)/6-311+G(d)水平上比 5a 高 10.2 kcal/mol 和 3.3 kcal/mol. 在这些结构中,5a~5d 都含有 1 个五配位硼原子,而多配位 Be 结构不存在,故团簇中多配位 B 原子的存在使结构更稳定. 含有支链的四元环状结构排在后面,并且在前 5 个结构中没有发现存在直线结构,这说明多环结构在能量上更稳定.

B₆Be 团簇:如图 1 所示,B₆Be 的前 4 个异构体为结构相似的带状结构,是由 Be 连在 B₅ 单元^[15]的不同键上形成. 6a(C_s,³A'')是 B₆Be 团簇的基态结构. 在 CCSD(T)/6-311+G(d)水平上,异构体 6b(C_s,¹A')的能量与 6a 很接近,只比 6a 能量高 1.1 kcal/mol. 6c 与 6d 的结构中都含有 1 个五配位的 B,它们的能量比 6a 分别高 2.1 kcal/mol 和 7.4 kcal/mol. 异构体 6e 的结构中含有 1 个 B₆ 多元环和连在环上 Be 支链,它的能量比 6a 高 8.8 kcal/mol. B₆Be 团簇以多元环带状结构存在.

B₇Be 团簇:B₇Be 的最稳定结构为 1 个半轮式的七元环状结构,如图 1,它的中心是 1 个四配位硼原子. 7a 与 B₈ 团簇的平面轮式结构相似,不同的是由于外环掺杂了铍原子使其中心原子的配位数发生改变,所以 7a 可以看成是在 B₈ 团簇外环上由 1 个 Be 替换 1 个 B 得到^[15]. 次稳定结构 7b(C_s,²A')为带状结构,它的能量在 CCSD(T)/6-311+G(d)水平上比 7a 高 20.8 kcal/mol. 7c 和 7e 的结构与 7a 结构类似,不同的是中心 B 原子所形成的配位数以及所连外环原子不同. 其中,7e 为中心六配位硼原子,它的能量在 CCSD(T)/6-311+G(d)水平上比 7a 高 28.4 kcal/mol. 7d 具与 7a 模式相似的 B₇ 结构单元,它们的 Be 原子分别连在不同的 B-B 键上.

从图 1 和表 1 中可以看出,B_nBe 最稳定的结构 1a~7a 显示出非常有趣的生长模式. 其中 1a 为直线型结构,随着 n 的增加,B_nBe(n=2~6)的最低能量结构是平面的多元环结构,而 B₇Be 的最稳定结构为半轮式结构. 更有意思的是,B_nBe(n=1~7)的几何结构与 B_n 团簇的结构类似,具有相同的生长模式,并且 Be 原子更有利于位于 B_n 团簇的表面而不是插入到 B_n 团簇的内部^[15]. 这揭示出将 1 个铍原子掺杂到纯 B_n 团簇中不影响对应的硼团簇的原子重排. 对于 B_nBe 团簇的最低能量结构的电子态,当 n 为偶数时,自旋多重度为 1(B₆Be 为 3);然而当 n 为奇数时,自旋多重度为 2. 平均原子成键能(BE)与 N^{-1/3}(N=n+1)的关系中,2a~7a 的点几乎处在 1 条直线上,这显示出其环状的增长模式,而 1a 为直线结构,所以偏离该直线.

2.2 热力学稳定性和成键特征

团簇的相对稳定性^[16]能够通过平均原子成键能(BE)、成键能增量(IBE)、能量二次差分(Δ²E)和最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)能隙(ΔE)来考察. 对于 B_nBe(n=1~7)团簇,由上面的 4 种

能量可以推断出异构体 4a 与 7a 比相邻团簇具有较高的稳定性. B_nBe ($n=1 \sim 7$) 团簇中最稳定结构的价分子轨道 (VMO) 表明,在这些团簇中存在相似的离域 π 分子轨道、 σ 正切分子轨道和 σ 径向分子轨道. 从而, B_nBe ($n=1 \sim 7$) 团簇的离域 π 分子轨道、 σ 正切分子轨道和 σ 径向分子轨道对最稳定结构稳定性起重要作用.

从异构体 2a、3a、4a 和 5a 的价轨道可以看出,它们都含两个离域 π 电子,符合休克尔 $4n+2$ 规则,所以 2a~5a 具有 π 芳香性. 另外,在 GIAO-B3LYP/6-311+G(d) 水平下计算了平面中心处及中心上方 1 Å 处的核独立化学位移 (NICS) [17]. 发现它们的 NICS 与 NICS 在 zz 方向的分量 (NICS_{zz}) 值均为负值,这也进一步说明 2a~5a 具有 π -芳香性. 4a 除了具有 π -芳香性外,它的离域 σ 轨道上的两个离域 σ 电子使得 4a 具有 σ -芳香性. 所以 4a 为 σ -和 π -双芳香性.

为了进一步分析闭壳层 4a 的双芳香性,我们进行了电子定域函数 (ELF) [18] 和自适应自然密度分割 (ADNDP) [18]. 总的 ELF 包括 ELF _{σ} 和 ELF _{π} 部分. 计算得到,4a 的 ELF _{σ} 、ELF _{π} 和 ELF_{平均} 分别为 0.74、0.99 和 0.865. 因此 4a 具有 σ -和 π -双芳香性. 我们对 4a 的 ADNDP 分析表明,4a 的所有价电子可以分为 5 个 2c-2e σ 键 (3 个 B-B 键和 2 个 B-Be 键)、1 个 5c-2e σ 键和 1 个 5c-2e π 键. 因此,在 ADNDP 分析的基础上,不难发现 4a 具有 2 个离域 σ 电子和两个离域 π 电子,符合 $4n+2$ 规则,这与价分子轨道的分析相符. 综上所述,通过价轨道、NICS、ELF 和 ADNDP 分析证明 4a 具有 σ -和 π -双芳香性.

2.3 异构化与动力学稳定性

如图 2 所示,在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上得到了 B_4Be 单重态异构体的 10 个过渡态的结构. 过渡态的结构在此不做讨论. 通常,一个异构体的稳定性是由最小能垒决定的. 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上 B_4Be 团簇单重态的势能面 (见图 3) 中异构体 4a 和 4g 的最小异构化能垒分别为 29.3 kcal/mol (4a→4c) 和 18.5 kcal/mol (4g→4a),所以 4a 和 4g 具有动力学稳定性. 而 4c、4h、4i、4l、4n 和 4q 在动力学上是不稳定的,因为它们的异构化能分别为 6.0 (4c→4a)、4.1 (4h→4i)、3.7 (4i→4a)、8.8 (4l→4a)、1.0 (4n→4h) 和 1.8 (4q→4a) kcal/mol. 能量最低结构 4a 由于具有较高的转化能垒,使其既具有热力学稳定性,也具有动力学稳定性. 所以,4a 有望在今后实验中检测到. 单环结构 4a 与直线型的结构 4q 可以通过 TS4a/4q 相互转换. 但是由 4a 转变为 4q 要比由 4q 异构化为 4a 困难得多,因为它需要克服更多的能量. 4n 和 4h 之间找到两个过渡态,而异构体 4m 在计算中没有找到相应的过渡态.

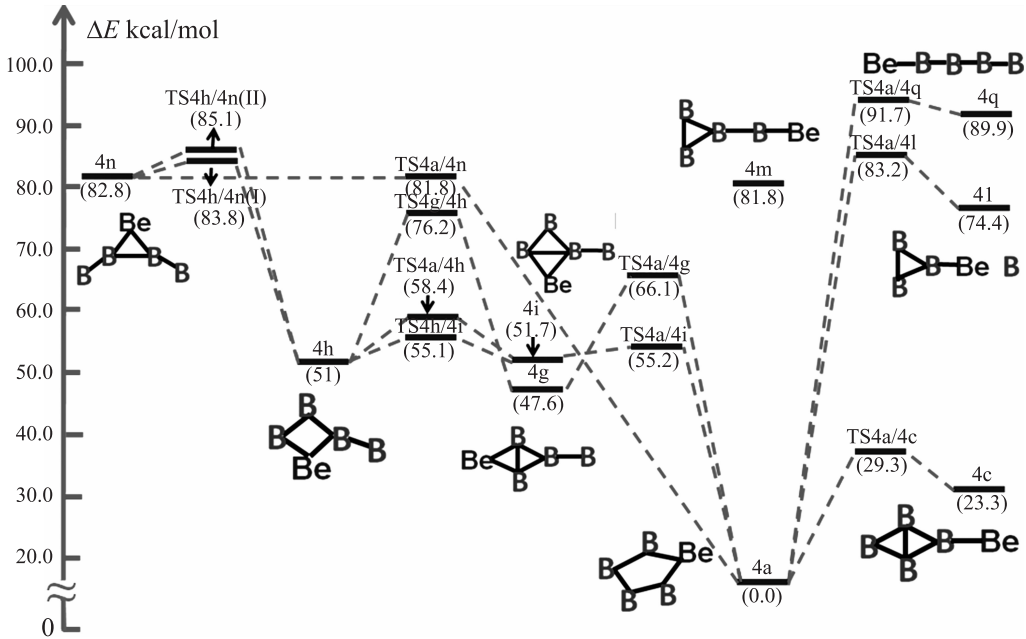


图 3 在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上单重态 B_4Be 的势能面图

Fig. 3 Schematic potential-energy surface of singlet B_4Be at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) level

3 结论

对 B_nBe ($n=1\sim7$) 团簇的平面构型、稳定性、生长模式以及最低能量结构 4a 的势能面在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 的水平下进行了系统的研究. 目前工作的主要结论总结如下: (i) 通过计算得到了 B_nBe ($n=1\sim7$) 的最低能量结构. 成键能、成键能增量、能量二次差分分析显示 4a 和 7a 的稳定性要比相邻的团簇更稳定. 极化率证明 4a 具有特殊的稳定性; (ii) B_nBe ($n=1\sim7$) 团簇的最低能量结构 (1a~7a) 显示出由直线到环状结构的生长模式, 并且铍原子更利于位于 B_n 团簇的表面而不是位于其结构的内部; (iii) 价分子轨道分析显示出离域 π -分子轨道、 σ -径向分子轨道和 σ -正切分子轨道 B_nN ($n=1\sim7$) 的稳定性上起到重要的作用.

[参考文献]

- [1] Raghavachari K, Rohlfing C M. Structures of Si_{10} . Are there conventionally bonded low-energy isomers? [J]. Chem Phys Lett, 1992, 198(5): 521-525.
- [2] Zhu X L, Zeng X C. Structures and stabilities of small silicon clusters: ab initio molecular-orbital calculations of Si_7-Si_{11} [J]. J Chem Phys, 2003, 118(8): 3 558-3 570.
- [3] Sands D E, Cline C F, Zalkin A, et al. The beryllium-boron system [J]. Acta Cryst, 1961, 14(3): 309-310.
- [4] Imanishi N, Furuya T, Fujiwara I, et al. Chemical-bond dependence of Coulomb capture of pions in beryllium borides [J]. Physical Review A, 1985, 32(5): 2 584-2 588.
- [5] Boldyrev A I, Gonzales N, Simons J. Periodicity and peculiarity in 120 first- and second-row diatomic molecules [J]. J Chem Phys, 1994, 98(6): 9 931-9 942.
- [6] Güner O F, Lammertsma K. Structural and electronic properties of the tetraatomic B_2Be_2 cluster [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(2): 508-516.
- [7] Niu J, Rao B K, Jena P. Atomic and electronic structures of neutral and charged boron and boron-rich clusters [J]. J Chem Phys, 1997, 107(1): 132-140.
- [8] Li Q S, Jin Q. Theoretical study on the aromaticity of the pyramidal MB_6 ($M=Be, Mg, Ca$, and Sr) clusters [J]. J Phys Chem A, 2003, 107(39): 7 869-7 873.
- [9] Li Q S, Jin Q. Aromaticity of planar B_5^- anion in the MB_5 ($M=Li, Na, K, Rb$, and Cs) and MB_5^+ ($M=Be, Mg, Ca$, and Sr) clusters [J]. J Phys Chem A, 2004, 108(5): 855-860.
- [10] Feng P Z, Fa G M, Shu L Q. MB_8^{2-} ($M=Be, Mg, Ca, Sr$, and Ba): planar octacoordinate alkaline earth metal atoms enclosed by boron rings [J]. Sci China Chem, 2010, 53(8): 1 737-1 745.
- [11] Benhelal O, Laksari S, Chahed A, et al. Full-potential study of structural and electronic properties of MB_2 -type metal diborides ($M=Be, Mg$ and Ca) [J]. Computational Materials Science, 2011, 50(6): 1 889-1 893.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02 [M]. Wallingford: Gaussian Inc, 2009.
- [13] 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(2): 785-789.
- [14] Pople J A, Head-Gordon M, Raghavachari K. Quadratic configuration interaction: a general technique for determining electron correlation energies [J]. J Chem Phys, 1987, 87(10): 5 968-5 975.
- [15] 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(28): 6 539-6 551.
- [16] Raghavachari K, Binkley J S. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters [J]. J Chem Phys, 1987, 87(4): 2 191-2 197.
- [17] Schleyer P v R, Jiao H J, Hommes N J R v E, et al. An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: refined evidence from magnetic properties [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(1): 12 669-12 670.
- [18] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. J Comput Chem, 2012, 33(5): 580-592.

[责任编辑: 顾晓天]