

Квантово-механическое моделирование рамановского и инфракрасного спектров кальцита

Н.В. Калинин^а, В.А. Салеев^а

^а Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Московское шоссе, 34, Самара, Россия

Аннотация

Наиболее термодинамически стабильная полиморфная фаза кристалла CaCO_3 , кальцит, широко используется в современных оптических инструментах, работающих в инфракрасном и видимом диапазонах длин волн электромагнитного излучения. В частности, благодаря своим анизотропным свойствам, кальцит используется в приборах поляризационной оптики. Abinitio квантово-механическое моделирование рамановского и инфракрасного спектров кальцита дает возможность лучше понять структуру и природу химических связей соединения, а также найти оптимальные условия для эффективного использования уникальных свойств кальцита в инструментах фотоники. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности в программе CRYSTAL, используя «гибридный» функционал B3LYP и полноэлектронные базисы атомных орбиталей STO-6G, PO-TZVP и BSD гауссовского типа. Полученные результаты для упругих констант, рамановского и инфракрасного спектров кальцита удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для базисных наборов POB-TZVP и BSD.

Ключевые слова: фотоника; кальцит; ИК-спектр; рамановский спектр; ab initio моделирование; теория функционала плотности; гибридный функционал.

1. Введение

Физические свойства наиболее термодинамически стабильной полиморфной фазы кристалла CaCO_3 , кальцита, достаточно хорошо изучены экспериментально и могут быть использованы для проверки современных методов квантово-механического (abinitio) моделирования, основанных на уравнениях теории функционала плотности [1]. Кальцит широко используется в современных оптических инструментах, работающих в инфракрасном и видимом диапазонах длин волн электромагнитного излучения. В первую очередь, благодаря своим анизотропным свойствам, кальцит используется в приборах поляризационной оптики. В данной работе мы моделируем рамановский и инфракрасный (ИК) спектры кальцита в подходе основанном на полуклассической теории рассеяния Друде-Лоренца, для электромагнитного излучения с длиной волны значительно превышающей размеры атома [2]. В этом подходе кристалл рассматривается как совокупность эффективных осцилляторов, характеризующихся набором собственных частот колебания и «силами осцилляторов». Для нахождения параметров модели используются квантово-механические методы расчета спектра упругих колебаний кристалла и комплексного диэлектрического тензора, который записывается в диагонализированном как сумма двух слагаемых

$$\epsilon_{ii}(\nu) = \epsilon_{ii,opt} + \sum_p \frac{f_{p,ii} \nu_p^2}{\nu_p^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_p} \quad (1)$$

где двойной индекс ii задает направление поляризации, ϵ_{opt} - оптический (высокочастотный) диэлектрический тензор, ν_p, f_p и γ_p - частоты поперечных оптических колебаний, силы осцилляторов и факторы затухания для моды колебаний p , соответственно. Оптический диэлектрический тензор вычисляется в модели квазисвободных электронов и подходах Хартри-Фока или Кона-Шэма [3], как отклик электронной плотности на приложенное внешнее поле, используя методы теории возмущений. Вычисление собственных частот колебаний выполняется в гармоническом приближении. Для этого вычисляется матрица H вторых производных от полной энергии по декартовым координатам атомов в релаксированной элементарной ячейке, в которой атомы находятся в состоянии равновесия. Частоты колебаний находятся как собственные значения матрицы Гессе в Γ -точке:

$$H_{\alpha i, \beta j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right] \quad (2)$$

где E - полная энергия, $u_{\alpha i}$ - i -ая декартовая координата атома α .

Методы расчетов рамановского и инфракрасного (ИК) спектров, в указанном выше приближении, описаны в работах [4,5] и используются нами так, как они реализованы в программном комплексе CRYSTAL14 [6]. В частности, усредненный по направлениям поляризации классический коэффициент поглощения выражается через мнимую часть комплексного показателя преломления $n_{ii}^*(\nu) = \sqrt{\epsilon_{ii}(\nu)}$:

$$I(\nu) = \frac{1}{3} \sum_{ii=1}^3 \frac{4\pi}{\lambda\rho} \text{Im}[n_{ii}^*(\nu)] \quad (3)$$

2. Метод вычислений

Вычисление энергии элементарной ячейки кристалла и всех ее производных в ТФП выполняется, используя полноэлектронные базисные наборы гауссовского типа и гибридный функционал B3LYP [6], в программном комплексе CRYSTAL14 [13]. Выбор данного программного комплекса обусловлен тем, что он зарекомендовал себя как эффективный программный продукт для расчетов структурных и частотных свойств ионных кристаллических

соединений [7]. Выбор гибридного функционала V3LYP, в котором обменное и корреляционное взаимодействия описываются с учетом, как Хартри-Фоковских обменов, так и корреляционных вкладов Кона-Шэма, обусловлен большим положительным опытом его использования при расчетах органо-неорганических диэлектрических структур. Для того, чтобы учесть зависимость результатов расчета от выбора полно-электронного базиса, мы проводим вычисления с тремя базисными наборами: минимальным базисным набором Попла STO-6G [8], базисным набором с поляризационными свойствами - POB-TZVP [9] и адаптированным базисным набором BSD [10]. Первые два набора оптимизированы для расчета отдельных молекул и однокомпонентных кристаллических структур, соответственно. Базисный набор BSD является модификацией базисного набора STO-6G и оптимизирован для расчета соединений, содержащих CO комплексы. В пакете CRYSTAL14, уровень точности вычисления энергий кулоновских и Хартри-Фоковских обменов контролируется набором параметров TOLINTEG, которые выбирались, как {8, 8, 8, 8, 18}. Точность вычисления самосогласованного значения энергии элементарной ячейки принималась равной 10^{-9} Хартри. Количество базисных векторов в неприводимой зоне Брюллюэна задается параметром IS=8, что отвечает 65 независимым k-векторам. Релаксация параметров ячейки и позиций атомов до равновесных значений проводилась до тех пор, пока эффективное давление не становилось меньше, чем 0.02 ГПа.

3. Результаты расчетов

Первым шагом является оптимизация геометрии ячейки и позиций атомов при разном выборе базисных наборов. В Таблице 1 приводятся значения параметров кристаллографической ячейки кальцита (гексагональная группа симметрии N-167, R_{3C}) для трех разных базисных наборов, которые сравниваются с экспериментальными данными полученными при T=80 К. Полученные величины релаксированных значений параметров решетки a и c не отличается от экспериментальных значений более чем на 1.5 %, что считается достаточно хорошим приближением. Базисный набор STO-6G хорошо воспроизводит значение плотности кристалла кальцита, но и значения плотности, полученные с двумя другими базисными наборами, также вполне удовлетворительные.

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки кальцита

Базисный набор	STO-6G	POB-TZVP	BSD	Эксперимент, [4]
a, Å	5.03	5.06	5.05	4.99
c, Å	16.69	17.32	17.28	17.06
ρ , g/cm ³	2.72	2.59	2.61	2.71

Таблица 2. Ненулевые упругие константы кальцита

Константа C_{ab} , Упругий модуль, ГПа	Эксперимент, [12]	Базисный набор		
		STO-6G	POB-TZVP	BSD
C_{11}	146.0	208.5	151.7	160.2
C_{12}	59.7	100.2	53.7	59.3
C_{13}	50.8	90.4	52.6	55.6
C_{14}	-20.5	-36.5	-18.3	-17.9
C_{33}	85.0	108.9	81.6	91.6
C_{44}	34.0	40.5	34.9	36.1
E_H	88.2	85.5	90.2	96.0
G_H	32.0	31.1	34.7	36.9
K_H	76.8	113.2	74.3	80.3
ν	0.31	0.37	0.30	0.30

Стандартным тестом проверки механической стабильности структуры является расчет матрицы ее упругих констант и проверка на положительность ее собственных значений. В Таблице 2 собраны ненулевые упругие константы кристалла CaCO₃, а также рассчитанные и экспериментально измеренные значения модуля сжатия (K), модуля сдвига (G) и модуля линейной деформации или Юнга (E). Упругие модули рассчитываются по значениям упругих констант, как средние из величин, полученных по формулам Реуса и Фогта (предписание Хилла) [11]. Также в Таблице 2

приведены рассчитанные значения коэффициента Пуассона ν . Видно, что базисные наборы POB-TZVP и BSD гораздо лучше описывают экспериментальные данные, чем минимальный набор STO-6G. Другой важной характеристикой упругих свойств кристалла является дисперсионный спектр фононов и плотность состояний фононного спектра, которые показаны на Рис.1, расчет выполнен с базисным набором BSD для суперячейки {2,2,2}.

Спектр наблюдаемых экспериментально при $T=80$ К [4] и рассчитанных рамановских частот (Raman shift) при различном выборе базисных наборов собран в Таблице 3, а рамановский спектр кальцита показан на Рис. 2. При расчетах комплексного диэлектрического тензора $\epsilon_{ii}(\nu)$ по формуле (1) были использованы следующие, полученные в приближении квазисвободных электронов, значения оптического диэлектрического тензора: для базисного набора STO-6G – $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.43$ и $\epsilon_{zz} = 1.61$; для базиса POB-TZVP - $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.45$ и $\epsilon_{zz} = 1.88$; для базиса BSD - $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.51$ и $\epsilon_{zz} = 1.97$. Результаты расчетов демонстрируют хорошее согласие с экспериментом при выборе базисного набора BSD, для которого отличие расчетных и экспериментальных значений для четырех частот из пяти составляет от 1 до 6 см^{-1} . Существенное отличие (около 35 см^{-1}) наблюдается только для самой высокой частоты.

На Рис. 3 и 4 показаны результаты расчетов с базисным набором BSD для вещественной (n) и мнимой (k) частей комплексного показателя преломления (n^*), которые характеризуют свойства рассеяния и поглощения кристаллом кальцита электромагнитного излучения в ИК диапазоне длин волн. Показатель преломления n зависит от поляризации излучения и направлений кристаллографических осей кристалла. В статическом пределе ($\lambda \rightarrow \infty$) его значения для взаимно перпендикулярных направлений составляют 2.69 и 2.43 (расчет с базисом BSD), а в высокочастотном (оптическом) пределе – 1.58 и 1.40, что разумно согласуется с экспериментальными значениями для длины волны в 633 нм - 1.58 и 1.49. Расчеты показывают, что мнимая часть показателя преломления k изотропна и поглощение не зависит от поляризации ИК излучения (см. Рис. 4), и характеризуется пятью узкими полосами поглощения с существенно разной интенсивностью в интервале от 6 до 100 $\mu\text{м}$.

Кальцит является ярко выраженным диэлектриком с широкой запрещенной зоной между валентными уровнями энергии и зоной проводимости. Наши расчеты дают следующие значения для ширины не прямой запрещенной зоны: базис STO-6G – 5.87 эВ, базис POB-TZVP – 7.62 эВ и базис BSD – 7.69 эВ. Таким образом, край зоны оптического поглощения начинается в области ультрафиолетового спектра и кальцит прозрачен в видимой части спектра и в области пика стандартного солнечного излучения (1.5 – 3.5 эВ).

Таблица 3. Спектр рамановских частот

Рамановская частота	Базисный набор			Эксперимент, T=80 K
	STO-6G	POB-TZVP	BSD	
$\nu, \text{см}^{-1} (\text{Eg})$	174.0	170.1	158.1	159.0
$\nu, \text{см}^{-1} (\text{Eg})$	394.7	364.2	286.5	286.9
$\nu, \text{см}^{-1} (\text{Eg})$	699.3	669.1	709.8	712.4
$\nu, \text{см}^{-1} (\text{A1g})$	1115.5	917.4	1094.1	1087.1
$\nu, \text{см}^{-1} (\text{Eg})$	1522.5	1167.3	1471.2	1436.6

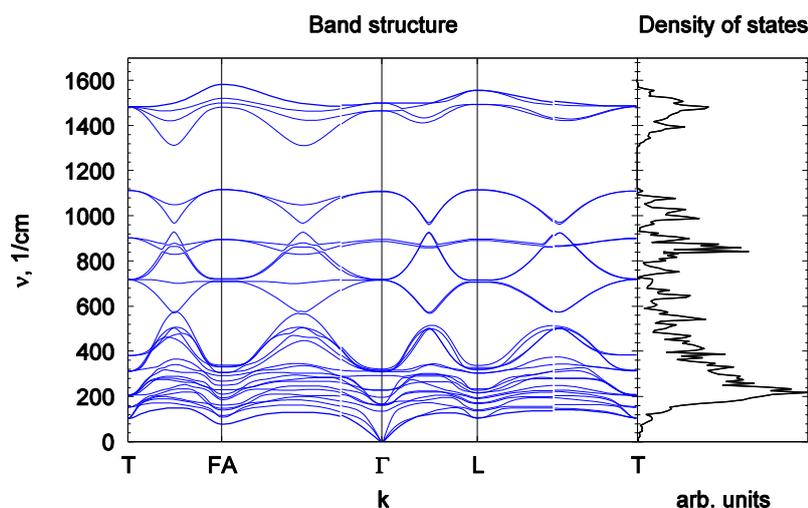


Рис. 1. Фононный спектр кальцита вдоль пути высокой симметрии в пространстве обратной решетки.

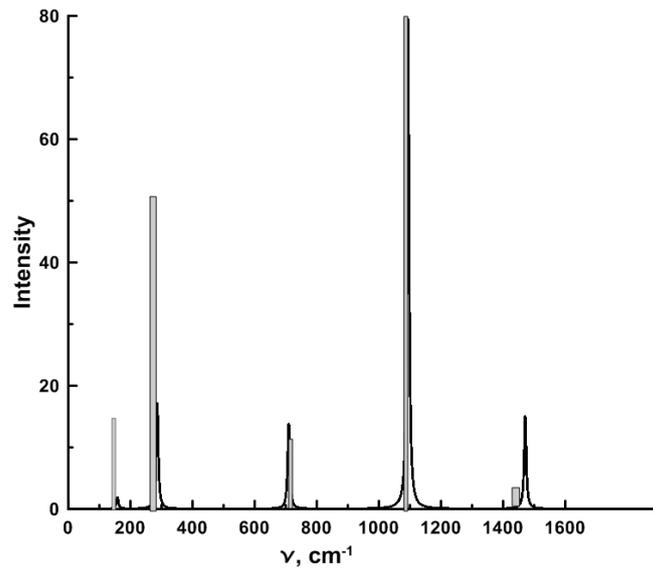


Рис. 2. Рамановский спектр кальцита, черные линии – расчет, серые - эксперимент. Интенсивность в условных единицах.

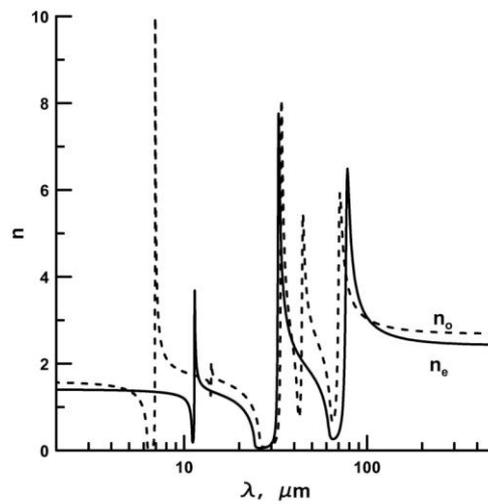


Рис. 3. Коэффициент преломления кальцита $n = \text{Re}[n^*]$, как функция длины волны, для лучей параллельных кристаллографическим осям **a**(b) и **c** решетки кальцита, соответственно.

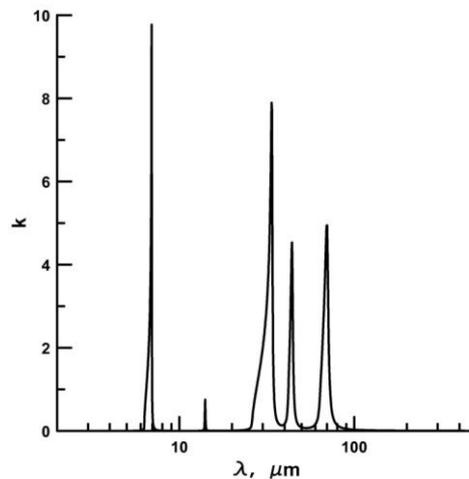


Рис. 4. Коэффициент поглощения кальцита $k = \text{Im}[n^*]$, как функция длины волны.

4. Заключение

Современные методы *ab initio* квантово-механических вычислений позволяют описать и сделать предсказания для рамановских и инфракрасных спектров рассеяния и поглощения электромагнитного излучения кристаллических структур. Проведенные в работе расчеты в программном комплексе CRYSTAL14 для кристаллов кальцита (CaCO_3)

хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает правильность теоретического подхода, основанного на теории функционала плотности [1], и его большие предсказательные возможности.

Благодарности

Авторы работы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках Программы повышения конкурентоспособности СГАУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 годы.

Литература

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. - 1964. - Vol. 136. - P. 864-871.
- [2] Decius, J.C., Hexter, R.M. *Molecular vibrations in crystals* / J.C. Decius, R.M. Hexter - McGraw-Hill, New York, 1977. - 190 p.
- [3] Maschio, L. et al. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis / L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi // *J. Chem. Phys.* - 2013. - Vol. 139. - 164101 p.
- [4] De La Pierre, M. et al. The Raman spectrum of CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study / M. De La Pierre, C. Carteret, L. Maschio, E. André, R. Orlando, and R. Dovesi // *J. Chem. Phys.* - 2014. - Vol. 140. - 164509 p.
- [5] Carteret, C. et al. The vibrational spectrum of CaCO₃ aragonite: A combined experimental and quantum-mechanical investigation / C. Carteret, M. De La Pierre, M. Dossot, F. Pascale, A. Erba // *J. Chem. Phys.* - 2013. - Vol. 138. - 014201 p. DOI: 10.1063/1.4772960.
- [6] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. - Vol. 98. - P.5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913.
- [7] Pencipec, M. et al. The vibration spectrum of calcite (CaCO₃): Ab initio quantum mechanical calculations / M. Pencipec, F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi // *Phys. Chem. Miner.* - 2004. - Vol. 31. - P.559-564. DOI: 10.1007/s00269-004-0418-7.
- [8] Catti, M., Pavese, A., Dovesi, R., Saunders, V.C. Static lattice and electron properties of MgCO₃ (Magnesite) calculated by abinitio periodic Hartree-Fock methods / M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, V.C. Saunders // *Physical Review*. - 1993. - Vol. 47. - P. 9189-9198.
- [9] Peintinger, M.F., Vilela Oliveira, D., Bredow, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations" / M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow // *J. Comp. Chem.* - 2013. - Vol. 34. - P.451-459. DOI: 10.1002/jcc.23153
- [10] Valenzano, L. Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds: the case of CaCO₃ calcite / L. Valenzano, F. J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, and R. Dovesi // *Z. Phys. Chem.* - 2006. - Vol. 220. - P.893-912.
- [11] Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate / R. Hill // *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65. - 1952. - Vol. 65. - P.349-354. DOI: 10.1088/0370-1298/65/5/307
- [12] Dandekar, D.P. Elastic Constants of Calcite / D.P. Dandekar // *J. Appl. Phys.* - 1968. - Vol.39. - P.2971-2973.
- [13] CRYSTAL [Electronic resource]. — Access mode: <http://www.crystal.unito.it>.