



خواص اپتیکی کلرید طلا رهیافت نظریه تابعی چگالی

پروین بهزادی^۱

^۱ شرکت تولید و بهره‌برداری سد و نیروگاه دز

امیر علی اکبری^۲

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی کلرید طلا از جمله سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب بازتاب و ضریب جذب در فاز زینک‌بلند مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل بر پایه نظریه تابعی چگالی باتقریب شیب تعمیم یافته انجام گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ترکیب AuCl در انرژی پایین دارای کمترین ضریب جذب و بازتابندگی بالا است که برای کاربردهای عایق حرارتی که نیازمند کمترین عبور طیف مادون قرمز برای کاهش انتقال حرارت، مناسب می‌باشد.

واژگان کلیدی: خواص اپتیکی، هالیدهای طلا، ترکیب AuCl، نظریه تابعی چگالی



مقدمه

از آنجایی که طلا یکی از فلزات گران بها است که به دلیل زیبایی، مقاومت در برابر اکسیداسیون، الکترونیک و دیگر صنایع به کار می رود به طبع ترکیبات مختلف طلا، از جمله کلرید طلا، نیز مورد توجه قرار می گیرد. می توان به کاربرد کلرید طلا در تولید نانوذرات طلا اشاره کرد. (Homa Hassa et al, 2022) نانوذرات طلا یکی از پرکاربردترین نانوذرات در صنعت هستند. لازم به ذکر است که برهمکنش نانوذرات طلا با نور به شدت توسط محیط، اندازه و ابعاد فیزیکی آنها تعیین می شود و رزونانس پلاسمون سطحی را می توان با تغییر اندازه یا شکل نانوذرات طلا تنظیم کرد که منجر به ایجاد ذرات با خواص نوری مناسب برای کاربردهای مختلف می شود. (Halder et al, 2009). ترکیب (AuCl) کلرید طلا، ماده شیمیایی به شکل جامد زرد رنگ می باشد. ترکیب فوق جزء هالیدهای طلا، با فرمول AuX که در آن $X=F, Cl, I, Br$ می باشد. (Doll et al, 1998) روش های سنتز و ویژگی های نانوکریستال های AuCl در فاز زینک بلند نشان می دهد که نانوکریستال های به دست آمده دارای خواص الکترونی و اپتیکی مطلوبی هستند. عملکرد کاتالیزوری فاز زینک بلند AuCl در واکنش های اکسایش نتایج نشان داد که این فاز می تواند به عنوان یک کاتالیزور مؤثر در واکنش های اکسایش عمل کند. آزمایش های تجربی و محاسبات نظری برای بررسی رفتار فلزی AuCl نتایج نشان می دهد که AuCl دارای هدایت الکتریکی بالا و خصوصیات فلزی قابل توجهی است. (Garcia et al, 2021)

روش محاسبات

محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پایه های موج تخت توسط نرم افزار کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است (Giannozzi, 2009). در این محاسبات از شبه پتانسیل های ساخته شده به روش بقای نرم با تقریب PBE استفاده کرده ایم (Perdew, 1996). ثابت شبکه را پس از بهینه سازی برای ترکیب AuCl برابر $a=6/04$ آنگستروم برای فاز زینک بلند بدست آوردیم. انرژی قطع برای ترکیب های فوق برابر با ۷۰ ریذبرگ برای جداسازی حالت های الکترون ظرفیت از حالت های مغزه مبنا قرار دادیم. در محاسبات اپتیکی از تقریب فاز تصادفی استفاده شده است.

نتایج

بررسی ویژگی های اپتیکی

خواص اپتیکی مواد زمینه ای مناسب برای مطالعه ساختار نواری، برانگیختگی ها و نوسانات شبکه در اختیار ما قرار می دهند. برای دستیابی به خواص اپتیکی یک جامد لازم است رفتار ثابت های اپتیکی مختلف بر حسب انرژی تابش مورد بررسی قرار گیرد یکی از مهمترین ثابت های اپتیکی تابع دی الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دستیابی به سایر خواص اپتیکی است (Yuan J-H, 2015)

پاسخ خطی یک ساختار به امواج الکترومغناطیسی با تابع دی الکتریک مشخص و با رابطه ی زیر تعریف می شود

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

که در این رابطه $\varepsilon_1(\omega)$ سهم حقیقی تابع دی الکتریک است. این بخش بیان کننده جریان حامل بار در حضور میدان خارجی است و میزان قطبش محیط را نشان می دهد. در ناحیه ای که منفی است، امواج منتشر نمی شود و فرآیندهای جذب و اتلاف غالب هستند $\varepsilon_2(\omega)$ سهم موهومی تابع دی الکتریک را نشان می دهد که مستقیماً ناشی از گذارهای بین نواری است. سهم موهومی تابع دی الکتریک توصیف کننده برهمکنش الکترون با فوتون است و برای نشان دادن اختلال وابسته به زمان برای حالت های الکترونی در حالت پایه است، که یک شاخص مؤثر محسوب می شود. به ازای $\varepsilon_1(\omega) < 0$ ماده ماهیت فلزی دارد و به ازای $\varepsilon_1(\omega) > 0$ ماده رفتار دی الکتریکی از

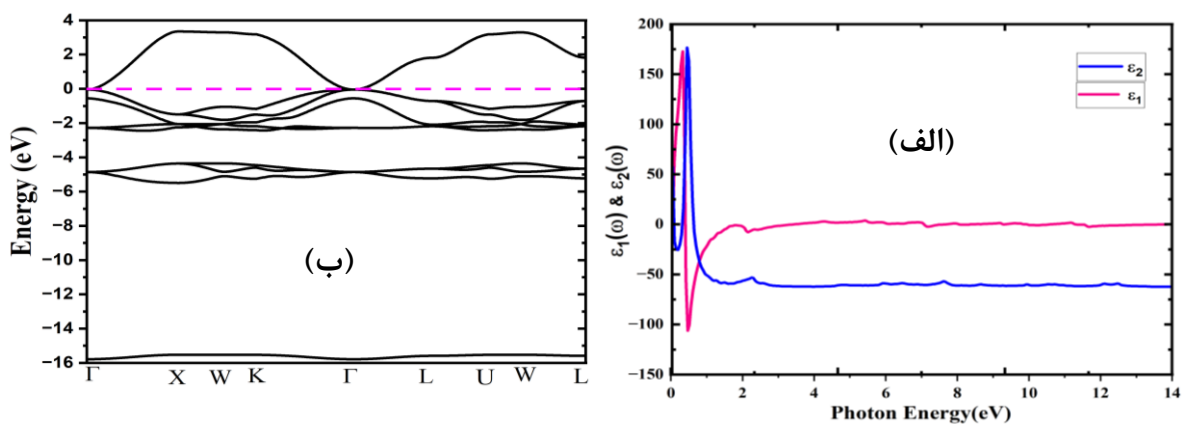
خود نشان می‌دهد (Khachai,2009) روابط کرامرز-کرونینگ سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به هم مرتبط می‌کند و تمام ثابت‌های نوری را می‌توان از این داده‌ها به‌دست آورد. (Fox,2002)

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right\} \quad (2)$$

که در آن سهم موهومی تابع دی‌الکتریک به‌صورت زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (3)$$

در ساختار زینک‌بلند، سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک کلرید طلا بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (الف) نشان داده‌شده است. مشاهده می‌شود که برای این ساختار ریشه‌های تابع دی‌الکتریک در انرژی‌های کم رخ می‌دهد. سهم درون‌نواری در خواص نوری نقش مهمی ایفا می‌کند و عمدتاً بخش کم انرژی (مادون قرمز) طیف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. (De Almeida,2006) تمام قله‌های کمتر از یک الکترون‌ولت به‌دلیل انتقال درون‌نواری الکترونی به نوارها نسبت داده می‌شوند. مقادیر منفی بزرگ $\varepsilon_1(\omega)$ نشان می‌دهد که مواد رفتاری شبیه درود از خود نشان می‌دهد در حالی که در انرژی‌های بالاتر، انتقال درون‌نواری رخ می‌دهد. از سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، جذب از حداقل انرژی‌ها شروع شده است که نشان می‌دهد ماده در ساختار مربوطه گاف انرژی ندارد و ماهیت فلزی این ترکیب را تأیید می‌کند. این نتایج، گاف صفر به‌دست آمده از ساختار نوار الکترونی در شکل (ب) را تأیید می‌کند.



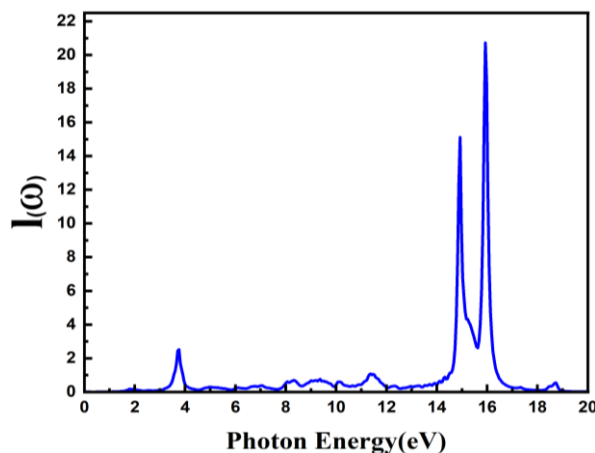
شکل ۱: (الف) قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی فوتون فرودی، (ب) ساختار نواری کلرید طلا در فاز بلند روی با تقریب GGA

طیف اتلاف

ضریب اتلاف $L(\omega)$ یکی از پارامترهای حیاتی برای مطالعه خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی مواد است. شاخص‌ترین پیک در نمودار $L(\omega)$ طیف اتلاف انرژی، تحریکات جمعی چگالی بار الکترون در بلور را نشان می‌دهد و قله پلاسمونیک نامیده می‌شود.

$$ELoss = -\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3)$$

این رابطه نشان می‌دهد که تابع اتلاف انرژی با تابع دی‌الکتریک رابطه معکوس دارد. در بازه‌هایی که تابع اتلاف قله دارد، سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک دارای حداقل مقادیر هستند. مقادیر قله‌های انرژی پلاسمونیک برای ساختار AuCl، ۱۴/۹ و ۱۵/۹ الکترون‌ولت است. بنابراین شدت انتقال بین نوارها در انرژی‌های ذکر شده کم عمق است که بیشترین اتلاف انرژی وجود دارد. شکل (۲) نمودار طیف اتلاف تابع دی‌الکتریک برای کلرید طلا در فاز زینک‌بلند و تقریب GGA را نشان می‌دهد



شکل ۲: پراکندگی اتلاف کلرید طلا بر حسب انرژی فوتون فرودی در فاز بلند روی با تقریب GGA

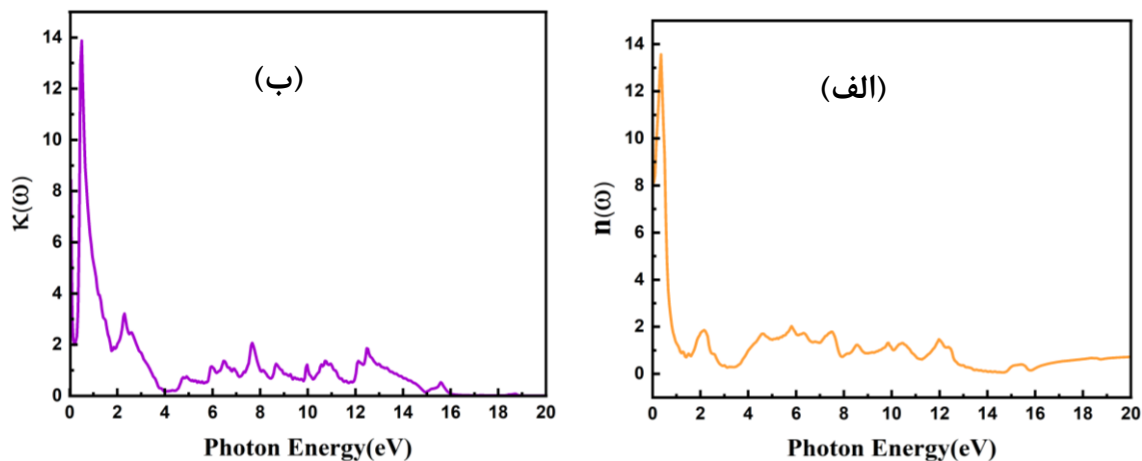
ضریب شکست استاتیکی و ضریب خاموش

در راستای سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب خاموشی $k(\omega)$ میزان جذب الکترومغناطیسی توسط آن ماده را اندازه‌گیری می‌کند. مقادیر ضریب خاموشی کوچک به معنای عبور آسان امواج الکترومغناطیسی از محیط است و مقادیر ضریب خاموشی بزرگ به معنای نفوذ بسیار زیاد امواج به محیط است. یکی دیگر از پارامترهای مهم برای ارزیابی خواص نوری امواج الکترومغناطیسی در محیط، ضریب شکست $n(\omega)$ است. بخش واقعی ضریب شکست نشان‌دهنده انتشار موج است. سهم موهومی پراکندگی امواج را نشان می‌دهد و میزان جذب امواج الکترومغناطیسی را اندازه‌گیری می‌کند. ضریب خاموشی $k(\omega)$ و ضریب شکست $n(\omega)$ با استفاده از $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ از معادلات زیر محاسبه شدند. (Behzadi, 2021)

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (4)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (5)$$

شکل‌های (۳، الف و ب) به ترتیب ضریب شکست $n(\omega)$ و ضریب خاموشی $k(\omega)$ را برای کلرید طلا در فاز زینک‌بلند با تقریب GGA را نشان می‌دهند. همانطور که در شکل (الف ۳) نشان داده شده است، مقدار ضریب شکست ایستا $n(0)$ در تقریب GGA، ۸/۱۲ محاسبه شده است و قله‌های برجسته ضریب شکست برای فاز زینک‌بلند در محدوده انرژی فوتون ۱۳ الکترون‌ولت به صفر نزدیک می‌شوند. در شکل (ب ۳) مشاهده می‌شود، بیشینه شاخص طیف ضریب خاموشی محاسبه‌شده در تقریب GGA با مقدار ۱۳/۸ می‌باشد. با افزایش انرژی، ضریب خاموشی کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد امواج راحت‌تر در ماده نفوذ می‌کنند. در حالت کلی، رفتار ضریب شکست و ضریب خاموشی با افزایش انرژی فوتون فرودی به ترتیب مشابه رفتار سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک وابسته به انرژی هستند که با توجه به روابط عنوان‌شده بین این پارامترها دور از انتظار نیست.

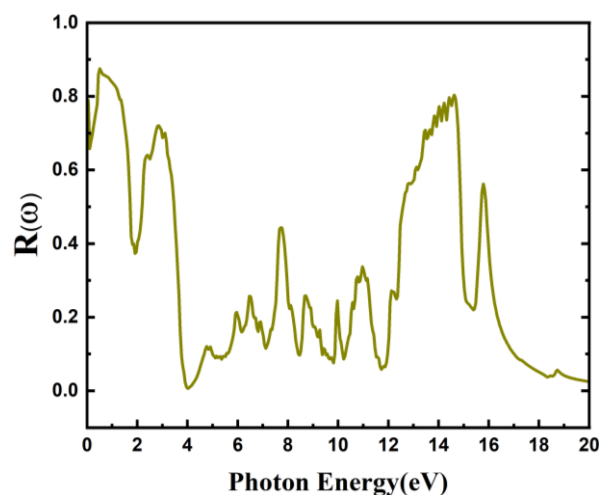


شکل ۳: (الف) ضریب شکست، (ب) ضریب خاموش کلرید طلا بر حسب انرژی فوتون فرودی در فاز بلند روی با تقریب GGA

ضریب بازتاب

یکی از مهمترین پارامترهای نوری ضریب بازتاب $R(\omega)$ است که انرژی منعکس شده از سطح مشترک ماده را توصیف می‌کند. ضریب بازتاب تابعی پیچیده است که بر روی سطح بلور به عنوان نسبت میدان الکتریکی منعکس شده به میدان الکتریکی فرودی تعریف می‌شود. شکل (۴) ضریب بازتاب را به عنوان تابعی از انرژی فوتون برای کلرید طلا در فاز زینک بلند و تقریب GGA را نشان می‌دهد. رابطه ضریب خاموشی و ضریب شکست با ضریب بازتاب تحت تابش عمودی به صورت زیر تعریف می‌گردد. (Behzadi, 2021)

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



شکل ۴: ضریب بازتاب کلرید طلا بر حسب انرژی فوتون فرودی در فاز بلند روی با تقریب GGA

طیف بازتاب $R(\omega)$ و $\varepsilon_1(\omega)$ با هم رابطه عکس دارند. بنابراین، در جایی که سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی است، طیف بازتاب باید بیشترین مقدار را داشته باشد. در نتیجه، افت شدید در سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک باعث ایجاد قله‌های تیز در طیف بازتاب می‌شود. همچنین باید توجه داشت که طیف بازتابی فلزات به دلیل وجود الکترون‌های آزاد و نوسانات پلاسما دارای مقادیر زیادی است. بیشترین بازتاب برای کلرید طلا، در انرژی 0.5 eV برابر با 87% است. نتایج به دست آمده از شکل (۴) مؤید اظهارات فوق است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش محاسبات اپتیکی ترکیب AuCl در فاز زینک‌بلند بر اساس اصول اولیه و در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)، با روش شبه‌پتانسیل انجام شد. در انجام محاسبات از شبه‌پتانسیل بارپایسته با تقریب GGA استفاده شد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک تمام قله‌های کمتر از 1 الکترون‌ولت به دلیل انتقال درون نواری الکترونی به نوارها نسبت داده می‌شود. مقادیر منفی بزرگ $\varepsilon_1(\omega)$ نشان دهنده این است که این ماده رفتاری شبیه درود دارد. نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نشان می‌دهد که جذب از انرژی‌های کوچک شروع شده است و کلرید طلا (AuCl) فاقد گاف انرژی می‌باشد که ماهیت فلزی آن را تأیید می‌کند. قله‌های انرژی پلاسمونیک نیز برای ترکیب کلرید طلا نشان می‌دهد که شدت انتقال نوارها در بالاترین انرژی‌ها، جایی که بیشترین اتلاف انرژی وجود دارد، سطحی است. نسبت معکوس سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ و طیف بازتاب $R(\omega)$ نشان می‌دهد که در جایی که سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی است، طیف بازتاب برای ترکیب AuCl بالاترین مقدار در انرژی 0.5 eV و برابر با 87% است. ضریب شکست استاتیک $n(0)$ ترکیب کلرید طلا با مقدار $8/12$ محاسبه شد. ترکیب AuCl به دلیل خواص اپتیکی منحصر به فرد خود می‌تواند در کاربردهای مختلفی نظیر کاتالیزورهای شیمیایی، عایق حرارتی و نانومواد مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- Homa Hassan et al (2022). Gold nanomaterials – The golden approach from synthesis to applications. Materials Science for Energy Technologies
- Halder et al (2009). Directed Synthesis of Rocksalt AuCl Crystals. The journal physical chemistry
- Doll, K.; Pyykko, P.; Stoll, H. J. Chem. Phys. 1998, 109, 2339
- Garcia, A., & Fernandez, P. (2021). Electronic properties of AuCl in the zinc-blende phase: A combined experimental and computational study. Advanced Materials, 33(20), 2101421.
- P. Giannozzi, et al., 'QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials', J. Phys. Condens. Matter, 21, 395502, (2009). doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Yuan J-H, Gao B, Wang W, Wang J-F. First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of Y-Cu Co-doped ZnO. Acta Physico-Chimica Sinica; 31, 1302e8. (2015).
- H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou, A. Haddou, A. H. Reshak, B. Amrani, et al., "FP-APW+ lo calculations of the electronic and optical properties of alkali metal sulfides under pressure," Journal of Physics: Condensed Matter. 21, 095404 (2009).
- M. Fox, "Optical properties of solids," ed: American Association of Physics Teachers, (2002).
- J. De Almeida and R. Ahuja, "Electronic and optical properties of RuO_2 and IrO_2 ," Physical Review B. 73, 165102 (2006).
- P. Behzadi, P. Amiri, and S. A. Ketabi, Chemical physics 547 (2021), 111215.



Optical properties of gold chloride: Density Functional Theory procedure

Behzadi, Parvin¹

¹Dez dam and power plant production and operation
company

Aliakbari, Amir²

²Department of Physics, Faculty of Science, Shahid
Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

In this paper, the optical properties of gold chloride including the real and imaginary contribution of the dielectric function, refractive index, reflection coefficient and absorption coefficient in the long zinc phase have been studied. Calculations have been done using the Pseudo potential method based on the density functional theory with generalized slope approximation. The obtained results show that the composition of AuCl at low energy has the lowest absorption coefficient and high reflectivity, which is suitable for thermal insulation applications that require the lowest infrared spectrum to reduce heat transfer.

Keywords: Optical properties, gold halides, AuCl composition, density functional theory