

مطالعه محاسباتی و نظری خواص الکترونی، اسپکتروسکوپی و شیمیایی

نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)

راضیه حبیب‌پور قراچه^{۱*}، راحله وزیری^۲

^۱ پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده

در این مقاله، پایداری ساختار و خواص الکترونی و اسپکتروسکوپی نانوخوشه‌های روی اکسید تا چهار اتم با نظریه تابعی چگالی هیبریدی مورد مطالعه قرار گرفته است. ساختارهای پایدار این نانوخوشه‌ها با برنامه گوسین ۰۹ در سطح نظری B3LYP/LanL2DZ به‌طور کامل بهینه شده‌اند. فرکانس‌های ارتعاشی، شدت‌های طیف‌های IR، انرژی بستگی، شکاف انرژی همو-لومو، تقارن و گشتاور دوقطبی برای پایدارترین ایزومر هر نانوخوشه، به‌دست آمده‌اند. توصیف‌گرهای واکنش‌پذیری مانند الکترونگاتیویتی، سختی و نرمی شیمیایی ایزومرهای با کمترین انرژی این نانوخوشه‌ها، برای مطالعه پایداری نسبی آنها تخمین زده شده‌اند. ایزومر $(\text{ZnO})_4/2$ دارای بیشترین واکنش‌پذیری می‌باشد زیرا نرمترین و ناپایدارترین ایزومر است.

کلیدواژگان: نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)، نظریه تابعی چگالی، چگالی حالت‌ها، فرکانس‌های ارتعاشی.

مقدمه

تغییرات قابل توجهی می‌شوند. در یک نیم‌رسانای توده، الکترون‌های رسانش نمی‌توانند آزادانه در سراسر ماده حرکت کنند. در نتیجه، طیف انرژی آنها تقریباً پیوسته است. لیکن در صورتی که نیم‌رسانای سنتز شده در حد بسیار کوچک باشد، الکترون در شرایط حبس شدگی قرار گرفته و طیف انرژی ممتد به حالت گسسته تبدیل می‌شود و شکاف انرژی آن افزایش می‌یابد. مقیاسی که در آن الکترون احساس حبس شدگی می‌کند می‌بایست با شعاع بوه‌ر حالت مقید یک الکترون و حفره قابل قیاس باشد. چنین جفتی از الکترون-حفره اکسیژن نامیده می‌شود. این جفت الکترون-حفره مقید یا همان اکسیژن دارای انرژی کمتر از جفت الکترون‌های غیر مقید است. که قابل قیاس با اتم هیدروژن می‌باشد، چون همان‌گونه که الکترون به پروتون مقید می‌شود و اتم هیدروژن خنثی را تشکیل می‌دهد، الکترون و حفره نیز می‌توانند توسط برهم‌کنش کولنی جذب شوند [۵-۴]. امروزه نانوخوشه‌های اکسید فلزی کاربردهای فراوانی

خوشه، به مجموعه کوچکی از اتم‌ها یا مولکول‌ها اطلاق می‌شود که شامل سه تا چندصد اتم می‌باشد. خوشه می‌تواند از یک نوع اتم یا مولکول و همچنین از اتم‌های مختلفی تشکیل شود. روش‌های تجربی مختلفی برای ایجاد خوشه‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به پرتوهای مولکولی، فاز بخار و سوسپانسیون کلئیدی اشاره نمود. تحقیق در زمینه نانو ساختارها با هدف بهبود خواص در مقیاس ماکروسکوپی صورت می‌گیرد. از جمله این بهبود خواص می‌توان به افزایش استحکام، شکل‌پذیری، بهبود خواص کاتالیزوری، نوری و الکترونیکی مواد اشاره کرد [۳-۱]. خوشه‌های کوچک اکسید فلزی یکی از جالب‌ترین و جدیدترین شاخه‌های شیمی است. در نانوخوشه‌ها، نسبت مساحت سطح به حجم در مقیاسه با توده ماده بسیار بالاتر می‌باشد. در نانوخوشه‌های نیم‌رسانا در مقیاسه با توده آنها، خواص الکترونی و شیمیایی به‌علت اثر حبس کوانتومی دچار

در زمینه‌های مختلف بیوتکنولوژی، تشخیص بیماری، حسگرها، کاتالیزورها، چسب‌ها و اجزای اپتیکی پیدا کرده‌اند. در میان مواد نیم‌رسانا II-VI، روی اکسید (ZnO) یک نیم‌رسانا با شکاف انرژی مستقیم و بزرگ 3.37eV و انرژی اتصال اکسیتون بزرگ 60meV است. تقارن غیر محوری مشاهده شده در ZnO باعث فیزوالکتریک شدن آن می‌شود. دو خاصیت نیم‌رسانایی بی‌همتا و فیزوالکتریک بودن، ZnO را به یک ماده چند منظوره و قابل کاربرد در تولید نانوزنراتورها تبدیل می‌کند [۶-۷]. لذا در این پژوهش، پایداری ساختار نانوخوشه‌های تا چهار اتم روی اکسید و خواص الکترونی و طیف IR آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

مکانیک کوانتوم استفاده می‌کنیم. برای انجام بهینه‌سازی، ابتدا ساختاری را بر اساس اطلاعات اولیه در فایل ورودی رسم می‌کنیم (با نرم‌افزار ترسیم مثل گوس ویو). این ساختار دارای زاویه پیوند و طول پیوندی پیش فرض است که در گوس ویو تعریف شده است. سپس فایل را برای محاسبه به گوسین ارسال می‌کنیم. گوسین طبق معادلات تعریف شده برای انرژی، انرژی سیستم را محاسبه می‌کند و بر اساس پارامترهای حداکثر خطای تعریف شده در برنامه، چنانچه این خطاها بزرگتر از مقدار تعریف شده باشد خروجی مرحله اول محاسبه را به‌عنوان ورودی محاسبه مرحله بعد در نظر می‌گیرد و به‌صورت خودکار برای کاهش خطای محاسباتی پارامترهای ساختاری یعنی طول و زاویه پیوند را تغییر می‌دهد و انرژی سیستم را دوباره محاسبه می‌کند. این چرخه آنقدر ادامه می‌یابد تا پارامترهای خطا از حداکثر قابل قبول کمتر شود و در اینجا محاسبه خاتمه یافته و ساختاری با بهترین هندسه فضایی و کمترین انرژی الکترونی به‌دست می‌آید. رسم نمودار چگالی حالت با استفاده از نرم‌افزار گوس سام ۵-۰-۱^۳ انجام شده است. پایدارترین ساختار برای هر نانوخوشه محاسبه و خصوصیتی از قبیل انرژی، گشتاور دوقطبی، تقارن و شکاف انرژی هومو-لومو برای هر ساختار محاسبه گردیده است. در بررسی خواص الکترونی، تغییرات انرژی و نمودار چگالی حالت‌ها و همچنین محاسبات IR و فرکانس ارتعاشی نیز برای هر ساختار مورد بررسی قرار گرفته است.

خواص ساختاری و آنالیز نوسانی

نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)

تمامی ساختارهای ممکن هر پیکربندی به‌منظور بهینه‌سازی نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)، مورد بررسی

در این پژوهش، ساختارهای بهینه شده نانوخوشه‌های روی اکسید $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)، ابتدا با کمک نرم افزار گوس ویو^۱ و رسم و سپس با استفاده از بسته نرم‌افزاری گوسین^۲ و روش هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه LANL2DZ بهترین زاویه و طول پیوند برای هر ساختار محاسبه شده است [۸]. این نرم افزار به‌کمک روش‌های محاسباتی بر مبنای معادله شرودینگر، ساختار مولکولی طراحی شده را بهینه کرده و پایدارترین ساختار را ایجاد می‌کند. دقت بهینه‌سازی به روش محاسباتی انتخاب شده بستگی دارد. در روش‌های مکانیک کوانتومی، محاسبات دقیق‌تر هستند ولی زمان طولانی‌تری را شامل می‌شوند بنابراین برای سیستم‌های کوچک به‌کار می‌روند ولی روش‌های مکانیک کلاسیک از دقت پایینی برخوردار هستند و در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شوند و برای سیستم‌های بزرگ مناسب هستند. به‌همین دلیل برای بررسی نانوخوشه‌ها از روش‌های

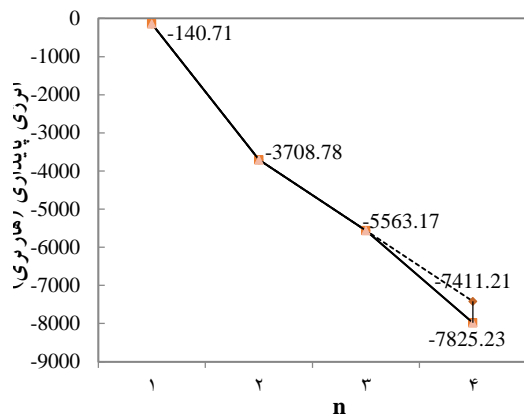
شیوه‌های محاسباتی

در این پژوهش، ساختارهای بهینه شده نانوخوشه‌های روی اکسید $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)، ابتدا با کمک نرم افزار گوس ویو^۱ و رسم و سپس با استفاده از بسته نرم‌افزاری گوسین^۲ و روش هیبریدی B3LYP و مجموعه پایه LANL2DZ بهترین زاویه و طول پیوند برای هر ساختار محاسبه شده است [۸]. این نرم افزار به‌کمک روش‌های محاسباتی بر مبنای معادله شرودینگر، ساختار مولکولی طراحی شده را بهینه کرده و پایدارترین ساختار را ایجاد می‌کند. دقت بهینه‌سازی به روش محاسباتی انتخاب شده بستگی دارد. در روش‌های مکانیک کوانتومی، محاسبات دقیق‌تر هستند ولی زمان طولانی‌تری را شامل می‌شوند بنابراین برای سیستم‌های کوچک به‌کار می‌روند ولی روش‌های مکانیک کلاسیک از دقت پایینی برخوردار هستند و در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شوند و برای سیستم‌های بزرگ مناسب هستند. به‌همین دلیل برای بررسی نانوخوشه‌ها از روش‌های

^۱ Gauss view 5.0

^۲ Gaussian 09

^۴ GaussSum1.0.5



شکل ۱. نمودار انرژی پایدار برحسب تعداد اتم‌های (n) نانوخوشه‌های $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$).


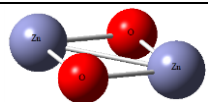
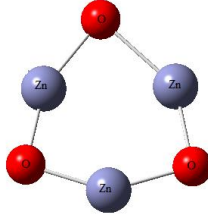
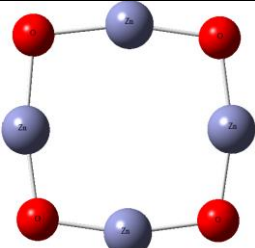
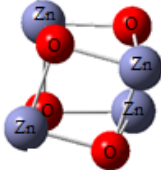
پارامتر مهم دیگر در بررسی ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی نانوخوشه‌ها، ممان دو قطبی است. ممان دو قطبی از توزیع نابرابر بار الکتریکی به وجود می‌آید. اکثر پیوندها حد فاصل بین الکترونی خالص و کووالانسی خالص می‌باشند. در نتیجه برای اینکه بتوانیم خصلت یونی بودن یا کووالانسی بودن یک پیوند را در یک مولکول مشخص کنیم، از ممان دو قطبی مولکول کمک می‌گیریم.

قرار گرفتند. در جدول ۱؛ ساختارهای هندسی بهینه، میانگین طول پیوند و زاویه پیوند نانوخوشه‌های $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$) گزارش شده است. از آنجایی که در این نانوساختارها برای برخی از اتم‌ها چندین طول پیوند وجود دارد، در گزارش‌ها معمولاً از میانگین طول پیوند که از رابطه زیر به دست می‌آید استفاده می‌شود:

$$\langle d \rangle = \frac{1}{n} \sum d_{ij} \quad ۱$$

که $\langle d \rangle$ میانگین طول پیوند برحسب آنگستروم، d_{ij} فاصله بین اتم i ام و اتم j ام و n نیز تعداد d_{ij} ها می‌باشند. مشاهده می‌شود که در ساختارهای حلقوی مسطح با افزایش اندازه حلقه طول پیوند کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش فشار کششی حلقه و تغییر ساختار از مسطح به سمت حلقوی می‌باشد. در ادامه، انرژی هریک از نانو ساختارها برحسب هارتری محاسبه و پایداری آنها با یکدیگر مقایسه شده است. در شکل ۱، نمودار انرژی پایدار برحسب تعداد اتم‌ها نشان داده شده است. روند کاهش انرژی و افزایش پایداری تا $(ZnO)_4/1$ ادامه دارد اما در $(ZnO)_4/2$ یکباره انرژی افزایش پیدا کرده و سطح پایداری کاهش یافته است که به دلیل سه بعدی بودن ساختار است. زیرا ساختارهای حلقوی مسطح از پایداری بیشتری نسبت به ساختارهای سه بعدی برخوردار هستند و این خوشه‌ها، ساختار مسطح را ترجیح می‌دهند. همانگونه که مشاهده می‌شود، $(ZnO)_4/1$ کمترین انرژی و پایدارترین ساختار را دارا می‌باشد.

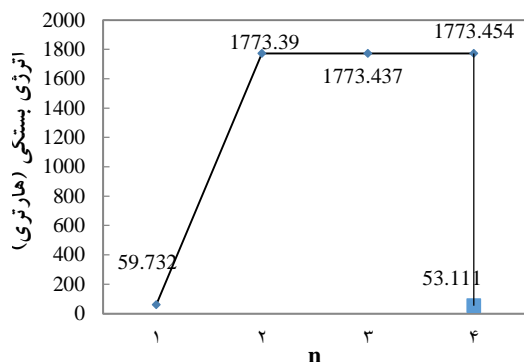
جدول ۱. ساختارهای هندسی بهینه، میانگین طول پیوند و زاویه پیوند نانو خوشه‌های $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$).

زاویه پیوند (درجه)		میانگین طول پیوند (Å)		ساختار بهینه	نانو خوشه
Zn - O	۱۸۰	Zn - O	۱٫۹۴		(ZnO)
Zn - O - Zn	۷۷٫۱۳۴	Zn - Zn	۲٫۳۴		$(ZnO)_2$
O - Zn - O	۱۰۲٫۸۶۵	Zn - O	۱٫۸۸		
Zn - O - Zn	۹۵٫۰۹۷	Zn - O	۱٫۸۳		$(ZnO)_3$
O - Zn - O	۱۰۴٫۹۰۲				
Zn - O - Zn	۱۰۵٫۷۶۱	Zn - O	۱٫۸۱		$(ZnO)_4/1$
O - Zn - O	۱۶۴٫۱۳۸				
Zn - O - Zn	۹۹٫۸۰۰	Zn - O	۱٫۷۱		$(ZnO)_4/2$
O - Zn - O	۱۶۹٫۶۸۰				

نمودار انرژی بستگی نانوخوشه‌های $(ZnO)_n$ در شکل ۳ رسم شده است. مقدار این انرژی از رابطه ذیل حاصل می‌شود:

$$BE = \{n \times E(Zn) + n \times E(O) - E(ZnO)_n\} / n \quad (3)$$

در این رابطه، $E(Zn)$ و $E(O)$ انرژی اتم‌های روی و اکسیژن است و $E(ZnO)_n$ نیز انرژی ساختار مورد نظر است.

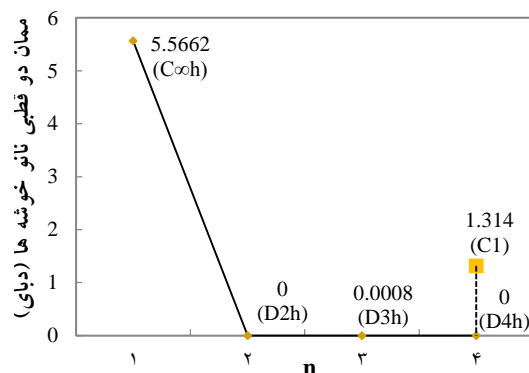


شکل ۳. نمودار انرژی بستگی برحسب تعداد اتم‌های (n) نانوخوشه‌های $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$) با توجه به نمودار با افزایش n انرژی بستگی نیز افزایش می‌یابد و با زیاد شدن مقدار BE ثبات و پایداری ساختار هم بیشتر می‌شود. انرژی بستگی از $n=1$ به $n=2$ با شیب تندی افزایش یافته است. ولی برای $n=3$ و $n=4$ این شیب بسیار ملایم پیش می‌رود. همپوشانی اوربیتال‌های اتمی روی و اکسیژن در هر نانوساختار موجب افزایش مقدار BE شده و این عمل باعث ثبات و پایداری هر چه بیشتر نانو ساختار می‌شود. اما در ساختار سه بعدی $(ZnO)_{4/2}$ یک‌باره انرژی کاهش یافته و در نتیجه پایداری نانوخوشه نیز کاهش می‌یابد.

آنالیز نوسانی ساختارهای $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$) در شکل ۴ گزارش شده است. در این شکل، شدت‌ها و فرکانس‌های مربوط به کلیه مدهای ارتعاشی هر یک از ساختارها مشخص شده است. فرکانس ارتعاش کششی مربوط به

$$\mu = \delta \times r \quad (2)$$

در این رابطه، δ اندازه دو بار مساوی و مختلف‌العلامه و r فاصله بین دو بار می‌باشد. برحسب قرارداد اگر اندازه بار را برحسب واحد esu و فاصله بین بارها را برحسب سانتی‌متر بیان کنیم در این صورت واحد ممان دو قطبی دبای (D) خواهد بود وقتی تقارن در مولکول از بین برود، یک دو قطبی الکتریکی خالص ایجاد می‌شود. بالاترین ممان‌های دو قطبی مربوط به ترکیبات یونی در گستره ۱۰ تا ۱۱ می‌باشد [۹]. در شکل ۲ نمودار ممان دو قطبی نانوخوشه‌های بهینه شده رسم شده است. در ساختارهای حلقوی پایدار به علت تقارن بالای ساختارها مقدار ممان دو قطبی بسیار ناچیز است. ممان دو قطبی صفر نشان‌دهنده توزیع مناسب بار در این حلقه‌های متقارن است. داده‌ها حاکی از آن است که $(ZnO)_{4/2}$ در میان ساختارهای حلقوی دارای ممان دو قطبی (۱/۳۱۴) می‌باشد. گروه نقطه‌ای هر کدام از نانوخوشه‌ها نیز در شکل ۲ مشخص شده است. بار الکتریکی کلیه نانوخوشه‌های مورد بررسی برابر صفر و چندگانگی اسپین آنها، ۱ می‌باشد. انرژی بستگی یکی دیگر از پارامترهای مهم در آنالیز پایداری ساختار است.



شکل ۲. نمودار ممان دو قطبی برحسب تعداد اتم‌های (n) نانوخوشه‌های $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$)

خواص الکترونی و شیمیایی نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)

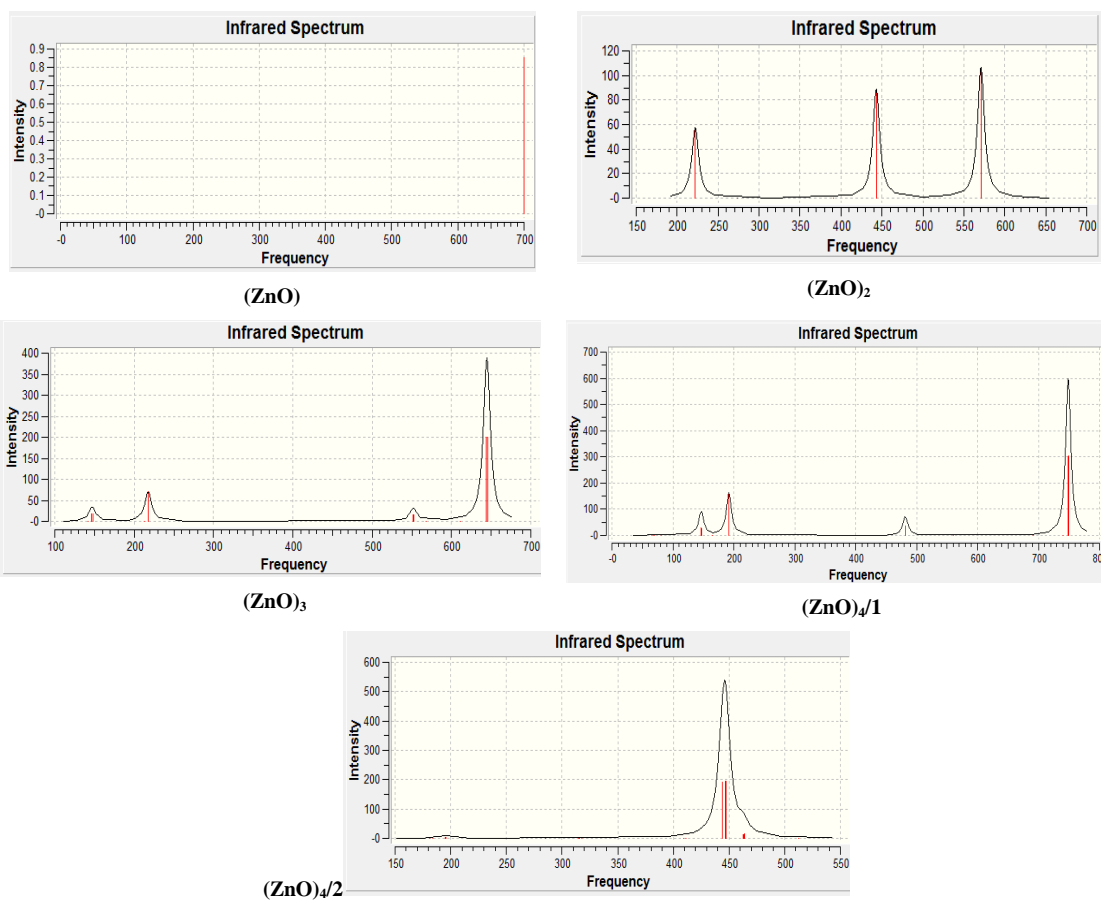
به منظور بررسی خواص الکترونی نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$)، نمودار چگالی حالت‌های (DOS) به دست آمده از محاسبات برای هر کدام از ساختارها در شکل ۵، نشان داده شده است. در نمودارهای چگالی حالت، سطح انرژی فرمی و شکل اربیتال‌های هومو (بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده) و لومو (پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده) نیز مشخص گردیده است. فازهای مثبت و منفی در اربیتال‌ها، به ترتیب با رنگ‌های قرمز و سبز مشخص شده‌اند. محاسبه شده و پتانسیل یونیزاسیون، انرژی لومو محاسبه شده و الکترون دوستی، متوسط انرژی‌های هومو-لومو و الکترون خواهی، شکاف انرژی هومو-لومو و سختی/نرمی وجود دارد [۱۱-۱۲]. بنابراین، با استفاده از انرژی‌های هومو و لومو محاسبه شده، می‌توان مقادیر انرژی یونیزاسیون (IP)، الکترون خواهی (EA)، الکترون‌گاتیوی (χ)، سختی (η) و نرمی (σ) را تخمین زد. این پارامترهای شیمیایی با استفاده از معادلات (۶-۴)، محاسبه شده و مقادیر آنها در شکل (۵)، گزارش شده است.

$$\text{IP} = -E_{\text{HOMO}} \quad \text{EA} = -E_{\text{LUMO}} \quad ۴$$

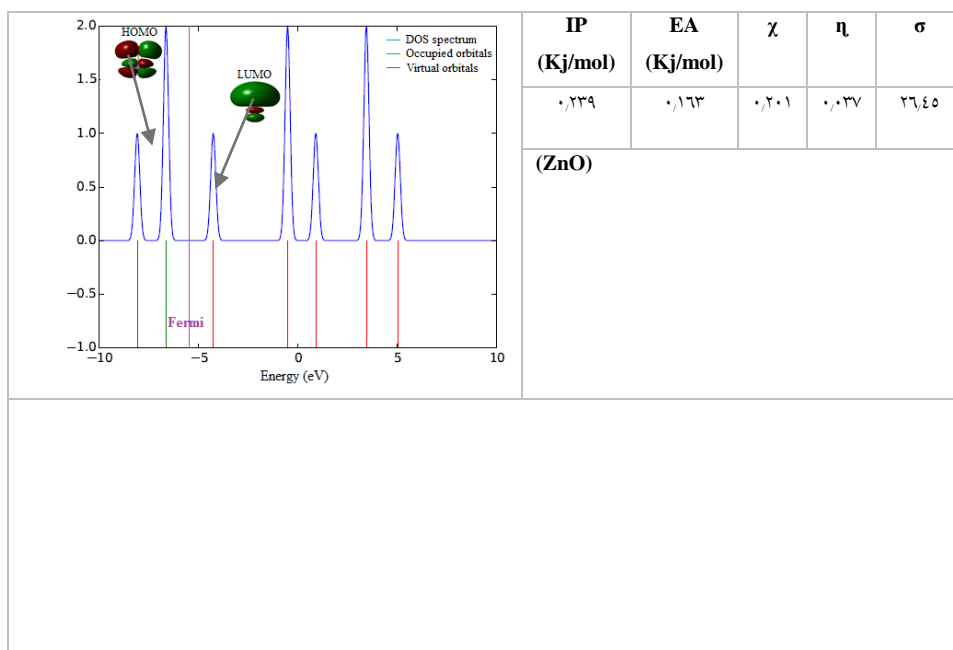
$$\chi = \left(\frac{\text{IP} + \text{EA}}{2} \right) \quad \eta = \left(\frac{\text{IP} - \text{EA}}{2} \right) \quad ۵$$

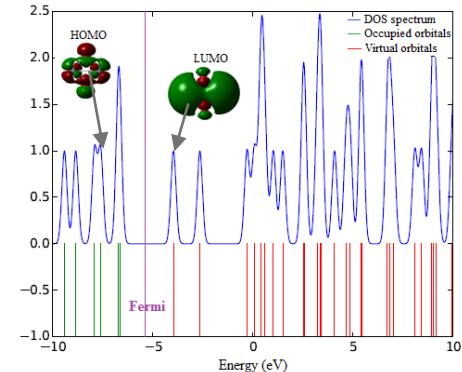
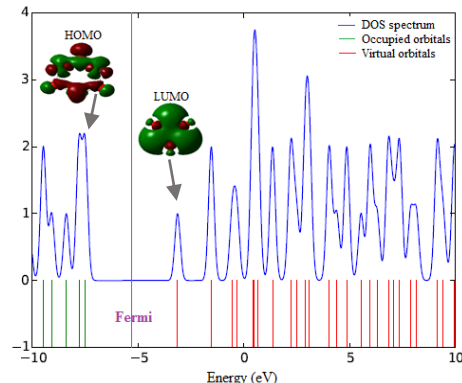
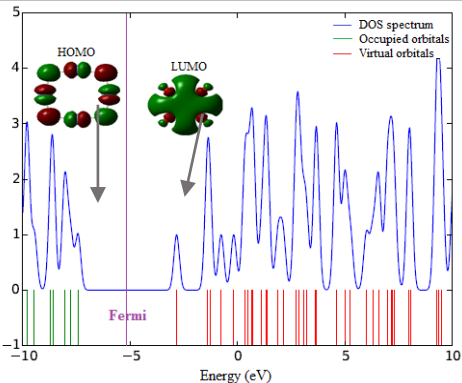
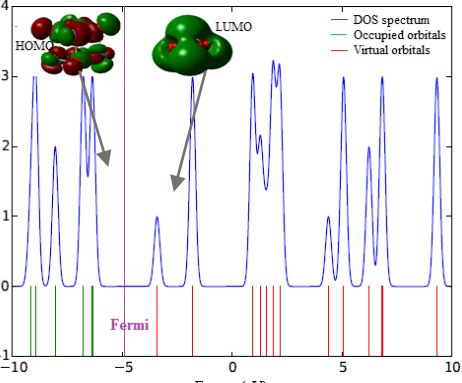
$$\sigma = 1/\eta \quad ۶$$

نانوخوشه ZnO در 700 cm^{-1} ظاهر شده است و شدت آن برابر $91,47 \text{ KJ/mol}$ می‌باشد. این در حالیست که در مطالعات Wang و همکاران [۱۰]، این ارتعاش کششی در 655 cm^{-1} ظاهر شده است. که همخوانی مناسبی وجود دارد. برای نانوخوشه $(\text{ZnO})_2$ ، سه مد ارتعاشی مشاهده می‌شود. بالاترین فرکانس ارتعاشی این ساختار ($570,9 \text{ cm}^{-1}$)، به ارتعاشات تنفسی اتم‌های Zn و O مربوط می‌شود. پایین‌ترین فرکانس ارتعاشی این ساختار ($221,1 \text{ cm}^{-1}$)، به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه اتم‌های Zn و O آن مربوط است. فرکانس ارتعاشی میانه ($442,5 \text{ cm}^{-1}$)، ارتعاشات کششی نامتقارن در این ساختار را نشان می‌دهد. برای نانوخوشه $(\text{ZnO})_3$ ، سه مد ارتعاشی مشاهده می‌شود. بالاترین فرکانس ارتعاشی این ترکیب ($645,5 \text{ cm}^{-1}$) با شدت $1242,87 \text{ KJ/mol}$ به ارتعاشات تنفسی و کششی اتم‌های Zn و O مربوط می‌شود. پیک ظاهر شده در پایین‌ترین فرکانس (150 cm^{-1})، ناشی از ارتعاشات کششی خارج از صفحه و پیک ظاهر شده در فرکانس $217,8 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی می‌باشد. طیف نانوخوشه $(\text{ZnO})_{4/1}$ ، دارای سه مد ارتعاشی در فرکانس‌های $739,2$ ، $229,5 \text{ cm}^{-1}$ و $170,6 \text{ cm}^{-1}$ است که به ترتیب به ارتعاشات تنفسی-کششی حلقه، ارتعاشات کششی خارج از صفحه و ارتعاشات خمشی اتم‌های Zn و O مربوط می‌باشند. نانوخوشه $(\text{ZnO})_{4/2}$ تنها دارای یک پیک ارتعاشی پهن در فرکانس $447,3 \text{ cm}^{-1}$ با چندگانگی ۲ است که نشان‌دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن در این ساختار است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شدت پیک‌ها در ساختارهای حلقوی مسطح بسیار زیاد می‌باشد.



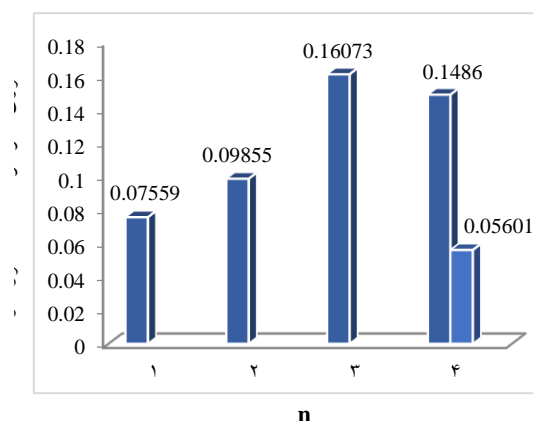
شکل ۴. طیف IR ساختارهای $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$).



	IP (Kj/mol)	EA (Kj/mol)	χ	η	σ
	۰,۲۴۴	۰,۱۴۵	۰,۱۹۴	۰,۰۴۹	۲۰,۲۹
(ZnO)₂					
	IP (Kj/mol)	EA (Kj/mol)	χ	η	σ
	۰,۲۷۵	۰,۱۱۵	۰,۱۹۵	۰,۰۸۰	۱۲,۴۴
(ZnO)₃					
	IP (Kj/mol)	EA (Kj/mol)	χ	η	σ
	۰,۲۷۰	۰,۱۲۱	۰,۱۹۵	۰,۰۷۴	۱۳,۴۶
(ZnO)_{4/1}					
	IP (Kj/mol)	EA (Kj/mol)	χ	η	σ
	۰,۱۹۸	۰,۱۴۲	۰,۰۱۷	۰,۰۲۸	۳۵,۷۰
(ZnO)_{4/2}					

شکل ۵. نمودار چگالی حالت‌های (DOS) به دست آمده از محاسبات برای هر کدام از ساختارهای $(ZnO)_n$ ($n \leq 4$).

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیشترین انرژی الکترون خواهی مربوط به ZnO با مقدار 0.163 KJ/mole است و کمترین آن مربوط به $(\text{ZnO})_3$ با مقدار 0.115 KJ/mole است. برای بررسی بهتر واکنش‌پذیری و خواص شیمیایی نانوخوشه‌ها، نمودار شکاف انرژی آنها برحسب الکترون ولت در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به اعداد گزارش شده در شکل ۵، در ساختارهای ۱ تا ۳ سختی افزایش می‌یابد ولی در ساختارهای ۴ رو به کاهش می‌رود و عکس این حالت در نرمی اتفاق افتاده است. از آنجایی که یک سیستم سخت شکاف انرژی بزرگی داشته و یک سیستم نرم‌تر دارای شکاف انرژی کوچکتر است؛ سخت‌ترین نانوخوشه، $(\text{ZnO})_3$ ، دارای بیشترین شکاف انرژی و نرم‌ترین نانوخوشه، $(\text{ZnO})_{4/2}$ ، دارای کمترین میزان شکاف انرژی است. همچنین نانوخوشه نرم واکنش‌پذیرتر از نانوخوشه سخت است زیرا آسانتر الکترون‌ها را به پذیرنده الکترون واگذار می‌کند. در نتیجه بیشترین واکنش‌پذیری مختص $(\text{ZnO})_{4/2}$ است که نرم‌ترین و ناپایدارترین ساختار بوده و کمترین واکنش‌پذیری مختص $(\text{ZnO})_3$ است که سخت‌ترین و پایدارترین ساختار می‌باشد.



شکل ۶. نمودار شکاف انرژی برحسب تعداد اتم‌های (n) نانوخوشه‌های $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$).

Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc, Wallingford CT, (2009).

[9] H.O. Pritchard, H.A. Skinner, The Concept Of Electronegativity, *Chemical Review* 55 (1955) 745-786.

[10] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Zinc Oxide Clusters (ZnO)_n (n=2-18), *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 4956-4963.

[11] C.G. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon, Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 4184-4195.

[12] B.W. Dandrade, S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors, *Organic Electronics* 6 (2005) 11–20.

مرجع ها

[1] J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams, Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 1162-1194.

[2] Y. Negeshi, Toward the Creation of Functionalized Metal Nanoclusters and Highly Active Photocatalytic Materials Using Thiolate-Protected Magic Gold Clusters, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 87 (2014) 375-389.

[3] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, *Springer, Berlin* (1995).

[4] U. Manzoora, M. Islam, L. Tabassam, S.U. Rahman, Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 (2009) 1669-1672.

[5] L. Yanhong, W. Dejun, Z. Qidong, Y. Min, Z. Qinglin, A Study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 3202-3206.

[6] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications, *Springer-Verlag, Berlin*, (2010).

[7] Z. Cheng, F. Lie, Y. Zhao, A DFT investigation on ZnO clusters and nanostructures, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 894 (2009) 121-127.

[8] 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, J.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.

Computational and theoretical study of electronic, spectroscopic and chemical properties of $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$) nanoclusters

Razieh Habibpour Gharacheh^{1,*}, Raheleh Vaziri²

¹Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P.O. Box 33535111, Tehran, Iran.

²Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Abstract

In this article, structural stability, electronic and spectroscopic properties of zinc oxide nanoclusters up to four atoms are studied by hybrid Density Functional Theory. The stable structures of these nanoclusters have been fully optimized with Gaussian 09W program package at B3LYP/LanL2DZ level. The vibrational frequencies, IR intensities, binding energy, HOMO–LUMO energy gap, symmetry, and dipole moment are also computed for the most stable isomer of each cluster. The reactivity descriptors such as electronegativity, chemical hardness and softness index of the lowest-energy isomers are estimated for these nanoclusters to study their relative stabilities. $(\text{ZnO})_4/2$ isomer has the most reactivity, because it is the softest and most unstable isomer.

Keywords: $(\text{ZnO})_n$ ($n \leq 4$), Density functional theory, Density of states, Vibrational frequencies

*Corresponding Author: Habibpour@irost.ir