

fazileh@cc.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۴/۲۸؛ پذیرش: ۱۳۹۰/۶/۳۰)

شد [۱]. تک لایه گرافین با ساختار دو بعدی که به اندازه یک اتم ضخامت دارد، دیدگاه جدیدی را در فیزیک ارائه می کند [۲] و [۳]. اتم های کربن در گرافین در یک ساختار لانه زنبوری قرار گرفته اند و در آن الکترون ها شبیه فرمیون های دیراک بدون جرم رفتار می کنند و گرافین را به یک سیستم مهم، برای مطالعه فیزیک بنیادی تبدیل کرده است [۴]. ساختار الکترونیکی منحصر به فرد این ماده و رابطه پاشندگی خطی آن در سطح فرمی، منشأ پدیده های فیزیکی بدیعی است که در این ماده مشاهده می شود [۵].

کاربرد مواد مغناطیسی در فناوری امروزی ضروری است. مواد مغناطیسی که امروزه استفاده می شوند، موادی هستند که به

کربن ترکیبات آلوتروپ ها و شبکه های پیچیده بیشماری را تشکیل می دهد که تداوم بخش حیات بر روی زمین است. قابلیت اتم های کربن در تشکیل شبکه های پیچیده، پایه و اساس شیمی آلی محسوب می شود. آلوتروپ هایی مثل فولرین ها<sup>۱</sup> و نانولوله ها<sup>۲</sup> مرکز توجه بسیاری از دانشمندان شیمی و فیزیک بوده اند تا اینکه در سال ۲۰۰۴، یک تک لایه از کربن به نام گرافین به صورت تجربی توسط نوسلف<sup>۳</sup> و گایم<sup>۴</sup> ساخته

۱. Fullerene

۲. Nanotube

۳. Novoselov

۴. Geim

اخیراً، فرومغناطیس در دمای اتاق برای نمونه‌های گرافیتی که تحت تابش پروتون‌های پر انرژی قرار گرفته‌اند، گزارش شده است. مطالعات تجربی بیشتر نشان داده‌اند که نظم مغناطیسی در گرافیت تحت تابش پروتون، بیشتر به دلیل سیستم الکترونی  $\pi$  است، تا اینکه از حضور ناخالصی‌های احتمالی عناصر  $d$  ناشی شود [۵].

همچنین با لایه نشانی بر روی پلاتینیوم، ساختارهای نانوحباب گرافینی تحت کشش پدید می‌آید، که الکترون‌های این سیستم، رفتاری مشابه الکترون‌های تحت میدان مغناطیسی بزرگتر از  $300$  تسلا از خود نشان می‌دهند [۹]. همچنین بررسی ویژگی‌های گرافین رشد یافته با روش جذب شیمیایی بخار (CVD) بر روی مس، ناهمواری‌ها و کشش شدیدی را نشان می‌دهند که این کشش غیریکنواخت و شدید میدان مغناطیسی  $50$  تسلا را ایجاد می‌کند [۱۰]. تمام این پدیده‌ها لزوم مطالعه دقیقتر رفتار مغناطیسی در این مواد را نشان می‌دهند.

یک مدل ساده که برای مطالعه اثرات مغناطیسی مواد کربنی  $SP^2$  استفاده می‌شود، مدل هابارد تک اوربیتال با در نظر گرفتن نزدیک‌ترین همسایگان است. این مدل حالت‌های الکترونی  $\pi$  را در نظر می‌گیرد. این حالت‌ها از اوربیتال‌های غیر هیبریدی  $P_z$  اتم‌های کربن  $SP^2$  حاصل می‌شود. حالت‌های الکترونی کم‌انرژی تقارن  $\pi$  دارند و نقش مهمی را در ویژگی‌های گرافین ایفا می‌کنند. هامیلتونی مدل هابارد را می‌توان به دو قسمت تقسیم کرد:

$$H = H_0 + H', \quad (1)$$

عبارت اول، هامیلتونی تنگابست نزدیک‌ترین همسایگان است:

$$H_0 = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} [c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c.], \quad (2)$$

که در آن عملگرهای  $c_{i\sigma}$  و  $c_{i\sigma}^\dagger$  یک الکترون را با اسپین  $\sigma$  در جایگاه  $i$  ام به ترتیب، نابود یا خلق می‌کند. علامت  $\langle ij \rangle$  اتم‌های نزدیک‌ترین همسایه را نشان می‌دهد.

بلوک  $d$  یا  $f$  جدول تناوبی تعلق دارند و در بین عناصر جدول تناوبی، تنها فلزات واسطه  $Co$ ،  $Fe$  و  $Ni$  در دمای اتاق فرومغناطیس هستند. نظم مغناطیسی در این فلزات واسطه از آن جا ناشی می‌شود که نوار الکترونی  $d$  آنها کاملاً پر نیست. هر چند مغناطش برای عناصر سبک بلوک  $p$  معمول نیست، اما کربن این قابلیت را دارد تا ساختارهای مولکولی پیچیده و متنوعی بسازد که ویژگی‌های قابل توجهی را از خود نشان می‌دهند [۵].

گرافین، تک لایه دو بعدی از گرافیت، نقطه شروع برای بسیاری از نانومواد کربنی است که معمولاً آنها را نانوگرافیت‌ها<sup>۱</sup> می‌نامند. این مواد ساختار اتمی پیچیده‌ای دارند و ویژگی‌های الکترونیکی مختلفی را نشان می‌دهند. مواد مغناطیسی بر پایه کربن محدوده فناوری وابسته به مغناطش را توسعه می‌دهند و امید آن می‌رود که بتوان از چنین موادی در آلات اسپین الکترونیکی<sup>۲</sup> و حسگرهای مغناطیسی<sup>۳</sup> استفاده کرد [۵ و ۷].

با اینکه گرافین ایده‌آل به خودی خود مغناطیسی نیست، بسیاری از مشتقات و نانو ساختارهای آن، که به صورت نظری و تجربی بررسی شده‌اند، شکل‌های مختلفی از مغناطش را نشان می‌دهند [۵]. مشاهدات تجربی مبنی بر نظم مغناطیسی معمولاً با حضور ناخالصی<sup>۴</sup>، وجود مرز<sup>۵</sup> و یا نقص<sup>۶</sup>، گزارش شده است [۷]. مطالعات نظری ظهور مغناطش را در مواد بر پایه کربنی با در نظر گرفتن نقص‌های نقطه‌ای<sup>۷</sup> و کاهش ابعاد<sup>۸</sup>، نشان داده‌اند. بر اساس این مطالعات، مغناطش در شرایط مختلف می‌تواند ایجاد شود؛ به عنوان مثال، نظم پادفرومغناطیس در امتداد لبه‌های نانوروبان‌های گرافینی زیگزاگ و اسپین خالص بزرگ در لبه‌های زیگزاگ نانو ذرات گرافینی مثلثی [۸ و ۱۵].

۱. Nonographites
۲. Spintronic
۳. Magnetic sensor
۴. Impurities
۵. Boundaries
۶. Defects
۷. Point defects
۸. Reduced dimensionality

$$H'_{mf} = U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle + \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle) \quad (4)$$

در این جا یک الکترون با اسپین بالا در جایگاه  $i$  ام با متوسط الکترونهای با اسپین پایین  $\langle n_{i\downarrow} \rangle$  در همان جایگاه برهمکنش می کند و برعکس. این مدل شکلی از مدل هارتزی-فوک غیرمحدود شونده<sup>۷</sup> است.

برهمکنش الکترون-الکترون فقط روی عناصر قطری ماتریس هامیلتونی اثر می گذارد. عناصر قطری بلوک اسپین بالا و اسپین پایین، به ترتیب به مقادیر مجهول  $\langle n_{i\downarrow} \rangle$  و  $\langle n_{i\uparrow} \rangle$  بستگی دارد. مسئله به صورت خودسازگار<sup>۸</sup> با شروع از یک مقدار ابتدایی برای  $\langle n_{i\sigma} \rangle$ ، که می توان آن را به صورت کاتوره ای انتخاب کرد، حل می شود.

فرآیند محاسبه عناصر ماتریسی ماتریس هامیلتونی، قطری کردن ماتریس، و محاسبه چگالی جدید اسپین ها، تا زمانی که همه مقادیر  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  همگرا شوند ادامه می یابد. جواب خودسازگار نهایی چگالی گشتاور مغناطیسی را در هر جایگاه نتیجه می دهد:

$$M_i = \frac{\langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle}{\mu_B} \quad (5)$$

و اسپین کل سیستم عبارت است از:

$$S = \sum_i M_i \quad (6)$$

برای یک ساختار گرافینی هم اسپین های موضعی و هم اسپین کل (ممان های مغناطیسی) به پارامتر بدون بعد  $U/t$  بستگی دارد.

از این مدل های هامیلتونی که معرفی کردیم دو نتیجه خیلی مهم استنباط می شود. با توجه به این که شبکه لانه زنبوری گرافین، یک شبکه دوبخشی است، طیف هامیلتونی تنگابست برای یک سیستم لانه زنبوری با استفاده از روش های ریاضی مربوط به نظریه گراف بنزنی<sup>۹</sup> قابل تحلیل است. نتیجه مهم برای ما این است که، این نظریه می تواند تعداد حالت های با انرژی صفر را

این مدل فیزیکی با مدل هوکل<sup>۱</sup> که برای شمیمدان ها آشنا است، معادل است. از نظر محاسباتی، ماتریس هامیلتونی با استفاده از ساختار اتمی تعیین می شود: عناصر غیر قطری ماتریس،  $(i,j)$  و  $(j,i)$ ، در صورتی که  $i$  و  $j$  پیوند کووالانسی داشته باشند؛  $-t$  می شود و در غیر این صورت صفر می شوند. در گرافین خنثی هر اتم کربن  $SP^2$  یک اوربیتال  $P_z$  و بنابراین یک الکترون  $\pi$  را شرکت می دهد؛ به این خاطر سیستم الکترونی  $\pi$  را نیمه پر<sup>۲</sup> گویند. طیف ویژه مقادیر ماتریس هامیلتونی تنگابست، تقارن الکترون-حفره را نشان می دهد؛ بدین معنی که نسبت به انرژی صفر متقارن است. به بیان دیگر در یک سیستم گرافین خنثی به ازای هر ویژه مقدار با انرژی  $\epsilon > 0$  که به حالت های اشغال شده (پیوندی<sup>۳</sup>) مربوط می شود؛ یک حالت خالی (ضد پیوندی<sup>۴</sup>) با انرژی  $\epsilon^* = -\epsilon$  وجود دارد. حالت های با انرژی  $\epsilon = 0$  را حالات با انرژی صفر یا غیر پیوندی<sup>۵</sup> یا حالات میانگافی<sup>۶</sup> گویند.

مدل تنگابست نزدیک ترین همسایگان ساختارهای الکترونی گرافین، نانولوله های کربنی، و دیگر مواد غیرمغناطیسی کربنی  $SP^2$  را به خوبی توصیف می کند.

به منظور بررسی مغناطش، باید برهمکنش الکترون-الکترون را به طریقی وارد کرد. در مدل هابارد این برهمکنش ها با برهمکنش کولمب جایگاهی بیان می شود:

$$H' = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3)$$

که در آن چگالی الکترونی برای هر اسپین در جایگاه  $i$  ام است. پارامتر  $U > 0$  میزان برهمکنش کولن جایگاهی را مشخص می کند. این مدل فقط برهمکنش کوتاه برد کولنی را در نظر می گیرد؛ یعنی دو الکترون تنها زمانی که اوربیتال اتمی  $P_z$  مربوط به یک اتم یکسان را اشغال می کنند، برهمکنش دارند. تقریب میدان میانگین مسئله را ساده تر می کند:

۱. Huckel

۲. Half filled

۳. Bonding

۴. Anti-bonding

۵. Non-bonding

۶. Midgap states

۷. Unrestricted Hartree-Fock method

۸. Self-consistently

۹. Benzenoid graph theory

غیر صفر است.

$$N_I \equiv N_A - N_B \quad (10)$$

$N_B$  و  $N_A$  تعداد اتم‌هایی است که به هر یک از زیرشبکه‌ها تعلق دارد و یا از سیستم کامل حذف شده است.

از آنجایی که در گرافین ایده‌آل  $N_I = 0$  است، حالت‌های میان‌گافی ندارد اما در گرافین ناقص و نانوریزساختارهای گرافینی مثل پاره‌مثلثی، ناهماهنگی زیرشبکه‌ای غیر صفر است و  $|N_I|$  حالت میان‌گافی دارد.

نظریه لیب میان تهی‌جای‌ها در شبکه گرافین و ظهور مغناطش ارتباط برقرار می‌کند. نتیجه این‌که گرافین خنثی با ناهماهنگی زیرشبکه‌ای همیشه گشتاور مغناطیسی کل غیر صفر دارد. اما اگر چه نظریه لیب اسپین کل حالت پایه را پیش‌بینی می‌کند ولی در مورد نظم مغناطیسی اسپین‌ها چیزی نمی‌گوید. مثلاً زمانی که  $S=0$  است، می‌تواند به وضعیتی مربوط شود که گشتاورهای مغناطیسی به صورت پادفرومغناطیس جفت شده باشند، یا وضعیتی را نشان دهد که نظم فری مغناطیسی همدیگر را خنثی کرده باشند، شبیه موردی که در روبان‌های زیگزاگ رخ می‌دهد. در روبان‌های زیگزاگ، هر لبه نظم فرومغناطیس دارد اما اسپین‌ها در هر لبه نسبت به لبه مقابل آن به صورت پادموازی قرار گرفته‌اند و ممان مغناطیسی کل صفر را نتیجه می‌دهد [۱۱].

در بخش‌های بعدی کاربرد این قواعد مهم بر روی نانوساختارهای گرافینی و مقایسه آن با نتایج محاسباتی بیان می‌شود.

ویژگی‌های مغناطیسی ساختارهای گرافینی نانومتری مثلثی<sup>۷</sup>، مولکول کورونن<sup>۸</sup> و مولکول به شکل پایون<sup>۹</sup> را بررسی خواهیم کرد. نشان خواهیم داد که چگونه شکل نانوساختار و ناهماهنگی در تعداد اتم‌های مربوط به هر زیرشبکه گرافین با ایجاد حالات با انرژی صفر و گشتاور مغناطیسی کل و موضعی

برای هامیلتونی تنگابست نزدیک‌ترین همسایگان با یک روش شمارشی پیش‌بینی کند. تعداد چنین حالت‌هایی با صفرهای گراف<sup>۱</sup> برابر است:

$$\eta = 2\alpha - N, \quad (7)$$

که در آن  $N$  تعداد کل جایگاه‌ها و  $\alpha$  بیشینه تعداد جایگاه‌های غیر مجاور ممکن، یعنی تعداد جایگاه‌هایی است که همسایه نزدیک نیستند.

اگر چه نظریه گراف بنزنی امکان ایجاد حالت‌های با انرژی صفر را پیش‌بینی می‌کند ولی جهت‌گیری اسپین‌ها در این حالت‌ها را مشخص نمی‌کند. نظریه لیب<sup>۲</sup>، اسپین کل یک سیستم دوبخشی، که با مدل هابارد توصیف شده باشد را مشخص می‌کند. این نظریه بیان می‌کند، در مورد نیروی دافعه الکترون-الکترون  $U > 0$ ، یک سیستم دو بخشی نیمه‌پر، حالت پایه‌ای دارد که اسپین کل آن برابر است با:

$$S = \frac{1}{2} |N_A - N_B|, \quad (8)$$

که در آن  $N_B$  و  $N_A$  تعداد جایگاه‌هایی هستند که به زیرشبکه  $A$  یا  $B$  تعلق دارند.

حالت پایه یکتا است و نظریه در همه ابعاد بدون نیاز به ساختار شبکه‌ای تناوبی برقرار است. از همه مهم‌تر این‌که دو قاعده شمارشی چنین رابطه‌ای دارند [۴ و ۲۶]:

$$\eta \geq |N_A - N_B|. \quad (9)$$

ویژگی‌های مغناطیسی نانوساختارهای گرافینی و گرافین ناقص<sup>۳</sup> به ایجاد حالت‌های میان‌گافی<sup>۴</sup> و این‌که چگونه از برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون متأثر می‌شوند، بستگی دارد. امکان ایجاد حالت‌های با انرژی صفر در شبکه‌های دو بخشی نامنظم توسط اینویوی<sup>۵</sup> اثبات شده است [۱۱ و ۱۴].

با مدل تنگابست نزدیک‌ترین همسایگان، شرایط کافی برای تشکیل حالت‌های میان‌گافی، وجود ناهماهنگی زیرشبکه‌ای<sup>۶</sup>

۱. Graph's nullity

۲. Lieb

۳. Defective graphene

۴. Midgap

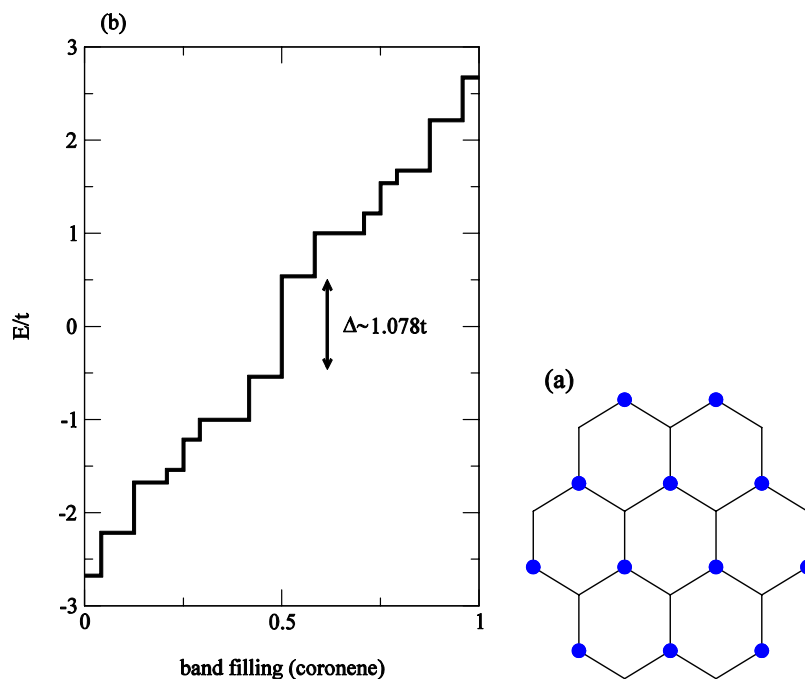
۵. Inui

۶. Sublattice imbalance

۷. Triangulane

۸. Coronene

۹. Bowtie-shaped



شکل ۱. (a) مولکول کورونن، دایره‌های توپر جایگاه‌های زیرشبکه A را نشان می‌دهند و بقیه به جایگاه‌های زیرشبکه B مربوط می‌شوند. (b): طیف انرژی با استفاده از مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان.

$$\alpha = 12, N = 24, \eta = 2\alpha - N \Rightarrow \eta = 0, \quad (11)$$

و مطابق با نظریه لیب داریم:

$$N_A = N_B = 12, S = \frac{1}{2} |N_A - N_B| \Rightarrow S = 0. \quad (12)$$

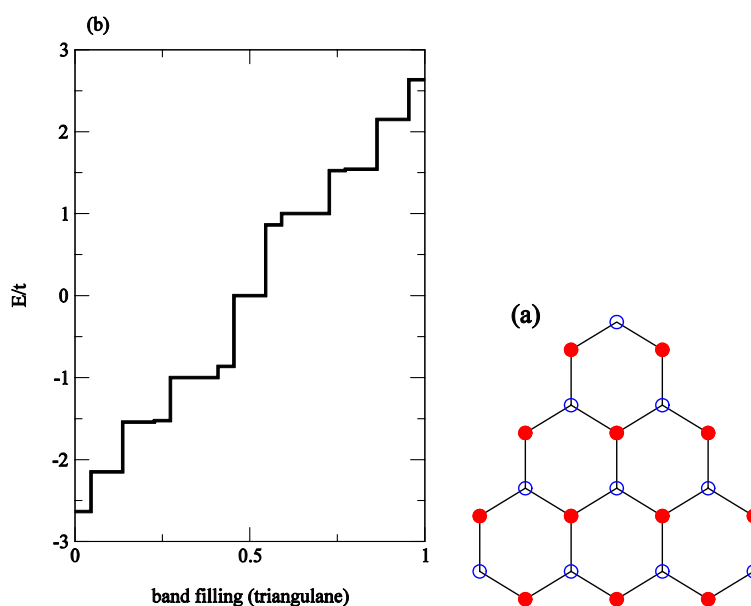
بنابراین در این مولکول هم تعداد حالات با انرژی صفر و هم اسپین کل صفر است. محاسبات با استفاده از مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان برای این مولکول گاف نواری با پهنای  $1.078t$  را نشان می‌دهد (شکل ۱).

با استفاده از مدل هابارد تک اوربیتال در تقریب میدان میانگین هیچ مغناطشی برای این مولکول به دست نمی‌آید، که این نتایج با آنچه از نظریه لیب و نظریه گراف به دست آمده مطابقت دارد.

مولکول بعدی که در شکل ۲ نشان داده شده به شکل مثلث است. تعداد کل جایگاه‌ها در این مولکول ۲۲ است. دایره‌های توپر جایگاه‌های زیرشبکه A و دایره‌های توخالی جایگاه‌های

مرتبط است. برهم‌کنش الکترونی را با مدل میدان میانگین هابارد تک اوربیتال، بررسی کرده و نشان می‌دهیم نتایج مربوط به اسپین کل حالت پایه با نظریه لیب برای شبکه‌های دوبخشی سازگار است. در این مولکول‌ها هر اتم کربن در لبه با یک اتم هیدروژن پیوند دارد طوری که همه اتم‌های کربن هیبریداسیون  $SP^2$  دارند [۵].

ریزساختار گرافینی شش‌گوشی، که در شکل نشان داده شده، مولکول کورونن است. زیرشبکه A در شکل با دایره‌های توپر نشان داده شده است و بقیه جایگاه‌ها به زیرشبکه B تعلق دارد. تعداد جایگاه‌ها در این مولکول ۲۴ است، و تعداد جایگاه‌های زیرشبکه A و B یکسان و برابر با ۱۲ است. در این‌جا برای انتخاب  $\alpha$  فرقی نمی‌کند که جایگاه‌های مربوط به زیرشبکه A یا B را انتخاب کنیم. در هر دو حالت تعداد جایگاه‌های غیرمجاور ممکن ( $12\alpha$ ) می‌شود. بنابراین تعداد حالت‌های با انرژی صفر مطابق با نظریه گراف بنزنی رابطه (۷)، این‌گونه به دست می‌آید:



شکل ۲. (a) مولکول مثلثی، دایره‌های توپر جایگاه‌های زیرشبکه  $A$  و دایره‌های توخالی جایگاه‌های زیرشبکه  $B$  هستند (b): طیف انرژی با استفاده از مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان.

زمانی که میزان پرشدگی  $0.5^3$  است، هیچ گافی وجود ندارد که با نتایج نظریه گراف بنزنی در توافق است.

نتایج مدل هابارد میدان میانگین برای این سیستم، در حالت نیمه پر، در شکل ۳ نشان داده شده است. در سمت چپ از شکل ۳، گشتاور مغناطیسی موضعی در هر جایگاهی نشان داده شده است. مساحت هر دایره، با میزان گشتاور مغناطیسی هر اتم متناسب است. دایره‌های توپر و توخالی چگالی اسپین بالا و پایین را نشان می‌دهند. قطبش اسپینی تبهگنی حالت‌های با انرژی صفر را از بین می‌برد و گاف انرژی به اندازه  $\Delta_S \sim 0.3t$  را ایجاد می‌کند. در واقع سیستم با قطبش اسپینی پایدار می‌شود.

اکثر الکترون‌های با اسپین بالا در اتم‌های زیرشبکه  $A$  جایگزیده‌اند و الکترون‌های با اسپین پایین در اتم‌های  $B$  قرار می‌گیرند. بنابراین اسپین کل سیستم، برابر با یک خواهد شد که با نتیجه نظریه لیب مطابقت دارد.

این مولکول از دو بخش مثلثی که در یک شش‌گوشی مشترک

زیرشبکه  $B$  است. در این حالت تعداد جایگاه‌های زیرشبکه  $A$  و  $B$  برابر نیستند  $N_A = 12$  و  $N_B = 10$ . برای بیشینه شدن تعداد جایگاه‌های غیرمجاور، تنها انتخاب این است که جایگاه‌های مربوط به زیرشبکه  $A$  را در نظر بگیریم. بنابراین مطابق با نظریه گراف:

$$\alpha = N_A = 12, N = 22, \eta = 2\alpha - N \Rightarrow \eta = 2 \quad (13)$$

و با استفاده از نظریه لیب برای سیستم دوبخشی که با مدل هابارد توصیف می‌شود:

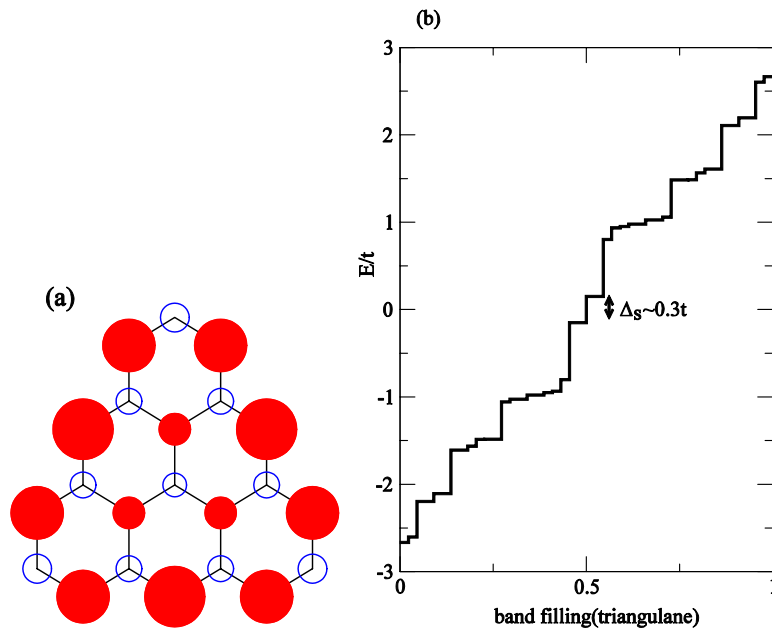
$$S = \frac{1}{2} |N_A - N_B| = 1 \quad (14)$$

بنابراین نظریه گراف بنزنی وجود دو حالت با انرژی صفر را که در زیرشبکه  $A$  جایگزیده شده‌اند، پیش‌بینی می‌کند. و نظریه لیب اسپین کل حالت پایه مینیمم را برابر با  $S=1$  یعنی حالت اسپین-سه‌گانه<sup>۱</sup> پیش‌بینی می‌کند. دو الکترون کم انرژی این دو حالت با انرژی صفر را مطابق با قاعده هوند<sup>۲</sup> اشغال می‌کنند. بنابراین اسپین آنها هم‌جهت است.

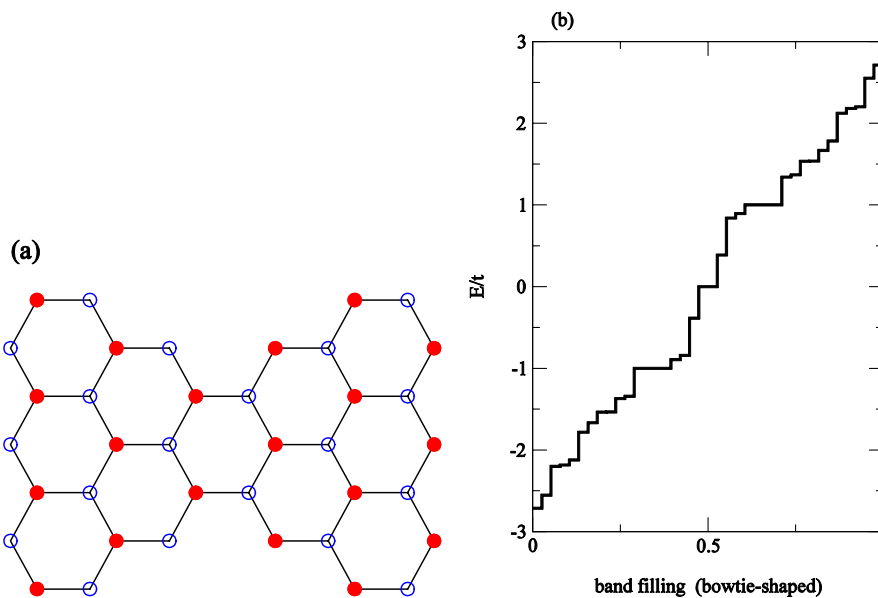
طیف انرژی مدل تنگابست نزدیک‌ترین همسایگان در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود،

۱. Spin-triplet

۲. Hund's rule



شکل ۳. (a): طیف انرژی و (b): گشتاورهای موضعی در هر جایگاه، با استفاده از مدل هابارد در تقریب میدان میانگین. دایره‌های توپر و توخالی چگالی اسپین بالا و پایین را نشان می‌دهند.

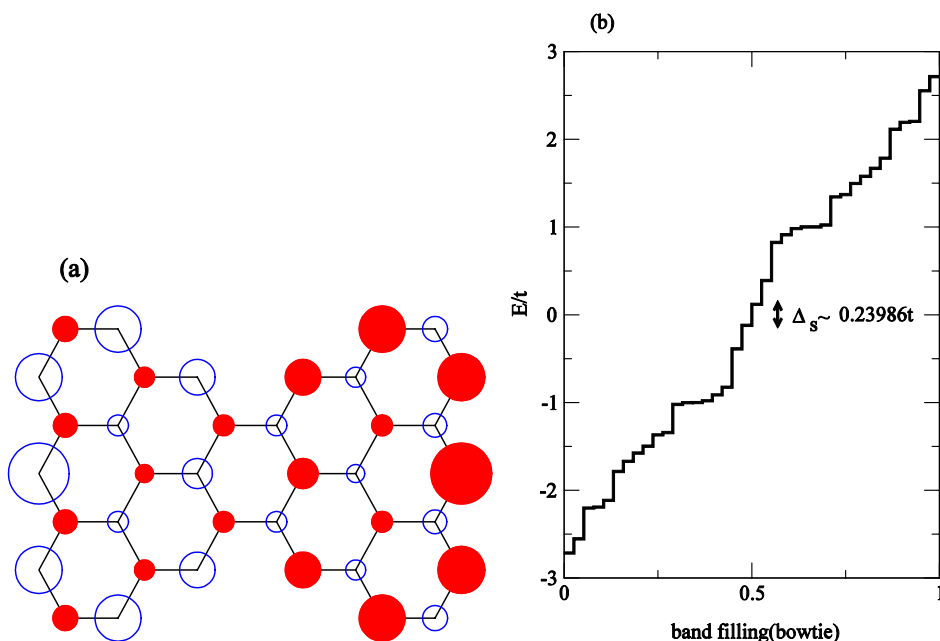


شکل ۴. (a): مولکول پایونی، دایره‌های توپر جایگاه‌های زیرشبکه A و دایره‌های خالی جایگاه‌های زیرشبکه B را نشان می‌دهند. (b): طیف انرژی با استفاده از مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان.

$$S = \frac{1}{2} |N_A - N_B| = 0 \tag{15}$$

برای این که از نظریه گراف بنزنی استفاده کنیم، باید بیشینه اتم‌های غیرمجاور را که با هم همسایه نزدیک نیستند بیابیم. برای این کار تنها انتخاب این است که در مثلث سمت راست اتم‌های مربوط به زیرشبکه A و در مثلث سمت چپ، اتم‌های

هستند تشکیل شده است (شکل ۴). تعداد کل اتم‌ها در این سیستم برابر با  $N=38$  است و جایگاه‌های زیرشبکه A و B به ترتیب در شکل ۴ دایره‌های توپر و خالی نشان داده شده‌اند:  $N_A = N_B = 19$ . بنابراین نظریه لیب حالت پایه اسپینی یگانه را پیش‌بینی می‌کند:



شکل ۵: (a): طیف انرژی و (b): ممان‌های موضعی در هر جایگاه، با استفاده از مدل هابارد در تقریب میدان میانگین. دایره‌های توپر و خالی به ترتیب چگالی اسپین بالا و پایین را نشان می‌دهند.

می‌دهند. همان‌طور که نشان داده شده، اسپین کل، دربارهٔ مثلثی سمت راست، بالا و در پارهٔ مثلثی سمت چپ، پایین است. بنابراین اسپین کل سیستم صفر است. این مثال قاعدهٔ هوند را مختل نمی‌کند، به این خاطر که، هر کدام از این دو حالت غیرپیوندی (دو حالت با انرژی صفر) در یکی از زیرشبکه‌های گرافینی جایگزیده‌اند. بنابراین دو زیرنوار الکترونی هستند، که مطابق قاعدهٔ هوند، الکترون‌ها هر کدام از آنها را اشغال می‌کنند و جفت‌شدگی میان اسپین الکترون‌ها در این دو زیرنوار از طریق سازوکار ابرتبادلی، پادفرومغناطیس است.

این دو قاعدهٔ شمارشی را می‌توان در مورد مولکول‌های بزرگتر نیز اعمال کرد. نشان داده شده که اسپین کل مولکول‌های مثلثی با لبه‌های زیگزاگ، با اندازهٔ مولکولی به صورت خطی وابسته است. بنابراین گشتاور مغناطیسی متوسط که به هر اتم کربن می‌رسد با افزایش اندازهٔ مولکول کاهش می‌یابد [۱۶، ۱۷]. انتظار می‌رود که مولکول‌های مغناطیسی نسبت به نمونه‌های غیرمغناطیسی واکنش پذیرتر باشند. مولکول مثلثی را به صورت مجزا تهیه نکرده‌اند ولی سنتز مشتقات شیمیایی آن گزارش شده است [۴]. حالت پایهٔ اسپینی سه‌گانهٔ این ترکیبات شیمیایی، با اندازه‌گیری تشدید اسپینی الکترونی، تأیید شده است.

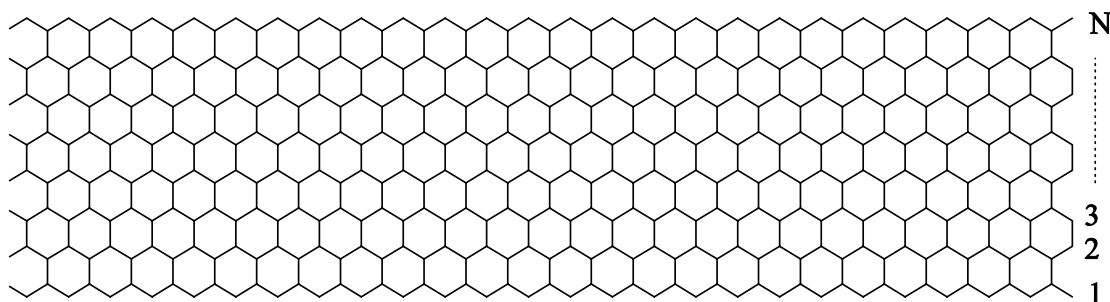
مربوط به زیرشبکهٔ  $B$  را در نظر بگیریم. با این انتخاب  $\alpha = 20$  به دست می‌آید. بنابراین:

$$\alpha = 20, N = 38, \eta = 2\alpha - N \Rightarrow \eta = 2. \quad (16)$$

نظریهٔ گراف بنزنی وجود دو حالت با انرژی صفر را برای این سیستم پیش‌بینی می‌کند. نتایج به دست‌آمده از مدل تنگابست نزدیک‌ترین همسایگان نیز این مسئله را تصدیق می‌کند. در شکل ۴ در پرشدگی ۵٪ گاف نداریم. این دو حالت با انرژی صفر در دو بخش مثلثی مولکول تقسیم می‌شوند. برای این‌که حالت اسپینی یگانه تضمین شود این دو حالت با انرژی صفر باید توسط دو الکترون که اسپین آنها در خلاف جهت هم هستند، اشغال شوند. به عبارت دیگر آرایش الکترونی حالت پایه تقارن فضایی اسپینی را می‌شکند و نظم پادفرومغناطیس نشان می‌دهد.

این نتایج با نتایج به دست‌آمده از مدل هابارد در تقریب میدان میانگین (شکل ۵) در توافق است. در سمت راست شکل ۵ طیف انرژی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود گاف انرژی  $\Delta_g \sim 0.24t$  ایجاد می‌شود. در سمت چپ شکل ۵ گشتاور مغناطیسی در هر جایگاه نشان داده شده است. دایره‌های توپر و توخالی، چگالی اسپینی بالا و پایین را نشان





شکل ۶. نانوروبان گرافینی با لبه‌های زیگزاگ  $N$ . پهنای نانوروبان را مشخص می‌کند.

نظر گرفته شده است.

با در نظر گرفتن این مدل، تمام نانوروبان‌های گرافینی زیگزاگ فلزی هستند و بخش مسطحی در نوار انرژی دارند که

در حدود یک سوم ناحیه بریلوئن یک بعدی در  $k \in \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{\pi}{a}\right)$

کشیده شده است. اگر بخواهیم دقیق‌تر بیان کنیم، بخش مسطح نوار به حالت‌های دقیقاً صفر مربوط نمی‌شود، بلکه به حالت‌هایی مربوط می‌شود که انرژی آنها با افزایش پهنای به سمت صفر میل می‌کند. حالت‌های کم‌انرژی در لبه جایگزیده‌اند و در قسمت انبوه روبان سریعاً کاهش می‌یابند [۵، ۱۲ و ۱۳].

چگالی بالای حالت‌های کم‌انرژی در نانوروبان زیگزاگ، امکان ایجاد نظم مغناطیسی را فراهم می‌کند. برای این سیستم‌ها مدل هابارد میدان میانگین، نشان می‌دهد که گشتاورهای مغناطیسی در لبه جایگزیده‌اند. گشتاورهای موضعی جایگزیده، در امتداد هر لبه زیگزاگ نظم فرومغناطیس دارند به طوری که در خلاف جهت گشتاورهای لبه مقابل هستند.

بنابراین نانوروبان گشتاور خالص صفر دارد. در واقع برهم‌کنش الکترون-الکترون گاف نواری را در امتداد بخش مسطح نوار ایجاد می‌کند و سیستم را به حالت نیمه‌رسانا می‌برد. ولی این قطبش اسپینی بر روی حالات الکترونی با انرژی بالاتر تأثیر نمی‌گذارد.

جفت‌شدگی لبه‌های مغناطیسی، همانند مولکول پایپونی از طریق برهم‌کنش ابرتبادلی توضیح داده می‌شود. اگر  $\omega$  عرض نانوروبان باشد؛ میزان جفت‌شدگی پادفرومغناطیس، به صورت  $\omega^{-2}$  به آن وابسته است [۵ و ۲۳]. برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون در ایجاد مغناطش لبه‌ای، در این پیش‌بینی‌ها

مولکول PAH<sup>۱</sup> مربوط به پاره پایپونی توسط اریک کلار<sup>۲</sup> معرفی شد و بعد از او گُبلت کلار<sup>۳</sup> نامیده شد. تا این لحظه تلاش‌ها برای سنتز این مولکول شکست خورده است [۵].

این سه مثال بالا نشان دادند که چگونه آرایش‌های مختلف مغناطیسی در این سه مولکول کوچک پدید می‌آیند. این مثال‌ها روشی را برای طرح نانو ساختارهایی که بتوان در صنعت اسپین الکترونیک استفاده کرد، فراهم می‌کند. اخیراً چندین آلت برای کنترل جریان اسپینی با استفاده از ریزساختارهای نانومتری گرافینی مثلی توصیف شده‌اند. درک نظم مغناطیسی و منشأ آن در نانوریزساختارهای گرافینی متعدد هم از نظر عملی و هم نظری در صنعت اسپین الکترونیک اهمیت زیادی دارند [۵ و ۸].

با برش نانوروبان‌های گرافینی در امتداد جهت زیگزاگ، یک نانوروبان زیگزاگ ایجاد می‌شود (شکل ۶).

پهنای  $N$  را برای این روبان به صورت تعداد خطوط زیگزاگ تعریف می‌کنیم. فرض می‌شود پیوندهای آویخته<sup>۴</sup> در لبه به اتم‌های هیدروژن ختم می‌شوند و در حالت‌های الکترونی نزدیک سطح فرمی سهمی ندارند [۱۲].

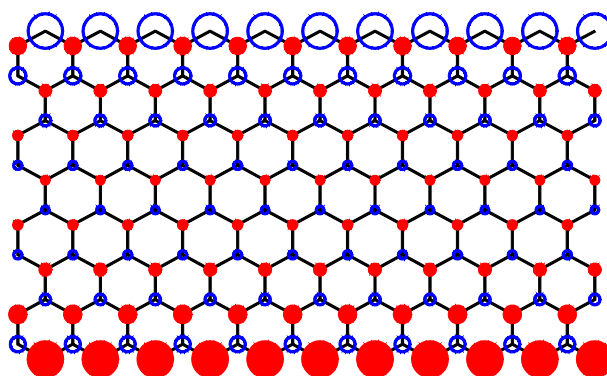
ساختار نوار انرژی، برای این سیستم، با استفاده از مدل تنگابست الکترون‌های  $\pi$  محاسبه می‌شود. انتگرال‌های انتقال میان نزدیک‌ترین همسایگان برای سادگی یکسان و برابر با  $t$  در

۱. Polycyclic aromatic hydrocarbon

۲. Eric Clar

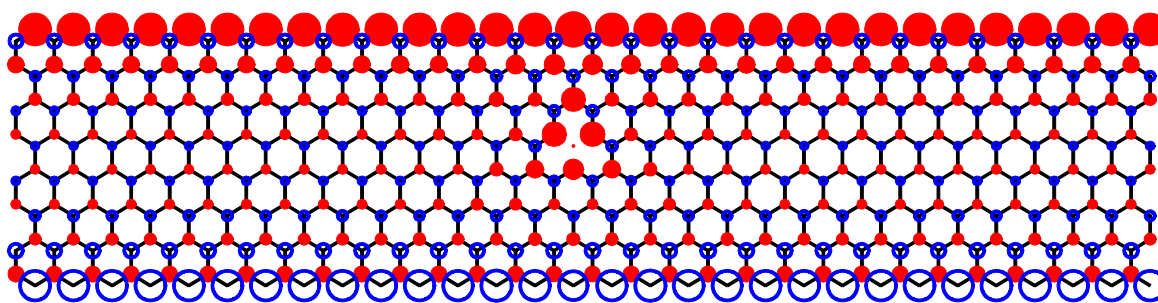
۳. Clar's goblet

۴. Dangling bond



zigzag ribbon (N=8 Number of sites=4800)

شکل ۷. گشتاورهای مغناطیسی موضعی در نانوروبان گرافینی زیگزاگ با استفاده از مدل هابارد میدان میانگین با  $U/t=1/2$  مساحت هر دایره با مقدار گشتاور مغناطیسی در هر جایگاه متناسب است. دایره‌های توپر و توخالی به ترتیب چگالی اسپین‌های بالا و پایین را نشان می‌دهند. شعاع بزرگترین دایره  $0/301$  و کوچکترین دایره  $0/067$  است.



zigzag ribbon(N=8 Number of sites=480)

شکل ۸. گشتاورهای مغناطیسی موضعی در نانوروبان گرافینی زیگزاگ با استفاده از مدل هابارد میدان میانگین با  $U/t=1/2$  مساحت هر دایره با مقدار ممان مغناطیسی در هر جایگاه متناسب است. دایره‌های توپر و توخالی به ترتیب چگالی اسپین‌های بالا و پایین را نشان می‌دهند. شعاع بزرگترین دایره  $0/301$  و کوچکترین دایره  $0/067$  است. دایره‌سیاه‌رنگ توپر اتم حذف شده را نشان می‌دهد.

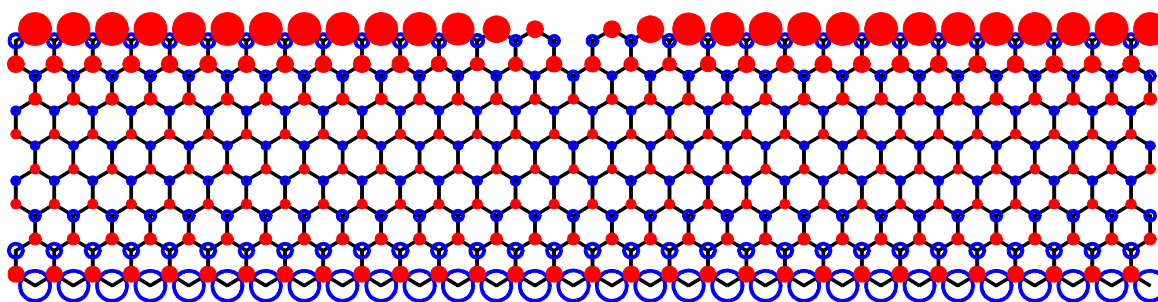
بررسی شده است. در این روبان شرایط مرزی دوره‌ای در راستای زیگزاگ در نظر گرفته شده است. روبان بدون نقص و کاملاً آرمانی در نظر گرفته شده است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، گشتاورهای موضعی جایگزیده، در امتداد هر لبه زیگزاگ نظم فرومغناطیس دارند، طوری که گشتاورهای لبه مقابل در خلاف جهت هم هستند. در این روبان اسپین کل سیستم صفر است و سیستم از نظر الکتریکی خنثی است. در امتداد لبه گشتاور مغناطیسی موضعی چشم‌گیری وجود دارد، به طوری که با پیش‌روی به سمت قسمت انبوهه روبان کاهش می‌یابد.

با حذف اتم از ساختار نانوروبان، اوربیتال  $P_z$  مربوط به آن اتم از شبکه الکترونی  $\pi$  حذف می‌شود. در شکل ۸ چگالی اسپین در هر جایگاه برای نانوروبان زیگزاگی که یک اتم از

که بر مبنای تقریب میدان میانگین است، الزامی است. این تقریب میدان میانگین، نسبت به حل دقیق عددی، در رژیم بستگی ضعیف<sup>۱</sup> قابل اعتماد است [۱۸]. هنوز هیچ آزمایش تجربی که حالت‌های مغناطیسی در نانوروبان زیگزاگ ایده‌آل نشان دهد، انجام نشده است. در این جا رفتار مغناطیسی نانوروبان‌های گرافینی زیگزاگ تحت شرایط مختلف، با استفاده از مدل میدان میانگین هابارد، و با استفاده از روش خودسازگاری که توضیح داده شد، بررسی شده است.

در شکل ۷، چگالی اسپین در هر جایگاه برای نمونه با پهنای  $N=8$ ، با استفاده از مدل هابارد میدان میانگین ( $U/t=1/2$ )

۱. Weak coupling



zigzag ribbon(N=8 Number of sites=480)

شکل ۹. گشتاورهای مغناطیسی موضعی در نانوروبان گرافینی زیگززاگ با استفاده از مدل هابارد میدان میانگین با  $U/t=1/2$  مساحت هر دایره با مقدار ممان مغناطیسی در هر جایگاه متناسب است. دایره‌های توپر و توخالی به ترتیب چگالی اسپین‌های بالا و پایین را نشان می‌دهند. شعاع بزرگترین دایره  $0/301$  و کوچکترین دایره  $0/067$  است. دایره‌سیاه‌رنگ توپر اتم حذف شده را نشان می‌دهد.

برای یک شبکه بی‌نظم با بی‌نظمی قطری می‌باشد:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} [c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}] + \sum_{i\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (17)$$

انرژی‌های جایگاهی  $\varepsilon_i$  به صورت متغیرهای تصادفی مستقل در نظر گرفته می‌شوند که با توزیع احتمالی پیوسته  $P(\varepsilon)$  داده می‌شوند. از آنجایی که شرایطی که تحت آن گذار رخ می‌دهد به شکل توزیع بسیار حساس نیست؛ معمولاً یک توزیع یکنواخت با عرض  $W$  در نظر گرفته می‌شود:

$$P(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{W} & |\varepsilon| \leq \frac{W}{2} \\ 0 & |\varepsilon| > \frac{W}{2} \end{cases}$$

نسبت  $W/B$  به عنوان شدت بی‌نظمی مطرح می‌شود که در آن  $B$  پهنای باند مدل تنگابست منظم است [۲۴].

در این قسمت خواص نانوروبان‌های گرافینی زیگززاگ را تحت تأثیر بی‌نظمی اندرسون روی سطح بررسی کردیم. پس از تشکیل ماتریس هامیلتونی مربوطه آن را قطری کرده و با استفاده از ویژه مقادیر انرژی چگالی حالات سیستم را به دست آوردیم. پهنای نانوروبان زیگززاگ را برابر با  $N=4$ ، و تعداد کل جایگاه‌ها را برابر با ۸۰۰ انتخاب کردیم. نمودارهای چگالی حالت‌ها برای اندازه‌های مختلف بی‌نظمی سطح ۳ و  $W/t=2$  در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. با افزایش شدت بی‌نظمی پهنای باند در نمودار چگالی حالات افزایش می‌یابد. در همه منحنی‌ها با

ساختار آن حذف شده، نشان داده شده است. نتایج با استفاده از مدل میدان میانگین هابارد و با نسبت  $U/t=1/2$  به دست آمده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، گشتاورهای مغناطیسی موضعی قابل توجهی در اطراف اتم حذف شده شکل گرفته‌اند. اسپین کل سیستم در توافق با نظریه لیب برابر با  $S = \frac{1}{4} |N_A - N_B| = \frac{1}{4}$  و بار الکتریکی کل سیستم صفر است.

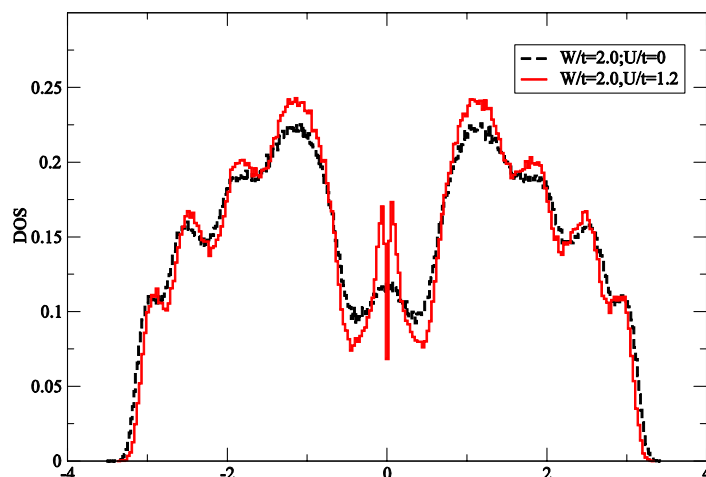
در شکل ۹ چگالی اسپین در هر جایگاه در نانوروبانی که یک اتم از لبه آن حذف شده باشد، نشان داده شده است. اسپین کل سیستم  $S=1/2$  و بار الکتریکی کل سیستم صفر است. ساخت چنین نانوروبان‌هایی برای استفاده در صنعت اسپین الکترونیک<sup>۱</sup> و ترابرد جریان‌های اسپین - قطبیده<sup>۲</sup> می‌تواند مفید باشد [۵].

وقتی صفحه دو بعدی گرافین تولید می‌شود همواره با بی‌نظمی همراه است. در این بخش اثر بی‌نظمی اندرسون<sup>۳</sup> را بر نانوروبان‌های گرافینی زیگززاگ بررسی می‌کنیم. مدل بی‌نظمی اندرسون برای توصیف خواص الکترونیک سیستم‌های بی‌نظم مناسب است. این مدل شامل هامیلتونی تنگابست تک‌الکترونی

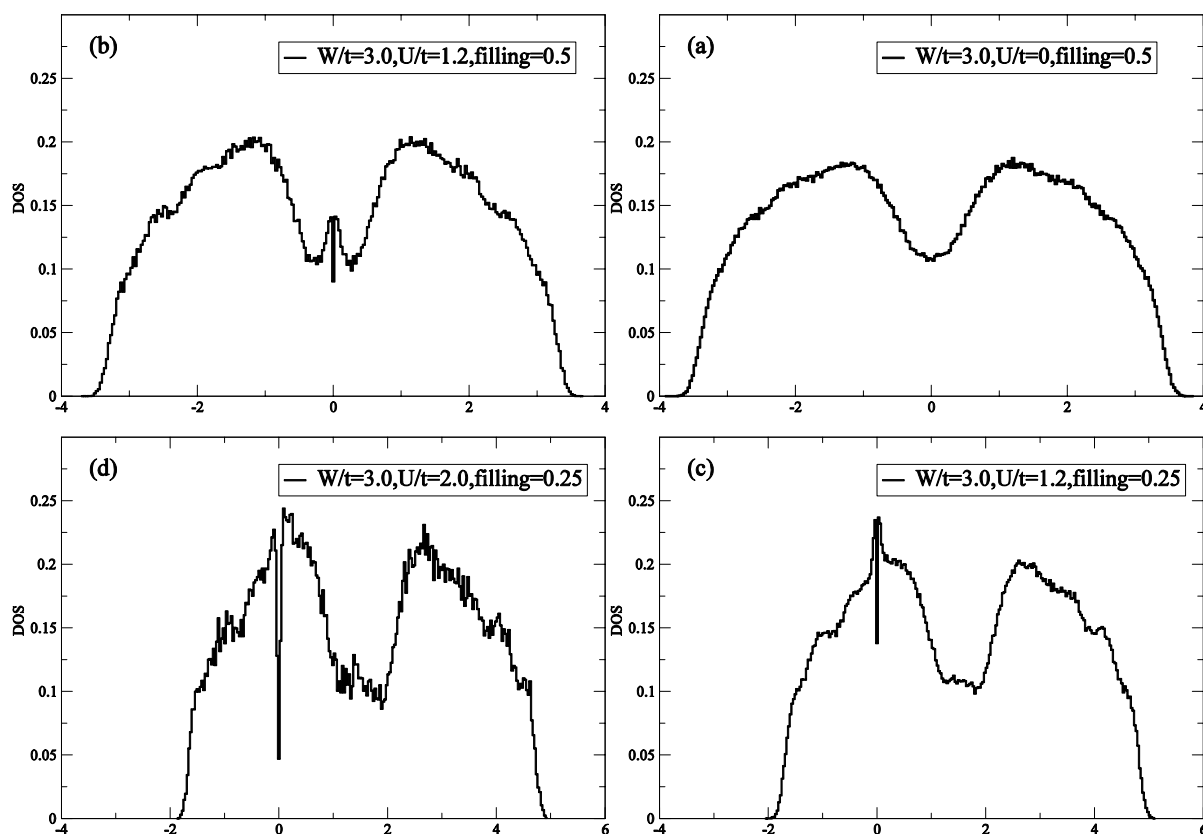
۱. Spintronic

۲. Spin-polarized current

۳. Anderson



شکل ۱۰. منحنی خطچین: اثر بی‌نظمی سطح با شدت  $W/t=2$ ، منحنی توپر: اثر بی‌نظمی سطح با شدت  $W/t=2$  به همراه برهم‌کنش الکترون-الکترون با  $U/t=1/2$  بر چگالی حالات نانوروبان زیگزاگ با پهنای  $N=4$  و تعداد کل جایگاه‌های  $800$  میانگین بی‌نظمی در منحنی خطچین برای  $1300$  توزیع بی‌نظمی مختلف و برای منحنی توپر برای  $450$  توزیع مختلف به دست آمده است.



شکل ۱۱. اثر بی‌نظمی سطح با شدت  $W/t=3$  به همراه برهم‌کنش الکترون-الکترون برای حالات مختلف برچگالی حالات نانوروبان زیگزاگ با پهنای  $N=4$  و تعداد کل جایگاه‌های  $800$ : (a) نسبت  $U/t=0$  است و میانگین بی‌نظمی برای  $1300$  توزیع مختلف به دست آمده است. (b) نسبت  $U/t=1/2$  است و سیستم در حالت نیمه‌پر است و میانگین بی‌نظمی برای  $400$  توزیع مختلف به دست آمده است. (c) نسبت  $U/t=1/2$  است و میزان پرشدگی سیستم  $25\%$  در نظر گرفته شده است. میانگین بی‌نظمی برای  $200$  توزیع مختلف به دست آمده است. (d) نسبت  $U/t=2/0$  است و میزان پرشدگی سیستم  $25\%$  در نظر گرفته شده است. میانگین بی‌نظمی برای  $700$  توزیع مختلف به دست آمده است.

وجود دو حالت با انرژی صفر را نشان می‌دهد و با استفاده از مدل میدان میانگین هابارد اسپین کل صفر برای سیستم به دست می‌آید. همچنین در این سیستم‌ها از نظریه گراف که تعداد حالت‌های با انرژی صفر در طیف تنگابست نزدیکترین همسایگان و نظریه لیب که اسپین کل این سیستم‌ها را پیش‌بینی می‌کند؛ استفاده کردیم که نتایج پیش‌بینی شده با این قواعد با آنچه از محاسبات مدل میدان میانگین هابارد به دست آمده بود کاملاً مطابقت داشت.

برای نانوروبان‌های با لبه‌زیگزاگ با در نظر گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای در امتداد طول نانوروبان با تشکیل هامیلتونی هابارد پلاریزاسیون اسپینی بررسی شد. نتایج نشان دادند که برای یک نانوروبان زیگزاگ آرمانی گشتاورهای مغناطیسی موضعی در امتداد لبه‌های نانوروبان شکل می‌گیرند. گشتاورهای مغناطیسی موضعی در امتداد هر لبه زیگزاگ نظم فرومغناطیسی را نشان می‌دهند طوری که گشتاورهای لبه مقابل به صورت پادموازی با آن قرار می‌گیرند و بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص صفر است. نتایج با ایجاد نقص در نانوروبان‌های زیگزاگ نیز بررسی شد که با نتایج پیش‌بینی شده از نظریه لیب در توافق است. در پایان چگالی حالات نانوروبان زیگزاگ تحت تأثیر بی‌نظمی اندرسون با استفاده از هامیلتونی تنگابست نزدیکترین همسایگان و هامیلتونی مدل هابارد بررسی شد. نتایج نشان دادند که با در نظر گرفتن برهم‌کنش الکترون-الکترون یک فرورفتگی در سطح فرمی در چگالی حالات ایجاد می‌شود که می‌تواند در اثر آلتشولر-آرونو باشد. به دلیل طبیعت شبه یک‌بعدی نانوروبان‌ها در سطح فرمی ابتدا یک افزایش در چگالی حالات و سپس کاهش بسیار سریع مشاهده شده است. با افزایش بی‌نظمی پهنای باند نمودار چگالی حالات افزایش پیدا کرده است. در یک بی‌نظمی مشخص با افزودن برکنش الکترون-الکترون پهنای باند نسبت به مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان کاهش یافته است.

افزودن بی‌نظمی، یک فرورفتگی در سطح فرمی چگالی حالات ایجاد می‌شود.

نظریه اختلال مرتبه اول برای فلزات نامنظم با در نظر گرفتن برهم‌کنش ضعیف نشان می‌دهد که در چگالی حالت‌ها در سطح فرمی فرورفتگی ایجاد می‌شود و دلیل آن وجود برهم‌کنش دافعه است. تغییراتی که در دمای صفر در چگالی حالات ایجاد می‌شود. با انرژی چنین رابطه حدی را دارد:

$$\frac{\delta N(\varepsilon)}{N(\varepsilon)} \sim \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{|\varepsilon - \varepsilon_f|}} & d=1 \\ -\log|\varepsilon - \varepsilon_f| & d=2 \\ -\sqrt{|\varepsilon - \varepsilon_f|} & d=3 \end{cases} \quad (18)$$

در این رابطه  $d$  بعد سیستم و  $\varepsilon_f$  انرژی فرمی را مشخص می‌کند. کاهش چگالی حالات در سطح فرمی را اثر آلتشولر-آرونو<sup>۱</sup> گویند [۲۵]. به دلیل طبیعت شبه یک‌بعدی نانوروبان‌ها در سطح فرمی ابتدا یک افزایش در چگالی حالات و سپس کاهش بسیار سریع مشاهده شده است. در یک بی‌نظمی مشخص با افزودن برکنش الکترون-الکترون پهنای باند نسبت به مدل تنگابست نزدیکترین همسایگان کاهش یافته است.

کشف گرافین و ویژگی‌های الکترونیکی و مغناطیسی آن توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از جمله مشتقات مهم گرافینی ریزساختارهای نانومتری و نانوروبان‌های گرافینی هستند. در ابتدا ماتریس هامیلتونی تنگابست را برای ریزساختارهای مثلثی و مولکول کورون و پایپونی تشکیل دادیم. در طیف تنگابست مولکول کورون گاف وجود دارد و افزودن برهم‌کنش الکترون-الکترون با مدل میدان میانگین هابارد هیچ مغناطشی را برای این مولکول نشان نمی‌دهد. طیف تنگابست ریزساختار مثلثی وجود دو حالت با انرژی صفر را نشان می‌دهد و افزودن برهم‌کنش الکترون-الکترون اسپین کل  $s=1$  را نشان می‌دهد. در مولکول پایپونی، طیف تنگابست

۱. Altshuler-Aronov anomaly

- Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 7.
14. M Inui and S A Trugman, *Phys. Rev. B* **49** (1992) 5.
  15. J Fernández-Rossier, J J Palacios, arXiv: 0707.2964.
  16. MEzawa, et al, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 245415.
  17. W LWang, S Meng and E Kaxiras, *Nano Lett.* **8** (2008) 241.
  18. H Feldner, Z Y Meng, T C Lang, F F Assaad, S Wessel, and A Honecker, arXiv: 1101.1882.
  19. J Jung, T Pereg-Barnea, and A H MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 227205.
  20. A Yamashiro, Y Shimoi, K Harigaya and K Wakabayashi, arXiv: 0309636.
  21. A Yamashiro, Y Shimoi, K Harigaya and K Wakabayashi, arXiv: 0309636.
  22. H Kumazaki and D S Hirashima, *Low Temp. Phys.* **34** (2008) 10.
  23. J Jung, T Pereg-barnea, and A H MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 227205.
  24. F Fazileh, "The metal to insulator transition in disordered  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ", Queen's University (2005).
  25. P Henseler, "Interplay of Anderson Localization and Strong Interactions in Disordered Systems", PhD thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms University at Bonn (2009).
  1. K S, Nonoselov, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, Y Zhang, S V Dubbonos, I V Grigorieva and A A Firsov, *Science* **306** (2004) 666.
  2. P Dietl, "Numerical Studies Of Electronic Transport Through Graphene Nanoribbons With Disorder", Universitat Karlsruhe (2009).
  3. S Mikhailov, "Physics and Applications of Graphene - Theory", published by InTech (2011).
  4. T C Li, and S Lu, arXiv: 0609009.
  5. O Yazyev, *Rep. Prog. Phys.* **73** (2010) 056501.
  6. E H Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1201.
  7. O V Yazyev, and L Helm, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 125408.
  8. L Wang, O V Yazyev, S Meng, and E Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 157201.
  9. N Levy, S A Burke, K L Meaker, M Panlasigui, A Zettl, F Guinea, A H Castro Neto, and M F Crommie, *Science* **329** (2010) 544.
  10. N C Yeh, M-L Teague, S Yeom, B L Standly, R T -P Wu, D A Boyd, M W Bockrath, arXiv: 1009.0081.
  11. J J Palacios , F Rossier, L Bery, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 195428.
  12. K Wakabayashi, Y Takane, M Yamamoto and M Sigrist, arXiv: 0907.5243.
  13. M Fujita, K Wakabayashi, K Nakada and K