

Yüklü ve Yüksüz Arsenik Katkılı Bor Topaklarının Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi

İskender MUZ*

*Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilgisi Eğitimi Bölümü,
50300 Nevşehir, Türkiye*

Öz

Bu çalışmada yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının geometrileri, büyüme desenleri ve kararlılıklarının incelenmesi için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanıldı. Bu anlamda en kararlı izomerlerin atom başına bağlanma enerjileri, birinci ve ikinci dereceden enerji farklarının yanında HOMO-LUMO enerji farkları incelendi. Çalışılan bu aralıkta yüklü ve yüksüz topaklar için arsenik atomunun sistemin dış yüzeyine yerleştiği görülmektedir. Bunun yanında katılan arsenik atomu yüklü ve yüksüz sistemin kararlılığını arttırmaktadır. Nötral ve katyonik topaklar için ikinci dereceden enerji farkları maksimum pikleri en kararlı yapıların $n=4$, 6 ve 8 durumlarında, anyonik topaklar için ise $n=5$ ve 8 durumlarında görülmektedir. Bunun yanında arsenik katkılı bor topaklarında bor atomlarının sayısının artması ile HOMO-LUMO enerji farklarının genellikle azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bor topakları, arsenik katkısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi, kararlılık.

The Investigation of Structural and Electronic Properties of Charged and Uncharged Arsenide Doped Boron Clusters using Density Functional Theory

Abstract

In this study, I used the density functional theory (DFT) to investigate the geometric, growth patterns, first and second order difference energies and HOMO-LUMO energy gaps of arsenide doped boron (AsB_n ; $n=1-9$) clusters. The binding energies per atom, HOMO-LUMO energy gaps, first and second order difference energies of the most stable isomers were investigated. In this size, the dopant As atom for charged and uncharged clusters prefer to locate in peripheral regions. Moreover, the dopant As atom contributes to strengthen the stability of charged and uncharged AsB_n clusters. Maximum peaks of the second-order difference energies for neutral and cation clusters indicate that the structures at $n=4$, 6 and 8 have higher stability than that of the other clusters. However, maximum peaks of the second-order difference energies for anion clusters indicate that the structures at $n=5$ and 8 have higher stability than that of the other clusters. In arsenide doped boron clusters, the HOMO-LUMO energy gaps generally decrease with increasing the number of boron atoms.

Keywords: Boron clusters, doping arsenide, density functional theory, stability.

* e-mail: iskender.muz@nevsehir.edu.tr

1. Giriş

BA_s, AlAs ve GaAs gibi III-V. grup bileşikleri elektronik ve opto-elektronik aletlerde yaygın kullanımından dolayı çeşitli araştırma gruplarının dikkatini çekmektedir [1–4]. Son yıllarda, malzeme biliminde bu bileşiklerin yapısal ve elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisini kapsayan nümerik metot ve modeller ile yoğun olarak çalışılmaktadır. Bunun yanında, bor bileşikleri sertlik, yüksek erime noktası, yüksek termal iletkenlik, geniş bant aralıkları gibi ilginç mekanik özelliklerinden dolayı son yarım yüzyıldır teorik ve deneysel çalışmalara konu olmaktadır [5–11].

III-V. grup elementlerinin tüm üyeleri eşsiz elektronik yapı ve uygun fiziksel özellikler sergilerler. Özellikle, BA_s güçlü kovalent bağ özelliği sergiler ve bu özelliği onu diğerleri arasında benzersiz yapmaktadır. Dahası geniş band aralığına sahip olması sebebiyle BA_s; daha yaygın kullanılan AlAs ve GaAs bileşikleri arasında oldukça iddialıdır. Son zamanlarda gerçekleştirilen bir deneysel çalışmada p türü elektrot olarak kullanılan BA_s'in foto-elektrokimyasal ve foto-voltaik uygulamalar için uygun bir aday olduğu rapor edilir [12]. Bununla birlikte BA_s bileşiğinin sentezlenmesinin oldukça zor olması onun yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin halen tartışmalara açık bir konu olduğunu göstermektedir.

Hart ve Zunger' e göre, BA_s bileşiklerindeki bor atomu olağandışı bir özellik sergileyerek katyondan ziyade anyon rolü üstlendiğini rapor etmişlerdir [13]. Bu anlamda, BA_s bileşiklerinin nötral durumlarının yanında anyonik ve katyonik durumlardaki özellikleri de dikkat çekicidir. Literatürde, bor topakları ve onların çeşitli elementler ile katkı edilmesi üzerine çok sayıda çalışma rapor edilmiştir [14–26]. Bu çalışmaların ana amaçlarından biri de çalışılan büyüklüğün bir fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerin nasıl değiştiğinin anlaşılmasıdır. En iyi bilgilerimiz dahilinde, yüklü ve yüksüz arsenik katkılanmış bor topakları üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Büyük topakların geometrileri, büyüme desenleri ve bağ yapılarını yorumlayabilmek için küçük topakların yapısının iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu çalışmanın ana amacı; yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n; n=1-9) topakları için sistematik olarak artan bor atomlarının sistemin yapısal ve elektronik özelliklerini nasıl değiştirdiğini incelemektir.

2. Materyal ve Metot




























Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor topaklarının en kararlı izomerleri Becke'nin üç parametrelili değiş-tokuş ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) [27] formalizmi altında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplandı. Topakların en kararlı izomerleri literatürde daha önce rapor edilen bor topaklarına arsenik atomunun eklenmesi ile elde edildi [21–23,26]. Bunun yanında elden edilen bu yapılara birer bor atomu eklenerek te her büyüklük için başlangıç geometrileri bulundu. Tüm başlangıç geometrileri için ilk aşamada yoğunluk fonksiyonel teori ve 3-21G temel seti kullanılarak ön optimizasyon gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen en kararlı izomerler enerjilerine göre sıralandıktan sonra daha güvenilir ve yüksek seviyeli bir temel set olan 6-311++G(2df) ile optimize edildi. Bulunan yapıların gerçek bir minimum ya da bir geçiş durumuna sahip olup olmadıklarını belirlemek için ise aynı seviyede frekans analizleri gerçekleştirildi. Çift elektron sayılı topaklar için tekli (singlet) ve üçlü (triplet) elektronik durumları, tek elektron sayılı topaklar için ise ikili (doublet) ve dördü (quadruplet) elektronik durumları göz önünde bulundurularak hesaplamalar gerçekleştirildi. Tüm hesaplamalar Gaussian 09 [28]

paket programı kullanılarak gerçekleştirildi. Dahası, moleküler geometrilerin görselleştirmeleri için Molden [29] programı kullanıldı.

3. Bulgular

3.1. Geometri

Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin geometrileri, nokta grup simetrisi, elektronik seviyeleri ve toplam enerjileri Şekil 1'de görülmektedir. B3LYP/6-311++G(2df) yöntemi ile gerçekleştirilen frekans analiz hesaplamalarına göre en kararlı izomerlerde herhangi bir negatif frekansa rastlanmadığı için her biri gerçek minimumlardır.

	Nötral	Anyon	Katyon
$B_{\infty}As$	 1n ($C_{\infty-2}\Sigma_G$) -2260,585478	 1a ($C_{\infty-2}\Sigma_G$) -2260,679935	 1c ($C_{\infty-2}\Sigma_G$) -2260,217712
B_2As	 2n (C_s-2A') -2285,418352	 2a ($C_{\infty-1}A$) -2285,495898	 2c ($C_{2v-1}A'$) -2285,093902
B_3As	 3n ($C_{2v-1}A$) -2310,254266	 3a ($C_{2v-2}A$) -2310,336508	 3c ($C_{2v-2}A$) -2309,949033
B_4As	 4n (C_s-2A) -2335,107748	 4a (C_s-1A) -2335,196475	 4c (C_s-1A) -2334,805645
B_5As	 5n (C_s-1A) -2359,952041	 5a (C_s-2A) -2360,064134	 5c (C_s-2A) -2359,654512
B_6As	 6n (C_s-2A) -2384,806083	 6a (C_s-1A) -2384,903183	 6c (C_s-1A) -2384,50918
B_7As	 7n ($C_{6v-1}A$) -2409,642465	 7a ($C_{2v-2}A$) -2409,77605	 7c (C_s-2A) -2409,359993
B_8As	 8n ($C_{2v-2}A$) -2434,518889	 8a ($C_{2v-1}A$) -2434,643681	 8c (C_1-1A) -2434,242375
B_9As	 9n (C_s-1A) -2459,357844	 9a (C_s-2A) -2459,456832	 9c (C_s-2A) -2459,06992

Şekil 1. Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının B3LYP/6-311++G(2df) metodu kullanılarak elde edilen geometrileri, nokta grup simetrisi, elektronik seviyeleri ve toplam enerjileri.

Nötral BAs topağının en kararlı izomeri üçlü (triplet) yapısına sahiptir. Burada en kararlı izomer taban tekli (singlet) durumdan ziyade açık kabuk yapısını tercih etmektedir. Bununla birlikte bu yapının

anyonik ve katyonik formu ikili (doublet) elektronik seviyesi ile taban durumunu tercih etmektedir. Enerjileri kıyaslandığında anyonik formu nötral formundan daha düşük enerjiye sahiptir. Bununla birlikte katyonik formu hem nötral hemde anyonik formundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Nötral B₂As topağının en kararlı izomeri üçgen şeklinde bir geometriye sahip olup katyonik formu C_{2v} nokta grup simetrisi ile nötral formu benzer düzlemsel bir geometriye sahipken anyonik formu lineer bir geometriye sahiptir. B₃As topağının yüklü ve yüksüz en kararlı izomerleri üçgen şeklindeki bor topağının dışına arsenik atomunun bağlanması ile her üç durumda da C_{2v} nokta grup simetrisi ile düzlemsel bir geometriye sahiptir. B₄As topağının yüklü ve yüksüz en kararlı izomerleri B₃As topaklarına bir bor atomunun eklenmesi ile elde edilebilir. Burada her form “W” şeklinde bir geometriye sahip olup C_s nokta grup simetrisine sahiptir. B₅As ve B₆As topakları da yine B₄As topaklarına sırasıyla birer bor atomunun eklenmesi sonucunda büyümektedir. Buraya kadar elde edilen en kararlı izomerlerin yüklü ve yüksüz formları genel anlamda birbirlerine benzemektedir. Yani Nötral formun bir elektron alması ya da vermesi geometriyi etkilemektedir. Nötral B₇As topağının en kararlı izomeri C_{6v} nokta grup simetrisine ve şemsiye şeklinde bir geometriye sahiptir. Bunun yanında anyonik form C_{2v} nokta grup simetrisi ile düzlemsel bir geometriye sahipken katyonik form yarı düzlemsel geometriye sahiptir. Bu sebeple bu büyüklük için iki boyutlu (2D) geometride üç boyutlu (3D) bir geometriye geçiş gözlenmektedir. B₈As topağının nötral ve anyonik formu C_{2v} nokta grup simetrisi ile düzlemsel bir geometriye sahipken katyonik form nötral B₇As topağının en kararlı izomerinden büyümektedir. Burada nötral B₈As topağı B₇As topağındaki üç boyutlu geometrinin bozulması ile tekrar iki boyutlu geometriye geçiş yapmaktadır. Bunun en belirgin nedeni olarak arsenik atomunun nötral B₇As topağındaki bor topaklarının merkezindeki bor atomuna bağlanmak istemeyip sistemin dışında kalma tercihi gösterilebilir. Anyonik ve katyonik B₉As topağının en kararlı izomerleri birbirlerine benzer bir düzlemsel geometriye sahipken yüksüz B₉As topağının en kararlı izomeri ile yüklü formlarına göre farklı bir geometriye sahiptir. En kararlı izomerler incelendiğinde nötral BA_n topağı haricinde tüm topaklar taban durum geometrilerini tercih etmektedir.

3.2. Yapısal Kararlık

Topakların bağıl kararlılıkları atom başına bağlanma enerjileri (E_b), birinci (ΔE) ve ikinci (Δ²E) dereceden fark enerjileri hesaplanarak incelenebilir. Bu nicelikler yüklü ve yüksüz topaklar için aşağıdaki denklemler ile hesaplanabilir.

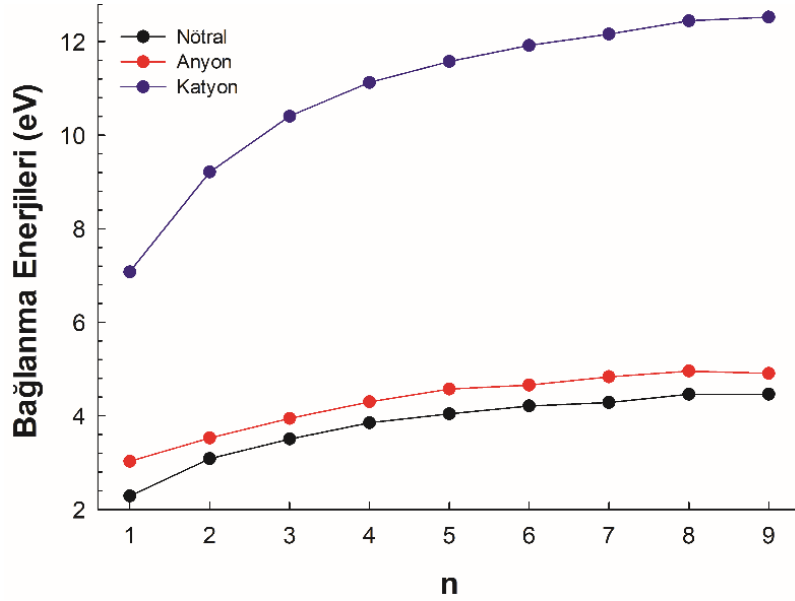
$$E_b(AsB_n) = [E(As) + nE(B) - E(AsB_n)]/n + 1 \quad (1)$$

$$\Delta E(AsB_n) = E(AsB_{n-1}) + E(B) - E(B_nAs) \quad (2)$$

$$\Delta^2 E(AsB_n) = E(AsB_{n+1}) + E(AsB_{n-1}) - 2E(AsB_n) \quad (3)$$

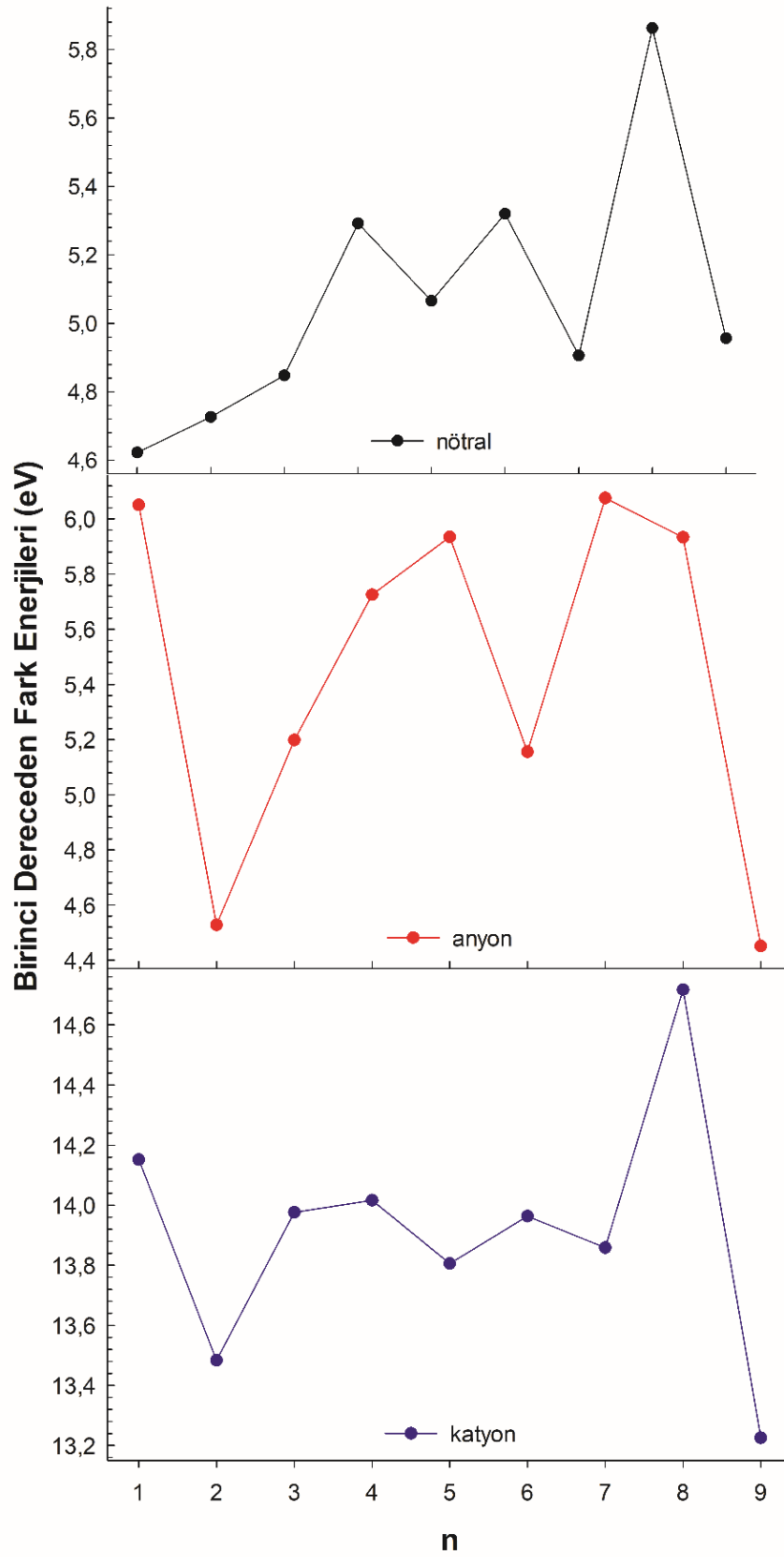
(1), (2) ve (3) denklemlerinde (As), (B), (AsB_n), (AsB_{n-1}) ve (AsB_{n+1}) uygun atom ya da topağın toplam enerjisidir. Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n; n=1-9) topaklarının en kararlı izomerlerinin atom başına bağlanma enerjileri Şekil 2’de görülmektedir. Buna göre bor atomlarının sayısının artması ile AsB_n topaklarının bağlanma enerjileri monoton olarak artmaktadır. Özellikle nötral ve anyonik arsenik katkılı bor topaklarının AsB₈’ e kadar arttığı ve AsB₉ yapısına geldiğinde artık değişmediği görülmektedir.

Katyonic topakların bağlanma enerjileri, anyonik olanlara göre daha yüksektir. Tüm formların bağlanma enerjileri kıyaslandığında yüklü olanlar yüksüz olanlara göre daha karardır. Sonuç olarak, bor atomunun sayısının artması ile tüm formların kararlılığının arttığı görülmektedir.

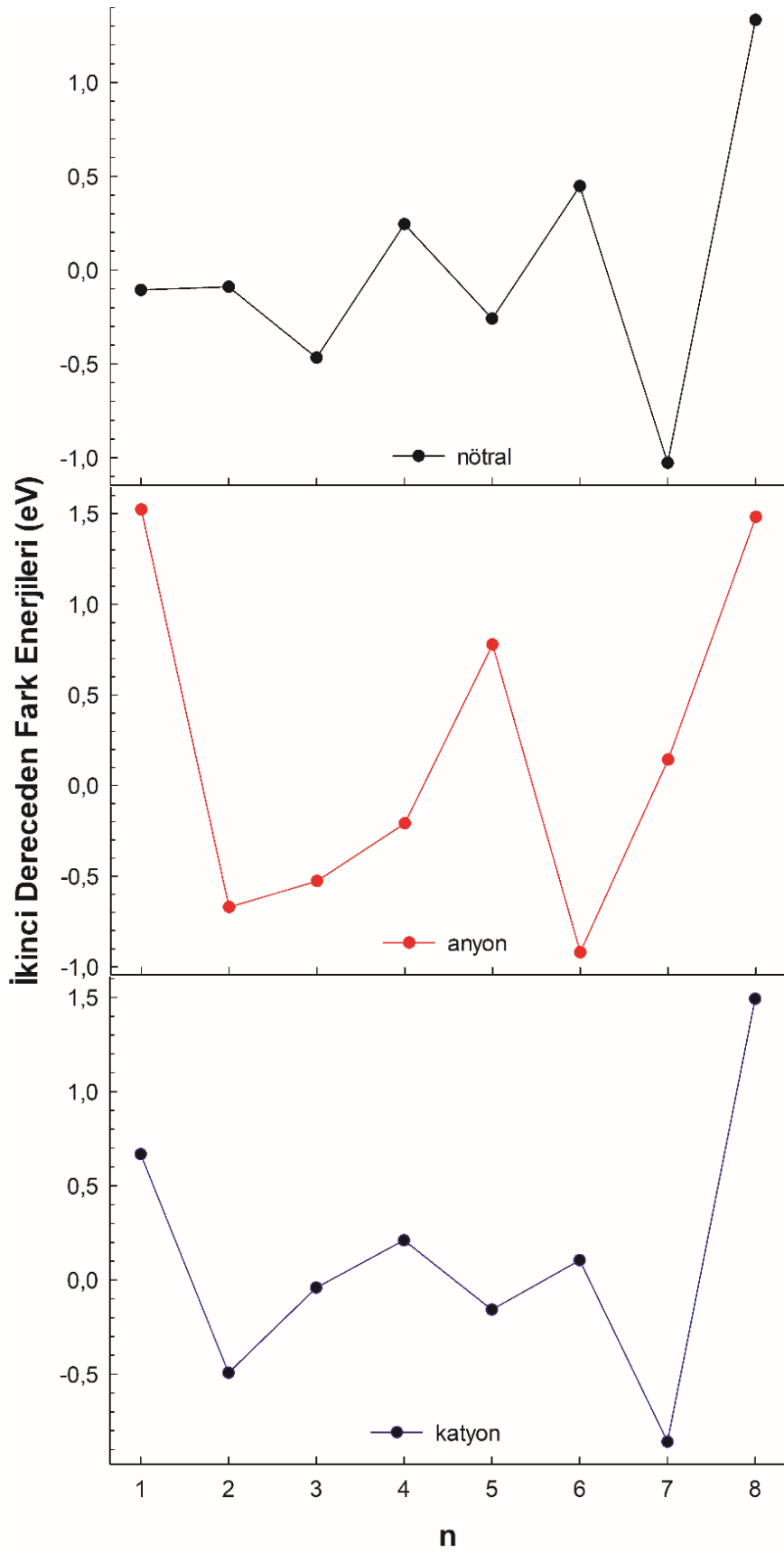


Şekil 2. Yüklü ve yüksüz arsenik katkı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin atom başına düşen bağlanma enerjileri.

Yüklü ve yüksüz arsenik katkı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin birinciden dereceden fark enerjileri Şekil 3'te görülmektedir. Bor atomların sayısının artması ile en yüksek değerlerin nötral AsB_n topakları için $n=4, 6$ ve 8 durumlarında görülmektedir. Bununla birlikte yüklü arsenik katkı bor topaklarında; anyonik formlar için $n=1, 5$ ve 7 durumlarında katyonik formlar için ise $n=1$ ve 8 durumlarında en yüksek pikler görülmektedir. Buna göre belirtilen topakların diğer eşleniklerine göre daha kararlı oldukları söylenebilir. Bunun yanında nötral ve katyonik formların anyonik göre birbirlerine daha benzer eğilimler sergiledikleri söylenebilir. Şekil 4, yüklü ve yüksüz arsenik katkı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin ikinci dereceden fark enerjilerini gösterir. İkinci dereceden fark enerjilerine göre bor atomların sayısının sistematik artması sonucunda nötral AsB_n topakları için $n=4, 6$ ve 8 durumlarında, anyonik ve katyonik formlarında ise sırasıyla $n=1, 5$ ve 7 durumlarında ve $n=1$ ve 8 durumlarında maksimum pikler görülmektedir. Birinci dereceden fark enerjileri ve ikinci dereceden fark enerjileri karşılaştırıldığında en yüksek değerlerin belirtilen topaklarda gözlemlendiği ve bu iki niceliğin birbiriyle mükemmel uyumlu olduğu görülmektedir.



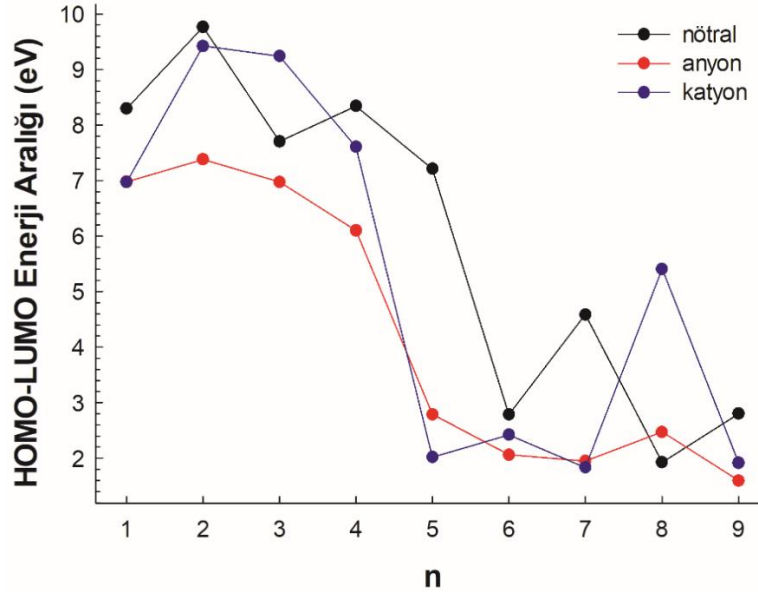
Şekil 3. Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin birinci dereceden fark enerjileri.



Şekil 4. Yüklü ve yüksüz arsenik katkılı bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin ikinci dereceden fark enerjileri.

3.3. Homo-Lumo Enerji Aralığı

Topakların elektronik yapısı hakkında bilgi sahibi olabilmek için en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) arasındaki enerji farkı incelenebilir. HOMO-LUMO enerji aralığı bor atom sayısının bir fonksiyonu olarak hem yüklü hem de yüksüz arsenik katkıli bor topakları için Şekil 5'te görülmektedir. Buna göre yüklü ve yüksüz AsB_n topakları için HOMO-LUMO enerji aralığı bor atomlarının sayısının artması ile genellikle azalmaktadır. Özellikle $n=4$ 'ten sonra nötral, anyonik ve katyonik arsenik katkıli bor topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları 8-10 eV bandından 2-3 eV bandına keskin bir şekilde düşmektedir.



Şekil 5. Yüklü ve yüksüz arsenik katkıli bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının en kararlı izomerlerinin HOMO-LUMO enerji farkları.

4. Tartışma ve Sonuç

Yüklü ve yüksüz arsenik katkıli bor (AsB_n ; $n=1-9$) topaklarının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenir. Katkı edilen arsenik atomu çalışılan büyüklükler için topağın dışına yerleşmeyi tercih etmektedir. Dahası arsenik atomu hem yüklü hem de yüksüz sistemin kararlılığını arttırmaktadır. Birinci ve ikinci dereceden fark enerjileri gibi yapısal kararlılık analizleri sonucunda nötral arsenik katkıli bor topakları için AsB_4 , AsB_6 ve AsB_8 yapılarının diğer nötral eşleniklerinden daha kararlı olduğu görülmektedir. Bunun yanında anyonik AsB , AsB_5 , AsB_7 topakları ve katyonik AsB ve AsB_8 topakları sırasıyla diğer anyonik ve katyonik eşleniklerinden daha kararlıdır. Yüklü ve yüksüz arsenik katkıli arsenik bor topakları için bor atomlarının sistematik olarak artırılması HOMO-LUMO enerji aralıklarını azaltmaktadır. Özellikle HOMO-LUMO enerji aralığında $n=4$ 'ten sonraki ani düşüş bor atomlarının sayısının artması ile yalıtıktan yarı iletken özelliğe geçiş için önemli bir işaret olarak görülebilir.

Topakların yapısal kararlılıkları onların doğada varlığına işaret olup deneysel çalışmalarda sentezlenmelerine olanak tanır. Bunun yanında bu çalışma bor ve arsenik tabanlı yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve tasarlanması için fikir verici bir nitelik taşımaktadır.

5. Kaynaklar

- [1] Ahmed, R., Javad Hashemifar, S., Akbarzadeh, H., Ahmed, M., Fazal-e-Aleem, "Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds", *Computational Materials Science*, 39, 580–586, 2007.
- [2] Zaoui, A., Kacimi, S., Yakoubi, A., Abbar, B. Bouhafs, B., "Optical properties of BP, BAs and BSb compounds under hydrostatic pressure", *Physica B-Condensed Matter*, 367, 195–204, 2005.
- [3] Touat, D., Ferhat, M., Zaoui, A., "Dynamical behaviour in the boron III-V group: A first-principles study", *Journal of Physics-Condensed Matter*, 18, 3647–3654, 2006.
- [4] Cui, S., Feng, W., Hu, H., Feng, Z., Wang, Y., "First-principles study of zinc-blende to rocksalt phase transition in BP and BAs", *Computational Materials Science*, 44, 1386–1389, 2009.
- [5] Surh, M.P., Louie, S.G., Cohen, M.L., "Quasi-Particle Energies For Cubic BN, BP, and BAs", *Physical Review B*, 43, 9126–9132, 1991.
- [6] Golikova, O.A., "Boron and Boron-based semiconductors", *Physica Status Solidi (a)*, 51, 11–40, 1979.
- [7] Vasiliev, I., Ogut, S., Chelikowsky, J.R., "Ab initio calculations for the polarizabilities of small semiconductor clusters", *Physical Review Letters*, 78, 4805–4808, 1997.
- [8] Lv, B., Lan, Y., Wang, X., Zhang, Q., Hu, Y., Jacobson, A.J. Broido, D., Chen, G., Ren, Z., Chu, C.-W., "Experimental study of the proposed super-thermal-conductor: BAs", *Applied Physics Letters*, 106, 2015.
- [9] Garcia, A., Cohen, M.L., "1st-Principles Ionicity Scales .1. Charge Asymmetry in the Solid-State", *Physical Review B*, 47, 4215–4221, 1993.
- [10] Ferhat, M., Zaoui, A., Certier, M., Aourag, H., "Electronic structure of BN, BP and BAs", *Physica B*, 252, 229–236, 1998.
- [11] Wentzcovitch, R.M., Cohen, M.L., Lam, P.K., "Theoretical-Study of BN, BP, and BAs at High-Pressures", *Physical Review B*, 36, 6058–6068, 1987.
- [12] Wang, S., Swingle, S.F., Ye, H., Fan, F.-R.F., Cowley, A.H., Bard, A.J., "Synthesis and Characterization of a p-Type Boron Arsenide Photoelectrode", *Journal Of The American Chemical Society*, 134, 11056–11059, 2012.
- [13] Hart, G.L.W., Zunger, A., "Electronic structure of BAs and boride III-V alloys", *Physical Review B*, 62, 13522–13537, 2000.
- [14] Yildirim, E.K., "2D quasi-planar or 3D structures? A comparison between CrBn (n=2-10) wheel-like clusters and their corresponding 3D pyramidal clusters, and their hydrogen storage capability", *International Journal Of Modern Physics B*, 29, 2000.
- [15] Yang, G., Cui, W., Zhu, X., Yue, R., "An insight into the structures, stabilities, and bond character of BnPt (n=1 similar to 6) clusters", *Journal Of Molecular Modeling*, 20, 2014.
- [16] Jia, J., Ma, L., Wang, J.-F., Wu, H.-S., "Structures and stabilities of ScBn (n=1-12) clusters: an ab initio investigation", *Journal Of Molecular Modeling*, 19, 3255–3261, 2013.
- [17] Shi, R., Shao, J., Wang, C., Zhu, X., Lu, X., "Search for structures, potential energy surfaces, and stabilities of planar BnP(n=1 similar to 7)", *Journal Of Molecular Modeling*, 17, 1007–1016, 2011.
- [18] Tai, T.B., Kadlubanski, P., Roszak, S., Majumdar, D., Leszczynski, J., Nguyen, M.T.,

- "Electronic Structures and Thermochemical Properties of the Small Silicon-Doped Boron Clusters BnSi (n=1-7) and Their Anions", *Chemphyschem*, 12, 2948–2958, 2011.
- [19] Tai, T.B., Nguyen, M.T., "Thermochemical properties, electronic structure and bonding of mixed lithium boron clusters (BnLi, n=1-8) and their anions", *Chemical Physics*, 375, 35–45, 2010.
- [20] Xue-Ling, L., Heng-Jiang, Z., Gui-Xian, G., Xian-Ming, W., You-Hua, L., "Structures and magnetism of BnNi(n=6-12) clusters from density-functional theory", *Acta Physica Sinica*, 57, 5491–5499, 2008.
- [21] Atis, M., Ozdogan, C., Guvenc, Z.B., "Structure and energetic of B-n (n=2-12) clusters: Electronic structure calculations", *International Journal Of Quantum Chemistry*, 107, 729–744, 2007.
- [22] Boustani, I., "Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of B-n (n=2-14)", *Physical Review B*, 55, 16426–16438, 1997.
- [23] Akman, N., Tas, M., Ozdogan, C., Boustani, I., "Ionization energies, Coulomb explosion, fragmentation, geometric, and electronic structures of multicharged boron clusters B-n (n=2-13)", *Physical Review B*, 84, 2011.
- [24] 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)", *Chemical Physics*, 351, 1–6, 2008.
- [25] Yang, Z., Xiong, S.-J., "Structures and electronic properties of small FeBn (n=1-10) clusters", *Journal Of Chemical Physics*, 128, 2008.
- [26] Li-Ren, L., Xue-Ling, L., Hang, C., Heng-Jiang, Z., "Geometry and electronic properties of B-n (n=2-15) clusters", *Acta Physica Sinica*, 58, 5355–5361, 2009.
- [27] Becke, A.D., "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange", *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652, 1993.
- [28] Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E. Robb, M.A., Cheeseman, J.R., et.al. Gaussian 09 Revision E.01.
- [29] Schaftenaar, G., Noordik, J.H., "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 14, 123–134, 2000.