

平面 B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 团簇的结构和稳定性的理论研究

王小亮, 杨广丽, 崔文文, 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] 利用 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 方法对平面 B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 的结构、稳定性及势能面进行了研究. 通过计算获得了 B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 团簇的最稳定结构. 平均原子成键能 (BE)、成键能增量 (IBE) 和能量二次差分 (Δ^2E) 的变化图揭示了 B_4Be_3 具有较高的稳定性. 结果表明, B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 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. 价轨道、ADNDP、ELF 和 NICS 分析证明了 B_2Be_3 的第 3 个异构体具有 σ -和 π -双芳香性.

[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(2014)03-0078-06

A Theoretical Study on Structure and Stability of Planar B_nBe_3 ($n=1-6$)

Wang Xiaoliang, Yang Guangli, Cui Wenwen, 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 geometrical structures and stabilities of possible isomers for planar B_nBe_3 ($n=1-6$) clusters were investigated at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) level. The lowest-energy structures for B_nBe_3 ($n=1-6$) are located. The evolution of the binding energy per atom, incremental binding energy, and second order difference of total energy with the boron atom number of B_nBe_3 reveals that the lowest-energy isomer of B_4Be_3 is highly stable. The results demonstrate that the stability of lowest-energy isomers of B_nBe_3 ($n=1-6$) is attributed to the delocalized π , σ -radial, and σ -tangential molecular orbitals (MOs) interactions. Based on the analyses of valence molecular orbital, adaptive natural density partitioning (AdNDP), the electron localization function (ELF) and nucleus independent chemical shifts (NICSs), the third low-lying isomer of B_2Be_3 exhibits σ - and π -double aromaticity.

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

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成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的原子数目而变化,正是由于其独特的物理化学性质,团簇的研究引起了物理、化学和材料等领域的广泛兴趣^[1,2]. 在实验上,1961 年 Sands^[3] 等人对得到的晶体利用粉末衍射方法得到了组成为 Be_2B 、 B_2Be 和 BeB_6 的化合物. Münster^[4] 等人发现 BeB_3 的晶胞是 $P6/mmm$ 对称. 随后, Chan 和 Fronczek 合成了 $Be_{1.09}B_3$, 并研究了 $Be_{1.09}B_3$ 的结构和超导性^[5].

近些年,关于非金属中掺杂金属的团簇理论研究越来越多. 例如, AlB_n ($n=1 \sim 14$)^[6] 团簇的生长模式通过计算解离能、二次差分能、最高占据轨道和最低空轨道的能级差等体现出来. 通过对 FeB_n ($n=1 \sim 10$) 团簇平均键能计算表明^[7], 纯硼团簇(除了 $n=4,7$) 掺杂 Fe 原子增强了团簇的稳定性. 运用从头算自洽场理论和密度泛函理论对 MB_5 ($M=Li, Na, K, Rb$ 和 Cs) 和 MB_5^+ ($M=Be, Mg, Ca$ 和 Sr) 团簇^[8] 的基态结构、电子结构以及振动频率进行了探究. 通过分子轨道和 NICS 的分析, 团簇中的 B_5 部分具有 π -芳香性伴随着两个离域的 π

收稿日期: 2014-02-19.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (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

电子,并且保持着 MB_5 ($M=Li, Na, K, Rb$ 和 Cs) 和 MB_5^+ ($M=Be, Mg, Ca$ 和 Sr) 团簇结构和电子完整性. $Li^{[9]}$ 等人对 MB_6 ($M=Be, Mg, Ca$ 和 Sr) 团簇进行计算,结果发现 BeB_6 和 MgB_6 团簇的结构为 C_{6v} 对称性的金字塔结构,然而 CaB_6 (C_1) 和 SrB_6 (C_s) 团簇的结构为准锥体结构. 尽管铍硼团簇的研究已经有大量的报道,但对于系统的铍硼团簇的动力学稳定性研究较少,而这些研究对于将来的实验研究很有帮助. 本文中,我们首次系统地研究了 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇能量较低的平面异构体的结构、稳定性和势能面(PES).

1 计算方法

不同自旋多重度的 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇 (B_2Be_3 、 B_4Be_3 和 B_6Be_3 的单重态和三重态, BBe_3 、 B_3Be_3 和 B_5Be_3 的二重态和四重态) 所有可能的初始平面结构是在 $B3LYP^{[10]}/6-311+G(d)$ 水平上优化的. 为了检验优化得到的结构是否是稳定的结构(无虚频),其振动频率在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 水平上进行了计算,为了得到 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇的势能面(PES),异构体的过渡态也在相同的水平下进行计算. 并且,在 $CCSD(T)/6-311+G(d)^{[10]}$ 水平上进行了异构体与过渡态的能量校正. 更进一步地,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)的计算在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 水平上实现. 所有的计算由 Gaussian09^[11] 软件完成.

2 结果讨论

B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇异构体能量较低的结构图和 B_3Be_3 过渡态的结构图显示在图 1 和 2 中,为了简便起见,英文字母顺序代表所含硼原子数,阿拉伯数字顺序表示在 $CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d)$ 水平上异构体能量由低到高的次序. B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 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_3 ($n=1\sim6$) 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 (kcal/mol) of lower-energy isomers for B_nBe_3 ($n=1\sim6$) at different levels of theory

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}
a1	0.0	0.0	c5	20.6	21.2	d7	26.5	25.9	e9	24.9	24.6
b1	0.0	0.0	c6	36.6	36.2	d8	19.8	26.8	e10	26.7	25.6
b2	5.2	6.4	c7	37.9	38.2	d9	33.7	29.6	f1	0.0	0.0
b3	7.6	10.3	c8	35.2	44.3	d10	22.2	30.9	f2	15.6	19.1
b4	12.1	11.9	c9	36.9	45.5	e1	0.0	0.0	f3	13.8	19.7
b5	20.7	21.6	c10	50.2	47.1	e2	9.8	8.5	f4	20.6	23.3
b6	50.6	42.3	d1	0.0	0.0	e3	10.6	14.3	f5	26.4	24.6
b7	63.8	65.4	d2	4.6	3.5	e4	19.8	16.4	f6	23.6	25.8
c1	0.0	0.0	d3	6.8	5.0	e5	15.6	17.4	f7	24.7	26.5
c2	5.2	1.4	d4	19.6	24.0	e6	17.4	18.8	f8	30.6	26.9
c3	10.6	9.2	d5	20.6	25.0	e7	26.4	20.2	f9	23.4	27.2
c4	17.3	18.0	d6	18.6	25.3	e8	23.1	24.1	f10	35.9	27.6

^I 在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 水平上零点能校正后的相对能量; ^{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

BBe_3 团簇:如图 1 所示: BBe_3 团簇只有 1 个结构即 a1 ($C_{2v}, ^4A'$), 其中 B 原子连着 3 个 Be 原子,而 Be 原子之间不相连, B—Be 键长分别 1.774 Å 和 1.883 Å.

B_2Be_3 团簇: B_2Be_3 团簇中能量较低的 5 个异构体显示在图 1 中,异构体 b1 ($C_s, ^3A'$) 是 B_2Be_3 团簇相对能量最小的结构, b1, b2, 和 b3 结构具有相似性, 可以看成两个 Be 原子分别连接在 $B_2Be^{[12]}$ 团簇的两个 B 原子上, 只是支链中 B—Be—B 的夹角不一样, b2 ($C_{2v}, ^3B_2$) 和 b3 ($C_{2v}, ^1A_1$) 支链具有对称性, 并且在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平下的能量分别比 b1 ($C_s, ^3A'$) 高 6.4 kcal·mol⁻¹ 和 10.3 kcal·mol⁻¹. b4 可以看成两个 Be 原子取代了 $B_4^{[13]}$ 团簇中对位上两个 B 原子, 并且第 3 个 Be 原子连接 B 原子上. 异构体 b5 ($C_s, ^1A'$) 与 b1 ($C_s, ^3A'$) 的构型区别为三角形中 B—Be 键是否相连.

B_3Be_3 团簇:能量较低的前 5 个异构体(c1 ~ c5) 如图 1 所示: B_3Be_3 团簇的最低能量结构 c1 ($C_s, ^2A'$) 是由 3 个三元环组成, 并且 1 个 Be 原子连接在 B 原子上. 异构体 c2 ($C_{2v}, ^2B_2$) 结构由 3 个 B—Be—B 环和 1 个 B—B—B 环组成, 其能量比 c1 在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 和 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平下分别高 5.2

$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. $c3(C_s, ^2A')$ 和 $c1$ 的区别在支链的 B 原子连在不同位置的 B 原子上. 异构体 $c4$ 是由 3 个 Be 原子分别连着 $B_3^{[13]}$ 团簇的两个 B 原子, 形成 3 个支链. 异构体 $c5(C_s, ^2A')$ 结构都是由环状结构和支链组成的.

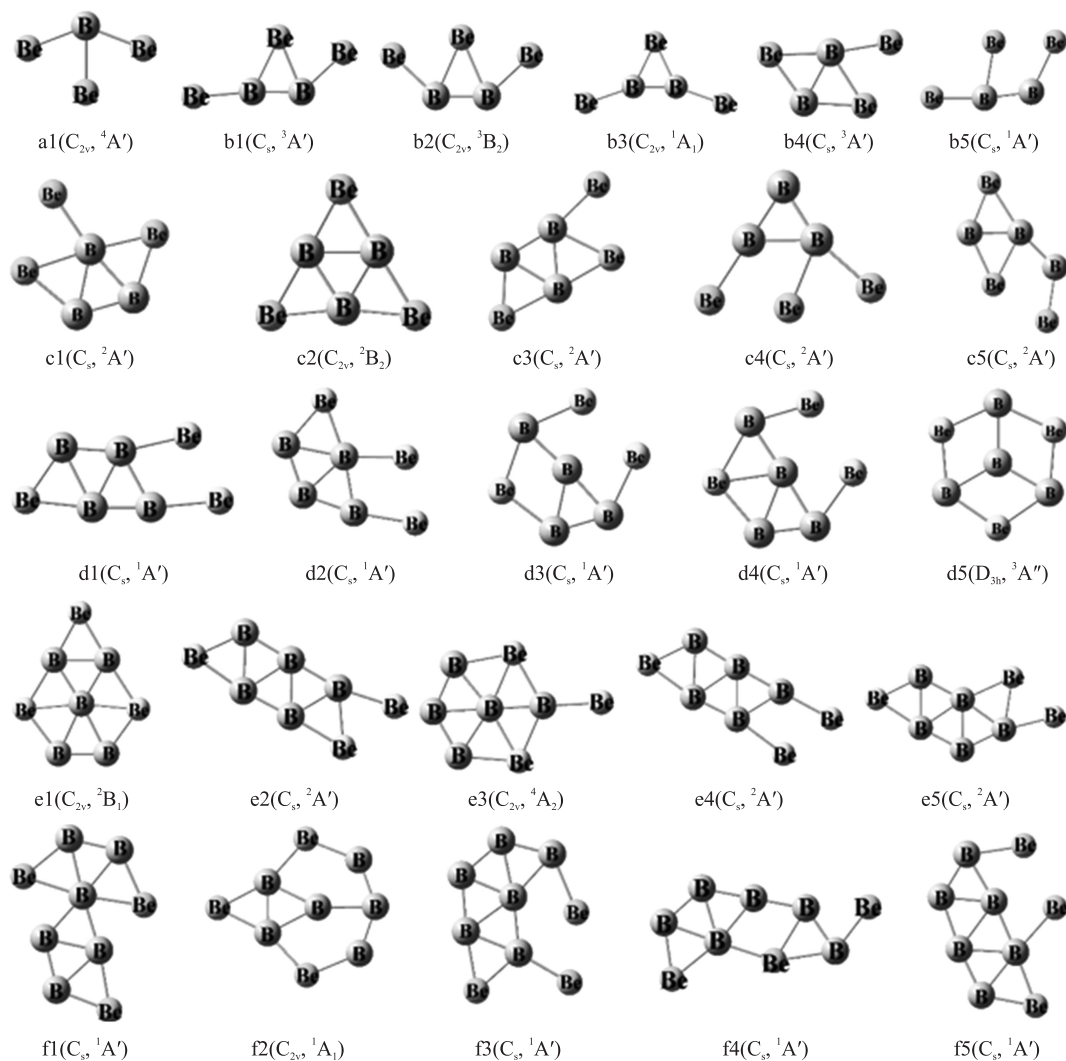


图 1 平面 $B_n Be_3 (n=1\sim 6)$ 图簇的较低能量结构图. 括号中分别为异构体的点群和电子态

Fig. 1 Geometries of lower-energy isomers for planar $B_n Be_3 (n=1\sim 6)$. Point groups and electronic states are represented in parenthesis

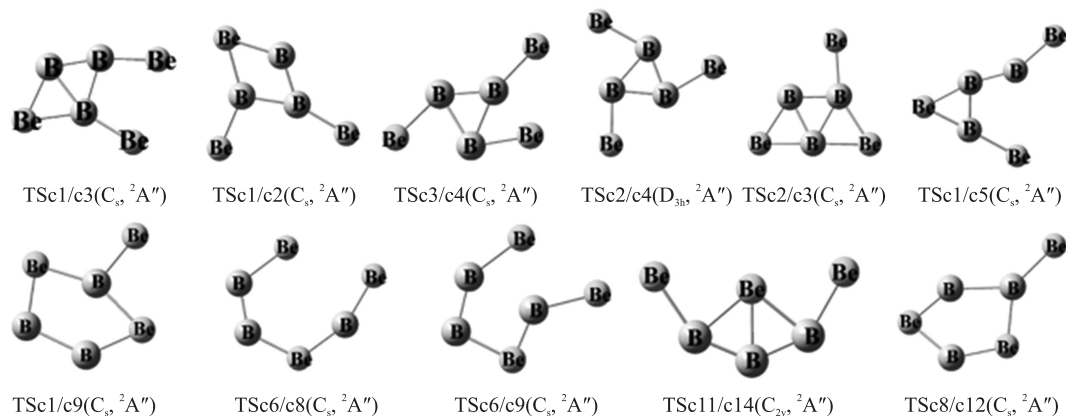


图 2 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平下二单重态 $B_3 Be_3$ 的过渡态优化后的结构

Fig. 2 Optimized structures of transition states for doublet state of $B_3 Be_3$ at the B3LYP/6-311+G(d) level

B_4Be_3 团簇:图 1 显示 B_4Be_3 团簇的前 5 个 ($d1\sim d5$) 能量较低的异构体, B_4Be_3 团簇的最稳定结构 $d1(C_s, ^1A')$ 是由 1 个五元环和两个 Be 原子分别连接在两个相邻 B 原子上组成的. 异构体 $d2$ 的结构类似于 $d1$, 不同点在于作为支链的 Be 原子连接五元环的 B 原子的位置. $d3(C_s, ^1A')$ 的能量比 $d1(C_s, ^1A')$ 在 B3LYP/6-311+G(d) 和 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平下高 6.8 kcal·mol⁻¹ 和 5.0 kcal·mol⁻¹, 其结构由五元环和两个 Be 原子支链组成. $d4(C_s, ^1A')$ 和 $d3(C_s, ^1A')$ 结构的区别在于五元环内部 B—Be 键是否断裂. 异构体 $d5$ 是由 3 个 B—B—Be 菱形组成, 其结构具有 D_{3h} 对称性, B 原子在中心位置, 剩下的 3 个 Be 原子和两个 B 原子间隔组合形成 1 个六元环结构.

B_5Be_3 团簇: B_5Be_3 的最稳定结构由 7 个三角形组成, 如图 1 所示: 中心的 B 原子形成六配位, $e1$ 与 B_7 团簇的平面轮式结构具有相似性, 不同的是两个 Be 原子取代了 B_7 团簇对位上的两个 B 原子, 第三个 Be 原子连接两个相邻的 B 原子, 形成 1 个三角形. 次稳定结构 $e2(C_s, ^2A')$ 中 Be 与 Be 之间不成键, 其由 1 个带状结构和 1 个 Be 原子支链组成. 异构体 $e3(C_{2v}, ^4A_2)$ 类似于挂钟结构, 它的能量在 B3LYP/6-311+G(d) 和 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平下比基态 $e1(C_{2v}, ^2B_1)$ 高 10.6 kcal·mol⁻¹ 和 14.3 kcal·mol⁻¹. $e4$ 结构与 $e2$ 类似, 不同点在于带状结构中 B—Be 键是否断裂. $e5(C_s, ^2A')$ 由 5 个三元环和 1 个 Be 原子支链组成, 其能量分别比 $e1$ 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上高 17.4 kcal·mol⁻¹.

B_6Be_3 团簇:对于 B_6Be_3 团簇, 在图 1 中显示了前 5 个能量较低的异构体 ($f1\sim f5$). 异构体 $f1(C_s, ^1A')$ 是 B_6Be_3 团簇中最稳定的结构, 其结构可以看成两个五元环通过中心六配位 B 原子连接而成. 对称性 C_{2v} 的 $f2$ 中心硼原子为三配位, 其能量在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平下比 $f1$ 高 19.1 kcal·mol⁻¹. $f3(C_s, ^1A')$ 和 $f5(C_s, ^1A')$ 都是由带状结构和两个 Be 支链组成, 并且 $f3$ 和 $f5$ 结构中都存在五配位的 B 原子. 而 $f4$ 结构则是由带状结构和 1 个 Be 支链组成, 带状结构由 4 个三元环和 1 个四元环组成, 在 B3LYP/6-311+G(d) 和 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平下比基态结构 $f1$ 高 20.6 和 23.3 kcal·mol⁻¹.

由图 1 中可以看出, B_nBe_3 最稳定的结构 $a1\sim f1$ 并未呈现一定的轨道增长模式, 可能由于 Be 原子数目为 3, Be 原子之间没有成键, 所以当硼原子数目较少时, $a1\sim d1$ 呈现出链状结构, 而当硼原子数目较多时, $e1$ 和 $f1$ 为环状结构.

2.2 热力学稳定性和芳香性

团簇的相对稳定性^[14]能够通过平均原子成键能 (BE), 成键能增量 (IBE) 和能量二次差分 (Δ^2E) 表现出来. B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇的平均原子成键能 (BE) 与硼原子数 n_B 的关系, 可以得出 $d1$ 具有较大的成键能增量, 这说明 $d1$ 具有更高的稳定性. 成键能增量 (IBE) 和硼原子数 n_B 关系, 在 $n=4$ 时, 成键能增量 (IBE) 为局部最大值, 这就意味着 B_4Be_3 比相邻的团簇稳定性更高; 能量二次差分 $\Delta^2E(n)$ 对硼原子数 n_B 的关系表明, 在 $n=4$ 时, 能量二次差分有相对较大的数值. 综上所述, B_4Be_3 是最稳定的团簇.

通过分子轨道的分析, 我们发现具有离域的 π 分子轨道 ($a1$ 的 MO8, $b1$ 的 MO10, $b3$ 的 MO10, $c1$ 的 MO11, $d1$ 的 MO13, $d2$ 的 MO13, $d3$ 的 MO13, $e1$ 的 MO19 和 MO14, $f1$ 的 MO21 和 MO15, $f2$ 的 MO21 和 MO16), σ -径向分子轨道 ($a1$ 的 MO9), σ -正切分子轨道 ($a1$ 的 MO6, $b3$ 的 MO7, $e1$ 的 MO11, $f2$ 的 MO20 和 MO12). 值得注意: 离域 π 、 σ -径向和 σ -正切分子轨道对 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 结构的稳定性起重要作用.

对于 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 团簇中最稳定结构和能量较低单重态结构, $a1$ 、 $b1$ 、 $b3$ 、 $c1$ 、 $d1$ 、 $d2$ 和 $d3$ 具有两个离域 π 电子 ($a1$ 的 MO8, $b1$ 的 MO10, $b3$ 的 MO10, $c1$ 的 MO11, $d1$ 的 MO13, $d2$ 的 MO13, $d3$ 的 MO13), 符合休克尔 ($4n+2$) 规则, 所以它们具有 π 芳香性. $e1$ 、 $f1$ 和 $f2$ 具有 4 个离域 π 电子 ($e1$ 的 MO19 和 MO14, $f1$ 的 MO21 和 MO15, $f2$ 的 MO21 和 MO16) 符合休克尔 $4n$ 规则, 所以它们具有反 π 芳香性. $b3$ 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 $b3$ 具有 σ -芳香性. 所以 $b3$ 为 σ -和 π -双芳香性. 为了进一步的探索 $b3$ 的芳香性, 我们采用了适应自然密度分割 (AdNDP)^[15] 用来分析多中心键, 对于 $b3$, 包含 2 个 $2c-2e$ σ 键、2 个 $3c-2e$ σ 键、1 个 $3c-2e$ π 键和 1 个 $4c-2e$ σ 键. 因此, 基于 AdNDP 的分析, 异构体 $b3$ 存在 6 个 σ 离域电子和两个 π 离域电子, 满足 Hückel's ($4n+2$) 电子规则, 说明 $b3$ 具有 σ -和 π -双芳香性. 另外, 也进行了 ELF^[16] 的分析来检验团簇的芳香性. 通常上, 总的 ELF 被分为 σ (ELF $_{\sigma}$) 和 π (ELF $_{\pi}$) 贡献, 计算得到, $b3$ 的 ELF $_{\sigma}$ 、ELF $_{\pi}$ 和 ELF $_{\text{平均}}$ 分别为 0.99、0.80 和 0.895. 基于 ELF 的判断, 此 $b3$ 具有 σ -和 π -双芳香性, 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 b3 的 NICS 与 NICS 在 zz 方向的分量(NICS_{zz})值为负值,这也进一步说明:b3 具有 σ -和 π -双芳香.综上所述,通过价轨道、NICS、ELF 和 ADNDP 分析证明 b3 具有 σ -和 π -双芳香性.

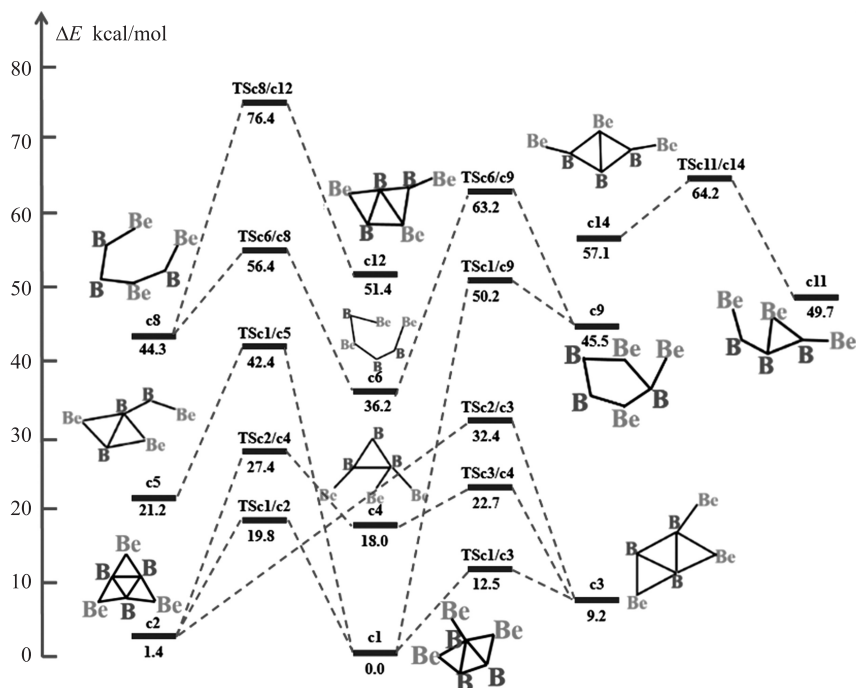


图 3 在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上单重态 B_3Be_3 的势能面图

Fig. 3 Schematic potential-energy surface of doublet B_3Be_3 at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d)

2.3 异构化与动力学稳定性

二重态 B_3Be_3 团簇的异构化过程显示在图 3 中,从图中可以很清楚地发现,异构体 c1 (12.5 kcal/mol, $c1 \rightarrow c3$)、c2 (26.0 kcal/mol, $c2 \rightarrow c4$)、c5 (31.2 kcal/mol, $c5 \rightarrow c1$)、c6 (20.2 kcal/mol, $c6 \rightarrow c8$)、c8 (12.1 kcal/mol, $c8 \rightarrow c6$) 和 c11 (14.5 kcal/mol, $c11 \rightarrow c14$) 势垒都高于 10 kcal/mol,这些显示出它们在动力学上是稳定的.而对于异构体 c3、c4、c9 和 c14,由于它们的异构化能分别是 c3 (3.3 kcal/mol, $c3 \rightarrow c1$)、c4 (4.7 kcal/mol, $c4 \rightarrow c3$)、c9 (4.7 kcal/mol, $c9 \rightarrow c1$) 和 c14 (7.1 kcal/mol, $c14 \rightarrow c11$),证明它们是动力学不稳定的.六元环状结构 c2 由 3 种路径转变为 c3,分别第一种路径是 c2 先转变成 c1,再转变成 c3;第二种路径是 c2 先转变 c4,再转变成 c3;第 3 种路径是 c2 直接转变成 c3. c2 转变成 TSc1/c2 通过两个 B—Be 键的断裂.而 c1 通过 TSc1/c3 转变成 c3,需要将 1 个 B—Be 键断裂,再连接另 1 个 B—Be 键. c2 转变成 c4 的过程中,需要将 3 个 B—Be 键断裂,而 c4 转变成 c3 的过程中,需要将两个 B—Be 键连接,形成 1 个五元环和 1 个支链结构. c2 转变成 TSc2/c3 只需断裂 1 个 B—Be 键,并且 TSc2/c3 与 c3 的结构具有相似性,只是改变了 BeBBe 的夹角. c5 只需要 21.2 kcal/mol 的能量通过 B—Be 键的断裂转变成 TSc1/c5,而 c1 需要 42.4 kcal/mol 的能量通过 B—B 键和 B—Be 的断裂才能转变成 TSc1/c5. 五元环带支链结构 c9 通过 TSc9/c1 克服 4.7 kcal/mol 的能垒很容易异构化为五元多环带支链结构 c1. 然而, c1 需要 50.2 kcal/mol,从而很难转化到 c9,这有可能是由于 c9 和 TSc1/c9 的结构很类似而造成的. c8 通过 TSc6/c8 异构化成 c6,在此异构化过程中,原子的排列没有发生改变,只有它们的结构发生了扭曲,因此相应的势垒较小.而 c12 转变成 TSc8/c12 则是通过环内部 B—Be 和 B—B 键的断裂. c9 和 c14 分别异构化为 c6 和 c11 都需要将 B—Be 断裂.

3 结论

B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 团簇的平面结构、稳定性、生长模式在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 的水平下进行了系统的研究.通过计算得到了 B_nBe_3 ($n=1 \sim 6$) 的最低能量结构.当硼原子数目较少时,

a1 ~ d1 呈现出链状结构,而当硼原子数目较多时,e1 和 f1 为环状结构.成键能、成键能增量、能量二次差分的分析显示, B_4Be_3 的稳定性要比相邻的团簇更稳定.价分子轨道分析结构表明,离域 π -分子轨道、 σ -径向分子轨道和 σ -正切分子轨道对 B_nBe_3 ($n=1\sim6$) 的稳定性起到重要的作用.价轨道、ADNDP、ELF 和 NICS 分析证明 b3 具有 σ -和 π -双芳香性.

[参考文献]

- [1] 王广厚. 团簇物理的新进展[J]. 物理学进展,1994,14(2):121-172.
- [2] Das S, Pal S. Understanding the site selectivity in small-sized neutral and charged Al_n ($4 \leq n \leq 7$) clusters using density functional theory based reactivity descriptors: a validation study on water molecule adsorption[J]. J Phys Chem A, 2013, 117(36):8 691-8 702.
- [3] Sands D E, Cline C F, Zalkin A, et al. The beryllium-boron system[J]. Acta Cryst, 1961, 14(3):309-310.
- [4] Mattes R, Tebbe K F, Neidhard, et al. Die kristallstruktur von BeB_3 [J]. Z Anorg Allg Chem, 1975, 413(1):1-9.
- [5] Chan J Y, Fronczek F R, Young D P, et al. Synthesis, structure, and superconductivity in $Be_{1.09}B_3$ [J]. J Solid State Chem, 2002, 163(2):385-389.
- [6] Büyükkata M, Güvenc Z B. Density functional study of AlB_n clusters for $n=1-14$ [J]. J Alloy Compd, 2011, 509(11):4 214-4 234.
- [7] Yang Z, Xiong S J. Structures and electronic properties of small FeB_n ($n=1-10$) clusters[J]. J Chem Phys, 2008, 128(18):1-8.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 02[M]. Wallingford: Gaussian Inc, 2009.
- [12] 崔文文, 王成, 王小亮. 平面 B_nBe ($n=1\sim7$) 团簇的结构和稳定性理论研究[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2013, 36(3):61-66.
- [13] Atiş M, Özdoğan C, Güvenc Z B. Structure and energetic of B_n ($n=2-12$) clusters: electronic structure calculations[J]. Nt J Quantum Chem, 2006, 173(3):729-744.
- [14] Raghavachari K, Binkley J S. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters[J]. J Chem Phys, 1987, 87(4):2 191-2 197.
- [15] Zubarev D Y, Boldyrev A I. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning[J]. Phys Chem, 2008, 10:5 207-5 217.
- [16] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. J Comput Chem, 2012, 33(5):580-592.
- [17] Schleyer P R, Jiao H J, Hommes N J R 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.

[责任编辑: 顾晓天]