

fcc-C<sub>60</sub>

sjalali@phys.ui.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۶/۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۵/۱۰)

fcc-C@C<sub>60</sub>

fcc-C<sub>60</sub>

C<sub>60</sub>

Wien2k PBE\_GGA

C<sub>60</sub>

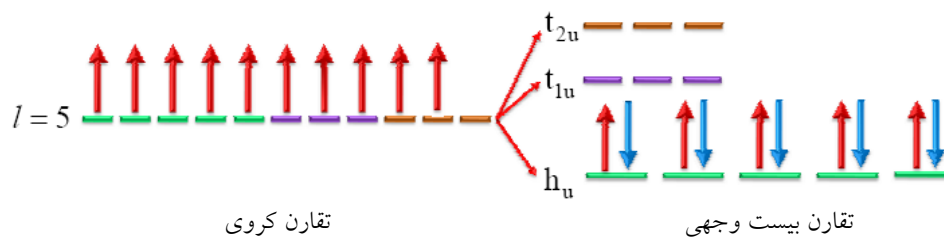
fcc-C<sub>60</sub> :

ترانزیستورها، محدودکننده‌های اپتیکی و غیره از این دسته مواد گزارش شده است [۷]. اما مطالعات نظری به دلیل مشکلات بسیار زیاد در تولید انبوه نمونه‌های خالص منزوی، نقش بسیار مهمی را در بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی فولرن‌ها با آلییدگی درون وجهی و پیش بینی مشخصه‌های برجسته این دسته از مواد دارند [۸]. از این رو، روش‌های نظری و تجربی مختلفی برای مطالعه خواص ساختاری و الکترونی فولرن‌ها و مشتقاتش تا کنون استفاده شده است. با این حال، تا آنجا که ما بررسی کرده‌ایم، می‌توان گفت که بر روی ایجاد آلییدگی درون‌وجهی با خود اتم‌های کربن در فولرن‌ها آن هم در ساختار بلوری مطالعه‌ای صورت نگرفته است. ساختار مد نظر ما بیست وجهی بریده شده C<sub>60</sub> شامل بیست شش ضلعی و دوازده پنج ضلعی می‌باشد. مولکول‌های C<sub>60</sub> در دمای اتاق ساختار بلوری fcc تشکیل می‌دهند. تقارن هندسی و

از زمان کشف فولرن‌ها [۱] و سنتز آنها در مقیاس ماکروسکوپی [۲]، پژوهش‌های علمی متعددی بر روی برهم‌کنش قفس فولرنی با اتم‌های خارجی انجام شده است. از آنجا که شعاع مولکول C<sub>60</sub> تقریباً ۳/۵ آنگستروم است، بسیاری از اتم‌ها و مولکول‌های کوچک را می‌توان درون این مولکول کروی جا داد. La اولین اتمی بود که در قفس C<sub>60</sub> گیر افتاد [۳]. پس از آن، بسیاری از فولرن‌های آلییده درون وجهی با اتم‌های فلزی و غیر فلزی با استفاده از روش‌های متفاوت تولید شده‌اند [۴]. فولرن درون‌وجهی به دلیل ساختار منحصر به فرد و کاربردهای گسترده از جمله ویژگی‌های اپتوالکترونیکی<sup>۱</sup>، داروسازی هسته‌ای و ابررسانایی، بسیار مورد توجه است [۵-۶]. کاربردهای بسیار دیگری نیز در زمینه‌های مواد فرومغناطیس نرم، رساناهای آلی سه‌بعدی، روان‌کننده‌ها،

۲. Truncated icosahedron

۱. Optoelectronic



شکل ۱. شکافتگی تراز انرژی  $l=5$  تحت پتانسیل تقارنی بیست وجهی [۱۳].

حالت‌های الکترونی این امکان را می‌دهند که با هارمونیک‌های کروی برجسته زده شوند [۱۱]. در ساده‌ترین مدل، الکترون-های  $\pi$  درون  $C_{60}$  به وسیله توابع موج هارمونیک کروی که کمی با تقارن  $I_h$  تعریف می‌شوند، توصیف شده‌اند. برای جا دادن  $60$  الکترون  $\pi$  بر اساس اصل طرد پاولی و قاعده هوند، ترازهای انرژی از  $l=1$  تا  $l=4$  کاملاً پر شده‌اند ولی بالاترین تراز یعنی  $l=5$ ، ده الکترون جفت نشده دارد در حالی که مولکول  $C_{60}$  خالص پایدارترین مولکول در طبیعت است و هیچ الکترون جفت نشده‌ای در ساختار خود ندارد. اشکال کار اینجاست که تقارن بیست وجهی را به تقارن کامل کروی ساده‌سازی کرده‌ایم. این موضوع در شکل ۱ نشان داده شده است. در سال‌های اخیر، با توجه به مشکلاتی که این ساده‌سازی‌ها به وجود می‌آورد، نظریه‌ی تابعی چگالی [۱۲] که برای اولین بار توسط کان و شم ارائه شد، به روشی محبوب در شیمی و فیزیک کوانتومی برای محاسبات ساختار الکترونی مولکول‌ها و ساختارهای بزرگ تبدیل شده است [۱۳]. با استفاده از این نظریه دیگر نیازی به ساده‌سازی‌هایی که در مقالات گذشته صورت گرفته است نداریم و امیدواریم که خطاهای ناشی از این ساده‌سازی‌ها نیز تصحیح شود. نکته‌ای که در مورد این ساختار ویژه باید خاطر نشان کنیم این است که پایه‌های بلوری ما در این جا اتم‌ها نیستند بلکه خوشه‌های کربنی بزرگ‌اند. بنابراین بررسی خواص ساختاری و الکترونی این بلور آن هم در حضور ناخالصی مستلزم صرف زمان محاسباتی قابل توجهی است.

محاسبات خودسازگار خود را با استفاده از کد محاسباتی

ساختار قفسی این مولکول ویژگی‌های منحصر به فردی را برای این نیم‌رسانا به وجود آورده است. ما در این پژوهش، در ادامه مطالعات قبلی [۱۰] با کمک نظریه‌ی تابعی چگالی به بررسی و شبیه‌سازی خواص ساختاری بلور آلاییده  $C@C_{60}$  پرداخته‌ایم.

مولکول  $C_{60}$ ،  $240$  الکترون ظرفیت دارد. هر اتم کربن، سه پیوند سیگما با سه اتم کربن دیگر مجاور خود ایجاد می‌کند. بنابراین  $180$  الکترون در این پیوندهای سیگما شرکت دارند. انرژی این  $180$  الکترون بسیار کمتر از سطح فرمی است. این پیوندها به ساختار تعادل می‌بخشند ولی در رسانش هیچ نقشی ندارند.  $60$  الکترون باقی‌مانده دور تا دور مولکول پراکنده شده‌اند. این الکترون‌ها درون اوربیتال‌های  $\pi$  کربن-کربن که از نظر پیوند بسیار ضعیف‌تر از پیوندهای  $\sigma$  هستند، قرار دارند. این اوربیتال‌ها با وجود دو تفاوت عمده شبیه به اوربیتال‌های  $\pi$  صفحه‌گرافن هستند. اولین تفاوت در این است که سه پیوند اتم کربن در مولکول  $C_{60}$  روی یک صفحه قرار ندارند. در گرافن احتمال قرار گرفتن الکترون‌ها در زیر و بالای صفحه پیوند یکسان است ولی در فولرن‌ها، الکترون‌های  $\pi$  بیشترین زمان خود را در بیرون توپ مولکولی به سر می‌برند. دومین تفاوت در غیر یکنواخت بودن طول پیوندهای کربن-کربن  $C_{60}$  است. الکترون‌های  $\pi$  حول شش اتم کربن سازنده یک شش ضلعی مانند بنزن و گرافیت کاملاً غیرجایگزیده نیستند و به مولکول چسبیده‌اند.

برای یک مولکول کاملاً کروی، می‌توان از هارمونیک‌های کروی برای پیش‌بینی ترازهای انرژی الکترونی استفاده نمود. در مدلی بسیار ساده، طبیعت کروی مولکول‌های  $C_{60}$  به

این خوشه منحصر به فرد در پژوهش‌های قبلی [۱۰] به دقت بررسی شده است.

$C_6$ .

در سال ۱۹۹۱ ژنگ و همکارانش با استفاده از اندازه‌گیری NMR مشاهده کردند که مولکول‌های  $C_6$  در دمای اتاق با سرعت زیاد می‌چرخند [۱۹]. نوع و جهت این چرخش بسته به دما تغییر می‌کند. تغییر محور دوران و سرعت دوران مولکول‌ها، ساختار بلوری ما را تغییر می‌دهد. در مولکول، اندازه دو طول پیوند تنها درجه‌های آزادی دستگاه هستند، ولی در بلور  $C_6$  آزادی انتخاب شبکه برآه، آرایش فضایی و تعداد خوشه‌های موجود در سلول اولیه و همچنین تغییر شکل خوشه ناشی از میدان بلوری را داریم [۱۷].

بر اساس آنچه در تجربه مشاهده شده است، در دمای اتاق مرکزهای مولکولی به گونه‌ای در جایگاه‌های شبکه  $fcc$  قرار گرفته‌اند که چهار مولکول در یاخته بسیط  $fcc$  داشته باشیم. از آنجا که مولکول‌ها سریعاً حول مرکزهای جرم خود می‌چرخند، هیچ نظم چرخشی‌ای وجود ندارد و درست به همین دلیل همه مولکول‌ها از نظر تقارنی با هم معادلند. به عبارتی، در ابر ساختار بلوری  $C_6$ ، هر خوشه در مکان‌های شبکه  $fcc$  قرار گرفته‌است و گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  را به وجود آورده‌است [۱۷]. محاسبات دقیق ابتدا به ساکن<sup>۱</sup> در ابعاد نانو برای ابرساختار  $Fm\bar{3}m$  به دلیل وجود  $240$  اتم در هر یاخته بسیط، بسیار سنگین و گران‌قیمت است.

در این پژوهش ما برای به‌دست‌آوردن شرایط ذکر شده، پس از تعیین جهت‌گیری درست در ساختار بلوری، با واهلش نیروهای میان اتم‌ها تا  $1 \text{ mRy/Bohr}$  مکان‌های تعادلی اتم‌های کربن را در ساختار بلوری خالص  $fcc-C_6$  به‌دست آورده‌ایم (جدول ۱). سلول واحد ساختار بلوری به دست آمده با کمک نرم‌افزار xcrsden در شکل ۲ نشان داده شده است. در ساختار بلوری خالص  $fcc-C_6$ ، دیگر تمام اتم‌های کربن هم‌ارز نیستند بلکه در هر خوشه سه دسته اتم‌های غیر هم‌ارز داریم.

WIEN2K [۱۴] بر پایه نظریه تابعی چگالی و پتانسیل کامل انجام داده‌ایم. برای حل معادلات کان-شم [۱۲] حاکم بر مسئله از روش امواج تخت بهبود یافته با اوربیتال‌های موضعی برای الکترون‌های ظرفیت و شبه مغزه (APW+lo)، با استناد به اینکه این روش برای موادی که کره موافین تین کوچکی دارند پیشنهاد شده است [۱۵] و ما نیز در اینجا کره موافین تین کوچکی داریم، استفاده کرده‌ایم. برای محاسبه پتانسیل تبدلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته (PBE-GGA) [۱۶] استفاده نموده‌ایم. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری بلور خالص  $fcc-C_6$  با ثابت شبکه  $26/777 \text{ a.u.}$  شعاع قطع توابع موج در ناحیه بین جایگاهی،  $RK_{max}$ ، را مساوی ۶ قرار داده‌ایم.  $G_{max}$  را نیز ۱۶ اختیار کرده‌ایم. در ناحیه اول بریلوین  $64$  نقطه شبکه وارون را برگزیده‌ایم که به دلیل تقارن به ۸ تقلیل داده شده است. پس از آن، برای بررسی ویژگی‌های ساختاری بلور آلوده  $fcc-C@C_6$  با توجه به اندازه اتم کربن و فضای خالی درون قفس مولکولی، ثابت شبکه را با مقدار ثابت شبکه مربوط به بلور خالص برابر گرفته‌ایم. از آنجا که قصد بررسی تغییرات ساختاری بلور آلوده را داشته‌ایم تلاش کرده‌ایم تا آنجا که ممکن است جزئیات محاسباتی با آنچه که برای بلور خالص در نظر گرفته شده بود یکسان باشد. ضمناً، تا آنجا که ما بررسی کرده‌ایم تا کنون اکثر محاسبه‌ها و مطالعه‌ها بر روی این ساختار با استفاده از کدهای شبه پتانسیل و بر روی کلاستر  $C_6$  نزوی صورت گرفته است.

$C_6$ .

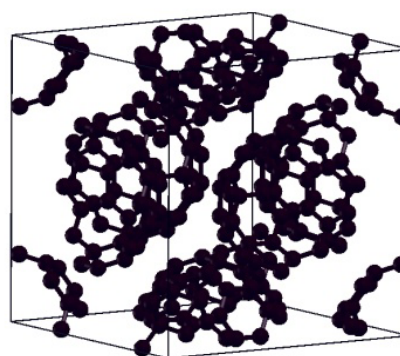
اتم‌های کربن در خوشه  $C_6$  دارای تقارن  $I_h$  می‌باشند. از نظر تقارنی تمامی اتم‌های کربن درون خوشه منزوی با هم هم‌ارزند. اتم‌های کربن در این خوشه دو نوع پیوند مختلف تشکیل می‌دهند که یکی از آنها، پیوندهای دوگانه‌ای با اندازه  $1/38$  آنگستروم هستند و شش ضلعی‌های مجاور موجود در  $C_6$  را به هم پیوند می‌دهند و دیگری از نوع پیوندهای یگانه‌اند که سبب اتصال شش ضلعی و پنج ضلعی‌های موجود در این خوشه می‌شوند و طول آنها  $1/44$  آنگستروم می‌باشد [۱۷]. تقارن‌های

۱. Ab initio

جدول ۱. مقایسه طول پیوند محاسبه شده در دو ساختار خالص و آلاییده در ساختار بلوری با نتایج محاسباتی و تجربی دیگران.

طول پیوند Å	[APW+lo](PBE-GGA) محاسبات ما	[۱۷] NMR	[۱۷] X ray data	[۱۷] Gaussian orbital LDA
پیوند یگانه $fcc-C_{60}$	۱/۴۷[۲]	۱/۴۶	۱/۴۵۵	۱/۴۵
پیوند دوگانه $fcc-C_{60}$	۱/۴۱[۲]	۱/۴۰	۱/۳۹۱	۱/۳۹
پیوند یگانه $fcc-C@C_{60}$	۱/۴۴۲	-	-	-
پیوند دوگانه $fcc-C@C_{60}$	۱/۳۹۸	-	-	-

پوسته قرار بگیرد) و رایج‌ترین آنها ناخالصی برون‌وجهی<sup>۳</sup> (که در آن ناخالصی بین پوسته‌های فولرن و در مکان‌های بین‌جایگاهی شبکه قرار بگیرد) می‌شوند. این سه نوع آلاییدگی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود در دو ردیف اول تصویر، جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی اتم‌های آلاییده برون‌وجهی در یاخته واحد  $C_{60}$  و در دو یاخته مشابه نشان داده شده‌اند [۲۰]. این دو ردیف نمایشگر حالت‌های مختلف ایجاد ناخالصی برون‌وجهی می‌باشد. سطر اول، یاخته واحد مکعبی را نشان می‌دهد و سطر دوم مربوط به یک ساختار چهاروجهی است که برای تفهیم بهتر ساختار مکعبی آورده شده است. A نماینده فلزات قلیایی است که به عنوان آلاییدگی در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت‌وجهی قرار گرفته است. در سطر سوم از سمت راست آلاییدگی جانشینی را مشاهده می‌کنیم. در این نوع آلاییدگی، اتم ناخالصی جانشین یکی از کربن‌ها در ساختار قفسی فولرن می‌شود. در همین سطر از سمت چپ، آلاییدگی درون‌وجهی نشان داده شده است. در این نوع آلاییدگی، اتم ناخالصی درون قفس کربنی گیر افتاده است. فولرن‌های آلاییده در فاز بلوری را فولراید<sup>۴</sup> می‌گویند ولی به فاز بلوری خالص فولرن، فولرایت<sup>۵</sup> گفته می‌شود. اطلاعات ساختاری خیلی کمی در رابطه با فاز بلوری آلاییده درون‌وجهی یا جانشینی



شکل ۲. سلول واحد ساختار بلوری خالص  $fcc-C_{60}$  که با استفاده از وضعیت‌های فضایی تولید شده و به کمک نرم‌افزار xcrystden [۱۸] رسم شده است.

پیوند بین خوشه‌های  $C_{60}$  در ساختار بلوری از نوع پیوندهای مولکولی ضعیف است ولی باید توجه داشت که پیوند میان مولکول‌های  $C_{60}$  در مقایسه با پیوند وان‌دروالسی صفحات گرافیت بسیار قوی‌تر است [۱۹].

فولرن‌ها به دلیل توانایی آلاییدگی به روش‌های گوناگون بسیار مورد توجه‌اند. این آلاییدگی‌ها شامل ناخالصی درون‌وجهی<sup>۱</sup> (به گونه‌ای که ناخالصی درون پوسته فولرن قرار بگیرد)، ناخالصی جانشینی<sup>۲</sup> (به گونه‌ای که ناخالصی به جای یک اتم کربن روی

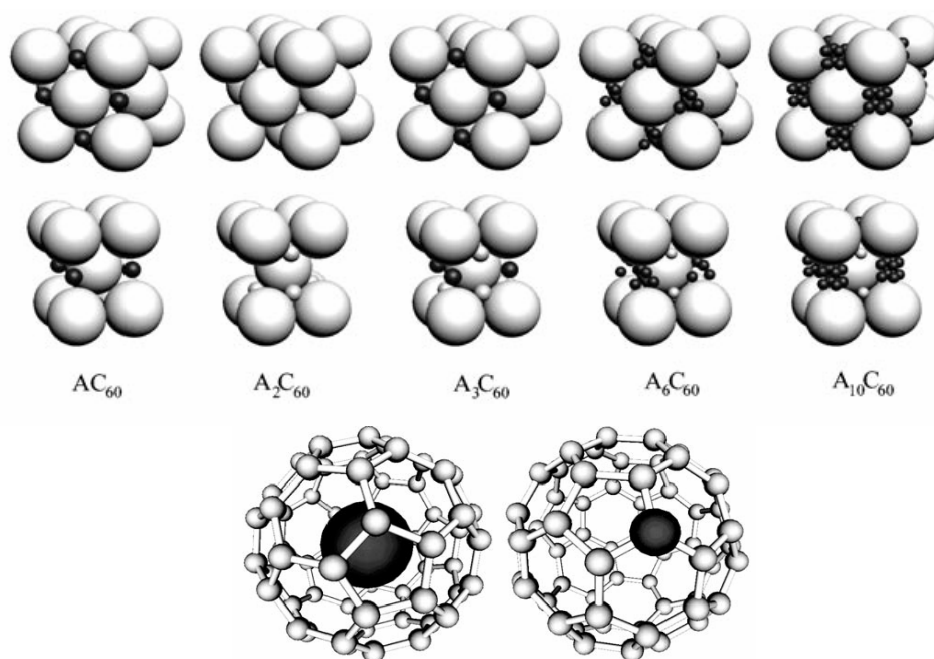
۳. Exohedral doping

۴. Fulleride

۵. Fullerite

۱. Endohedral doping

۲. Substitutional doping



شکل ۳. سطر اول و دوم آلییدگی به روش برون وجهی را نشان می دهد. در سطر سوم از سمت راست آلییدگی به روش جاننشانی و از سمت چپ آلییدگی به روش درون وجهی را مشاهده می کنیم.

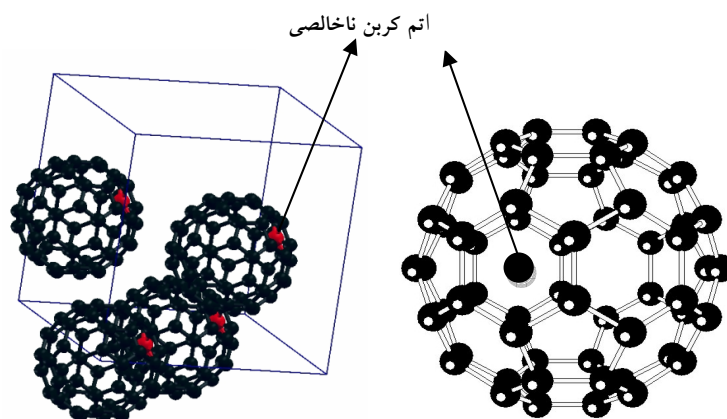
وجود دارد. بیشترین پژوهش ها بر روی فاز بلوری با ناخالصی برون وجهی فلزات قلیایی است. ما در این پژوهش، آلییدگی ها را بر اساس وضعیت مکانیشان نسبت به پوسته مولکول C<sub>60</sub> طبقه بندی کرده ایم. از آن جا که بلور خالص fcc-C<sub>60</sub> یک نیم رساناست، علاقه مندیم که با افزایش ناخالصی، انتقال بار را کنترل کنیم. این انتقال بار باعث می شود که الکترون ها از ناحیه زیر سطح فرمی به ترازهای رسانش انتقال یابند. اما در عین حال، با حضور ناخالصی، ساختار بلوری می تواند در همان جایگاه های شبکه fcc باقی بماند و یا اینکه ساختار تغییر کند. این تغییر ساختار شبکه ناشی از کشش و فشاری است که اتم های ناخالصی جدید به شبکه وارد می کنند.

آنچه که در دمای اتاق مشاهده شده است را مورد بررسی قرار بدهیم. با وارد کردن اتم ناخالصی به درون مولکول C<sub>60</sub>، واحد مولکولی جدیدی خواهیم داشت که به آن endofullerene می گویند [۲۱]. از همان زمان که این مولکول توسط کروتو کشف شد فرضیه وجود ناخالصی درون وجهی، توسط خود کروتو و همکارانش مطرح شد. البته پیشرفت کندی که در زمینه تکنولوژی تولید و خالص سازی این نوع ناخالصی ها وجود داشته سبب شده است که به نسبت دیگر روش های آلییدن، پژوهش های کمتری در این زمینه داشته باشیم [۲۲]. در ناخالصی درون وجهی باید به اثر برهم کنش الکترونی توجه بیشتری نمود. قرار دادن یک، دو یا سه اتم فلزی درون فولرن بسیار رایج است، تا چهار اتم هم گزارش شده است ولی در مورد ناخالصی های گروه چهارم جدول مندلیف، خصوصا از جنس خود کربن مطالعات زیادی صورت نگرفته است. علت اصلی جذابیت ناخالصی اتم کربن، توانایی این اتم در ایجاد پیوندهای بسیار متفاوت و ارزانی آن جهت ساخت مواد است. قدم اول برای مطالعه ویژگی های فیزیکی این ساختار، بررسی هندسی ساختار بلوری و به دست آوردن وضعیت مکانی اتم

وجود دارد. بیشترین پژوهش ها بر روی فاز بلوری با ناخالصی برون وجهی فلزات قلیایی است. ما در این پژوهش، آلییدگی ها را بر اساس وضعیت مکانیشان نسبت به پوسته مولکول C<sub>60</sub> طبقه بندی کرده ایم. از آن جا که بلور خالص fcc-C<sub>60</sub> یک نیم رساناست، علاقه مندیم که با افزایش ناخالصی، انتقال بار را کنترل کنیم. این انتقال بار باعث می شود که الکترون ها از ناحیه زیر سطح فرمی به ترازهای رسانش انتقال یابند. اما در عین حال، با حضور ناخالصی، ساختار بلوری می تواند در همان جایگاه های شبکه fcc باقی بماند و یا اینکه ساختار تغییر کند. این تغییر ساختار شبکه ناشی از کشش و فشاری است که اتم های ناخالصی جدید به شبکه وارد می کنند.

#### fcc-C@C<sub>60</sub>

می دانیم که آلییدگی ها و نقص ها در شبکه، ویژگی های مواد را بسیار تحت تأثیر قرار می دهند. با توجه به مروری که بر انواع ساختارهای آلییده شبکه بلوری C<sub>60</sub> داشتیم، بر آن شدیم تا اثر آلییدگی درون وجهی اتم کربن در ساختار بلوری ای مطابق

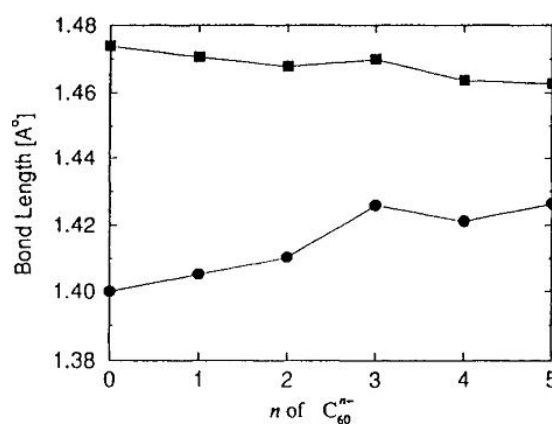


شکل ۴. یاخته واحد بلور  $fcc-C@C_{60}$  که ما در محاسباتمان استفاده نموده‌ایم و با نرم‌افزار xcrsden [۱۸] رسم شده است.

دادن آلییدگی درون مولکول، تقارن‌های مولکولی و بلوری تغییر خواهند کرد. بنابراین انتظار داریم که عملگرهای تقارنی به شدت کاهش یابند. به همین دلیل در بلور آلییده، سی و سه دسته اتم کربن غیر هم‌ارز داریم. تقارن وارونی نیز از بین می‌رود. از این رو حجم محاسبات به شدت افزایش می‌یابد و مجبوریم با ماتریس‌های چگالی فوق‌العاده بزرگی محاسباتمان را ادامه بدهیم.

#### $fcc-C@C_{60}$

پس از واهلش اتم‌های کربن با حضور آلییدگی درون ساختار قفسی، محاسبات خود را برای بلور  $fcc-C@C_{60}$  انجام دادیم. همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌کنید اندازه پیوندهای یگانه و دوگانه را برای ساختار آلییده شده نیز محاسبه کرده‌ایم. با توجه به آنچه که به دست آمده می‌بینیم که با حضور ناخالصی درون وجهی کربن در جایگاه مذکور طول پیوندهای یگانه و دوگانه برای قفس مولکولی در ساختار بلوری کاهش یافته است. با بررسی دقیق‌تر متوجه می‌شویم که اختلاف طول این دو پیوند نیز از  $0.06 \text{ \AA}$  به  $0.44 \text{ \AA}$  کاهش یافته است. این کاهش اختلاف در طول پیوندهای یگانه و دوگانه برای ناخالصی برون وجهی نیز توسط سیتو و همکارانش [۲۳] در شکل ۵ مشاهده شده است. در ناخالصی برون‌وجهی  $A_nC_{60}$ ، الکترون‌هایی که در اثر ورود ناخالصی به پوسته مولکولی منتقل می‌شوند سبب تغییر شکل یافتن زاویه پیوند حلقه پنج‌ضلعی می‌گردند. این امر سبب کاهش اختلاف میان پیوندها می‌گردد. در ساختار درون وجهی



شکل ۵. طول پیوند بر حسب بارهای انتقال داده شده به پوسته  $C_{60}$  در ساختار بلوری آلییده  $A_nC_{60}$ . طول پیوند پنج‌ضلعی - شش‌ضلعی (یگانه) با مربع نشان داده شده و طول پیوند شش‌ضلعی - شش‌ضلعی (دوگانه) با دایره نشان داده شده است [۲۳].

ناخالصی درون قفس مولکولی  $C_{60}$  است. محاسبات ما برای ساختاری که اتم کربن در نزدیکی مرکز وجه شش‌ضلعی در امتداد خط واصل مرکز بیست وجهی به مرکز شش‌ضلعی قرار دارد، انجام شده است. شایان ذکر است که مکان دقیق ناخالصی را نداشتیم و از این رو مختصاتی فرضی نزدیک مرکز شش‌ضلعی به سمت مرکز بیست وجهی انتخاب نمودیم. سپس با توجه به این که تمام اتم‌ها در ساختار بلوری تا  $1 \text{ mR/Bohr}$  واهلش یافتند، مکان دقیق ناخالصی برابر با  $1/23998$  آنگستروم تعیین شد. یاخته واحد نهایی به دست آمده که با نرم‌افزار xcrsden [۱۸] رسم شده است در شکل ۴ نشان داده شده است. با قرار

می‌کنیم که طول پیوندهای یگانه و دوگانه در بلور آلییده نسبت به بلور خالص کاهش یافته است. در واقع اختلاف طول این دو طول پیوند از  $0.06 \text{ \AA}$  به  $0.044 \text{ \AA}$  کاهش یافته است. با وجود پیوندهای  $\pi$  موجود در مولکول  $C_6$ ، کاهش در طول پیوند را می‌توان ناشی از اثر تغییر پیوند<sup>۱</sup> یا اثر کاهش تقارن در مولکول  $C_6$  دانست. وقتی مقدار بار الکترونی در درون  $C_6$  افزایش می‌یابد اثر تغییر پیوند نیز کاهش می‌یابد. کاهش اثر تغییر پیوند مانع افزایش انرژی الکترون‌های  $\pi$  در نزدیکی سطح فرمی می‌شود. از این رو، با افزایش مقدار بار بر روی پوسته  $C_6$  طول پیوند یگانه نیز کاهش می‌یابد [۲۳]. به عبارتی توزیع بار جدیدی به وجود می‌آید که خواص الکترونی جدیدی را برای ساختار ما به وجود خواهد آورد. این پدیده برای دیگر ناخالصی‌های درون‌وجهی نیز هم در تجربه و هم به صورت نظری مشاهده شده است. جذابیت این مجموعه از مواد جدید درست به دلیل امکان ایجاد توزیع بارهایی است که خواص مورد نیاز ما را تأمین می‌کنند. امروزه، مطالعه رسانش الکترونی ابزار نانو در مقیاس اتمی و مولکولی از لحاظ پژوهشی و صنعتی بسیار مورد توجه است.

از دانشگاه اصفهان به خاطر حمایت‌هایشان سپاسگزاری می‌نمایم. مولف دوم، س.ج.ا، از مرکز ابررایانه نانوفناوری محاسباتی وابسته به پژوهشکده علوم نانو - پژوهشگاه دانش‌های بنیادی (IPM) نیز قدردانی می‌کند.

$fcc-C@C_6$  نیز تقارن توزیع بار الکترونی در ساختار قفسی تغییر شکل پیدا می‌کند و کاهش تقارن بار سبب تغییر اندازه پیوندها و کاهش اختلاف آنها می‌شود. توزیع جدید ابر الکترونی سبب می‌شود که ویژگی‌های الکترونی جدیدی را مشاهده کنیم. با بررسی ترکیبات برون وجهی دیگر، در مقاله ونگ و همکارش [۲۴] مشاهده کردیم که با قرارگرفتن اتم خارجی فلزی در مکانی دور از مرکز، یک گشتاور دوقطبی الکتریکی دایمی درون  $C_6$  القا می‌شود؛ پس در ساختار حجمی به دلیل وجود یک یون محصور شده در قفس مولکولی، انتظار مشاهده خواص فروالکتریکی را خواهیم داشت. البته با توجه به مطالعات اندرونی و همکارش [۲۵] بسته به اندازه و میزان رسانش اتم خارجی، وضعیت اتم تا مرکز شش وجهی متفاوت است و واضح است که متقابلاً اثر آن نیز بر روی الکترون‌های  $\pi$  قفس متفاوت خواهد بود. ما در ادامه کار، در حال مطالعه نحوه توزیع الکترونی جدید در ساختار آلییده  $fcc-C@C_6$  هستیم.

ما در ابتدا طول پیوندها را برای ساختار مولکولی خالص  $fcc-C_6$  پس از واهلش اتم‌های کربن با کمک تقریب PBE-GGA به دست آورده‌ایم. نتایج ما همان‌طور که در جدول ۱ نمایش داده شده است با نتایج تجربی سازگاری بسیار خوبی دارد [۱۰].

سپس مکان تعادلی ناخالصی اتم کربن درون خوشه‌های  $C_6$  را با واهلش مجدد ساختار بلوری آلییده به دست آورده‌ایم. در بررسی ساختار مولکولی در جدول ۱، مشاهده

7. I Yanov and J Leszczynski, *J. Mol. Graphics Modell.* **19** (2001) No. 2, 232.
8. H Shimotani, T Ito, Y Iwasa, A Taninaka, H Shinohara, E Nishibori, M Takata, M Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 364.
9. A B Harris, and R Sachidanandam, *Physical Review B* **46**(8) (1992) 4944.
۱۰. سمانه جوانبخت، سعید جلالی اسدآبادی، مجله پژوهش فیزیک ایران، **۹** (۲) (۱۳۸۸).

1. H W Kroto, J R Heath, S C O'Brien, R F Curl, R E Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
2. W Kra'tschmer, L D Lamb, K Fostiropoulos, D R Huffman, *Nature* **347** (1990) 354.
3. J R Heath, S C O'Brien, Q Zhang, Y Liu, R F Curl, H W Kroto, F K Tittel, R E Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7779.
4. S Guhaa, K Nakamoto, *Coordination Chem. Rev.* **249** (2005) 1111.
5. A Khong, R J Cross, M Saunders, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 3940.
6. A Gromov, D Ostrovskii, A Lassesson, M Jonsson, E E B Campbell, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11290.

۱. Bond alternation effect

18. A kokalj, *Comp. Mat. Sci.* **28** (2003) 155, <http://www.xcrysden.org>.
19. A Oshiyama, S Saito, N Hamada, Y Miyamoto, *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (8011) (1992) 1457.
20. L Forro and L Mihaly, *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 649.
21. D S Bethune, R D Johnson, J R Salmen, M S Devrise, and C S Yanoni, *Nature*, London, **366** (1993) 123.
22. H W Kroto, J R Health, S C O'Brien, R F Curl, and R E Smalley, *Nature*, London, **318** (1985) 162.
23. R Saito, G Dresselhaus and M S Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 159.
24. Y Wang, and D Tomanek, *Chem. Phys. Lett.* **208** (1,2) (1993) 79.
25. W Andreoni, and A Cueioni, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 299.
11. M L Cohen, V H Crespi, W E Billups, A Ciufolini (Eds.), *Buckminsterfullerenes*, VCH Publishers, (1993) 197.
12. W Kohn, and L J Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
13. S Guhaa, K Nakamoto, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 1111.
14. P Blaha, K Schwartz, G K H Madson, D Kvasanicka, J Luitz, "WIEN2K, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties", Tech. University Wien, Austeria, (2001).
15. S Cottinear, "Density Functional Theory and the Family of (L)APW Methods:step by step introduction", Aug. 6 (2004) 10; [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
16. J P Perdew, K Bruke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. L* **77** (1996) 3865.
17. N Troullier, and J L Martins, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1754.