مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۰

مطالعة پايداري ساختاري فازهاي $fcc\text{-}CH_X$ در چارچوب نظرية تابعي چگالي

مهرداد دادستاني و هاجر نجاتي پور

گروه فيزيك، دانشگاه لرستان

(دريافت مقاله: ۱۳۸۹/۵/۳ ؛ دريافت نسخهٔ نهايي: ۱۳۸۹/۱۲/۲۱)

چكيده

اخيراً وجود ساختار جديدي از كربن تحت عنوان n-diamond گزارش شده كه ساختار بلوري آن كاملا مشخص نشده است. با توجه به اهميت موضوع، مطالعات تجربي و نظري زيادي براي تعيين ساختار و خواص اين فاز جديد كربني در حال انجام است. مطالعات انجام شده همگي با فرض خالص بودن اين ساختار است، از طرفي با مطالعة روش‌هاي توليد n-diamond كه در حضور گازهاي H_2 و CH_4 صورت گرفته، به نظر مي‌رسد كه اين ساختار جديد كربني خالص نبوده و احتمال حضور هيدروژن در آن وجود دارد. در اين مطالعه، پايداري ساختاري پنج فاز $fcc\text{-}CH_x$ به روش FP-LAPW و در چارچوب نظرية تابعي چگالي (DFT) بررسي شده است. انرژي كل بر حسب تغيير شكل‌هاي همگن، تتراگونال و رومبوهدرال محاسبه شده است. ابتدا ساختارهاي C_2H (كاپرايت)، CH (سولفيد روي مكعبي)، CH (سديم كلرايد) و CH_2 (فلورايت) را تحليل كرده‌ايم. براي اين چهار تركيب، منحني انرژي كل بر حسب تغيير شكل‌هاي همگن و رومبوهدرال داراي كمينه است اما در تغيير شكل تتراگونال ناپايدارند. در ادامه، پايداري ساختار CH_2 (پيريت) را بررسي كرده و دريافتيم كه CH_2 (پيريت) با جايگاه‌هاي اتم‌هاي هيدروژن در $u=0/35$ و ثابت شبكة $3/766$ Å از نظر كشساني پايدار است و مي‌تواند توضيح قابل قبولي براي مشاهدات تجربي n-diamond در مواد مهيا شده در حضور هيدروژن و متان باشد. در ادامه، ساختار نواري و ويژگي‌هاي اپتيكي CH_2 (پيريت) محاسبه و با نتايج تجربي موجود، مقايسه شده است.

واژه‌هاي كليدي: نظرية تابعي چگالي، فاز جديد كربني، پايداري ساختاري، اتلاف انرژي الكترون

۱. مقدمه

فازهای بلوری جدید از مواد به علت آنکه متناظر با آرایش پیوندی متفاوت و خواص جدیدی می‌باشند، همواره مورد توجه محققان قرار دارند. کربن به لحاظ تنوع در پیوندها، عنصری است که سال‌های متمادی مورد بررسی پژوهشگران قرار گرفته است. همان‌گونه که می‌دانیم، کربن به سه شکل الماس، گرافیت و کربابن به ترتیب با هیبریداسیون sp^3، sp^2 و sp^1 متبلور می‌شود. انواع دیگر کربن، مانند فولرین‌ها از ترکیب این سه نوع هیبریداسیون الکترونی تشکیل می‌شوند. اخیراً به علت پیشرفت در روش‌های سنتز و افزایش دقت در روش‌های کامپیوتری، وجود یک فاز جدید کربنی به نام n-diamond یا x-diamond گزارش شده که ساختار بلوری آن هنوز مشخص نشده است [۱و۲]. علیرغم نزدیکی پارامتر شبکه این ساختار به الماس، الگوی پراش X آن با الماس متفاوت است و در آن بازتاب‌های (۲۰۰)، (۲۲۲) و (۴۲۰) که در الماس ممنوع می‌باشند، مشاهده شده است[۳]. امروزه با توجه به اهمیت زیاد موضوع، مطالعات تجربی و نظری زیادی برای تعیین ساختار و خواص این فاز جدید کربنی در حال انجام است. ساختارهای بلوری متفاوتی برای این فاز جدید کربنی پیشنهاد شده که از جمله می‌توان به ساختارهای بلوری fcc [۳و۴و۵]، گلیتر [۶] و رومبوهدرال [۷] اشاره کرد. اولین بار کونیاشین و همکارانش [۳و۴و۵] بر پایهٔ الگوی پراش X، طیف EELS و نتایج پراکندگی رامان پیشنهاد

کردند که n-diamond یک بلور fcc است با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ و ثابت شبکه ۳/۵۷ Å که بسیار نزدیک به ثابت شبکه الماس (۳/۵۶۷ Å) است [۸]. آنها همچنین گزارش کردند که در طیف ELNES این کربن fcc یک ساختار اضافی وجود دارد که آن را از الماس، گرافیت و کربن آمورف [۹]، متمایز می‌سازد [۸]. از دیگر نتایج تجربی موجود می‌توان به طیف‌سنجی الکترون اوژه اشاره کرد که بیانگر خاصیت فلزی این ساختار و وجود چگالی حالات در سطح فرمی است [۴].

پایداری این ساختار به طور نظری نیز بررسی شده است. میلهیوت و همکارانش [۱۰] با استفاده از روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT)، نشان دادند که از میان همهٔ ساختارهای پیشنهادی برای کربن، فاز fcc دارای کمترین پایداری است. با استفاده از روش ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی (LCAO)، کونیاشین و همکارانش [۸] نشان دادند که رفتار فلزی برای کربن fcc قابل انتظار است و یک کمینه در انرژی بستگی این فاز به ازای ثابت شبکه ۳/۶۸ Å به‌دست آمده که نزدیک به مقدار تجربی یعنی ۳/۵۶ Å است. پیکارد و همکارانش [۱۱] با به‌کارگیری تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی، ثابت شبکه‌ای برابر با ۳/۰۸ Å به‌دست آوردند که بسیار متفاوت از مقدار گزارش شده ۳/۶۸ Å توسط کونیاشین و همکاران [۸] است. این ثابت شبکه در یک محاسبه دیگر به روش FP-LAPW مبتنی بر نظریهٔ تابعی چگالی گزارش شد. محاسبات ما نیز این مقدار را تأیید می‌کند. بنابراین آنها نشان دادند که نتایج محاسبات ارائه شده توسط کونیاشین و همکاران که به روش LCAO انجام شده، در یک محاسبهٔ دقیق (DFT) قابل بازتولید نیست و آن نتایج نمی‌تواند به‌عنوان دلیلی مبنی بر وجود فاز fcc کربن با خاصیت فلزی باشد [۱۱]. در گزارشی دیگر به جای ساختار fcc، هیرایی و کوندو [۷] پیشنهاد کردند که n-diamond در واقع یک شکل اصلاح شده از الماس است که از صفحات حلقه‌ای هگزاگونال تشکیل شده است که در خلاف جهت صفحات الماس مکعبی چین خورده‌اند. بر این اساس و بر پایهٔ الگوی پراش الکترونی مشاهده شده، هیرایی و کوندو چهار مدل ساختاری ممکن برای این فاز کربنی پیشنهاد کرده‌اند که یا به صورت مکعبی با گروه فضایی $F\pm 3m$ است یا رومبوهدرال با گروه فضایی R۳، ثابت شبکه a=۳/۵۷ Å و α=۹۰ است. در ادامهٔ این مطالعات، بوکنام و همکارانش [۶] برای این فاز جدید کربنی یک ساختار تتراگونال به نام گلیتر[۱] گزارش کرده‌اند. اخیراً نیز ون و همکارانش [۱۲] ادعا کرده‌اند که ساختار بلوری n-diamond می‌تواند یک ساختار رومبوهدرال با گروه فضایی R۳، α=۹۰ و ثابت شبکهٔ a=۳/۵۸۱Å باشد. با توجه به اینکه وجود فاز n-diamond از نظر تجربی اثبات شده است، نتایج ارائه شده در بالا بیانگر عدم توافق در نوع ساختار این فاز جدید کربنی است، لذا نیاز به بررسی و مطالعهٔ بیشتر کماکان احساس می‌شود. چگالی حالات الکترونی (DOS) این فاز کربنی، توسط کونیاشین و همکارانش نیز تعیین شده است. از نکات بارز چگالی حالت الکترونی، وجود مقدار بزرگ از حالات در سطح فرمی است که بیانگر ماهیت فلزی آن است. اندازه‌گیری طیف‌سنجی الکترون اوژه از DOS این ترکیب توسط دیگر محققان برای n-diamond در توافق با DOS محاسبه شده است [۳]. محاسبات قبلی ما نیز بیانگر وجود خاصیت فلزی در ساختارهای پیشنهادی است [۱۳]. در یک مطالعهٔ جامع و کامل طیف‌های اتلاف انرژی الکترون (EELS) و اتلاف انرژی نزدیک لبه‌های مغزه (ELNES) ساختارهای پیشنهادی برای این فاز جدید کربنی را محاسبه کرده‌ایم که شرح کامل آن در مراجع [۱۳و۱۴] آمده است. با وجود بررسی‌های زیاد به نظر می‌رسد که ساختار واقعی این فاز جدید کربنی هنوز ناشناخته است.

نکته‌ای که شاید تاکنون به صورت جدی بدان پرداخته نشده، احتمال وجود عناصر دیگر هر چند به مقدار جزئی، در این ساختار است. با مطالعهٔ روش‌های تولید n-diamond، متوجه می‌شویم که تولید این فاز جدید در حضور هیدروژن یا متان صورت گرفته و از آنجایی که هیدروژن تنها اتمی است که در طیف‌های EELS و HRTEM قابل مشاهده نیست [۱۵]، بسیار محتمل است که در بعضی جایگاه‌های اتمی این ساختار جدید کربنی،

---

۱. Glitter

جدول ۱. مقادیر بردار موج قطع برای بسط پتانسیل (G_{max}) برحسب ($bohr^{-1}$) و شعاع کره‌های موفین–تین برحسب (a.u.) برای $fcc\text{-}CH_x$ مورد مطالعه

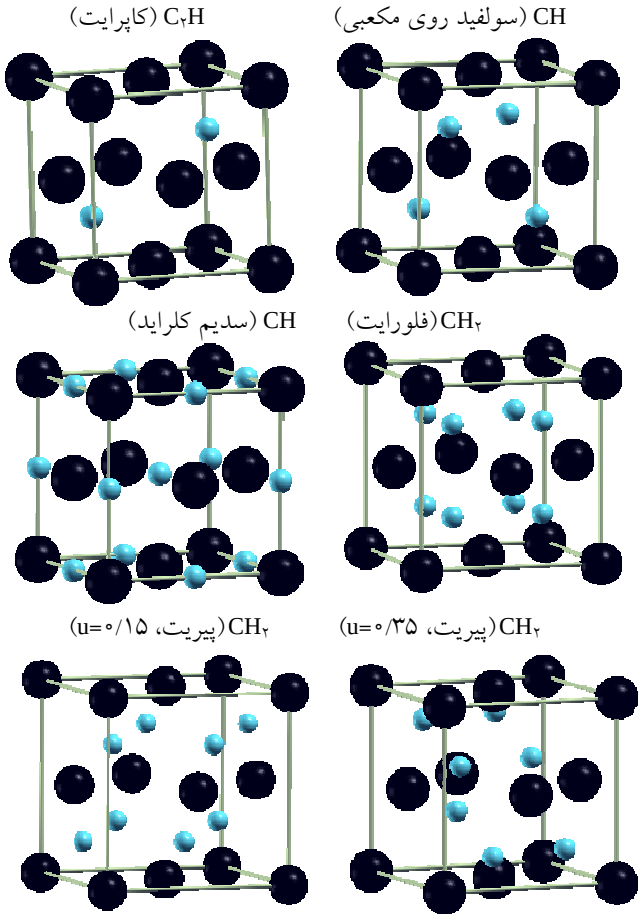
ترکیب	ساختار	$R_{MT}(C)$	$R_{MT}(H)$	G_{Max}
C_2H	کاپرایت	۱/۴۰	۰/۹۷	۱۸/۰
CH	سولفید روی مکعبی	۱/۴۰	۱/۰۰	۱۷/۵
CH	سدیم کلراید	۱/۶۰	۰/۹۵	۱۸/۰
CH_2	فلورایت	۱/۸۰	۰/۹۵	۱۹/۰
CH_2	پیریت(u=۰/۱۵)	۱/۱۰	۰/۷۰	۲۴/۰
CH_2	پیریت(u=۰/۳۵)	۱/۳۵	۱/۰۰	۱۷/۵

هیدروژن وجود داشته باشد. الحاق هیدروژن در ساختار کربن به کاولی و همکارانش برمی‌گردد [۱۶]. آنها فازهای $fcc\text{-}CH_x$ را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که ثابت شبکه محاسبه شده برای سولفید روی مکعبی CH (۳/۵۸۳Å) و فلورایت CH_2 (۳/۷۸۷Å) نزدیک به مقادیر تجربی کربن fcc است. بنابراین به نظر می‌رسد که ممکن است حضور هیدروژن بیانگر نتایج تجربی موجود باشد. برای بررسی صحت و سقم این موضوع می‌بایست پایداری ساختار جدید کربنی در حضور هیدروژن توسط یک نظریهٔ دقیق و کامل بررسی شود. به همین منظور با توجه به اینکه نظریهٔ تابعی چگالی امروزه به عنوان کاملترین نظریهٔ ساختاری نواری شناخته شده است، در این مطالعه با استفاده از روش موج تخت به ساختهٔ خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) که مبتنی بر نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) است، پایداری ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH_2 (فلورایت) و CH_2 (پیریت با پارامترهای درونی u=۰/۱۵ و u=۰/۳۵) بررسی شده است. با دانستن اینکه شرط پایداری یک ساختار، وجود یک کمینه در انرژی برای سه نوع تغییر شکل همگن، تتراگونال و رومبوهدرال است، برای بررسی پایداری ساختاری این ترکیبات، انرژی کل به‌صورت تابعی از تغییر شکل‌های همگن، تتراگونال و رومبوهدرال محاسبه شده است.

۲. روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش موج تخت به‌ساختهٔ خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از کد کامپیوتری WIEN2k [۱۷] انجام شده است. این روش با انتخاب کره‌های موفین – تین حول هر یک از اتم‌ها، فضای درون هر یاخته را به دو ناحیه تقسیم می‌کند. تابعی چگالی، پتانسیل و توابع موج الکترون‌های ظرفیت در درون کره‌ها بر حسب هماهنگ‌های شبکه و در خارج از آنها بر حسب امواج تختی که بردار موج آنها از تقارن‌های گروه فضایی پیروی می‌کنند، بسط داده می‌شوند. برای انجام محاسبات، بهینه کردن و تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. برای این منظور در این محاسبات پارامتر RK_{max} (R، شعاع کوچکترین کرهٔ موفین تین و K_{max}، بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیهٔ بین جایگاهی است) برابر ۸، عدد کوانتومی تکانهٔ زاویه‌ای بیشینه ۱ برای توابع موج داخل کرات اتمی برابر ۱۲ انتخاب شده است. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیهٔ بین جایگاهی(G_{max}) و نیز شعاع کره‌های موفین‌تین (R_{MT})، برای ترکیبات مختلف، متفاوت انتخاب شده که در جدول ۱ آمده است.

تعداد نقاط k در منطقهٔ اول بریلوئن برای ترکیب C_2H (کاپرایت)، ۵۶ نقطه، برای ترکیباتCH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت)، ۷۲ نقطه و برای ساختار CH_2 (پیریت)، ۷۶ نقطه منظور شده‌اند. برای محاسبهٔ انرژی تبادلی– همبستگی نیز از تقریب شیب تعمیم یافته GGA با تابعی پردو و همکاران استفاده شده است [۱۸]. پایداری ترکیبات مورد مطالعه، از نظر کشسانی بررسی شده است. یک

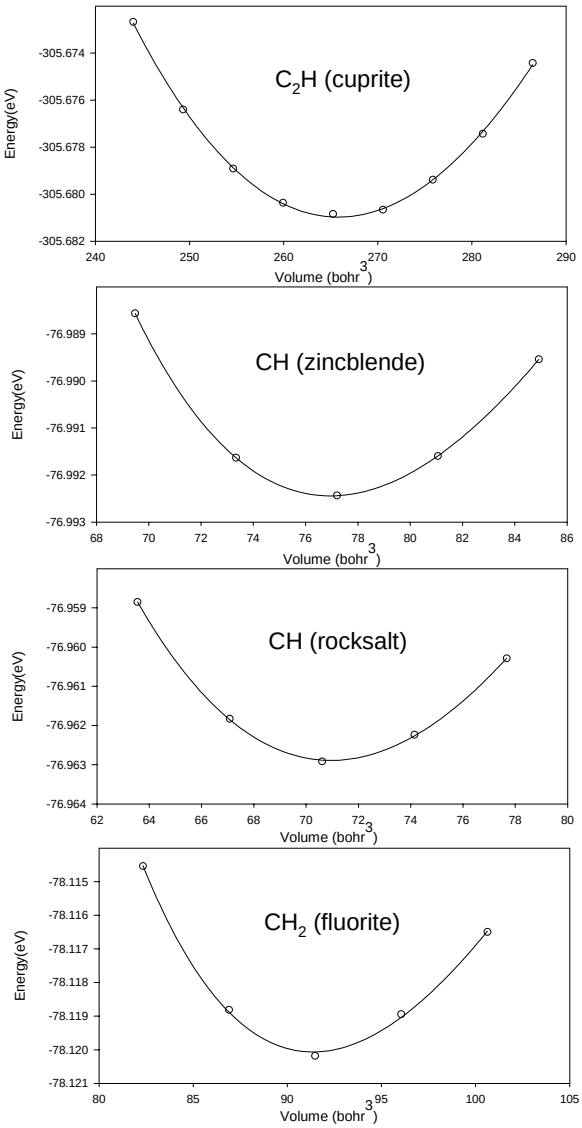


شکل ۱. ساختارهای کریستالی C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH_2 (فلورایت) و CH_2 (پیریت). کره‌های تیره و روشن به ترتیب اتم‌های کربن و هیدروژن می‌باشند.

بلور مکعبی سه مدول کشسانی مستقل دارد که عبارتند از: مدول حجمی (B) و دو مدول برشی $G'=(C_{11}-C_{12})/2$ و $G=C_{44}$ [۱۹]. شرایط پایداری کشسانی برای یک شبکهٔ مکعبی عبارتند از [۱۹-۲۱]:

$$B=(C_{11}+2C_{12})/3>0,$$
$$G'=(C_{11}-C_{12})/2>0, \quad (1)$$
$$G=C_{44}>0.$$

به عبارت دیگر شرط پایداری کشسانی وجود یک کمینه در منحنی انرژی کل به ازای تغییر شکل‌های همگن، تتراگونال و رومبوهدرال می‌باشد. بنابراین به منظور تحلیل پایداری فازهای fcc-CH_x ابتدا انرژی کل به صورت تابعی از حجم، سپس تابعی از کرنش تتراگونال و در آخر تابعی از کرنش رومبوهدرال



شکل ۲. انرژی کل محاسبه شده بر حسب حجم تحت تغییر شکل همگن (نقاط) برای ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت). نقاط با معادلهٔ حالت بیرچ- مورناگان برازش داده شده‌اند (خط پر).

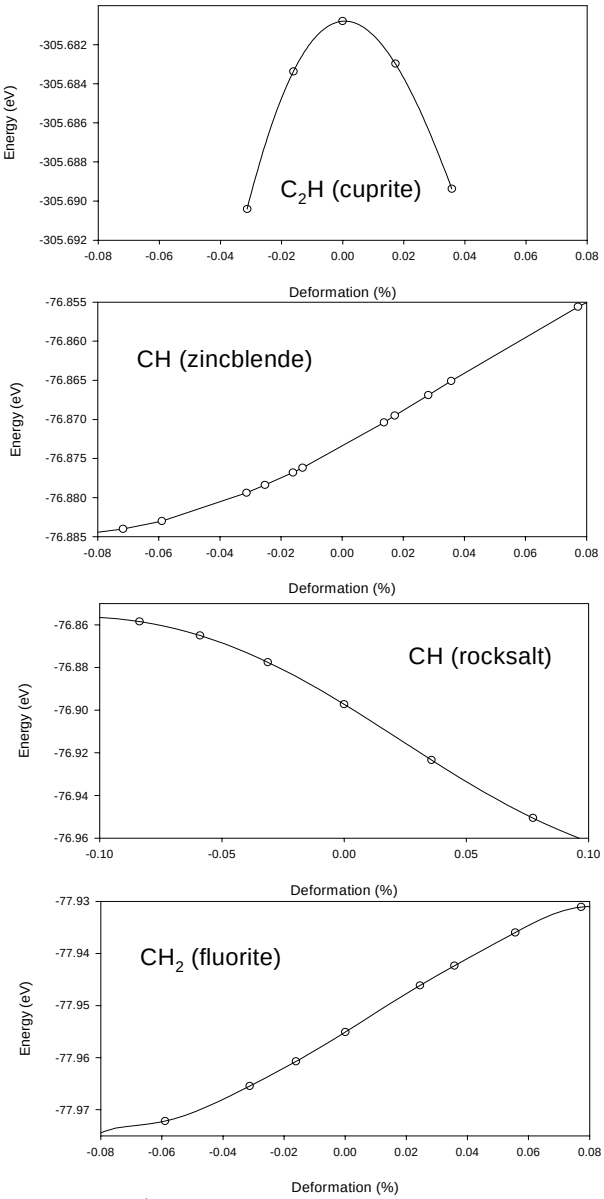
محاسبه شده است. در شکل ۱ یاختهٔ واحد ساختارهای مورد مطالعه نشان داده شده است.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۲، انرژی کل ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) بر حسب تابعی از حجم سلول واحد این ترکیبات نشان داده شده است.

جدول۲. مقادیر ثابت شبکه برای ساختارهای $fcc\text{-}CH_x$ مورد مطالعه.

ترکیب	ساختار	گروه فضایی	ثابت شبکه(Å)
C_2H	کاپرایت	$Pn\bar{3}m$	۳/۴۰۰
CH	سولفید روی	$F\bar{4}3m$	۳/۵۷۶
CH	سدیم کلراید	$Fm\bar{3}m$	۳/۴۷۲
CH_2	فلورایت	$Fm\bar{3}m$	۳/۷۸۵
CH_2	پیریت (u=۰/۱۵)	$Pa\bar{3}$	۴/۲۴۶
CH_2	پیریت (u=۰/۳۵)	$Pa\bar{3}$	۳/۷۶۶

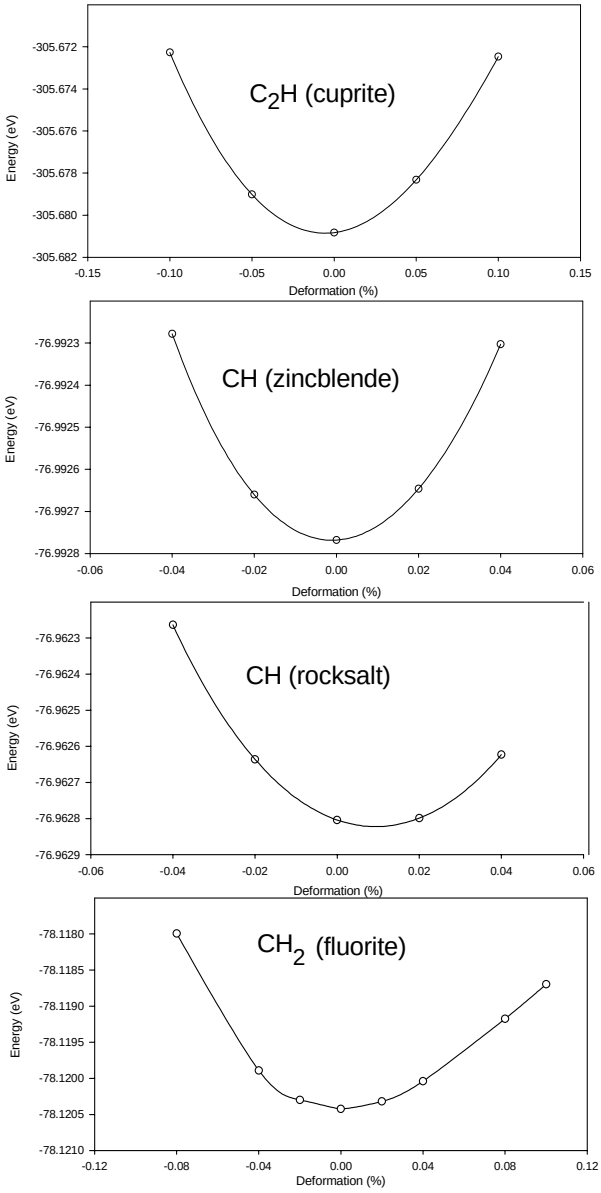


شکل ۳. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل تتراگونال (نقاط) برای ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت).

همان‌گونه که از نتایج مشاهده می‌شود، منحنی انرژی کل بر حسب حجم دارای کمینه می‌باشد که این به معنی مثبت بودن مدول حجمی است. بنابراین، چهار ترکیب در تغییر شکل همگن پایدارند. به منظور تعیین ثابت شبکه در کمینه انرژی، انرژی محاسبه شده بر حسب حجم، با معادلهٔ حالت بیرچ–مورناگان [۲۲] برازش داده شده که در منحنی شکل ۲ با خط پر نمایش داده شده است. پارامتر شبکهٔ تعادلی محاسبه شده برای ترکیبات مورد مطالعه، در جدول ۲ نشان داده شده است.

مقادیر ثابت شبکه برای CH (سولفید روی مکعبی)، Å ۳/۵۷۶ و CH_2 (فلورایت)، Å ۳/۷۸۵، بسیار نزدیک به مقادیر گزاش شده توسط کاولی [۱۶] است. ثابت شبکهٔ ساختار CH (سدیم کلراید) حدودا ۳٪ کمتر از مقدار مشابه برای CH (سولفید روی مکعبی) است اما در محدودهٔ ثابت شبکه اندازه‌گیری شده برای فازهای $fcc\text{-}CH_x$ است. ثابت شبکهٔ C_2H (کاپرایت) از این دو کمتر و Å ۳/۴ است که به طور چشم‌گیری بیشتر از مقدار به‌دست آمدهٔ Å ۳/۰۸ برای fcc–کربن بدون حضور هیدروژن می‌باشد.

انرژی کل محاسبه شده ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) به عنوان تابعی از تغییر شکل تتراگونال در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، وقتی تقارن مکعبی به وسیلهٔ تغییر شکل تتراگونال شکسته می‌شود، انرژی کل برای ترکیب C_2H (کاپرایت) به ازای هر دو تغییر شکل منفی و مثبت کاهش می‌یابد که به معنی آن است که برای این ترکیب

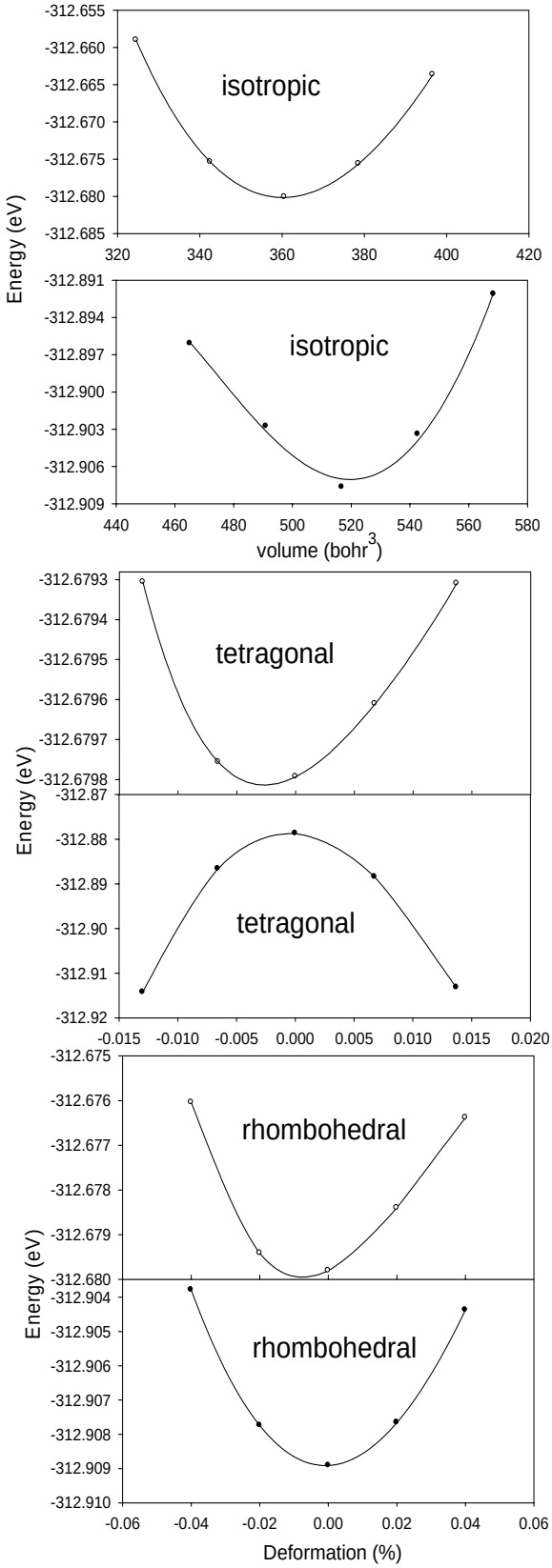


شکل ۴. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل رومبوهدرال برای ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت).

$G'=(C_{11}-C_{12})/2<0$ است. در مورد ترکیبات CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) انرژی کل پیچیده‌تر است، به شکلی که برای تغییر شکل منفی، انرژی کاهش و برای تغییر شکل مثبت افزایش می‌یابد. برای ترکیب CH (سدیم کلراید) در تغییر شکل منفی، انرژی افزایش و در تغییر شکل مثبت انرژی کاهش می‌یابد. به این معنی که هر سه ترکیب، در تغییر شکل تتراگونال در نقطه زینی قرار دارند. در ادامه و در شکل ۴، انرژی کل محاسبه شده برای C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) به عنوان تابعی از تغییر شکل رومبوهدرال نشان داده شده است.

در این مورد دریافتیم که انرژی کل برای هر چهار ترکیب بر حسب تغییر شکل رومبوهدرال دارای کمینه و نیز $G=C_{44}<0$ است. بنابراین، ساختارهای C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) در برابر کرنش تتراگونال ناپایدار و در برابر کرنش رومبوهدرال پایدار هستند. این موضوع بدین معنی است که حضور هیدروژن در موقعیت‌های تقارنی تعریف شده در این چهار ترکیب از نظر کشسانی منجر به ترکیبات پایدار نمی‌شود. بنابراین برخلاف گزارش ارائه شده توسط کاولی و همکارانش [۱۶]، علیرغم وجود کمینه در منحنی انرژی–حجم، این ترکیبات نمی‌توانند به‌عنوان ترکیبات با ساختار محتمل برای n-diamond در نظر گرفته شوند

در ادامه،پایداری ساختار CH_2 (پیریت) را بررسی کرده‌ایم. به همین منظور این ساختار را مشابه FeS_2 در نظر گرفته‌ایم که دارای گروه تقارنی $Pa\bar{3}$ است. اتم‌های کربن یک زیرشبکه fcc را تشکیل می‌دهند و اتم‌های هیدروژن به صورت گروه‌های دوتایی در جایگاه‌هایی که به وسیله پارامتر درونی یکتا تعریف می‌شوند قرار دارند. اگر اتم‌های هیدروژن فضاهای درونی تتراهدرال زیرشبکه کربنی را اشغال کنند، ساختار فلوریت به وجود می‌آید که مشابه ساختار پیریت با پارامتر درونی $u=0/25$ است. ساختار پیریت اخیراً برای PtN_2 [۲۳–۲۵] تعیین شده است و از منحنی انرژی کل محاسبه شده بر حسب u این نتیجه حاصل شده که اگر چه یک کمینه انرژی در $u=0/25$ برای ساختار فلورایت مشاهده شده، این ساختار از نظر کشسانی ناپایدار است. دومین کمینه در$u=0/42$ در انرژی بسیار کمتر به‌دست آمده که محاسبات بیانگر پایداری کشسانی این ساختار است[۲۴و۲۵]. در محاسبات حاضر نیز با محاسبه انرژی کل CH_2 (پیریت) به صورت تابعی از پارامتر درونی u، دو کمینه در انرژی به ازای $u=0/15$ و $u=0/35$ به‌دست آمد.



شکل ۵. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل‌های همگن، تتراگونال و رومبوهدرال برای CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵ (دایره‌های خالی) و u=۰/۱۵ (دایره‌های پر).

در شکل ۱ یاخته واحد دو ساختار پیریت نشان داده شده است. ثابت شبکه برای این دو ساختار در دو کمینه انرژی محاسبه شده و مقادیر ۴/۲۴۶ Å برای u=۰/۱۵ و ۳/۷۶۶ Å برای u=۰/۳۵ به‌دست آمد. ثابت شبکه ساختار با u=۰/۱۵، ۱۹٪ بیشتر از مقدار گزارش شدهٔ ۳/۵۶۳ Å برای fcc–کربن است. پایداری کشسانی برای ساختارهای پیریت با u=۰/۱۵ و u=۰/۳۵ تعیین شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. با وجود آنکه هر دو ساختار در مقابل تغییر شکل‌های همگن و رومبوهدرال پایدارند اما ساختار پیریت با u=۰/۱۵ تحت تغییر شکل تتراگونال ناپایدار است. بنابراین، ساختار CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵ از نظر کشسانی پایدار است و ثابت شبکهٔ این ساختار، حدودا ۶٪ بیشتر از مقدار تجربی مشاهده شده برای fcc–کربن می‌باشد. بنا بر همه آنچه گفته شد، ساختار CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵ می‌تواند یک توضیح قابل قبول برای تولید fcc–کربن در حضور هیدروژن یا متان باشد.

در ادامه و به منظور بررسی این موضوع، سایر خواص و ویژگی‌های ساختار CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵، از جمله ثابت‌های الاستیکی، چگالی حالت‌ها، ساختار نواری و طیف اتلاف انرژی محاسبه و با مقادیر تجربی متناظر برای n-diamond مقایسه شده است.

از کمیات مهم در محاسبات الاستیکی، ثابت‌های الاستیکی C_{ij} است. کلی‌ترین موضوعی که در مورد یک جسم کشسان می‌توان مطرح کرد، این است که هنگامی جسم تحت تأثیر نیروی خارجی (تنش[1]) قرار می‌گیرد، تغییر شکل داده و دستخوش کرنش[2] می‌شود. زمانی که به جسم تنش وارد می‌شود، قید ترازمندی جسم سبب می‌شود که تنش و به تبع آن کرنش، تانسورهایی متقارن باشند. قانون هوک، رابطهٔ میان تنش و کرنش را در ناحیهٔ کشسانی نشان می‌دهد. طبق این قانون، تنش و کرنش با هم متناسبند و نسبت این تناسب، تانسور الاستیسیته می‌باشد. تانسور الاستیسیته (C)، ۸۱ مؤلفه دارد که این تعداد بسته به قید متقارن بودن تانسورهای تنش و کرنش، و

۱. Stress

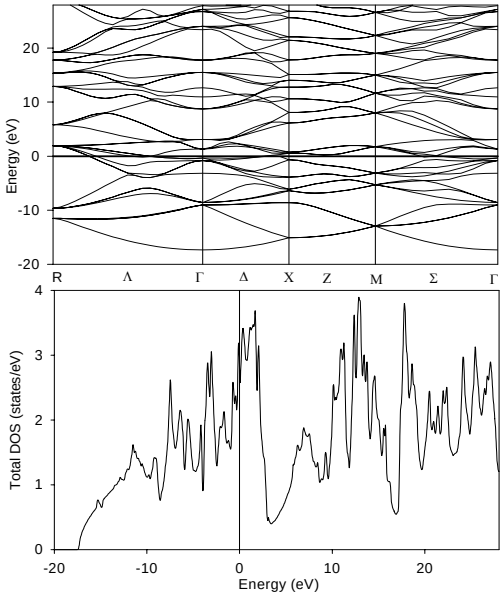
۲. Strain

جدول ۳. مقایسهٔ مقادیر مدول حجمی (GPa) و ضرایب سختی(GPa) برای CH_2 (پیریت) با الماس [۲۶].

ساختار	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CH_2 (پیریت)	۱۵۰/۷	۱۷۲	۱۴۰	۱۱۸
الماس	۴۴۲	۱۰۷۹	۱۲۴	۵۷۸

جدول ۴. مقادیر کمیات کشسانی برای ساختار پیریت (CH_2).

	A	E	σ
پیریت (CH_2)	۷/۳	۱۹۷/۸	۰/۲۸



شکل ۶. ساختار نواری و چگالی حالات کل برای ترکیب CH_2 (پیریت با u=۰/۳۵).

نیز تقارن بلور، قابل کاهش است. این تانسور برای کمترین تقارن بلورین دارای ۲۱ مؤلفه، و برای بیشترین آن یعنی بلور مکعبی دارای ۳ مؤلفه مستقل است. این مؤلفه‌ها را با C_{11}، C_{12} و C_{44} نشان داده و آنها را ثابت‌های سختی کشسانی یا مدول الاستیسیته می‌نامند که معیاری از سختی بلور می‌باشند. به منظور محاسبهٔ سه مدول کشسانی مستقل در ساختارهای مورد بررسی، سه تغییر شکل همگن، تتراگونال و رومبوهدرال به بلورها اعمال می‌کنیم. در تغییر شکل همگن، مدول حجمی بلور، در تغییر شکل تتراگونال (C_{11}-C_{12}) و در تغییر شکل رومبوهدرال (C_{11}+۲C_{12}+۴C_{44}) محاسبه و با توجه به روابط (۱)، ثابت‌های سختی بلورها محاسبه می‌گردد. این مقادیر به همراه مدول حجمی B برای ساختار CH_2 (پیریت) در مقایسه با الماس که معیار سختی است، در جدول ۳ نشان داده شده است.

در ادامه، با استفاده از ثابت‌های کشسانی، کمیات کشسانی دیگر از جمله ضریب ناهمگنی کشسانی، مدول یانگ و ضریب پواسون را محاسبه کردیم که نتایج در جدول ۴ نمایش داده شده است.

ضریب ناهمگنی کشسانی، A، برای یک ساختار کاملاً همگن، واحد است و انحراف آن از واحد، درجه ناهمگنی کشسانی را اندازه می‌گیرد. مدول یانگ، E، میزان مقاومت جسم را در مقابل تغییر شکل طولی نشان می‌دهد. کمیت کشسانی دیگر، ضریب پواسون σ است، که درواقع به صورت نسبت کرنش عرضی به کرنش طولی است و میزان پایداری بلور را در مقابل تغییر شکل برشی نشان می‌دهد. این کمیت مقداری بین ۱- تا ۰/۵ دارد که بیشینه آن برای لاستیک است که مقاومت آن در مقابل فشردگی بسیار زیاد است. این کمیات برای بلور مکعبی بدین صورت محاسبه می‌شوند:

$$A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$$

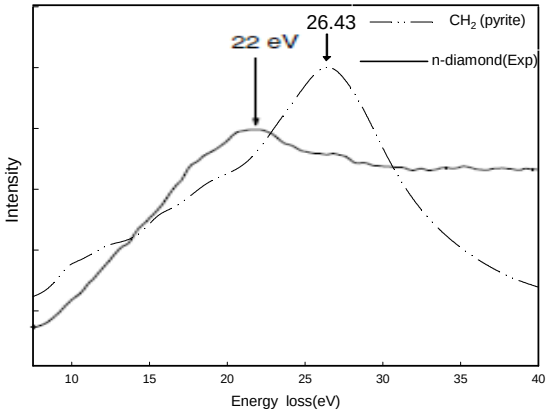
$$E=9BG/(3B+G)$$

$$G=(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5$$

$$\sigma=(3B-E)/6B \qquad (2)$$

که کمیت G مدول برشی نامیده می‌شود.

در شکل ۶، منحنی‌های چگالی حالت‌ها، به‌همراه ساختار نواری این ترکیب ارائه شده است. مقدار DOS در سطح فرمی، غیر صفر و برابر با ۲/۹۰ (states/eV) است که این حاکی از



شکل ۷. مقایسهٔ طیف EELS ترکیب CH_2 (پیریت با u=۰/۳۵) با نتایج تجربی موجودبرای n-diamond.

خاصیت فلزی ترکیب CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵ و در تطابق با نتایج تجربی طیف الکترون‌اوژه است. ساختار نواری این ترکیب تاییدی بر این موضوع نیز می‌باشد.

با استفاده از چگالی حالات محاسبه شده در سطح فرمی، می‌توان ضریب گرمای ویژه الکترونی، γ، را محاسبه نمود که ناشی از دو سهم الکترونی و فونونی است. از سهم فونونی که مستلزم درنظرگرفتن پراکندگی فونونی است، صرف‌نظر شده است. سهم الکترونی به صورت زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$\gamma=(\pi^2/3)K_B^2\, D(E_F), \qquad (۳)$$

که در آن، K_B ثابت بولتزمن و $D(E_F)$ چگالی حالات در سطح فرمی است. γ برای ساختار CH_2 (پیریت) برابر با $6/29$ $(mj/mol\,K^2)$ حاصل شد.

از دیگر نتایج تجربی موجود، طیف اتلاف انرژی الکترون (EELS) است که محاسبه آن نیازمند بررسی ویژگی‌های اپتیکی است. ویژگی‌های اپتیکی مواد، به وسیله تابع دی‌الکتریک $\varepsilon(\omega)$ بررسی می‌شود. تابع دی- الکتریک دارای دو سهم بین نواری[۱] و میان‌نواری[۲] است. سهم میان‌نواری فقط برای فلزات در نظر گرفته می‌شود. انتقال‌های بین نواری به دو قسمت انتقال‌های مستقیم و انتقال‌های غیرمستقیم تقسیم می‌شوند. در محاسبات حاضر، از انتقال‌های بین نواری غیر مستقیم که مستلزم درنظرگرفتن پراکندگی فونونی و دارای سهم اندکی است، صرف‌نظر شده است. برای محاسبهٔ سهم بین نواری ناشی از انتقال‌های مستقیم الکترونی، می‌بایست یک جمع‌بندی روی تمام انتقال‌های ممکن از حالت‌های اشغال‌شده به حالت‌های اشغال‌نشده را محاسبه کرد. برای محاسبهٔ قسمت موهومی تابع دی - الکتریک، از تقریب فاز کاتوره‌ای[۳] مطابق رابطهٔ زیر استفاده شده است [۲۷].

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2\omega^2}\int d^3k\sum\left|\langle kn|\,p\,|kn'\rangle\right|^2 f(kn) \times(1-f(kn'))\delta(E_{kn}-E_{kn'}-\hbar\omega)\,, \qquad (۴)$$

پس از محاسبهٔ قسمت موهومی تابع دی الکتریک، با محاسبهٔ قسمت حقیقی آن از طریق تبدیلات کرامرز-کرونیک می‌توان تابع اتلاف انرژی $L(\omega)$ را مطابق با رابطهٔ زیر محاسبه کرد[۲۷]:

$$L(\omega)=-\,\mathrm{Im}\frac{1}{\varepsilon(\omega)}=\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}\,. \qquad (۵)$$

در شکل ۷، طیف اتلاف انرژی CH_2 (پیریت) با u=۰/۳۵ نشان داده شده و با تنها نتیجه تجربی موجود، که توسط کونیاشین و همکاران [۳] گزارش شده، مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، طیف تجربی EELS شامل یک قله در بازهٔ ۲۲ تا ۲۳ eV است که این ساختار در محاسبات حاضر در بازهٔ ۲۶ تا ۲۷ الکترون ولت بازتولید شده است.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه پایداری ساختاری ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH_2 (فلورایت) و CH_2 (پیریت) به روش FP-LAPW و در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی بررسی شده است. انرژی کل بر حسب تغییر شکل‌های همگن، تتراگونال و رومبوهدرال محاسبه شد و دریافتیم که منحنی انرژی کل ترکیبات C_2H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH_2 (فلورایت) برای تغییر شکل‌های همگن و رومبوهدرال دارای کمینه است. برای تغییر شکل تتراگونال ساختار C_2H (کاپرایت) دارای

۱. Interband

۲. Intraband

۳. Random Phase Approximation

بیشینه است اما ساختارهای CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH_2 (فلورایت) در نقطهٔ زینی قرار دارند. از این‌رو این ساختارها از نظر کشسانی ناپایدارند. برای ساختار CH_2 (پیریت)، انرژی کل در دو پارامتر درونی u دارای کمینه است که u وضعیت اتم‌های هیدروژن می‌باشد. فاز با u=۰/۳۵ و ثابت شبکه ۳/۷۶۶ Å، از نظر کشسانی پایدار شناخته شد.

بنابراین، این فاز $fcc\text{-}CH_x$ می‌تواند مشاهدات تجربی تولید ساختار n-diamond را در حضور هیدروژن و متان توضیح دهد. در ادامه، ساختار نواری و طیف EELS ساختار CH_2 (پیریت به ازای u=۰/۳۵) محاسبه و با نتایج تجربی موجود مقایسه شده است.

مراجع

1. H Hirai, K Kondo, *Science* **253** (1991) 772.
2. S Endo, N Idani, R Oshima, K Takano, M Wakatsuki, *Phys. Rev*. B **49** (1994) 22.
3. I Konyashin, V Khvostov, V Babaev, M Guseva, J Mayer, A Sirenko, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, **24** (2006) 17.
4. I Konyashin, V Babaev, M Guseva, V Khvostov, N Savtchenko, M Fatow, *Vacuum*, **66** (2002) 175.
5. M Fatow, I Konyashin, V Babaev, M Guseva, V Khvostov, N Savtchenko, *Vacuum*, **68** (2003) 75.
6. M J Bucknum, I Stamatin, E A Castro, *Mol. Phys.* **103** (2005) 2707.
7. H Hirai, K Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1992) 414.
8. I Konyashin, A Zern, I Mayer, F Aldinger, V Babaev, V Khvostov, *Diamond Relat. Mater*, **10** (2001) 99.
9. J T Titantah, D Lamoen, *Phys. Rev*. B **70** (2004) 075115.
10. C Mailhiot, A K McMahan, *Phys. Rev*. B **44** (1991) 115.
11. C J Pickard, V Milman, B Winkler, *Diamond Relat. Mater*, **10** (2001) 2225.
12. B Wen, J Zhao, T Li, C Dong, *New Journal of Phys*. **8** (2006) 62.
13. M Dadsetani, A Pourghazi, *Diamond Relat. Mater*, **15** (2006) 1695.
14. M Dadsetani, J Titantah, D Lamoen, *Diamond Relat. Mater*, **19** (2010) 73.
15. R F Egerton, *"Electron Energy Loss Spectroscopy in Electron microscope"*, 2nd ed. Plenum press, New York (1996).
16. J M Cowly, R C Mani, M K Sunkara, M. O′Keeffe, C. Bonneau, *Chem. Mater* **16** (2004) 4905.
17. P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka, J Luitz, WIEN2k, "*an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties*". Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-951031-1-2(2001).
18. J P Perdew, S Burke, M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
19. J Wang, S Yip, S R Phillpot, D Wolf, *Phys. Rev. Lett*. **71** (1993) 4182.
20. G Murrieta, A Tapia, R de Coss, *Carbon* **42** (2004) 771.
21. A Aguayo, G Murrieta, R de Coss, *Phys. Rev*. B **65** (2002) 092106.
22. F Birch, *Phys. Rev*. B **71** (1947) 809.
23. R Yu, X F Zhang, *Appl. Phys. Lett*. **86** (2005) 121913.
24. J C Crowhurst, A F Goncharov, B Sadigh, C L Evans, P G Morral, J L Ferreira, et al., *Science* **311** (2006) 1275.
25. R Yu, Q Zhang, X F Zhang, *Appl. Phys. Lett*. **88** (2006) 051913.
26. H J McSkimin, P Andreatch, *Jr. J. Appl. Phys*. **43** (1972) 2944.
27. C Ambrosch-Draxl, J O Sofo, arxiv, *Cond. Mat.*, **1** (2004) 0402523.