

Optoelectronic

Open
Access

ORIGINAL ARTICLE

Theoretical Investigation of the Correlation between Infrared Intensity Spectrum and Geometric Structure of Sodium Nanoclusters within Framework of Density Functional Theory

Seyed Mohammad Ghazi^{1*}, Fahimeh Behzadi²

1 Assistance Professor, Faculty of Physics, Fasa University, Fasa, Iran.

2. Assistance Professor, Faculty of Physics, Fasa University, Fasa, Iran.

Correspondence

Seyed Mohammad Ghazi
Email: f_ghazi@fasau.ac.ir

How to cite

Ghazi, S.M., Behzadi, F. (2023). Theoretical Study of the Correlation Between the Infrared Intensity Spectrum and the Geometric Structure of Sodium Nanoclusters in the Framework of Density Functional Theory, *Optoelectronic*, 5(2), 91-98.

ABSTRACT

In this paper, a theoretical study using quantum calculations within the framework of density functional theory has been conducted to explore the stability of structures, electronic properties, and vibrational frequencies of sodium nanoclusters Na_n ($n = 10 - 48$). By calculating the coordination parameter, it was determined that the smallest and the first creating and repeating local motif in these nanoclusters is the icosahedron. Furthermore, as the number of atoms increases, the number of these icosahedra also increases. The second difference parameters of energy and the gap between the last occupied and the first unoccupied orbitals indicate that more stable nanoclusters have an even number of electrons and exhibit a more spherical shape compared to other nanoclusters. The two distinct peaks in the second moment energy plot correspond to Na_{20} and Na_{40} , signifying their greater stability compared to others, along with a connection to magic numbers. Geometrically, nanoclusters are divided into four categories based on the deformation parameter, and the correlation and relationship with the infrared intensity spectrum are examined.

KEYWORDS

Density Functional Theory, Sodium Nanocluster, Coordination Number, Infrared Spectrum.

دوفصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

بررسی نظری همبستگی بین طیف شدت فروسرخ و ساختار هندسی
نانوخوشه‌های سدیم در چارچوب نظریه تابعی چگالیسید محمد قاضی^{1*}، فهیمه بهزادی²

چکیده

در این مقاله یک مطالعه نظری با استفاده از محاسبات کوانتومی در چارچوب نظریه تابعی چگالی، بر روی پایداری نسبی ساختارها، خواص الکترونی و فرکانس‌های ارتعاشی نانوخوشه‌های سدیم (Na_n ($n = 10 - 48$)) انجام شده است. با محاسبه پارامتر هم‌آرایی مشخص گردید که کوچک‌ترین و اولین واحد منظم موضعی که در این نانوخوشه‌ها ایجاد و تکرار می‌شود، بیست وجهی بوده که با زیاد شدن تعداد اتم‌ها، تعداد این بیست وجهی‌ها نیز افزایش می‌یابد. پارامترهای وردش دوم انرژی و فاصله بین آخرین تراز اشغال شده و اولین تراز اشغال نشده نشان می‌دهد که نانوخوشه‌های پایدارتر، تعداد الکترون زوج دارند و همچنین شکل کروی‌تری نسبت به بقیه نانوخوشه‌ها دارند. دو قله تیز و مشخص در نمودار وردش دوم انرژی، به ترتیب مربوط به Na_{40} و Na_{20} هستند که نشان‌دهنده پایداری بیشتر این دو نانوخوشه نسبت به بقیه و همچنین تطابق با اعداد جادویی دارد. از لحاظ شکل هندسی، با استفاده از پارامتر تغییر شکل، نانوخوشه‌ها به 4 دسته تقسیم؛ و همبستگی و ارتباط آنها با طیف شدت فروسرخ بررسی گردید.

واژه‌های کلیدی

نظریه تابعی چگالی، نانوخوشه سدیم، عدد هم‌آرایی، طیف فرو سرخ.

1 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فسا، فسا، ایران.
2 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فسا، فسا، ایران.

نویسنده مسئول:

سید محمد قاضی

رایانامه: ghazi@fasau.ac.ir

استناد به این مقاله:

سید محمد قاضی، فهیمه بهزادی (1402). بررسی نظری همبستگی بین طیف شدت فروسرخ و ساختار هندسی نانوخوشه‌های سدیم در چارچوب نظریه تابعی چگالی. دوفصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 5(2)، 98-91.

مقدمه

نانوخوشه‌های فلزی در سالیان اخیر همواره مرکز توجه بوده‌اند. علت این امر خواص منحصر به فردی است که این نانوخوشه‌ها به واسطه غلبه آثار سطحی و کوانتومی دارند که مهم‌ترین آنها وابستگی این خواص به اندازه و شکل ساختار و نوع و ترکیب اتم‌های موجود در آنها است. بنابراین زمینه‌های تحقیقاتی زیادی وجود دارند که می‌توانند از طریق تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی این نانوخوشه‌ها باعث پیشرفت‌های زیادی در نانو تکنولوژی شوند. از جمله این تغییرات به عنوان مثال می‌توان به تغییر تعداد اتم‌ها [3-1] و یا آلیاژ کردن دو یا چند عنصر شیمیایی [7-4] اشاره کرد. یکی از سیستم‌هایی که به بسیار مطالعه شده است نانوخوشه‌های فلزی و به خصوص نانوخوشه‌های سدیم است [11-8]. کارهای اولیه نظری بر پایه مدل‌های ژله‌ای¹، با درجات مختلف پیچیدگی انجام می‌گرفت و دانشمندان می‌توانستند توضیحی برای اعداد جادویی² که در کارهای آزمایشگاهی [14-12] دیده شده بودند، ارائه دهند. با این حال کم کم مشخص گردید که برای درک کامل از هندسه، ساختار، خواص الکترونی و طبیعت پیوندها، لازم است که از نظریه تابعی چگالی استفاده شود [15].

طیف‌سنجی مادون قرمز یکی از روش‌های ارزان، سریع و قابل اطمینان جهت بررسی ساختار اتمی مواد است که سالیان متعددی در اختیار فیزیکدانان و شیمی‌دانان بوده است. با این حال تفسیر طیف احتیاج به تجربه و درک دقیق از سیستم مورد مطالعه از قبل دارد [16]. در اینجا ابزارهای محاسباتی با پیش‌بینی و محاسبه طیف مادون سرخ می‌توانند کمک بزرگی در فهم جزئیات ساختاری مواد به ما بدهند به خصوص برای موادی که میل زیادی به واکنش دارند و نمی‌توان آنها را به آسانی ایزوله کرد. برای محاسبه طیف از نظریه تابعی چگالی اختلالی باید استفاده کرد و این امر محدودیت‌هایی را برای کارهای نظری از لحاظ هزینه و وقت ایجاد می‌کند زیرا برای محاسبه مدهای فرکانسی احتیاج به مشتق دوم انرژی نسبت به مختصات داریم [18-17].

ساسدا و همکاران [19] با محاسبه طیف فرکانس‌های ارتعاشی نانوخوشه Na_{139}^+ نشان دادند که با استفاده از مدهای فرکانسی محاسبه شده می‌توان خواص ترمودینامیکی نانوخوشه مثل ظرفیت گرمایی و منحنی کالری را نیز با دقت خوبی محاسبه کرد زیرا نتایج آنها با نتایج تجربی تطابق نزدیکی نشان می‌دادند و در عمل دقت محاسبات نظریه تابعی چگالی را

در مدهای فرکانسی تایید کردند. زمیت و همکاران [20] دماهای ذوب و گرمای نهان وابسته را برای یک سری از نانوخوشه‌های سدیم اندازه‌گیری کردند و نشان دادند که گرمای ویژه وابستگی زیادی به انرژی همبستگی³ دارد. بر اساس مدل آنها تغییر آنتروپی به واسطه ذوب به صورت خطی با فرکانس‌های ارتعاشی در تناسب است. در تحقیقی که در سال 2018 انجام شد [21] خواص ساختاری، الکترونیکی و اپتیکی TMX_n (TM= Au, Ag; X= Ge, Si; n = 10, 12, 14) بررسی گردید و بر اساس نتایج طیف مادون سرخ نانوخوشه‌هایی که محاسبه کردند نشان دادند که $AuSi_n$ در مقایسه با سایر نانوخوشه‌های مطالعه شده در این تحقیق پایدارتر است. علی‌رغم مطالعات مختلف و فراوانی که تاکنون بر روی نانوخوشه‌های خالص و ناخالص سدیم شده است ولی بررسی همبستگی و ارتباط شدت فروسرخ و حالت‌های فرکانس ارتعاشی با شکل هندسی ساختارها بررسی نشده است. به کمک این تحلیل می‌توان با اندازه‌گیری طیف شدت فروسرخ در آزمایشگاه، شکل هندسی نانو ساختار را پیش‌بینی نمود و به طبع آن برخی از خواص ساختاری و ترمودینامیکی نانوخوشه مورد نظر را بدون محاسبه به صورت کمی پیش‌بینی کرد.

روش انجام محاسبات

در این مقاله جستجو برای یافتن ساختارهای حالت‌های پایه و همچنین محاسبات الکترونیکی در چارچوب نظریه تابعی چگالی⁴ و روش امواج تخت با استفاده از بسته محاسباتی سیستماتیک⁵ انجام شده است. جهت در نظر گرفتن پتانسیل تبادل-همبستگی از شبه پتانسیل‌های موج بهبودیافته⁶ تصویر شده⁵ در فرمول‌بندی پر دو - بورک - ارنزهوف⁶ [22] استفاده شده است. برای انجام این محاسبات انرژی قطع برابر 400 eV و همگرایی انرژی برابر 10^{-5} eV در نظر گرفته شد و تا زمانی که نیروی وارد بر هر اتم کمتر از 10^{-3} eV/\AA شود، ادامه پیدا کرد. جهت جلوگیری از برهمکنش نانوخوشه‌ها با تصاویر دوره‌ای‌شان یک جعبه خلاء به طول یکسان (30 \AA) در هر سه جهت در نظر گرفته شد. می‌دانیم هر تغییری در سایز جعبه شبیه‌سازی منجر به تغییراتی در انرژی حالت پایه نانو ساختار می‌شود. چون بنا داشتیم که خواص ساختاری و الکترونیکی تمام نانو ساختارهای سدیم را در بازه $n = (10 - 48)$ با یکدیگر مقایسه کنیم؛ بنابراین مکان‌های اتمی تمام

3 Cohesive Energy

4 Density Functional Theory

5 Projected Augmented Wave

6 Perdew-Burke-Ernzerhof

1 Jellium Models

2 Magic Numbers

بار ظرفیت هر اتم بین تعداد بیشتری از اتم‌های همسایه و در نتیجه تضعیف انرژی پیوندی است. ولی در نهایت با توجه به زیاد شدن تعداد پیوندها انرژی بستگی نانو خوشه افزایش می‌یابد. در نانو خوشه‌های سدیم با افزایش تعداد اتم‌ها اولین واحد ساختاری منظم که ساخته می‌شود و در نانو خوشه‌های بعدی تعداد آن زیاد می‌شود بیست وجهی³ است. این بیست وجهی شامل یک اتم با عدد هم‌آرایی 12 است و همان طور که در جدول 1 دیده می‌شود اولین آن در Na_{19} تشکیل می‌شود و با زیاد شدن n تعداد بیست وجهی‌های تو در تو نیز زیاد می‌گردد. شکل 1 چند نانو خوشه را نشان می‌دهد که در آن یکی از بیست وجهی‌ها با رنگ آبی نمایش داده شده است. در Na_{21} و Na_{34} به ترتیب 2 و 7 تا از این بیست وجهی‌ها دیده می‌شود. یعنی برای یک نانو خوشه n اتمی، محاسبه وردش دوم انرژی، پایداری آن را نسبت به دو نانو خوشه $n-1$ اتمی و نانو خوشه $n+1$ اتمی نشان می‌دهد که برای نانو خوشه‌های خالص از طریق فرمول زیر به دست می‌آید.

$$\Delta_2 E_n = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n \quad (2)$$

جدول 1. عدد هم‌آرایی اتم‌ها در نانو ساختارهای واهلش یافته در یازه

Coordination No.	Cluster size							
	10	15	19	21	25	28	39	46
2								
3							1	1
4	6	3	1	2	2	1		
5		3	4		2	2		
6			5	6	8	8	9	16
7	4		1	4	3	4	2	8
8		2	5	5	3	3	6	3
9			1		3	4	4	2
10			1			1		2
11				1	2		3	5
12				1	2	2	4	7
13								
14								2
Average	5/20	6/13	6/84	7/05	7/36	7/64	8/05	8/35

نانوساختارها را با اندازه جعبه یکسان (30 \AA) به طور کامل واهلش کردیم تا از این جهت مقایسه خواص آنها امکان‌پذیر شود. هم انرژی قطع و هم اندازه جعبه به گونه‌ای انتخاب شده است که مطمئن باشیم با افزایش آنها تغییرات خیلی جزئی در انرژی مشاهده خواهد شد و به عبارت دیگر به‌ازای این اندازه‌ها انرژی تقریباً همگرا شده است. برای محاسبه مدهای ارتعاشی لازم است که ساختارها با دقت زیادی واهلیده شوند تا احتمال بروز مدهای موهومی تا جای ممکن کم شود. به همین منظور انرژی قطع را به 500 eV افزایش داده و همگرایی انرژی را از 10^{-5} eV به 10^{-7} eV کاهش دادیم و محاسبات خودسازگار تا آنجایی ادامه پیدا می‌کرد که نیروی وارد به هر اتم کمتر از 10^{-4} eV/\AA شود تا ویژه مقادیر ماتریس هسین¹ [23] یا همان فرکانس‌های ارتعاشی حقیقی به دست آیند.

تغییر شکل یک نانو خوشه به صورت کمی با تعریف پارامتر تغییر شکل قابل بررسی است:

$$\epsilon_{def} = \frac{2Q_x}{Q_y + Q_z} \quad (1)$$

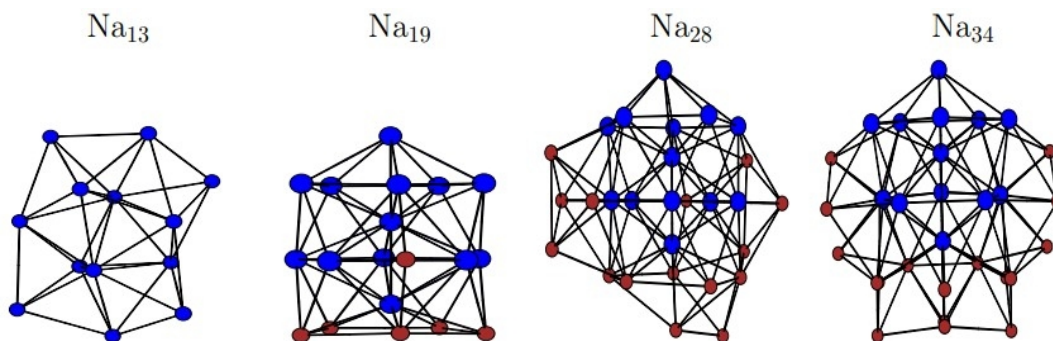
که در آن $Q_x \geq Q_y \geq Q_z$ ویژه مقادیر تانسور $Q_{ij} = \sum_l R_{li} R_{lj}$ است. در اینجا i و j از 1 تا 3 حرکت می‌کند و I شمارنده تعداد اتم‌ها می‌باشد. R_{li} مختصه نام اتم I نسبت به مرکز جرم است. لازم به ذکر است که برای ساختار کاملاً کروی $\epsilon_{def} = 1$ و هر چه این پارامتر بیشتر از یک شود نشان‌دهنده کشیدگی ساختار و دور شدن از حالت کروی است.

تحلیل و بررسی نتایج

یکی از کمیت‌هایی که برای توصیف خواص ساختاری نانو خوشه‌ها استفاده می‌گردد عدد هم‌آرایی² یعنی تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌های هر اتم می‌باشد. در جدول 1 عدد هم‌آرایی برای تک تک اتم‌ها در تعدادی از نانو خوشه‌های مطالعه شده نشان داده شده است. اولین ستون عدد هم‌آرایی را نشان می‌دهد و اعدادی که در ستون‌های بعدی هستند نشان‌دهنده تعداد اتم‌هایی است که آن عدد هم‌آرایی را در آن نانو خوشه دارند. به طور مثال برای Na_{10} تعداد 6 اتم دارای عدد هم‌آرایی 4 و تعداد 4 اتم دارای عدد هم‌آرایی 7 می‌باشند. همان طور که دیده می‌شود با بزرگ شدن سایز نانو خوشه عدد هم‌آرایی میانگین نیز در حال افزایش می‌باشد. این افزایش عدد هم‌آرایی باعث پایداری بیشتر نانو خوشه می‌شود. در نگاه اول زیاد شدن عدد هم‌آرایی نشان از تفکیک

1 Hessian Matrix

2 Coordination Number

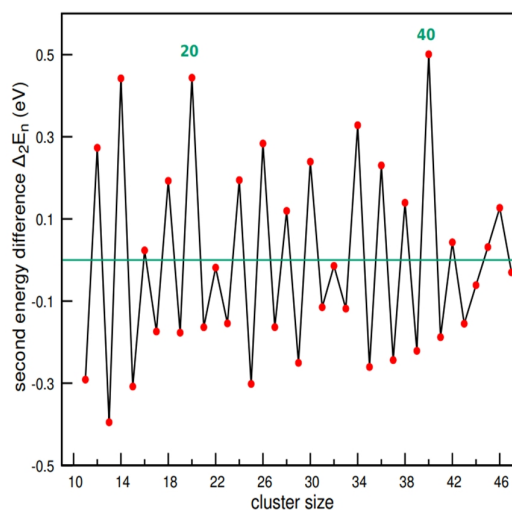


شکل 1. حالت پایه تعدادی از نانوخوشه‌های سدیم که یکی از واحدهای ساختاری بیست وجهی تکرار شونده در آنها به رنگ آبی نمایش داده شده است

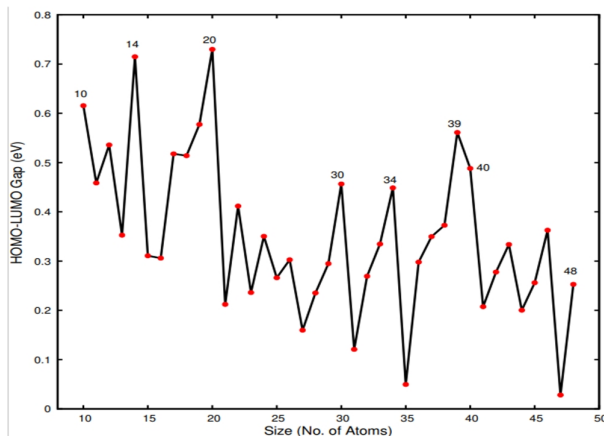
میل به فعالیت شیمیایی بیشتری نسبت به دستگاه‌های پوسته بسته دارند و از این رو ناپایداری بیشتری از خود نشان می‌دهند. طیف‌سنجی جرمی یکی از ابزارهای بسیار مفید در مطالعه نانوخوشه‌ها می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان فراوانی نانوخوشه‌های مختلف را بررسی نمود. نانوخوشه‌هایی که نسبت به بقیه پایدارتر و یا فراوان‌تر باشند به صورت یک قله تیز در طیف جرمی دیده می‌شوند.

در علم نانو به اعداد متناظر با این قله‌ها اعداد جادویی گفته می‌شود. نایت و همکاران [14] در بررسی و مشاهداتی که روی نانوخوشه‌های سدیم در بازه $n = (4 - 100)$ داشتند اعداد جادویی $n = 8. 20. 40. 58. 92$ را مشاهده کردند. در شکل 2، دو عدد قله مشهود و تیز داریم که نسبت به مابقی قله‌ها بلندتر می‌باشند. یعنی Na_{40} و Na_{20} که پایداری بیشتری

چنانچه کمیت $\Delta_2 E$ مثبت باشد یعنی که این نانوخوشه



شکل 2. نمودار وردش دوم انرژی بر حسب اندازه نانوخوشه



شکل 3. نمودار HOMO-LUMO بر حسب اندازه نانوخوشه‌های سدیم

نسبت به تمام نانوخوشه‌های مورد مطالعه در این مقاله دارند و تاییدی بر جادویی بودن این اعداد و در تطابق کامل با کار نایت است. یکی دیگر از پارامترهایی که در این مقاله محاسبه شده است و به کمک آن می‌توان پایداری نانوساختارها را مطالعه کرد فاصله بین آخرین تراز اشغال شده و اولین تراز اشغال نشده

نسبت به نانوخوشه‌های مجاورش از پایداری بیشتری برخوردار است. در شکل 2 دیده می‌شود که نانوخوشه‌های سدیم با تعداد ذره زوج نسبت به نانوخوشه‌های با تعداد ذره فرد پایداری بیشتری دارند که این امر به پر بودن آخرین تراز اشغال شده (HOMO)¹ نانوخوشه‌ها با تعداد زوج ذره نسبت داده می‌شود. با توجه به آرایش الکترونی اتم سدیم که تنها یک الکترون در اربیتال 3s دارد؛ بنابراین اگر تعداد ذرات در نانوخوشه زوج باشد، HOMO با یک جفت الکترون اشغال می‌شود و اگر تعداد ذرات فرد باشد با یک تک الکترون اشغال خواهد شد. به همین سبب به نانوخوشه با تعداد ذرات زوج پوسته بسته و با ذرات فرد پوسته باز گفته می‌شود. بدیهی است که دستگاه‌های پوسته باز به علت وجود الکترون جفت نشده در آخرین تراز اشغال شده

1 Highest Occupied Molecular Orbital

پارامتر تغییر شکل و ویژه مقادیر تانسور Q_{ij} ، نانو خوشه‌ها را به 4 دسته گروهی $Q_x \cong Q_y \cong Q_z$ ، نامتقارن $Q_x \neq Q_y \neq Q_z$ ، دوکی شکل یا کشیده $Q_x \cong Q_z \gg Q_y$ و پخ $Q_x \cong Q_y \gg Q_z$ تقسیم می‌کنیم. در شکل 4 شدت مادون قرمز بر حسب فرکانس‌های ارتعاشی برای چند تا از نانو خوشه‌های سدیم در هر دسته نمایش داده شده است. تعداد و نوع قله‌ها در هر نانو خوشه بر حسب اینکه متعلق به کدام دسته است متفاوت است. با زیاد شدن تعداد اتم‌ها قله تیز به سمت فرکانس‌های پایین‌تر حرکت می‌کند. این مسئله ممکن است مربوط به زیادتر شدن طول پیوند در اثر زیاد شدن تعداد اتم‌ها و کشیدگی نانو خوشه در یک یا دو جهت خاص باشد. مورد دیگر که قابل ملاحظه می‌باشد شدت فروسرخ برای نانو خوشه‌های جادویی Na_{20} و Na_{40} نسبت به سایر نانو خوشه‌ها کمتر است که این امر می‌تواند نتیجه دو عامل گروهی شکل بودن و پایداری بیشتر نسبت به دیگر نانو خوشه‌ها باشد. در نانو خوشه‌هایی که دوکی شکل هستند مثل Na_{10} و Na_{47} و کشیدگی شکل در یک جهت است، یک قله تیز و مشخص داریم که مابقی قله‌ها در مقابل آن خیلی کوچک هستند. نانو ساختارهایی که پخ هستند و کشیدگی آنها در دو جهت x و y خیلی بیشتر از جهت سوم است مثل Na_{14} و Na_{34} دارای یک قله تیز و مشخص هستند که از مابقی قله‌ها بزرگ‌تر است. آنهایی که گروهی هستند و کشیدگی تقریباً برابر در هر سه جهت دارند مثل Na_{20} ، Na_{39} و Na_{40} دارای چند قله کم و بیش تیز و مساوی هستند و آنهایی که شکل نامتقارن دارند، عدم تقارن خود را در شدت فروسرخ به خوبی نمایش می‌دهند.

بحث و نتیجه‌گیری

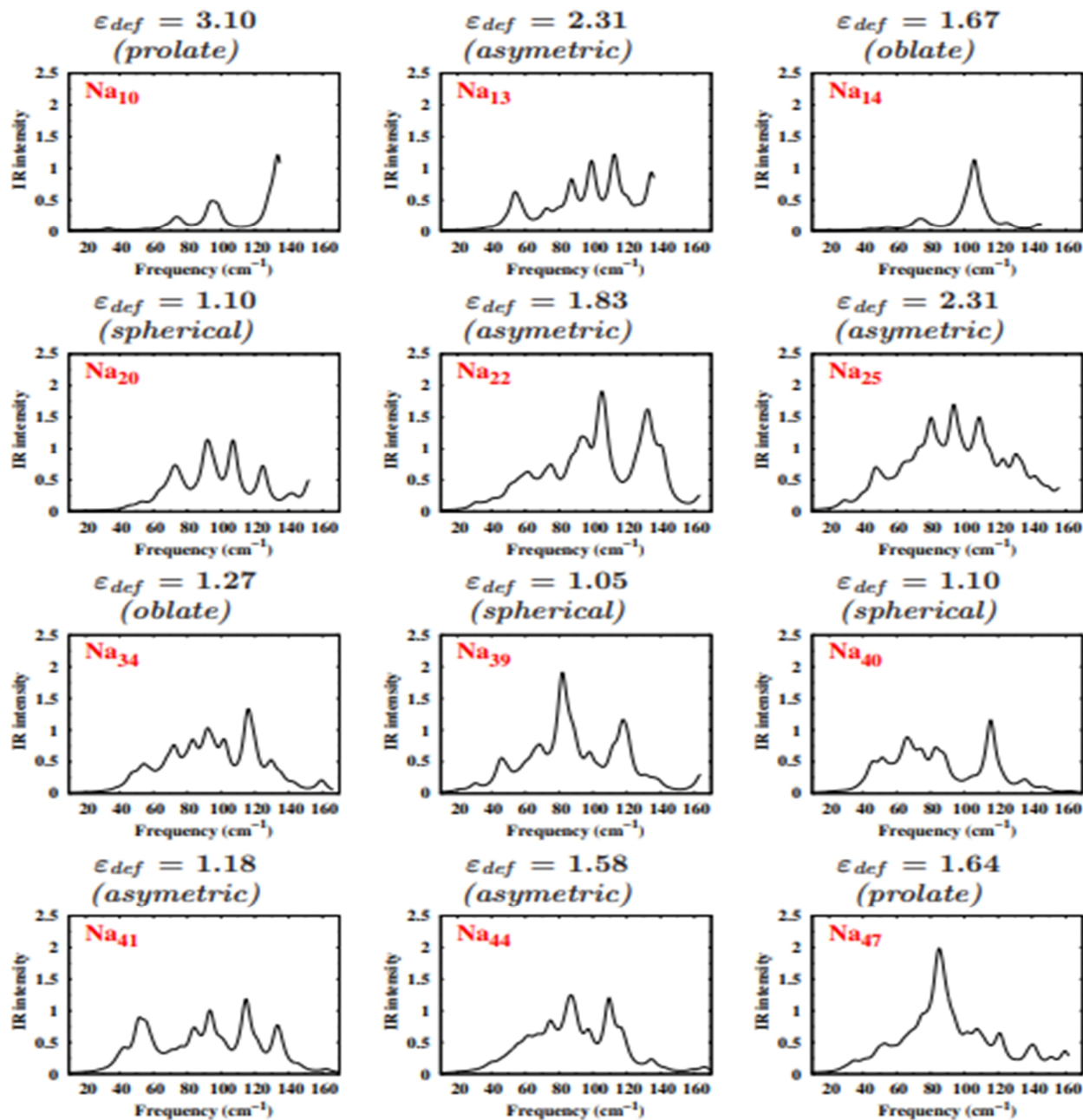
با استفاده از نظریه تابعی چگالی ساختارهای حالت پایه نانو خوشه‌های خالص سدیم را به‌دست آوردیم و سپس پایداری نسبی و ساختار الکترونی آنها بررسی شد. جزئیات ساختمانی و نحوه رشد سیستماتیک نانو خوشه‌های سدیم نشان می‌دهد که به صورت موضعی کوچک‌ترین واحد ساختمانی در این نانو ساختارها یک بیست وجهی است که با زیاد شدن تعداد اتم‌ها تعداد این ساختارهای منظم موضعی نیز زیاد می‌گردد و این امر باعث افزایش عدد هم‌آرایی و پایداری بیشتر نانو خوشه‌ها می‌شود. همچنین برای مقایسه پایداری نسبی این

است (HOMO-LUMO)¹ هر چه اندازه این شکاف بیشتر باشد نشان دهنده پایداری بیشتر نانو ساختار است. به طور مثال نانو خوشه‌های $Na_n = (n = 10. 14. 19. 20. 30. 34. 39. 40)$ نسبت به مابقی نانو خوشه‌ها از پایداری بیشتری برخوردار هستند. نانو خوشه‌های که نام برده شد یا پوسته بسته هستند و یا شکل هندسی گروهی تری نسبت به نانو خوشه‌های اطراف خود دارند. به طور کلی اندازه این شکاف انرژی به دو عامل مهم بستگی دارد. یکی تعداد الکترون‌ها و دیگری میزان گروهی بودن یا کشیدگی ساختار در یک یا دو جهت. همان طور که در شکل 3 نشان داده شده است تقریباً اکثر نانو خوشه‌ها با تعداد اتم زوج (پوسته بسته) گاف بزرگ‌تری نسبت به نانو خوشه‌ها با تعداد اتم فرد دارند که کاملاً با $\Delta_2 E$ و مطالب گفته شده در تطابق کامل است. همچنین با زیاد شدن اندازه نانو خوشه روند کلی این گاف انرژی به صورت کاهشی است. به طور مثال گاف انرژی برای Na_{10} حدود 0.6 eV و برای Na_{48} حدود 0.25 eV است. برای اینکه بدانیم شکل هندسی یک ساختار چقدر به گروهی بودن نزدیک است از پارامتر تغییر شکل ϵ_{def} ² استفاده می‌کنیم. برای حالت کاملاً گروهی $\epsilon_{def} = 1$ و هر چقدر که این پارامتر از یک بیشتر باشد نشان دهنده این مطلب است که سیستم از حالت گروهی بودن دورتر است. برای Na_{20} این پارامتر برابر 1/10 است که نشان می‌دهد این ساختار تقریباً در هر سه جهت x, y, z به یک اندازه گسترده شده است و بنابراین شکل تقریباً گروهی ماندی دارد و به‌علاوه تعداد الکترون زوج هم دارد که در نتیجه گاف انرژی آن از مابقی نانو خوشه‌های سدیم بیشتر نشان می‌دهد. در مورد Na_{39} و Na_{40} که پارامتر تغییر شکل آنها به ترتیب 1/05 و 1/09 است عامل گروهی بودن به پوسته بسته بودن غلبه یافته است و Na_{39} گاف بزرگ‌تری را نشان می‌دهد.

طیف ارتعاشی هر نانو خوشه مثل اثر انگشت یک عامل منحصر به فرد است و چنانچه داده‌های آزمایشگاهی از اندازه‌گیری طیف ارتعاشی در دسترس باشد با مقایسه طیف ارتعاشی که با استفاده از محاسبات کوانتومی به‌دست آمده است می‌توان آن نانو خوشه را شناسایی و تایید کرد. در شکل 4 یک سری ویژگی‌های اصلی طیف ارتعاشی را که به خاطر ساختار متفاوت نانو خوشه‌ها ایجاد شده است را نشان می‌دهیم. از فرکانس‌های ارتعاشی به‌دست آمده، در محاسبه طیف مادون قرمز (IR) نانو خوشه‌های سدیم استفاده شده است. بر حسب

3 Spherical
4 Asymmetric
5 Prolate
6 Oblate

1 Highest Occupied Molecular Orbital and Lowest Unoccupied Molecular Orbital
2 Shape deformation parameter



شکل 4. شدت فرو سرخ (IR) بر حسب فرکانس برای تعدادی از نانوخوشه ها. در بالای هر شکل پارامتر تعبیر شکل و نوع دسته بندی هندسی نیز ذکر گردیده است. شدت فروسرخ محاسبه شده با یک توزیع لورنتسی با $fwhm = 7cm^{-1}$ پیش یافت شده است. واحد شدت اختیاری است.

برحسب اینکه کروی، کشیده در یک یا دو جهت و یا غیرمستقر باشند تعداد قله های متفاوتی از خود بروز می دهند.

سپاسگزاری

از حمایت مالی دانشگاه فسا و همچنین فراهم نمودن ماشین های محاسباتی جهت انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می گردد.

نانوخوشه ها از دو پارامتر وردش دوم انرژی و گاف HOMO-LUMO استفاده کردیم و نشان دادیم که نانوخوشه هایی که تعداد الکترون زوج دارند نسبت به مابقی نانوخوشه ها از پایداری بیشتری برخوردار هستند. با استفاده از مدهای فرکانسی ارتعاشی شدت فروسرخ محاسبه شد و همبستگی شدت فروسرخ با شکل هندسی نانوساختارها بررسی شد. نانوساختارها

منابع

- [1] Watanabe Y. Atomically precise cluster catalysis towards quantum controlled catalysts. Science and technology of advanced materials. 2014.
- [2] Tyo E. C., and Vajda. SCatalysis by clusters with precise numbers of atoms. Nature nanotechnology, 10(7), 2015. 577-588.
- [3] Chen B. L., Sun W. G., Kuang X. Y., Lu C., Xia X. X., Shi H. X., and Maroulis, G. Structural stability and evolution of medium-

- sized tantalum-doped boron clusters: a half-sandwich-structured tab12-cluster. *Inorganic Chemistry*, 57(1), 2017. 343-350.
- [4] Xia X. X., Hermann A., Kuang X. Y., Jin Y. Y., Lu C., and Xing X. D. Study of the structural and electronic properties of neutral and charged niobium-doped silicon clusters: niobium encapsulated in silicon cages. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 2016. 677-684.
- [5] Wang S., Li Q., Kang, X., & Zhu, M. Customizing the structure, composition, and properties of alloy nanoclusters by metal exchange. *Accounts of chemical research*, 51(11), 2018. 2784-2792.
- [6] Jin S., Chen B., Kuang X., Lu C., Sun W., Xia X., and Gutsev, G. L. Structural and electronic properties of medium-sized aluminum-doped boron clusters AlB_n and their anions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(10), 2019. 6276-6283.
- [7] Tian Y., Wei D., Jin Y., Barroso J., Lu C., and Merino, G. Exhaustive exploration of MgB_n (n= 10–20) clusters and their anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(13), 2019. 6935-6941.
- [8] Kostko O., Huber B., Moseler M., and von Issendorff B. Structure determination of medium-sized sodium clusters. *Physical review letters*, 98(4), 2007. 043401.
- [9] Ghazi, S. M., Lee, M. S., & Kanhere, D. G. The effects of electronic structure and charged state on thermodynamic properties: An ab initio molecular dynamics investigations on neutral and charged clusters of Na₃₉, Na₄₀, and Na₄₁. *The Journal of chemical physics*, 128(10). 2008.
- [10] Au, H., Alptekin, H., Jensen, A. C., Olsson, E., O'Keefe, C. A., Smith, T., ... & Titirici, M. M. A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons. *Energy & environmental science*, 13(10), 2020. 3469-3479.
- [11] Putungan, D. B., Su, S., Gao, L., Goyal, A., Lin, S. H., & Garg, A. Prediction of sodium binding energy on 2D VS 2 via machine learning: a robust accompanying method to ab initio random structure searching. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(21), 2023. 15008-15014.
- [12] Brack, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of modern physics*, 65(3), 1993. 677.
- [13] De Heer, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3), 1993. 611.
- [14] Knight, W. D., Clemenger, K., De Heer, W. A., Saunders, W. A., Chou, M.Y., & Cohen, M. L. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical review letters*, 52(24), 1984. 2141.
- [15] Baletto, F., & Ferrando, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of modern physics*, 77(1), 2005. 371.
- [16] Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press. 2018.
- [17] Abuelela, A. M., Mohamed, T. A., & Prezhdo, O. V. DFT simulation and vibrational analysis of the IR and Raman spectra of a CdSe quantum dot capped by methylamine and trimethylphosphine oxide ligands. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(27), 2012. 14674-14681.
- [18] Hock, C., Schmidt, M., & Issendorff, B. V. Low-temperature caloric behavior of a free sodium nanoparticle. *Physical Review B*, 84(11), 2011. 113401.
- [19] Saucedo, H. E., Pelayo, J. J., Salazar, F., Pérez, L. A., & Garzón, I. L. Vibrational spectrum, caloric curve, low-temperature heat capacity, and debye temperature of sodium clusters: the na139+ case. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(21), 2013. 11393-11398.
- [20] Zamith, S., Chirof, F., & L'Hermite, J. M. A two-state model analysis of the melting of sodium clusters: Insights in the enthalpy-entropy compensation. *Europhysics Letters*, 92(1), 2010. 13004.
- [21] Trivedi, R., & Bandyopadhyay, D. Evolution of electronic and vibrational properties of M@ X_n (M= Ag, Au, X= Ge, Si, n= 10, 12, 14) clusters: a density functional modeling. *Journal of materials science*, 53(11), 2018. 8263-8273.
- [22] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77, 1996. 3865.
- [23] Neugebauer J., Reiher M., Kind C., and Hess B. A. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene. *Journal of computational chemistry*, 23(9), 2002. 895-910.