

平面 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的结构 和稳定性的理论研究

岳瑞英, 杨广丽, 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] 利用密度泛函理论(DFT)对平面 B_nCP ($n=1-6$) 的几何结构、相对能量、稳定性以及势能面进行了计算和分析. 得到了 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的最稳定结构. 除了 BCP 团簇是直线型结构, 其余的 B_nCP 团簇为相应的 n 元环状结构. 通过分析平均原子成键能(BE)、能量二次差分(Δ^2E)和成键能增量(IBE)与 B 原子数的关系后发现, BCP、 B_3CP 和 B_5CP 团簇具有较高的稳定性. 此外, B_nCP ($n=1-6$) 团簇的稳定性与离域的 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 和 ELF 分析揭示了 B_5CP 具有 σ -芳香性和 π -反芳香性.

[关键词] 硼碳磷团簇, 几何结构, 稳定性, 密度泛函

[中图分类号] 0613.71 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2016)04-0126-06

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

Yue Ruiying, Yang Guangli, 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 geometric structures, relative energy, stabilities, and potential energy surfaces of B_nCP ($n=1-6$) are calculated and analyzed based on density functional theory (DFT). The most stable structures of B_nCP ($n=1-6$) clusters are obtained. BCP cluster has linear structure, and B_nCP ($n=2-6$) clusters possess the n -membered ring structure. In terms of the analysis of the average atomic bonding energy (BE), second order difference of total energy (Δ^2E), and incremental of binding energy (IBE), it is found that the ground states of BCP, B_3CP and B_5CP have higher stability. Besides, The stability of the ground states of B_nCP ($n=1-6$) clusters is related to π -delocalization molecular orbital, σ -tangent molecular orbital and the σ -radial molecular orbital interactions. The valence molecular orbital (MOs), adaptive natural density partitioning (AdNDP), the electron localization function (ELF) reveal that B_5CP has σ -aromaticity and π -antiaromaticity.

Key words: Boron-carbon-phosphorus clusters, geometry structure, stability, DFT

B 是第 IIIA 的类金属元素, 具有类似于 C 和 Si 元素的高电负性和高电离能的性质; B 原子具有 sp^2 杂化能够连接 3 个及以上的 B 或其他原子. 硼团簇及其化合物在超导电性、航空航天工业^[1]、超硬度材料^[2]和储氢^[3]等方面都有重要的用途.

纯硼团簇和掺杂原子的硼团簇具有独特的物理和化学性质, 关于硼团簇的研究引起了人们广泛的兴趣. ATIS^[4] 等人利用密度泛函 (DFT) 方法对 B_n ($n=2-12$) 团簇的几何结构、总能量、键能、振动频率等进行了分析, 结果发现: $n=2, 4, 8$ 和 10 时团簇比较稳定, 在一般情况下, 3D 结构的频率范围较小. Drummond^[5] 等人对硼和氧化硼团簇进行了结构计算及分析发现, O 原子倾向于占据桥接位置. Wang^[6] 等结合理论计算和光电子能谱对含有 5 个原子的硼碳混合团簇进行了探究, 发现了 $C_xB_{5-x}^-$ ($x=1-5$) 团簇从线性到平面的结构转化与 C 原子数的关系, 对于富硼团簇 CB_4^- 和 $C_2B_3^-$ 的最稳定结构是平面结构, 而 $C_3B_2^-$ 和 C_4B^- 是

收稿日期: 2015-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (20706029、20876073、91434109).

通讯联系人: 朱小蕾, 博士, 教授, 研究方向: 分子模拟的研究工作. E-mail: xlzhu@njtech.edu.cn

线性结构. Curotto 等人对 B_nP_m 团簇 ($n=1-4, m=1-4, n+m \leq 5$) 几何特征与生长模式进行了理论研究, 小的 B/P 团簇主要是非线性的二维结构, 可以依据 B 原子对 B-B 和 B-P 键的亲电进攻来解释其生长模式, 对来自分子静电势的原子电荷在亲电或亲核进攻方面了解生长模式是有用的^[7]. Joo 等人对 BCP 团簇的结构和势能面进行了探究, 发现单重态的线性 BCP ($S1, {}^1\Sigma^+$) 是最低能量异构体^[8].

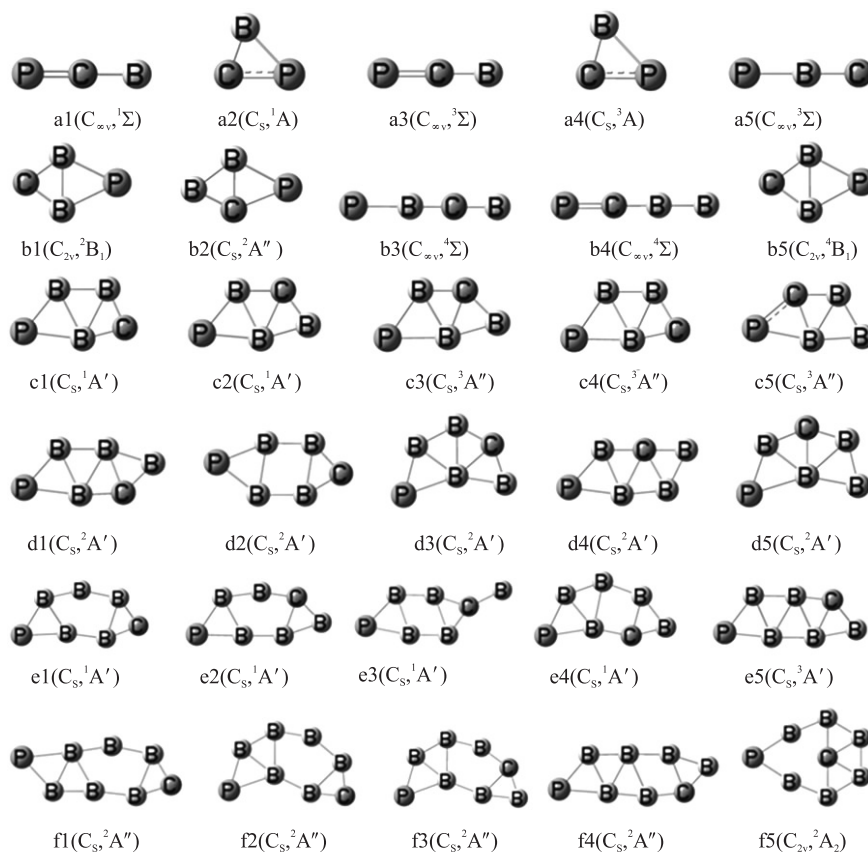
如前所述, 对于硼团簇掺杂 1 个原子的研究已经有很多报道, 但对于在硼团簇上掺杂两个杂原子的系统研究还较少, 该研究非常重要且极具挑战性. 这些研究可以为将来的实验研究提供基础数据.

1 计算方法

本文的所有计算工作都是在 Gaussian 09^[9] 软件包上完成的. 两种不同自旋多重度的 B_nCP ($n=1-6$) 团簇所有可能的初始平面结构在 B3LYP/6-311+G(d)^[10] 水平上进行优化, 为了验证优化后的结构是否是稳定的结构(无虚频), 其振动频率也在相同的水平上进行了计算. 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上, 对能量较低的异构体进行了能量矫正. 为了得到 B_nCP 团簇的势能面图, 过渡态在 B3LYP/6-311+G(d) 和 CCSD(T)^[11]/6-311+G(d) 水平上进行计算. 用内禀反应坐标(IRC)^[12] 来确定每个过渡态是否有相关联的异构体.

2 结果讨论

图 1 列出了 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的较低能量异构体的结构, 图 2 和图 3 分别给出了 B_3CP 团簇的过渡态的结构和势能面图. B_nCP ($n=1-6$) 的较低能量异构体在不同水平下的相对能量列在表 1 中. 为了便于描述, 图中的英文字母顺序代表 B_nCP 含 B 原子的数目, 阿拉伯数字的顺序表示在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 理论水平上能量由低到高的次序.



括号中分别为异构体的点群和电子态

Point groups and electronic states are represented in parenthesis

图 1 平面 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的较低能量异构体结构图

Fig. 1 Optimized geometries of lower energy isomers for planar B_nCP ($n=1-6$)

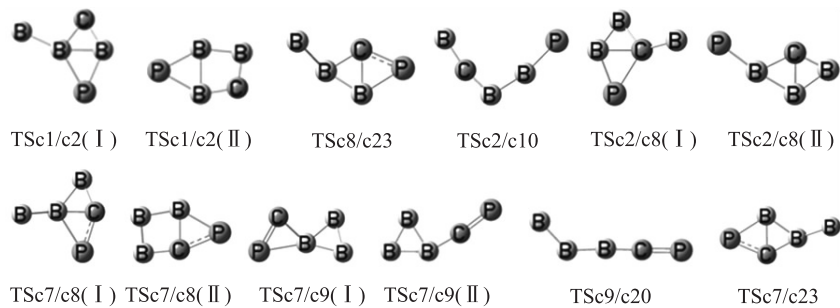


图 2 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上单重态 B₃CP 优化后的过渡态结构

Fig. 2 The optimized structures of transition states of singlet B₃CP at the B3LYP/6-311+G(d) level

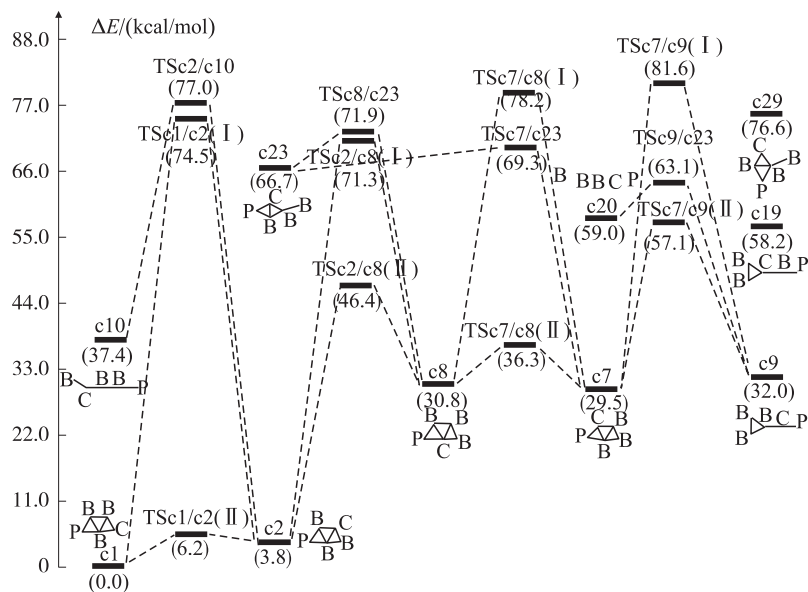


图 3 在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上单重态 B₃CP 团簇的势能面图

Fig. 3 Schematic potential energy surface of singlet B₃CP at the CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d)

表 1 B_nCP (n=1-6) 团簇的能量较低异构体在不同水平下的相对能量

Table 1 The relative energies (kcal/mol) of lower-energy isomers for B _n CP (n=1-6) at different levels											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}
a1	0.0	0.0	b10	33.2	32.9	d4	12.9	12.4	e8	33.6	31.1
a2	18.8	21.0	c1	0.0	0.0	d5	23.4	22.5	e9	30.2	31.3
a3	12.1	21.4	c2	2.4	3.8	d6	23.3	22.9	e10	28.6	32.1
a4	15.9	75.0	c3	4.9	10.6	d7	22.3	23.3	f1	0.0	0.0
a5	64.6	92.9	c4	15.4	22.7	d8	30.6	31.3	f2	1.4	2.4
b1	0.0	0.0	c5	21.8	27.5	d9	33.8	33.0	f3	7.0	7.1
b2	12.5	12.6	c6	23.2	28.7	d10	39.0	39.4	f4	3.6	7.9
b3	9.0	16.2	c7	27.1	29.5	e1	0.0	0.0	f5	11.3	9.0
b4	14.3	17.8	c8	28.0	30.8	e2	5.4	3.4	f6	10.4	9.2
b5	21.6	20.5	c9	35.1	32.0	e3	17.4	13.9	f7	11.2	9.7
b6	23.3	20.7	c10	56.8	37.4	e4	17.5	16.0	f8	13.1	13.2
b7	26.5	24.6	d1	0.0	0.0	e5	22.4	24.4	f9	16.6	16.4
b8	15.9	24.9	d2	2.5	3.4	e6	29.8	28.0	f10	18.0	18.5
b9	29.5	29.5	d3	8.2	7.8	e7	25.3	29.5			

注: ^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 几何结构分析

BCP 团簇: 图 1 列出了 BCP 团簇的能量较低的 5 个异构体的结构, 具有 P-C-B 直线结构的 a1(C_{∞v}, ¹Σ) 是 BCP 团簇的基态结构, 而 B₃^[4] 和 B₂P^[13] 团簇的基态结构是平面三角形结构. 异构体

— 128 —

$a3(C_{\infty v}, ^3\Sigma)$ 和 $a1$ 有相似的结构但有不同的自旋多重度,其能量在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 理论水平上比 $a1$ 高 21.4 kcal/mol. 异构体 $a2(C_s, ^1A')$ 是平面三角形结构,可以用 C 原子取代 B_2P 团簇的其中一个 B 原子形成.

B_2CP 团簇: B_2CP 团簇的能量较低的 5 个异构体 ($b1-b5$) 列在图 1 中. B_2CP 团簇的最稳定结构 $b1(C_{2v}, ^2B_1)$ 是含有一个内部 B-B 键的平面菱形结构,可以由 C 原子取代 $B_3P^{[13]}$ 基态结构中 与 P 对位的 B 原子形成. $b2(C_s, ^2A'')$ 的结构与 $b1$ 类似,其能量比 $b1$ 在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上高 12.6 kcal/mol. 异构体 $b5(C_{2v}, ^4B_1)$ 和 $b1$ 具有极为相似的结构,但异构体 $b5$ 的自旋多重度比 $b1$ 高. 异构体 $b3(C_{\infty v}, ^4\Sigma)$ 和 $b4(C_{\infty v}, ^4\Sigma)$ 都是直线结构.

B_3CP 团簇: 如图 1 所示, B_3CP 团簇能量较低的前 5 个异构体分别为 $c1-c5$. 异构体 $c1(C_s, ^1A')$ 是 B_3CP 的最低能量结构, $c1$ 是含有两个内部 B-B 键的梯形五元环状结构,其外环和 $B_5^{[4]}$ 的基态结构十分类似. 异构体 $c2(C_s, ^1A')$ 的结构类似于 $c1$, 只是交换了 C 原子和与其相邻的顶部 B 原子的位置, $c2$ 的能量在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上仅比 $c1$ 高 3.8 kcal/mol. 异构体 $c3(C_s, ^3A'')$ 和 $c4(C_s, ^3A'')$ 分别与 $c2$ 和 $c1$ 有极为相似的结构,但 $c3$ 和 $c4$ 分别比 $c1$ 和 $c2$ 的自旋多重度高.

B_4CP 团簇: 如图 1 所示, B_4CP 团簇的前 5 个稳定的异构体 ($d1-d5$) 都是低自旋多重度的结构. $d1(C_s, ^2A')$ 是最稳定的结构,其可以通过在异构体 $c1$ 右上角的 B-C 键上限制 1 个 B 原子得到,且 $d1$ 与 $B_6^{[4]}$ 和 $B_5P^{[13]}$ 有相似的外环结构. $d2(C_s, ^2A')$ 的能量在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上比 $d1$ 高 3.4 kcal/mol,其结构是包含两个平行的内部 B-B 键的六元环状结构. $d4(C_s, ^2A')$ 和 $d1$ 的结构相似,区别在于 C 原子的位置不同. 异构体 $d3(C_s, ^2A')$ 和 $d5(C_s, ^2A')$ 都含有 1 个五配位的 B 原子,且结构十分相似. 在 $d1-d5$ 结构中含有多配位的 C 和 B 原子,而 P 原子都位于端部,没有多配位 P 原子的结构存在.

B_5CP 团簇: B_5CP 团簇的最稳定结构 $e1(C_s, ^1A')$ 可以看作把 P 和 C 原子分别固定在 $B_5^{[4]}$ 基态结构的两侧 B-B 键上形成. 异构体 $e2(C_s, ^1A')$ 的结构类似于 $e1$, 不同点在于 C 原子和与其相连的上部 B 原子交换了位置. 在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 和 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上, $e2$ 的能量比 $e1$ 分别高 5.4 kcal/mol 和 3.4 kcal/mol. $e3(C_s, ^1A')$ 含有 1 个六元环和 1 个 B 支链,由 B 原子连接在 $d2$ 的 C 原子上构成. $e4$ 和 $e5$ 都是类似于 $e1$ 的六元环状结构,不同点在于内部的键数目和 C 原子的位置. B_5CP 团簇多数以多元环带状结构存在.

B_6CP 团簇: 如图 1 所示 B_6CP 的前 4 个稳定异构体为相似的带状结构. $f1(C_s, ^2A'')$ 是 B_6CP 团簇的基态,它与平面 $B_7P^{[13]}$ 的基态结构十分相像,可以由 C 原子取代 $B_7P^{[13]}$ 团簇与 P 原子正对位的 B 原子产生. 亚稳态异构体 $f2(C_s, ^2A'')$ 的能量在 $B3LYP/6-311+G(d)$ 和 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上仅比 $f1$ 分别高 1.4 kcal/mol 和 2.4 kcal/mol. 同样地,异构体 $f3(C_s, ^2A'')$ 和 $f4(C_s, ^2A'')$ 也是平面八元环结构,只是 $f4$ 有更多的内部 B-B 键. 在 $CCSD(T)/6-311+G(d)$ 水平上, $f4$ 仅仅比 $f3$ 高出 0.8 kcal/mol, $f3$ 和 $f4$ 可以看作等能量体. 异构体 $f5(C_{2v}, ^2A_2)$ 是形似花篮的平面半轮式结构,具有 1 个四配位的 C 原子.

结合图 1 和表 1 可以看出 B_nCP ($n=1-6$) 基态结构的生长模式. 当 $n=1$ 时, $a1$ 为直线型结构, $n \geq 2$ 时, B_nCP ($n=2-6$) 的基态结构是相应的平面 n 元环状结构. 更有趣的是,除了 BCP 团簇外,其余的 B_nCP ($n=2-6$) 和 B_nP ($n=3-7$) 团簇具有极为相似的结构和生长模式,这说明将 1 个 C 原子掺杂在 B_nP 团簇上不影响对应的 $B_nP^{[13]}$ 团簇的原子重排. 进一步地分析异构体 $a1-f1$ 的结构和能量发现,结构相似的异构体自旋多重度低的更加稳定.

2.2 热力学稳定性和成键特征

通过分析 B_nCP ($n=1-6$) 基态结构的平均原子成键能 (BE)、能量二次差分 (Δ^2E)、成键能增量 (IBE) 与 B 原子数 n_B 的关系来考察团簇的相对稳定性^[14]. 可以发现 $e1$ 具有最大的平均原子成键能 (BE), 这说明 $e1$ 具有较高的稳定性. 当 $n_B=3$ 时,成键能增量 (IBE) 与 n_B 的关系曲线是局部最大值,这就意味着 $c1$ 比相邻团簇的稳定性高. 由能量二次差分 (Δ^2E) 与 B 原子数的关系曲线,发现 $c1$ 和 $e1$ 处存在两个局部最大值,这表明异构体 $c1$ 和 $e1$ 比相邻的团簇具有较高的稳定性. 综上所述, BCP , B_3CP 和 B_5CP 团簇具有较高的稳定性.

通过分子轨道分析,我们发现离域的 π 分子轨道(a1 的 MO11 和 MO12, b1 的 MO13、MO13' 和 MO16, c1 的 MO15 和 MO18, d1 的 MO16、MO16'、MO20 和 MO20', e1 的 MO18 和 MO22, f1 的 MO20、MO20'、MO24、MO24' 和 MO26), σ -径向分子轨道(a1 的 MO10 和 MO13), σ -正切分子轨道(b1 的 MO11、MO11'、MO14、MO14'). 离域的 π 轨道、 σ -径向和 σ -正切分子轨道对 B_nCP ($n=1-6$) 团簇结构的稳定性起着重要的作用. 异构体 a1、c1、d1、e1 都有 4 个离域的 π 电子, 符合休克尔 $4n$ 规则, 因此, a1、c1、d1、e1 都具有 π 反芳香性. 对于闭壳体系, 可以用适应性自然密度分割方法(AdNDP)^[15] 来验证团簇的芳香性. 通过对 e1 的 AdNDP 分析发现, e1 的所有价电子可以分为 1 个孤对电子(在 P 原子上)、6 个 $2c-2e$ σ 键、2 个 $3c-2e$ σ 键、2 个 $4c-2e$ π 键和 1 个 $5c-2e$ σ 键. 通过 AdNDP 分析表明 e1 具有 4 个离域的 π 电子和 6 个离域的 σ 电子. 因此, 对于异构体 a1、c1、d1、e1 具有 π 反芳香性, 且 e1 有 σ 芳香性. 为了进一步对 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的最稳定结构的成键性质的讨论, 对团簇进行了电子定域函数(ELF)^[15] 和 Mayer 键级分析(MBO)^[16]. 为了避免弥散函数^[17] 的影响, 在 B3LYP/6-311G(d) 水平上进行的 Mayer 键级计算. 异构体 b1、c1、e1 和 f1 都含有 B-B-C 三元环的三中心键级, 其值分别为 0.384、0.388、0.439 和 0.442, 这表明这些异构体都具有较强的 B-B-C 三中心相互作用, 因为其 $3c-2e$ 的 MBO 值都大于 0.3^[18].

2.3 异构化和动力学稳定性

图 2 列出了 B_3CP 单重态异构体的 12 个过渡态的结构; 图 3 给出了单重态 B_3CP 在 CCSD(T)/6-311+G(d)//B3LYP/6-311+G(d) 水平上的势能面图. 过渡态的结构在此不做讨论. 一个异构体的动力学稳定性是由最小异构化能垒决定. 从图 3 中可看出, 异构体 c2、c9 和 c10 的最小异构化能垒分别为 42.6 kcal/mol ($c2 \rightarrow c8$ (II)), 25.1 kcal/mol ($c7 \rightarrow c9$ (II)) 和 39.6 kcal/mol ($c2 \rightarrow c10$), 都大于 10 kcal/mol, 所以 c2、c9 和 c10 具有动力学稳定性. 而 c1、c7、c8、c20 和 c23 的最小异构化能分别为 6.2 kcal/mol、6.8 kcal/mol、5.5 kcal/mol、4.1 kcal/mol 和 2.6 kcal/mol, 它们在动力学上是不稳定的. 异构体 c1 有两种直接的途径转化成 c2, 第一种途径通过 TS_{c1/c2}(I) 需要克服 74.5 kcal/mol 的能量, 因为在转化过程中有较大的结构变化, 而第二种途径 c1 转变成 TS_{c1/c2}(II) 仅需要打开 1 个内部的 B-B 键, 其只需要克服 6.2 kcal/mol 的能量. c2 也可以通过两种不同的过渡态转化成 c8, 其中能垒较低的途径是通过 TS_{c2/c8}(II) 转化的, c2 需要断开一个 P-B 键, 且把 P 原子旋转到与 C 原子邻近的位置, 它需要克服 42.6 kcal/mol 的能量. 因此, c2 在动力学上是稳定的. 同样地, 异构体 c7 和 c8、c7 和 c9 之间分别有两种直接的转化途径. 而对于 c7 和 c23 之间的互相异构化过程, 由于 c23 和 TS_{c7/c23} 的结构相似, $c23 \rightarrow TS_{c7/c23}$ 的异构化能垒小于 $c7 \rightarrow TS_{c7/c23}$ 的异构化能垒, 对于 c23 到 TS_{c7/c23} 之间的异构化过程仅需要改变原子间的键角.

3 结论

我们利用 B3LYP/6-311+G(d)//CCSD(T)/6-311+G(d) 方法研究了 B_nCP ($n=1-6$) 团簇的平面结构、相对能量、稳定性、生长模式. 当 $n=1$ 时, BCP 团簇为直线型结构, 当 $n=2-6$ 时, B_nCP 团簇分别为 n 元环状结构. P 原子位于异构体结构的外围, 没有三配位及以上的 P 原子的存在. 平均原子成键能、能量二次差分 and 成键能增量的分析显示, BCP, B_3CP 和 B_5CP 的稳定性比相邻的团簇高. 价分子轨道分析表明, 离域的 π -分子轨道、 σ -径向分子轨道和 σ -正切分子轨道对于 B_nCP ($n=1-6$) 的稳定性起着重要的作用.

[参考文献]

- [1] YAO J G, WANG X W, WANG Y X. A theoretical study on structural and electronic properties of Zr-doped B clusters: ZrB_n ($n=1-12$) [J]. Chemical physics, 2008, 351(1/2/3): 1-6.
- [2] LIU C, HAN P, TANG M. Density functional theory study of B_nC clusters [J]. Rapid communications in mass spectrometry: RCM, 2011, 25(9): 1 315-1 322.
- [3] SONG N, LÜ J, WANG Y. B_{24} cluster as promising material for lithium storage and hydrogen storage applications [J]. Computational materials science, 2013, 77: 31-34.
- [4] ATIŞ M, ÖZDOĞAN C, GÜVENÇ Z B. Structure and energetic of Bn ($n=2-12$) clusters: electronic structure calculations [J]. International journal of quantum chemistry, 2007, 107(3): 729-744.

- [5] DRUMMOND M L, MEUNIER V, SUMPTER B G. Structure and stability of small boron and boron oxide clusters[J]. The journal of physical chemistry A, 2007, 111(28): 6 539–6 551.
- [6] WANG L M, AVERKIEV B B, RAMILOWSKI J A, et al. Planar to linear structural transition in small boron-carbon mixed clusters: C_xB_{5-x} ($x=1-5$) [J]. Journal of the American chemical society, 2010, 132(40): 14 104–14 112.
- [7] CURIOTTO V F, DIEZ R P. Density functional study on the geometric features and growing pattern of $BnPm$ clusters with $n=1-4, m=1-4, n+m \leq 5$ [J]. International journal of quantum chemistry, 2012, 112(19): 3 261–3 268.
- [8] JOO H, MCKEE M L. An investigation of the BCP potential energy surface [J]. The journal of physical chemistry A, 2004, 108(10): 1 851–1 859.
- [9] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Scalmani. Gaussian 09, Revision D.01 [M]. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
- [10] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Physical review B, 1988, 37(2): 785–789.
- [11] POPL E J, HEAD G M, RAGHAVACHARI K. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies [J]. The journal of chemical physics, 1987, 87(10): 5 968–5 975.
- [12] FUKUI K. Formulation of the reaction coordinate [J]. The journal of physical chemistry, 1970, 74(23): 4 161–4 163.
- [13] SHI R, SHAO J, WANG C, et al. Search for structures, potential energy surfaces, and stabilities of planar BnP ($n=1-7$) [J]. J Mol Model, 2011, 17(5): 1 007–1 016.
- [14] RAGHAVACHARI K, BINKLEY J S. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters [J]. The journal of chemical physics, 1987, 87(4): 2 191–2 195.
- [15] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580–592.
- [16] MAYER I. Bond orders and valences from ab initio wave functions [J]. International journal of quantum chemistry, 1986, 29(3): 477–483.
- [17] MATITO E, POATER J, SOLÀ M, et al. Comparison of the AIM delocalization index and the mayer and fuzzy atom bond orders [J]. The journal of physical chemistry A, 2005, 109(43): 9 904–9 910.
- [18] KAR T, SCHEINER S. Three-center bond index profiles [J]. Journal of molecular structure: THEOCHEM, 1996, 370(1): 45–49.

[责任编辑:顾晓天]