

## 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  $[100]$  و  $[001]$  برای بلور  $BaWO_4$  به دست آمده‌اند. اختلاف زیاد بارهای مؤثر بورن به دست 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 به دست آمده تطابق خوبی را با مقادیر تجربی گزارش شده نشان می‌دهند. نتایج به دست آمده، بسامد یک مد فعال رامان از گونه تقارنی  $B_g$  که به طور تجربی مشاهده نشده است را پیش‌بینی می‌کنند.

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

### مقدمه

است [۶]. در این مقاله ابتدا با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی ساختار اتمی  $BaWO_4$  پرداختیم. نتایج به دست 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 تبادل-همبستگی از داده‌های گاز الکترونی همگن سپرلی-آدلر [۹] استفاده شده است. پتانسیل‌های تمام الکترونی با شبه‌پتانسیل جایگزین شده‌اند. در انجام محاسبات از

باریم تنگستات  $BaWO_4$  به دلیل بهره بالا در رژیم‌های نانو و پیکو ثانیه به عنوان 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  $2500$  نانومتر و گاف انرژی آن  $4.8 eV$  است که بیانگر خوش آتیه بودن این بلور برای کاربرد به عنوان 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 به کارگیری به عنوان ماده فعال لیزر حالت جامد مفید واقع شود.

بلور  $BaWO_4$  در شرایط طبیعی دارای ساختار شیلایت چهارگوشه<sup>۱</sup> با گروه فضایی  $I_4/a$ ، گروه نقطه‌ای  $C_{4h}$  بوده و هر یاخته یکه آن شامل چهار واحد مولکولی

\* نویسنده مسئول: vali@du.ac.ir

<sup>1</sup> Tetragonal Scheelite

$$z_{k,\alpha\beta}^* = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\beta \partial \tau_{k\alpha}} \quad ۱$$

بر اساس فرمول‌بندی ارائه شده در مراجع [۱۴، 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، به دست آورد.

مربع بسامدهای فونونی در مرکز ناحیه بریلوئن را می‌توان به‌عنوان ویژه‌مقادیر ماتریس دینامیکی به دست آورد. بر اساس دینامیک شبکه‌ای در تقریب هارمونیک، ماتریس دینامیکی به صورت زیر است [۱۶]:

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{l'} \Phi_{ij}^{\alpha\beta}(l', l) e^{-iq(R_{li}^0 - R_{lj}^0)} \quad ۲$$

که در آن  $l, l'$  و  $i, j$  به ترتیب بیانگر یاخته‌های یکه و اتم‌های داخل آنها هستند.  $\alpha$  و  $\beta$  عبارت از جهت‌های کارترین هستند.  $R^0$  موضع تعادلی اتم به جرم  $M$  را نشان می‌دهد.  $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$  عنصر ماتریس ثابت‌های نیروی اتمی و  $q$  بردار موج فونون است. در حد  $q \rightarrow 0$  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 معادله ۲ با  $l$  نشان داده شده) است، ماتریس دینامیکی  $D_{ij}^{\alpha\beta}$  به صورت زیر به دست می‌آید [۱۵]:

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\Phi_{ij}^{\alpha\beta}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad ۳$$

برحسب مجموع یک بخش تحلیلی و یک بخش غیر تحلیلی بیان می‌شود. بخش تحلیلی را می‌توان با محاسبه همه نیروهای هلمن-فاینمن  $F_i^\alpha$

شبه‌پتانسیل هارتویگسن-گوئدکر-هاتر<sup>۱</sup> (HGH) استفاده کرده‌ایم که ایجاد آن بر پایه محاسبات تمام الکترونی کاملاً نسبی 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 نظر گرفته شده‌اند. توابع موج برحسب امواج تخت تا یک انرژی قطع ۷۰ Ha بسط داده شده‌اند. برای نمونه برداری ناحیه بریلوئن مش‌بندی 3×3×3 مانخورست-پک [۱۱] به کار رفته است. کافی بودن بزرگی انرژی قطع و تعداد نقاط K به کار گرفته 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] به دست آمده است. واهلش ساختاری آن قدر 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، ۱۴] مرور شده است. چون بلور BaWO<sub>4</sub> 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  $q \rightarrow 0$  مشارکت دارند.

تانسور بار مؤثر بورن  $z_{k,\alpha\beta}^*$  مربوط به اتم  $k$  برحسب قطبش القایی در امتداد  $\beta$  توسط جابه‌جایی دسته‌جمعی اتم‌های زیر شبکه شامل اتم  $k$  در جهت  $\alpha$  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  $\varepsilon_\beta$  به صورت زیر بیان کرد:

<sup>۱</sup> Hartwigsen-Goedecker-Hutter

جدول ۱. مقایسه مقادیر محاسبه شده و تجربی ثابت‌های شبکه (برحسب Å) و مختصات اتمی در یاخته یکه  $BaWO_4$ .

مقادیر تجربی		مقادیر محاسبه شده	
[۶]			
ثابت های شبکه			
	۵,۶۱		۵,۵۲
a=b			
	۱۲,۵۲		۱۲,۷۲
c			
مختصات اتمی			
تنگستن	۰	۰	۰
باریم	۰	۰	۰
اکسیژن	۰,۲۳۳	۰,۱۲۷	۰,۰۷۸

جدول ۲ بارهای مؤثر بورن اتم‌ها در بلور  $BaWO_4$  را نشان می‌دهد. از جدول ۲ 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<sup>۱</sup> 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 به صورت 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 ۳۶ می‌باشد.

ایجاد شده توسط جابه‌جایی هر اتم در هر جهت ممکن  $u_j^\beta$  به صورت زیر به دست آورد:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{q} \rightarrow 0) = -\frac{\partial F_i^\alpha}{\partial u_j^\beta} \quad \epsilon$$

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

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi}{V} \frac{(\sum_k q_k z_{\alpha,ki}^*) (\sum_{k'} q_{k'} z_{\beta,k'j}^*)}{\sum_{kk'} q_k \epsilon_{kk'}^\infty q_{k'}}$$

برای شناسایی مدهای فعال رامن 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 به دست آمده به همراه نتایج تجربی به دست آمده از طریق پراش پرتو  $X$  برای بلور  $BaWO_4$  در جدول ۱ داده شده‌اند. 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، هم‌آرایی دارند. همان‌طور که از جدول ۱ دیده می‌شود بین مقادیر محاسبه شده و مقادیر تجربی ثابت‌های شبکه‌ای و همچنین مختصات اتمی در یاخته یکه، مطابقت خوبی وجود دارد.

<sup>۱</sup> Nominal ionic charge

$$16f: 3A_g + 3B_g + 3E_g + 3A_u + 3B_u + 3E_u$$

$$4a: 0A_g + B_g + E_g + A_u + 0B_u + E_u$$

$$4b: 0A_g + B_g + E_g + A_u + 0B_u + E_u$$

برای به دست آوردن تعداد دفعاتی که هر مد طبیعی در نمایش کاهش ناپذیر متناظر با یک جایگاه وایکوف ظاهر می شود، ابتدا برای هر گونه تقارنی، حاصل ضرب مشخصه جایگاه وایکوف در مشخصه متناظر با آن گونه تقارنی از جدول مشخصه را به دست آورده و آن گاه مجموع حاصل ضرب های همه گونه های تقارنی محاسبه و به تعداد گونه های تقارنی تقسیم می شود. برای مثال ضریب  $A_g$  برای جایگاه  $4a$  به صورت زیر به دست می آید:

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

$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$i$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$S_4$	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	$(x, y)$		

طبق جدول مشخصه گروه نقطه ای  $C_{4h}$  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 می رود که ۱۳ مد فعال رامان

جدول ۲. تانسور بار مؤثر بورن اتمها در BaWO<sub>4</sub>.

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	۴,۲۵۳
O	-۲,۰۸۹	-۰,۷۳۱	-۰,۸۹۶
	-۰,۷۳۹	-۱,۴۴۲	-۰,۳۷۷
	-۰,۸۶۲	-۰,۴۴۱	-۱,۸۰۹

جدول های ۳ و ۴، به ترتیب جدول مشخصه گروه نقطه ای  $C_{4h}$  [۱۸] و نمایش های کاهش پذیر گروه نقطه ای  $C_{4h}$  [۱۹] در مرکز ناحیه بریلوئن را نشان می دهند. با استفاده از این دو جدول و تحلیل نظریه گروه، نمایش کاهش ناپذیر مدهای طبیعی را می توان به صورت زیر به دست آورد.

جدول ۳. جدول مشخصه گروه نقطه ای  $C_{4h}$  [۱۸].

در نتیجه مدهای مرکز ناحیه بریلوئن به گونه های تقارنی متفاوت به صورت زیر طبقه بندی می شود [۲۰].

$$\Gamma = \left( 3A_g + 3B_u \right) + \left( 5B_g + 5A_u \right) + \left( 5E_g + 5E_u \right) \quad 6$$

زیر نویس های  $g$  و  $u$  به ترتیب بیانگر پارته زوج و فرد تحت وارونگی در بلورهای مرکز متقارن هستند.

(R)، انتقال محض (T) و مدهای  $V_1$ ،  $V_2$ ،  $V_3$  و  $V_4$  به ترتیب 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 به دلیل میدان بلوری و حضور دو واحد مولکولی در یاخته یک تبهگنی‌ها شکافته می‌شوند. برای مثال مد  $V_3$  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 جدول ۵ ارائه شده‌اند. در مرجع [۲۳] دینامیک شبکه‌ای  $BaWO_4$  تحت فشار بررسی شده است که نتایج مربوط به بسامدهای فونونی فشار صفر آن در جدول ۵ 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 [۲۴] گزارش شده است. در این آزمایش فقط ۶ 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 آمده‌اند. در جدول ۵ 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  $202 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده که

شامل  $3A_g$ ،  $5B_g$  و  $5E_g$  و ۸ مد فعال مادون قرمز شامل  $4A_u$  و  $4E_u$  وجود داشته باشد. شکل ۱ 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. شکل ۱ به‌وضوح حضور ۴ مد  $A_u$  و ۴ مد  $E_u$  را نشان می‌دهد. به دلیل 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 نظر گرفت. جدول ۴. نمایش‌های کاهش‌پذیر گروه نقطه‌ای  $C_{4h}$  در مرکز ناحیه بریلوئن [۱۹].

گونه‌های تقارنی	مشخصه جایگاه وایکوف		
	16f	4b	4a
E	۲۴	۶	۶
$C_4$	۰	۰	۰
$C_2$	۰	-۲	-۲
$C_4^3$	۰	۰	۰
i	۰	۰	۰
$S_4^3$	۰	-۲	-۲
$\sigma_h$	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

همچنین یکی از مدهای فعال رامان در اندازه گیری تجربی مشاهده نشده است. این مد از گونه تقارنی B<sub>g</sub> با بسامد ۵۳۱ cm<sup>-1</sup> است. بنابراین محاسبات انجام شده همه مدهای فونونی مشخصه ساختار چهارگوشه BaWO<sub>4</sub> را در اختیار قرار می دهد.

### نتیجه گیری

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<sub>4</sub> در فاز شیلایت به دست آمده است. از اختلاف بین بارهای مؤثر بورن و بارهای یونی اسمی آنها حضور پیوند آمیخته یونی-کوالانسی نتیجه می شود. بسامدهای فونونی محاسبه شده 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 frequency 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 BaWO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> nanorods, *Journal of Materials Science* 25 (2014) 1647-1651.
- [4] G. Jia, D. Dong, J. Liu, Q. Kang, C. Zhang, Well-defined BaWO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> 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

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

جدول ۵. مدهای مرکز ناحیه بریلوئن برای بلور BaWO<sub>4</sub> برحسب cm<sup>-1</sup>.

مد فونونی	محاسباتی	محاسباتی [۲۳]	تجربی
T(B <sub>g</sub> )	۵۳۱	۵۵	-
T(E <sub>g</sub> )	۷۸۸	۸۱	۷۶
T(E <sub>u</sub> )	۱۰۰۱	۱۰۱	-
T(E <sub>g</sub> )	۱۰۸۸	۱۱۰	۱۰۲
T(A <sub>u</sub> )	۱۲۱۳	۱۲۸	۱۶۰
T(B <sub>g</sub> )	۱۳۸۷	۱۴۵	۱۳۴
R(E <sub>u</sub> )	۱۴۳۷	۱۴۱	۱۴۱
R(A <sub>g</sub> )	۱۶۱۶	۱۴۹	۱۵۰
R(B <sub>u</sub> )	۲۰۱۳	۱۹۶	-
R(E <sub>g</sub> )	۲۰۸۲	۲۰۹	۱۹۱
v <sub>4</sub> (A <sub>u</sub> )	۲۵۵۹	۲۵۰	۲۸۱
v <sub>4</sub> (E <sub>u</sub> )	۲۹۶۹	۲۹۷	۳۱۰
v <sub>2</sub> (B <sub>g</sub> )	۳۲۷۹	۳۲۹	۳۳۳
v <sub>2</sub> (A <sub>g</sub> )	۳۳۰۲	۳۲۸	۳۳۲
v <sub>4</sub> (B <sub>g</sub> )	۳۴۰۲	۳۳۹	۳۴۳
v <sub>4</sub> (E <sub>g</sub> )	۳۴۵۸	۳۴۸	۳۵۴
v <sub>2</sub> (A <sub>u</sub> )	۳۷۴۳	۳۷۵	۳۷۹
v <sub>2</sub> (B <sub>u</sub> )	۳۸۸۸	۳۸۷	-
v <sub>3</sub> (E <sub>g</sub> )	۸۱۰۷	۷۹۷	۷۹۶
v <sub>3</sub> (A <sub>u</sub> )	۸۱۴۵	۸۰۱	۸۳۱
v <sub>3</sub> (E <sub>u</sub> )	۸۲۰۱	۸۰۷	۸۶۱
v <sub>3</sub> (B <sub>g</sub> )	۸۳۹۵	۸۲۳	۸۳۲
v <sub>1</sub> (A <sub>g</sub> )	۹۳۲۱	۹۲۸	۹۲۴
v <sub>1</sub> (B <sub>u</sub> )	۹۳۲۴	۹۳۴	-

در عوض یک مد فعال مادون قرمز از گونه تقارنی E<sub>u</sub> با بسامد ۱۰۰۱ cm<sup>-1</sup> از طریق محاسبه به دست آمده است که در اندازه گیری تجربی مشاهده نشده است.

- 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 spectra and thermal properties of SrWO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub>, *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 scheelite tungstates under high pressure I. BaWO<sub>4</sub>, *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<sub>4</sub>; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method, *Chemistry Central Journal* 7 (2013) 80-10.
- modes and transmissivity in BaWO<sub>4</sub> single crystal, *Crystal Research and Technology* 41 (2006) 1189-1193.
- [6] E. Gurmen, E. Daniels, J.S. King, crystal structure refinement of SrMoO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> and BaWO<sub>4</sub> 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  $\alpha$ -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