



بررسی نظری ویژگی‌های ساختاری و الکترونی دودکاهدران سیلیسیم، به عنوان حسگر نوری-شیمیایی با روش نظریه‌ی تابعی چگالی

محمد قاسم‌نژاد | فرهاد خوئینی*

گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

چکیده: در این پژوهش، نخست ساختارهای فولرن و فولرانی برای عنصر سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفته است. سپس، از نظر ویژگی‌های شیمیایی با ساختارهای متناظر کربنی مقایسه شده‌اند. یافته‌های ما نشان می‌دهد که سیلیسیم فقط با کاهش تقارن در ساختار فولرنی قرار می‌گیرد و حتی در اندازه‌های اولیه‌ی هندسه‌ی فولرنی، نمی‌تواند ساختار پایدار تشکیل دهد. با این وجود فولران‌های سیلیسیم، مانند فولران‌های کربنی متقارن و پایدار هستند و همچنین، سختی شیمیایی و الکترون‌خواهی بالایی دارند که این دو ویژگی آن‌ها را برای استفاده در حسگرهای شیمیایی مناسب می‌سازد. ویژگی‌های الکترونی ساختارهای مورد بررسی با نظریه‌ی تابعی چگالی تحت تابعی و توابع پایه‌ی $B^3LYP/6-31+G(d,p)$ انجام گرفته‌است و برای بدست آوردن طیف مرئی-فرابنفش از محاسبات وابسته به زمان نظریه‌ی تابعی چگالی استفاده شده است.

واژگان کلیدی: نظریه تابعی چگالی، دودکاهدران، فولرن، نانوذرات سیلیسیم، حسگر.

khoeini@znu.ac.ir

ترکیباتی هستند که ساختار هندسی متشابهی دارند ولی در برخی اجزا مانند اتم یا گروه عاملی با یکدیگر متفاوت هستند. آنالوگ‌های ساختاری با وجود مشابهت‌های هندسی می‌توانند نسبت به هم از نظر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ... متفاوت باشند [۳-۵].

کوچکترین فولرن کربنی C_{20} است که تمایل دارد با اشباع شدن توسط هیدروژن به دودکاهدران^۳ با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{20}$ تبدیل شود. سیلیسیم ولی نمی‌تواند در ابعاد کوچکتر در هندسه‌ی فولرن‌ها ساختاری پایدار داشته باشد، پژوهش‌های کومار نشان داد که هندسه‌ی فولران^۴، یعنی فولرن‌های اشباع شده با هیدروژن، انتخاب عنصر سیلیسیم در ابعاد کوچکتر است [۶]. در

۱- مقدمه

سیلیسیم در صنعت الکترونیک، از ابتدا جایگاه غیر قابل رقابتی برای خود داشته است و با پیدایش نانوذرات آن در زمینه‌ی اپتوالکترونیک نیز ورود پیدا کرده است [۱]. یکی از تمایزات سیلیسیم با همسایه‌ی مشهور خود در جدول تناوبی یعنی کربن، عدم تمایل قرار گیری در هیبریداسیون اوربیتالی sp^2 است و به این دلیل تفاوت ساختار هندسی سیلیسین با آنالوگ ساختاری^۱ کربنی خود، یعنی گرافین را مشاهده می‌کنیم [۲]. دلیل تفاوت گروه تقارنی فولرن^۲‌های سیلیسیم و کربنی متناظر نیز همین مساله است. لازم به یادآوری است که منظور از آنالوگ ساختاری

³ Dodecahedrane

⁴ Fullerane

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۴

DOR: 20.1001.1.24235628.1400.8.4.4.9

¹ Structural analog

² Fullerene

زمستان ۱۴۰۰ | شماره ۴ | سال هشتم



توصیف شکل اوربیتال‌ها مجموعه‌ی پایه^۸ با لایه‌ی ظرفیت شکافته^۹، قطبیده^{۱۰} و پخشی^{۱۱} $6-31+(d,p)$ استفاده شده است [۱۰]. در پایان، برای درک چگونگی برهمکنش نور مرئی با ساختارهای مورد بررسی، از محاسبات وابسته به زمان نظریه‌ی تابعی چگالی^{۱۲} (TD-DFT) استفاده کرده‌ایم و طیف مرئی-فرابنفش (UV-VIS) را بدست آوردیم [۱۴-۱۵]. اجرای تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین^{۱۳} انجام شده است [۱۶-۱۷].

۳- نتایج و تجزیه و تحلیل آن‌ها

نتایج مربوط به این پژوهش در دو بخش ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ارائه می‌شود. فولرن‌های سیلیسیم در بخش اول از نظر هندسی و در بخش دوم از نظر ویژگی‌های شیمیایی با فولرن کربنی مورد مقایسه قرار می‌گیرند.

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

نخست به جواب این مساله می‌پردازیم که آیا آنالوگ ساختاری سیلیسیم در هندسه‌ی باکی‌بال نیز می‌تواند وجود داشته باشد؟ نتایج محاسبات ما نشان می‌دهد که Si_{60} می‌تواند ساختاری پایدار تشکیل دهد ولی ساختار تشکیل شده تقارن بالای ایزوهدرال^{۱۴} (I_h)، مثل فولرن C_{60} را نخواهد داشت. در شکل ۱، ساختار بهینه^{۱۵} ی دو فولرن شبیه‌سازی شده به روش نظریه‌ی تابعی چگالی را می‌بینید. با توجه به شکل ۱ که تصویر سمت راست برای C_{60} است همانطور که ملاحظه می‌شود فولرن سیلیسیم Si_{60} ساختار منتظمی ندارد. تصاویر زیر به کمک نرم افزار گوس ویو^{۱۶} رسم شده است.

مورد ساخت فولرن‌های سیلیسیم نیز می‌توان گفت که واگنر و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از ساخت یک ترکیب کلردار که دارای هسته‌ای از فولرن سیلیسیم است، خبر دادند [۷].

از ویژگی‌های ساختارهای سیلیسیم می‌توان به حساسیت آن‌ها نسبت به حضور گروه‌های عاملی شیمیایی در سطح آن‌ها اشاره کرد [۸]، ولی اهمیت مطالعه‌ی ساختارهای فولرنی زمانی برای ما آشکار شد که نتایج پژوهش‌های اولیه ما نشان می‌داد که این حساسیت حتی با قرارگیری سیلیسیم در هندسه‌ی فولرنی افزایش می‌یابد [۹-۱۰].

ما در این پژوهش، نخست به تفاوت ساختاری باکی‌بال^۵ سیلیسیم و کربن می‌پردازیم. هندسه‌ی باکی‌بال معرفتین ساختار فولرنی با فرمول X_{60} است که در این هندسه مولکول‌ها به شکل توپ فوتبال هستند. سپس با توجه به تعریف فولرن‌ها هندسه‌ی دودکاهدران را به عنوان کوچکترین فولرن معرفی می‌کنیم. در پایان، ویژگی‌های الکترونی دودکاهدران سیلیسیم را مورد بررسی قرار می‌دهیم و ویژگی‌های آن را با آنالوگ کربنی آن مقایسه می‌کنیم و نتیجه می‌گیریم که $Si_{20}H_{20}$ می‌تواند حسگری حساس در زمینه‌ی نانوالکترونیک مولکولی باشد. در این پژوهش، برای نمونه، به شناسایی یک مولکول ضروری توسط دودکاهدران سیلیسیم می‌پردازیم که جامد است. پس دارای فشار بخار بسیار کمی است بنابراین برای شناسایی این ماده باید حتی به تعدادی مولکول محدود از آن بسنده کرد.

۲- روش کار

ما در این پژوهش، برای بدست آوردن ساختار بهینه‌ی مولکولی، اندازه‌گیری انرژی و بررسی پایداری ساختارها از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی^۶ (DFT) کمک گرفته‌ایم. در این کار، از روش نظریه‌ی تابعی چگالی در سطح نظری B3LYP استفاده کرده‌ایم که شامل سه جمله تابعیت همبستگی یک، تابعیت تبادل الکترون لی، یانگ و پار است. تابعی‌های هیبریدی شامل درصدی از روش هارتری فوک^۷ هستند. بنابراین، از شانس حذف خطای پخش شدگی برخوردارند [۱۱-۱۳]. در این محاسبات برای

⁸ Basis set

⁹ Split Valence Basis Set

¹⁰ Polarized Basis Set

¹¹ Diffused Basis Set

¹² Time-dependent density functional theory

¹³ Gaussian 98

¹⁴ Icosahedral symmetry

¹⁵ Optimization or Optimisation

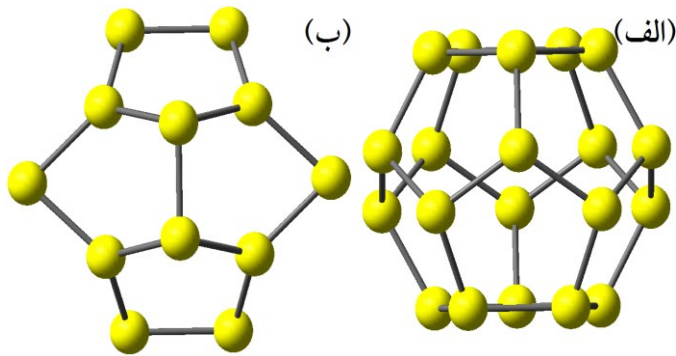
¹⁶ GaussView

⁵ Buckyball

⁶ Density functional theory

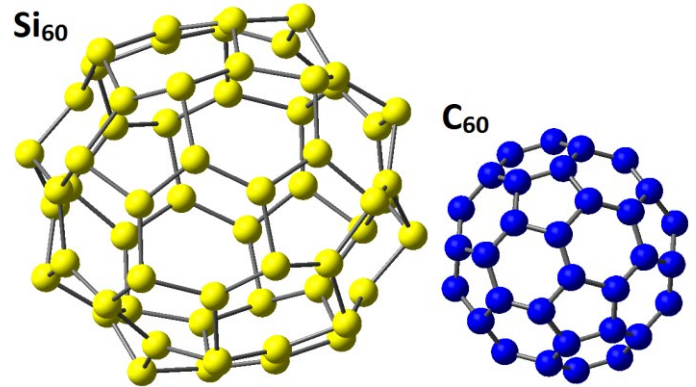
⁷ Hartree-Fock

کربن که می‌تواند فولرن‌های پایدار با اندازه‌ی کوچکتر مانند C_{20} تشکیل دهد ولی هرچقدر فولرن‌های سیلیسیم کوچکتر می‌شوند پایداری آن‌ها کاهش می‌یابد، برای مثال، در شکل زیر ساختار بهینه برای Si_{20} با روش نظریه‌ی تابعی چگالی ارائه شده- است ولی این ساختار دارای نوسانات مولکولی فرکانس منفی است. وجود فرکانس‌های منفی در یک سامانه نشان از ناپایداری آن است [۱۹]. در شکل ۳، تصویر سمت راست (الف) ساختار ورودی و پیشنهادی ما، و تصویر سمت چپ (ب) داده‌ی خروجی یعنی ساختار محاسبه شده توسط نظریه‌ی تابعی چگالی را نشان می‌دهد.



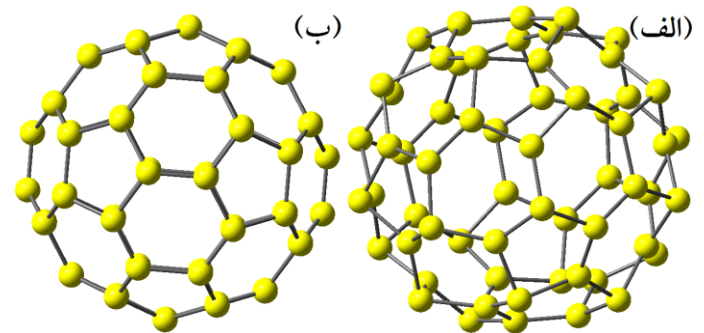
شکل ۳: شکل (الف) ساختار ورودی و شکل (ب) ساختار بهینه‌ی نتیجه‌گرفته شده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی است.

براساس تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی^{۱۹} ما مشاهده می‌کنیم اتم-های سیلیسیم در هیبریداسیون اوربیتالی sp^n ، در صورتی انرژی پایین‌تری دارند که یا n برابر ۳ باشد یا حداقل عددی بین ۲ و ۳ را شامل شود [۱۹]. پژوهشگرانی همچون کومار و همکارانش در مقالات خود بیان کرده‌اند که سیلیسیم بدون کمک اتم‌های هیدروژن یا یون‌های فلزی سنگین، نمی‌تواند مشابه کربن ساختارهای فولرنی تشکیل دهد با این توضیح که سیلیسیم برای واقع شدن در ساختار فولرنی منتظم یا در داخل قفس خود، یون مثبت فلزی مثل یوروپیم^{۲۰} داشته‌باشند و یا قفس فولرنی با اتم-های هیدروژن اشباع شده باشند که فرمول عمومی آن بصورت Si_nH_n است [۲۰]. اگر بخواهیم مباحث بالا را جمع‌بندی کنیم، بطور کلی می‌توان گفت که سیلیسیم فقط با کاهش تقارن در ساختار فولرنی قرار می‌گیرد و حتی در اندازه‌های اولیه‌ی خانواده‌ی فولرن، نباید تشکیل ساختارهای پایدار سیلیسیم را



شکل ۱: شبیه‌سازی با روش نظریه‌ی تابعی چگالی برای سیلیسیم برخلاف کربن، ساختار فولرنی منتظم، ارائه نمی‌دهد.

به عبارت دیگر، یعنی ساختار Si_{60} در هندسه‌ی نامتقارن نسبت به ساختار متقارن، پایدارتر است. دلیل این مساله پایین بودن انرژی کل برای ساختار باکی‌بال در حالت نامتقارن است. ما انرژی کل را برای دو حالت متقارن و نامتقارن باکی‌بال سیلیسیم محاسبه کردیم. انرژی کل برای ساختار متقارن و نامتقارن به ترتیب 17369.16 و 17369.76 - هارتری^{۱۷} بدست آمد. در شکل ۲ حالت متقارن و نامتقارن باکی‌بال سیلیسیم نشان داده شده است.



شکل ۲: ساختار Si_{60} در دو هندسه‌ی مختلف، شکل (الف) نامتقارن و شکل (ب) دارای تقارن I_h است.

حال امکان تشکیل کوچکترین فولرن ممکن را برای سیلیسیم بررسی می‌کنیم. کوچکترین فولرن، ساختار دودکاهدرون^{۱۸}، دوازده وجه منتظم دارد که هر وجه آن یک پنج‌گوش است. زیرا ساختار هندسی فولرن‌ها شامل دوازده پنج‌گوش و تعداد متغیر شش‌گوش است که تعداد شش‌گوش‌ها به شمار اتم‌های سازنده‌ی ساختار وابسته است [۱۸]. شبیه‌سازی‌های ما نشان می‌دهد که برخلاف

^{۱۹} Natural Bond Orbital (NBO)

^{۲۰} Eu (Z= 63)

^{۱۷} 1 Hartree=27.212 eV

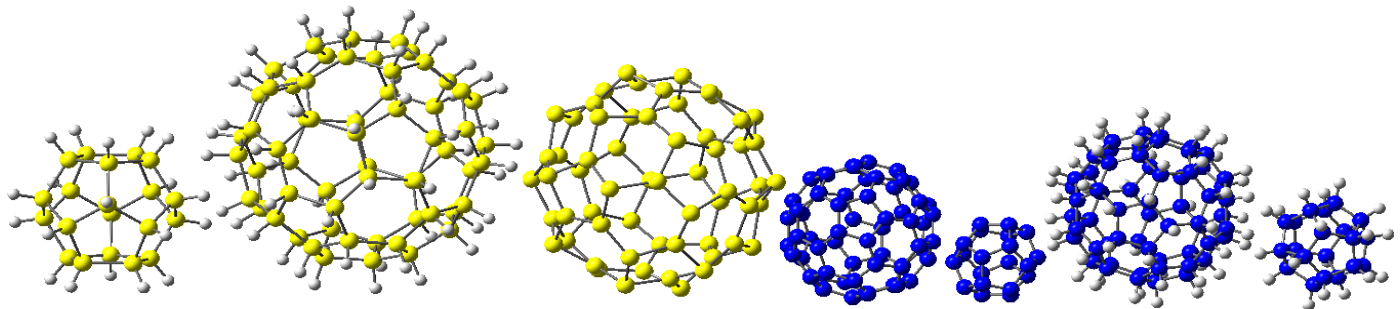
^{۱۸} Dodecaheron

ساختارهای قابل تشکیل برای کربن و سیلیسیم در هندسه‌های دودکاهدرن و باکی بالی در شکل ۴ آورده‌ایم. محاسبات ما نشان می‌دهند که به غیر از ساختارهای C₂₀ و Si₆₀، بقیه‌ی ساختارها با تقریب خوبی دارای تقارن ایزوهدرال هستند. ساختارهای پایدار دودکاهدونی (بیست اتمی) و باکی بالی (شصت اتمی) برای اتم کربن و سیلیسیم در شکل ۴ آمده است.

انتظار داشته‌باشیم. پس از بررسی مقایسه‌ای ساختار هندسی فولرن‌های سیلیسیم با آنالوگ کربنی متناظر، در ادامه به ویژگی‌های الکترونی فولرن‌های سیلیسیم می‌پردازیم.

۳-۲- ویژگی‌های الکترونی

ویژگی‌های الکترونی نانوذرات یکی دیگر از عواملی است که می‌توان آن‌ها را طبقه‌بندی کرد. با توجه به مباحث قسمت پیش،



Si₂₀H₂₀

Si₆₀H₆₀

Si₆₀

C₆₀

C₂₀

C₆₀H₆₀

C₂₀H₂₀

شکل ۴: آنالوگ‌های ساختاری بیست و شصت اتمی کربن و سیلیسیم در هندسه‌ی فولرن و فولرن‌ها، که تقارن هندسی بالایی دارند.

جایگاهی^{۲۴} در نظر گرفت [۱۹]. مقایسه‌ی پایداری شیمیایی ساختارهای گوناگون را براساس معیاری بر پایه‌ی گاف هومو-لومو انجام می‌دهیم. این معیار سختی شیمیایی^{۲۵} نام دارد که از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\eta = \frac{E_{Gap}}{2} \quad (۳)$$

معکوس سختی شیمیایی را نرمی شیمیایی^{۲۶} گویند که واکنش‌پذیری یک ساختار را نشان می‌دهد:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (۴)$$

هر چند برای بررسی میزان تمایل ساختار به گرفتن الکترون، یا مقاومت آن در برابر از دست دادن الکترون می‌توان به ترتیب الکترون خواهی^{۲۷} یا انرژی یونش آن را از روابط زیر بدست آورد:

$$EA = E_{neutral} - E_{anion} \quad (۵)$$

$$IP = E_{kation} - E_{neutral} \quad (۶)$$

ما برای مشخص کردن ویژگی‌های الکترونی ساختارهای مورد نظر، نخست هندسه‌ای با پایین‌ترین سطح انرژی و ارتعاشات حقیقی^{۲۱} بدست می‌آوریم [۲۱]، سپس برای الکترون‌ها سطح انرژی بالاترین تراز اشغال شده^{۲۲} (تراز هومو) و پایین‌ترین تراز اشغال نشده^{۲۳} (تراز لومو)، را در ساختار بهینه محاسبه می‌کنیم، به فاصله‌ی این دو تراز، گاف هومو-لومو گفته می‌شود که از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

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

میانگین این دو تراز را می‌توان پتانسیل شیمیایی یا حتی برای سامانه‌های بزرگتر تراز فرمی آن ساختار فرض کرد. قرینه‌ی پتانسیل شیمیایی معادل با الکترون‌گاتیوی ساختار نیز است [۲۲-۲۴]:

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (۲)$$

برای ساختارهایی که فقط از یک نوع اتم تشکیل شده‌اند می‌توان پتانسیل شیمیایی را در تقریب تنگابست به عنوان پارامتر انرژی

²⁴ On-site energy parameter

²⁵ Chemical hardness

²⁶ Chemical softness

²⁷ Electron affinity

²¹ No imaginary vibration frequencies

²² HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)

²³ LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

$$IP = -E_{HOMO} \quad (8)$$

مشخصه‌های الکترونی معرفی شده‌ی بالا، برای ساختارهای مورد بررسی در جدول ۱ آمده‌است. مقادیر در جدول زیر برحسب الکترون ولت است.

ولی می‌توان برای صرفه‌جویی در هزینه‌های محاسبه، میزان الکترون‌خواهی و انرژی یونیزاسیون ساختارهای مورد نظر را از روابط زیر تقریب زد [۲۵]:

$$EA = -E_{LUMO} \quad (7)$$

جدول ۱: مشخصات الکترونی مربوط به ساختارهای پایدار دودکاهدونی (بیست اتمی) و باکی بالی (شصت اتمی) برای اتم کربن و سیلیسیم، که مقادیر در جدول برحسب الکترون ولت (eV) است.

Nanocage	HOMO	LUMO	E _{Gap}	μ	η	σ	EA	IP
C ₆₀	-۶,۴۰	-۳,۶۸	۲,۷۲	-۵,۰۴	۱,۳۶	۰,۷۳	۳,۶۸	۶,۴۰
C ₂₀	-۵,۵۱	-۳,۶۱	۱,۸۹	-۴,۵۶	۰,۹۵	۱,۰۶	۳,۶۱	۵,۵۱
C ₆₀ H ₆₀	-۶,۴۴	-۰,۶۶	۵,۷۸	-۳,۵۵	۲,۸۹	۰,۳۵	۰,۶۶	۶,۴۴
C ₂₀ H ₂₀	-۷,۲۴	-۰,۱۹	۷,۰۴	-۳,۷۲	۳,۵۲	۰,۲۸	۰,۱۹	۷,۲۴
Si ₆₀	-۵,۳۸	-۳,۹۶	۱,۴۲	-۴,۶۷	۰,۷۱	۱,۴۱	۳,۹۶	۵,۳۸
Si ₆₀ H ₆₀	-۶,۸۳	-۲,۳۶	۴,۴۶	-۴,۶۰	۲,۲۴	۰,۴۵	۲,۳۶	۶,۳۸
Si ₂₀ H ₂₀	-۷,۰۵	-۲,۵۹	۴,۴۸	-۴,۸۲	۲,۲۳	۰,۴۵	۲,۵۹	۷,۰۵

فولران‌های سیلیسیمی افزون بر پایداری شیمیایی و الکترون-خواهی بالا، ویژگی قابل توجه دیگری نیز دارند. اگر به تغییرات گاف هومو-لومو نسبت به ابعاد نانوساختارهای مورد بررسی توجه کنیم، مشاهده می‌کنیم که هر چقدر ابعاد آن‌ها افزایش می‌یابد گاف آن‌ها کاهش می‌یابد. این مساله بخاطر اثر محدودیت کوانتومی^{۲۸} است. ولی این اثر در بین ساختارهای بالا در فولران‌های سیلیسیمی با شدت کمتری ظاهر می‌شود [۲۶]. پیشتر در پژوهش‌هایی، این مساله بصورت کلی‌تر مطرح شده بود بدین صورت که نانوذرات سیلیسیمی که ابعاد آن‌ها در بازه‌ی ۱ تا ۲ نانومتری قرار دارند آهنگ تغییرات گاف آن‌ها نسبت به ابعاد آن‌ها با شیب ملایمی انجام می‌شود [۲۷]. پس در نتیجه رفتار الکترونی نانوذرات کوچک سیلیسیمی بازه‌ی مطرح شده، تفاوت چندانی با نانوذرات بزرگ آن نخواهد داشت. برای همین برای صرفه‌جویی در هزینه‌ها در مورد مبحث کاربرد فولران‌های سیلیسیمی، فقط روی دودکاهدان سیلیسیمی متمرکز می‌شویم و در پایان نتایج را تعمیم می‌دهیم.

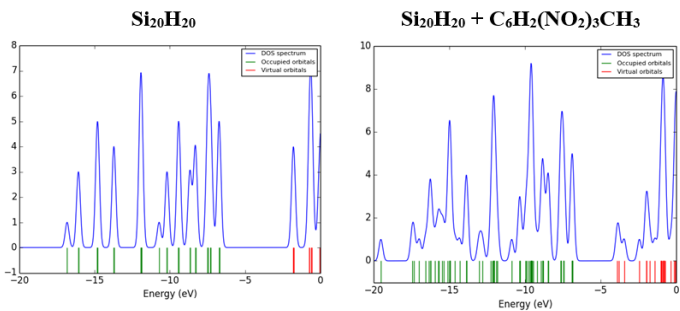
فولران‌های سیلیسیمی افزون بر پایداری شیمیایی بالا، الکترون-خواهی بالایی نیز دارند، این باعث می‌شود نسبت به محیط خود اثر گذار باشند و یا نسبت به تغییرات آن بی‌تفاوت نباشند. ما به

برای اینکه نانوساختارهایی را داشته‌باشیم که بتوانیم از آن‌ها در موقعیت‌های گوناگون استفاده کنیم شرط اول این است که پایدار باشند. روابط ۱ تا ۸ بیانگر اهمیت ترازهای هومو-لومو در مشخصه‌های الکترونی هستند. با توجه به مقادیر بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که پایدارترین ساختارها از نظر شیمیایی، ساختارهای هیدروژن دار هستند زیرا بالاترین سختی شیمیایی مربوط به فولران‌های کربنی و سیلیسیمی است. بالاترین نرمی شیمیایی مربوط به Si₆₀ است، و این تمایل نداشتن سیلیسیم در قرارگیری در ساختار فولرن را برای بار دیگر نشان می‌دهد. همچنین، مقادیر نرمی شیمیایی نشان می‌دهد هر چقدر فولرن-های کربنی کوچکتر شوند پایداری آن‌ها کاهش می‌یابد.

هرچند فولران‌های کربنی و سیلیسیمی پایدارترین نانوساختارهای مورد بررسی در این پژوهش هستند ولی از نظر تمایل به گرفتن الکترون رفتار متفاوتی نسبت به هم نشان می‌دهند. در حالی که فولران‌های کربنی در بین ساختارهای بالا، کمترین تمایل را به گرفتن الکترون دارند ولی الکترون خواهی فولران‌های سیلیسیمی نزدیک به فولرن‌های کربنی است. پایداری شیمیایی بالا و الکترون‌خواهی پایین فولران‌های کربنی، باعث می‌شود آن‌ها گزینه‌ای مناسب برای استفاده به عنوان مخازن مولکولی در مقیاس نانو باشند [۱۸].

²⁸ Quantum confinement effects (QCE)

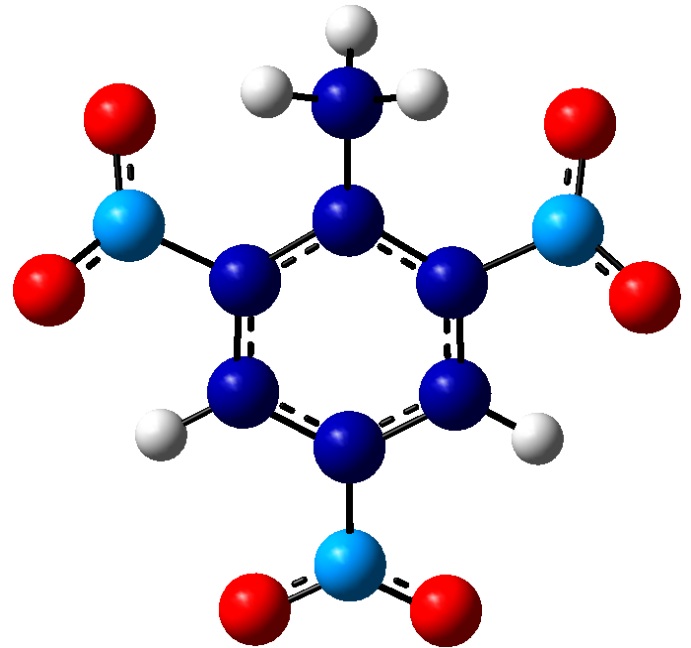
چگالی حالت‌های دودکاهدران سیلیسیم را در حالت تنها و در حضور تری‌نیتروتولون مشاهده می‌کنید.



شکل ۶: نمودار چگالی حالت‌های نانو ساختار دودکاهدران سیلیسیم تنها (سمت چپ) و در حضور مولکول تری‌نیتروتولون (سمت راست).

با ملاحظه در طیف چگالی حالت‌ها متوجه می‌شویم که در اثر حضور پیدا کردن مولکول تری‌نیتروتولون در کنار دودکاهدران سیلیسیم افزون بر اینکه تراز لومو به تراز هومو نزدیک شده است پتانسیل شیمیایی سامانه منفی‌تر شده است. یکی از نمودارهای بیرونی این مساله، روی ترا برد الکترونی ساختار دودکاهدران ظاهر می‌شود چرا که پتانسیل شیمیایی بیانگر انرژی جایگاهی^{۳۰} بعنوان یکی از پارامترهای تاثیرگذار در مدل تنگابست^{۳۱} است [۱۹]. اما در این پژوهش ما به تغییراتی که در ویژگی اپتیکی دودکاهدران سیلیسیم در اثر حضور مولکول تری‌نیتروتولون ایجاد می‌شود، می‌پردازیم. دودکاهدران سیلیسیم و تری‌نیتروتولون هر دو دارای گاف هومو-لومو بالای ۴ الکترون ولت هستند. این مساله باعث می‌شود نور مرئی نتواند با الکترون‌های ترازهای سطحی این مولکول‌ها برهمکنش کند. چرا که انرژی فوتون‌های نور مرئی در بازه ۱/۶۵ تا ۳/۱۰ الکترون ولتی قرار دارد. در شکل ۷ طیف مرئی-فرابنفش برای تری‌نیتروتولون آمده است که تایید کننده نکته‌ی مطرح شده است. در نتیجه این باعث می‌شود که هم دودکاهدران سیلیسیم و هم تری‌نیتروتولون، رنگی روشن داشته باشند. چون دامنه‌ی جذب هیچکدام از ساختارها در طیف مرئی جذب چندانی ندارند.

خاطر بی‌تفاوت نبودن فولران‌های سیلیسیم به محیط پیرامون خود، می‌توانیم از آن‌ها برای ساخت حسگرهای حساس برای مواد شیمیایی گوناگون استفاده کنیم. در این پژوهش، ما به بررسی امکان شناسایی تری‌نیتروتولون^{۲۹} با فرمول شیمیایی $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ با ساختار دودکاهدران سیلیسیم می‌پردازیم. تری‌نیتروتولون چون در دمای اتاق جامد است پس دارای فشار بخار بسیار کمی خواهد بود که این باعث می‌شود مولکول‌های بسیار کمی از خود در هوای پیرامون خود داشته باشد. پس برای شناسایی این مولکول باید از ساختاری استفاده شود که یک مولکول تری‌نیتروتولون هم بتواند نسبت به آن تاثیر گذار باشد و در عین حال این ماده تغییری نکند و پایدار بماند. در شکل ۵، ساختار مولکول تری‌نیتروتولون را مشاهده می‌کنید.



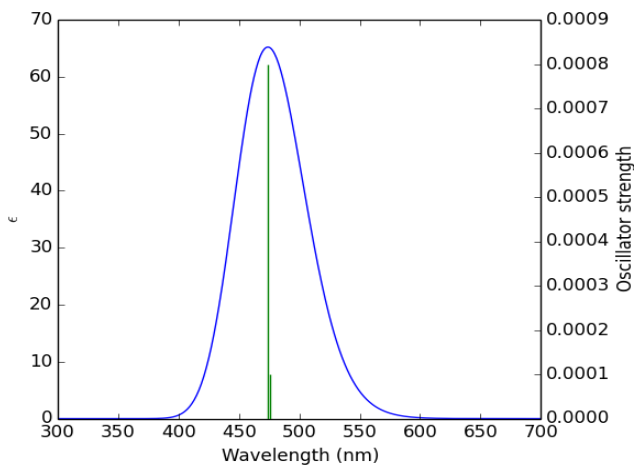
شکل ۵: ساختار مولکول تری‌نیتروتولون با فرمول شیمیایی $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ در حالت بهینه با محاسبات DFT بدست آمده است.

ما در این پژوهش، دودکاهدران سیلیسیم را به نمایندگی از همه‌ی نانوذرات پایدار سیلیسیم که ابعادی زیر ۲ نانومتر دارند، به عنوان ماده‌ی پایه‌ی شناسایی مولکول تری‌نیتروتولون معرفی می‌کنیم. محاسبات ما نشان می‌دهد که حضور یک مولکول از تری‌نیتروتولون می‌تواند ترازهای انرژی و چگالی حالت‌های دودکاهدران سیلیسیم را به شدت تغییر دهد. در شکل ۶ طیف

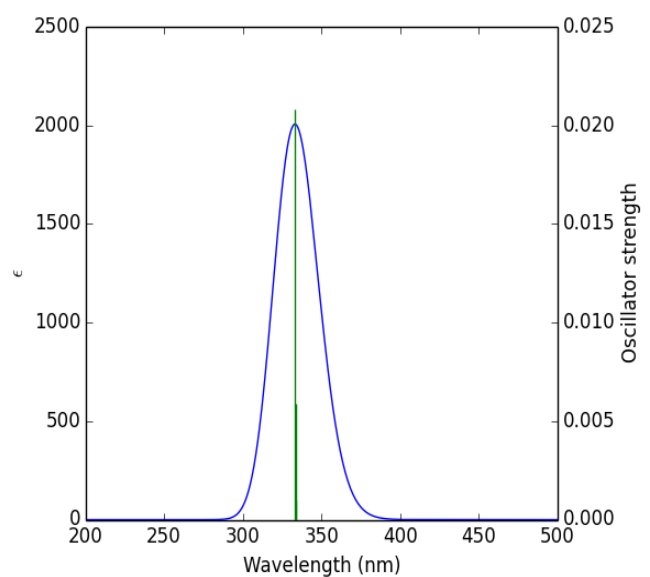
³⁰ On-site energy

³¹ Tight-binding

²⁹ Trinitrotoluene



شکل ۸: طیف مرئی-فرابنفش برای سامانه‌ی مرکب دودکاهدران سیلیسیم و تری‌نیتروتولوئن، که بیشترین جذب را در محدوده‌ی همسایگی طول موج ۴۷۶ نانومتر انجام می‌دهد.



شکل ۷: طیف مرئی-فرابنفش برای مولکول تری‌نیتروتولوئن نشان می‌دهد که این مولکول بیشترین جذب را در حدود طول موج ۳۳۴ نانومتر دارد که این محدوده خارج از طیف مرئی قرار دارد و در محدوده‌ی فرابنفش واقع شده‌است.

محاسبات وابسته به زمان نظریه‌ی تابعی چگالی برای ما نشان می‌دهد که بیشترین جذبی که سامانه‌ی مرکب دودکاهدران سیلیسیم و مولکول تری‌نیتروتولوئن در طیف مرئی-فرابنفش انجام می‌دهد در محدوده‌ی همسایگی طول موج ۴۷۶ نانومتر است که بطور تقریبی محدوده‌ی نور آبی و بنفش را شامل می‌شود. جذب در محدوده‌ی نور مرئی برای سامانه‌ی مرکب این معنی را می‌دهد که کدر شده‌است و دیگر رنگ روشنی ندارد. براساس اصل رنگ مکمل در اثر جذب این محدوده‌ی از طیف مرئی، سامانه‌ی مرکب به رنگ نارنجی دیده می‌شود [۲۸-۳۰]. این مساله همان نمود خارجی مورد نظر ما در اثر تغییرات چگالی حالت‌هایی است که پیشتر در شکل ۶ مطرح شده بود. از این ویژگی می‌توان در طراحی مدارهای فوتونیک برای ساخت حسگرهای شیمیایی استفاده کرد [۳۱]، بطوریکه ما در پژوهشی که به تازگی منتشر شده‌است، از این ویژگی فولران‌های سیلیسیم استفاده کردیم و آن‌ها را بعنوان حسگری که نسبت به شاخک‌های پوسته یا کپسید و پروس‌ها پاسخ نوری نشان می‌دهد، معرفی کرده‌ایم [۳۲].

۴- نتیجه‌گیری

ما در پایان مباحث خود را بدین شکل جمع‌بندی کنیم که ساختارهای قفس‌های سیلیسیم نسبت به حضور گروه‌های شیمیایی در سطح خود بسیار حساس هستند و نسبت به آن‌ها واکنش می‌دهند. در این پژوهش نشان دادیم که می‌توان از این

محاسبات وابسته به زمان نظریه‌ی تابعی چگالی برای ما نشان می‌دهد که بیشترین جذبی که مولکول تری‌نیتروتولوئن در طیف مرئی-فرابنفش انجام می‌دهد در محدوده‌ی همسایگی طول موج ۳۳۴ نانومتر است که این محدوده خارج از طیف مرئی قرار دارد و در گستره‌ی فرابنفش واقع شده‌است

با وجود اینکه هیچکدام از ساختارهای دودکاهدران سیلیسیم و تری‌نیتروتولوئن در محدوده‌ی طیف مرئی طول موج چندانی جذب نمی‌کنند ولی زمانی که این دو ساختار در یک محیط قرار می‌گیرند قسمتی از محدوده‌ی جذب این سامانه در طیف مرئی قرار می‌گیرد. طیف مرئی-فرابنفش برای این سامانه‌ی مرکب در شکل ۸ آمده‌است که تاییدکننده‌ی این مساله است.

Endohedral Chloride Ion,” *Angewandte Chemie*, 127.18, 5519-5523, 2015.

[8] F. de Santiago, Á. Miranda, A. Trejo, F. Salazar, E. Carvajal, M. Cruz-Irisson, L. A. Pérez, “Quantum confinement effects on the harmful-gas-sensing properties of silicon nanowires,” *International Journal of Quantum Chemistry*, 118.20, e25713, 2018.

[9] F. Marsusi, M. Qasemnazhand, “Opto-Electronic Properties of Novel Structures: Sila-Fulleranes,” 18th International Conference on Materials and Structural Integrity; Vancouver, Canada, 2016.

[10] F. Marsusi, M. Qasemnazhand, “Sila-fulleranes: promising chemically active fullerene analogs,” *Nanotechnology*, 27, 275704-275714, 2016.

[11] 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*, 100.14, 146401, 2008.

[12] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of physical chemistry*, 98.45, 11623-11627, 1994.

[13] 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*, 37.2, 785, 1998.

[14] P. Cysewski, T. Jeliński, M. Przybyłek, A. Shyichuk, “Color prediction from first principle quantum chemistry computations: a case of alizarin dissolved in methanol,” *New Journal of Chemistry*, 36.9, 1836-1843, 2012.

[15] A. Castro, M. A. Marques, J. A. Alonso, A. Rubio, “Optical properties of nanostructures from time-dependent density functional theory,” *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 1.3, 231-255, 2004.

حساسیت فولران‌های سیلیسیمی استفاده کرد و تری‌نیتروتولون را شناسایی کرد، زیرا در اثر حضور مولکول تری‌نیتروتولون، ابر الکترونی ساختار فقس تغییر می‌کند و در نتیجه تغییر، پاسخ نوری یا به عبارت ساده‌تر تغییر رنگ رخ می‌دهد.

تشکر و قدردانی

در پایان بر خود لازم می‌دانیم از خانم فاطمه شیعه‌زاده، دبیر توانمند فیزیک، بخاطر فراهم کردن امکانات برای انجام محاسبات وابسته به زمان نظریه‌ی تابعی چگالی، و کمک‌های بی‌دریغ‌شان نهایت تشکر را داشته‌باشیم.

مراجع

[1] O. Lehtonen, D. Sundholm, “Computational studies of free-standing silicon nanoclusters,” *Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Current Status and Perspectives*, 61, 2009.

[2] F. Yousefi, F. Khoeini, A. Rajabpour, “Thermal conductivity and thermal rectification of nanoporous graphene: A molecular dynamics simulation,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 146, 118884, 2020.

[3] P. Willett, J. M. Barnard, M. G. M. Downs, “Chemical similarity searching,” *Journal of chemical information and computer sciences*, 38.6, 983-996, 1998.

[4] N. Nikolova, J. Jaworska, “Approaches to measure chemical similarity—a review,” *QSAR & Combinatorial Science*, 22.9-10, 1006-1026, 2003.

[5] Y. C. Martin, J. L. Kofron, L. M. Traphagen, “Do structurally similar molecules have similar biological activity?” *Journal of medicinal chemistry*, 45.19, 4350-4358, 2002.

[6] V. Kumar, Y. Kawazoe, “Hydrogenated silicon fullerenes: Effects of H on the stability of metal-encapsulated silicon clusters,” *Physical review letters*, 90.5, 055502, 2003.

[7] 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

silicon nanotubes,” Superlattices and Microstructures, 109, 457-462, 2017.

[24] ر. حبیب پور قراچه، ر. وزیر، “مطالعه محاسباتی و نظری خواص الکترونی، اسپکتروسکوپی و شیمیایی نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)” پژوهش سیستم های بس ذره ای ۶، ویژه نامه شماره ۲، ۲۰۱۶، ۲۰-۱۱.

[25] M. Qasemnazhand, F. Khoeini, F. Marsusi, “Fulleryne, a new member of the carbon cages family,” arXiv preprint arXiv, 2003.09835, 2020.

[26] M. Qasemnazhand, F. Marsusi, “Theoretical Study of Opto-Electronic properties of Silafulleranes Using Density Functional Theory,” journal of research on many body systems, 7, 77-87, 2017.

[27] J. J. Romero, M. J. Llansola-Portolés, M. L. Dell’Arciprete, H. B. Rodríguez, A. L. Moore, M. C. Gonzalez, “Photoluminescent 1–2 nm sized silicon nanoparticles: a surface-dependent system,” Chemistry of Materials, 25.17, 3488-3498, 2013.

[28] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, “Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon,” Journal of Physics C: Solid State Physics, 17.35, 6535. 1984.

[29] L. Yang, Y. Liu, Y. L. Zhong, X. X. Jiang, B. Song, X.Y. Ji, Y. Y. Su, L. S. Liao, Y. He, “Fluorescent silicon nanoparti-cles utilized as stable color converters for white light-emitting diodes,” Applied Physics Letters, 106.17, 173109, 2015.

[30] K. Harun, N. A. Salleh, B. Deghfel, M. K. Yaakob, A. A. Mohamad, “DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review,” Results in Physics, 16, 102829, 2020.

[31] T. H. Kim, B. Y. Lee, J. Jaworski, K. Yokoyama, W. J. Chung, E. Wang, S. Hong, A. Majumdar, S.W. Lee, “Selective and sensitive

[16] R. H. W. J. Ditchfield, W. J_ Hehre, and 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, 54.2, 724-728, 1971.

[17] G. A. Petersson, D. K. Malick, W. G. Wilson, J. W. Ochterski, Jr. J. A. Montgomery, 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, 109.24, 10570-10579, 1998.

[18] M. Qasemnazhand, F. Khoeini, F. Marsusi, “Predicting the new carbon nanocages, fullerynes: a DFT study,” Scientific Reports, 11, 1-14, 2021.

[19] M. Qasemnazhand, F. Khoeini, S. Shekarforoush, “Electronic transport properties in the stable phase of a cumulene/B 7/cumulene molecular bridge investigated using density functional theory and a tight-binding method,” New Journal of Chemistry, 43.42, 16515-16523, 2019.

[20] F. Pichierri, V. Kumar, Y. Kawazoe, “Exohedral functionalization of the icosahedral cluster $\text{Si}_{20}\text{H}_{20}$: a density functional theory study,” Chemical physics letters, 383(5-6), 544-548, 2004.

[21] J. Li, H. Bai, N. Yuan, Y. Wu, Y. Ma, P. Xue, Y. Ji, “Density functional theory studies of $\text{Si}_{36}\text{H}_{36}$ and $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$ nanocages,” International Journal of Quantum Chemistry, 114.11, 725-730, 2014.

[22] H. Tavakol, D. Shahabi, “DFT QAIM and NBO study of adsorption of rare gases into and on the surface of sulfur-doped, single-wall carbon nanotubes,” The Journal of Physical Chemistry C, 16, 6502-6510, 2015.

[23] T. Wang, J. Lu, H. Zhu, J. Liu, X. Lin, Y. Liu, Y. Tang, “The electronic properties of chiral

TNT sensors using biomimetic polydiacetylene-coated CNT-FETs,” ACS nano, 5.4, 2824-2830, 2011.

[32] M. Qasemnazhand, F. Khoeini, F. Marsusi, “Optical response of sila-fulleranes in interaction with glycoproteins for environmental monitoring,” Frontiers in Physics, 9, 69103, 2021.



Theoretical study of structural and electronic properties of sila-dodecahedrane as an optical-chemical sensor by density functional theory method

Mohammad Qasemnazhand, Farhad Khoeini*

Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract: In this research, first sila-fullerene and sila-fullerane structures have been investigated, then in terms of chemical properties, they have been compared with the corresponding carbon structures. Our findings show that silicon enters the fullerene structure only by decreasing symmetry, even at smaller sizes of fullerene geometry, it cannot form a stable structure. However, sila-fullerenes are as symmetrical and stable as carbon fullerenes; and also, have high chemical hardness and electron affinity, these two features make them suitable for use in chemical sensors. The electronic properties of the studied structures have been performed with density functional theory (DFT) under functional and basis set of B3LYP/6-31+G(d,p), and Time-dependent DFT calculations have been used to obtain the UV-VIS spectrum.

Keywords: Density Functional Theory, Dodecahedrane, Fullerene, Silicon nanoparticle, Sensor.