

# Cấu trúc và độ bền của các *closo*-hydroborate dianion $B_nH_n^{2-}$ ( $n = 5-12$ ) nhìn từ mô hình PSM

Phạm Vũ Nhật, Mã Quốc Vĩ, Trần Thị Ngọc Thảo

**Tóm tắt**—Trong nghiên cứu này, cấu trúc và các tính chất năng lượng của một số *closo*-hydroborate dianion  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ ) được khảo sát một cách chi tiết bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Phiếm hàm lai hóa B3LYP được sử dụng kết hợp với bộ cơ sở tương quan aug-cc-pVTZ. Dạng hình học tối ưu được xác định và cơ chế phát triển cấu trúc được thiết lập. Năng lượng phân mảnh nhóm BH, chênh lệch năng lượng bậc hai và khoảng cách HOMO-LUMO cũng được tính toán nhằm đánh giá độ bền của các cluster. Kết quả tính toán cho thấy trong số các cluster được khảo sát  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  đặc biệt bền với cấu trúc electron bão hòa. Số electron hóa trị của chúng tương ứng với những con số kỳ diệu theo mô hình PSM (phenomenological shell model).

**Từ khóa**—Borane cluster, các phép tính DFT,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , mô hình PSM.

## 1 MỞ ĐẦU

Boron là một trong những nguyên tố được quan tâm nhất trong bảng tuần hoàn do sự phong phú về mặt hóa học của nó. Các đặc điểm như sự thiếu hụt điện tử, bán kính nhỏ, số phối trí lớn làm cho boron có khả năng hình thành liên kết mạnh mẽ với hầu hết các nguyên tố khác, tạo ra các hệ phân tử và chất rắn có hiện tượng liên kết và tính chất hóa học khác thường, khó dự đoán. Boron và carbon là hai nguyên tố duy nhất trong bảng tuần hoàn có thể hình thành nhiều hợp chất đa dạng với hydrogen. Tuy nhiên, có sự khác biệt rõ ràng giữa các boron hydride và carbon hydride [1]. Các carbon hydride và dẫn xuất của chúng được đặc trưng bởi chuỗi và vòng. Thí dụ như propane ( $C_3H_8$ ), benzene ( $C_6H_6$ ). Trong khi đó, các boron hydride (còn được gọi là borane cluster) thường có cấu trúc lồng, lưới hoặc tổ chim [2].

Đã có nhiều nghiên cứu cả lý thuyết và thực nghiệm dành cho các borane cluster kể từ khi chúng được tổng hợp vào đầu thế kỷ XX [3]. Sự bùng nổ trong nghiên cứu về borane bắt đầu vào cuối những năm 1940 khi nhóm hợp chất này được xem là nhiên liệu tên lửa đầy hứa hẹn thay thế cho nhiên liệu hydro-carbon cổ điển [4]. Năm 1976, giải Nobel hóa học đã được trao cho W.N. Lipscomb nhằm ghi nhận những đóng góp quan trọng của ông trong lĩnh vực borane. Đến thời điểm này, nghiên cứu về borane vẫn là một lĩnh vực thu hút nhiều nhà hóa học lý thuyết không những do sự độc đáo về mặt hóa học, mà còn xuất phát từ những thách thức về mặt cấu trúc và liên kết mà chúng mang lại.

Những nghiên cứu tiên phong của Lipscomb, Wade, và Mingos [5-7] ghi nhận mối tương quan giữa số electron hóa trị, công thức phân tử và hình dạng của boron hydride. Gần đây, các phương pháp tính hóa học lượng tử thường được sử dụng thay cho các mô hình lý thuyết cổ điển. Các tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) của McKee và cộng sự [7] cho thấy trong các *closo*-borane cluster, dianion  $B_{12}H_{12}^{2-}$  là đặc biệt ổn định và thể hiện tính thom 3 chiều với giá trị năng lượng ion hóa khá cao (~11 kcal/mol). Năm 2011, nhóm Lentz [9] thu được cấu trúc tinh thể của  $B_{10}H_{10}^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , đồng thời dựa trên những phân tích mật độ điện tử và nguyên tử trong phân tử (AIM) các tác giả xác định cả hai đều chứa các liên kết 3c-2e (3 nhân-2 electron). Trong một báo cáo mới nhất, Shen và cộng sự [4] cho rằng bên cạnh liên kết 3c-2e còn xuất hiện các kiểu liên kết đa nhân khác, thí dụ như 4c-2e, 8c-2e.

Nhìn chung, hầu hết những nghiên cứu trước đây về borane chủ yếu tập trung vào khía cạnh cấu trúc phân tử và liên kết hóa học. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng của cấu trúc điện tử lên độ bền và các tính chất khác của borane cluster vẫn chưa

Ngày nhận bản thảo: 02-11-2017; Ngày chấp nhận đăng: 09-02-2018; Ngày đăng: 15-10-2018.

Tác giả Phạm Vũ Nhật\*, Mã Quốc Vĩ, Trần Thị Ngọc Thảo  
-Trường Đại học Cần Thơ (email: nhat@ctu.edu.vn)

thực sự rõ ràng. Trong nghiên cứu này, trước hết các phép tính DFT sẽ được sử dụng để đánh giá độ bền của một số dianion  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ ). Sau đó, xu hướng ổn định của chúng sẽ được làm sáng tỏ bằng cách áp dụng mô hình PSM.

## 2 PHƯƠNG PHÁP

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng chương trình Gaussian 09 [10] trong khuôn khổ lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT [11]. Phiếm hàm lai hóa B3LYP cùng với các bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ được sử dụng để tối ưu hóa hình học cũng như tính toán năng lượng. Tần số dao động điều hòa (harmonic vibrational frequencies) cũng được tính nhằm xác định dạng hình học tối ưu tương ứng với cực tiểu địa phương (local minima) hay trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thế năng (potential energy surface) và để hiệu chỉnh các giá trị nhiệt động.

Đối với một *closo*-hydroborate  $B_nH_n^{2-}$  cụ thể, các tham số nhiệt động như năng lượng phân mảnh  $E_f$  và chênh lệch năng lượng bậc hai  $\Delta^2 E$  được tính dựa vào các công thức sau:

$$E_f = E(B_{n-1}H_{n-1}^{2-}) + E(BH) - E(B_nH_n^{2-})$$

$$\Delta^2 E = [E(B_{n+1}H_{n+1}^{2-}) + E(B_{n-1}H_{n-1}^{2-}) - 2E(B_nH_n^{2-})]$$

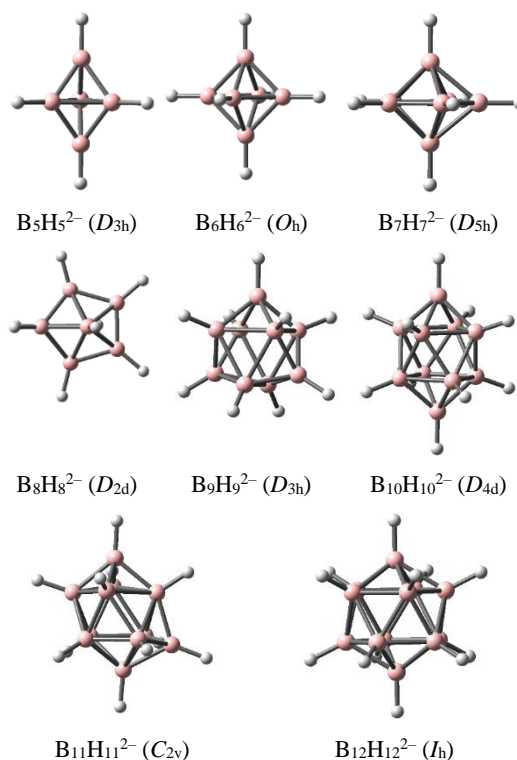
Trong đó  $E(X)$  là năng lượng tối ưu của cấu tử X. Giá  $\Delta^2 E$  còn có thể được xem là biến thiên năng lượng của quá trình hợp phân cho dianion  $B_nH_n^{2-}$  từ hai dianion lân cận.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Cấu trúc và độ bền

Hình học ban đầu được xây dựng dựa trên nghiên cứu trước đây của McKee và cộng sự [13]. Cấu trúc tối ưu của các borane dianion  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ ) tại mức lý thuyết B3LYP/aug-cc-pVTZ được thể hiện trên hình 1. Phù hợp với quy tắc Wade-Mingos [12], các borane cluster  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5 - 12$ ) đều có cấu trúc lồng (*closo*) do sở hữu  $(n+1)$  cặp electron sườn (skeletal electron pairs, SEP). Thành viên nhỏ nhất của họ *closo*-borane đã được tổng hợp thành công là  $B_6H_6^{2-}$ . Cấu trúc bền nhất của  $B_6H_6^{2-}$  là một bát diện đều ( $O_h$ ) với độ dài của các liên kết B – B là 1,733 Å,

rất gần với giá trị thực nghiệm 1,700 Å [13]. Một trường hợp đáng lưu ý khác đó là  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Những quan sát từ thực nghiệm cho thấy đây là *closo*-borane có tính ổn định cao nhất. Cấu trúc bền nhất của nó là một khối 20 mặt (icosahedron,  $I_h$ ) với độ dài liên kết B – B là 1,782 Å (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Nhìn chung, về mặt cơ chế phát triển cấu trúc có thể thấy cluster  $B_nH_n^{2-}$  lớn hơn được tạo nên bằng cách gắn thêm một nhóm BH vào dạng bền nhất của cấu tử nhỏ hơn. Ví dụ, gắn thêm một nhóm BH vào vị trí xích đạo của  $B_5H_5^{2-}$  dạng lưỡng tháp tam giác sẽ thu được  $B_6H_6^{2-}$  cấu trúc bát diện.

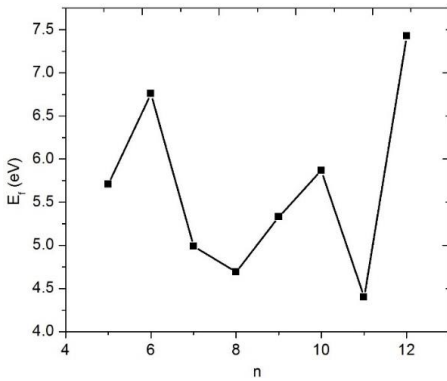


**Hình 1.** Cấu trúc tối ưu của các *closo*-hydroborate dianion  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5 - 12$ )

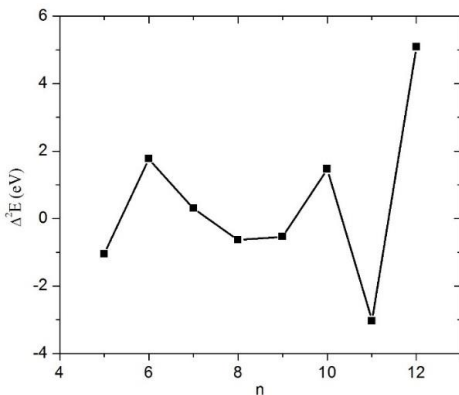
Độ bền của các cluster  $B_nH_n^{2-}$  được đánh giá thông qua các tham số nhiệt động như năng lượng phân mảnh  $E_f$  và chênh lệch năng lượng bậc hai  $\Delta^2 E$ . Sự biến thiên của các tham số nhiệt động này theo kích thước cluster được thể hiện trên các hình 2 và 3.

Như đã đề cập ở trên, cấu trúc tối ưu của cluster  $B_nH_n^{2-}$  tại một kích thước xác định là kết quả của quá trình gắn thêm nhóm BH vào hệ nhỏ hơn. Do đó, năng lượng sinh ra trong này có thể được xem

là năng lượng kết hợp (embedding energy – EE). Thông số này còn có thể được xem là năng lượng tách hay năng lượng phân mảnh thứ nhất (one-step fragmentation energy –  $E_f$ ), là năng lượng cần cung cấp để tách nhóm BH ra khỏi  $B_nH_n^{2-}$  thành  $B_{n-1}H_{n-1}^{2-}$ . Hình 2 cho thấy trong các *closo*-borane được khảo sát,  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  được đặc trưng bởi các giá trị  $E_f$  lớn nhất. Giá trị  $E_f$  của  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  lần lượt là 6,76 và 7,43 eV so với các giá trị tương ứng 5,71 và 4,40 eV của  $B_5H_5^{2-}$  và  $B_{11}H_{11}^{2-}$ . Điều này cho thấy khả năng phân ly nhóm BH của  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  là kém nhất. Ngược lại,  $B_{11}H_{11}^{2-}$  là hệ kém ổn định nhất, với giá trị  $E_f$  nhỏ nhất.



Hình 2. Biến thiên năng lượng tách nhóm BH theo kích thước  $B_nH_n^{2-}$  tại mức B3LYP/aug-cc-pVTZ

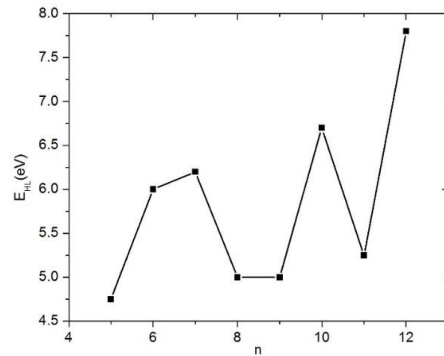


Hình 3. Biến thiên chênh lệch năng lượng bậc hai theo kích thước  $B_nH_n^{2-}$  tại mức B3LYP/aug-cc-pVTZ

Chênh lệch năng lượng bậc hai là một chỉ số quan trọng, thường được sử dụng để đánh giá độ bền tương đối của các boron cluster [14, 15]. Đặc biệt, các đỉnh trên đồ thị của  $\Delta^2E$  theo kích thước cluster được xác định là có mối tương quan với phổ khối thực nghiệm [16]. Như minh họa trên

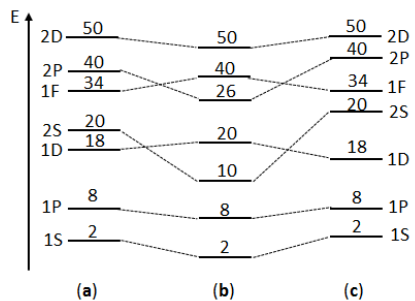
hình 3, các borane cluster ứng với  $n = 6, 10$  và  $12$  có giá trị  $\Delta^2E$  đặc biệt cao so với các cluster lân cận, chứng tỏ những hệ này ổn định hơn những cluster xung quanh. Kết quả hoàn toàn phù hợp với những phân tích dựa trên năng lượng phân ly nhóm BH ( $E_f$ ). Ngược lại các cluster với  $n = 5, 8$  và  $11$  có chênh lệch năng lượng bậc hai ( $\Delta^2E$ ) rất thấp so với các cluster lân cận và  $B_{11}H_{11}^{2-}$  là anion kém ổn định nhất.

Độ bền tương đối của các cluster còn được đánh giá thông qua chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO ( $E_{HL}$ ). Hình 4 biểu diễn sự thay đổi của  $E_{HL}$  theo số nguyên tử boron trong cluster  $B_nH_n^{2-}$ . Nhìn chung, các anion  $B_{10}H_{10}^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  được đặc trưng bởi giá trị  $E_{HL}$  cao nhất. Ngược lại các anion với  $n = 5, 8, 9$  và  $11$  có giá trị  $E_{HL}$  khá bé. Các hình 2, 3, 4 thấy sự biến thiên của các giá trị  $E_f$ ,  $\Delta^2E$  và  $E_{HL}$  theo kích thước cluster  $B_nH_n^{2-}$  là khá giống nhau với đỉnh cao nhất được ghi nhận tại  $B_{12}H_{12}^{2-}$ .

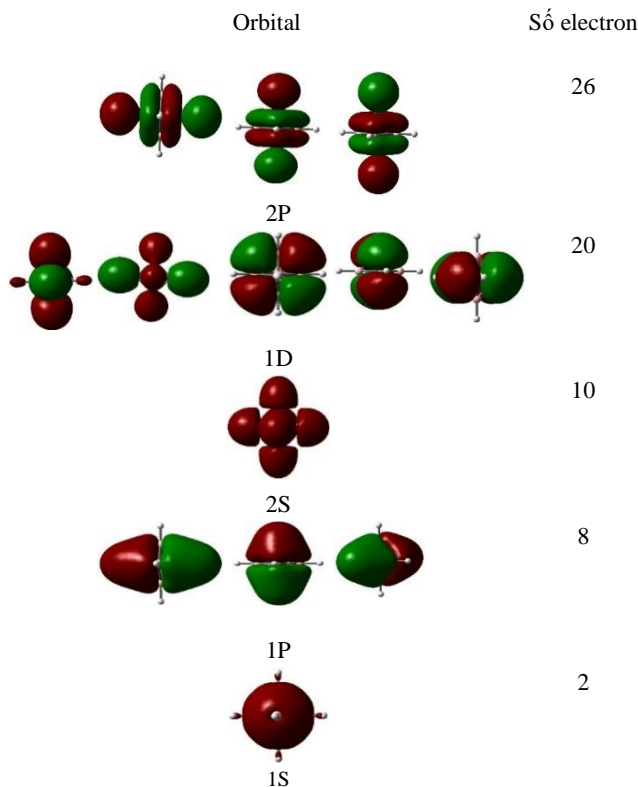


Hình 4. Biến thiên chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO theo kích thước  $B_nH_n^{2-}$  tại mức B3LYP/aug-cc-pVTZ

Mô hình PSM và độ bền của các cluster



Hình 5. Năng lượng của các lớp vỏ hóa trị trong cluster dạng cầu theo mô hình PSM: (a) Hệ đồng nhất; (b) Nguyên tử giữa có độ âm điện lớn hơn nguyên tử bên ngoài; (c) Nguyên tử bên ngoài có độ âm điện lớn hơn nguyên tử giữa

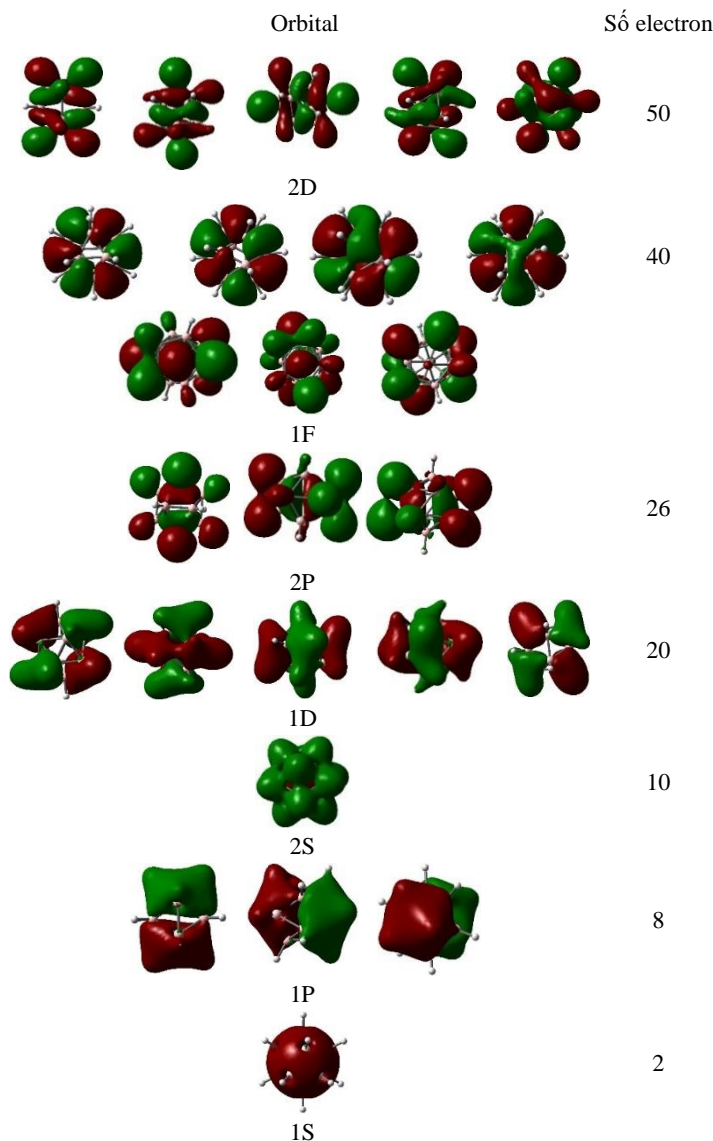


Hình 6. Hình dạng của các orbital hóa trị trong anion  $B_6H_6^{2-}$

Mô hình PSM (Phenomenological Shell Model) được phát triển bởi các nhà vật lý hạt nhân để giải thích hiện tượng ổn định đặc biệt của những hạt nhân có tổng số proton và neutron tương ứng với một số kì diệu (magic) nhất định [17]. Mô hình này sau đó được áp dụng cho các cluster kim loại kiềm có kích thước nhỏ [18] và đã được chứng minh là khá hiệu quả để mô tả xu hướng bền vững và cấu trúc electron của các cluster kim loại [19]. Để xây dựng mô hình PSM, đầu tiên cluster được xem là có dạng hình cầu. Các electron hóa trị tự do chuyển động trong một trường thế năng được tạo nên bởi các electron bên trong và các hạt nhân; thế năng tương tác giữa các electron được bỏ qua. Thứ tự các mức năng lượng của electron trong cluster theo mô hình PSM được thể hiện trên hình 5. Với mô hình PSM áp dụng cho borane cluster  $B_nH_n^{2-}$  thì con số kì diệu được dự đoán là 2, 8, 10, 20, 26, 40 vì nguyên tố B bên trong có độ âm điện lớn hơn nguyên tố H bên

ngoài. Sau đây, chúng ta thử áp dụng mô hình này để giải thích độ ổn định cao của các dianion  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$ .

Trong  $B_6H_6^{2-}$ , tổng số electron linh động là 26 (một electron từ mỗi nguyên tử H, 3 electron từ mỗi nguyên tử B và thêm 2 điện tích âm). Cluster có cấu trúc bát diện đều nên được xem như có dạng cầu. Theo mô hình PSM, 26 electron hóa trị tương ứng với một cấu hình bão hòa. Trật tự năng lượng của orbital hóa trị trên hình 6 rõ ràng cho thấy  $B_6H_6^{2-}$  có 26 electron linh động với cấu hình bão hòa  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6$ . Ba orbital năng lượng cao (HOMO) là suy biến, có bản chất của phân lớp P, trong khi orbital thấp hơn thực sự mang bản chất D. Một cách chính xác hơn, trong trường bát diện  $O_h$ , 5 orbital D bị tách thành 2 mức năng lượng  $T_{2g}$  và  $E_g$ . Độ bền nhiệt động cao của  $B_6H_6^{2-}$  như vậy xuất phát từ cấu trúc electron vỏ đóng của nó, với 26 electron hóa trị điền đầy vào 13 MO.



**Hình 7.** Hình dạng của các orbital hóa trị trong anion  $B_{12}H_{12}^{2-}$

Đối với  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , tổng số electron linh động là 50. Cấu trúc bền nhất của  $B_{12}H_{12}^{2-}$  là một khối 20 mặt (icosahedron) nên cũng được xem như cluster có dạng hình cầu. Trật tự năng lượng của các orbital trên hình 7 rõ ràng cho thấy 50 electron linh động trong  $B_{12}H_{12}^{2-}$  tương ứng với cấu hình electron bão hòa  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6/1F^{14}/2D^{10}$ . Các orbital bị chiếm cao nhất (HOMO) là suy biến bậc năm, có bản chất của phân lớp D. Trong khi đó, các orbital thấp hơn thuộc lớp vỏ F. Tuy nhiên, cần lưu ý trong trường  $I_h$ , 7 orbital F bị tách thành 2 mức năng lượng (trạng thái)  $T_{1u}$  và  $G_u$ . Tương tự như  $B_6H_6^{2-}$ , độ bền nhiệt động cao của

$B_{12}H_{12}^{2-}$  xuất phát từ cấu trúc electron vỏ đóng của nó, với 50 electron hóa trị điền đầy vào 25 MO.

#### 4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ (B3LYP/aug-cc-pVTZ) được sử dụng để khảo sát cấu trúc và độ bền của một số *closo*-hydroborate dianion  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ ). Độ ổn định đặc biệt của một số cluster sau đó được giải thích thông qua mô hình PSM.

Nhìn chung các anion  $B_nH_n^{2-}$  thường có cấu trúc dạng lồng khép kín được tạo nên từ các tam giác  $B_3$ . Cấu trúc tối ưu của chúng tại một kích

thước xác định là kết quả của quá trình gắn thêm nhóm BH vào dạng bền nhất của hệ nhỏ hơn. Những phân tích dựa trên các tham số nhiệt động như năng lượng phân ly nhóm BH, chênh lệch năng lượng bậc hai và chênh lệch HOMO-LUMO cho thấy trong các cluster được khảo sát,  $B_6H_6^{2-}$  và  $B_{12}H_{12}^{2-}$  là những hệ đặc biệt bền. Hiện tượng này có thể dễ dàng giải thích bằng mô hình PSM.

Anion  $B_6H_6^{2-}$  với 26 electron linh động có cấu trúc bát diện đều ( $O_h$ ) và cấu hình electron bão hòa  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6$ . Theo mô hình PSM, khối 20 mặt  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (50 electron hóa trị) cũng có cấu trúc vỏ đóng  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6/1F^{14}/2D^{10}$ . Vì vậy, những hệ này có cấu trúc đối xứng cao và đặc biệt ổn định so với các thành viên trong họ *closo*-borane cluster.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. R.N. Grimes, Boron clusters come of age, *J. Chem. Educ.*, 81, 657–672, 2004.
- [2]. Z. Chen, R.B. King, Spherical aromaticity: recent work on fullerenes, polyhedral boranes, and related structures, *Chemical Reviews*, 105, 3613–3642, 2005.
- [3]. Y.F. Shen, C. Xu, L.J. Cheng, Deciphering chemical bonding in  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 2-17$ ): flexible multicenter bonding, *RSC Adv.*, 7, 36755–36764, 2017.
- [4]. B.R. Hansen, M. Paskevicius, H.W. Li, E. Akiba, T.R. Jensen, Metal boranes: Progress and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 323, 60–70, 2016.
- [5]. L.D. Brown, W.N. Lipscomb, Closo boron hydrides with 13 to 24 boron atoms, *Inorg. Chem.*, 16, 2989–2996, 1977.
- [6]. K. Wade, The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds”, *J. Chem. Soc. D*, 549, pp. 792–793, 1971.
- [7]. D.M.P. Mingos, A general theory for cluster and ring compounds of the main group and transition elements, *Nature Phys. Sci.*, 236, 99–102, 1972.
- [8]. M.L. McKee, Z.X. Wang, Schleyer Paul von R., Ab Initio Study of the hypercloso boron hydrides  $bh_n$  and  $bhn^-$ . Exceptional stability of neutral  $B_{13}H_{13}$ , *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4781–4793, 2000.
- [9]. S. Mebs, R. Kalinowski, S. Grabowsky, D. Förster, R. Kickbusch, E. Justus, W. Morgenroth, C. Paulmann, P. Luger, D. Gabel, D. Lentz, Real-space indicators for chemical bonding. Experimental and theoretical electron density studies of four deltahedral boranes, *Inorg. Chem.*, 50, 90–103, 2011.
- [10]. M. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.E. Petersson, Gaussian 09: Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2009.
- [11]. H. Pierre, W. Kohn, Homogeneous Electron Gas, *Physical Review B*, 136, 864–871, 1964.
- [12]. D.M.P. Mingos, Polyhedral skeletal electron pair approach, *Acc. Chem. Res.*, 17, 311–319, 1984.
- [13]. R. Schaeffer, Q. Johnson, G.S. Smith, The crystal and molecular structure of tetramethylammonium Hexahydrohexaborate, *Inorg. Chem.*, 4, pp. 917–918, 1965.
- [14]. J.F. Jia, L.J. Ma, J.F. Wang, H.S. Wu, Structures and stabilities of ScBn ( $n=1-12$ ) clusters: an ab initio investigation, *J. Mol. Model.*, vol. 19, pp. 3255–3261, 2013.
- [15]. D.T. Mai, L.V. Duong, T.B. Tai, M.T. Nguyen, Electronic structure and thermochemical parameters of the silicon-doped boron clusters  $bsni_n$ , with  $n = 8-14$ , and their anions, *J. Phys. Chem. A*, 120, 3623–3633, 2016.
- [16]. F. Baletto, R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, pp. 371–423, 2005.
- [17]. M.G. Mayer, H. Jentsen, Elementary Theory of Nuclear Structure, John Wiley and Sons, New York, 1955.
- [18]. W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, Cohen Marvin L., Electronic shell structure and metal clusters, *Solid State Phys.*, 40, 93–181, 1987.
- [19]. W. Bouwen, F. Vanhoutte, F. Despa, S. Bouckaert, S. Neukermans, L.T. Kuhn, H. Weidele, P. Lievens, R.E. Silverans, Stability effects of  $AunX_m^+$  ( $X = Cu, Al, Y, In$ ) clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 314, 227–233, 1999.

# Structures and stability of *closo*-hydroborate dianions $B_nH_n^{2-}$ ( $n = 5-12$ ) from the PSM model

Pham Vu Nhat\*, Ma Quoc Vi, Tran Thi Ngoc Thao

Can Tho University

\*Corresponding author: nhat@ctu.edu.vn

Received: 02-11-2017, Accepted: 09-02-2018, Published: 15-10-2018.

**Abstract**—In this theoretical study, the structures and energetic properties of several *closo*-hydroborate dianions  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 5-12$ ) were systematically investigated employing the B3LYP functional in conjunction with the aug-cc-pVTZ basis set. Global equilibrium geometries were determined, and the growth mechanism is established. Several thermodynamic parameters including the one-step fragmentation energy, the second-order difference in energy, and the HOMO–LUMO energy gap were also computed to evaluate their stability pattern. Computed results show that among investigated species  $B_6H_6^{2-}$  and  $B_{12}H_{12}^{2-}$  are

exceptionally stable with closed-shell electronic structures. Their valence electrons generate magic numbers which could be understood by using the phenomenological shell model. The  $B_6H_6^{2-}$  with 26 itinerant electrons has an octahedral form ground state ( $O_h$  symmetry) and a closed electronic configuration, i.e.  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6$ . Similarly, the anion  $B_{12}H_{12}^{2-}$  with 50 mobile electrons, which favors an icosahedron ( $I_h$  symmetry), also has a closed  $1S^2/1P^6/2S^2/1D^{10}/2P^6/1F^{14}/2D^{10}$  electron shell. Therefore, these systems bear the highly symmetric conformations and constitute the exceedingly stable members of the series examined.

**Index Terms**—borane clusters, DFT calculations,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , PSM model.