

بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی HgO با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حمداله صالحی*، خدیجه غریباوی، نرگس السادات موسوی نژاد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب اکسید جیوه در فاز ساختاری اورتورومیک بررسی می‌شود. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف و با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. محاسبات الکترونی نشان داد که نتایج چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری در توافق با یکدیگر هستند. هم چنین تقریب‌های مختلف در محاسبات الکترونی وجود گاف نواری حدود ۰/۶۹۱ تا ۱/۰۵۲ الکترون‌ولت را پیش بینی کردند. هم چنین محاسبات اپتیکی نشان داد که ضریب شکست استاتیک اکسید جیوه به‌ازای قطبش در جهت γ بیشینه است. گاف اپتیکی محاسبه شده در جهت γ توافق بیش تری با گاف نواری به دست آمده از محاسبات ساختار نواری دارد. هم چنین مشاهده شد گاف اپتیکی این ترکیب به‌ازای قطبش در جهت γ کمینه است.

واژه‌های کلیدی: ثابت شبکه، مدول حجمی، ضریب شکست، ساختار الکترونی، اکسید جیوه

Keywords: Lattice constant, Refractive index, Electronic structure, HgO

مقدمه

قرمز مایل به زرد و یا پودر زرد رنگ که به راحتی در اسید هیدروکلریک یا اسید نیتریک رقیق حل می‌شود و محلولی شفاف ایجاد می‌کند. اکسید جیوه معرف بسیار کارآمد است و در آزمایشگاه برای تشخیص نمک‌های جیوه مانند کلرید جیوه و جیوه استات به کار می‌رود. این محصول به دو صورت قرمز و زرد وجود دارد و در موارد مختلفی مانند استفاده به عنوان مواد ضد عفونی کننده تا رنگ دانه استفاده می‌شود. هم چنین در تولید ابر رساناهای دارای پایه جیوه کاربرد دارد. از کاربردهای دیگر می‌توان استفاده به عنوان کاتالیست و یا شناساگر در غذای حیوانات برای تشخیص وجود روی، هیدروژن سیانید، استیک اسید، فرمیک اسید و کربن مونو اکسید در مخلوط گازی اشاره کرد. فرمول اکسید جیوه (II) که اکسید مرکوری (مرکوری اکساید)

در سال ۱۷۷۴ میلادی جوزف پریستلی کشف کرد که اکسیژن به واسطه گرما دادن این اکسید فلزی آزاد می‌شود، گرچه او این گاز را به عنوان اکسیژن شناسایی نکرد. تحت فشار جوی این اکسید فلزی غیر آلی دارای دو شکل بلوری است: یکی به اسم مونو تریودیت و دومی همانند با سینابار معدنی سولفید است، هر دو به وسیله زنجیره‌های Hg-O معین می‌شوند. در فشار بالای ۱۰ گیگاپاسکال هر دو ساختار یک شکل چهار ضلعی به خود می‌گیرند. نانوذرات اکسید جیوه یکی از مشتقات اکسید جیوه با ابعاد نانو هستند. اکسید جیوه در دمای اتاق به صورت جامد پودری است [۱،۲] و انتظار می‌رود که در ابعاد نانو، این دسته از نانو مواد خواص فیزیکی و نوری متفاوتی نسبت به ذرات با ابعاد بزرگ‌تر بروز دهند. اکسید جیوه پودر سنگین

*E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

اشاره نمود [۸]. علاوه بر این /ندرس و همکاران در سال ۲۰۰۵ ویژگی‌های ساختار نواری اکسید جیوه را به صورت نظری و تجربی مطالعه نمود. محاسبات با از نظریه تابعی چگالی و بسته محاسباتی Vasp با تقریب شیب تعمیم یافته انجام شده است [۹]. هم چنین در سال ۲۰۱۱ ساختار الکترونی این ترکیب با استفاده از روش ترکیب اربیتال‌های خطی نیز مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. بنابراین در این پژوهش قصد داریم به بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب اکسید جیوه در حالت انبوه و فاز اورتورمبیک با استفاده از نظریه تابعی چگالی بپردازیم.

توصیف روش

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب‌های چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم یافته (GGA) و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو انجام شده است. در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره کوهن-شم با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. در محاسبات از شبه پتانسیل‌های ساخته شده به روش بار پایسته و فوق نرم استفاده کرده‌ایم [۱۱-۱۳]. حل معادلات کوهن-شم در نرم افزار کوانتوم اسپرسو به صورت بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب مجموعه ای از توابع پایه کامل امواج تخت می‌باشد که این بسط تا بی‌نهایت ادامه دارد و منجر به افزایش حجم محاسبات می‌شود. از این رو برای کاهش حجم محاسبات لازم است جملات این بسط در جایی قطع شوند. کمیت انرژی قطع تابع موج، تعیین کننده جملاتی از بسط تابع موج است که محاسبه آن‌ها ضروری است. بنابراین بهینه کردن این پارامتر از یک سو سبب کم شدن حجم و زمان محاسبات و از سوی دیگر مانع ایجاد خطا در محاسبات می‌شود. تعیین نقاط k برای مش بندی منطقه اول بریلوئن در دقت و سرعت محاسبات تأثیر بسزایی دارد. در نتیجه برای کاهش حجم محاسبات تعدادی از نقاط k را به عنوان نماینده تمام نقاط در فضای وارون انتخاب می‌کنیم. در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو این تعداد نقاط با استفاده از روش مونخورست-پک تعیین می‌شوند [۱۴، ۱۵].

نتیجه‌ها و بحث

خواص ساختاری

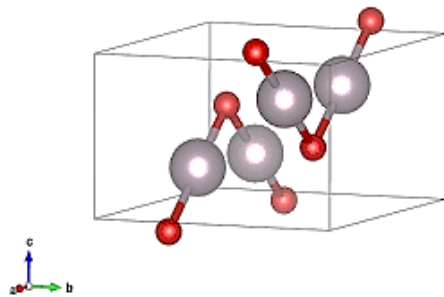
همان گونه که اشاره شد، پارامترهای ذکر شده باید با توجه به دو اصل حجم محاسبات کم و برخورداری از دقت کافی انتخاب شوند. برای بهینه سازی این پارامترها از معیار انرژی کل استفاده می‌شود.

نیز نامیده می‌شود، HgO است. رنگ اکسید جیوه قرمز یا نارنجی است. اکسید جیوه در دما و فشار اتاق به شکل جامد دیده می‌شود. اکسید جیوه (مرکوری اکسید) به رنگ زرد را می‌توان توسط ته نشینی Hg^{2+} آب‌دار با قلیا به دست آورد. تفاوت در رنگ به علت اندازه ذره است. در واقع هر دو ساختار مشابهی شکل داده و از واحدهای نزدیک خطی O-Hg-O در زنجیره‌های زیگ زاگ مانند با یک Hg-O-Hg با زاویه ۱۰۸ درجه تشکیل شده‌اند. این اکسید، از انواع اکسید فلزی غیر آلی است و قابلیت انحلال در آب را ندارد. هم چنین، اکسید جیوه یک ماده سمی است؛ رسانای الکتریکی است، و در آب حل نمی‌شود؛ در اسید هیدروکلریک یا اسید نیتریک رقیق حل می‌شود و محلولی شفاف ایجاد می‌کند.

سنتز نانوبلورهای اکسید جیوه با طرح و اندازه‌های گوناگون توسط محققان ایرانی انجام شده است [۳]. آن‌ها تأثیر پارامترهای مختلف از جمله نمک‌های آلكالی، اولتراسوند، مورفولوژی بر ساختارهای سنتز شده مورد بررسی قرار دادند. از سوی دیگر، محدثی و همکاران [۴] در دهه گذشته نانوذرات اکسید جیوه را به روش تجزیه گرمایی نانوساختارهای استات جیوه تولید کردند. میلر و همکاران [۵] نیز حالیت اکسید جیوه در خاک، برهم کنش این ترکیب با اکسید منگنز و تأثیر آن بر محیط زیست را گزارش داده‌اند. اثر اکسید جیوه بر ساختار، ویژگی‌های نوری و تابش به روش پراش پرتو ایکس در دمای ۱۰ الی ۷۰ درجه سلسیوس انجام شده است [۶]. موارد کاربرد اکسید جیوه (مرکوری اکسید) را می‌توان در تولید فلز جیوه دانست؛ زیرا اکسید جیوه به راحتی تجزیه می‌شود و زمانی که تجزیه گردد، گاز اکسیژن تولید می‌گردد. کاربرد دیگر اکسید جیوه در تولید باتری‌های کاتودی جیوه است. اکسید جیوه در صورتی که جذب بدن شود می‌تواند سمی باشد و در چشم و پوست ایجاد حساسیت نماید و برای کلیه‌ها خطرناک است. از دیگر مصارف این اکسید در صنایع آزمایشگاهی، می‌توان به عنوان یک ماده ضد عفونی کننده و میکروب‌زدای خیلی قدرتمند استفاده نمود. برای تبدیل اکسید جیوه به جیوه باید اکسید جیوه را در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس نگه داشت. از این اکسید برای تولید و ساخت جیوه استفاده می‌شود؛ زیرا به راحتی قابلیت تجزیه شدن دارد و هنگام تجزیه شدن آن گاز اکسیژن از آن متصاعد می‌شود. این اکسید یک معرف بسیار مؤثر و پرمصرف است و در شرایط آزمایشگاهی برای شناسایی نمک‌های جیوه، کاربرد فراوان و وسیعی دارد. هم چنین می‌توان به کاربرد اکسید جیوه در کنترل کامپوزیت‌های شیشه ای اشاره نمود [۷] یا می‌توان به کاربرد فوتوالکتروشیمیایی اکسید جیوه در تک لایه‌ها

جدول ۱- مقادیر بهینه شده انرژی قطع و مش بندی نقاط شبکه برای تقریب‌های مختلف.

شبه پتانسیل نوع فوق نرم		شبه پتانسیل نوع بار پایسته	
LDA	GGA	LDA	GGA
۷۴۸٫۳۱	۷۴۸٫۳۱	۹۵۲٫۳۹	۹۵۲٫۳۹
۶×۶×۶	۶×۶×۶	۶×۶×۶	۶×۶×۶

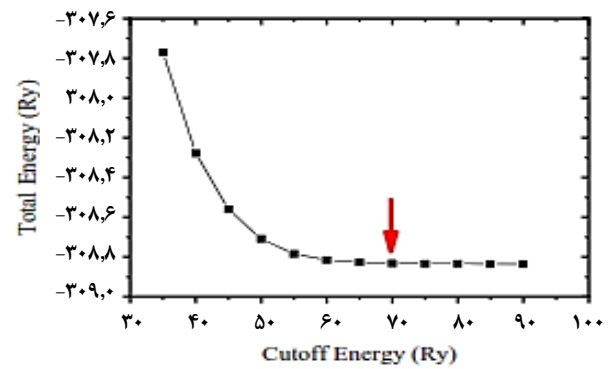


شکل ۲- ساختار HgO در فاز اورتورومبیک

این پارامتر در بعضی موارد به صورت تجربی اندازه گیری شده است. اما برای تأیید نتایج محاسبات خود لازم است این پارامتر بهینه شود. به این منظور انرژی حالت پایه ترکیب برای هر مورد محاسبه شده و سپس این انرژی با تغییرات جزئی در حوالی حجم تعادلی وردش داده می‌شود. تغییرات انرژی برحسب حجم از طریق معادله حالت مورناگون داده می‌شود. این معادله به این صورت است [۱۸]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B'-1} \right] \quad (1)$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی و B' مشتق آن است. خواص ساختاری از قبیل ثابت‌های شبکه ساختاری در حالت پایه، مدول حجمی و مشتق آن را با استفاده از بهینه کردن انرژی بر حسب حجم طبق معادله مورناگون محاسبه و در جدول ۲ همراه با دیگر داده‌های موجود نشان داده شده‌اند. هم چنین درصد خطا برای تقریب شیبب تعمیم یافته با شبه پتانسیل بار پایسته آورده شده است، که نشان دهنده سازگاری خوبی با داده های تجربی است. مدول حجمی معیاری از سختی بلور است. به بیان دیگر مدول حجمی تمایل جسم به تغییر شکل در همه جهات را زمانی که نیرویی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کند. برای تغییرات حجم کوچک، مدول حجمی را می‌توان به عنوان یک سری توانی از فشار در اطراف $P=0$ بسط داد علاوه بر این هرچه مدول حجمی بیشتر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم آن کمتر است.



شکل ۱- نمودار انرژی کل برحسب انرژی قطع تابع موج

به این ترتیب که مقادیر مختلفی برای پارامتر محاسباتی مورد نظر انتخاب شده و بقیه پارامترها با دقت بالا در نظر گرفته می‌شوند. سپس انرژی کل بلور به ازاء هر یک از مقادیر انتخابی محاسبه و نمودار انرژی کل بلور برحسب آن پارامتر رسم می‌شود. در هر نمودار، از جایی که تغییرات انرژی کل بلور به ازاء آن مقدار کم‌تر از دقت مطلوب باشد، به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته می‌شود. برای نمونه، نمودار بهینه سازی انرژی قطع در شکل ۱ آورده شده است. همان گونه که در شکل قابل مشاهده است از انرژی قطع ۷۰ Ry به بعد تغییرات انرژی کل از مرتبه 10^{-4} می‌باشد و مقادیر بزرگ تر از آن عملاً در نتایج تأثیری ندارند. بنابراین انرژی قطع تابع موج در این محاسبات ۷۰ Ry در نظر گرفته شد.

در جدول ۱ مقادیر بهینه شده انرژی قطع و نقاط k برای تقریب‌های مختلف آورده شده است. معیار همگرایی در محاسبات خود - سازگار 10^{-7} Ry انتخاب شد.

اکسید جیوه در شرایط اتمسفر دارای دو فاز اورتورومبیک و هگزاگونال است [۱۶] که در فشار بالای ۱۰ GPa دارای ساختار تتراگونال می‌باشد و در دما و فشار اتاق دارای ساختار اورتورومبیک می‌باشد [۱۷]. هم چنین در شکل (۲) ساختار این ترکیب در فاز اورتورومبیک نشان داده شده است.

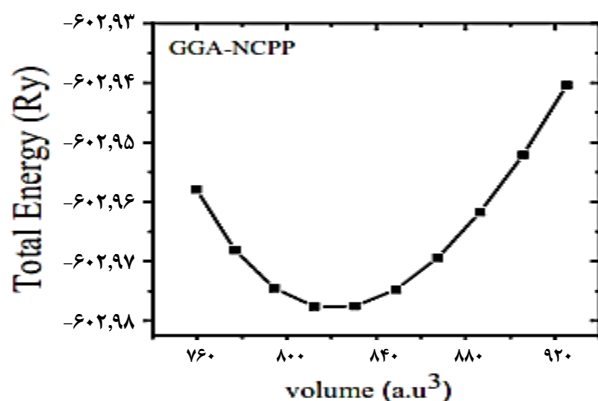
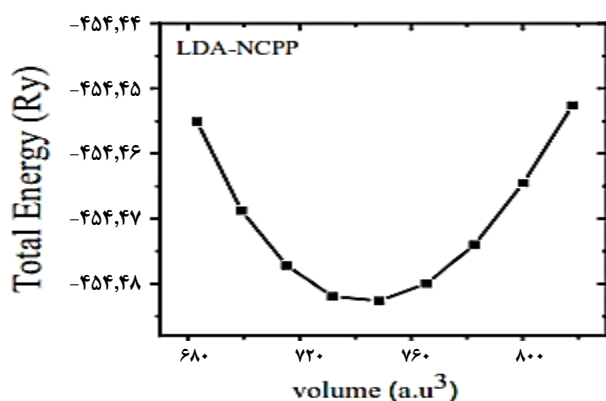
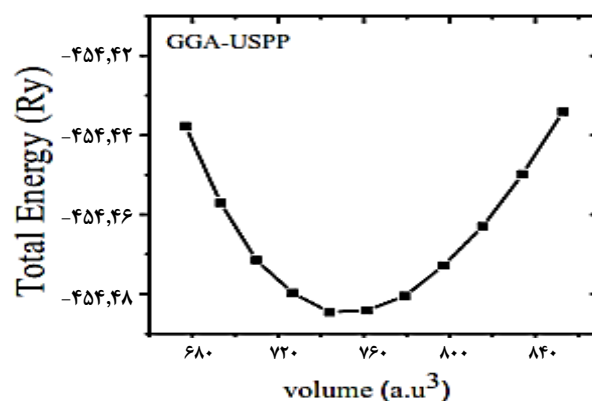
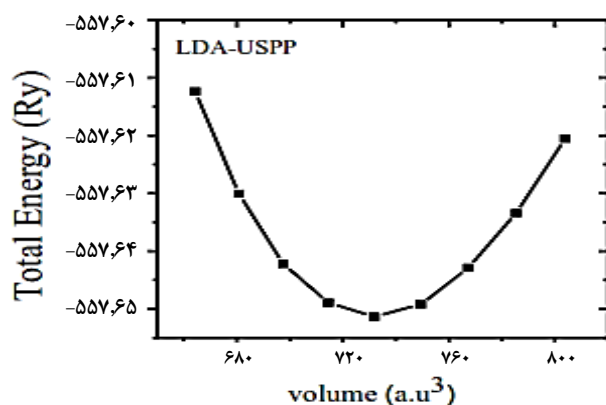
در این کار به بررسی ویژگی‌های اکسید جیوه در فاز اورتورومبیک می‌پردازیم و خواص ساختاری شامل پارامتر شبکه تعادلی، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی مورد مطالعه می‌باشد.

بهینه سازی ثابت های شبکه

یکی از پارامترهای مهم در شبیه سازی ساختار بلوری و بررسی خواص ترکیبات مورد نظر، ثابت شبکه است. ثابت شبکه تعادلی، زمانی به دست می‌آید که شبکه در پایین ترین حالت انرژی خود باشد.

جدول ۲- ثابت‌های شبکه ساختاری اکسید جیوه در حالت پایه، مدول حجمی و مشتق آن محاسبه شده با شبه پتانسیل فوق نرم (USPP) و بارپایسته (NCPP) و تقریب‌های LDA و GGA

	a	b	c	B(Gpa)	B'	کارنظری [۹]			کار تجربی [۹]		
						a	b	c	a	b	c
LDA-USPP	۳/۳	۳/۳۵	۳/۳۷	۲۵۲/۴	۳/۱۵	-	-	-	۳/۹	۳/۲۶	۳/۵۲
GGA-USPP	۳/۴۳	۳/۵	۳/۶	۲۰۱/۱	۳/۶۹	-	-	-	-	-	-
LDA-NCPP	۳/۵۳	۳/۴	۳/۷	۲۲۱/۴	۵/۸۱	-	-	-	-	-	-
GGA-NCPP	۳/۶۱	۳/۴	۳/۸	۱۶۴/۶	۱	۳/۹۸	۳/۳۵	۳/۶۸	-	-	-
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۷/۴۳	۴/۳	۸	-	-	۲/۱	۲/۷	۴/۵	-	-	-



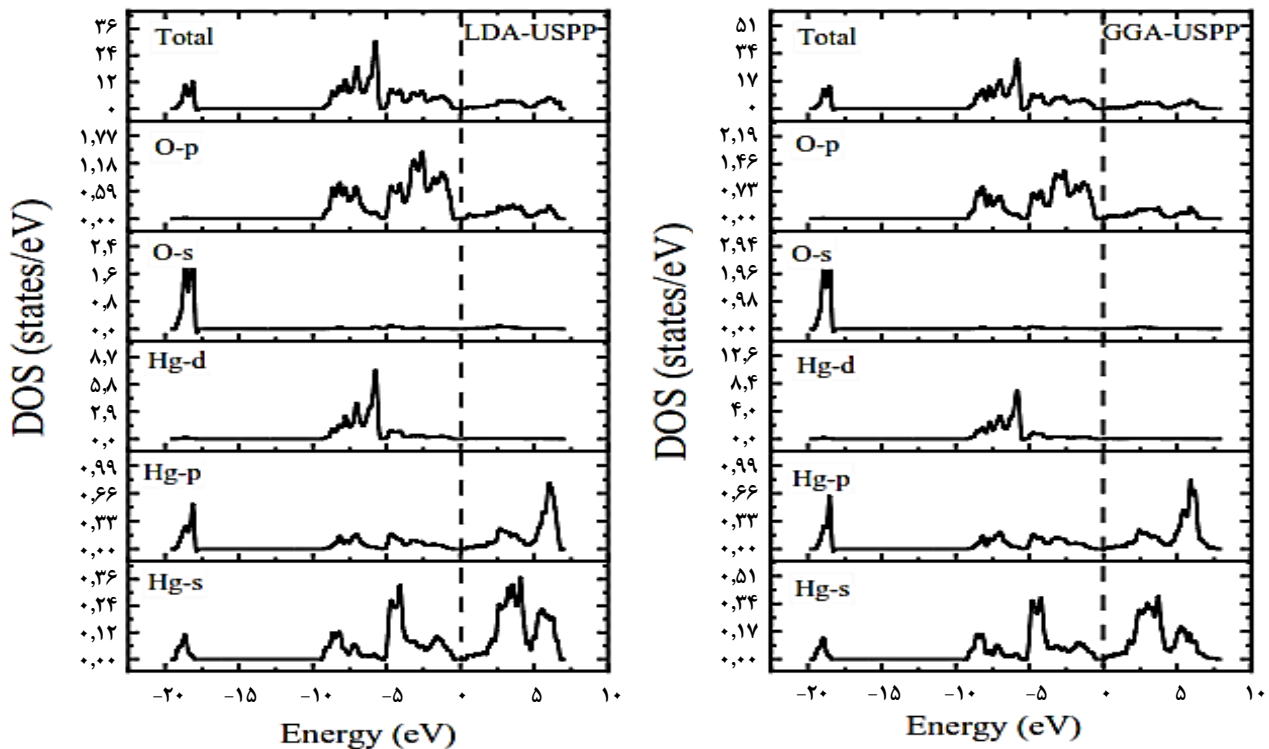
شکل ۳- بهینه‌سازی انرژی کل نسبت به حجم محاسبه شده با شبه پتانسیل فوق نرم (USPP) و بارپایسته (NCPP) و تقریب‌های LDA و GGA

مطالعاتی مناسب برای بررسی ویژگی‌های الکترونی می‌باشد. به عبارت دیگر، از عوامل اساسی در تعیین خواص الکترونی جامدات، توزیع انرژی الکترون‌های نوار رسانش و ظرفیت است که می‌توان نتایج حاصل از اجرای محاسبات را به صورت منحنی چگالی حالت برحسب انرژی ارائه کرد. سطح زیر منحنی چگالی حالت‌های یک سامانه در هر بازه انرژی، تعداد حالت‌هایی که الکترون مجاز به اشغال آن‌ها می‌باشد را توصیف می‌کند. با بررسی این منحنی‌ها می‌توان به ماهیت مواد پی برد. ویژگی‌های مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی هر ماده وابسته به چگالی حالت‌های آن ماده می‌باشد. از این رو در این بخش نمودار چگالی

یکی از روش‌های تعیین پایداری سامانه رسم منحنی انرژی-حجم می‌باشد. نمودارهای انرژی-حجم محاسبه شده به کمک تقریب‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است.

بررسی ویژگی‌های الکترونی

کاربرد یک ماده در یک فاز معین زمانی مشخص می‌شود، که نوع ماده و بزرگی گاف نواری آن مشخص شود. یکی از روش‌های تعیین نوع ماده و بزرگی گاف آن، رسم چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری آن ترکیب است. نمودار چگالی حالت‌ها یک ابزار



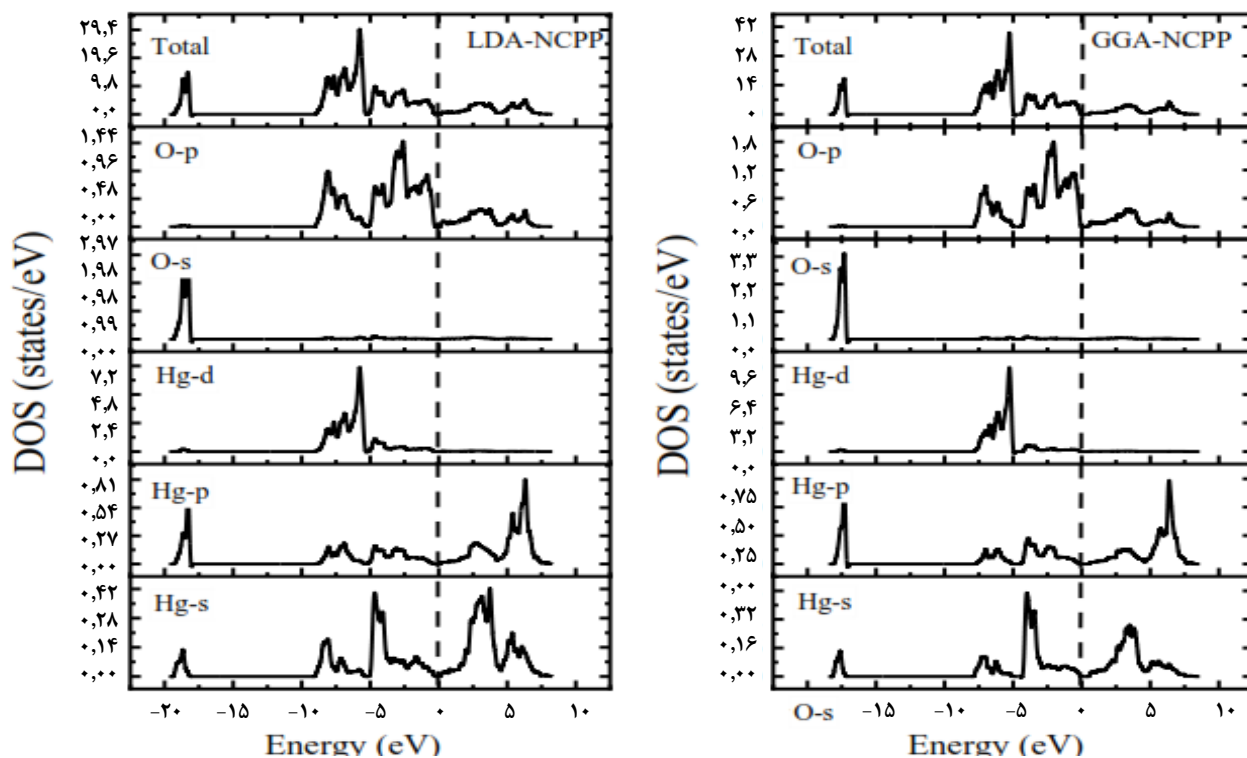
شکل ۴- چگالی حالت‌های کل و جزئی محاسبه شده با شبه پتانسیل فوق نرم (USPP) و تقریب‌های LDA و GGA

میزان سهم هر اتم و اربیتال‌های تشکیل دهنده آن در حالت‌های الکترونی ترکیب HgO، با نمودار چگالی حالت‌های جزئی تعیین می‌شود. نتایج نشان می‌دهد سهم اربیتال‌های مختلف در هر دو شبه پتانسیل با تقریب‌های LDA و GGA مشابه بود، از بررسی چگالی حالت‌های جزئی نتیجه می‌شود که در انتهای نوار ظرفیت و در محدوده انرژی ۱۶- تا ۱۸- الکترون‌ولت، اربیتال‌های s و p اتم Hg و اربیتال s اتم O در ایجاد حالت‌ها مشارکت دارند. حالت‌های میانه نوار ظرفیت در محدوده انرژی ۵- تا ۱۰- الکترون‌ولت به واسطه اربیتال‌های s، p و d اتم Hg و اربیتال p اتم O ایجاد می‌شوند. در بالای نوار ظرفیت، حالت‌های الکترونی ناشی از سهم مربوط به اربیتال‌های s و p اتم Hg و اربیتال p اتم O می‌باشند.

ساختار نواری

در بلورها ترازهای انرژی به صورت ساختار نواری شکل می‌گیرند. البته باید توجه داشت که نواحی ممنوعه‌ای نیز وجود دارند که در آن‌ها هیچ نوار انرژی تشکیل نمی‌شود. این نوار ممنوعه گاف نواری نامیده می‌شود. گاف انرژی تفاوت انرژی میان نوار ظرفیت و نوار رسانش است. اهمیت محاسبه ساختار نواری در نتیجه‌های به دست آمده از آن نهفته است. با استفاده از ساختار نواری می‌توان به محاسبه گاف نواری بلورها

حالت‌های کل حاصل از شبه پتانسیل‌های فوق نرم (USPP) و بارپایسته (NCPP) و به کمک تقریب‌های مختلف LDA و GGA ارائه می‌گردد. هم چنین با ارائه چگالی حالت‌های مربوط به اربیتال‌های تشکیل دهنده هر اتم، سهم هر اربیتال در چگالی حالت‌های ترکیب تعیین می‌شود. چگالی حالت‌های انرژی شبیه‌سازی شده با شبه پتانسیل‌های فوق نرم (USPP) و بارپایسته (NCPP) با تقریب‌های مختلف LDA و GGA در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در این نمودارها انرژی فرمی بر انرژی صفر منطبق و محدوده انرژی بین ۲۰- تا ۸ الکترون‌ولت در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی حاصل از شبه پتانسیل‌های فوق نرم و بارپایسته در هر دو تقریب رفتار کلی تقریباً مشابهی نشان می‌دهند تنها تفاوت برجسته آن‌ها در اندازه گاف نواری پیش‌بینی شده، است. نتایج نشان می‌دهد در تمامی تقریب‌ها بلندترین قله نوار رسانش در محدوده انرژی ۵ تا ۸ الکترون‌ولت مشاهده می‌شود. هم چنین در نوار ظرفیت نیز قله‌هایی مشاهده می‌شوند که در هر چهار تقریب، در بازه‌های انرژی مشابهی قرار دارند. بلندترین قله هر چهار تقریب در میانه نوار ظرفیت و در محدوده ۵- تا ۷- الکترون‌ولت قرار دارد. در بازه انرژی در مجاورت سطح فرمی سهمی از چگالی الکترونی مشاهده نمی‌شود که بیانگر وجود گاف نواری می‌باشد.



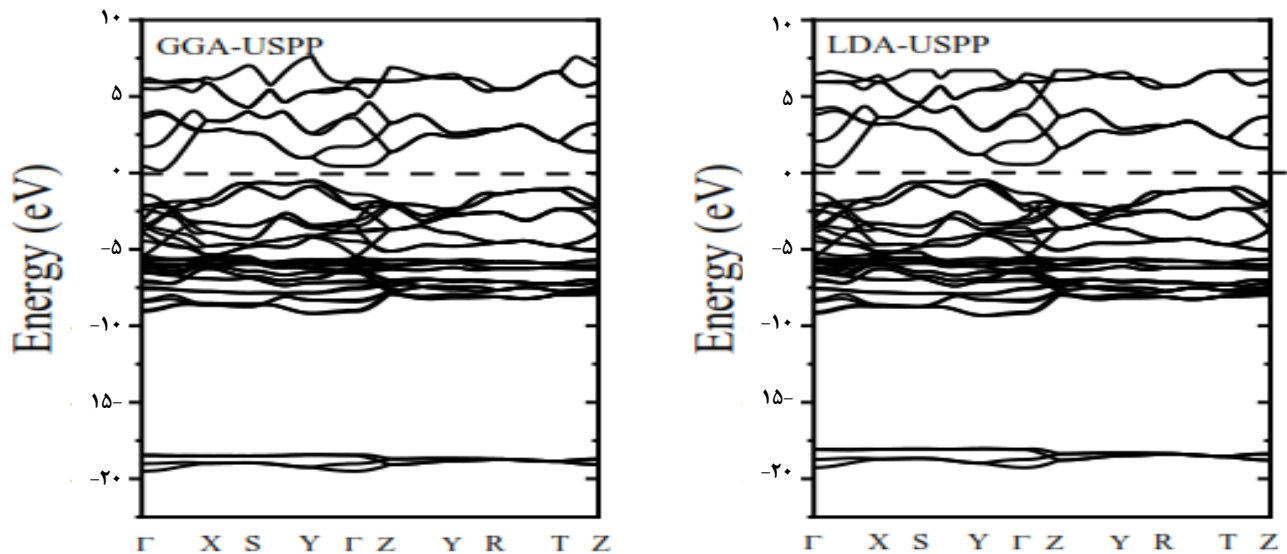
شکل ۵- چگالی حالت‌های کل و جزئی محاسبه شده با شبه پتانسیل بارپایسته (NCPP) و تقریب‌های LDA و GGA

ظرفیت و رسانش به استثناء اندازه انرژی گاف نواری در چهار تقریب رفتار تقریباً مشابهی دارند. مشاهده می‌شود ترکیب HgO دارای گاف نواری غیر مستقیم در راستای Γ -Y می‌باشد. نوارهای الکترونی در انتها و میانه نوار ظرفیت حاصل شبه پتانسیل بارپایسته با تقریب‌های GGA نسبت به دیگر نتایج به سمت انرژی‌های بالاتر جابه‌جا شده است. انرژی گاف نواری محاسبه شده با تقریب‌های مورد بررسی در جدول ۳ ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که اکسید جیوه یک نیم‌رسانا با گاف ۰/۶۹۱ تا ۱/۰۵۲ الکترون‌ولت است، که با توجه به دیگر داده‌های موجود سازگاری خوبی دارد [۹]. همان‌گونه که از نتایج قابل مشاهده است گاف انرژی با استفاده از تقریب LDA-NCPP کمینه و با استفاده از تقریب LDA-USPP بیشینه است.

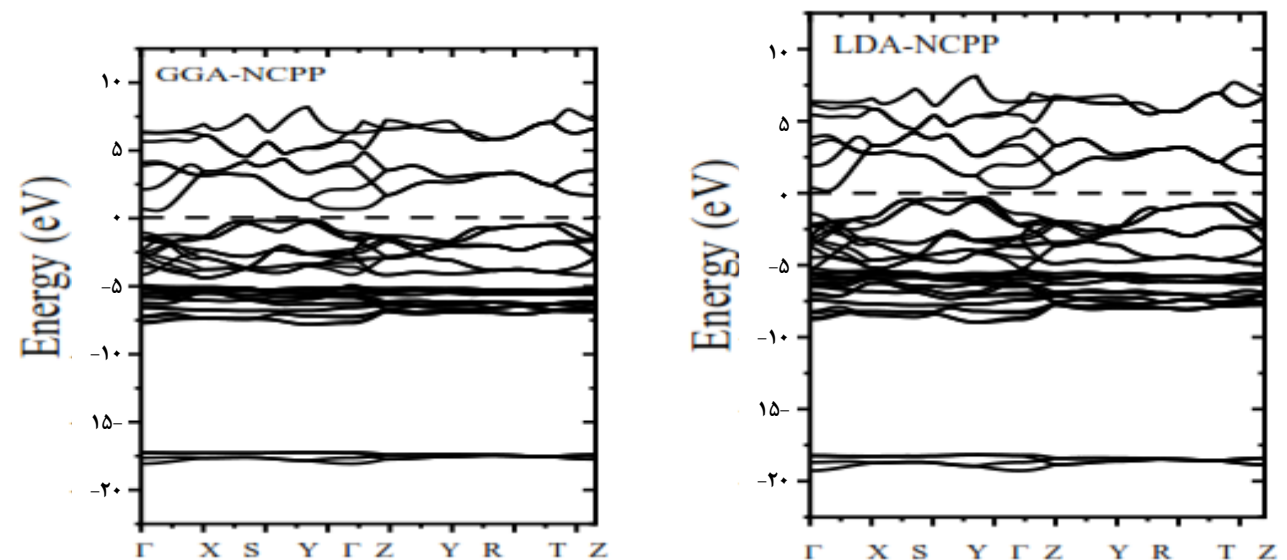
بررسی ویژگی‌های اپتیکی

خواص گوناگونی که برای یک ترکیب محاسبه می‌شوند، همگی از ساختار منحصر به فرد آن ترکیب نشأت می‌گیرند لذا انتظار می‌رود هماهنگی و انطباق مناسبی میان نتایج وجود داشته باشد. خواص اپتیکی مواد زمینه‌ای مناسب برای مطالعه ساختار نواری، برانگیختگی‌ها و نوسانات شبکه در اختیار ما قرار می‌دهند. برای دستیابی به خواص اپتیکی یک جامد لازم است رفتار ثابت‌های اپتیکی مختلف

و پیش‌بینی ویژگی‌هایی نظیر رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب پرداخت و یا حتی به نوع گاف از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن پی برد. افزون بر آن می‌توان اتم‌ها و اربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی سامانه دارند، شناسایی نمود. هندسه هر ساختار، خواص الکترونی آن را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این بخش نوارهای انرژی اکسید جیوه مورد بررسی قرار گرفته است. نوارهای انرژی در توافق با نتایج چگالی حالت‌های الکترونی نشان می‌دهند که ساختار مورد مطالعه نیم‌رسانا می‌باشد. ساختار نواری الکترونی توصیف‌کننده بازه‌های انرژی نوارهای مجاز و گاف‌های نواری است و با رسم ویژه مقادیر الکترون‌ها برحسب بردارهای موج در منطقه بریلوئن کاهش یافته، $\epsilon_n(k)$ ، نوارهای انرژی به دست می‌آیند. برای محاسبه ساختار نواری ترکیب مورد نظر از شبه پتانسیل‌های فوق نرم و بارپایسته با تقریب‌های LDA و GGA استفاده شده است. با انتخاب یک مش‌بندی ویژه در منطقه بریلوئن کاهش یافته، ساختار نواری در مسیر نقاط پرتقارن در منطقه اول بریلوئن و در محدوده انرژی ۲۰- تا ۸ الکترون‌ولت رسم شده است. نتایج حاصل از شبه پتانسیل‌های فوق نرم و بارپایسته با تقریب‌های LDA و GGA در شکل ۶ و ۷ به منظور تأیید نتایج چگالی حالت‌ها نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتایج چگالی حالت‌ها نیز مشاهده شد، نوارهای



شکل ۶- ساختار نواری محاسبه شده با شبه پتانسیل فوق نرم (USPP) و تقریب‌های LDA و GGA



شکل ۷- ساختار نواری محاسبه شده با شبه پتانسیل بارپایسته (NCPP) و تقریب‌های LDA و GGA

میدان الکترومغناطیس به کار گرفته می‌شود. ثابت دی‌الکتریک تحت تأثیر ساختار بلوری و تقارن‌های موجود در آن تغییر می‌کند. این کمیت یک تانسور است. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار درون‌نواری و بین‌نواری است. با فرود فوتون‌های کم انرژی، در محدوده کمتر از گاف نواری، تنها گذارهای درون‌نواری رخ می‌دهند و با اعمال فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از گاف، گذارهای بین‌نواری آغاز می‌گردد. سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک اکسید جیوه به کمک تقریب‌های مختلف و در جهت‌های x و z در شکل ۸ نشان داده شده است.

بر حسب انرژی تابش مورد بررسی قرار گیرد یکی از مهمترین ثابت‌های اپتیکی تابع دی‌الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دستیابی به سایر خواص اپتیکی است [۱۲، ۱۳]. پاسخ خطی یک ساختار به امواج الکترومغناطیسی با تابع دی‌الکتریک مشخص و با رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

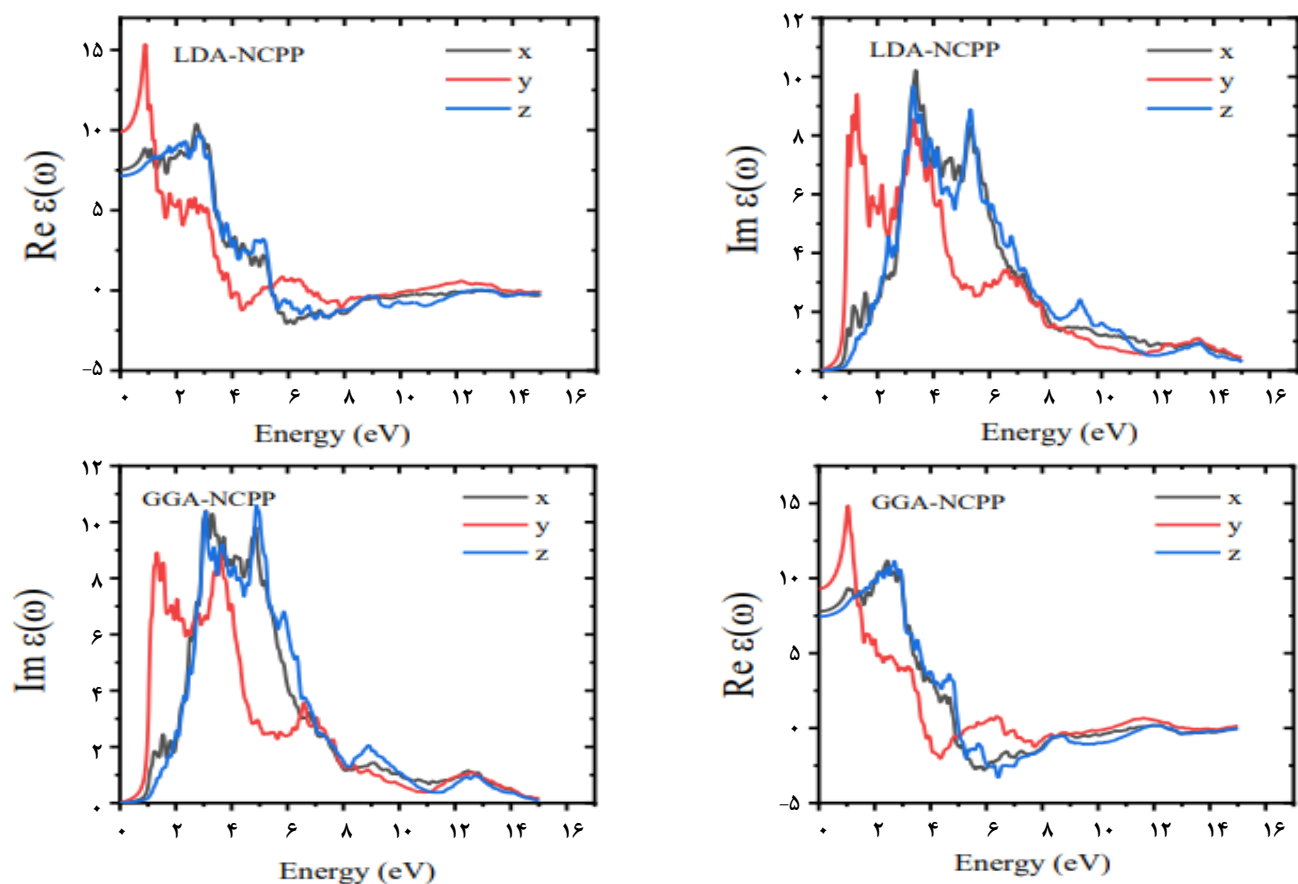
در این رابطه ε_1 سهم حقیقی و ε_2 سهم موهومی تابع دی‌الکتریک است. تابع دی‌الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به

جدول ۳- انرژی گاف نواری اکسید جیوه محاسبه شده در این کار

گاف نواری (برحسب الکترون ولت)	
LDA-USPP	۱/۰۵۲
GGA-USPP	۰/۹۵۲
LDA-NCPP	۰/۶۹۱
GGA-NCPP	۰/۸۲۹

جدول ۴- ثابت‌های اپتیکی اکسید جیوه با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA

	n_x	n_y	n_z	Optical gap x	Optical gap y	Optical gap z
LDA-NCPP	۲/۷۴۴	۳/۱۴۴	۲/۶۷۳	۰/۵۲۵	۰/۲۲۵	۰/۷۳۵
GGA-NCPP	۲/۷۹۱	۳/۰۴۹	۲/۷۲۸	۰/۶۶۰	۰/۳۱۵	۰/۸۵۵



شکل ۸- نمودار تابع دی‌الکتریک اکسید جیوه با استفاده از تقریب‌های مختلف.

با فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$n_0(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (3)$$

اعداد جدول گویای آن است که ضریب شکست استاتیک اکسید جیوه به‌ازای قطبش در جهت y بیشینه است. گاف اپتیکی محاسبه شده در جهت z توافق بیشتری با گاف نواری به دست آمده از محاسبات ساختار نواری دارد. هم‌چنین مشاهده می‌شود گاف اپتیکی

با استفاده از سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ثابت‌های اپتیکی محاسبه شده و در جدول ۴ آورده شده است. ریشه‌های $\epsilon_1(\omega)$ مفهوم فیزیکی دارند و در واقع شرط لازم برای پلاسمون‌های حجمی در ماده هستند ولی شرط کافی برای آن‌ها، وجود اتلاف انرژی است. ضریب شکست استاتیک، به عنوان یکی از ثابت‌های اپتیکی، تابعی از $\epsilon_1(0)$ بوده و

هم چنین تقریب‌های مختلف در محاسبات الکترونی وجود گاف نواری حدود ۰/۶۹ تا ۱/۰۵۲ الکترون‌ولت را پیش‌بینی کردند که کم‌ترین آن مربوط به شبه پتانسیل بارپایسته با تقریب LDA و بزرگ‌ترین آن مربوط به شبه پتانسیل فوق نرم با تقریب LDA می‌باشد. هم چنین محاسبات اپتیکی نشان داد که ضریب شکست استاتیک اکسید جیوه به‌ازای قطبش در جهت y بیشینه است. گاف اپتیکی محاسبه شده در جهت z توافق بیش‌تری با گاف نواری به دست آمده از محاسبات ساختار نواری دارد. هم چنین مشاهده شد گاف اپتیکی این ترکیب به‌ازای قطبش در جهت y کمینه است.

این ترکیب به‌ازای قطبش در جهت y کمینه است. مقایسه نتایج دو تقریب LDA-NCPP و GGA-NCPP نشان می‌دهد که اعداد به‌دست آمده در تقریب GGA-NCPP کمی بیش‌تر از تقریب تخمین زده شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش محاسبات ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب HgO در فاز ساختاری اورتورمبیک بر اساس اصول اولیه و در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)، با روش شبه‌پتانسیل انجام شد. در انجام محاسبات از شبه پتانسیل‌های فوق نرم و بارپایسته با تقریب‌های LDA و GGA استفاده شد. نتایج نشان داد ویژگی‌های ساختاری حاصل از تقریب‌های مختلف و شبه پتانسیل‌های متفاوت تقریباً نزدیک به هم می‌باشند. محاسبات الکترونی نشان داد که نتایج چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری در توافق با یکدیگر هستند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۴

مراجع

- [1] Aurivillius. A, Von Heidenstam. O, On the Stability Relations and Solubilities of Hexagonal and Orthorhombic Mercury (II) Oxide. *Acta Chem Scand*, **15**: 1993-1998 (1961).
- [2] Balt. S, Mercury (II) Oxide as a Ligand. I. Addition Compounds of the Transition Metal Sulphates. With 1 Figure. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **359(5-6)**:326-332 (1968).
- [3] Askarinejad. A, Morsali. A, "Synthesis and Characterization of Mercury Oxide Unusual Nanostructures by Ultrasonic Method," *Chemical Engineering Journal*, **153(1-3)**: 183-186 (2009).
- [4] Mohadesi. A, Ranjbar. M, Hosseinpour-Mashkani. S, *Solvent-Free Synthesis of Mercury Oxide Nanoparticles by a Simple Thermal Decomposition Method*, *Superlattices and Microstructures*, **66**: 48-53 (2014).
- [5] Miller. C.L, Watson. D.B, Lester. B.P, Howe. J.Y, Phillips. D.H, He. F, Liang. L, Pierce.E.M, *Formation of Soluble Mercury Oxide Coatings: Transformation of Elemental Mercury in Soils*, *Environmental science & technology*, **49(20)**: 12105-12111 (2015).
- [6] Abouhaswa. A, Sayyed. M, Mahmoud. K, Al-Hadeethi. Y, *Direct Influence of Mercury Oxide on Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of a New Borate Glass System*, *Ceramics International*, **46(11)**: 17978-17986 (2020).
- [7] Abouhaswa. A.S, Esra. K, "A Novel B₂O₃-Na₂O-BaO-HgO Glass System: Synthesis, Physical, Optical And nuclear Shielding Features" *Ceramics International*, **46**: 16166-16177 (2020).

- [8] Abdurrahman. M, Burar.F.W, Olasoji. O.W, " [Photo Electrochemically Manufactured HgO/Cu₂O Monolayerwith Augmented Photovoltaic Features](#)," *Computational and Experimental Research in Materials and Renewable Energy (CERiMRE)*, **5**: 142-151 (2022)
- [9] Per-Anders .G, Timothy Learmonth, Kevin E. Smith, Jinghua Guo, Aron Walsh, Graeme W. Watson, Fabio Terzi, Russell G. Egdell, "[Experimental and Theoretical Study of the Electronic Structure of HgO and Tl₂O₃](#)" *Phys. Rev. B*, **71**: 235109 (2005).
- [10] Choudhary. G, Raykar. V, Tiwari. S, Dashora. A, Lal Ahuja .B, "[Electronic Structure and Compton Profiles of CdO and HgO](#)" *Physica Status Solidi b* 248 (2011).
- [11] Rappe. A.M, Rabe. K.M, Kaxiras. E, Joannopoulos. J, "[Optimized Pseudopotentials](#)," *Physical Review B*, **41**: 1227 (1990).
- [12] Vanderbilt. D, "[Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism](#)," *Physical Review B*, **41**: 7892 (1990).
- [۱۳] حمدا.. صالحی؛ زهره جاودانی؛ پیمان امیری، چینش اتمی و ویژگی‌های ساختاری و الکترونی Si₂BN با استفاده از نظریه تابعی چگالی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰(۳): ۱۲۹ تا ۱۴۲ (۱۴۰۰)
- [14] Monkhorst. H.J, Pack. J.D, "[Special Points for Brillouin-Zone Integrations](#)," *Physical Review B*, **13**: 5188 (1976).
- [۱۵] حمدا.. صالحی؛ نادیا نواصر، بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری ایندیم نیتريد، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱(۱): ۱۳۱ تا ۱۳۸ (۱۴۰۱)
- [16] Aurivillius. K, "[The Structure of Hexagonal Mercury\(II\)Oxide](#)". *Acta Chemica Scandinavica*. **12**: 1297–1304 (2010).
- [17] Urivillius. K, Von Heidenstam. O, "[Mercury \(II\) Oxide](#)". International Occupational Safety and Health Information Centre. Retrieved, -06 (2009).
- [18] Murnaghan. F, [The Compressibility of Media Under Extreme Pressures](#). *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, **30(9)**: 244 (1994).