

دراسة نظرية لمتماكبات الفوليرين C_{36} باستخدام طريقة PM3

فؤاد الجنيد¹، د. نبيل جودية¹، د. عصام الجفامي¹

¹ قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

الملخص

جرت في هذا البحث دراسة نظرية لمتماكبات الفوليرين C_{36} في الطور الغازي، محدّدة طاقة الاستقرار النسبي، والهندسة المثلى، والكميات الطاقية والترموديناميكية، وتواترات الاهتزاز، وأطياف تحت الأحمر IR لجميع المتماكبات باستخدام طريقة PM3. كما أظهرت الدراسة أنّ المتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ هو الأقل طاقة إلكترونية، ويملك المتماكب $C_{36}-D_{6h}$ الأكثر تناظراً الفجوة الطاقية الأصغر؛ وبذلك تكون ناقلته الكهربائية هي الأعلى من بين المتماكبات الأخرى على عكس المتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ الذي يملك الفجوة الطاقية الأكبر وبالتالي الناقلية الأقل. يملك المتماكب C_{2-IV} أكبر شدة امتصاص تحت الأحمر.

الكلمات المفتاحية: طريقة PM3، الفوليرين C_{36} ، الاستقرار الطاقية النسبي، أطياف تحت الأحمر النظرية، تواترات الاهتزاز.

تاريخ الإيداع: 2021/03/27

تاريخ القبول: 2022/06/01



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

Theoretical study of Fullerene C_{36} isomers using PM3

Fouad Aljneed¹ Dr. Nabil Joudieh¹ Dr. Issam Aljghami¹

¹ Department of Physics-Faculty of Sciences-Damascus University.

Abstract

In this work, we have done a theoretical study of the fullerene C_{36} isomers in the gaseous phase. Relative energy stability, optimized geometry, electronic energy and thermodynamic quantities, vibration frequencies and infrared spectra are determined using the PM3 method. The study showed that the isomer $C_{36}-D_{2d-I}$ has the lower electronic energy and the most symmetric isomer $C_{36}-D_{6h}$ has the smaller energy gap and thus, its electrical conductivity is the upper compared to the other isomers, unlike the $C_{36}-D_{2d-II}$ that has the larger energy gap, therefore it has the lower conductivity. The isomer $C_{36}-C_{2-IV}$ has the greater infrared absorption intensity.

Received :2021/03/27

Accepted:2022/06/01



Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

Key words: PM3 METHOD, FULLERENE C_{36} ISOMERS, RELATIVE STABILITY, THEORETICAL IR SPECTRUM, VIBRATION FREQUENCIES.

1- المقدمة:

تُشكل الفوليرينات شبكة مغلقة مُكونة من عدد زوجي من ذرات الكربون تتوزع على 12 مضلعاً خُماسياً و $\frac{n-20}{2}$ مضلعاً سداسياً، حيث n ($20 \leq n$ و $22 \neq n$) عدد صحيح زوجي يُعبر عن العدد الأعظمي لذرات الكربون في القفص الفوليريني، ويساوي عدد المضلعات الخماسية في جميع الفوليرينات 12 مضلعاً [1]. أظهرت الفوليرينات قدرة جيدة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية [2-5]، وقدرة عالية على جذب الإلكترونات ومعادلة الجذور الحرة Neutralization المعروفة باسم الشقائق Free Radicals داخل جسم الانسان، وذلك من خلال تكوين رابطة تساهمية بين الإلكترون الحر لجزيئات وذرات تلك الشقائق وبين إحدى ذرات الكربون التي تتألف منها كرة الفوليرين [6,7]، كما تعد أنصاف نواقل [8]. كل هذه الخصائص تسمح باستخدامها في الخلايا الكهروضوئية وأجهزة استشعار الضوء والبطاريات الشمسية [2-5]، واستخدامها كمضادات أكسدة Antioxidants قوية [7]، ويمكن استخدام بعض أنواع الفوليرينات في بناء الدارات الإلكترونية المدمجة لصناعة ثنائيات القطب وترانزستورات نصف ناقلة وأجهزة الإلكترونيات الجزيئية المختلفة [8-10]. إن استقرار الفوليرينات يتحدد بقاعدة الخُماسي المعزول التي تنص على أن الحصول على الانحناء الأصغري الذي يضمن استقرار القفص الفوليريني يوجب عدم تجاوز مضلعين خُماسيين مع بعضهما الآخر [1]. تنطبق هذه القاعدة على الفوليرينات بدءاً من الفوليرين C₆₀ وعلى جميع الفوليرينات الحاوية على عدد أكبر من 60 ذرة كربون. بالمقابل تتبع الفوليرينات التي تحتوي على عدد من ذرات الكربون أقل من 60 ذرة لقاعدة أخرى هي قاعدة حدود الخُماسي المتجاور (pentagon adjacency penalty rule) [11] التي تنص على أن البنية الأكثر استقراراً تُوافق أقل عدد من المضلعات الخماسية المتجاورة أو، بشكل مكافئ، وجود أقل عدد من الروابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية.

بعد اكتشاف الفوليرين C₆₀ عام 1985 [12]، أُجريت دراسات تجريبية ونظرية تتطرق لبنى واستقرار الفوليرينات المكونة من عدد أقل من 60 ذرة كربون، نذكر على سبيل المثال أن طريقة الطيف الكتلي سمحت بالكشف عن مجموعة من الفوليرينات الصغيرة المستقرة [12-24] والتي تمتلك مضلعات خُماسية متجاورة. كما يعتبر الفوليرين C₃₆ من بين الفوليرينات الصغيرة، وهو موضع العديد من الدراسات التجريبية في الطور الغازي [25-28].

استُخدمت في دراسة الفوليرينات الصغيرة العديد من الطرائق النظرية المختلفة [29-34]، والتي بينت أن الفوليرين C₃₆ يمتلك خمسة عشر متماكباً مختلفاً، من بينها المتماكبان (C₃₆-D_{2d} و C₃₆-D_{6h}) اللذان يملكان أقل عدد من المضلعات الخماسية المتجاورة. إن تحديد السوية الطاقية الأكثر استقراراً لبنية مختلف متماكباتها يتطلب أحياناً استخدام عدة نظريات كمومية؛ إذ كان من المتوقع على سبيل المثال لدى تطبيق نظرية تابعي الكثافة Density Functional theory (DFT) في حساب طاقة الأحادية للمتماكين (C₃₆-D_{6h} و H-D_{2d}) وطاقة الحالة الثلاثية للمتماكب (C₃₆-D_{6h}) أن تكون متقاربة جداً [35-43]، ولكن حسابات نظرية من النوع complete active space self-consistent field (CASSCF) مرفقة بحسابات نظرية الاضطراب متعددة الجسيمات من المرتبة الثانية MP₂ (التي تستخدم عدة نوابغ موجية مهبجة) قد أظهرت أن المتماكب C₃₆-D_{6h} في الحالة الأحادية (singlet state) هو الأقل طاقة [44]. علاوة على ذلك أظهرت الدراسات إمكانية الانتقال بين المتماكين (C₃₆-D_{2d} و C₃₆-D_{6h}) باستخدام تحويلات Stone-wales [45] والتي يحدث فيها دوران رابطة C-C المفردة حول مركزها بمقدار 90°. بالنسبة يختلف توزع تجاور المضلعات الخماسية والسداسية في القفص الفوليريني بين مرحلة ما قبل عملية التحويل وبعدها. تمت دراسة الخواص العطرية للفوليرين C₃₆-D_{6h} المتعادل كهربائياً والمشحون [35,40,46] باستخدام حسابات nucleus independent chemical shift (NICS) المنجزة بطريقة Gauge independent atomic orbital (GIAO)، ووفقاً لهذه الدراسات فقد تبين من ناحية أولى أن الفوليرين C₃₆-D_{6h} بحالته الأحادية أكثر عطرية من حالته الثلاثية، ومن ناحية أخرى فإن مضلعاته السداسية أكثر عطرية من مضلعاته الخماسية [35]. في حين بينت دراسات أخرى للخاصية العطرية لمتماكبات الفوليرين C₃₆ وأيوناتها أنها لا تتعلق بقاعدة العطرية الكروية $2(n+1)^2$ ؛ حيث n عدد الإلكترونات من النوع π ، والتي تنتبأ بزيادة العطرية في فوليرينات محددة مشحونة ومتعادلة [46,47].

في السنوات الأخيرة، لوحظ تزايد كبير لعدد الأبحاث النظرية والتجريبية المتعلقة بالفوليرينات لأهميتها البالغة في مختلف مجالات البحث العلمي الأساسي أو التطبيقي. إن هذا التطور يدل على تزايد عدد الفوليرينات المكتشفة من حيث عدد الذرات المكونة لها وعدد المتماكبات المرافقة لكل منها. ننكر بأن أصغر فوليرين تم اكتشافه هو الـ C₂₀ [48] وبعد ذلك تم اكتشاف فوليرينات ذات أحجام أكبر فأكبر وصولاً إلى الفوليرين [49] C₄₈₆₀. يمكن من حيث المبدأ تصنيف هذه الفوليرينات إلى فوليرينات صغيرة ومتوسطة وكبيرة وأخيراً عملاقة، كما يمكن بنجاح تطبيق الطرائق الكمومية المتقدمة على الفوليرينات الصغيرة والمتوسطة ولكن يتطلب تطبيقها على الفوليرينات الكبيرة مثل C₂₄₀ أو العملاقة C₄₈₆₀ حواسيب متقدمة جداً وتكون تكلفة الحساب باهظة إذا كانت ممكنة؛ لهذا السبب من المهم اختبار الطرائق نصف التقريبية في مجال الفوليرينات؛ لأن نجاح هذه الطرائق في هذا المجال يسمح بتطبيقها على الفوليرينات الكبيرة والعملاقة بتكلفة حسابية معقولة. في هذه الحالة من الممكن أن نحصل على الأقل على توصيف كفي جيد يسمح بفهم وتفسير النتائج التجريبية حتى لو كان التوصيف الكمي غير دقيق. وقد تم اختيار الفوليرين C₃₆ لسببين، من جهة أولى يقع من بين الفوليرينات الصغيرة والمتوسطة والتي من أجلها توجد حسابات نظرية متقدمة وأحياناً تجريبية يمكن المقارنة معها، ومن جهة أخرى يملك الفوليرين C₃₆ خمسة عشر متماكباً [29,34] يتوجب على الحساب تصنيفها طاقياً وحساب خصائصها الطيفية. بالإضافة لذلك نعلم من الأدبيات العلمية الدور المهم الذي لعبته الطرائق النصف تقريبية في دراسة خصائص طيف واسع جداً من المركبات العضوية والمعدنية، ومن المهم اختبار هذه الطرائق في مجال الفوليرينات بهدف فهم إمكانية تطبيقها على الفوليرينات الكبيرة والضخمة، وهو هدفنا في هذا البحث. بناء على ما سبق، نقترح في هذه الدراسة حسابات نظرية كمومية نصف تقريبية لمتماكبات الفوليرين C₃₆.

2- طرائق الحساب:

2-1- الطرائق نصف التقريبية:

تعتمد طرائق الـ Ab-initio التي تستخدم محدد سلاتر كتابع موجي على معادلات هارترتي فوك روثان، ويتطلب حل هذه المعادلات حساب عدد كبير جداً من التكاملات الأحادية والثلاثية والرباعية المركز. تُحسب هذه التكاملات بشكل تقريبي بتقريب المدارات الذرية من نوع سلاتر بتراكيب خطية منتهية من توابع غوصية. بالرغم من ازدياد عدد التكاملات إلا أنها تصبح جميعها قابلة للحساب تحليلياً بفضل المبرهنات الأساسية المتعلقة بالتوابع الغوصية. تعتمد الطرائق نصف التقريبية بشكل أساسي على معادلات هارترتي-فوك-روثان ولكن يتم استبدال التكاملات الثلاثية والرباعية المركز ببارامترات ذرية يمكن الحصول عليها من معطيات تجريبية وأخرى تحدد باستخدام طريقة الموازنة مع معطيات تجريبية، وبحسب ما تبقى من التكاملات بشكل دقيق باستخدام قاعدة سلاتر والتي تعتبر أكثر دقة من القواعد الغوصية. وتعتبر الطرائق MNDO و AM1 و PM3 من بين أهم الطرائق التقريبية المستخدمة.

2-1-1- طريقة (MNDO) Modified Neglect of Diatomic Overlap

وهي طريقة مطورة لطريقة MINDO/3 وتعطي نتائج أفضل منها، وتستخدم طريقة MNDO [50] بارامترات الذرات المعزولة والجزيئات الثنائية الذرة. لكن من مثالب هذه الطريقة التنبؤ غير الدقيق كفاية لدى حساب الأنظمة التي تخضع وتساوم في التأثيرات البيئية كالروابط الهيدروجينية.

2-1-2- طريقة نموذج أوستن (AM1): Austin Model 1

إن طريقة AM1 [50] هي طريقة محسنة لطريقة MNDO وضعت من قبل ديوار ومجموعته من أجل حل المشاكل الحسابية التي لم يتم التمكن من حلها بطريقة MNDO. إن طريقة AM1 تعطي نتائج أكثر دقة إلا أنها غير صالحة للجزيئات الحاوية على روابط أوكسجين-فسفور وكذلك المركبات الحاوية على روابط التساندية.

2-1-3- طريقة PM3

إن طريقة PM3 [50] طريقة مطورة عن طريقتي MNDO و AM1 التي وضعت من قبل ستوارت (J.J.P. Stewart) وذلك بإضافة بارامترات أكثر بهدف الحصول على نتائج أكثر دقة بالمقارنة مع النتائج التجريبية. ولكن كلاً من الطريقتين AM1 و PM3 تستخدمان التوابع نفسها وتحسبان الخواص الترموديناميكية والبنوية بنفس مستوى الكفاءة والدقة. وقد اشتقت بارامترات الطريقة PM3 باستخدام طريقة إدخال ذاتية (Parameterization) وضعت من قبل ستوارت نفسه. أما في طريقة AM1 فإن الكثير من البارامترات تم الحصول عليها من خلال المعطيات الفيزيائية-الكيميائية التجريبية.

2-2- البرامج المستخدمة في حسابات البحث:

1-2-2- برنامج Orca 4.2.1

يتميز برنامج [51] Orca بأنه يشمل مجموعة متنوعة من الطرائق الكمومية Density Functional Theory و Many-Body Perturbation و Coupled Cluster Theories و Semiempirical Methods يقوم برنامج Orca بقراءة ملف الدخل من برنامج Gabedit وبحسب الكثير من الكميات والخصائص الجزيئية مثل الطاقة الكلية والطاقة الإلكترونية وطاقة تنافر الألباب Core-Core Repulsion والشكل الهندسي الأمثل للجزيئة المدروسة، وكذلك يقوم البرنامج بحساب عدد المستويات الجزيئية، وأيضاً تواترات الاهتزاز وأطياف الأشعة تحت الأحمر وأطياف الـ NMR، والقيم الطاقية الذاتية للمدارات الجزيئية Molecular Orbital Eigen Value والتي منها يتم معرفة أعلى مدار جزيئي مشغول [E_{HOMO}] بالإلكترونات وأدنى مدار جزيئي غير مشغول [E_{LUMO}]. وكذلك يقوم البرنامج بحساب ثوابت القوى والشحنة النهائية لكل ذرة وعزم القصور الذاتي الكلي للجزيئة، كما يقوم البرنامج بحساب الخواص الحرارية (الترموديناميكية) للجزيئة المدروسة عند درجات حرارة مختلفة مثل الطاقة الحرارية والانتروبي Entropy وأيضاً المحتوى الحراري (الانتالبي) للجزيئة وطاقة جيبس الحرة.

2-2-2- برنامج Gabedit

أنّ برنامج Gabedit [52] هو برنامج واجهة مستخدم رسومية، يقوم بإنشاء ملفات الدخل لبرامج الكيمياء الحاسوبية، ويمكن من خلاله بناء الهندسة البدائية للجزيئات، وكذلك يمكنه قراءة نتائج حسابات برامج الكيمياء الحاسوبية ورسم الهندسة النهائية وأطياف تحت الأحمر وأطياف الـ NMR.

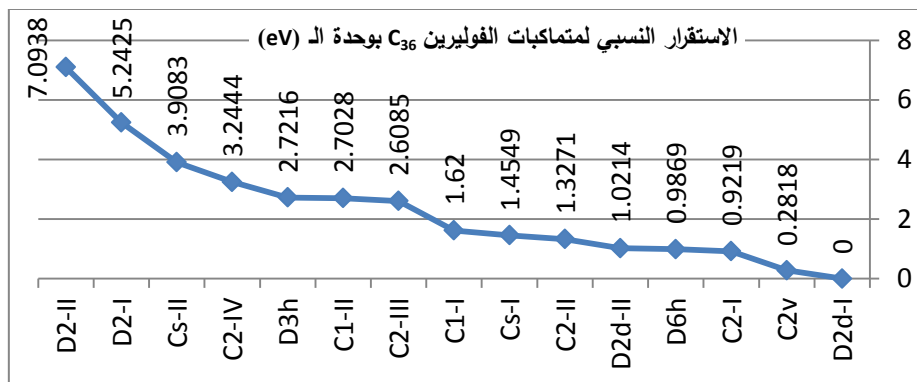
3-النتائج والمناقشة:

نقتصر في هذا العمل على حساب الطاقة الإلكترونية لمختلف المتماكبات بهدف تحديد استقرارها النسبي، وبعض الكميات الطاقية وتحديد البنية الهندسية المثلى والترموديناميكية وتواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر النظرية.

1-3- الطاقة النسبية والبنية الهندسية

1-1-3- الطاقة النسبية لجميع متماكبات الفوليرين C₃₆

يبين المخطط (1) فروق الطاقة الإلكترونية الكلية لمتماكبات الفوليرين C₃₆ بالنسبة للمتماكب الأكثر استقراراً C₃₆-D_{2d-I}، علماً أنّ طاقة هذا المتماكب 4235.6750 eV



المخطط (1) فروق الطاقة الإلكترونية الكلية (eV) بين متماكبات الفوليرين C₃₆ مقارنة مع المتماكب الأكثر استقراراً C₃₆-D_{2d-I} بطريقة (PM3).

يتضح من المخطط (1) أنّ المتماكبات تترتب طاقياً على التوالي: D_{2d-I}، C_{2v}، C_{2-I}، D_{6h}، D_{2d-II}، C_{2-II}، C_{s-I}، C_{1-I}، C_{2-III}، C_{1-I}، D_{3h}، D_{2-II}، D_{2-I}، C_{s-II}، C_{2-IV}، C_{2-II}، C_{2v}، C_{2-I}، D_{6h}، D_{2d-I}، يكون ترتيب المتماكبات طاقياً على التوالي: D_{2d-I}، C_{2v}، C_{2-I}، D_{6h}، D_{2d-II}، C_{2-II}، C_{s-I}، C_{1-I}، C_{2-III}، C_{1-I}، D_{3h}، D_{2-II}، D_{2-I}، C_{s-II}، C_{2-IV}، C_{2-II}، C_{2v}، C_{2-I}، D_{6h}، D_{2d-I}، وبالمقارنة، من زاوية أولى نجد أنّ الترتيبين يتفقان بأنّ المتماكب D_{2d-I} هو الأكثر استقراراً من بين المتماكبات الأخرى والمتماكب C_{2-I} يحتلّ الترتيب الثالث. من زاوية أخرى نجد أنّ المتماكب C_{2v} يحتلّ الترتيب الثاني في حساباتنا والترتيب الرابع في المرجع [34]، وعلى النقيض من ذلك نجد أنّ المتماكب D_{6h} يحتلّ الترتيب الرابع في حساباتنا والترتيب الثاني في المرجع [34]. وبالمقارنة بين الترتيبين يمكن

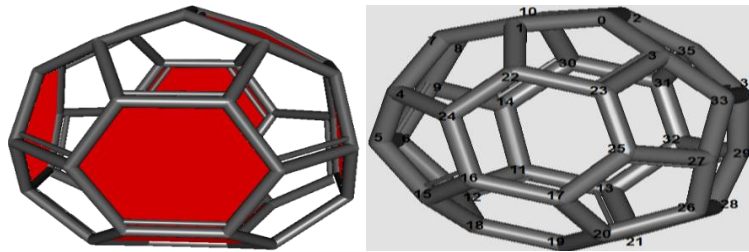
الملاحظة أنه يوجد توافق بين الطريقتين بنسبة 4 من 6. كما يتبين لنا من المخطط (1) أن طاقة المتماكبات C_{2-I} و D_{6h} و D_{2d-II} متقاربة جداً فيما بينها وكذلك الحال بالنسبة لطاقة المتماكبات C_{2-II} و C_{s-I} و C_{1-I} وأيضاً الأمر نفسه بالنسبة لطاقة المتماكبات C_{2-III} و C_{1-II} و D_{3h} .

2-1-3-البنية الهندسية

نعرض جداولاً لأهم أطوال الروابط وقيم الزوايا للمتماكبات الخمسة الأولى الأكثر استقراراً من متماكبات الفوليرين C_{36} المدروسة بطريقة PM3. ونستخدم (**B: Angstroms**) للإشارة إلى أطوال الروابط و (**A: Degrees**) للإشارة لقياسات الزوايا. ولابد من بيان أنه يوجد في الفوليرين C_{36} أربع وخمسون رابطة ومئة وثمانين زوايا بين أطوال الروابط؛ إذ تشكل هذه الروابط اثني عشر مضلعاً خماسياً وثمانية مضلعات سداسية يختلف توزيعها من تماكب إلى آخر.

1-2-1-3-الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ الأكثر استقراراً

ندرج شكلاً وجدولاً بأهم أطوال الروابط المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ بطريقة PM3.



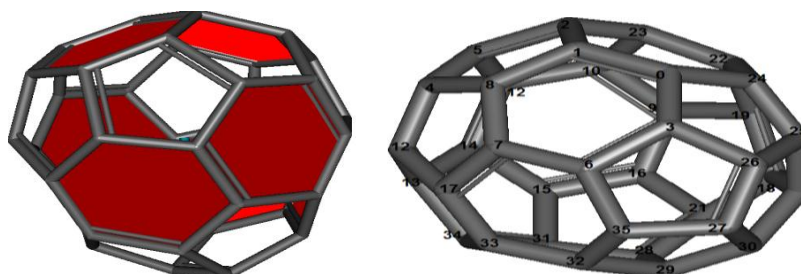
الشكل (1) يوضح الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ بطريقة (PM3).

نلاحظ من الشكل (1) أن المضلعات السداسية في المتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ تتخذ موقعين منفصلين، يحتوي كل منهما على أربعة مضلعات سداسية متجاورة، ويتضح من الشكل (1) أن عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية هو 12 رابطة.

الجدول (1) أهم أطوال الروابط وقياسات الزوايا في المتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ بطريقة PM3.

Definition	Value	Definition	Value	Definition	Value
B(C1,C0)	1.438	B(C7,C1)	1.415	B(C8,C7)	1.430
B(C5,C4)	1.379	B(C9,C8)	1.472	B(C12,C6)	1.502
B(C6,C5)	1.434	B(C2,C0)	1.423	B(C14,C9)	1.498
A(C2,C0,C3)	118.1	A(C5,C4,C24)	107.4	A(C4,C7,C8)	118.3
A(C1,C0,C3)	109.1	A(C7,C4,C24)	107.9	A(C1,C7,C8)	118.5
A(C0,C1,C22)	107.8	A(C4,C5,C15)	108.8	A(C1,C7,C4)	106.7
A(C7,C1,C22)	108.7	A(C6,C5,C15)	107.6		
A(C0,C1,C7)	122.8	A(C4,C5,C6)	120.3		

يتبين من الجدول (1) بأنه يوجد تسع قيم مختلفة لأطوال الروابط تقع ضمن المجال [1.502–1.379] انغستروم في المتماكب $C_{36}-D_{2d-I}$ الأكثر استقراراً من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة في هذا العمل؛ حيث أن عدد الروابط يبلغ أربعاً وخمسين رابطة وأن المعدل الوسطي لأطوال الروابط لهذا المتماكب هي 1.443 انغستروم. كما توجد أربع عشرة قيمة مختلفة للزوايا محصورة ضمن المجال [120.3°–106.7°]. ومن الجدير بالذكر أن زوايا المضلعات الخماسية لهذا المتماكب تتحرف بزيادة أو نقصان عن القيمة 108° (قياس الزاوية في المضلع الخماسي المنتظم) حيث نقصت قيمة الزاوية $A(C_1,C_7,C_4)=106.7^\circ$ بمقدار 1.3° بينما زادت قيمة الزاوية $A(C_1,C_0,C_3)=109.1^\circ$ بمقدار 1.1° . وفي ذات السياق نجد أن زوايا المضلعات السداسية تتحرف بزيادة أو نقصان عن القيمة 120° (قياس الزاوية في المضلع السداسي المنتظم)؛ حيث نقصت قيمة الزاوية $A(C_2,C_0,C_3)=118.1^\circ$ بمقدار 1.9° بينما زادت قيمة الزاوية $A(C_0,C_1,C_7)=122.8^\circ$ بمقدار 2.8° .

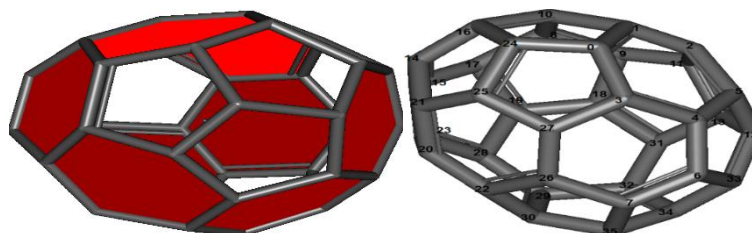
2-2-1-3 الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2v}$ ندرج شكلاً وجدولاً بأهم أطوال الروابط المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2v}$ بطريقة PM3الشكل (2) يوضح الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2v}$ بطريقة (PM3).

يبين الشكل (2) أنّ المضلعات السداسية في المتماكب $C_{36}-C_{2v}$ تتخذ موقعين منفصلين، يحتوي أحدهما على مضلعين سداسيين متجاورين، بينما يحتوي الموقع الآخر على ستة مضلعات سداسية متجاورة. ويتضح من الشكل (2) أنّ عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية هو 13 رابطة.

الجدول (2) أهم أطوال الروابط وقياسات الزوايا في المتماكب $C_{36}-C_{2v}$ بطريقة (PM3).

Definition	Value	Definition	Value	Definition	Value
B(C1,C0)	1.426	B(C7,C6)	1.411	B(C11,C10)	1.412
B(C2,C1)	1.469	B(C8,C7)	1.442	B(C12,C4)	1.366
B(C3,C0)	1.407	B(C8,C4)	1.502	B(C13,C12)	1.511
B(C5,C2)	1.505	B(C8,C1)	1.409	B(C14,C11)	1.486
B(C5,C4)	1.385	B(C10,C9)	1.458	B(C15,C14)	1.371
B(C6,C3)	1.454	B(C11,C5)	1.429		
A(C1,C0,C3)	118.2	A(C0,C3,C26)	107.5	A(C6,C7,C8)	107.6
A(C1,C0,C24)	119.2	A(C6,C3,C26)	107.4	A(C1,C8,C7)	108.8
A(C3,C0,C24)	108.3	A(C0,C3,C6)	120.8	A(C4,C8,C7)	108.7
A(C0,C1,C2)	118.9	A(C5,C4,C8)	109.1	A(C1,C8,C4)	118.4
A(C0,C1,C8)	118.8	A(C5,C4,C12)	119.6	A(C16,C9,C19)	105.6
A(C2,C1,C8)	107.1	A(C2,C5,C4)	106.9	A(C11,C10,C23)	109.0
A(C1,C2,C23)	121.5	A(C4,C5,C11)	121.9	A(C9,C10,C23)	107.3
A(C5,C2,C23)	108.5	A(C3,C6,C7)	117.9		
A(C1,C2,C5)	108.0	A(C7,C6,C35)	118.5		

نلاحظ من الجدول (2) بأنّ المتماكب $C_{36}-C_{2v}$ الذي يحتل الترتيب الثاني من حيث الاستقرار من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة في هذا العمل يتميز بسبع عشرة قيمة مختلفة لأطوال الروابط تقع بين $1.366 (A^\circ)$ و $1.511 (A^\circ)$ ومن زاوية أخرى فإن المعدل الوسطي لأطوال الروابط لهذا المتماكب هي 1.450 انغستروم. كما نميز خمساً وعشرين قيمة للزوايا تقع ضمن المجال $[105.6^\circ - 121.5^\circ]$.

3-2-1-3 الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2I}$ ندرج جدولاً بأهم أطوال الروابط المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2I}$ بطريقة (PM3).

الشكل (3) يوضح الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-C_{2-I}$ بطريقة (PM3).

تتصل المضلعات السداسية الثمانية في المتماكب $C_{36}-C_{2-I}$ ببعضها كما هو واضح في الشكل (3). في هذا المتماكب نجد أن عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية هو 13 رابطة.

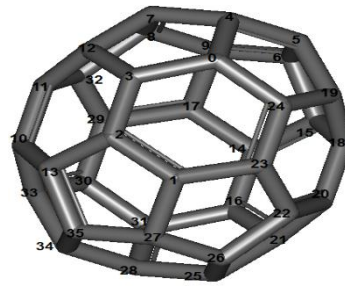
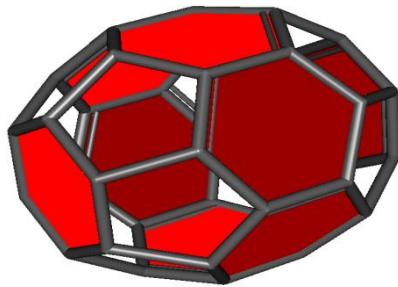
الجدول (3) أهم أطوال الروابط وقياسات الزوايا في المتماكب $C_{36}-C_{2-I}$ بطريقة (PM3).

Definition	Value	Definition	Value	Definition	Value
B(C1,C0)	1.478	B(C10,C8)	1.42	B(C18,C9)	1.524
B(C2,C1)	1.399	B(C10,C1)	1.461	B(C19,C17)	1.483
B(C3,C0)	1.472	B(C11,C9)	1.374	B(C21,C20)	1.389
B(C4,C3)	1.41	B(C12,C5)	1.477	B(C21,C14)	1.480
B(C5,C4)	1.432	B(C13,C11)	1.503	B(C22,C20)	1.448
B(C5,C2)	1.442	B(C15,C14)	1.423	B(C23,C20)	1.460
B(C6,C4)	1.451	B(C16,C14)	1.392	B(C23,C15)	1.419
B(C7,C6)	1.386	B(C17,C15)	1.438	B(C24,C16)	1.447
B(C9,C8)	1.457	B(C17,C8)	1.511	B(C25,C24)	1.400
A(C1,C0,C24)	109.1	A(C5,C4,C6)	107.9	A(C5,C12,C13)	121.0
A(C3,C0,C24)	109.4	A(C9,C8,C17)	118.3	A(C12,C13,C31)	107.1
A(C1,C0,C3)	120.1	A(C9,C8,C10)	107.0	A(C11,C13,C31)	119.6
A(C2,C1,C10)	121.6	A(C11,C9,C18)	121.7	A(C17,C15,C23)	120.6
A(C0,C1,C2)	117.3	A(C8,C9,C11)	108.7	A(C8,C17,C19)	122.8
A(C0,C1,C10)	107.6	A(C8,C9,C18)	119.0	A(C9,C18,C31)	107.7
A(C5,C2,C11)	106.5	A(C1,C10,C8)	106.7	A(C9,C18,C19)	108.3
A(C1,C2,C5)	119.5	A(C8,C10,C16)	108.1	A(C17,C19,C18)	119.1
A(C1,C2,C11)	118.2	A(C2,C11,C13)	109.2	A(C18,C19,C28)	118.0
A(C4,C3,C27)	120.8	A(C9,C11,C13)	120.7	A(C20,C21,C25)	118.8
A(C0,C3,C4)	117.8	A(C2,C11,C9)	120.0		
A(C0,C3,C27)	107.2	A(C13,C12,C33)	108.5		

نلاحظ من الجدول (3) بأن المتماكب $C_{36}-C_{2-I}$ الذي يحتلّ الترتيب الثالث من حيث الاستقرار من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة في هذا العمل يتميز بسبع وعشرين رابطة تكون قيم أطوالها محصورة بين 1.374-1.511 انغستروم حيث أن المعدل الوسطي لأطوال الروابط لهذا المتماكب 1.444 انغستروم. كما نميز أربعاً وثلاثين قيمة للزوايا تقع ضمن المجال $[106.5^\circ - 122.8^\circ]$. ولعلّ من المناسب التّويه أنّ زوايا المضلعات الخماسية تتحرف بزيادة أو نقصان عن القيمة 108° (قياس الزاوية في المضلع الخماسي المنتظم) حيث نقصت عنها قيمة الزاوية $A(C_5,C_2,C_{11})=106.5^\circ$ بمقدار 1.5° بينما زادت عليها قيمة الزاوية $A(C_3,C_0,C_{24})=109.4^\circ$ بمقدار 1.4° . وفي ذات السياق نجد أن زوايا المضلعات الخماسية تتحرف بزيادة أو نقصان عن القيمة 120° (قياس الزاوية في المضلع السداسي المنتظم)؛ حيث نقصت قيمة الزاوية $A(C_0,C_1,C_2)=117.3^\circ$ بمقدار 2.7° بينما زادت قيمة الزاوية $A(C_8,C_{17},C_{19})=122.5^\circ$ بمقدار 2.5° .

4-2-1-3 الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{6h}$

ندرج جدولاً بأهم أطوال الروابط المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{6h}$ بطريقة PM3.

الشكل (4) يوضح الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{6h}$ بطريقة PM3.

تتخذ المضلعات السداسية في المتماكب $C_{36}-D_{6h}$ ثلاثة مواقع منفصلة كما هو واضح في الشكل (4)، يحتوي أحدها على ستة مضلعات سداسية متجاورة تشكل حزاماً في وسط هذا المتماكب، بينما يحتوي كل من الموقعين الباقيين على مضلع سداسي معزول. ومن الجدير بالملاحظة أن هذين الموقعين متناظران بالنسبة للموقع الأول. يتبين من الشكل (4) أن عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية هو 12 رابطة.

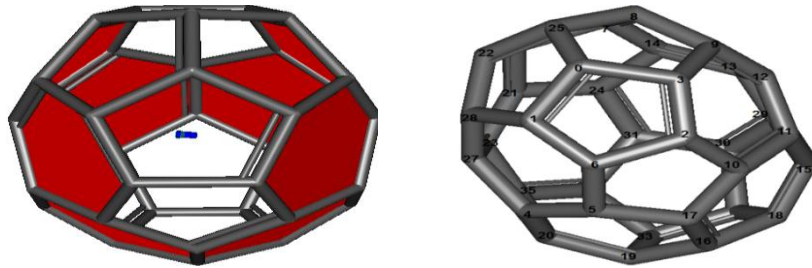
الجدول (4) أهم أطوال الروابط وقياسات الزوايا في المتماكب $C_{36}-D_{6h}$ بطريقة PM3.

Definition	Value	Definition	Value	Definition	Value
B(C2,C1)	1.402	A(C3,C0,C24)	120.9	A(C3,C2,C13)	107.5
B(C3,C2)	1.440	A(C3,C0,C4)	109.5	A(C1,C2,C3)	120.0
B(C3,C0)	1.500	A(C4,C0,C24)	107.8	A(C1,C2,C13)	107.4
B(C4,C0)	1.413	A(C2,C1,C23)	118.1		
B(C5,C4)	1.462	A(C2,C1,C27)	119.4		

يتبين لنا من الجدول (4) بأن المتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ الذي يحتل الترتيب الرابع من حيث الاستقرار من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة في هذا العمل يتميز بخمس روابط تقع قيم أطوالها بين $1.402 (A^\circ)$ و $1.500 (A^\circ)$ حيث المعدل الوسطي لأطوال الروابط لهذا المتماكب 1.443 انغستروم. كما نميز ثمانى قيم للزوايا تقع ضمن المجال $[107.4^\circ-120.9^\circ]$. وتكون قيم الزوايا في بعض الأحيان متساوية مع زوايا المضلع الخماسي المنتظم أو زوايا المضلع السداسي المنتظم وأحياناً أخرى تكون أكبر أو أصغر منها؛ حيث نقصت قيمة الزاوية $A(C_1,C_2,C_{13})=107.4^\circ$ عن زاوية المضلع الخماسي المنتظم بمقدار 0.6° بينما زادت قيمة الزاوية $A(C_1,C_0,C_{25})=109.1^\circ$ بمقدار 1.5° ، بالمقابل انحرفت قيمة الزاوية $A(C_3,C_0,C_{24})=120.9^\circ$ عن زاوية المضلع السداسي المنتظم بزيادة بمقدار 0.9° بينما انحرفت قيمة الزاوية $A(C_2,C_1,C_{23})=117.4^\circ$ بمقدار 1.9° .

3-2-1-5- الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$

ندرج جدولاً بأهم أطوال الروابط المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ بطريقة (PM3).



الشكل (5) يوضح الهندسة المثلى للمتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ بطريقة (PM3).

تتصل المضلعات السداسية الثمانية في المتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ ببعضها لتشكل موقعين منفصلين للمضلعات الخماسية يحتوي كل منهما على ستة مضلعات خماسية كما هو مبين في الشكل (5). في هذا المتماكب نجد أن عدد روابط كربون-كربون المشتركة بين المضلعات الخماسية هو 14 رابطة.

الجدول (5) أهم أطوال الروابط وقياسات الزوايا في المتماكب $C_{36}-D_{2d-II}$ بطريقة (PM3).

Definition	Value	Definition	Value	Definition	Value
B(C1,C0)	1.497	B(C6,C2)	1.438	B(C9,C8)	1.395
B(C3,C0)	1.386	B(C6,C1)	1.465	B(C11,C10)	1.439
B(C3,C2)	1.403	B(C9,C3)	1.475	B(C13,C12)	1.367
B(C5,C4)	1.506				
A(C1,C0,C25)	109.1	A(C3,C2,C10)	109.0	A(C6,C5,C17)	117.9

A(C1,C0,C3)	107.1	A(C3,C2,C6)	107.2	A(C4,C5,C6)	106.5
A(C3,C0,C25)	107.6	A(C6,C2,C10)	108.7	A(C4,C5,C17)	106.1
A(C0,C1,C28)	106.7	A(C0,C3,C9)	117.4	A(C1,C6,C5)	120.5
A(C0,C1,C6)	119.3	A(C2,C3,C9)	118.9		
A(C6,C1,C28)	122.5	A(C5,C4,C27)	119.2		

يتضح لنا من الجدول (5) بأنّ المتماكب C₃₆-D_{2d-II} الذي يحتلّ الترتيب الخامس من حيث الاستقرار من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة في هذا العمل يتميز بعشر روابط تقع قيم أطوالها بين (A°) 1.367 و (A°) 1.506 حيث أنّ المعدل الوسطي لأطوال الروابط لهذا المتماكب 1.445 انغستروم. كما نميز ست عشرة قيمة للزوايا تقع ضمن المجال [106.1°-122.5°] حيث نقصت قيمة الزاوية A(C₄,C₅,C₁₇)= 106.1° عن زاوية المضلع الخماسي المنتظم بمقدار 1.9° بينما زادت قيمة الزاوية A(C₁,C₀,C₂₅)=109.1° بمقدار 1.1°، بالمقابل انحرقت قيمة الزاوية A(C₆,C₁,C₂₈)=122.5° عن زاوية المضلع السداسي المنتظم زيادة بمقدار 2.5° بينما انحرقت قيمة الزاوية A(C₀,C₃,C₉)=117.4° بمقدار 2.6°.

2-3- الكميّات الطاقية والترموديناميكية للمتماكبات

ندرج فيما يلي جداول بالكميّات الطاقية E_{HOMO} و E_{LUMO} و E_{Gap} وكمون التآين والألفة الإلكترونية والكهرسليبية والكمون الكيميائي الإلكتروني والقساوة الإلكترونية واللدونة الإلكترونية والإلكتروفلسيتي والطاقة الحرارية والإنتروبية والانتاليبية وطاقة جيبس الحرة. بطريقة (PM3).

1-2-3- طاقات الـ Homo والـ Lumo والفجوة الطاقية

نعرض في الجدول (6) قيم الطاقة لأعلى مدار جزئي مشغول بالإلكترونات E_{HOMO} وأدنى مدار جزئي غير مشغول بالإلكترونات E_{LUMO} والفرق الطاقّي بينهما E_{Gap}.

الجدول (6) قيم الـ E_{HOMO} والـ E_{LUMO} و E_{Gap} لمتماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة (PM3) مقدره بوحدة الـ (eV).

Sym.	E _{Homo}	E _{Lumo}	Energy gap		
	This work	This work	This work	Previous work [29]	Previous work [34]
D _{2d-I}	-8.6122	-3.4088	5.2034	0.8245	1.387
C _{2v}	-9.0552	-3.4177	5.6375	0.6531	1.430
C _{2-I}	-8.6024	-4.1240	4.4784	0.6422	1.424
D _{6h}	-8.2652	-4.1771	4.0881	0.2095	1.095
D _{2d-II}	-9.0332	-3.1499	5.8833	0.5660	-
C _{2-II}	-8.6747	-4.1722	4.5025	0.3510	1.443
C _{s-I}	-9.0357	-3.6296	5.4061	0.5959	1.585
C _{1-I}	-9.0021	-3.6769	5.3252	0.4708	-
C _{2-III}	-8.6743	-3.7810	4.8933	0.4381	-
C _{1-II}	-8.9622	-3.6873	5.2749	0.4980	-
D _{3h}	-8.9196	-3.6652	5.2544	0.4272	-
C _{2-IV}	-9.1357	-3.4833	5.6524	0.4762	-
C _{s-II}	-8.9330	-3.8891	5.0439	0.5660	-
D _{2-I}	-8.5934	-3.9810	4.6124	0.7102	-
D _{2-II}	-8.9223	-3.7701	5.1522	0.5959	-

يُظهر لنا الجدول (6) بأنّ المتماكب D_{6h}، بالقيمة المطلقة، يملك أكبر قيم الـ E_{LUMO} وأصغر قيم الـ E_{HOMO} وأصغر قيم الفجوة الطاقية (E_{Gap}) وذلك من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة. هذا ما نلاحظه أيضاً لدى ترتيب قيم الفجوة الطاقية المحسوبة بأعمال سابقة [29,34]؛ وبذلك يُعتبر المتماكب D_{6h} الأكثر ناقليةً كهربائيةً مقارنةً بالمتماكبات البقية. وبالمقابل نلاحظ أنّ المتماكب D_{2d-II} يملك أكبر قيمة للفجوة الطاقية من بين المتماكبات الخمسة عشر بفرق (1.7952 eV) عن المتماكب D_{6h}؛ وبذلك يحتل المرتبة الأخيرة في الناقلية الكهربائية مقارنةً بهذه المتماكبات. في حين تعود الفجوة الطاقية الأكبر في المرجع [29] للمتماكب D_{2d-I} من بين المتماكبات الخمسة عشر، بينما في المرجع [34] فإنّ المتماكب C_{s-I} هو الذي يملك القيمة الأكبر للفجوة الطاقية من بين المتماكبات الستة المدروسة في هذا المرجع. ومن زاوية أخرى، نلاحظ أنّ المتماكب C_{2-IV}، بالقيمة المطلقة، يملك

أكبر قيم الـ E_{HOMO} من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة بفارق (0.5333 eV) عن المتماكب D_{6h} . يمكن الملاحظة بأن المتماكب D_{2d-II} ، بالقيمة المطلقة، يملك أصغر قيم الـ E_{LUMO} من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة بفارق (1.0272 eV) عن المتماكب D_{6h} . تتبين من قيمة الفجوة الطاقية المواد فيما إذا كانت نواقل أو أنصاف نواقل أو عوازل. وتعزف الفجوة الطاقية بأنها مقدار الطاقة اللازمة للإلكترون، لينتقل من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل؛ إذ إن قيمة طاقة الفجوة، بوحدة الإلكترون فولت، صفر أو صغيرة جداً في المواد الناقلة، وأكبر من 3 في المواد العازلة، وتعتبر كبيرة نسبياً، وبين 0.1 إلى 3 في المواد أنصاف النواقل [52]. يتضح من خلال قيم الفجوة الطاقية الواردة في الجدول (6) بأن طريقة PM3 تعتبر متماكبات الفوليرين C₃₆ المدروسة في عملنا من العوازل. وبالمقابل، تظهر نتائج العملين [29,34] بأن متماكبات الفوليرين C₃₆ نصف ناقلة.

بالمقارنة بين نتائجنا ونتائج المرجع 34 نلاحظ اختلاف كبير، ويمكن تفسير ذلك بأنه في المرجع 34 استخدمت طريقة DFT المعتمدة على تابعي الكثافة التي تأخذ بعين الاعتبار الترابط الإلكتروني، بالإضافة لذلك تقوم بحساب جميع التكاملات تحليلياً باستخدام قواعد غوصية. بالمقابل طريقة PM3 تسمح بالتنبؤ بالعديد من الخصائص الفيزيائية – الكيميائية بدقة تتعلق بطبيعة هذه الخصائص وبطبيعة سلسلة الجزيئات التي استخدمت لتحديد قيم بارامترات هذه الطريقة. إذ تعتمد طريقة PM3 على معادلات هارترتي فوك روثان وتعاني من نقاط الضعف التالية:

- لا تأخذ بعين الاعتبار الترابط الإلكتروني
- تحسب عدديا التكاملات الثنائية والثلاثية المركز باستخدام علاقات تقريبية يدخل فيها بارامترات تقريبية وبعض الكميات الفيزيائية المأخوذة مباشرة من التجربة.
- تحدد البارامترات السابقة على سلسلة محدودة من الجزيئات وتفترض أن هذه البارامترات تملك نفس القيم من أجل جميع الجزيئات خارج هذه السلسلة. يحدث في بعض الحالات أن طريقة PM3 تعطي نتائج غير مرضية من أجل جزيئات ذات طبيعة مختلفة جداً عن الجزيئات المستخدمة؛ لتحديد بارامترات الطريقة. على سبيل المثال إذا كانت جزيئات السلسلة المستخدمة جميعها عضوية فلن تكون النتائج مرضية إذا طبقت الطريقة على جزيئات لاعضوية .
- ولكن أثبتت العديد من المقالات أن طريقة PM3 تتجح بشكل جيد جداً بالتنبؤ ببعض الخصائص الفيزيائية والهندسية وهي عادة تعطي هندسة جزيئية مثلى على درجة عالية من الدقة. بناء على ذلك أردنا في هذا المقال اختبار PM3 في مجال الفوليرينات الصغيرة بهدف التنبؤ بهندسة الفوليرينات الكبيرة والعملاقة والتنبؤ بالسلوك الكيفي لبعض الخصائص الفيزيائية صعبة المنال بالطرائق نصف التقريبية.

3-2-2-3- كمون التآين والألفة الإلكترونية والكهرسلبية والكمون الكيميائي الإلكتروني

نعرض في الجدول (7) قيم كمون التآين I والألفة الإلكترونية A والكهرسلبية χ والكمون الكيميائي الإلكتروني μ

الجدول (7) قيم كمون التآين والألفة الإلكترونية والكهرسلبية والكمون الكيميائي الإلكتروني (مقدرة بوحدة eV) لمتماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة (PM3).

Sym.	I	A	χ	μ
D _{2d-I}	8.6122	3.4088	6.011	-6.011
C _{2v}	9.0552	3.4177	6.236	-6.236
C _{2-I}	8.6024	4.1240	6.363	-6.363
D _{6h}	8.2652	4.1771	6.221	-6.221
D _{2d-II}	9.0332	3.1499	6.092	-6.092
C _{2-II}	8.6747	4.1722	6.423	-6.423
C _{s-I}	9.0357	3.6296	6.333	-6.333
C _{1-I}	9.0021	3.6769	6.340	-6.340
C _{2-III}	8.6743	3.7810	6.228	-6.228
C _{1-II}	8.9622	3.6873	6.325	-6.325
D _{3h}	8.9196	3.6652	6.292	-6.292
C _{2-IV}	9.1357	3.4833	6.310	-6.310
C _{s-II}	8.9330	3.8891	6.411	-6.411
D _{2-I}	8.5934	3.9810	6.287	-6.287

D _{2-II}	8.9223	3.7701	6.346	-6.346
-------------------	--------	--------	-------	--------

نستنتج من الجدول (7) من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة:

- أن قيمة كمون التآين الأكبر هي للمتماكب C_{2-IV}؛ وهذا يعني أن الطاقة اللازمة لنزع إلكترون منه أكبر من الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون من المتماكبات البقية.
- أن المتماكب D_{6h} يملك أصغر قيمة لكمون التآين وأكبر قيمة للألفة الإلكترونية بينما المتماكب D_{2d-II} يملك القيمة الأقل للألفة الإلكترونية.
- وفقاً للقيمة المطلقة، أن القيمة الأكبر للكهرسلبية والكمون الكيميائي هي للمتماكب C_{2-II} بينما القيمة الأصغر للكهرسلبية والكمون الكيميائي هي للمتماكب D_{2d-I} الأكثر استقراراً.

3-2-3- قيم القساوة واللدونة الإلكترونية والإلكتروفيلستي وعزم ثنائي القطب الكهربائي

يظهر الجدول (8) قيم القساوة η واللدونة الإلكترونية S والإلكتروفيلستي ω وعزم ثنائي القطب الكهربائي μ لكل متماكب من متماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة (PM3).

الجدول (8) قيم القساوة واللدونة الإلكترونية والإلكتروفيلستي (مقدرة بوحدة eV) وعزم ثنائي القطب الكهربائي

(مقدر بوحدة Debye) لمتماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة PM3.

Sym.	η	S	ω	μ
D _{2d-I}	2.602	0.384	6.943	0.00046
C _{2v}	2.819	0.355	6.899	1.20971
C _{2-I}	2.239	0.447	9.041	0.43186
D _{6h}	2.044	0.489	9.467	0.00020
D _{2d-II}	2.942	0.340	6.307	0.00090
C _{2-II}	2.251	0.444	9.164	0.01550
C _{s-I}	2.703	0.370	7.418	0.91461
C _{1-I}	2.663	0.376	7.547	1.51905
C _{2-III}	2.447	0.409	7.926	2.55917
C _{1-II}	2.637	0.379	7.584	1.84921
D _{3h}	2.627	0.381	7.535	0.03962
C _{2-IV}	2.826	0.354	7.043	2.09681
C _{s-II}	2.522	0.397	8.149	0.83464
D _{2-I}	2.306	0.434	8.570	0.00091
D _{2-II}	2.576	0.388	7.817	0.00024

نستنتج من الجدول (8) أن المتماكب D_{6h} يملك أكبر قيم اللدونة الإلكترونية وال electrophilicity وأصغر قيم القساوة الإلكترونية وذلك من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة وعلى النقيض من ذلك المتماكب D_{2d-II}. بناءً على ما سبق نجد أن المتماكب D_{2d-II} يبدي مقاومة لتغير التوزيع الإلكتروني أكثر من غيره من المتماكبات المدروسة في هذا العمل. كما يلاحظ من الجدول (8) أن المتماكب C₃₆-D_{6h} أكثر تناظراً؛ بسبب صغر قيمة عزم ثنائي القطب مقارنة مع المتماكبات الأخرى. يلي المتماكب C₃₆-D_{6h} من حيث التناظر المتماكبات التالية على الترتيب: C₃₆-C_{1-I}، C₃₆-C_{2v}، C₃₆-C_{s-I}، C₃₆-C_{s-II}، C₃₆-C_{2-I}، C₃₆-D_{3h}، C₃₆-C_{2-II}، C₃₆-D_{2-I}، C₃₆-D_{2d-II}، C₃₆-D_{2d-I}، C₃₆-D_{2-II}، C₃₆-C_{1-II}، C₃₆-C_{2-IV}، C₃₆-C_{2-III}. ويُعدُّ عزم ثنائي القطب الكهربائي كميّة متجهة؛ فهو يساوي المجموع الاتجاهي لعزوم ثنائيات القطب الكهربائيّة لروابط الجزيء. وعندما تكون بنية الجزيء متناظرة تماماً فإنَّ عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيء يساوي الصفر نتيجة إلغاء العزوم ثنائية القطب الكهربائيّة لبعضها البعض، وتتردّد قيمة عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيء كلما ابتعد عن التناظر.

3-2-4- الطاقة الحرارية والإنتروبيية والانتاليبية وطاقة جيبس الحرة.

نعرض في الجدول (9) قيم الطاقة الحرارية U والإنتروبيية S والانتاليبية H وطاقة جيبس الحرة G بطريقة PM3.

الجدول (9) قيم الطاقة الحرارية والإنتروبيية والانتاليبية وطاقة جيبس الحرة لمتماكبات الفوليرين C₃₆

Sym.	U(a.u.)	H(a.u.)	S(kcal/mol)	G(a.u.)
D _{2d-I}	-155.4045	-155.4035	30.58	-155.4523
C _{2v}	-155.3938	-155.3928	30.58	-155.4416
C _{2-I}	-155.3715	-155.3705	30.62	-155.4193

D _{6h}	-155.3688	-155.3678	30.62	-155.4166
D _{2d-II}	-155.3665	-155.3656	30.59	-155.4143
C _{2-II}	-155.3564	-155.3554	30.65	-155.4043
C _{s-I}	-155.3510	-155.3500	30.64	-155.3989
C _{1-I}	-155.3453	-155.3443	30.65	-155.3932
C _{2-III}	-155.3097	-155.3088	30.73	-155.3578
C _{1-II}	-155.3059	-155.3049	30.72	-155.3539
D _{3h}	-155.3050	-155.3041	30.73	-155.3530
C _{2-IV}	-155.2858	-155.2849	30.73	-155.3339
C _{s-II}	-155.2585	-155.2576	31.41	-155.3076
D _{2-I}	-155.2155	-155.2146	31.13	-155.2642
D _{2-II}	-155.1462	-155.1453	30.97	-155.1946

نستنتج من الجدول (9) أنّ قيم الطاقة الداخلية والإنتروبيّة وطاقة جيبس الحرّة للمتماكبات المدروسة تتبع الترتيب الاستقرار الطاقّي نفسه؛ ذلك لأنّها تنتج عن قيم الطاقة الإلكترونية الكلية كما هو واضح في العلاقات التالية:

$$U = E_{el} + E_{ZPE} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

$$H = U + kB * T \quad G = H - T.S$$

4-3- تواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر

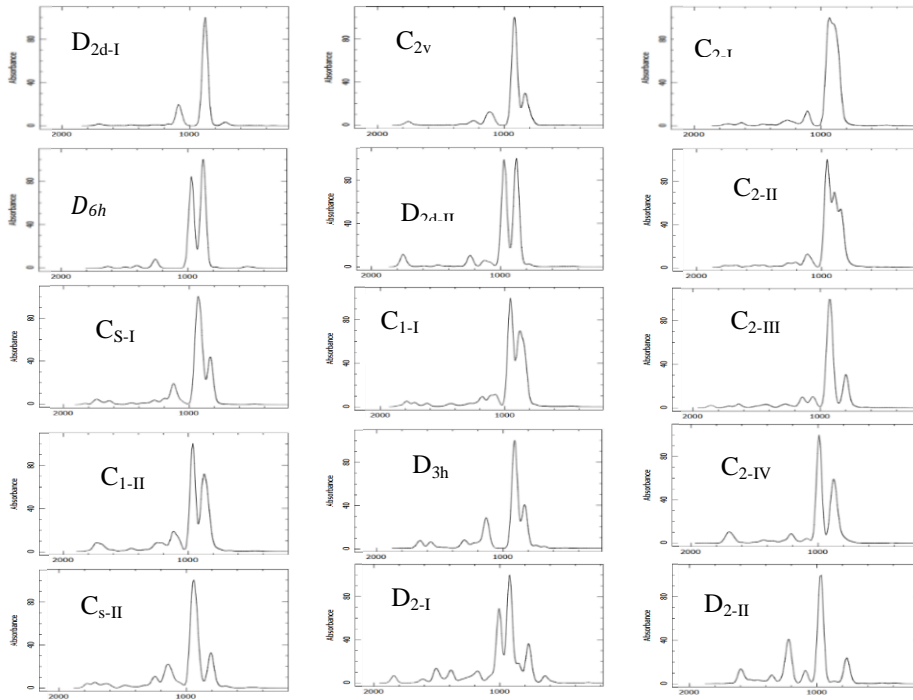
ندرج، على الترتيب، في الجدول (10) والشكل (6) تواترات الاهتزاز وأطياف تحت الأحمر لمتماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة PM3.

الجدول (10) تواترات اهتزاز متماكبات الفوليرين C₃₆ بطريقة PM3.

Sym.	Wave number (cm ⁻¹)	IR intensities (km/mol)	% of max intensity	Sym.	Wave number (cm ⁻¹)	IR intensities (km/mol)	% of max intensity	
D _{2d-I}	877.1	13933.9	100	C _{2-III}	1059.7	2401.4	12.827	
	878.7	10136.9	72.75		1139.8	2835.0	15.144	
	878.7	10136.7	72.749		C _{1-II}	848.4	3538.7	16.056
	886.6	4371.4	31.373			857.9	3168.6	14.376
	886.6	4371.4	31.372			883.6	10061.6	45.651
	1088.0	3896.7	27.965			964.3	22040.1	100
C _{2v}	804.1	2552.1	15.070	1117.1	2707.3	12.284		
	838.0	8550.0	50.458	D _{3h}	828.1	5949.0	42.232	
	916.2	16385.9	96.754		830.4	3700.4	26.331	
	922.4	16935.7	100		913.9	14053.3	100	
	1109.7	1710.1	10.098		1116.5	2217.9	15.728	
	1135.3	2524.7	14.907		1135.6	2278.2	16.211	
C _{2-I}	864.2	10440.6	52.408		1137.6	4069.0	28.954	
	902.0	14774.6	74.163	1575.4	1437.5	10.229		
	943.1	19921.7	100	C _{2-IV}	863.9	6392.3	22.868	
	1105.8	2249.9	11.293		877.8	3378.9	12.088	
D _{6h}	879.0	14093.9	56.636		887.4	6579.4	23.537	
	879.4	14137.1	56.809		991.6	27953.1	100	
	971.7	24885.2	100	C _{s-II}	804.3	2859.0	14.753	
D _{2d-II}	877.6	12536.6	50.150		920.7	13448.3	69.396	
	877.6	12530.8	50.126		952.4	19379.1	100	
	972.1	24998.4	100		1157.3	3267.9	16.863	
	1754.4	2732.4	10.931	D _{2-I}	774.5	6683.2	39.017	
C _{2-II}	843.8	10839.5	47.957		853.1	2971.0	17.345	
	898.1	13988.6	61.890		921.4	17129.0	100	
	956.4	22602.3	100		932.7	4196.1	24.497	
C _{s-I}	832.9	9773.4	50.273		1006.5	14361.6	83.844	
	906.7	13619.7	70.058		1171.1	1975.7	11.534	
	938.0	19440.5	100	1509.6	2476.2	14.456		
	1128.8	3293.3	16.940	D _{2-II}	766.8	6491.9	33.56	
C _{1-I}	835.1	3117.0	14.147		965.3	19344.3	100	
	846.0	6996.9	31.756		977.5	13188.7	68.179	

	882.3	7742.6	35.141		1090.2	3668.3	18.963
	888.6	2473.5	11.227		1216.9	8791.9	45.45
	954.6	22032.9	100		1235.6	2294.2	11.86
C _{2-III}	797.3	5729.4	30.604	1240.9	2227.9	11.517	
	800.1	3529.4	18.853	1600.7	3488.1	18.031	
	934.3	18721.1	100				

نلاحظ من الجدول (10) في طيف الأشعة تحت الأحمر لمتماكبات الفوليرين C₃₆ أن المتماكبين (D_{6h} و C_{2-II}) يملكان ثلاثة أنماط اهتزاز، والمتماكبات (C_{2-I} و D_{2d-I} و C_{s-I} و C_{s-II} و C_{2-IV}) تملك أربعة أنماط اهتزاز، بينما تملك المتماكبات (C_{1-I}، C_{2-III}، C_{1-II}) خمسة أنماط، أما المتماكبان (C_{2v}، D_{2d-I}) يملكان ستة أنماط، والمتماكبان D_{2-I}، D_{3h} يملكان سبعة أنماط، والمتماكب D_{2-II} يملك ثمانية أنماط. كما يُظهر الجدول (10) زيادة قيمة التواتر الموافق لأعظم قمة عند الانتقال على التوالي بين المتماكبات D_{2d-I}، D_{3h}، D_{2-I}، D_{2-II}، D_{6h}، C_{1-II}، C_{2-II}، C_{1-I}، C_{s-II}، C_{2-I}، C_{s-I}، C_{2-III}، C_{2v}، D_{2-I}، D_{3h}، C_{2-IV}، D_{2d-I}، D_{6h}، D_{2-II}، C_{1-II}، C_{2-II}، C_{1-I}، C_{s-II}، C_{2-I}، C_{s-I}، C_{2-III}، C_{2v}، D_{2-I}، D_{3h}، بالقيمة الأكبر تتبع سلوك التواتر إذ تزداد بزيادة التواتر بالنسبة لأغلب المتماكبات. ونلاحظ أيضاً أن أكبر شدة امتصاص تعود للمتماكب C_{2-IV}، ويمكن تفسير ذلك أن نمط الاهتزاز المسؤول عن هذه القمة يرافقه التغيير الأكبر لعزم ثنائي القطب خلال عملية الاهتزاز، وهذا ما يسمح باحتمال امتصاص أكبر يقود إلى شدة امتصاص أكبر



الشكل (6) أطياف تحت الأحمر لمتماكبات الفوليرين C₃₆ الخمسة الأكثر استقراراً بطريقة (PM3).

رتبت أطياف تحت الأحمر لمتماكبات الفوليرين C₃₆ في الشكل (6) تبعاً للاستقرار الطاقوي، وكان الترتيب من اليسار إلى اليمين بدءاً من المتماكب D_{2d-I} وانتهاءً بالمتماكب D_{2-II}.

5-3- الخلاصة:

جرت في هذا البحث دراسة متماكبات الفوليرين C₃₆ في الطور الغازي باستخدام طريقة PM3، وحُسبت الهندسة المثلى وطاقت المتماكبات وطاقت استقرارها النسبي، وتم التوصل إلى أن المتماكب C₃₆-D_{2d-I} هو الأكثر استقراراً من بين المتماكبات الخمسة عشر المدروسة. كما حُسبت الفجوة الطاقية وبعض الكميات الطاقية والترموديناميكية وتواترات الاهتزاز وكذلك أطياف الامتصاص تحت الأحمر IR النظرية، وتم التوصل إلى أن المتماكب D_{6h} يملك أصغر قيم الفجوة الطاقية (E_{Gap}) وذلك من بين المتماكبات المدروسة، وذلك يُعد الأكثر ناقلية كهربائية مقارنة بالمتماكبات البقية، وليس هذا فقط بل أنه يملك أصغر قيمة لكمون

التأين وللقساوة الإلكترونية وأكبر قيمة للألفة الإلكترونية. ووجد أنّ قيم الطّاقة الداخليّة والإنتروبيّة وطاقة جيبس الحرّة للمتماكبات المدروسة تتبع ترتيب الاستقرار الطّاقّي نفسه.

- المراجع:

- Schmalz, T.G., Seitz, W.A., Klein, D.J., & Hite, G.E. (1988). Elemental Carbon Cages. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, pp:1113-27.
- Mohajeri, A. & Omidvar, A. (2015). Fullerene-based materials for solar cell applications: design of novel acceptors for efficient polymer solar cells – a DFT study. *Phys Chem Chem Phys* 17:22367
- Zhang, F., Inganäs, O., Zhou, Y., & Vandewal, K. (2016). Development of polymer–fullerene solar cells. *Natl Sci Rev* 3:222–239
- Sharma, M., Bhatia, R., Gupta, V., Chand, S., Raghunathan, P., & Eswarana, S. V. (2011). Soluble functionalised fullerenes for photovoltaics. *Synth Met* 161:844
- Guo, F., Xiao, Z., & Huang, J. (2013). Fullerene photodetectors with a linear dynamic range of 90 db enabled by a cross-linkable buffer layer. *Adv Opt Mater* 1:289–294
- Illescas, B. M., & Martín, N. (2006). Fullerene-based electron acceptors. *Comptes Rendus Chimie* 9:1038–1050
- Goodarzi, S., Ros, T. D., Conde, J., Sefat, F., & Mozafari, M. (2017). Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend, *Materials Today, MATTOD* 903, pp: 1–21.
- García, M., Guadarrama, P., Ramos, E., & Fomine, S. (2011). Rectifying behavior of [60]fullerene charge transfer complexes: a theoretical study. *Synth Met* 161:2390–2396
- Dass, D. (2020). Structural and electronic properties of a CN fullerene with N = 20, 60, 80, 180, and 240, *Journal of Molecular Modeling*, 26 (1), 1-6
- Vasconcelos, R. C., Aleixo, V. F. P., & Nero, J. D. (2017). Organic field effect transistor composed by fullerene C60 and heterojunctions. *Physica E* 86:142–145
- Campbell, E. E. B., Fowler, P. W., Mitchell, D., & Zerbetto F., (1996). Increasing Cost of Pentagon Adjacency for Larger Fullerenes. *Chem. Phys. Lett.*, 250, pp: 544-48.
- Kroto, H. W. (1987). The stability of the fullerenes C_n, With n=24, 28, 32, 36, 50, 60, and 70. *Nature*, 329, p529.
- Guo, T., Diener, M. D., Chai, Y., Alford, M. J., Haufler, R. E., & McClure S. M., & et al. (1992). Uranium Stabilization of C₂₈ - A Tetravalent Fullerene. *Science*, 257, P161
- Mishra, R. K., Lin, Y., & Lee, S. (1999). Growth mechanism of C₂₈ (Td) fullerene: energetics and transition-state structures analysis, *Chem. Phys. Letts.*, 313, p437
- Makurin, Yu. N., Sofronov, A. A., Gusev, A. I., & Ivanovsky, A. L. (2001). Electronic structure and chemical stabilization of C₂₈ fullerene. *Chem. Phys.*, 270 P293
- Grossman, J. C., Cote, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1998). "Electronic and Structural Properties of Molecular C₃₆", *Chem. Phys. Lett.* 284, P344
- Schultz, D., Droppa, R., Alvarez, F., & Santos, M.C. (2003). Stability of Small Carbon-Nitride Heterofullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 90, P 15501.
- Breda, N., Broglia, R. A., Colo, G., Onida, G., Provasi, D., & Vigezzi, E. (2000). C₂₈: A possible room temperature organic superconductor. *Phys. Rev. B* 62, p 130.
- Gan, L., Liu, J., Hui, Q., Shao, S., & Liu, Z. (2009). General geometrical rule for stability of carbon polyhedra *Chemical Physics Letters*, 472, P224
- Malolepsza, E., Lee, Y., Witek, H.A., Irle, S., Lin, C., & Hsieh, H. (2009). Comparison of Geometric, Electronic, and Vibrational Properties for all Pentagon/Hexagon-Bearing Isomers of Fullerenes C₃₈, C₄₀, and C₄₂. *Int. J. Quantum Chem.* 109, p.1999
- 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
- Sun, G., Nicklaus, M.C., & Xie, R. (2005). Structure, Stability, and NMR properties of lower fullerenes C₃₈-C₅₀ and Azafullerene C₄₄N₆. *J. Phys. Chem. A*, 109, P 4617.
- 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.
- Song, J., & Vaziri, M. (2006). A study of the electronic and structural properties of C₂₈ and C₁₆N₁₂. *Mol. Phys.* (104), pp: 319-23.
- Piskoti, C., Yarger, J., & Zettle, A. (1998). C₃₆, a new carbon solid. *Nature*, 393, pp: 771-4.
- Kietzmann, H., Rochow, R., Ganteför, G., Eberhardt, W., Vietze, K., Seifert, G. & Fowler, P. W. (1998). Electronic Structure of Small Fullerenes: Evidence for the High Stability of C₃₂, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 5378.
- Koshio, A., Inakuma, M., Wang, Z. W., Sugai T. & Shinohara, H. (2000). In Situ Laser-Furnace TOF Mass Spectrometry of C₃₆ and the Large-Scale Production by Arc-Discharge. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 7908-7913.

28. Yang, Y. A., Xia, P., Junkin, A. L. & Bloomfield, L. A. (1991). Direct ejection of clusters from nonmetallic solids during laser vaporization, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 1205.
29. Malolepsza, E., Witek, H. A., & Irlle, S. (2007). Comparison of Geometric, Electronic, and Vibrational fullerenes C₂₀–C₃₆. *J. Phys. Chem. A.*, 111, 6649-57.
30. Kang, H. S. (2006). A theoretical study of fullerene–ferrocene hybrids. *J. Phys. Chem. A.*, 110: 4780.
31. Chi, M., Han, P., Fang, X., Jia, W., Liu, X., & Xu, B. (2007). Density functional theory Polonium-doped endohedral fullerenes Po@ C₆₀. *Theochem- J. Mol. Struct.*, 807: 121.
32. Estrada-Salas, R. E., Valladares, A. A. (2008). DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C₆₀. *Theochem-J. Mol. Struct.*, 869: 1.
33. Naderi, F. (2012). A study on the electronic and structural properties of fullerene C₃₆ and its interaction with amino acid. *International Journal of Physical Sciences Vol. 7(13)*, pp. 2006 – 2009.
34. Ma, Y., Zhang, J.R., Wang, S.Y., Hu, J., Lin, J., & Song, X.N. (2018). Distinguishing the six stable C₃₆ fullerene isomers by means of soft X-ray spectroscopies at DFT level, *Molecular Physics*
35. Chen, Z., Jiao, H., Hirsch, A., & Thiel, W. (2000). Fullerenes C₃₆ⁿ (n=0,2+,2-) and their B- and N-doped analogues. *Chem. Phys. Lett.*, 329, 47.
36. Côté, M., Grossman, J. C., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (1998). Electron-Phonon Interactions in Solid C₃₆ *Phys. Rev. Lett.*, 81, P697.
37. Fowler, P.W., Heine, T., Rogers, K.M., Sandall, J.P.B., Seifert G. & Zerbetto, F. (1999). C₃₆, a hexavalent building block for fullerene compounds and solids, *Chem. Phys Lett.* 300, PP 369-378.
38. Grossman, J. C., Cote, M., Louie, S. G. & Cohen, M. L. (1998). Electronic and structural properties of molecular C₃₆, *Chem. Phys. Lett.*, 284, P344.
39. Halac, E., Burgos, E. & Bonadeo, H. (1999). Molecular structure and dynamical properties of C₃₆: a semi-empirical calculation. *Chem. Phys. Lett.*, 299, P64.
40. Ito, A. Monobe, T., Yoshii, T., & Tanaka, K. (2000). Do C₃₆ and C₃₆H₆ molecules have [C₃₆-D_{6h}]fullerene structure?. *Chem. Phys. Lett.*, 328, P32.
41. Jagadeesh, M. N. & Chandrasekhar, J. (1999). Computational studies on C₃₆ and its dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 305, 298.
42. Sabirov, D. S. & Bulgakov, R. G. (2010). Polarizability exaltation of endofullerenes X@C_n (n = 20, 24, 28, 36, 50, and 60; X is a noble gas atom). *JETP Lett.*, 92, 662.
43. Yuan, L. F., Yang, J., Deng, K. & Zhu, Q. S. (2000). A First-Principles Study on the Structural and Electronic Properties of C₃₆ Molecules. *J. Phys. Chem. A*, 104, 6666.
44. Varganov, S. A., Avramov, P. V., Ovchinnikov, S. G & Gordon, M. S. (2002). A the study of isomers of C₃₆ fullerene using single and multireference MP2 perturbation theory *Chem. Phys. Lett.*, 362, 380-6.
45. Jin, Y., & Hao, C. (2005). Computational Study of the Stone–Wales Transformation in C₃₆. *J. Phys. Chem. A*, 109, 2875.
46. Kerim, A. (2011). Aromaticity and kinetic stability of fullerene C₃₆ isomers and their molecular ion, *J. Mol. Model.*, 17, 3257.
47. Chen, Z., Jiao, H., Hirsch, A., & Thiel, W. (2001), The 2(N+ 1)2 Rule for Spherical Aromaticity: Further Validation. *Mol. Model. Annu.* 7, 161–163.
48. Prinzbach, H., Weiler, A., Landenberger, P., Wahl, F., Worth, J., Scott, L. T., Gelmont, M., Olevano, D., & Issendorff, B. V. (2000). Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C₂₀. *Nature*, 407: 60.
49. Schwerdtfeger, P., Wirz, L., & Avery, J. (2014). Program Fullerene: A Software Package for Constructing and Analyzing Structures of Regular Fullerenes *Journal of Computational Chemistry*, 34, 1508–1526
50. Kayi, H. (2009). Parameterization Of The Am1 Semiempirical Molecular Orbital Method For The First-Row Transition Metals And Other Elements. Doctora Thesis, Aus Bursa, Türkiye, Pp 1-211
51. F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science*, 2018, 8, e1327.
52. Allouche, A.R. (2011). Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174-82.
53. 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.