

B11、B12 和 B13 等平面团簇在中性和带电状态下的相对稳定性

列万 - 查尔蒂什维利

格鲁吉亚第比利斯格鲁吉亚技术大学工程物理系

电子邮箱 :chkharti2003@yahoo.com

摘要: 目的: 在双原子模型中, 研究了最丰富的硼簇 B11、B12 和 B13 在中性、正性和负性带电状态下平面结构的相对稳定性。方法: 根据具体的 (每原子) 结合能标准进行实验。结果: 发现 B12+ (6.49 eV) 是最稳定的硼簇, 而 B11 - + B13+ (5.83 eV) 中性对预计将为富硼固体提供更好的消融通道。结论: 所得结果可用于生产基于硼簇的纳米结构涂层材料, 这些材料具有超强的性能, 如轻度、硬度、导电性、化学惰性、中子吸收等, 使其在防止裂纹、磨损、腐蚀、中子和电磁辐射等方面特别有效。

关键词: 团簇; 电荷状态; 比结合能; 二原子模型; 相对稳定性; 基于团簇的涂层材料; 硼

Relative stability of planar clusters B11, B12, and B13 in neutral- and charged-states

Levan Chkhartishvili

Department of Engineering Physics, Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia.

E-mail: chkharti2003@yahoo.com

Abstract: Objective: Within the diatomic model, the relative stability of most abundant boron clusters B11, B12, and B13 with planar structures in neutral, positive and negative charged-states is studied. Method: According to the specific (per atom) binding energy criterion. Results: B12+ (6.49 eV) is found to be the most stable boron cluster, while B11- + B13+ (5.83 eV) neutral pair is expected to present the preferable ablation channel for boron-rich solids. Conclusion: Obtained results would be applicable in production of boron-clusters-based nanostructured coating materials with super-properties such as lightness, hardness, conductivity, chemical inertness, neutron-absorption, etc., making them especially effective for protection against cracking, wear, corrosion, neutron- and electromagnetic-radiations, etc.

Keywords: Cluster; Charge State; Specific Binding Energy; Diatomic Model; Relative Stability; Clusters-based Coating Material; Boron

一 引言

基于硼团簇的纳米结构涂层材料具有轻质、硬度、导电性、化学惰性、中子吸收等优异性能, 可有效防止开裂、磨损、腐蚀、中子辐射和电磁辐射等^[1,2]。这使得硼团簇 $B_n, n = 1, 2, 3, \dots$ 值得仔细研究。

总结文献中关于全硼纳米材料的实验

和理论数据 (例如, 参见我们的主题概述^[3-5]), 可以得出结论, 根据特定的 (每个组成原子) 结合能 ε 标准, 当 $n \leq 20$ 时, 硼团簇倾向于 (准) 平面结构, 而当 n 较高时, 它们应该先包裹成圆柱体, 然后包裹成球体, 分别形成硼纳米管或硼富勒烯。在 (准) 平面团簇中, ε 随 n 增大, 这是由于组成原子的平均配位数增大。在初始近似范围内, 硼团簇的比结合能在 $n \geq 10$ 时接近饱和。但是, 当极性影响成键 (具有不同配位原子的相同原子

结构的普遍特征) 时, 预计会出现一个弱极大值。实验质谱与理论结果基本吻合。而 B_{11} 、 B_{12} 和 B_{13} 的形成概率峰值较为明显。当然, 这种行为不仅与能量因素有关, 而且主要与过程动力学有关。通常, 硼团簇是由硼元素或富硼固体材料烧蚀形成的, 其主要结构基元是硼原子 B_{12} 轻微变形的规则二十面体^[6]。

本文旨在从理论上研究具有 (准) 平面结构的硼团簇 B_{11} 、 B_{12} 和 B_{13} 在不同荷电态下的相对稳定性。

二 计算方法

在相同原子团簇中, 每个原子的结合能, 即比结合能, 是决定其相对稳定性的关键因素, 从而决定不同原子数的团簇在相应固体材料烧蚀产物中的浓度。

Boustani 等人 (对这些研究的总结见 Boustani 的研究

⁷⁾和其他一些团队(见上面引用的综述和参考文献)基于各种从头算方法对硼团簇的比结合能和其他一些重要物理特性进行了数值计算。但是,更生动地描述这些物种可以基于双原子模型。值得注意的是,这种基于模型的方法也提供了相当好的定量结果。

费米旧双原子模型^[8]在多原子结构中的应用是基于原子间键的饱和和性质。在初始,即对相互作用中,近似结构的结合能简单地等于相邻原子之间相互作用的能量之和。基于对相互作用近似,微观膨胀理论及其对周期结构的推广,可以正确估计晶体物质数量的热膨胀系数^[9]。尽管双原子模型很简单,但它仍然成功地用于计算固体中的非谐波效应^[10]。我们用类似的方法解释了全硼晶格中热膨胀和熔解的等主题效应^[11-15]。

设指数 $i = 1, \dots, n$ 表示组成 n 个原子团的原子数, C_i 分别为它们的配位数。在初始近似中,每对相邻原子 E_0 之间的结合能相等,结果是:

$$\varepsilon \approx \frac{E_0}{2n} \sum_{i=1}^{i=n} C_i \quad (1)$$

在这里,引入因子 $\frac{1}{2}$ 来纠正双和,其中包括每对相邻原子两次。我们用近似式(1)估计了全硼纳米结构,主要是硼纳米管的基态结合能^[16-18]。

然而,星团是原子的有限结构,因此中心位置的配位数要高于外围位置的配位数。这导致了外层价层电子的重新分配,结果是相邻原子对的结合能之间的差异。注意关于高压实验和从头计算演化晶体结构预测的报告^[19],探索了硼在压力下的结构稳定性,并揭示了部分离子高压硼相。

我们对双原子模型理论的第一近似公式考虑了键的相应极性。在组成原子相同的情况下,很明显可以假设原子之间的电子按配位数的比例划分。这意味着原子产生非零有效静态原子电荷,电荷数 Z_i 由以下关系确定:

$$\frac{nZ_i}{V} = 1 - \frac{nC_i}{\sum_{j=1}^{j=n} C_j} \quad (2)$$

分别,这里 V 是原子组成簇中外层价层电子的总数。因此,在第一种近似中,即包括与原子间键极性有关的修正,每个原子的结合能为:

$$\varepsilon \approx \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{i=n} (E_0 C_i - E_1 Z_i \sum_{k_i=1}^{k_i=C_i} Z_{k_i}) \quad (3)$$

其中,指数 $K_i = 1, \dots, C_i$ 分别为 i -原子中最近的相邻原子编号;

$$E_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (4)$$

为能量维参数(e 和 ϵ_0 分别为元素电荷和电常数), d 是平衡态的初始键长。

在我们之前的研究中^[20-23],利用关系式(2)、(3)、(4)来估计硼平面团簇中的有效静态原子电荷、偶极矩和比结合能。

这种近似的进一步改进意味着在第一个近似中确定平衡键长。这可以通过最小化系统势能,包括依赖键长的振动和静电相互作用能来实现^[24]。

在双原子方法的框架内,可以通过放弃所有键长相等的要求来进一步改进簇的结合能和其他基态参数。在矿山的另一项研究中^[25],为进一步研究提供了一般的理论框架。最后,我们得到了一组不是精确地确定平面而是准平面的平衡簇构型的线性方程组。

最后,在小综述中对上述双原子方法的所有理论层次进行了总结^[26]。

根据定义,簇结合能是孤立原子粒子的能量之和与其有界结构的能量之差。中性原子的电离势(IP)大于正离子的能量,而电子亲和能(EA)小于负离子的能量。设 $Q = 0, \pm 1, \dots, \pm n$ 为团簇的离子电荷数,则:

$$\varepsilon_Q = \frac{QE_Q}{n} \quad (5)$$

如果 E_Q 为 IP 或 EA,则应是与其电荷态有关的比结合能修正,取决于 Q 的符号。考虑到这一修正,在本工作中,平面硼团簇的比结合能由关系式估计:

$$\varepsilon \approx \frac{1}{n} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} (E_0 C_i - E_1 Z_i \sum_{k_i=1}^{k_i=C_i} Z_{k_i}) + E_Q Q \right) \quad (6)$$

三 研究的种类和结果

由于 B_{12} 二面体团簇是硼及富硼化合物结构修饰的主要结构单元,本文研究了组成原子数量几乎相同的平面硼团簇 B_{11} 、 B_{12} 和 B_{13} 在中性态和带电态的稳定性。

为了得到数值结果,我们需要输入参数,如两个硼原子对相互作用的 E_0 和 E_1 (或 d) 特征。准经典 B-B 电位^[27]: $E_0 \approx 2.80$ eV, $E_1 \approx 8.09$ eV, $d \approx 1.78$ Å。值得注意的是,在硼纳米结构的几何模型中,这种势已经成功地应用于解释上述硼原子的同位素效应^[28]。

硼原子的 IP 和 EA 分别等于 $E_{+1} \approx 8.30$ eV 和 $E_{-1} \approx 0.28$ eV^[29]。孤立的 B 原子的外层价电子层含有一个 2p 电子。因此,它们的总数量在 B_{11}^+ 中 $V = 10$, 在 B_{11}^0 和 B_{12}^+ 中 $V = 11$, 在 B_{11}^- 、 B_{12}^0 和 B_{13}^+ 中 $V = 12$, 在 B_{12}^- 和 B_{13}^0 中 $V = 13$, 在 B_{13}^- 中 $V = 14$ 。计算结果证实了形状对称且结构中没有空穴(空位)的簇异构体,即原子间键数最多的簇异构体应该是最稳定的。相应地,在下表中,我们只给出基态异构体的结构和特征。

表 1 显示,在研究的中性团簇中, B_{11} 的原子电荷最大,这显然是因为它的结构不对称。相反,对称团簇 B_{12} 和 B_{13} 在带电状态下显示出更高的键极性。

表 1. 最丰富的硼团簇中原子位置的静电荷数

Table 1. Static charge number of atomic sites in most abundant boron clusters

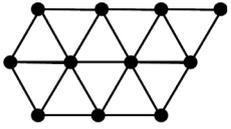
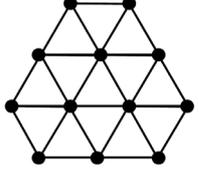
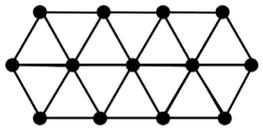
极化子异构体	团簇	配位数	站点数量	静电荷数	
	B_{11}^+	2	1	+ 11/21	
		3	4	+ 2/7	
		4	4	+ 1/21	
		6	2	- 3/7	
		2	1	+ 10/21	
	B_{11}^0	3	4	+ 3/14	
		4	4	- 1/21	
		6	2	- 4/7	
		2	1	+ 3/7	
		3	4	+ 1/7	
	B_{12}^+	4	4	- 1/7	
		6	2	- 5/7	
		3	6	+ 5/16	
	B_{12}^0	4	3	+ 1/12	
		6	3	- 3/8	
		3	6	+ 1/4	
	B_{12}^-	4	3	0	
		6	3	- 1/2	
		3	6	+ 3/16	
		4	3	- 1/12	
	B_{13}^+	6	3	- 5/8	
		3	6	+ 4/13	
	B_{13}^0	4	4	+ 1/13	
		6	3	- 5/13	
		3	6	+ 1/4	
	B_{13}^-	4	4	0	
		6	3	- 1/2	
		3	6	+ 5/26	
			4	4	- 1/13
			6	3	- 8/13

表 2. 最丰富的硼簇的比结合能

Table 2. Specific binding energy of most abundant boron clusters

团簇	每个原子的结合能 eV
B_{12}^+	6.49
B_{13}^+	6.34
B_{11}^+	6.21
B_{13}^0	5.60
B_{12}^0	5.47
B_{11}^0	5.34
B_{13}^-	5.25
B_{11}^-	5.24
B_{12}^-	5.10

从表 2 可以看出, 带正电的团簇肯定比中性团簇更稳定, 而持续的团簇比带负电的团簇更稳定。

表 3. 最丰富的硼团簇的中性对的比结合能

Table 3. Specific binding energy of neutral pairs of most abundant boron clusters

成对的团簇	每个原子的结合能 eV
$B_{11}^- + B_{13}^+$	5.83
$B_{12}^+ + B_{12}^-$	5.79
$B_{11}^+ + B_{13}^-$	5.69
$B_{11}^0 + B_{13}^0$	5.48
$B_{12}^0 + B_{12}^0$	5.47

根据表 3 的数据, 二十面体富硼材料的最佳烧蚀通道与不同电荷团簇的中性对的形成有关。

四 讨论与结论

在根据我们得到的结果得出结论之前, 我们需要简要讨论一下文献中关于 B_{12} 集群异构体稳定性的理论数据。

众所周知, 硼原子在形成二十面体结构单元方面具有独特的强烈偏好。在二十面体笼 B_{12} 中, 每个原子有 5 个相邻的原子。这种 B_{12} 单位本身是不稳定的, 但扭曲的 B_{12} 二十面体确实为硼和许多硼化合物形成了稳定的框架。特别是 α 菱形晶硼可以被认为是 B_{12} 二十面体

的近乎完美的立方紧密堆积。一般来说，二十面体结构的持久性可以解释为，在 5 倍配位下，硼的化学价没有完全饱和，并且存在连接二十面体的向外键。

应用具有松饼锡势和局部交换的散射波自洽场 (SCF - X_α - SW) X_α 方法定量测定了二十面体 B_{12} 的电子结构和结合能^[30]。然后利用结合能估算了 α 菱形体结构中 B_{12} 单元的结合能。由此，构建了固体中有效的 B_{12} - B_{12} 相互作用势。平衡键距为 1.96 Å 时，结合能为 35.6 eV，仅为硼体中 B_{12} 二十面体中 1.77 Å 键距的 10% 以内。 B_{12} 的电子结构对应于开壳结构，因此这样一个孤立的簇在化学上是不稳定的。

利用 Car-Parrinello 从头算分子动力学模拟研究了 B_{12} 簇的几何结构和电子结构^[31]。二十面体结构被发现是局部稳定的，但有一些悬空键。在退火或熔化时，该结构重新排列为更开放的几何结构。尽管配位较低，但新结构的能量明显较低。但是化学键更强，没有悬空键。

采用密度泛函理论 (DFT) 研究了小硼团簇的结构和稳定性^[32]。在局部自旋密度 (LSD) 水平上使用梯度方法进行最小值的搜索。大多数最终结构倾向于平面或准平面形式，可以认为是平面或球面的碎片。可能存在一组球形硼团簇。然而，它们的能量一般高于凸星团或准平面星团。这也意味着实际体积的簇，即硼晶格的部分，具有不太稳定的配置。他们试图用少量的原子来封闭开放的球体。其中，具有闭合结构的扭曲二十面体 B_{12} 团簇的能量比凸结构的 B_{12} 团簇高 2.01 - 3.28 eV。

基于从头算量子化学方法，对小硼团簇进行了精确计算，确定了它们的电子结构和几何结构^[33]。在受限 Hartree-Fock SCF 方法的框架下，利用解析梯度在势能面 (PES) 上进行局部极小值线性搜索的几何优化。大多数硼团簇的最终结构由两个基本单元组成：六边形或五边形金字塔。所得到的准平面结构和凸结构可以分别被认为是平面表面的碎片和纳米管或空心球的片段。特别是， B_{12} 簇中最稳定的异构体是 2 个平面簇和 1 个凸簇。与凸簇或准平面簇相比，笼状簇的结构与已知的 α 和 β 菱形硼晶体或硼化物的结构非常相似。笼状星团的能量平均比凸形或准平面星团的能量高 2 - 5 eV。

考虑到元素硼和硼化合物的有趣特征是存在高度对称的共面体簇，硼的丰富化学也以笼状结构为主，在翟等人^[34]的研究中，作者报告了实验和理论证据，小硼簇更倾向于平面结构，并根据 Huckel 规则表现出芳香性和抗芳香性，类似于平面碳氢化合物。

用 DFT 研究了小硼团簇和中性硼团簇的电子结构和几何结构，包括结合能^[35]。线型、平面型、凸型、准平面型、开笼型和笼型结构已被发现。能量最低的结构和它们的异构体都没有内部原子，也就是说，所有的原子都在表面。在考虑的尺寸范围内，平面结构和拟平面 (凸) 结构的能量最低。研究人员特别研究了 11 种不同的 B_{12} 簇结构。它们的结合能在 4.037 - 4.599 eV/原子之间。

第一个能量最低的异构体是一个包含三个燕尾六边形金字塔的凸结构。只有第 9 和第 10 异构体是笼状结构，是没有中心原子的轻微扭曲的二十面体结构。

在几种芳香硼簇中， B_{12} 和 B_{13}^+ 是独特的。它们表现出三组不同的六重奏，导致了非凡的运动稳定性。Kiran 等^[36]的研究提出了一种新的分析方法，将星团划分为内环和外环。基于这种碎片化的分子轨道分析表明， B_{12} 和 B_{13}^+ 团簇中的离域价电子可以发生三层化，从而形成这些团簇所特有的三芳香性。

最近，Bhattacharyya 等人^[37]对 B_{12} 簇异构体的基态结构进行了全面的数值研究。利用扩展基集在理论层面上进行了几何优化。一旦给定异构体的几何结构得到优化，它的基态能量就可以在理论层面上使用更大的基集更准确地计算出来。因此，各种异构体的结合能的计算值是相当准确的。几何优化发现了 10 种不同的异构体。对 3 种最低能异构体的振动频率分析表明它们是稳定的。而在富硼固体中，以二十面体为基本结构单元，在孤立状态下，二十面体是不稳定的。 B_{12} 星团的圆盘状最低能量结构可以看作是其二十面体异构体的 Jahn-Teller 畸变的结果。对于具有 C_{3v} 和 C_{2h} 点群对称的准平面异构体和二十面体异构体，计算得到的每原子结合能分别为 4.60 和 4.31 eV。这项工作基于从头算几何优化，验证了早期的结果，并预测了 B_{12} 二十面体的能量高于能量最低的准平面 B_{12} 集群。这清楚地说明了二十面体结构向较低对称性扭曲的趋势，与 Jahn-Teller 定理一致。

因此，构成富硼材料的中性 B_{12} 二十面体团簇在烧蚀作用下必须转化为具有更高比结合能的 (准) 平面圆盘状异构体。带电团簇 B_{13}^+ 的稳定性也较高。因此，在不同的带电状态下形成 B_{11} , B_{12} 和 B_{13} 簇是预期的。

我们在双原子模型中使用准经典 B - B 原子间势进行了计算，得出了各种带电态的单硼团簇及其中性对的形成概率如下等级： $B_{12}^+ > B_{13}^+ > B_{11}^+ > B_{13}^0 > B_{12}^0 > B_{11}^0 > B_{13}^- > B_{11}^- > B_{12}^-$ 和 $B_{11}^- + B_{13}^+ > B_{12}^+ + B_{12}^- > B_{11}^+ + B_{13}^- > B_{11}^0 + B_{13}^0 > B_{12}^0 + B_{12}^0$ 。

所得结果将有助于控制具有特定工程性能的纳米硼材料的合成。

参考文献

- [1] Becker, R., Chkhartishvili, L., Martin, P. (2015) Boron, the New Graphene? Vacuum Technology & Coating, 16, 38 - 44.
- [2] Becker, R., Chkhartishvili, L., Martin, P. (2015) Tribological Applications for Boron. Vacuum Technology & Coating, 16, 36 - 41.
- [3] Chkhartishvili, L. (2011) Micro- and Nano-structured Boron. In: Perkins, G.L., Ed., Compounds, Production and Application. Nova Science Publishers, New York, 221 - 294.
- [4] Chkhartishvili, L. (2011) Nanoboron (An Overview).

Nano Studies, 3, 227 – 314.

- [5] Chkhartishvili, L. (2016) All–boron Nanostructures. In: Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., Ortiz – Mendez, U., Eds., CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology. CRC Press, Boca Raton, 53 – 69.
- [6] Albert, B., Hillebrecht, H. (2009) Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 8640 – 8668.
- [7] Boustani, I. (2011) Towards Novel Boron Nanostructural Materials. In: Springborg, M., Ed., *Chemical Modelling: Applications and Theory*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1 – 44.
- [8] Fermi, E. (1966) *Molecules, Crystals, and Quantum Statistics*. W. A. Benjamin INC, New York.
- [9] Novikova, S.I. (1974) *Thermal Expansion of Solids*. Nauka, Moscow.
- [10] Slutsker, A.I., Gilyarov, V.L., Luk’ yanenko, A.S. (2006) Energy Features of an Adiabatically Loaded Anharmonic Oscillator. *Physics of the Solid State*, 48, 1947 – 1953.
- [11] Chkhartishvili, L., Gabunia, D., Tsagareishvili, O. and Gachechiladze, A. (2004) Estimation of Isotopic Composition Effect on Substance Melting Temperature. *Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences*, 170, 530 – 532.
- [12] Chkhartishvili, L.S., Gabunia, D.L., Tsagareishvili, O.A. (2007) Estimation of the Isotopic Effect on the Melting Parameters of Boron. *Inorganic Materials*, 43, 594 – 596.
- [13] Chkhartishvili, L.S., Gabunia, D.L., Tsagareishvili, O.A. (2008) Effect of the Isotopic Composition on the Lattice Parameter of Boron. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 47, 616 – 621.
- [14] Gabunia, D., Tsagareishvili, O., Chkhartishvili, L. and Gabunia, L. (2009) Isotopic Composition Dependences of Lattice Constant and Thermal Expansion of β –rhombohedral Boron. *Journal of Physics: Conference Series*, 176, 1 – 10.
- [15] Chkhartishvili, L., Tsagareishvili, O., Gabunia, D. (2014) Isotopic Expansion of Boron. *Journal of Metallurgical Engineering*, 3, 97 – 103.
- [16] Chkhartishvili, L. (2009) On Quasi–classical Estimations of Boron Nanotubes Ground–state Parameters. *Journal of Physics: Conference Series*, 176, 1 – 9.
- [17] Chkhartishvili, L. (2009) Molar Binding Energy of the Boron Nanosystems. In: Konuk, A., Kurama, H., Ak, H., Iphar, M., Eds., *Proceedings of the 4th International Boron Symposium*. Osmangazi University, Ankara, 153 – 160.
- [18] Chkhartishvili, L. (2011) Nanotubular Boron: Ground–state Estimates. In: Chikoidze, E., Tchelidze, T., Eds., *New Developments in Materials Science*. Nova Science Publishers, New York, 67 – 80.
- [19] Oganov, A.R., Chen, J.H., Gatti, C., Ma, Y.Z., et al. (2009) Ionic High–pressure Form of Elemental Boron. *Nature*, 457, 863 – 867.
- [20] Chkhartishvili, L., Becker, R. (2015) Effective Atomic Charges and Dipole Moment of Small Boron Clusters. *Proceedings of the ICANM 2015. IAEMM, Ottawa*, 130 – 147.
- [21] Becker, R., Chkhartishvili, L. (2015) Dipole Moment of Quasi–planar Boron Clusters. *Nano Studies*, 11, 29 – 48.
- [22] Chkhartishvili, L., Becker, R., Avci, R. (2015) Relative Stability of Boron Quasi–planar Clusters. In: Darsavelidze, G., Guldashvili, A., Chedia, R., Sichinava, A., et al., Eds., *Proceedings of the International Conference “Advanced Materials & Technologies”*. Universal, Tbilisi, 42 – 46.
- [23] Chkhartishvili, L. (2016) Small Elemental Clusters in Pair Interaction Approximation. *Proceedings of the ICANM 2016. IAEMM, Montreal*, 128 – 132.
- [24] Chkhartishvili, L. (2017) Planar Clusters of Identical Atoms in Equilibrium: I. Diatomic Model Approach. *American Journal of Nano Research & Applications*, 5, 1 – 4.
- [25] Chkhartishvili, L. (2016) Quasi–planar Elemental Clusters in Pair Interactions Approximation. *Open Physics*, 14, 617 – 620.
- [26] Chkhartishvili, L. (2017) Boron Quasi–planar Clusters. In: Pogrebnyak, A.D., Ed., *A Mini–review on Diatomic Approach*. *Proceedings of the IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP—2017)*, Part 4, Track: Nanomaterials for Electronics, Spintronics and Photonics. Sumy State University, Sumy, 1 – 5.
- [27] Chkhartishvili, L., Lezhava, D., Tsagareishvili, O. (2000) Quasi–classical Determination of Electronic Energies and Vibration Frequencies in Boron Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 148 – 152.
- [28] Chkhartishvili, L., Mamisashvili, N., Maisuradze, N. (2015) Single–parameter Model for Multi–walled Geometry of Nanotubular Boron. *Solid State Sciences*, 47, 61 – 67.
- [29] Hayes, W.M. (2013) *Handbook of Chemistry and Physics*. 94th Edition, CRC Press, Boca Raton, 10 – 147 & 10 – 197.
- [30] Bambakidis, G., Wagner, R.P. (1981) Electronic Structure and Binding Energy of the Icosahedral Boron Cluster B_{12} . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42, 1023 – 1025.
- [31] Kawai, R., Weare, J.H. (1991) Instability of the

B_{12} Icosahedral Cluster: Rearrangement to a Lower Energy Structure. *The Journal of Chemical Physics*, 95, 1151 – 1159.

[32] Boustani, I. (1995) Structure and Stability of Small Boron Clusters. A Density Functional Theoretical Study. *Chemical Physics Letters*, 240, 135 – 140.

[33] Boustani, I. (1997) Systematic Ab Initio Investigation of Ba-

re Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n ($n = 2 - 14$). *Physical Review B*, 55, 16426 – 16438.

[34] Zhai, H.J., Kiran, B., Li, J. and Wang, L.S. (2003) Hydrocarbon Analogues of Boron Clusters—Planarity, Aromaticity and Antiaromaticity. *Nature Materials*, 2, 827 – 833.

[35] Atis, M., Ozdogan, C., Guvenc, Z.B. (2007) Structure and Energetic of B_n ($n = 2 - 12$) Clusters: Electronic Structure

Calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 729 – 744.

[36] Kiran, B., Kumar, G.G., Nguyen, M.T., Kandalam, A.K., et al. (2009) Origin of the Unusual Stability of B_{12} and B_{13}^+ Clusters. *Inorganic Chemistry*, 48, 9965 – 9967.

[37] Bhattacharyya, P., Boustani, I., Shukla, A. (2018) First Principles Electronic Structure Study of B_{12} Isomers: Jahn – Teller Distortion Flattens the Icosahedron into a Disc. arXiv:1802.01072v1 [physics.atm-clus] 4 Feb 2018, 1 – 32.