

A Theoretical Study of the Structural, Electrical and Optical Properties of $\text{Be}_n@C_{20}$ ($n = 1-6$) Nanoclusters

Zohreh khajehali, Hamidreza Shamlouei*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, KhorramAbad, Iran

Received: 27.04.2018 Final revised: 05.08.2019 Accepted: 28.11.2019

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14909](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14909)

Abstract

In this study, the structural, electrical and optical properties of fullerene C_{20} with different numbers of Be atoms attached on its surface are investigated. The results showed that the stability of nano-clusters increased by adding the number of Be atoms. By increasing the number of Be atoms around C_{20} , the HOMO-LUMO gap was generally decreased, but the highest decrease was observed in E_g in the $\text{Be}_4@C_{20}$ -trans and $\text{Be}_6@C_{20}$ structures which were 0.69 and 0.49, respectively. Also, properties such as ionization potential (I), electron affinity (A), chemical potential (μ), total hardness (η), total softness (γ), electrophilicity (ω), and electronegativity (χ) were calculated as electrical properties. The polarizability (α) and the first hyperpolarizability (β_0), which are related to linear and nonlinear optical properties (NLO), were calculated. A significant increase in the first hyperpolarizability ($\beta_0 > 1000000$) was observed by doping 6 atoms of Be on the C_{20} surface. The results of this study may be used to design and construct nano-materials with adjustable electrical properties.

Keywords: HOMO-LUMO gap, $\text{Be}_n@C_{20}$ ($n = 1-6$) nanoclusters, NLO properties, First hyperpolarizability

* Corresponding Author: shamlouei.ha@lu.ac.ir



مطالعه نظری خواص ساختاری، الکتریکی و نوری نانوخوشه‌های

 $\text{Be}_n@C_{20}$ ($n=1-6$)

زهرة خواجه علی، حمیدرضا شاملویی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

دریافت: 1397/02/07 ویرایش نهائی: 1398/05/14 پذیرش: 1398/08/06

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14909](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14909)

چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری، الکتریکی و نوری فولرن C_{20} همراه تعداد متفاوت از اتم‌های بریلیم (Be) متصل بر روی سطح آن بررسی شده است. نتایج نشان داد که پایداری نانوخوشه‌ها با اضافه کردن تعداد اتم‌های بریلیم افزایش یافت و با افزایش تعداد اتم بریلیم در اطراف C_{20} ، گاف HOMO-LUMO عموماً کاهش یافت ولی بیشترین کاهش در گاف انرژی (E_g) در دو ساختار $\text{Be}_6@C_{20}$ و $\text{Be}_4@C_{20}$ -trans با گاف انرژی 0/69 و 0/49 دیده شد. همچنین خواصی مانند پتانسیل یونیزاسیون (I)، وابستگی الکترون (A)، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی کل (η)، نرمی کل (γ)، الکترون دوستی (ω) و الکترون‌گاتیویته (χ) به‌عنوان خواص الکتریکی محاسبه شد. قطبش‌پذیری (α) و اولین فراقطبش‌پذیری (β_0) که به ترتیب به خواص نوری خطی و غیرخطی² (NLO) مربوط می‌شوند، محاسبه شد. مقدار اولین فراقطبش‌پذیری در نتیجه جذب 6 اتم بریلیم روی سطح C_{20} دیده افزایش قابل توجهی بزرگتر از ($\beta_0 > 1000000$) را نشان می‌دهد. نتایج این مطالعه ممکن است برای طراحی و ساخت نانو مواد با خواص الکتریکی قابل تنظیم، مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌گان: گاف HOMO-LUMO، نانوخوشه‌های $\text{Be}_n@C_{20}$ ($n=1-6$)، خواص نوری غیرخطی (NLO)، اولین فراقطبش‌پذیری (β_0)

مقدمه

عضو از خانواده فولرن‌ها است [1]. تصور می‌شود که کوچکترین فولرن C_{20} با الکترون‌خواهی بالا، یک ماده جدید نانوالکترونیک است. ساختار آن ساده و بسیار متقارن و شامل 12 حلقه 5 عضوی است [2]. با توجه به استفاده گسترده‌ای که مواد دارای خواص نوری غیرخطی (NLO) در ذخیره‌سازی اطلاعات، ارتباطات نوری، وسایل کلیدزنی نوری و طراحی موادی با کارایی بالا دارند، این بخش یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی شیمی فیزیکی است [18-3]. از آنجا که الکترون‌های اضافی نقش مهمی در افزایش اولین

علم و فناوری نانو، از زمینه‌های نوین علوم و مهندسی است که به سرعت در حال پیشرفت است. اندازه‌گیری خواص جدید و بهبود یافته نانو مواد به ارتباط نزدیک بین رشته‌های مختلف از علوم فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و مهندسی نیاز دارد. فولرن‌ها از گسترده‌ترین و پرکاربردترین نانو ساختارها می‌باشند. این ساختارهای کربنی به شکل کره توخالی، بیضی، لوله‌ای و بسیاری از اشکال دیگر می‌باشند. مولکول C_{20} با ساختار قفسی، کوچکترین و واقعاً منحصر به فردترین

*نویسنده مسئول: shamlouei.ha@lu.ac.ir¹First hyperpolarizability²Non-Linear Optical property

فوک، CI، MCSCF، MP، CC، تابعی چگالی و همچنین چندین روش نیم تجربی و روش مکانیک مولکولی است. برای بسط تابع موج از توابع پایه گوسی استفاده نموده که دارای نوع لایه ظرفیت شکافته شده¹ $6-31+G(d)$ می باشند. به علت اینکه ساختار واقعی این ترکیبات در دسترس نیست ابتدا یک ساختار حدس اولیه به نرم افزار داده می شود که با استفاده از روش های محاسباتی B_3LYP [30,31] بهینه سازی گردید که در آن تابع موج مورد استفاده از نوع اسپین-مدارهای کوهن-شم می باشد. محاسبات بسامد هم در سطح محاسباتی مشابه با بهینه سازی ساختار انجام شد تا پایداری سامانه و عدم وجود بسامد موهومی تأیید گردد. محاسبات چگالی حالت ها (DOS) با برنامه gaussSum.3.3.9 انجام شد [33]. قطبش پذیری (α) و اولین فراقطبش پذیری (β_0) که به ترتیب به خواص نوری خطی و غیرخطی (NLO) مربوط می شوند در سطوح محاسباتی

CAM-B3LYP/6-31+G(d),
PBE/6-31+G(d), CAM-B3LYP/6-311G(d,p)
و 31+G(d)

PBE/6-311G(d,p) محاسبه گیری شد. مقدار انرژی یک سامانه در میدان همگن ضعیف را می توان به صورت زیر تعریف نمود.

$$E = E^0 - \mu_{\alpha} F_{\alpha} - 1/2 \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha} F_{\beta} - 1/6 \beta_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha} F_{\beta} F_{\gamma} \quad 1$$

که در آن E^0 مقدار انرژی مولکول در غیاب میدان، F_{α} اندازه میدان الکتریکی در جهت α می باشد مقادیر μ_{α}

فراقطبش پذیری (β_0) دارند لذا گونه هایی که حاوی الکترون های اضافی هستند، می توانند خواص نوری غیرخطی NLO نشان دهند [19-28]. در اکثر تحقیقات انجام شده از اتم فلزات قلیایی به عنوان بهبود دهنده خواص نوری استفاده شده است [22-25]. در تحقیق قبلی اتم لیتیم روی سطح نانوقفس C_{20} افزوده شده و تأثیر آن بر روی خواص ساختاری، الکتریکی و نوری آن مطالعه شد که نتایج آن قبلاً منتشر شده است [29]. در این تحقیق با توجه به مشابهت الکترون دهنده گی اتم های فلزات قلیایی خاکی با اتم های فلزات قلیایی، سعی شد تأثیر این گروه از فلزات بر روی خواص C_{20} بررسی شود که فلز برلیوم به عنوان نماینده این گروه انتخاب گردید.

محاسبات

با نرم افزار تخصصی Gaussian 09 [32] برای بهینه سازی ساختارها استفاده شدند. گوسین یک نرم افزار پر استفاده حرفه ای است که قادر به پیشگویی انواع خواص مولکول ها و واکنش ها مانند رسم ساختار بهینه مولکول ها، انرژی های پیوندی و واکنش، سازوکار واکنش، انرژی ساختارهای حالت های گذار، طیف IR و NMR، اربیتال های مولکولی، بارهای اتمی و گشتاور چند قطبی، الکترون خواهی و پتانسیل یونیزاسیون، قابلیت قطبش، پتانسیل های الکتروستاتیک و چگالی الکترون، بسامدهای ارتعاشی و خواص ترموشیمیایی می باشد. با استفاده از نرم افزار گوسین در کنار نتایج تجربی و یا به تنهایی، می توان وضعیت مولکول و واکنش ها و سازوکار آن را شبیه سازی کرد. این نرم افزار شامل تمام روش های آغازین رایج، از قبیل هارتری-

¹ Split-Valance

$$\beta^o = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

5

$\alpha_{\alpha\beta}$ و $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ به ترتیب گشتاور دوقطبی، قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری مرتبه اول را نشان می‌دهد [35، 36] که به صورت زیر با هم رابطه دارند [36].

که در آن

$$\beta_{ii} = 3/5(\beta_{iii} + \beta_{jjj} + \beta_{kkk}) \quad i, j, k = x, y, z \quad 6$$

می‌باشد [34، 35].

$$\alpha_i = \frac{\partial \mu}{\partial E_i} \quad 2$$

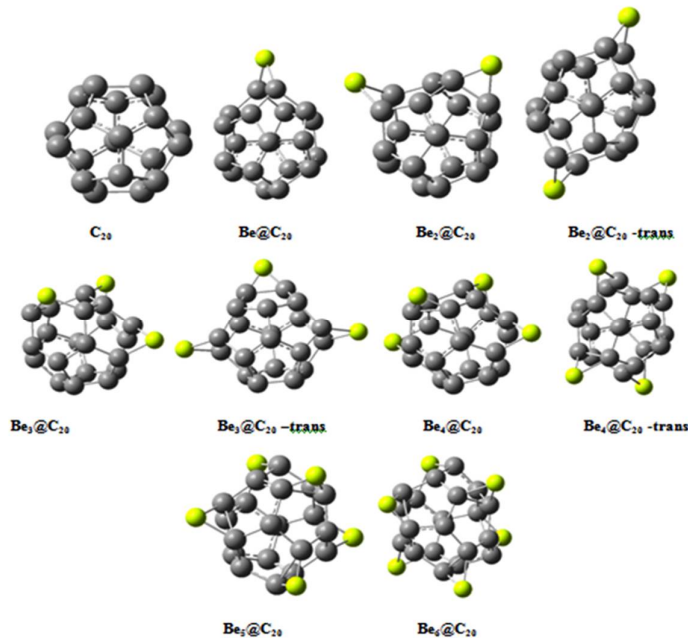
$$\beta_{ii} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial E_i} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial E_i^2} \quad 3$$

که به وضوح α رفتار خطی گشتاور دوقطبی نسبت به میدان را بیان می‌کند و β رفتار غیر خطی یا مرتبه دوم آن را نسبت به میدان نشان می‌دهد. مقادیر قطبش پذیری و فوق قطبش پذیری متوسط را می‌توان با استفاده از روابط 4 و 5 محاسبه نمود.

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 4$$

نتایج

در ابتدا ساختارهای فولرن C_{20} و خوشه‌های آن با تعداد متفاوتی از اتم‌های بریلیم بهینه‌سازی شدند. که ساختارهای خوشه‌های بهینه شده در شکل 1 نمایش داده شده است.



شکل 1. ساختارهای بهینه شده C_{20} و نانوخوشه‌های $Be_n@C_{20}$ ($n=1-6$)

در جدول 1، انرژی‌های پیوندی و تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد و آنتروپی برای همه ساختارهای مورد مطالعه، گزارش شده است.

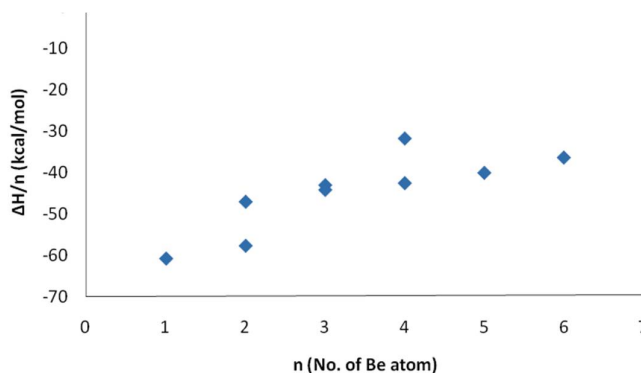
پس از بهینه‌سازی و محاسبات بسامد، انرژی پیوندی (E_{int}) ساختارها با کمک فرمول 7 محاسبه شد [37].

$$E_{int} = E_{Be_n@C_{20}} - [E_{C_{20}} + nE_{Be}] \quad 7$$

جدول 1. انرژی پیوندی، تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد و آنتروپی تمام نانوخوشه‌های $\text{Be}_n@C_{20}$ ($n=1-6$).

| ساختار | E_{int} (kcal/mol) | BSSE (kcal/mol) | ΔH (kcal/mol) | ΔG (kcal/mol) | ΔS (kcal/mol) |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{Be}@C_{20}$ | -61,8669 | 0,9205 | -60,7304 | -50,8478 | -0,0331 |
| $\text{Be}_2@C_{20}$ | -95,2008 | 1,7116 | -94,0404 | -75,6571 | -0,0616 |
| $\text{Be}_2@C_{20}\text{-trans}$ | -117,0654 | 1,8782 | -115,2873 | -96,2482 | -0,0638 |
| $\text{Be}_3@C_{20}$ | -130,1014 | 2,8592 | -129,0410 | -102,3383 | -0,0895 |
| $\text{Be}_3@C_{20}\text{-trans}$ | -132,9222 | 2,6602 | -132,4522 | -104,8546 | -0,0925 |
| $\text{Be}_4@C_{20}$ | -171,1601 | 3,8784 | -170,0814 | -134,5541 | -0,1191 |
| $\text{Be}_4@C_{20}\text{-trans}$ | -126,8459 | 3,7214 | -126,9797 | -91,2207 | -0,1199 |
| $\text{Be}_5@C_{20}$ | -201,2511 | 4,8710 | -200,2050 | -156,4536 | -0,1467 |
| $\text{Be}_6@C_{20}$ | -219,5251 | 5,4583 | -218,0652 | -165,8669 | -0,1751 |

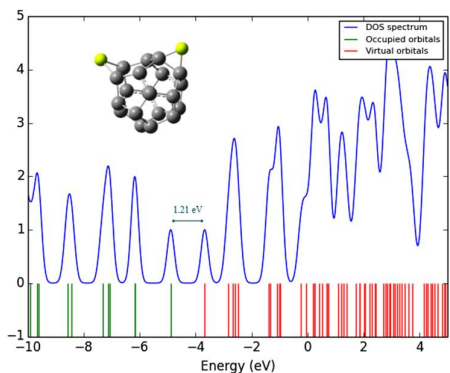
داده‌های جدول 1 نشان می‌دهد که با افزایش تعداد اتم‌های بریلیموم، مقدار انرژی اتصال، آنتالپی و انرژی آزاد تشکیل $\text{Be}_n@C_{20}$ افزایش می‌یابد. تغییرات آنتالپی به‌ازای هر اتم بریلیموم به‌شکل کسری از $\frac{\Delta H}{n}$ محاسبه شد که n به‌تعداد اتم بریلیموم جذب شده در سطح C_{20} مربوط می‌شود. در شکل 2، نمودار $\frac{\Delta H}{n}$ به‌صورت تابعی از تعداد اتم‌های بریلیموم جذب شده (n) بر روی سطح C_{20} ترسیم شده است.

شکل 2. نمودار تغییرات $\frac{\Delta H}{n}$ نسبت به تعداد اتم‌های بریلیموم جذب شده روی سطح C_{20} .

یک اتم بریلیموم بر روی نانوقفس قرار دارد و هنگامی که تعداد اتم‌های بریلیموم جذب شده بر روی آن افزایش می‌یابد، انرژی آزاد شده به‌ازای افزایش هر اتم بریلیموم

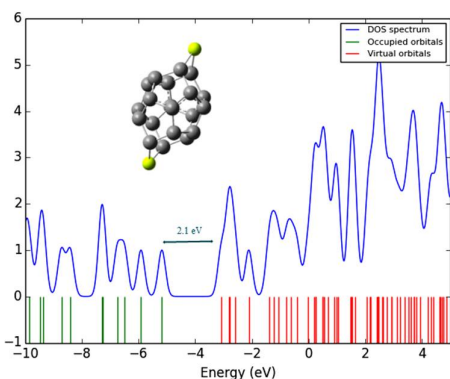
همان‌طور که در جدول 1 دیده می‌شود، اضافه کردن اتم‌های بریلیموم به‌سطح C_{20} بسیار گرمازا است. این مورد مشابه رفتاری است که در تحقیق گذشته در مورد جذب اتم لیتیم گزارش شده است [29]. در این تحقیق نشان داده شد که جذب یک لیتیم بر روی C_{20} حدود 48/2 کیلوکالری بر مول گرما آزاد می‌کند که از گرمای آزاد شده در جذب بریلیموم بر روی نانوقفس بسیار کمتر است.

همان‌طور که در شکل 2 نشان داده شده است، بیشترین مقدار انرژی آزاد شده در اثر جذب اولین اتم بریلیموم بر روی C_{20} در مورد $\text{Be}@C_{20}$ رخ داده است که تنها



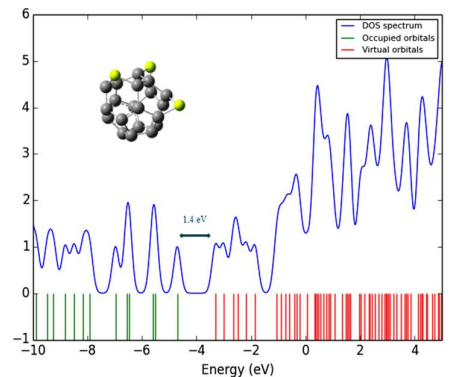
HOMO=s(29.6%)p(70.4%)

LUMO=s(29.2%)p(70.8%)



HOMO=s(35.2%)p(64.8%)

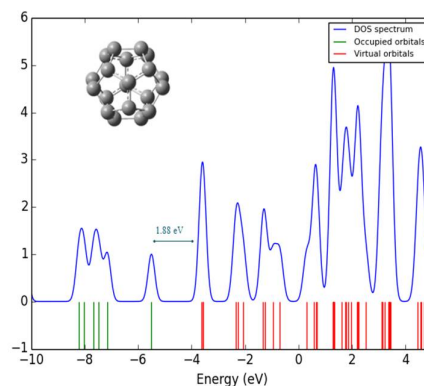
LUMO=s(1.6%)p(98.4%)



HOMO=s(30.1%)p(69.9%)

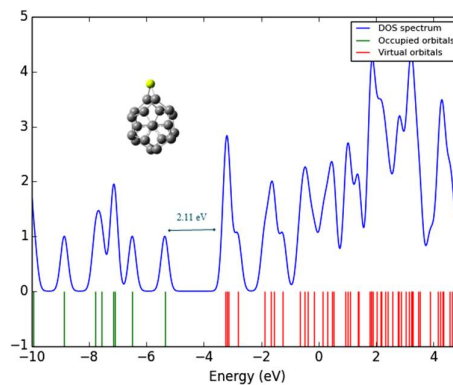
LUMO=s(2.1%)p(97.9%)

قدر مطلق آنتالپی واکنش) کاهش می‌یابد. هرچند منفی بودن مقدار آنتالپی برای جذب ششمین اتم بریلیم هنوز نشان دهنده گرمازا بودن واکنش می‌باشد. در شکل 3 نمودارهای چگالی حالت‌ها (DOS)¹ تمام نانوخوشه‌های مورد مطالعه آمده است. تراکم حالت‌های الکترونی به‌طور مستقیم با روابط پراکندگی خواص سامانه ارتباط دارد.



HOMO=s(1.8%)p(98.2%)

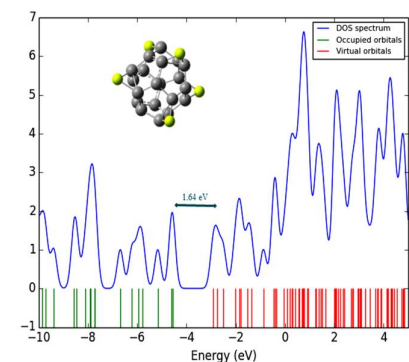
LUMO=s(1.2%)p(98.8%)



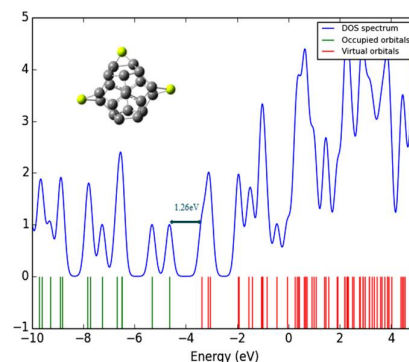
HOMO=s(32.3%)p(67.7%)

LUMO=s(1.8%)p(98.2%)

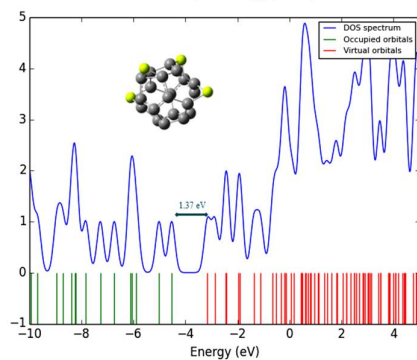
¹ Density of States



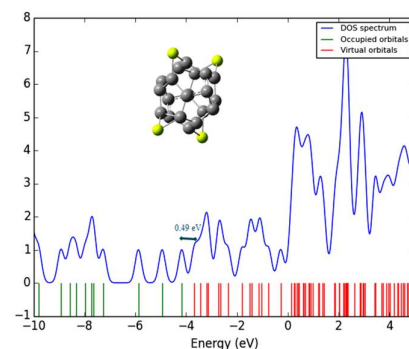
HOMO=s(29.3%)p(70.7%)
LUMO=s(29.3%)p(70.7)



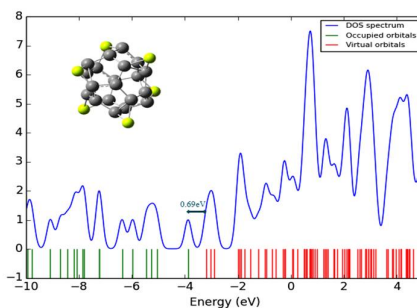
HOMO=s(2.1%)p(97.9%)
LUMO=s(21.2%)p(78.8)



HOMO=s(2%)p(98%)
LUMO=s(22.3%)p(77.7)



HOMO=s(35.4%)p(64.6%)
LUMO=s(21.4%)p(78.5)



HOMO=s(26.2%)p(73.8%)
LUMO=s(29.4%)p(70.6)

شکل 3. نمودارهای DOS مربوط به نانوحوشه‌های $Be_n@C_{20}$ ($n=1-6$).

با رنگ قرمز نشان داده شده است. با استفاده از نتایج DOS انرژی اربیتال‌های HOMO و LUMO و اختلاف بین آن‌ها یعنی گاف انرژی E_g که ارتباط مستقیمی با واکنش‌پذیری آنها دارد، محاسبه شد. مقادیر

در نمودارهای DOS هر چه ارتفاع قله‌ها بیشتر باشد، نشان‌دهنده این است که در این محدوده انرژی سطوح بیشتری برای اشغال در دسترس می‌باشند. در این نمودارها اربیتال‌های پر با رنگ سبز و اربیتال‌های خالی

برای هر ترکیب مورد مطالعه درصد مشارکت اربیتال‌های اتمی s، p و d تشکیل دهنده اربیتال مولکولی هومو و لومو در زیر نمودارهای DOS هر ترکیب گزارش شده است که به‌وضوح نشان می‌دهد در حضور اتم بریلیوم اربیتال‌های هومو جدید با درصد مشارکت متفاوت از اربیتال‌های اتمی به‌وجود آمده است. خواص دیگری که نشانه ثابت و واکنش‌پذیری نانوخوشه‌ها است مثل پتانسیل یونیزاسیون (I)، وابستگی الکترون (A)، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی کل (η)، نرمی کل (γ)، الکترون دوستی (ω) و الکترون‌گاتیویته (χ) که ارتباط مستقیم با گاف انرژی دارند هم محاسبه شد و نتایج در جدول 2 لیست گردید.

سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی (μ) و الکترون دوستی (ω) را می‌توان به‌صورت معادلات 8 تا 10 به‌مقدار گاف انرژی مرتبط دانست [38].

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad 8$$

$$\mu = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad 9$$

$$\omega = \mu^2 / \eta \quad 10$$

هر چقدر این گاف انرژی بیشتر باشد، واکنش‌پذیری مولکول کمتر می‌شود به‌عبارتی مولکول سخت‌تر می‌شود. نتایج نشان دادند که افزایش اتم‌های بریلیوم موجب کاهش گاف انرژی می‌شود. کم‌شدن گاف انرژی با توجه به ثابت بودن سطوح LUMO می‌تواند به‌علت ایجاد سطوح HOMO جدید بین اربیتال‌های هومو و لومو قدیمی باشد.

جدول 2. خواص شیمیایی C₂₀ و نانوخوشه‌های Be_n@C₂₀ (n=1-6).

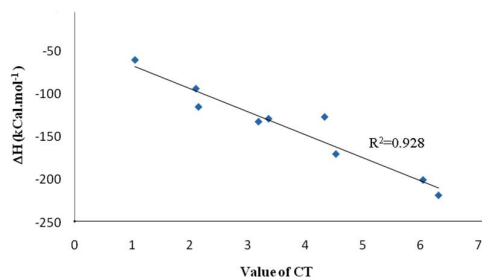
| ساختار | E _H (eV) | E _L (eV) | E _g (eV) | %ΔE _g | I (eV) | A (eV) | μ (eV) | η (eV) | γ (eV ⁻¹) | ω (eV) | χ (eV) |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------------|---------|--------|
| C ₂₀ | -5,5 | -3,62 | 1,88 | --- | 5,5 | 3,62 | -4,56 | 0,94 | 1,0638 | 11,0604 | 4,56 |
| Be@C ₂₀ | -5,36 | -3,25 | 2,11 | 12,23 | 5,36 | 3,25 | -4,305 | 1,055 | 0,9478 | 8,7834 | 4,305 |
| Be ₂ @C ₂₀ | -4,89 | -3,68 | 1,21 | -35,64 | 4,89 | 3,68 | -4,285 | 0,605 | 1,6529 | 15,1745 | 4,285 |
| Be ₂ @C ₂₀ -trans | -5,18 | -3,08 | 2,10 | 11,70 | 5,18 | 3,08 | -4,13 | 1,05 | 0,9524 | 8,1223 | 4,13 |
| Be ₃ @C ₂₀ | -4,71 | -3,31 | 1,40 | -25,53 | 4,71 | 3,31 | -4,01 | 0,70 | 1,4285 | 11,4858 | 4,01 |
| Be ₃ @C ₂₀ -trans | -4,64 | -3,38 | 1,26 | -34,04 | 4,64 | 3,38 | -4,01 | 0,63 | 1,5873 | 12,7619 | 4,01 |
| Be ₄ @C ₂₀ | -4,53 | -3,16 | 1,37 | -27,13 | 4,53 | 3,16 | -3,845 | 0,685 | 1,4598 | 10,7912 | 3,845 |
| Be ₄ @C ₂₀ -trans | -4,17 | -3,68 | 0,49 | -73,93 | 4,17 | 3,68 | -3,925 | 0,245 | 4,0816 | 31,4400 | 3,925 |
| Be ₅ @C ₂₀ | -4,56 | -3,92 | 1,64 | -12,76 | 4,56 | 3,92 | -3,74 | 0,82 | 1,2195 | 8,5290 | 3,74 |
| Be ₆ @C ₂₀ | -3,88 | -3,19 | 0,69 | -63,30 | 3,88 | 3,19 | -3,535 | 0,345 | 2,8985 | 18,1105 | 3,535 |

دو ساختار Be₆@C₂₀ و Be₄@C₂₀-trans دیده شد که به ترتیب 73,93 و 63,30 درصد هستند و همچنین بالاترین میزان الکترون دوستی هم مربوط به همین دو ساختار می‌باشد.

در شکل 4 ارتباط انرژی اربیتال‌های HOMO و LUMO با تعداد اتم‌های بریلیوم جذب شده روی سطح C₂₀ به‌صورت نمودار نشان داده شده است.

طبق اطلاعات جدول 2، مقادیر به‌دست آمده برای C₂₀ دقیقاً با مقادیر به‌دست آمده در تحقیق قبل یکسان می‌باشد. همچنین مقادیر جدول 2 در مقایسه با مقاله ذکر شده نشان می‌دهد که جذب بریلیوم بر روی نانو قفس C₂₀ نسبت به جذب لیتیوم تأثیر کمتری بر روی گاف انرژی دارد [29]. با استفاده از این اطلاعات می‌توان نشان داد که بیشترین انحراف گاف انرژی در

در جدول 3 مقادیر بار انتقال یافته از اتم‌های برلیوم دیده می‌شود. در این مورد مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اتم‌های برلیوم، مقدار بار انتقالی افزایش می‌یابد. در شکل 5 نمودار مقدار آنتالپی محاسبه شده در مرحله اول به صورت تابعی از مقدار بار انتقال یافته مشاهده می‌شود.

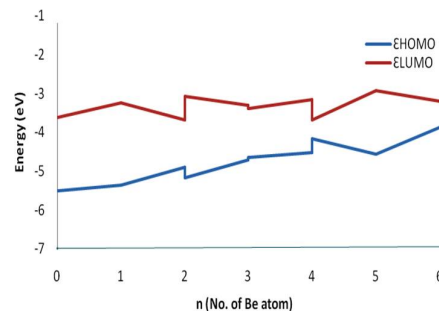


شکل 5. نمودار آنتالپی تشکیل محاسبه شده برای هر کدام از نانوخوشه‌ها به صورت تابعی از بار انتقال یافته.

در شکل 5 به خوبی مشاهده می‌شود که میزان آنتالپی محاسبه شده برای نانوخوشه‌های مختلف با میزان بار منتقل شده به صورت خطی متناسب است. یعنی هر چه میزان بار انتقال یافته به خوشه بیشتر شده است، میزان آنتالپی تشکیل آن‌ها افزایش می‌یابد. تعدادی از نقاط گزارش شده در نمودار بالای خط و تعداد کمتری در زیر آن قرار دارند. علت انحراف این نقاط را می‌توان ناشی از خطای مجموعه پایه مورد استفاده و یا خطای ناشی از روش تقریبی مورد استفاده در روش B3LYP دانست. بیشترین میزان انحراف (حدود 20%) در محاسبه آنتالپی جذب چهار اتم برلیوم به صورت متقارن اطراف C₂₀ دیده می‌شود.

گشتاور دوقطبی (μ)، قطبش پذیری (α) و اولین فراقطبش پذیری (β_0) به عنوان خواص نوری برای همه نانوساختارهای مورد مطالعه با استفاده از دو روش CAM-B3LYP و PBE با استفاده از دو مجموعه پایه 6-311G(d,p) و 6-31+G(d)

همان‌طور که می‌بینید بیشترین کاهش در گاف انرژی نیز در نانوساختارهای Be₆@C₂₀-trans و Be₄@C₂₀ دیده می‌شود.



شکل 4. مقادیر انرژی اربیتال‌های HOMO و LUMO نسبت به تعداد اتم‌های برلیوم جذب شده روی سطح C₂₀.

مطالعه با استفاده از محاسبات تحلیل اربیتال‌های پیوندی طبیعی NBO² در سطح محاسباتی B3LYP/6-31+G(d) محاسبه گردید که با استفاده از آن‌ها مقدار بار انتقال یافته از اتم‌های برلیوم برای هر کدام از نانوخوشه‌ها محاسبه گردید. در جدول 3 مقادیر بارهای انتقال یافته از اتم‌های برلیوم برای هر کدام از نانوخوشه‌ها گزارش شده است.

جدول 3. مقادیر بار انتقال یافته از اتم‌های برلیوم به C₂₀ در خوشه‌های مختلف.

| ساختار | CT value | ساختار | CT value |
|---|----------|---|----------|
| Be@C ₂₀ | 1,04272 | Be ₄ @C ₂₀ | 4,52643 |
| Be ₂ @C ₂₀ | 2,09896 | Be ₄ @C ₂₀ -trans | 4,33042 |
| Be ₂ @C ₂₀ -trans | 2,14351 | Be ₅ @C ₂₀ | 6,03733 |
| Be ₃ @C ₂₀ | 3,35834 | Be ₆ @C ₂₀ | 6,30513 |
| Be ₃ @C ₂₀ -trans | 3,18457 | | |

² Natural Bonding Orbital

جدول 4 لیست شده است. مقدار بالای اولین فراقطبش‌پذیری یک پیش نیاز برای رفتار خوب مواد NLO است.

جدول 4. خواص نوری نانوخوشه‌های $Be_n@C_{20}$ ($n=1-6$)

| ساختار | μ (a.u) | α (a.u) | | | | β_0 (a.u) | | | |
|----------------------|-------------|------------------------|--------------------------|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|------------------|--------------------|
| | | CAM-B3LYP 6-31+g(d) | CAM-B3LYP 6-311g(d,p) | PBE 6-31+g(d) | PBE 6-311g(d,p) | CAM-B3LYP 6-31+g(d) | CAM-B3LYP 6-311g(d,p) | PBE 6-31+g(d) | PBE 6-311g(d,p) |
| C_{20} | 0,0000 | 188,1680 | 167,1903 | 184,8183 | 165,4733 | 0,3975 | 0,003 | 0,1472 | 0,0021 |
| $Be@C_{20}$ | 1,6066 | 226,9350 | 206,8590 | 232,5763 | 213,7657 | 4115,7495 | 4803,3680 | 4769,8112 | 5104,9752 |
| $Be_2@C_{20}$ | 2,2705 | 277,1360 | 257,2550 | 296,8586 | 277,8910 | 8292,0618 | 8707,3704 | 5841,0761 | 5651,3631 |
| $Be_3@C_{20}$ | 2,8825 | 295,2060 | 271,0947 | 320,9263 | 301,6013 | 8610,9808 | 8327,9261 | 8381,0682 | 8369,4790 |
| $Be_3@C_{20}$ -trans | 0,6941 | 313,9510 | 298,3140 | 345,2223 | 329,1207 | 3269,5053 | 2900,6850 | 3436,1435 | 3087,4152 |
| $Be_4@C_{20}$ | 1,7352 | 319,9200 | 305,1667 | 357,8260 | 342,1770 | 3391,0761 | 3560,2951 | 4937,6833 | 4880,9833 |
| $Be_4@C_{20}$ -trans | 0,0000 | 340,2040 | 326,5950 | 379,3890 | 365,6713 | 0,9185 | 7,5 | 0,07413 | 2,5721 |
| $Be_5@C_{20}$ | 1,2407 | 341,9690 | 327,7777 | 381,3520 | 366,0893 | 1997,4910 | 2130,3001 | 3369,4308 | 3351,1618 |
| $Be_6@C_{20}$ | 1,2622 | 652,3827 | 604,9147 | 537,5990 | 512,0130 | 18341,4145 | 13106295 | 14461,084 | 1785008 |

در سطوح محاسباتی استفاده شده همخوانی قابل قبولی با همدیگر دارند. در ادامه برای بررسی خواص نوری طیف UV برای ساختارهای مورد مطالعه محاسبه شد. در جدول 5 طول موج و شدت انتقال اولین خط جذبی برای این ساختارها گزارش شده است.

همان‌طور که مشاهده شد، بالاترین قطبش‌پذیری (α) و اولین فراقطبش‌پذیری (β_0) در نانوساختار $Be_6@C_{20}$ مشاهده شد. به نظر می‌رسد که تعداد 6 اتم Be به‌عنوان یکی از عوامل مهم در بالابردن β_0 نانوساختار مورد مطالعه و باعث پاسخ بیشتر NLO شده است. نکته قابل توجه این است که نتایج حاصل

جدول 5. طول موج و شدت انتقال اولین خط جذبی برای نانوخوشه‌های $Be_n@C_{20}$ ($n=1-6$)

| ساختار | اولین خط جذبی قابل ملاحظه | | ساختار | اولین خط جذبی قابل ملاحظه | |
|----------------------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|
| | λ (nm) | Oscillator Strength | | λ (nm) | Oscillator Strength |
| C_{20} | 222,98 | 0,3875 | $Be_4@C_{20}$ | 617,02 | 0,2417 |
| $Be@C_{20}$ | 443,06 | 0,2161 | $Be_4@C_{20}$ -trans | 641,25 | 0,2576 |
| $Be_2@C_{20}$ | 513,78 | 0,1801 | $Be_5@C_{20}$ | 698,64 | 0,1393 |
| $Be_3@C_{20}$ | 576,37 | 0,0732 | $Be_6@C_{20}$ | 683,73 | 0,1627 |
| $Be_3@C_{20}$ -trans | 587,13 | 0,3382 | | | |

جهت با نتایج به‌دست آمده در محاسبه قطبش‌پذیری و فراقطبش‌پذیری می‌باشد.

نتایج جدول 5 نشان می‌دهد که با افزایش بریلیم بر روی نانوقفس طول موج اولین خط جذبی قابل ملاحظه افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند. این نتیجه نیز هم

نتیجه گیری

در این مطالعه ساختار، خواص ترمودینامیکی، الکتریکی و نوری نانوخوشه‌های $(n=1-Be_n@C_{20})$ (6 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جذب اتم‌های برلیوم روی سطح C_{20} بسیار گرمازا است که در مقایسه با جذب لیتیم گرمازاتر است [29]. مشخص شد که تغییرات آنتالپی به ازای هر اتم Be کمی کاهش می‌یابد وقتی تعداد برلیوم افزایش پیدا می‌کند. علاوه بر این مشخص شد که در حضور 4 و 6 اتم برلیوم تفاوت انرژی اربیتال‌های HOMO و LUMO کاهش بیشتری دارد. در ادامه میزان بار انتقال یافته از اتم‌های فلز برلیوم به خوشه C_{20} محاسبه شده و نشان داده شد که با افزایش مقدار بار منتقل شده، مقدار آنتالپی واکنش تشکیل این خوشه‌ها افزایش می‌یابد. این تمایل زیاد خوشه C_{20} به جذب الکترون، ناشی از تمایل هر حلقه برای رسیدن به تعداد آرایش $4n+2$ و ایجاد حلقه‌اروماتیک می‌باشد. در نهایت اثر جذب اتم‌های برلیوم روی C_{20} روی خواص نوری غیر خطی NLO مورد بررسی قرار گرفت و معلوم شد در این سری از نانوخوشه‌ها، $Be_6@C_{20}$ بالاترین مقدار β_0 را دارا است و بیشترین خاصیت NLO را از خود نشان می‌دهد که این نتیجه با تحقیق قبل از این نظر متفاوت است که نانوخوشه $Li_5@C_{20}$ بین ترکیبات مورد مطالعه در آن تحقیق بیشترین مقدار β_0 را داشت.

مرجع‌ها

- [3] D.F. Eaton, Nonlinear Optical Materials, *ACS Symposium Series*, **455** (1991) 128-156.
- [4] D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, *Chemical Reviews* **94** (1994) 195-242. DOI:10.1021/cr00025a007
- [5] G. de la Torre, P. Va'zquez, F. Agullo-Lopez, T. Torres, Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, *Chemical Reviews* **104** (2004) 3723-3750. DOI:10.1021/cr030206t
- [6] O. Ostroverkhova, W.E. Moerner, Organic Photorefractives: Mechanisms, Materials, and Applications, *Chemical Reviews* **104** (2004) 3267-3314. DOI: 10.1021/cr960055c
- [7] K.B. Eisenthal, Second Harmonic Spectroscopy of Aqueous Nano- and Microparticle Interfaces, *Chemical Reviews* **106** (2006) 1462-1477. DOI: 10.1021/cr0403685
- [8] B.J. Coe, Switchable Nonlinear Optical Metallochomophores with Pyridinium Electron Acceptor Groups, *Accounts of Chemical Research* **39** (2006) 383-393. DOI:10.1021/ar050225k
- [9] K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, M. Nakano, Photochromic Switching of Diradical Character: Design of Efficient Nonlinear Optical Switches, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013) 2418-2422. DOI:10.1021/jz401228c
- [10] S. Muhammad, H.-L. Xu, R.-L. Zhong, Z.-M. Su, A.G. Al-Sehemi, A. Irfan, Quantum chemical design of nonlinear optical materials by sp²-hybridized carbon
- [1] F. Lin, E.S. Sørensen, C. Kallin, A.J. Berlinsky, Book chapter: C₂₀ the Smallest Fullerene, *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes* (2014) 29.1-29.11.
- [2] H. Kawabata, H. Tachikawa, DFT Study on the Interaction of the Smallest Fullerene C₂₀ with Lithium Ions and Atoms, *Journal of carbon research C* **3** (2017) 15-22. DOI:10.3390/c3020015

- Location of Lithium Atoms Affect the First Hyperpolarizability of Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 19792-19798.
DOI: 10.1021/jp105045j
- [17] H-Q. Wu, R.-L. Zhong, S.-L. Sun, H.-L. Xu, Z.-M. Su, Alkali Metals-Substituted Adamantanes Lead to Visible Light Absorption: Large First Hyperpolarizability, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 6952-6958.
DOI: 10.1021/jp410560j
- [18] P. Karamanis, C. Pouchan, Fullerene-C₆₀ in Contact with Alkali Metal Clusters: Prototype Nano-Objects of Enhanced First Hyperpolarizabilities, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 11808-11819.
DOI: 10.1021/jp3026573
- [19] R.-L. Zhong, H.-L. Xu, Z.-R. Li, Z.-M. Su, Role of Excess Electrons in Nonlinear Optical Response, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6** (2015) 612-619.
DOI: 10.1021/jz502588x
- [20] W. Chen, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Li, C.-C. Sun, F.L. Gu, The Structure and the Large Nonlinear Optical Properties of Li@Calix[4]pyrrole, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 10977-10981.
DOI: 10.1021/ja050601w
- [21] G. Yu, X. Huang, S. Li, W. Chen, Theoretical insights and design of intriguing nonlinear optical species involving the excess electron, *International Journal of Quantum Chemistry* **115** (2015) 671-679.
DOI: 10.1002/qua.24878
- [22] S. Muhammad, H. Xu, Y. Liao, Y. Kan, Z. Su, Quantum Mechanical Design and Structure of the Li@B₁₀H₁₄ Basket with a Remarkably Enhanced Electro-Optical Response, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 11833-11840.
DOI: 10.1021/ja9032023
- nanomaterials: issues and opportunities, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (2013) 5439-5449.
DOI:10.1039/C3TC31183J
- [11] R.-L. Zhong, H.-L. Xu, S. Muhammad, J. Zhang, Z.-M. Su, The stability and nonlinear optical properties: Encapsulation of an excess electron compound LiCNLi within boron nitride nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 2196-2202.
DOI:10.1039/C1JM14358A
- [12] C. Tu, G. Yu, G. Yang, X. Zhao, W. Chen, S. Li, X. Huang, Constructing (super)alkali-boron-heterofullerene dyads: an effective approach to achieve large first hyperpolarizabilities and high stabilities in M₃O-BC₅₉ (M = Li, Na and K) and K@n-BC₅₉ (n = 5 and 6), *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014)1597-1606.
DOI:10.1039/c3cp53639d
- [13] Y. Zhou, X. Cheng, D. Du, J. Yang, . Zhao, S. Ma, T. Zhong, Y. Lin, Graphene-silver nanohybrids for ultrasensitive surface enhanced Raman spectroscopy: size dependence of silver nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry C* **2** (2014) 6850-6858.
DOI:10.1039/C4TC00658E
- [14] K. Hatua, P.K. Nandi, Beryllium-Cyclobutadiene Multidecker Inverse Sandwiches: Electronic Structure and Second-Hyperpolarizability, *The Journal of Physical Chemistry A* **117** (2013) 12581-12589.
DOI:10.1021/jp407563f
- [15] S. Muhammad, H. Xu, Z. Su, Capturing a Synergistic Effect of a Conical Push and an Inward Pull in Fluoro Derivatives of Li@B₁₀H₁₄ Basket: Toward a Higher Vertical Ionization Potential and Nonlinear Optical Response, *The Journal of Physical Chemistry A* **115** (2011) 923-931.
DOI: 10.1021/jp110401f.
- [16] Y-Y. Hu, S-L. Sun, S. Muhammad, H-L. Xu, Z-M. Su, How the Number and

- of $\text{Li}_n@C_{20}$ ($n = 1-6$) nanoclusters, *Comptes Rendus Chimie* **21** (2018) 541-546.
DOI: 10.1016/j.crci.2018.02.005
- [30] A.D. Becke, Perspective on Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5648-5652.
DOI: 10.1007/s002149900065
- [31] 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) 785-789.
DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [32] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [33] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *Journal of Computational Chemistry* **29** (2008) 839-845.
DOI: 10.1002/jcc.20823
- [34] M.J.G. Peach, T. Helgaker, P. Saiek, T.W. Keal, O.B. Lutnas, D.J. Tozer, N.C. [23] G. Yu, X.R. Huang, W. Chen, C.C. Sun, Alkali metal atom-aromatic ring: A novel interaction mode realizes large first hyperpolarizabilities of $M@AR$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$, $AR = \text{pyrrole, indole, thiophene, and benzene}$), *Journal of Computational Chemistry* **32** (2011) 2005-2011.
DOI: 10.1002/jcc.21789
- [24] L.-J. Wang, S.-L. Sun, R.-L. Zhong, Y. Liu, D.-L. Wang, H.-Q. Wu, H.-L. Xu, X.-M. Pan, Z.-M. Su, The encapsulated lithium effect of $\text{Li}@C_{60}\text{Cl}_8$ remarkably enhances the static first hyperpolarizability, *RSC Advances* **3** (2013) 13348-13352.
DOI: 10.1039/C3RA40909K
- [25] E. Shakerzadeh, E. Tahmasebi, H.R. Shamlouei, The influence of alkali metals (Li, Na and K) interaction with $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$ nanoclusters on their structural, electronic and nonlinear optical properties: A theoretical study, *Synthetic Metals* **204** (2015) 17-24.
DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.03.008
- [26] S. Kamalinahad, M. Solimannejad, E. Shakerzadeh, Nonlinear Optical (NLO) Response of Pristine and Functionalized Dodecahydrotribenzo[18]annulene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **89**(2016):692-699
DOI: 10.1246/bcsj.20160006
- [27] F. Ma, Z.J. Zhou, Y.T. Liu, Li_2 Trapped inside Tubiform [n] Boron Nitride Clusters ($n=4-8$): Structures and First Hyperpolarizability, *ChemPhysChem* **13** (2012) 1307-1312.
DOI: 10.1002/cphc.201100907
- [28] E. Shakerzadeh, E. Tahmasebi, Z. Biglari, A quantum chemical study on the remarkable nonlinear optical and electronic characteristics of boron nitride nanoclusters by complexation via lithium atom, *Journal of Molecular Liquids* **221**(2016) 443-451.
DOI: 10.1016/j.molliq.2016.05.090
- [29] Z. Khajehali, H.R. Shamlouei, Structural, electrical and optical properties

hydrogenation of endohedral $X@(\text{BN})_{16}$ complexes ($X = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ne}, \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{F}^-, \text{Cl}^-$), *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **953** (2010) 1-6.

DOI:10.1016/j.theochem.2010.03.016

[38] M. Godarzi, R. Ahmadi, R. Ghiasi, Mo. Yousefi, Effect of $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ junction on the energetic and chemical features of PATO: A density functional theory investigation, *International Journal of Nano Dimension* **10** (2019): 62-68

Handy, Assessment of a Coulomb-attenuated exchange–correlation energy functional, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006) 558- 562.

DOI:10.1039/b511865d

[35] A.D. Buckingham, Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, *Advances in Chemical Physics* **12** (1967) 107–142.

[36] J.E. Rice, N.C. Handy, The calculation of frequency-dependent polarizabilities as pseudo-energy derivatives, *The Journal of Chemical Physics* **94**, (1991) 4959-4971

DOI: 10.1063/1.460558

[37] X.Y. Cuib, J.F.g Jia, B.S. Yang, P. Yang, H.S. Wub, Ab initio investigation of