محاسبه حالات الکترونی مولکول C_{60} در یک مدل تقریب بستگی قوی

مظفری، الهام[۱] شاه‌طهماسبی، ناصر[۱] کتابی، سید احمد[۲] رضایی رکن‌آباد، محمود[۱]

[۱]دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه و آزمایشگاه نانوتکنولوژی

[۲]دانشگاه دامغان، دانشکده علوم پایه

چکیده

در این مقاله با استفاده از تقریب بستگی قوی ساختار الکترونی مولکول C_{60} به صورت عددی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات ما بر مبنای استفاده از روش تابع گرین و تکنیک قسمت‌بندی لودین می‌باشد. مدل‌سازی مولکول به صورت مجموعه‌ای از حلقه‌های یک بعدی درون هم انجام می‌شود که مابین آنها در مکان برخی اتم‌ها پیوند وجود دارد، به گونه‌ای که نشان دهنده شش‌ضلعی‌ها و پنج‌ضلعی‌های موجود در هندسه مولکول باشند. ساختار الکترونی با استفاده از برنامه MATLAB محاسبه شد.نتایج به دست آمده به روش حاضر در توافق کامل با نتایج به دست آمده از روش‌های دیگر همچون تقریب چگالی موضعی (LDA) می‌باشد.

Electronic Structure of a C_{60} Molecule in a Tight-binding Model

Mozafari,Elham[1] ; Shahtahmassebi,Nasser[1] ; Ketabi,Seyed Ahmad[2] ; Rezayi Roknabad,Mahmoud[1]

[1]Department of Physics and Nano research Center, Ferdowsi University, Mashhad

[2]Department of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

Using the tight-binding method, the electronic structure of C_{60} is studied numerically. Our calculations is based on the Green's Function method and Löwdin's partitioning technique. The C_{60} is modeled by a system of interconnected rings which is, in fact, a collection of one dimensional chains with some atoms being interconnected in such a way to represent the hexagons and pentagons of the C_{60} molecule. The electronic structure is calculated by the use of MATLAB software. The results achieved from this way is in complete accordance with those achieved from other techniques such as LDA.

PACS No. 73

مقدمه

در میان خانواده فولرین‌ها مولکول C_{60} که بسیار شبیه توپ فوتبال است، یکی از وافرترین انواع است. به دلیل ساختار منحصر به فرد و بخاطر خواص رسانش الکتریکی آن ،بویژه دارا بودن خاصیت ابررسانایی، وقتی با فلزات قلیایی دهنده الکترون آلاییده می‌شود، C_{60} تنها فولرینی است که تا بدین حد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. از این لحاظ محاسبه حالات الکترونی آن مورد توجه ویژه پژوهشگران بوده است. در این مقاله ما در چارچوب یک مدل نسبتا ساده به بررسی ساختار الکترونی مولکول C_{60} با استفاده از روش تابع گرین خواهیم

پرداخت. تاکنون روش‌های متعدد فراوانی برای مطالعه خواص الکترونی فولرین مورد استفاده قرار گرفته است[1-7] و ما نتایج خود را با برخی از آنها مقایسه خواهیم نمود، از جمله روش بستگی قوی که توسط مانوساکیس [1] انجام گرفته و یا روش تقریب چگالی موضعی (LDA) که به وسیله گروه NEC مورد استفاده قرار گرفته است [6].

برای درک بیشتر از پدیده‌هایی چون ابررسانایی در این‌گونه سیستم‌ها و برای جلوگیری از پیچیدگی‌های مساله، به مدل‌های ساده‌ای نیاز داریم که خصوصیات مهم ساختار الکترونی مولکول را در بر داشته باشند. در این بررسی خصوصیات ساختار الکترونی مولکول در چهارچوب تقریب بستگی قوی با در نظر گرفتن تنها اثر نزدیکترین همسایه‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نشان خواهیم داد که بسیاری خصوصیات ترازهای الکترونی مولکولی و تبهگنی‌های آنها را می‌توان در قالب مدلی ساده به نام "ترکیب از حلقه‌ها" مورد بررسی قرار داد. این مدل در بخش بعد به طور کامل معرفی می‌شود، همچنین متدلوژی کار با استفاده از تابع گرین و تکنیک قسمت‌بندی لودین نیز در بخش بعدی مطالعه خواهد شد.

هامیلتونی مدل

مولکول C_{60} دارای ساختار بیست وجهی است که در آن ۶۰ اتم کربن از طریق پیوندهای کووالانسی sp^3 به یکدیگر متصل شده و ساختاری شبیه توپ فوتبال به صورت مجموعه ۲۰ شش ضلعی و ۱۲ پنج ضلعی ایجاد می کند. پیوندهای کربنی به طور یک در میان یگانه و دوگانه می‌باشند. نحوه آرایش پنج ضلعی‌ها به نحوی است که هر پنج ضلعی توسط ۵ شش ضلعی احاطه شده است و شش ضلعی‌ها دارای پیوندهای یک در میان دوگانه و پنج ضلعی‌ها تنها دارای پیوندهای یگانه‌اند. به عنوان یک مدل ساختار C_{60} را میتوان مرکب از زنجیرهای اتمی حلقوی در نظر گرفت که پیوندهای مناسب بین این حلقه‌ها ساختار C_{60} را در سه بعد مجسم می‌کند. با این تصویر می‌توان یک مدل هامیلتونی ساده به شرح زیر برای آن پیشنهاد کرد که عملا محاسبات پیچیده سه بعدی را به صورت شبه یک بعدی ارایه می‌دهد. با توجه به این امر در چهارچوب مدل بستگی قوی برای الکترون-های π، هامیلتونی فولرین را به صورت مجموعه‌ای از هامیلتونی‌های زنجیرهای خطی که از طریق پیوندهای بین زنجیری به هم متصل شده‌اند به شکل زیر تشکیل می دهیم

$$C_{60}=C_{10}+C_{18}+C_{18}+C_{12}+C_2 \qquad (۱)$$

که در این رابطه زنجیرهای C_n هر کدام دارای ۱۰و ۱۸و ۱۲و ۲ اتم به ترتیب می باشند. اکنون با در نظر گرفتن اینکه در تقریب بستگی قوی برهمکنش هر اتم با اتم مجاور از طریق انتگرال همپوشانی t (همپوشانی توابع موج π) مشخص می شود، هامیلتونی مولکول C_{60} را به صورت زیر می نویسیم

$$H=\sum_{n,j}\varepsilon_{n,j}c^{+}_{n,j}c_{n,j}-\sum_{j,j'}\sum_{n,n'}t(c^{+}_{j,n}c_{j',n'}+h.c.) \qquad (۲)$$

که در آن c و+c عملگرهای خلق و نابودی، ε_{nj} انرژی جایگاه n ام در زنجیر j ام و n , n' شماره اتم در هر زنجیروj , j' شماره زنجیره‌ها می‌باشند. جمع‌های روی n ها ونیز j ها فقط روی نزدیکترین همسایه‌ها است. شایان ذکر است که در این هامیلتونی، ما انتگرال همپوشانی بین دو اتم همسایه ، درون زنجیر و بین زنجیر، را همه جا یکسان و برابر با t اختیار کرده‌ایم.

تابع گرین این سیستم بر حسب ماتریس هامیلتونی به شکل زیر تعریف می‌شود

$$G=(z-H)^{-1} \qquad (۳)$$

این ماتریس اصولا از مرتبه بی‌نهایت بعدی است،اما با استفاده ازروش قسمت‌بندی لودین[9] به ماتریسی با ابعاد معین به شکل زیر تقلیل می‌یابد، که در اینجا $\tilde{h}_M$ یک ماتریس $N*N$ می‌باشد و قابل حل است.

$$\tilde{h}_M=\begin{bmatrix} \varepsilon_1^0-\Sigma_1-z & t_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ t_{21} & \varepsilon_2^0-z & & & \\ 0 & & \ddots & & \\ \vdots & & & \varepsilon_{N-1}^0-z & t_{N-1,N} \\ 0 & & & t_{N,N-1} & \varepsilon_N^0-\Sigma_N-z \end{bmatrix} \qquad (۴)$$

معمولا در زنجیرهای یک بعدی با برهمکنش نزدیکترین همسایه ماتریس فوق به صورت سه بعدی است که حل آن دشوار نیست، اما برای هامیلتونی یک مولکول فولرین، $\tilde{h}_M$ از این حالت سه قطری خارج شده و آرایه‌های غیرقطری نیز در هامیلتونی ظاهر می شوند که حل عددی آن را دشوارتر می‌کند. در این هامیلتونی $\varepsilon_i^0 (i = 1,...N)$انرژی جایگاهی i ام است که در بررسی‌های ما صفر فرض می‌شود، $z = \varepsilon_i^0 + i\alpha$ یک عدد مختلط و αعددی بسیار کوچک است. $\Sigma_K (K=1,N)$نیز جملات خودانرژی هستند، که اتصال مؤثر به دو منبع را تعیین می‌کنند و به چگالی حالت‌های منبع مربوط می‌شوند. $t_{ij} (i, j = 1,...,N)$ نیز مقادیر انتگرال همپوشانی هستند که در محاسبات ما همه جا یکسان و به صورت t اختیار می‌شود.

چگالی حالت‌های الکترونی

با توجه به رابطه (۳)و (۴) و محاسبات ماتریسی [9] عناصر ماتریس تابع گرین به صورت زیر به دست می‌آید

$$G_{ij} = \frac{\left|\tilde{h}_M (i \mid j)\right|}{\left|\tilde{h}_M\right|} \qquad (۵)$$

که $|A|$ نشان دهنده دترمینان ماتریس مورد نظر و $A(i \mid j)$ عامل مشترک عنصر (ij) در ماتریس A می‌باشد. A در واقع یک ماتریس نوعی است که در اینجا همان $\tilde{h}_M$ است. در این صورت چگالی حالت‌ها بر روی سایت i ام به وسیله رابطه زیر داده می‌شود

$$\rho_i = -\frac{1}{\pi} Im[G_{ii}] \qquad (۶)$$

که در آن G_{ii}عناصر قطری ماتریس تابع گرین هستند. البته روش‌های دیگری نیز برای محاسبه چگالی حالت‌ها وجود دارد [10] که چگالی حالات به وسیته آنها نیز محاسبه شد و نتایج به‌دست آمده در توافق خوبی با نتایج حاضر قرار دارد.

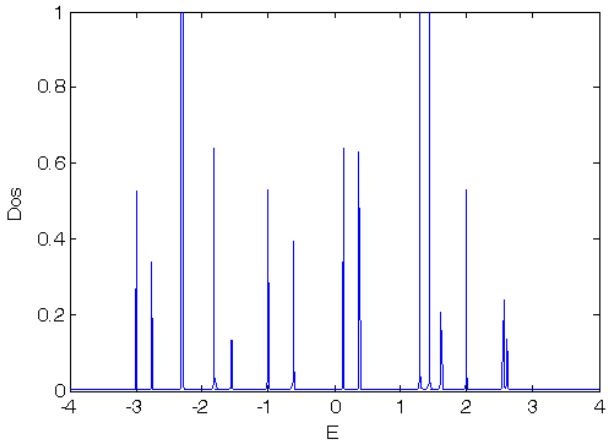
جدول ۱: ویژه مقادیر انرژی هامیلتونی بستگی قوی برای مولکول C_{60}، انرژی برحسب واحد انتگرال همپوشانی t داده شده است.

ردیف	درجه تبهگنی	انرژی (t)
۱	۱	-۳/۰۰۰۰۰
۲	۳	-۲/۷۵۶۶۰
۳	۵	-۲/۳۰۲۷۸
۴	۳	-۱/۸۲۰۲۵
۵	۴	-۱/۵۶۱۵۶
۶	۹	-۱/۰۰۰۰۰
۷	۵	-۰/۶۱۸۰۳
۸	۳	۰/۱۳۸۵۶
۹	۳	۰/۳۸۱۹۷
۱۰	۵	۱/۳۰۲۷۸
۱۱	۳	۱/۴۳۸۲۸
۱۲	۵	۱/۶۱۸۰۳
۱۳	۴	۲/۰۰۰۰۰
۱۴	۴	۲/۵۶۱۵۵
۱۵	۳	۲/۶۱۸۰۳

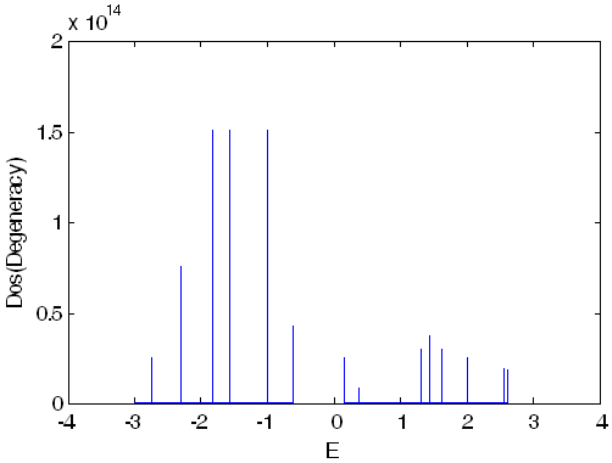
نتایج

بر اساس مدل پیشنهادی در بالا محاسبات عددی برای تابع گرین سیستم و در نهایت چگالی حالت های الکترونی انجام شد. برای سهولت محاسبات انرژی جایگاهی را همه جا برابر صفر قرار می دهیم. دربخش اول محاسبات خود نیز با فرض یکسان بودن کلیه پیوندها همه جا $t=1$ اختیار نمودیم. چگالی حالت های الکترونی با دو روش مذکور در بالا محاسبه و

نتایج آن در شکل های (۲) و (۳) ارایه شده است. شکل (۲) چگالی حالت های الکترونی را با استفاده از روش تابع گرین و شکل (۳) چگالی حالت های الکترونی را با استفاده از ویژه مقادیر هامیلتونی [10] نشان می دهد. علاوه بر این میزان تبهگنی حالت‌ها نیز محاسبه شد که در جدول (۱) ارائه شده است. درجه تبهگنی حالات با محاسبه ویژه مقادیر انرژی برای هامیلتونی ارائه شده، به دست آمده‌اند. با محاسبه این ویژه مقادیر مشاهده می‌شود که برخی مقادیر به دفعات تکرار می-شوند، که تعداد این تکرارها نشان‌دهنده درجه تبهگنی حالات است. همانطور که مشاهده می‌شود این دو نتیجه به طور کیفی در توافق کاملا خوبی هستند. از طرف دیگر نتایج ما با نتایجی که با روش‌های محاسباتی پیچیده‌تر انجام شده است [1-2] کاملا در توافق می‌باشد(مقایسه نتایج ما با نمودار ۳ و جدول ۱ از مرجع [1] و نمودار ۲ از مرجع [2]).



شکل ۱: چگالی حالت های الکترونی برای مولکول C_{60} به روش تابع گرین



شکل۲: چگالی حالت های الکترونی برای مولکول C_{60} به روش استفاده شده در مرجع [10]

مراجع

[1] E. Manousakis, *Phys. Rev.* B **44**, 10991 (1991)
[2] J.Q. You, F. Nori, and Y.-L. Lin, *Solid State Communications,* Vol. **91**, No. 2, pp. 117-120, 1994
[3] D. Tomanek and M.A. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2331 (1991)
[4] R. Friedberg, T.D. Lee, and H.C. Ren, *Phys. Rev.* B **46**, 14150 (1992)
[5] S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.* 130, 545 (1986); S. Satpathy et al, *Phys. Rev.* B **46**, 1773 (1992)
[6] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991)
[7] V. Elser and R.C. Haddon, *Phys. Rev.* A **36**, 4579 (1987)
[8] Alexander I. Melker, Sergei N. Romanov, and Dimitri A. Kornilov, *Computer simulation of formation of carbon fullerenes*
[9] V. Mujika, M. Kemp, and M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101** (8), 15 Oct. (1994)
[10] K. Harigaya, A. Teria, Y. Wada, and K. Fesser, *Phys. Rev.* B **43**, 4141 (1991)

کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۸۷
۳ تا ۷ شهریور ۱۳۸۷، دانشگاه کاشان
دانشگاه کاشان