

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان پایان نامه:

بررسی خواص الکترونی و اپتیکی تلورید تنگستن ( $WTe_2$ )

نگارنده:

سمانه علیزاده زغالچالی

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر حسین میلانی مقدم

استاد مشاور:

مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۷

شماره: ۵۱۱۱۸  
تاریخ: ۹۸/۱/۱۸

باسمه تعالی



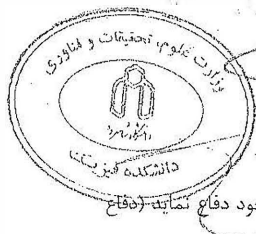
مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای سمانه علیزاده زغالچالی با شماره دانشجویی ۹۴۳۶۷۸۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان بررسی خواص الکترونی و اپتیکی تلورید تنگستن (WTe<sub>2</sub>) که در تاریخ ۹۷/۱۱/۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: ..... )  مردود   
نوع تحقیق: نظری  عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر حسین میلانی مقدم	دانشیار	
۳- استاد مشاور	مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	محمد باقر رحمانی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	طیبه مولاروی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	مهدی انصاری راد	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر حسامی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

پدر و مادر عزیز و مهربانم که در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاور و دلسوز و فداکار و

پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده اند.

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که، هستی مان، تشدید به طریق علم و دانش، رهنمونان شد و به هم نشینی  
رهبران علم و دانش، مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.  
با سپاس از پدر و مادر و، همسر عزیزم که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه می راهم بوده و  
وجودشان بهترین دلگرمی زندگی ام است.

و برادران عزیزم که، همواره بهترین پشتوانه های زندگی ام بوده، بی نهایت سپاسگزارم.  
از استادان فریخته و فرزانه خود جناب آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی، دکتر حسین میلانی مقدم و  
دکتر مرتضی ایزدی فرد که در کمال سعادت و با فروتنی از بیچ لگی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و همواره راهنما  
و راه کشای مکارنده در اتمام و اکمال پایان نامه بوده اند، کمال تشکر را دارم.  
از دوستان کران مایه ام که مرا صمیمانه و مشفقانه در این مسیر یاری دادند، سپاسگزارم.  
از خداوند منان برای تمامی این عزیزان حسن عاقبت، سلامت و سعادت خواستارم

## تعهد نامه

این جانب **سمانه علیزاده زغالچی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک-حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص الکترونی و اپتیکی تلورید تنگستن (wte2) تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر حسین میلانی مقدم متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافت های آن ها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن ( مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این پایان نامه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی فاز شش گوشه  $WTe_2$  در حالت حجمی محاسبه شده است. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل PAW در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است. در ابتدا بهینه سازی های انرژی قطع، نقاط شبکه وارون و بردارهای شبکه انجام گردید. سپس چگالی حالت های کلی و جزئی و ساختار نواری ترکیب محاسبه گردید. در بررسی خواص اپتیکی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی محاسبه شد. محاسبه ساختار نواری نشان داد که ترکیب دارای گاف نواری  $0.7 \text{ eV}$  می باشد. محاسبه چگالی حالت های جزئی نشان داد که لبه نوار رسانش را اربیتال های  $d$  اتم  $W$  تشکیل داده اند و لبه نوار ظرفیت از اربیتال های  $p$  اتم  $Te$  تشکیل شده اند. بررسی خواص اپتیکی نشان داد که پارامترهای اپتیکی وابسته به راستا بوده و ترکیب رفتار ناهمسانگردی دارد. با توجه به محاسبات مقدار ضریب شکست استاتیک در راستای  $x$  و  $z$  تقریباً حدود  $3/7$  بدست آمد. مقدار ضریب جذب محاسبه شده نشان داد که ترکیب دارای ضریب جذب بالایی جهت کاربرد های فتو ولتایی است.

**کلمات کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، تلورید تنگستن، ساختار نواری، خواص اپتیکی

## فهرست مطالب

- ۱- بررسی ساختار دی تلورید تنگستن ..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- ویژگی های ساختاری ترکیب دی تلورید تنگستن ..... ۳
- ۳-۱- بررسی فاز ساختاری ترکیب دی تلورید تنگستن تحت فشار ..... ۷
- ۴-۱- بررسی مطالعات انجام شده بر روی دی تلورید تنگستن ..... ۸
- ۵-۱- کاربردهای مختلف دی تلورید تنگستن ..... ۱۰
- ۲- نظریه تابعی چگالی ..... ۱۳
- ۱-۲- روش های محاسباتی ..... ۱۴
- ۲-۲- روش های دینامیک مولکولی ..... ۱۵
- ۳-۲- روش های ساختار الکترونی ..... ۱۵
- ۱-۳-۲- روش های نیمه تجربی ..... ۱۵
- ۲-۳-۲- روش های کوانتومی آغازین ..... ۱۶
- ۳-۳-۲- نظریه تابعی چگالی در سیستم های تناوبی ..... ۱۹
- ۴-۲- فرمول بندی نظریه تابعی چگالی در حالت بدون قطبش اسپینی ..... ۲۴
- ۱-۴-۲- صورت مسأله ..... ۲۴
- ۲-۴-۲- قضیه وردش ..... ۲۵



۲۵	..... چگالی الکترونی ۳-۴-۲
۲۷	..... قضایای هوهنبرگ- کوهن ۴-۴-۲
۲۹	..... معادلات کوهن- شم ۵-۴-۲
۳۲	..... روش حل معادلات کوهن-شم ۶-۴-۲
۳۳	..... سطح انرژی فرمی ۵-۲
۳۴	..... شبه پتانسیل ها ۶-۲
۳۷	..... تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) ۷-۲
۳۷	..... طرح کلی نظریه‌ی تابعی چگالی ۸-۲
۴۱	..... معرفی نرم افزار ۳-۳
۴۲	..... معرفی کد محاسباتی ۱-۳
۴۲	..... برنامه‌های اجرایی در کوانتوم اسپرسو ۲-۳
۴۴	..... پارامترهای ضروری در فایل‌های ورودی نرم افزار کوانتوم اسپرسو ۳-۳
۴۶	..... قابلیت‌های نرم افزار کوانتوم اسپرسو ۴-۳
۴۷	..... نتایج و بحث ۴-۴
۴۸	..... مقدمه ۱-۴
۴۸	..... بهینه‌سازی پارامترهای اولیه ۲-۴
۴۸	..... بهینه‌سازی انرژی قطع و نقاط K ۱-۲-۴

۵۱	۲-۲-۴- بهینه سازی ابعادی، بردار شبکه و طول پیوندها
۵۲	۳-۴- بررسی ساختار الکترونی $WTe_2$ با استفاده از تقریب GGA
۵۷	۴-۴- بررسی خواص اپتیکی $WTe_2$ با استفاده از تقریب GGA
۵۷	۱-۴-۴- قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک
۶۰	۲-۴-۴- ضریب شکست و ضریب خاموشی
۶۴	۵-۴- ضریب جذب
۶۵	۶-۴- نمودار تابع اتلاف و بازتابندگی
۶۸	۷-۴- رسانندگی اپتیکی
۷۱	۵- نتیجه گیری و کارهای آینده
۷۴	مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمای طرح واره ای از ساختارهای  $Td-WTe_2$  و  $2H-WTe_2$  [۹]. ۴
- شکل ۲-۱: نمای طرح واره ای از ساختار  $WTe_2$  در میدان مغناطیسی [۱۸]. ۶
- شکل ۳-۱: مدول یانگ (E) مدول حجمی (B) و مدول برشی (G) ترکیب [22]. ۸
- شکل ۱-۴: نمای از بالا ساختار شش گوش  $WTe_2$ . ۴۹
- شکل ۲-۴: نمودار انرژی قطع ساختار  $WTe_2$ . ۵۰
- شکل ۳-۴: نمودار انرژی بر حسب نقاط فضای وارون ساختار  $WTe_2$ . ۵۱
- شکل ۴-۴: مسیر انتگرال گیری مناسب برای ساختار شش گوش  $WTe_2$ . ۵۲
- شکل ۵-۴: ساختار نواری محاسبه شده برای ماده  $WTe_2$ . ۵۴
- شکل ۶-۴: چگالی حالت های محاسبه شده برای ماده  $WTe_2$ . ۵۴
- شکل ۷-۴: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم W در ماده  $WTe_2$ . ۵۵
- شکل ۸-۴: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم Te در ماده  $WTe_2$ . ۵۶
- شکل ۹-۴: نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک ماده  $WTe_2$ . ۵۹
- شکل ۱۰-۴: نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ماده  $WTe_2$ . ۶۰
- شکل ۱۱-۴: نمودار ضریب شکست ماده  $WTe_2$ . ۶۲
- شکل ۱۲-۴: نمودار ضریب خاموشی ماده  $WTe_2$ . ۶۳
- شکل ۱۳-۴: نمودار ضریب جذب ماده  $WTe_2$ . ۶۴
- شکل ۱۴-۴: نمودار تابع اتلاف ماده  $WTe_2$ . ۶۶
- شکل ۱۵-۴: نمودار ضریب بازتابندگی ماده  $WTe_2$ . ۶۷
- شکل ۱۶-۴: نمودار رسانندگی ماده  $WTe_2$ . ۶۹

## فهرست جدول‌ها

جدول ۴-۱: طول بردارهای شبکه و طول پیوند های  $WTe_2$  ..... ۵۲

جدول ۴-۲: مقایسه گاف نواری  $WTe_2$  با تقریب های مختلف ..... ۵۳

## فصل اول

۱- بررسی ساختار دی تلورید تنگستن

## ۱-۱- مقدمه

پیشرفت سریع روش های توسعه یافته برای تولید لایه های نازک گرافن موجب بررسی سایر مواد دوبعدی شده است. به طور خاص دی کالکوژنهای فلزات واسطه، TMDs<sup>۱</sup>، با ساختار لایه ای گرافیت گونه، بدلیل دارا بودن خواص فوق العاده (الکترونی، اپتیکی، مکانیکی، شیمیایی و گرمایی)، گزینه مناسبی برای نسل جدیدی از وسایل نانوالکترونیک می باشند. TMDs دارای خواص مورد توجهی هستند. بعنوان مثال، چندین ساختار از آن ها بدلیل دارا بودن گاف انرژی در محدوده ۱ تا ۲ الکترون ولت در ساخت و سایل اپتوالکترونیک همچون ترانزیستورهای اثر میدان، FETs<sup>۲</sup>، مفید هستند. فرمول شیمیایی TMDs، MX<sub>2</sub> می باشد که M مربوط به یک عنصر فلزی (مانند Mo و W) مربوط به گروههای ۴ تا ۶ جدول تناوبی و X مربوط به اتم کالکوژن (مانند S، Se و Te) هستند. همه اعضای این خانواده بصورت ترکیبات لایه ای بلوری ساخته می شوند، بطوریکه یک ورقه از فلز میان دو ورقه کالکوژن ساندویچ می شود. بدلیل وجود اوربیتال های d در ساختار الکترونی TMDs، آن ها در محدوده گسترده ای، خواص الکترونی از خود نشان می دهند. این مزیت موجب پیشرفتهایی در وسایل کاربردی و صنعتی همچون FETs، فوتوآشکارسازها، حسگرهای زیستی و شیمیایی، و سیستم های نانوالکترومکانیکی، NEMs<sup>۳</sup> شده اند. خواص الکترونی TMDs در محدوده فلزی تا نیمه رسانا می باشد. البته TMDs نیز وجود دارند که رفتار ابررسانایی دارند. بدلیل این که تعدادی از TMDs دارای گاف انرژی مستقیم در محدوده نور مرئی هستند، آن ها بعنوان مواد جاذب نور در ساخت سلولهای خورشیدی فیلم نازک مورد توجه می باشند. اگرچه تحقیقات زیادی در مورد TMDs انجام شده، اما بررسی نقش این ترکیبات بعنوان مواد لایه نازک جدید می باشد. [۱،۲]

---

<sup>۱</sup>Transition metal dichalcogenides

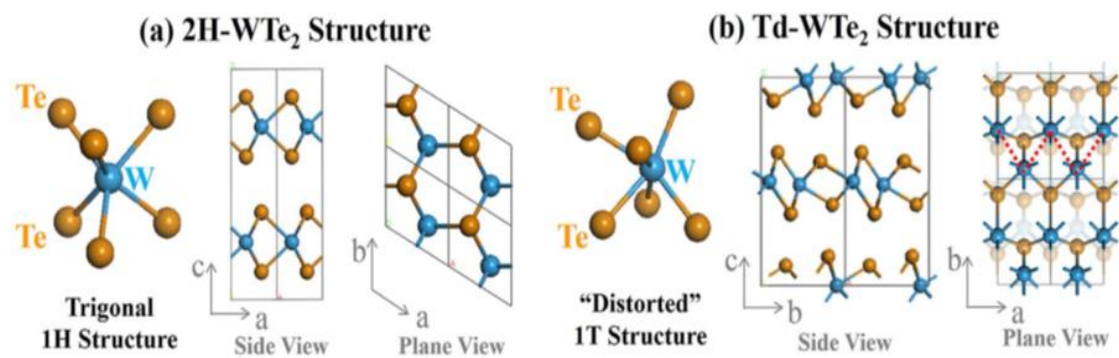
<sup>۲</sup>Field effect transistors

<sup>۳</sup>Nano-electromechanical systems

## ۱-۲- ویژگی های ساختاری ترکیب دی تلورید تنگستن

یکی از اعضای خانواده TMDs، دی تلورید تنگستن ( $WTe_2$ ) با خواص فیزیکی و الکترونی مورد توجه برای انواع کاربردهای الکترونیکی می باشد. شکل ظاهری این ترکیب، بلوری خاکستری رنگ است. دی تلورید تنگستن دارای چگالی  $9/43 \text{ g/cm}^3$ ، جرم مولی  $439/04 \text{ g/mol}$ ، نقطه ذوب  $1020^\circ\text{C}$  می باشد. همچنین دی تلورید تنگستن دارای ساختار بلوری راست لوزی (اورترومبیک) و گروه فضایی Pnma و ثابت های شبکه  $a=0/6282 \text{ nm}$ ،  $b=0/3469 \text{ nm}$  و  $c=1/407 \text{ nm}$  می باشد. جابجایی اتمهای تنگستن از جایگاه تعادلیشان موجب تغییراتی در رسانندگی می شود. بطوریکه دی تلورید تنگستن می تواند رسانندگی بالاتری نسبت به بقیه اعضای گروههای ۴، ۵ و ۶ داشته باشد که موجب می شود در طبقه نیمه فلز قرار گیرد. یکی از ساختارهای مورد نظر  $WTe_2$ ،  $2H-WTe_2$  می باشد که بصورت نیمه هادی است. خواص الکترونیکی و فیزیکی  $WTe_2$  و TMDs نیمه هادی دیگر بطور گسترده با ساختار  $2H$  بررسی شده است. ساختار مورد توجه دیگر دی تلورید تنگستن،  $Td-WTe_2$  می باشد که نشان داده شده این ترکیب دارای حالت پایدار با پایین ترین انرژی است. هر دو ساختار  $2H$  و  $Td$  در مطالعات تجربی  $WTe_2$  گزارش شده اند. ولی مطالعات اخیر روی مقاومت مغناطیسی بزرگ و خواص ترموالکتریکی  $Td-WTe_2$  متمرکز شده است [۳،۴]. نتایج مدلسازی درباره ساختارهای بلوری  $2H-WTe_2$  و  $Td-WTe_2$  با استفاده از روش DFT بدین صورت بدست آمده است که:  $2H-WTe_2$  دارای تقارن شش گوشه می باشد. اتمهای بالایی و پایینی Te به اتم مرکزی W مقید شده اند بطوریکه شکل منشوری مثلثی شبیه  $2H-MoS_2$  و  $2H-WSe_2$  دارد. در ساختار  $Td-WTe_2$ ، اتمهای Te بالایی  $180^\circ$  درجه نسبت به اتمهای Te پایینی چرخش دارند و شکل هشت ضلعی پیدا میکنند. در  $Td-WTe_2$ ، اتمهای Te،  $0/87$  آنگستروم در صفحه لایه و  $0/15$  آنگستروم در جهت عمودی از مرکز، جابجا شده اند. در شکل (۱-۱) ساختارهای  $Td-WTe_2$  و  $2H-WTe_2$  نشان داده شده است [۹]. طبق شکل، در ساختار  $Td-WTe_2$  اتمهای Te بصورت زنجیره زیگ-زاگ شکل در جهت محور a شکل می گیرند. فاصله بین اتمهای Te در ساختار  $Td-$

WTe<sub>2</sub> در جهت محور b بین ۲/۸۶۲ آنگستروم تا ۴/۳۹۴ آنگستروم تغییر می کند. در حالیکه در ساختار 2H آن ها در فاصله معادل ۳/۶ آنگستروم قرار دارند. همچنین در WTe<sub>2</sub>، هر لایه ۱۸۰ درجه نسبت به لایه دیگر چرخش دارد. این مطلب منجر می شود که تقارن شبکه ای WTe<sub>2</sub> از شش گوشه به راست گوشه تغییر کند. ساختار بلوری نقش مهمی در خواص الکترونی WTe<sub>2</sub> دارد. بر پایه ساختارهای بهینه شده Td-WTe<sub>2</sub> و 2H-WTe<sub>2</sub> مشخص شده است که اوربیتالهای d اتم Te به ۳ نوار متفاوت تقسیم می شود. همچنین ساختار 2H-WTe<sub>2</sub> دارای گاف انرژی ۰/۷ eV می باشد. در مقابل، ساختار بلوری و چگالی حالتی پایین در انرژی فرمی ساختار کیه ای Td-WTe<sub>2</sub> نشان می دهد که این ترکیب یک نیمه فلز با گاف انرژی ۰/۲۱ eV است. [۶-۸].



شکل ۱-۱: نمای طرح واره ای از ساختارهای Td-WTe<sub>2</sub> و 2H-WTe<sub>2</sub> [۹].

یکی از مزیت های ساختار Td-WTe<sub>2</sub> نسبت به 2H-WTe<sub>2</sub> پایین تر بودن آنتالپی تشکیل آن می باشد. بنابراین از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است. با محاسبه و اندازه گیری وابستگی مقاومت به دما در ساختار Td-WTe<sub>2</sub> مشخص شده است که طبیعت فلزی دارد. یافته های جدیدی در مورد مدهای رامان بدست آمده است که بیان می کند Td-WTe<sub>2</sub> در محیط می تواند اکسید شود. مطالعات اخیر نشان داده است که Td-WTe<sub>2</sub> خصوصیات قابل توجه دیگری نیز دارد، به عنوان مثال، ابررسانایی و مقاومت مغناطیسی ناهمسانگرد که این ترکیب را برای کاربردهای نانو الکترونیک بسیار جذاب می کند. اخیراً مقاومت مغناطیسی مثبت بزرگ



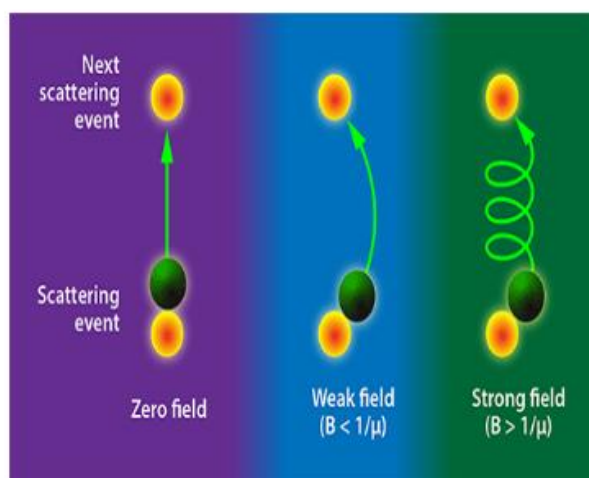
برای  $Td-WTe_2$  تک بلور گزارش شده است. مقاومت مغناطیسی در  $WTe_2$  حتی برای میدان های مغناطیسی بزرگ اشباع نمی شود [۱۰-۱۲].

$WTe_2$  ترکیبی دولایه‌ای است که پژوهشگران فعالانه به منظور درک مقاومت مغناطیسی غیر عادی به مطالعه آن پرداختند. مقاومت مغناطیسی خاصیتی است که در طراحی درایوهای سخت مغناطیسی و حسگرها علاقه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. آن طور که وای-کونگ کوک از آزمایشگاه ملی آرگون در ایلینوی و همکارانش گزارش داده‌اند این ماده از ساختار الکترونی شگفت‌آوری برخوردار بوده و به دلیل سادگی جدا شدن آن به لایه‌های تک اتمی تصور می‌شود ماده‌ای دوبعدی باشد. ساختار این ماده شبیه یک فلز سه‌بعدی است. باید منتظر ماند و دید که آیا یافته‌های این پژوهش که با اندازه‌گیری‌های پیشین تطابق دارد منشا مقاومت مغناطیسی  $WTe_2$  را مشخص خواهد کرد یا نه. اما نتایجی که از این پژوهش حاصل شده در جای خود جالب توجه هستند چون نشان می‌دهند که ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی این ماده همیشه هم با آنچه ما فرض می‌کنیم ارتباط نزدیکی ندارد [۱۳، ۱۴].

چنین موادی به دلیل ساختار لایه‌ای به راحتی از هم جدا می‌شوند. این فرآیند را می‌توان تا بدان جا ادامه داد که تنها یک لایه‌ی تک اتمی باقی بماند؛ روشی که برای اولین بار در تولید گرافین از گرافیت بکار رفت. بنابراین TMDها به عنوان شبه‌جامدات دوبعدی مورد بررسی قرار می‌گیرند و چون می‌توان لایه‌های بسیار نازکی از این مواد را تهیه کرد. در ساخت ترانزیستورهای نانومقیاس و دیگر قطعات الکترونیکی مورد علاقه بوده است. [۱۵، ۱۶].

$WTe_2$  بویژه به دلیل کشف سال ۲۰۱۴ میلادی مورد توجه بسیار قرار گرفته است. در این کشف مشخص شد که این ماده یک مقاومت مغناطیسی (اشباع‌نشده) دارد: مقاومت آن به شکل یکنواختی تا میدان مغناطیسی ۶۰ تسلا افزایش پیدا می‌کند. ذرات باردار در یک میدان الکتریکی (در حضور یک میدان

مغناطیسی) نیروی لورنتس را تجربه می‌کنند. این نیرو باعث می‌شود در مسیر حرکت الکترون مابین دو رویداد پراکندگی (شکل ۱-۲) با کاهش سرعت موثر آن انحنا ایجاد شود. در نتیجه مقاومت ماده افزایش پیدا می‌کند که مقاومت مغناطیسی اربیتالی لقب گرفته است. اندازه‌ی این اثر با تحرک الکترون‌ها نسبت مناسبی دارد و به بیان ساده‌تر آسودگی حرکت الکترون‌ها در یک میدان الکتریکی به حساب می‌آید. در نتیجه نیمه فلزاتی همچون  $WTe_2$  بیسموت و گرافیت که تعداد بسیار کمی از حاملان بار سیار را میزبانی می‌کنند مقاومت مغناطیسی اربیتالی بزرگی را از خود نشان می‌دهند.



شکل ۱-۲: نمای طرح‌واره‌ای از ساختار  $WTe_2$  در میدان مغناطیسی [۱۸].

در شکل (۱-۲) سمت چپ: یک الکترون (به رنگ سبز) در طول فاصله‌ای مابین دو رویداد پراکندگی (به رنگ‌های زرد) طی مسیر می‌کند. در حضور یک میدان مغناطیسی (مرکز و سمت راست تصویر) الکترون نیروی لورنتس را تجربه می‌کند که باعث می‌شود مسیر حرکت آن انحنا یافته و مقاومت ظاهری آن افزایش یابد. اندازه‌ی این اثر با مربع شدت میدان مغناطیسی  $B$  نسبت مناسبی دارد به شرط آن که تحرک

الکترون‌ها با میدان ثابت بماند. اما در اغلب مواد تحرک بارها در یک میدان مغناطیسی ثابت نمی‌ماند و این سیگنال به سرعت با مربع میدان رشد نمی‌کند. تحرک الکترون‌ها در  $WTe_2$  برخلاف سایر مواد از میدان صفر تا یک میدان قوی ثابت می‌ماند و در تمامی میدان‌ها مقاومت مغناطیسی بزرگی از خود نشان می‌دهد [۱۹،۲۰].

### ۱-۳- بررسی فاز ساختاری ترکیب دی تلورید تنگستن تحت فشار

رفتار ساختاری با افزایش فشار مسئله‌ای است که در دهه اخیر به شدت مورد بررسی قرار گرفته است. فشار یک متغیر ترمودینامیکی مناسب برای آشکار کردن ویژگی‌های مکانیکی بیشتر جامدات و آلیاژها می‌باشد. از آنجا که جاذبه مولکولی جامدات بسیار مهم است، فاصله بین مولکولی در اثر اعمال فشار تغییر می‌کند، به طوری که خواص فازهای فشار بالا می‌تواند با خواص ساختار در حالت پایدار متفاوت باشد [۲۱].

در سال ۲۰۰۶ میلادی سلوی<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از پراش اشعه x سینکروترون ویژگی‌های دی تلورید تنگستن را تا فشار ۲۲۵GPa در دمای اتاق مورد بررسی قرار دادند [۶]. در این محدوده فشار هیچ تغییر فازی مشاهده نشد. آن‌ها از طریق برآزش کردن داده‌های حجم-فشار با معادله حالت بیرچ مورناگون مرتبه سوم، مدول حجمی این ترکیب را در حد  $61 \pm 1 \text{ GPa}$  به دست آوردند. همچنین مطالعات آن‌ها مشخص کرد که راستای c ساختار شش گوش، نسبت به راستای a برای فشرده سازی مناسب تر است.

در سال ۲۰۱۴ میلادی فنگ<sup>۲</sup> و همکارانش با بررسی این ترکیب تحت فشار به این نتیجه رسیدند ماده کپه‌ای با افزایش فشار مدول کشسانی، سرعت صوت و دمای دمای این ترکیب به طور یکنواخت افزایش می‌یابد، در حالی که حجم و گرمای ویژه آن کاهش می‌یابد و علاوه بر آن ناهمسانگردی در تراکم پذیری ضعیف

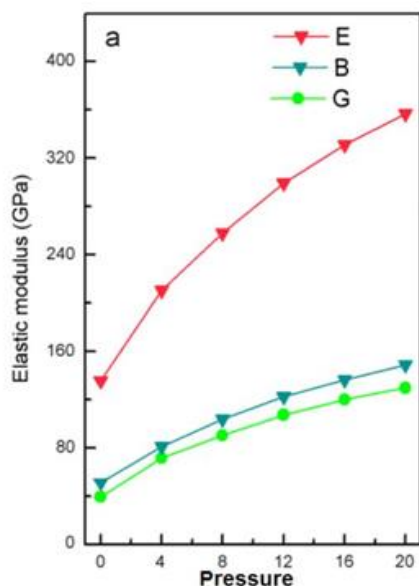
---

<sup>۱</sup>Selvi

<sup>۲</sup>Birch-Murnaghan

<sup>۳</sup>Feng

می شود و سختی این ترکیب بالا می رود [22]. در شکل ۱-۳ تغییرات مدول الاستیکی (مدول حجمی، مدول یانگ، مدول برشی) ترکیب  $WTe_2$  در اثر اعمال فشار آورده شده است.



شکل ۱-۳: مدول یانگ (E) مدول حجمی (B) و مدول برشی (G) ترکیب [22].

#### ۴-۱- بررسی مطالعات انجام شده بر روی دی تلورید تنگستن

به خاطر خصوصیت روان کننده بودن  $WTe_2$  مطالعات زیادی برای بررسی سازوکار اصطکاک آن [23]، و رفتار آن در شرایط مختلف مرتبط با روان کنندگی، شامل ارزیابی عملکرد پودر آن در طرز قرار گرفتن [24، 25]، پراکندگی در آلیاژ آلومینیوم [26]، ویژگی های مقاومتی در خلا [27]، ویژگی های ریخت شناسی در روان کنندگی [28]، انجام شده است. همچنین بعد از سنتز کردن نانولوله های  $WTe_2$  کارهای بیشتری برای درک ویژگی های آن و امکان کاربرد آن برای ذخیره سازی لیتیوم [29]، انجام شده است.

<sup>1</sup>Young's modulus

به منظور توسعه کاربرد روانکننده های جامد  $WTe_2$  در سال ۲۰۱۰ میلادی ژو<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۰] با استفاده از روشی دو مرحله ای موفق به تهیه فیلم های  $WTe_2$  شدند. به این صورت که ابتدا ورقه  $W$  با روش شتاب مگنترون روی فولاد قرار داده شد. سپس آن را با سولفور آهن در دمای پایین آغشته کردند و ورقه مرکب  $WTe_2$  را به دست آوردند. آنها با استفاده از روش XRD به آنالیز و بررسی ساختار فازی ورقه های  $WTe_2$  پرداختند و ساختار خراشیدگی ها و سطح آن را با استفاده از روش SEM+EDS مورد بررسی قرار دادند. همچنین سختی و مدول کشسان ورقه های  $WTe_2$  و ویژگی های مربوط به اصطکاک و فرسایش در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت و این نتیجه حاصل شد که ورقه های  $WTe_2$  ویژگی های مقاومتی و ضد اصطکاکی بهتری نسبت به ورقه های فولادی با لایه های سولفور شده دارند [۳۰]

برناردی<sup>۳</sup> و همکارانش، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)<sup>۴</sup> نشان دادند که چند لایه های  $MoS_2$ ؛  $MoSe_2$  و  $WTe_2$  با ضخامت کوچکتر از ۱ نانومتر می توانند ۵ تا ۱۰ درصد از نور تابشی خورشید را جذب کنند [۳۱] بنابراین مطلوب است که روی ویژگی های اپتیکی و الکتریکی  $WTe_2$  و  $MoS_2$  با لایه ها و آرایش های مختلف، مطالعاتی انجام شود. به همین دلیل آهوجا<sup>۵</sup> و همکارانش با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) ویژگی های اپتیکی و الکتریکی ده لایه اتمی  $WTe_2$ ،  $MoS_2$  با دنباله های مختلف را در حالت لایه ای و ساختار توده ای مورد بررسی قرار دادند [۳۲]. در سال ۲۰۱۴ میلادی

---

<sup>۱</sup>Zhu

<sup>۲</sup>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy

<sup>۳</sup>Bernardi

<sup>۴</sup>Density functional theory

<sup>۵</sup>Ahuja

اوبراین<sup>۱</sup> و همکارانش ترکیبات  $WTe_2$  آمیخته شده با پلاسمای برسی کردند و نشان دادند این ترکیبات برای کاربرد در حسگرها مناسب هستند [۳۲].

## ۱-۵- کاربردهای مختلف دی تلورید تنگستن

الف) استفاده از  $WTe_2$  به عنوان یک روان کننده جامد

ترکیب  $WTe_2$  به دلیل داشتن ساختاری لایه ای با خصوصیات منحصر به فرد در زمینه های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است. این ترکیب یکی از بهترین روان کننده های جامد است که این مهمترین کاربرد  $WTe_2$  می باشد.

این روان کننده در سال ۱۹۶۰ میلادی برای اولین بار توسط رابرت نلسون ساخته شد [۳۳] او این ترکیب را برای استفاده در خلا و یک محدوده دمایی گسترده برای استفاده در برنامه های فضایی ناسا طراحی کرد. در سال ۱۹۶۹ میلادی برای کاهش ضریب اصطکاک و سایش آن صفحاتی از  $WTe_2$  ساخته شد [۳۳] که تا به امروز در صنایع مختلف به کار می رود و نیاز به این روان کننده ها روز به روز در حال افزایش است.  $WTe_2$  ساختاری شبیه به گرافیت با نیروهای بین لایه های واندروالس ضعیف دارد. این نیروهای ضعیف امکان شکافتگی را زمانی که مسیر لغزش موازی با صفحه های آن باشد ایجاد می کند. لغزیدن لایه ها روی هم موجب کاهش میزان اصطکاک و ساییدگی بین لایه های متحرک می شود [۳۴]. اغلب روان کننده های جامد عموماً کاربردهایی دارند که سایر روان کننده های سنتی ندارند.

شرایطی که  $WTe_2$  به عنوان یک روان کننده جامد می تواند تحت آن کار کند عبارتند از:

---

<sup>۱</sup>O,Brien

<sup>۲</sup>Robert Nelson

این ترکیب یک روان کننده بسیار عالی با ضریب اصطکاک ناچیز  $0.03$  است که بسیار مقاوم در برابر دماهای بالا، فشار و اشعه زیاد است. در دماهای بالا تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  قابل استفاده است. در حالی که دیگر روان کننده ها در چنین شرایطی از بین می روند. در محدوده دماهای پایین نیز تا دمای  $190^{\circ}\text{C}$  قابل کاربرد است در صورتی که دیگر روان کننده ها در چنین شرایطی متبلور شده و یخ می بندند [۳۵].

$\text{WTe}_2$  تحت فشار بالا نیز قابل کاربرد است و به دلیل داشتن کره های تودرتو و تجدید شدن متوالی موجب روانکاری مطلوب و کاهش هزینه در صنعت می شود. این روان کننده در صنایع نظامی، هوا فضا، خودروسازی و ... استفاده می شود.

#### ب) استفاده در باتری های قابل شارژ لیتیومی

یکی دیگر از کاربردهای  $\text{WTe}_2$  استفاده از آن به عنوان کاتد در باتری حالت جامد قابل شارژ لیتیومی است [۳۶]. مشخص شده است که صفحه های تلورید تنگستن تحت تاثیر اسید می توانند یون های لیتیوم را ذخیره و آزاد کنند. لیتیوم از طریق یک واکنش تبدیل که در آن تنگستن دی سولفید گسسته می شود ذخیره می شود و لیتیوم سولفید به صورت یک سلول تخلیه می شود. این واکنش شامل انتقال حداقل دو الکترون به ازای هر اتم تنگستن می شود. از این خاصیت در ابزارهای الکتریکی دیگر چون LED ها استفاده می شود.

#### ج) استفاده به عنوان حسگر

در سال های اخیر مواد دوبعدی به خاطر محدوده وسیع ویژگی های اپتیکی و الکتریکی که دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در حالی که گرافیت یکی از موادی است که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است اما به دلیل نداشتن پهنای گاف نواری کنار گذاشته شده و به جای آن استفاده از موادی چون  $\text{MoS}_2$  و  $\text{WTe}_2$  پیشنهاد می شود که هر دو دارای پهنای گاف نواری قابل ملاحظه ای هستند. این مواد به عنوان مواد فعال در فوتونیک، الکترونیک و حسگرهای گازی استفاده می شوند [۳۷].

نسبت بزرگ مساحت سطح به حجم این مواد دوبعدی در ساختارهایی با لایه های کم موجب می شود این مواد برای استفاده در حسگرها مناسب باشند. زیرا سطح با مساحت بزرگ برای آشکارسازی مولکول های محیطی مهم است.

#### د) کاربرد در سلولهای خورشیدی و آشکارسازهای تابش

تغییر پهنای نوار از طریق ایجاد یک اتصال ناهمگون دو نیم رسانا یک روش خیلی مفید در علم نیم رساناهاست که در کاربردهای مهم مثل سلول های خورشیدی، ابزارهای الکترونیکی و فوتونیک و آشکارسازهای تابش به کار می رود. [۳۸،۳۹].

با افزایش فناوری نیم رساناهای دوبعدی (چون  $\text{MoS}_2$ ،  $\text{WTe}_2$  و...)، پیشرفت های اخیر در تهیه لایه های نازک، روش لایه برداری و تغییر و دستکاری مواد دوبعدی این مواد بیش از گذشته مورد توجه دانشمندان قرار گرفته اند و در موارد زیادی که به برخی از آنها اشاره شد، کاربرد دارند [۴۰].



## فصل دوم

### ۲- نظریه تابعی چگالی

## ۲-۱- روش‌های محاسباتی

تاکنون روش‌های محاسباتی بسیاری برای حل مسائل شیمی ابداع شده است. این روش‌ها از قوانین مکانیک کوانتومی، مکانیک کلاسیک و یا ترکیبی از آنها برای حل مسائل استفاده می‌کنند. انتخاب روش مناسب برای انجام محاسبات به نوع و بزرگی ساختار مورد مطالعه و همچنین نوع اطلاعاتی که مورد نیاز است بستگی دارد [۴۱]. اغلب این روش‌ها را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی کرد:

۱. روش‌های دینامیک مولکولی

۲. روش‌های ساختار الکترونی

- روش‌های نیمه تجربی

- روش‌های آغازین

- روش‌های مبتنی بر توابع دانسیته

۳. روش‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک

- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کوانتومی

- روش بورن اپنهایمر

- روش کار-پارینلو

## ۲-۲- روش های دینامیک مولکولی

این نوع محاسبات بر مبنای قوانین فیزیک کلاسیک انجام می شود و از حرکت الکترون صرف نظر می شود و انرژی سیستم تنها بر مبنای موقعیت هسته محاسبه می گردد و هدف پیدا کردن صورت بندی است که کمترین انرژی پتانسیل را دارد [۴۲،۴۳]. برای مدل سازی سیستم های شیمیایی بزرگ و نامتقارن از جمله پروتئین ها و پلیمرها کاربرد دارد. این نوع محاسبات منحصراً تجربی می باشد و به کمک برنامه Hyperchem انجام می شود.

## ۲-۳- روش های ساختار الکترونی

الکترون ها و هسته اتم ها را در نظر می گیرد و به بررسی توزیع الکترون ها در یک مولکول می پردازد و متکی بر حل معادله شرودینگر است و بر مبنای روابط بنیادین فیزیک کوانتومی بنا نهاده شده است و شامل سه بخش:

الف) روش های نیمه تجربی (Semiempirical)

ب) روش های کوانتومی آغازین (ab initio)

ج) روش های نظریه تابعی چگالی (Density Function Theory) می باشد.

## ۲-۳-۱- روش های نیمه تجربی

در این روش از یک هامیلتونی ساده تر از هامیلتونی دقیق مولکولی استفاده می شود، در این چارچوب قسمت های خاصی از اطلاعات تقریب زده می شوند و به طور کل حذف می شوند. غالباً الکترون های لایه داخلی در محاسبات نادیده و از کوچک ترین مجموعه های پایه استفاده می شود و تعدادی از انتگرال های دوگانه نیز حذف می شوند.

مزایا : محاسبات از نظر زمانی مقرون به صرفه هستند و به دلیل تقریب های به کار رفته، سرعت محاسبات افزایش پیدا می کند.

معایب : با وجود این که این روش بر اساس پارامترهای موجود در سیستم های بیولوژیکی و آلی می باشد و از اطلاعات تجربی مربوط به آنها استفاده می کند، اما این روش قادر نیست که اطلاعات مربوط به ترکیباتی که دارای پیوند هیدروژن را تجزیه و تحلیل کند [۴۴].

## ۲-۳-۲- روش های کوانتومی آغازین

عبارت ab initio به معنای آغازین بوده و به معنای حل دقیق معادله شرودینگر است، در حقیقت روشی را انتخاب می کنیم که در اصل بتواند به تعریف معقولی از حل معادله شرودینگر منتهی شود. سپس سری پایه انتخاب می شود که روش را در مسیر مناسبی تکمیل کند [۴۵]. یک روش و یک سری پایه که برای یک کاربرد کاملاً منحصر به فرد است، ممکن است برای کاربرد دیگر کاملاً غیر قابل استفاده باشد. همچنین لازم است ارزش انجام محاسبات و زمان محاسبه مورد نیاز در نظر گرفته شود. روش های آغازین در میان دیگر روش ها از اهمیت ویژه ای برخوردارند. در این روش از هامیلتونی واقعی استفاده شده است و پارامتر تجربی به کار گرفته نمی شود. معادله ی شرودینگر به کمک ثابت های فیزیکی وبدون به کارگیری هیچ تقریبی حل میشود. دقت روش های آغازین ۱۰۰٪ نبوده در نهایت از نوعی تقریب استفاده می کنیم. از بین کلیه روش های محاسباتی، روش های آغازین مطمئن ترین و قابل اعتمادترین روش ها می باشند. زیرا بهترین تقریب های ریاضی برای سیستم های واقعی به کار گرفته می شوند. خواص شیمیایی اتم ها و مولکول ها به کمک ساختار الکترونی آنها تعیین می شود. الکترون ها بسیار سبک تر از هسته ها هستند و در اکثر مسائل ساختار مولکولی می توان حرکت الکترونی و هسته ای را به طور جداگانه بررسی کرد. الکترون ها بسیار سریعتر از هسته ها حرکت می کنند و می توان تصور کرد که الکترون ها پتانسیل استاتیکی را به واسطه هسته ها تجربه می کنند. به عبارت دیگر، ملاحظه می شود که الکترون ها در معرض پتانسیل متوسطی به واسطه هسته ها قرار دارند [۴۶].

## ۲-۳-۱- نظریه اوربیتال مولکولی آغازین

معادله شرودینگر در مکانیک کوانتومی نقطه‌ای آغازی برای هر بحثی می‌باشد [۴۷] که شکل وابسته

به زمان آن برای ذره در جعبه‌ی سه بعدی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{v} \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1-2)$$

معادله (۱-۲)، نشان‌دهنده‌ی حرکت ذره‌ی تکی (یک الکترون) با جرم  $m$  در فضایی به مختصات  $y, x$

و  $z$  (در زمان  $t$  است که تحت تأثیر میدان خارجی  $\hat{v}$  قرار دارد.  $\lambda$  ثابت پلانک تقسیم بر

$2\pi$  می‌باشد و  $i$  عدد موهومی و جذر  $\sqrt{-1}$  است و  $\Psi$  تابع موجی است که حرکت ذره را توصیف می‌کند. اگر

در رابطه‌ی (۲-۱)، پتانسیل خارجی  $\hat{v}$  مستقل از زمان باشد، آن‌گاه معادله‌ی شرودینگر مستقل از زمان حاصل

می‌شود:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{v} \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2-2)$$

که  $E$  انرژی ذره و  $\nabla^2$  اپراتور لاپلاسی می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3-2)$$

روابط بالا برای تک ذره می‌باشند. حال اگر یک مولکول را در نظر بگیرید در رابطه‌ی (۲-۲)، پتانسیل

خارجی  $\hat{v}$ ، پتانسیل الکترواستاتیک ناشی از هسته‌های مولکول می‌باشد. در این صورت عبارت اول داخل

---

<sup>1</sup> Schrödinger equation

کروشه معادل انرژی جنبشی مولکول ( $\hat{T}$ ) و عبارت دوم معادل انرژی پتانسیل مولکول ( $\hat{V}$ ) خواهد بود که به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \frac{1}{m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (4-2)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{q_j q_k}{|r_k - r_j|} \quad (5-2)$$

برای الکترون‌ها ( $q = -e$  ( $e = 1.6 \times 10^{-19} C$ )) و برای هسته‌های با عدد اتمی  $Z$ ،  $q = -Ze$  می‌باشد. معمولاً مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل را با عملگر هامیلتونی نشان می‌دهند که در این صورت معادله شرودینگر به شکل ساده زیر در می‌آید.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (6-2)$$

برای حل این معادله لازم است تا به مقادیر انرژی ( $E$ ) و تابع موج ( $\Psi$ ) دسترسی پیدا کنیم. در این صورت به هنگام اجرای عملگر هامیلتونی بر روی تابع موج، جواب معادله به صورت حاصل ضرب توابع موج در مقدار انرژی به دست می‌آید [۴۸].

معادله‌ی شرودینگر از دسته معادلات دیفرانسیلی مقدار ویژه می‌باشد که در این دسته از معادلات، یک عملگر بر روی یک تابع ویژه عمل می‌کند و جواب معادله به صورت حاصل ضرب آن تابع در یک مقدار ویژه به دست می‌آید.

## ۲-۳-۳- نظریه تابعی چگالی در سیستم های تناوبی

در این قسمت هدف ما معرفی نظریه تابعی چگالی برای حل مسائل چند ذره ای کوانتومی شامل مولکول ها و جامدات در حالت پایه دستگاه است. برای حل معادله ی شرودینگر سیستم های چند ذره ای می توان به روش های هارتری-فوک<sup>۲</sup> اشاره نمود. اساس این دو روش، قضیه ی وردش برای پیدا کردن انرژی و تابع مناسب برای حالت پایه ی سیستم می باشد. ثابت شده است که این دو روش در حل مسائل اتمی و مولکولی کارایی خوبی دارند ولی برای جامدات چندان مناسب نیستند. چون هدف ما در اینجا حل مسائل جامدات است توضیح بیشتری در مورد این دو روش نمی دهیم. برای حل مسائل بس ذره ای انواع دیگری از روش ها وجود دارد که به جای تابع حالت پایه از چگالی الکترونی استفاده می کنند. در این روش ها چگالی الکترونی در حالت پایه دستگاه محاسبه می شود و از روی آن خواص دستگاه از جمله انرژی حالت پایه دستگاه محاسبه می شود. از جمله این روش ها به روش توماس<sup>۳</sup>-فرمی<sup>۴</sup> و نظریه تابعی چگالی می توان اشاره نمود. ثابت شده است که روش نظریه تابعی چگالی در حل مسائل جامدات بسیار قدرتمند است.

تابع موج را می توان به چهار پایه تشبیه کرد. این تابع برای هر الکترون به یک قسمت اسپینی و سه قسمت جهت گیری فضایی نیاز دارد. (بر فرض ثابت بودن هسته ها) تقریب هایی که در روشهای HF<sup>۵</sup> مورد استفاده قرار می گیرد، ابزار ریاضی مناسبی را در اختیار ما قرار نمی دهد. زیرا در این روش توابع موج به فاصله بین الکترون ها بستگی ندارد [۴۹]. برای رفع این مشکل باید در نظریه اوربیتال مولکولی یک پله به عقب برگردیم و دنبال جواب بگردیم. به عنوان مثال به جای اینکه با تابع موج که یک تابع فرد (دارای توان یک)

---

<sup>۱</sup>Hartree

<sup>۲</sup>Fock

<sup>۳</sup>Tomas

<sup>۴</sup>Fermi

<sup>۵</sup>Hartree-Fock

است بهتر است با توان دوم تابع موج که همان «چگالی الکترونی» است؛ کار کنیم. (توان  $\frac{1}{2}$  را برای کل دانسیته الکترونی در نظر می‌گیریم) چگالی الکترونی یک مفهوم فیزیکی قابل مشاهده است و کل الکترون‌ها را تحت پوشش قرار می‌دهد [۵۰].

برای حل معادله شرودینگر عملگر هامیلتونی به موقعیت و عدد اتمی هسته و تعداد کل الکترون‌ها وابسته است به جای تعداد کل الکترون‌ها، خاصیت فیزیکی مفید و قابل مشاهده چگالی الکترونی را پیشنهاد می‌کنیم که تمام فضا از آن انتگرال گرفته شده است.

$$\rho N = \int \rho(r) dr \quad (۷-۲)$$

علاوه بر این، هسته‌ها به عنوان بارهای نقطه‌ای معرفی می‌شوند که موقعیت آنها در ماکزیمم نقطه دانسیته الکترونی واقع است و بنابراین برای کامل شدن هامیلتونی مربوطه فقط به عدد اتمی هسته ما نیاز داریم.

$$\left. \frac{\partial \rho(rA)}{\partial rA} \right|_{rA=0} = -2^{ZA} \rho(r_A) \quad (۸-۲)$$

که در اینجا Z عدد اتمی عنصر A و  $r_A$  فاصله شعاعی از A و  $\rho$  چگالی متوسط فضایی می‌باشد.

## ۲-۳-۳-۱- تقریب‌های اولیه

انرژی را می‌توان به دو قسمت انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل تقسیم بندی کرد. در ساده‌ترین شکل برای تعیین انرژی سیستم، تنها متغیر را چگالی الکترونی در نظر گرفته و سیستم را کلاسیک در نظر می‌گیریم.

در این صورت جاذبه بین چگالی الکترونی و هسته از طریق رابطه زیر به دست می‌آید.



$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{nucli} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho_{(r)} dr \quad (9-2)$$

و نیروی دافعه حاصل از توزیع کلاسیک بار به صورت زیر حاصل می شود.

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{(r_1)} \rho_{(r_2)}}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (10-2)$$

که در اینجا  $r_1, r_2$  متغیرهای مجازی انتگرال در تمام فضا می باشند.

انرژی جنبشی بارهایی که توزیع پیوسته دارند کمتر مشاهده می شود. برای پرداختن به این موضوع، ابتدا یک جسم مجازی به نام محیط ژله ای را تولید می کنیم [۵۱]. محیط ژله ای یک سیستم است که دارای بی نهایت الکترون است که در فضای بی نهایتی که توسط بارهای مثبت به صورت هماهنگ تقسیم بندی شده است. این توزیع الکترونی به نام گاز الکترون یکنواخت نیز معروف است که ثابت چگالی غیر صفر دارد. توماس و فرمی در سال ۱۹۲۷ میلادی مکانیک استاتیک فرمی را برای تعیین انرژی جنبشی این سیستم پیشنهاد کردند [۵۲، ۵۳].

$$T_{ueg}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (11-2)$$

توجه دارید که متغیرهای  $V, T$  که در معادلات (۹-۲) الی (۱۰-۲) تعریف شده اند، توابع دانسیته هستند. انرژی هایی که از این طریق به دست می آیند با واقعیت زیاد همخوانی ندارند و باید اصلاحاتی در آنها انجام گیرد. یکی از این اصلاحات وارد کردن یک تابع تبدلی-همبستگی می باشد [۵۴]. این تابع که به صورت  $E_{xc}$  نشان داده می شود، نه تنها تفاوتی که مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی در محاسبات انرژی دافعه

---

<sup>۱</sup>Uniform electron gas

الکترون-الکترون دارند تصحیح می کند بلکه اختلاف انرژی سینتیکی بین سیستم مجازی و سیستم حقیقی را اصلاح می نماید.

روشهای DFT در اصول کلی فوق مشترک هستند ولی هر یک تقریب هایی را افزون بر تقریب های بالا وارد می کند که به طور خلاصه سه روش اصلی را توضیح می دهیم.

### الف- تقریب چگالی موضعی Local Density Approximation (LDA)

راحت ترین روش فیزیکی برای تقریب انرژی تبادل-همبستگی، تقریب چگالی موضعی است که بر مبنای دو فرض استوار است: الف) انرژی تبادل - همبستگی موضعی دو ذره، فقط به چگالی موضعی وابسته است ( علت نامگذاری این تقریب از فرض اول است.) ب) برابر با انرژی تبادل- همبستگی هر ذره از یک گاز الکترونی یکنواخت با چگالی  $\rho$  است.

تقریب چگالی موضعی LDA اصولاً برای نشان دادن مقادیرهای  $\epsilon_{xc}$  در موقعیت های متفاوت  $r$  که تنها از مقادیر  $\rho$  در موقعیت مربوطه حاصل می شود به کار می رود. البته برای هر موقعیتی مقدار  $\rho$  یکسان درمی آید زیرا در اینجا با گاز الکترونی یکنواخت سر و کار داریم [۵۵]. حال اگر سیستم لایه باز باشد یکی از الکترون ها (یا تعداد بیشتری از الکترون ها) فرد خواهند بود. بنابراین سیستم دچار قطبش اسپینی می شود. بنابراین روش دیگری که دارای این اثر نیز می باشد عمومیت بیشتری خواهد داشت و بیشتر مورد نظر خواهد بود. این سیستم تقریب چگالی اسپین موضعی (LSDA) نامیده شده است [۵۶، ۵۷].

### ب- تقریب گرادیان تعمیم یافته Generalized Gradient Approximations (GGA)

در تقریب چگالی موضعی، چگالی در یک نقطه ی مشخص مورد استفاده قرار می گیرد ولی در سیستم های تقریبی است که با در نظر گرفتن میزان LDA واقعی چگالی در فضا تغییر می کند. یک بهبود منطقی در

تغییرات چگالی در فضا اعمال شده که این مطلب با اضافه کردن عبارت گرادیان انجام می شود. در نظر گرفتن سرعت تغییرات چگالی در فضا در کنار چگالی هر نقطه، منجر به ایجاد تقریب جدیدی به نام "تقریب گرادیان تعمیم یافته" می شود که در راستای بهبود تقریب چگالی موضعی به کار می رود. در استفاده از تقریب گرادیان تعمیم یافته دو مشکل اساسی وجود دارد. مرتبه های بالاتر محاسبات، نیازمند صرف زمان بیشتر و استفاده از رایانه های قوی تری است، از طرفی لحاظ کردن تصحیحات گرادیان مرتبه ی پایین تر ممکن است نه تنها بهبودی بر نتایج نداشته باشد بلکه منجر به غیر واقعی تر شدن نتایج هم شود. به موجب این دو مشکل اساسی، مشخص شد که تابعیت های بیشتری از چگالی و گرادیان می تواند ایجاد شود که منجر به ایجاد نتایجی با صحت بالاتر می شوند.

در یک سیستم مولکولی نوعی چگالی بار به طور کامل یکنواخت نیست. بنابراین نظریه LDA دچار خطا خواهد شد. پس روشی باید پیدا کنیم که نه تنها در موضعی که چگالی بار ثابت است بلکه در موقعیت هایی که چگالی بار کمتر از حد معمول است، بتوانیم محاسبات دقیقی انجام دهیم. برای رسیدن به چنین هدفی از یک حالت «غیر موضعی» DFT کار را شروع می کنیم. برای مثال بسط تیلور که مقادیر چگالی را برای بیش از یک موضع بکار می برد در نظر می گیریم. به زبان ریاضی مشتق اول تابع یک موضع، نشانگر خواص آن موضع می باشد. همچنین اگر تعداد مواضع مشابه بیشتر باشد مشتق اول تابع نشان دهنده چگالی و شیب چگالی می باشد که نام آن را می توان «شیب تصحیح شده» یا گاهی اوقات «تقریب تعمیم داده شده گرادیان» (GGA) نامید [۵۸،۵۹].

بیشترین تغییراتی که در تابع تغییر GGA ایجاد شده و توسعه یافته است از طریق بک ۱۹۹۸ میلادی می باشد. بنابراین در اکثر روش های GGA حرف B که نشانگر Becke می باشد به عنوان نمونه PBE, BP86, BPW91, BLYP, BVWN ... حضور دارد [۶۰].

## ۲-۴- فرمول بندی نظریه تابعی چگالی در حالت بدون قطبش اسپینی

### ۲-۴-۱- صورت مسأله

فرض کنید یک مجموعه ذره شامل الکترون‌های با بار منفی  $e$  و هسته‌هایی با بار  $Z_i e$  در اختیار داریم، که  $Z_i$  تعداد پروتون‌های هسته  $i$  ام است. چنین دستگاهی می‌تواند یک اتم، یک مولکول و یا یک جامد (منظور بلور است) باشد هامیلتونی کلی به صورت زیر است:

$$\hat{H}_{tot} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_i \frac{P_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (۱۳-۲)$$

جمله‌ی اول مربوط به انرژی جنبشی هسته‌ها است. جمله‌ی دوم مربوط به انرژی جنبشی الکترون‌ها است. جمله‌ی سوم انرژی پتانسیل ناشی از اندرکنش کولونی هسته‌ها و الکترون‌ها است. جمله‌ی چهارم انرژی پتانسیل ناشی از اندرکنش کولونی الکترون‌ها و جمله‌ی پنجم انرژی پتانسیل ناشی از اندرکنش کولونی هسته‌ها است.  $M_i$  جرم هسته‌ی  $i$  ام،  $m_e$  جرم الکترون،  $\vec{r}_i$  مکان الکترون  $i$  ام،  $\vec{R}_j$  مکان هسته‌ی  $j$  ام،  $\vec{p}_i$  تکانه‌ی خطی الکترون  $i$  ام و  $\vec{p}_i$  تکانه‌ی خطی هسته‌ی  $i$  ام است.

در این هامیلتونی از آثار نسبیتی مثل اندرکنش اسپین-مدار و اندرکنش اسپین ذرات صرف نظر شده و دستگاه در میدان خارجی قرار ندارند. هدف ما حل معادله‌ی شرودینگر برای چنین دستگاهی برای به دست آوردن بردار ویژه و مقدار ویژه‌ی حالت پایه است. اما به علت پیچیدگی عملاً چنین کاری ممکن نیست. پس به ناچار در گام اول با تقریب بورن-اوپنهایمر کمی م‌سأله را ساده می‌کنیم و درگام دوم به کمک نظریه‌ی تابعی چگالی معادله‌ی شرودینگر را تبدیل به معادلاتی به نام معادلات کوهن-شم می‌کنیم که شبیه معادلات شرودینگر تک الکترونی است. در نهایت در مرحله‌ی سوم با تقریب‌هایی معادلات کوهن-شم را حل نموده و خواص دستگاه را در حالت پایه استخراج می‌کنیم.

## ۲-۴-۲- قضیه‌ی وردش

قضیه‌ی وردش، یک قضیه‌ی به طور کامل عمومی و برای تمام مسائل کوانتوم مکانیک است و محدود به مسأله‌ی خاص مولکولها و یا جامدات نیست. صورت این قضیه به صورت زیر است:

فرض کنید  $\hat{H}$  یک هامیلتونی دلخواه باشد و نیز  $|\psi\rangle$  یک بردار کاملاً دلخواه در فضای بردارهای پایه  $\hat{H}$  باشد که  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  در این صورت

$$E_0 \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (۱۴-۲)$$

که  $E_0$  انرژی پایه‌ی دستگاه است. تساوی فقط وقتی برقرار است که  $|\psi\rangle$  برابر حالت پایه‌ی دستگاه  $\hat{H}$  باشد

## ۲-۴-۳- چگالی الکترونی

همانگونه که در قبل بیان شد در نظریه‌ی تابعی چگالی، چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه  $N$  الکترونی به جای تابع حالت پایه دستگاه  $N$  الکترونی به دست می‌آید و در قسمت بعد ثابت می‌کنیم که همان ارزش را دارا است.

در اینجا به تعریف دقیق چگالی الکترونی و چند رابطه‌ی ریاضی مهم که برای قسمتهای بعدی لازم است می‌پردازیم [۶۱]. برای یک دستگاه  $N$  الکترونی عملگر چگالی با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (۱۵-۲)$$

$\vec{r}_i$  بردار مکان الکترون  $i$  ام است.

فرض کنید یک دستگاه N الکترونی در حالت  $|\psi\rangle$  باشد و  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$  در این حالت چگالی الکترونی

در نقطه‌ی  $\vec{r}_i$  به صورت زیر تعریف می‌شود؛

$$\rho(\vec{r}) = \langle\psi|\hat{\rho}(\vec{r})|\psi\rangle \quad (۱۶-۲)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\rho(\vec{r}) = \langle\psi|\left(\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})\right)\left(\sum_{s_1 \dots s_N} \int |\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N\rangle \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N| d^3 r_1 \dots d^3 r_N\right)|\psi\rangle \quad (۱۷-۲)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int_{r_1 \dots r_N} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \sum_{s_1 \dots s_N} \int \langle\psi|\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N\rangle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N|\psi\rangle d^3 r_i$$

$$= \sum_{i=1}^N \int_{r_1 \dots r_N} d^3 r_1 \dots d^3 r_i \dots d^3 r_N \sum_{s_1 \dots s_N} \int \langle\psi|\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N\rangle \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N|\psi\rangle$$

$\rho(\vec{r})d^3 r$  عبارت است از تعداد الکترونی‌هایی که در حجم  $d^3 r$  قرار دارد:

$$\int_v \rho(\vec{r})d^3 r = \int_v \langle\psi|\hat{\rho}(\vec{r})|\psi\rangle d^3 r$$

$$= \int_v \langle\psi|\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})|\psi\rangle d^3 r \quad (۱۸-۲)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle\psi|\int_v \delta(\vec{r}_i - \vec{r})d^3 r|\psi\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N 1 = N$$

در اینجا رابطه ریاضی مهم زیر را که در قسمتهای بعدی کاربرد دارد اثبات می‌کنیم

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d^3 r v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (19-2)$$

اثبات

$$(20-2)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle &= \langle \psi | \left( \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \right) \left( \int \sum_{\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, s_1 \dots s_N} |\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N\rangle \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N | d^3 r_1 \dots d^3 r_N \right) | \psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int_{r_i} d^3 r_i v(\vec{r}_i) \int_{r_1 \dots r_N} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \sum_{s_1 \dots s_N} |\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N\rangle \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N | \psi \rangle \end{aligned}$$

تعویض متغیر  $\vec{r}_i = \vec{r}$  را انجام می‌دهیم. (دقت نمایید که جمله داخل  $\sum_{i=1}^N$  یک عدد ثابت است که

فقط به اندیس  $i$  بستگی دارد و تابعی از  $\vec{r}_i$  نیست.) با این کار عبارت بالا به صورت زیر قابل نوشتن است:

$$(21-2)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle &= \\ \int d^3 r v(\vec{r}) &\left( \sum_{i=1}^N \int_{r_1 \dots r_N} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \sum_{s_1 \dots s_N} \langle \psi | \vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N \rangle \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_i = \vec{r} \dots \vec{r}_N; s_1 \dots s_N | \psi \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d^3 r v(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$

## ۲-۴-۴- قضایای هوهنبرگ - کوهن

نظریه‌ی تابعی چگالی به شکل تاریخی به اوایل دهه سوم قرن بیستم باز می‌گردد، اما به شکل دقیق در

سال ۱۹۶۴ میلادی به وسیله‌ی دو قضیه‌ی مهم مربوط به هوهنبرگ و کوهن توسعه یافت [۶۲، ۶۳].

### قضیه‌ی اول هوهنبرگ - کوهن:

اگر هامیلتونی یک دستگاه N الکترونی به صورت

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_i v(\vec{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (22-2)$$

باشد پتانسیل  $v(\vec{r})$  صرف نظر از یک ثابت با چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه تناظر یک به یک دارد.

### قضیه‌ی دوم هوهنبرگ - کوهن:

برای یک چگالی آزمون  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  به شکلی که  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d^3r = N, \tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  داریم:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (23-2)$$

که  $E_0$  انرژی حالت پایه‌ی دستگاهی با هامیلتونی زیر است

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_i v(\vec{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (24-2)$$

تساوی فقط زمانی برقرار است که  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  چگالی حالت پایه  $\hat{H}$  باشد.

نتیجه‌ی مهمی که از قضیه دوم می‌گیریم این است که اگر یک دستگاه N الکترونی با بر همکنش

بین الکترونی با  $v(\vec{r})$  معلوم داشته باشیم چگالی الکترونی حالت پایه‌ی دستگاه تابعی است با شرط

$\rho(\vec{r}) \geq 0$  و  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$  که  $E_v[\rho(\vec{r})]$  را کمینه می‌کند و مقدار کمینه  $E_v[\rho(\vec{r})]$  برابر انرژی حالت

پایه‌ی دستگاه است. از این نتیجه برای به دست آوردن معادلات کوهن-شم استفاده می‌کنیم.



نکته: می توان اثبات نمود هر  $\rho_i(\vec{r})$  ای به جز  $\rho$  حالت پایه که  $E_v[\rho(\vec{r})]$  را اکستریم می کند یک چگالی الکترونی برانگیخته است و مقدار  $E_v[\rho_i(\vec{r})]$  انرژی حالت برانگیخته را می دهد. اما بر عکس این عبارت صحیح نیست یعنی هر  $\rho_i(\vec{r})$  که چگالی الکترونی حالت برانگیخته است  $E_v[\rho(\vec{r})]$  را اکستریم نمی کند.

## ۲-۴-۵- معادلات کوهن-شم

معادلات کوهن-شم که در سال ۱۹۶۵ میلادی منتشر شد، نظریه‌ی تابعی چگالی را به یک ابزار کاربردی تبدیل نمود. به کمک معادلات کوهن-شم  $\rho(\vec{r})$  چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه N الکترونی قابل محاسبه است. همان گونه که در قسمت قضایای-هوهنبرگ-کوهن بیان شد  $\rho(\vec{r})$  دارای تمام اطلاعات دستگاه بالا در حالت پایه است [۶۴،۶۵]. قبل از اینکه این قسمت را ادامه دهیم لازم است به این نکته اشاره نماییم که صورت مسأله به دست آوردن چگالی الکترونی حالت پایه هامیلتونی زیر است:

$$\tilde{H} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_i v(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-25)$$

در این معادله  $v(\vec{r}_i)$  انرژی پتانسیل یک الکترون در میدان کولنی ناشی از هسته‌ها است و فرض بر این است که شکل معلومی دارد. جمله سوم انرژی پتانسیل اندرکش کولونی الکترونها است. برای به دست آوردن معادلات کوهن-شم، دستگاه دیگری را معرفی می‌نماییم که به جای انرژی پتانسیل  $v(\vec{r}_i)$  در آن انرژی پتانسیل  $v_s(\vec{r})$  را داریم که در ابتدا نمی دانیم که چه شکلی دارد و در این دستگاه، اندرکش کولنی بین الکترونی وجود ندارد. و همچنین چگالی الکترونی حالت پایه ی این دستگاه دوم با چگالی الکترونی حالت پایه ی دستگاه اول یکی است. هامیلتونی این دستگاه دوم که دستگاه غیر بر همکنشی می‌نامیم عبارت است از

$$\tilde{H}_s = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_i v_s(\vec{r}_i) \quad (2-26)$$

اگر  $|\psi_s\rangle$  بردار حالت پایه  $\hat{H}_s$  باشد آنگاه تابع موج مربوطه که موجودی پاد متقارن است از دترمینان

اسلیتر به دست می آید. فرم مرتب تر  $|\psi_s\rangle$  به صورت زیر قابل نوشتن است؛

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P^{N!} (-1)^{[P]} |\psi_{P1}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{PN}\rangle \quad (27-2)$$

که  $N|\psi_1\rangle \dots |\psi_N\rangle$  جواب اول معادله تک الکترونی زیر است.

$$\left( \frac{P^2}{2m_e} + v(\vec{r}) \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (28-2)$$

و منظور از P جای گشتهای مختلف است؛ و  $(-1)^{[P]}$  برای جای گشت های دوتایی با تعداد فرد ۱- و

برای جای گشت های دوتایی با تعداد زوج ۱+ است.

چگالی الکترونی حالت پایه این دستگاه غیر بر همکنشی طبق تعریف از معادلات زیر به دست می آید:

$$(29-2)$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_s(\vec{r}) = \langle \psi_s | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi_s \rangle \\ \rho(\vec{r}) &= \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P^{N!} (-1)^{[P]} |\psi_{P1}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{PN}\rangle \right) \left( \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P'}^{N!} (-1)^{[P']} |\psi_{P'1}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{P'N}\rangle \right) \right) \\ \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N \sum_P^{N!} \sum_{P'}^{N!} (-1)^{[P]+[P']} \langle \psi_{P1} | \otimes \dots \otimes \langle \psi_{PN} | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi_{P'1}\rangle \otimes \dots \otimes | \psi_{P'N}\rangle \end{aligned}$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (N-1)! \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi_j \rangle \quad (30-2)$$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi_j \rangle \quad (31-2) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \left( \sum_s \int |\vec{r}'_i, s\rangle \langle \vec{r}'_i, s| d^3 r'_i \right) | \psi_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_s \int \psi_j^*(\vec{r}'_i, s) \delta(\vec{r} - \vec{r}'_i) \psi_j(\vec{r}'_i, s) d^3 r'_i \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_s \psi_j^*(\vec{r}_i, s) \psi_j(\vec{r}_i, s) \end{aligned}$$

پس در نهایت داریم:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_s |\psi_j(\vec{r}, s)|^2 \quad (32-2)$$

حال به دنبال به دست آوردن  $U_s(\vec{r})$  هستیم.

با دقت در اثبات قضیه اول هوهنبرگ و کوهن در می یابیم که برای دستگاه N الکترونی غیر بر

همکنشی باز می توان بیان داشت که مقدار انتظاری هر عملگر یعنی  $\langle \psi_s | \hat{O} | \psi_s \rangle$  باز به صورت تابعی از

چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه قابل بیان است یعنی  $O[\rho(\vec{r})]$ . پس مقدار انتظاری انرژی جنبشی دستگاه

N الکترونی غیر بر همکنشی به صورت زیر قابل بیان است و  $T[\rho(\vec{r})]$  برای تمام دستگاههای N الکترونی غیر

بر همکنشی شکل یکسان و جهانی دارد [۶۶].

$$\begin{aligned}
T_s[\rho(\vec{r})] &= \langle \psi_s | \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} | \psi_s \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{M!}} \sum_P (-1)^{|P|} \langle \psi_{P1} | \otimes \dots \otimes \langle \psi_{PN} | \sum_{i=1}^M \frac{P_i^2}{2m_e} \left( \frac{1}{\sqrt{M!}} \sum_P (-1)^{|P|} | \psi_{P1} \rangle \otimes \dots \otimes | \psi_{PN} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{M!} \sum_{I=1}^N \sum_p^M \sum_{p'}^M (-1)^{|P|+|P'|} \langle \psi_{P1} | \otimes \dots \otimes \langle \psi_{PN} | \frac{P_i^2}{2m_e} | \psi_{P1} \rangle \otimes \dots \otimes | \psi_{PN} \rangle \\
&= \frac{1}{M!} \sum_{I=1}^N \sum_P \langle \psi_{P1} | \otimes \dots \otimes \langle \psi_{PN} | \frac{P_i^2}{2m_e} | \psi_{P1} \rangle \otimes \dots \otimes | \psi_{P1} \rangle \\
&= \frac{1}{M!} \sum_{I=1}^N (N-1)! \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \frac{P_i^2}{2m_e} | \psi_j \rangle
\end{aligned}$$

(۳۳-۲)

#### ۲-۴-۶- روش حل معادلات کوهن-شم

پیشتر اشاره نمودیم که معادلات کوهن-شم باید به شکل خودسازگار حل شود و روش آن را بیان کردیم در آنجا دیدیم که در هر سعی و خطا بعد از ساخته شدن پتانسیل های هامیلتونی کوهن-شم نوبت به پیدا کردن ویژه مقادیر و ویژه توابع معادله می رسد. این مرحله وقت گیرترین مرحله در روش حل خودسازگار می باشد. در این قسمت با فرض معلوم بودن هامیلتونی کوهن-شم روش پیدا نمودن مقادیر ویژه و بردارهای ویژه کوهن-شم را به شکل عددی بیان می کنیم.

شکل معادله ی کوهن-شم که می خواهیم حل کنیم به صورت زیر است؛

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (۳۴-۲)$$

ما می خواهیم این معادله را برای یک بلور حل کنیم. می دانیم ساختار بلور تناوبی است یعنی

$$v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r}) \quad (۳۵-۲)$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r})$$

که  $\vec{R}$  یک بردار شبکه بلور است . جمله پتانسیل هارتری هم تناوبی است چون

$$\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{R} - \vec{r}'|} d^3 r' = \int \frac{\rho(\vec{r}'' + \vec{R})}{|\vec{r} - \vec{r}''|} d^3 r'' = \int \frac{\rho(\vec{r}'')}{|\vec{r} - \vec{r}''|} d^3 r'' \quad (۳۶-۲)$$

همین طور از قبل می دانیم که  $v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}[\rho(\vec{r})]$  پس

$$v_{xc}(\vec{r} + \vec{R}) = v_{xc}[\rho(\vec{r} + \vec{R})] = v_{xc}[\rho(\vec{r})] = v_{xc}(\vec{r}) \quad (۳۷-۲)$$

بنابراین معادله‌ی کوهن-شم دقیقاً شبیه به معادله‌ی شرودینگر تک ذره‌ای در یک پتانسیل تناوبی درآمده است.

در فرمول های بالا روشن است که انتگرال گیری فقط در یک سلول واحد صورت می پذیرد. در محاسبات کامپیوتری کافی است کلیه‌ی پتانسیل ها و توابع پایه در یک سلول واحد بلور حساب شود. پس این حرف صحیح است که بگوییم در محاسبات کامپیوتری محاسبات در یک سلول واحد اتفاق می افتد اما این حرف به این معنا نیست که ما فقط یک سلول منزوی را گرفته و خواص آن را به دست می آوریم بلکه ما خواص بلور را به دست می آوریم.

## ۲-۵- سطح انرژی فرمی

سطح انرژی فرمی بالاترین سطح انرژی در فضای K است که می تواند در دمای صفر مطلق توسط الکترون ها اشغال شود. در حقیقت در این دما، سطح انرژی فرمی، اوربیتال های پر نشده (نوار رسانش) را از اوربیتال های پر شده (نوار ظرفیت) جدا می کند.

## ۲-۶- شبه پتانسیل ها

حال با حضور کلیه ی عوامل می توان اقدام به حل معادله ی کوهن - شم نمود. اما در نظر گرفتن تمامی الکترونی سختی زیادی را به دنبال دارد. الکترون ها در یک جامد یا مولکول به دو دسته ی الکترون های درونی، که به لایه های الکترونی درونی متعلق هستند و در نزدیکی هسته قرار دارند، و الکترون های ظرفیت، که به لایه های بیرونی تعلق دارند و مسئول پیوندهای الکترونی و خواص فیزیکی و شیمیایی مهمی هستند، تقسیم می شوند. با توجه به این مسئله می توان تفاوتی را بین الکترون های درونی و ظرفیت قائل شد. این مبنا و اساس روش شبه پتانسیل است [67]. در این روش الکترون های مرکزی و یونی هسته با یک شبه پتانسیل جایگزین شده و بر یک مجموعه از شبه توابع موج عمل می کنند. شبه پتانسیل ها در حالی ایجاد می شوند که شبه توابع موج در نزدیکی هسته گره ی شعاعی ندارند و در این صورت است که در یک شعاع مخصوص  $r_{cut}$  شبه توابع موج برابر توابع موج واقعی می شوند. باید به این نکته توجه کرد که این شبه پتانسیل ها باید خواص اتمی را حفظ کنند. به منظور دستیابی به شبه پتانسیل ها، معادله ی شرودینگر به ازای کلیه ی الکترونها باید حل شود :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\Psi_l^{AE} = \varepsilon\Psi_l^{AE} \quad (2-38)$$

$\Psi_l^{AE}$  موج کل الکترون با اندازه حرکت زاویه ای  $l$  است.

## الف) شبه پتانسیل تجربی

روش تولید شبه پتانسیل های تجربی اولین بار در سال ۱۹۶۵ میلادی ارائه و در سال ۱۹۶۶ میلادی برای ۱۴ نیم رسانا توسط کوهن و برگستر تولید شد. شبه پتانسیل های تجربی برای هر بلور ساخته می شوند و با توجه به نوع ساختار بلور و عناصر آن با هم تفاوت دارند. به عبارتی برای ساختار هر عنصر شبه پتانسیل خاص مربوط به همان ساختار تولید می شود. در تولیدات این نوع شبه پتانسیل ها با صرف نظر کردن از برهمکنش بین الکترون های ظرفیت، به حل معادلات تک ذره ای شرودینگر مربوط به هر الکترون می پردازند. در این روش پارامتر قابل تغییر و دلخواهی وجود دارد که می توان با تغییر آن خواص ماده را تغییر داد. از آنجا که مقدار بهینه این پارامتر از طریق مطابقت نتایج حاصله با نتایج تجربی به دست می آید، به این نوع شبه پتانسیل ها، شبه پتانسیل های تجربی گفته می شود [۶۷].

## ب) شبه پتانسیل ابتدا به ساکن

شبه پتانسیل ابتدا به ساکن اولین بار در سال ۱۹۷۹ میلادی توسط هامان<sup>۱</sup> مطرح شد [۶۸] و در سال ۱۹۸۲ میلادی توسط بچلت<sup>۲</sup> و همکارانش برای ۵۱ عنصر تناوبی تولید شد. این شبه پتانسیل ها براساس اصول اولیه کوانتومی ساخته شده اند و در تولید آنها هیچگونه نتیجه تجربی استفاده نشده است. در این نوع شبه پتانسیل ها محاسبات برای یک اتم منزوی انجام می گیرد و در نهایت با حذف برهمکنش های متقابل الکترون های ظرفیت، برای کلیه ساختارهای بلوری آن عنصر مورد استفاده قرار می گیرد. دو نوع شبه پتانسیل ابتدا به ساکن وجود دارد: ۱- شبه پتانسیل های بارپایسته. ۲- شبه پتانسیل های فوق نرم

---

<sup>۱</sup>Bergster

<sup>۲</sup>Haman

<sup>۳</sup>Bachelet

شبه پتانسیل های بارپایسته اولین بار توسط هامان و همکارانش ایجاد شدند [۶۹] در این نوع شبه پتانسیل اصل پایستگی بار رعایت شده و شرط انتقال پذیری به خوبی برآورده می شود، بنابراین از دقت بالا و البته حجم محاسبات بالایی برخوردار می باشد. این نوع شبه پتانسیل ها دارای خواص زیر هستند:

ویژه مقادیر انرژی الکترون های ظرفیت متناظر با شبه تابع موج و تابع موج واقعی برابر هستند.

تابع موج الکترون های واقعی و شبه تابع موج و در نتیجه پتانسیل و شبه پتانسیل خارج از مغزه بر هم منطبق هستند.

مقدار بار ناشی از الکترون های محصور در ناحیه مغزه که از شبه پتانسیل به دست می آید با بار ناشی از الکترون های محصور در ناحیه مغزه که از پتانسیل به دست می آیند با هم برابر هستند.

برای رفع مشکلات موجود در شبه پتانسیل بارپایسته، شبه پتانسیل جدیدتری به نام فوق نرم معرفی شد که در آن شرط پایستگی بار رعایت نمی شود. با این روش می توان شبه پتانسیل های نرم تری ساخت به شرط آن که در خارج از ناحیه مغزه بر پتانسیل واقعی منطبق باشد و تعداد جملات کمتری در بسط به کار گیرد.

معیار اصلی در مناسب بودن شبه پتانسیل، انتقال پذیری و هموار بودن آن است. یعنی میتوان آن را در محیط های گوناگون به کار برد. شبه پتانسیل بارپایسته انتقال پذیری را به خوبی برآورده می کند و از دقت بالایی برخوردار است ولی حجم محاسبات را افزایش می دهد. شبه پتانسیل فوق نرم دقت کمتری دارد اما حجم محاسبات را کم میکند.



## ۲-۷- تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

یکی دیگر از تقریب‌ها برای محاسبه‌ی تابعی انرژی تبادل-همبستگی تقریب GGA است این تقریب از تقریب LDA دقیق‌تر است. انرژی تبادل-همبستگی در بسیاری از حالت‌ها ممکن است علاوه بر چگالی موضعی در ناحیه مربوطه به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی داشته باشد. به همین دلیل در تقریب GGA وابستگی تابعی تبادل-همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می‌شود. به دلایل زیر می‌توان تقریب GGA را دقیق‌تر از تقریب LDA دانست [۷۰].

۱- در تقریب LDA انرژی تبادل-همبستگی به صورت یکتایی تعریف می‌شود و تغییرات چگالی در نظر گرفته نمی‌شود ولی در تقریب GGA به دلیل اینکه شیب چگالی نیز در محاسبات وارد می‌شود از آزادی بیشتری برای محاسبه انرژی تبادل-همبستگی می‌توان بهره جست.

۲- در تقریب GGA از پارامترهای زیاد و از مقادیر تجربی برای اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود و باعث دقیق‌تر شدن شکل تابعی انرژی تبادل-همبستگی می‌شود.

## ۲-۸- طرح کلی نظریه‌ی تابعی چگالی

در نظریه‌ی تابعی چگالی محاسبات به صورت خود-سازگار حل می‌شوند. مراحل محاسبات عبارتند از:

۱- داده‌های ورودی: داده‌های ورودی مختصات، عدد اتمی اتم‌ها و تعداد کل الکترون‌ها می‌باشد. اگر

شبه پتانسیل به کار رود باید فرم واضح آن را بدانیم و اگر امواج تخت به کار گرفته شده باشد باید بررسی کنیم که چگونه نتایج به بعضی پارامترهای بحرانی بستگی دارد. برای مثال تعداد نقاط برای منطقه بریلوئن و غیره.

۲- چگالی ورودی: در این مرحله، چگالی آزمایشی اولیه را قرار می‌دهیم که ممکن است برهم نهی

چگالی‌های بار اتمی باشد و یا از محاسبات نیمه تجربی به دست آمده باشد.

۳- ایجاد پتانسیل هارتزی: در این جا از معادله‌ی مکان که مشتق دوم پتانسیل را به چگالی بار مربوط

می‌کند استفاده می‌کنیم.

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\delta n(\mathbf{r})} = \quad (50-2)$$

$$\frac{\delta [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n)]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left( \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n)}{\delta n} \right)_{n(\mathbf{r})} \equiv \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))$$

۴- ایجاد پتانسیل تبدالی: برای چگالی ورودی پتانسیل تبدالی محاسبه می‌شود که این پتانسیل به

صورت زیر می‌باشد.

۵- ایجاد پتانسیل مؤثر: این پتانسیل با جمع کردن سه مؤلفه پتانسیل تبدالی خارجی  $V_{ext}$ ، پتانسیل

هارتزی  $V_{Hartree}$  و پتانسیل تبدالی  $V_{xc}$ ، بدست می‌آید و آن را با  $V_{effect}$  نشان می‌دهیم.

۶- حل معادلات کوهن - شم: در این مرحله معادلات کوهن - شم هم در فضای مستقیم و هم در

فضای وارون حل می‌شوند.

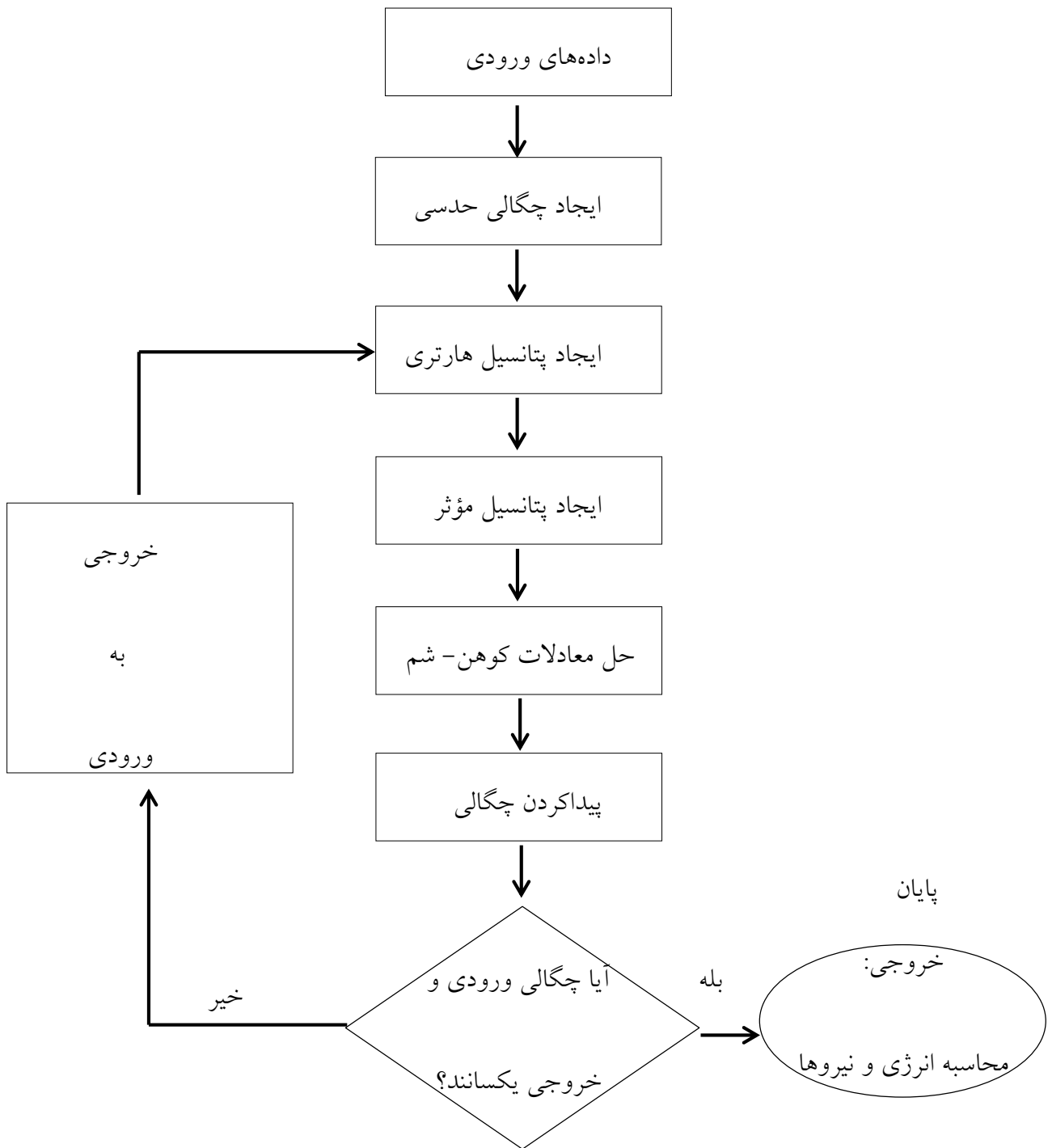
۷- به دست آوردن چگالی خروجی: با حل کردن معادلات کوهن - شم چگالی خروجی به دست

می‌آید.

۸- امتحان کردن میزان همگرایی: در این مرحله اختلاف میان چگالی ورودی و چگالی خروجی

محاسبه می‌شود که اگر بیش‌تر از مقدار معینی که از قبل تعیین می‌شود باشد چرخه باید تکرار شود. ولی اگر

اختلاف زیاد نباشد، چگالی حالت پایه را بدست آورده‌ایم [۷۱].





## فصل سوم

### ۳- معرفی نرم افزار

## ۳-۱- معرفی کد محاسباتی

در مجموعه بسته های نرم افزاری شبیه سازی و محاسبه ساختار بلوری، از جمله wien2k، castep، vasp و ... بسته نرم افزاری Quantum-Espresso یکی از جدیدترین بسته های نرم افزاری برای محاسبه خواص مواد می باشد، که به زبان برنامه نویسی فرترن<sup>۱</sup> نوشته شده و تحت سیستم عامل لینوکس قابل اجرا می باشد. بخش گرافیکی نرم افزار بر پایه زبان c ایجاد شده است. این کد محاسباتی در سال ۲۰۰۲ میلادی توسط بارونی<sup>۲</sup> و همکارانش تحت عنوان موج تخت معرفی شد [۷۲]. کلمه اسپرسو از کنار هم چیدن حروف مشخص شده عبارت زیر به دست آمده است و به دلیل کوانتومی بودن محاسبات، این نرم افزار کوانتوم اسپرسو نامیده می شود.

Open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization

نام دیگر این کد PWscf است. اساس نرم افزار کوانتوم اسپرسو نظریه تابعی چگالی و حل خود سازگار معادلات کوهن-شم به روش موج تخت است. از طرفی به جای استفاده از پتانسیل از روش جدیدتر و سریعتر شبه پتانسیل استفاده می کند. بهترین محیط متنی و گرافیک برای این نرم افزار، لینوکس Suse، Ubuntu، Fedora می باشد.

## ۳-۲- برنامه های اجرایی در کوانتوم اسپرسو

در این پایان نامه ما تنها از بخشی از کد PWscf<sup>۳</sup> شامل برنامه های اجرایی زیر است، استفاده کرده ایم.

pw.x, ev.x, ph.x, pp.x, dos.x, projwfc.x, bands.x, plotband.x, plotrho.x

---

<sup>۱</sup>Fortran

<sup>۲</sup>Baroni

<sup>۳</sup>Plane-Wave self-consistent field

**pw.x**: این برنامه با حل معادلات تک ذره ای کوهن- شم به روش خودسازگار ویژه مقدارها و ویژه توابع آن را به دست می آورد. چرا که بعد از انجام مراحل بهینه سازی کاربر با گرفتن خروجی آن قادر به انجام خیلی از محاسبات دیگر مانند محاسبات ساختار نواری، چگالی حالت ها، چگالی حالت های جزئی، چگالی ابر الکترونی، خواص اپتیکی، بررسی مدهای فونونی و ... خواهد بود.

**Ev.x**: این برنامه منحنی انرژی برحسب حجم را رسم کرده و پارامتر شبکه تعادلی را محاسبه می کند.

**pp.x**: این برنامه با توجه به فایل ورودی اش می تواند از فایل های به دست آمده توسط **pw.x** تحلیل ها و محاسبات مختلفی را انجام دهد. چنانچه چگالی مورد محاسبه چگالی الکترونی باشد، با اجرای آن، چگالی الکترونی در تمام نقاط سلول واحد محاسبه می شود.

**ph.x**: توسط این برنامه و با استفاده از ویژه حالت های همگرا شده به دست آمده توسط **pw.x** مدهای فرکانسی فونونی دستگاه در بردارهای  $q$  مختلف محاسبه می شوند.

**plotrho.x**: این برنامه چگالی الکترونی به دست آمده در مرحله قبل که در فایل **fileout** ذخیره شده است را در یک نمودار دوبعدی با فرمت **postscript** رسم می کند.

**dos.x**: این برنامه ویژه مقادیر را از فایل های خروجی استخراج کرده و سپس به محاسبه چگالی حالت های الکترونی می پردازد.

**projwfc**: این برنامه با توجه به ویژه توابع به دست آمده توسط **pw.x** چگالی حالت های جزئی را محاسبه می کند.

**bands.x**: این برنامه با توجه به ویژه توابع به دست آمده توسط **pw.x** ساختار نواری را محاسبه می کند.

plotbands.x: ویژه مقادیر انرژی ذخیره شده توسط bands.x به وسیله این برنامه خوانده شده و نمودار

ساختار نواری با فرمت postscript تولید می شود.

برای انجام هر یک از این محاسبات ابتدا نیاز به یک اجرای خودسازگار می باشد. بنابراین در مرحله اول

لازم است فایل های ورودی مناسب برای این نرم افزار را تولید کنیم.

### ۳-۳- پارامترهای ضروری در فایل های ورودی نرم افزار کوانتوم اسپرسو

۱- Calculation: نوع محاسبات را مشخص میکند.

۲- Outdir: در این قسمت باید آدرس پوش های به برنامه داده شود تا نتایج به دست آمده از محاسبات

را به صورت فایل هایی با پسوند save و wfc در آن ذخیره کند.

۳- Prefix: پیشوندی است که برای نام گذاری فایل های خروجی از آن استفاده می شود.

۴- Pseudo-dir: در این قسمت آدرس پوشه ای که شامل فایل های شبه پتانسیل اتم ها می باشد

نوشته می شود.

&SYSTEM

در این قسمت مشخصات بلور از جمله نوع شبکه براوه، ثابت های شبکه، تعداد اتم های موجود در سلول

واحد، تعداد نوع عناصر، مغناطیسی یا غیرمغناطیسی بودن اجرا، انرژی قطع تابع موج و چگالی بار به برنامه

معرفی می شود.

&ELECTRONS

conv-thr: این گزینه میزان همگرایی انرژی را نشان می دهد و پیش فرض آن  $10^{-6}$  Ry است.



mixing\_beta: در این قسمت سهم مربوط به چگالی مرحله قبل در برهم نهی چگالی ها مشخص می شود.

electron-maxstep: در این قسمت می توان تعداد بیشین مراحل تکرار یک اجرای خودسازگار را مشخص کرد.

diagonalization: این گزینه روش قطری کردن ماتریس هامیلتونی را تعیین میکند.

#### ATOMIC-SPECIES

در این قسمت نام اختصاری اتم ها، جرم اتمی و نام فایل حاوی شبه پتانسیل عناصر مختلف موجود در بلور، به برنامه معرفی می شود. شبه پتانسیل های مورد استفاده در این پروژه از پایگاه اطلاعاتی مربوط به کد PWscf گرفته شده اند.

#### ATOMIC-POSITIONS

در این قسمت مکان اتم های موجود در شبکه مشخص می شود. مختصات اتم ها می تواند در واحد، alat.bohr, ngstrom.crystal معرفی شود .

#### K\_POINT

با انتخاب نقاط k برنامه تقارن بلور را در نظر گرفته و نقاط معادل از نظر تقارنی را حذف می کند و به جای محاسبه به ازای تمامی مقادیر مجاز k این تابع را تنها به ازای مقادیر محدودی از آنها محاسبه می کند.

### ۳-۴- قابلیت های نرم افزار کوانتوم اسپرسو

کوانتوم اسپرسو می تواند برای هر ساختار بلوری یا آلیاژ پیشرفته و ه همچنین برای ترکیبات فلزی، نیمه رسانا و حتی عایق ها مورد استفاده قرار بگیرد. شبیه سازی هایی که کوانتوم اسپرسو می تواند انجام دهد به طور خلاصه عبارتند از:

-محاسبه اربیتال ها و انرژی کوهن- شم برای سیستم های منفرد، توسعه یافته (تناوبی) و همچنین محاسبه انرژی حالت های پایه آنها.

-بهینه سازی ساختارهای میکروسکوپی (مختصات اتمی) و ماکروسکوپی (سلول واحد) با درجات آزادی اختیاری، با استفاده از نیروهای هلمن- فاینمن و تنشی.

-محاسبه حالت های پایه برای سیستم های مغناطیسی یا اسپین قطبیده شامل جفت شدگی اسپین- مدار و مغناطش (خاصیت مغناطیسی) غیرخطی.

-شبیه سازی دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن با استفاده از روش لاگرانژ<sup>۱</sup> پارینلو<sup>۲</sup> یا محاسبه نیروهای هلمن- فاینمن در سطح بورن- اپنهايمر.

-محاسبه نظریه تابعی چگالی اختلالی و بعد از آن محاسبه مشتق سوم انرژی کل در طول موج هر اربیتال، پیش بینی پراکندگی فونونی، برهمکنش الکترون- فونون و فونون- فونون و تابع تعادلی واکنش [۷۳].

---

<sup>۱</sup>lagrange

<sup>۲</sup>Parrinello

<sup>۳</sup>Hellmann-Feynman

<sup>۴</sup>Density Functional Pertubation Theory

## فصل

### ۴- نتایج و بحث

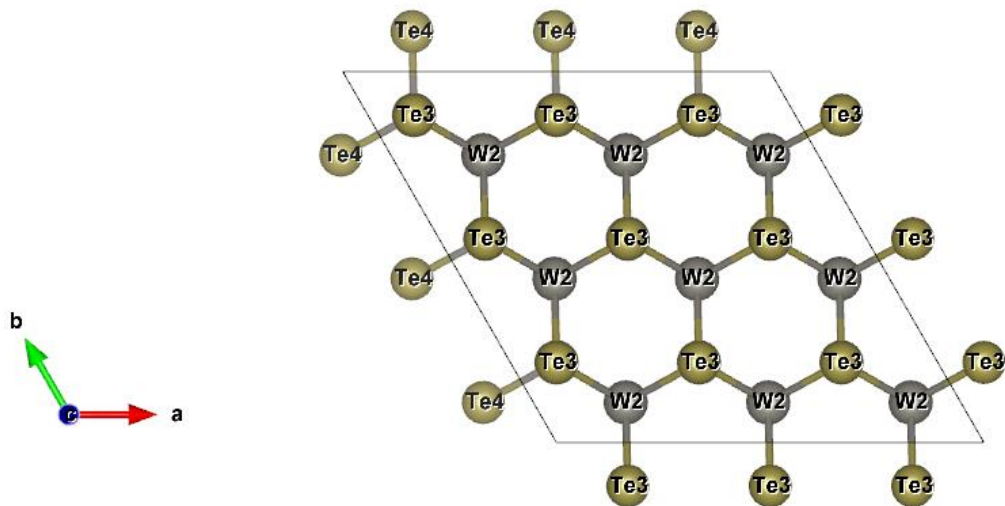
## ۴-۱- مقدمه

در این فصل ساختار الکترونی و خواص اپتیکی  $WTe_2$  در ساختار شش گوش بررسی شده است. در بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالت های کلی و جزئی و ساختار نواری محاسبه شده است و محاسبات اپتیکی شامل بررسی تابع دی الکترونیک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی است. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل PAW در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است.

## ۴-۲- بهینه سازی پارامترهای اولیه

### ۴-۲-۱- بهینه سازی انرژی قطع و نقاط K

بهینه سازی انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت که منجر به کاهش زمان محاسبات نیز می شود ضروری است. در شکل ۴-۱ نمای از بالای ساختار شش گوش  $WTe_2$  نشان داده شده است و بردارهای شبکه آن طبق آنچه از مقالات استخراج شده در جدول ۴-۱ درج شده است. پیش از آغاز محاسبات ابتدا ساختار سلول واحد این ماده بر اساس نتایج گزارش شده در مقالات ساخته شد و سپس اقدام به بهینه سازی پارامترهای ورودی نمودیم.



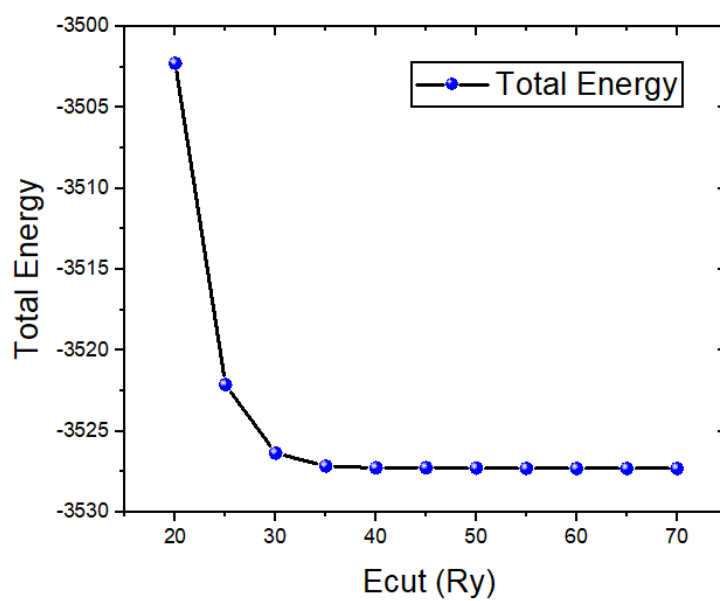
۴-۱: نمای از بالا ساختار شش گوش WTe<sub>2</sub>.

گام نخست در انجام محاسبات انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات است. یکی از معیارهای مناسب برای انتخاب شبه پتانسیل نزدیک بودن خواص فیزیکی محاسبه شده نظیر پارامتر تعادلی شبکه با مقادیر تجربی است. شبه پتانسیل مورد استفاده در این تحقیق همگی از نوع شبه پتانسیل PAW می باشند.

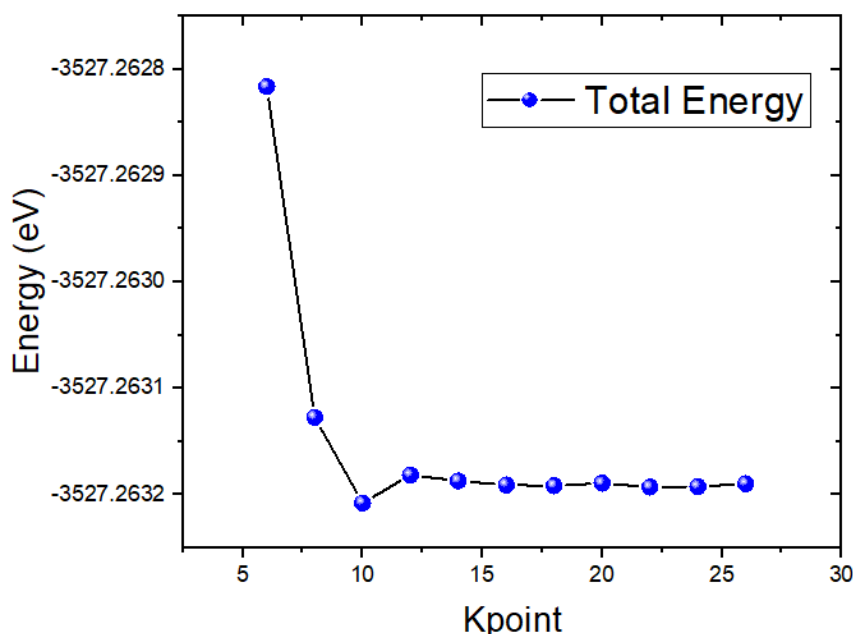
به منظور یافتن انرژی قطع بهینه، به ازای یک تعداد نقاط K معین، محاسبات خود سازگار برای انرژی قطع متفاوت انجام گرفت و میزان همگرایی انرژی کلی هر یاخته بر حسب انرژی قطع بررسی شد. مقدار انرژی قطع با توجه به شکل ۴-۲ مقدار ۴۰ Ry بدست آمد. برای بهینه سازی تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط K در هر راستا در منطقه اول بریلوئن، انرژی کل یاخته محاسبه شده و همگرایی آن بررسی گردید. این روش معروف به روش منخورست-پک می باشد.

<sup>1</sup>Monkhorst-Pack

در این کار تعداد نقاط K بهینه شده برای ساختار  $WTe_2$  در هر راستا ۱۴ بدست آمد . یعنی مش بندی شبکه وارون با یک تقسیم بندی  $14 \times 14 \times 14$  صورت گرفته است که نتیجه محاسبات در شکل (۳-۴) آورده شده است.



شکل ۳-۴: نمودار انرژی قطع ساختار  $WTe_2$ .



شکل ۴-۳: نمودار انرژی بر حسب نقاط فضای وارون ساختار  $WTe_2$ .

#### ۴-۲-۲- بهینه سازی ابعادی، بردار شبکه و طول پیوندها

پس از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین کمیت فیزیکی قابل استخراج که مقدار آن برای محاسبات ساختار نواری و چگالی حالاتها ضروری است، بهینه سازی ثابتهای شبکه است. به این منظور یک شبکه آزمون با ثابت شبکه ای نزدیک به مقادیر تجربی یا مقادیر گزارش شده در مقالات دیگران در نظر گرفته و با بررسی تغییرات انرژی شبکه بر حسب ثابت شبکه، ثابت شبکه ای که به ازای آن انرژی شبکه کمینه می شود را به عنوان ثابت تعادلی شبکه انتخاب می کنیم. این کار در نرم افزار کوانتوم اسپرسو به کمک دستوری به نام vc-relax انجام می شود. با این دستور، نرم افزار بصورت اتوماتیک در حین تغییر طول بردار شبکه ها، مختصات اتم ها را نیز جابجا کرده و بهینه ترین حالت را در فایل خروجی چاپ می کند.

مقدار محاسبه شده برای پارامترهای تعادلی شبکه، مقادیر تجربی و سایر کارهای محاسباتی دیگر در

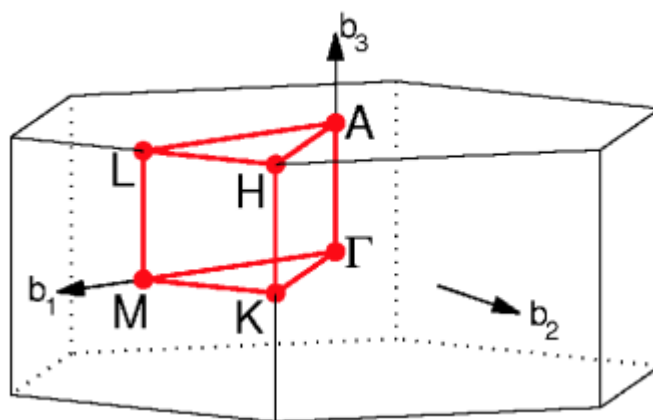
جدول (۴-۱) آورده شده اند که نتایج توافق خوبی با هم دارند.

جدول ۴-۱: طول بردارهای شبکه و طول پیوند های  $WTe_2$ .

طول پیوند	بردار $c$ (Å)	بردار $a$ (Å)	نمونه	
۲/۷۱	۱۴/۱۸	۳/۵۹۹	$WTe_2$	در این کار با تقریب GGA
۲/۸	۱۲/۹۷۶	۳/۲۸۶	$WTe_2$ -Exp[۷۴]	مقدار تجربی گزارش شده
۲/۷۵	۱۲/۳۴۹	۳/۱۵۵	$WTe_2$ [۷۸]	کار دیگران با تقریب GGA

### ۴-۳- بررسی ساختار الکترونی $WTe_2$ با استفاده از تقریب GGA

برای محاسبه ساختار نواری ماده  $WTe_2$  ابتدا با استفاده از انجام محاسبات خود سازگار، انرژی فرمی را مشخص می کنیم. سپس با انتخاب مسیر انتگرال گیری ما بین نقاط تقارنی در منطقه کاهش ناپذیر بریلوئن محاسبات ساختار نواری انجام می گیرد. شکل ۴-۴ مسیر انتگرال گیری مناسب برای ساختار شش گوش  $WTe_2$  نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: مسیر انتگرال گیری مناسب برای ساختار شش گوش  $WTe_2$ .



ساختار نواری ماده ی  $WTe_2$  در شکل ۴-۵ رسم شده است. همانگونه که مشاهده می شود  $WTe_2$  دارای گاف نواری  $0.7 \text{ eV}$  می باشد. پیش از این نیز لی<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از تقریب LDA گاف نواری فاز شش گوش این ماده را  $0.702 \text{ eV}$  گزارش کرده بودند [۷۴]. آمین<sup>۲</sup> و همکارانش نیز ساختار نواری این ماده را با تابع تبدلی-همبستگی PBE محاسبه کرده و گاف نواری این ماده را  $0.73 \text{ eV}$  بدست آورده اند [۷۵].

جدول ۴-۲: مقایسه گاف نواری  $WTe_2$  با تقریب های مختلف.

نمونه	تقریب		گاف نواری (eV)
$WTe_2$	در این کار با تقریب GGA	PBEsol	۰/۷۰
	کار دیگران با تقریب GGA	GGA	۰/۷۰ [۷۴]
	مقدار تجربی گزارش شده	-	۰/۸۶ [۷۹]

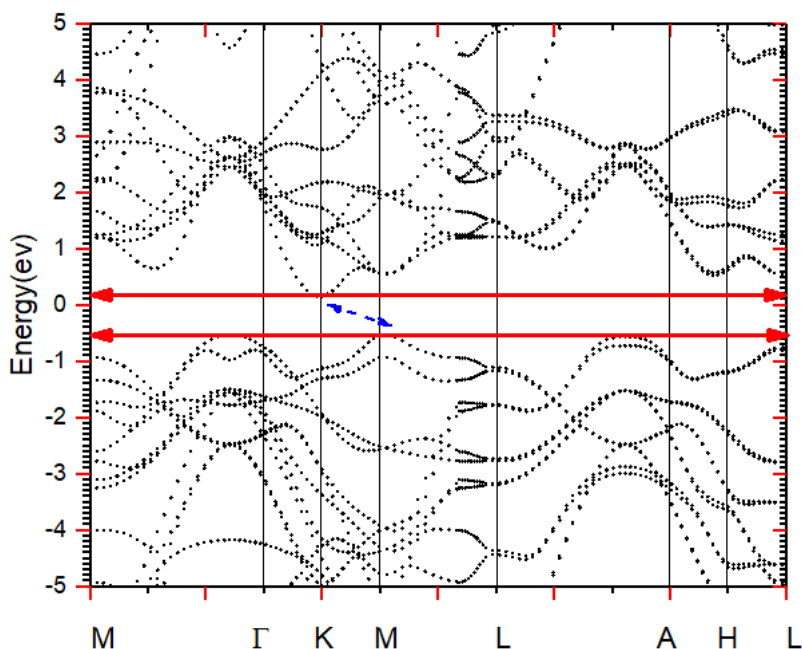
همانطور که از شکل ۴-۵ مشخص است، کمینه نوار رسانش در نقطه ی K و بیشینه ی نوار ظرفیت در نقطه ی M قرار دارند. در نتیجه این ماده دارای گاف نواری غیر مستقیم می باشد. چگالی حالت های محاسبه شده برای ماده  $WTe_2$  نیز در شکل ۴-۶ رسم شده است.

از دیگر کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالت های جزئی (PDOS) و کلی (DOS) می باشند. چگالی حالت یک سیستم مقدار حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم و در واحد انرژی است. همچنین برای مشخص شدن سهم هر اوربیتال در ساختار نواری باید چگالی حالت های جزئی اوربیتال های

<sup>۱</sup>Chia-Hui Lee

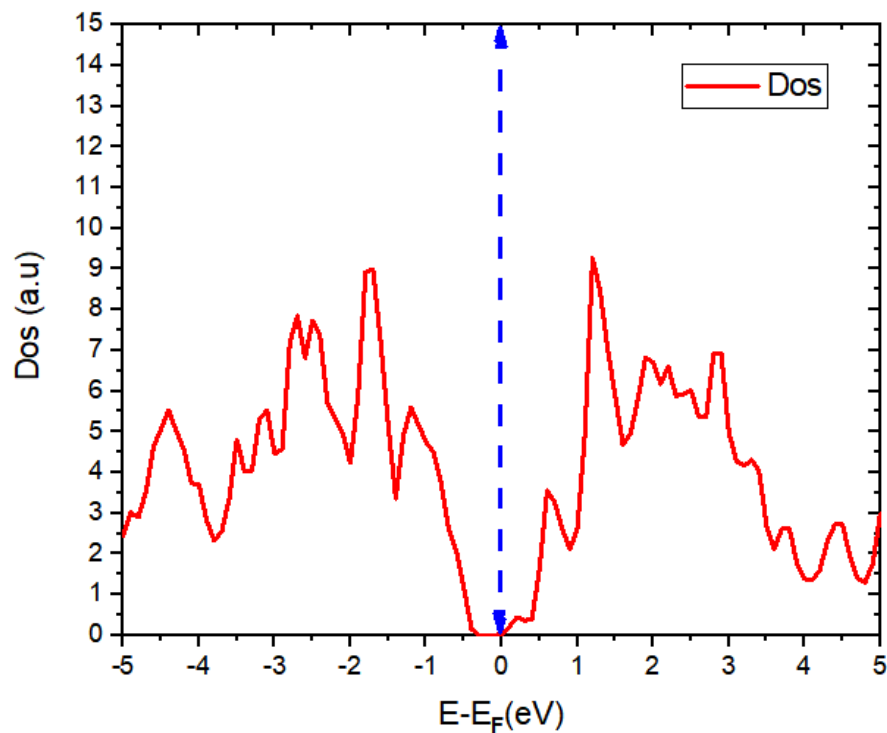
<sup>۲</sup>B. Amin

هر اتم محاسبه گردد. در عایق ها و نیمر رسانا ها، چگالی حالت های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف از هم جدا می شوند. یک چگالی حالت بزرگ در نوار انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالت های الکترونی قابل دسترس برای اشغال شدن در آن انرژی می باشد.



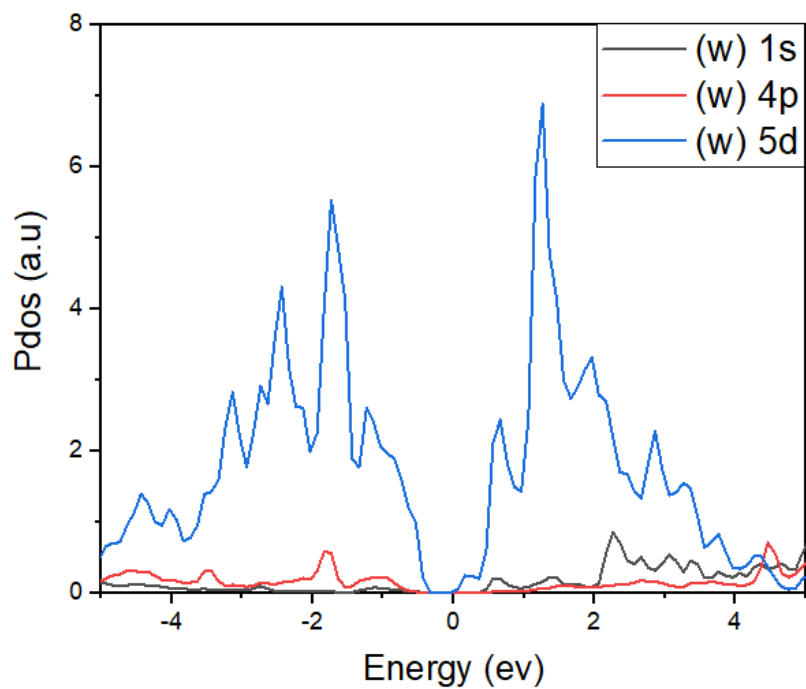
شکل ۴-۵: ساختار نواری محاسبه شده برای ماده  $WTe_2$ .

از نمودار چگالی حالت ها مشاهده می شود که لبه ی نوار رسانش به تراز فرمی بسیار نزدیک می باشد در حالی که لبه ی نوار ظرفیت با سطح فرمی فاصله ی بیشتری دارد. در مکان هایی که با یک چگالی حالت صفر مواجه می شویم بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی برای اشغال شدن وجود ندارد. به همین دلیل می توان گاف نواری را از روی نمودار چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی به دست بیاوریم. گاف انرژی ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در حدود  $0.7 \text{ eV}$  می باشد.

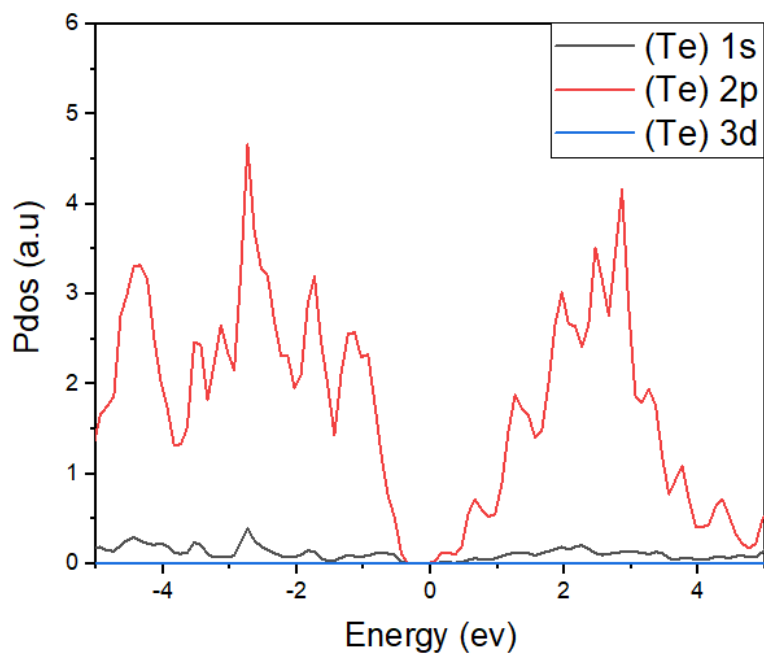


شکل ۴-۶: چگالی حالت های محاسبه شده برای ماده  $WTe_2$ .

به منظور آنکه تحلیل دقیقتری از ساختار الکترونی ماده ی  $WTe_2$  داشته باشیم، چگالی حالت های جزئی آن که در شکل های (۷-۴ و ۸-۴) رسم شده اند... به خوبی مشاهده می شود که لبه نوار رسانش را اوربیتال d اتم W شکل داده است. همچنین لبه ی نوار ظرفیت ساختار  $WTe_2$  را اوربیتال p اتم Te ساخته است.



شکل ۴-۷: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم W در ماده  $WTe_2$ .



شکل ۴-۸: نمودار چگالی حالت های جزئی اتم Te در ماده  $WTe_2$ .

## ۴-۴- بررسی خواص اپتیکی $WTe_2$ با استفاده از تقریب GGA

### ۴-۴-۱- قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک

رفتار اپتیکی هر ماده با تابع دی الکتریک آن مشخص می شود. این بدان معنی است که تابع دی الکتریک پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی ایجاد شده است. تابع دی الکتریک دارای یک بخش حقیقی  $\epsilon_1$  و یک بخش موهومی  $\epsilon_2$  است. بخش موهومی از عناصر ماتریسی تکانه مرتبط با حالت های الکترونی اشغال شده و اشغال نشده قابل محاسبه است و بخش حقیقی نیز از رابطه کرامرز - کرونیک بدست می آید. مقدار بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر، معرف ثابت دی الکتریک استاتیک  $\epsilon_1(\omega=0)$  می باشد. نتایج این بحث نشان میدهد که رفتار بلور در دو راستای بلوری ناهمسانگرد است. بررسی رفتار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نشان می دهد که در هر دو راستای x و z مقدار تابع دی الکتریک به ترتیب با افزایش انرژی از حدود  $10/0.54$  eV و  $8/775$  eV منفی می شود. فرکانسی را که به ازای آن رفتار تابع دی الکتریک از مقدار مثبت  $\epsilon_1(\omega) > 0$  به مقدار منفی  $\epsilon_1(\omega) < 0$  تغییر وضعیت می دهد فرکانس پلاسمایی  $\omega_p$  نامیده می شود. به ازای هر  $\epsilon_1(\omega) > 0$  ماده رفتار الکتریکی و به ازای  $\epsilon_1(\omega) < 0$  ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد.

(۱-۴)

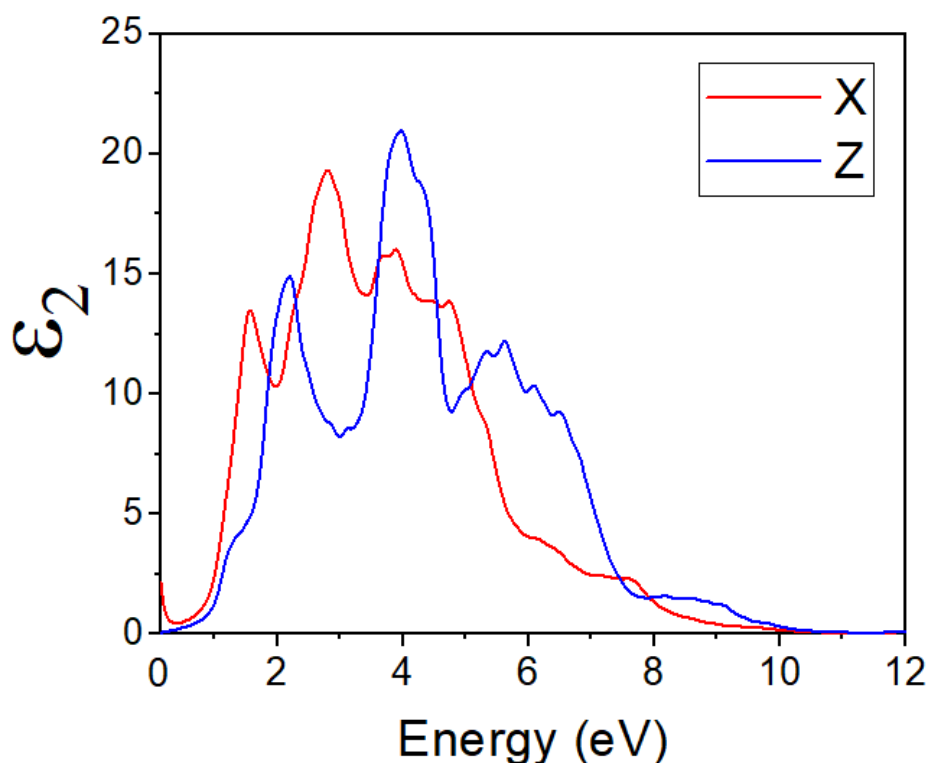
$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega)$$

$$\chi_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\chi_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

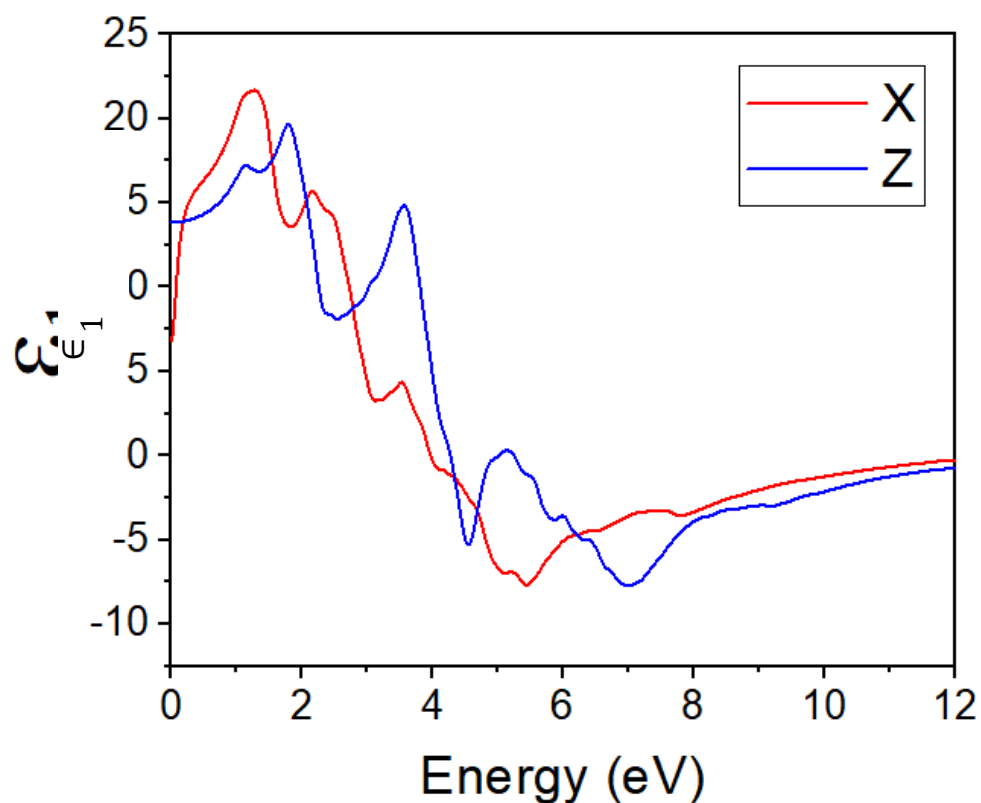
بخش موهومی تابع دی الکتریک  $\epsilon_2(\omega)$  اختلال وابسته به زمان برای حالت های الکترونی در وضعیت پایه می باشد و برای توصیف برهم کنش الکترون با فوتون یک شاخص موثر است. میدان الکتریکی فوتون منجر به گذارهای اپتیکی بین حالت های الکترونی اشغال شده و حالت های الکترونی اشغال نشده می شود. اولین قله در نمودار موهومی نشان دهنده اولین گذار می باشد که با توجه به نمودارهای چگال حالت های جزئی محاسبه شده از حضور چگالی حالت های W-d و Te-p در نوار ظرفیت و رسانش ناشی می شود. از این حالت ها می شود نتیجه گرفت که گذار ها از W-d به Te-p رخ می دهد.

نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک بر حسب انرژی در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. گستره ی انرژی بین ۲۰ تا ۰ الکترون ولت انتخاب شده است. بخش موهومی تابع دی الکتریک با ساختار نواری مواد همبسته است. با مقایسه ی موقعیت قله ها با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و رسانش می توانیم هر قله در نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک ( $\epsilon_2(\omega)$ ) را با یک گذار بین نواری از ساختار نواری توصیف کنیم. با توجه به شکل ۴-۹ اولین نقطه ی بحرانی تابع دی الکتریک در انرژی حدود ۰/۷ eV واقع است. این نقطه آستانه گذار اپتیکی بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش را به دست می دهد که لبه جذب بنیادی (گاف نواری) نامیده می شود.



شکل ۴-۹: نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

شکل ۴-۱۰ قسمت حقیقی تابع دی الکتریک را نشان می دهد. مقدار حقیقی تابع دی الکتریک به ازای انرژی صفر را ثابت دی الکتریک استاتیک می نامند که با توجه به شکل ۴-۱۰ برای ماده ی  $WTe_2$   $13/5$  می باشد. هنگامی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود، بلور تابش فرودی را جذب می کند و در مقابل نور فرودی کدر خواهد بود و ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد. فرکانسی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به ازای آن منفی می شود فرکانس پلاسما نامیده می شود که مقدار آن با توجه به شکل ۴-۱۰ برای ماده ی  $WTe_2$  در  $4$  الکترون ولت رخ می دهد. در نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک قله هایی در انرژی حدود  $1/5$  و  $3/5$  الکترون ولت دیده می شوند که شدت آنها از همه بیشتر است. قله های بعدی مربوط به گذار الکترون از نوارهای ظرفیت پایین تر به اولین نوار رسانش می باشند.



شکل ۴-۱۰: نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

#### ۴-۴-۲- ضریب شکست و ضریب خاموشی

در این نمودار چگونگی انتشار امواج الکترومغناطیسی در یک محیط به ضریب شکست  $n$  و ضریب خاموشی  $k$  بستگی دارد. ضریب شکست میزان انتشار امواج و ضریب خاموشی پاشندگی امواج را نشان می دهد. نمودار ضریب شکست محاسبه شده بر حسب انرژی برای ساختار  $WTe_2$  در راستاهای X و Z نشان داده شده است.

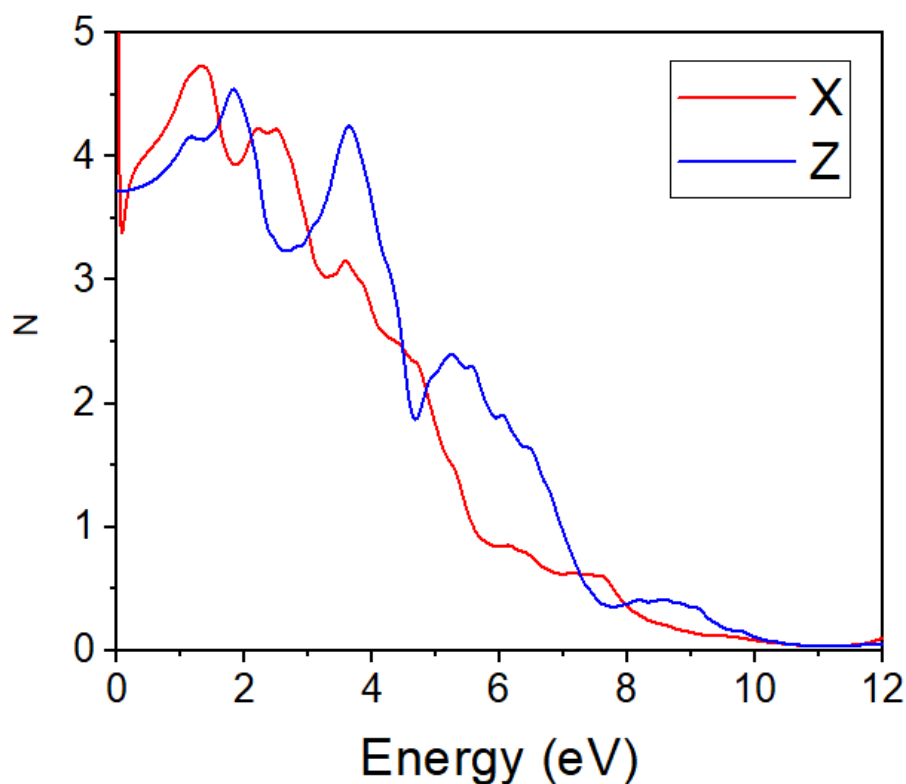
نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. دانستن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای کاربرد آن در ساخت قطعات اپتیکی مهم است برای محاسبه ضریب شکست و ضریب خاموشی از معادلات زیر استفاده میکنیم. نمودار ضریب شکست  $n(\omega)$  و ضریب خاموشی  $k(\omega)$  ماده  $WTe_2$  در



شکل ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نشان داده شده است. رابطه ی ضریب شکست و قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک به صورت زیر است:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}} \quad (۲-۴)$$

که در این رابطه  $\varepsilon_1$  و  $\varepsilon_2$  به ترتیب قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک می باشند. با توجه به محاسبات مقدار ضریب شکست استاتیک (ضریب شکست در فرکانس صفر) ماده ی  $WTe_2$ ،  $3/7$  می باشد. در نواحی که ضریب شکست به طور سریع کاهش می یابد بیشترین میزان جذب را داریم. در مواقعی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم شود جذب اتفاق می افتد [41]. تمامی قله های ظاهر شده در طیف ضریب شکست  $n(\omega)$  به قله های ظاهر شده در قسمت های موهومی تابع دی الکتریک مربوطند.



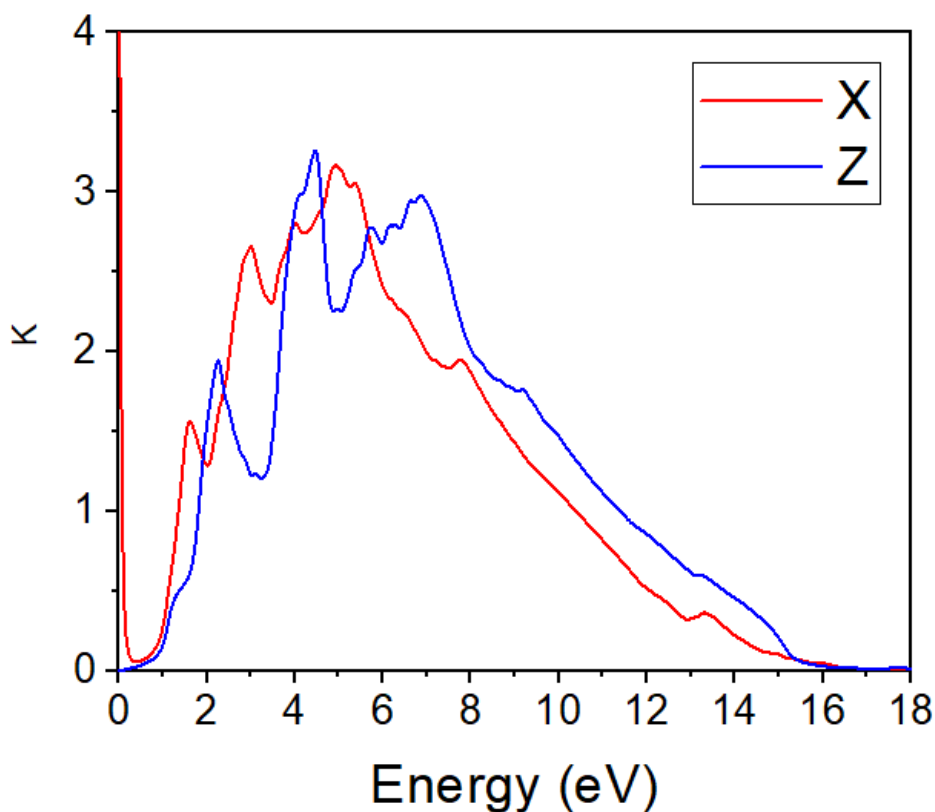
شکل ۴-۱۱: نمودار ضریب شکست ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

نمودار ضریب خاموشی برحسب انرژی در دو راستای X و Z نیز محاسبه شده است و نتایج آن در شکل زیر نشان داده شده است. نمودار ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب امواج الکترومغناطیس می باشد و لذا در انرژی هایی که شاهد حضور قله در نمودارهای خاموشی جذب هستیم بیشترین میزان جذب فوتون وجود دارد. اگر موج الکترومغناطیسی به راحتی در ماده نفوذ کند ماده دارای ضریب خاموشی کوچک می باشد. و اگر به سختی در ماده نفوذ کند ضریب خاموشی بالا می باشد.

رابطه ی ضریب خاموشی و قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک به صورت زیر است:

$$K(\omega) = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}} \quad (3-4)$$

که در این رابطه  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_2$  به ترتیب قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک می باشند. تنها تفاوت ضریب خاموشی با ضریب شکست در یک علامت منفی در زیر رادیکال اول برای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ( $\epsilon_1$ ) می باشد. در نمودار ضریب خاموشی، قله ها نشانگر میزان پاشندگی فوتون در انرژی مورد نظر می باشد. اگر موج الکترومغناطیسی به سادگی در ماده نفوذ کند، ضریب خاموشی کوچک و اگر به سختی عبور کند ضریب خاموشی بزرگ خواهد داشت. در این نمودار در انرژی های حدود ۲، ۴ و ۷ الکترون ولت نیز شاهد قله های اصلی می باشیم که می تواند ناشی از گذار بین نواری از حالت های اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت های اشغال نشده در نوار رسانش باشد.



شکل ۴-۱۲: نمودار ضریب خاموشی ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

## ۴-۵- ضریب جذب

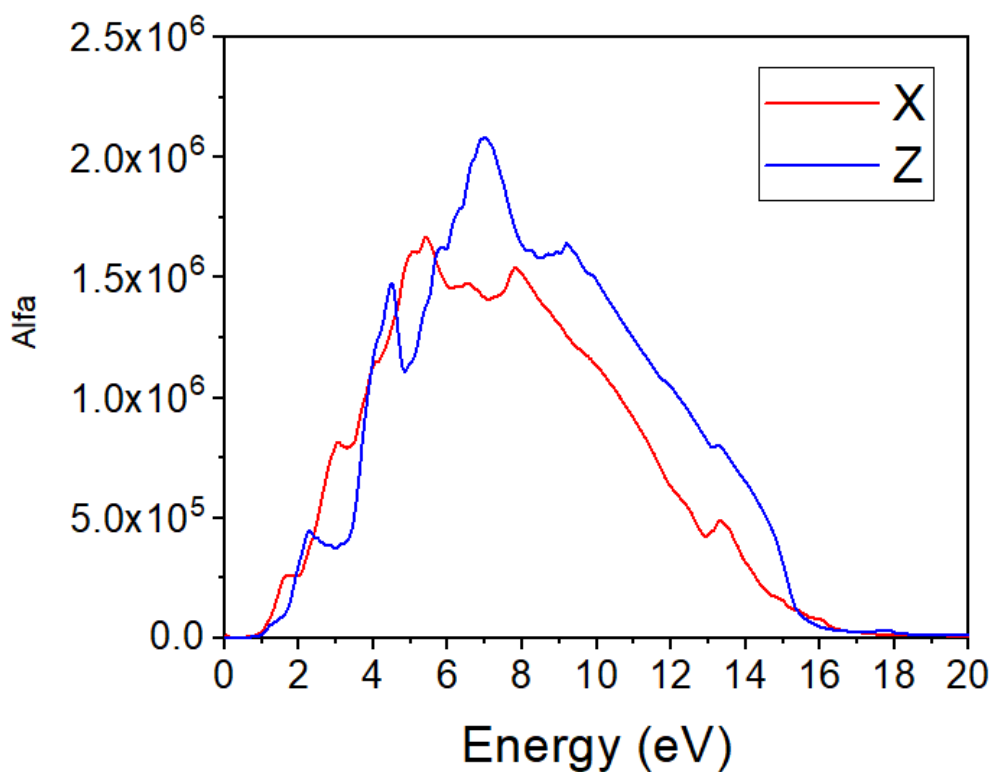
شکل ۴-۱۳ منحنی ضریب جذب  $WTe_2$  بر حسب انرژی فوتون ورودی نشان داده شده است. ضریب

جذب  $(\alpha(\omega))$  بر اساس قسمت حقیقی موهومی تابع دی الکتریک از رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega([\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^2 - \varepsilon_1)^{1/2} \quad (4-4)$$

با توجه به نمودار مشاهده می کنیم که در ناحیه اول نمودار یعنی تا انرژی آستانه که لبه جذب نامیده می شود جذبی صورت نمی گیرد. بعد از گذار از لبه ی جذب، ضریب جذب شروع به افزایش می کند. رفتار منحنی جذب مشابه رفتار ضریب خاموشی است. قله های اصلی نمودار در انرژی هایی رخ می دهد که قله های قسمت موهومی تابع دی الکتریک در آن واقع می شوند. قله ها نشان دهنده ی گذار های الکترونی از تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز اشغال نشده در نوار رسانش می باشند.

همانطور که در شکل پیداست قله ها در راستای Z به ترتیب در انرژی های ۲/۴ eV و ۴/۲ eV و ۶/۵ eV رخ می دهد و در راستای X قله ها در انرژی ۳ و ۵ و ۸/۵ الکترون ولت رخ می دهد که همانطور از انرژی ها در راستای Z مشخص شده با انرژی های موهومی تابع دی الکتریک متناظر هستند تفاوت بین نمودارها در طیف جذب راستای X و Z بیانگر آن است که جذب فوتون برای انجام گذار بین ترازهای مختلف اتمی به طور ناهمسانگرد رخ می دهد به عبارت دیگر گذارهای مختلف در راستاهای مختلف رخ می دهد گذارها در حالت Te p در لبه نوار رسانش صورت می پذیرد زیرا حالت Te p و W d بیشترین چگالی حالت اشغال شده در نوار ظرفیت و رسانش را دارند. این گذارها می توانند در مسیر بنداستراکچر در راستای آن رخ دهند.



شکل ۴-۱۳: نمودار ضریب جذب ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

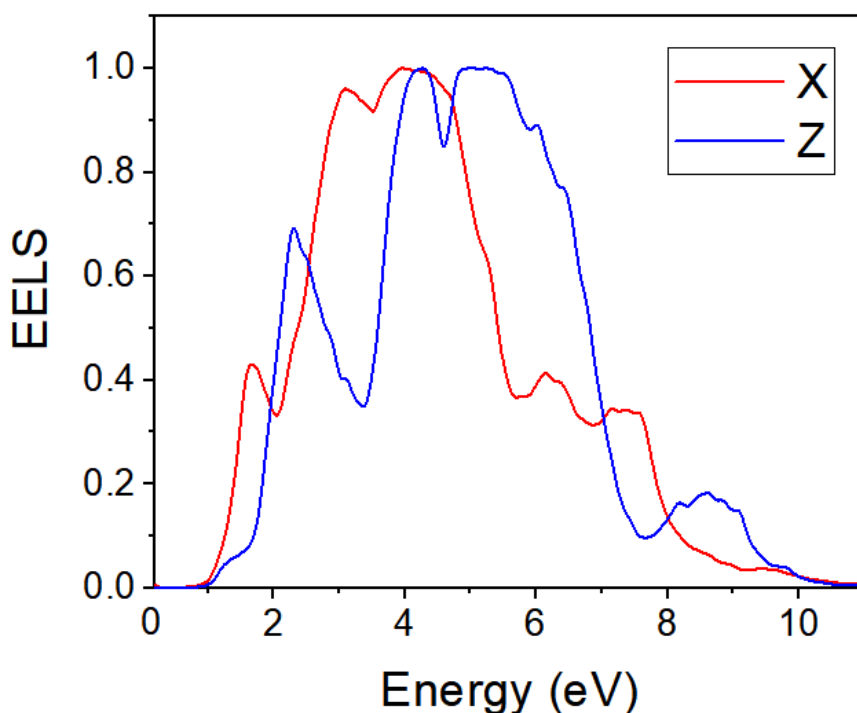
#### ۴-۶- نمودار تابع اتلاف و بازتابندگی

برای توصیف اتلاف انرژی، در مورد الکترون های سریعی که در ماده حرکت می کنند پارامتر مهمی می باشد. همانگونه که در تابع حقیقی اشاره شد که بزرگتر یا کوچکتر از صفر باشد رفتار دی الکتریک ماده به رفتار فلزی تغییر می کند.

تابع اتلاف انرژی روشی قدرتمند در تجزیه و تحلیل حالات تحریک شده بالای تراز فرمی یا تفکیک جزئی زیر نانومتر است. به علاوه تابع اتلاف (EELS) بر حسب قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک به صورت زیر می باشد:

$$EELS = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (۵-۴)$$

نمودار محاسبه شده ی اتلاف انرژی در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. قله های متوالی مربوط به حضور پلاسمون ها می باشند. بیشینه اتلاف برای ساختار  $WTe_2$  در انرژی حدود  $2/5 eV$ ،  $4/5 eV$  و  $7/5 eV$  رخ می دهد، که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون های حجمی است. مواد در فرکانس های پایین تر از فرکانس پلازما به عنوان نیم رسانا و در فرکانس های بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می کنند. به علاوه این قله ها بیانگر برانگیختگی های حجمی چگالی بار الکترونی در بلور است. با مقایسه طیف اتلاف انرژی با نمودار ضریب خاموشی مشاهده می شود که در بازه های انرژی که ضریب خاموشی بیشترین مقادیر خود را دارد، اتلاف انرژی نیز بیشترین مقادیرش را دارا می باشد.

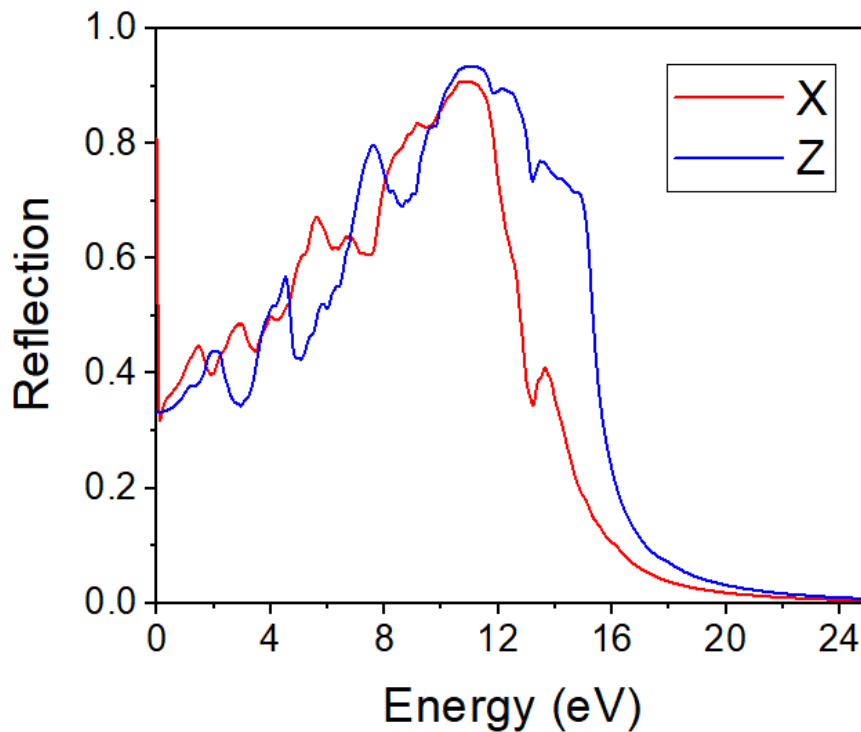


شکل ۴-۱۴: نمودار تابع اتلاف ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.

در برخورد موج الکترومغناطیسی با ماده بخشی از فوتون های فرودی جذب و بخشی نیز بازتاب می شوند. میزان بازتابندگی به ضرایب شکست و خاموشی  $WTe_2$  بستگی دارد. رابطه ی بازتابندگی با ضریب شکست و ضریب خاموشی بصورت زیر می باشد:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (۴-۶)$$

که در این رابطه  $n$  ضریب شکست و  $k$  ضریب خاموشی می باشد. طیف بازتابندگی  $R(\omega)$  محاسبه شده برای ساختار  $WTe_2$  در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. در این نمودار قله ها نمایانگر بیشترین میزان بازتابندگی و دره ها نمایانگر بیشترین جذب می باشد. با توجه به نمودار ملاحظه می شود که مقدار بازتابندگی در انرژی صفر برای ساختار  $WTe_2$  حدود ۰/۳۲ باشد. راپرت<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۶]، میزان بازتاب از ساختار تک لایه، دو لایه و سه لایه ی  $MoTe_2$  لایه نشانی شده بر روی  $SiO_2$  را در آزمایشگاه اندازه گیری کرده اند که به ترتیب ۰/۰۰۱، ۰/۰۶ و ۰/۱۲ بدست آمده است. این نتایج نشان می دهند که میزان بازتابندگی در انرژی صفر ماده ی  $WTe_2$  از ترکیبات مشابه خود بیشتر و بزرگتر می باشد.



شکل ۴-۱۵: نمودار ضریب بازتابندگی ماده  $WTe_2$  در دو راستای  $X$  و  $Z$

## ۷-۴- رسانندگی اپتیکی

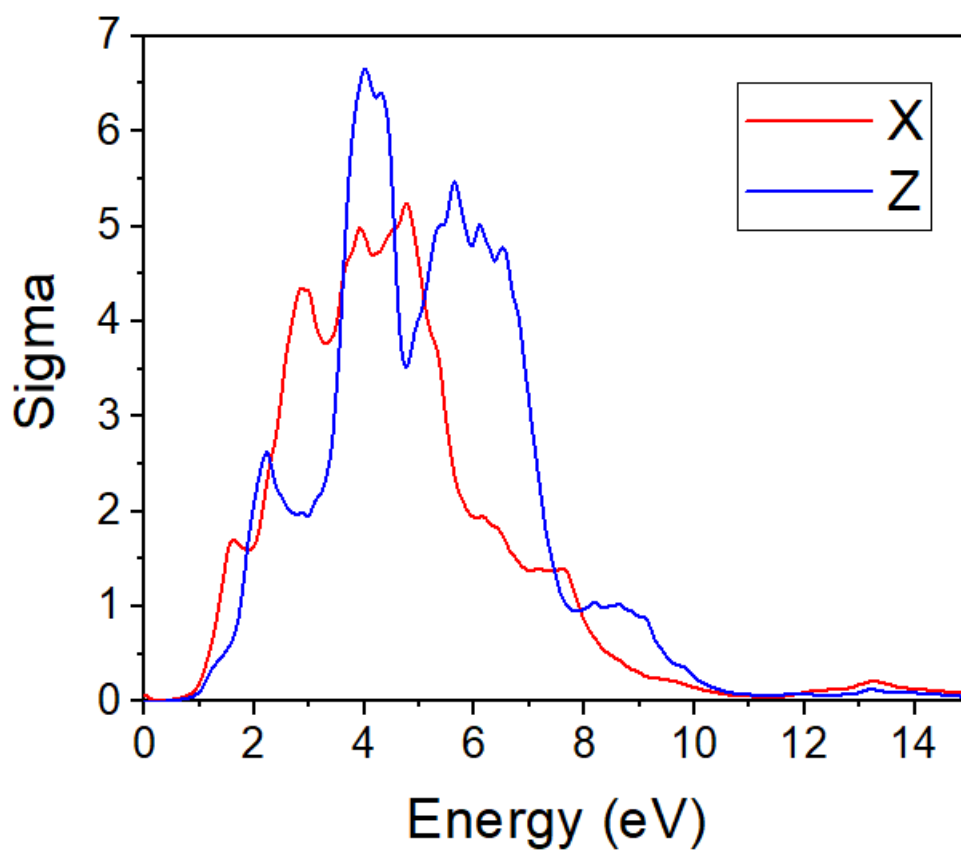
رابطه رسانندگی اپتیکی درون نواری وابسته به فرکانس،  $\sigma(\omega)$ ، با بخش موهومی تابع دی الکتریک به صورت زیر است:

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\omega}{4}\pi\right) \varepsilon_2(\omega) \quad (7-4)$$

نمودار طیف رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی برای ماده  $\text{WTe}_2$  در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. در این نمودار قله ها نشان دهنده ی بیشینه جریان رسانشی الکترون ها می باشند. قله های موجود در رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک همخوانی دارد. همچنین ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به این قله ها متناظر با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودار های جذب، ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک است. بیشترین میزان رسانندگی توسط الکترونها در ماده  $\text{WTe}_2$  در حدود ۴ eV رخ می دهد. این قله به سبب گذار الکترونها از تراز اشغال شده زیر تراز فری به اولین ترازهای اشغال نشده در نوار رسانش ناشی می شود.

در نمودارهایی که شاهد قله هستیم بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها وجود دارد قله های موجود در نمودار رسانندگی با قله های موجود در نمودار جذب همخوانی دارد و ترتیب این گذارها مطابق نمودار موهومی ساختار  $\text{WTe}_2$  می باشد.





شکل ۴-۱۶: نمودار رسانندگی ماده  $WTe_2$  در دو راستای X و Z.



## فصل پنجم

### ۵- نتیجه‌گیری و کارهای آینده

## نتیجه گیری:

در این پایان نامه به بررسی ساختار لایه ای  $WTe_2$  پرداختیم. که گاف نواری را از روی نمودار چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی به دست آوردیم و گاف انرژی ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در حدود  $0.7 \text{ eV}$  می باشد. از نمودار چگالی حالت ها مشاهده می شود که لبه ی نوار رسانش به تراز فرمی بسیار نزدیک می باشد در حالی که لبه ی نوار ظرفیت با سطح فرمی فاصله ی بیشتری دارد و همینطور گاف نواری از روی نمودار چگالی حالت ها بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در حدود  $0.7 \text{ eV}$  می باشد. و در نمودار موهومی اولین نقطه ی بحرانی تابع دی الکتریک در انرژی حدود  $0.7 \text{ eV}$  واقع است. این نقطه آستانه گذار اپتیکی بین پیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش را بنشان می دهد که لبه جذب بنیادی (گاف نواری) نامیده می شود. در نمودار قسمت حقیقی قله هایی در انرژی حدود  $1/5$  و  $3/5$  الکترون ولت دیده می شوند که شدت آنها از همه بیشتر است. قله های بعدی مربوط به گذار الکترون از نوارهای ظرفیت پایین تر به اولین نوار رسانش می باشند. با توجه به محاسبات مقدار ضریب شکست استاتیک  $3/7$  می باشد. در نواحی که ضریب شکست به طور سریع کاهش می یابد بیشترین میزان جذب را داریم. در مواقعی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم شود جذب اتفاق می افتد. در نمودار ضریب خاموشی انرژی ها در حدود  $2$ ،  $4$  و  $7$  الکترون ولت است که می تواند ناشی از گذار بین نواری از حالت های اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت های اشغال نشده در نوار رسانش باشد. پیشینه اتلاف برای ساختار  $WTe_2$  در انرژی حدود  $1/7 \text{ eV}$ ،  $3/4 \text{ eV}$  و  $7/5 \text{ eV}$  رخ می دهد، که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون های حجمی است. مواد در فرکانس های پایین تر از فرکانس پلاسما به عنوان نیم رسانا و در فرکانس های بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می کنند. بیشترین میزان رسانندگی توسط الکترونها در ماده  $WTe_2$  در حدود  $4 \text{ eV}$  رخ می دهد. این قله به سبب گذار الکترونها از تراز اشغال شده زیر تراز فرمی به اولین ترازهای اشغال نشده در نوار رسانش ناشی می شود.

## پیشنهادات:

در ادامه برای کارهای آینده به ترتیب پیشنهادات زیر ارائه می گردد:

- استفاده از تقریب های دیگر برای بدست آوردن مقادیر گاف نواری که به مقادیر تجربی نزدیک تر باشد.
- آرایش دی تلورید تنگستن با عناصر واسطه بر پایه  $3d$  به منظور بررسی خواص اپتیکی آن
- بررسی خواص فیزیکی ساختاری دو بعدی و یک بعدی  $WTe_2$
- مطالعه آرایش دی تلورید تنگستن با عناصر خاکی نادر بر پایه  $4f$  به منظور بررسی خواص اپتیکی آن

## مراجع

- [١] Lide, David R. Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. pp. 4–92. (1998).
- [٢] Ali, Mazhar N., Jun Xiong, Steven Flynn, Jing Tao, Quinn D. Gibson, Leslie M. Schoop, Tian Liang et al. "Large, non-saturating magnetoresistance in WTe 2." *Nature* 514, no. 7521 (2014)
- [٣] Pletikosić, I., Ali, M. N., Fedorov, A. V., Cava, R. J., & Valla, T. Electronic structure basis for the extraordinary magnetoresistance in WTe 2. *Physical review letters*, 113(21), 216601 . (2014).
- [٤] Behnia, K. Viewpoint: Electrons Travel Between Loosely Bound Layers. *Physics*, 8, 71. (2015).
- [٥] Kang, D., Zhou, Y., Yi, W., Yang, C., Guo, J., Shi, Y., ... & Li, A. Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride. *Nature communications*, 6. (2015).
- [٦] Soluyanov, A. A., Gresch, D., Wang, Z., Wu, Q., Troyer, M., Dai, X., & Bernevig, B. A. Type-II Weyl semimetals. *Nature*, 527(7579), 495-498 .(2015).
- [٧] Ding, Y., Wang, Y., Ni, J., Shi, L., Shi, S., & Tang, W. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX<sub>2</sub> (M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter* (2011).

- [٨] Kim, Y., Jhon, Y. I., Park, J., Kim, J. H., Lee, S., & Jhon, Y. M. Anomalous Raman scattering and lattice dynamics in mono-and few-layer WTe<sub>2</sub>. *Nanoscale* .(2016).
- [٩] Lee, Chia-Hui, et al. "Tungsten Ditelluride: a layered semimetal." *Scientific reports* 5 (2015)
- [١٠] Torun, E., Sahin, H., Cahangirov, S., Rubio, A., & Peeters, F. M. Anisotropic electronic, mechanical, and optical properties of monolayer WTe<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 119(7), 074307 .(2016).
- [١١] Ilatikhameneh, H., Rahman, R., Appenzeller, J., & Klimeck, G. Electrically doped WTe<sub>2</sub> tunnel transistors. In *Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), 2015 International Conference on* (pp. 270-272). IEEE .(2015).
- [١٢] Kabashima, S. Electrical properties of tungsten-ditelluride WTe<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(5), 945-948 .(1966).
- [١٣] Thoutam, L. R., Y. L. Wang, Z. L. Xiao, S. Das, A. Luican-Mayer, R. Divan, G. W. Crabtree, and W. K. Kwok. "Temperature-dependent three-dimensional anisotropy of the magnetoresistance in WTe<sub>2</sub>." *Physical review letters* 115, no. 4 (2015)
- [١٤] M. N. Ali et al., "Large, Non-Saturating Magnetoresistance in WTe<sub>2</sub>," *Nature* (2014)
- [١٥] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [١٦] A. Collaudin et al., "Angle Dependence of the Orbital Magnetoresistance in Bismuth," *Phys. Rev. X* 5, 021022 (2015)

- [17] J. Augustin et al., "Electronic band structure of the layered compound Td-WTe<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B* 62, 10812 (2000)
- [18] I. Pletikosić et al., "Electronic Structure Basis for the Extraordinary Magnetoresistance in WTe<sub>2</sub>," *Phys. Rev. Lett.* 113, 216601 (2014)
- [19] Z. Zhu et al., "Quantum Oscillations, Thermoelectric Coefficients, and the Fermi Surface of Semimetallic WTe<sub>2</sub>," *Phys. Rev. Lett.* 114, 176601 (2015)
- [20] B. E. Brown, "The Crystal Structures of WTe<sub>2</sub> and High-Temperature MoTe<sub>2</sub>," *Acta Cryst.* 20, 268 (1966)
- [21] Carvalho, A., R. M. Ribeiro, and AH Castro Neto. "Band nesting and the optical response of two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides." *Physical Review B* 88, no. 11 (2013)
- [22] L. P. Feng, Z. Q. Wang, Z. . Liu, "First-principles calculations on mechanical and elastic properties of 2H and 3R-WTe<sub>2</sub> under pressure," *Solid State Communications*, 187, 43-47(2014)
- [23] L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, O. Nepomnyashchy, Y. Volovik, R. Tenne, "Mechanism of friction of fullerenes," *Industrial Lubrication and Tribology*, (2002)
- [24] Heshmat, H., and D. E. Brewe. "Performance of a powder lubricated journal bearing with WS<sub>2</sub> powder: experimental study." *Journal of tribology* (1996).
- [25] Higgs, C. Fred, Crystal A. Heshmat, and Hooshang Heshmat. "Comparative evaluation of MoS<sub>2</sub> and WTe<sub>2</sub> as powder lubricants in high speed, multi-pad journal bearings." *Journal* (1999)



[۲۶] Prasad, S. V., and K. R. Mecklenburg. "Friction behavior of ceramic fiber-reinforced aluminum metal-matrix composites against a 440C steel counterface." *Wear* 162 (1993) .

[۲۷] Watanabe, S., J. Noshiro, and S. Miyake. "Friction properties of WTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> multilayer films under vacuum environment." *Surface and Coatings Technology* 188 (2004): 644-648.

[۲۸] Rapoport, L., V. Leshchinsky, I. Lapsker, Yu Volovik, O. Nepomnyashchy, M. Lvovsky, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, and R. Tenne. "Tribological properties of WTe<sub>2</sub> nanoparticles under mixed lubrication." *Wear* 255, no. 7-12 (2003)

[۲۹] Wang, G. X., Steve Bewlay, Jane Yao, Hua-Kun Liu, and S. X. Dou. "Tungsten disulfide nanotubes for lithium storage." *Electrochemical and solid-state letters* 7, no. 10 (2004)

[۳۰] Li-Na, Zhu, Wang Cheng-Biao, Wang Hai-Dou, Xu Bin-Shi, Zhuang Da-Ming, Liu Jia-Jun, and Li Guo-Lu. "Tribological properties of WTe<sub>2</sub> composite film prepared by a two-step method." *Vacuum* 85, no. 1 (2010)

[۳۱] M. Bernardi, M. Palumbo, J. C. Grossman, "Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials," *Nano Lett.*, 13 (8), 3664-3670 (2013).

[۳۲] Ahuja, Ushma, Alpa Dashora, Harpal Tiwari, Dushyant C. Kothari, and K. Venugopalan. "Electronic and optical properties of MoS<sub>2</sub>-WTe<sub>2</sub> multi-layers: First principles study." *Computational Materials Science* 92 (2014)

[۳۳] <http://www.appliedtungstenite.com>

[۳۴] Drummond, Carlos, Norma Alcantar, Jacob Israelachvili, Reshef Tenne, and Yuval Golan. "Microtribology and Friction-Induced Material Transfer in WTe<sub>2</sub> Nanoparticle Additives." *Advanced Functional Materials* 11, no. 5 (2001)

- [૩૬] Miremedi, B. K., K. Colbow, and S. R. Morrison. "A New Magnetic Lubricating Material from MoS<sub>2</sub>." *J. Appl. Phys* 82 (1997)
- [૩૭] J. Rouxel, R. A. Brec, "Low-Dimensional Chalcogenides as Secondary Cathodic aterials: Some Geometric and Electronic Aspects," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16, 137-162. (1996)
- [૩૮] Mak, Kin Fai, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. "Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor." *Physical review letters* 105, no. 13 (2010)
- [૩૯] Yu, Peter Y., and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer, (1996).
- [૪૦] Chen, An-Ben, and Arden Sher. "Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering (Microdevices)." (1995).
- [૪૧] Wang, Qing Hua, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides." *Nature nanotechnology* 7, no. 11 (2012)
- [૪૨] Jensen, Frank. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester, England: John Wiley and Sons. pp. 80–81. ISBN 0-470-01187-4. (2007).
- [૪૩] Brubaker, George R., and David W. Johnson. "Molecular mechanics calculations in coordination chemistry." *Coordination chemistry reviews* (1984).
- [૪૪] Hancock, Robert D. "Molecular mechanics calculations as a tool in coordination chemistry." *Progress in Inorganic Chemistry* (1989).

[٤٤] A new semi-empirical equation that expresses the dependence of transference numbers on the concentration R.Dorta-Rodríguez, F. Hernández-Luis, M. Barrera-Niebla *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 428, Issues 1–2, 15 May (1997)

[٤٥] The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations Feller, D., J. *Comp. Chem* (1996).

[٤٦] José M Soler *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2745, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation , José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal(2002).

[٤٧] Erwin Schrödinger *Collected Papers on Wave Mechanics: Third Edition*. American Mathematical Soc. (1982).

[٤٨] eissman, M.B.; V. V. Iliev and I. Gutman "A pioneer remembered: biographical notes about Arthur Constant Lunn". *Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*. (2008).

[٤٩] Grimme, Stefan "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation". *Journal of Chemical Physics* (2006).

[٥٠] John P. Perdew, AdriennRuzsinszky, Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo Scuseria and Gábor I. Csonka "Prescriptions for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits". *Journal of Chemical Physics* (2005).

[٥١] John P. Perdew, AdriennRuzsinszky, Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo Scuseria and Gábor I. Csonka ."Prescriptions for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits". *Journal of Chemical Physics* (2005).

[Δϳ] Vondrášek, Jiří; Bendová, Lada; Klusák, Vojtěch; Hobza, Pavel ."Unexpectedly strong energy stabilization inside the hydrophobic core of small protein rubredoxin mediated by aromatic residues: correlated ab initio quantum chemical calculations". Journal of the American Chemical Society 127 (8): 2615–2619 .(2005).

[Δϳ] Shegelski, Mark R. A. "The chemical potential of an ideal intrinsic semiconductor". American Journal of Physics (2005).

[Δϳ] D Fermi Surface Site".Phys.ufl.edu. 1998-05-27. Retrieved (2013)-04-22(2004).

[ΔΔ] Perdew, John P; Chevary, J A; Vosko, S H; Jackson, Koblar, A; Pederson, Mark R; Singh, D J; Fiolhais, Carlos. "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation". Physical ReviewB (1992).

[Δϳ] Becke, Axel D ."Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". Physical Review A (1988).

[ΔΥ] Langreth, David C; Mehl, M J "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties". Physical Review B 28 (4): 1809 .(1983).

[ΔΛ] Ackermann, M., M. Ajello, L. Baldini, J. Ballet, G. Barbiellini, D. Bastieri, K. Bechtol et al. "Constraints on the cosmic-ray density gradient beyond the solar circle from Fermi  $\gamma$ -ray observations of the third galactic quadrant." The Astrophysical Journal 726, no. 2 (2010)

[Δϳ] Journal of Computational Electronics, Volume 7, Issue 3, pp 231-235 Boundary conditions for Density Gradient corrections in 3D Monte Carlo simulations Craig Riddet, Andrew R. Brown, Scott Roy, Asen Asenov. (2008)

[ϳ•] Nesse, W. D. Introduction to Optical Mineralogy. Oxford University Press .(2012).

[۶۱] Sukumar, N. A matter of density: exploring the electron density concept in the chemical, biological, and materials sciences. John Wiley & Sons, (2012).

[۶۲] Ayers, Paul W., Sidney Golden, and Mel Levy. "Generalizations of the Hohenberg-Kohn theorem: I. Legendre transform constructions of variational principles for density matrices and electron distribution functions." *The Journal of chemical physics* (2006)

[۶۳] Virahat, Xiao-Yin. "Hohenberg-Kohn theorem including electron spin". *Physical Review*. (2012).

[۶۴] Castro, Alberto, Miguel AL Marques, and Angel Rubio. "Propagators for the time-dependent Kohn–Sham equations." *The Journal of chemical physics* (2004)

[۶۵] Linear-scaling formation of Kohn-Sham Hamiltonian: Application to the calculation of excitation energies and polarizabilities of large molecular systems, Mark A. Watson<sup>1</sup>, Paweł Sałek<sup>3</sup>, Peter Macak<sup>5</sup> and Trygve Helgaker, *J. Chem. Phys.* (2004)

[۶۶] Bartolotti, Libero J. "Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional." *Physical Review* (1981)

[۶۷] "Max Born and his legacy to condensed matter physics," *Ann. Phys* (1927)

[۶۸] ح. صالحی، "روشهای محاسباتی در فیزیک حالت جامد،" انتشارات دانشگاه چمران

[۶۹] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, (1965)

[۷۰] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, (1996)

[۷۱] Dreizler, R.M. and E.K.U. Gross, Introduction, in *Density Functional Theory*. (1990)

- [VY] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter* (2009)
- [VZ] Yun, Won Seok, S. W. Han, Soon Cheol Hong, In Gee Kim, and J. D. Lee. "Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-M X 2 semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te)." *Physical Review B* (2012)
- [VA] Lee, Chia-Hui, Eduardo Cruz Silva, Lazaro Calderin, Minh An T. Nguyen, Matthew J. Hollander, Brian Bersch, Thomas E. Mallouk, and Joshua A. Robinson. "Tungsten Ditelluride: a layered semimetal." *Scientific reports* (2015)
- [VB] Amin, Bin, Thaneshwor P. Kaloni, and Udo Schwingenschlögl. "Strain engineering of WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>." *Rsc Advances* 4 (2014)
- [VC] Ruppert, Claudia, Ozgur Burak Aslan, and Tony F. Heinz. "Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe<sub>2</sub> crystals." *Nano letters* 14 (2014)
- [VD] Kumar, A., and P. K. Ahluwalia. "Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors." *The European Physical Journal B* 85, no. 6 (2012): 186.
- [VE] Dawson, W. G., and D. W. Bullett. "Electronic structure and crystallography of MoTe<sub>2</sub> and WTe<sub>2</sub>." *Journal of Physics C: Solid State Physics* (1987): 6159.
- [VF] Zibouche, Nourdine, Agnieszka Kuc, Janice Musfeldt, and Thomas Heine. "Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications." *Annalen der Physik* (2014).

## Abstract

In this thesis electronic and optical properties of bulk  $\text{WTe}_2$  in hexagonal phase were investigated. Computations were conducted using PAW pseudo-potential in density functional theory framework alongside GGA approximation implemented in QUANTUM ESPRESSO package. In the first, cutoff energy, k-point and lattice constants optimization were performed. Then the band structure, total and partial density of states (DOS/PDOS) were calculated. To investigate the optical properties, dielectric function, absorption coefficient, reflection index, energy loss function and optical conductivity were calculated. The result of the band structure showed  $\text{WTe}_2$  has a band gap of 0.7 eV. The results obtained from PDOS showd that the conduction band edge contains d orbitals of W and the valance band edge contains p orbitals of Te. The calculated optical parameters indicated that the properties are orientation dependent and the compound is anisotropic. According to the calculations, the amount of static refractive index of  $\text{WTe}_2$  in x and z directions is around 3.7. The high value of absorption coefficient obtained from calculation show  $\text{WTe}_2$  is a candidate for photovoltaic application.

**Keywords:** Density Functional Theory,  $\text{WTe}_2$ , band structure, optical properties



Shahrood University of Technology

Faculty of physics and nuclear engineering

Solid physics

**Investigation of electronic and optical properties of Tungsten telluride  
(WTe<sub>2</sub>)**

By: Samaneh Alizadeh Zoghalchali

Supervisor(s):

Dr.Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr.Hossein Milani Moghadam

Advisor: Morteza Izadifar

2019 January