

مطالعه نظری خواص ساختاری، کشسانی و پراکنش فونونی فوتوکاتالیست تنگستن تری‌اکسید

فهیمة شجاعی

پژوهشکده فوتونیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ماهان، کرمان، ایران

چکیده

محاسبات اصول اولیه خواص ساختاری، کشسانی و پاشندگی فونونی تنگستن تری‌اکسید (WO_3) مکعبی با تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) و روش شبه‌پتانسیل فوق نرم، بر اساس نظریه تابعی چگالی انجام شده است. وابستگی فشار نسبت به ثابت‌های کشسانی، مدول‌های حجمی، مدول‌های برشی، مدول‌های یانگ، دمای دمای کشسانی، ضریب ناهمسانگردی کشسانی، نسبت پواسون، شکل‌پذیری، سرعت‌های کشسان و پارامتر کلینمن نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل ثابت‌های کشسانی محاسبه شده، نشان می‌دهد که از فشار 150 GPa به بالا ساختار WO_3 از نظر مکانیکی ناپایدار می‌شود. از پاشندگی فونونی تنگستن تری‌اکسید مشاهده می‌شود که بسامدهای فونونی با کاهش حجم افزایش می‌یابند. نتایج نشان می‌دهد که ثابت شبکه و حجم سلول با نتایج تجربی توافق خوبی دارد. خواص کشسانی تنگستن تری‌اکسید مکعبی، برای اولین بار بررسی شده‌اند.

کلیدواژگان: خواص کشسانی، پاشندگی فونونی، ساختار مکعبی تنگستن تری‌اکسید، اصول اولیه

مقدمه

اما بر اساس تحقیقات انجام شده، تاکنون کار نظری روی تأثیر فشار بر خواص کشسانی ساختار مکعبی این ترکیب انجام نشده است. در این مقاله اثر فشار بر خواص کشسانی ساختار WO_3 بررسی و سپس پارامترهای مختلفی که با ثابت‌های کشسانی مرتبط هستند، مورد محاسبه و بحث قرار می‌گیرد.

روش محاسباتی

محاسبات با استفاده از شبیه‌سازی رایانه‌ای با نرم‌افزار Material Studio و با کد CASTEP انجام شده است [۲۱]. در این کد محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از حل معادلات کوهن-شم محاسبه می‌شوند. در این کار از روش شبه‌پتانسیل فوق نرم با تقریب GGA-PW91 استفاده شده است. برای

تنگستن تری‌اکسید (WO_3) یک نیم‌رسانا از نوع n هست که در زمینه فناوری کاربردهای وسیعی مانند سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، سنسورهای گازی، الکترودهای نوری دارد [۱-۵]. همچنین WO_3 به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد فوتوکاتالیست و الکتروکرومیک مورد مطالعه قرار گرفته است [۶ و ۷]. مهم‌ترین کاربرد این ترکیب در نانوکاتالیست هست. تنگستن تری‌اکسید می‌تواند به‌عنوان فوتوکاتالیست به‌علت ساختار الکترونیکی منحصر به فرد این نیم‌رسانا در فرآیندهای تبدیل شیمیایی مواد استفاده شود. این ترکیب در دماهای متفاوت ساختارهای متفاوتی دارد [۸-۱۱] و مطالعات نظری زیادی در رابطه با ساختارهای آن انجام شده است [۱۲-۱۹]. وانگ و همکارانش [۲۰] خواص ساختاری و الکترونی همه فازهای این ترکیب را بررسی کرده‌اند.

مدول حجمی، حجم سلول و گاف انرژی این کار و کارهای نظری دیگر مربوط به روش‌های مورد استفاده می‌باشد. همچنین این جدول‌ها نشان می‌دهند که با تغییر تابع و پایه، پارامترهای تنگستن تری اکسید مکعبی تغییر می‌کنند. تابع pw91 با پایه‌های متفاوت، نتایج تقریباً یکسانی را نشان می‌دهند. اما توابع هیبریدی (B3LYP.PBE0 و HSE06) گاف انرژی‌شان نسبت به تابع PW91 و نسبت به یکدیگر تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده‌اند [۲۰]. با روش هارتری-فوک گاف انرژی نسبت به بقیه توابع تغییر زیادی کرده است، اما ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی [۲۲] نزدیک است. ویجز و همکارانش [۲۳] نتیجه گرفتند که گاف انرژی این ساختار با مقدار ۰٫۴ الکترون‌ولت با مقدار ۰٫۶ الکترون‌ولت [۱۸] منطقی هست. بنابراین در این کار از تابع pw91 با روش شبه‌پتانسیل فوق نرم و از اوربیتال‌های 5d تنگستن و 2p اکسیژن استفاده شده است، که نتایج ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی نزدیک و نتیجه گاف انرژی هم با نتایج استدلالی مراجع ۱۸،۲۰ و ۲۳ نزدیک است.

جدول ۱. مقایسه ثابت شبکه (Å)، مدول حجمی (گیگاپاسکال)، حجم سلول (Å³/cell) و گاف انرژی (eV) با نتایج دیگران و کار حاضر.

موج تخت: PAW - شبه‌پتانسیل فوق نرم: US - موج تخت: pw

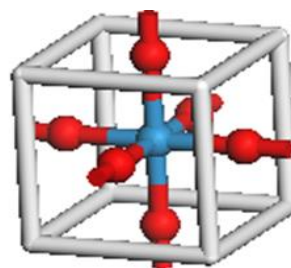
اوربیتال‌های گوسین: gto - افزوده شده

تابع	پایه	ثابت شبکه	مدول حجمی	حجم سلول	گاف انرژی	کار
-	-	۳٫۷۷	-	۵۳٫۷	-	[۲۲] ^{Exp}
PW91	pw(US)	۳٫۸۴	-	۵۶٫۵	۰٫۴۱	[۲۰]
PW91	pw(PAW)	۳٫۸۴	-	۵۶٫۶	۰٫۵۶	[۲۰]
PW91	gto	۳٫۸۳	-	۵۶٫۳	۰٫۵۵	[۲۰]
HSE06	pw	۳٫۸۰	-	۵۴٫۷	۱٫۶۷	[۲۰]
B3LYP	gto	۳٫۸۲	-	۵۵٫۶	۱٫۸۹	[۲۰]
PBE0	gto	۳٫۷۹	-	۵۴٫۴	۲٫۲۵	[۲۰]
HF	gto	۳٫۷۸	-	۵۴	۷٫۷	[۲۴]
PW91	pw	-	۲۲۴	۵۶٫۳	۰٫۴	[۲۳]
PW91	pw(US)	۳٫۸۲	۲۳۴٫۳۱	۵۵٫۷۰	۰٫۵۹	حاضر

دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و بهینه کردن انرژی کل، توابع موج را برحسب امواج تخت تا انرژی قطع ۵۰۰ الکترون‌ولت بسط داده شده است. نقاط k را به صورت یک مش ۸×۸×۸ با استفاده از همگرایی انرژی برحسب تعداد نقاط k، در منطقه اول بریلوئن انتخاب شده است. در این کار، همگرایی بر مبنای انرژی قرار گرفته و ساختار در فشارهای مختلف با دقت ۱۰×۵ ریدبرگ به همگرایی رسیده است. آرایش الکترونی ظرفیت 6s² 5d⁴ برای تنگستن و 2s² 2p⁴ برای اکسیژن در نظر گرفته شده است.

خواص ساختاری و الکترونی

برای انجام محاسبات، بهینه کردن و تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. الگوریتم BFGS برای بهینه کردن ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید با گروه فضایی $Pm\bar{3}m$ استفاده شده است. یاخته واحد این ترکیب در شکل ۱، که در آن تنگستن در مرکز مکعب و ۶ اتم اکسیژن در مراکز وجوه مکعب قرار دارند، نشان داده شده است.



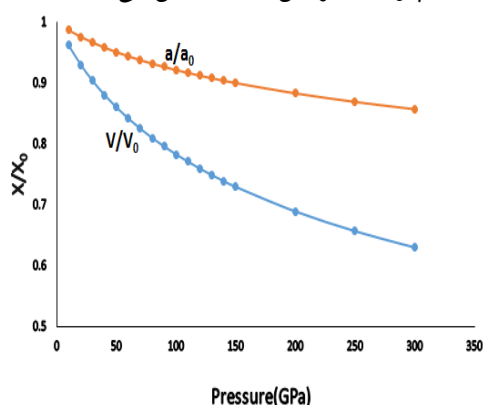
شکل ۱. یاخته واحد WO₃ با ساختار مکعبی

همچنین ثابت شبکه (آنگستروم)، مدول حجمی (گیگاپاسکال)، حجم سلول (مکعب آنگستروم) و گاف انرژی (الکترون‌ولت) با محاسبات این کار و نسبت به کارهای دیگران در جدول ۱ نشان داده شده است. ثابت شبکه و حجم سلول این کار با مقادیر تجربی ۶٫۰۸ و ۳٫۵۹ درصد خطا دارد و با کار نظری B3LYP ثابت شبکه نتیجه یکسانی دارند. اختلاف بین ثابت شبکه،

شکل ۳. چگالی حالت‌های کلی و جزئی تنگستن تری اکسید مکعبی.

خواص کشسانی

به‌منظور بررسی تأثیرات فشار بر پارامترهای مختلف، محدوده فشار از ۰ تا ۳۰۰ گیگا پاسکال انتخاب شده است. شکل ۴ نشان‌دهنده، تأثیر فشار بر ثابت شبکه و حجم سلول است (V_0 و a_0) ثابت شبکه و حجم سلول در فشار صفر گیگا پاسکال می‌باشند). همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، با افزایش فشار نسبت‌های ثابت شبکه (a/a_0) و حجم سلول (V/V_0) کاهش یافته، پس طول‌های پیوند با افزایش فشار کاهش می‌یابند.



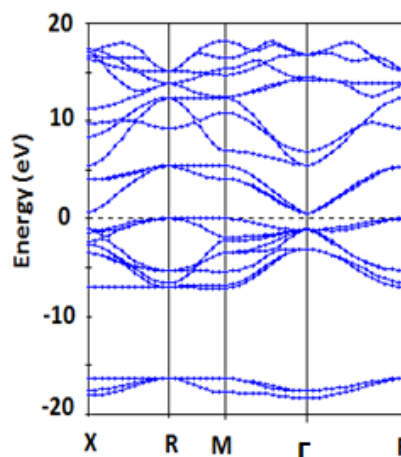
شکل ۴. تغییرات نسبی ثابت شبکه و حجم سلول برحسب فشار.

خواص کشسانی یک جامد از اهمیت خاصی برخوردار است و با پتانسیل بین‌اتمی، خواص مکانیکی مواد و طیف فوتونی در ارتباط هستند. برای بلور مکعبی سه ثابت کشسانی مستقل وجود دارد که عبارت‌اند از C_{11} ، C_{12} و C_{44} که این ثابت‌ها برای تعیین پایداری مواد لازم می‌باشند. بر طبق پایداری ساختار برون، ثابت‌های کشسانی از شرایط زیر باید پیروی کنند [۲۵].

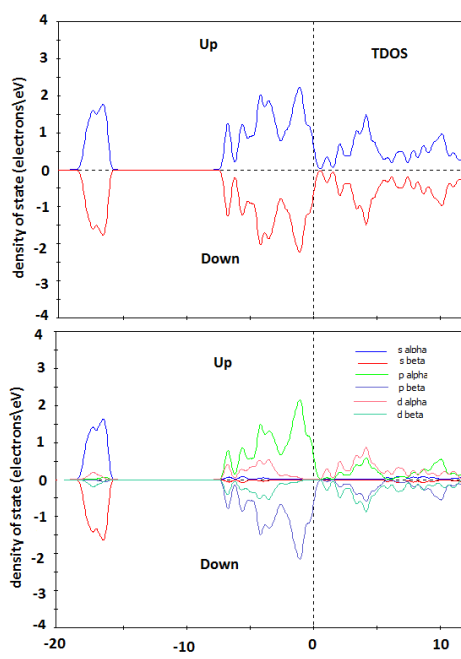
$$\begin{aligned} C_{11} + 2C_{12} &> 0 & 1 \\ C_{11} - C_{12} &> 0 & 2 \\ C_{11} &> 0 & 3 \\ C_{44} &> 0 & 4 \end{aligned}$$

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ماده می‌توان به خواص آن ماده پی برد. شکل ۲ ساختار نواری الکترونی محاسبه شده برای ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید در مسیر X تا R در اولین ناحیه بریلوئن نشان می‌دهد. این ساختار الکترونی دارای گاف نواری غیرمستقیم 0.094eV در نقطه Γ است.

همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، تفاوتی میان چگالی حالت‌های کلی و جزئی تنگستن تری اکسید مکعبی برای اسپین‌های بالا و پایین متقارن است و این ماده در حالت مکعبی غیر مغناطیسی می‌باشد.



شکل ۲. ساختار نواری تنگستن تری اکسید مکعبی شکل.



اساس ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی با روابط زیر نشان داده می‌شوند [۲۶].

$$B_V = B_R = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \right) \quad ۹$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad ۱۰$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad ۱۱$$

روابط بالا نشان می‌دهند که مدول حجمی به ثابت‌های کشسانی C_{11} و C_{12} وابسته می‌باشند. این مدول اطلاعاتی درباره کشش پیوند مواد و اندازه‌ای از مقاومت آن‌ها در مقابل تغییر شکل می‌دهد. کمیت‌هایی که به مدول‌های حجمی و برشی وابسته هستند، مدول یانگ (E) و ضریب پواسون (ν) می‌باشند [۲۶].

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad ۱۲$$

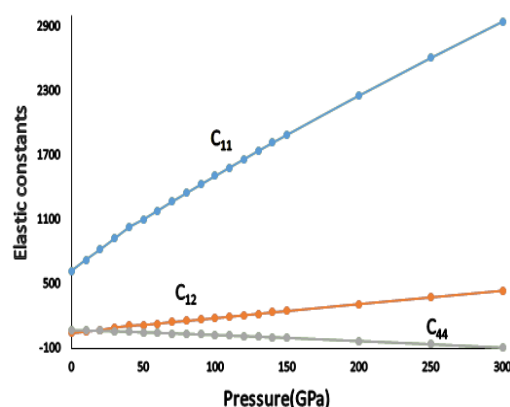
$$\nu = \frac{(3B-E)}{6B} \quad ۱۳$$

جدول ۲ نشان می‌دهد که در فشارهای نزدیک و بالاتر از ۱۵۰ گیگا پاسکال مقدار C_{44} منفی می‌شود، همچنین مقدار G_R نیز در این فشارها منفی شده است. می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب با افزایش فشار از لحاظ مکانیکی ناپایدارتر می‌شود.

وابستگی خطی بین فشار-ثابت‌های کشسانی و فشار-مدول حجمی ترکیبات BP, AIP, GaP و InP با ساختار مکعبی، نشان‌دهنده این است که انتقال فازی در محدوده فشار ۰ تا ۲۰ گیگا پاسکال وجود ندارد [۲۷]. همچنین در مراجع [۲۸ و ۲۹] نشان داده شده است که با افزایش فشار، انتقال فازی برای نیم‌رساناهای گروه III-V (با ساختار مکعبی) وجود ندارد. این کار نیز نشان می‌دهد که با افزایش فشار ثابت‌های کشسانی و مدول حجمی به‌طور منظم تغییر می‌کنند و هیچ تغییر ناگهانی در این روند و با این محدوده فشار مشاهده نشده است، بنابراین ظاهراً انتقال فازی وجود ندارد.

مدول برشی مقاومت در مقابل تغییر شکل پلاستیکی است، فشار بیشتر از ۱۵۰ باعث کاهش مقاومت در

بنابراین، به‌منظور تأیید رابطه پایداری ساختار با فشار، ثابت‌های کشسانی WO_3 مکعبی شکل مورد محاسبه و بررسی قرار گرفتند. نتایج مربوط به این ثابت‌ها در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگا پاسکال و دمای صفر کلوین در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، با افزایش فشار مقادیر C_{11} و C_{12} افزایش و مقدار C_{44} کاهش می‌یابد.



شکل ۵. وابستگی فشار به ثابت‌های کشسانی.

با استفاده از ثابت‌های کشسانی می‌توان پارامترهایی را که توصیف‌کننده خواص یک جامد هست، به‌دست آورد. یکی از این پارامترها، ثابت برشی^۱ هست که با نماد C_s نمایش داده می‌شود و برای یک بلور مکعبی برحسب ثابت‌های کشسانی C_{11} و C_{12} با فرمول زیر نمایش داده می‌شود [۲۵].

$$C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad ۵$$

دو پارامتر دیگر مدول حجمی (B) و مدول برشی (G) می‌باشند، که با روابط ۶ و ۷ نمایش داده می‌شوند [۲۶].

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad ۶$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad ۷$$

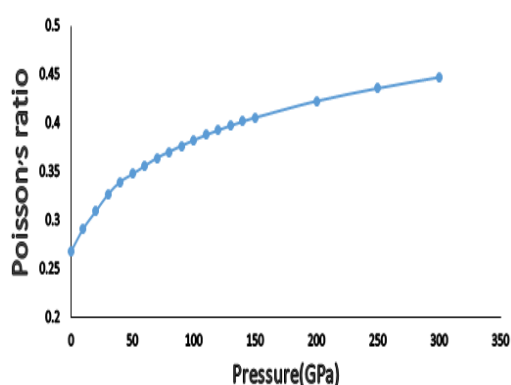
$$C_{12} < B < C_{11} \quad ۸$$

در این روابط زیرنویس‌های (Voigt) V و (Reuss) R اشاره به تقریب Voigt-Reuss-Hill (VRH) دارد، که مدول‌های حجمی و برشی مربوط با این تقریب بر

^۱Shear

۱۵۰,۰۰	-۳,۸۴	۸۲۱,۷۶	-۶,۴۱
۲۰۰,۰۰	۳۲,۸۳	۹۷۱,۸۸	-۵۵,۹۷
۲۵۰,۰۰	-۶۲,۸۷	۱۱۱۶,۱۳	-۱۰۸,۸۷
۳۰۰,۰۰	-۹۴,۷۱	۱۲۵۵,۰۸	-۱۶۶,۲۱

شکل ۷ ضریب پواسون در فشارهای مختلف نشان می‌دهند. اگر مقدار ضریب پواسون در جامدات از ۰/۱ تا ۰/۲۵ باشد پیوند آن کووالانسی (جامد کووالانسی) و اگر بین ۰/۲۵ تا ۰/۵ باشد پیوند آن یونی (جامد یونی) است. در این ترکیب مقدار این ضریب با افزایش فشار بیشتر شده و از ۰/۲۶۸ تا ۰/۴۴۵ هست که نشان می‌دهد نیروهای بین‌مولکولی این جامد یونی از نیروهای اصلی است.

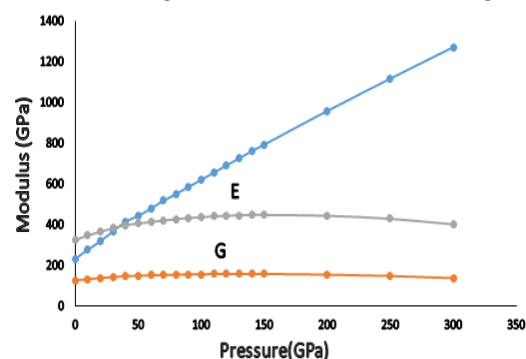


شکل ۷. وابستگی ضریب پواسون به فشار.

شکل‌پذیری (Ductility) یک خاصیت ذاتی و کیفی ماده است و نقش کلیدی را در ساخت مواد به عهده دارد. معمولاً موادی که ترد و شکننده هستند شکل‌پذیر نیستند، اگر نسبت B/G حدود ۱/۷۵ یا بیشتر از آن باشد در نتیجه آن ماده شکل‌پذیر است [۳۰]. همچنین اگر مقدار $C_p = C_{11} - C_{12}$ منفی باشد آن ماده ترد و شکننده خواهد بود. همان‌طور که نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد نسبت B به G از ۱/۷۵ بیشتر و مقدار C_p نیز مثبت هست، پس با افزایش فشار شکل‌پذیری افزایش می‌یابد.

ضریب ناهمسانگردی کشسانی، پارامتر مهمی در علوم مواد است و نشان‌دهنده تفاوت خواص در جهات مختلف بلور هست. این ضریب با روش‌های متفاوتی

مقابل تغییر شکل می‌شود. با افزایش فشار مدول حجمی به صورت خطی افزایش، اما مدول‌های یانگ و برشی تا فشار ۱۵۰ گیگا پاسکال افزایش و سپس کاهش یافته است (شکل ۶). مدول حجمی نشان‌دهنده اطلاعاتی درباره استحکام کششی مواد و بیانگر سختی و مقاومت مواد در برابر فشار و شکنندگی هست. بنابراین در فشارهای بالا سختی این ترکیب بیشتر از فشارهای پایین است یعنی با افزایش فشار سختی بیشتر شده است. مدول یانگ نسبت بین تنش و کرنش را نشان می‌دهد و میزانی از مقاومت ماده جامد را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که بیشترین مقدار مدول برشی و یانگ در فشار نزدیک ۱۵۰ می‌باشند.



شکل ۶. مدول‌های حجمی، برشی و یانگ نسبت به فشار.

جدول ۲. ثابت کشسانی C44، ثابت برشی و مدول برشی Reuss در فشارهای مختلف.

P (گیگاپاسکال)	C ₄₄	C _s	G _R
۰,۰۰	۶۸,۹۹	۲۹۱,۰۴	۹۹,۲۹
۱۰,۰۰	۶۵,۶۹	۳۳۵,۳۴	۹۶,۸۳
۲۰,۰۰	۶۲,۰۷	۳۷۵,۶۰	۹۳,۱۸
۳۰,۰۰	۵۸,۰۹	۴۱۵,۵۵	۸۸,۵۶
۴۰,۰۰	۵۳,۷۲	۴۵۸,۶۴	۸۳,۰۵
۵۰,۰۰	۴۸,۶۳	۴۹۲,۱۸	۷۶,۰۴
۶۰,۰۰	۴۳,۸۴	۵۲۷,۰۶	۶۹,۲۳
۷۰,۰۰	۳۸,۹۰	۵۶۰,۹۹	۶۱,۹۷
۸۰,۰۰	۳۳,۸۴	۵۹۵,۹۰	۵۴,۳۵
۹۰,۰۰	۲۸,۷۴	۶۲۹,۶۳	۴۶,۴۹
۱۰۰,۰۰	۲۳,۴۵	۶۶۲,۹۱	۳۸,۱۸
۱۱۰,۰۰	۱۸,۰۷	۶۹۵,۶۵	۲۹,۶۱
۱۲۰,۰۰	۱۲,۸۴	۷۲۷,۹۹	۲۱,۱۵
۱۳۰,۰۰	۷,۳۹	۷۵۹,۷۶	۱۲,۲۵
۱۴۰,۰۰	۱,۹۱	۷۹۱,۱۲	۳,۱۸

پارامتر مهم دیگر، پارامتر کلینمن یک پارامتر مهم دیگری است که برای سیستم‌های مکعبی توسط رابطه ۱۵ نشان داده می‌شود. این پارامتر نسبت پیوند خمشی را به پیوند کششی توصیف می‌کند و اگر مقدار آن برابر با صفر باشد توصیف‌کننده کمترین پیوند خمشی و اگر برابر با ۱ باشد نشان‌دهنده کمترین پیوند کششی مواد است. همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، با افزایش فشار این پارامتر افزایش یافته و مقدار این پارامتر بین ۰٫۲۱۲ و ۰٫۲۹۹، بنابراین به نظر می‌رسد که پیوندها خمشی می‌باشند [۳۲].

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad 15$$

پارامتر اساسی مهم دیگری که به خواص فیزیکی مانند دمای ذوب و گرمای ویژه وابسته است دمای دبای است. برای تشخیص نواحی بین دماهای بالا و پایین، یک جامد از این دما استفاده می‌شود. اگر دمای جسم از دمای دبای بیشتر باشد، همه مدها انرژی $k_B T$ دارند و اگر دمای جسم از دمای دبای کمتر باشد مدهای دارای بسامد بالا بدون تحرک هستند، یعنی ارتعاشات برانگیخته از ارتعاشات صوتی تولید می‌شوند. بنابراین در دماهای پایین، دمای دبای از ارتعاشات صوتی محاسبه می‌شود [۳۳].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad 16$$

که θ_D دمای دبای، h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتزمن، V_a حجم اتمی، n تعداد اتم‌ها در مولکول و v_m سرعت متوسط صوت می‌باشند. حجم اتمی و سرعت متوسط صوت با روابط زیر بیان می‌شوند [۳۴].

$$V_a = \frac{M}{N_a \rho} \quad 17$$

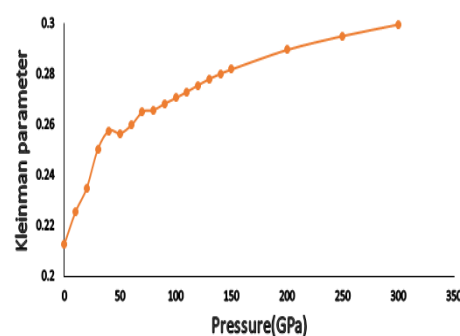
$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad 18$$

که M جرم مولکولی، N_a عدد آووگادرو، ρ چگالی، v_t سرعت صوت عرضی و v_l سرعت صوت طولی می‌باشند [۳۵].

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad 19$$

محاسبه می‌شود یکی از این روش‌ها در رابطه ۱۴ نمایش داده شده است [۳۱]. جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فشار ضریب ناهمسانگردی کاهش یافته، به طوری که در فشار ۱۵۰ به بالا این ضریب مقادیر منفی پیدا کرده است. بنابراین وجود ناهمسانگردی کشسانی در فشارهای پایین بیشتر مشاهده می‌شود.

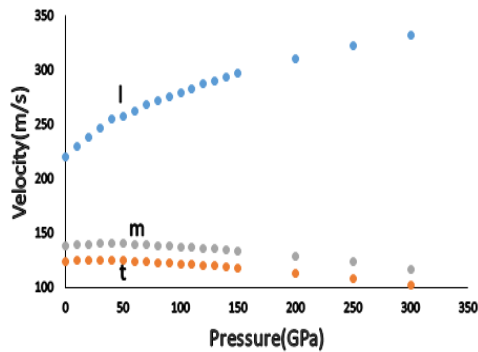
$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad 14$$



شکل ۸. وابستگی پارامتر کلینمن به فشار.

جدول ۳. مقادیر B/G ، C_p و A در فشارهای مختلف.

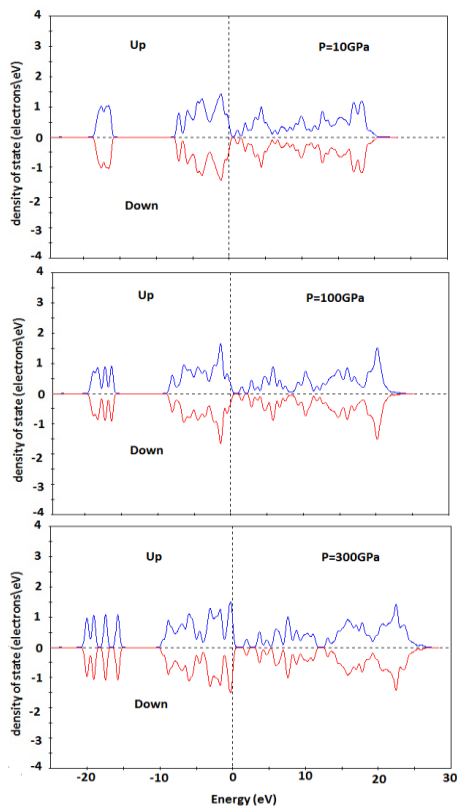
P (گیگاپاسکال)	B/G	C_p	A
۰٫۰۰	۱٫۸۲	۵۸۲٫۰۷	۰٫۲۴
۱۰٫۰۰	۲٫۰۷	۶۷۰٫۶۸	۰٫۲۰
۲۰٫۰۰	۲٫۲۹	۷۵۱٫۲۱	۰٫۱۷
۳۰٫۰۰	۲٫۵۵	۸۳۱٫۰۹	۰٫۱۴
۴۰٫۰۰	۲٫۷۹	۹۱۷٫۲۷	۰٫۱۲
۵۰٫۰۰	۲٫۹۵	۹۸۴٫۳۷	۰٫۱۰
۶۰٫۰۰	۳٫۱۴	۱۰۵۴٫۱۱	۰٫۰۸
۷۰٫۰۰	۳٫۳۵	۱۱۲۱٫۹۸	۰٫۰۷
۸۰٫۰۰	۳٫۵۳	۱۱۹۱٫۷۹	۰٫۰۶
۹۰٫۰۰	۳٫۷۲	۱۲۵۹٫۲۷	۰٫۰۵
۱۰۰٫۰۰	۳٫۹۲	۱۳۳۵٫۸۲	۰٫۰۴
۱۱۰٫۰۰	۴٫۱۳	۱۳۹۱٫۲۹	۰٫۰۳
۱۲۰٫۰۰	۴٫۳۳	۱۴۵۵٫۹۸	۰٫۰۲
۱۳۰٫۰۰	۴٫۵۴	۱۵۱۹٫۵۲	۰٫۰۱
۱۴۰٫۰۰	۴٫۷۵	۱۵۸۲٫۲۳	۰٫۰۰
۱۵۰٫۰۰	۴٫۹۷	۱۶۴۳٫۵۲	۰٫۰۰
۲۰۰٫۰۰	۶٫۱۳	۱۹۴۳٫۷۵	-۰٫۰۳
۲۵۰٫۰۰	۷٫۴۶	۲۲۳۲٫۲۵	-۰٫۰۶
۳۰۰٫۰۰	۹٫۱۳	۲۵۱۰٫۱۷	-۰٫۰۸



شکل ۱۱. وابستگی سرعت‌های طولی، عرضی و متوسط به فشار.

تأثیر فشار بر اسپین

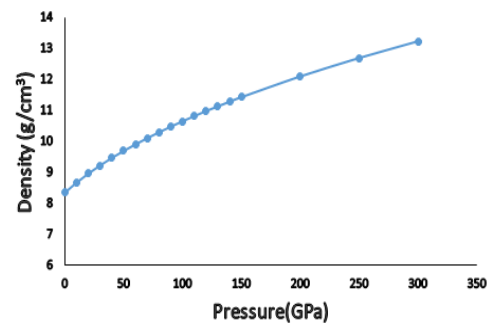
چگالی حالت‌های کلی ساختارهای بهینه‌شده در فشارهای مختلف محاسبه شده‌اند و نتایج نشان می‌دهد که در تمام فشارها چگالی حالت‌های کلی تنگستن تری اکسید مکعبی برای اسپین‌های بالا و پایین تغییر نمی‌کند، با افزایش فشار تعداد قله‌های مربوط به سهم اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد. شکل ۱۲، این چگالی حالت‌ها را در چند فشار نشان می‌دهد.



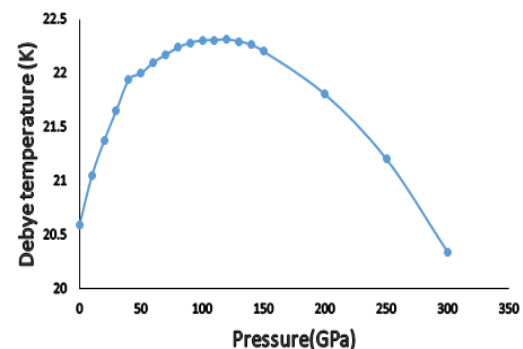
شکل ۱۲. چگالی حالت‌های کلی در فشارهای ۱۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ گیگاپاسکال.

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad 20$$

با افزایش فشار، چگالی افزایش یافته (شکل ۹) زیرا حجم سلول کاهش یافته است. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش فشار تا ۱۵۰ گیگاپاسکال دمای دمای افزایش و سپس با افزایش فشار کاهش یافته است. نتایج تجربی برای مقایسه در دسترس نیست، بنابراین نتایج این کار شاید نقطه عطفی در پیشرفت کار تجربی باشد.

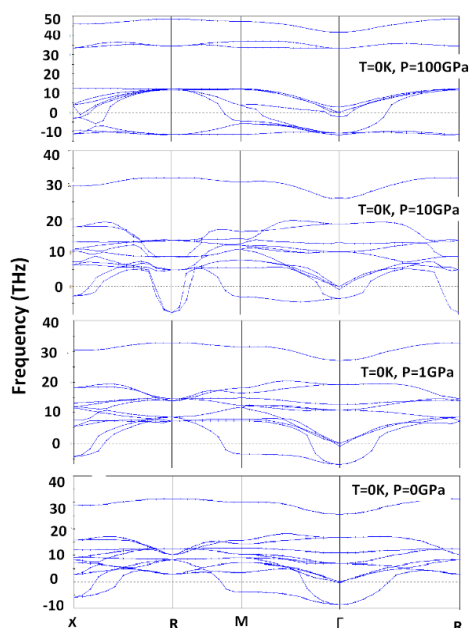


شکل ۹. نمودار چگالی نسبت به فشار.



شکل ۱۰. تغییرات دمای دمای در فشارهای مختلف.

در شکل ۱۱ مقادیر سرعت‌های متوسط، طولی و عرضی در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگاپاسکال برای مقایسه آورده شده است. در این شکل l، t و m به ترتیب نشان دهنده سرعت‌های صوتی طولی، عرضی و متوسط می‌باشند. سرعت متوسط طولی با افزایش فشار، افزایش یافته است و تغییرات آن نسبت به دو سرعت دیگر بیشتر می‌باشند. سرعت‌های متوسط و عرضی تا فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال افزایش و سپس کاهش یافته‌اند.



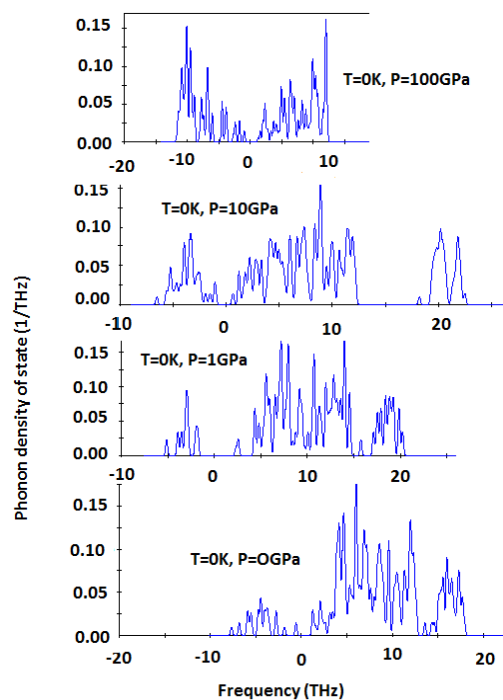
شکل ۱۴. پاشندگی فونونی در فشارهای ۰، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال.

بحث و نتیجه گیری

ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید با استفاده از روش شبه پتانسیل فوق نرم با تقریب GGA-PW91 انجام شده است. بر اساس محاسبات ثابت شبکه، گاف انرژی، ساختار نواری و حجم سلول در دمای صفر کلوین و فشار صفر گیگاپاسکال محاسبه شده است. محاسبات نشان می‌دهد که، نتایج ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی نزدیک و نتیجه گاف انرژی هم به نتایج نظری نزدیک می‌باشد. همچنین در این کار تأثیر فشار بر ثابت‌های کشسانی، مدول‌های حجمی، برشی و یانگ، پارامتر کلینمن، نسبت پواسون، ضریب ناهمسانگردی و دمای دمای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ثابت کشسانی C_{44} و یکی از پارامترهای مدول برشی از فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال به بالا منفی شدند. با بررسی برخی پارامترها نیز تغییرات قابل مشاهده‌ای از این فشار به بعد انجام گرفته است. علاوه بر این با افزایش فشار و کاهش حجم، بسامدهای فونون و چگالی حالت‌های فونونی با بسامدهای منفی

خواص فونونی

شکل ۱۳ چگالی حالت‌های فونون، ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید را نشان می‌دهد. محاسبات در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگاپاسکال انجام شده، اما در اینجا فقط چند مورد برای مقایسه آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار چگالی حالت‌های فونونی مربوط به بسامدهای منفی افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش فشار ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید از لحاظ مکانیکی ناپایدارتر می‌شود. شکل ۱۴ (نمودار پاشندگی فونونی) نشان می‌دهد که، ترکیب مورد نظر دارای ۱۳ قله ارتعاشی است. از ۱۳ قله ارتعاشی دوشاخه ارتعاشی در نقطه Γ ، بسامد منفی دارد. همان‌طور که با افزایش فشار، چگالی حالت‌های فونونی مربوط به بسامدهای منفی افزایش می‌یابد، دوشاخه ارتعاشی نیز (که دارای بسامد منفی هستند) در راستای $\Gamma \rightarrow R$ و $X \rightarrow \Gamma$ نسبت به فشارهای پایین بیشتر قابل مشاهده هستند.



شکل ۱۳. چگالی حالت‌های فونونی در فشارهای ۰، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال.

Synthesis and photocatalytic activity of WO₃ nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water, *Nanotechnology* 19 (2008) 195709–195715.

[7] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *Journal of Material Chemistry* 17 (2007) 127–56

[8] C.J. Howard, V. Luca, K.S. Knight, High-temperature phase transitions in tungsten trioxide—the last word? *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 377–387.

[9] T. Vogt, M.P. Woodward, B.A. Hunter, The high-temperature phases of WO₃, *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999) 209–214.

[10] M.P. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt, Structure refinement of triclinic tungsten trioxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56 (1995) 1305–1315

[11] K.R. Locherer, I.P. Swainson, E.K.H. Salje, Transition to a new tetragonal phase of WO₃: crystal structure and distortion parameters, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 4143–4156

[12] R. Chatten, A.V. Chadwick, A. Rougier, P.J.D. Lindan, The oxygen vacancy/oxygen vacancy in crystal phases of WO₃, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3146–3156.

[13] G.A. de Wijs, R.A. de Groot, Structure and electronic properties of amorphous WO₃, *Physical Review B* 60 (1999) 16463–16474.

[14] F. Corà, M.G. Stachiotti, and C.R.A. Catlow, C.O. Rodriguez, Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO₃, ReO₃, and NaWO₃, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 3945–3952.

[15] M.N. Huda, Y. Yan, S.-H. Wei, M.M. Al-Jassim, Exchange-induced negative-U

افزایش می‌یابد. این مطالب نشان می‌دهد که از فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال به بالا این ساختار از نظر مکانیکی ناپایدار می‌شود.

سپاس‌گزاری

این کار در پژوهشکده فوتونیک، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ماهان، کرمان، در رابطه با طرح ۵۸۲۶ انجام شده است.

مراجع

[1] B. Cole, B. Marsen, E. Miller, Y. Yan, B. To, K. Jones, M.M. Al-Jassim, Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 5213–5220.

[2] E. Miller, B. Marsen, D. Paluselli, R. Rocheleau, Optimization of Hybrid Photoelectrodes for Solar Water Splitting, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A247–A249.

[3] E. Gyorgy, G. Socol, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Structural and optical characterization of WO₃ thin films for gas sensor applications, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 093527–4.

[4] E.L. Miller, B. Marsden, B. Cole, M. Lunn, Low-Temperature Reactively-Sputtered Tungsten Oxide Films for Solar-Powered Water Splitting Applications, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) G248–G250.

[5] E.L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R.E. Rocheleau, Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 88 (2005) 131–144.

[6] A.A. Ashkarran, A. Iradjizad, M. M. Ahadianand, S.A. Mahdavi Ardakani,

Hartree–Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 12174–12182.

[25] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H Reshak, Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure, *Computational Materials Science* 2 (2006) 263-270.

[26] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society London A* 65 (1952) 349-354.

[27] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali. H. Reshak, Y. Al-Douri, FP-APW + lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects, *Computational Materials Science* 45 (2009) 474–479.

[28] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, Theoretical Study of the Elastic Properties of III–P Compounds, *physica status solidi (b)* 223 (2001) 411-415.

[29] A. Polian, M. Grimsditch, High-pressure elastic properties of gallium phosphide, *Physical Review B* 60 (1999) 1468-1470.

[30] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philosophical Magazine Series 7* 45 (1954) 823-843.

[31] D. Connetable, O. Thomas, First-principles study of the structural, electronic, vibrational, and elastic properties of orthorhombic NiSi, *Physical Review B* 79 (2009) 094101-094105.

[32] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Dover, New York (1989).

[33] Y.J. Hao, X.R. Chen, H.L. Cui, Y.L. Bai, First-principles calculations of elastic constants of c-BN, *Physica B* 382 (2006) 118-122.

charge order in N-doped WO₃: A spin-Peierls-like system, *Physical Review B* 80 (2009) 115118.

[16] F. Cora, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, C. Richard, A. Catlow, An ab-initio Hartree-Fock study of the cubic and tetragonal phases of Bulk Tungsten Trioxide, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 12174 –12182.

[17] B. Ingham, S.C. Hendy, S.V. Chong, J.L. Tallon, Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems, *Physical Review B* 72(2005) 075109.

[18] A. Hjelm, C.G. Granqvist, J.M. Wills, Electronic structure and optical properties of WO₃, LiWO₃, NaWO₃, and HWO₃, *Physical Review B* 54 (1996) 2436-2445.

[19] D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.N. Rodin, V.E. Borisenko, Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010) 093713-093717.

[20] F. Wang, C.D. Valentin, G. Pacchioni, Electronic and Structural Properties of WO₃: A Systematic Hybrid DFT Study, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 8345–8353.

[21] <http://accelrys.com/resource-center/downloads/updates/material-studio/mstudio5.5> .

[22] W.A. Crichton, P. Bouvier, A. Grzechnik, The first bulk synthesis of ReO₃-type tungsten trioxide, WO₃, from nanometric precursors, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 289–296.

[23] G. A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, G. Kresse, Anomalous behavior of the semiconducting gap in WO₃ from first-principles calculations, *Physical Review B* 59 (1999) 2684-2693.

[24] F. Cora, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, C.R. Catlow, An ab Initio

[34] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24. (1963) 909-917.

[35] K.B. Panda, K.S. Ravi, Determination of Elastic Properties of Titanium Diboride (TiB_2) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory, *Computational Materials Science* 35 (2006) 134-150.