



بررسی مدول حجمی، فشار گذار و ویژگی های اپتیکی کلسیم کربنات در فاز اورتورومبیک با استفاده از روش شبه پتانسیل

حمدا... صالحی^{۱*}، امین شنبدی^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۸/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۲/۲۳

چکیده

در این مقاله مدول حجمی، مشتق آن، تراکم پذیری، فشار گذار و خواص اپتیکی کلسیم کربنات، در فاز ارتورومبیک (واتریت) مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب های مختلف و با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. نتایج ناشی از پایداری و فشار گذار بیانگر این است که نتایج حاصل از تقریب GGA-NC نسبت به دو تقریب دیگر مطابقت بیشتری با مقادیر فشار گذار تجربی دارند. ضریب شکست به دست آمده برای فاز ارتورومبیک (واتریت) در راستاهای x و y و z به ترتیب ۱/۲۷۳، ۱/۲۷۴ و ۱/۴۳۳ می باشد، هم چنین مقدار گاف اپتیکی برای فاز ارتورومبیک در راستاهای x و y و z محاسبه شده اند. نتایج به دست آمده با دیگر داده های موجود سازگاری خوبی دارد.

واژه های کلیدی: مدول حجمی، تابع اتلاف انرژی، ثابت دی الکتریک، ضریب شکست، گاف اپتیکی، کوانتوم اسپرسو.

۱. مقدمه

کلسیم کربنات (CaCO_3) یکی از فراوان ترین مواد معدنی است و به دلیل کاربردهای فراوان از اهمیت زیادی برخوردار است [۱]. این ترکیب به عنوان ارزان ترین مواد معدنی غیر آلی تجاری در دسترس، شناخته شده است. کلسیم کربنات یک چند ریختی است و به طور طبیعی در سه شکل کلسیت، آراگونیت و واتریت شکل می گیرد [۲-۳]. کلسیت فاز هگزاگونال آن می باشد که دردمای اتاق دارای پایدارترین شکل بلوری است و یک عایق با گاف نواری پهن است، مطلوب بودن آن به خاطر ویژگی های فیزیکی آن و

*عهده دار مکاتبات: حمدا... صالحی

نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

پست الکترونیک: E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۶۶۱۸۲۲۳۹

مناسب بودن آن در کاربردهای صنعتی و فنی است [۴]. هم چنین فاز هگزاگونال کلسیم کربنات به علت ویژگی های اپتیکی آن ماده ای مهم برای ابزارهای اپتیکی مثل فیلترهای قطبش نور است. آراگونیت شبه پایدار است و در نمونه های زنده در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد به کلسیت تبدیل می شود و در نمونه های غیر زنده در دمای ۶۶۰ تا ۷۵۱ درجه سانتی گراد به همان سرعت به کلسیت تبدیل می شود [۵]. آراگونیت در مواد مختلف صنعتی که به عنوان ماده رنگی، فیلترها و خمیر دندان ها به کار می روند، مهم است [۶]. واتریت کم ترین پایداری را نسبت به دو چند ریختی دیگر دارد، بنابراین به صورت کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است. هم چنین فاز هگزاگونال کلسیم کربنات به علت ویژگی های اپتیکی آن ماده ای مهم برای ابزارهای اپتیکی مثل فیلترهای قطبش نور است. فاز واتریت یکی از فازهای فشار بالا در ترکیب کلسیم کربنات است که فیلم های نازک آن در سال ۲۰۰۷ ساخته شد [۵-۷]. کلسیت و آراگونیت به ترتیب در ساختارهای هگزاگونال و ارتورومبیک تشکیل می شوند. ولی در مورد واتریت دو ساختار بلوری در مقالات مطرح شده است. میر^۱ اولین کسی بود که در سال ۱۹۵۹ ساختار بلوری واتریت را با استفاده از پرتو X، یک سلول ارتورومبیک با گروه فضایی Pnma گزارش کرد. در سال ۱۹۶۰، میر یک سلول ارتورومبیک با گروه فضایی Pbnm را به دلیل بی نظمی قابل توجه ملکول های کربنات که منجر به اشغال جزئی مکان های کربنات مختلف می شود برای واتریت گزارش کرد. میر در سال ۱۹۶۹ و لیپمن^۲ در سال ۱۹۷۳ هم چنین یک سلول واحد هگزاگونال برای واتریت با گروه های کربنات مرتب شده در راستای صفحات موازی با محور C (از طرفی در کلسیت و آراگونیت صفحات کربنات عمود بر محور C هستند) ولی با گروه فضایی و تقارن های جایگاهی کربنات متفاوت گزارش کردند [۵].

دیلیو^۳ نتایج شبیه سازی های اتمی برای بررسی اثر جذب ملکولی آب بر روی سطوح از کلسیت، آراگونیت و واتریت را گزارش کرد. این شبیه سازی ها با استفاده از سلول ارتورومبیک (گروه فضایی Pbnm) گزارش شده توسط میر در سال ۱۹۶۰ انجام شد و این به دلیل بی نظمی قابل توجه ملکول های کربنات در واتریت است که منجر به اشغال های جزئی مکان های کربنات مختلف می شود. اما گابریلی^۴ و همکاران طیف رامان واتریت را با استفاده از مقیاس الکتروشمیایی در آب خالص فراهم کردند. اندازه گیری های تجربی نشان دادند که ساختار واتریت از ساختارهای هگزاگونال گزارش شده در مقاله ها متفاوت است ولی بسیار نزدیک به ساختار ارتورومبیک است که در ابتدا توسط میر در سال ۱۹۶۰ ارائه شد. ساختار نواری واتریت CaCO_3 نشان می دهد که واتریت یک عایق با گاف مستقیم پهن است [۵]. بلکوفسی و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از نظریه تابعی چگالی، گذار فاز و ویژگی های ساختاری و کشسانی کلسیم کربنات را در سه فاز بالای فشار ۴۰ گیگاپاسکال بررسی و ضمن بررسی پایداری فاز، گذارهای فاز را در بازه بین ۴/۳ گیگاپاسکال تا ۴۰ گیگاپاسکال مشاهده نمودند [۸]. هم چنین در سال ۲۰۱۱ ویژگی های ساختاری الکترونی و اپتیکی دو ترکیب CaCO_3 و MgCO_3 با هم مورد بررسی قرار گرفت [۷]. علاوه بر این در سال ۲۰۲۰ با استفاده از محاسبات اصول

¹ Meyer

² Lippman

³ De Leeuw

⁴ Gabrielli

اول و شبیه‌سازی‌های دینامیک ملکولی، ساختار بلوری و ترتیب جهت‌گیری یون‌های کربنات در واتریت، که کمترین چند شکلی کربنات کلسیم است، مورد بررسی قرار گرفت [۹۳]. همانطور که بیان شد، ترکیب کلسیم کربنات یک عایق با گاف نواری پهن است و در شرایط فشار معمولی دارای فاز هگزاگونال (کلسیت) است. این ترکیب در فشارهای بالا به ساختارهای متفاوت از ساختار حالت پایدار در فشار معمولی گذار می‌کند. مطالعات تجربی در حضور فشار بر روی این ترکیب نشان می‌دهد که این ترکیب در محدوده فشار ۴ گیگاپاسکال به فاز ارتورومبیک (آراگونیت) گذار می‌کند و در فشار ۴۰ گیگاپاسکال از فاز ارتورومبیک (آراگونیت) به فاز ارتورومبیک (واتریت) گذار می‌کند. لذا، در این جا یک مدل ارتورومبیک برای ساختار واتریت آن در نظر می‌گیریم. و با توجه به اطلاعات کمی که در مورد فازهای فشار بالای این ترکیب در دسترس می‌باشد. لذا در ادامه ویژگی‌های اپتیکی، مدول حجمی و پایداری آن در فشارهای بالا مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است [۱۰]، که در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره کوهن - شم با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. در محاسبات از شبه پتانسیل‌های ساخته شده به روش فوق نرم بر پایه تقریب شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی استفاده کرده ایم. اربیتال‌های ظرفیت در این ترکیب برای اتم $3s, 3p, 4s, Ca$ و برای اتم $O, C, 2s, 2p$ می‌باشد. در این محاسبه مقدار انرژی قطع برای بسط تابع موج را بهینه کرده ایم. مقدار بهینه برای این کمیت مقداری است که به ازای مقادیر بزرگ تر از آن انرژی کل همگرا شود و برای ساختار ارتورومبیک با ۹ چرخه، دقت 10^{-7} ریدبرگ و انرژی قطع ۴۵ ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن با یک توزیع $4 \times 3 \times 5$ برای فاز ارتورومبیک و با روش مونخورست - پک انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. مدول حجمی

مدول حجمی معیاری از سختی بلور است. به بیان دیگر مدول حجمی تمایل جسم به تغییر شکل در همه جهت‌ها را زمانی که نیرویی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کند. برای تغییرات حجم کوچک، مدول حجمی را می‌توان به عنوان یک سری توانی از فشار در اطراف $P=0$ بسط داد [۱۱].

$$B(P) = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) = B_0 + B'_0 P + \dots \quad (1)$$

$$B(P) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right), \quad V = V_0 \quad (2)$$

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right), \quad P = 0 \quad (3)$$

که در آن B_0' مشتق مدول حجمی نسبت به فشار است. به عبارت دیگر تغییر سختی ماده در برابر کاربرد فشار را نشان می‌دهد. اگر تنها دو جمله اول در سری بسط معادله (۱) مورد توجه باشند، انتگرال گیری در دمای ثابت معادله مورناگون را نتیجه می‌دهد [۱۱].

$$P(V) = \left(\frac{B_0}{B_0'} \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (۴)$$

با استفاده از $P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)$ و معادله بالا می‌توان رابطه‌ای برای E بر حسب V به دست آورد. به این ترتیب معادله حالت مورناگون تغییرات انرژی بر حسب حجم به صورت زیر داده می‌شود [۱۲].

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (۵)$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی است. تراکم پذیری (K) و ارون B_0 است. هر چه مدول حجمی بیشتر باشد بلور سخت تر است و خاصیت تراکم پذیری کم تر است. به منظور محاسبه مدول حجمی و مشتق آن پس از وارد کردن مقادیر بهینه انرژی قطع، نقاط k ، ثابت های شبکه بهینه شده و پایدارترین موقیعت اتم ها از خروجی اجرای vc-relax در فایل ورودی، به ازای حجم های متفاوت در اطراف حجم تعادلی، به ازای هر حجم یک اجرای خودسازگار انجام داده و از خروجی هر اجرا انرژی متناظر با آن حجم را می‌یابیم. سپس با برازش انرژی بر حسب حجم با استفاده از معادله حالت مورناگون و به کمک دستور اجرایی $ev.x$ ، می‌توان حجم تعادلی، مدول حجمی و مشتق آن را محاسبه نمود. نتایج حاصل از مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری فازهای متفاوت ترکیب کلسیم کربنات در جدول (۱) همراه با دیگر داده های موجود آورده شده است. (۵)

جدول ۱. نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق آن و تراکم پذیری ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (واتریت) و مقایسه آن با نتایج دیگران.

کار تجربی [۱۲]	کار نظری	کار حاضر (GGA-NC)	کار حاضر (LDA-US)	کار حاضر (GGA-US)	کمیت های محاسبه شده
۱۲۷	----	۱۲۱/۱۱	۱۱۷/۸۶	۱۱۹/۹۴	B_0 (Gpa)
----	----	۴/۶۳	۷/۱۹	۵/۵۵	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
۴	----	۴/۰۱	۳/۹۴	۳/۹۶	B_0'
۰/۰۰۷	----	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	K (Gpa) ⁻¹
----	----	۱۴/۲۸	۱۴/۲۸	۱۴/۲۸	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی

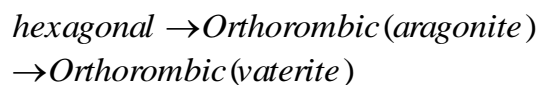
نتایج محاسبات مدول حجمی نشان می‌دهد که با افزایش فشار از فاز هگزاگونال به ارتورومبیک مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه، ماده سخت تر شده و تراکم پذیری آن کاهش می‌یابد. از نتایج حاصل از مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری

برای فاز اورتورمبیک کلسیم کربنات در هر سه تقریب درمی یابیم که نتایج حاصل از تقریب GGA-NC نسبت به تقریب GGA-US و LDA-US مطابقت بیشتری با مقادیر تجربی دارند.

۲-۳. بررسی پایداری و گذارهای فازی تحت فشارهای بالا

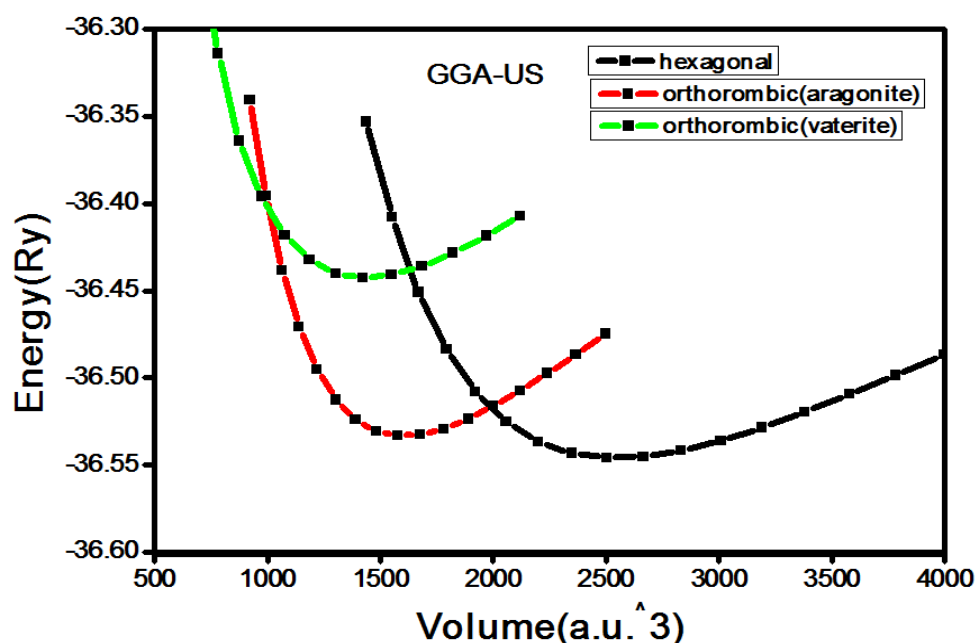
یکی از راه های تعیین پایداری سامانه رسم منحنی انرژی حجم به ازای فازهای متفاوت می باشد. از این منحنی علاوه بر پایداری و ترتیب گذارهای فازی می توان فشار گذار را نیز محاسبه نمود. در شکل (۱) منحنی های انرژی-حجم به ازای فازهای متفاوت ترکیب کلسیم کربنات در تقریب GGA-US آورده شده است.

همان طور که مشاهده می شود ترتیب تبدیل فاز ساختاری و یا ترتیب پایداری در فازها به صورت زیر می باشد:



هم چنین با استفاده از تانژانت مشترک منحنی های انرژی-حجم فازهای متفاوت بلور کلسیم کربنات به شکل زیر می توان به فشار گذار بین دو فاز دست یافت:

$$P = \frac{E_{p_1} - E_{p_2}}{V_{p_1} - V_{p_2}} \quad (6)$$



شکل ۱. مقایسه منحنی های انرژی حجم برای فازهای متفاوت ترکیب کلسیم کربنات در تقریب GGA-US

با محاسبه شیب هر جفت منحنی به فشار گذار بین دو منحنی دست می یابیم. در جدول (۲) مقادیر فشار گذار محاسبه شده در هر سه تقریب به همراه نتایج تجربی و نظری دیگران به منظور مقایسه آورده شده است. از آن جا که هر افزایش فشار معادل با کاهش حجم در سامانه می باشد برای گذار از فاز پایدار به فازهای فشار بالا می بایست حجم سامانه را کاهش داد.

جدول ۲. نتایج محاسبه شده برای فشارهای گذار در کار حاضر و مقایسه آن با نتایج دیگران.

$P(\text{Gap})$	کار حاضر			کار نظری	کار تجربی
	$GGA-US$	$LDA-US$	$GGA-NC$	[۱۳،۱۴]	[۱۲]
$hexagonal \rightarrow Orthorombic(aragonite)$	۳،۶۲	۳،۳۵	۳،۷۵	۳،۳۰	۴،۰۰
درصدخطا نسبت به مقدار تجربی	۹،۵۰	۱۶،۲۵	۶،۲۵	۱۷،۵۰	----
$Orthorombic(aragonite) \rightarrow Orthorombic(vaterite)$	۳۷،۹۶	۳۵،۳۸	۳۹،۷۵	۴۰،۰۴	۴۰،۰۰
درصدخطا نسبت به مقدار تجربی	۵،۱۰	۱۱،۵۰	۰،۶۲	۰،۱۰	----

از نتایج فشار گذار برای فازهای متفاوت کلسیم کربنات در هر سه تقریب درمی یابیم که نتایج حاصل از تقریب $GGA-NC$ نسبت به دو تقریب دیگر مطابقت بیشتری با مقادیر فشار گذار تجربی دارند.

۳-۲. خواص اپتیکی

برای مطالعه ویژگی های اپتیکی و بررسی امکان کاربرد این ترکیب در ساخت ابزارهای الکترواپتیکی، پاسخ خطی این ساختار را در مقابل تابش فرودی مورد مطالعه قرار می دهیم. یکی از مهم ترین کمیت های اپتیکی، تابع دی الکتریک مختلط است، زیرا بیانگر رفتارهای اپتیکی ماده مقابل تابش نور می باشد. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دست یابی به سایر خواص اپتیکی است. این تابع از دو سهم حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است و با رابطه زیر داده می شود [۱۵]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (7)$$

می توان به کمک معادلات کرامرز کرونیگ سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک را به هم مربوط ساخت. جذر سهم حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیک سامانه می شود [۱۶]:

$$n_0(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (8)$$

تابع دی الکتریک دارای دو سهم گذاربین نواری و درون نواری می باشد. گذار درون نواری ناشی از تحریک پلاسمون های حجمی است. در شکل (۲) نمودارهای سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون فرودی در بازه صفر تا ۳۰ الکترون ولت رسم شده است. با توجه به شکل (۲) افزایش آرام مقدار موهومی تابع دی الکتریک در مقادیر کمتر از ۵ الکترون ولت این جذب را به خوبی نشان می دهد و اندازه گاف اپتیکی برای فاز ارتورومبیک واتریت در راستای x و y و z به ترتیب ۵/۲، ۵/۵، ۵/۴۵ الکترون ولت به دست آمد.

در فاز ارتورومبیک (واتریت) نیز مؤلفه های اصلی تانسور دی الکتریک در راستاهای مختلف با یکدیگر مساوی نیستند و به شکل $\epsilon_x(\omega) \neq \epsilon_y(\omega) \neq \epsilon_z(\omega)$ می باشند. در شکل (۲) نمودار سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک و هم چنین تطابق

سهم موهومی با ساختار نواری در فاز واتریت نمایش داده شده است. محاسبات مربوط به سهم حقیقی تابع دی الکتریک ضریب شکست این ترکیب را در فاز واتریت در راستای x ، $1/373$ ، در راستای y ، $1/374$ و در راستای z ، $1/433$ نتیجه می دهد. در جدول (۳) این نتایج آورده شده اند. دو نقطه اصلی در نمودار با نام های E_0 و E_1 نشان داده شده اند. E_0 انرژی لازم برای عبور از گاف را نشان می دهد که بیانگر گاف اپتیکی بلور است و نقطه E_1 انرژی مورد نیاز برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می دهد. از انطباق نمودار سهم موهومی با ساختار نواری درمی یابیم که نقطه E_0 بیانگر گذاری در نقطه Γ است. نقطه E_1 بیانگر گذار احتمالی در راستای $R \rightarrow \Gamma$ است. گاف اپتیکی در این شکل، گاف نواری به دست آمده از ساختار نواری و چگالی حالت ها را تأیید می کند. از نمودار سهم موهومی واضح است که تا قبل از انرژی $E_0 = 5eV$ سهم موهومی دارای تغییراتی آرام است که این تغییرات آرام مربوط به گذارهای درون نواری است. بعد از این انرژی سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می یابد که این مربوط به گذارهای بین نواری است. بیشینه دامنه سهم موهومی تابع دی الکتریک که بیانگر بیشینه جذب تابش فرودی در راستای مورد نظر است در بازه انرژی ۷ الکترون ولت رخ می دهد. هم چنین سهم موهومی تابع دی الکتریک به گذار بین حالت های اشغال شده و اشغال نشده مرتبط است. علاوه بر این در نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک بیشینه های نسبی مختلفی دیده می شود. این نقاط بیشینه می تواند ناشی از گذار الکترونی بین ترازها باشد.

جدول ۳. ضریب شکست محاسبه شده در سه راستای x ، y و z در فاز ارتورومبیک (واتریت) در تقریب $GGA-NC$.

کار حاضر $GGA-NC$	کمیت های محاسبه شده
$1,373$	n_x ضریب شکست
$1,374$	n_y ضریب شکست
$1,433$	n_z ضریب شکست

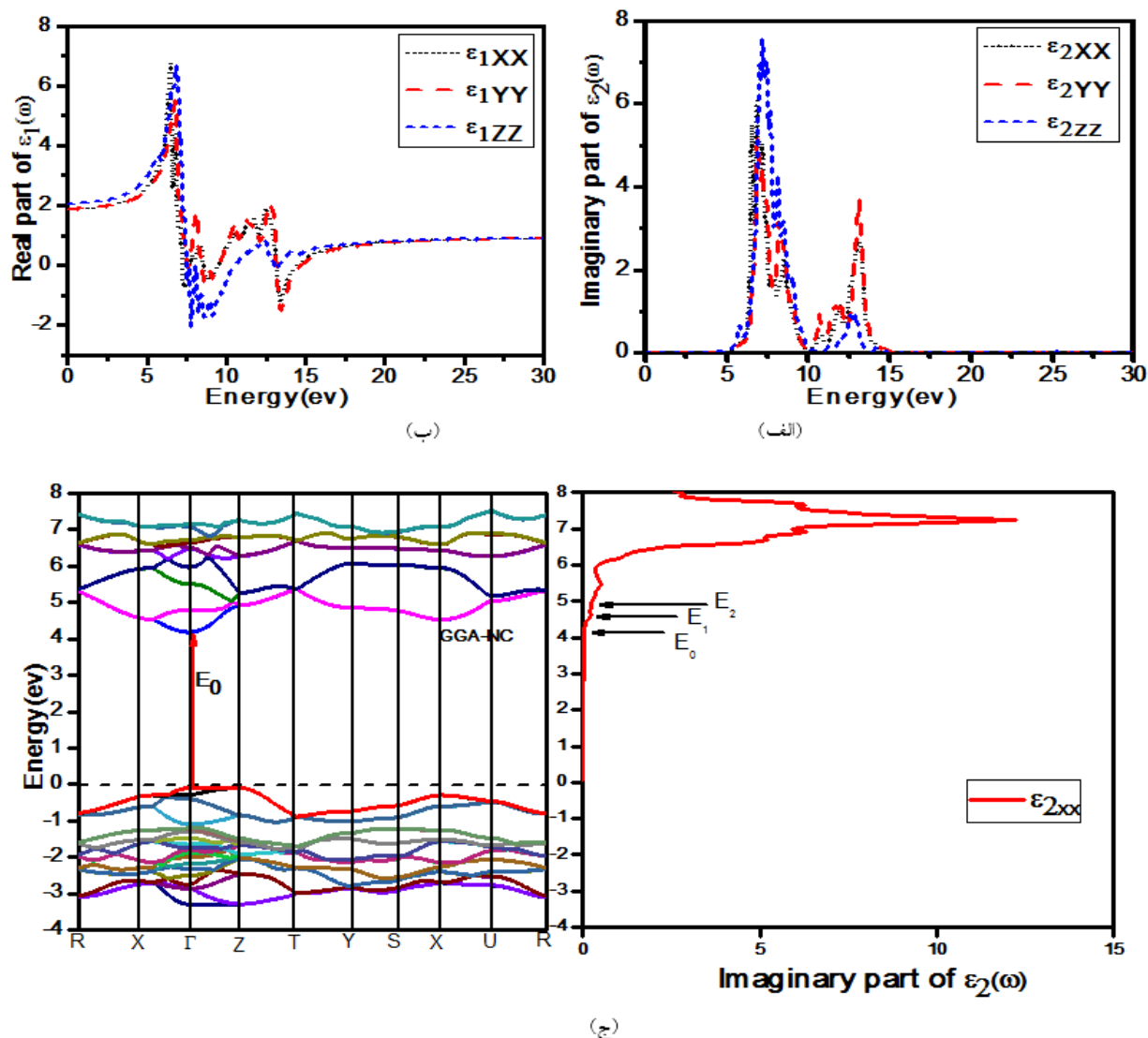
۳-۳. تابع اتلاف انرژی

طیف اتلاف انرژی الکترون کمی مهم جهت بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات می باشد. این طیف در بردارنده تحریک دسته جمعی الکترون های ظرفیت (پلاسمون ها) به داخل حالت های اشغال شده در نوار رسانش می باشد. تابع اتلاف انرژی از رابطه زیر به دست می آید [۱۲]:

$$EELS = -\text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (9)$$

این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است و بیانگر این است که با سهم موهومی تابع دی الکتریک ارتباط دارد بدین معنا که در بازه هایی از انرژی که طیف اتلاف انرژی دارای قله است سهم موهومی تابع دی الکتریک مقادیر کوچکی دارند و بالعکس. مهم ترین بخش این نمودار قله های آن می باشد که بیانگر رفتارهای مشخصه مرتبط با نوسانات پلازما هستند. بسامدهای متناظر، بسامدهای پلازما نامیده می شوند. پلازما محیطی است که در آن،

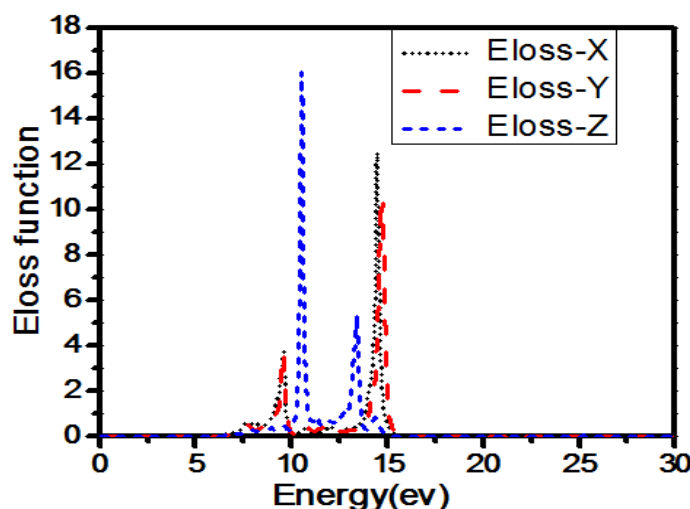
تراکم بارهای مثبت و منفی مساوی است و بسامد پلاسما، بسامد گاز پلاسماهای الکترون های آزاد درون ماده است. شاخص ترین قله در طیف اتلاف انرژی به عنوان قله پلاسما شناخته می شود که بیانگر برانگیختگی های جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است که قله ها نشان دهنده بسامدهای پلاسما هستند



شکل ۲. (الف) نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک (ب) نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک و (ج) تطابق سهم موهومی تابع دی الکتریک با ساختار نواری در فاز ارتورومبیک (واتریت).

رابطه (۹) بیان می کند که تابع اتلاف انرژی با سهم موهومی تابع دی الکتریک رابطه معکوس دارد. به این معنا که در بازه هایی از انرژی که تابع اتلاف دارای قله می باشد، سهم های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند. در نمودار تابع اتلاف علاوه بر قله هایی که بیانگر بسامد پلاسما هستند، قله های دیگر بیانگر گذار بین نواری و متناظر با تغییر علامت انحناى نمودار تابع دی الکتریک می باشند.

در شکل (۳) نمودار تابع اتلاف انرژی فاز واتریت در بازه صفر تا ۳۰ الکترون ولت و در سه راستای x ، y و z رسم شده است. همانگونه که از شکل پیدا است، بیشینه در ۹/۶ و ۴۵/۴ الکترون ولت ۱۴ (۹/۵۵ و ۱۴/۷۵ الکترون ولت) برای E_{loss-x} و E_{loss-y} و در ۱۰/۵ و ۱۳/۴ الکترون ولت برای E_{loss-z} وجود دارد و درسامدهای بالاتر از آن ترکیب به صورت شفاف رفتار می کند. با توجه به شکل ها در این انرژی ها $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ مقادیر کوچکی دارند.



شکل ۳. نمودار تابع اتلاف انرژی ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (واتریت).

۴. نتیجه گیری

محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی و با تقریب های شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی انجام شده است. از نتایج فشار گذار برای فازهای متفاوت کلسیم کربنات در هر سه تقریب متوجه می شویم که نتایج حاصل از تقریب GGA-NC نسبت به دو تقریب دیگر مطابقت بیشتری با مقادیر فشار گذار تجربی دارند. هم چنین نتایج حاصل از سهم موهومی تابع دی الکتریک نشان دهنده مطابقت گاف اپتیکی باگاف نواری می باشد. هم چنین نتایج حاصل از بررسی مدول حجمی نشان داد که با افزایش فشار از فاز هگزگونال به فاز ارتورومبیک (آراگونیت) و ارتورومبیک (واتریت) مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت تر شده و تراکم پذیری آن کاهش می یابد.

۵. مراجع

- [1] Akiyama, T., Nakamura, K. and Ito, T., 2011. Atomic and electronic structures of CaCO_3 surfaces. *Physical Review B*, 84(8), p.085428.
- [2] Kirboga, S. and Oner, M., 2013. Effect of the experimental parameters on calcium carbonate precipitation. *Jurnal Chemical Engineering Transactions*, 32.
- [3] Wang, J. and Becker, U., 2009. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO_3). *American Mineralogist*, 94(2-3), pp.380-386.

- [4] Mohammed, S.F., Mohammad, F.M., Sahariya, J., Mund, H.S., Bhamu, K.C. and Ahuja, B.L., 2013. Electronic structure of CaCO₃: A Compton scattering study. *Applied Radiation and Isotopes*, 72, pp.64-67.
- [5] Medeiros, S.K., Albuquerque, E.L., Maia Jr, F.F., Caetano, E.W.S. and Freire, V.N., 2007. First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO₃ Vaterite. *Chemical Physics Letters*, 435(1-3), pp.59-64.
- [6] Stashans, A., Chamba, G. and Pinto, H., 2008. Electronic structure, chemical bonding, and geometry of pure and Sr-doped CaCO₃. *Journal of computational chemistry*, 29(3), pp.343-349.
- [7] Brik, M.G., 2011. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO₃ and calcite CaCO₃. *Physica B: Condensed Matter*, 406(4), pp.1004-1012.
- [8] Belkofsi, R., Adjaoud, O. and Belabbas, I., 2018. Pressure induced phase transitions and elastic properties of CaCO₃ polymorphs: a density functional theory study. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 26(6), p.065004.
- [9] Zhou, Y., Liu, Q., Hu, M., Xu, G., Xu, R., Chong, X. and Feng, J., 2020. Investigation on the stability, electronic, optical, and mechanical properties of novel calcium carbonate hydrates via first-principles calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(10), p.e26219.
- [10] <http://www.pwscf.org>.
- [۱۱] ب. توکلی، بررسی خواص الکترونی و ساختاری SrS با استفاده از روش شبه پتانسیل، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۹۰).
- [12] Ono, S., Kikegawa, T., Ohishi, Y. and Tsuchiya, J., 2005. Post-aragonite phase transformation in CaCO₃ at 40 GPa. *American Mineralogist*, 90(4), pp.667-671.
- [13] Ayoub, A., Zaoui, A. and Berghout, A., 2011. High-pressure structural phase transitions and mechanical properties of calcite rock. *Computational Materials Science*, 50(3), pp.852-857.
- [14] Oganov, A.R., Glass, C.W. and Ono, S., 2006. High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(1-2), pp.95-103.
- [15] Wooten, F., 1973. Optical properties of solids. *American Journal of Physics*, 41(7), pp.939-940.
- [16] Haug, H. and Koch, S.W., 2009. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific Publishing Company.

An investigation of bulk module , Pressure transition and electronic properties of Calcium Carbonate using pseudopotential method

Hamdollah Salehi*¹, Amin Shanbedi

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

Submitted: 16 November 2021, Revised: 01 February 2022, Accepted: 14 March 2022

Abstract

In this paper, bulk module, its derivative, compressibility, Pressure transition and optical properties of calcium carbonate compound orthorhombic (aragonite) phases are studied. The calculations have been performed with pseudopotential method in density functional theory framework by using Quantum Espresso package. The results of stability and strain transfer indicate that the results of the approximation GGA-NC are more consistent with the values of the experimental strainer than the other two approximations. The obtained refractive index for orthorhombic phase (waterite) are in the directions x, y and z of 1.273, 1.274 and 1.433, respectively. The amount of optical gap for the orthorhombic phase is also direction x, y and z . The results obtained are well consistent with other available data.

Keywords: bulk module , Optical gap, Quantum Espresso, refractive index, dielectric function, electron energy lost spectroscopy.

*Corresponding author : Hamdollah Salehi

Address: Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University, of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Tel: 09166182239

E-mail: salehi_h@scu.ac.ir