

## مطالعه خواص اپتوالکترونی نانوقفس‌های فولرانی و شبه‌فولرانی سیلیسیم با استفاده از نظریه تابعی چگالی

محمد قاسم نژند، فرح مرصوصی\*

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۰۹ ویرایش نهائی: ۱۳۹۶/۰۵/۱۳ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۲۹

### چکیده

در پژوهش پیش رو تأثیرپذیری ویژگی‌های نوری نانوقفس‌های فولرانی و شبه‌فولرانی سیلیسیم، از اندازه و ساختار مولکولی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. فرمول عمومی مولکول‌های یاد شده به صورت  $\text{Si}_n\text{H}_n$  است که در این تحقیق محاسبات برای فولران و شبه‌فولران‌های سیلیسیم متعددی، که کوچکترین آنها ۱۶، و بزرگترین آنها ۷۰ سیلیسیم را شامل می‌شود، انجام شده است. لازم به ذکر است که تغییرات اندازه قطر این نانوقفس‌ها به‌طور تقریبی در بازه ۱ تا ۱٫۷ نانومتر قرار دارد. نظریه تابعی چگالی به‌عنوان روش محاسبات شبیه‌سازی‌های لازم در این تحقیق انتخاب شده و اجرای محاسبات توسط نرم‌افزار گوسین صورت گرفته است. محاسبات مورد نظر با تابعی هیبریدی B3LYP به‌همراه مجموعه پایه 6-31+G(d,p) انجام شده است. نتایج کلی این پژوهش، در دو عبارت خلاصه می‌شوند: اول تغییرات گاف هومو-لومو نانوذرات مورد نظر سیلیسیم، با آهنگ کوچکی نسبت به تغییرات ابعاد صورت می‌گیرد. دوم وجود جفت شش‌گوش‌های متصل به‌هم، در ساختار این مولکول‌ها، باعث افزایش گاف هومو-لومو می‌شود. **کلیدواژگان:** نانوقفس، فولران‌های سیلیسیم، گاف هومو-لومو، نظریه تابعی چگالی، گوسین.

بالاتری می‌تواند انجام شود [۸-۳]. امروزه نانوذرات سیلیسیم کاربردهای اپتیکی فراوانی دارند به‌عنوان مثال نمایشگرها، حسگرها و نشانگرهای زیستی نمونه‌هایی از آن دسته است [۹-۱۲].

در این تحقیق ابتدا سعی شده است مسأله تأثیر اندازه نانوقفس‌های سیلیسیم بر ویژگی‌های اپتوالکترونی آنها بررسی شود با علم به این که معمولاً هر چه اندازه ابعاد نانوذرات بزرگتر شود بر اساس مسأله ذره در جعبه، گاف انرژی آنها کوچکتر می‌شود. همچنین نظریه تابعی چگالی به‌طور کلی برای نانوذرات سیلیسیم نشان می‌دهد آهنگ تغییرات گاف انرژی نسبت به

### مقدمه

خواص اپتوالکترونیکی سیلیسیم با توجه به آرایش اتم‌ها در ساختاری که در آن قرار می‌گیرد متفاوت است. سیلیسیم در ساختار بلوری به‌علت گاف انرژی غیرمستقیمی<sup>۱</sup> که دارد در اپتوالکترونیک آنچنان مورد توجه قرار نمی‌گیرد [۱] با این وجود وقتی سیلیسیم در یک ساختار متخلخل اسفنجی<sup>۲</sup> واقع می‌شود می‌توان از آن در دماهای پایین<sup>۳</sup> برای فرآیند نورتانباکی<sup>۴</sup> استفاده کرد [۲]. حال فرآیند یاد شده توسط نانو ساختارهای سیلیسیم، در دمای اتاق با طیف گسترده‌تر و با شدت

\*نویسنده مسئول: marsusi@aut.ac.ir

<sup>1</sup> Indirect optical band gap

<sup>2</sup> Porous

<sup>3</sup> low temperatures

<sup>4</sup> Photoluminescent

<sup>5</sup> Nanocage

### روش محاسبات

بررسی دو موضوع مطرح شده در قسمت مقدمه، با محاسبات مربوط به پیدا کردن ساختارهایی بهینه<sup>۶</sup> آغاز شده است. سپس فرکانس‌های طیف زیرقرمز برای ساختارهای بهینه به دست آمده است تا پایداری ساختارهای به دست آمده مورد بررسی قرار گیرد. طیف‌های زیرقرمز به دست آمده مشخص می‌کند که فولرانی‌های سیلیسیم پایداری هستند و در حالت گذار قرار ندارند.

همان‌طور که گفته شد فرمول عمومی فولران و شبه‌فولرانی‌های سیلیسیم به شکل  $Si_nH_n$  است که در این تحقیق محاسبات بهینه سازی ساختار و طیف بسامد مربوط به ساختار بهینه برای نانوذراتی حساب شده است که تعداد اتم‌های سیلیسیم در نانوذرات مورد مطالعه عبارتست از:

$$n = 16, 20, 24, 28, 30, 32, 36, 42, 48, 54, 60, 70$$

گاف انرژی از عوامل تأثیرگذار، در تعیین خواص فتوولتائیک<sup>۷</sup> یک ماده است برای هر یک از مولکول‌ها با محاسبه و اندازه‌گیری فاصله بین بالاترین اوربیتال پر شده<sup>۸</sup> (هومو) با پایین‌ترین اوربیتال خالی<sup>۹</sup> (لومو)، گاف هومو-لومو محاسبه شده است. مقایسه گاف هومو-لومو این نانوقفس‌ها همراه با در نظر گرفتن ابعاد و ساختار آنها، می‌تواند تأثیر دو عامل یاد شده را بر رفتار اپتوالکترونی نانوذرات مورد نظر مشخص کند.

چون مسائل مورد بررسی، در حوزه ویژگی‌های نوری مواد قرار می‌گیرند، باید از نظریه‌ای کوانتومی برای شبیه‌سازی و محاسبه این مولکول‌ها استفاده شود زیرا مسأله خواص نوری مواد به‌طور کوانتومی با دقت بیشتری نسبت به کلاسیک یا نیمه کلاسیک قابل بررسی

اندازه نانوذرات با شیب کوچکی صورت می‌گیرد [۱۳]. از معروفترین نانوقفس‌ها می‌توان به فولران‌ها اشاره کرد. اولین و شناخته‌شده‌ترین فولران، مربوط به دسته‌ای از دگرشکل‌های عنصر کربن است. اما با توجه به این که سیلیسیم و کربن در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند و دارای ظرفیت پیوندی یکسان هستند بر خلاف انتظار سیلیسیم مثل کربن نمی‌تواند در ساختارهای منظم و پایدار فولرانی قرار گیرد [۱۴]. ولی، سیلیسیم می‌تواند در ساختارهای فولران‌های منظم با فرمول شیمیایی  $Si_nH_n$  مولکول‌هایی پایدار تشکیل دهد [۱۶-۱۵]. لازم به ذکر است که به فولران‌های اشباع شده با هیدروژن<sup>۴</sup> فولران گفته می‌شود. البته به تازگی ساختارهای فولرانی برای سیلیسیم نیز به دست آمده‌اند با این تفاوت که درون این ساختارها برای پایداری، یک یون فلزی متناسب، مثل یورومیم<sup>۵</sup> قرار داده می‌شود [۲۰-۱۷].

دومین هدف این تحقیق بررسی تأثیر ساختار نانوقفس‌های سیلیسیم در رفتار اپتوالکترونی آنها است. فولران‌ها (و در نتیجه فولران‌ها) از ساختارهای پنج و شش گوش تشکیل شده است. یک فولران در ساختار خود ۱۲ پنج گوش را شامل می‌شود ولی تعداد شش گوش‌ها می‌تواند تغییر کند. رابطه زیر تعداد شش گوش‌های ساختار یک فولران را نسبت به تعداد اتم (رئوس) آن نشان می‌دهد.

$$Hexagons = \frac{(atoms-20)}{2} \quad ۱$$

در این تحقیق به آن دسته از مولکول‌هایی که شکلی شبیه به فولران‌ها دارند ولی علاوه بر ساختارهای پنج و شش گوش، ساختارهای دیگری را نیز شامل می‌شود شبه‌فولران گفته می‌شود.

<sup>6</sup> Optimise

<sup>7</sup> Photovoltaic

<sup>8</sup> Homo: highest occupied molecular orbital

<sup>9</sup> Lumo: lowest unoccupied molecular orbital

<sup>1</sup> Fullerene

<sup>2</sup> Allotropy

<sup>3</sup> Fullerane

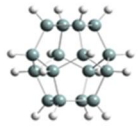
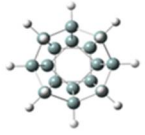
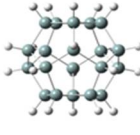
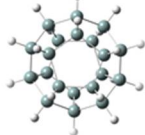
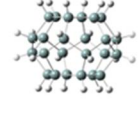
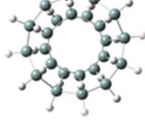
<sup>4</sup> Hydrogenated silicon fullerene cluster

<sup>5</sup> Europium: Eu (Z=63)

## نتایج

ساختارهای مطالعه شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. در جدول ۲ انرژی اوربیتال‌های هومو، لومو و فاصله آنها از هم یعنی گاف هومو-لومو نشان داده شده‌اند. بعضی از ساختارهای مورد بررسی در این پژوهش مثل  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$ ،  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  و ... پیشتر توسط پژوهشگرانی همچون زدتیس و کارتونن مورد بررسی قرار گرفته‌اند که با نتایج به دست آمده در اینجا با دقت بالایی مطابقت دارند. لازم به ذکر است که وجود اختلاف جزئی به تفاوت توابع پایه مورد استفاده در محاسبات مربوط می‌شود [۲۹-۳۲]. بیشتر ساختارهایی که در جدول زیر آمده است برای اولین بار جهت بررسی تأثیرات هندسه مورد محاسبه قرار گرفته است.

جدول ۱. شکل فولران و شبه‌فولران‌های سیلیسیمی بهینه شده با محاسبات DFT از نمای بالا و جانبی.

فولران سیلیسیم	نمای جانبی	نمای بالا
$\text{Si}_{16}\text{H}_{16}$		
$\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$		
$\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$		

است [۲۱]. بنابراین از نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> (DFT)، برای محاسبات شبیه‌سازی‌های لازم، استفاده شده است. نظریه تابعی چگالی علاوه بر توانایی محاسبه مشخصات الکترونی و ساختاری، می‌تواند ویژگی‌های مغناطیسی، شیمیایی و ... نانوذرات را نیز محاسبه کند [۲۲-۲۳]. محاسبات شبیه‌سازی‌های لازم توسط نرم‌افزار گوسین<sup>۲</sup> نسخه<sup>۳</sup> (۹۸) تحت سیستم عامل لینوکس صورت گرفته است [۲۴]. و با استفاده از نرم‌افزار گوس و یو<sup>۳</sup> نسخه<sup>۳</sup> (۰۵) فایل‌های ورودی و خروجی به صورت گرافیکی تنظیم شده است. در این پژوهش برای انجام محاسبات DFT تابعی هیبریدی<sup>۴</sup> (B3LYP)<sup>۵</sup> انتخاب شده است که شامل سه تابعی همبستگی بک، و تابعی‌های همبستگی لی، یانگ و پار است. تابعی هیبریدی B3LYP به مطابقت بالای نتایج نظری با تجربی مشهور شده است زیرا چگالی پیش‌بینی شده ترازهای پر زیر انرژی فرمی توسط DFT به طور اغراق آمیزی پخش<sup>۶</sup> شده است، به همین دلیل انرژی این ترازها به سمت بالا افزایش یافته و گاف انرژی کاهش می‌یابد [۲۵]. این موضوع مهمترین دلیل برای خطای DFT در محاسبات گاف انرژی است. از طرف دیگر هارتری فوک بیش از اندازه اوربیتال‌های خالی ترازهای بالای رسانش را جایگزیده می‌کند و انرژی آنها را افزایش می‌دهد و بنابراین گاف انرژی که توسط آن پیش‌بینی می‌شود بزرگتر از واقعیت است. تابعی‌هایی هیبریدی مانند B3LYP شامل درصدی (۲۵٪) از جمله تبادلی فوک هستند و بنابراین از شانس حذف خطای پخش شدگی برخوردارند [۲۶، ۲۷]. محاسبات انجام شده برای ساختارهای مورد بررسی در مجموعه پایه<sup>۷</sup> 6-31+G(d,p) انجام گرفته است [۲۸].

<sup>5</sup> Becke, three-parameters, Lee-Yang-Parr

<sup>6</sup> Diffusion

<sup>7</sup> Basis set

<sup>1</sup>Density functional theory

<sup>2</sup>Gaussian 98

<sup>3</sup>GaussView 5

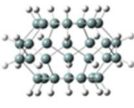
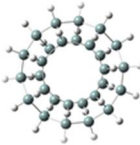
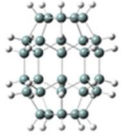
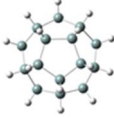
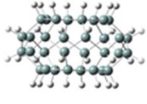
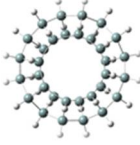
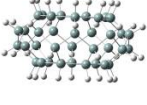

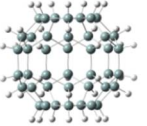
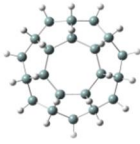
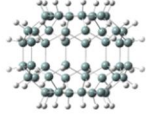
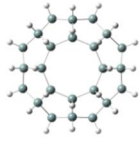
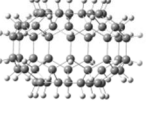
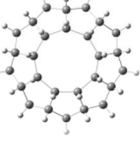
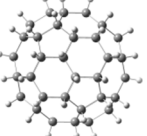

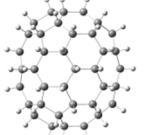
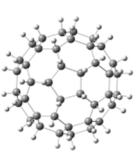
<sup>4</sup>Hybrid functional

جدول ۲. در جدول زیر سطوح انرژی مربوط به اوربیتال‌های هومو و لومو آمده‌است و منظور از (H-L) همان فاصله بین دو اوربیتال هومو و لومو (گاف هومو-لومو)، است که مقدار هر سه برحسب الکترون‌ولت (eV) نوشته شده‌اند.

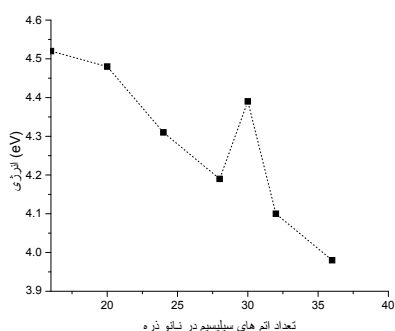
$Si_nH_n$	HOMO	LUMO	H-L
$Si_{16}H_{16}$	-۶,۶۹	-۲,۳۰	۴,۵۲
$Si_{20}H_{20}$	-۶,۳۹	-۲,۳۰	۴,۴۸
$Si_{24}H_{24}$	-۶,۷۰	-۲,۳۹	۴,۳۱
$Si_{28}H_{28}$	-۶,۵۶	-۲,۳۷	۴,۱۹
$Si_{30}H_{30}$	-۶,۸۷	-۲,۴۸	۴,۳۹
$Si_{32}H_{32}$	-۶,۳۹	-۲,۳۰	۴,۱۰
$Si_{36}H_{36}$	-۶,۹۰	-۲,۵۳	۳,۹۸
$Si_{42}H_{42}$	-۶,۸۱	-۲,۵۸	۴,۲۲
$Si_{48}H_{48}$	-۶,۷۰	-۲,۵۸	۴,۱۲
$Si_{54}H_{54}$	-۶,۶۰	-۲,۵۴	۴,۰۶
$Si_{60}H_{60}$	-۷,۰۵	-۲,۵۹	۴,۴۶
$Si_{70}H_{70}$	-۶,۹۶	-۲,۵۸	۴,۳۸

### تحلیل نتایج

همان‌طور که در مقدمه مطرح شد بر اساس پیش‌بینی نظریه تابعی چگالی، آهنگ تغییر گاف انرژی نسبت به اندازه نانوذرات سیلیسیم می‌لایم است. نتایج محاسبات ما نیز همچنان که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با این موضوع همخوانی دارد. به‌طوری‌که با وجود اینکه تعداد اتم‌های بزرگترین نانوذره ( $Si_{70}H_{70}$ ) نسبت به کوچکترین نانوذره ( $Si_{16}H_{16}$ ) بیشتر از چهار برابر است ولی کاهش گاف کمتر از نیم الکترون ولت است. در فولران و شبه‌فولران‌های فوق طول پیوندهای کووالانسی بین دو اتم سیلیسیم حدوداً ۲,۴ آنگستروم، و طول پیوندهای بین دو اتم سیلیسیم و هیدروژن حدود ۱,۵ آنگستروم است. قطر این مولکول‌ها از ۸ تا ۱۷ آنگستروم تغییر می‌کند. مسأله جالبی که در داده‌های جدول مشاهده می‌شود برابری گاف هومو-لومو دو نانوذره  $Si_{20}H_{20}$  با  $Si_{60}H_{60}$ ، و  $Si_{30}H_{30}$  با  $Si_{70}H_{70}$  است. در ادامه نمودار تغییرات گاف هومو-لومو و

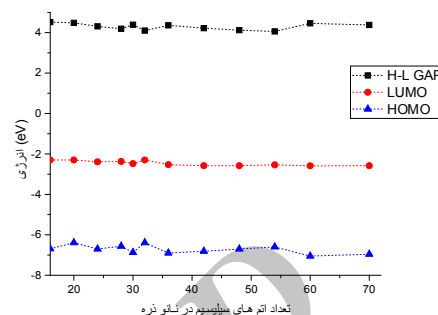
$Si_{28}H_{28}$		
$Si_{30}H_{30}$		
فولران سیلیسیم	نمای جانبی	نمای بالا
$Si_{32}H_{32}$		
$Si_{36}H_{36}$		
$Si_{42}H_{42}$		
$Si_{48}H_{48}$		
$Si_{54}H_{54}$		
$Si_{60}H_{60}$		
$Si_{70}H_{70}$		

که این قسمت میانی از پنج شش‌گوش به هم پیوسته تشکیل شده است. فرض اولی که به نظر می‌رسد این است که شش‌گوش‌ها باعث این افزایش جزئی گاف در  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  هستند. در دو جدول ۳ و ۴ تصاویر هفت نانوذره اول برای مقایسه بهتر ساختار  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  با شش نانوذره دیگر آمده است.



شکل ۲. بی‌نظمی جزئی در سیر نزولی داده‌ها در اطراف نانوذره  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$ .

تغییرات سطح اوربیتال‌های هومو و لومو با تعداد اتم‌های نانوذره (اندازه نانوذره) در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱. نمودار تغییرات گاف هومو-لومو و سطح انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو با تعداد اتم‌های نانوذره.

همان‌طور که در نمودار شکل ۱ مشاهده می‌شود سطح انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو تقریباً هماهنگ با هم در حال تغییر هستند و این ظاهراً یکی از دلایل شیب ملایم تغییرات گاف هومو-لومو با اندازه نانوذرات است. حال اگر به نمودار تغییرات گاف به صورت جزئی نگاه کنیم به دو مسأله پی می‌بریم:

اول: کاهش جزئی گاف با افزایش تعداد اتم‌های نانوذره (افزایش ابعاد نانوذره)؛ و دوم: بی‌نظمی جزئی در روند نزولی گاف در اطراف نانوذره‌های  $\text{Si}_{42}\text{H}_{42}$ ،  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  و  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$ . مسأله اول با توجه به مبحث محدودیت کوآنتومی قابل توجه است که محدود شدن ذره به جعبه‌ای با ابعاد کوچکتر انرژی جنبشی ذره را افزایش داده و فاصله بین ترازها را بزرگتر می‌کند [۳۳].

مسأله دوم را نیز با مقایسه ساختار نانوذرات همراه با در نظر داشتن تغییرات گاف می‌توان توجیه کرد که در ادامه به این مسأله پرداخته شده است: با توجه به نمودار شکل ۲ اولین نانوذره‌ای که از روند نزولی تبعیت نمی‌کند  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  است با مقایسه ساختار نانوذرات، مشخص می‌شود که  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  با شش نانوذره اول یک تفاوت ساختاری دارد. این نانوذره در ساختار خود برخلاف شش نانوذره اول دیگر، یک قسمت میانی دارد

جدول ۳. تصاویر شش فولران سیلیسیمی.

نماد	نمای بالایی	نمای بالا	نماد	نمای بالایی	نمای بالا
۱ $\text{Si}_{16}\text{H}_{16}$			۴ $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$		
۲ $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$			۵ $\text{Si}_{32}\text{H}_{32}$		
۳ $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$			۶ $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$		

جدول ۴. تصاویر ساختار  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$ .

نماد	نمای بالایی	نمای بالا
$\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$		

جدول ۵. تصاویری از ایزومرهای  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$  و  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$ .

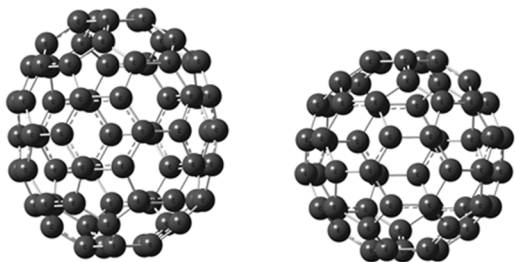
فولران سیلیسیم	نمای بالایی	نمای بالا
$\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$		
$\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$		

پس از محاسبه و شبیه‌سازی مشاهده می‌شود که، گاف دو ایزومر  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$  و  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  نسبت به ساختار اولیه افزایش پیدا کرده است. نتایج این محاسبات در جدول ۶ آمده است:

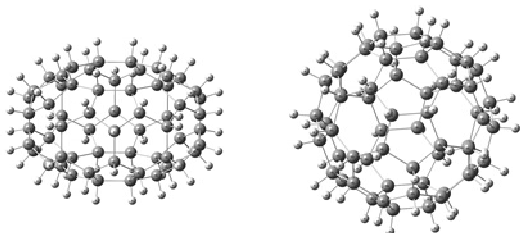
برای بررسی درستی فرض تأثیر شش‌گوش‌ها بر افزایش گاف همولوومو، هندسهٔ بهینهٔ ایزومرهایی که در ساختارشان شش‌گوش‌های متعدد می‌توانند داشته‌باشند به‌دست آمد. با مقایسهٔ گاف ایزومرهای یک ساختار می‌توان به‌درستی فرض نمایان گفته شده پی‌برد. از بین شش نانوذرهٔ اول، برای دو نانوذره  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$  و  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  می‌توان ساختاری شبیه به ساختار  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  به‌دست آورد. پس از محاسبهٔ ایزومر برای این دو نانوذره، با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود که در قسمت میانی ایزومر  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$  چهار شش‌گوش پیوسته، و در قسمت میانی ایزومر  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  شش شش‌گوش به‌هم پیوسته وجود دارد.

جدول ۶. جدول مشخصات ایزومرهای  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  و  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$ .

فولران‌های سیلیسیمی	HOMO	LUMO	H-L
$\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$	-۶,۷۴	-۲,۲۲	۴,۵۲
$\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$	-۶,۹۰	-۲,۵۳	۴,۳۶

شکل ۴. به ترتیب از راست به چپ ساختار  $\text{C}_{60}$  و  $\text{C}_{70}$ .

برای اطمینان بیشتر از فرض تأثیر شش‌گوش‌ها، این مرتبه ساختار ایزومری طراحی می‌شود که به جای اضافه نمودن شش‌گوش به ساختار، تعداد جفت شش‌گوش به هم پیوسته کاهش می‌یابد به این صورت که ساختار ایزومری از  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  مورد محاسبه قرار می‌گیرد که نسبت به ساختار اول خود، شش‌گوش‌های کمتری دارد. این دفعه با فرض تأثیر جفت شش‌گوش‌ها، باید انتظار برود که گاف ایزومر  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  نسبت به گاف ساختار اولیه کاهش پیدا کند. در ساختار جدید بهینه شده یعنی ایزومر  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  برخلاف ساختار اولیه که از ۲۰ شش‌گوش به هم پیوسته تشکیل می‌شود فقط ۱۰ شش‌گوشه به هم پیوسته وجود دارد (شکل ۵).

شکل ۵. به ترتیب از راست به چپ ساختار  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  و ایزومر  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$ .

پس از محاسبات مشاهده می‌شود که در اثر تغییر ساختار، گاف هومو-لوموی ایزومر  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  نسبت به ساختار اولیه از ۴/۶۶ به ۳/۶۵ الکترون ولت کاهش پیدا می‌کند. نتایج این محاسبات در جدول ۷ آمده است:

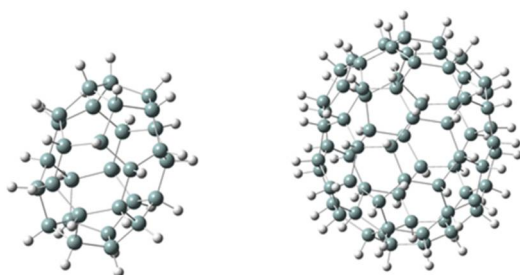
با توجه به داده‌های جدول ۲ و ۶ ملاحظه می‌شود که در اثر تغییر ساختار  $\text{Si}_{24}\text{H}_{24}$  (با کیفیت گفته شده)، گاف هومو-لوموی آن از ۴/۳۱ به ۴/۵۲ افزایش پیدا می‌کند و برای فولران سیلیسیمی  $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$  افزایش گاف در اثر تغییر ساختار از ۳/۹۸ به ۴/۳۶ است.

با مراجعه دوباره به تصاویر و نمودار گاف هومو-لومو دوازده نانو ذره یاد شده، مشاهده می‌شود که دو جهش دیگر در نمودار وجود دارند که هر دو جهش نیز با فرض تأثیر ساختارهای شش‌گوش به هم پیوسته در گاف قابل توجه است. به این صورت که برای جهشی که بعد از گاف نانوذره  $\text{Si}_{42}\text{H}_{42}$  صورت می‌گیرد هر سه نانوذره  $\text{Si}_{42}\text{H}_{42}$ ،  $\text{Si}_{48}\text{H}_{48}$  و  $\text{Si}_{54}\text{H}_{54}$  همگی مثل نانوذره  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  (و برخلاف شش نانوذره اول)، دارای قسمت میانی حاوی شش‌گوش‌های به هم پیوسته هستند. و برای جهش بعدی این نکته را می‌توان بیان کرد که ساختار هندسی دو نانوذره پایانی همان ساختار هندسی دو فولران معروف کربنی یعنی  $\text{C}_{60}$  و برادر بزرگتر آن  $\text{C}_{70}$  است شکل ۴. که در ساختار  $\text{C}_{60}$  و  $\text{C}_{70}$  به ترتیب ۲۰ و ۲۵ شش‌گوشه به هم پیوسته وجود دارد در حالی که در ساختار نانوذره‌های قبلی، یعنی  $\text{Si}_{42}\text{H}_{42}$ ،  $\text{Si}_{48}\text{H}_{48}$  و  $\text{Si}_{54}\text{H}_{54}$  (به ترتیب) فقط ۷، ۸ و ۹ شش‌گوشه به هم پیوسته وجود دارد پس با این توضیحات مشخص می‌شود که علت بی‌نظمی سوم در نمودار، جهش تعداد شش‌گوش‌ها در روند نانوذرات از ۹ به ۲۰ است.

جدول ۷. جدول مشخصات ایزومر  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$ .

فولران‌های سیلیسیم	HOMO	LUMO	H-L
$\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$	-۶,۱۲	-۲,۴۷	۳,۶۵

بیست و پنج شش گوش دارد که از شش گوش‌های  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  بیست عدد بیشتر است و این افزایش یک الکترون ولتی گاف انرژی  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  نسبت به گاف انرژی  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  را باعث می‌شود. در نتیجه برآیند این دو عامل یکسانی گاف هومو-لومو برای دو نانوذره  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  و  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  خواهد بود [۳۴].



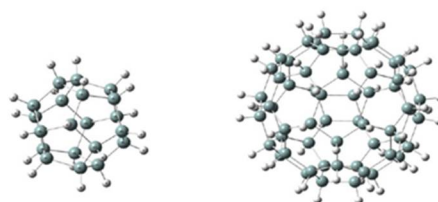
شکل ۷. نزدیک بودن گاف دو نانوذره  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  و  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  با توجه به محاسبات نظریه تابعی چگالی.

با توجه به ویژگی‌هایی همچون پایداری نسبی گاف در اثر تغییر اندازه ذرات و حساسیت بالای سطح به گروه‌های عاملی مناسب، از نانوذرات سیلیسیم می‌توان موادی با گاف انرژی مورد نظر برای ابزارها و حسگرهای نوری تهیه نمود و همچنین به‌علت سازگاری سیلیسیم با بافت‌های زیستی می‌توان از این نانوذرات در مصارف پزشکی نیز استفاده کرد [۳۵]. در سال ۲۰۱۵ واگنر و همکاران خبر سنتز اولین ترکیبات سیلیکون فولرانی را گزارش کردند که فولران سنتز شده ساختار پایه دودکاهدرن با ۲۰ اتم سیلیکون را دارد که با یون‌های کلرید آلیایده شده است [۳۶].

### بحث و نتیجه‌گیری

همان‌طوری که مطرح شد در این تحقیق برخی از ویژگی‌های نوری فولران و شبه‌فولران‌های سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج به‌دست آمده در این کوشش را می‌توان در دو جمله خلاصه کرد:

نتایج شبیه‌سازی‌های بالا به‌طور ضمنی این مسأله را نشان می‌دهد که افزایش هر چهار اتم سیلیسیم در فولران‌های سیلیسیم، باعث کاهش گاف هومو-لومو به اندازه حدوداً ۰,۱ الکترون‌ولت است و از طرف دیگر هر جفت شش گوش به‌هم پیوسته در ساختار، موجب افزایش حدوداً ۰,۱ الکترون ولتی گاف می‌شود. با این نتیجه می‌توان دلیل نزدیک بودن اندازه گاف دو نانوذره  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  و  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  را بیان کرد. اندازه بزرگ نانوذره  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  عاملی برای کاهش اندازه گاف است و این نانو ذره چهل اتم سیلیسیم، بیشتر از نانوذره  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  دارد پس می‌توان گفت که باید اندازه گاف  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  حدود ۱ الکترون ولت از گاف  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  کمتر باشد ولی از طرفی  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  در ساختار خود بیست شش گوش به‌هم پیوسته دارد که این شش گوش‌ها باعث افزایش حدود ۱ الکترون ولتی گاف  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  می‌شود (شکل ۶).



شکل ۶. نزدیک بودن گاف دو نانوذره  $\text{Si}_{60}\text{H}_{60}$  و  $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$  با توجه به محاسبات نظریه تابعی چگالی.

با این استدلال باید برای دو نانوذره  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  و  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  نیز، گاف یکسانی انتظار می‌رود زیرا  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  چهل اتم سیلیسیم بیشتر از نانوذره  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  دارد پس کاهش یک الکترون ولتی گاف  $\text{Si}_{70}\text{H}_{70}$  نسبت به گاف  $\text{Si}_{30}\text{H}_{30}$  باید انتظار برود ولی از طرفی در ساختار خود



[6] Y. Kanemitsu, Light emission from porous silicon and related materials, *Physics Reports* **263** (1995) 1–91.

[7] J.G.C. Veinot, Synthesis surface functionalization and properties of freestanding silicon nanocrystals, *Chemical Communications* **40** (2006) 4160–4168.

[8] M.H. Nayfeh, L. Mitas, Silicon Nanoparticles: New Photonic and Electronic Material at the Transition Between Solid and Molecule. In ed. V.Kumar, *Nanosilicon*, pp. 3–78. Elsevier, Amsterdam, (2007).

[9] H. Wong, V. Filip, C.K. Wong, P.S. Chung, Silicon integrated photonics begins to revolutionize, *Microelectronics Reliability* **47** (2007) 1–10.

[10] C. Marschner, J. Baumgartner, A. Wallner, Structurally and conformationally defined small methyl polysilanes, *Dalton Trans* **48** (2006) 5667–5674.

[11] H. Suzuki, S. Hoshino, K. Furukawa, K. Ebata, C.H. Yuan, I. Bleyl, Polysilane light-emitting diodes, *Polymers advanced technologies* **11** (2000) 460–467.

[12] F. Schauer, I. Kuritka, N. Dokoupil, P. Horv'ath, Nanostructural effects in plasmatically prepared polysilylenes, *Physica E* **14** (2002) 272–276.

[13] B. Delley, E.F. Steigmeier, Size dependence of band gaps in silicon nanostructures, *Applied Physics Letters* **67** (1995) 2370–2372.

[14] F. Marsusi, M. Qasemnazhand, Sila-fulleranes: promising chemically active fullerene analogs, *Nanotechnology* **27** (2016): 275704–275704.

[15] M. Ohara, K. Koyasu, A. Nakajima, K. Kaya, Geometric and electronic structures of metal (M)-doped silicon clusters (M=Ti, Hf, Mo and W), *Chemical Physics Letters* **371** (2003) 490–497.

[16] V. Kumar, Y. Kawazoe, Hydrogenated Silicon Fullerenes: Effects of H on the Stability of Metal-Encapsulated Silicon Clusters, *Physical Review Letters* **90** (2003) 055502.

[17] V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal-Encapsulated Fullerenelike and Cubic Caged

(۱) نانوقفس‌های سیلیسیمی که اندازه آنها حدود ۱ تا ۲ نانومتر هستند، گاف هومو-لوموی آنها نسبت به تغییر اندازه حساسیت کمی نشان می‌دهد.

(۲) وجود شش گوش‌های بهم پیوسته در ساختار نانوقفس‌های سیلیسیمی، باعث افزایش اندازه گاف هومو-لومو می‌شود.

## سپاس‌گزاری

در پایان بر خود لازم می‌دانیم که از آزمایشگاه نانوفناوری و سطح دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک دانشگاه امیرکبیر و استاد بزرگوار آقای دکتر آفریده به‌خاطر فراهم آوردن شرایط تحقیقات، و مرکز تحقیقات پردازش‌های فوق سریع دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مهندس شجاعی و آقای احمد محمدی برای فرصت استفاده از ابررایانه دانشگاه امیرکبیر، و دکتر قائمی هیأت علمی دانشگاه علم و صنعت، به‌خاطر راهنمایی‌های ارزشمندشان، تشکر نماییم.

## مرجع‌ها

- [1] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer, (2005).
- [2] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, Optical properties of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon, *Journal of Physics C*. **17** (1984) 6535–6552.
- [3] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters* **57** (1990) 1046–1048.
- [4] L.T. Canham, *Properties of Porous Silicon*, Institution of Engineering and Technology, (1997).
- [5] G. Belomoin, J. Terrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, L. Wagner, L. Mitas, M.H. Nayfeh, Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles, *Applied Physics Letters* **80** (2002) 841–843.

[26] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 11623-11627.

[27] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B* **37** (1988) 785.

[28] R.H.W.J. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* **54** (1971) 724-728.

[29] A.J. Karttunen, M. Linnolahti, T. Pakkanen, A, Icosahedral polysilane nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 2545-2547.

[30] A.D. Zdetsis, Stabilization of large silicon fullerenes and related nanostructures through puckering and poly (oligo) merization, *Physical Review B* **80** (2009) 195417.

[31] J. Li, H. Bai, N. Yuan, Y. Wu, Y. Ma, P. Xue, Y. Ji, Density functional theory studies of Si<sub>36</sub>H<sub>36</sub> and C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> nanocages, *International Journal of Quantum Chemistry* **114** (2014) 725-730.

[32] S. Niaz, A.D. Zdetsis, Comprehensive ab initio study of electronic, optical, and cohesive properties of silicon quantum dots of various morphologies and sizes up to infinity, *The Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 11288-11298.

[33] D.J. Norris, M.G. Bawendi, Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots, *Physical Review B* **53** (1995) 16338.

[۳۴] م. قاسم نژند، ف. مرصوصی، بررسی نظری خواص ایتوالکترونی نانو ذرات سیلیسیومی با استفاده از نظریه تابعی چگالی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، (۱۳۹۳).

Clusters of Silicon, *Physical Review Letters* **87** (2001) 045503.

[18] V. Kumar, Y. Kawazoe, Magic behavior of Si<sub>15</sub>M and Si<sub>16</sub>M (M=Cr, Mo, and W) clusters, *Physical Review B* **65** (2002) 073404.

[19] V. Kumar, C. Majumder, Y. Kawazoe, M<sub>2</sub>Si<sub>16</sub>, M=Ti, Zr, Hf:  $\pi$  conjugation, ionization potentials and electron affinities, *Chemical Physics Letters* **363** (2002) 319-322.

[20] V. Kumar, Y. Kawazoe, Metal-encapsulated icosahedral superatoms of germanium and tin with large gaps: Zn<sub>2</sub>Ge<sub>12</sub> and Cd<sub>2</sub>Sn<sub>12</sub>, *Applied physics letters* **80** (2002) 859-861.

[۲۱] م. غربی، م. مطلبی‌پور، مبانی و کاربردهای شیمی محاسباتی، (همراه با آموزش نرم‌افزارهای: Gaussian, GaussView, HyperChem & AIM)، اندیشه‌سرا، تهران، ۱۳۹۱.

[۲۲] م. محمدی، ل. علی چراغی، ب. خوشنویسان، بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و اعداد جادویی خوشه‌های آهن بسیار کوچک: (Fe)<sub>n</sub> (n≤9) محاسبات نظریه تابعی چگالی اسپین-قطبیده، مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای، **۶**، (۱۳۹۵)، ۶۵-۷۲.

[۲۳] ر. حبیب پور قراچه، ر. وزیر، مطالعه محاسباتی و نظری خواص الکترونی، اسپکتروسکوپی و شیمیایی نانوخوشه‌های (ZnO)<sub>n</sub> (n≤4)، مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای، **۶**، (۱۳۹۵)، ۱۱-۲۰.

[24] G.A. Petersson, D.K. Malick, W.G. Wilson, J.W. Ochterski, J.A. Montgomery Jr, M.J. Frisch, Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, *The Journal of chemical physics* **109** (1998) 10570-10579.

[25] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W. Yang, Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction, *Physical review letters* **100** (2008) 146401.

[35] J. Romero, M. Llansola-Portoles, M. Laura, D. Arciprete, H.B Rodriguez, A.L. Moore, M.C. Gonzalez, Photoluminescent 1–2 nm Sized Silicon Nanoparticles: A Surface-Dependent System, *Chemistry of Materials* **25** (2013) 3488–3498.

[36] J. Tillmann, J.H. Wender, U. Bahr, M. Bolte, H.W. Lerner, M.C. Holthausen, M. Wagner, One- Step Synthesis of a [20] Silafullerane with an Endohedral Chloride Ion, *Angewandte Chemie* **127** (2015) 5519-5523.

Archive of SID

## Theoretical study of opto-electronic properties of silafulleranes using density functional theory

Mohammad Qasemnazhand, Farah Marsusi\*

Energy Engineering and Physics department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: 30.09.2016    Final revised: 04.08.2017    Accepted: 20.09.2017

### Abstract

In the following study the typical optical properties of silicon nanoparticles, known as Hydrogenated sila-Fullerene Clusters, have been evaluated using computer simulation. The density functional theory has been selected as theoretical technique, which has been shown in recent decade as a reliable quantum many body approximation in prediction of optical and electronic properties of materials. All calculations have been done using Gaussian software, under Linux operating system. Also, GaussView software has been applied as the graphical interface in our calculations. The Results show that there is a little change in the optical gaps versus the size of particles. It is found that the optical gaps of those isomers with jointed-hexagonal rings are a little larger than their corresponding counter parts.

**Keywords:** Nanocage, Silafullerane, Homo-Lumo gap, Density Functional Theory, Gaussian

---

\* Corresponding Author: marsusi@aut.ac.ir \*