

دراسة نظرية لمُتماكبات الفلورين C30 باستخدام نظرية تابع الكثافة

فؤاد الجنيد*
د. نبيل جودية*
د. مصطفى صائم الدهر*

الملخص

تمت في هذا البحث دراسة نظرية لمُتماكبات الفلورين C30 في الطور الغازي. وحُدِّت طاقة الاستقرار النسبي، والهندسة المثلى، والكميات الطاقية والترموديناميكية، وتواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر IR لجميع المُتماكبات باستخدام نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP. أظهرت الدراسة أن المُتماكب C1-I-C30 هو الأكثر استقراراً، ويملك فجوةً طاقيةً أصغر، وبذلك تكون الناقلية الكهربائية هي الأعلى من بين المُتماكبات الأخرى على عكس المُتماكب C1-II-C30 الذي يملك الفجوةً الطاقية الأكبر ومن ثمَّ الناقلية الأقل. بالمُقابل، للمُتماكب C1-III-C30، الأكثر تناظراً، أكبرُ شدةٍ امتصاصٍ تحت الأحمر.

الكلمات المفتاحية: نظرية تابع الكثافة (DFT)، الفلورين C30، مُتماكبات C30، الاستقرار الطاقى النسبي، أطياف تحت الأحمر النظرية، تواترات الاهتزاز.

* قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

Theoretical study of Fullerene C30 isomers using density functional theory (DFT)

Fouad Aljneed*

Dr. Nabil Joudieh*

Dr. Moustafa Sayem El-Dahr*

Abstract

In this work, we have done a theoretical study of the fullerene C30 isomers in the gaseous phase. Relative energy stability, optimal geometry, electronic energy and thermodynamic quantities, vibration frequencies and infrared spectra are determined using the density functional theory (DFT). The study showed that the most stable isomer C1-I-C30 has the smallest energy gap and thus it has the highest electrical conductivity compared to the other isomers, especially C1-II-C30 which has the largest energy gap and therefore it has the lowest conductivity. In contrast, the most symmetric isomer C1-III-C30 has the greatest infrared absorption intensity.

Keywords: Density Functional Theory, fullerene C30, C30 isomers, Relative Stability, Theoretical IR Spectrum, Vibration Frequencies.

*Department of Physics-Faculty of Sciences-Damascus University.

1-المقدمة:

أُجريت، بعد اكتشاف الفلورين C60، دراساتٌ تجريبيةٌ ونظريةٌ لبنى واستقرار الفلورينات المكوّنة من عددٍ أقل من 60 ذرة كربون [1-13]، وتم الكشف باستخدام طريقة الطيف الكتلي عن مجموعة من الفلورينات الصغيرة، ولوحظ فقط وجود الـ C20 [14] و الـ C36 [15].

تُشكّل الفلوريناتُ شبكةً مغلقةً مكوّنةً من عددٍ زوجيٍّ من ذرات الكربون التي تتوزع على 12 مضلعاً خماسياً فقط و $\frac{n-20}{2}$ مضلعاً سداسياً، حيث $n \leq 20$ عدد صحيح زوجي، ويُعبّر عن العدد الأعظمي لذرات الكربون في العنقود الكربوني. يُحدّد استقرار الفلورينات بقاعدة الخماسي المعزول، والتي مفادها أنّه لا يتّصل مضلعان خماسيان مع بعضهما من أجل الحصول على انحناءٍ أصغريٍّ يضمن استقرار القفص الفلوريني [16]. ويُعدّ الـ C60 أصغر فلورين يخضع لقاعدة الخماسي المعزول. وتبّنت أنّ الفلورينات التي لا تخضع لقاعدة الخماسي المعزول تتبع قاعدة حدود الخماسي المتجاور (pentagon adjacency penalty rule) والتي تنص على أنّ البنية الأكثر استقراراً تُوافق العدد الأقل للخماسيات المتجاورة أو بشكل مكافئ، عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية [17].

تفتح الفلورينات الصغيرة المستقرة الباب أمام عائلة جديدة من الجزينات الحاوية على مضلعات خماسية متجاورة. ويعد الـ C30 من بين هذه الفلورينات الصغيرة [18] التي كُشف عنه تجريبياً في دراسات التذرية بالليزر (laser ablation). ولوحظ أيضاً تجريبياً تشكّل الفلورينات الداخلية المعدنية Ti@C30، وإن كانت بتركيز أقل من الـ Ti@C28 [19]. ومع ذلك تُعدّ الدراسات حول الـ C30 قليلةً بسبب صعوبة الحصول عليه تجريبياً وصعوبة توصيفه، ولكن توجد بعض الدراسات الحديثة جداً والتي تتطرق لمركبات الـ C30 مع مستبدلات وظيفية مثلاً: P2CA@AC30, P3CA@EC30, P3CA@AC30 [20]. وتوصلت الدراسات

المقدّمة في المراجع [22,21,19,18] إلى وجود ثلاثة متماكبات نرمز لها، على الترتيب وبحسب الاستقرار الطاقى، ب C30 -C2v-II الأكثر استقراراً و C2v-I و C30 ومن ثم D5h-C30، حيث ندل الرموز C2v و D5h في الصيغ السابقة على زمر التناظر. بسبب الاستقرار الطاقى النسبي الضعيف للمتماكب D5h-C30 مقارنةً مع المتماكبين الآخرين، اقتصرَت الدراسة [21] فقط على المتماكبين C2v. بالمقابل، نقتَرُح في هذا العمل دراسةً متماكباتٍ جديدةٍ مُستقرّة ذاتِ زُمرٍ تناظريّةٍ مختلفةٍ عن الدراسة [21].

2- طرائق الحساب Method of Calculation:

تمّت الحساباتُ في هذا العمل باستخدام نظرية تابع الكثافة الهجين DFT/B3LYP [33-23] والتي تُعدُّ من أكثر طرائق نظرية تابع الكثافة (Density Functional Theory) شيوعاً و نجاحاً من حيث التطبيق على الذرات والجزيئات المعقدة والأجسام الصلبة. ولقد اخترنا طريقة تابع الكثافة الهجين لأنها تأخذ بعين الاعتبار الترابط الإلكتروني ولو بشكلٍ جزئيّ، وتستهلك زمن حسابٍ معقولاً مقارنةً مع طرائق نمذجة أخرى مثل نظرية HF (Hartree-Fock) أو Configuration Interaction (CI) أو Coupled cluster (CC) Interaction). وأجريت الحسابات باستخدام برنامج Gaussian 09 [23] والقاعدة 6-311G**, واستخدم برنامج Gabedit [24] لإدخال الهندسة البدائية لمتماكبات الفلورين C30.

2-1 أساسيات نظرية تابع الكثافة DFT:

تعتمد نظرية تابع الكثافة DFT [35-25] على مُبرهنةٍ اقترحت من قِبَل كلِّ من Thomas و Fermi، والتي تنصُّ على أنه من الممكن وصف الخصائص الإلكترونية لمنظومة ذرية باستخدام تابع الكثافة الإلكترونية من خلال التطبيق المحلي لعلاقات مناسبة على جملة إلكترونية متجانسة، ولكن بقي نموذج Thomas-Fermi غير قابلٍ للتطبيق على الجزيئات. فيما بعد في عام 1964 قام

الباحثان Hohenberg و Kohn انطلقاً من نموذج Thomas-Fermi ببرهان وجود تابع الطاقة $E[\rho(\vec{r})]$ الذي يقود باستخدام نظرية التحولات إلى المعادلات الأساسية لنظرية DFT [36]. أصبح التطبيق العملي لنظرية DFT ممكناً بفضل الأبحاث التي قام بها العالمان Kohn و Sham اللذان اقترحا في عام 1965 مجموعة المعادلات أحادية الإلكترون المشابهة لمعادلات Hartree-Fock، والتي تسمح بالحصول على الكثافة الإلكترونية وطاقة الجزيء [37]. تعتمد نظرية DFT بشكل أساسي على مبرهنتي Hohenberg-Kohn. تنص المبرهنة الأولى على أنه من الممكن تحديد الطاقة الجزيئية والتابع الموجي وكافة الخصائص الإلكترونية انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية $\rho_0(\vec{r})$ للسوية الطاقية الأساسية [36]. وتقود معرفة الكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ لجملة إلى تحديد عدد الإلكترونات والكمون الخارجي والطاقة الكلية للجملة التي تُكتب كحاصل مجموع ثلاثة توابع كالآتي:

$$E[\rho(\vec{r})] = V_{ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r}$$

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \left[-\frac{1}{2} \cdot \vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) \right] \cdot d^3\vec{r}$$

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \cdot \rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2) \cdot d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2$$

$$K[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \cdot \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2$$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + K[\rho(\vec{r})]$$

إذاً من الممكن كتابة تابع الطاقة على الشكل:

$$E_0[\rho(\vec{r})] = \int \rho_0(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} + F_{HK}[\rho_0(\vec{r})]$$

$$F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] = T[\rho_0(\vec{r})] + V_{ee}[\rho_0(\vec{r})]$$

حيث يُعبّر $F_{HK}[\rho_0]$ عن التابع الكوني لـ Hohenberg-Kohn. ويؤخذ التابع $F_{HK}[\rho_0]$ بعين الاعتبار لجميع الأفعال ما بين إلكترونات، ويُعد أيضاً مستقلاً عن الكمون الخارجي لذلك يصلح هذا التابع لدراسة أي جملة فيزيائية. لسوء

الحظ، لا نعلم حتى الآن الشكل الرياضي الدقيق لهذا التابع، ومن الضروري البحث عن شكلٍ تقريبي له، ولذلك وُضعت مبرهنَةُ HK الثانية التي تنص على أنه من أجل كثافة تحويلية $\tilde{\rho}(\vec{r})$ بحيث يكون:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) > 0 \quad , \quad \int \tilde{\rho}(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} = n$$

تتحقق المتراجحة:

$$E_0 \leq \tilde{E}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$$

يقود شرطُ النهاية الحدية للتابع $[\rho(\vec{r})]_0$ بعد إجراء النشر الرياضي المناسب إلى المعادلة الأساسية لنظرية DFT:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

حيث يُدعى μ بالكمون الكيميائي الإلكتروني للجملة.

2-2 طريقة Kohn-Sham:

لا تسمح مبرهنتنا Hohenberg-Kohn بالحصول على آلية لحساب الطاقة E_0 انطلاقاً من $\rho(\vec{r})$ أو بحساب $\rho(\vec{r})$ دون معرفة مسبقاً للتابع الموجي. لحل هذه المسألة اقترح العالمان Kohn و Sham عام 1965 طريقةً تسمح بالحصول على $\rho_0(\vec{r})$ انطلاقاً من $\rho_0(\vec{r})$ [35,33, 30]. افترض العالمان وجودَ جملةٍ مرجعيةٍ وهميةٍ تُدعى s مكونةٍ من n إلكترون غير متفاعلة فيما بينها، ومن ثم قاما بإعادة صياغة المسألة بحيث تكون للجملة المرجعية نفس الكثافة الإلكترونية للسعة الطاقية الأساسية للجملة المدروسة. وبعد إجراء النشر الرياضي المناسب نكتبُ المعادلات الأساسية لنظرية Kohn-Sham على الشكل الآتي:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}(\vec{r}_i)$$

$$h_i^{KS}(\vec{r}_i) \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{KS} \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_i)$$

حيث يُعبّر $\Psi_i^{KS}(\vec{r}_i)$ عن مدار Kohn-Sham للإلكترون i .

ليكن ΔT فرق الطاقة الحركية بين الجملة الحقيقية والجملة المرجعية، بينما يُعبّر ΔV عن الفرق بين التدافع إلكترون-إلكترون الحقيقي والتدافع الكولومبي بين توزّعي شحنتي نقطتين.

$$\Delta T = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]$$

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2$$

نكتبُ الطاقة:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} + T_s[\rho]$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

نعرفُ تابع الطاقة تبادل-ترابط كما يأتي:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

إذاً:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot V(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r} + T_s[\rho]$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \cdot \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \cdot d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

يُعدُّ إيجادُ عبارةٍ تقريبيةٍ مناسبةٍ للتابع $E_{xc}[\rho]$ المشكلة الأساسية في هذه النظرية.

نكتبُ معادلة القيم الخاصة المرافقة:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right] \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

$$= \varepsilon_i^{KS} \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

يُعرفُ كمون التبادل-الترايط بالعلاقة:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

توجد عدة تقريبات لكمون التبادل-الترايط. وتسمح مدارات Kohn-Sham بحساب الكثافة الإلكترونية:

$$\rho_0(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i^{KS}|^2$$

نبدأ الحساب باستخدام كثافة بدائية، وانطلاقاً منها بحسب الكمون الفعلي

$$V_{eff}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 \vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1)$$

والذي يسمح بدوره بحل معادلة القيم الخاصة والتوابع الخاصة لـ Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_{eff} \right] \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_1) = E_i^{KS} \cdot \Psi_i^{KS}(\vec{r}_1)$$

3-2 تقريب الكثافة الموضعية LDA:

برهن الباحثان Hohenberg و Kohn أنه إذا تغير تابع الكثافة $\rho(\vec{r})$ ببطء شديد

مع الموقع \vec{r} فإنه من الممكن كتابة تابع التبادل-الترايط $E_{xc}[\rho_s]$ على الشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(\rho) \cdot d^3 \vec{r}$$

حيث يُعبّر $\varepsilon_{xc}(\rho)$ عن طاقة التبادل-الترايط من أجل إلكترون، وتُكتب هذه الكمية

كحاصل جمع حدّي تبادل وترايط على الشكل:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot [\rho(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}$$

مما يسمح بكتابة:

$$E_x^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_x(\rho) \cdot d^3 \vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} \cdot d^3 \vec{r}$$

بالمقابل تُعطى طاقة الترابيط $\varepsilon_c(\rho)$ بعلاقة Vosko, Wilk and Nusir (VWN)

[38] ، وهي معادلة معقدة يمكن الحصول عليها في المرجع [39].

4-2 تقريب التدرج المعمّم GGA:

في الحقيقة، ليست الكثافة الإلكترونية لجملة غير متجانسة فحسب، بل يمكن لها أن تتغير بدلالة الموقع بشكل كبير جداً، ويظهر ذلك جلياً بالنسبة للذرة عندما تنتقل من طبقة إلكترونية لأخرى أو ضمن الجزيء عند الانتقال من ذرة إلى أخرى. إذاً يمكن التحسين الأول الممكن على طريقة LDA من خلال صياغة تابع التبادل-التربط بدلالة الكثافة الإلكترونية وتدرجها. وتُدعى هذه الطريقة بتقريب نشر التدرج (Gradian Expansion Approximation).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]. d^3\vec{r}$$

حيث يُعبّر ε_{xc}^{GGA} عن كثافة طاقة التبادل-التربط. وتكمن الصعوبة الآن بإيجاد العبارة التحليلية للكمية ε_{xc}^{GGA} ، لذلك تم اقتراح وتطوير عدة توابع تبادل وتربط، نذكر منها تابع التبادل للباحث Beck(B88) [40-42] و Perdew and Wang(PW91) [43]. من أجل التربط يوجد تابع Perdew(P86) [44] وتابع Lee, Yang and Parr(LYP) [45]، وتابع Perdew and Yang(PY91) [44,43]. وتسمح جميع هذه التوابع المقترحة بالحصول على تحسين واضح لقيم طاقات الروابط للجزيئات وحواجز الطاقة بالمقارنة مع طريقة LDA.

2-5- طريقة التابع الهجين B3LYP:

يُعدُّ التابع الهجين B3LYP (Beche 3 Parameters Lee-Yang-Parr) تابعاً ثلاثي البارامترات ينتج عن تركيب توابع التبادل المحلي (Local)، التبادل ل Beche والتبادل HF مع توابع الترابط المحلي (VWN) مصححة التدرج ل Lee, Yang and Parr:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) \cdot E_x^{LDA} + a_0 \cdot E_x^{HF} + a_x \cdot E_x^{B88} + a_c \cdot E_c^{LYP} + (1 - a_c) \cdot E_c^{VWN}$$

حيث تم اختيار القيم الآتية [46] من أجل البارامترات:

$$a_0 = 0.20 \quad ; \quad a_x = 0.72 \quad ; \quad a_c = 0.81$$

$$E_x^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_x(\rho) \cdot d^3\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} \cdot d^3\vec{r}$$

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\sigma} \int \int d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \cdot \phi_{j\sigma}(\vec{r}) \cdot \phi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \cdot \frac{\phi_{i\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

حيث يتم الجمع على المدارات الذرية والسبينات α و β للإلكترون

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - \beta \cdot \rho^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{x^2}{1+6 \cdot \beta \cdot x \cdot \sinh^{-1}x} \quad ; \quad x = \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}$$

β : بارامتر ذري يأخذ القيمة 0.0042

$$E_c^{LYP} = -a \cdot \frac{1}{(1+d \cdot \rho^{\frac{-1}{3}})} - a \cdot b \cdot w \cdot \rho \cdot [c_F \cdot \rho^{\frac{8}{3}} + |\vec{\nabla}\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{72}\right) - \frac{11}{24} \cdot \rho^2 \cdot |\vec{\nabla}\rho|^2]$$

$$w = \frac{\exp(-c \cdot \rho^{\frac{-1}{3}})}{1+d \cdot \rho^{\frac{-1}{3}}} \rho^{\frac{-11}{3}} \quad ; \quad \delta = C \rho^{\frac{-1}{3}} + \frac{d \rho^{\frac{-1}{3}}}{1+d \rho^{\frac{-1}{3}}}$$

تحدد البارامترات a , b , c , d باستخدام طريقة Colle and Salvetti [47] التي تعتمد على مواعمة الحساب على ذرة الهليوم

$$c_F=2.871234 \quad ; \quad a=0.04918 \quad ; \quad b=0.132 \quad ; \quad c=0.2533 \quad ; \quad d=0.349$$

$$E_c^{VWN} = E_c^{VWN}(r_s, \zeta) = E_c(r_s, 0) + E_a(r_s) \left[\frac{f_2(\zeta)}{f_2'(0)} \right] (1-\zeta^4) + [E_c(r_s, 1) - E_c(r_s, 0)] f_2(\zeta) \zeta^4$$

$$f_2(\zeta) = \frac{f_1(\zeta) - 2}{2^{1/3} - 1}$$

تحدد قيمة التوابع $E_c(r_s, \zeta)$ و $E_a(r_s)$ باستخدام المعادلة الآتية حيث تحدد قيمة البارامترات A و x_0 و b و c بعملية أمثلة مناسبة.

$$E_{c/a}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{x(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{x(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{x(x)} + \frac{2(b+x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\}$$

$$x = \sqrt{r_s}; \quad X(x) = x^2 + b.x + c; \quad Q = \sqrt{4c - b^2}; \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}; \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \rho^{-1}$$

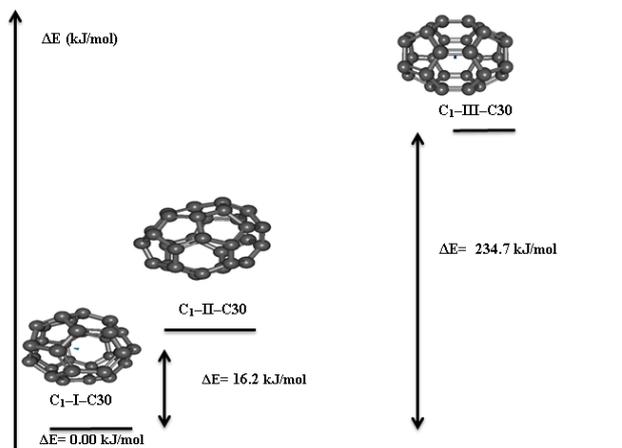
حيث يعبر ζ عن استقطاب السبين (spin polarization) ويعبر r_s عن نصف قطر الكرة الفعلية التي تحتوي على إلكترون واحد. ويعبر أيضاً ρ_α و ρ_β عن كثافات السبين من النوع α والنوع β ، ونعرّف كثافة السبين الكلية بالعلاقة $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ [38,44].

3- النتائج والمناقشة Results and discussion :

نقتصر في هذا العمل على حساب الطاقة الإلكترونية لمختلف المتماكبات بهدف تحديد استقرارها النسبي، وتحديد البنية الهندسية الفضلى وبعض الكميات الطاقية والترموديناميكية وتواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر، ونقارن النتائج المحصول عليها مع نتائج نظرية سابقة متوفرة.

3-1- الطاقة والاستقرار النسبي للمتماكبات:

ندرج في المخطط الطاقى (1) الفروق الطاقية محسوبةً بالنسبة للجزء الأكبر استقراراً لمتماكبات الفلورين C30

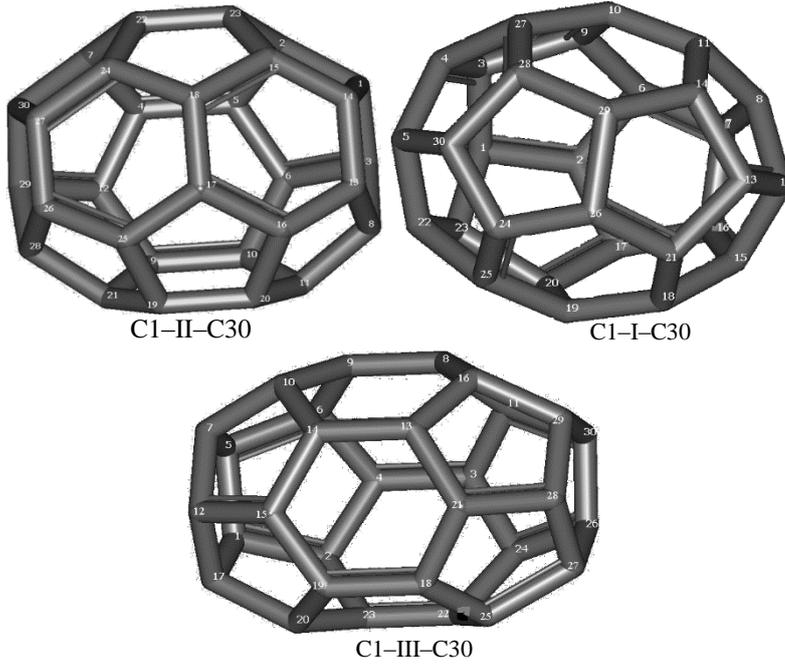


المخطط (1) الاستقرار النسبي لمُتماكبات للفلورين C30 بطريقة B3LYP-DFT/6-311G**

ينتضح من النتائج السابقة أنّ المُتماكب C1-I-C30 هو الأكثر استقراراً من بين المُتماكبات الأخرى. ويحتلّ المُتماكب C1-II-C30 المرتبة الثانية من حيث الاستقرار، بينما يأخذ المُتماكب C1-III-C30 المرتبة الثالثة. وتُلاحظ أنّ الفرق الطاقّي بين المُتماكبين الأول والثاني أصغر بكثيرٍ من نظيره بين الأول والثالث. بالمقابل توصلت الدراسة النظرية في المرجع [21] أنّ المُتماكب C2v-II-C30 هو الأكثر استقراراً، وكان الفرق الطاقّي بين المُتماكبين C2v-I-C30 و C2v-II-C30 هو 26.1 (kJ/mol)، أما الفرق الطاقّي بين المُتماكبين C2v-I-C30 و D5h-C30 هو 221.7 (kJ/mol)، علماً أنّ الدراسة كانت في المرجع [21] بطريقة B3LYP-DFT/6-311G.

3-2-البنية الهندسية:

ندرج أشكالاً مُتماكبات الفلورين C30 المدروسة في هذا العمل



الشكل (1): يوضح الهندسية الفضلى لمتماكبات الفلورين C30 في عملنا

بطريقة **B3LYP-DFT/6-311G

ينكون كلُّ مُتماكبٍ من متماكبات الـ C30 من 12 مضلعاً خماسياً و5 مضلعاً سداسية. تختلف مُتماكبات الـ C30 بعضها عن بعض وفقاً لتوزع المضلعات السداسية المتجاورة في القفص الفلوريني [22]، فمثلاً تتخذ المضلعات السداسية في المُتماكب C1-I-C30 ثلاثة مواقع منفصلة، يحتوي أحدها على مضلع سداسيٍّ معزول، بينما يحتوي كل موقع من البقية على مضلعين سداسيين متجاورين. في حين يملك المُتماكب C1-II-C30 موقعين مُنفصلين من المُضلعَات السُداسية المتجاورة، يتضمّن أحدهما ثلاثة مضلعَات سداسيةٍ متجاورة، ويحتوي الموقع الآخر

على مضعين سداسيين متجاورين. بالمقابل، يكتسب المتماكب C1-III-C30 خمسة مضعات سداسية متجاورة، تشكل حزاماً في وسط هذا المتماكب. نوضح في الجدول (1) والجدول (2) حساباتنا لأطوال الروابط وقياسات الزوايا في متماكبات الفلورين C30.

الجدول (1): مقارنة أطوال الروابط لمتماكبات الفلورين C30 المدروسة في هذا العمل

بطريقة **B3LYP-DFT/6-311G مع نتائج

Bond Lengths Of the Fullerene C30 Isomers (A°)						
Number	This work, Symmetry Mode : A					
	C1-I-C30		C1-II-C30		C1-III-C30	
	Name Definition	Value	Name Definition	Value	Name Definition	Value
1	R(1,2)	1.430	R(1,2)	1.421	R(1,2)	1.415
2	R(1,3)	1.441	R(1,3)	1.404	R(1,5)	1.458
3	R(2,6)	1.446	R(1,14)	1.494	R(1,17)	1.446
4	R(3,4)	1.386	R(2,5)	1.501	R(2,4)	1.467
5	R(3,9)	1.502	R(2,23)	1.414	R(2,23)	1.465
6	R(6,9)	1.415	R(3,6)	1.478	R(3,4)	1.427
7	R(6,7)	1.426	R(3,8)	1.403	R(3,11)	1.436
8	R(7,8)	1.391	R(4,5)	1.415	R(5,6)	1.476
9	R(7,16)	1.526	R(4,12)	1.439	R(5,7)	1.394
10	R(8,11)	1.465	R(6,10)	1.440	R(6,9)	1.437
11	R(8,12)	1.480	R(13,14)	1.437	R(7,10)	1.452
12	R(9,10)	1.448	R(13,16)	1.396	R(7,12)	1.474
13	R(10,11)	1.444	R(15,18)	1.448	R(8,9)	1.445
14	R(12,13)	1.356	R(15,23)	1.508	R(8,16)	1.429
15	R(18,19)	1.444	R(16,17)	1.445	R(9,10)	1.443
16	R(22,23)	1.399	R(17,18)	1.470	R(10,14)	1.448
17	-	-	R(19,20)	1.390	R(12,15)	1.441
18	-	-	R(26,28)	1.494	R(12,17)	1.404
19	-	-			R(13,14)	1.433
20	-	-	-	-	R(13,21)	1.453
21	-	-	-	-	R(15,19)	1.449
22	-	-	-	-	R(17,20)	1.480
23	-	-	-	-	R(20,23)	1.435
24	-	-	-	-	R(22,24)	1.466
25	-	-	-	-	R(22,25)	1.434
26	-	-	-	-	R(24,26)	1.418
27	-	-	-	-	R(26,27)	1.445
28	-	-	-	-	R(26,30)	1.459
29	-	-	-	-	R(27,28)	1.404
30	-	-	-	-	R(28,29)	1.475

يُظهر الجدول (1) أنّ أطوال الروابط في الدراسة النظرية السابقة للمتماكبات الأكثر استقراراً [47] تقع بين $1.322 (A^\circ)$ و $1.543 (A^\circ)$. بينما نلاحظ من أجل المتماكبات C1-I-C30 الأقرب للدراسة السابقة من بين المتماكبات الثلاثة المدروسة في هذا العمل أنّ أطوال الروابط تقع بين $1.355(A^\circ)$ و $1.526(A^\circ)$ ، ثم يليه من حيث تقارب القيم على الترتيب المتماكب C1-II-C30 و C1-III-C30.

الجدول (2): يبين قياسات الزوايا لمتماكبات الفلورين C30

بطريقة **B3LYP-DFT/6-311G

Angles Of the Fullerene C30 Isomers (degree) - Symmetry Mode : A						
numbe r	C1-I-C30		C1-II-C30		C1-III-C30	
	Name Definition	Value	Name Definition	Value	Name Definition	Value
1	A(3,1,23)	118	A(2,1,14)	109	A(2,1,5)	108
2	A(3,1,2)	106	A(2,1,3)	106	A(2,1,17)	109
3	A(1,2,6)	113	A(23,2,1)	107	A(5,1,17)	112
4	A(6,2,17)	109	A(7,4,5)	119	A(1,2, 4)	110
5	A(1,3,4)	120	A(7,4,12)	105.4	A(4,2,23)	117
6	A(1,3,9)	107	A(5,6,3)	108	A(4,3,11)	120
7	A(2,6,7)	108	A(5,6,10)	121	A(4,3,24)	119.4
8	A(2,6, 9)	105	A(4,7,22)	118	A(11,3,24)	106
9	A(7,6, 9)	119	A(4,12,9)	120	A(6,5,7)	107
10	A(6,7,8)	121	A(14,15,18)	123	A(7,5,1)	105
11	A(3,9,10)	111	A(18,17,16)	117	A(9,6,4)	115
12	A(9,10,27)	104	-	-	A(14,10,9)	116
13	A(14,11,10)	117	-	-	A(1,17,12)	104
14	A(5,30,24)	113	-	-	-	-
15	A(5,30,28)	112	-	-	-	-

يتبين لنا من الجدول (2) أنّ قيم الزوايا في المتماكبات C1-I-C30 تقع ضمن المجال $[104^\circ - 121^\circ]$ ، أمّا بالنسبة للمتماكبات C1-II-C30 تقع هذه القيم ضمن المجال $[105.4^\circ - 123^\circ]$ ، بينما المتماكبات C1-III-C30 تكون قيم زواياها في المجال $[120^\circ - 104^\circ]$ ، ونلاحظ أنّ المتماكبين C1-I-C30 و C1-III-C30 أكثر تقارباً من حيث القيم.

الكميات الطاقية والترموديناميكية:

نبين في الجدول (3) بعض الكميات الطاقية والترموديناميكية لمتماكبات الفلورين C30.

الجدول (3): مقارنة بعض القيم الفيزيائية المحسوبة في هذا العمل لمتماكبات الفلورين C30

بطريقة CAM-B3LYP/6-31++G** مع نظيرتها المحسوبة في عمل سابق [20] بطريقة

. CAM-B3LYP/6-31++G** exchange-correlation functional

Parameters	C1-I-C30	C1-II-C30	C1-III-C30	[20]C2v-C30
E_{HOMO} (kJ/Mol)	-593.6010	-617.3356	-536.8901	-670.57075
E_{LUMO} (kJ/Mol)	-464.3473	-395.7690	-398.6308	-309.71685
Gap energy (kJ/Mol)	129.2537	221.5666	138.2592	360.8539
Zero-point energy (kJ/Mol)	465.4760	467.9112	455.4935	-
Thermal energy (kJ/Mol)	493.6619	495.6619	486.5283	-
Heat capacity (Cal/Mol-K)	57.572	57.022	59.797	-
Entropy (Cal/Mol-K)	99.691	99.100	104.777	-
Dipole moment (Debye)	1.2116	0.1705	0.1205	1.12

تنتج من الجدول السابق مجموعة من الملاحظات.

يملك المتماكب C1-I-C30 أصغر فجوة طاقية (Gap energy) من بين المتماكبات الثلاثة، وبذلك يُعدُّ الأكثر ناقليةً كهربائيةً مقارنةً بهذه المتماكبات، بينما يحتلُّ المتماكب C1-III-C30 المرتبة الثانية في الناقلية الكهربائية، والمتماكب C1-II-C30 المرتبة الأخيرة بسبب كبر فجوته الطاقية. تشيرُ الفجوة الطاقية إلى الفرق الطاقِي بين أعلى مدارٍ جزيئي مشغول بالإلكترونات (HOMO) وأدنى مدارٍ جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (LUMO). وتتبين من قيمة الفجوة الطاقية الموادُ فيما إذا كانت نواقلَ أو أنصافَ نواقلٍ أو عوازل. والفجوة الطاقية هي مقدار الطاقة اللازمة للإلكترون لينتقلَ من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، إذ إنَّ طاقة الفجوة صفر أو صغيرة جداً في المواد الناقلة وأكبر من 3 في المواد العازلة وتعدُّ كبيرةً نسبياً، وبين 0.6 إلى 3 في المواد أنصاف النواقل وذلك بوحدة الإلكترون فولت [48]. ويتضح من خلال قيم الفجوة الطاقية في الجدول (3) أنَّ متماكبات الـ C30 تُعدُّ من المواد

أنصافِ النواقل. وبمقارنة قيم الـ E_{HOMO} والـ E_{LUMO} والـ $Gap\ energy$ المحسوبة في عمل سابق [20] مع حساباتنا نلاحظ أنّ المتماكب C1-II-C30 هو الأقرب للدراسة السابقة من بين المتماكبات الثلاثة المدروسة في هذا العمل، ثم يليه من حيث تقارب قيم الـ E_{LUMO} و الـ $Gap\ energy$ على الترتيب المتماكبان C1-I- و C1-III-C30 و C30 وينعكس الترتيب من أجل قيمة الـ E_{HOMO} . نلاحظ أيضاً أنّ المتماكب C1-III-C30 أكثر تناظراً من بين المتماكبات الثلاثة بسبب صغر قيمة عزم ثنائي القطب مقارنة مع المتماكبات الأخرى، ويشغل المتماكب C1-II-C30 المرتبة الثانية من حيث التناظر، بينما يُعدُّ المتماكب C1-I-C30 الأقل تناظراً من بين المتماكبات الثلاثة. ويُعدُّ عزم ثنائي القطب الكهربائي كميّة متجهة؛ فهو يساوي المجموع الاتجاهي لعزوم ثنائيات القطب الكهربائية لروابط الجزيء. وعندما تكون بنية الجزيء متناظرة تماماً فإنَّ عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيء يساوي الصفر نتيجة إلغاء العزوم ثنائية القطب الكهربائية لبعضها البعض. وتزداد قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيء كلما ابتعد عن التناظر. ولدى مقارنة قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي المحسوبة في عمل سابق [20] مع حساباتنا، نلاحظ أنّ الأقرب للدراسة السابقة من بين المتماكبات الثلاثة المدروسة في هذا العمل هي على الترتيب C1-I-C30 و C1-II-C30 و C1-III-C30. ومن جهة أخرى، يملك المتماكبان C1-I-C30 و C1-II-C30 قيمةً متقاربةً للكميات الفيزيائية، Entropy و Zero-point energy و Thermal energy و Heat capacity، بينما تختلف بشكل ملحوظ قيم هذه الكميات الفيزيائية بالنسبة للمتماكب C1-III-C30 بسبب الاختلاف الطاقوي والبنوي بين المتماكب C1-III-C30 والمتماكبين C1-I- و C30 و C1-II-C30.

3-4- تواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر IR

يحتوي الجدول (4) على تواترات الاهتزاز وشدة الامتصاص IR للمتماكبات المدروسة.

الجدول (4): ترددات الاهتزاز (cm^{-1}) في طيف الأشعة تحت الحمراء IR لِمَتَمَاكِبَاتِ الفلورين

C30 محسوبة بطريقة B3LYP-DFT/6-311G**

Number	Frequency (cm^{-1}), Symmetry Mode : A					
	C1-I-C30		C1-II-C30		C1-III-C30	
	Frequency (cm^{-1})	IR intensities (KM/Mole)	Frequency (cm^{-1})	IR intensities (KM/Mole)	Frequency (cm^{-1})	IR intensities (KM/Mole)
1	329.0318	15.4824	378.6068	1.2485	86.4260	5.5919
2	460.9636	8.4886	510.1829	3.5723	319.2514	5.2896
3	541.7475	13.8094	643.2581	16.8404	412.6214	5.6495
4	600.5992	12.1244	738.0679	26.6045	457.0806	9.6467
5	714.5464	28.9888	840.2519	16.2729	540.6818	15.1962
6	800.9919	18.0025	963.2004	4.1635	708.6458	26.8698
7	976.3584	17.9655	1174.5090	9.0044	798.7067	21.2362
8	1177.2354	70.2912	1236.5628	8.5719	881.0769	17.2733
9	1318.2300	16.8379	1281.9699	6.7870	1166.3562	6.2505
10	1446.1189	15.4523	1353.0558	20.4944	1174.1280	6.3625
11	1523.0991	8.1432	1437.8201	6.1196	1343.6546	145.3301
12	1571.3020	16.4680	1526.8286	5.7783	1379.7860	73.1599

يملك الفلورين C30، $84 = (3N-6)$ نمط اهتزازٍ توافقيٍّ ولكن يظهر 12 نمط اهتزازٍ

فقط فعلاً في طيف الأشعة تحت الحمراء في الجدول (4).

كما يُظهر الجدول زيادة قيمة التواتر الموافق لأعظم قمة عند الانتقال من المتماكب الثاني إلى المتماكب الأول ومن ثم إلى المتماكب الثالث. ونلاحظ أنّ شدة الامتصاص فيما يتعلق بالقمة الأكبر تتبع سلوك التواتر إذ تزداد بزيادة التواتر. ونلاحظ أيضاً أنّ أكبر شدة امتصاص تعود للمتماكب الثالث، ويمكن تفسير ذلك أنّ نمط الاهتزاز المسؤول عن هذه القمة يرافق التغيير الأكبر لعزم ثنائي القطب خلال عملية الاهتزاز، وهذا ما يسمح باحتمال امتصاص أكبر يقود إلى شدة امتصاص أكبر.

4- الخلاصة:

دُرست في هذا البحث متماكباتٌ جديدة للفلورين C30 في الطور الغازي باستخدام نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP. وحُسبت طاقاتُ المتماكباتِ وطاقاتُ استقرارها النسبي، ووجد أنّ المتماكبَ C1-II-C30 هو الأكثرُ استقراراً من بين المتماكباتِ الثلاثة. وحُسبت أيضاً الهندسةُ المثلى، وطاقَةُ الفجوةِ الطاقيةِ، وبعضُ الكمياتِ الترموديناميكية، وتواتراتُ الاهتزاز، وكذلك أطيافُ الامتصاصِ تحت الأحمر IR النظرية.

5- المراجع References:

1. Kroto H. W. (1987). The stability of the fullerenes C_n , With $n=24, 28, 32, 36, 50, 60,$ and 70 . Nature, 329, p529.
2. T. Guo M. D., Diener Y., Chai A. J., Alford R. E., Haufler S. M. & McClure, T. & *et al.* (1992). Science, 257, P161
3. Mishra R. K., Lin Y., & Lee S. (1999) Growth mechanism of C_{28} (Td) fullerene: energetics and transition-state structures analysis, , Chem. Phys. Letts., 313, p437
4. Makurin Yu. N., Sofronov A. A., Gusev A. I., & Ivanovsky A. L. (2001). Electronic structure and chemical stabilization of C_{28} fullerene. Chem. Phys, 270 P293.
5. Grossman J. C., Cote M., Louie S. G. & Cohen M. L. (1998). "Electronic and Structural Properties of Molecular C_{36} ", Chem. Phys. Lett. 284, P344
6. Schultz D., Droppa R., Alvarez F. & Santos M.C. (2003). Stability of Small Carbon-Nitride Heterofullerenes. Phys. Rev. Lett., 90, P 15501.
7. Breda N., Broglia R. A. , Colo G., Onida G., Provasi D., & Vigezzi, E. (2000). C_{28} : A possible room temperature organic superconductor. Phys. Rev. B 62, p 130.
8. Gan L., Liu J., Hui Q., Shao, S. & Liu, Z. (2009). General geometrical rule for stability of carbon polyhedra Chemical Physics Letters, 472, P224
9. Malolepsza E., Lee Y., Witek H.A., Irlle S., Lin C., & Hsieh H. (2009). Comparison of Geometric, Electronic, and Vibrational Properties for all Pentagon/Hexagon-Bearing Isomers of Fullerenes $C_{38}, C_{40},$ and C_{42} . Int. J. Quantum Chem. 109, p.1999.
10. Shi L., Chen B., Zhou J., Zhang T., Kang Q., & Chen M. (2008). Structure and Relative Stability of Drum-like $C_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cages and Their Hydrogenated Product $C_{4n}H_{4n}N_{2n}$ ($n = 3-8$) Cage. Phys. Chem. A 112, p11724.
11. Sun G., Nicklaus M.C., & Xie R. (2005). Structure, Stability, and NMR properties of lower fullerenes $C_{38}-C_{50}$ and Azafullerene $C_{44}N_6$. J. Phys. Chem. A, 109, P 4617.
12. Pattanayak J., Kar T., & Scheiner S. (2004). Substitution Patterns in Mono BN-Fullerenes: C_n ($n = 20, 24, 28, 32, 36$ and 40). J. Phys. Chem. A., 108, P 7681.

13. Song, J., & Vaziri M. (2006). A study of the electronic and structural properties of C28 and C16N12. *Mol. Phys*, (104), pp: 319-23.
14. Prinzbach H., Weiler, A., Landenberger, P., Wahl, F., Wörth, J., & Scott, L.T. (2000). Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene. C20, *Nature* 407, p 60.
15. Piskoti C., Yarger J. & Zettle A. (1998). C36, a new carbon solid. *Nature*, 393, pp: 771-4.
16. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., & Hite G.E. (1988). Elemental Carbon Cages. *J. Am. Chem. Soc*, 110, pp: 1113-27.
17. Campbell E. E. B., Fowler P. W., Mitchell D., & Zerbetto F., (1996). Increasing Cost of Pentagon Adjacency for Larger Fullerenes. *Chem. Phys. Let*, 250, pp: 544-48.
18. Song J., Parker M., Schoendorff G., Kus, A. , Vaziri M. (2010). A study on the electronic and structural properties of fullerene C30 and azafullerene C18N12. *J. Molecular Structure: THEOCHEM*, 942, pp: 71-6.
19. Dunk P. W., Kaiser N. K., Mulet-Gas M., Rodríguez-Forte A., Poblet J.M., & Shinohara H. (2012). The smallest stable fullerene, M@C28 (M= Ti, Zr, U): stabilization and growth from carbon vapor. *J. Am. Chem. Soc.* 134, pp: 9380-9.
20. Harismah K., Mirzaei M., Ghasemi N. & Nejati M. (2017). Non-Covalent Functionalisation of C30 Fullerene by Pyrrole-n-Carboxylic Acid (n = 2, 3): Density Functional Theory Studies. *Z. Naturforsch*, 73(1), pp: 51-6.
21. Adjizian J-J., Vlandas A., Rio J., Charlier J-C. & Ewels C. P. (2016). Ab initio infrared vibrational modes for neutral and charged small fullerenes (C20, C24, C26, C28, C30 and C60). the Royal Society.
22. Lu X., & Chen Z. (2005). Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (< C60) and single-walled carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 105, pp: 3643-96.
23. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., *et al.* (2013). Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
24. Allouche A.R. (2011). Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174-82.

25. Morin J., & Pelletier J. M. (2013). Density Functional Theory: Principles, Applications and Analysis (Physics Research and Technology)
26. Roy A. K. (2013). Theoretical and Computational Developments in Modern Density Functional Theory (Physics Research and Technology),
27. Engel E. & Dreizler R. M. (2011). Density Functional Theory (Theoretical and Mathematical Physics), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
28. Dreizler R.M. & Gross E.K.U. (1996). Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem, springer.
29. Parr R. G. & Yang W. (1994). Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press.
30. Gill P. M. W. Johnson B. G. , Pople J. A. , & Frisch M. J. (1992). "The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets," Chem. Phys. Lett., 197, pp: 499-505.
31. Bartolotti L. J. & Flurchick K. (1996). An introduction to density functional theory, Rev. Comput. Chem., 7, pp: 187-216.
32. St-Amant A. (1996). Density functional methods in biomolecular modeling, Rev. Comput. Chem., 7, p217.
33. Ziegler, T. (1991). Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics , Chem. Rev., 91 (5), pp :651-67.
34. Baerends E. & Gritsenko O. V.(1997). A Quantum Chemical View of Density Functional Theory , J. Phys. Chem. A, 101 (30), pp: 5383-403.
35. Andzelm J. & Wimmer E. (1992). Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies, J. Chem. Phys., 96, pp : 1280-303.
36. Hohenberg P., & Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136, P864-71.
37. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140 , pp :1133-38.

38. Vosko, S. J., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis , *Can. J. Phys.*, 58 (8), pp: 1200-11.
39. Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons.
40. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev.*, B38, p 3098.
41. Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, *J. Chem. Phys.*, 96 , pp: 2155-60.
42. Becke, A.D. (1992). Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. , *J. Chem. Phys.*, 97, pp: 9173-7.
43. Perdew, J. P., & Wang, Y. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation , *Phys. Rev.*, B33, Issue 12, p8800.
44. Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy, " *Phys. Rev. B*, 45(23), pp:13244-49.
45. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev.*, B37, p785.
46. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, p5648. Colle, R. and Salvetti, O. (1975). Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells, *Theoret. Chim. Acta* 37, 329-34.
47. Üngördü, A., & Tezer, N. (2017). The solvent (water) and metal effects on HOMO-LUMO gaps of guanine base pair: A computational study, *J Mol Graph Model*, 74 265-72.

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق 2018/04/20.
تاريخ قبوله للنشر 2018/10/03.