



بررسی خواص الکترونی آلوتروپ جدید کربن H18 با استفاده از نظریه تابعی چگالی

مصطفی چنگیزی، نفیسه معماریان*، حمید رضا قلی پور دیزجی

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این مقاله خواص الکترونی یکی از جدیدترین آلوتروپهای کربن به نام کربن H18 با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و به کاربردن تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) بررسی شده است. این ساختار دارای هیبریداسیون دوگانه sp^2-sp^3 است و در سلول واحد آن ۱۸ اتم کربن وجود دارد. ویژگی الکترونی H18 شامل ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی و چگالی بار در صفحات بلوری متفاوت محاسبه شد. نتایج ساختار نواری نشان داد که این ساختار خاصیت فلزی دارد. مشاهده شد که اتم‌ها توزیع چگالی حالت‌های یکسانی ندارند و بیشترین سهم چگالی الکترونی در نزدیکی تراز فرمی مربوط به اوربیتال P_x اتم‌های C3 است و اتم‌های C2 به تقریب هیچ تاثیری بر چگالی حالت‌ها در نزدیکی تراز فرمی ندارند.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، آلوتروپ‌های کربن، کربن H18، ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی.

ایمیل نویسنده مسئول: n.memarian@semnan.ac.ir

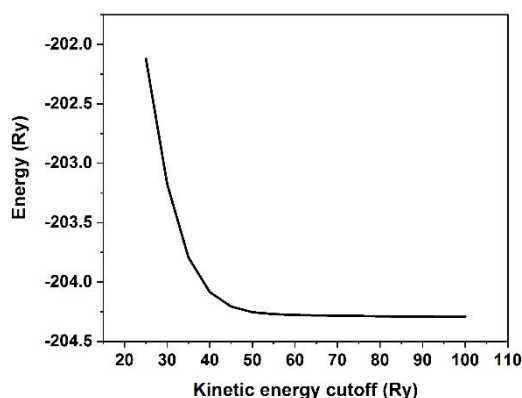
۱- مقدمه

کربن با عدد اتمی ۶ به دلیل پیوندهای شیمیایی متنوعی که می‌تواند برقرار کند به شکل‌های گوناگون یافت می‌شود و از اهمیت ویژه‌ای در صنایع الکترونیک و اپتوالکترونیک برخوردار است. کربن دارای آلوتروپ‌های متفاوتی مانند گرافیت، الماس، کربن بی‌شکل (آمورف)، فولرن، نانو الیاف کربنی، نان لوله کربنی و گرافن و ... است [۱ و ۲]. طی چند دهه گذشته تحقیقات چه به صورت نظری و چه به صورت تجربی بر روی مطالعه آلوتروپ‌های متفاوت کربن متمرکز شده است. از بین آنها می‌توان فولرن‌های صفر بعدی [۳]، نانولوله‌های کربنی یک بعدی [۴] و گرافن دو بعدی [۵] را نام برد که سه نمونه معروف و متداول هستند. آلوتروپ‌های متفاوت کربن دارای خواص فیزیکی و الکتریکی گوناگونی هستند، به عنوان مثال گرافیت یک رسانای خوب و الماس یک عایق با گاف نواری بزرگ است. الماس دارای هیبریداسیون sp^3 و گرافیت دارای هیبریداسیون sp^2 است [۶].

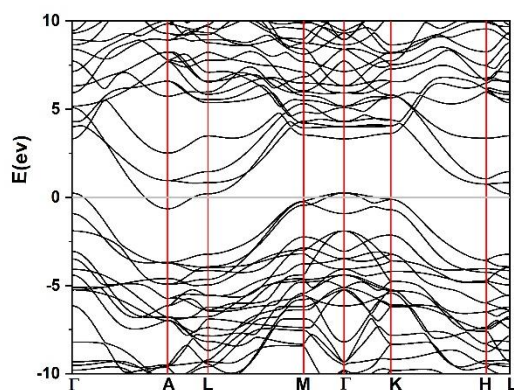
از بین انواع متفاوت ساختارهای کربنی، آلوتروپ‌های فلزی کربن مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. این آلوتروپ‌های فلزی به دلیل چگالی حالت‌های زیاد در نزدیکی تراز فرمی [۷] کاربردهای گسترده‌ای دارند، که از بین آنها می‌توان به مواردی از قبیل کاربردهای کاتالیستی

[۸]، ابررسانایی [۹ و ۱۰] و کاربرد به‌عنوان آند در باتری‌های لیتیومی [۱۱ و ۱۲] اشاره کرد. همچنین کربن فلزی ویژگی جالبی مانند جفت‌شدگی پلاسمون - فونون را نشان می‌دهد [۱۳]. در این مقاله به بررسی ساختار جدیدی از کربن می‌پردازیم که دارای دو نوع هیبریداسیون sp^3 و sp^2 است. این ساختار در سال ۲۰۱۶ توسط چان ژیانگ و همکارانش معرفی شد [۱۴] و با نماد H18 نمایش داده می‌شود. کربن H18 دارای ساختار هگزائگونال با گروه فضایی $P6/mmm191$ است. در سلول واحد این ساختار ۱۸ اتم وجود دارد که این اتم‌ها در جایگاه‌هایی با تقارن‌های $(0, 0, 2.579, 0.1289, 6l, 0.5), (0, 0, 7.915, 0.5), (0, 0, 8.3, 0.583, 6m, 0.467, 0.5)$ و $(0, 0, 8.3, 0.583, 6m, 0.467, 0.5)$ قرار می‌گیرند. این اتم‌ها را به سه دسته تقسیم بندی می‌کنیم، دسته اتم‌های C1 به رنگ خاکستری و هیبریداسیون sp^3 که فقط با اتم‌های با هیبریداسیون sp^3 در ارتباط هستند. دسته اتم‌های C2 به رنگ آبی و هیبریداسیون sp^3 که با اتم‌های با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 در ارتباط هستند، و دسته اتم‌های C3 که دارای هیبریداسیون sp^2 هستند. شکل ۱ ساختار بلوری و سلول واحد کربن H18 را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، اتم‌های C1، C2 و C3 به ترتیب با چهار، چهار و سه همسایه اول خود پیوند دارند که موجب تشکیل پیوندهای sp^3 ، sp^3 و sp^2 می‌شود.

بریلوئن به صورت $9 \times 9 \times 21$ مش بندی شد. تراز فرمی روی صفر تنظیم شده است.



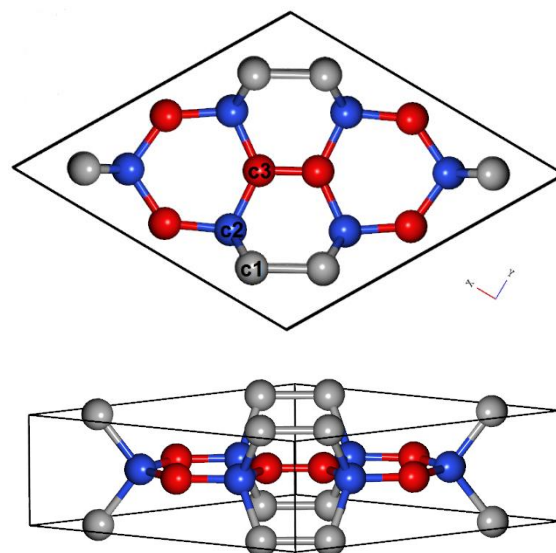
شکل ۲. آزمون همگرایی انرژی کل ساختار H18.



شکل ۳. ساختار نوار انرژی کریل H18.

شکل ۳ نمودار ساختار نوار انرژی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است تراز فرمی در نزدیکی مسیر نقاط تقارنی M به K بالاترین نوار پر شده (نوار ظرفیت) را قطع می‌کند و همچنین در اطراف نقطه A نوار هدایت را قطع می‌کند، بنابراین، کریل H18 خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد [۱۷]. طول پیوندهای متفاوت موجود در این ساختار محاسبه شده و در جدول ۱ آورده شده است. همچنین، با نتایج سایر پژوهشگران مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تطابق مناسبی بین نتایج بدست آمده در این پژوهش با نتایج سایر محققین وجود دارد. همچنین، اندازه طول پیوند C2-C3 مقداری بین مقادیر طول پیوند در گرافیت ($1.420 \text{ \AA}$) و طول پیوند در الماس

۲- مدل سازی
در این مقاله از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۱۵ و ۱۶] استفاده شده است. این بسته بر پایه نظریه تابعی چگالی بوده و از امواج تخت و شبه پتانسیل برای محاسبات استفاده می‌کند که با استفاده از روش خود سازگار به حل معادلات کوهن شم می‌پردازد. برای انجام محاسبات از تقریب GGA (PBE) با شبه پتانسیل نرم پایسته استفاده شده است. برای بهینه سازی پارامترها ابتدا مقدار بهینه برای انرژی قطع تابع موج (Ecutwfc) و سپس تعداد نقاط شبکه وارون (kpoint) و در انتها پارامترهای ساختار بلوری بهینه سازی شد.

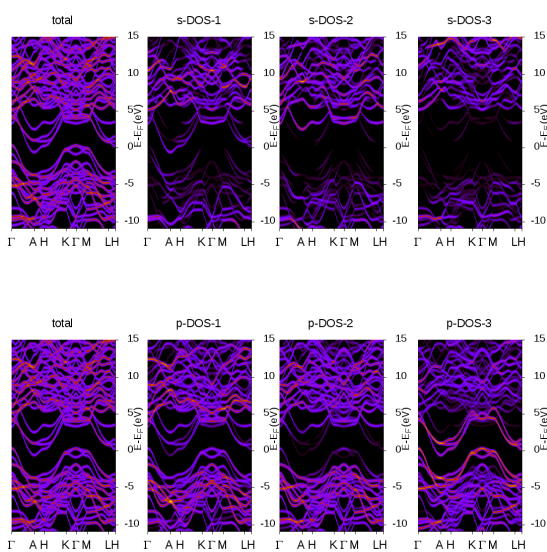


شکل ۱. تصویر ساختار بلوری و سلول واحد H18 از نمای بالا و نمای جانبی.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی کل بر حسب تغییر انرژی قطع را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، سیستم به ازای انرژی جنبشی 50 Ry به آستانه همگرایی رسیده است. به منظور افزایش دقت محاسبات مقدار انرژی قطع 80 Ry در نظر گرفته شده است. انتخاب مقادیر بیشتر تفاوت چندان در نتایج ایجاد نمی‌کند و تنها موجب افزایش زمان و هزینه محاسبات خواهد شد. در گام بعد تعداد نقاط شبکه وارون با استفاده از روش مونخورس پک بهینه شد و منطقه اول

همچنین، از چگالی حالت‌های جزئی در شکل ۴ دیده می‌شود که اوربیتال‌های P_x , P_y , P_z در هر سه دسته اتم توزیع چگالی حالت‌های یکسانی ندارند و در نزدیکی تراز فرمی اوربیتال P_x اتم‌های C3 بیشترین تاثیر را بر روی چگالی حالت‌ها دارند. اتم‌های C2 تقریباً هیچ تاثیری بر چگالی حالت‌ها در نزدیکی تراز فرمی ندارند.



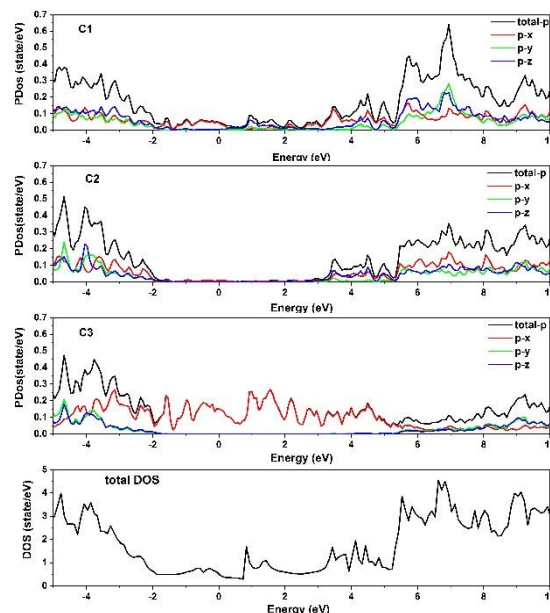
شکل ۵. چگالی حالت‌های نواری KPDOS در کربن H18 به تفکیک برای اوربیتال‌های s (شکل بالا) و p (شکل پایین) اتم‌های متفاوت.

شکل ۵، چگالی حالت‌های نواری (KPDOS) را نشان می‌دهد. این نمودارها چگالی حالت‌ها در مسیرهای تقارنی انتخابی در منطقه اول بریلون را نمایش می‌دهند. همان‌طور که مشخص است اوربیتال‌های s هر سه اتم سهم ناچیزی در چگالی حالت‌ها در اطراف تراز فرمی دارند و تاثیر اوربیتال s در هر سه نوع اتم کربن در بخش بالایی نوار رسانش بیشتر است. تنها اوربیتال s اتم‌های C1 در انرژی‌های نزدیک به انرژی فرمی در نوار رسانش موجب افزایش تراکم الکترونی شده‌اند، که این تاثیرگذاری در مسیرهای منتهی به Γ بسیار کم بوده و تقریباً به صفر می‌رسد. در این بین، اوربیتال‌های p اتم‌های C3 در ناحیه نزدیک به انرژی فرمی، در هر دو نوار رسانش و ظرفیت، بیشترین تاثیر را در چگالی نوارهای مربوطه در چگالی حالت‌های کل (تصویر سمت چپ در شکل ۵) دارند. دیده می‌شود که این تاثیر یکنواخت نبوده و در راس‌های متفاوت متفاوت است.

($1/544 \text{ \AA}$) قرار دارد که پیوندها در گرافیت هیبریداسیون SP^2 و در الماس هیبریداسیون SP^3 دارد. در ادامه، چگالی حالت‌های الکترونی برای ساختار کربن H18 محاسبه شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است که به ترتیب از بالا به پایین مربوط به چگالی حالت‌های جزئی اتم C1، اتم C2، اتم C3 و چگالی حالت‌های کلی ساختار است. با توجه به این که تراز انرژی فرمی بر صفر تنظیم شده است، از چگالی حالت‌های کلی نتیجه‌گیری می‌شود که هیچ گاف انرژی در اطراف انرژی فرمی وجود ندارد.

جدول ۱. مقایسه روش محاسباتی و طول پیوندها بدست آمده برای H18.

پارامترها	مرجع [۱۴]	کار حاضر
تقریب بکار رفته	LDA	GGA
C1-C1 طول پیوند ($\text{\AA}$)	۱/۵۹۱	۱/۵۹۱
C1-C2 طول پیوند ($\text{\AA}$)	۱/۶۳۱	۱/۶۳۳
C2-C3 طول پیوند ($\text{\AA}$)	۱/۴۷۵	۱/۴۷۵
C3-C3 طول پیوند ($\text{\AA}$)	۱/۳۱۷	۱/۳۱۵



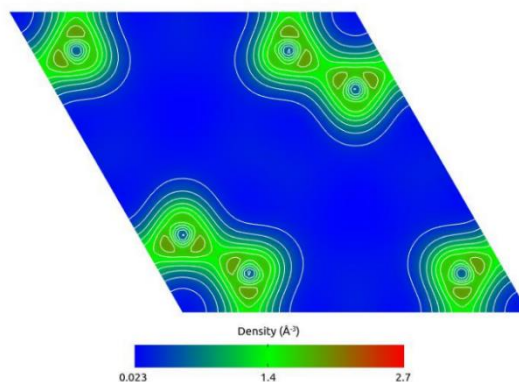
شکل ۴. چگالی حالت‌های الکترونی ساختار H18، به ترتیب از بالا: چگالی حالت‌های جزئی برای اتم‌های C1، اتم‌های C2، اتم‌های C3 و چگالی حالت‌های کلی.

حالت‌های الکترونی محاسبه و ترسیم شدند. نتایج نشان داد که کربن H18 گاف انرژی نداشته و خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. همچنین چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه شد. نتایج نمودارها نشان می‌دهد که اوربیتال‌های s هر سه اتم سهم اندکی در چگالی حالت‌ها در اطراف تراز فرمی دارند و چگالی حالت‌ها در نزدیکی تراز فرمی ناشی از اوربیتال P_x اتم‌های C3 است. پیوند بین اتم‌ها با استفاده از ترسیم چگالی ابر الکترونی بدست آمد که پیوند کووالانسی بودند.

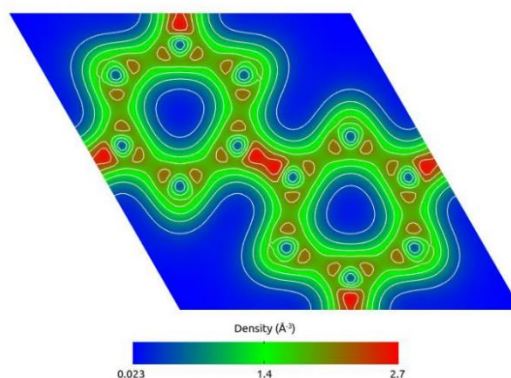
منابع

- [1] T.A. Saleh, V.K. Gupta, A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 211, 93-49 (2014).
- [2] J. Zhang, R. Wang, X. Zhu, A. Pan, C. Han, X. Li, Z. Dan, C. Ma, W. Wang, H. Su, C. Niu, *Nat. Commun.* 8, 683, (2017).
- [3] K. Vimalanathan, R. Goswami Shrestha, Zhi Zhang, J. Zou, T. Nakayama, C. L. Raston, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 8398–8401, (2017).
- [4] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 27, 227-356, (2002).
- [5] E. Aawani, H. Rezagholipour Dizaji, N. Memarian, *Opt. Quant. Electron.*, 50, 129, (2018).
- [6] G. Fratesi, S. Achilli, N. Manini, G. Onida, A. Baby, A. Ravikumar, A. Ugolotti, G. P. Brivio, A. Milani, C. S. Casari, *Materials*, 11, 2556, (2018).
- [7] Bergeret, C., Cousseau, J., Fernandez, V., Mevellec, J. Y. Lefrant, S. J. *Phys. Chem. C* 112, 16411–16416 (2008).
- [8] C. Bergeret, J. Cousseau, V. Fernandez, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. C*, 112, 16411–16416, (2008).
- [9] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, P. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1716, (2000).
- [10] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. Khodos, Y.B. Gorbato, V.

در شکل ۶ چگالی ابر الکترونی اتم‌ها در ساختار کربن H18 در دسته صفحات (۰۰۱) و در شکل ۷ چگالی ابر الکترونی در صفحه (۰۰۲) نمایش داده شده است.



شکل ۶. چگالی ابر الکترونی کربن H18 در صفحه (۰۰۱).



شکل ۷. چگالی ابر الکترونی کربن H18 در صفحه (۰۰۲).

نمودار چگالی ابر الکترونی نحوه توزیع بار در اطراف اتم و نوع پیوندها در صفحات متفاوت را نشان می‌دهد. هر چه تراکم ابر الکترونی بیشتر باشد، نشان‌دهنده قویتر بودن نوع پیوند است. با توجه به عدم تقارن دایره‌ای چگالی ابر الکترونی در این ساختار، پیوندهای کووالانسی بین اتم‌ها در صفحه (۰۰۲) مشاهده می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله خواص الکترونی کربن H18 که یک آلوتروپ جدید کربن است با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی بررسی شد. ساختار نواری و چگالی



- Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, Phys. Rev. Lett. 86, 2416, (2001).
- [11] J. Liu, T. Zhao, Sh. Zhang, Q. Wang, Nano Energy, 38 263–270, (2017).
- [12] D. Fan, A. A. Golov, A. A. Kabanov, C. Chen, S. Lu, X. Li, M. Jiang, X. Hu, . J. Phys. Chem. C, 123, 15412-15418, (2019).
- [13] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A.C. Ferrari, F. Mauri, Phys. Rev. B 75, 035427, (2007).
- [14] Chun-Xiang Zhao, Chun-Yao Niu, Zhi-Jie Qin, Xiao Yan Ren, Jian-Tao Wang, Jun-Hyung Cho, Yu Jia, 6, Scientific reports, 21879, (2016).
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, Condensed Matter 21, 395502, (2009).
- [16] [www. quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)
- [17] Y. Liu, X. Jiang, J. Fu, J. Zhao, Carbon 126, 601-610, (2018).