

# بررسی نظری نانوقفس‌های $B_{12}As_{12}$ ، $Al_{12}As_{12}$ و $Ga_{12}As_{12}$ و اثر کپسوله‌شدن اتم‌های فلزات قلیایی Li و Na در ساختار الکترونی و خواص فوتوکاتالیستی آنها

فهیمة علیرضاپور\*

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

مرضیه محمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

**چکیده:** در این مطالعه ساختار، خواص الکترونی و خواص فوتوکاتالیستی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  ( $X=B, Al, Ga$ ) به صورت نظری بررسی شد و نشان داده شد که چگونه خواص شیمیایی و فیزیکی آنها بر اثر کپسوله کردن اتم‌های فلزات قلیایی تغییر کرده است. روش‌های نظریه تابعی چگالی (DFT)، اوربیتال‌های مولکولی طبیعی (NBO) و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) برای این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. از روش M06-2X برای مطالعه ساختار هندسی و از روش PBE0 برای مطالعه ساختار الکترونی و طیف فرابنفش-مرئی استفاده شد. این مطالعه نشان داد که نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  در یک برهمکنش الکترواستاتیک، واکنش پذیری بیشتری نسبت به ترکیبات قطبی دارد. همچنین نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  به دلیل شکاف انرژی کوچکتر، رسانایی بیشتری در مقایسه با نانوقفس‌های  $Al_{12}As_{12}$  و  $B_{12}As_{12}$  دارد و همچنین به عنوان یک فوتوکاتالیست با جذب طیف گسترده‌تری از نور خورشید، به افزایش راندمان واکنش‌های فوتوکاتالیستی کمک می‌کند. نتایج این مطالعه نشان داد که کپسوله شدن Li و Na در درون نانوقفس‌ها با تغییر در نقشه پتانسیل الکترواستاتیک، اوربیتال‌های مولکولی و ترازهای انرژی باعث تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی از جمله رسانایی و خواص فوتوکاتالیستی نانوقفس‌ها شدند.

**کلمات کلیدی:** نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، نظریه تابعی چگالی، ساختار الکترونی، واکنش شکافت آب فوتوکاتالیستی

**KEYWORDS:**  $X_{12}As_{12}$  nanocages, Density functional theory, Electronic structure, Photocatalytic water splitting reaction

## مقدمه

این مواد معمولاً از ساختار خالی مشابه قفس با ابعاد در مقیاس نانو ساخته می‌شوند [۱۴-۱]. آنها می‌توانند از مواد مختلفی از جمله فلزات،

نانوقفس‌ها<sup>۱</sup> گروهی از نانومواد<sup>۲</sup> با خواص ساختاری منحصربه‌فرد هستند که در سال‌های اخیر توجه دانشمندان را به خود جلب کرده‌اند.

\*E-mail: falirezapoor@pnu.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

(۱) Nanocages

(۲) Nanomaterials

## محاسبات و روش‌ها

ساختارهای اولیه  $B_{12}As_{12}$ ،  $Al_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  توسط ساختارهای نانوقفس‌های گروه III-V موجود در مقالات [۴۵-۴۲] در نرم‌افزار گرافیکی گائوس ویو<sup>۱۱</sup> رسم و با استفاده از نظریه تابعی چگالی و الگوریتم بهینه‌سازی برنی<sup>۱۱</sup> [۴۶] بهینه شدند. از روش M06-2X [۴۷] به همراه تابع پایه Def2-TZVP [۴۸] برای این بهینه‌سازی استفاده گردید. برای بررسی کپسوله‌شدن فلزات قلیایی در نانوقفس‌ها،  $[M@X_{12}As_{12}]$  ( $X=B, Al, Ga$  و  $M=Li, Na$ )، فلزات قلیایی در مرکز نانوقفس‌ها قرار داده شدند و ساختارهای به‌دست آمده با روش فوق بهینه گردیدند. پتانسیل الکترواستاتیک  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  با استفاده از نرم‌افزار Multiwfn 3.8 [۴۹] مطالعه و نقشه پتانسیل الکترواستاتیک<sup>۱۲</sup> (MEP) آنها به کمک نرم‌افزار گرافیکی VMD 1.9.4 [۵۰، ۵۱] رسم شدند. از نظریه اوربیتال‌های پیوندی طبیعی<sup>۱۳</sup> (NBO) برای بررسی بارهای جزئی اتمی، اوربیتال‌های مولکولی و ترازهای انرژی  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  استفاده شد [۵۲]. نمودار چگالی حالت‌های جزئی<sup>۱۴</sup> (PDOS) توسط نرم‌افزار گرافیکی GaussSum 3.0 [۵۳] رسم شدند. همچنین نرم‌افزار ChemCraft 1.7 [۵۴] برای رسم اوربیتال‌های مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت طیف فرابنفش و خطوط جذبی الکترونی ترکیبات بررسی شده توسط نظریه TD-DFT بررسی شد. تمام محاسبات کوانتومی در کار حاضر در بسته کوانتومی گائوسین ۰۹ نسخه D01 [۵۵] انجام شدند.

## بحث و نتایج

### ساختارهای نانوقفس‌های $X_{12}As_{12}$ و $M@X_{12}As_{12}$

شکل ۱ ساختار نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  را نشان می‌دهد. همچنین طول پیوندهای X-As در شکل ذکر شده است. ساختار نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  دارای تقارن  $T_h$  هستند که از ۶ ساختار چهارضلعی و ۸ ساختار شش‌ضلعی تشکیل می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، طول پیوندهای X-As که بین دو ساختار شش‌ضلعی مشترک هستند، کمتر از طول پیوندهای X-As است که بین یک چهارضلعی و یک شش‌ضلعی مشترک هستند.

اکسیدهای فلزی و ترکیبات آلی سنتز شوند [۲۰-۱۵]. نانوقفس‌ها نسبت سطح به حجم بالایی دارند که آنها را برای کاربردهای مختلفی مانند انتقال دارو، کاتالیز و حسگری مناسب می‌کند [۲۱-۳۱]. نانوقفس‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، پتانسیل تحولی در بسیاری از حوزه‌ها را دارا هستند و یکی از حوزه‌های فعال تحقیقاتی در نانوفناوری می‌باشند. مفهوم قفس‌ها با کشف فولرن‌ها<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۵ توسط ریچارد اسمالی<sup>۲</sup>، رابرت کرل<sup>۳</sup> و هارولد کروتو<sup>۴</sup> به وجود آمد، که به خاطر این کشف در سال ۱۹۹۶ جایزه نوبل شیمی را دریافت کردند [۳۲]. فولرن‌ها مولکول‌های کروی یا بیضوی شکلی هستند که از اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند و در یک ساختار شبیه قفس قرار دارند. فولرن رایج، C60 است که از ۶۰ اتم کربن تشکیل شده و در یک ساختار شبیه توپ فوتبال قرار دارد [۳۳]. کشف فولرن‌ها امکان ایجاد سایر انواع نانوقفس‌های ساخته شده از مواد مختلف را فراهم کرد. در سال‌های پس از آن، پژوهشگران شروع به بررسی سنتز و خواص سایر انواع نانوقفس‌ها کردند.

یکی از کلاس‌های مهم نانوقفس‌ها، نانوقفس‌های گروه III-V است که از عناصر گروه III و V جدول تناوبی مانند بور، آلومینیوم، گالیوم، نیتروژن و آرسنیک تشکیل شده‌اند [۳۴، ۳۵]. این نانوقفس‌ها دارای خواص الکترونیکی و نوری منحصر به فردی هستند که آنها را در برنامه‌های مختلفی از کاتالیز تا فتوولتائیک<sup>۵</sup> مفید می‌سازد. نانوقفس‌های  $Ga_{12}As_{12}$  در حال حاضر در میان نانوقفس‌های گروه III-V توجه قابل توجهی به خود جلب کرده‌اند [۳۶-۴۱]. برای اولین بار، وانگ<sup>۶</sup> و همکاران از تئوری تابعی چگالی<sup>۷</sup> (DFT) برای پیش‌بینی خواص الکترونیکی و مغناطیسی نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  استفاده کردند [۴۱]. تأثیر دوپ کردن با آلایش‌های اتمی گروه‌های p و d بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  توسط رودریگز-جیمینز<sup>۸</sup> و همکاران به طور تئوری مورد مطالعه قرار گرفت [۳۹]. همچنین، عملکرد نانوقفس‌های  $Ga_{12}As_{12}$  در ذخیره هیدروژن و باتری‌های یون با استفاده از تئوری تابعی چگالی در چندین مطالعه مورد بررسی قرار گرفت [۳۷، ۴۰]. هدف از این کار، بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوقفس‌های  $Al_{12}As_{12}$ ،  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  و کاربردهای بالقوه آنها در پدیده‌های فتوکاتالیز به کمک تئوری تابعی چگالی (DFT) و تابعی چگالی وابسته به زمان<sup>۹</sup> (TD-DFT) است. علاوه بر این، تأثیر کپسوله‌شدن فلزهای قلیایی لیتیم و سدیم بر خواص این نانوقفس‌ها نیز بررسی خواهد شد.

(۱) Fullerenes

(۲) Robert Curl

(۳) Photovoltaic

(۴) Density functional theory

(۵) Time-dependent density functional theory

(۶) Berny optimization algorithm

(۷) Natural bond orbitals

(۲) Recharad Smally

(۴) Harold Kroto

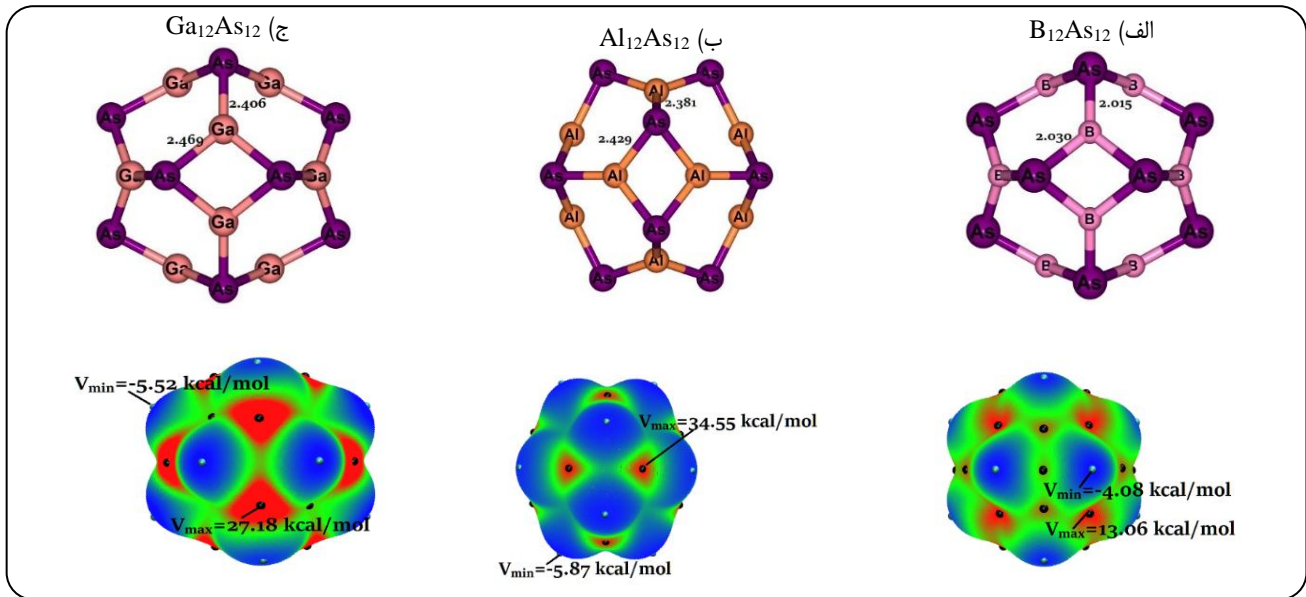
(۶) Wang

(۸) Rodriguez-Jimenez

(۱۰) Gauss view

(۱۲) Electrostatic potential map

(۱۴) Partial densities of states

شکل ۱- ساختار و نقشه پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ 

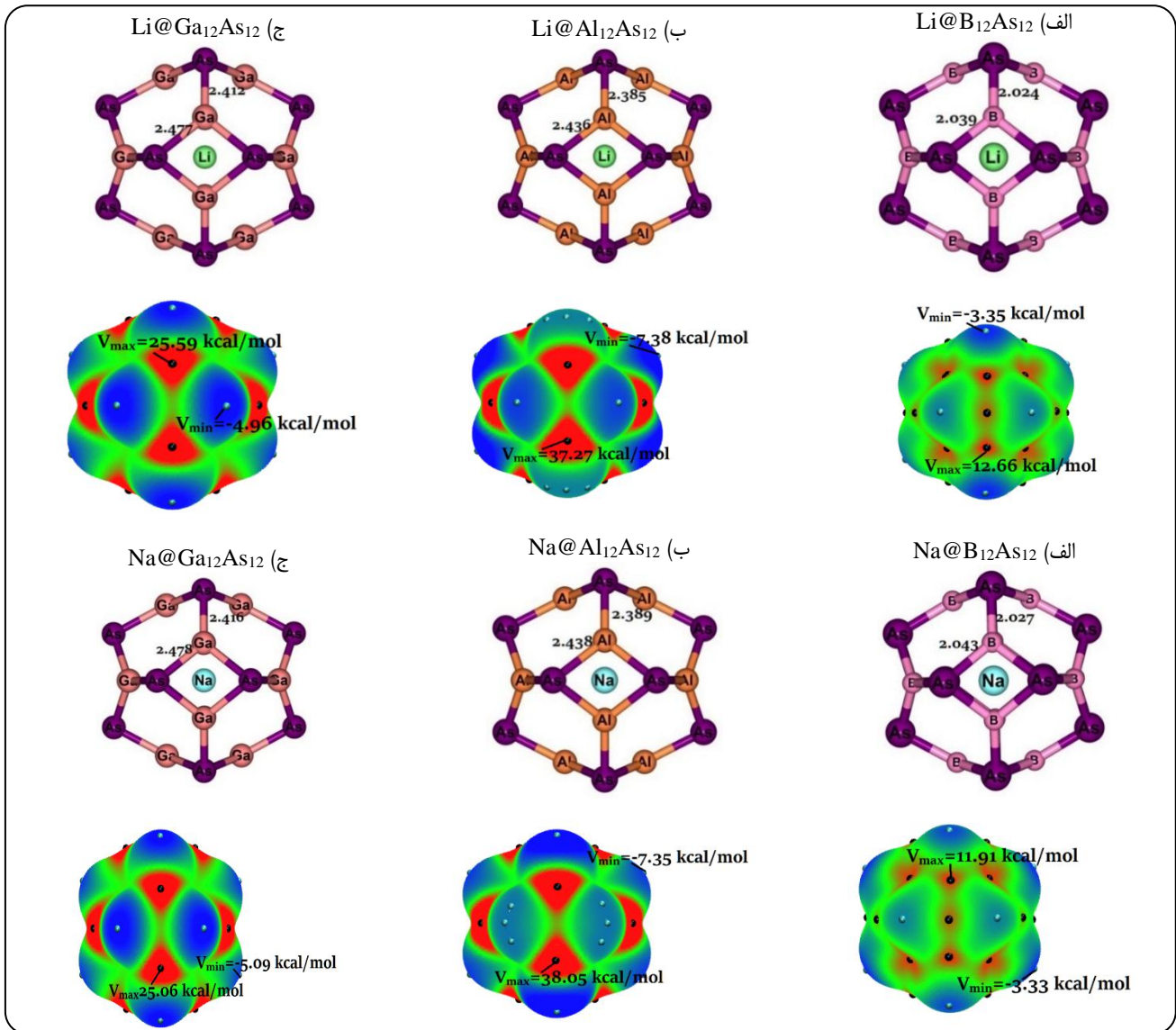
بعد از کپسوله کردن عناصر قلیایی کاهش می‌یابد. در نتیجه کپسوله شدن فلزات قلیایی Li و Na می‌تواند باعث افزایش برهمکنش پذیری نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  شود، در حالی که برهمکنش پذیری نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  کاهش می‌یابد.

**ساختار اوربیتالی و بار جزئی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$**   
برای بررسی ساختار الکترونی و بار جزئی اتم‌ها در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$ ، آنالیز NBO با دو روش M06-2X و PBE0 انجام شد. جدول ۱، بار جزئی محاسبه شده برای اتم‌های نانوقفس‌های بررسی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار مطلق بار اتم‌ها در نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  بیشتر از نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  است که تأیید کننده ماهیت یونی بیشتر پیوندهای Al-As در نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  نسبت به پیوندهای X-As در نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  است. با کپسوله شدن فلزات قلیایی در نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$ ، بار جزئی الکترون از نانوقفس به فلز قلیایی انتقال می‌یابد. در نتیجه این انتقال، بار مطلق اتم‌های Al و As به صورت جزئی کاهش یافته که نشان دهنده کاهش ماهیت یونی پیوندهای Al-As است. در نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$ ، اگرچه کپسوله شدن فلزات قلیایی با انتقال بار جزئی همراه است، اما به کاهش ماهیت یونی پیوندهای Ga-As منجر می‌شود. همچنین ماهیت یونی پیوندهای B-As با کپسوله شدن فلزات قلیایی افزایش می‌یابد.

شکل ۱ همچنین نقشه پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  را نشان می‌دهد. همچنین بیشینه و کمینه مطلق پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس شکل ۱، بیشینه‌ها و کمینه‌های پتانسیل الکترواستاتیک به ترتیب بر روی اتم‌های As و X قرار می‌گیرند. بیشترین اختلاف بین بیشینه و کمینه پتانسیل الکترواستاتیک مربوط به نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  است که می‌تواند نشان دهنده خصلت یونی بیشتر در پیوند Al-As نسبت به پیوندهای B-As و Ga-As باشد. قدرت جذب و برهمکنش الکترواستاتیک ترکیبات رابطه مستقیمی با پتانسیل الکترواستاتیک آنها دارد. بیشتر بودن مقدار مطلق کمینه و بیشینه نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  در مقایسه با نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  نشان دهنده برهمکنش پذیری بیشتر نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  در مواجهه با دیگر ترکیبات است.

شکل ۲ تأثیر کپسوله شدن فلزات قلیایی Li و Na را بر روی ساختار و پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$ ،  $Al_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، کپسوله شدن اتم‌های Li و Na باعث افزایش طول پیوند X-As و افزایش قطر نانوقفس‌ها می‌شود. کپسوله شدن اتم Na، به دلیل دارا بودن شعاع بزرگتر، بیش از اتم Li باعث افزایش طول پیوندها و افزایش شعاع نانوقفس‌ها می‌شود. پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس‌های  $M@X_{12}As_{12}$  نشان می‌دهد که کپسوله شدن عناصر قلیایی باعث افزایش مقدار مطلق کمینه و بیشینه مطلق پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  می‌شود، در حالی که مقدار مطلق کمینه‌ها و بیشینه‌ها در نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$

(۱) Global maximum and minimum of electrostatic potential



شکل ۲- ساختار و نقشه پتانسیل الکترواستاتیک  $M@X_{12}As_{12}$

جدول ۱- بار جزئی اتم‌ها در  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  بر اساس آنالیز NBO

PBE0			M06-2X			نانوقفس
بار جزئی M	بار جزئی As	بار جزئی X	بار جزئی M	بار جزئی As	بار جزئی X	
	-۰/۲۵۳	۰/۲۵۳		-۰/۲۵۰	۰/۲۵۰	$B_{12}As_{12}$
۰/۰۰۲	-۰/۳۱۵	۰/۳۱۵	-۰/۰۰۱	-۰/۳۱۵	۰/۳۱۵	$Li@B_{12}As_{12}$
۰/۲۷۵	-۰/۳۲۰	۰/۲۹۷	۰/۲۵۷	-۰/۳۲۰	۰/۲۹۸	$Na@B_{12}As_{12}$
	-۰/۹۹۴	۰/۹۹۴		-۱/۰۰۶	۱/۰۰۶	$Al_{12}As_{12}$
-۰/۲۸۳	-۰/۹۳۷	۰/۹۶۰	-۰/۲۲۹	-۰/۹۵۱	۰/۹۷۰	$Li@Al_{12}As_{12}$
-۰/۱۱۷	-۰/۹۴۲	۰/۹۵۲	-۰/۱۳۹	-۰/۹۵۶	۰/۹۶۷	$Na@Al_{12}As_{12}$
	-۰/۷۶۰	۰/۷۶۰		-۰/۸۵۸	۰/۸۵۸	$Ga_{12}As_{12}$
-۰/۰۲۶	-۰/۶۹۶	۰/۶۹۹	-۰/۰۱۳	-۰/۸۱۵	۰/۸۱۶	$Li@Ga_{12}As_{12}$
۰/۰۲۱	-۰/۶۹۷	۰/۶۹۵	-۰/۰۶۶	-۰/۸۱۲	۰/۸۱۸	$Na@Ga_{12}As_{12}$

کپسوله‌شده در ساختار الکترونی نانوقفس‌ها، شکل اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO به همراه نمودارهای PDOS آنها در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. از آنجایی که روش M06-2X (با ۵۷٪ جمله تبادل هارتزی-فاک<sup>(۱)</sup>) به طور معمول شکاف انرژی مواد را بالاتر از مقدار تجربی تخمین می‌زند، از نتایج محاسبات NBO با روش PBE0 (با ۲۷٪ جمله تبادل هارتزی-فاک<sup>(۲)</sup>) برای بررسی شکل اوربیتال‌های مولکولی و نمودارهای PDOS در این کار استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، همترازی HOMO در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  برابر با ۳ است. بر اساس نمودارهای PDOS، سطوح پر شده به صورت عمده از اوربیتال‌های پر شده اتم‌های As تشکیل می‌شود، در حالی که اوربیتال‌های خالی اتم‌های X تشکیل دهنده سطوح خالی هستند. کپسوله‌شدن فلزات قلیایی Li و Na در نانوقفس‌ها باعث ناپدید شدن همترازی HOMO می‌شود. همان‌گونه که در نمودارهای PDOS در شکل‌های ۴ و ۵ دیده می‌شود، ترکیب اوربیتال‌های اتمی فلزات قلیایی با اوربیتال‌های نانوقفس منجر به تشکیل اوربیتال‌های تک‌اتمی جدید HOMO و LUMO می‌شود. تشکیل این اوربیتال‌های جدید به کاهش شکاف انرژی و افزایش رسانش منجر می‌شود.

برای بررسی بیشتر، ترکیب اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO به کمک آنالیزهای اوربیتال‌های مولکولی کانونی<sup>(۳)</sup> (CMO) [۵۲] و اوربیتال‌های اتمی طبیعی<sup>(۴)</sup> (NAO) [۵۷] مطالعه شدند. آنالیزهای CMO و NAO به ترتیب با نرم‌افزارهای NBO.5 [۵۸] و Multiwfn 3.8 [۴۹] انجام شد. جدول‌های ۳ و ۴ نتایج این آنالیزها را گزارش می‌کند. آنالیز CMO نشان می‌دهد که اوربیتال‌های HOMO در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  از اوربیتال‌های پیوندی X-As تشکیل شده‌اند. همچنین جفت الکترون‌های تنه‌های مجازی (LP\*) اتم‌های X تشکیل دهنده LUMO هستند. کپسوله‌شدن فلزات قلیایی یک سطح انرژی تک‌الکترونی جدید را بالای HOMO نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  اضافه می‌کند که با الکترون‌های  $\alpha$  پر شده است و منجر به کاهش شکاف انرژی می‌شود. در  $M@X_{12}As_{12}$  اوربیتال‌های HOMO-1 مربوط به الکترون‌های  $\alpha$  و HOMO مربوط به الکترون‌های  $\beta$  از اوربیتال‌های پیوندی X-As تشکیل شده‌اند و دارای همترازی ۳ هستند، اما به دلیل وجود الکترون جفت نشده  $\alpha$ ، انرژی اوربیتال‌های HOMO-1 مربوط الکترون‌های  $\alpha$  به مقدار جزئی پایدارتر از انرژی اوربیتال‌های HOMO مربوط به الکترون‌های  $\beta$  هستند.

جدول ۲- انرژی‌های اوربیتال‌های مولکولی، شکاف انرژی و انرژی فرمی  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  محاسبه شده توسط روش PBE0 (مقادیر درون پرانتز با روش M06-2X محاسبه شده‌اند)

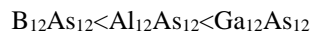
نانوقفس	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_f$ (eV)
$B_{12}As_{12}$	-۶/۷۳	-۲/۳۹	۳/۳۴	-۵/۰۶
	(-۷/۵۴)	(-۲/۸۱)	(۴/۷۳)	(-۵/۱۸)
$Li@B_{12}As_{12}$	-۴/۶۸	-۲/۵۱	۱/۱۷	-۴/۱۰
	(-۵/۱۵)	(-۲/۷۴)	(۲/۴۱)	(-۳/۹۵)
$Na@B_{12}As_{12}$	-۴/۶۲	-۳/۴۶	۱/۱۶	-۴/۰۴
	(-۵/۰۳)	(-۲/۷۶)	(۲/۲۷)	(-۳/۸۹)
$Al_{12}As_{12}$	-۶/۵۷	-۳/۴۸	۳/۰۹	-۵/۰۲
	(-۷/۳۵)	(-۳/۰۷)	(۴/۲۸)	(-۵/۲۱)
$Li@Al_{12}As_{12}$	-۵/۱۴	-۲/۸۵	۱/۲۹	-۴/۵۰
	(-۵/۷۱)	(-۲/۹۵)	(۲/۷۷)	(-۴/۳۳)
$Na@Al_{12}As_{12}$	-۴/۹۳	-۳/۷۶	۱/۱۷	-۴/۳۵
	(-۵/۵۴)	(-۳/۰۴)	(۲/۵۱)	(-۴/۲۹)
$Ga_{12}As_{12}$	-۶/۳۴	-۳/۸۱	۲/۵۴	-۵/۰۸
	(-۷/۱۶)	(-۳/۳۰)	(۳/۸۶)	(-۵/۲۳)
$Li@Ga_{12}As_{12}$	-۵/۲۷	-۴/۰۸	۱/۱۹	-۴/۶۸
	(-۵/۸۵)	(-۲/۹۷)	(۲/۸۸)	(-۴/۴۱)
$Na@Ga_{12}As_{12}$	-۵/۱۴	-۴/۰۶	۱/۰۹	-۴/۶۰
	(-۵/۷۰)	(-۳/۰۶)	(۲/۶۳)	(-۴/۳۸)

انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده<sup>(۱)</sup> (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی<sup>(۲)</sup> (LUMO)  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  در جدول ۲ گزارش شده است. در جدول ۲ شکاف انرژی ( $E_g$ ) و انرژی فرمی ( $E_f$ ) از روابط ۱ و ۲ به دست آمده است:

$$E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (۱)$$

$$E_f = (E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2 \quad (۲)$$

همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، با افزایش شعاع اتمی X، شکاف انرژی بین سطوح انرژی HOMO و LUMO کاهش می‌یابد. میزان رسانایی مواد نیمه‌هادی به صورت نمایی با کاهش شکاف انرژی، افزایش می‌یابد [۵۶]. بنابراین رسانایی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:



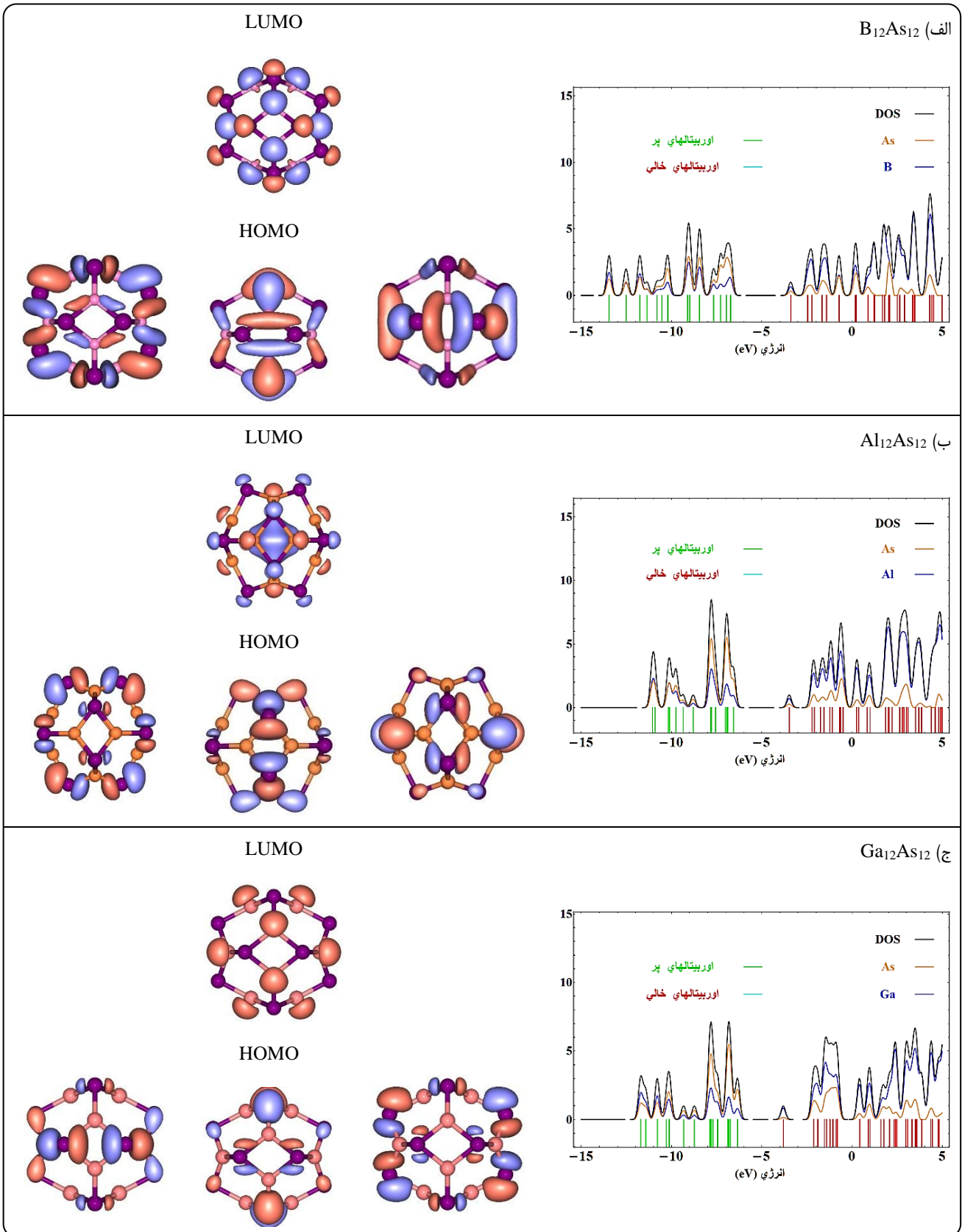
کپسوله‌شدن فلزات قلیایی در نانوقفس‌ها منجر به افزایش سطح انرژی HOMO و کاهش شکاف انرژی و در نتیجه افزایش رسانایی نانوقفس‌ها می‌شود. برای بررسی و مشاهده دقیق‌تر اثر فلزات قلیایی

(۱) Highest occupied molecular orbital

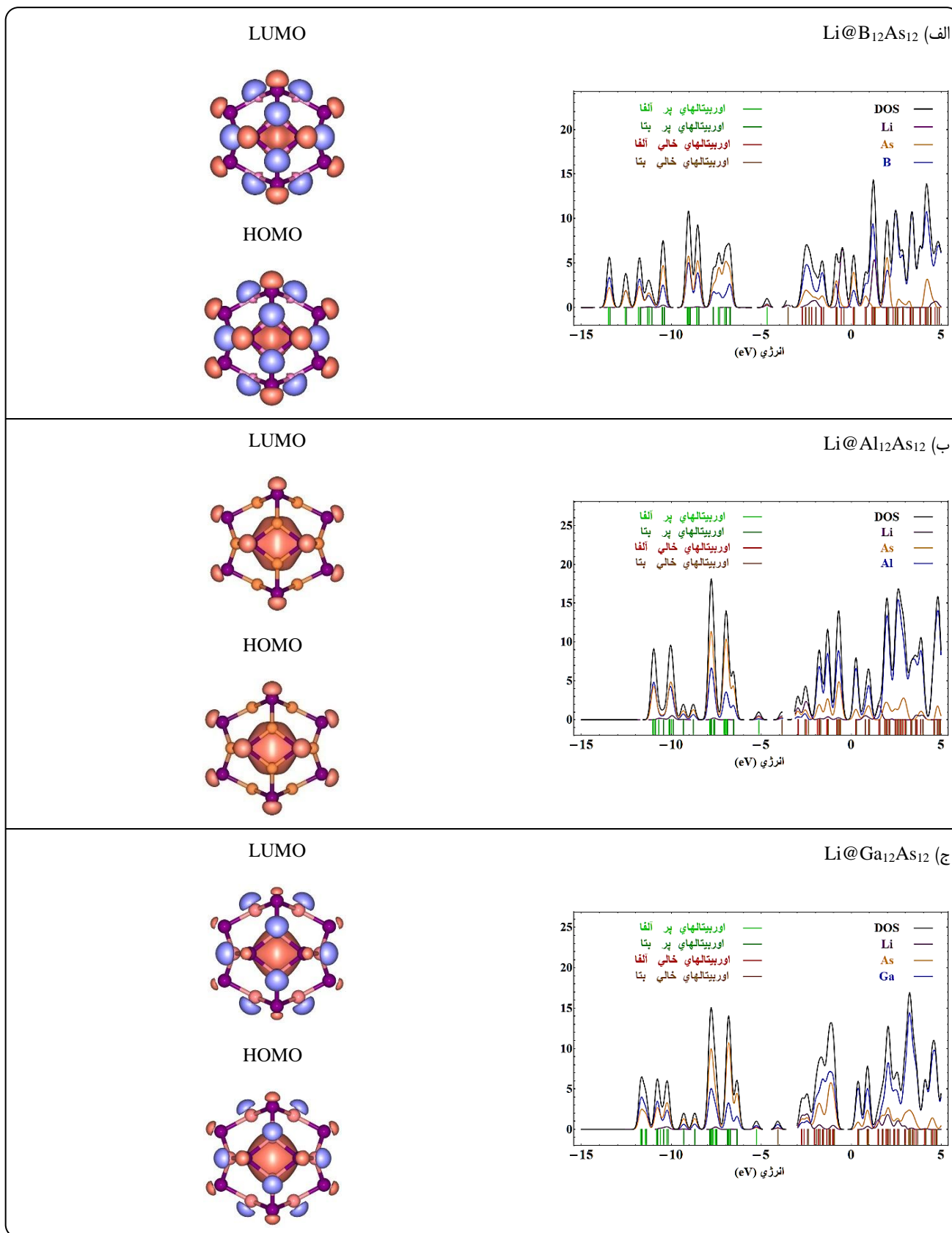
(۲) Lowest unoccupied molecular orbital

(۳) Hartree-Fock exchange term

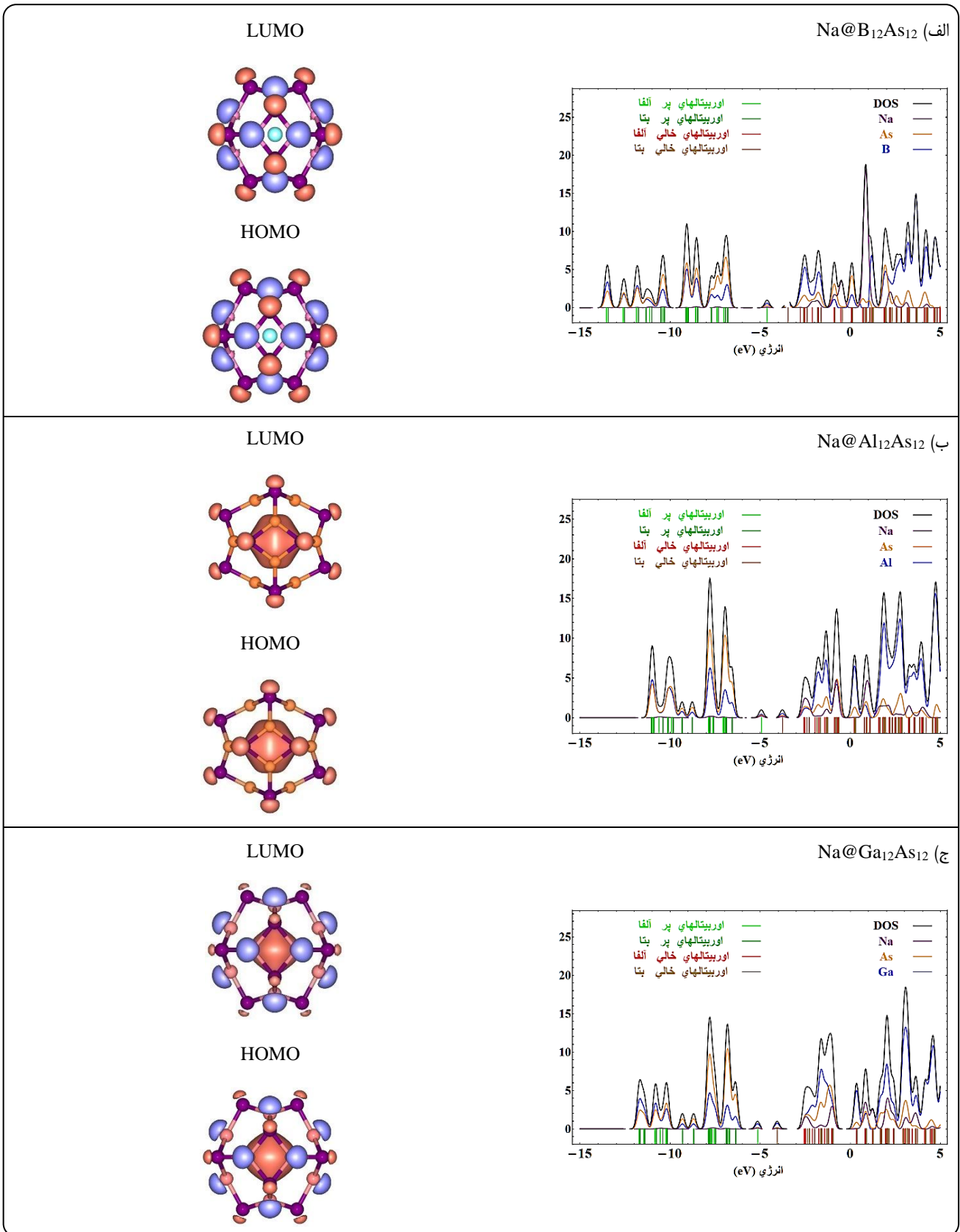
(۴) Canonical molecular orbitals



شکل ۳- نمودار PDOS و شکل‌های HOMO و LUMO نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$



شکل ۴- نمودار PDOS و شکل‌های HOMO و LUMO ترکیبات  $Li@X_{12}As_{12}$



شکل ۵- نمودار PDOS و شکل‌های HOMO و LUMO ترکیبات Na@X<sub>12</sub>As<sub>12</sub>

جدول ۳- تجزیه HOMO و LUMO ترکیبات  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  به اوربیتال‌های اتمی طبیعی توسط آنالیز NAO

نانوقفس	HOMO	LUMO
$B_{12}As_{12}$	۳۷/۸۸٪ B(2p)، ۵۹/۵۳٪ As(4p)	۱۷/۵۰٪ B(2s)، ۵۶/۱۷٪ B(2p) ۱۰/۸۷٪ As(4s)، ۱۷/۲۶٪ As(4p)
$Li@B_{12}As_{12}$	۲۳/۲۴٪ As(4p)، ۴۴/۵۸٪ B(2p) ۹/۱۲٪ As(4s)، ۱۹/۰۸٪ B(2s) ۱/۰۳٪ Li(2s)	۱۸/۷۲٪ As(4p)، ۵۱/۲۲٪ B(2p) ۱/۰۳٪ Li(2s)، ۸/۳۶٪ B(2s)
$Na@B_{12}As_{12}$	۲۱/۱۳٪ B(2s)، ۴۴/۴۲٪ B(2p) ۱۰/۴۹٪ As(4s)، ۲۰/۶۴٪ As(4p) ۲/۹۹٪ Na(3s)	۲۰/۵۴٪ As(4p)، ۴۲/۵۹٪ B(2p) ۹/۵۰٪ As(4s)، ۲۰/۴۴٪ B(2s) ۳/۲۵٪ Na(2s)
$Al_{12}As_{12}$	۸۷/۳۶٪ As(4p)	۲۲/۷۴٪ As(4p)، ۶۱/۸۵٪ Al(3p) ۶/۲۶٪ Al(3s)
$Li@Al_{12}As_{12}$	۳۳/۴۰٪ Al(3p)، ۴۶/۴۴٪ As(4p) ۴/۵۶٪ Li(2s)	۳۸/۱۱٪ As(4p)، ۴۴/۸۸٪ Al(3p) ۴/۵۶٪ Li(2s)
$Na@Al_{12}As_{12}$	۳۳/۸۵٪ Al(3p)، ۳۹/۷۹٪ As(4p) ۱۴/۸۸٪ Na(3s)، ۶/۲۴٪ Al(3s)	۳۳/۲۵٪ As(4p)، ۴۱/۴۸٪ Al(3p) ۱۱/۸۱٪ Na(3s)، ۷/۸۵٪ Al(3s)
$Ga_{12}As_{12}$	۱۰/۶۰٪ Ga(4p)، ۸۵/۴۷٪ As(4p)	۲۰/۵۰٪ Ga(4s)، ۶۴/۸۸٪ Ga(4p) ۸/۳۵٪ As(4s)
$Li@Ga_{12}As_{12}$	۱۹/۱۶٪ As(4p)، ۵۴/۳۶٪ Ga(4p) ۰/۹۲٪ Li(2s)، ۱۳/۳۸٪ Ga(4s)	۱۷/۴۵٪ Ga(4s)، ۵۹/۲۱٪ Ga(4p) ۰/۶۰٪ Li(2s)، ۱۲/۳۸٪ As(4p)
$Na@Ga_{12}As_{12}$	۱۹/۸۷٪ Ga(4s)، ۵۴/۴۰٪ Ga(4p) ۳/۸۲٪ Na(3s)، ۱۳/۴۰٪ As(4p)	۲۱/۱۰٪ Ga(4s)، ۵۸/۱۵٪ Ga(4p) ۶/۲۲٪ As(4s)، ۹/۷۴٪ As(4p) ۲/۴۶٪ Na(3s)

جدول ۴- تجزیه HOMO و LUMO ترکیبات  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  به اوربیتال‌های مولکولی طبیعی توسط آنالیز CMO

نانوقفس	HOMO	LUMO
$B_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ $\pi(B-As)$	۱۰۰/۰٪ LP*(B)
$Li@B_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(B)	۱۰۰/۰٪ LP*(B)
$Na@B_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(Na)	۱۰۰/۰٪ LP*(B)
$Al_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ $\pi(Al-As)$	۱۰۰/۰٪ LP*(Al)
$Li@Al_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(Li)	۱۰۰/۰٪ LP*(Li)
$Na@Al_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(Na)	۱۰۰/۰٪ LP*(Na)
$Ga_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ $\pi(Ga-As)$	۱۰۰/۰٪ LP*(Ga)
$Li@Ga_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(Ga)	۱۰۰/۰٪ LP*(Ga)
$Na@Ga_{12}As_{12}$	۱۰۰/۰٪ LP(Ga)	۱۰۰/۰٪ LP*(Ga)

توصیف‌گرهای نظریه تابعی چگالی مفهومی<sup>۱</sup>

نظریه تابعی چگالی مفهومی (CDFT) به شیمی‌دانان سلسله مراتبی از مفاهیم شیمیایی دقیق را ارائه می‌دهد که به درک کیفی و پیش‌بینی کمی واکنش‌های شیمیایی کمک می‌کند [۵۹، ۶۰].

به کمک این نظریه می‌توان توصیفی از پتانسیل شیمیایی<sup>۲</sup> ( $\mu$ )، الکترونگاتیویته<sup>۳</sup> ( $\chi$ )، الکترون‌دوستی<sup>۴</sup> ( $\omega$ )، سختی<sup>۵</sup> ( $\eta$ ) و نرمی<sup>۶</sup> ( $S$ ) ترکیبات را بررسی کرد. بر اساس تقریب کوپمن<sup>۷</sup> [۶۱] انرژی یونش<sup>۸</sup> (I) و انرژی الکترون‌خواهی<sup>۹</sup> (A) یک ماده به ترتیب برابر با

- (۱) Conceptual density functional theory descriptors  
(۳) Electronegativity  
(۵) Hardness  
(۷) Koopman approximation  
(۹) Electron affinity

- (۲) Chemical potential  
(۴) Electrophilicity  
(۶) Softness  
(۸) Ionization energy

جدول ۵ - توصیف گرهای CDFT ساختارهای  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  (بر اساس نتایج به دست آمده توسط روش PBE0)

نانوقفس	I (eV)	A (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	S (eV <sup>-1</sup> )	$\omega$ (eV)
$B_{12}As_{12}$	۶/۷۳	۳/۳۹	۵/۰۶	-۵/۰۶	۱/۶۷	۰/۳۰	۷/۶۷
Li@ $B_{12}As_{12}$	۴/۶۸	۳/۵۱	۴/۱۰	-۴/۱۰	۰/۵۸	۰/۸۶	۱۴/۳۸
Na@ $B_{12}As_{12}$	۴/۶۲	۳/۴۶	۴/۰۴	-۴/۰۴	۰/۵۸	۰/۸۶	۱۴/۰۸
$Al_{12}As_{12}$	۶/۵۷	۳/۴۸	۵/۰۲	-۵/۰۲	۱/۵۵	۰/۳۲	۸/۱۵
Li@ $Al_{12}As_{12}$	۵/۱۴	۳/۸۵	۴/۵۰	-۴/۵۰	۰/۶۴	۰/۷۸	۱۵/۷۲
Na@ $Al_{12}As_{12}$	۴/۹۳	۳/۷۶	۴/۳۵	-۴/۳۵	۰/۵۸	۰/۸۶	۱۶/۱۹
$Ga_{12}As_{12}$	۶/۳۴	۳/۸۱	۵/۰۸	-۵/۰۸	۱/۲۷	۰/۳۹	۱۰/۱۵
Li@ $Ga_{12}As_{12}$	۵/۲۷	۴/۰۸	۴/۶۸	-۴/۶۸	۰/۶۰	۰/۸۴	۱۸/۳۴
Na@ $Ga_{12}As_{12}$	۵/۱۴	۴/۰۶	۴/۶۰	-۴/۶۰	۰/۵۴	۰/۹۲	۱۹/۴۴

شدید در سختی نانوقفس‌ها، الکترون دوستی نانوقفس‌ها پس از کپسوله کردن Li و Na به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد.

#### طیف فرابنفش - مرئی نانوقفس‌های $X_{12}As_{12}$ و $M@X_{12}As_{12}$

طیف‌های جذبی فرابنفش - مرئی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  با دقت (نیمه پهنا در نیمه ارتفاع پیک)  $0.33 \text{ eV}$  در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. طول موج بیشینه ( $\lambda_{\max}$ ) طیف فرابنفش - مرئی نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Al_{12}As_{12}$  در ناحیه فرابنفش (حدود  $350 \text{ nm}$ ) واقع شده‌اند در حالی که  $\lambda_{\max}$  طیف جذبی نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  در ناحیه مرئی (حدود  $400 \text{ nm}$ ) واقع شده است. کپسوله شدن Li و Na در نانوقفس‌ها باعث انتقال  $\lambda_{\max}$  طیف جذبی به ناحیه زیرقرمز نزدیک می‌شود. خطوط جذبی مهم در طیف‌های جذبی فرابنفش - مرئی  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  در جدول ۶ آنالیز شده‌اند. اولین حالت برانگیخته در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  دارای همترازی با درجه ۳ است و انتقال الکترون از حالت پایه ( $S_0$ ) به اولین حالت برانگیخته معادل با انتقال از HOMO به LUMO است. فاکتور  $f$  در جدول ۶ توصیف‌کننده قدرت نوسانگر<sup>۲</sup> در یک انتقال الکترونی است و شدت انتقال الکترون را نشان می‌دهد. بر اساس جدول ۶، احتمال انتقال الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  برابر با صفر است. بر اساس آنالیز CMO، شدیدترین خطوط جذبی در نانوقفس‌های  $Al_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  به دلیل انتقال از اوربیتال‌های پیوندی X-As به  $LP^*$  اتم‌های As است، در حالی که در نانوقفس  $B_{12}As_{12}$ ، انتقال الکترون از  $LP^*$  اتم‌های B به  $LP^*$  اتم‌های As نقش بیشتری در تشکیل شدیدترین خط جذبی طیف فرابنفش - مرئی دارد.

منفی انرژی HOMO و منفی انرژی LUMO آن ماده است:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4)$$

توصیف گرهای CDFT را می‌توان به کمک انرژی یونش و انرژی الکترون خواهی محاسبه کرد:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (5)$$

$$\mu = -\chi \quad (6)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (7)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (8)$$

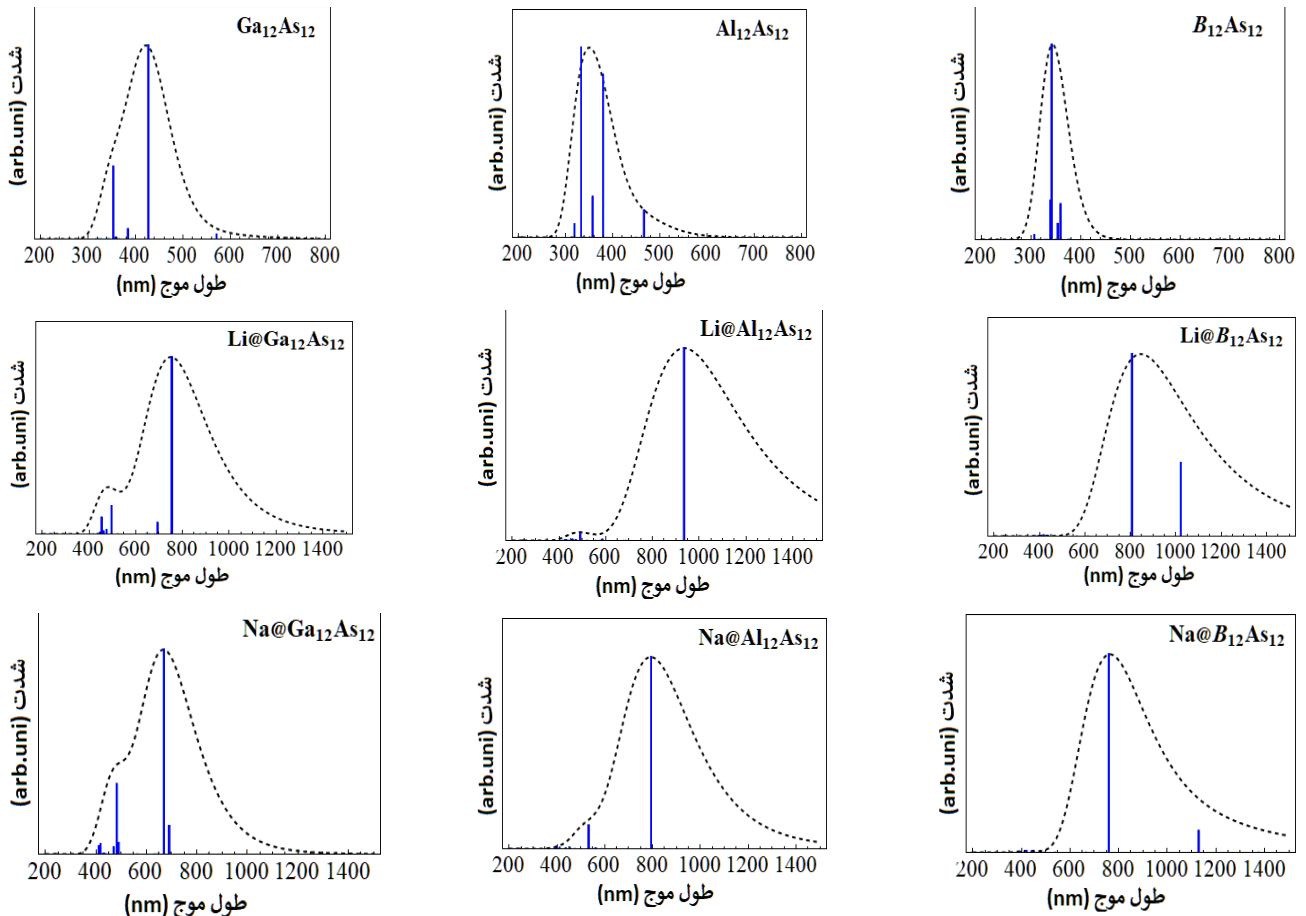
$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (9)$$

توصیف گرهای CDFT مربوط به نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  در جدول ۵ گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، انرژی یونش و سختی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  با افزایش عدد اتمی X افزایش می‌یابد، در حالی که الکترون خواهی و الکترون دوستی آنها افزایش می‌یابد. نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  دارای خاصیت الکترون‌گاتیویته مشابهی هستند. کپسوله شدن فلزات قلیایی در نانوقفس‌ها به کاهش انرژی یونش و الکترون خواهی آنها منجر می‌شود. علاوه بر این کپسوله شدن فلزات قلیایی با کاهش الکترون‌گاتیویته و سختی نانوقفس‌ها همراه است. اگرچه الکترون‌گاتیویته نانوقفس‌ها در نتیجه کپسوله کردن Li و Na کاهش می‌یابد اما به دلیل کاهش

(۱) UV-visible spectra

(۳) Oscillator strength

(۲) Half peak width at half height



شکل ۶ - طیف‌های فرابنفش - مرئی ساختارهای  $M@X_{12}As_{12}$  و  $X_{12}As_{12}$

جدول ۶ - آنالیز الکترونی طیف‌های فرابنفش - مرئی ساختارهای  $M@X_{12}As_{12}$  و  $X_{12}As_{12}$

ضریب	ساختار الکترونی	f	$\lambda$ (nm)	خط جذب
$B_{12}As_{12}$				
۱/۰۰	HOMO→LUMO	۰/۰۰۰۰	۵۱۸/۸۳	S0→S1 S0→S2 S0→S3
۰/۶۵ ۰/۲۳	HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO+2	۰/۰۳۳۲	۳۴۱/۳۳	S0→S27 S0→S28 S0→S29
HOMO: $\pi(B-As)$ , HOMO-1: LP(As) LUMO: LP*(B), LUMO+1: LP*(B), LUMO+2: LP*(B)				
$Al_{12}As_{12}$				
۱/۰۰	HOMO→LUMO	۰/۰۰۰۰	۵۴۷/۹۸	S0→S1 S0→S2 S0→S3
۰/۹۴	HOMO-4→LUMO	۰/۰۰۱۲	۳۷۹/۶۷	S0→S12 S0→S13 S0→S14
۰/۸۳	HOMO→LUMO+2	۰/۰۰۱۴	۳۳۲/۸۸	S0→S32 S0→S33 S0→S34
HOMO: $\pi(Al-As)$ , HOMO-4: $\pi(Al-As)$ LUMO: LP*(Al), LUMO+2: LP*(Al)				

ادامه جدول ۶

خط جذب	$\lambda$ (nm)	f	ساختار الکترونی	ضریب
Ga <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	۷۱۶/۱۰	./۰۰۰۰	HOMO→LUMO	۱/۰۰
S <sub>0</sub> →S <sub>12</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>13</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>14</sub>	۴۲۷/۱۸	./۰۱۷۴	HOMO-4→LUMO	۱/۰۰
HOMO: $\pi$ (Ga-As), HOMO-4: $\pi$ (Ga-As) LUMO: LP*(Ga)				
Li@B <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	۱۲۲۲/۳۰	./۰۰۰۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO( $\alpha$ )	۱/۰۰
S <sub>0</sub> →S <sub>6</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>7</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>8</sub>	۸۰۷/۱۷	./۰۲۳۸	HOMO( $\alpha$ )→LUMO+2( $\alpha$ )	۰/۹۵
HOMO( $\alpha$ ): LP(B) LUMO( $\alpha$ ): LP*(B), LUMO+2( $\alpha$ ): LP*(B)				
Li@Al <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	۹۳۵/۵۵	./۰۴۱۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO( $\alpha$ )	۱/۰۰
HOMO( $\alpha$ ): LP(Li), LUMO( $\alpha$ ): LP*(Al)				
Li@Ga <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	۸۷۵/۸۷	./۰۰۰۰	HOMO( $\beta$ )→LUMO( $\beta$ )	۱/۰۰
S <sub>0</sub> →S <sub>4</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>5</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>6</sub>	۷۵۴/۴۲	./۰۲۷۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO( $\alpha$ )	۰/۹۶
HOMO( $\alpha$ ): LP(Ga), HOMO( $\beta$ ): $\pi$ (Ga-As) LUMO( $\alpha$ ): LP*(Ga), LUMO( $\beta$ ): LP*(Ga)				
Na@B <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub>	۱۳۷۴/۲۰	./۰۰۰۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO( $\alpha$ )	۱/۰۰
S <sub>0</sub> →S <sub>6</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>7</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>8</sub>	۷۵۹/۴۲	./۰۳۳۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO+2( $\alpha$ )	۰/۹۹
HOMO( $\alpha$ ): LP(Na) LUMO( $\alpha$ ): LP*(B), LUMO+2( $\alpha$ ): LP*(B)				
Na@Al <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	۷۹۳/۶۲	./۰۴۵۸	HOMO( $\alpha$ )→LUMO( $\alpha$ )	۱/۰۰
HOMO( $\alpha$ ): LP(Na), LUMO( $\alpha$ ): LP*(Al)				
Na@Ga <sub>12</sub> As <sub>12</sub>				
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>3</sub>	۸۴۶/۷۳	./۰۰۰۰	HOMO( $\beta$ )→LUMO( $\beta$ )	۱/۰۰
S <sub>0</sub> →S <sub>8</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>9</sub> S <sub>0</sub> →S <sub>10</sub>	۶۶۹/۳۷	./۰۲۶۰	HOMO( $\alpha$ )→LUMO+1( $\alpha$ )	۰/۸۱
HOMO( $\alpha$ ): LP(Ga), HOMO( $\beta$ ): $\pi$ (Ga-As) LUMO+1( $\alpha$ ): LP*(Ga), LUMO( $\beta$ ): LP*(Ga)				

از اوربیتال HOMO( $\alpha$ ) به LUMO( $\alpha$ ) مربوط می‌شود، اما در انتقال الکترون با اسپین  $\beta$  از HOMO( $\beta$ ) به LUMO( $\beta$ ) با انتقال الکترون

در نانوقفس‌های M@B<sub>12</sub>As<sub>12</sub> و M@Al<sub>12</sub>As<sub>12</sub> انتقال الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته به انتقال الکترون با اسپین  $\alpha$

[۶۴]. فوتوکاتالیست‌های نوع p و n می‌توانند به ترتیب به عنوان کاتد و آند برای فرآیند شکافت آب الکتروفوتوکاتالیستی استفاده شوند.

همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  از شرایط اولیه برای استفاده به عنوان یک فوتوکاتالیست در واکنش شکافت آب برخوردار هستند. در بین آنها، نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  به دلیل شکافت انرژی کوچکتر طیف بیشتری از نور خورشید را می‌تواند جذب کند و در نتیجه راندمان بهتری در شکافت آب و تولید گاز هیدروژن دارد. علاوه بر این، سطح انرژی HOMO نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  نزدیک به انرژی ایده‌آل HOMO است، بنابراین این نانوقفس می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست نوع n مناسب در ساختار فوتوکاتالیست‌های ناهمگن نوع ۲ به کار رود [۶۵]. آرایش خاص سطوح انرژی HOMO و LUMO فوتوکاتالیست‌های نوع p و n در ساختار فوتوکاتالیست ناهمگن نوع ۲ به کاهش احتمال بازترکیبی الکترون و حفره شده و در نتیجه باعث افزایش راندمان فوتوکاتالیست می‌شود [۶۵]. انرژی HOMO نانوقفس‌های  $M@X_{12}As_{12}$  بالاتر از پتانسیل اکسایش آب است. بنابراین  $M@X_{12}As_{12}$ ها برای کاتالیز کردن فرآیند کامل شکافت آب مناسب نیستند، اما با توجه به موقعیت LUMO آنها، این ترکیبات می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست‌های نوع p در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن و همچنین به عنوان کاتد برای فرآیند شکافت آب الکتروفوتوکاتالیستی استفاده شوند. در میان  $M@X_{12}As_{12}$ ، سطح انرژی LUMO  $M@Ga_{12}As_{12}$  به مقدار ایده‌آل آن نزدیک‌تر است، بنابراین  $M@Ga_{12}As_{12}$  فوتوکاتالیست‌های p مناسب‌تری برای انجام نیم‌واکنش کاهش هیدروژن هستند.

### نتیجه‌گیری

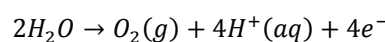
در کار حاضر ساختار و خواص الکترونی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  ( $X=B, Al, Ga$ ) و اثر کپسوله‌شدن اتم‌های فلزات قلیایی Li و Na بر روی ساختار و خواص الکترونی آنها به کمک روش‌های DFT، TD-DFT و NBO بررسی شد. ساختار نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  شامل ۶ ساختار چهارضلعی و ۸ ساختار شش‌ضلعی است و طول پیوندهای X-As بین ساختارهای شش‌ضلعی کمتر از طول پیوندهای X-As بین ساختارهای چهارضلعی است. نقشه پتانسیل الکترواستاتیکی نشان می‌دهد که بیشینه و کمینه‌های پتانسیل الکترواستاتیک بر روی اتم‌های As و X قرار می‌گیرند. نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  بیشترین اختلاف بین بیشینه و کمینه پتانسیل الکترواستاتیک را دارد و برهمکنش‌پذیری بیشتری نسبت به نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  دارد. همچنین، کپسوله‌شدن

از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته  $M@Ga_{12}As_{12}$  معادل است. در نانوقفس‌های  $M@Al_{12}As_{12}$  برخلاف دیگر نانوقفس‌های بررسی شده، شدیدترین خط جذبی مربوط به برانگیختگی الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته است. این خط جذبی به دلیل انتقال از LP اتم M به  $LP^*$ های اتم‌های Al رخ می‌دهد.

### پتانسیل نانوقفس‌های $X_{12}As_{12}$ و $M@X_{12}As_{12}$ به عنوان فوتوکاتالیست

به کمک ساختار الکترونی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$ ، می‌توان پتانسیل این ساختارها را به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش‌های فوتوکاتالیستی<sup>۱</sup> و الکتروفوتوکاتالیستی<sup>۲</sup> بررسی کرد. در این کار، رفتار فوتوکاتالیستی نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  و  $M@X_{12}As_{12}$  در واکنش فوتوکاتالیستی شکافت آب بررسی می‌شود. واکنش فوتوکاتالیستی شکافت آب یک روش پاک و تجدیدپذیر برای تولید سوخت پاک هیدروژن است [۶۲]. در جداسازی آب به روش فوتوکاتالیستی، گاز هیدروژن از آب با استفاده از یک نیمه‌رسانای ویژه به عنوان کاتالیزور و انرژی از نور خورشید از طریق دو نیم‌واکنش، اکسایش آب و کاهش هیدروژن، تولید می‌شود [۶۳]:

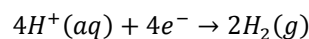
$$\Delta E^0 = -5/67 \text{ eV}$$



در سطح خلا و pH=0

کاهش هیدروژن:

$$\Delta E^0 = -4/44 \text{ eV}$$



در سطح خلا و pH=0

برای انجام نیم‌واکنش اکسایش اکسیژن، سطح انرژی HOMO باید به مقدار کافی پایین‌تر از انرژی پتانسیل اکسایش آب باشد تا انتقال الکترون از آب به سطح به آسانی انجام شود. انرژی ایده‌آل HOMO برای انجام نیم‌واکنش اکسایش آب  $6/18 \text{ eV}$  است [۶۴]. همچنین سطح انرژی LUMO باید بالاتر از انرژی پتانسیل نیم‌واکنش کاهش هیدروژن قرار گیرد تا این نیم‌واکنش انجام شود. مقدار ایده‌آل برای سطح انرژی LUMO برای انجام نیم‌واکنش کاهش هیدروژن  $4/36 \text{ eV}$  است [۶۴]. بر این اساس برای انجام واکنش کامل شکافت آب، شکافت انرژی فوتوکاتالیست باید حداقل  $1/23 \text{ eV}$  و در حالت ایده‌آل  $1/82 \text{ eV}$  باشد [۶۳]. علاوه بر این مواد نیمه‌هادی که شرط اول را رعایت کنند، فوتوکاتالیست‌های نوع n و مواد نیمه‌هادی که شرط دو را رعایت کنند، فوتوکاتالیست‌های نوع p نامیده می‌شوند

(۱) Photocatalytic reactions

(۲) Photoelectrocatalytic reactions

اگرچه الکترون‌گاتیویته نانوقفس‌ها در نتیجه کپسوله‌کردن لیتیم و سدیم کاهش می‌یابد، اما به دلیل کاهش شدید در سختی نانوقفس‌ها، الکترون‌دوستی نانوقفس‌ها پس از کپسوله‌کردن لیتیم و سدیم به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

بررسی طیف‌های فرابنفش - مرئی نشان داد که با کپسوله‌شدن لیتیم و سدیم در نانوقفس‌ها، طول موج بیشینه ( $\lambda_{max}$ ) طیف جذبی آنها به ناحیه زیرقرمز نزدیک می‌رود. در حالت پایه (SO) نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، انتقال الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته مطابق با انتقال از HOMO به LUMO بوده و دارای شدت صفر است. در نانوقفس‌های  $Al_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$ ، خطوط جذبی شدیدتر به دلیل انتقال از اوربیتال‌های پیوندی X-As به LP‌های اتم‌های As اتفاق می‌افتد. در نانوقفس  $B_{12}As_{12}$ ، انتقال الکترون از LP‌های اتم B به LP‌های اتم‌های As نقش بیشتری در تشکیل خطوط جذبی طیف دارد. در نانوقفس‌های  $M@B_{12}As_{12}$  و  $M@Al_{12}As_{12}$ ، انتقال الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته به انتقال الکترون با اسپین  $\alpha$  از HOMO( $\alpha$ ) به LUMO( $\alpha$ ) مربوط می‌شود، اما در انتقال الکترون با اسپین  $\beta$  از HOMO( $\beta$ ) به LUMO( $\beta$ ) در  $M@Ga_{12}As_{12}$  رخ می‌دهد. در نانوقفس‌های  $M@Al_{12}As_{12}$ ، شدیدترین خط جذبی مربوط به برانگیختگی الکترون از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته است و این خط جذبی به دلیل انتقال از LP اتم M به LP\*‌های اتم‌های Al رخ می‌دهد.

با توجه به موقعیت HOMO و LUMO نانوقفس‌ها، نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  از شرایط اولیه برای استفاده به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش شکافت آب برخوردار هستند. در بین آنها، نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$  به دلیل شکاف انرژی کوچکتر، طیف بیشتری از نور خورشید را می‌تواند جذب کند و در نتیجه راندمان بهتری در شکافت آب و تولید گاز هیدروژن دارد. انرژی HOMO نانوقفس‌های  $M@X_{12}As_{12}$  بالاتر از پتانسیل اکسایش آب است. بنابراین  $M@X_{12}As_{12}$ ‌ها برای کاتالیز کردن فرآیند کامل شکافت آب مناسب نیستند، اما با توجه به موقعیت LUMO آنها، این ترکیبات می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست‌های نوع p در فوتوکاتالیست‌های ناهمگن برای نیم‌واکنش کاهش هیدروژن استفاده شوند.

فلزات قلیایی باعث افزایش طول پیوند X-As و افزایش قطر نانوقفس‌ها می‌شود. کپسوله‌شدن عناصر همچنین باعث افزایش مقدار مطلق کمینه و بیشینه پتانسیل الکترواستاتیک نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  می‌شود، در حالی که مقدار مطلق کمینه‌ها و بیشینه‌ها در نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  بعد از کپسوله‌کردن عناصر قلیایی کاهش می‌یابد. آنالیز بار جزئی نشان داد که مقدار مطلق بار اتم‌ها در نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$  بیشتر از نانوقفس‌های  $B_{12}As_{12}$  و  $Ga_{12}As_{12}$  است. همچنین، با کپسوله‌شدن فلزات قلیایی در نانوقفس  $Al_{12}As_{12}$ ، بار جزئی الکترون از نانوقفس به فلز قلیایی انتقال می‌یابد و ماهیت یونی پیوندهای Al-As کاهش می‌یابد. در نانوقفس  $Ga_{12}As_{12}$ ، کپسوله‌شدن فلزات قلیایی باعث کاهش ماهیت یونی پیوندهای Ga-As می‌شود. همچنین، ماهیت یونی پیوندهای B-As با کپسوله‌شدن فلزات قلیایی افزایش می‌یابد.

مطالعه اوربیتال‌های مولکولی با روش NBO نشان داد که با افزایش شعاع اتمی X در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، شکاف انرژی بین سطوح انرژی HOMO و LUMO کاهش می‌یابد. این کاهش در شکاف انرژی منجر به افزایش رسانایی مواد نیمه‌هادی می‌شود. در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، کپسوله‌شدن فلزات قلیایی باعث افزایش سطح انرژی HOMO و کاهش شکاف انرژی می‌شود و در نتیجه رسانایی نانوقفس‌ها افزایش می‌یابد. در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، هم‌ترازی HOMO برابر با ۳ است و سطوح پر شده از اوربیتال‌های پر شده اتم‌های As و سطوح خالی از اوربیتال‌های خالی اتم‌های X تشکیل می‌شوند. کپسوله‌شدن فلزات قلیایی Li و Na باعث ناپدید شدن هم‌ترازی HOMO می‌شود و تشکیل اوربیتال‌های تک‌اتمی جدید HOMO و LUMO باعث کاهش شکاف انرژی و افزایش رسانش می‌شود. بر اساس آنالیز CMO، مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های HOMO در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  از اوربیتال‌های پیوندی X-As تشکیل می‌شوند. همچنین، جفت الکترون‌های تنه‌های مجازی (LP\*) اتم‌های X در تشکیل اوربیتال‌های LUMO نقش دارند. با کپسوله‌شدن فلزات قلیایی، یک سطح انرژی تک‌الکترونی جدید بالای HOMO ایجاد می‌شود که با الکترون‌های  $\alpha$  پر شده است و باعث کاهش شکاف انرژی می‌شود.

آنالیز CDFT نشان داد که با افزایش عدد اتمی X در نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$ ، انرژی یونش و سختی آنها افزایش می‌یابد. در حالی که الکترون‌خواهی و الکترون‌دوستی آنها افزایش می‌یابد. نانوقفس‌های  $X_{12}As_{12}$  دارای خاصیت الکترون‌گاتیویته مشابهی هستند. کپسوله‌شدن فلزات قلیایی در نانوقفس‌ها منجر به کاهش انرژی یونش و الکترون‌خواهی آنها می‌شود. همچنین، کپسوله‌شدن فلزات قلیایی باعث کاهش الکترون‌گاتیویته و سختی نانوقفس‌ها می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۹

## مراجع

- [1] Prato M., [Fullerene materials](#), in: [Fullerenes and related structures](#), 173-187 (1999).
- [2] Wudl F., [Fullerene materials](#), *J. Mater. Chem.*, **12**(7): 1959-1963 (2002).
- [3] Avent A., Benito A., Birkett P., Darwish A., Hitchcock P., Kroto H., Lockel., Meidine M., O'Donovan B., Prassides K., [The structure of fullerene compounds](#), *J. Mol. Struct.*, **436**: 1-9 (1997).
- [4] Bürgi H.B., Blanc E., Schwarzenbach D., Liu S., Lu Y.j., Kappes M.M., Ibers J.A., [The structure of C60: orientational disorder in the low-temperature modification of C60](#), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**(5): 640-643 (1992).
- [5] Oku T., Nishiwaki A., Narita I., [Formation and atomic structure of B12N12 nanocage clusters studied by mass spectrometry and cluster calculation](#), *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**(5-6): 635-638 (2004).
- [6] Baei M.T., Hashemian S., Yourdkhani S., [Silicon-doping makes the B12N12 insulator to an n or p-semiconductor](#), *Superlattices Microstruct.*, **60**: 437-442 (2013).
- [7] Beheshtian J., Bagheri Z., Kamfiroozi M., Ahmadi A., [A comparative study on the B 12 N 12, Al 12 N 12, B 12 P 12 and Al 12 P 12 fullerene-like cages](#), *J. Mol. Model.*, **18**: 2653-2658 (2012).
- [8] Louis H., Isang B.B., Unimuke T.O., Gber T.E., Amodu I.O., Ikeuba A.I., Adeyinka A.S., [Modeling of Al12N12, Mg12O12, Ca12O12, and C23N nanostructured as potential anode materials for sodium-ion battery](#), *J. Solid State Electrochem.*, **27**(1): 47-59 (2023).
- [9] Karimi M., Asefnejad A., Aflaki D., Surendar A., Baharifar H., Saber-Samandari S., Khandan A., Khan A., Toghraie D., [Fabrication of shapeless scaffolds reinforced with baghdadite-magnetite nanoparticles using a 3D printer and freeze-drying technique](#), *J. Mater. Res. Technol.*, **14**: 3070-3079 (2021).
- [10] Liang H., Mirinejad M.S., Asefnejad A., Baharifar H., Li X., Saber-Samandari S., Toghraie D., Khandan A., [Fabrication of tragacanthin gum-carboxymethyl chitosan bio-nanocomposite wound dressing with silver-titanium nanoparticles using freeze-drying method](#), *Mater. Chem. Phys.*, **279**: 125770 (2022)
- [11] Raisi A., Asefnejad A., Shahali M., Doozandeh Z., Kamyab Moghadas B., Saber-Samandari S., Khandan A., [A soft tissue fabricated using a freeze-drying technique with carboxymethyl chitosan and nanoparticles for promoting effects on wound healing](#), *J. nanoanalysis*, **7**(4):262-274 (2020).
- [12] Jamnezhad S., Asefnejad A., Motififard M., Yazdekhashti H., Kolooshani A., Saber-Samandari S., Khandan A., [Development and investigation of novel alginate-hyaluronic acid bone fillers using freeze drying technique for orthopedic field](#), *Nanomed. Res. J.*, **5**(4): 306-315 (2020).
- [13] Foroutan S., Hashemian M., Khosravi M., Nejad M.G., Asefnejad A., Saber-Samandari S., Khandan A., [A Porous Sodium Alginate-CaSiO3 Polymer Reinforced with Graphene Nanosheet: Fabrication and Optimality Analysis](#), *Fibers Polym.*, **22**(2): 540-549 (2021).

- [14] Iranmanesh P., Ehsani A., Khademi A., Asefnejad A., Shahriari S., Soleimani M., Ghadiri Nejad M., Saber-Samandari S., Khandan A., [Application of 3D Bioprinters for Dental Pulp Regeneration and Tissue Engineering \(Porous architecture\)](#), *Transp. Porous Media*, **142(1)**: 265-293 (2022).
- [15] Skrabalak S.E., Chen J., Sun Y., Lu X., Au L., Cobley C.M., Xia Y., [Gold nanocages: synthesis, properties, and applications](#), *Acc. Chem. Res.*, **41(12)**: 1587-1595 (2008).
- [16] Li G., Yu H., Xu L., Ma Q., Chen C., Hao Q., Qian Y., [General synthesis of carbon nanocages and their adsorption of toxic compounds from cigarette smoke](#), *Nanoscale*, **3(8)**: 3251-3257 (2011).
- [17] Matsui K., Segawa Y., Namikawa T., Kamada K., Itami K., [Synthesis and properties of all-benzene carbon nanocages: a junction unit of branched carbon nanotubes](#), *Chem. Sci.*, **4(1)**: 84-88 (2013).
- [18] Saira F., Yaqub A., Razzaq H., Sohail M.G., Saleemi S., Mumtaz M., Rafiq M.A., Qaisar S., [Hollow nanocages for electrochemical glucose sensing: A comprehensive review](#), *J. Mol. Struct.*, **1268**: 133646 (2022).
- [19] Li Z., Jiao X., Li C., Chen D., [Synthesis and application of nanocages in supercapacitors](#), *Chem. Eng. J.*, **351**: 135-156 (2018).
- [20] Yang Q., [Recent Progress in the Synthesis of Iii-V Group Nanocrystals Through Solution Routes](#), in: *New Topics in Nanotechnology Research*, 161 (2007).
- [21] Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y., [A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles](#), *Nano Lett.*, **10(1)**: 30-35 (2010).
- [22] Wang X.X., Tan Z.H., Zeng M., Wang J.N., [Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability](#), *Sci. Rep.*, **4(1)**: 4437 (2014).
- [23] Gao F., Zhao G.-L., Yang S., Spivey J.J., [Nitrogen-doped fullerene as a potential catalyst for hydrogen fuel cells](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **135(9)**: 3315-3318 (2013).
- [24] Goldshleger N.F., [Fullerenes and fullerene-based materials in catalysis](#), *Fullerene sci. technol.*, **9(3)**: 255-280 (2001).
- [25] Agwamba E.C., Louis H., Isang B.B., Ogunwale G.J., Ikenyirimba O.J., Adeyinka A.S., [Pristine fullerene \(C<sub>24</sub>\) metals \(Mo, Fe, Au\) engineered nanostructured materials as an efficient electro-catalyst for hydrogen evolution reaction \(HER\): A density functional theory \(DFT\) study](#), *Mater. Chem. Phys.*, **297**: 127374 (2023).
- [26] Xiao P., Buijnsters J.G., Zhao Y., Yu H., Xu X., Zhu Y., Tang D., Zhu J., Zhao Z., [Fullerene-like WS<sub>2</sub> supported Pd catalyst for hydrogen evolution reaction](#), *J. Catal.*, **380**: 215-223 (2019).
- [27] Yousefi M., Rad M.S., Shakibazadeh R., Ghodrati L., Kachoie M.A., [Simulating a heteroatomic CBN fullerene-like nanocage towards the drug delivery of fluorouracil](#), *Mol. Simul.*, **48(14)**: 1284-1292 (2022).
- [28] Shyma Mary Y., Sheena Mary Y., Ullah Z., [Computational study of sorbic acid drug adsorption onto coronene/fullerene/fullerene-like X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> \(X= Al, B and Y= N, P\) nanocages: DFT and molecular docking investigations](#), *J. Cluster Sci.*, **33(4)**: 1809-1819 (2022).

- [29] Kian M., Tazikeh-Lemeski E., [B<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> \(Y: N, P\) fullerene-like cages for exemestane-delivery; molecular modeling investigation](#), *J. Mol. Struct.*, **1217**: 128455 (2020).
- [30] Zoua V.d.P., TamafoFouegue A.D., Mama D.B., Ghogomu J.N., Abdoul Ntieche R., [Ability of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene like nano-cage for sensing and improving the antioxidant activity of juglone and its derivative: Density functional theory investigation](#), *Int. J. Quantum Chem.*, **122(4)**: e26843 (2022).
- [31] Shakerzadeh E., Mirzavand H., Mahdavifar Z., [A comparative DFT study on prospective application of C<sub>24</sub>, Si<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> nanoclusters as suitable anode materials for magnesium-ion batteries \(MIBs\)](#), *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **140**: 115161 (2022).
- [32] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., [C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, nature](#), **318(6042)**: 162-163 (1985).
- [33] Arbogast J.W., Darmanyan A.P., Foote C.S., Diederich F., Whetten R., Rubin Y., Alvarez M.M., Anz S.J., [Photophysical properties of sixty atom carbon molecule \(C<sub>60</sub>\)](#), *J. Phys. Chem.*, **95(1)**: 11-12 (1991).
- [34] Tozzini V., Buda F., Fasolino A., [Fullerene-like III– V clusters: A density functional theory prediction](#), *J. Phys. Chem. B*, **105(50)**: 12477-12480 (2001).
- [35] Zhao J., Ma L., Tian D., Xie R., [Fullerene-like cage clusters from non-carbon elements](#), *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **5(1)**: 7-22 (2008).
- [36] Chuwkwu U.G., Louis H., Edet H.O., Unimuke T.O., Olagoke P.O., Adeyinka A.S., [Toward site-specific interactions of n H<sub>2</sub> \(n= 1–4\) with Ga<sub>12</sub>As<sub>12</sub> nanostructured for hydrogen storage applications](#), *Energy & Fuels*, **37(2)**: 1353-1369 (2023).
- [37] Mohammadi M.D., Abbas F., Louis H., Amodu I.O., [Halides\(Cl, F, and Br\) encapsulated Ga<sub>12</sub>As<sub>12</sub> nanocages used to improve the cell voltage for enhanced battery performance](#), *J. Phys. Chem. Solids*, **174**: 111174 (2023).
- [38] Nwobodo I.C., Louis H., Unimuke T.O., Ikenyirimba O.J., Iloanya A.C., Mathias G.E., Osabor V.N., Ahuekwe E.F., Adeyinka A.S., [Molecular Simulation of the Interaction of Diclofenac with Halogen \(F, Cl, Br\)-Encapsulated Ga<sub>12</sub>As<sub>12</sub> Nanoclusters](#), *ACS omega*, **8(20)**: 17538-17551 (2023).
- [39] Rodríguez-Jiménez J.A., Aguilera-Granja F., Robles J., Vega A., [On the doping of the Ga<sub>12</sub>As<sub>12</sub> cluster with groups p and d atomic impurities](#), *Theor. Chem. Acc.*, **140(12)**: 160 (2021).
- [40] Duraisamy P.D., Paul S.P.M., Gopalan P., Paranthaman S., Angamuthu A., [A DFT Study of Halogen \(F–, Cl–, and Br–\) Encapsulated Ga<sub>12</sub>X<sub>12</sub>\(X= N, P, and As\) Nanocages for Sodium-Ion Batteries](#), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **32(11)**: 4173-4185 (2022).
- [41] Wang J., Ma L., Zhao J., Wang G., Chen X., Bruce King R., [Electronic and magnetic properties of manganese and iron-doped Ga<sub>n</sub>As<sub>n</sub> nanocages \(n= 7–12\)](#), *J. Chem. Phys.*, **129(4)**: 0044908 (2008).

- [42] Jouypazadeh H., Farrokhpour H., **DFT and TD-DFT study of the adsorption and detection of sulfur mustard chemical warfare agent by the C<sub>24</sub>, C<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, Be<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub> nanocages**, *J. Mol. Struct.*, **1164**: 227-238 (2018).
- [43] Luo Y., Wang K., Mu J., Cai Y., Zhu W., **Exploring the adsorption behavior of pyrazinamide on the surface of X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> (X= B, Al; Y= N, P) nanocages: A in-silico study**, *J. Mol. Liq.* **372**: 121211 (2023).
- [44] Abd El-Mageed H., Ibrahim M.A., **Elucidating the adsorption and detection of amphetamine drug by pure and doped Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> nano-cages, a DFT study**, *J. Mol. Liq.*, **326**: 115297 (2021).
- [45] Ammar H., Eid K.M., Badran H., **Interaction and detection of formaldehyde on pristine and doped boron nitride nano-cage: DFT calculations**, *Mater. Today Commun.*, **25**: 101408 (2020).
- [46] Schlegel H.B., **Optimization of equilibrium geometries and transition structures**, *J. Comput. Chem.*, **3(2)**: 214-218 (1982).
- [47] Zhao Y., Truhlar D., **The M06 suite of density of functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals**, *Theor. Chem. Acc.*, **120**: 215 (2008).
- [48] Weigend F., **Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8(9)**: 1057-1065 (2006).
- [49] Lu T., Chen F., **Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer**, *J. Comput. Chem.*, **33(5)**: 580-592 (2012).
- [50] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., **VMD: visual molecular dynamics**, *J. Mol. Graph.*, **14(1)**: 33-38 (1996).
- [51] Zhang J., Lu T., **Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23(36)**: 20323-20328 (2021).
- [52] Weinhold F., **Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives**, *J. Comput. Chem.*, **33(30)**: 2363-2379 (2012).
- [53] O'boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M., **Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms**, *J. Comput. Chem.*, **29(5)**: 839-845 (2008).
- [54] **Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.**  
<https://www.chemcraftprog.com>, <https://www.chemcraftprog.com>
- [55] 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., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., J. Normand 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., Fox D.J., [Gaussian 09, Revision D.01](#), in: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [56] Benramache S., Belahssen O., Guettaf A., Arif A., [Correlation between electrical conductivity—optical band gap energy and precursor molarities ultrasonic spray deposition of ZnO thin films](#), *J. Semicond.*, **34(11)**: 113001 (2013).
- [57] Reed A.E., Weinhold F., [Natural localized molecular orbitals](#), *J. Chem. Phys.*, **83(4)**:1736-1740 (1985).
- [58] Glendening E., Badenhoop J., Reed A., Carpenter J., Bohmann J., Morales C., Weinhold F., [NBO 5.0](#), in: [Theoretical Chemistry Institute](#), University of Wisconsin: Madison, WI, (2001), (2004).
- [59] Parr R.G., Szentpály L.v., Liu S., [Electrophilicity Index](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121(9)**: 1922-1924 (1999).
- [60] Solimannejad M., Jouypazadeh H., Kamalinahad S., Noormohammadbeigi M., [Adsorption of F-, Cl-, Li+ and Na+ on the Exterior Surface of Mg12O12 Nanocage in the Gas Phase and Water Media: A DFT Study](#), *Phys. Chem. Res.*, **4(4)**: 591-605 (2016).
- [61] Ranjan P., Chakraborty T., [Theoretical Analysis of Au-Pd Nanoalloy Clusters: A DFT Study](#), in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 012008 (2020).
- [62] Samanta B., Morales-García Á., Illas F., Goga N., Anta J.A., Calero S., Bieberle-Hütter A., Libisch F., Muñoz-García A.B., Pavone M., Caspary Toroker M., [Challenges of modeling nanostructured materials for photocatalytic water splitting](#), *Chem. Soc. Rev.*, **51(9)**: 3794-3818 (2022).
- [63] Li Y., Li Y.-L., Sa B., Ahuja R., [Review of two-dimensional materials for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective](#), *Catal. Sci. Technol.*, **7(3)**: 545-559 (2017).
- [64] Nosaka Y., [1.17 - Solar Cells and Photocatalysts](#), in: Andrews, D.L., Scholes G.D., Wiederrecht G.P. (Eds.) *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Academic Press, Amsterdam, **1**: 571-605 (2011).
- [65] Low J., Yu J., Jaroniec M., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., [Heterojunction Photocatalysts](#), *Adv. Mater.*, **29(20)**: 1601694 (2017).