

## fcc-CH<sub>x</sub>

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۵/۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱۲/۲۱)

|        |                              | n-diamond |                     |           |           |
|--------|------------------------------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
|        |                              | CH        | H                   | n-diamond |           |
|        |                              | FP-LAPW   | fcc-CH <sub>x</sub> |           |           |
| ( ) CH | ( ) CH ( ) CH ( ) CH ( ) C H | ( ) CH    | ( ) CH              | ( ) CH    | ( ) CH    |
| ( ) CH | / Å                          | u=        |                     | ( ) CH    | n-diamond |

گزارش شده که ساختار بلوری آن هنوز مشخص نشده است [۲۱]. 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 [۳ و ۵]، گلیتر [۶] و رومبوهدرال [۷] اشاره کرد. اولین بار کونیاشین و همکارانش [۳ و ۵] بر پایه الگوی پراش X، طیف EELS و نتایج پراکندگی رامان پیشنهاد

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 کرباین به ترتیب با هیبریداسیون sp<sup>3</sup>، sp<sup>2</sup> و sp<sup>1</sup> 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

مدل ساختاری ممکن برای این فاز کربنی پیشنهاد کرده‌اند که یا به صورت مکعبی با گروه فضایی  $Fm\bar{3}m \pm F$  است یا رومبوهدرال با گروه فضایی  $R\bar{3}$ ، ثابت شبکه  $a=3/57 \text{ \AA}$  و  $\alpha=90^\circ$  است. در ادامه این مطالعات، بوکنام و همکارانش [۶] برای این فاز جدید کربنی یک ساختار تتراگونال به نام گلیر<sup>۱</sup> گزارش کرده‌اند. اخیراً نیز ون و همکارانش [۱۲] ادعا کرده‌اند که ساختار بلوری n-diamond می‌تواند یک ساختار رومبوهدرال با گروه فضایی  $R\bar{3}$ ،  $\alpha=90^\circ$  و ثابت شبکه  $a=3/581 \text{ \AA}$  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 مطالعه 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 مطالعه 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 [۱۳ و ۱۴] 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 مطالعه 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،

کردند که n-diamond یک بلور fcc است با گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  و ثابت شبکه  $3/57 \text{ \AA}$  که بسیار نزدیک به ثابت شبکه الماس ( $3/567 \text{ \AA}$ ) 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 نظریه تابعی چگالی (DFT)، نشان دادند که از میان همه 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  $3/68 \text{ \AA}$  به دست آمده که نزدیک به مقدار تجربی یعنی  $3/56 \text{ \AA}$  است. پیکارد و همکارانش [۱۱] با به‌کارگیری تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ثابت شبکه‌ای برابر با  $3/08 \text{ \AA}$  به دست آوردند که بسیار متفاوت از مقدار گزارش شده  $3/68 \text{ \AA}$  توسط کونیاشین و همکاران [۸] است. این ثابت شبکه در یک محاسبه دیگر به روش FP-LAPW مبتنی بر نظریه 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 محاسبه 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 پایه گوی پراش الکترونی مشاهده شده، هیرایی و کوندو چهار

۱. Glitter

جدول ۱. مقادیر بردار موج قطع برای بسط پتانسیل ( $G_{max}$ ) برحسب (bohr<sup>-1</sup>) و شعاع کره‌های موفین-تین برحسب (a.u.) برای fcc-CH<sub>x</sub> مورد مطالعه

| ترکیب            | ساختار           | R <sub>MT</sub> (C) | R <sub>MT</sub> (H) | G <sub>Max</sub> |
|------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| C <sub>۲</sub> H | کاپریت           | 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 <sub>۲</sub>  | فلورایت          | ۱/۸۰                | ۰/۹۵                | ۱۹/۰             |
| CH <sub>۲</sub>  | پیریت (u=۰/۱۵)   | ۱/۱۰                | ۰/۷۰                | ۲۴/۰             |
| CH <sub>۲</sub>  | پیریت (u=۰/۳۵)   | ۱/۳۵                | ۱/۰۰                | ۱۷/۵             |

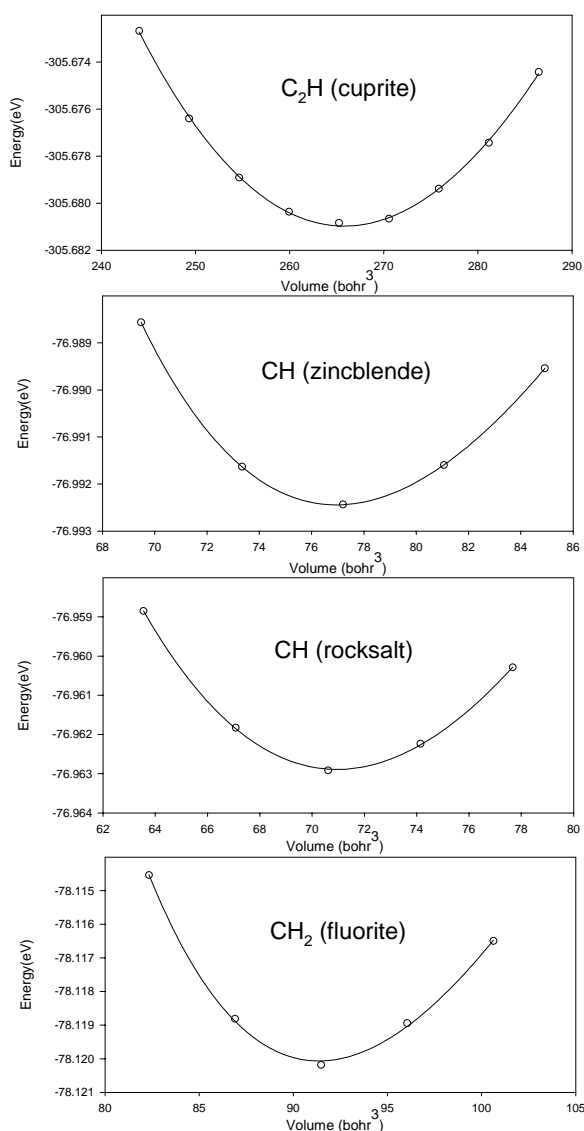
هیدروژن وجود داشته باشد. الحاق هیدروژن در ساختار کربن به کاولی و همکارانش برمی‌گردد [۱۶]. آنها فازهای fcc-CH<sub>x</sub> را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که ثابت شبکه محاسبه شده برای سولفید روی مکعبی CH (۳/۵۸۳Å) و فلورایت CH<sub>۲</sub> (۳/۷۸۷Å) نزدیک به مقادیر 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 نظریه دقیق و کامل بررسی شود. به همین منظور با توجه به اینکه نظریه تابعی چگالی امروزه به عنوان کاملترین نظریه ساختاری نواری شناخته شده است، در این مطالعه با استفاده از روش موج تخت به ساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) که مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) است، پایداری ترکیبات C<sub>۲</sub>H (کاپریت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH<sub>۲</sub> (فلورایت) و CH<sub>۲</sub> (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، تراگونال و رومبوهدرال است، برای بررسی پایداری ساختاری این ترکیبات، انرژی کل به صورت تابعی از تغییر شکل‌های همگن، تراگونال و رومبوهدرال محاسبه شده است.

## ۲. روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش موج تخت به ساخته خطی با

پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه 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<sub>max</sub> (R، شعاع کوچکترین کره موفین تین و K<sub>max</sub>، بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیه بین جایگاهی است) برابر ۸، عدد کوانتومی تکانه زاویه‌ای بیشینه ۱ برای توابع موج داخل کرات اتمی برابر ۱۲ انتخاب شده است. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی (G<sub>max</sub>) و نیز شعاع کره‌های موفین تین (R<sub>MT</sub>)، برای ترکیبات مختلف، متفاوت انتخاب شده که در جدول ۱ آمده است.

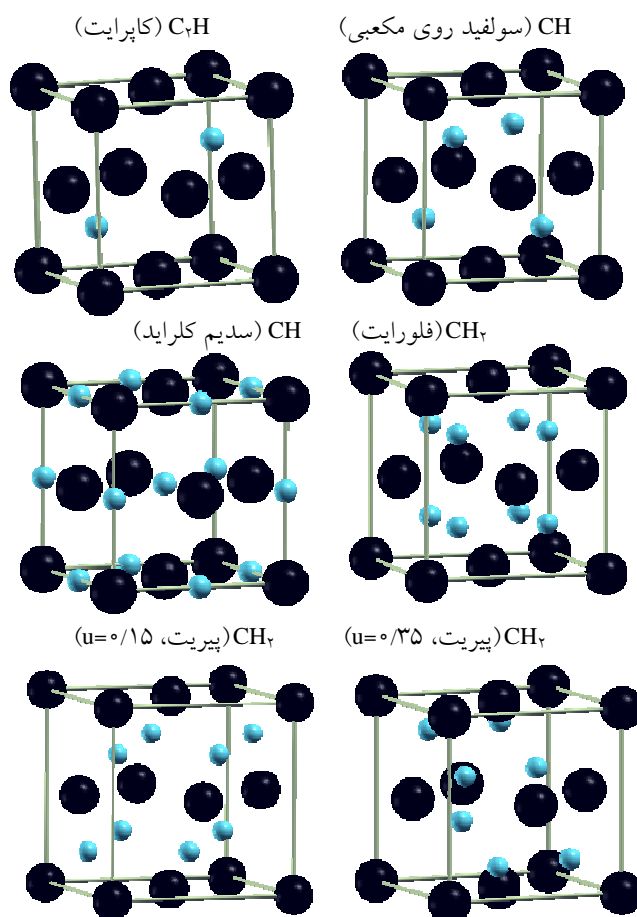
تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن برای ترکیب C<sub>۲</sub>H (کاپریت)، ۵۶ نقطه، برای ترکیبات CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH<sub>۲</sub> (فلورایت)، ۷۲ نقطه و برای ساختار CH<sub>۲</sub> (پیریت)، ۷۶ نقطه منظور شده‌اند. برای محاسبه انرژی تبدیلی - همبستگی نیز از تقریب شیب تعمیم یافته GGA با تابعی پردو و همکاران استفاده شده است [۱۸]. پایداری ترکیبات مورد مطالعه، از نظر کشسانی بررسی شده است. یک



شکل 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 معادله حالت بیرچ-مورناگان برازش داده شده‌اند (خط پر).

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

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.



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  $G = C_{44}$ . شرایط پایداری کشسانی برای یک شبکه مکعبی عبارتند از [۱۹-۲۱]:

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

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

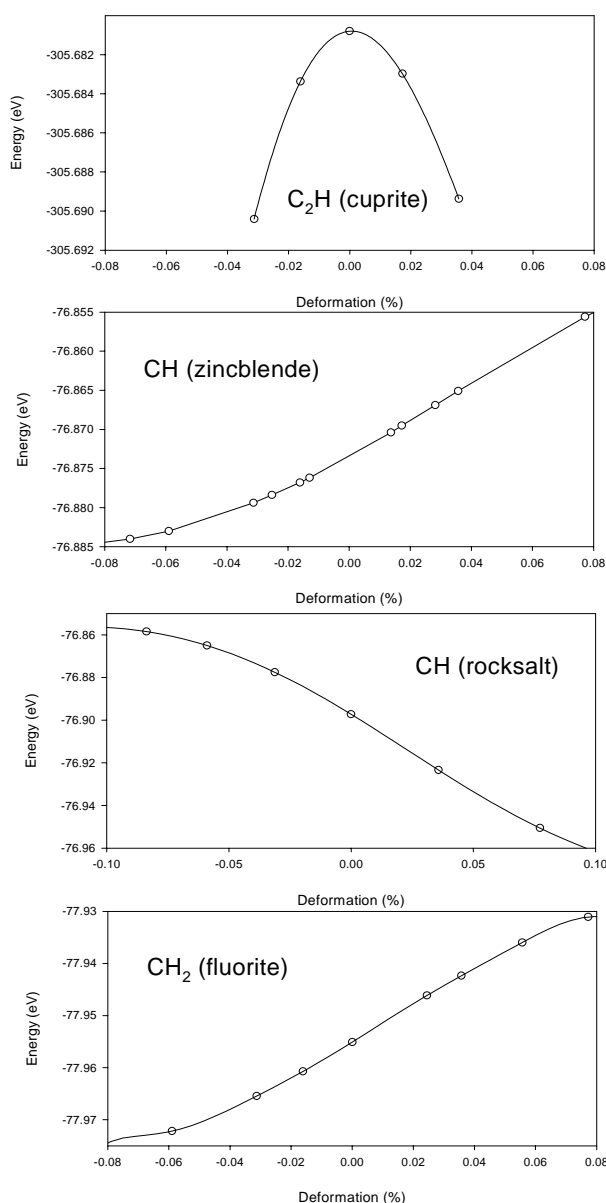
جدول ۲. مقادیر ثابت شبکه برای ساختارهای fcc-CH<sub>x</sub> مورد مطالعه.

| ثابت شبکه (Å) | گروه فضایی   | ساختار         | ترکیب            |
|---------------|--------------|----------------|------------------|
| ۳/۴۰۰         | $Pn\bar{3}m$ | کاپریت         | C <sub>2</sub> H |
| ۳/۵۷۶         | $F\bar{4}3m$ | سولفید روی     | CH               |
| ۳/۴۷۲         | $Fm\bar{3}m$ | سدیم کلراید    | CH               |
| ۳/۷۸۵         | $Fm\bar{3}m$ | فلورایت        | CH <sub>۲</sub>  |
| ۴/۲۴۶         | $Pa\bar{3}$  | پیریت (u=۰/۱۵) | CH <sub>۲</sub>  |
| ۳/۷۶۶         | $Pa\bar{3}$  | پیریت (u=۰/۳۵) | CH <sub>۲</sub>  |

همان گونه که از نتایج مشاهده می شود، منحنی انرژی کل بر حسب حجم دارای کمینه می باشد که این به معنی مثبت بودن مدول حجمی است. بنابراین، چهار ترکیب در تغییر شکل همگن پدیدارند. به منظور تعیین ثابت شبکه در کمینه انرژی، انرژی محاسبه شده بر حسب حجم، با معادله حالت بیرج-مورناگان [۲۲] برازش داده شده که در منحنی شکل ۲ با خط پر نمایش داده شده است. پارامتر شبکه تعادلی محاسبه شده برای ترکیبات مورد مطالعه، در جدول ۲ نشان داده شده است.

مقادیر ثابت شبکه برای CH (سولفید روی مکعبی)، ۳/۴۰۰ Å و ۳/۵۷۶ Å (فلورایت)، ۳/۷۸۵ Å بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده توسط کاوولی [۱۶] است. ثابت شبکه ساختار CH (سدیم کلراید) حدوداً ۳٪ کمتر از مقدار مشابه برای CH (سولفید روی مکعبی) است اما در محدوده ثابت شبکه اندازه گیری شده برای فازهای fcc-CH<sub>x</sub> است. ثابت شبکه C<sub>2</sub>H (کاپریت) از این دو کمتر و ۳/۴ Å است که به طور چشم گیری بیشتر از مقدار به دست آمده ۳/۰۸ Å برای fcc-کربن بدون حضور هیدروژن می باشد.

انرژی کل محاسبه شده ترکیبات C<sub>2</sub>H (کاپریت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH<sub>۲</sub> (فلورایت) به عنوان تابعی از تغییر شکل تتراگونال در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، وقتی تقارن مکعبی به وسیله تغییر شکل تتراگونال شکسته می شود، انرژی کل برای ترکیب C<sub>2</sub>H (کاپریت) به ازای هر دو تغییر شکل منفی و مثبت کاهش می یابد که به معنی آن است که برای این ترکیب

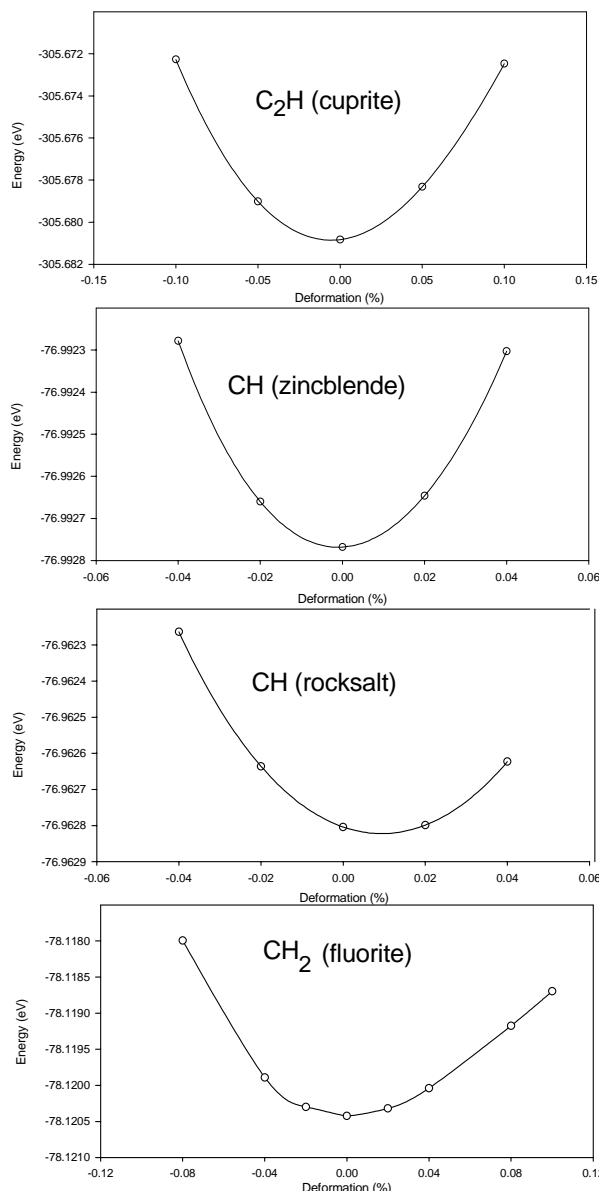


شکل ۳. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل تتراگونال (نقاط) برای ترکیبات C<sub>2</sub>H (کاپریت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH<sub>۲</sub> (فلورایت).

ادامه و در شکل ۴، انرژی کل محاسبه شده برای  $C_2H$  (کاپریت)،  $CH$  (سولفید روی مکعبی)،  $CH$  (سدیم کلراید) و  $CH_2$  (فلورایت) به عنوان تابعی از تغییر شکل رومبهدرال نشان داده شده است.

در این مورد دریافتیم که انرژی کل برای هر چهار ترکیب بر حسب تغییر شکل رومبهدرال دارای کمینه و نیز  $G=C_{22}<0$  است. بنابراین، ساختارهای  $C_2H$  (کاپریت)،  $CH$  (سولفید روی مکعبی)،  $CH$  (سدیم کلراید) و  $CH_2$  (فلورایت) در برابر کرنش تراگونال ناپایدار و در برابر کرنش رومبهدرال 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 تراهدرال 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 به دست آمده که محاسبات بیانگر پایداری کشسانی این ساختار است [۲۴ و ۲۵]. 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  $u=0/35$  به دست آمد.



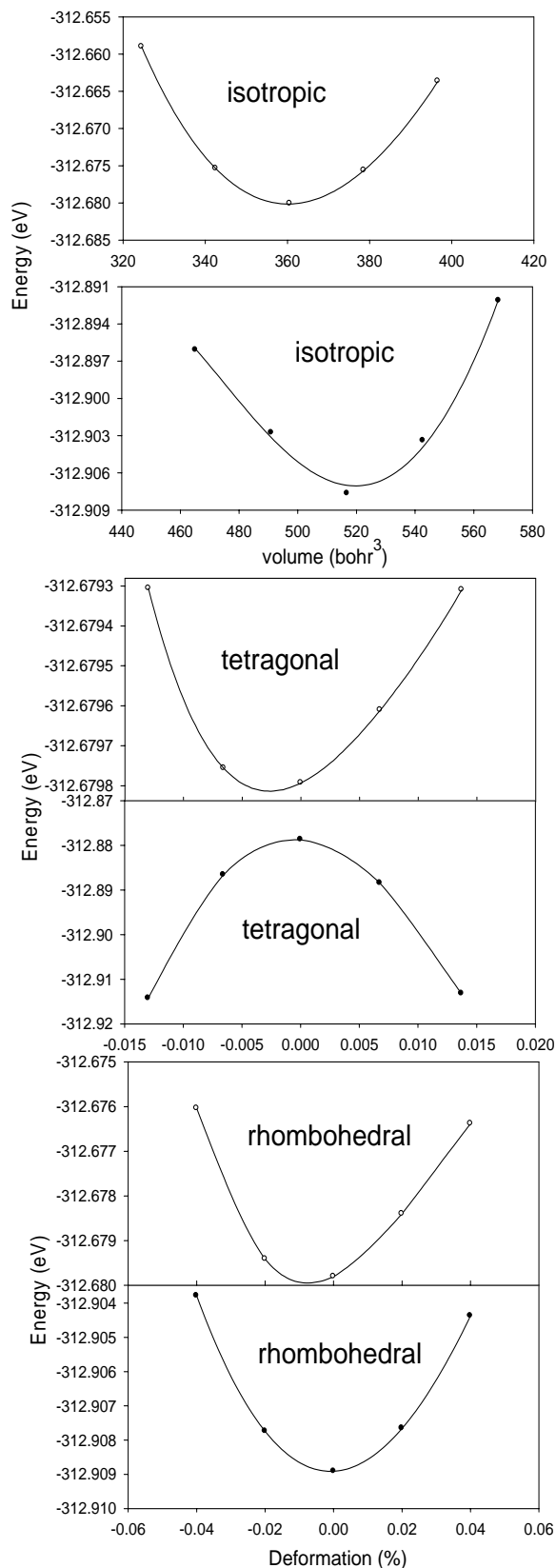
شکل ۴. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل رومبهدرال برای ترکیبات  $C_2H$  (کاپریت)،  $CH$  (سولفید روی مکعبی)،  $CH$  (سدیم کلراید) و  $CH_2$  (فلورایت).

$G'=(C_{11}-C_{12})/2<0$  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 تراگونال در نقطه زینی قرار دارند. در

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  $4/246 \text{ \AA}$  برای  $u=0/15$  و  $3/766 \text{ \AA}$  برای  $u=0/35$  به دست آمد. ثابت شبکه ساختار با  $u=0/15$ ،  $19\%$  بیشتر از مقدار گزارش شده  $3/563 \text{ \AA}$  برای fcc-کربن است. پایداری کشسانی برای ساختارهای پیریت با  $u=0/15$  و  $u=0/35$  تعیین شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. با وجود آنکه هر دو ساختار در مقابل تغییر شکل‌های همگن و رومبهدرال پایداری اما ساختار پیریت با  $u=0/15$  تحت تغییر شکل تتراگونال ناپایدار است. بنابراین، ساختار CH<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$  از نظر کشسانی پایدار است و ثابت شبکه این ساختار، حدوداً  $6\%$  بیشتر از مقدار تجربی مشاهده شده برای fcc-کربن می‌باشد. بنا بر همه آنچه گفته شد، ساختار CH<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$  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<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$ ، 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<sub>ij</sub> است. کلی‌ترین موضوعی که در مورد یک جسم کشسان می‌توان مطرح کرد، این است که هنگامی جسم تحت تأثیر نیروی خارجی (تنش<sup>۱</sup>) قرار می‌گیرد، تغییر شکل داده و دستخوش کرنش<sup>۲</sup> می‌شود. زمانی که به جسم تنش وارد می‌شود، قید ترازمندی جسم سبب می‌شود که تنش و به تبع آن کرنش، تانسورهای متقارن باشند. قانون هوک، رابطه میان تنش و کرنش را در ناحیه 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



شکل ۵. انرژی کل محاسبه شده تحت تغییر شکل‌های همگن، تتراگونال و رومبهدرال برای CH<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$  (دایره‌های خالی) و  $u=0/15$  (دایره‌های پر).

۱. Stress

۲. Strain

جدول ۳. مقایسه 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 ( $CH_2$ ).

| $\sigma$ | E     | A   | پیریت ( $CH_2$ ) |
|----------|-------|-----|------------------|
| ۰/۲۸     | ۱۹۷/۸ | ۷/۳ |                  |

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. کمیات کشسانی دیگر، ضریب پواسون  $\sigma$  است، که در واقع به صورت نسبت کرنش عرضی به کرنش طولی است و میزان پایداری بلور را در مقابل تغییر شکل برشی نشان می‌دهد. این کمیات مقادیر 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:

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

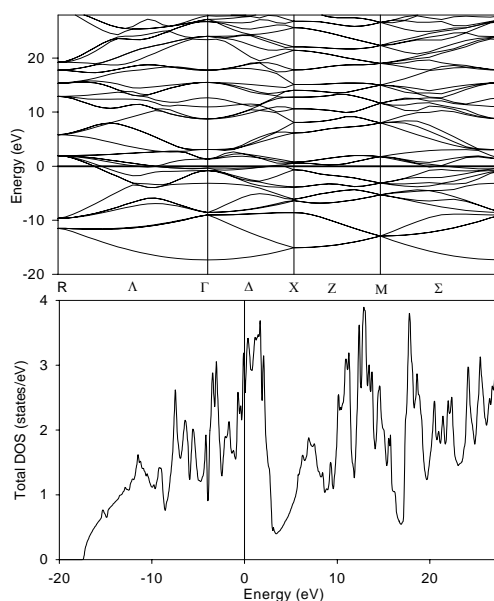
$$E = 9BG / (3B + G)$$

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

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

که کمیات G مدول برشی نامیده می‌شود.

در شکل ۶، منحنی‌های چگالی حالت‌ها، به همراه ساختار نواری این ترکیب ارائه شده است. مقدار DOS در سطح فرمی، غیر صفر و برابر با  $2/90$  (states/eV) است که این حاکی از



شکل ۶. ساختار نواری و چگالی حالات کل برای ترکیب  $CH_2$  (پیریت با  $u=0/35$ ).

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 محاسبه 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 ( $C_{11}+2C_{12}+3C_{44}$ ) محاسبه و با توجه به روابط (۱)، ثابت‌های



در نظر گرفتن پراکندگی فونونی و دارای سهم اندکی است، صرف نظر شده است. برای محاسبه سهم بین نواری ناشی از انتقال‌های مستقیم الکترونی، می‌بایست یک جمع‌بندی روی تمام انتقال‌های ممکن از حالت‌های اشغال شده به حالت‌های اشغال نشده را محاسبه کرد. برای محاسبه قسمت موهومی تابع دی - الکترونیک، از تقریب فاز کاتوره‌ای<sup>۳</sup> مطابق رابطه زیر استفاده شده است [۲۷].

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{Ve^2}{\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum \left| \langle kn | p | kn' \rangle \right|^2 f(kn) \quad (4)$$

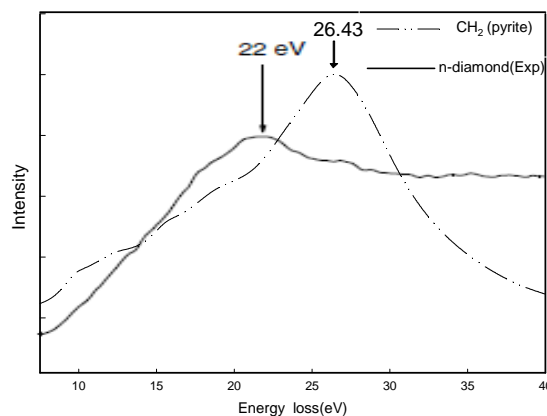
$$\times (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega),$$

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

$$L(\omega) = -\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_r(\omega)}{\varepsilon_r^2(\omega) + \varepsilon_i^2(\omega)}. \quad (5)$$

در شکل ۷، طیف اتلاف انرژی CH<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$  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 بازه ۲۲ تا ۲۳ eV است که این ساختار در محاسبات حاضر در بازه ۲۶ تا ۲۷ الکترون ولت بازتولید شده است.

در این مطالعه پایداری ساختاری ترکیبات C<sub>۲</sub>H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)، CH<sub>۲</sub> (فلورایت) و CH<sub>۲</sub> (پیریت) به روش FP-LAPW و در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. انرژی کل بر حسب تغییر شکل‌های همگن، تراگونال و رومبوهدرال محاسبه شد و دریافتیم که منحنی انرژی کل ترکیبات C<sub>۲</sub>H (کاپرایت)، CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید) و CH<sub>۲</sub> (فلورایت) برای تغییر شکل‌های همگن و رومبوهدرال دارای کمینه است. برای تغییر شکل تراگونال ساختار C<sub>۲</sub>H (کاپرایت) دارای



شکل ۷. مقایسه طیف EELS ترکیب CH<sub>۲</sub> (پیریت با  $u=0/35$ ) با نتایج تجربی موجود برای n-diamond.

خاصیت فلزی ترکیب CH<sub>۲</sub> (پیریت) با  $u=0/35$  و در تطابق با نتایج تجربی طیف الکترون‌اوزه است. ساختار نواری این ترکیب تابیدی بر این موضوع نیز می‌باشد.

با استفاده از چگالی حالات محاسبه شده در سطح فرمی، می‌توان ضریب گرمای ویژه الکترونی،  $\gamma$ ، را محاسبه نمود که ناشی از دو سهم الکترونی و فونونی است. از سهم فونونی که مستلزم در نظر گرفتن پراکندگی فونونی است، صرف نظر شده است. سهم الکترونی به صورت زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$\gamma = (\pi^2/3) K_B^{-1} D(E_F), \quad (3)$$

که در آن،  $K_B$  ثابت بولتزمن و  $D(E_F)$  چگالی حالات در سطح فرمی است.  $\gamma$  برای ساختار CH<sub>۲</sub> (پیریت) برابر با ۶/۲۹ (mj/mol K<sup>۲</sup>) 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 دی الکترونیک  $\varepsilon(\omega)$  بررسی می‌شود. تابع دی - الکترونیک دارای دو سهم بین نواری<sup>۱</sup> و میان نواری<sup>۲</sup> است. سهم میان نواری 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

۱. Interband

۲. Intraband

۳. Random Phase Approximation

بنابراین، این فاز  $\text{fcc-CH}_x$  می‌تواند مشاهدات تجربی تولید ساختار n-diamond را در حضور هیدروژن و متان توضیح دهد. در ادامه، ساختار نواری و طیف EELS ساختار  $\text{CH}_x$  (پیریت به ازای  $u=0/35$ ) محاسبه و با نتایج تجربی موجود مقایسه شده است.

بیشینه است اما ساختارهای CH (سولفید روی مکعبی)، CH (سدیم کلراید)،  $\text{CH}_2$  (فلورایت) در نقطه زینی قرار دارند. از این رو این ساختارها از نظر کشسانی ناپایدارند. برای ساختار  $\text{CH}_2$  (پیریت)، انرژی کل در دو پارامتر درونی  $u$  دارای کمینه است که  $u$  وضعیت اتم‌های هیدروژن می‌باشد. فاز با  $u=0/35$  و ثابت شبکه  $3/766 \text{ \AA}$ ، از نظر کشسانی پایدار شناخته شد.

*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.

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 Stamatina, 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 Mailhot, 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