بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

یک رهیافت محاسباتی در مطالعه افزودن تیتانیوم به ساختارهای نانوکربنی الماس

احسان طالبیان، رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۱۷۵

چکیده – در مقاله حاضر اضافه کردن دی اکسید تیتانیوم به ساختار شبکه نانوالماس با استفاده از رهیافت محاسباتی نظریه تابعی چگالی جهت بدست آوردن مدهای ارتعاشی ساختار ترکیب مورد ارزیابی گرفته است. مدهای ارتعاشی به دست آمده در ۱۳۳۶ و cm^{-1} ۱۱۵۲ به ساختارهای الماس و نانوالماس و مدهای ارتعاشی ۴۲۲ ، ۶۱۲ و cm^{-1} ۷۳۲ به ساختار دی اکسید تیتانیوم اختصاص یافته اند. در مدهای ارتعاشی محاسبه شده اندکی جابجایی نسبت به مدهای اصلی گزارش شده وجود دارند که تغییر محسوسی در اعتبار نتایج بدست آمده وارد نکرده و می توانند به دلایلی نظیر تعداد اتم های مورد استفاده در محاسبات، پایه انتخابی و همچنین به روش محاسباتی مورد استفاده مربوط باشند.

کلید واژه- نانوساختار، رهیافت محاسباتی، مدهای ارتعاشی، نظریه تابعی چگالی.

A computational investigation of adding titanium to the nanodiamond carbon nanostructures

Ehsan Talebian and Rasoul Malekfar

Atomic and Molecular Physics Group, Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box: 14115-175, I.R. Iran

Abstract- In the present article adding titanium dioxide to the structure of nanodiamond has been evaluated for obtaining vibrational modes by using density functional theory computational approach. The calculated vibrational modes at 1336, 1152 cm^{-1} are assigned to the diamond and nanodiamond structures and the modes at 422, 612 and 732 cm^{-1} are attributed to the titanium dioxide structure. Slight displacement exist in the wavenumbers of the obtained vibrational modes which do not change the validity of the main results and can be related to the number of atoms in the calculation, basis set and also the applied computational method.

Keywords: nanostructures, computational approach, vibrational modes, density functional theory

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

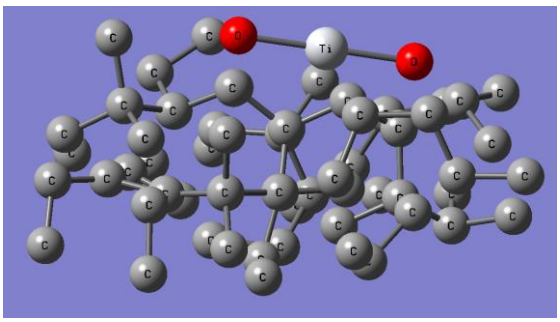
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

۱- مقدمه

الماس یکی از مواد بسیار سخت (ناشی از پیوندهای قوی یگانه $C-C$) و بر پایه اتم کربن (آلوتروپ کربن) می باشد. نانو الماس ها تکه های کوچکی از کربن در ساختار الماس هستند [۱]. الماس و نانو الماس هر دو ساختارهایی از جنس کربن بوده و دارای طیف های رامان کاملا متفاوتی هستند که آن ها را از هم جدا می کند. نانوالماس ها، مولکول های الماسی در ابعاد ۲ تا ۵ نانومتر می باشند. بررسی کاربردهای فشاری و حرارتی این مواد با تکیه بر اطلاعاتی است که از ارزیابی های هیبریداسیون اتمی sp^2 و sp^3 بدست می آید [۲] و یکی از راه های اصلی، کم خطر و قابل اطمینان در این عرصه، استفاده از روش طیف سنجی رامان می باشد. مطالعات ساختاری و تبدیل های ساختارها در نانوالماس ها که در رده مواد کربنی قرار می گیرند، به کمک ارزیابی های تراز اتمی صورت می گیرد که استفاده از مدل سازی های مولکولی می تواند باعث فهم بهتر ساختار، پایداری و گذارهای فازی ساختارهای کربن گونه گردد. نانوساختارهای الماسی به علت کاربردهای آن در پوشش های لیتوگرافی اشعه ایکس، پوشش های ضد اصطکاک فوق نازک و فوق سخت، نانوکامپوزیت ها، نانو بلبرینگ، پوشش های نوری و لایه های عایق یا نیمه هادی در قطعات الکترونیکی [۳-۵] مورد توجه بسیاری از پژوهشگران تجربی و نظری قرار گرفته است [۶]. طرز قرار گرفتن اتم های کربن در یک بلور می تواند منجر به ظهور برخی خواص فیزیکی و شیمیایی خاص در هر بلور گردد. بلورشناسی مربوط به نمونه توسط اطلاعات حاصل از پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار می گیرد. دلیل انتخاب نانوالماس نیز به علت پایداری این ساختار و همچنین ویژگی های گسترده ای است که تا بحال مورد پژوهش و اثبات بسیاری از محققان قرار گرفته است.

الماس به علت شفاف بودن برای ناحیه گسترده ای از امواج الکترومغناطیسی در این پژوهش نقش ساختار اولیه را دارد و ماده دی اکسید تیتانیوم در کنار این ساختار در نظر گرفته شده که این دو ساختار بر روی هم در نظر گرفته می شوند. به علت بزرگتر بودن انرژی ترازی (انرژی بین دو تراز رسانش و هدایت) الماس (در حدود $5/6$ eV – $5/46$) و نانوالماس (در حدود $3/5$ eV) در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم (در حدود ۳ eV) می توان به محدوده طیفی گسترده تری برای آشکارسازی دست یافت [۷]. این مقادیر روشن می سازد که دی اکسید تیتانیوم توانایی جذب فوتون هایی با طول موج ناحیه فرابنفش را دارا است و الکترون ها در تراز ظرفیت می توانند به تراز رسانش تهییج شوند. به علت وجود قله هایی در محدوده مرئی، از دی اکسید تیتانیوم در مسائل لومیسانس می توان استفاده کرد [۸].

در این پژوهش، نتایج محاسبات حاصل از شبیه سازی های ساختاری شامل بهینه سازی و تعیین مدهای ارتعاشی (مدهای فونون) برای ساختار مرکب کربن و دی اکسید تیتانیوم با لحاظ ساختار پایه الماسی ارائه شده است. مولکول دی اکسید تیتانیوم بر روی تعداد مشخصی اتم در ساختار الماس قرار گرفته است (شکل (۱). مطالعه این ساختار مرکب با هدف ایجاد یک ساختار چندگانه است تا بتوان محدوده وسیعی از ناحیه طیفی را تحت پوشش قرار داد. با توجه به ساختاری که مورد استفاده واقع می شود، اکسیژن در نقش پذیرنده و تیتانیوم در نقش دهنده بوده و تمایل ساختار کربنی به جذب سطحی تیتانیوم می باشد.



شکل ۱: ساختار بهینه سازی شده نانوالماس در حضور دی اکسید تیتانیوم

۲- طیف سنجی رامان و روش محاسباتی مورد استفاده

طیف سنجی رامان پدیده ای در رابطه با پراکندگی از نوع ناکشسان است که در چارچوب نظریه کلاسیک و نظریه اختلال مکانیک کوانتومی قابل بحث بوده و یک روش بسیار حساس و قوی برای مطالعه پیوندهای کربنی می باشد که قدرت تشخیصی بالایی در شناسایی قسمت های sp^2 و sp^3 دارد. پدیده رامان در جابجایی فرکانس نور پراکنده شده نسبت به فرکانس تهییجی مشاهده می شود. برای محاسبه

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

مدهای ارتعاشی از روی بحث مربوط به پراکندگی رامان، نیاز به حضور یک میدان الکتریکی خارجی است تا پس از ارتعاشات هسته ای به عنوان اختلال مرتبه دوم بر سیستم عمل کند. طبق اصل پایستگی انرژی، تغییر انرژی در مولکول در طی فرآیند پراکندگی منجر به تغییر انرژی در فوتون با همان مقدار ولی جهت متفاوت می شود. مدهای ارتعاشی توسط اعمال مشتق گیری مرتبه دوم از انرژی نسبت به موقعیت های اتمی (دامنه ارتعاشی) بدست می آید ($\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}$ ، $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\neq 0$). دلیل این امر نیز به تایید طبیعت نقاط پایا به صورت کمین های فرکانس های حقیقی یا حالت های گذاری بر می گردد. با توجه به شدت ضعیف سیگنال رامان، لازم است تا ساختار با تعداد اتم های بیشتری در نظر بگیریم.

مدهای ارتعاشی ساختار الماس در حضور دی اکسید تیتانیوم با استفاده از نظریه تابعی چگالی با لحاظ کردن تعداد ۶۰ اتم در کل ساختار و با استفاده از تقریب چگالی محلی بدست آمده است. محاسبات انرژی خودسازگار با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام پذیرفته است. رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT)[۱] بر اساس حل معادله شرودینگر و با در نظر گرفتن اوربیتال های مولکولی است که به صورت مستقیم از اصول نظری بدست می آیند. روش DFT اغلب به عنوان یک روش ابتدا به ساکن برای در نظر گرفتن ساختار الکترونیکی مولکول در نظر گرفته می شود. در این روش انرژی بر حسب جملاتی از چگالی تک الکترون بجای تابع موج توصیف می شود. استفاده از پتانسیل های تابعی جهت توصیف اندرکنش های کوتاه برد بین اتم های کربن بوده که باعث مدل سازی موفقیت آمیز پیوندهای sp^2 و sp^3 می شود. این انرژی شامل جملات انرژی جنبشی، انرژی اندرکنشی با میدان خارجی، انرژی کولومبی، و انرژی تبادلی می باشد. جزئیات مربوط به انتخاب پایه، مدلسازی با انتخاب تابع B3LYP با پایه انتخابی 6-31G* در بسته محاسباتی Gaussian 03 و در نظر گرفتن پایه های اتم مرکز و پیکربندی های الکترونی به صورت $[He]\ 2s^2\ 2p^2$ برای کربن و $[Ne]\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$ برای تیتانیوم انجام گرفته است [۹]. انتخاب پایه یک توصیف ریاضی از اوربیتال های درون یک سیستم جهت ترکیب تقریب تابع موج الکترونیکی کل است که مورد استفاده برای انجام محاسبات نظری می باشد. انتخاب پایه همچنین مولفه ای می باشد که توسط استفاده کننده می تواند تغییر یافته و در محاسبات DFT استفاده گردد [۱۰]. یک پایه انتخابی بطور جامع یک مجموعه ای از بردارهایی است که یک فضا را در جایی که مساله جواب پیدا می کند را توضیح می دهد. پایه انتخابی برای مجموعه ای از تابع های تک ذره ای غیر عمود (از نظر جهت) برای استفاده در اوربیتال های مولکولی بکار می رود. انتخاب این پایه ها یکی از عامل های اساسی و مهم در محاسبات می باشند [۱۱].

عناصر ماتریسی هامیلتونی با استفاده از چگالی مربوط به پتانسیل در نظر گرفته شده و موج تخت برای تابع موج سیستم مورد استفاده بوده است. بعد از محاسبات مربوطه به بهینه سازی، طول پیوندی بهینه ۱/۵۴ آنگستروم برای پیوندهای کربن-کربن، ۱/۹۸ آنگستروم برای پیوندهای مربوط به تیتانیوم – اکسیژن و طول پیوندی تیتانیوم با اکسیژن ۲/۵۷ آنگستروم بدست آمد. همچنین، فاصله اتم تیتانیوم در دی اکسید تیتانیوم با کربن ۱/۲۸ آنگستروم و فاصله اکسیژن اول در دی اکسید تیتانیوم با کربن ۱/۱۴ آنگستروم و فاصله اکسیژن دوم در دی اکسید تیتانیوم با کربن ۱/۵۳ آنگستروم می باشد. همچنین، مدل در نظر گرفته شده شامل ۶۰ اتم و با در نظر گرفتن حجم ثابت ساختار در طول فرآیند است. شکل (۱) نیز نشان دهنده ساختار مورد نظر است که با استفاده از برنامه Gaussview رسم شده است.

۱-۲- مدهای ارتعاشی

بعد از بهینه سازی ساختار مورد مطالعه شامل نانوالماس + تیتانیوم (شکل (۱)) و محاسبه طیف ارتعاشی این ساختار مدهای ارتعاشی گوناگونی حاصل شد که در ادامه درج گردیده اند. نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی منجر به ارائه مدهایی به صورت مد ارتعاشی مربوط به الماس در ۱۳۳۶ cm^{-1} (T_{2g})، مد مربوط به فاز نانویی الماس در

[۱] Density Functional Theory

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

cm^{-1} ۱۱۵۲ شد که به قاعده انتخاب بنیادی رامان و مجاز بودن مدهای فونون مربوط می شود [۱۲ و ۱۳]. همچنین محاسبات منجر به ارائه مدهای نانویی دی اکسید تیتانیوم در cm^{-1} ۴۲۲ (E_g)، cm^{-1} ۶۱۲ (A_{1g}) و cm^{-1} ۷۳۲ (A_{2g}) شده که مرتبط با قاعده انتخاب است. مد عادی رامان ۴۲۲ مربوط به پیوند $O - O$ و ۶۱۲ مربوط به ارتعاش خمشی $Ti - O$ می باشد که بسیار حساس می باشد [۱۴ و ۱۵]. داده های بدست آمده در رابطه با مدهای بین تیتانیوم و کربن چیزی را گزارش نمی کنند که می تواند به علت هایی نظیر عدم تمایل دو ساختار متفاوت برای تشکیل پیوند یا کم بودن تعداد اتم های درگیر در هر یک از ساختارها مربوط باشد.

۳- نتیجه‌گیری

مطالعه و بررسی ساختارهای نانوالماسی در حضور مولکول دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی جهت بدست آوردن مدهای ارتعاشی ساختار مورد اشاره شده استفاده شده که نتایج حاصل نشان می دهند که مدهای ارتعاشی بدست آمده دارای اعتبار خوبی در مقایسه با نتایج تجربی گزارش شده هستند. نتایج بدست آمده می تواند در کاربردهای لومینسانسی و نشر میدانی مورد استفاده واقع گردد. برخی جابجایی ها در مدهای ارتعاشی مشاهده می شود که مربوط به استفاده از پایه انتخابی و همچنین اعمال دقت جهت بالا بردن اعتبار محاسبات می باشد. همچنین تعداد اتم ها که در این محاسبات ۶۰ عدد در نظر گرفته شده، یکی از نکات کلیدی جهت انجام محاسبات می باشد.

cm^{-1}

مراجع

[1] Barnard, A. S., S. P. Russo, and I. K. Snook. "Ab initio modeling of B and N in C29 and $C_{29}H_{24}$ nanodiamond." The Journal of chemical physics, Vol. 118, No. 23, pp. 10725-10728, 2003.

[2] Ullah M., A. M. Rana, E. Ahmad, R. Raza, F. Hussain, A. Hussain and M. Iqbal. "Phenomenological effets of tantalum incorporation into diamond films: Experimental and first principle studies." Applied Surface Science, Vol. 380, pp. 83-90, 2016.

[3] Li, Xiaowei, Peiling Ke, and Aiying Wang. "Ab initio molecular dynamics simulation on stress reduction mechanism of Ti-doped diamond-like carbon films." Thin Solid Films Vol. 584, pp. 204-207, 2015.

[4] Cheesman, Andrew, Jeremy N. Harvey, and Michael NR Ashfold. "Computational studies of elementary steps relating to boron doping during diamond chemical vapour deposition." Physical Chemistry Chemical Physics 7, No. 6, pp. 1121-1126, 2005.

[5] andDongju Zhang, Dongju Zhang, and R. Q. Zhang. "Signature of nanodiamond in Raman spectra: a density functional theoretical Study." The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, No. 18, pp. 9006-9013, 2005.

[6] Prawer, S., K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. Al Bursill, and J. L. Peng. "The Raman spectrum of nanocrystalline diamond." Chemical Physics Letters, Vol. 332, No. 1, pp. 93-97, 2000.

[7] Liu, Z., Li, F., Li, S., Hu, C., Wang, W., Wang, F., Lin, F. and Wang, H., "Fabrication of UV photodetector on TiO2/diamond film." Scientific reports, Vol. 5, p.14420, 2015.

[8] Aleksenskii, A.E., Osipov, V.Y., Vul, A.Y., Ber, B.Y., Smirnov, A.B., Melekhin, V.G., Adriaenssens, G.J. and Iakoubovskii, K., "Optical properties of nanodiamond layers." Physics of the Solid State, Vol. 43, No.1, pp.145-150, 2001.

[9] Frisch, M. J., et al., GAUSSIAN 03, (Revision B04), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[10] Wang N.X., Wilson A.K., "Behaviour of density functionals with respect to basis set. II. Polarization consistent basis sets", Mol. Phys. Vol. 103, pp. 345–358, 2005.

[11] Szilagyi, R.K., Metz, M. and Solomon, E.I., "Spectroscopic calibration of modern density functional methods using [CuCl4]." The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 106, No. 12, pp.2994-3007, 2002.

[12] Filik, J., Jeremy N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. Liu, and R. M. K. Carlson. "Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach." Physical Review B, Vol. 74, No. 3, pp. 035423 2006.

[13] Ferrari, Andrea Carlo, and John Robertson. "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond." Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 362, No. 1824, pp. 2477-2512, 2004.

[14] AL-Hadidi, Meaad S., J. P. Goss, P. R. Briddon, Raied A. Al-Hamadany, Mariam E. Ahmed, and M. J. Rayson. "Density functional simulation of carbon at the titanium site in perovskite barium titanate." In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 80, no. 1, p. 012002. IOP Publishing, 2015.

[15] Galli, Giulia. "Structure, stability and electronic properties of nanodiamonds." In *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties*, pp. 37-56. Springer Netherlands, 2010.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]