

بررسی ساختار نواری بلور حالت جامد fcc-C_{60}

سمانه جوانبخت^۱ و سعید جلالی اسدآبادی^۲

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، خیابان هزار جریب، اصفهان
۲. مرکز تحقیقات علوم و تکنولوژی نانو، دانشگاه اصفهان، خیابان هزار جریب، اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۷/۴/۳۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۱۰/۱۰)

چکیده

پس از مطالعه معماری C_{60} به منظور بدست آوردن موقعیتهای کربن در یاخته واحد fcc در دمای اتاق، محاسبات خودسازگار را با استفاده از کد محاسباتی Wien2k بر پایه نظریه تابعی چگالی و پتانسیل کامل با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته با اوربیتالهای موضعی برای الکترونهای ظرفیت و شبه مغزه (APW+lo) انجام داده ایم. برای واهلش اتمهای کربن در ساختار بلوری، محاسبه طول پیوندها، انرژی همدوسی حالت جامد fcc-C_{60} ، چگالی حالتیهای الکترونی بلور و مولکول، چگالی الکترونی و محاسبات ساختار نواری از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به عنوان پتانسیل تبدیلی - همبستگی استفاده کرده ایم. انرژی همدوسی حالت جامد C_{60} که در ساختار fcc متبلور می شود را برابر با $1/537 \text{ eV}$ محاسبه کرده ایم. کوچک بودن مقدار این انرژی بیانگر نیروی ضعیف وان دروالس بین خوشه های بلور است. چگالی حالتیهای الکترونی بلور fcc-C_{60} و خوشه C_{60} را محاسبه و آنها را با یکدیگر مقایسه کرده ایم. پهنای این گاف را با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در حدود $0/7 \text{ eV}$ به دست آورده ایم. مطالعه و محاسبه چگالی بار در صفحه (۱۱۰) با توجه به اهمیت آن در پدیده های تراپردی، به نتایج قانع کننده ای منجر شده است. در ساختار نواری رسم شده، گاف مستقیم این نیم رسانا در نقطه X از ناحیه اول بریلوین برابر با $1/0418 \text{ eV}$ محاسبه شده است. نوع پیوندها و برهم کنشها در ساختار بلوری مطالعه شده است. بررسیها نشان می دهند که ویژگیهای الکترونی و ساختاری محاسبه شده در این پژوهش با نتایج نظری حاصل از روش شبه پتانسیل در توافق است.

واژه های کلیدی: بلور خالص C_{60} ، Wien2k، APW+lo ، انرژی همدوسی، نظریه تابعی چگالی، چگالی حالتیهای الکترونی، چگالی بار، ساختار نواری

۱. مقدمه

امروزه نانو فناوری محاسباتی با استفاده از مفاهیم نظریات کلاسیکی و کوانتومی بس ذره ای، از طریق آزمایشهای عددی دقیق فازهای مختلف مواد چگال، خواص نانو ساختارها و نانوفراایندها و همچنین تشکیل و تغییرات آنها را اتم به اتم و مولکول به مولکول مورد بررسی قرار می دهد.

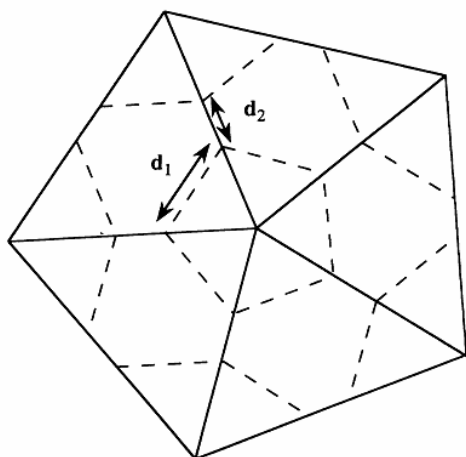
کشف مولکول ابر متقارن C_{60} و توانایی تبدیل آن به یک جامد عایق و یک ابررسانای دمای بالا در ترکیبهای آلاییده $\text{A}_{n-x}\text{B}_x\text{C}_{60}$ توجه زیادی را به این دسته از مواد جلب نموده است (A و B اتمهای فلزات قلیایی اند). [۱]. تا مدتی سنتز جامد مولکولی C_{60} امکان پذیر نبود، با سنتز جامد

مولکولی C_{60} و تولید آن به مقدار ماکروسکوپی برای اولین بار توسط کراشمر [۲] و همکارانش پژوهشهای وسیعی در این زمینه آغاز شد.

پایداری فولرایت^۱ C_{60} به دلیل تقارن بسیار زیاد بیست وجهی بریده شده^۲، از قبل پیش بینی شده بود. این مواد به دلیل ساختار ریزی که دارند نامزدهای خوبی برای کار در مقیاس کوچک اند. از سویی خصوصیات منحصر به فرد آنها نیز تحقیقات کاربردی وسیعی را پیش روی ما قرار می دهند [۶]. انتظار می رود که فولرینها تحول چشم گیری را در انتقال

۱. fullerite

۲. truncated icosahedron



شکل ۲. تصویر در امتداد محور پنج گانه بیست وجهی با وجوه مثلثی متساوی الاضلاع که با خط راست نمایش داده شده است. برای ساختن بیست وجهی بریده شده هر مثلث به چهار قسمت تقسیم می شود؛ یک شش ضلعی با اضلاع d_1 و d_2 و سه مثلث متساوی الاضلاع با ضلع d_1 . هر پنج مثلث نزدیک به هم با ضلع d_1 ، یک وجه پنج ضلعی را می سازند.

پایه نظریه تابعی چگالی [۸] و پتانسیل کامل انجام داده ایم. برای حل معادلات کوهن-شم [۹] حاکم بر مسئله از روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اوربیتال موضعی (APW+lo) استفاده کرده ایم. برای محاسبه پتانسیل تبادلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [۱۰] استفاده نموده ایم. در روش APW تابع موج، چگالی بار و پتانسیل بر حسب هماهنگهای شبکه درون کره های موافین تین و امواج تخت در ناحیه خارج کرات بسط داده می شوند.

برای بررسی ویژگیهای ساختاری شبکه fcc خوشه C_{60} با ثابت شبکه $26/77 \text{ a.u.}$ ، $R_{MTK_{max}}$ را مساوی ۶ قرار داده ایم که در آن K_{max} به انرژی قطع توابع موج در ناحیه بین جایگاهی اشاره دارد. انرژی قطع بسط فوریه چگالی بار و پتانسیل، G_{max} را ۱۶ اختیار کرده ایم. در ناحیه اول بریلوین ۶۴ نقطه k را برگزیدیم که به دلیل تقارن به ۸ نقطه k تقلیل داده شد. شبکه بندی در این ناحیه در چارچوب مونخارست-پک به صورت $4 \times 4 \times 4$ می باشد. شعاع کرات موافین تین مناسب و بدون همپوشانی نیز برابر با $1/31 \text{ a.u.}$ تنظیم شد. تمامی اتمها تا 1 mRy/Bohr و اهلهش یافته اند.



شکل ۱. توپ فوتبال متناظر با خوشه C_{60} (باکی بال).

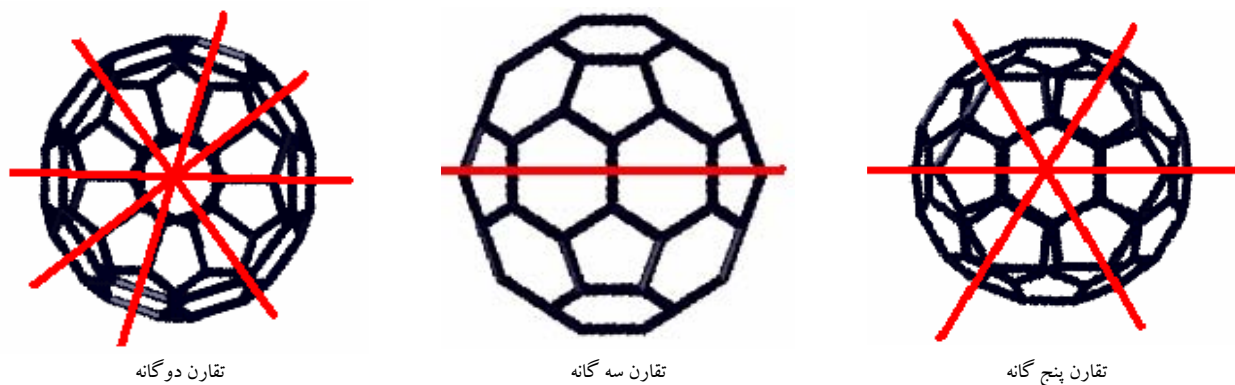
الکترونی [۳-۴] ایجاد کنند. این مواد پتانسیل خوبی به عنوان ساختار بلوکی ابزار نانوالکترونیکی و واحدهای حافظه در مقیاس نانو برای رایانه های کوانتومی [۵] آینده دارند.

بیست وجهی بریده شده C_{60} ، ساختار مد نظر ما، شامل بیست شش ضلعی و دوازده پنج ضلعی می باشد. این ساختار که به مجموعه فولرینها تعلق دارد به دلیل شباهتش به توپ فوتبال باکی بال نامیده می شود (شکل ۱). ساختار بیست وجهی بریده شده بسیار متقارن است و به همین دلیل انتظار داریم این مولکول پایداری قابل توجهی داشته باشد. یک بیست وجهی بریده شده، بیست وجهی ای است که وجه های مثلثی آن به وجه های شش ضلعی منتظم کاهش یافته و پنج لبه از لبه های متعلق به مثلث های همسایه یک پنج ضلعی منتظم را تشکیل بدهند. در واقع یک بیست وجهی بریده شده، شصت راس و سی و دو وجه دارد که دوازده وجه آن پنج ضلعی های منتظم و بیست وجه آن را شش ضلعی های منتظم تشکیل می دهند. در مولکول C_{60} پیوند شش ضلعی-شش ضلعی، از نوع پیوند دوگانه و پیوند بین پنج ضلعی-شش ضلعیها پیوند یگانه است (شکل ۲) [۷].

ما در این پژوهش بر آن شدیم تا با کمک نظریه تابعی چگالی به بررسی خواص الکترونی و ساختاری بلور حالت جامد دمای اتاق C_{60} بپردازیم. به همین منظور در ابتدا به مطالعه ساختار خوشه C_{60} و پس از آن به بررسی معماری این خوشه درون ساختار بلوری پرداخته ایم.

۲. روش و جزئیات محاسبات

محاسبات خودسازگار را با استفاده از کد محاسباتی wien2k بر

شکل ۳. محورهای تقارن مولکول C_{60} .

۳. مشخصات ساختاری

اتمهای کربن در خوشه C_6 دارای تقارن I_h می‌باشند. مولکول C_6 یک بیست وجهی بریده شده با بیست شش ضلعی و دوازده پنج ضلعی است که در آن دو نوع پیوند یگانه و دوگانه وجود دارد. طول پیوندهای دوگانه که شش ضلعیهای مجاور موجود در C_6 را به هم پیوند می‌دهند برابر با $1/38$ آنگستروم و طول پیوندهای یگانه‌ای که سبب اتصال شش ضلعی و پنج ضلعیهای موجود در این خوشه می‌شوند برابر با $1/44$ آنگستروم می‌باشند [۱۱]. در همان زمان، پژوهشگران متوجه این موضوع شدند که مولکول C_6 در جایگاه بلوری خود حول محوری که از مرکز جرمش می‌گذرد، می‌چرخد. ولی نوع و جهت این چرخش بسته به دما تغییر می‌کند. نکته حائز اهمیت این است که تغییر محور دوران و سرعت دوران مولکولها گروه فضایی ساختار بلوری ما را تغییر می‌دهد [۱۲].

الگوهای پراش پرتو ایکس بر روی جامد C_6 توسط هانی^۱ و همکارانش [۱۳] مورد بررسی قرار گرفته است. ایشان یک گذار آرایش فضایی^۲ در دمای $249K$ را مشاهده کرده‌اند. خوشه‌های C_6 در ساختار مشاهده شده تجربی در دمای بالاتر از T_c ، آرایش فضایی منظمی ندارند و مرکزهای جرم آنها روی نقاط شبکه fcc قرار گرفته‌اند. برای $T < T_c$ ، فاز منظمی از آرایش فضایی خواهیم داشت که با توجه به تفکیک‌پذیری

داده‌های پرتو ایکس مرکز جرم مولکولها در آرایش فضایی جدید از موقعیت فضایی شبکه fcc هیچ‌گونه انتقالی نداشته است. این گذار ناشی از تغییر جهت محورهای دوران مولکولها و سرعت دوران آنها در یاخته واحد است.

برای مطالعه ساختار بلوری اولین قدم بررسی و تولید موقعیتهای فضایی کربنها در درون مولکول C_6 است. مولکول C_6 دارای سه محور تقارن است که این سه تقارن در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. اولین تقارن حول محور ۵ تایی است که مراکز دو پنج ضلعی روبه‌رو را به هم وصل می‌کند و مولکول تحت چرخش 72° درجه حول این محور، متقارن می‌باشد. دومین تقارن حول محور سه‌تایی است که مراکز دو شش ضلعی روبه‌رو را به هم وصل می‌کند، مولکول تحت چرخش 120° حول این محور، تقارن خود را حفظ می‌کند. سومین تقارن حول محور ۲ دوتایی است که نقاط میانی پیوندهای دوگانه روبه‌رو را به هم وصل می‌کند. مولکول، تحت چرخش 180° حول این محور، متقارن است. علاوه بر این ۱۵ حالت، در صفحات متصل کننده اضلاع شش گوشه‌های مجاور تقارن آینه‌ای مربوط به انعکاس را نیز داریم. تقارن نسبت به مرکز جرم را هم باید لحاظ کنیم.

در مولکول ما تنها دو درجه آزادی، اندازه طول پیوندهای یگانه و دوگانه را داریم ولی در بلور C_6 آزادی انتخاب شبکه برآوه، آرایش فضایی و تعداد خوشه‌های موجود در سلول اولیه و همچنین تغییر شکل خوشه ناشی از میدان بلوری را داریم.

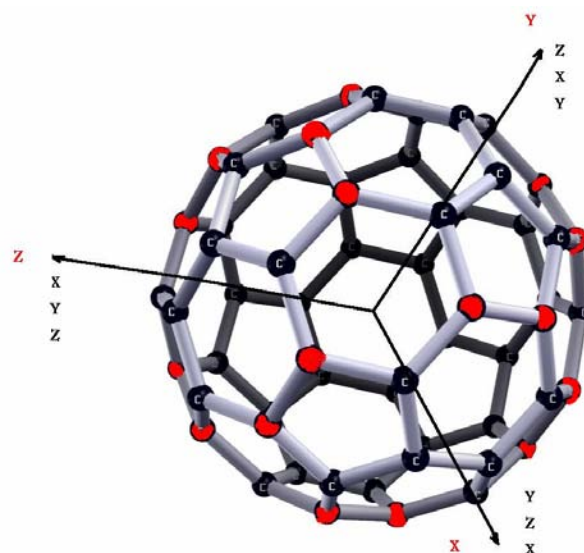
۱. Heiney

۲. orientational transition

است که مدت زمان چرخش یک دور کامل مولکولها به دور خود بسیار کمتر از مدت زمانی است که فاصله دو مولکول را طی می‌کنیم، از این رو می‌توانیم همه مولکولها را در یک لحظه معادل در نظر بگیریم [۱۴]. تا اینجا مطمئن شدیم که همه خوشه‌ها درون یاخته بسیط جهت‌گیری مشابهی دارند. حال به بررسی موقعیتهای فضایی اتمهای کربن درون هر خوشه که تحت تأثیر پتانسیل بلوری هستند می‌پردازیم. اهمیت موضوع به این دلیل است که محاسبات دقیق ابتدا به‌ساکن^۳ در ابعاد نانو برای ابرساختار $Fm\bar{3}m$ به دلیل وجود چهار مولکول پایه در هر یاخته بسیط، ۲۴۰ اتم کربن، بسیار سنگین و گران قیمت است. از این رو ما محاسباتمان را برای ساختاری که در آن خوشه‌ها با بیشترین تقارن ممکن در یک شبکه fcc با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ قرار می‌گیرند انجام داده‌ایم.

به این منظور، ما برای به‌دست‌آوردن شرایط ذکر شده، با استفاده از عملگرهای تقارنی موجود برنامه‌ای به زبان فترن نوشته‌ایم تا با اعمال تدابیر بالا بر ساختار هندسی خوشه، فایل ساختاری مناسب تولید شود و با استفاده از جهت‌گیری ذکر شده و گروه فضایی مناسب، بالاترین تقارن به‌دست آید. در هر خوشه، سه نوع اتم کربن وجود دارد؛ دسته اول شامل دوازده اتم کربن است که به نسبت دیگر اتمها به محورهای بلوری نزدیک‌ترند، دسته دوم بیست و چهار اتم کربنی هستند که نزدیکترین همسایه به خوشه‌های مجاورند و دسته آخر ۲۴ اتم باقی‌مانده‌اند [۱۵]. پس از تعیین جهت‌گیری درست در ساختار بلوری مکانهای تعادلی اتمهای کربن را با به حداقل رساندن نیروها به‌دست آورده‌ایم.

در بررسی ساختار مولکولی، طول پیوندهای یگانه و دوگانه را با استفاده از شیب تعمیم یافته (GGA) بر پایه DFT محاسبه کرده‌ایم. طول پیوندهای یگانه و دوگانه محاسبه شده را پس از به دست آوردن مکانهای تعادلی دستگاه و از بین بردن نیروهای داخلی با نتایج دیگران در جدول ۱ مقایسه نموده‌ایم. مشاهده می‌شود که نتایج ما با داده‌های تجربی به خوبی هماهنگی دارند. با رسم منحنی انرژی بر حسب حجم و برازش معادله



شکل ۴. جهت‌گیری مختصات محلی منطبق بر مولکول در بلور دمای اتاق با یک انتخاب و مختصات کلی (مختصات دکارتی یاخته واحد) با سه انتخاب با استفاده از نرم‌افزار xcrsden [۲۲] نشان داده شده است. مرکز هر دو آنها بر روی مرکز هندسی مولکول واقع است. نقاط واقع بر شکل نمایشگر نزدیکترین اتمهای کربن به خوشه مجاور است. سه تا از محورهای تقارنی سه‌گانه مولکول بر محورهای [۱۰۰] مکعبی منطبق شده‌اند. علی‌رغم امکان جهت‌گیریهای مختلف، ما در محاسباتمان محور بلوری را با محور Z در بالا موازی در نظر گرفته‌ایم و در نهایت گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ را با بیشینه تقارن ممکن به‌دست آوردیم. اتمهایی که برچسب نام آنها رنگ شده است نزدیکترین همسایه‌ها به مولکول مجاورند.

برای کار روی ابر ساختار بلوری C_{60} تجربی مشاهده شده در دمای بالا، هر خوشه در مکانهای شبکه fcc قرار گرفته است [۱۴].

برای توصیف جهت‌گیری مولکولهای C_{60} درون یاخته بسیط بلوری، دو محور مختصات هم مرکز کلی^۱ و محلی^۲ را که به ترتیب منطبق بر یاخته بسیط بلوری و مولکول است را در نظر گرفته‌ایم (شکل ۴). نکته مهمی که در اینجا باید به آن اشاره کنیم این است که در این فاز که فاز نامنظم نامیده می‌شود همه مولکولهای موجود در یاخته بسیط را می‌توانیم معادل در نظر بگیریم. در این فاز سرعت چرخش مولکولها به قدری زیاد

۱. global coordinate

۲. local coordinarte

۳. ab initio

جدول ۱. مقایسه طول پیوند محاسبه شده با نتایج محاسباتی و تجربی دیگران، واحد طول پیوند در این محاسبات آنگستروم می باشد.

نوع پیوند	GGA[APW+lo]	NMR [۸]	Gaussian orbital LDA [۱۰]	X ray data [۱۶]	second order MP2 [۱۷]
طول پیوند یگانه	۱/۴۷	۱/۴۶	۱/۴۵	۱/۴۵۵	۱/۴۴۶
طول پیوند دوگانه	۱/۴۱	۱/۴۰	۱/۳۹	۱/۳۹۱	۱/۴۰۶

جدول ۲. مقایسه ثابت شبکه به دست آمده با نتایج تجربی.

ثابت شبکه fcc بر حسب آنگستروم	روش محاسبه یا اندازه گیری
۱۳/۷۵۶	GGA96
۱۴/۲۰	NMR [۸]

خوشه‌ای نیز همچون محاسبات بلوری در یک شبکه fcc با ابعاد بزرگ به روش APW + lo انجام شد. اگرچه افزایش ثابت شبکه برای از بین بردن اثرات نزدیکترین همسایگان زمان انجام محاسبات را طولانیتر کرد، اما به این ترتیب می توان امیدوار بود که از امتیاز حذف خطاها استفاده بهینه به عمل آمده باشد. برای محاسبه انرژی کل یک تک خوشه C_{۶۰} متوجه شدیم که با ثابت شبکه ۲۲/۰۳۳ آنگستروم برهم کنش بین خوشه‌ها قابل چشم‌پوشی است. فاصله خوشه‌های C_{۶۰} از هم در چنین شبکه‌ای ۸/۶ Å است. با این ملاحظات انرژی همدوسی برابر با ۱/۵۳۷ eV به ازای هر خوشه است. این مقدار با نتایج محاسباتی به روش شبه پتانسیل گزارش شده در [۱۴] یعنی ۱/۶ eV بسیار نزدیک است و در مقایسه با مقدار تجربی ۱/۷۳۹±۰/۰۵ eV توافق خوبی دارد. این همان انرژی‌ای است که برای جدا کردن یک خوشه C_{۶۰} از شبکه بلوری فولرین نیاز داریم.

در فولرین به دلیل وجود انحنای ساختار، علاوه بر پیوندهای تخت موجود در صفحات گرافیت مقدار کمی پیوند نیز وجود دارد، اما خوشه‌های C_{۶۰}، بیشتر از طریق نیروهای وان در والس مانند^۱ در کنار هم قرار گرفته‌اند. انرژی همبستگی‌ای که در آزمایشهای اخیر به دست آمده است

حالت مورناگون، از حجم تعادلی به دست آمده، پارامتر تعادلی شبکه بلوری را در حالت تعادل ترمودینامیکی محاسبه کرده‌ایم. (معادله حالت مورناگون)

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta_0 V}{\beta'_0} \left(\frac{V_0/V}{\beta'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{\beta_0 V_0}{\beta'_0 - 1}$$

$$\beta_0 = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=0} = V \left(\frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right)_{T=0}$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T=0}$$

$E(V)$ و β_0 به ترتیب انرژی در حجم V و مدول حجمی در دمای صفر کلون است. β'_0 مشتق مدول حجمی، V_0 حجم تعادلی بلور و E_0 انرژی حالت پایه است. مقدار به دست آمده برای ثابت شبکه تعادلی ۱۳/۷۵۶ آنگستروم می باشد (جدول ۲). حجم محاسبه شده ۲/۹ درصد کوچکتر از مقدار تجربی است.

۴. انرژی همدوسی مولکولهای C_{۶۰}

انرژی همدوسی را از تفاوت انرژی کل بلور fcc-C_{۶۰} و یک خوشه منفرد C_{۶۰} محاسبه کرده‌ایم. به منظور افزایش دقت محاسبات انرژی کل در حالت بلوری و انرژی کل حالت خوشه‌ای با یک روش محاسبه شده‌اند. بنابراین محاسبات

۱. Rather Van der Wals-like forces

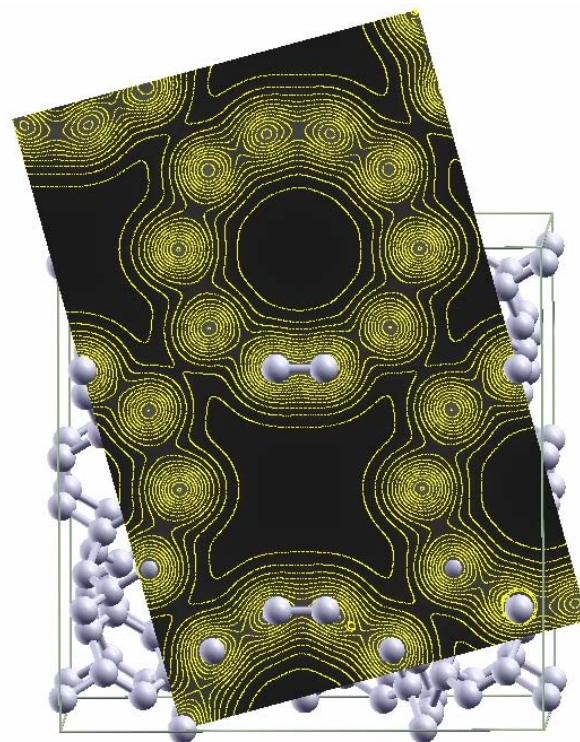
نمی‌شود. چگالی بار کمی بین دو مولکول C_6 مجاور وجود دارد، این جفت شدگی ضعیف حتی در راستای به هم‌پیکدگی^۱ هم تغییری نمی‌کند. در واقع وجود پیوند ضعیف وان در والس بین مولکولهای C_6 محرز است.

پیوندهای دوگانه و یگانه کربن به وضوح در شکل دیده می‌شود. چگالی الکترونی بین خوشه‌ها بسیار کم‌تراز چگالی الکترونی پیوندهای یگانه و دوگانه کربن است.

۶. چگالی حالت‌های الکترونی

سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها در هر گستره انرژی برابر تعداد حالات مجاز حضور الکترون در آن گستره است. برای بررسی این حالات مجاز در بلور می‌توان منحنی DOS مربوط به کل بلور، هر یک از اتم‌های موجود در بلور و یا سهم‌های مختلف هر اربیتال مربوط به یک اتم خاص را بررسی کرد. از سویی مطالعه چگالی حالت‌های الکترونی اطلاعات اساسی مربوط به یک ماده را به ما می‌دهد.

موقعیتهای فضایی اتم‌های کربن در ساختار فولرین، گروه تقارنی I_h را ایجاد می‌کنند. گروه بیست‌وجهی، پنج‌نمایش کاهش‌ناپذیر با ابعاد ۵، ۴، ۳، ۱ دارد که به ترتیب با h, g, t_1, a نشان داده می‌شوند. ترازهای انرژی گروه بیست‌وجهی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که به وضوح دیده می‌شود، گافی بین بالاترین تراز الکترونی اشغال شده^۲ و پایینترین تراز الکترونی اشغال نشده^۳ وجود دارد. بالاترین تراز الکترونی اشغال شده در حالت h_u با تکانه زاویه‌ای ۵ است که تبهگنی پنج‌گانه دارد و پایینترین تراز الکترونی اشغال نشده، با تکانه زاویه‌ای مشابه t_{1u} است که تبهگنی سه‌گانه دارد. نکته قابل توجه این است که این جدایی بین حالت‌های اشغال شده و اشغال نشده در ترازهای انرژی کروی رخ نمی‌دهد چرا که تقارن بیست‌وجهی نقش تعیین‌کننده را دارد. به عبارت دیگر، اگر بدون در نظر گرفتن تعداد اتم‌ها در یک تقارن بیست‌وجهی، گاف را در نمایش‌های کاهش‌ناپذیر با کمک روش‌های تحلیلی



شکل ۵. چگالی بار الکترونیهای ظرفیت بلور C_6 -fcc روی صفحه (۱۱۰) با استفاده از نرم‌افزار xcrsden [۲۲]؛ بیشینه چگالی بار $\frac{electrons}{(\text{\AA})^3}$ ۴/۴۵۷۸ می‌باشد.

برابر با $1/6$ الکترون ولت به ازای هر C_6 می‌باشد. این انرژی خیلی کوچکتر از انرژی پیوند C-C می‌باشد، اما آنچه باید در نظر گرفت این است که انرژی هم‌بستگی فولرین در مقایسه با انرژی پیوستگی بین صفحات گرافیت، بزرگتر است. این بزرگی بیانگر اثر هیبریداسیون شیمیایی اوربیتالهای π - مانند فولرن‌های مختلف در چگالیده شدن خوشه‌های C_6 می‌باشد [۱۵].

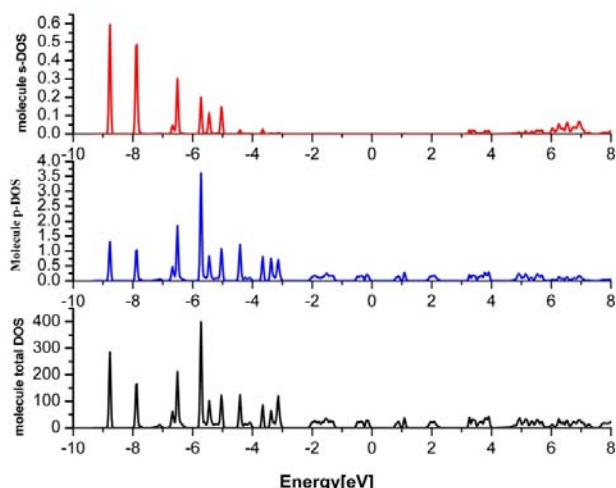
۵. چگالی بار الکترونی

مسیرهای بسته چگالی بار الکترونی، برای درک انتقال بار بین مولکولی در حین رسانش بسیار مهم است. چگالی بار الکترونی در صفحه (۱۱۰) بر اساس محاسبه نوار انرژی GGA با ساختار $Fm\bar{3}m$ با استفاده از نرم‌افزار xcrsden [۱۶] در شکل ۵ نمایش داده شده است. همان‌طور که از ساختار قفسی مولکولها انتظار داریم، هیچ چگالی باری در مرکز مولکول دیده

۱. close-packed

۲. HOMO

۳. LUMO

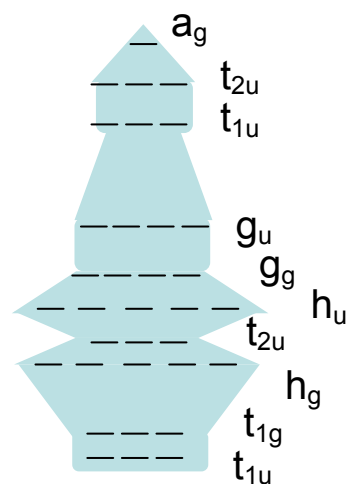


شکل ۷. بررسی چگالی حالت‌های الکترونی اوربیتال‌های s و p مولکول C_{60} .

خوشه، شماره ۷، می‌توان مشاهده کرد.

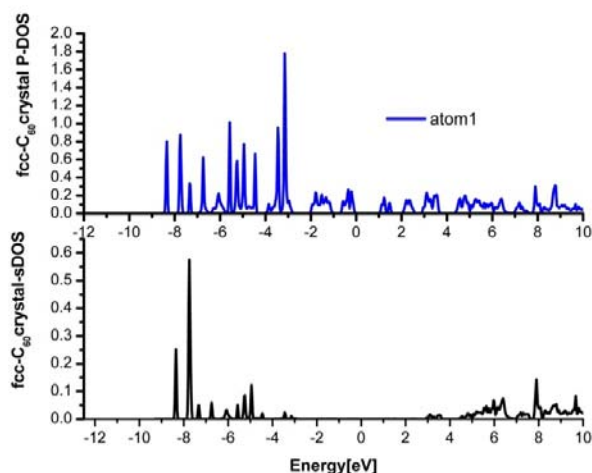
در شکل ۷، چگالی حالت‌های الکترونی خوشه C_{60} با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته GGA، رسم شده است. اولین نکته‌ای که در چگالی حالت‌های مولکولی دو اربیتال s و p توجه ما را به خود جلب می‌کند اختلاف در ارتفاع قله‌های این دو اربیتال است. برای مشاهده دقیق‌تر، در محدوده انرژی $[-10, -2/5]$ الکترون ولت، چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال p تقریباً ده برابر بیشتر از اربیتال s است. به همین دلیل انتظار داریم که اربیتال‌های p راحت‌تر در تشکیل پیوند شرکت کنند و الکترون‌های موجود در این اربیتال‌ها تمایل بیشتری برای ایجاد پیوند داشته باشند. در بازه انرژی $[-2/5, +2/5]$ eV، اربیتال‌های s بر خلاف اربیتال‌های p دارای چگالی حالت‌های الکترونی صفر هستند. به عبارتی احتمال حضور الکترون‌های موجود در اربیتال s در این محدوده انرژی صفر است و این الکترون‌ها در واکنش‌های شیمیایی نقش فعالی ندارند. بازه انرژی $[2/5, 8]$ eV، ترازهای خالی را در برمی‌گیرد. ولی با توجه به این که نیم رسانای ذاتی داریم در واقع نوارهای رسانش نیز در همین محدوده انرژی قرار گرفته‌اند.

از آنجایی که اثر میدان بلوری بر تقارن مولکول‌هایی که در جایگاه‌های این شبکه قرار می‌گیرند، برای ما بسیار جالب بود بر آن شدیم تا چگالی حالت‌های مولکول و بلور را با هم مقایسه



شکل ۶. ترتیب حالت‌ها در مولکول C_{60} با برچسب نمایش‌های کاهش‌ناپذیر مربوط به تقارن I_h . حالت‌های اشغال شده با دو خط موازی نمایش داده شده که تصویری از دو الکترون با اسپین مختلف می‌باشد [۲۰].

کوانتومی به دست بیاوریم و بعد الکترون‌های اتم‌های کربن را درون حالت‌های انرژی قرار بدهیم؛ جالبترین تصادف طبیعت در C_{60} اتفاق می‌افتد؛ گاف ناشی از حالت‌های اشغال شده و حالت‌های اشغال نشده درست در همان محلی که گاف ناشی از پتانسیل با تقارن بیست وجهی ایجاد می‌شود، قرار می‌گیرد [۱۷]. با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی دقیق، شکل مذکور به دست می‌آید و گافی برابر با $1/5$ eV محاسبه می‌شود [۱۸]. این تصادف شگرف را در شکل چگالی حالت‌های الکترونی



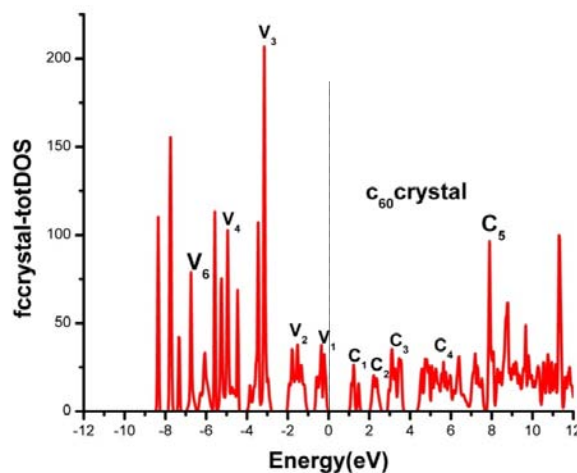
شکل ۹. چگالی حالت‌های اوربیتال‌های الکترونی بلور $fcc-C_{60}$.

موجودند. پس الکترون‌های موجود در اربیتال p تمایل زیادی برای شرکت در پیوندها دارند و همین الکترون‌های موجود در بالای تراز فرمی هستند که نقش الکترون‌های رسانشی را برای نیم‌رسانای گاف مستقیم، ایفا می‌کنند. با توجه به شکل ۸ در می‌بایم که نوارهای رسانش از $1/2$ eV شروع می‌شوند. این نوارها با برجسب C نمایش داده شده‌اند. نوارهای ظرفیتی نیز با برجسب V نشان داده شده‌اند. پهنای این نوارها $0/5$ eV تا ۱ eV است.

۷. ساختار نواری

برای رسم نوارهای انرژی بلور لازم است معادلات تک ذره کان شم را برای تمام نوارهای اشغال شده و تعدادی از نوارهای اشغال نشده حل کنیم. در عمل حل معادلات تک ذره‌ای کان شم در تمام فضای وارون امکان ندارد. این دسته معادلات را در تعداد معدودی از نقاط شبکه وارون روی مسیرهای تقارنی بلور محاسبه می‌کنیم.

محاسبه رابطه پراکندگی به ساختار بلوری و ثابت شبکه C_{60} حساس است. از این رو محاسباتمان را با ثابت شبکه تجربی $14/17$ آنگستروم برای بلور حالت جامد با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ انجام داده‌ایم. ترازهای انرژی محاسبه شده بلور $fcc-C_{60}$ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. گاف مستقیم این



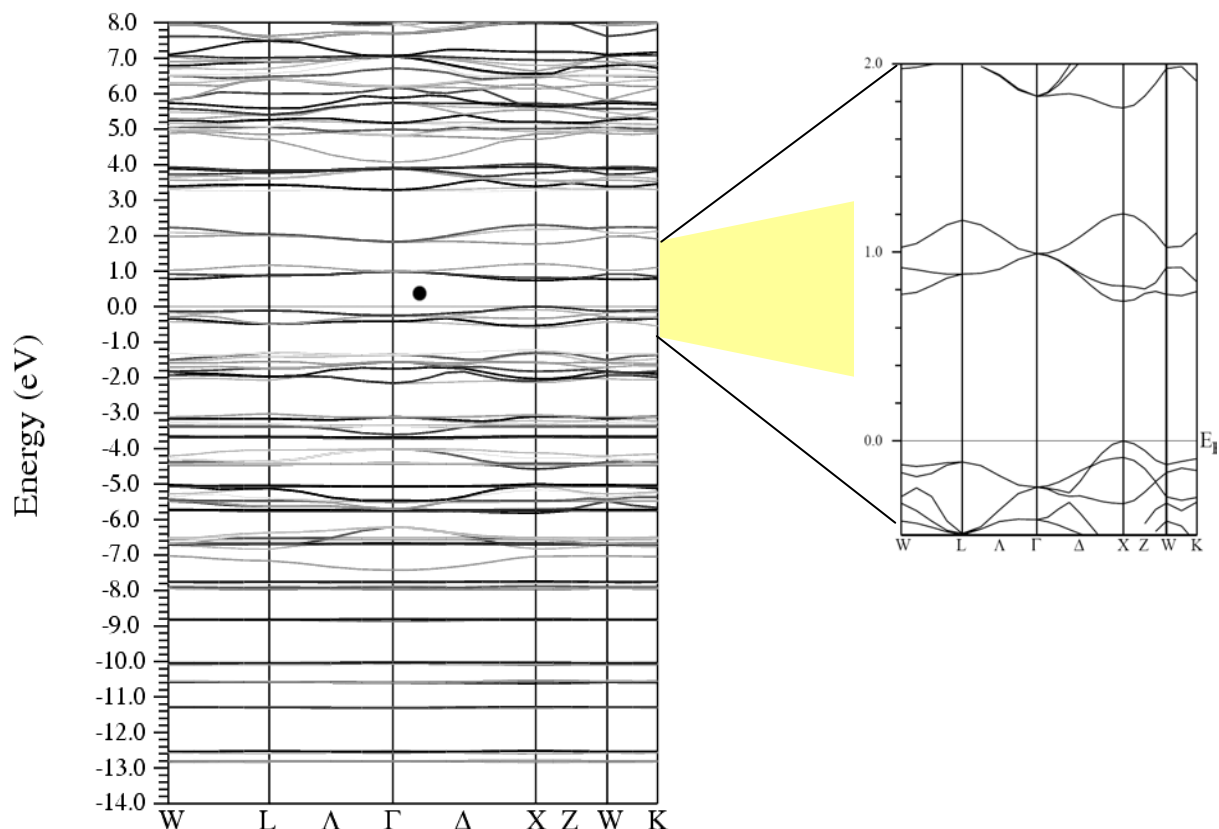
شکل ۸. چگالی حالت‌های الکترونی بلور $fcc-C_{60}$.

کنیم. به دلیل شباهت بسیار زیاد این دو منحنی متوجه می‌شویم که میدان بلوری ما اثر کمی بر تقارن مولکولها داشته است و به عبارتی سبب تغییر شکل تقارن بیست وجهی مولکولها نشده است. پیوند ضعیف وان‌دروالسی بین خوشه‌های موجود در بلور سبب کاهش ناچیز گاف نواری نسبت به گاف نواری یک خوشه منفرد C_{60} (خارج از محیط بلوری) می‌شود. پهنای این گاف را با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در حدود $0/7$ eV به دست آورده ایم.

در شکل ۸، خاصیت نیمه‌رسانایی ذاتی بلور $fcc-C_{60}$ با صفر شدن چگالی حالت‌های الکترونی در نزدیکی سطح فرمی و تشکیل گافی برابر با $1/4$ eV به وضوح مشاهده می‌شود. نکته جالب توجه شباهت بسیار زیاد چگالی حالت‌های الکترونی مولکول C_{60} با بلور دمای اتاق آن است.

در شکل ۹ مشاهده می‌شود که چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال p یک و نیم برابر بیشتر از چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال s است. این چیزی است که با توجه به عدد اشغال الکترون‌ها در بازه انرژی $[-2/5, -7/5]$ eV انتظار داشتیم. چگالی حالت‌های الکترونی s در بازه $[2/5, -2/5]$ بر خلاف p صفر است. الکترون‌های موجود در s جایگزیده‌ترند چرا که از سطح فرمی فاصله بیشتری دارند.

در واقع در اطراف سطح فرمی تنها الکترون‌های اربیتال p

شکل ۱۰. ساختار نواری بلور fcc-C_{60} .جدول ۳. مقایسه اندازه گاف مستقیم محاسبه شده برای بلور fcc-C_{60} در روشهای مختلف.

روش اندازه گیری یا محاسبه	FPDFT Engle-Vosgo	FPDFT PBE	تجربی [۲۱]
اندازه گاف eV	۱/۱۵۳۷	۱/۰۴۲	۲/۳

کمتری داریم؛ در واقع این ترازها، ترازهای پیوندی σ هستند. در محدوده انرژی $[-6, 7] \text{ eV}$ پراکندگی قابل توجهی در بلور fcc مشاهده می‌شود. در این ناحیه حالت‌های پیوندی π وجود دارند. در انرژیهای بالای 7 eV در fcc-C_{60} باز هم پراکندگی داریم ولی پهنای ترازها کمتر است، انتظار داریم که این محدوده به حالت‌های ضد پیوندی π^* و σ^* مربوط شود.

۸. نتیجه

به منظور مطالعه خواص الکترونی بلور دمای اتاق fcc-C_{60} بر آن شدیم تا جهت‌گیریهایی این مولکول متقارن و جالب را در

نیمرسانا در راستای X بین بالاترین حالت اشغال شده h_u و پایینترین حالت اشغال نشده t_{1u} ، با تقریب GGA برابر 1.04 eV به دست آمده است. البته معمولاً با استفاده از تابعی انگل-وسگو، پهنای گاف دقیقتری را می‌توان محاسبه نمود. از این رو برای محاسبه پهنای گاف از این تابعی نیز استفاده نمودیم. مقادیر محاسبه شده در جدول ۳ با مقدار اندازه‌گیری شده تجربی مقایسه شده است.

تفاوت پیوندهای π و σ به خوبی مشاهده می‌شود چون همان‌گونه که انتظار داریم پیوند π پراکندگی زیادی نسبت به نوع σ از خود نشان می‌دهد. در ترازهای پایینتر پراکندگی

تقارن بیست وجهی ایجاد می شود، قرار می گیرد. این تصادف در شکل DOS خوشه در شکل ۷ مشاهده می شود.

در نهایت، از آنجایی که اثر میدان بلوری بر تقارن مولکولهای که در جایگاههای این شبکه قرار می گیرند برای ما بسیار جالب بود بر آن شدیم تا چگالی حالت های مولکول و بلور را با هم مقایسه کنیم. به دلیل شباهت بسیار زیاد این دو منحنی متوجه می شویم که میدان بلوری ما اثر کمی بر تقارن مولکولها داشته است و به عبارتی سبب تغییر شکل تقارن بیست وجهی مولکولها نشده است.

اندازه گاف مستقیم بلور نیم رسانای جامد fcc-C_{60} در جهت X با تابعی های PBE و انگل - و سگو محاسبه شده است. پس از آن، نتایج به دست آمده با نتیجه تجربی ناشی از طیف فوتوالکترون وارون [۲۴] در جدول ۳ مقایسه شده است. این مقایسه نشان می دهد همان گونه که انتظار داریم؛ گاف محاسبه شده به کمک تابعی انگل - و سگو به مقدار تجربی نزدیکتر است.

سپاسگزاری

از تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان به خاطر حمایت های سپاسگزاریم. از مرکز ابررایانه نانوفناوری محاسباتی وابسته به پژوهشکده علوم نانو - پژوهشگاه دانشهای بنیادی (IPM) قدردانی می شود.

ساختار بلوری بررسی کنیم. در ابتدا، ما با کمک تقریب GGA طول پیوندها را در ساختار مولکولی C_{60} به دست آورده ایم. نتایج ما (جدول ۱) با نتایج تجربی سازگاری خوبی دارد. سپس به منظور بررسی پیوند مولکولی C_{60} انرژی همدوسی را با کمک تقریب GGA برابر با $1/537 \text{ eV}$ به ازای هر خوشه محاسبه نموده ایم. در مقایسه با مقدار تجربی $1/397 \pm 0/05 \text{ eV}$ توافق خوبی دارد.

چگالی حالت های الکترونی اربیتالهای s و p موجود در مولکول و بلور fcc-C_{60} را مطالعه کرده ایم. اختلاف بسیار زیادی در اطراف انرژی فرمی مشاهده کردیم. در بررسی چگالی حالت های الکترونی بلور fcc-C_{60} خاصیت نیم رسانایی ذاتی این بلور به وضوح مشخص است. در ناحیه پایین سطح فرمی پیوندها بیشتر از نوع σ هستند. الکترون های موجود در اوربیتالهای p تمایل بیشتری برای شرکت در پیوندها دارند. چگالی حالت های محاسبه شده توافق خوبی با گسیل فوتونی گزارش شده در [۱۴] دارد.

اگر بدون در نظر گرفتن تعداد اتمها در یک تقارن I_h ، گاف را در نمایشهای کاهش ناپذیر با کمک روش های تحلیلی کوانتومی به دست بیاوریم و بعد الکترون های اتم های کربن را درون حالت های انرژی قرار بدهیم؛ گاف ناشی از حالت های اشغال شده و حالت های اشغال نشده درست در همان محلی که گاف ناشی از پتانسیل با

مراجع

1. S Satpathy, V P Antropov, O K Andersen, O Jepsen, O Gunnarsson, and A I Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **46**(3) (1992) 1773-1793.
2. W Kratschmer and L D Lamb, *Nature* (London) **347** (1990) 354.
3. J Taylor, H Guo and J Wang, *Physical Review B* **63** (2001) 121104.
4. B W Hoogenboom, R Hesper, L H Tjeng and G A Sawatzky, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 11939.
5. S Guhaa and K Nakamoto, *Coordination Chem. Rev.* **249** (2005) 1111.
6. I Yanov and J Leszczynski, *Journal of Molecular Graphics & Modelling* **19**(2) (2001) 232.
7. A B Harris and R Sachidanandam, *Physical Review B* **46**(8) (1992) 4944.
8. P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
9. W Kohn and L J Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
10. J P Perdew and K Bruke, *Int. J. Quant. Chem.* **57** (1996) 309.
11. P Damay and F Leclercq, *Phys. Rev. B* **49** (11) (1994) 7790.
12. R D Johnson, C S Yannoni, H C Dorn, J R Salem, and D S Bethune, *Science* **255**(5049) (1992) 1235.
13. S Saito and A Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**(20) (1991) 2637.
14. N Troullier and Jose Luis Martins, *Phys. Rev. B* **46**(3) (1992) 1754.
15. A Oshiyama, S Saito, N Hamada and Y Miyamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (11) (1992) 1457.
16. A Kokalj, *Comp. Mater. Sci.* **28** (2003) 155, The code is available from <http://www.xcrysden.org/>
17. E Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press (2003), ISBN: 0-521-52339-7.

- (London) **358** (1991) 147.
22. M Haser, J Almlof, and G E Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **181** (1991) 497.
23. D Costa, G Pellicane, C Caccamo, E Scholl-Paschinger and G Kahl, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 021104.
24. R W Lof, M A Vanveenendaal, B Koopmans, H T Jonkman and G A Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3924.
18. J H Weaver, J L Martins, T Komeda, Y Chen, T R Ohno and G H Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1741.
19. R C Haddon, D W Murphy, S H Glarum, T T M Palstr, *Nature* **350**(6319) (1991) 600.
20. E Sjöstedt, L NordstÖrm and D J Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15).
21. W L F David, R M Ibberson, J C Matthewman, K Prassides, T J S Dennis, J P Hare et al., *Nature*