مدهای فونونی نوری در بلور $BaWO_4$

نرگس نجف‌وند زاده، رشید ولی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده

با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی، بارهای مؤثر بورن، بسامدهای فونونی مرکز ناحیه بریلوئن و طیف بازتاب مادون قرمز در فرود عمود بر سطوح [۱۰۰] و [۰۰۱] برای بلور $BaWO_4$ به‌دست آمده‌اند. اختلاف زیاد بارهای مؤثر بورن به‌دست آمده با بارهای یونی اسمی بیانگر پیوندهای شیمیایی با طبیعت یونی-کوالانسی آمیخته است. با استفاده از نظریه گروه و جدول مشخصه گروه نقطه‌ای C_{4h}، مدهای فونونی برحسب گونه‌های تقارنی شناسایی شدند. بسامدهای فونونی به‌دست آمده تطابق خوبی را با مقادیر تجربی گزارش شده نشان می‌دهند. نتایج به‌دست آمده، بسامد یک مد فعال رامان از گونه تقارنی B_g که به‌طور تجربی مشاهده نشده است را پیش‌بینی می‌کنند.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی اختلالی، بسامدهای فونونی، باریم تنگستات

مقدمه

باریم تنگستات $BaWO_4$ به‌دلیل بهرهٔ بالا در رژیم‌های نانو و پیکو ثانیه به‌عنوان یک بلور فعال رامان جهت استفاده در لیزرهای حالت جامد مبتنی بر پراکندگی رامان القایی، در حال بررسی است [۴-۱]. در فرآیند پراکندگی رامان القایی، پراکندگی رامان یک عامل کلیدی است. ناحیه شفافیت نوری بلور $BaWO_4$ تا ۲۵۰۰ نانومتر و گاف انرژی آن $4.8\ eV$ است که بیانگر خوش آتیه بودن این بلور برای کاربرد به‌عنوان لیزر رامان است [۵]. در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی به محاسبه و شناسایی مدهای فونونی فعال رامان و مدهای فونونی فعال مادون قرمز در بلور $BaWO_4$ می‌پردازیم که می‌تواند در ارزیابی پتانسیل این ماده در به‌کارگیری به‌عنوان ماده فعال لیزر حالت جامد مفید واقع شود.

بلور $BaWO_4$ در شرایط طبیعی دارای ساختار شیلایت چهارگوشه[1] با گروه فضایی $I4_1/a$، گروه نقطه‌ای C_{4h} بوده و هر یاخته یکه آن شامل چهار واحد مولکولی است [۶]. در این مقاله ابتدا با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی ساختار اتمی $BaWO_4$ پرداختیم. نتایج به‌دست آمده از واهلش ساختاری نشان می‌دهند که ساختار اتمی محاسبه شده در تطابق خوبی با نتایج تجربی می‌باشد. آن‌گاه با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی به محاسبه تانسورهای بار مؤثر بورن و بسامدهای فونونی در مرکز ناحیه اول بریلوئن پرداخته و تمامی مدهای فونونی مرکز ناحیه بریلوئن را محاسبه و برحسب گونه‌های تقارنی دسته‌بندی نمودیم.

روش محاسبه

برای محاسبه بسامدهای فونونی از نظریه تابعی چگالی اختلالی [۷] استفاده شده است. محاسبات در تقریب چگالی موضعی و با استفاده از کد محاسباتی ABINIT انجام شده است [۸]. برای انرژی تبادلی-همبستگی از داده‌های گاز الکترونی همگن سپرلی-آدلر [۹] استفاده شده است. پتانسیل‌های تمام الکترونی با شبه‌پتانسیل جایگزین شده‌اند. در انجام محاسبات از

* نویسنده مسئول: vali@du.ac.ir

[1] Tetragonal Scheelite

شبه‌پتانسیل هارتویگسن-گوئدکر-هاتر[1] (HGH) استفاده کرده‌ایم که ایجاد آن بر پایه محاسبات تمام الکترونی کاملاً نسبیتی صورت پذیرفته است [۱۰]. در شبه‌پتانسیل‌های استفاده شده ترازهای (4s,4p,5s) Ba، W (4s,4p,4d,5s) و O (2s,2p) به‌عنوان حالت‌های ظرفیت در نظرگرفته شده‌اند. توابع موج برحسب امواج تخت تا یک انرژی قطع ۷۰Ha بسط داده شده‌اند. برای نمونهٔ برداری ناحیه بریلوئن مش‌بندی $3\times3\times3$ مانخورست-پک [۱۱] به‌کار رفته‌است. کافی بودن بزرگی انرژی قطع و تعداد نقاط K به‌کارگرفته شده برای دقیق بودن محاسبات امتحان شده‌اند. پارامترهای ساختاری با بهینه‌سازی ثابت‌های شبکه‌ای و مختصات اتمی از طریق واهلش ساختار با استفاده از الگوریتم برویدن-فلتچر-گولدفارب-شانو [۱۲] به‌دست آمده است. واهلش ساختاری آن‌قدر ادامه یافت تا نیروی وارد بر اتم‌ها کمتر از ۰٫۰۱ (eV/Å) باشد. فرمول‌بندی نظریه تابعی چگالی اختلالی که در محاسبه توابع پاسخ خطی تانسورهای بار مؤثر و بسامدهای فونونی از آن استفاده شده است در مراجع [۱۳،۱٤] مرور شده است. چون بلور $BaWO_4$ عایق می‌باشد، تعیین دینامیک شبکه‌ای آن نیاز به اطلاعات کامل از تانسورهای بار مؤثر بورن و تانسور دی‌الکتریک نوری دارد. این تانسورها در ماتریس دینامیکی در حد $q\to0$ مشارکت دارند.

تانسور بار مؤثر بورن $z^*_{k,\alpha\beta}$ مربوط به اتم k برحسب قطبش القایی در امتداد β توسط جابه‌جایی دسته‌جمعی اتم‌های زیر شبکه شامل اتم k در جهت α تعریف می‌شود. با استفاده از رابطه بین قطبش و مشتق انرژی نسبت به میدان الکتریکی، بار مؤثر بورن را می‌توان برحسب مشتق دوم انرژی E نسبت به جابه‌جایی اتمی $\tau_{k\alpha}$ و میدان الکتریکی ε_β به‌صورت زیر بیان کرد:

$$z^*_{k,\alpha\beta}=\frac{\partial^2E}{\partial\varepsilon_\beta\partial\tau_{k\alpha}} \qquad ۱$$

بر اساس فرمول‌بندی ارائه شده در مراجع [۱٤،۱۵]، تانسور مؤثر بورن را می‌توان با محاسبه مشتق اول توابع موج: (۱) نسبت به جابه‌جایی دسته‌جمعی اتم‌ها، (۲) نسبت به بردار موج توابع و (۳) نسبت به میدان الکتریکی، به‌دست آورد.

مربع بسامدهای فونونی در مرکز ناحیه بریلوئن را می‌توان به‌عنوان ویژه‌مقادیر ماتریس دینامیکی به‌دست آورد. بر اساس دینامیک شبکه‌ای در تقریب هارمونیک، ماتریس دینامیکی به‌صورت زیر است [۱٦]:

۲

$$D^{\alpha\beta}_{ij}(q)=\frac{1}{\sqrt{M_iM_j}}\sum_{l'}\Phi^{\alpha\beta}_{ij}(l',l)e^{-iq(R^0_{l'i}-R^0_{lj})}$$

که در آن l,l' و i,j به‌ترتیب بیانگر یاخته‌های یکه و اتم‌های داخل آنها هستند. α و β عبارت از جهت‌های کارتزین هستند. R^0 موضع تعادلی اتم به جرم M را نشان می‌دهد. $\Phi^{\alpha\beta}_{ij}$ عنصر ماتریس ثابت‌های نیروی اتمی و q بردار موج فونون است.

در حد $q\to0$ و با توجه به اینکه اگر فقط فونون‌های مرکز ناحیه بریلوئن مد نظر باشد نیاز به شبیه‌سازی فقط یک یاخته یکه (یاخته یکه مرجع که در معادلهٔ۲ با l نشان داده شده) است، ماتریس دینامیکی $D^{\alpha\beta}_{ij}$ به‌صورت زیر به‌دست می‌آید [۱۵]:

$$D^{\alpha\beta}_{ij}=\frac{\Phi^{\alpha\beta}_{ij}}{\sqrt{M_iM_j}} \qquad ۳$$

$\Phi^{\alpha\beta}_{ij}$ برحسب مجموع یک بخش تحلیلی و یک بخش غیر تحلیلی بیان می‌شود. بخش تحلیلی را می‌توان با محاسبه همهٔ نیروهای هلمن-فاینمن F^α_i

[1] Hartwigsen- Goedecker- Hutter

ایجاد شده توسط جابه‌جایی هر اتم در هر جهت ممکن u_j^β به‌صورت زیر به‌دست آورد:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{q}\to 0) = -\frac{\partial F_i^\alpha}{\partial u_j^\beta} \qquad ٤$$

بخش غیر تحلیلی، وابستگی به جهت بردار موج فونونی که از طبیعت بلند برد میدان کولنی در مواد قطبی ناشی می‌شود را به‌حساب می‌آورد و به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

۵

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{q}\to 0) = \frac{4\pi}{V} \times \frac{(\sum_k q_k z^*_{\alpha,ki})(\sum_{k'} q_{k'} z^*_{\beta,k'j})}{\sum_{kk'} q_k \varepsilon^\infty_{kk'} q_{k'}}$$

برای شناسایی مدهای فعال رامان و فعال مادون قرمز، از نظریه گروه و جدول مشخصه گروه نقطه‌ای C_{4h} استفاده شده است.

نتایج و بحث

پارامترهای ساختاری شامل ثابت‌های شبکه‌ای و مختصات اتم‌ها در یاخته یکه که از بهینه‌سازی از طریق واهلش ساختاری به‌دست آمده به‌همراه نتایج تجربی به‌دست آمده از طریق پراش پرتو X برای بلور $BaWO_4$ در جدول۱ داده‌شده‌اند. مختصات سایر اتم‌های یاخته یکه از روی تقارن تعیین می‌شود. در بلور $BaWO_4$، هر اتم تنگستن با چهار اتم اکسیژن در یک آرایش چهار وجهی و هر اتم باریم با هشت اتم اکسیژن، هم آرایی دارند. همان‌طور که از جدول۱ دیده می‌شود بین مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی ثابت‌های شبکه‌ای و همچنین مختصات اتمی در یاخته یکه، مطابقت خوبی وجود دارد.

جدول۱. مقایسه مقادیر محاسبه شده و تجربی ثابت‌های شبکه (برحسب Å) و مختصات اتمی در یاخته یکه $BaWO_4$.

	مقادیر محاسبه شده		مقادیر تجربی [٦]		
ثابت های شبکه					
a=b	۵٫۵۲		۵٫٦۱		
c	۱۲٫۷۲		۱۲٫۵۲		
مختصات اتمی					
تنگستن	۰	۰	۰	۰	۰
باریم	۰٫۵	۰	۰٫۵	۰	۰
اکسیژن	۰٫۰۸	۰٫۱۳	۰٫۲۳	۰٫۰۷۸	۰٫۱۲۷	۰٫۲۳۳

جدول۲ بارهای مؤثر بورن اتم‌ها در بلور $BaWO_4$ را نشان می‌دهد. از جدول۲ دیده می‌شود که بارهای مؤثر بورن Ba و W نسبت به بارهای مؤثر O دارای تعداد مؤلفه‌های مستقل کمتری هستند که دلیل آن تقارن بالاتر جایگاه Ba و W نسبت به جایگاه O است.

بار مؤثر بورن Ba از بار یونی اسمی[1] آن بزرگ‌تر و بار مؤثر بورن W از بار یونی اسمی آن خیلی کوچک‌تر است. این پدیده که در برخی از ترکیبات دیگر مثلاً در $ZrSiO_4$ نیز مشاهده شده است بر اساس پیوند آمیخته یونی-کوالانسی توضیح داده می‌شود [۱۷]. هنگام جابه‌جایی‌های اتمی شدت برهم‌کنش کوالانسی بین اتم‌ها تغییر می‌یابد و این باعث یک انتقال بار دینامیکی بین اتم‌ها و در نتیجه پیوند آمیخته یونی-کوالانسی می‌شود. مدهای مرکز ناحیه بریلوئن را می‌توان به‌صورت زیر به گونه‌های تقارنی متفاوت طبقه‌بندی کرد. گروه تقارنی فضایی بلور $BaWO_4$ در فاز شیلایت I41/a، گروه نقطه‌ای آن C_{4h}، تعداد اتم‌های آن در یاخته بسیط ۱۲ و بنابراین تعداد مدهای مرکز ناحیه بریلوئن ۳٦ می‌باشد.

[1] Nominal ionic charge

جدول۲. تانسور بار مؤثر بورن اتم‌ها در $BaWO_4$.

Ba	۳٫۰۸۸	۰٫۱۱۹	۰
	−۰٫۱۱۹	۳٫۰۸۸	۰
	۰	۰	۲٫۹۸۵
W	۳٫۹۷۳	−۰٫۱۳۵	۰
	۰٫۱۳۵	۳٫۹۷۳	۰
	۰	۰	٤٫۲۵۳
O	−۲٫۰۸۹	−۰٫۷۳۱	−۰٫۸۹٦
	−۰٫۷۳۹	−۱٫٤٤۲	−۰٫۳۷۷
	−۰٫۸٦۲	−۰٫٤٤۱	−۱٫۸۰۹

جدول‌های۳ و ٤، به‌ترتیب جدول مشخصه گروه نقطه‌ای C_{4h} [۱۸] و نمایش‌های کاهش‌پذیر گروه نقطه‌ای C_{4h} [۱۹] در مرکز ناحیه بریلوئن را نشان می‌دهند. با استفاده از این دو جدول و تحلیل نظریه گروه، نمایش کاهش‌ناپذیر مدهای طبیعی را می‌توان به‌صورت زیر به‌دست آورد.

جدول۳. جدول مشخصه گروه نقطه‌ای C_{4h} [۱۸].

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	مؤلفه های پایه		
A_g	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	R_z	x^2+y^2	z^2
B_g	۱	−۱	۱	−۱	۱	−۱	۱	−۱		x^2-y^2	xy
E_g	۲	۰	−۲	۰	۲	۰	−۲	۰	(R_x,R_y)	(yz,xz)	
A_u	۱	۱	۱	۱	−۱	−۱	−۱	−۱	z		
B_u	۱	−۱	۱	−۱	۱	−۱	۱	−۱			
E_u	۲	۰	−۲	۰	۲	۰	−۲	۰	(x,y)		

در نتیجه مدهای مرکز ناحیه بریلوئن به گونه‌های تقارنی متفاوت به‌صورت زیر طبقه‌بندی می‌شود [۲۰].

$$\Gamma=\left(3A_g+3B_u\right)+\left(5B_g+5A_u\right)+\left(5E_g+5E_u\right) \quad ٦$$

زیر نویس‌های g و u به‌ترتیب بیانگر پاریته زوج و فرد تحت وارونگی در بلورهای مرکز متقارن هستند.

طبق جدول مشخصه گروه نقطه‌ای C_{4h} مدهای A_g، B_g و E_g مدهای فعال رامان و مدهای A_u و E_u مدهای فعال مادون قرمز هستند. مدهای B_u نیز مدهای ساکت (یعنی نه فعال رامان و نه فعال مادون قرمز) هستند. یکی از مدهای A_u و یکی از مدهای E_u اکوستیکی هستند. بنابراین انتظار می‌رود که ۱۳ مد فعال رامان

$$16f:3A_g+3B_g+3E_g+3A_u+3B_u+3E_u$$
$$4a:0A_g+B_g+E_g+A_u+0B_u+E_u$$
$$4b:0A_g+B_g+E_g+A_u+0B_u+E_u$$

برای به‌دست آوردن تعداد دفعاتی که هر مد طبیعی در نمایش کاهش ناپذیر متناظر با یک جایگاه وایکوف ظاهر می‌شود، ابتدا برای هر گونه تقارنی، حاصل‌ضرب مشخصه جایگاه وایکوف در مشخصه متناظر با آن گونه تقارنی از جدول مشخصه را به‌دست آورده و آن‌گاه مجموع حاصل‌ضرب‌های همه گونه‌های تقارنی محاسبه و به تعداد گونه‌های تقارنی تقسیم می‌شود. برای مثال ضریب A_g برای جایگاه $4a$ به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$1/8[(6\times1)+(-2\times1)+(-2\times1)+(-2\times1)]=0$$

شامل $3A_g$ ، $5B_g$ و $5E_g$ و ۸ مد فعال مادون قرمز شامل $4A_u$ و $4E_u$ وجود داشته باشد. شکل۱ طیف بازتاب را برای مدهای فونونی فعال مادون قرمز A_u و E_u نشان می‌دهد. مدهای A_u مدهای قطبیده در امتداد x و مدهای E_u مدهای قطبیده در امتداد z هستند. بنابراین در به‌دست آوردن طیف بازتابی A_u و E_u باید پرتو فرودی به‌ترتیب عمود بر سطح [100] و [001] تک بلور $BaWO_4$ باشد. شکل۱ به‌وضوح حضور ٤ مد A_u و ٤ مد E_u را نشان می‌دهد. به‌دلیل وجود واحدهای ساختاری مجزای یون‌های Ba^{2+} و $(WO_4)^{2-}$ در $BaWO_4$ می‌توان ساختار این بلور را متشکل از دو شبکه شامل مولکول‌های Ba و WO_4 در نظرگرفت.

جدول٤. نمایش‌های کاهش‌پذیر گروه نقطه‌ای C_{4h} در مرکز ناحیه بریلوئن [۱۹].

	مشخصه جایگاه وایکوف		
گونه های تقارنی	16f	4b	4a
E	۲٤	٦	٦
C_4	۰	۰	۰
C_2	۰	-۲	-۲
C_4^3	۰	۰	۰
i	۰	۰	۰
S_4^3	۰	-۲	-۲
σ_h	۰	۰	۰
S_4	۰	-۲	۲

بر این اساس مدهای طبیعی مرکز ناحیه بریلوئن را می‌توان برحسب انتقال نسبی Ba^{2+} و $(WO_4)^{2-}$ چرخش‌ها و ارتعاشات داخلی $(WO_4)^{2-}$ طبقه‌بندی کرد. در مراجع مدهای ارتعاشی $AWO_4(A=Ba,Sr,Ca)$ در فاز شیلایت را برحسب مدهای WO_4 مشخص می‌نمایند [۲۱،۲۲]. مولکول WO_4 در فضای آزاد دارای تقارن T_d است که منجر به مدهای مرکز ناحیه بریلوئن متناظر با دوران محض (R)، انتقال محض (T) و مدهای ν_1، ν_2، ν_3 و ν_4 به‌ترتیب متناظر با کشش متقارن، خمش متقارن، کشش پاد متقارن و خمش پاد متقارن هستند. هنگامی که مولکول WO_4 در ساختار شیلایت واقع می‌شود تقارن نقطه‌ای آن به S_4 تغییر می‌یابد و به‌دلیل میدان بلوری و حضور دو واحد مولکولی در یاخته یکه تبهگنی‌ها شکافته می‌شوند. برای مثال مد ν_3 مربوط به یک مولکول آزاد به $v_3(E_g)+v_3(E_u)+v_3(B_g)+v_3(A_u)$ شکافته می‌شود. مدهای A و B غیر تبهگن و مدهای E تبهگنی دوگانه دارند.

بسامدهای فونونی محاسبه شده در مرکز ناحیه بریلوئن در جدول۵ ارائه شده‌اند. در مرجع [۲۳] دینامیک شبکه‌ای $BaWO_4$ تحت فشار بررسی شده است که نتایج مربوط به بسامدهای فونونی فشار صفر آن در جدول۵ با نتایج کار حاضر مقایسه شده است. همان‌طور که از جدول دیده می‌شود تطابق خوبی وجود دارد. نتیجه اندازه‌گیری بسامد مدهای فعال رامان $BaWO_4$ در مرجع [۲٤] گزارش شده است. در این آزمایش فقط ٦ مد از مدهای فعال رامان آشکار شده است. از طرفی بسامد مدهای فعال رامان و همچنین مدهای فعال مادون قرمز در مرجع [۵] نیز به‌طور تجربی به‌دست آمده اند. در جدول۵ بسامدهای فونونی محاسبه شده با نتایج تجربی مرجع [۵] مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از این جدول دیده می‌شود، در کل تطابق خوبی بین مقادیر محاسبه‌شده و مقادیر تجربی وجود دارد. اختلاف کم مشاهده‌شده بین مقادیر محاسبه‌شده و مقادیر تجربی تا حدودی به‌خاطر این است که مقادیر تجربی به‌روش تهیه نمونه و درجه نظم‌ساختاری شبکه بستگی دارد. بیشترین اختلاف مشاهده شده مربوط می‌شود به اینکه در تجربه یک مد فعال مادون قرمز از گونه تقارنی E_u با بسامد ۲۰۲ cm^{-1} مشاهده شده که

نزدیک به هیچ یک از مدهای فعال مادون قرمز محاسبه شده نیست.

جدول ۵. مدهای مرکز ناحیه بریلوئن برای بلور $BaWO_4$ برحسب cm^{-1} .

مد فونونی	محاسباتی	محاسباتی [۲۳]	تجربی
$T(B_g)$	۵۳٫۱	۵۵	–
$T(E_g)$	۷۸٫۸	۸۱	۷٦
$T(E_u)$	۱۰۰/۱	۱۰۱	-
$T(E_g)$	۱۰۸٫۸	۱۱۰	۱۰۲
$T(A_u)$	۱۲۱٫۳	۱۲۸	۱٦۰
$T(B_g)$	۱۳۸٫۷	۱٤۵	۱۳٤
$R(E_u)$	۱٤۳٫۷	۱٤۱	۱٤۱
$R(A_g)$	۱٦۱٫٦	۱٤۹	۱۵۰
$R(B_u)$	۲۰۱٫۳	۱۹٦	–
$R(E_g)$	۲۰۸٫۲	۲۰۹	۱۹۱
$\nu_4(A_u)$	۲۵۵٫۹	۲۵۰	۲۸۱
$\nu_4(E_u)$	۲۹٦٫۹	۲۹۷	۳۱۰
$\nu_2(B_g)$	۳۲۷٫۹	۳۲۹	۳۳۳
$\nu_2(A_g)$	۳۳۰٫۲	۳۲۸	۳۳۲
$\nu_4(B_g)$	۳٤۰/۲	۳۳۹	۳٤۳
$\nu_4(E_g)$	۳٤۵٫۸	۳٤۸	۳۵٤
$\nu_2(A_u)$	۳۷٤٫۳	۳۷۵	۳۷۹
$\nu_2(B_u)$	۳۸۸٫۸	۳۸۷	–
$\nu_3(E_g)$	۸۱۰٫۷	۷۹۷	۷۹٦
$\nu_3(A_u)$	۸۱٤٫۵	۸۰۱	۸۳۱
$\nu_3(E_u)$	۸۲۰٫۱	۸۰۷	۸٦۱
$\nu_3(B_g)$	۸۳۹٫۵	۸۲۳	۸۳۲
$\nu_1(A_g)$	۹۳۲٫۱	۹۲۸	۹۲٤
$\nu_1(B_u)$	۹۳۲٫٤	۹۳٤	–

در عوض یک مد فعال مادون قرمز از گونه تقارنی E_u با بسامد cm^{-1} ۱٫ ۱۰۰ از طریق محاسبه به‌دست آمده است که در اندازه‌گیری تجربی مشاهده نشده‌است.

همچنین یکی از مدهای فعال رامان در اندازه گیری تجربی مشاهده نشده است. این مد از گونه تقارنی B_g با بسامد cm^{-1} ۵۳٫۱ است. بنابراین محاسبات انجام شده همه مدهای فونونی مشخصه ساختار چهارگوشه $BaWO_4$ را در اختیار قرار می‌دهد.

نتیجه‌گیری

با استفاده از محاسبات مبتنی بر رهیافت نظریه تابعی چگالی اختلالی بارهای مؤثر بورن و مجموعه کامل مدهای فعال رامان و فعال مادون قرمز برای بلور $BaWO_4$ در فاز شیلایت به‌دست آمده است. از اختلاف بین بارهای مؤثر بورن و بارهای یونی اسمی اتم‌ها حضور پیوند آمیخته یونی-کوالانسی نتیجه می‌شود. بسامدهای فونونی محاسبه‌شده با مقادیر تجربی موجود مطابقت دارند. علاوه بر این یک مد فعال رامان که در اندازه گیری تجربی مشاهده نشده بود، شناسایی شد.

منابع

[1] P. Cerny, H. Jehnkova, P.G. Zverev, T.T. Basiev, Solid state lasers with Raman freq -uency conversion, *Progress in Quantum Electronics Journal*. 28 (2004) 113-143.

[2] C. Wang, X. Zhang, Q. Wang, Z. Cong, Z. Liu, W. Wei, W. Wang, Z. Wu, Y. Zhang, L. Li, X. Chen, P. Li, H. Zhang, S. Ding, Extracavity pumped BaWO4 anti-Stokes Raman laser. *Optics Express* 21 (2013) 26014-26026.

[3] X. Sun, X. Li, X. Sun, J. He, B. Wang, Hydrothermal synthesis, characterization, and luminescence of $BaWO_4$ nanorods, *Journal of Materials Science* 25 (2014) 1647-1651.

[4] G. Jia, D. Dong, J. Liu, Q. Kang, C. Zhang, Well-defined $BaWO_4$: Dy^{3+} luminescent materials: hydrothermal synthesis and luminescence properties, *Advanced Materials Research*. 998-999 (2014) 128-131.

[5] D. Ran, H. Xia, S. Sun, P. Zhao, F. Liu, Z. Ling, W. Ge, H. Zhang, J. Wang, Optical phonon

modes and transmissivity in $BaWO_4$ single crystal, *Crystal Research and Technology* 41 (2006)1189-1193.

[6] E. Gurmen, E. Daniels, J.S. King, crystal structure refinement of $SrMoO_4$, $SrWO_4$, $CaMoO_4$ and $BaWO_4$ by neutron diffraction, *Journal of Chemical* Physics 55 (1971) 1093-1097.

[7] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related properties from density functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics* 73 (2001) 515-562.

[8] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M.Verstraete, G. Zerah, F.Jollet, M.Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, *Computational Materials Science* 25 (2002) 478-492.

[9] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters* 45 (1980) 566-569.

[10] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual space Gaussian pseudopotentials from H to Rn, *Physical Review B* 58 (1998) 3641-3662.

[11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin zone integrations, *Physical Review B* 13 (1976) 5188-5192.

[12] J. Schlegel, Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *Journal of Computational Chemistry* 3 (1982) 214-218.

[13] X. Gonze, D.C. Allan, M.P. Teter, Dielectric tensor effective charges and phonons in α-quartz by variational density functional perturbation theory, *Physical Review Letters* 68 (1992) 3603-3606.

[14] X. Gonze, First principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of a conjugate gradient algorithm, *Physical Review B* 55 (1997) 10337-10354.

[15] X. Gonze, C. Lee, Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors and interatomic force constants from density functional perturbation theory, *Physical Review B* 55 (1997) 10355-10368.

[16] H.C. Hsueh, M.C. Warren, H. Vass, G.J. Ackland, S.J. Clark, J. Crain, Vibrational properties of the layered semiconductor germanium sulfide under hydrostatic pressure: Theory and experiment, *Physical Review B* 53 (1996) 14806-14817.

[17] G.M. Rignanese, X. Gonze, A. Pasquarello, First principle study of structural, electronic, dynamical and dielectric properties of zircon, *Physical Review B* 63 (2001) 104305-7.

[18] Z.C. Ling, H.R. Xia, D.G. Ran, F.Q. Liu, S.Q. Sun, J.D. Fan, H.J. Zhang, J.Y. Wang, L.L. Yu, Lattice vibration spectraand thermal properties of $SrWO_4$ single crystal, *Chemical Physics Letters* 426 (2006) 85-90.

[19] R.C. Powell, Symmetry, group theory, and the physical properties of crystals, *Springer*, (2010).

[20] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 10 (1981) 253-290.

[21] S.P.S. Porto, J. Scott, Raman spectra of $CaWO_4$, $SrWO_4$, $CaMoO_4$ and $SrMoO_4$, *Physical Review*157 (1967) 716-719.

[22] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Y.K. Voronko, P.G. Zverev, Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers, *Optical Materials*15 (2000) 205-216.

[23] F.J. Manjon, D. Errandonea, N. Garro, J.P. Porres, P.R. Hernandez, S. Radescu, J.L. Solano, A. Mujica, A. Munoz, Lattice dynamics study of sceelite tungstates under high pressure I. $BaWO_4$, *Physical Review B* 74 (2006) 144111-17.

[24] S.M.M. Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M.E. Mahmud, M.N. Daud, Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method, *Chemistry Central Journal* 7 (2013) 80-10.

Optical phonon modes in $BaWO_4$ crystal

Narges Najafvandzadeh, Rashid Vali*

Department of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

Abstract

The Born effective charges, zone center phonon modes and infrared reflectivity spectra at normal incidence on the [100] and [001] surface of $BaWO_4$ were calculated, using density functional perturbation theory. The calculated born effective charges display large deviations from nominal ionic charges, reflecting the mixed ionic-covalent nature of the chemical bonding. The phonon modes were identified in terms of symmetry species, using group theory and character table of C_{4h} point group. The calculated phonon frequencies were in good agreement with the reported experimental values. The obtained results predict the frequency of a Raman active B_g mode that has not been earlier observed experimentally.

Keywords: Density functional perturbation theory, Phonon frequencies, Barium tungstate

*Corresponding Author: vali@du.ac.ir