



مطالعه نظری خواص ساختاری، الکترونی، ارتعاشی و نوری همه ایزومرهای آزا فولرن $C_{58}N_2$

عبدالرضا نکویی*، زهرا حمزوی حمزه‌خانی

دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۹/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۰۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۰۵

چکیده

محاسبات نظریه تابعیت چگالی (DFT) برای بررسی پایداری و بعضی خواص ارتعاشی و الکترونی دو مولکول $C_{58}N_2$ و C_{60} به کار گرفته شده است. برای آزا فولرن $C_{58}N_2$ ، بیست و سه ایزومر ساختاری ممکن شامل ساختارهای دارای اتم‌های نیتروژن جدا از هم و ساختارهایی با اتم‌های نیتروژن مجاور هم در نظر گرفته شده اند که از میان آن‌ها روی دو ایزومر دارای اتصال N-N تمرکز شده است. تمامی محاسبات با به کارگیری نرم افزارهای گوسین 09 و GenNBO 5.0 و با استفاده از روش B3LYP انجام شده اند. کمیت‌های متعددی از جمله ساختارهای مولکولی، پایداری-های نسبی، انرژی‌های اتمی شدن، پتانسیل‌های یونیزاسیون، انرژی‌های الکترون خواهی، انرژی‌های سطوح اوربیتالی HOMO و LUMO و شکاف-های بین آن‌ها، ممان‌های دوقطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری و فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ برای ترکیبات مورد نظر اندازه گیری و بحث شده اند. نتایج حاصل از مطالعات ساختاری و فرکانسی مشخص می کند که ایزومرهای دارای اتم‌های نیتروژن متصل بهم، می توانند دارای پایداری ترمودینامیکی قابل قبولی باشند. همچنین از آنجایی که این ترکیبات خواص الکترونی و نوری متغیری را از خود نشان می دهند، می توانند دارای پتانسیل‌های بالقوه کاربردی در الکترونیک مولکولی باشند.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، اتم های نیتروژن مجاور هم، پایداری نسبی، الکترونیک مولکولی.

۱. مقدمه

از زمان کشف اولین فولرن (C_{60}) توسط کروتو و همکارانش در سال ۱۹۸۵ [۱]، قفس‌های کربنی شناخته شده به عنوان فولرن‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرد. در مولکول C_{60} زمانی که یک اتم کربن یا بیشتر با هترواتم‌هایی مانند نیتروژن و بور جایگزین می

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکویی

نشانی: دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی، شیراز، ایران

پست الکترونیک: E-mail: nekoei@sutech.ac.ir

تلفن: ۰۷۱۳۳۵۴۵۰۱-۷

شود، خواص ساختاری و الکترونی تغییر چشم گیری نشان می دهد [۲-۳]. فولرن های جفت شده با نیتروژن مورد توجه هستند، زیرا ویژگی های الکترونی متغیری از خود نشان می دهند که آن ها را قادر می سازد کاندیدهای مناسبی برای استفاده در ذخیره هیدروژن [۴]، مواد نیمه رسانا [۵]، کاتالیست های بدون فلز [۶]، لوازم و مواد فوتوالکترونی و نوری [۷-۸] باشند.

اولین نمایش تجربی ساختارهای آزا فولرنی با فرمول C_nN_m در سال ۱۹۹۱ توسط رائو و همکارانش [۹] مطرح شد. آنها با استفاده از تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور گاز نیتروژن یا آمونیاک، محصولات شامل مشتقات نیتروژنی C_{70} و C_{60} سنتز کردند. از زمان تولید و بررسی اولین فولرن های جفت شده با نیتروژن مطالعات زیادی روی مولکول $C_{58}N_2$ انجام شده است. آزا فولرن $C_{58}N_2$ دارای ۲۳ ایزومر ساختاری ممکن است که از بین آنها دو ایزومر شامل اتم های نیتروژن متصل بهم و ۲۱ ایزومر دیگر دارای اتم های نیتروژن جدا از هم هستند. بر اساس تحقیقات انجام شده تاکنون سه مطالعه روی همه این ۲۳ ایزومر با هم انجام شده است. همه ایزومرهای $C_{58}N_2$ اولین بار در سال ۱۹۹۸ توسط چن و همکاران وی [۱۰] معرفی و بررسی شده اند. آنها ساختارهای هندسی، پایداری-های نسبی، انرژی های سطح HOMO و LUMO و شکاف بین آنها را با استفاده از روش های نیمه تجربی مطالعه کرده اند. از آنجایی که بررسی این خواص (به جز پایداری) تاکنون از طریق روش DFT انجام نشده است، در این مقاله این خواص به همراه دیگر ویژگی های ۲۳ ایزومر $C_{58}N_2$ که تاکنون مورد مطالعه نبوده اند (از جمله انرژی اتمی شدن، فرکانس های ارتعاشی هماهنگ، قطبش پذیری، ممان دو قطبی، پتانسیل یونیزاسیون، الکترون خواهی و ...) با نظریه تابعی چگالی یا DFT که جدیدتر و دقیق تر از روش های نیمه تجربی هستند، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. ما تمامی ایزومرهای مطالعه شده در کار گروه چن را به ترتیب کاهش پایداری مرتب کردیم و نتایجی بر خلاف نتایج آنان مشاهده کردیم.

علاوه بر این انرژی کل و درجه بندی این ۲۳ ایزومر بر اساس کاهش پایداری در سال ۲۰۰۹ بوسیله شارما و همکارانش [۱۱] با استفاده از کد محاسباتی SIESTA انجام شده است که ترتیب ۲۳ ایزومر بر اساس پایداری در مقاله آنها نیز با نتایج مورد انتظار کاملاً متفاوت بوده و در واقع ۷ ایزومر با نیتروژن های جدا از هم ناپایدارتر از یکی از ساختارهای دارای نیتروژن های مجاور هم گزارش شده است. به طور کلی قاعده تعداد بیشتر حلقه های شش ضلعی تمام کربنی یا ACHR که یکی از دلایل پایداری ساختار هترو فولرن مورد نظر است [۱۲]، در مقاله شارما مشاهده نمی شود. بعد از آن در سال ۲۰۱۲ در مطالعه ای دیگر پایداری این ایزومرها بر اساس شاخص انرژی آزاد گیبس توسط استروسکی و همکاران وی [۱۳]، با استفاده از روش DFT در سطح نظری B3LYP/6-31G(d,p) گزارش شده است که ترتیب ایزومرها از نظر پایداری با نتایج دو مقاله گزارش شده قبلی متفاوت است. در مقاله مذکور همانطور که انتظار داشتیم دو ایزومر مولکول $C_{58}N_2$ که شامل اتصال N=N هستند نسبت به ایزومرهای با اتم های نیتروژن مجزا کمترین پایداری را داشته اند. بنابراین به دلیل تفاوت و تضاد در ترتیب پایداری ۲۳ ایزومر $C_{58}N_2$ در مطالعاتی که تاکنون انجام شده است، در این مقاله همه ایزومرهای این هترو فولرن با دقت و جزئیات بیشتر و محاسبات دقیق تر مورد مطالعه گرفته تا نتایج منطقی حاصل گردد. لازم به ذکر است از بین ایزومرهای مولکول $C_{58}N_2$ ، دو ایزومری که دارای اتصال N=N هستند مورد توجه خاص ما هستند.

۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات کوانتومی برای ساختارهای مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار گوسین 09 [۱۴] و از طریق روش نظریه تابعیت چگالی (DFT) انجام می پذیرد. روش DFT دارای سطوح مختلف نظری است که در انجام این کار از سطح B3LYP [۱۶-۱۵] با مجموعه‌های پایه‌ای مختلف برای همه محاسبات استفاده شده و در نهایت نتایج به دست آمده در سطح نظری B3LYP/6-311G(d) گزارش شده است. در این مقاله ساختارهای مولکولی، انرژی‌های مطلق و اتمی شدن، پایداری‌های نسبی، فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ، پتانسیل-های یونش، گشتاورهای دوقطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری مرتبه اول برای ترکیبات مورد مطالعه، محاسبه و بررسی شده‌اند. به علاوه تمامی تجزیه و تحلیل‌های اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) برای بررسی ساختارها، سطوح اوربیتالی HOMO و LUMO، بررسی‌های بار و انتقال بار با استفاده از نرم‌افزار NBO 5.0 [۱۷] صورت گرفته است. در این کار به منظور بررسی ساختار و برخی ویژگی‌های دیگر از جمله شیوه‌های طبیعی ارتعاشی هماهنگ و بارهای اتمی از نرم‌افزار GaussView 5.0.8 [۱۸] استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

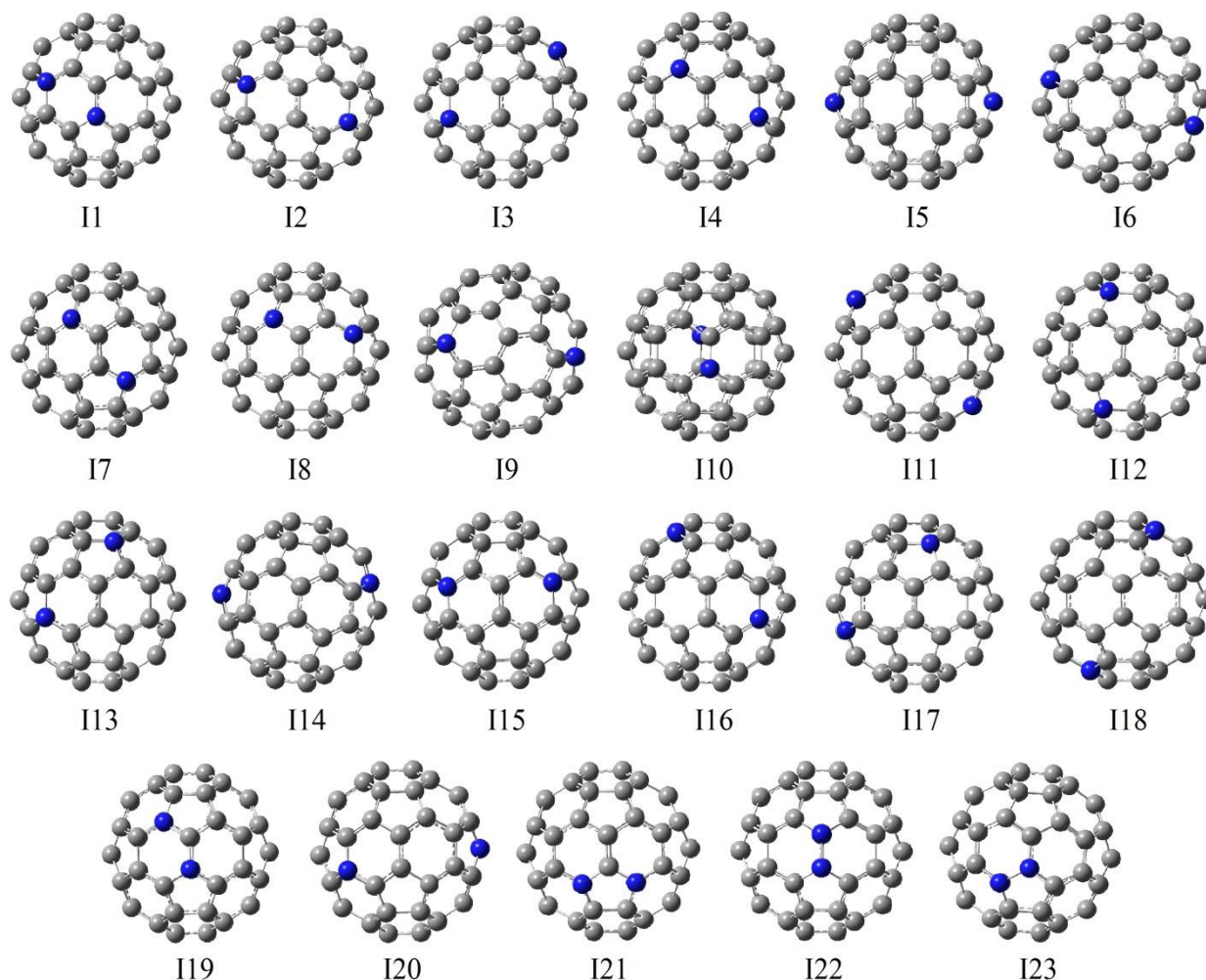
در این مطالعه مولکول C_{60} به عنوان سیستم مرجع انتخاب شده و ساختار آن تا سطح نهایی B3LYP/6-311G(d) به طور کامل بهینه شده است. در ساختار بهینه شده دو نوع طول پیوند با مقادیر $1/39$ و $1/45$ آنگستروم (\AA) مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به پیوندهای دو گانه $C=C$ (پیوند بین دو حلقه شش ضلعی مجاور هم) و پیوندهای ساده $C-C$ (اتصال بین حلقه ۵ ضلعی و ۶ ضلعی مجاور هم) است. مقادیر به دست آمده برای طول پیوند C_{60} با مقادیر گزارش شده نظری ($1/3949$ و $1/4539$ آنگستروم) توسط زی و همکارانش [۱۹] و نتایج تجربی ($1/3909$ و $1/4475$ آنگستروم) توسط بورگی و همکاران وی [۲۰] به خوبی توافق دارد. اندازه گیری زوایای پیوندی در مولکول C_{60} نشان می دهد که میانگین زاویه پیوندی در حلقه‌های ۶ ضلعی 120 درجه و در حلقه‌های ۵ ضلعی 108 درجه است. قطر میانگین برای قفس فولرن $7/086$ آنگستروم به دست آمده که با نتایج تجربی [۲۰-۲۱] و نظری [۱۱-۲۲] کاملاً همخوانی دارد. برای مطالعه آزا فولرن $C_{58}N_2$ ، تمامی ۲۳ ایزومر ممکن آن در نظر گرفته شده و ساختارهای بهینه شده آنها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

با توجه به شکل ۱، ایزومرهای I1 تا I21 شامل اتم‌های N جدا از هم و دو ایزومر I22 و I23 دارای اتم‌های N مجاور هم هستند که در I22، دو اتم نیتروژن در فصل مشترک دو حلقه ۶ ضلعی واقع شده‌اند و در I23 در فصل مشترک حلقه ۶ ضلعی و ۵ ضلعی قرار گرفته‌اند. تمام ساختارهای مولکولی این ایزومرها مورد بررسی قرار گرفت و طول‌های پیوندی، زوایای پیوندی و فاصله هر اتم تا مرکز مولکول (شعاع) اندازه گیری شدند که به دلیل تعداد زیاد ساختارها و نزدیک بودن مقادیر به هم، نتایج به صورت خلاصه آورده شده است. طول پیوندهای کربن-کربن در ایزومرهای با نیتروژن جدا $1/37-1/47$ آنگستروم و در ایزومرهای با نیتروژن متصل، در محدوده $1/38$ تا $1/48$ آنگستروم قرار دارند. گستره مقادیر طول پیوندی کربن-نیتروژن برای همه ۲۳ ایزومر مشابه و در گستره $1/40-1/43$ آنگستروم به دست آمده‌اند. نتایج به دست آمده بیانگر این است که مقادیر طول‌های پیوندی $C-C$ و $C-N$ در همه ۲۳ ایزومر مولکول

$C_{58}N_2$ نزدیک بهم بوده و همچنین طول‌های پیوندی C-C در آن‌ها قابل مقایسه با طول این پیوندها در C_{60} است. طول‌های پیوند N-N در I22 و I23 به ترتیب ۱/۴۸ و ۱/۵۸ آنگستروم به‌دست آمده‌اند که اولی نزدیک به طول پیوند نیتروژن-نیتروژن ساده است که به صورت تجربی ۱/۴۵۰ آنگستروم [۲۳] گزارش شده‌اند؛ بنابراین طول‌های پیوندی در محدوده قابل قبولی هستند. به علاوه محاسبات NBO نشان می‌دهد که مرتبه پیوند N-N در I22 برابر ۰/۹۶ آنگستروم و در I23، برابر ۰/۹۳ آنگستروم است؛ بنابراین قدرت پیوند N-N در ایزومر ۲۲ کمی بیشتر از ۲۳ است. اندازه مرتبه‌های پیوندی مشخص می‌کند که اتصال N-N در این دو ایزومر سست نیستند. بررسی شعاع‌ها و زوایای پیوندی در ساختارهای موردنظر نشان می‌دهد که زوایا در محدوده ۱۰۶ تا ۱۲۴ درجه و شعاع‌ها در گستره ۳/۴۳-۳/۵۹ آنگستروم به‌دست آمده‌اند. در نتیجه مقادیر به‌دست آمده در محدوده قابل قبولی قرار داشته و قابل مقایسه با مولکول C_{60} هستند. به طور کلی آنالیز خواص ساختاری برای ۲۳ ایزومر $C_{58}N_2$ نشان می‌دهد که دو ایزومر این آزا فولرن با اتصال N-N، از نظر ساختاری مشابه ۲۱ ایزومر دیگر با اتم‌های N جدا از هم هستند و در نتیجه انتظار می‌رود از نظر پایداری، اختلاف زیادی بین آن‌ها مشاهده نشود. افزون‌بر آن تجزیه و تحلیل بارهای NBO نیز برای همه ساختارها انجام شده و نتایج به‌دست آمده نشان داد که در همه ۲۳ ایزومر، منفی‌ترین موقعیت‌ها مربوط به اتم‌های نیتروژن است و مثبت‌ترین موقعیت‌ها را اتم‌های کربن متصل به اتم نیتروژن به خود اختصاص می‌دهند.

انرژی‌های مطلق و نسبی برای همه ۲۳ ایزومر ساختاری مولکول $C_{58}N_2$ محاسبه و در جدول ۱ لیست شده‌اند. با توجه به مقادیر محاسبه شده انرژی، ترتیب پایداری ایزومرهای مورد مطالعه با گزارش چن در سال ۱۹۹۸ [۱۰] و شارما در سال ۲۰۰۹ [۱۱] تا حدی متفاوت است؛ خصوصاً در مورد دو ایزومری که دارای پیوند N-N هستند ولی نتایج ما با مطالعه اخیر که در سال ۲۰۱۲ توسط استروسکی و همکارانش [۱۳] انجام شده است در توافق خیلی خوبی است. به منظور مقایسه انرژی‌های نسبی، گزارش مطالعه قبلی نیز در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به انرژی‌های مطرح شده، ایزومر I1، پایین‌ترین انرژی مطلق را داشته و در نتیجه پایدارترین ایزومر مولکول $C_{58}N_2$ است و ساختار I2 تنها با اختلاف انرژی ۰/۹۹ کیلوکالری بر مول (kcal/mol) در درجه بعدی قرار دارد که این نتایج با مطالعات قبلی [۱۰-۱۱ و ۱۳] در توافق است.

یکی از دلایل پایداری ایزومر دارای انرژی حداقل، تغییر هیبریداسیون همزمان دو اتم واقع در یک حلقه شش ضلعی از sp^2 به sp^3 می‌باشد [۱۰] و دلیل دومی که مهم‌تر است و در سه مطالعه قبلی روی ۲۳ ایزومر این آزا فولرن مدنظر نبوده، داشتن ۱۷ حلقه شش ضلعی تمام کربنی نسبت به بقیه ایزومرها با ۱۶ حلقه C_6 دست نخورده (به جز ایزومرهای I19، I22 و I23) می‌باشد.



شکل ۱. ساختارهای بهینه شده همه ایزومرهای ممکن آزا فولرن $C_{58}N_2$ بهینه شده در سطح B3LYP/6-311G(d)

ساختار I19 با هفده ACHR به دلیل داشتن بخش‌های N-C-N و دافعه ناشی از نیتروژن‌ها [۱۲] و ایزومرهای I22 و I23 به ترتیب با داشتن هفده و هجده ACHR به خاطر وجود اتصال N-N و دافعه ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی روی اتم‌های نیتروژن، از دیگر ایزومرها پایداری کمتری دارند. لازم به ذکر است ساختار I10 (با شانزده ACHR) حتی با داشتن بیشترین فاصله بین دو اتم نیتروژن، ۶/۶۱ کیلوکالری بر مول از I1 (هفده ACHR) ناپایدارتر است و این اهمیت تعداد حلقه‌های C_6 دست‌نخورده را نشان می‌دهد. از آنجایی که تمرکز این مقاله بیشتر روی ایزومرهای با اتم‌های N متصل به هم است، پایداری دو ساختار I22 و I23 را بیشتر مورد بررسی قرار می‌دهیم. با توجه به مقادیر انرژی، این دو ایزومر از دیگر ایزومرهای $C_{58}N_2$ ناپایدارتر می‌باشند که این موضوع با نتایج گروه چن و شارما متفاوت بوده ولی در توافق کامل با نتایج استروسکی است. در این دو ایزومر دافعه ناشی از زوج الکترون‌های ناپیوندی روی اتم‌های نیتروژن مجاور هم بر پایداری ناشی از تعداد حلقه‌های شش ضلعی تمام کربنی غلبه کرده و باعث افزایش انرژی آن‌ها شده

است. تعداد ACHR در ساختار I22 یکی بیشتر از I23 است و همین می‌تواند دلیل پایدارتر بودن آن باشد؛ بعلاوه در ایزومر ۲۳، دو اتم نیتروژن در یک حلقه پنج تایی هستند و حضور بیش از یک اتم نیتروژن در یک حلقه ۵ ضلعی باعث ناپایداری بیشتری می‌شود [۱۲]؛ در نتیجه این دلیل دیگری خواهد بود که این ایزومر از ایزومر ۲۲ انرژی بیشتری داشته باشد.

انرژی اتمی شدن به صورت اختلاف بین انرژی کل اتم‌های تشکیل دهنده یک مولکول و انرژی کل آن مولکول تعریف می‌شود [۲۴] و به عبارت دیگر انرژی مورد نیاز برای تفکیک یک مولکول به اتم‌های سازنده‌اش وابسته است. براساس مطالعات انجام گرفته در مورد سیستم‌های هتروپولرنی [۱۲-۱۱]، انرژی اتمی شدن و انرژی اتصال به یک معنی تعبیر می‌شود و از نظر مقداری قدرمطلق آن‌ها با هم برابر است. در جدول ۱، قدرمطلق انرژی اتمی شدن (انرژی اتصال) برای ساختارهای مورد مطالعه آورده شده است. انرژی اتمی شدن به ازای هر اتم برای مولکول C_{60} در مجموعه‌های پایه‌ای $6-31G(d)$ و $6-311G(d)$ به ترتیب برابر با $6/983$ و $6/908$ الکترون ولت محاسبه شده است که با مقدار گزارش شده توسط زی و همکارانش [۶/۹۸۲ الکترون ولت] [۱۹] و همچنین مانا و همکارانش [۶/۹۸ الکترون ولت] [۲۵] در توافق خوبی است. از مقایسه انرژی اتمی شدن ایزومرهای $C_{58}N_2$ متوجه اختلاف کم مقادیر با مولکول C_{60} می‌شویم و این نشان‌دهنده‌ی پایداری این ساختارها است. انرژی اتمی شدن برای پایدارترین ایزومر (II) برابر $6/8076$ الکترون ولت بدست آمده و برای دیگر ایزومرها تنها بین $0/007$ تا $0/237$ الکترون ولت از II کمتر است. با توجه به داده‌های جدول ۱، ایزومرهای ۲۲ و ۲۳ با دارا بودن اتصال نیتروژن-نیتروژن اختلاف انرژی اتمی شدن ناچیزی با دیگر ایزومرها دارند و می‌توان گفت انرژی اتمی شدن یا اتصال در این دو ساختار قابل مقایسه با ترکیب C_{60} و ایزومرهای دارای اتم‌های نیتروژن جدا از هم است و از این منظر، ایزومرهای مورد نظر با اتصال N-N، حداقل از دیدگاه نظری دارای پایداری قابل قبولی هستند. محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ روی همه ساختارهای بهینه شده انجام گرفته و نتایج در جدول ۱ داده شده است. پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی برای C_{60} برابر 266 cm^{-1} و غیر فعال در زیرقرمز (IR) به دست آمده که مربوط به حرکات خمشی مولکول است و در توافق با داده گزارش شده قبلی ($270/12\text{ cm}^{-1}$) [۱۲] است. برای ایزومر با انرژی حداقل، کوچکترین فرکانس ارتعاشی 258 cm^{-1} و با شدت زیرقرمز $2/91$ محاسبه شده است. مقادیر کوچکترین فرکانس کششی برای دو ساختار I22 و I23 مربوط به ارتعاش کششی شدید پیوند N-N در هر یک از این دو ایزومر است و مقایسه مقادیر آن‌ها با پایین‌ترین فرکانس کششی در II، نشان می‌دهد که این پیوندها سست نبوده و به راحتی قابل شکستن نیستند.

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر فرکانس‌های انتخاب شده برای همه ایزومرها خیلی نزدیک به هم و قابل مقایسه با مولکول C_{60} می‌باشند. براساس متون علمی، هر ترکیبی برای اینکه پایدار در نظر گرفته شود، نه تنها باید همه فرکانس‌های ارتعاشی آن واقعی باشند بلکه پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی هم باید نسبتاً بزرگ باشد [۲۶]. از آنجایی که مقادیر پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی به دست آمده برای همه ۲۳ ایزومر $C_{58}N_2$ واقعی و نسبتاً بزرگ هستند در نتیجه این ساختارها می‌توانند پایدار در نظر گرفته شوند. این نتیجه شامل دو ایزومر I22 و I23 نیز می‌شود و تأییدی دیگر بر پایداری نسبی این دو ساختار با اتصال N-N خواهد بود. به طور خاص

ایزومر I22 حتی دارای پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی بزرگتری نسبت به برخی ایزومرهای با اتم‌های نیتروژن جدا (ساختارهای ۱۵ تا ۱۹) است که پایداری نسبی قابل قبول این ساختار را نشان می‌دهد.

جدول ۱. انرژی مطلق (بر حسب هارتزی)، انرژی نسبی (کیلوکالری بر مول)، انرژی اتمی شدن به ازاء هر اتم (الکترون ولت) و فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ cm^{-1} محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311G(d).

B (cm^{-1})	P (cm^{-1})	انرژی اتمی شدن (eV)	انرژی نسبی		انرژی مطلق (Hartree)	ساختار
			مطالعه پیشین (kcal/mol) ^a	این مطالعه (kcal/mol)		
1631	258	6.8076	0.0	0.00	-2319.8549297	I1
1609	258	6.8069	2.0	0.99	-2319.8533472	I2
1612	258	6.8058	2.8	2.48	-2319.8509699	I3
1607	257	6.8038	5.3	5.20	-2319.8466419	I4
1608	255	6.8037	5.8	5.46	-2319.8462361	I5
1605	256	6.8035	6.2	5.67	-2319.8458961	I6
1620	255	6.8035	6.2	5.67	-2319.8458894	I7
1605	255	6.8032	6.1	6.13	-2319.8451619	I8
1610	257	6.8028	6.7	6.60	-2319.8444081	I9
1608	256	6.8028	7.0	6.61	-2319.8444024	I10
1611	256	6.8024	7.6	7.17	-2319.8435011	I11
1611	256	6.8017	8.0	8.11	-2319.8420134	I12
1611	257	6.8015	8.5	8.46	-2319.8414531	I13
1606	254	6.8015	8.2	8.46	-2319.8414438	I14
1620	233	6.8010	8.9	9.17	-2319.8403228	I15
1608	246	6.8007	9.1	9.50	-2319.8397944	I16
1598	251	6.7998	10.7	10.73	-2319.8378233	I17
1607	246	6.7998	10.6	10.83	-2319.8376717	I18
1626	251	6.7993	11.2	11.45	-2319.8366892	I19
1608	255	6.7991	11.4	11.79	-2319.8361468	I20
1610	253	6.7978	13.6	13.61	-2319.8332337	I21
1619	253	6.7965	15.2	15.39	-2319.8304074	I22
1616	218	6.7839	31.5	32.86	-2319.8025560	I23
1610	266	6.9078	-	-	-2286.5907409	C ₆₀

^a اشاره به مرجع [۱۳]، B، بالاترین و P پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی

برای هر یک از ۲۳ ایزومر آزا فولرن C₅₈N₂، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، که به اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای (FMO) معروفند و همچنین شکاف بین آنها محاسبه و نتایج در جدول

۲ ذکر شده‌اند. همچنین مقادیر مربوط به مولکول C_{60} نیز برای مقایسه اندازه‌گیری و در این جدول آورده شده است که با گزارشات قبلی توسط زی و همکارانش [۱۹] کاملاً همخوانی دارد. به طور نسبی هرچه سطح انرژی HOMO برای یک سیستم بالاتر باشد، خاصیت الکترون‌دهندگی بیشتری دارد و در مقابل هرچه سطح انرژی LUMO پایین‌تر باشد، پذیرندگی الکترون بیشتر است. طبق جدول ۲، انرژی HOMO برای همه ایزومرهای $C_{58}N_2$ بیشتر از مولکول C_{60} به دست آمده و سطح HOMO در آن‌ها بالاتر بوده و در نتیجه الکترون‌دهندگی بیشتری نسبت به C_{60} دارند. مقادیر انرژی HOMO برای همه ۲۳ ایزومر بسیار نزدیک بهم است و بنابراین دهنده‌گی الکترون در آن‌ها تقریباً مشابه هم خواهد بود. به طور نسبی ساختارهای I10، I14، I17، I18 و I20 با داشتن سطح HOMO بالاتر، تا حدی الکترون‌دهنده‌تر از بقیه هستند. در مقابل ساختارهای I1، I2، I22 و I23 با داشتن انرژی HOMO کمتر، دهنده‌گی الکترون در آن‌ها نسبت به دیگر ایزومرها تا حدی کمتر است. انرژی HOMO برای پایدارترین ایزومر (I1) $-5/428$ الکترون ولت اندازه‌گیری شده که کمتر از یک الکترون ولت، بالای سطح انرژی HOMO در C_{60} است. دو ایزومر I22 و I23 با اتم‌های نیتروژن متصل بهم، با انرژی HOMO برابر با $-5/679$ و $-5/188$ الکترون ولت، به ترتیب خاصیت الکترون‌دهندگی کمتر و بیشتری نسبت به I1 دارند. از مقایسه سطح انرژی LUMO مشخص می‌شود که خاصیت الکترون‌پذیرندگی در همه ایزومرهای $C_{58}N_2$ تا حدی مشابه هم و بیشتر از مولکول C_{60} است زیرا سطح انرژی LUMO پایین‌تری دارند. ایزومرهای I15 تا I20 به دلیل داشتن پایین‌ترین سطح LUMO، از بقیه ایزومرها نسبتاً پذیرنده‌تر هستند و I2 به واسطه داشتن بالاترین سطح LUMO، از دیگر ایزومرها پذیرندگی نسبی کمتری دارد. ساختار مولکولی I22 با انرژی LUMO برابر با $-3/716$ الکترون ولت، خاصیت پذیرندگی کمتری نسبت به ایزومر دارای انرژی حداقل ($-3/748$ الکترون ولت) دارد و I23 با انرژی LUMO برابر با $-3/891$ الکترون ولت از I1 پذیرنده‌تر است. از آنجایی که مقادیر انرژی HOMO و LUMO برای همه ساختارهای مورد مطالعه نزدیک به هم و خاصیت الکترون‌دهندگی و پذیرندگی نسبی است، در نتیجه نمی‌توان در مورد دهنده بودن یا پذیرنده بودن یک ساختار به طور مطلق قضاوت کرد. برای تشکیل یک جفت دهنده-پذیرنده بایستی سطح اوربیتال LUMO پذیرنده، هم‌تراز یا کمی بالاتر از سطح فرمی الکترون و بالاتر از سطح اوربیتال HOMO دهنده باشد [۲۷-۲۸]. بنابراین ساختارهای مورد مطالعه نیز در صورت داشتن شرایط لازم می‌توانند با یکدیگر و یا با دیگر مولکول‌ها، جفت‌های دهنده-پذیرنده تشکیل دهند و در الکترونیک مولکولی کاربرد داشته باشند.

به منظور بررسی بیشتر خواص الکترونی ترکیبات، اندازه‌گیری پتانسیل یونش (IP) و انرژی الکترون‌خواهی (EA) انجام شده است و نتایج حاصل در جدول ۲ ملاحظه می‌گردد. کمیت‌های IP و EA به ترتیب از اختلاف انرژی بین یون مثبت و یون منفی با سیستم خنثی از هر مولکول محاسبه می‌شوند. در اینجا انرژی یون‌های مثبت و منفی برای انتقالات عمودی مورد محاسبه بوده‌اند.

پتانسیل یونش برای C_{60} ، برابر $7/583$ الکترون ولت به دست آمده که در توافق خیلی خوبی با داده‌های گزارش شده تجربی $\pm 0/01$ و $7/57$ و $7/59 \pm 0/02$ الکترون ولت [۲۹-۳۰] است. مقدار EA محاسبه شده برای فولرن C_{60} ، $2/45$ الکترون ولت بوده که نزدیک به مقدار تجربی $2/650 \pm 0/050$ الکترون ولت [۳۱] است. هرچه IP یک سیستم کمتر باشد، راحت‌تر می‌تواند الکترون بدهد و در نتیجه

خصلت دهندگی آن بیشتر است؛ در مقابل هرچه EA بیشتر باشد، پذیرش الکترون راحت‌تر می‌گردد لذا خاصیت پذیرندگی افزایش می‌یابد.

جدول ۲. انرژی‌های HOMO و LUMO و شکاف محاسبه شده بین آن‌ها (eV)، پتانسیل یونیزاسیون (eV)، انرژی الکترون‌خواهی (eV)، ممان دوقطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش‌پذیری مرتبه اول بدست آمده در سطح نظری B3LYP/6-311G(d).

SPA	PA	μ (Debye)	انرژی الکترون‌خواهی	پتانسیل یونیزاسیون	شکاف HOMO- LUMO	انرژی LUMO	انرژی HOMO	ساختار
9.47	74.55	1.36	2.542	6.628	1.679	-3.748	-5.428	I1
12.46	75.48	0.97	2.564	6.401	1.530	-3.669	-5.200	I2
8.44	76.38	0.90	2.545	6.293	1.341	-3.751	-5.092	I3
7.29	76.76	2.19	2.581	6.246	1.282	-3.783	-5.065	I4
1.27	77.46	1.24	2.479	6.170	1.198	-3.768	-4.966	I5
0.59	78.00	1.13	2.646	6.171	1.123	-3.847	-4.970	I6
6.74	76.68	2.22	2.558	6.301	1.349	-3.761	-5.111	I7
11.14	75.96	1.54	2.654	6.312	1.259	-3.854	-5.113	I8
8.51	77.49	1.79	2.578	6.159	1.189	-3.779	-4.967	I9
0.00	77.98	0.00	2.573	6.099	1.124	-3.779	-4.903	I10
8.65	77.21	0.04	2.669	6.144	1.069	-3.873	-4.942	I11
7.24	78.15	2.52	2.656	6.148	1.094	-3.857	-4.951	I12
9.51	76.84	1.78	2.684	6.223	1.138	-3.881	-5.019	I13
5.11	78.09	0.97	2.701	6.089	0.991	-3.901	-4.893	I14
17.09	76.63	1.46	2.735	6.184	1.065	-3.933	-4.998	I15
9.26	77.63	1.70	2.733	6.137	1.013	-3.929	-4.942	I16
7.87	78.60	1.37	2.740	6.061	0.934	-3.933	-4.867	I17
18.47	78.48	2.27	2.733	6.048	0.915	-3.934	-4.849	I18
10.65	76.42	2.17	2.728	6.293	1.193	-3.926	-5.119	I19
14.24	77.88	0.78	2.768	6.059	0.901	-3.962	-4.863	I20
9.26	76.93	2.49	2.661	6.207	1.162	-3.860	-5.023	I21
7.11	73.92	0.81	2.498	6.879	1.964	-3.716	-5.679	I22
13.14	75.34	1.35	2.690	6.380	1.297	-3.891	-5.188	I23
0.00	73.46	0.00	2.457	7.583	2.737	-3.661	-6.398	C ₆₀

* PA قطبش پذیری (\AA^2)؛ SPA فوق قطبش پذیری ($\text{amu} \cdot 10^{-20}$).

با توجه به داده‌های جدول ۲، مقدار پتانسیل یونش برای همه ایزومرهای C₅₈N₂ کمتر از C₆₀ به دست آمده و در نتیجه الکترون‌دهنده‌تر از آن هستند. ایزومرهای ۱۰، ۱۴، ۱۷، ۱۸ و ۲۰ با داشتن مقادیر کمتر IP از بقیه ایزومرها الکترون‌دهندگی بیشتری دارند. همانطور که انتظار داشتیم نتایج حاصل از پتانسیل یونش و تحلیل انرژی HOMO در توافق با یکدیگر هستند. بررسی‌های مربوط به انرژی الکترون-خواهی نشان می‌دهد که مقدار EA برای ۲۳ ایزومر از فولرن C₆₀ بیشتر است، لذا از آن پذیرنده‌تر هستند. ایزومرهای ۱۵ تا ۲۰ با داشتن

بیشترین EA از دیگر ساختارها تا حدی پذیرنده تر هستند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تحلیل حاصل از مقایسه EA با نتایج بررسی سطوح LUMO در توافق کامل هستند و این دقت و صحت محاسبات را نشان می دهد.

اختلاف انرژی بین سطوح HOMO و LUMO مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج در جدول ۲ داده شده اند. شکاف LUMO-HOMO برای مولکول C₆₀ برابر ۲/۳۳۷ eV به دست آمده و مقدار تجربی ۲/۸۶ eV [۳۲] برای C₆₀ جامد گزارش شده است. عموماً هر چه شکاف HOMO-LUMO یک سیستم بزرگتر باشد، پایداری سینتیکی آن بیشتر است. با توجه به داده های جدول ۲، ساختارهای آزا فولرنی C₅₈N₂ پایداری سینتیکی کمتری (شکاف نوار کوچکتري) نسبت به فولرن C₆₀ دارند و در نتیجه جانشین شدن اتم نیتروژن در سیستم های مورد مطالعه باعث می گردد قفس فولرنی فعال شود. از آنجایی که همه ایزومرهای مورد مطالعه شکاف نوار نسبتاً کوچکی دارند، در نتیجه انتظار می رود گونه هایی نرم و دارای قطبش پذیری (α) بالایی باشند. همچنین به واسطه شکاف نوار نسبتاً کوچکی می توانند در ساخت قطعات نیمه رسانا کاربرد داشته باشند. ساختارهای I20 و I22 به ترتیب با دارا بودن کمترین و بیشترین مقدار شکاف نوار، از پایداری سینتیکی حداقل و حداکثر برخوردار هستند.

کمیت های گشتاور دو قطبی (μ)، قطبش پذیری خطی (α) و فوق قطبش پذیری مرتبه اول (β) محاسبه شده و نتایج در جدول ۲ ذکر شده اند. مقدار μ برای دو مولکول C₆₀ و I10 دقیقاً صفر و برای I11 نزدیک صفر اندازه گیری شده است و علت تقارن بالای ساختار آنهاست. ایزومرهای I12 و I21 به ترتیب با مقدار ممان دو قطبی ۲/۵۲ و ۲/۴۹ دبابی بیشینه مقدار μ را دارند. طبق داده های جدول ۲، تمام ساختارهای مورد مطالعه، مقادیر قطبش پذیری خطی بزرگی را از خود نشان می دهند که این به علت داشتن تعداد زیاد الکترون های π غیر مستقر در سرتاسر مولکول و همچنین داشتن شکاف نوار نسبتاً کوچک آنهاست. مقدار قطبش پذیری برای فولرن C₆₀ \AA^3 ۷۳/۴۶ اندازه گیری شده است که در توافق خوبی با داده تجربی \AA^3 ۷۶/۵ \pm ۸/۰ [۳۳] است. مقادیر قطبش پذیری برای همه ایزومرهای آزا فولرن C₅₈N₂ بیشتر از C₆₀ به دست آمده و این نشان می دهد که این ساختارها قطبش پذیرتر از فولرن هستند. فوق قطبش پذیری مرتبه اول برای سیستم های با تقارن مرکزی باید صفر باشد [۱۲]، که در توافق عالی با داده های جدول ۲ برای دو ساختار C₆₀ و I10 (هر دو تقارن C_i دارند) است. چنین ساختارهایی خواص نوری غیر خطی مرتبه دوم که ترم وابسته به β هستند از خود نشان نمی دهند. ایزومرهای ۲، ۱۵، ۱۸، ۲۰ و ۲۳ دارای تنسور فوق قطبش پذیری مرتبه اول نسبتاً بالایی بوده و می توانند در اپتیک غیر خطی (NLO)، طراحی مواد فوتونی جدید و ساخت وسایل نوری کاربرد داشته باشند.

۴. نتیجه گیری

بررسی ساختارهای مولکولی برای ترکیبات آزا فولرنی مورد مطالعه نشان می دهد که تعداد بیشتر حلقه های شش ضلعی تمام کربنی باعث پایداری ساختار می شود درحالی که اتصالات N-N و N-C-N و حضور بیش از یک اتم نیتروژن در یک حلقه پنج ضلعی باعث ناپایداری خواهد شد. محاسبات انرژی اتمی شدن و مقادیر فرکانس های ارتعاشی هماهنگ مشخص می کند که ساختارهای آزا فولرنی مذکور و به طور ویژه ساختارهای با اتصال نیتروژن-نیتروژن دارای پایداری قابل قبولی هستند. ساختارهای در نظر گرفته شده در اینجا

به دلیل داشتن خصلت دهندگی یا پذیرندگی الکترون و نیز شکاف HOMO-LUMO نسبتاً کوچک می‌توانند در ساخت نیمه رساناها استفاده شوند. به عنوان مثال با قرار دادن یک مولکول پذیرنده و یک دهنده درون یک نانولوله کربنی تک دیواره نیمه رسانا، می‌توان اتصال نوع p-n ایجاد نمود و یا در ساخت قطعاتی مانند نانودیودها (اتصال نوع p-n) و نانوترانزیستورها (اتصالات نوع n-p-n و p-n) مورد استفاده قرار گیرند.

۵. مراجع

- [1] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., C60: buckminster fullerene. *Nature*, 318 (6042) (1985) 162-163.
- [2] Hummelen, J.C., Knight, B., Pavlovich, J., González, R. and Wudl, F., Isolation of the heterofullerene C59N as its dimer (C59N)₂. *Science*, 269 (5230) (1995) 1554.
- [3] Muhr, H.J., Nesper, R., Schnyder, B. and Kötz, R., The boron heterofullerenes C59B and C69B: Generation, extraction, mass spectrometric and XPS characterization. *Chemical physics letters*, 249 (5-6) (1996) 399-405.
- [4] Xia, Y., Walker, G.S., Grant, D.M. and Mokaya, R., Hydrogen storage in high surface area carbons: experimental demonstration of the effects of nitrogen doping. *Journal of the American Chemical Society*, 131(45) (2009) 16493-16499.
- [5] Kaneko, T., Li, Y., Nishigaki, S. and Hatakeyama, R., Azafullerene encapsulated single-walled carbon nanotubes with n-type electrical transport property. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (9) (2008) 2714-2715.
- [6] Yang, W., Fellingner, T.P. and Antonietti, M., Efficient metal-free oxygen reduction in alkaline medium on high-surface-area mesoporous nitrogen-doped carbons made from ionic liquids and nucleobases. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2) (2010) 206-209.
- [7] Nalwa, H.S., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices: Semiconductors. Vol. 1*. Academic Press (2001).
- [8] Xie, R.H., Bryant, G.W., Sun, G., Kar, T., Chen, Z., Smith Jr, V.H., Araki, Y., Tagmatarchis, N., Shinohara, H. and Ito, O., Tuning spectral properties of fullerenes by substitutional doping. *Physical Review B*, 69 (20) (2004) 201403.
- [9] Pradeep, T., Vijayakrishnan, V., Santra, A.K. and Rao, C.N.R., Interaction of nitrogen with fullerenes: nitrogen derivatives of C60 and C70. *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (26) (1991) 10564-10565.
- [10] Chen, Z., Zhao, X. and Tang, A., Theoretical Studies of the Substitution Patterns in Heterofullerenes C60-x N x and C60-x B x (x= 2- 8). *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (50) (1999) 10961-10968.
- [11] Sharma, H., Garg, I., Dharamvir, K. and Jindal, V.K., Structural, Electronic, and Vibrational Properties of C60- n N n (n= 1- 12). *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (31) (2009) 9002-9013.
- [12] K. Srinivasu, N.K. Jena and S.K. Ghosh, *AIP Adv.* 2 (2012) 42111-42111.
- [13] Ostrowski, S., Jamróz, M.H., Rode, J.E. and Dobrowolski, J.C., On stability, chirality measures, and theoretical VCD spectra of the chiral C58X2 fullerenes (X= N, B). *The Journal of Physical Chemistry A*, 116 (1) (2011) 631-643.
- [14] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K.,

- Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O. Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- [15] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38 (6) (1988) 3098.
- [16] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37 (2) (1988) 785.
- [17] Glendening, E.D., Badenhoop, J.K., Reed, A.E., Carpenter, J.E., Bohmann, J.A., Morales, C.M. and Weinhold, F., NBO 5.0 Program. *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, USA* (2001).
- [18] Dennington, R.D., II; Keith, T.A.; Millam, J.M. GaussView 5.0; *Gaussian, Inc., Wallingford, CT* (2008).
- [19] Xie, R.H., Bryant, G.W., Jensen, L., Zhao, J. and Smith Jr, V.H., First-principles calculations of structural, electronic, vibrational, and magnetic properties of C 60 and C 48 N 12: A comparative study. *The Journal of chemical physics*, 118 (19) (2003) 8621-8635.
- [20] Bürgi, H.B., Blanc, E., Schwarzenbach, D., Liu, S., Lu, Y.J., Kappes, M.M. and Ibers, J.A., The Structure of C60: Orientational Disorder in the Low-Temperature Modification of C60. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(5) (1992) 640-643.
- [21] Liu, S. and Ying-Jie, L., The structure of the C60 molecule: X-ray crystal structure determination of a twin at 110 K. *Science*, 254(5030) (1991) 408.
- [22] Nekoei, A.R. and Haghgoo, S., Introduction and theoretical investigation of new azafullerene structures with nitrogen belts. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1067 (2015) 148-157.
- [23] Warren, J.H., Radom, L. and Schleyer P.V.R., Ab initio molecular orbital theory (1986).
- [24] Kurita, N., Kobayashi, K., Kumahora, H. and Tago, K., Bonding and electronic properties of substituted fullerenes C 58 B 2 and C 58 N 2. *Physical Review B*, 48 (7) (1993) 4850.
- [25] Manaa, M.R., C 48 N 12 and C 48 B 12 as a donor-acceptor pair for molecular electronics. *Chemical physics letters*, 382 (1) (2003) 194-197.
- [26] Hoffmann, R., Schleyer, P.V.R. and Schaefer, H.F., Predicting Molecules—More Realism, Please!. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (38) (2008) 7164-7167.
- [27] Xie, R.H., Bryant, G.W., Zhao, J., Smith Jr, V.H., Di Carlo, A. and Pecchia, A., Tailorable Acceptor C 60–n B n and Donor C 60–m N m Pairs for Molecular Electronics. *Physical review letters*, 90 (20) (2003) 206602.
- [28] Aviram, A. and Ratner, M.A., Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29 (2) (1974) 277-283.
- [29] Yoo, R.K., Ruscic, B. and Berkowitz, J., Vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometric study of C60. *The Journal of chemical physics*, 96 (2) (1992) 911-918.
- [30] Steger, H., Holzappel, J., Hielscher, A., Kamke, W. and Hertel, I.V., Single-photon ionization of higher fullerenes C76, C78 and C84. Determination of ionization potentials. *Chemical physics letters*, 234 (4-6) (1995) 455-459.
- [31] Wang, L.S., Conceicao, J., Jin, C. and Smalley, R.E., Threshold photodetachment of cold C– 60. *Chemical physics letters*, 182 (1) (1991) 5-11.

- [32] Schwedhelm, R., Kipp, L., Dallmeyer, A. and Skibowski, M., Experimental band gap and core-hole electron interaction in epitaxial C 60 films. *Physical Review B*, 58 (19) (1998) 13176.
- [33] Antoine, R., Dugourd, P., Rayane, D., Benichou, E., Broyer, M., Chandezon, F. and Guet, C., Direct measurement of the electric polarizability of isolated C 60 molecules. *The Journal of chemical physics*, 110 (19) (1999) 9771-9772.

