



بررسی نظری سیستم F_2 محصور شده در C_{60} از دیدگاه طرح های تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی

مجتبی علی پور*

^۱ دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۲/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۵/۱۱

چکیده

طرح های تقسیم بندی انرژی اطلاعات مفیدی را جهت تفسیر کمی انرژی برهمکنش بر حسب مؤلفه های آن فراهم می کنند. در این تحقیق، دو طرح مختلف تقسیم بندی انرژی در نظریه تابعی چگالی، به نام طرح های متداول و جدید، جهت مطالعه و بررسی منشأ برهمکنش ها در سیستم های حاصل از F_2 محصور شده در C_{60} ($F_2@C_{60}$) مورد استفاده قرار گرفته اند. در طرح متداول تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، انرژی های جنبشی غیربرهمکنشی، الکتروستاتیک و تبادل - همبستگی به عنوان اجزای اصلی ایفای نقش می کنند. از طرف دیگر، در طرح جدید انرژی الکترونی کل به مؤلفه های فضایی، الکتروستاتیک و کوانتومی تفکیک می شود. بر اساس مقادیر انرژی های برهمکنش و مؤلفه های آنها میتوان دریافت که در توافق با یافته های اخیر حالت سه تایی سیستم متشکل از اجزای باردار F_2^- و C_{60}^+ که به صورت $F_2^-@C_{60}^+$ نشان داده می شود پایدارترین سیستم مورد مطالعه بوده و توصیف واقع بینانه تری از این کمپلکس ارائه می دهد. نتایج بررسی های انجام شده نشان می دهند که مؤلفه های انرژی حاصل از هر دو طرح متداول و جدید می توانند نقش های متفاوتی در پایداری و یا ناپایداری سیستم های مورد مطالعه داشته باشند. بررسی های دقیق تر آشکار می کند که انرژی جنبشی غیربرهم کنشی از طرح متداول، انرژی فضایی از طرح جدید و انرژی الکتروستاتیک که بین هر دو طرح مشترک است سهم های قابل توجهی در انرژی برهمکنش و پایداری سیستم $F_2^-@C_{60}^+$ دارند. همبستگی های منطقی و معنی داری بین انرژی های برهم کنش و مؤلفه های حاصل از هر یک از دو طرح برای سیستم های در نظر گرفته شده نیز مشاهده گردید. این نتایج به نوبه خود می توانند برای پیشنهاد طرح های جدید تقسیم بندی انرژی و همچنین مدل سازی نظری سیستم های مشابه با کاربردهای وسیع قبل از تهیه آنها بصورت تجربی نیز مفید باشند.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، طرح های تقسیم بندی انرژی، $F_2@C_{60}$ ، انرژی جنبشی غیربرهمکنشی، انرژی فضایی

۱. مقدمه

در سال های اخیر مطالعات گسترده ای در مورد مولکول C_{60} [۱] به عنوان مشهورترین عضو از طبقه ترکیبات فولرنی انجام گرفته است [۲-۵]. به عنوان یکی از مهمترین دستاوردهای تجربی و محاسباتی در این زمینه می توان به این موضوع اشاره کرد که مولکول

*عهده دار مکاتبات: مجتبی علی پور

نشانی: دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، شیراز، ایران

پست الکترونیک: malipour@shirazu.ac.ir

تلفن: ۰۷۱۳۶۱۳۷۱۶۰۰

C₆₀ قادر است با گونه های مختلفی مانند اتم ها و مولکول ها که درون آن قرار می گیرند برهمکنش ایجاد کرده و ترکیبات جدیدی با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی متفاوت ایجاد کند. اینگونه ترکیبات کاربردهای مختلفی در زمینه های جداسازی، کاتالیزور، پیل های فوتوولتایی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و غیره از خود نشان می دهند [۶-۸]. از طرف دیگر، تلاش های وسیعی از لحاظ تجربی و نظری در زمینه ساختار، پایداری و واکنش پذیری سیستم های حاصل از برهمکنش C₆₀ به عنوان میزبان با اتم ها، کاتیون ها و آنیون ها، فلزات، گازهای نجیب و غیره به عنوان میهمان صورت گرفته است [۹-۱۶]. در این راستا، به عنوان یک نتیجه مهم نشان داده شده است که نقش میزبان و میهمان بر ایجاد انواع برهمکنش های بین مولکولی و خواص کمپلکس های میزبان - میهمان حاصل بسیار مهم می باشد. برای درک بهتر برهمکنش ها در اینگونه از سیستم ها و تعیین ماهیت و منشأ آنها از منظر شیمی محاسباتی، طرح های تقسیم بندی انرژی نقش بسیار مهمی را ایفا می کنند [۱۷-۲۱]. این زمینه از تحقیقات اطلاعات مفیدی را جهت تفسیر کمی انرژی برهمکنش برحسب مؤلفه های آن نیز فراهم می کند.

به عنوان هدف اصلی این تحقیق، ما قصد داریم یک بررسی تفصیلی براساس طرح های تقسیم بندی انرژی در مورد سیستم های حاصل از F₂ محصور شده در C₆₀ (F₂@C₆₀) ارائه دهیم. براساس مطالعات اخیر، این سیستم ویژگی های قابل ملاحظه ای از خود نشان می دهد [۲۲ و ۲۳]. به عنوان مثال، از طریق بررسی های مختلف ساختاری و الکترونی مشخص شده است که از میان انواع دی هالوژن های محصور شده در C₆₀، X₂@C₆₀ (X = F, Cl, Br, I)، تنها F₂@C₆₀ از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از F₂ و C₆₀ آزاد می باشد. در واقع، کمپلکس های حاصل از دی هالوژن های دیگر چنین پایداری ایجاد نمی کنند. همچنین، حالت یکتایی این سیستم از لحاظ انرژی بالاتر از حالت سه تایی قرار دارد و در نتیجه حالت الکترونی پایه برای F₂@C₆₀ یک حالت سه تایی است. به عنوان یک موضوع مهم دیگر، که مدنظر تحقیق حاضر نیز می باشد، بررسی های اخیر نشان داده اند که در این سیستم، یک انتقال الکترون از مولکول C₆₀ به مولکول F₂ صورت پذیرفته که در نتیجه منجر به تشکیل F₂⁻@C₆₀⁺ می شود [۲۲]. به عبارت دیگر، نسبت به اجزای برهمکنش دهنده خنثی، اجزای باردار F₂⁻ و C₆₀⁺ توصیف بهتری از وضعیت پیوند غیرعادی در این سیستم ارائه می دهند. در واقع، در این سیستم یک جدایی بار واضح بین اجزای برهمکنش دهنده بدون تشکیل پیوند کووالانسی وجود دارد (برهمکنش های کووالانسی غیرمستقر قابل نظر هستند). به هر حال، دی هالوژن های دیگر محصور شده در C₆₀ چنین رفتاری از خود نشان نمی دهند. البته با مقایسه مقادیر تجربی پتانسیل های یونش F₂ و C₆₀ که به ترتیب عبارتند از ۳/۱ و ۲/۷ الکترون-ولت و همچنین الکترون خواهی آنها که به ترتیب عبارتند از ۱۵/۸ و ۷/۶ الکترون-ولت نیز می توان یک توجیه ساده برای این یافته ها ارائه کرد [۲۴ و ۲۵]. در نهایت، از آنجاییکه وضعیت پیوند در این کمپلکس به نحوی یادآور کریستال های یونی است، از سیستم F₂⁻@C₆₀⁺ به عنوان کریستال تک-مولکولی نیز یاد شده است [۲۲]. این ویژگی به نوبه خود می تواند در فرآیند اکسایش ترکیبات آلی توسط فلورین نیز مفید باشد.

براین اساس، در طول این تحقیق، سیستم $F_2@C_{60}$ و انواع حالات ممکن اجزای برهمکنش دهنده که میتوانند منجر به تشکیل کمپلکس های پایدار شوند از دیدگاه طرح های تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی [۲۶ و ۲۷] مطالعه شده و همچنین نقش مؤلفه های مختلف در این رابطه نیز بررسی می گردد. به این منظور، دو طرح تقسیم بندی انرژی، که در این تحقیق به عنوان طرح های متداول [۲۸] و جدید [۲۹] از آنها یاد خواهد شد، مورد استفاده قرار گرفته اند. همانطور که در قسمت مبانی نظری به تفصیل توضیح داده خواهد شد، در طرح متداول تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، انرژی های جنبشی غیربرهمکنشی، الکتروستاتیک و تبدلی-همبستگی به عنوان اجزای اصلی ایفای نقش می کنند. از طرف دیگر، در طرح جدید تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، انرژی الکترونی کل به مؤلفه های فضایی، الکتروستاتیک و کوانتومی تفکیک می شود. از آنجاییکه هر کدام از این مؤلفه ها مفاهیم خاص خود را دارند، نه تنها می توان تعیین کرد که کدام مؤلفه و یا مؤلفه هایی در ایجاد برهمکنش های تشکیل شده در سیستم های تحت مطالعه نقش مهمتری را دارند، بلکه ارتباط بین مؤلفه های انرژی ناشی از هر دو طرح را نیز می توان بررسی کرد. مطالعه چنین ارتباط هایی به نوبه خود می تواند فرصتی جهت پیشنهاد رویکردهای جدید تقسیم بندی انرژی براساس مؤلفه های حاصل از هر دو طرح را نیز فراهم آورد، هر چند ارائه یک طرح کلی برای بررسی تمام انواع برهمکنش ها هنوز میسر نیست.

۲. بخش محاسباتی

۲-۱. مبانی نظری

همانطور که در قسمت مقدمه اشاره شد، در این تحقیق دو طرح تقسیم بندی انرژی از نظریه تابعی چگالی، یعنی طرح های متداول و جدید، مدنظر هستند. در این بخش، توضیحات مختصری در این زمینه ارائه میشود. جهت بررسی های تکمیلی و مشاهده کاربردهای این دو طرح در بررسی انواع متنوعی از خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم های مختلف، مراجع [۳۰-۳۶] پیشنهاد می گردند.

در طرح متداول تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، انرژی $E[\rho]$ بصورت زیر تفکیک می شود [۲۸]:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_e[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

در معادله (۱)، مؤلفه های $T_s[\rho]$ ، $E_e[\rho]$ و $E_{xc}[\rho]$ به ترتیب نشان دهنده انرژی های جنبشی غیربرهمکنشی، الکتروستاتیک و تبدلی-همبستگی هستند و $\rho(\mathbf{r})$ چگالی الکترونی حالت پایه سیستمی با تعداد الکترون N می باشد بطوریکه $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. علاوه بر این، ذکر این نکته نیز ضروری است که انرژی الکتروستاتیک در نظریه تابعی چگالی بصورت رابطه $E_e[\rho] = V_{ne}[\rho] + J[\rho] + V_{nn}[\rho]$ بیان می شود که در آن $V_{ne}[\rho]$ ، $J[\rho]$ و $V_{nn}[\rho]$ به ترتیب انرژی های مربوط به جاذبه الکترون - هسته، دافعه بین الکترونی و دافعه بین هسته ای را نشان می دهند.

از طرف دیگر، طرح جدید تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی بصورت زیر بیان می گردد [۲۹]:

$$E[\rho] = E_s[\rho] + E_e[\rho] + E_q[\rho] \quad (2)$$

در معادله (۲)، مؤلفه های $E_s[\rho]$ ، $E_e[\rho]$ و $E_q[\rho]$ به ترتیب انرژی های فضایی، الکتروستاتیک و کوانتومی را نشان می دهند. همانطور که از روابط مربوط به طرح های متداول و جدید تقسیم بندی انرژی، معادلات (۱) و (۲)، مشخص است، مؤلفه الکتروستاتیک در هر دو طرح مشترک می باشد.

انرژی فضایی در طرح جدید تقسیم بندی انرژی شامل چگالی الکترونی و گرادین آن می باشد و بصورت زیر بدست می آید [۲۹]:

$$E_s[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (۳)$$

این توصیف کمی اثرات فضایی براساس نظریه تابعی چگالی مفهوم فیزیکی خاص خود را داشته و به نوبه خود نشان دهنده اثرات فضایی محض بوده و با مفاهیم مربوطه ناشی از اصل پائولی متفاوت است. تعمیم توصیف کمی اثرات فضایی در نظریه تابعی چگالی براساس فضای اندازه حرکت نیز پیشنهاد شده و کارآیی عددی آن تأیید گردیده است [۳۷]. درنهایت، سهم انرژی کوانتومی $E_q[\rho]$ در معادله (۲) به صورت حاصل جمع انرژی پائولی، یعنی سهم انرژی جنبشی که اثرات کوانتومی ناشی از الزام پادمقارن بودن تابع موج بواسطه اصل پائولی را در بر میگیرد [۳۸]، و انرژی تبدلی-همبستگی می باشد، به نحوی که می توان نوشت.

$$E_q[\rho] = E_{xc}[\rho] + E_{\text{Pauli}}$$

با به کار بردن طرح های تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، معادلات (۱) و (۲)، زمانیکه یک کمپلکس میزبان-میهمان بین C_{60} و F_2 تشکیل می شود، داریم:

$$\Delta E[\rho] = \Delta T_s[\rho] + \Delta E_e[\rho] + \Delta E_{xc}[\rho] \quad (۴)$$

$$\Delta E[\rho] = \Delta E_s[\rho] + \Delta E_e[\rho] + \Delta E_q[\rho] \quad (۵)$$

که در اینجا عبارات شامل Δ از کم کردن مجموع مؤلفه های مربوطه برای میهمان و میزبان از کمپلکس حاصل بدست می آید.

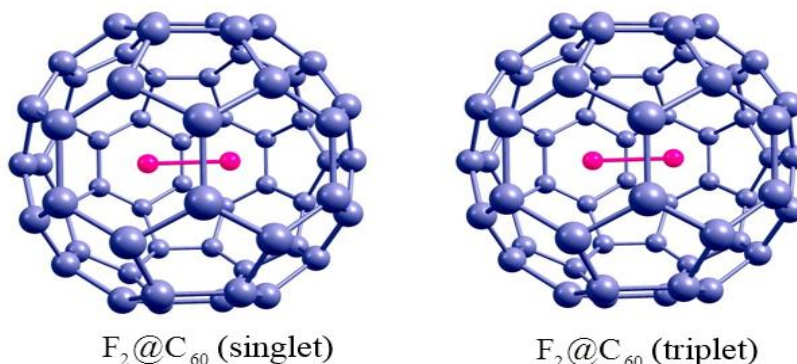
۲-۲. روش های محاسباتی

به عنوان سیستم های مورد مطالعه، کمپلکس $F_2@C_{60}$ متشکل از اجزایی با چندگانگی های اسپینی متفاوت در نظر گرفته شده است. براساس مطالعات قبلی در زمینه ارزیابی سطوح نظری (روش ها و مجموعه پایه ها) مختلف [۲۳ و ۲۲] و جهت یکسان بودن هندسه های مورد استفاده در طی محاسبات مربوط به طرح های تقسیم بندی انرژی، ساختارهای بهینه شده در سطح نظری B97-3/def2-SVP مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین، مطالعات مرتبط در زمینه استفاده از طرح های تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی نشان داده اند که محاسبات مربوطه به طرز قابل توجهی تحت تأثیر روش و مجموعه پایه مورد استفاده نیستند [۳۹]. به عبارت دیگر، هرچند ممکن است مقادیر عددی محاسبه شده مؤلفه های مختلف در هر دو طرح تقسیم بندی انرژی با استفاده از سطوح نظری مختلف تا اندازه ای متفاوت باشند، اما روند مقایسه ای آنها و برتری یک مؤلفه بر دیگری تفاوت چندانی نخواهند داشت. به هر حال، در تحقیق حاضر، جهت محاسبه مؤلفه های مختلف در طرح های تقسیم بندی انرژی تحت مطالعه، روش M06-

L [۴۰] که در ارزیابی های قبلی به عنوان یک تقریب قابل اعتماد از طبقه تقریب های گرادیان تعمیم یافته متا برای مطالعه برهمکنش های بین مولکولی پیشنهاد شده است [۴۱] و مجموعه پایه def2-TZVP [۴۲] مورد استفاده قرار گرفته است. جهت انجام اغلب محاسبات نرم افزار Gaussian09 مورد استفاده قرار گرفته است [۴۳]. همچنین برای به دست آوردن مقادیر عددی انرژی فضایی $E_s[\rho]$ ، انتگرال گیری های مربوطه با در نظر گرفتن ۷۵ نقطه برای قسمت فضایی و ۴۳۴ نقطه برای قسمت زاویه ای در برنامه MultiWFN که پیش از این کاربردپذیری و قابلیت اعتماد آن مورد تأیید قرار گرفته اجرا شده است [۴۴]. توابع موج الکترونی مورد نیاز جهت اجرای محاسبات نیز از برنامه Gaussian09 بدست آمده است.

۳. نتایج و بحث

در این قسمت به نتایج حاصل از طرح های تقسیم بندی انرژی متداول و جدید برای بررسی سیستم های حاصل از F_2 محصور شده در C_{60} می پردازیم. همچنین با توجه به مطالعات ساختاری و الکترونی انجام شده بر روی این سیستم ها با جزئیات کامل در کارهای قبل [۲۲ و ۲۳]، این موارد در این قسمت تکرار نشده اند. اگرچه حالت یکتایی این سیستم از لحاظ انرژی بالاتر از حالت سه تایی آن قرار دارد و در نتیجه حالت الکترونی مدنظر برای $F_2@C_{60}$ یک حالت سه تایی است، اما جهت تعیین عوامل پایداری و ناپایداری مربوطه حالت یکتایی نیز بررسی شده است. بطور خاص، علاوه بر حالت سه تایی که از ترکیب های مختلف چندگانگی اسپینی اجزای تشکیل دهنده در حالت خنثی حاصل می شود، یعنی حالت یکتایی F_2 با حالت سه تایی C_{60} و حالت سه تایی F_2 با حالت یکتایی C_{60} ، حالت یکتایی کمپلکس که حاصل از حالات یکتایی اجزای برهمکنش دهنده می باشد نیز در نظر گرفته شده است. از طرف دیگر، در مقایسه با اجزای تشکیل دهنده در حالت خنثی، اجزای باردار F_2^- و C_{60}^+ توصیف بهتری از وضعیت پیوند سیستم F_2 محصور شده در C_{60} که به صورت $F_2^-@C_{60}^+$ نشان داده می شود ارائه می دهند [۲۲]. با لحاظ کردن این موضوع، حالات دوتایی F_2^- و C_{60}^+ نیز می توانند اجزای برهمکنش دهنده جهت تشکیل حالت سه تایی سیستم $F_2^-@C_{60}^+$ باشند. در نهایت، این اجزای باردار همچنین می توانند منجر به تشکیل حالت یکتایی $F_2^-@C_{60}^+$ نیز شوند (شکل ۱).



شکل ۱. ساختار هندسی حالات یکتایی و سه تایی سیستم $F_2^-@C_{60}^+$ متشکل از حالات دوتایی F_2^- و C_{60}^+ .

مقادیر عددی انرژی های برهمکنش به همراه مؤلفه های آنها حاصل از هر دو طرح تقسیم بندی انرژی مدنظر برای تمام سیستم های مطرح شده در جدول ۱ گزارش شده است. داده های جدول نشان می دهند که انرژی های برهمکنش برای تمامی سیستم ها منفی است و گستره ای بین ۶۲/۹- کیلوکالری برمول برای کمپلکس یکتایی متشکل از حالات یکتایی F_2 و C_{60} و ۱۳۱/۵- کیلوکالری برمول برای کمپلکس سه تایی متشکل از حالات دوتایی F_2^- و C_{60}^+ را شامل می شود. همچنین براساس داده های عددی گزارش شده در جدول ۱ و مقایسه سیستم های متشکل از دو حالت مرجع اجزای برهمکنش دهنده، خنثی و باردار، می توان دریافت که تشکیل کمپلکس $F_2 @ C_{60}$ از اجزای واکنش دهنده باردار منجر به پایداری بیشتری می شود.

جدول ۱. انرژی های برهمکنش و مؤلفه های مربوطه محاسبه شده در سطح نظری M06-L/def2-TZVP براساس طرح های تقسیم بندی انرژی متداول و جدید تحت مطالعه برای سیستم های مورد بررسی. داده ها برحسب کیلوکالری بر مول می باشند.

	ΔE	ΔT_s^a	ΔE_{xc}^a	$\Delta E_e^{a,b}$	ΔE_s^b	ΔE_q^b
$F_2 @ C_{60}^c$	-62.9	91.8	-47.1	-107.6	-702.8	747.5
$F_2 @ C_{60}^d$	-72.0	-46.1	-41.0	15.1	-546.4	459.3
$F_2 @ C_{60}^e$	-113.2	71.8	-73.8	-111.2	-766.5	764.6
$F_2 @ C_{60}^f$	-121.6	-129.2	54.9	-47.4	-419.1	344.8
$F_2 @ C_{60}^g$	-131.5	-89.5	27.0	-69.1	-494.3	431.8

^a مؤلفه های طرح متداول تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی

^b مؤلفه های طرح جدید تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی

^c کمپلکس حالت یکتایی متشکل از حالت یکتایی F_2 با حالت یکتایی C_{60}

^d کمپلکس حالت سه تایی متشکل از حالت سه تایی F_2 با حالت یکتایی C_{60}

^e کمپلکس حالت سه تایی متشکل از حالت یکتایی F_2 با حالت سه تایی C_{60}

^f کمپلکس حالت یکتایی متشکل از حالت دوتایی F_2^- با حالت دوتایی C_{60}^+

^g کمپلکس حالت سه تایی متشکل از حالت دوتایی F_2^- با حالت دوتایی C_{60}^+

از منظر دیگری، با نگاهی دقیق تر به داده های جدول ۱ می توان دریافت که مقادیر عددی مؤلفه های مختلف در هر دو طرح مورد استفاده متفاوت بوده و از الگوهای خاصی پیروی می کنند. در واقع، بعضی مؤلفه ها در راستای ایجاد انرژی برهمکنش منفی هستند، درحالیکه بعضی دیگر در جهت ناپایداری ایفای نقش می کنند. نتایج عددی نشان می دهند که پایدارترین سیستم های تحت مطالعه، دو حالت یکتایی و سه تایی کمپلکس $F_2^- @ C_{60}^+$ حاصل از اجزای باردار با انرژی های برهمکنش ۱۲۱/۶- و ۱۳۱/۵- کیلوکالری برمول می باشند. اما به هر حال در این میان حالت سه تایی $F_2^- @ C_{60}^+$ توصیف واقع بینانه تری از کمپلکس حاصل ارائه میدهد، که این موضوع در توافق با یافته های اخیر در این زمینه نیز می باشد [۲۲]. در ادامه به تحلیل بیشتر این دو سیستم می پردازیم.

برخلاف سیستم های دیگر گزارش شده در جدول ۱، برای دو حالت یکتایی و سه تایی کمپلکس $F_2^- @ C_{60}^+$ حاصل از اجزای باردار تغییرات مؤلفه های انرژی حاصل از طرح های تقسیم بندی روند مشخصی را نشان می دهند. بطور خاص، نتایج نشان می دهند که سهم های منفی مؤلفه های ΔT_s از طرح متداول، ΔE_s از طرح جدید و ΔE_e مشترک بین دو طرح نقش مهمی در انرژی های برهمکنش منفی این سیستم ها از خود نشان می دهند و در نتیجه در پایداری این سیستم ها سهم دارند. این به نوبه خود امکان پیشنهاد یک طرح تقسیم بندی جدید انرژی برحسب سه مؤلفه فوق برای مطالعه چنین سیستم های محصور شده فولرنی را نیز فراهم می کند. از منظر دیگری، از مقادیر مثبت ΔE_{xc} و ΔE_q موجود در جدول ۱ مشخص می شود که هنگام تشکیل $F_2^- @ C_{60}^+$ از اجزای باردار مقادیر انرژی های تبدلی-همبستگی و پائولی افزایش می یابد. سؤالی که ممکن است در اینجا مطرح شود این است که این اثرات ناپایداری از کجا ناشی می شوند؟ برای پاسخ به این سؤال مقادیر عددی اجزای موجود در این دو مؤلفه اخیر، یعنی ΔE_x ، ΔE_c و ΔE_{Pauli} نیز محاسبه و بررسی شده اند. مقادیر عددی مربوطه در جدول ۲ گزارش شده است. به دلیل اینکه $\Delta E_{xc} = \Delta E_x + \Delta E_c$ ، مقادیر موجود در جدول نشان می دهند که اثرات ناپایداری ناشی از مؤلفه تبدلی-همبستگی به غلبه اثرات تبدلی (مقادیر مثبت ΔE_x) بر اثرات همبستگی (مقادیر منفی ΔE_c) مربوط می شود. همچنین، از آنجاییکه انرژی کوانتومی هر دو انرژی تبدلی-همبستگی و پائولی را شامل می شود، $\Delta E_q = \Delta E_{xc} + \Delta E_{Pauli}$ ، بخش مهمی از ناپایداری مربوط به اثرات کوانتومی از مقادیر عددی مثبت قابل ملاحظه ΔE_{Pauli} به عنوان کمیتی ناشی از اصل طرد پائولی ناشی می شود.

جدول ۲. تغییرات انرژی های تبدلی، همبستگی، تبدلی-همبستگی، پائولی و کوانتومی محاسبه شده در سطح نظری M06-L/def2-TZVP برای پایدارترین سیستم های مورد مطالعه. داده ها برحسب کیلوکالری بر مول می باشند.

	ΔE_x	ΔE_c	ΔE_{xc}^c	ΔE_{Pauli}	ΔE_q^d
$F_2 @ C_{60}^a$	145.3	-90.3	54.9	289.9	344.8
$F_2 @ C_{60}^b$	116.3	-89.3	27.0	404.8	431.8

^a کمپلکس حالت یکتایی متشکل از حالت دوتایی F_2^- با حالت دوتایی C_{60}^+

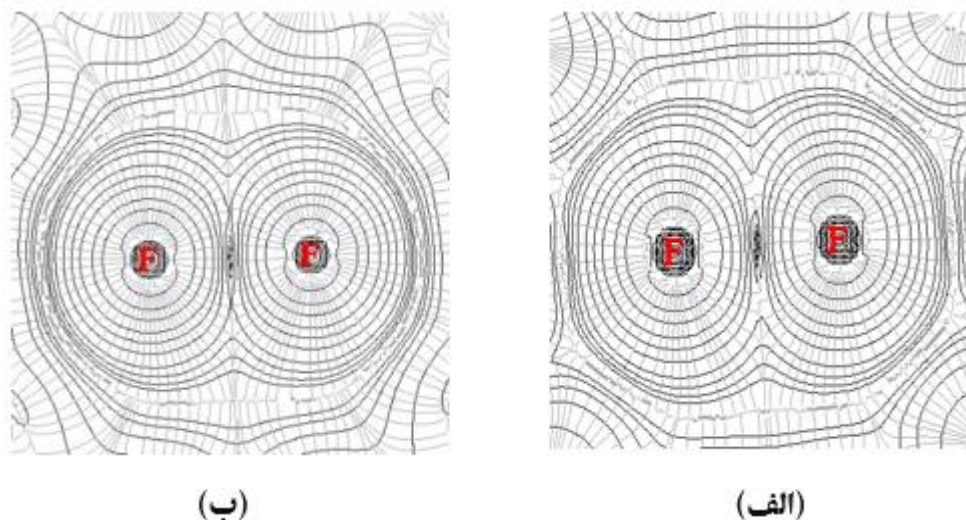
^b کمپلکس حالت سه تایی متشکل از حالت دوتایی F_2^- با حالت دوتایی C_{60}^+

$$\Delta E_{xc} = \Delta E_x + \Delta E_c^c$$

$$\Delta E_q = \Delta E_{xc} + \Delta E_{Pauli}^d$$

از طرف دیگر، ویژگی مهمی که از تعریف انرژی فضایی در چارچوب نظریه تابعی چگالی می توان مدنظر قرار داد، نقش چگالی انرژی فضایی (انتگرالده در رابطه انرژی فضایی، معادله ۳) می باشد. با در نظر گرفتن ماهیت چگالی الکترونی، می توان دریافت که نه تنها چگالی انرژی فضایی در هیچ نقطه فضا منفی نیست، بلکه از نظر مقیاس بندی چگالی، یک تابعی همگن از درجه یک است. به عنوان نمونه، الگوی چگالی انرژی فضایی برای پایدارترین سیستم های تحت مطالعه بررسی شده است. در شکل ۲ نقشه خطوط کانتوری چگالی انرژی فضایی برای حالات یکتایی و سه تایی کمپلکس $F_2^- @ C_{60}^+$ متشکل از حالات دوتایی F_2^- و C_{60}^+ ترسیم

شده است. فشردگی خطوط کانتوری چگالی انرژی فضایی نه تنها بر روی اتم های فلونور بلکه در ناحیه پیوندی نشان می دهد که در تشکیل حالت سه تایی $F_2^- @ C_{60}^+$ (شکل ۱ قسمت ب)) عامل فضایی کمتری برای روی F_2 محصور شده اعمال می گردد که این به نوبه خود منجر به پایداری بیشتر این سیستم نیز می شود. با تخصیص دادن انرژی فضایی هر کدام از اجزای برهمکنش دهنده، نقش اثرات فضایی نیز بیشتر مشخص می شود. نتایج عددی بدست آمده $E_s[\rho]$ برای F_2 محصور شده در C_{60} برای حالات یکتایی و سه تایی $F_2^- @ C_{60}^+$ که به ترتیب عبارتند از ۱۴۵/۳۳۷۲ و ۱۴۵/۲۰۷۱ واحد اتمی نیز در همین راستا می باشند. این یافته ها با داده های حاصل از بررسی های صورت گرفته بر روی مؤلفه های انرژی طرح های تقسیم بندی انرژی نیز در توافق هستند.



شکل ۲. نقشه خطوط کانتوری چگالی انرژی فضایی متمرکز بر روی اتم های فلونور و ناحیه پیوندی برای حالات یکتایی (الف) و سه تایی (ب) سیستم $F_2^- @ C_{60}^+$ مشکل از حالات دو تایی F_2^- و C_{60}^+ .

براساس بحث های فوق در مورد اثرات پایداری و یا ناپایداری مؤلفه های مختلف طرح های تقسیم بندی انرژی، می توان نتیجه گرفت که همبستگی هایی میان مؤلفه های انرژی حاصل از هریک از دو طرح نیز وجود دارد. برای بررسی این موضوع، ماتریس ضرایب پیرسون مورد استفاده قرار گرفته است [۴۵]. ضریب پیرسون معیاری از رابطه خطی بین دو متغیر است و مقداری بین ۱- (همبستگی کامل منفی) و ۱+ (همبستگی کامل مثبت) را داراست. مقدار عددی صفر نیز نشان می دهد که هیچگونه ارتباطی بین دو متغیر وجود ندارد. ضرایب پیرسون بین تمام مؤلفه های حاصل از هر دو طرح برای سیستم های تحت مطالعه به صورت یک ماتریس در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. ماتریس ضرایب پیرسون برای مؤلفه های حاصل از هردو طرح تقسیم بندی انرژی محاسبه شده در سطح نظری M06-L/def2-TZVP.

	ΔT_s	ΔE_x	ΔE_c	ΔE_{xc}	ΔE_e	ΔE_s	ΔE_{Pauli}	ΔE_q
ΔT_s	1.000							
ΔE_x	-0.893	1.000						
ΔE_c	0.993	-0.892	1.000					
ΔE_{xc}	-0.886	1.000	-0.886	1.000				
ΔE_e	-0.629	0.286	-0.670	0.273	1.000			
ΔE_s	-0.973	0.921	-0.989	0.916	0.636	1.000		
ΔE_{Pauli}	0.990	-0.916	0.997	-0.910	-0.637	-0.996	1.000	
ΔE_q	0.988	-0.862	0.996	-0.855	-0.719	-0.986	0.993	1.000

از مقادیر عددی گزارش شده در جدول می توان دریافت که در بسیاری از موارد همبستگی های مثبت و منفی قابل ملاحظه ای میان مؤلفه های انرژی برهمکنش وجود دارد. همچنین همبستگی میان مؤلفه های مربوط به هردو طرح نشان می دهد که این طرح های تقسیم بندی در کنار یکدیگر می توانند جهت بررسی و مطالعه منشأ برهمکنش های میزبان-میهمان در سیستم های محدود شده فولرنی استفاده شوند. این نوع از همبستگی ها را می توان از منظر دیگری نیز مورد تحلیل قرار داد. به عنوان یک نمونه از این همبستگی ها می توان به ارتباط بین سهم های کوانتومی (ΔE_q) و فضایی (ΔE_s) از طرح جدید تقسیم بندی انرژی اشاره کرد. برای سیستم های مورد مطالعه در این تحقیق، این دو مؤلفه ارتباطی خطی با فرمولی به صورت $\Delta E_q = -1.3 \Delta E_s - 220.2$ و ضریب همبستگی -0.986 نشان می دهند. با استفاده از این رابطه اخیر می توان رابطه دیگری به صورت $\Delta E_q + \Delta E_s = -0.3 \Delta E_s - 220.2$ نوشت. با اضافه کردن ΔE_e به طرفین این معادله و لحاظ کردن طرح جدید تقسیم بندی انرژی می توان به رابطه ای به صورت $\Delta E = (\Delta E_e - 220.2) - 0.3 \Delta E_s$ رسید. از آنجاییکه مقادیر ΔE_s منفی هستند، نقش جمله موجود در پرانتز و به ویژه مؤلفه الکتروستاتیک در پایداری سیستم های تحت مطالعه مشخص تر می شود. این یافته ها به نوبه خود در توافق با نتایج حاصل از بررسی های قبلی نیز هستند. تحلیل هایی مشابه برای نقش سایر مؤلفه ها نیز می توان ارائه کرد.

به عنوان بررسی های نهایی، ما همچنین ارتباط بین انرژی برهمکنش و یا مؤلفه های آن با کمیت های ترمودینامیکی را برای سیستم های تحت مطالعه بررسی کرده ایم. ما دریافتیم که برای سیستم های $F_2 @ C_{60}$ تحت بررسی کمیت های ترمودینامیکی شامل تغییر آنتروپی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس با داده های مربوط به انرژی برهمکنش همبستگی نشان می دهند. اما به هر حال انرژی های برهمکنش همبستگی بالایی با آنتالپی و انرژی آزاد گیبس دارند، و بنابراین هرکدام از این کمیت ها می توانند جهت بررسی

سیستم های مورد مطالعه مورد استفاده قرار گیرند. اما چنین همبستگی قوی بین انرژی برهمکنش و آنتروپی وجود ندارد. البته با مطالعاتی مشابه در مورد سیستم های محصور شده فولرنی با اندازه های بزرگتر می توان از چنین همبستگی هایی برای بررسی اثرات مشارکتی مثبت یا منفی و نقش مکانیسم جبران آنتالپی-آنتروپی نیز استفاده کرد [۲۳]. از طرف دیگر نقش اوربیتال های مرزی نیز مورد مطالعه قرار گرفت. هرچند اهمیت بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده در مطالعات قبلی سیستم های فولرنی بطور کامل بررسی شده است، اما در این تحقیق این موضوع از منظر دیگری بررسی شده است. در واقع، هدف ما این بود که بررسی کنیم آیا بین انرژی برهمکنش و انرژی های اوربیتالی ذکر شده همبستگی وجود دارد یا خیر. نتایج بررسی ها نشان داد که هیچ ارتباطی بین انرژی برهمکنش و انرژی اوربیتال های مرزی و حتی اوربیتال هایی که در همسایگی آنها قرار دارند وجود ندارد. می توان نتیجه گرفت که توصیفات کیفی، و یا حداکثر نیمه کمی، حاصل از رویکرد اوربیتال مولکولی بر مبنای انرژی اوربیتال های مرزی نمی توانند به تنهایی جهت بررسی سیستم های فولرنی تحت مطالعه به کار روند. در واقع، توصیف های کمی حاصل از طرح های تقسیم بندی انرژی در رویکرد نظریه تابعی چگالی می توانند نتایج قابل اعتمادتر و بینش عمیق تری را در این راستا فراهم کنند.

۴. نتیجه گیری

بطور خلاصه، در طی این تحقیق دو طرح تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، طرح های متداول و جدید، برای بررسی منشأ برهمکنش ها در سیستم های F_2 محصور شده در C_{60} مورد استفاده قرار گرفته است. در طرح متداول تقسیم بندی انرژی نظریه تابعی چگالی، انرژی های جنبشی غیربرهمکنشی، الکتروستاتیک و تبدلی - همبستگی به عنوان اجزای اصلی ایفای نقش می کنند، در حالیکه در طرح جدید، انرژی الکترونی کل شامل مؤلفه های فضایی، الکتروستاتیک و کوانتومی است. با توجه به نتایج حاصل مشخص شد که مؤلفه های حاصل از هر دو طرح می توانند نقش های متفاوتی در پایداری و یا ناپایداری سیستم های مورد مطالعه داشته باشند. مقادیر انرژی برهمکنش و مؤلفه های حاصل از آنها نشان داد که حالت سه تایی $F_2^- @ C_{60}^+$ متشکل از اجزای باردار F_2^- و C_{60}^+ پایدارترین سیستم مورد مطالعه بوده و توصیف واقع بینانه تری از این کمپلکس ارائه می دهد که این در توافق با یافته های اخیر در این زمینه نیز می باشد. بررسی های دقیق تر آشکار کرد که انرژی جنبشی غیربرهمکنشی از طرح متداول، انرژی فضایی از طرح جدید و انرژی الکتروستاتیک مشترک بین هر دو طرح سهم های قابل توجهی در انرژی برهمکنش و پایداری سیستم $F_2^- @ C_{60}^+$ دارند. همچنین، همبستگی هایی منطقی بین مؤلفه های حاصل از هر یک از دو طرح مشاهده شد. در نهایت، می توان نتیجه گرفت که مشخص کردن عوامل پایداری و یا ناپایداری سیستم ها طی چنین مطالعاتی نه تنها به پیشنهاد طرح های تقسیم بندی جدید کمک می کند بلکه می تواند برای پیش بینی و مدل سازی نظری سیستم های جدید با کاربردهای وسیع قبل از تهیه آنها بصورت تجربی نیز مفید باشد.

۵. مراجع

- [1] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [2] Kadish, K. M. and Ruoff, R. S., *Fullerenes*. Wiley, New York (2000).
- [3] Guha, S. and Nakamoto, K., Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 1111–1132.
- [4] Popov, A. A., Yang, S. and Dunsch, L., Endohedral fullerenes. *Chemical Reviews*, 113 (2013) 5989-6113.
- [5] Schwerdtfeger, P., Wirz, L. N. and Avery, J., The topology of fullerenes. *WIREs Computational Molecular Science*, 5 (2015) 96-145.
- [6] Guldi, D. M., Feng, L., Radhakrishnan, S. G., Nikawa, H., Yamada, M., Mizorogi, N., Tsuchiya, T., Akasaka, T., Nagase, S., Angeles Herranz, M. and Martin, N. A., A molecular Ce₂@I_h-C₈₀ switch-unprecedented oxidative pathway in photoinduced charge transfer reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 9078–9086.
- [7] Maroto, E. E., Mateos, J., Garcia-Borras, M., Osuna, S., Filippone, S., Herranz, M. A., Murata, Y., Sola, M. and Martin, N., Enantiospecific *cis-trans* isomerization in chiral fulleropyrrolidines: Hydrogen-bonding assistance in the carbanion stabilization in H₂O@C₆₀. *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 1190-1197.
- [8] Vidal, S., Izquierdo, M., Alom, S., Garcia-Borras, M., Filippone, S., Osuna, S., Sola, M., Whitby, M. R. J. and Martin, N., Effect of incarcerated HF on the exohedral chemical reactivity of HF@C₆₀. *Chemical Communications*, 53 (2017) 10993-10996.
- [9] Cui, C. X. and Liu, Y. J., Role of encapsulated metal cation in the reactivity and regioselectivity of the C₆₀ Diels-Alder Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 3098–3106.
- [10] Li, G., Fu, C., Oviedo, M. B., Chen, M., Tian, X., Bekyarova, E., Itkis, M. E., Wong, B. M., Guo, J. and Haddon, R. C., Giant Raman response to the encapsulation of sulfur in narrow diameter single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 40-43.
- [11] Jaroš, A., Badri, Z., Lochan Bora, P., Farajpour Bonab, E., Marek, R. R., Straka, M. and Foroutan-Nejad, C., How does a container affect acidity of its content: charge-depletion bonding inside fullerenes. *Chemistry- A European Journal*, 24 (2018) 4245-4249.
- [12] Jin, P., Liu, C., Li, Y., Li, L. and Zhao, Y., Th@C₇₆. Computational characterization of larger actinide endohedral fullerenes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118 (2018) e25501-1-e25501-9
- [13] Jaroš, A., Farajpour Bonab, E., Straka, M., Foroutan-Nejad, C., Fullerene-based switching molecular diodes controlled by oriented external electric fields. *Journal of the American Chemical Society*, 141 (2019) 19644-19654.
- [14] Jiang, Y., Li, Z., Zhang, J. and Wang, Z., Endohedral metallofullerene M₂@C₈₀: a new class of magnetic superhalogen. *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 2131-2136.
- [15] Jabłoński, M., Endo- and exohedral complexes of superphane with cations. *Journal of Computational Chemistry*, 43 (2022) 1120-1133.
- [16] Sabater, E., Sola, M., Salvador, P. and Andrada, D. M., *Journal of Computational Chemistry*, (2022), doi.org/10.1002/jcc.26884.

- [17] Jansen, G., Cage-size effects on the encapsulation of P₂ by fullerenes. *WIREs Computational Molecular Science*, 4 (2014) 127-144.
- [18] Horn, P. R., Mao, Y. and Head-Gordon, M., Probing non-covalent interactions with a second generation energy decomposition analysis using absolutely localized molecular orbitals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 23067-23079.
- [19] Zhao, L., von Hopffgarten, M., Andrada, D. M. and Frenking, G., *WIREs Computational Molecular Science*, 8 (2017) e1345-1-e1345-37.
- [20] Andrés, J., Ayers, P. W., Boto, R. A., Carbó-Dorca, R., Chermette, H., Cioslowski, J., Contreras-García, J., Cooper, D. L., Frenking, G., Gatti, C., Heidar-Zadeh, F., Joubert, L., Martín Pendás, Á., Matito, E., Mayer, I., Misquitta, A. J., Mo, Y., Pilmé, J., Popelier, P. L. A., Rahm, M., Ramos-Cordoba, E., Salvador, P., Schwarz, W. H. E., Shahbazian, S., Silvi, B., Solà, M., Szalewicz, K., Tognetti, V., Weinhold, F. and Zins, É.-L., Nine questions on energy decomposition analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 40 (2019) 2248-2283.
- [21] Su, P., Tang Z. and Wu, W., Generalized Kohn-Sham energy decomposition analysis and its applications. *WIREs Computational Molecular Science*, 10 (2020) e1460-1- e1460-22.
- [22] Foroutan-Nejad, C., Straka, M., Fernandez, I. and Frenking, G., Buckyball difluoride F₂⁻@C₆₀⁺-a single-molecule crystal. *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 13931-13934.
- [23] Alipour, M. and Kargar, K., Anionic behavior and single-molecule crystal in fullerene confinements: a contribution from DFT energy decomposition and cooperativity analyses. *Journal of Computational Chemistry*, 41 (2020) 1912-1920.
- [24] Janousek, B. K. and Brauman, J. I., in *Gas-Phase Ion Chemistry*. (Ed.: Bowers, M.T.), New York, Academic Press (1985).
- [25] Bhaskaran-Nair, K., Kowalski, K., Moreno, J., Jarrell, M. and Shelton, W. A., Equation of motion coupled cluster methods for electron attachment and ionization potential in fullerenes C₆₀ and C₇₀. *The Journal of Chemical Physics*, 141 (2014) 074304-1-074304-6.
- [26] Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [27] Kohn, W. and Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [28] Parr, R. G. and Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, New York (1989).
- [29] Liu, S. Steric effect: a quantitative description from density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 126 (2007) 244103-1-244103-5.
- [30] Alipour, M., Exploring the role of steric effect in the stability of clusters: Water hexamer as a test case. *Chemical Physics*, 434 (2014) 11-14.
- [31] Liu, S. and Schauer, C. K., Origin of molecular conformational stability: Perspectives from molecular orbital interactions and density functional reactivity theory. *The Journal of Chemical Physics*, 142 (2015) 054107-1-054107-9.
- [32] Wu, Z., Rong, C., Lu, T., Ayers, P. W. and Liu, S., Density functional reactivity theory study of S_N2 reactions from the information-theoretic perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 27052-27061.

- [33] Alipour, M. and Safari, Z., From information theory to quantitative description of steric effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 17917-17929.
- [34] Alipour, M. and Taravat, F., On the theoretical rationalization of intermolecular interactions: insights from DFT energy partitioning schemes. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137 (2018) 143-1-143-14.
- [35] Liu, S., Principle of chirality hierarchy in three-blade propeller systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12 (2021) 8720–8725.
- [36] Alipour, M. and Fallahzadeh, P., Nano-saturn and ExBox systems: dominant role of steric, exchange-correlation, and electrostatic effects. *Chemical Physics Letters*, 785 (2021) 139151-1-139151-10.
- [37] M. Alipour and A. Mohajeri, On the Utility of Momentum Space in the Density Functional Theory Description of the Steric Effect. *Molecular Physics*, 110 (2012) 2895-2899.
- [38] Holas, A. and March, N. H., Construction of the Pauli potential, Pauli energy, and effective potential from the electron density. *Physical Review A*, 44 (1991) 5521-5536.
- [39] Liu, S. and Govind, N., Toward understanding the nature of internal rotation barriers with a new energy partition scheme: ethane and *n*-butane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 6690-6699.
- [40] Zhao, Y. and Truhlar, D. G., A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 125 (2006) 194101-1-194101-18.
- [41] Remya, K. and Suresh, C. H. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small noncovalent dimers? A benchmark study using Gaussian09. *Journal of Computational Chemistry*, 34 (2013) 1341–1353.
- [42] Weigend, F. and Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 3297-3305.
- [43] Frisch, M. J., *et al.* Gaussian 09, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2013).
- [44] Lu, T. and Chen, F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33 (2012) 580-592.
- [45] Wackerly, D. D., Mendenhall III, W. and Scheaffer, R. L., *Mathematical Statistics with Applications*. Belmont, CA: Brooks/Cole (2008).

On the $F_2@C_{60}$ complex from the perspective of DFT Energy Partitioning Schemes

Mojtaba Alipour*¹

¹ Department of Chemistry, School of Science, Shiraz University, Shiraz 71946-84795, Iran

Submitted: 18 May 2022, Revised: 11 July 2022, Accepted: 02 August 2022

Abstract

In this work, we propose to use two formalisms of energy partitioning schemes from density functional theory to peruse what energetic components govern the origin of intermolecular interactions in $F_2@C_{60}$ complex. The components in conventional energy partition schemes are the noninteracting kinetic, electrostatic, and exchange-correlation energies, while in the modern approach the total electronic energy is decomposed into three independent components as steric, electrostatic, and fermionic quantum. Different interacting neutral and charged units to form the $F_2@C_{60}$ complexes are considered as working models. With more or less different roles of different energetic terms, it is shown that the noninteracting kinetic, steric and exchange-correlation effects are the dominant factors contributing to the total interaction energy of the most stable complex, namely the triplet state of $F_2^-@C_{60}^+$ arising from the doublet charged interacting units, F_2^- and C_{60}^+ . Reasonable and meaningful relationships among the ingredients of the two partitioning schemes under study have been observed, where the role of the aforementioned contributions is showcased. The findings of this study can pave the way to appreciate important contributions affecting the intermolecular interactions in endohedral complexes not only for future experimental and computational design but also for theoretical developments of novel energy partitioning schemes.

Keywords: DFT, energy partitioning scheme, $F_2@C_{60}$, noninteracting kinetic energy, steric energy.

*Corresponding author : Mojtaba Alipour

Address: Department of Chemistry, School of Science, Shiraz University, Shiraz 71946-84795, Iran

Tel: 07136137160

E-mail: malipour@shirazu.ac.ir