

# 第一性原理研究霏石的电子结构和光学性质

程正则

(咸宁学院电子与信息工程学院, 湖北 咸宁 437005)

**摘要** 采用线性缀加平面波方法,研究了霏石的主要成分  $\text{CaCO}_3$  的电子结构和线性光学特性,结果发现,霏石的主要成分  $\text{CaCO}_3$  是一种具有直接带隙 4.29119 eV 的化合物,在这种化合物中,C 原子的 2s 态和 O 原子的 2s 态杂化形成了阴离子  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,并解释了介电函数虚部主要峰的形成原因,同时计算和研究了霏石的吸收系数、能量损失系数、折射系数和湮灭系数等光学性质。

**关键词** 碳酸盐; 第一性原理; 光学特性; 晶体结构

中图分类号 TN304.2 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082811.2187

## First-Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Aragonite ( $\text{CaCO}_3$ )

Cheng Zhengze

(The School of Electronic and Information Engineering, Xianning University, Xianning, Hubei 437005, China)

**Abstract** With the help of ab initio full-potential linearized augmented plane wave method, the calculations of the electronic structure and linear optical properties are carried out for  $\text{CaCO}_3$ . It is found that the  $\text{CaCO}_3$  compound has a direct band gap of 4.29119 eV. The hybridization of C atomic 2s and O atomic 2s orbitals forms the anion groups  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Furthermore, the different origin of the mean peaks of imaginary part of dielectric function of  $\text{CaCO}_3$  has been discussed. The absorption coefficient, electron energy loss coefficient, refractive index, and extinction coefficient of  $\text{CaCO}_3$  are studied.

**Key words** carbonate minerals; first principles; optical properties; crystal structure

### 1 引 言

在矿物学中,通过对矿物质光学性质的研究来鉴别矿物已有了一套确定的技术<sup>[1]</sup>。方解石是一种折射率非常强的矿物质,通过它的光学性质是很容易被鉴别的<sup>[2]</sup>。大部分的研究都是根据一个与材料折射率有关的简单方法。对简单的气态分子,耦合的 Hartree-Fock 微扰理论<sup>[3]</sup> 或对一阶极化传播子平衡任意相近似的方法是能够产生精确的折射因子。但为了更好地分析和研究矿物质的物理特性,研究矿物质的各种光学性质也是非常重要的。

因为稀土碳循环的重要性人们非常有兴趣研究碳酸盐矿物质的特性,霏石的晶体结构首先是由 Bragg<sup>[4]</sup> 确定,通过 X 射线方法,三种详细的原子排列精细结构产生了非常相似的结果<sup>[5~7]</sup>,发现碳酸

盐群簇近似为一个平面,通过在表面存储层和风化层交换,长期的碳循环被确定。通过除气和岩浆作用,风化层提供给表面二氧化碳,然而通过消减作用,来自于沉淀物和蚀变的海洋底壳的碳再循环到分化层。最近,新的碳酸盐矿物质  $\text{MgCO}_3$ <sup>[8~10]</sup> 和  $\text{CaCO}_3$ <sup>[10, 11]</sup> 已经被报道,这是在风化层中碳支配的主矿物态,这些新的碳酸盐表现了霏石型和辉石型结构。霏石型结构是由  $\text{CO}_3$  三角形的单元胞构成,相反辉石型结构是由  $\text{CO}_4$  正交单元胞<sup>[10]</sup> 构成,然而,碳酸盐矿物质在高温高压下的稳定性不能被彻底的理解。尽管霏石型结构在 82 年前已经被 Bragg 确定了,但是几乎没有研究者对它的光学性质作理论研究<sup>[12, 13]</sup>。正如大部分氧化物材料和方解石<sup>[14]</sup>,霏石的光学特性是很少被了解,这是非常

收稿日期: 2007-09-30; 收到修改稿日期: 2008-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(10174024, 10474025)和校级课题基金(KZ0631)资助课题。

作者简介: 程正则(1965—),男,博士,副教授,主要从事材料光学方面的研究。E-mail: czz8986@126.com

不利于光学特性应用的发展。为了更好地理解霰石的物理特性,本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法系统研究了霰石的主要成分  $\text{CaCO}_3$  的电子能带结构,总的和分的态密度和光学特性,并解释了介电函数虚部主要峰的形成原因,同时计算了一些光学常数并作了相关的解释。

## 2 计算方法

基于密度函数理论的广义梯度近似(GGA)<sup>[16]</sup>,采用线性缀加平面波方法的 WIEN2K<sup>[15]</sup>软件包进行了计算,这种计算没有对势或者电子电荷密度作任何形状近似处理。本文用基于密度泛函理论的第一性原理 WIEN2K 软件包的方法,它允许在基态包括局域轨道,提高了它的线性化,对半核态和价电子态作自恰性的处理,因此,确保了适当的正交性。在线性缀加平面波方法(FPLAPW)中,单元包被分到两个部分:1)无重叠原子球体(在原子位置中心)和2)一个原子间的空隙空间。在霰石的正交相中,我们所用的晶格常数是  $a=0.49611\text{ nm}$ ,  $b=0.79672\text{ nm}$ ,  $c=0.57407\text{ nm}$ <sup>[17]</sup>。计算中对钙(Ca),碳(C)和氧(O)所用的相应 Muffin-tin 球半径为:2.3,1.3和0.9。在计算中,控制基函数集大小的收敛参数取为8.0,能量收敛标准  $1.360535 \times 10^{-4}\text{ eV}$  ( $0.00001\text{ Ryd}$ ),经测试这一数值可以很好地保证计算结果收敛。布里渊区积分使用的是四面体方法,取  $5 \times 3 \times 4$  的空间网格,相应于布里渊区100个K点,这对于自治运算是足够的。

一般来说,介电函数与电子响应有密切的关系,带间跃迁对介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  的贡献,可以通过计算在布里渊区内所有的K点处电子从价带跃迁到导带对介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  贡献的总和而得到。介电函数的虚部可表示为<sup>[18]</sup>

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{jk} | e \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle|^2 \times \delta[E_i(\omega) - E_j(\omega) - \hbar\omega],$$

式中  $\mathbf{k}$  表示波矢,  $\omega$  为频率,  $e$  为电子电荷,  $m$  为自由电子质量,  $\mathbf{p}$  为动量算符。介电函数  $\epsilon(\omega)$  的实部  $\epsilon_1(\omega)$  可以经过熟悉的 Kramers-Kronig 关系获得。在这儿我们提出了对正交相霰石的介电函数三个组成部分作一个平均  $[\epsilon_{xx}(\omega) + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}(\omega)]/3$  处理。用  $\epsilon(\omega)$  [这儿  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ] 作为输出<sup>[19]</sup>,用简单独立的程序计算了各种光学常数,例如反射系数  $R(\omega)$ 、吸收系数  $I(\omega)$ 、湮灭系数  $K(\omega)$ 、折射系数  $n(\omega)$  和能量损失系数  $L(\omega)$ 。

## 3 结果与讨论

霰石具有空间群 Pmcn 的正交晶体结构。由于光学光谱是由带间跃迁产生。首先是计算霰石电子结构。沿着布里渊区(BZ)高对称线的霰石的带结构和总态密度表明在图1中,在这里零能选择与价带顶一致,导带(CB)底是在  $\Gamma$  点,对应的能量是  $0.05236\text{ eV}$ ,价带(VB)顶也在  $\Gamma$  点,对应的能量是  $4.34355\text{ eV}$ ,基于上述结果,霰石有一个  $4.29119\text{ eV}$  直接带隙。所以,霰石结构象作者所期望的那样是半导体。可是, S. K. Medeiros 等<sup>[20]</sup>用 LDA 和 GGA 方法计算表明导带(CB)最小值是位于  $\Gamma$  点,价带(VB)顶是在 X 点。用 GGA 和 LDA 方法得到间接带隙是  $4.23\text{ eV}$  和  $3.956\text{ eV}$ ,这比我们计算的结果大约要小  $0.06119\text{ eV}$  和  $0.32619\text{ eV}$ 。在局域密度函数近似的条件下,计算结果低估了带隙值,但是这种方法对带结构的其余部分没有重要的影响<sup>[20]</sup>。因此,认为我们的计算结果要比 S. K. Medeiros 等的计算结果更精确,精确的能带结果意味着目前的计算能更好地产生霰石的光学光谱。

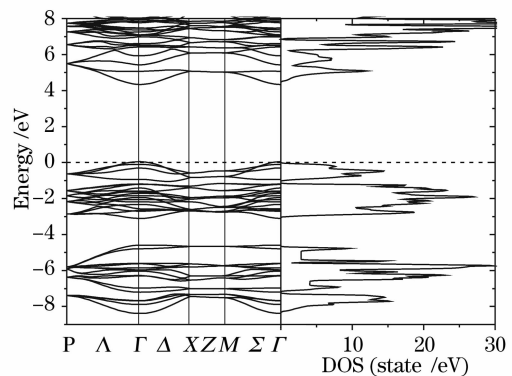


图1 在布里渊区里沿着高对称方向的带结构和总态密度  
Fig. 1 Band structure along the high symmetry directions in the Brillouin zone and the total density of states(DOS)

图2表明了霰石的偏态密度。在图2中从  $-8.3\text{ eV}$  到  $-4.6\text{ eV}$  范围内有几条能带,它们由C原子  $2s$  态和O原子的  $2s$  态组成,这属于  $[\text{CO}_3]^{2-}$  阴离子群。接着更高的带大约分布在  $-3.0\text{ eV}$  到费米面之间主要是由O原子的  $2p$  态组成的。导带主要是由来自  $[\text{CO}_3]^{2-}$  离子群的C原子的  $2s$  和O原子的  $2s$  态组成的。同时也被注意到在  $4.46\text{ eV}$  的地方,O原子  $2s$  轨道和C原子的  $2s$  轨道之间有十分强烈的杂化。

一些理论计算的光学特性<sup>[21~27]</sup>已经和实验结果取得了很好的一致,因此本文用同样的理论来预测霰石的光学特性。由于光学光谱是从带间跃迁获

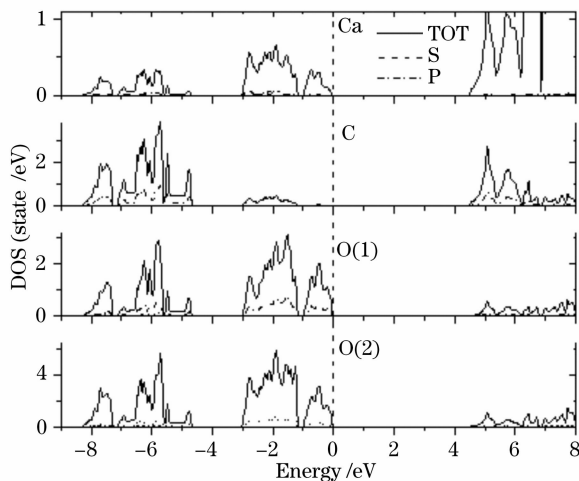


图 2 霏石的偏态密度

Fig. 2 Partial density of state for aragonite

得的,所以介电张量虚部的峰结构可以通过计算带结构来解释。据作者所知,没有关于霏石介电函数虚部的实验数据。图 3 表明了计算的直到 13.5 eV 的介电函数,各向异性材料的介电函数是复对称的三阶张量,介电张量的虚部是直接关系到材料的光学吸收光谱,光学特性各向异性的特征可以沿着  $x$ ,  $y$  和  $z$  三个方向来解释。霏石介电函数除了一个最高峰,一般特征看起来沿着  $x$  和  $y$  方向是相似的,细微的不同能被看出来,然而,从图 3 中能观察到  $\epsilon_{2zz}$  的轮廓完全不同于  $\epsilon_{2xx}$  和  $\epsilon_{2yy}$ 。由于光学常数沿着三个方向的不同,所以霏石是光学性质特别活泼材料,具有折射力系统的特征。由于带结构和光学光谱应该是一一对应的,下面来描述介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$ ,峰 A 和 B 主要来自于从 O(1) 和 O(2)  $2p$  (VB) 到 Ca  $3s$  (CB) 轨道的跃迁,峰 C 和 D 主要有 O  $2p$  (VB), C  $2p$  (CB) 和 Ca  $3p$  (CB) 轨道之间的跃迁产生的,一些光学特性临界峰是归于从近价

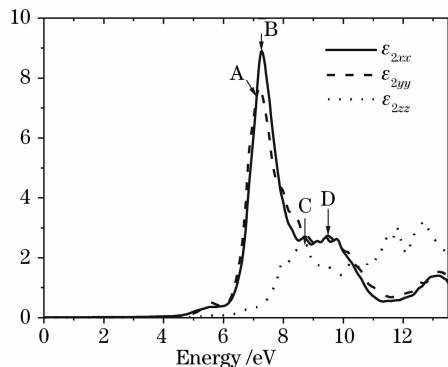


图 3 霏石的介电函数的虚部和实部

Fig. 3 Imaginary and real parts of the dielectric function for aragonite along  $x$ ,  $y$ ,  $z$  directions

带半核态到导带的内部电子激发跃迁,同时注意到了由于在带结构中有许多直接和间接的跃迁可以被发现, $\epsilon_2(\omega)$  的一个峰并不相应于单个的带间跃迁,可以发现同一个峰对应着许多直接跃迁和间接跃迁。

图 4 分别给出了霏石反射系数  $R(\omega)$ 、吸收系数  $I(\omega)$ 、湮灭系数  $K(\omega)$ 、折射系数  $n(\omega)$  和能量损失系数  $L(\omega)$ 。在图 4 中,函数  $L(\omega)$  描述快电子经过晶体的能量损失,在图中,其特征峰与等离子体共振有关。计算的  $L(\omega)$  的特征峰在 8.18 eV 处,在此处,与能量损失系数  $L(\omega)$  对应的反射系数  $R(\omega)$  快速下降。在能量损失光谱里在低能范围内我们并没有看到明显的增高,并且随着能量的增长  $\epsilon_1(\omega)$  有一个慢增长。然而在高能  $\epsilon_1(\omega)$  是小的,能量损失光谱变得更大,在 10.99 eV 处,在能量损失光谱里产生了一个最高峰。一个令人非常感兴趣的现象是  $I(\omega)$  和  $K(\omega)$  的幅度虽然不同,但峰的位置和形状非常相似。目前,尽管不知道关于  $\text{CaCO}_3$  的光学特性任何实验和理论数据,但是作者认为目前的计算结果对这种化合物作为预测研究是很有价值的,希望本工作将能激励其他工作者对这个材料进行广泛的研究。

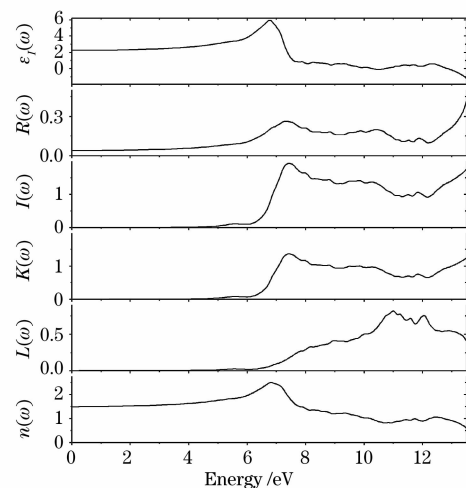


图 4 霏石的频率独立的光学特性

Fig. 4 Frequency-independent optical properties of aragonite

## 4 结 论

本文介绍了矿物质光学性质对鉴别矿物质的重要性,并且对霏石类矿物质的研究进展,并且对霏石电子结构和光学性质通过线性缀加平面波方法,给了一个非常详细的第一性原理计算。分析了电子能带结构,总的和分的态密度,包括光学特性,结果发现,霏

石是一种具有直接带隙 4.29119 eV 的化合物,在这种化合物中,C 原子的 2s 态和 O 原子的 2s 态杂化形成了 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 离子,解释了介电函数虚部不同峰的形成原因,进一步讨论了不同的光学特性。

## 参 考 文 献

- 1 F. D. Bloss. *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography* [M]. New York; Holt, Rinehart and Winston, 1961. 35~39
- 2 W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* [M]. New York; Wiley, 1966. 127~132
- 3 R. Ditchfield. Self consistent perturbation theory of diamagnetism. I. gauge invariant LCAO method for NMR chemical shifts[J]. *Mol. Phys.*, 1974, **27**: 789~807
- 4 Bragg W L. The structure of aragonite[C]. *Proc. Roy. Soc. London A*, 1924, **105**(729): 16~39
- 5 D. Villiers. Crystal structures of aragonite, strontianite and witherite[J]. *Amer. Min.*, 1971, **56**: 758~767
- 6 D. Negro, L. Ungaretti. Refinement of the crystal structure of aragonite[J]. *Amer. Min.*, 1971, **56**: 768~772
- 7 B. Dickens, J. S. Bowen. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of  $\text{CaCO}_3$  [J]. *J. Res. Nat. Stand. A. Phys. Chem. A*, 1971, **75**: 27~32
- 8 M. Isshiki, T. Irifune, K. Hirose *et al.*. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle[J]. *Nature*, 2004, **427**: 60~63
- 9 N. V. Skorodumova, A. B. Belonoshko, L. Huang *et al.*. Stability of the  $\text{MgCO}_3$  structures under lower mantle conditions [J]. *Am. Mineral*, 2005, **90**: 1008~1011
- 10 A. R. Oganov, C. W. Glass, S. Ono. High-pressure phases of  $\text{CaCO}_3$ : crystal structure prediction and experiment[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 2006, **241**: 95~103
- 11 S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi *et al.*. Post-aragonite phase transformation in  $\text{CaCO}_3$  at 40 GPa[J]. *Am. Mineral.*, 2005, **90**: 667~671
- 12 I. Shimono, T. Takamura, M. Nishino *et al.*. Fluorescence properties of firing scallop shell[J]. *Soc. Jnp.*, 2004, **112**: 184~187
- 13 S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, J. F. F. Maia *et al.*. Structural, electronic, and optical properties of  $\text{CaCO}_3$  aragonite [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **430**(4~6): 293~296
- 14 A. M. Hofmeister, E. Keppel, A. K. Speck. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds [J]. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2003, **345**: 16~38
- 15 P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen *et al.*. WIEN2K, Vienna University of Technology, 2002, improved and updated UNIX version of the original copyrighted WIENCODE, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey. *Comput. Phys. Commun.*, 1990, **59**: 399
- 16 Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu *et al.*. Epitaxial growth of semiconducting  $\text{BaSi}_2$  thin films on Si(111) substrates by reactive deposition epitaxy[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 4155~4160
- 17 D. Jarosch, G. Heger. *TMPM Tschermaks Min Petr Mitt* [M]. 1986, **35**: 127~131
- 18 W. D. Lynch, Hunter. in: E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. New York; Academic Press, 1985. 350
- 19 S. Saha, T. P. Sinha. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric  $\text{BaTiO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**: 8828~8834
- 20 S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, J. F. F. Maia *et al.*. Structural, electronic, and optical properties of  $\text{CaCO}_3$  aragonite [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **430**(4~6): 293~296
- 21 R. O. Jones, O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. *Pre. Mod. Phys.*, 1989, **61**: 689~693
- 22 Y. X. Wang, W. L. Zhong, C. L. Wang *et al.*. First principles study on the ferroelectricity of the perovskite  $\text{ABO}_3$  ferroelectrics [J]. *Chin. Phys.*, 2002, **11**: 714~06
- 23 Y. J. Jin, Z. Y. Li, J. B. Lin. Electronic structures and magnetism of nanowires on Cu(001) and Ag(001): A first-principles study[J]. *Chin. Phys.*, 2007, **16**: 506~05
- 24 L. P. Peng, L. Xu, J. W. Yin. First-principles study the optical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  by N-doping[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(3): 1585~1589  
彭丽萍, 徐 凌, 尹建武. N 掺杂锐钛矿  $\text{TiO}_2$  光学性能的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(3): 1585~1589
- 25 Z. Z. Cheng, Z. Cheng, B. Xu. Electronic structure and optical properties of semiconducting orthorhombic  $\text{BaSi}_2$  [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2007, **9**: 2646~2649
- 26 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209  
张富春, 邓周虎, 闫军锋 等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 27 Xiao Qi, Qiu guanzhou, Tan Wenqing *et al.*. Density functional calculation of electronic structure and optical properties of  $\text{FeS}_2$  (pyrite)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1501~1506  
肖 奇, 邱冠周, 覃文庆 等.  $\text{FeS}_2$  (pyrite) 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. *光学学报*, 2002, **22**(12): 1501~1506