

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

Marzieh Nadafan<sup>1\*</sup>, Ehsan Talebian<sup>2</sup>, Maryam Tofangfaz Rahimi<sup>1</sup>, Javid Zamir Anvari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 02.03.2019    Final revised: 10.11.2019    Accepted: 21.09.2020

Doi link: [10.22055/JRMBS.2020.15921](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15921)

## Abstract

In this article, structural stability, electronic and spectroscopic properties of zinc sulfide nanoclusters up to four atoms are studied by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) and Hartree-Fock computational level using 6-311++G(d,p) basis set. The stable structures of these nanoclusters have been fully optimized with Gaussian 09, binding energy, energy gap, and FTIR spectra. The vibrational frequencies, Homo–Lumo energy gap, symmetry, and dipole moment are also computed for the most stable isomer of each cluster. Furthermore, NBO analysis was used for deep understanding of these interactions. The reactivity descriptors such as electronegativity are estimated for these nanoclusters to study their relative stabilities. Among nanocluster structures, the highest and lowest average binding length are related to  $\text{Zn}_2\text{S}_2$  and  $\text{Zn}_1\text{S}_1$ , respectively. About stability of investigated structure,  $\text{Zn}_4\text{S}_4$  was more stable than others (because stress of nonlinear Zn-S chains is attenuated). Both  $\text{Zn}_1\text{S}_1$  and  $\text{Zn}_3\text{S}_3$  nanocluster structures have a bigger dipole moment in the Hartree-Fock method. Also, increasing the number of atoms in nanoclusters has increased polarization and in the comparison, Hartree-Fock and DFT in the specimen structures, the polarization of molecules in DFT are larger rather Hartree-Fock.

**Keywords:** Gaussian 09, Density function theory, Hartree-Fock, Nanocluster  $(\text{ZnS})_n$  ( $n \leq 4$ ), Optimization

---

\* Corresponding Author: [m.nadafan@sru.ac.ir](mailto:m.nadafan@sru.ac.ir)



## بررسی محاسبات نظری خواص شیمیایی، الکترونی و بیناب نمای

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

مرضیه ندادان<sup>1\*</sup>، احسان طالبیان<sup>2</sup>، مریم تفنگساز رحیمی<sup>1</sup>، جاوید ضمیر انوری<sup>1</sup>

<sup>1</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

<sup>2</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: 1397/12/11 ویرایش نهائی: 1398/08/19 پذیرش: 1399/06/31

Doi link: [10.22055/JRMB.2020.15921](https://doi.org/10.22055/JRMB.2020.15921)

#### چکیده

در این تحقیق، پایداری ساختار و خواص الکترونی و طیف‌سنجی نانوخوشه‌های سولفیدروی تا چهار اتم با نظریه تابعی چگالی و هارتری-فاک با روش B3LYP در پایه  $6-311++G(d,p)$  مورد مطالعه قرار گرفته است. ساختارهای پایدار این نانوخوشه‌ها با برنامه گوسین 09، انرژی بستگی، شکاف انرژی و طیف مادون قرمز نانوخوشه‌ها به‌طور کامل بهینه شده‌اند. فرکانسهای ارتعاشی، شدتهای طیف‌های هومو-لومو، تقارن و گشتاور دوقطبی برای پایدارترین ایزومر هر نانوخوشه، به‌دست آمده‌اند. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی برای به‌دست آوردن بینش دقیق‌تری در مورد ماهیت این برهم‌کنش‌ها به‌کار برده شد. توصیفگرهای واکنش‌پذیری مانند الکترونگاتیوی، برای مطالعه پایداری نسبی نانوخوشه‌ها تخمین زده شد. در بین ساختار نانوخوشه‌ها، بیشترین و کمترین میانگین طول پیوند Zn-S به‌ترتیب مربوط به  $\text{Zn}_2\text{S}_2$  و  $\text{Zn}_1\text{S}_1$  است. از نظر پایداری  $\text{Zn}_4\text{S}_4$  از پایدارترین آنهاست (ناشی از تنش زنجیرهای غیرخطی Zn-S تضعیف شده). از لحاظ گشتاور دوقطبی، نانوخوشه‌های  $\text{Zn}_1\text{S}_1$  و  $\text{Zn}_3\text{S}_3$  در روش هارتری-فاک گشتاور دوقطبی بزرگتری دارند. همچنین با افزایش تعداد اتم‌ها در نانوخوشه‌ها قطبش‌پذیری زیادتر شده و در مقایسه دو روش هارتری-فاک و تابعی چگالی در یک ساختار معین، قطبش‌پذیری مولکول‌ها در تابعی چگالی بیشتر است.

**کلیدواژگان:** گوسین 09، نظریه تابعی چگالی، هارتری-فاک، نانوخوشه‌های  $(\text{ZnS})_n$  ( $n \leq 4$ )، بهینه‌سازی

#### مقدمه

به فراوانی و ثبات بالا، شفافیت بالا، پهنای گاف (شکاف) انرژی بزرگ حاصل از اکسایش، پیرو الکتریکی و سازگاری زیستی می‌توان اشاره نمود. به‌تازگی، نانوساختارهای سولفیدروی توجه زیادی را جلب کرده‌اند. از جمله این نانوساختارها می‌توان به نانوخوشه‌ها اشاره کرد. خوشه به‌طور کلی به مجموعه کوچکی از اتم‌ها یا مولکول‌ها اطلاق می‌شود که شامل

نیمه‌هادی‌های گروه دوم-پنجم به‌علت منحصر به‌فرد بودن خواص الکترونیکی و نوری مورد توجه قرار گرفته‌اند که بیشترین توجه به اکسیدروی و سولفیدروی بوده است [1]. امروزه به‌طور گسترده‌ای ذرات سولفیدروی، به‌علت خواص الکترونی و اپتیکی بسیار جذاب آنها، به‌طور تجربی و نظری مورد مطالعه قرار می‌گیرند. از خواص مهم در خانواده عناصر دوم-پنجم،

\* نویسنده مسئول: [m.nadafan@sr.u.ac.ir](mailto:m.nadafan@sr.u.ac.ir)

سه یا چند اتم یا مولکول باشد که می‌تواند اتم و مولکول‌های یکسان یا غیریکسانی را در ساختار خوشه‌ها مشاهده کرد. روش‌های تولید تجربی نانوخوشه‌ها متفاوت است که از آن جمله می‌توان به پرتوهای مولکولی، سوسپانسیون کلئیدی و فاز بخار اشاره کرد. تحقیق در راستای نانو ساختارها به دلیل بهبود در کیفیت و کمیت خواص ساختارها از جمله افزایش استحکام، بهبود خواص الکتریکی، نوری، اپتوالکترونیکی و کاتالیزوری مورد توجه است.

امروزه به‌طور گسترده‌ای ذرات سولفیدروی، به‌علت خواص الکترونی و اپتیکی بسیار جذاب آنها، به‌طور تجربی و نظری مورد مطالعه قرار می‌گیرند. سولفیدروی یک ترکیب معدنی است که از دو عنصر گوگرد و روی تشکیل شده است. بلور سولفیدروی معمولاً در دو فاز بلورین به‌صورت ساختار پایدار روی بلاند (C-ZnS) و فاز شش گوشه‌ای دما بالا با ساختار ورتزیت (H-ZnS) دارای انباشتگی‌های متفاوتی هستند. سولفیدروی یکی از مهم‌ترین و اولین نیمه‌هادی‌های گروه دوم-پنجم است که تحقیقات گسترده‌ای در زمینه خواص منحصر به فرد و کاربردهای گسترده آن در قطعات اپتوالکترونیکی نظیر نمایشگرهای مسطح، حسگرها، لیزرها، دیودهای منتشرکننده نور (فرابنفش)، سلول‌های خورشیدی، فیلم نازک، فتوکاتالیزورها و کاهنده آلاینده‌های آلی از قبیل رنگ‌ها و مشتقات هالوژنه انجام شده است [2-5]. با این وجود، به‌نظر می‌رسد پایداری ساختاری سولفیدروی نانوکریستالی مسئله چالش برانگیزی باشد، زیرا آنها به‌طور ذاتی مستعد تحول ساختاری خودبه‌خودی در شرایط محیطی هستند. بنابراین، لازم است که درک عوامل مؤثر بر کنترل تغییرات ساختاری نانوذرات سولفیدروی را شناسایی کرد [3].

در این پژوهش هدف مطالعه حاضر، بررسی ساختاری نانوخوشه‌های سولفیدروی است. بهینه‌سازی‌های هندسی بر روی نانوخوشه‌های  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ ) در سطح محاسباتی تابعی چگالی و هارتری-فاک در پایه  $6-311++G(d,p)$  با استفاده از نرم افزار گاوسین انجام شد. هندسه بهینه متناظر با کمینه انرژی و فرکانس‌های ارتعاشی هارمونیک با استفاده از سطح محاسباتی مشابه با بهینه‌سازی در دمای 298 کلین و فشار یک اتمسفر محاسبه شدند. انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو و پایداری ساختاری، شیمیایی و الکترونی و پتانسیل الکترواستاتیکی آن تا چهار اتم روی و گوگرد بررسی شد. با آنالیز داده‌های فرکانسی، طیف مادون قرمز آن نیز به‌دست آمده است.

### شیوه‌های محاسباتی

در این پژوهش، ساختارهای بهینه شده نانوخوشه‌های سولفیدروی  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )، ابتدا با کمک نرم افزار گاوس ویو 5 رسم و سپس با استفاده از بسته نرم افزاری گوسین 09 و روش هیبریدی B3LYP در پایه  $6-311++G(d,p)$  با بهترین زاویه و طول پیوند برای هر ساختار محاسبه شده است. این نرم افزار به‌کمک روش‌های محاسباتی بر مبنای معادله شرودینگر، ساختار مولکولی طراحی شده را بهینه کرده و پایدارترین ساختار را در طی انجام یک فرآیند چند چرخه‌ای تا حد رسیدن به میزان مطلوب ایجاد می‌کند.

دقت بهینه سازی به‌روش 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

## نتایج و تحلیل‌ها

## خواص ساختاری و آنالیز نوسانی

 $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )

ساختارهای ممکن هر پیکربندی به‌منظور بهینه‌سازی نانوخوشه‌های  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )، مورد بررسی قرار گرفتند. در جدول 1 ساختارهای هندسی بهینه، میانگین طول پیوند و زاویه پیوند نانوخوشه‌های  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ ) گزارش شده است. از آنجایی که در این نانو ساختارها برای برخی از اتم‌ها چندین طول پیوند وجود دارد، در گزارش‌ها معمولاً از میانگین طول پیوند که از رابطه زیر به‌دست می‌آید استفاده می‌شود [4]:

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

$\langle d \rangle$  میانگین طول پیوند برحسب آنگستروم،  $d_{ij}$  فاصله بین اتم  $i$  و اتم  $j$  و  $n$  تعداد  $d_{ij}$ ها می‌باشد. 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.

$Zn_1S_1$  با دو اتم و 46 الکترون به‌عنوان یک مونومر با پیوند یونی تنها یک هندسه می‌تواند داشته باشد که خطی است. طول پیوند Zn-S در تابعی چگالی و هارتزی-فاک قبل از بهینه‌سازی به ترتیب 2/96 و 2/096 آنگستروم بود که بعد از بهینه‌سازی به 2/083 و 2/096 آنگستروم تغییر کرد.  $Zn_2S_2$  با 4 اتم و 92 الکترون هندسه مسطح لوزی دارد. اتم‌های روی و گوگرد در خوشه به‌طور متناوب قرار می‌گیرند، به‌همین دلیل مولکول پیوند یونی دارد. با توجه به جدول 1، مشاهده می‌شود که طول پیوند Zn-S در تابعی چگالی و هارتزی-فاک قبل از بهینه‌سازی به ترتیب 2/596 و

می‌شوند و برای سیستم‌های بزرگ مناسب هستند. به‌همین دلیل برای بررسی نانوخوشه‌ها از روش‌های مکانیک کوانتومی استفاده می‌کنیم. برای انجام بهینه‌سازی، ابتدا ساختاری بر اساس اطلاعات اولیه در فایل ورودی با نرم‌افزار گاوس و یو5 رسم می‌شود. سپس این فایل به نرم‌افزار گاوسین ارسال می‌شود.

در این نرم‌افزار، گرادینان انرژی الکترونی نسبت به مختصات هسته‌ای برای ساختار مولکولی اولیه محاسبه می‌شود. گاوسین با تغییر دادن فواصل پیوندی، زوایای پیوند و زوایای بین صفحه‌ای، تابع موج و انرژی الکترونی مولکولی را محاسبه می‌کند تا آرایشی متناظر با کمینه انرژی به‌دست آید. گاوسین با توجه به پارامترهای تعریف شده برای خطا، 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 محاسباتی آنقدر ادامه می‌یابد تا ساختاری با بهترین هندسه فضایی، کمترین انرژی الکترونی و پایدارترین حالت به‌دست می‌آید.

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 طیف سنجی مادون قرمز و فرکانس ارتعاشی نیز برای هر ساختار مورد بررسی قرار گرفته است.

که در این رابطه  $\xi$  اندازه دو بار مساوی با علامت‌های مخالف و  $r$  فاصله بین دو بار می‌باشد. برحسب قرارداد اگر اندازه بار برحسب ایستاکولن و فاصله بین بارها برحسب سانتیمتر بیان شود در این صورت واحد گشتاور دو قطبی دبابی (D) خواهد بود. در جدول 2 اطلاعات مربوط به گشتاور دو قطبی نانوخوشه‌های بهینه شده آورده شده است. تشکیل دو قطبی الکتریکی خالص به‌خاطر از بین رفتن تقارن در مولکول می‌باشد. بیشترین گشتاورهای دو قطبی گزارش شده در ترکیبات یونی در محدوده 44 تا 49 می‌باشد [6]. در ساختارهای حلقوی پایدار به‌علت تقارن بالای ساختارها مقدار گشتاور دو قطبی بسیار ناچیز است. توزیع مناسب بار در ساختار حلقوی پایدار باعث می‌شود که گشتاور دو قطبی بسیار ناچیز شود [7]. در مولکول‌های غیر قطبی گشتاور دو قطبی صفر و در مولکول‌های قطبی مخالف صفر است و با افزایش گشتاور دو قطبی، پیوند قطبی‌تر می‌شود. بنابر این داده‌های جدول 2 نشان می‌دهد  $Zn_1S_1$  از ساختارهای دیگر قطبی‌تر است و مولکول‌های  $Zn_4S_4/HF$  و  $Zn_2S_2/HF$  غیرقطبی‌اند.

یکی از پارامترهای بررسی ساختارها انرژی تشکیل ساختار می‌باشد. مقادیر انرژی تشکیل ساختارهای فوق در جدول 2 آورده شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول 2 مشخص است با افزایش  $n$  مقدار انرژی افزایش یافته است. همپوشانی اوربیتال‌های اتمی روی و گوگرد در هر نانوساختار موجب افزایش مقدار انرژی شده و این عمل باعث ثبات و پایداری هر چه بیشتر نانو ساختار می‌شود. در اینجا منفی‌تر بودن انرژی بهینه (انرژی تشکیل ساختار)، نشان‌دهنده پایداری بودن ساختار است [8]. همچنین مقادیر به‌دست آمده در روش DFT بزرگتر از روش HF می‌باشد. علت این امر می‌تواند به در نظر گرفتن اندرکنش‌های بین اتمی به‌صورت بهتر در روش DFT باشد.



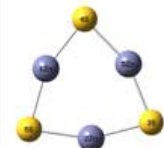
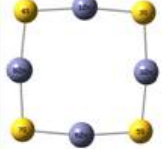
2/596 آنگستروم تعریف شده بود که بعد از بهینه‌سازی به 2/266 و 2/267 آنگستروم تغییر کرد. طول پیوند Zn-S در این ساختار بیشتر از مونومر است که به‌دلیل دافعه قوی بین جفت الکترون‌های اتم‌های گوگرد است.  $Zn_3S_3$  با 6 اتم و 138 الکترون ساختار هندسه مثلثی دارد که اتم‌های گوگرد در سه رأس و اتم‌های روی در وسط سه ضلع قرار دارند. طول پیوند همه Zn-Sها در تابعی چگالی یکسان است. قبل از بهینه‌سازی طول پیوند Zn-S در تابعی چگالی 2/596 آنگستروم بود که بعد از بهینه‌سازی به 2/205 آنگستروم رسید. در روش هارتری-فاک قبل از بهینه شدن سه طول متفاوت 1/717، 2/228 و 2/218 آنگستروم داشتند که بعد از بهینه‌سازی به طول یکسان 2/222 آنگستروم رسیدند.  $Zn_4S_4$  با 8 اتم و 184 الکترون، ساختار حلقه مانند پایدار و متقارنی دارد. در ساختار بهینه‌سازی شده، تمام زاویه‌های S-Zn-S تقریباً خطی است. طول پیوند Zn-S در تابعی چگالی و هارتری-فاک قبل از بهینه‌سازی به ترتیب 2/1846 و 2/054 آنگستروم تعریف شده بود که بعد از بهینه‌سازی به 2/185 و 2/205 آنگستروم تغییر یافت.

### گشتاور دو قطبی و انرژی بهینه نانوخوشه‌های $(ZnS)_n$ ( $n \leq 4$ )

یکی دیگر از ویژگی‌های ساختاری-شیمیایی نانوخوشه‌ها گشتاور دو قطبی می‌باشد. گشتاور دو قطبی یک مولکول، اندازه‌گیری توزیع بار در مولکول و قطبیت ایجاد شده توسط هسته و ابر الکترونی است. از آنجا که بیشتر پیوندها یا یونی خالص و یا کووالانسی خالص می‌باشند، برای تشخیص این امر از گشتاور دو قطبی مولکول استفاده می‌کنیم که عبارتند از [4]:

$$\mu = \xi \times r \quad 2$$

جدول 1. ساختارهای هندسی بهینه، میانگین طول پیوند و زاویه پیوند نانوخوشه‌های  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )

زاویه پیوند (درجه)		میانگین طول پیوند ( $\text{\AA}$ )		ساختار بهینه	نانوخوشه
Zn-S	DFT: 118.0 HF: 118.0	Zn-S	DFT: 2.082 HF: 2.096		Zn <sub>1</sub> S <sub>1</sub>
S-Zn-S	DFT: 112.99 HF: 111.96	Zn-S	DFT: 2.266 HF: 2.267		Zn <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Zn-S-Zn	DFT: 66.01 HF: 68.04	Zn-Zn	DFT: 2.469 HF: 2.527		
S-Zn-S	DFT: 157.21 HF: 152.42	Zn-S	DFT: 2.205 HF: 2.222		Zn <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Zn-S-Zn	DFT: 82.80 HF: 87.58				
S-Zn-S	DFT: 176.70 HF: 171.51	Zn-S	DFT: 2.185 HF: 2.205		Zn <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Zn-S-Zn	DFT: 92.20 HF: 98.49				

جدول 2. انرژی تشکیل، انرژی بهینه و گشتاور دوقطبی  $(ZnS)_n$  در پایه  $n \leq 4$ ،  $G(d, p) + 311 - 6$ 

خوشه	HF			DFT/B3LYP		
	انرژی تشکیل (eV)	انرژی بهینه (eV)	گشتاور دوقطبی (Debye)	انرژی تشکیل (eV)	انرژی بهینه (eV)	گشتاور دوقطبی (Debye)
Zn <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	-58104,2	-59189,9	7,5255	-58793,3	-59253,6	5,3798
Zn <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	-117381,7	-118384,3	0,0000	-117590,4	-118511,2	-0,0003
Zn <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	-176199,6	177579,3	0,0003	-176388,3	-177769,5	0,0020
Zn <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	-235185,4	-276377,3	0,0000	-235633,7	-237026,8	0,0033

شده است و شدت آن برابر 4/48 می‌باشد. این در حالیست که پژوهشگران با سنتز نانو ذرات سولفیدروی در طیف‌سنجی مادون قرمز، پیک  $462 \text{ cm}^{-1}$  را به دست آوردند که همخوانی مناسبی وجود دارد [9]. برای نانوخوشه  $Zn_2S_2$  سه مد ارتعاشی مشاهده می‌شود. دو پیک وجود مد ارتعاش اصلی در محدوده مادون قرمز دور و یک جذب قوی وجود مد ارتعاش اصلی در

## طیف‌سنجی مادون قرمز نانوخوشه های

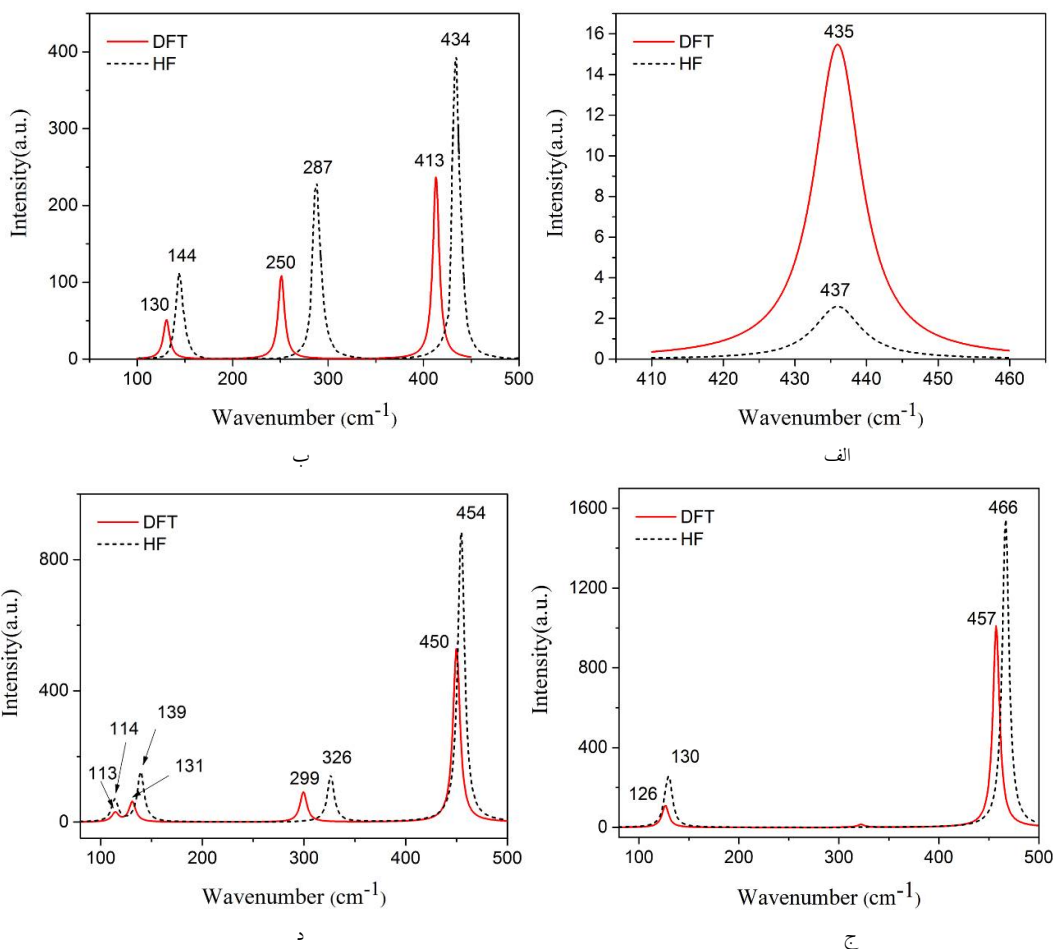
### $(ZnS)_n$ ( $n \leq 4$ )

تحلیل نوسانی ساختارهای  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ ) در شکل 1 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 نانوخوشه سولفیدروی در  $435 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر

اصلی در محدوده مادون قرمز میانی را نشان می‌دهند. شدت طیف در روش هارتری-فاک بیشتر از تابعی چگالی است. در هر دو روش سه تا از ارتعاشات دارای دو حالت با انرژی یکسانند. در طیف محاسباتی به دست آمده برای پایه انتخابی با داده تجربی، پیک  $450\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود که هماهنگی خوبی با مراجع پژوهشی تجربی دارد [11].

برای نانوخوشه  $\text{Zn}_4\text{S}_4$  دو ارتعاش اصلی مشاهده می‌شود. یک پیک وجود مد ارتعاش اصلی در محدوده مادون قرمز دور و یک جذب قوی وجود مد ارتعاش اصلی در محدوده مادون قرمز میانی را نشان می‌دهند.

محدوده مادون قرمز میانی را نشان می‌دهد. شدت طیف در روش هارتری-فاک بیشتر از تابعی چگالی به دست آمده که نشان می‌دهد میزان جذب بیشتر بوده و در نتیجه پیک بلندتری ایجاد کرده است. پژوهشگران با سنتز نانو ذرات سولفیدروی در طیف سنجی مادون قرمز پیک  $405\text{cm}^{-1}$  را به دست آوردند. در قوی‌ترین پیک طیف محاسباتی به دست آمده برای پایه انتخابی با داده پژوهش تجربی، انتقال به آبی دیده می‌شود [9,10]. برای نانوخوشه  $\text{Zn}_3\text{S}_3$  چهار ارتعاش اصلی مشاهده می‌شود. سه پیک وجود مد ارتعاش اصلی در محدوده مادون قرمز دور و یک جذب قوی وجود مد ارتعاش



شکل 1. طیف IR محاسبه شده به روش تابعی چگالی و هارتری-فاک برای الف:  $\text{Zn}_4\text{S}_4$ ، ب:  $\text{Zn}_2\text{S}_2$ ، ج:  $\text{Zn}_3\text{S}_3$  و د:  $\text{Zn}_4\text{S}_4$

انرژی کمتری نیاز دارند به‌همین دلیل واکنش پذیرتر و قطبش‌پذیرتر هستند. به‌طورکلی، همبستگی خطی معتبری بین انرژی هومو محاسبه شده و پتانسیل یونیزاسیون، انرژی لومو محاسبه شده و الکترون خواهی، متوسط انرژی‌های هومو-لومو و الکترونگاتیوی، شکاف انرژی هومو-لومو و سختی-نرمی شیمیایی وجود دارد. ارتباط آنها در روابط زیر آمده است:

$$X = \frac{1}{2}(I + A)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

$$\mu = -X$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

4

که در رابطه 4، A الکترون خواهی  $E_{LUMO}^3$ ، I، پتانسیل یونیزاسیون  $E_{HOMO}^4$ ، I، الکترونگاتیوی،  $\eta$  سختی،  $\sigma$  نرمی،  $\mu$  پتانسیل شیمیایی<sup>5</sup> و  $\omega$  الکترون دوستی کل<sup>6</sup> مولکول است که گاف انرژی  $2\eta$  می‌شود [13].

تفاوت پتانسیل الکتروستاتیکی سطح توسط رنگ‌های مختلف نشان داده می‌شود. مناطق با پتانسیل منفی با رنگ‌های قرمز، نارنجی و زرد نمایش داده می‌شوند که منفی‌ترین پتانسیل و بالاترین تراکم الکترونی به رنگ قرمز تعلق دارد. مناطق با مثبت‌ترین پتانسیل و تراکم الکترونی پایین با رنگ آبی و مناطق خنثی (پتانسیل صفر) با رنگ سبز نمایش داده می‌شوند [13]. با تصویرنگاری سطوح پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی برای ساختار بهینه‌سازی شده مولکول  $Zn_1S_1$  برای دو

تعداد پیک‌ها در روش تابعی چگالی بیشتر از هارتری-فاک است که در منطقه مادون قرمز دور قرار دارند. شدت طیف در روش هارتری-فاک بیشتر از تابعی چگالی است. در روش هارتری فاک سه تا از ارتعاشات دارای دو حالت با انرژی یکسانند و در روش تابعی چگالی سه تا از ارتعاشات دارای دو حالت با انرژی یکسانند و یک ارتعاش دارای سه حالت با انرژی یکسان است.

### خواص الکترونی و شیمیایی نانوخوشه‌های

$(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )

### گاف انرژی و چگالی بار نانوخوشه‌های

$(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )

از محاسبات اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) می‌توان مهمترین اوربیتال‌های مولکولی مرزی، هومو و لومو را تعیین کرد. بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی به ترتیب هومو و لومو در پایداری شیمیایی مولکول نقش تعیین‌کننده‌ای دارند. اوربیتال هومو، دهنده الکترون و اوربیتال لومو، پذیرنده الکترون است [12]. به‌منظور بررسی خواص الکترونی نانوخوشه‌های  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )، شکل اوربیتال‌های هومو و لومو مشخص گردیده است.

اختلاف انرژی بین هومو و لومو، گاف انرژی نامیده می‌شود که تعیین‌کننده واکنش پذیری، قطبش پذیری نوری و سختی<sup>1</sup>-نرمی<sup>2</sup> شیمیایی ساختار مولکولی است. گاف انرژی بزرگ، به مفهوم پایداری بیشتر و واکنش پذیری کمتر مولکول است. کاهش این انرژی موجب افزایش طول موج انتقال‌های الکترونی می‌شود. مولکول‌ها با گاف انرژی زیاد، مولکول‌های سخت و مولکول‌های دارای گاف انرژی کم، مولکول‌های نرم نامیده می‌شوند. مولکول‌های نرم برای برانگیختگی به

<sup>4</sup> Ionisation energy

<sup>5</sup> Chemical potential

<sup>6</sup> Global electrophilicity index

<sup>1</sup> Hardness

<sup>2</sup> Softness

<sup>3</sup> Electron affinity



$Zn_3S_3$  از دو گروه قبلی پایدارتر است. برهم‌کنش  $Zn-Zn$  قابل توجه است که پایداری آن را بیشتر می‌کند. تراکم بارها در شکل 4 نشان می‌دهد که اتم‌های گوگرد از اتم‌های روی بار می‌گیرند. بنابراین پیوند بین گوگرد و روی نسبتاً یونی است. شش پیوند ناجور هسته‌ای<sup>2</sup> بین اتم‌های روی و گوگرد وجود دارد. وجود همبستگی ضعیف جور هسته‌ای<sup>3</sup> بین اتم‌های گوگرد در شکل 4 قابل تشخیص است [4,14].  $Zn_4S_4$  با 8 اتم و 184 الکترون، ساختار حلقه مانند پایدار و متقارنی دارد.

در ساختار بهینه‌سازی شده، تمام زاویه‌های  $S-Zn-S$  تقریباً خطی است. در  $Zn_4S_4$  هیچ برهم‌کنش  $S-S$  و  $Zn-Zn$  وجود ندارد [4,14].

با بزرگتر شدن خوشه‌ها، شکاف انرژی روند افزایشی پیدا می‌کند. این روند تغییرات بیانگر آن است که با دور شدن ترازهای هومو و لومو از یکدیگر، سختی شیمیایی افزایش و نرمی شیمیایی کاهش یافته و در نتیجه تمایل به واکنش پذیری خوشه کاهش می‌یابد و مولکول ساختار پایدارتری پیدا می‌کند. مقدار شکاف انرژی  $Zn_4S_4$  از دیگر خوشه‌ها بیشتر است. خوشه پایدار بعدی  $Zn_3S_3$  است.

به‌منظور تعیین خاصیت فلزی خوشه‌ها چگالی بار جزئی اوربیتال‌های اشغال شده و چند اوربیتال اشغال نشده بررسی می‌شوند. در  $Zn_4S_4$  بار غیر مستقر در سطح لومو است اما در خوشه‌های دیگر در یک سطح بالاتر از سطح لومو یا سطوح بالاتر قرار دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت خاصیت فلزی در خوشه  $Zn_4S_4$  بیشتر از خوشه‌های دیگر است [4].

در مورد اختلاف نتایج به‌دست آمده از روش‌های نظریه تابعی چگالی و هارتری فوک برای گاف‌های انرژی

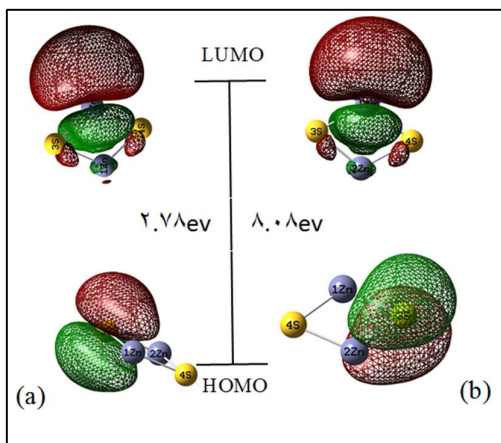
روش هارتری فاک و تابعی چگالی می‌توان ملاحظه کرد که اتم‌های روی در پتانسیل مثبت و اتم‌های گوگرد در پتانسیل منفی قرار دارند (شکل 2). ارزیابی چگالی بار (شکل 3) نشان می‌دهد که پیوند بین اتم‌های روی و گوگرد به‌علت هم‌پوشانی اوربیتال هیبریدی  $sp$  اتم روی و اوربیتال  $p$  اتم گوگرد کووالانسی است اما خصلت یونی آن که ناشی از انتقال الکترون‌های  $4s$  اتم روی برای پرشدن اوربیتال‌های  $3p$  اتم گوگرد است، بیشتر می‌باشد [4].

$Zn_2S_2$  با 4 اتم و 92 الکترون با حداقل ساختار<sup>1</sup> حلقه‌ای، هندسه مسطح لوزی دارد. توزیع‌های چگالی بار کل  $Zn_2S_2$  هیچ یک از پیوندهای  $Zn-Zn$  یا  $S-S$  را در میان خوشه نشان نمی‌دهند (شکل 2)، اما چگالی بار جزئی برای اوربیتال‌های فردی احتمال  $S-S$  را نشان می‌دهد (شکل 3). برهم‌کنش در  $Zn_2S_2$  همان‌گونه که در شکل‌ها نشان داده شده است، ناشی از هم‌پوشانی اوربیتال‌های  $p$  اتم‌های گوگرد است. جفت الکترون‌های  $p$  صرفاً در هر اتم گوگرد، نیروی دافعه بین دو اتم گوگرد ایجاد می‌کند. اما این موضوع برای جلوگیری از هم‌پوشانی اوربیتال  $p$  کافی نیست و این برهم‌کنش باعث تقویت پیوند خوشه می‌شود. مشابه برهم‌کنش  $S-S$ ، تعامل بسیار ضعیف بین دو اتم روی هم در خوشه  $Zn_2S_2$  دیده می‌شود. اگر چه این تعامل بسیار ضعیف است، ولی قدرت خاصی را به اتصال کلی خوشه اضافه می‌کند. برهم‌کنش  $Zn-Zn$  ناشی از هم‌پوشانی اوربیتال‌های  $d$  اتم‌های روی است. این تعامل در خوشه‌های بزرگ که واحد  $Zn_2S_2$  به‌عنوان بلوک ساختاری آن خوشه عمل می‌کند نیز دیده می‌شود [4,14].

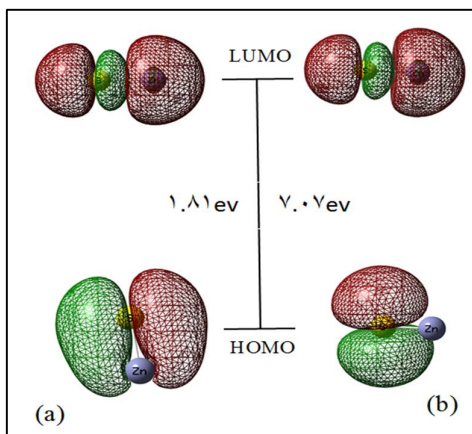
<sup>3</sup> Homo-nuclear<sup>1</sup>Global minimum<sup>2</sup> Hetero-nuclear

خوشه‌های چند اتمی، شاید اندرکنش بین اتم‌ها در روش نظریه تابعی چگالی بهتر از روش هارتری فوک در نظر گرفته می‌شود.

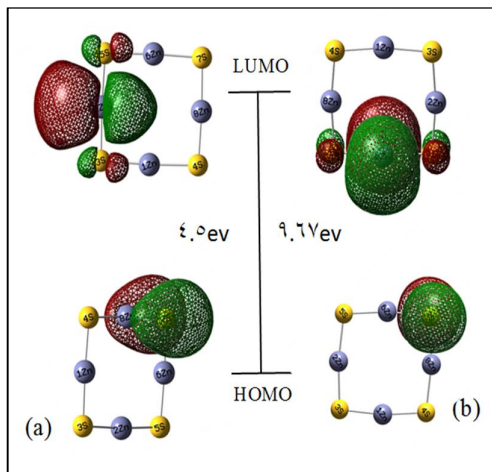
محاسبه شده می‌توان به دلایلی نظیر استفاده از روش‌های متفاوت محاسباتی، توابع پایه و توابع مبادله همبستگی انرژی مختلف در هنگام فرایند محاسبات توسط نرم افزار اشاره نمود. به عبارتی در مورد



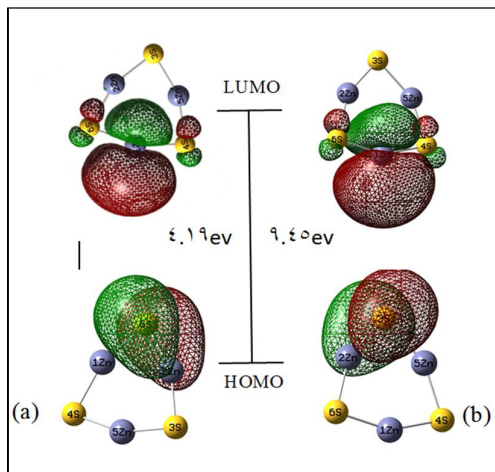
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل 3. گاف انرژی هومو-لومو نانوخوشه‌های الف-  $ZnS_1$ ، ب-  $ZnS_2$ ، ج-  $ZnS_3$  و د-  $ZnS_4$  با محاسبات (a) تابعی چگالی و (b) هارتری-فاک.

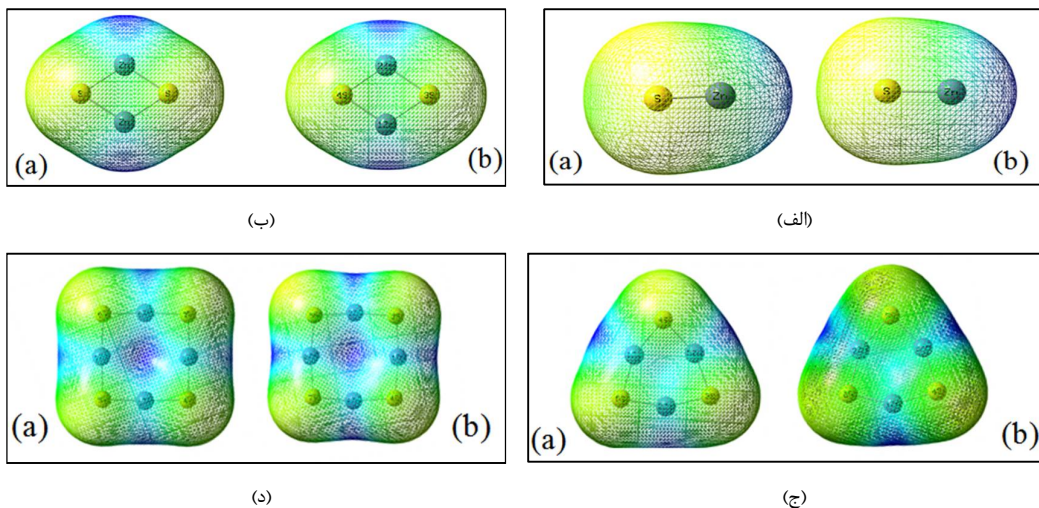
کوتاه‌تر و انرژی آن بیشتر خواهد بود. دلیل چنین رویدادی راه افزایش قطبیت پیوند و بار جزئی اتم‌ها و در نتیجه افزایش مقدار انرژی رزونانس یونی-کوالانسی پیوند حاصل، می‌توان دانست. در این پیوندها، اتمی که

### الکترونگاتیوی

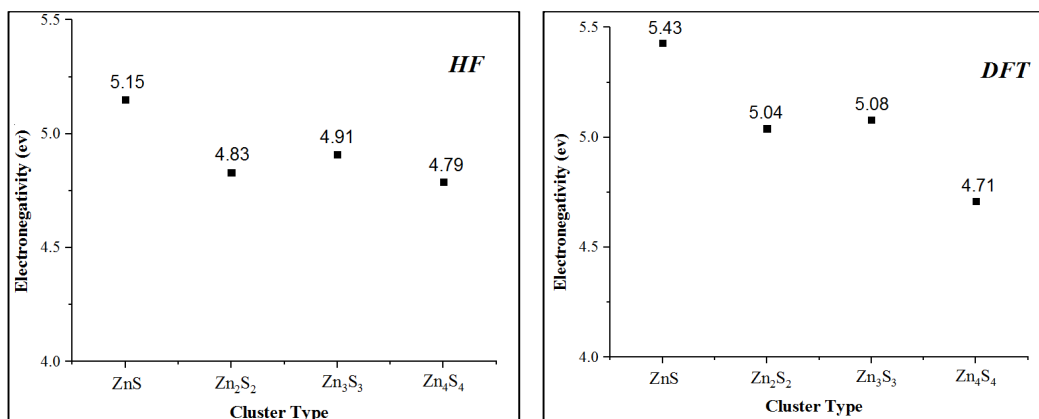
یکی از عوامل تأثیرگذار بر طول پیوند، الکترونگاتیوی است. بررسی‌های دقیق نشان داده است که هر چه اختلاف الکترونگاتیوی بین دو اتم تشکیل‌دهنده یک پیوند بیشتر باشد، طول پیوند حاصل

مولکول معین در روش تابعی چگالی بیشتر از روش هارتری فاک است. نتایج مطالعه حاضر با محاسبات انجام شده توسط دیگران توافق خوبی دارد [14]. با این حال علت تفاوت با برخی از نتایج پژوهشگران، استفاده از روش‌های متفاوت محاسباتی، توابع پایه و توابع مبادله همبستگی انرژی مختلف می‌تواند باشد.

الکترونگاتیوی بیشتری دارد بار منفی جزئی بیشتری خواهد داشت. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود با تغییر اندازه خوشه‌ها الکترونگاتیوی آنها نیز تغییر می‌کند. نمودار 5 بیشترین الکترونگاتیوی را برای  $Zn_1S_1$  و کمترین مقدار را در  $Zn_4S_4$  نشان می‌دهد. همچنین الکترونگاتیوی  $Zn_3S_3$  بیشتر از  $Zn_2S_2$  است. در مقایسه دو روش مشاهده می‌شود الکترونگاتیوی یک



شکل 4. چگالی بار کل نانو خوشه‌های الف -  $Zn_1S_1$ ، ب -  $Zn_2S_2$ ، ج -  $Zn_3S_3$  و د -  $Zn_4S_4$  با محاسبات (a) تابعی چگالی و (b) هارتری-فاک.



شکل 5. الکترونگاتیوی خوشه‌های  $Zn_nS_n$  ( $n \leq 4$ ) در سطح محاسباتی تابعی چگالی (سمت راست) و هارتری-فاک (سمت چپ)، با روش B3LYP در

### بحث و نتیجه‌گیری

- در چگالی بار جزئی برای اوربیتال‌های خاص، برخی از برهم‌کنش‌های S-S در  $Zn_2S_2$  و  $Zn_3S_3$  مشاهده می‌شود. در خوشه‌های استوکیومتری<sup>1</sup> (واکنش روابط کمی میان اجزای شرکت کننده در واکنش) مانند، اتم‌های روی و گوگرد به‌طور متناوب در خوشه قرار می‌گیرند که منجر به پیوندهای ناجورقطبی<sup>2</sup> بین اتم روی و گوگرد (وجود انتقال بار) به‌جای پیوندهای جورقطبی<sup>3</sup> Zn-Zn یا S-S (عدم انتقال بار) می‌شوند.
- برای خوشه‌های کاملاً مسطح بررسی شده، فاصله هومو و لومو با بزرگ شدن اندازه خوشه، روند افزایشی و الکترون‌خواهی روند کاهش می‌یابد که موجب کاهش قطبش پذیری، هدایت الکتریکی، واکنش پذیری و افزایش پایداری مولکول می‌شود.
- بر پایه مقادیر انرژی‌های الکترونی به دست آمده برای این نانوخوشه‌ها نتیجه می‌شود اندازه شکاف انرژی و پتانسیل یونیزاسیون یک خوشه معین، در روش هارتری-فاک بیشتر از روش تابعی چگالی است و در الکترون‌گاتیوی و الکترون‌خواهی برعکس است.
- $Zn_1S_1$  بالاترین گشتاور دوقطبی را دارد و گشتاور دوقطبی  $Zn_2S_2$  و  $Zn_4S_4$  در روش محاسباتی هارتری-فاک صفر است. در ساختارهای حلقوی پایدار به دلیل تقارن بالای ساختار، گشتاور دوقطبی بسیار ناچیز است و گشتاور دوقطبی صفر نشان دهنده توزیع مناسب بار در این حلقه‌های متقارن است.
- گشتاور دوقطبی مولکول‌های  $Zn_1S_1$  و  $Zn_3S_3$  در روش هارتری-فاک بزرگتر است همچنین با
- در پژوهش حاضر اندازه‌گیری خواص نوری نانوخوشه‌های سولفیدروی از خانواده دوم-پنجم با ساختار  $(ZnS)_n$  ( $n \leq 4$ )، (مورد مطالعه قرار گرفته است. بهینه‌سازی‌های هندسی بر روی نانوخوشه‌ها در سطح محاسباتی تابعی چگالی و هارتری-فاک با روش B3LYP در پایه  $6-311++G(d,p)$  انجام شد. به‌صورت کلی، استفاده از روش نظریه تابعی چگالی در مورد خوشه‌های با تعداد اتم بیشتر می‌تواند به‌علت استفاده از چگالی الکترون موفقیت‌آمیزتر از روش هارتری-فاک که مبتنی بر استفاده از تابع موج باشد که نتایج ارائه شده در این پژوهش نیز نشان دهنده همین مورد است. نتایج حاصل از تحلیل میانگین طول پیوند، چگالی توزیع بار، انرژی هومو و لومو، گشتاور دو قطبی و طیف مادون قرمز نانوخوشه‌ها به‌صورت زیر به‌دست آمده است.
- در تمام ساختارها، میانگین طول پیوند در محاسبات هارتری-فاک بزرگتر از محاسبات تابعی چگالی است و میزان انرژی تشکیل ساختار در روش نظریه تابعی چگالی بیشتر از روش هارتری-فاک است که نشان‌دهنده پایداری بیشتر مولکول‌ها در روش نظریه تابعی چگالی است. در بین ساختار نانوخوشه‌ها، بیشترین و کمترین میانگین طول پیوند Zn-S به ترتیب مربوط به  $Zn_1S_1$  و  $Zn_2S_2$  است.
- هومو در تمام خوشه‌ها به‌استثنای  $Zn_1S_1$  صرفاً به‌علت اوربیتال p اتم‌های گوگرد و لومو صرفاً به‌علت اوربیتال‌های هیبرید شده sp اتم‌های روی است. خاصیت نیمه‌رسانایی  $Zn_4S_4$  از دیگر خوشه‌ها بیشتر است.

<sup>3</sup> Homo-polar bond<sup>1</sup> Stoichiometric<sup>2</sup> Hetero-polar bond

<https://doi.org/10.1021/cr50004a005>

[7] R. Habibpour Gharacheh, R. Vaziri, Computational and theoretical study of electronic, spectroscopic and chemical properties of  $(\text{ZnO})_n$  ( $n \leq 4$ ) nanoclusters, *Journal of Research on Many-body Systems* **6** (2016) 11-20.

<https://dx.doi.org/10.22055/jrmbms.2016.12472>

[8] M. Kumar, R. Trivedi, M. Tallapragada, A. Branton, D. Trivedi, O. Latiyal, S. Jana, Influence of Biofield Treatment on Physical and Structural Characteristics of Barium Oxide and Zinc Sulfide, *Journal of Lasers, Optics & Photonics* **2** (2015) 122:1-7.

<https://www.hilarispublisher.com/open-access/influence-of-biofield-treatment-on-physical-and-structural-characteristics-of-barium-oxide-and-zinc-sulfide-jlop-1000122.pdf>

[9] N. Salem, M. Luma, S. Albanna, A.M. Awwad, Nano-Structured ZINC of Sulfide To Enhance Cucumis Sativus (Cucumber) Plant Growth, *ARPJ Journal of Agricultural and Biological Science* **12** (2017) 167-173.

<https://docplayer.net/65455458-Nano-structured-zinc-sulfide-to-enhance-cucumis-sativus-cucumber-plant-growth.html>

[10] K. Hedayati, A. Zندهنام, F. Hassanpour, Fabrication and Characterization of Zinc Sulfide Nanoparticles and Nanocomposites Prepared via a Simple Chemical Precipitation Method, *Journal of Nanostructures* **6** (2016) 207-212.

<https://dx.doi.org/10.7508/JNS.2016.03.005>

[11] G. Murugadoss, M. Rajesh Kumar, Synthesis and optical properties of monodispersed  $\text{Ni}^{2+}$ -doped ZnS nanoparticles, *Applied Nanoscienc* **4** (2014) 67-75.

<https://doi.org/10.1007/s13204-012-0167-8>

افزایش تعداد اتم‌ها در نانوخوشه‌ها قطبش‌پذیری زیادت‌ر شده و در مقایسه دو روش هارتری-فاک و تابعی چگالی در یک ساختار معین، قطبش‌پذیری مولکول‌ها در تابعی چگالی بیشتر است.

## مرجع‌ها

[1] C.E. Szakacs, E.F. Merschrod S., K.M. Poduska, Structural Features That Stabilize ZnO Clusters: An Electronic Structure Approach, *Computation* **1** (2013) 16-26.

<https://doi.org/10.3390/computation1010016>

[2] H. Said, S. Cristol, C. Richard, A. Catlow, Surface structures and crystal morphology of ZnS: Computational study, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 11002-11008.

<https://doi.org/10.1021/jp026396d>

[3] G.Z. Shen, Y. Bando, J.Q. Hu, D. Golberg, High-symmetry ZnS hepta-and tetrapods composed of assembled ZnS nanowire arrays, *Applied Physics Letters* **90** (2007) 123101.

<https://doi.org/10.1063/1.2716242>

[4] D.L. Lalsare, A. Kshirsagar, First principles results of structural and electronic properties of ZnS clusters, *Bulletin of Materials Science* **35** (2012) 1055-1062.

<https://doi.org/10.1007/s12034-012-0416-1>

[5] A. Zaba, S. Sovinska, W. Kasprzyk, D. Bogdal, K. Matras-Postolek, Zinc sulphide (ZNS) nanoparticles for advanced application, *Technical Transactions* **1** (2016) 125-134.

<http://dx.doi.org/10.4467/2353737XCT.16.053.5315>

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

comparison with pure gold clusters, *Materials Science-Poland* **38** (2020) 97-107.

<https://doi.org/10.2478/msp-2020-0014>

[14] P.S. Yadav, D.K. Pandey, S. Agrawal, B.K. Agrawal, Structural, Electronic, and Optical Properties of  $Zn_xS_y$  ( $x+y = 2$  TO 4) Nanoclusters: A B3LYP-DFT Study, *International Journal of Nanoscience* **10** (2011) 341-344.

<https://doi.org/10.1142/S0219581X11007995>

[12] M. Sheikhi, S. Shahab, Quantum Chemical Modeling of 1-(1, 3-Benzothiazol-2-yl)-3-(thiophene-5-carbonyl) thiourea: Molecular structure, NMR, FMO, MEP and NBO analysis based on DFT calculations, *Journal of Physical and Theoretical Chemistry* **13** (2016) 277-288.

[http://jptc.srbiau.ac.ir/article\\_10084\\_1644.html](http://jptc.srbiau.ac.ir/article_10084_1644.html)

[13] P. Ranjan, T. Chakraborty, A. Kumar, Density functional study of structures, stabilities and electronic properties of  $AgAu_n^\lambda$  ( $\lambda=0;\pm 1;n=1-12$ ) clusters: