

02 Первопринципные исследования оптических спектров двойных карбонатов $A_2Ca_2(CO_3)_3$ (A: Na, K) под давлением

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
650000 Кемерово, Россия
e-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

В окончательной редакции 27.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисом линейной комбинации локализованных атомных орбиталей программного кода CRYSTAL17 проведено исследование зависимости от давления структурных и оптических свойств двойных карбонатов $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$. Определены параметры уравнения состояния Берча-Мурнагана и линейные модули сжимаемости. Определены коэффициенты генерации второй гармоники, которые характеризуют нелинейные оптические свойства этих материалов, а также рассчитаны частоты и интенсивности нормальных длинноволновых колебаний, по которым путем гауссова расширения построены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Проведена оценка LO-TO-расщеплений и построены спектры отражения. Показано, что в решеточной области спектры различаются по числу и интенсивностям мод, а в области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} для обоих соединений они имеют качественно подобный вид. Для решеточных и внутримолекулярных колебаний с ростом давления скорости увеличения волновых чисел различаются для каждого типа колебаний. Для колебаний типа ν_4 , ν_1 , ν_3 модовый параметр Грюнайзена, как правило, равен 0.2–0.4. Для внеплоскостных деформаций ν_2 он отрицательный в $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ и близок к нулю в $K_2Ca_2(CO_3)_3$.

Ключевые слова: *ab initio*, карбонаты, инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, давление, параметр Грюнайзена.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56606.4667-23

Введение

Системы K_2CO_3 - $CaCO_3$, Na_2CO_3 - $CaCO_3$ важны как в материаловедении в качестве источников новых нелинейно-оптических материалов [1], так и в науке о Земле как подсистемы, моделирующие фазовые отношения во флюсовой составляющей породы мантии, ответственные за генерацию глубинных магм [2,3]. Так, прозрачный в ультрафиолетовой области шортит $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, синтезированный высокотемпературным твердофазным методом в [1], продемонстрировал умеренный отклик генерации второй гармоники (SGH), в 3 раза превышающий эталонный в KH_2PO_4 (KDP) [4]. В этой связи его электронная структура и оптические свойства были проанализированы в [1] с использованием расчетов теории функционала плотности (DFT). Шортит также имеет геологическое значение из-за его присутствия в составе расплавных включений в глубинных мантийных минеральных ассоциациях, а также в кимберлитовых и карбонатитовых породах [5,6].

Карбонаты являются полезными минералами для понимания состава поверхности планетарных тел и важными экологическими маркерами. Некоторые данные свидетельствуют о том, что на поверхности Марса, Цереры, Энцилада и Европы встречаются разные типы

карбонатных минералов, например шортит и нерерит [7,8].

Редкий минерал шортит обнаружен [9] среди минералов основной массы в кимберлитах ряда месторождений по всему миру. Он может образовываться в результате нескольких субсолидных реакций в многокомпонентных системах, таких как кимберлиты, при распаде гексагональной фазы $(Na, K)_2Ca(CO_3, SO_4)_2$ на $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ и $K_3Na(SO_4)_2$. При давлении ~ 1 атм шортит образуется по реакции $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O + CaCO_3 = Na_2Ca_2(CO_3)_3 + 2H_2O$ выше 328 ± 2 К [10]. $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ был идентифицирован в [11,12] как орторомбический с пространственной группой *Amm2*, структура которого состоит из отдельных слоев $NaCO_3$ и $Ca_2Na(CO_3)_2$. В элементарной ячейке расположены два атома натрия (Na1 и Na2), один атом кальция (в неупорядоченной тригональной призматической, семикратной и девятикратной позициях соответственно), а также два различных карбонатных иона $C1O_3$ и $C2O_3$.

В [13] были проведены эксперименты по фазовым соотношениям в системе K_2CO_3 - $CaCO_3$ - $MgCO_3$ при 3 ГПа и 1023–1373 К, где был получен $K_2Ca_2(CO_3)_3$, который оставался стабильным во всем интервале температур. В [14] приводятся результаты синтеза соединений двойных K-Ca-карбонатов при атмосферном давлении в

закрытых графитовых капсулах. В качестве исходных веществ использовались смеси K_2CO_3 и $CaCO_3$, соединение $K_2Ca_2(CO_3)_3$ получено двумя способами: путем твердофазного синтеза при 873 К в течение 72 h, а также в ходе охлаждения расплава с 1103 до 923 К в течение 30 min. В [15] методом капельной калориметрии определена энтальпия образования двойного карбоната $K_2Ca_2(CO_3)_3$, его термическое разложение исследовалось в [16]. Гексагональная структура его относится к группе симметрии $R3$ [17]. В ней два кристаллографически различных карбонатных иона расположены в столбцах вокруг оси третьего порядка, вдоль которой находятся по одному катиону Ca1 и K1, а остальные три Ca2 и K2 расположены в общих положениях между карбонатными столбцами. Карбонат-ионы наклонены к плоскости (001) и не образуют слоистой структуры.

Исследование $A_2Ca_2(CO_3)_3$ (A: Na, K) при высоких давлениях и температурах имеет отношение к поведению щелочно-карбонатных систем в верхней мантии Земли. Шортит изучался в [18] с помощью синхротронной монокристаллической рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких давлениях и после лазерного нагрева для понимания процессов удерживания углерода в недрах Земли. В работе [19] проведено спектроскопическое исследование природного шортита, сжатого в ячейке с алмазной наковальней до 8 GPa. Показано, что при повышении давления практически все полосы демонстрируют положительный сдвиг со скоростью $1-4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для решеточных мод и 3.6 и $3.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для мод растяжения CO_3 . В [20] с помощью рентгеновских данных показано, что симметрия шортита остается стабильной при высоких давлениях до 10 GPa. Данные дифракции показывают уменьшение объема на 12% по сравнению с нормальным давлением. Они также демонстрируют, что ось c в два раза более сжимаема, чем оси a и b . Это анизотропное сжатие, вероятно, связано с ориентацией относительно жестких карбонатных групп, треть которых ориентирована близко к плоскости ab .

Для исследования кристаллической структуры карбонатных минералов наряду с рентгеноструктурными методами широко используются спектры комбинационного рассеяния света (RS), инфракрасного поглощения (IR). Они позволяют идентифицировать минералы, в том числе на поверхности планетных тел [7]. Спектры IR шортита в диапазоне от 1660 до 1330 cm^{-1} принадлежат колебательной моде ν_3 (CO_3^{2-}), в диапазоне от 909 до 800 cm^{-1} особенности приписываются модам ν_2 , а две полосы 731 и 696 cm^{-1} генерируются модой ν_4 . В RS по данным [19] валентная мода ν_1 расщепляется на две полосы $1071-1072$ и $1090-1091 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует наличию двух отдельных карбонатных участков в его структуре. Четыре полосы в области $696-731 \text{ cm}^{-1}$ относятся к расщепленной деформационной моде ν_4 . Методами RS и IR при обычных условиях шортит исследовался в [21], а при высоком давлении — температуре (до 5 GPa, 623 K) в [22] и при давлении 3 GPa в [2].

В RS $K_2Ca_2(CO_3)_3$ выявлены [14] интенсивные полосы при 1078 и 1076 cm^{-1} , а также полосы в решеточной области. Предлагается эти спектры использовать как эталонные для идентификации микровключений в минералах мантийных ксенолитов и фенокристаллов из кимберлитов и других щелочных пород.

Помимо экспериментальных методов, методами теории функционала плотности с локальным LDA и градиентным PBE функционалами структурные, термодинамические и динамические свойства шортита изучались в [23]. Для $K_2Ca_2(CO_3)_3$ теоретические работы отсутствуют, так же как и экспериментальные по исследованию влияния давления на его структуру. Поэтому в настоящей работе первопринципными методами DFT с гибридным функционалом и базисом локализованных орбиталей вычисляются кристаллическая структура, нелинейные оптические и колебательные спектры $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, $K_2Ca_2(CO_3)_3$ как в отсутствие давления, так и под давлением до 7 GPa, и это исследование послужит основанием для идентификации и прогнозирования их свойств в реальных условиях.

Метод вычислений

Исследования зависимостей структурных и оптических свойств карбонатов от давления выполнены из первых принципов методами теории Хартри-Фока (HF) и теории функционала плотности, которые реализованы в программном коде CRYSTAL17 [24]. Использовался гибридный функционал B3LYP, который сочетает в себе 20%-обмен по HF с обменным функционалом BECKE [25] и корреляционным функционалом LYP [26]. Базисные функции выбирались в виде линейной комбинации локализованных атомных орбиталей гауссова типа. Были использованы полноэлектронные базисные наборы для атомов углерода, кислорода [27], натрия, калия [28]. Пороги, контролирующие точность кулоновских и обменных рядов, установлены равными 8, 8, 8, 8, 16 [29]. Обратное пространство дискретизируется с использованием Monkhorst-Pack-сетки [30] с 302 k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше чем 10^{-9} а. у. (1 а. у. равна 27.21 eV).

Вычисление частот гармонических колебаний атомов решетки проводилось с помощью процедуры [31,32], где обсуждается проблема численной точности расчета частот колебаний кристаллических соединений по матрице Гессе:

$$W_{ai,\beta j}(\Gamma) = \frac{H_{ai,\beta j}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}},$$

где W есть вторая производная от энергии, которая вычисляется численно из аналитических градиентов, M_α и M_β — атомные массы, греческие и латинские индексы соответственно относятся к атомам и декартовым координатам. Частоты ν_n в точке Γ ($k = 0$, центр первой зоны Бриллюэна) получаются путем диагонализации

матрицы W , а силы осцилляторов f_n рассчитывались для каждой n -моды с помощью вектора Борна

$$Z_{n,i} = \sum_{\alpha,i} t_{n,\alpha j} Z_{\alpha,i j}^* \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}}$$

($t_{n,\alpha j}$ — элемент собственных векторов матрицы W) как

$$f_{n,i j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{V} \frac{Z_{n,i} Z_{n,j}}{v_n^2}.$$

Интенсивность IR поглощения вычисляется с помощью тензора эффективного заряда Борна $Z_{\alpha,i j}^*$, который характеризует изменение электронной конфигурации при смещении атома и является его динамической характеристикой. Обсуждаются выбор параметров, контролирующих усечение кулоновского и обменного рядов HF, качество сетки, используемой для численного интегрирования обменно-корреляционного потенциала в DFT, критерии сходимости, а также эффектов, связанных с использованием базисных наборов увеличивающегося размера. Сделан вывод, что при относительно экономичных условиях расчета погрешность этих параметров не превышает $2-4 \text{ cm}^{-1}$. Также анализируются результаты, полученные с четырьмя различными гамильтонианами, а именно HF, DFT в его локальном (LDA) и нелокальном приближениях с коррекцией градиента (PBE) и гибридным B3LYP. Показано, что B3LYP работает намного лучше, чем LDA и PBE, которые, в свою очередь, обеспечивают лучшие результаты, чем HF, поскольку среднее абсолютное отличие от экспериментальных частот составляет $6, 18, 21$ и 44 cm^{-1} соответственно. Интенсивность линии Стокса фононной моды пропорциональна компонентам α_{ii} тензора поляризуемости, а относительные интенсивности пиков спектров RS вычисляются аналитически путем с использованием схемы, которая представляет собой расширение аналитического расчета IR интенсивности [33].

Метод сопряженных возмущений Хартри-Фока (СРНФ) позволяет вычислять линейные и нелинейные оптические свойства твердотельных систем в рамках периодических граничных условий [34,35]. Эффекты корреляции были включены в расширение СРНФ для теории функционала плотности СРНФ/KS в гибридные функционалы B3LYP в [36,37]. Диэлектрическая восприимчивость (или поляризуемость) есть коэффициент линейной связи между поляризованностью диэлектрика P и электрическим полем E :

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots),$$

где $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ — нелинейные восприимчивости второго и третьего порядков, которые с помощью процедуры СРНФ/KS вычисляются как в [38,39], где тензоры статической поляризуемости

$$\alpha_{iu} = \left. \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial E_i \partial E_u} \right|_0$$

и первой гиперполяризуемости

$$\beta_{iuv} = \left. \frac{\partial^3 E_{tot}}{\partial E_i \partial E_u \partial E_v} \right|_0$$

рассчитываются как соответствующие производные полной энергии E_{tot} по полю. Тогда соответствующие первая и вторая восприимчивости определяются как

$$\chi_{iu}^{(1)} = \alpha_{iu} \frac{4\pi}{V}, \quad \chi_{iuv}^{(2)} = \beta_{iuv} \frac{2\pi}{V}.$$

Для кристаллической мочевины они рассчитываются в [39] с различными базисными наборами и функционалами: SVWN (приближение локальной плотности), PBE (приближение обобщенного градиента), PBE0 и B3LYP (гибрид) и Хартри-Фока и показано, что гибридный функционал B3LYP в сочетании с базисом, содержащим двойной набор функций поляризации, чрезвычайно хорошо воспроизводит статические линейные и нелинейные оптические свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, показатели преломления и двулучепреломления, равно как первой, так и второй восприимчивости. Член восприимчивости второго порядка приводит к генерации второй гармоники $d_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ (а. у.), а член восприимчивости третьего порядка $\chi_{ijkl}^{(3)}$ отвечает за генерацию третьей гармоники в вынужденном RS [40].

Ключевой величиной при расчете IR спектров является комплексный тензор диэлектрической проницаемости $\epsilon(\nu)$, который вычисляется для каждого неэквивалентного направления поляризации на основе классической модели Друде-Лоренца:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty,ij} + \sum_n \frac{f_{n,ii} v_n^2}{v_n^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_n},$$

где ii обозначает направление поляризации, $\epsilon(\infty)$ — тензор статической диэлектрической проницаемости при $\lambda \rightarrow \infty$, ν_n , f_n и γ_n — частота, сила осциллятора и коэффициент затухания для n -й моды колебаний соответственно. Максимумы действительной части $\epsilon(\nu)$ соответствуют продольным модам (ТО), максимумы мнимой части $1/\epsilon(\nu)$ — частотам продольных оптических (ЛО) мод. Через тензор диэлектрической проницаемости рассчитывается коэффициент отражения $R(\nu)$ [41].

Для описания зависимости частот от давления P (GPa) используется модовый параметр Грюнайсена γ_i [42]:

$$\gamma_i = (B_0/\nu_i)(\partial\nu_i/\partial P),$$

где ν_i — волновое число i -колебательной моды (cm^{-1}), V — соответствующий объем элементарной ячейки (\AA^3), B_0 (GPa) — изотермический объемный модуль сжатия, который определяется из уравнения состояния в форме Берча-Мурнагана третьего порядка [43]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} (x^{-7} - x^{-5}) \left(1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right),$$

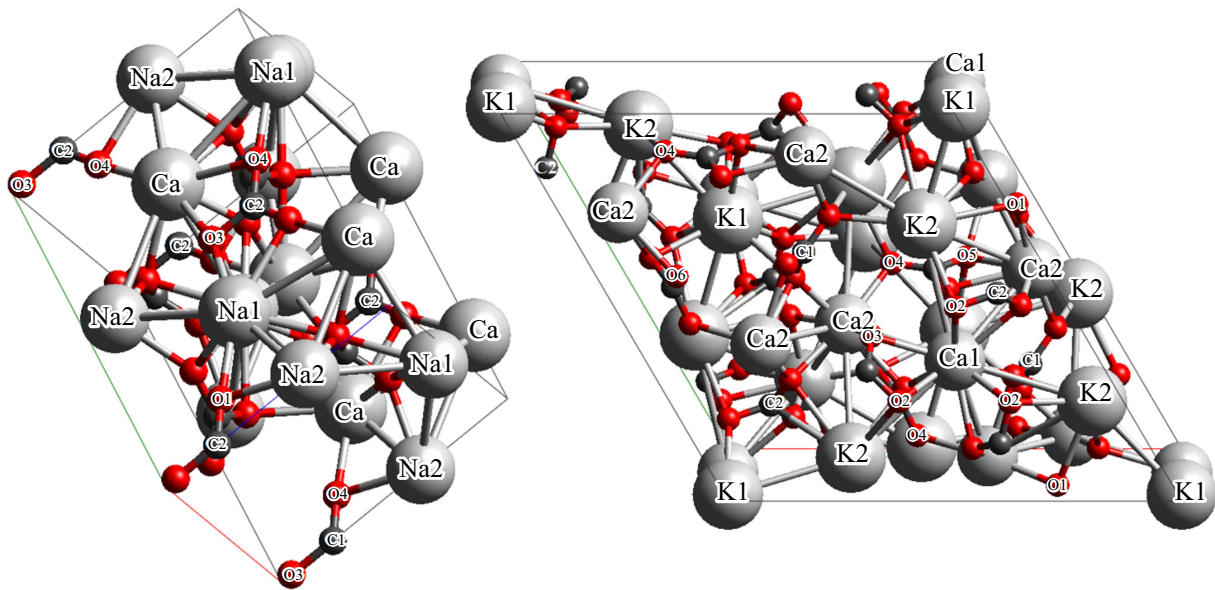


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (слева) и $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (справа).

Таблица 1. Постоянные решетки a , b , c (Å), объем V (Å³) элементарной ячейки, средние расстояния между атомами углерода C и кислорода O (все в Å), рассчитанные гибридными функционалами B3LYP и измеренные экспериментально (Exp [Ref])

Method	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	C1-O(3)	C2-O(3)
$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$						
Exp [1]	4.9720(9)	11.068(3)	7.1271(14)	392.20(15)	1.2861	1.2978
Exp [5]	4.9571(3)	11.0514(6)	7.1242(4)	390.28(4)	1.2842	1.2985
B3LYP	4.9838	11.1076	7.2195	399.658	1.2869	1.3014
$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$						
Exp [17]	13.010	13.010	8.615	1262.817	1.2746	1.2824
B3LYP	13.2148	13.2148	8.6837	1313.286	1.2892	1.2891

$$x = (V/V_0)^{1/3},$$

$B_1 = (\partial B / \partial P)_T$ — первая производная модуля по давлению при $x = 1$. Производная dv_i/dP моды i по давлению P рассчитывается численно из квадратичной интерполяции $v(P)$.

Кристаллическая структура под давлением

Для определения параметров кристаллической структуры карбонатов проведена полная оптимизация постоянных решетки и координат атомных позиций. В качестве начальных значений использованы известные из литературы данные для $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (далее — Na-Ca) [11], $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (далее K-Ca) [17]. Полученные из первых принципов структурные данные приведены в табл. 1. Имеет место хорошее согласие теоретиче-

ских с экспериментальными данными, и среднеквадратичные отклонения по постоянным решетки и всем неэквивалентным межуатомным расстояниям от [11] не превышают в Na-Ca 1.58%, а от полученных методом рентгеновской дифракции — 1.14% [1], 1.22% [5]. В K-Ca отклонение от данных [17] равно 1.74%.

Кристаллическая структура Na-Ca и K-Ca с указанием неэквивалентных атомов приведена на рис. 1. В структуре Na-Ca в двух карбонат-ионах C1O_3 длина связи C1-O1 равна 1.2776 Å, а C1-O2 — 1.2916 Å. Для другого иона C2O_3 соответственно C2-O4 1.2778 Å и C2-O3 1.3132 Å. Каждый атом натрия Na1 окружен восемью атомами кислорода, в том числе двумя O1 (2.4844 Å), четырьмя O2 (2.5244 Å) и двумя O3 (2.6511 Å), так что среднее расстояние в многограннике Na1O_8 равно 2.5461 Å (в [5] 2.5293 Å). Для другого неэквивалентного атома Na2 в ближайшем окружении находятся шесть атомов кислорода (4O2 (2.3144 Å), 2O4 (2.4257 Å)) со

Таблица 2. Параметры уравнения состояния Берча-Мурнагана третьего порядка V_0 , B_0 , B_1 и линейные модули сжатия B_a , B_b , B_c вдоль осей a , b , c и для длин связей C-O (все в GPa)

Crystal	V_0 , Å ³	B_0 , GPa	B_1	B_a	B_b	B_c	B_{C1-3O}	B_{C2-3O}
Na ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃	399.55	64.02	4.08	274.0	235.5	133.4	1226	1186
K ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃	1312.98	48.94	4.38	115.5	115.5	140.0	1146	1349

средним расстоянием в Na₂O₆ 2.3515 Å (в [5] 2.3397 Å). Каждый атом кальция окружен девятью атомами кислорода с кратчайшим расстоянием Ca-O₃ 2.4256 Å и средним 2.5299 Å (в [5] 2.5061 Å). Химическая связь между атомами катиона и аниона имеет выраженный ионный характер, и рассчитанные по схеме Малликена заряды натрия +0.94 |e| (e — заряд электрона), кальция +1.72 |e|, анионов соответственно –1.776 и –1.782 |e|. Связь внутри карбонат-ионов CO₃²⁻ ковалентная, о чем свидетельствует наличие электронного заряда на линии связи C-O, и заселенности её перекрывания равны 0.375 и 0.366 e .

В структуре K-Са атом калия K1 окружен шестью атомами кислорода (3O5, 3O2) на среднем расстоянии 2.7556 Å. Три другие эквивалентные атомы K2 окружены каждый шестью атомами кислорода (2O4, 2O2, O6, O1) со средним расстоянием 2.8072 Å. В этом соединении атомы кальция занимают также две неэквивалентные позиции: Ca1 в окружении 9 атомов кислорода (3O6, 3O2, 3O3) со средним расстоянием 2.5122 Å и три Ca2 каждый в окружении семи атомов кислорода на расстоянии 2.4582 Å. Карбонатных групп шесть: три C1O₃ (O4, O5, O6) со средним расстоянием C1-O 1.2892 Å и три C2O₃ (O₁, O₂, O₃) с расстоянием 1.2891 Å и с зарядами соответственно –1.753 и –1.749 |e|.

Для исследования влияния давления P на структуру проводилось всестороннее сжатие в интервале 0–7 GPa, а затем для каждого давления структура оптимизировалась при сохранении объёма ячейки V . Полученные зависимости $V(P)$ использовались для определения параметров уравнения состояния Берча-Мурнагана третьего порядка, а зависимости постоянных решетки $a(P)$, $b(P)$, $c(P)$ и межуатомных расстояний металл-кислород $R_{M-O}(P)$, углерод-кислород $R_{C-O}(P)$ — для определения линейных модулей сжатия $B_i = -x\partial P/\partial x$ (x : $a, b, c, R_{M-O}, R_{C-O}$). Полученные указанным способом параметры уравнения состояния и линейные модули сжимаемости приведены в табл. 2.

Имеет место удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных [5] значений V_0 , B_0 . С ростом давления постоянные решетки и межуатомные расстояния убывают по закону, близкому к линейному, так что в Na-Са-карбонате модули $B_a(B_b)$ почти в два раза больше, чем B_c . Наоборот, в K-Са модуль $B_c > B_a$, что означает меньшую сжимаемость вдоль оси c , чем вдоль оси a . Анизотропия сжимаемости вдоль осей приводит к различию сжимаемо-

стей длин связей. В двойном карбонате Na-Са состояния в многограннике Na1O₈ убывают со скоростью –0.015 Å/GPa, в Na₂O₆ она немного меньше — –0.014 Å/GPa, еще меньше в CaO₉ — –0.013 Å/GPa. Как следует из табл. 2, длины связей C-O практически несжимаемы. Кристаллографическая неэквивалентность атомов также проявляется под давлением. Например, длина самой короткой связи Na1-2O1 убывает со скоростью –0.025 Å/GPa (99.7 GPa), а Na1-4O2 — всего –0.009 Å/GPa (280.5 GPa). Это происходит по причине того, что в карбонат-ионе C1O₃ модуль для длины связи C1-2O2 равен 1047 GPa, а для связи C1-O1 — 1875 GPa. В многограннике CaO₉, наоборот, длина самой короткой связи Ca-O3 убывает медленнее (193.7 GPa), чем Ca-O4 (146.3 GPa), по причине того, что модуль для C2-O3 равен 885.3 GPa, а C2-2O4 — 1436.8 GPa. Эти особенности должны проявиться в колебательных спектрах.

Сжимаемость карбоната K-Са больше, чем Na-Са, что объясняется большим ионным радиусом катиона калия по сравнению с натрием. Это имеет место как для всего кристалла в целом, так и его многогранников. Для K1O₆ модуль сжимаемости связи равен 129.4 GPa, а для K2O₆ — 100.3 GPa. Тоже будет иметь место и для кальция: Ca1O₉ — 166.0 GPa, Ca2O₇ — 212.1 GPa. В карбонатных группах наибольшую сжимаемость демонстрирует самая короткая связь C1-O4 (869 GPa) и самая длинная C2-O1 (774.6 GPa). Таким образом, под давлением в двойном карбонате наиболее быстрыми темпами будут убывать расстояния в многогранниках между катионами с большим ионным радиусом (Ca→K→Na) и атомами кислорода и остаются практически неизменными в карбонат-ионах.

Нелинейно-оптические свойства

Ультрафиолетовые (UV, длина волны $\lambda < 400$ nm) и глубоко ультрафиолетовые (DUV, длина волны $\lambda < 200$ nm) лазеры имеют очень высокую энергию одиночного фотона, что обуславливает их широкое применение в полупроводниковой фотолитографии, лазерной микрообработке, фотохимическом синтезе, медицинском и научном приборостроении, оптоэлектронных устройствах. Однако необходимые для этих приложений длины волн не всегда могут быть получены непосредственно из лазерного источника. Поэтому генерация второй

гармоники (SHG) из нелинейно-оптических (NLO) материалов является важным альтернативным средством получения необходимых длин волн [44]. В настоящее время получение новых UV и DUV NLO материалов с хорошей характеристикой генерации второй гармоники и короткой длиной волны отсечки фазового синхронизма является важной и сложной задачей [45].

Используемые и планируемые к использованию NLO материалы должны удовлетворять следующим требованиям с точки зрения их кристаллической структуры: а) иметь нецентросимметричные (NCS) пространственные группы симметрии, б) содержать анионы в π -делокализованных системах, в) катионы переходных металлов, чувствительные к ян-теллеровским искажениям второго порядка, или стереохимически активные катионы с неподеленными парами электронов, или катионы переходных металлов с заполненными d^{10} -оболочками и полярными смещениями [44]. С точки зрения их оптических свойств требуется [46] а) короткий край поглощения или большая ширина запрещенной зоны (E_g), б) большие коэффициенты SHG (d_{ij}), которые должны быть больше, чем у стандартного образца, такого как KH_2PO_4 (KDP, $d_{36} \approx 0.39 \text{ pm/V}$), в) умеренное двойное лучепреломление ($\Delta n = 0.07 - 0.1$), поскольку оно помогает гармоническому и основному излучению распространяться с одинаковой скоростью для реализации фазового синхронизма.

Исследуемые кристаллы удовлетворяют перечисленным выше свойствам. Их группы симметрии относятся к NCS, они принадлежат к широкому классу карбонатных NLO [46,47], в которых группа CO_3^{2-} является хорошей микроструктурной единицей, поскольку обладает плоской треугольной структурой с π -сопряженными молекулярными орбиталями, создающими большую восприимчивость второго порядка. Ширина запрещенной зоны в Na-Ca равна 7.52 eV и 7.37 eV в K-Ca. Рассчитанная методом CPHF/KS восприимчивость второго порядка в Na-Ca имеет отличные от нуля компоненты $\chi_{xxz}^{(2)} = 0.867$, $\chi_{yyz}^{(2)} = 0.267$, $\chi_{zzz}^{(2)} = -1.068$ а. у., что позволяет определить в общепринятых единицах измерения коэффициенты SHG в обозначениях Фойгта: $d_{15}^{2\omega} = 0.845 \text{ pm/V}$, $d_{24}^{2\omega} = 0.276 \text{ pm/V}$, $d_{33}^{2\omega} = -1.038 \text{ pm/V}$. Показатель двойного лучепреломления Δn равен 0.0299, что ниже установленного оптимального значения. В [48] с помощью CNDO-программы из геометрической суперпозиции восприимчивостей второго порядка анионных групп соответствующие макроскопические SHG-коэффициенты были вычислены и оказались равными 0.938, 0.088, -0.549 pm/V .

Симметрия K-Ca ниже, чем в Na-Ca, поэтому имеется большее число отличных от нуля компонент тензора восприимчивости второго порядка. Таким образом, коэффициенты SHG будут здесь равны $d_{11}^{2\omega} = -0.209 \text{ pm/V}$, $d_{16}^{2\omega} = 0.724 \text{ pm/V}$, $d_{15}^{2\omega} = -0.086 \text{ pm/V}$, $d_{33}^{2\omega} = 0.246 \text{ pm/V}$. Показатель двойного лучепреломления еще меньше, чем в Na-Ca, 0.0135. Вместе с низкими значениями

коэффициентов SHG это дает основание не относить K-Ca-карбонат к перспективным NLO-материалам.

Давление влияет на NLO свойства материалов. В карбонате Na-Ca под действием давления до 2 GPa коэффициенты генерации второй гармоники уменьшаются по абсолютной величине со скоростями $\partial d_{i\alpha}^{2\omega} / \partial P$, равными для $d_{15}^{2\omega}$, $d_{24}^{2\omega}$, $d_{33}^{2\omega}$ соответственно -0.01 , -0.006 , $0.830 \text{ pm/(V}\cdot\text{GPa)}$, так что их среднее значение уменьшается с 0.455 до 0.442 pm/V . Наоборот, показатель двойного лучепреломления увеличился до 0.0311. Также увеличился Δn до 0.014 и в карбонате K-Ca. При этом в этом кристалле коэффициенты SHG увеличиваются в порядке, перечисленном выше, до -0.158 , 0.736 и -0.119 , 0.297 pm/V , так что среднее значение равно 0.205. Последнее означает, что фактор давления можно использовать в коррекции NLO свойств материалов.

Следует иметь в виду, что экспериментальные измерения коэффициентов SHG выполняются методом интерференции Мейкера или методом фазового синхронизма, а для порошков используется метод Курца-Перри [49]. Как правило, на практике трудно измерить отдельные элементы $d_{i\alpha}^{2\omega}$, поскольку в измерениях они перемешиваются. Кроме того, знаки коэффициентов различаются в разных наборах измерений. Поэтому важны комплексные исследования, где измерения сочетаются с первопринципными вычислениями.

Колебательные спектры

Элементарная ячейка орторомбического карбоната Na-Ca содержит 16 атомов и, таким образом, всего будет 48 колебательных мод, из которых 3 акустические и 45 оптические. Для них разложение полного колебательного представления по неприводимым имеет вид

$$\Gamma_{vib} = 14A_1(\text{IR}, \text{RS}) + 7A_2(\text{RS}) + 14B_1(\text{IR}, \text{RS}) + 10B_2(\text{IR}, \text{RS}).$$

IR обозначает активность в инфракрасных спектрах с поляризацией $A_1 - \mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, $B_1 - \mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$, $B_2 - \mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$, а RS — активность комбинационного рассеяния с отличными от нуля компонентами тензора $A_1(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$, $A_2(\alpha_{xy})$, $B_1(\alpha_{yz})$, $B_2(\alpha_{xz})$. Для гексагонального карбоната K-Ca с 32 атомами в ячейке разложение колебательного представления по неприводимым будет иметь вид

$$\Gamma_{vib} = 31A(\text{IR}, \text{RS}) + 31E(\text{IR}, \text{RS}).$$

Здесь поляризация достаточно очевидна: $A - \mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$, $E - \mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$, $A(\alpha_{xx} = \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$, $E(\alpha_{xx} = \alpha_{yy}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz} = \alpha_{yz})$.

Отличительной чертой спектров карбонатов является разделение колебательных мод на решеточные ($0-400 \text{ cm}^{-1}$) и внутримолекулярные четырех типов: деформации в плоскости аниона (ν_4 , $650-720 \text{ cm}^{-1}$), деформации вне плоскости (ν_2 , $840-910 \text{ cm}^{-1}$), симметричное растяжение (ν_1 , $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$) и асимметричные растяжения (ν_3 , $1350-1600 \text{ cm}^{-1}$) [50,51].

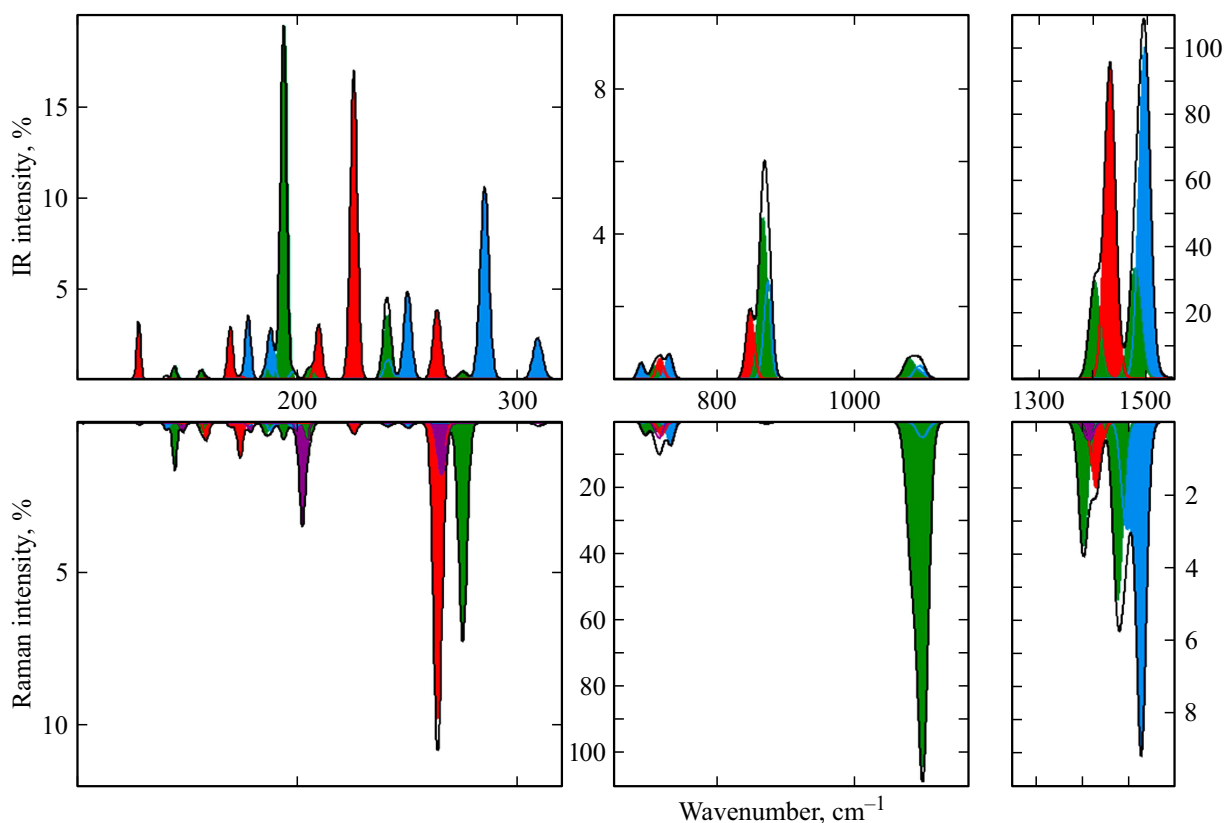


Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения (вверху) и комбинационного рассеяния света (внизу) $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$.

В Na-Ca должны наблюдаться 18 внутримолекулярных колебаний, распределенных по симметриям как $7A_1 + 2A_2 + 6B_1 + 3B_2$, причем колебания ν_4 , ν_3 в IR имеют симметрию $2A_1 + 2B_1 + B_2$, для ν_2 и ν_1 — $A_1 + B_1 + B_2$. В спектрах RS для ν_4 , ν_3 добавится еще колебание симметрии A_2 .

На рис. 2 приведены полученные путем гауссова уширения нормальных длинноволновых колебаний в точке Г спектры IR поглощения и RS света для карбоната Na-Ca. Волновые числа нормальных длинноволновых колебаний приведены в табл. 3. Для удобства представления спектры разбиты на три области волновых чисел, для которых интенсивность колебаний имеет близкие значения. За 100% в IR принята интенсивность моды ν_3 симметрии B_1 с волновым числом 1495.7 cm^{-1} и значением 2827 km/mol . Близкое по интенсивности значение 2688 km/mol имеет мода симметрии B_2 с волновым числом 1432.3 cm^{-1} . Для указания поляризации колебаний использованы цветовые обозначения. Симметрии A_1 отвечает зеленый цвет, A_2 — фиолетовый, B_1 — синий, B_2 — красный. В спектре RS максимальную 100% интенсивность имеет мода симметрии A_1 с волновым числом 1095.4 cm^{-1} и меньшую в 39% мода той же симметрии и волновым числом 1078.5 cm^{-1} .

В решеточной области IR для карбоната Na-Ca доминируют три колебания симметрии A_1 с волновыми числами 193.8 cm^{-1} , B_2 — 225.7 cm^{-1} и B_1 — 284.8 cm^{-1} .

Для установления природы отдельных колебательных мод используются приведенные на рис. 3 относительные амплитуды смещений неэквивалентных атомов в элементарной ячейке. Так, в образовании колебания симметрии A_1 принимают участие z -смещения атомов Na1, Na2, C2, O3 и yz смещения остальных атомов, причем атомы Na и C_2O_3 смещаются навстречу друг другу. Вклад атомов натрия в суммарную амплитуду колебаний составляет 25%, Ca — 19% и C_1O_3 — 50%. Для симметрии B_2 атомы натрия, кальция и CO_3 колеблются вдоль оси x во встречных направлениях. Процентный вклад их амплитуд составляет для Na2 8%, Ca 13%, C_1O_3 63% и C_2O_3 15%. Для симметрии B_1 характер колебаний аналогичен A_1 , только в направлении оси y . Здесь вклад Na2 составляет уже 23%, кальция 18%, C_1O_3 10%, а доминирует C_2O_3 с 49%. В спектре RS решеточной области можно выделить две интенсивные (10 и 7%) моды с симметрией B_2 , A_1 и волновыми числами 263.3 и 274.8 cm^{-1} . В первом случае вклады атомов будут составлять для Na2 9%, O2 85%, поэтому это колебание представляет собой вращения карбонатных групп C_1O_3 . Второе колебание, где вклад C_1O_3 составляет 95%, представляет собой качания карбонатных групп в направлении z . Заметную интенсивность будет иметь мода симметрии A_2 с волновым числом 202.3 cm^{-1} . Такие колебания образуются за счет x -смещений атомов Ca,

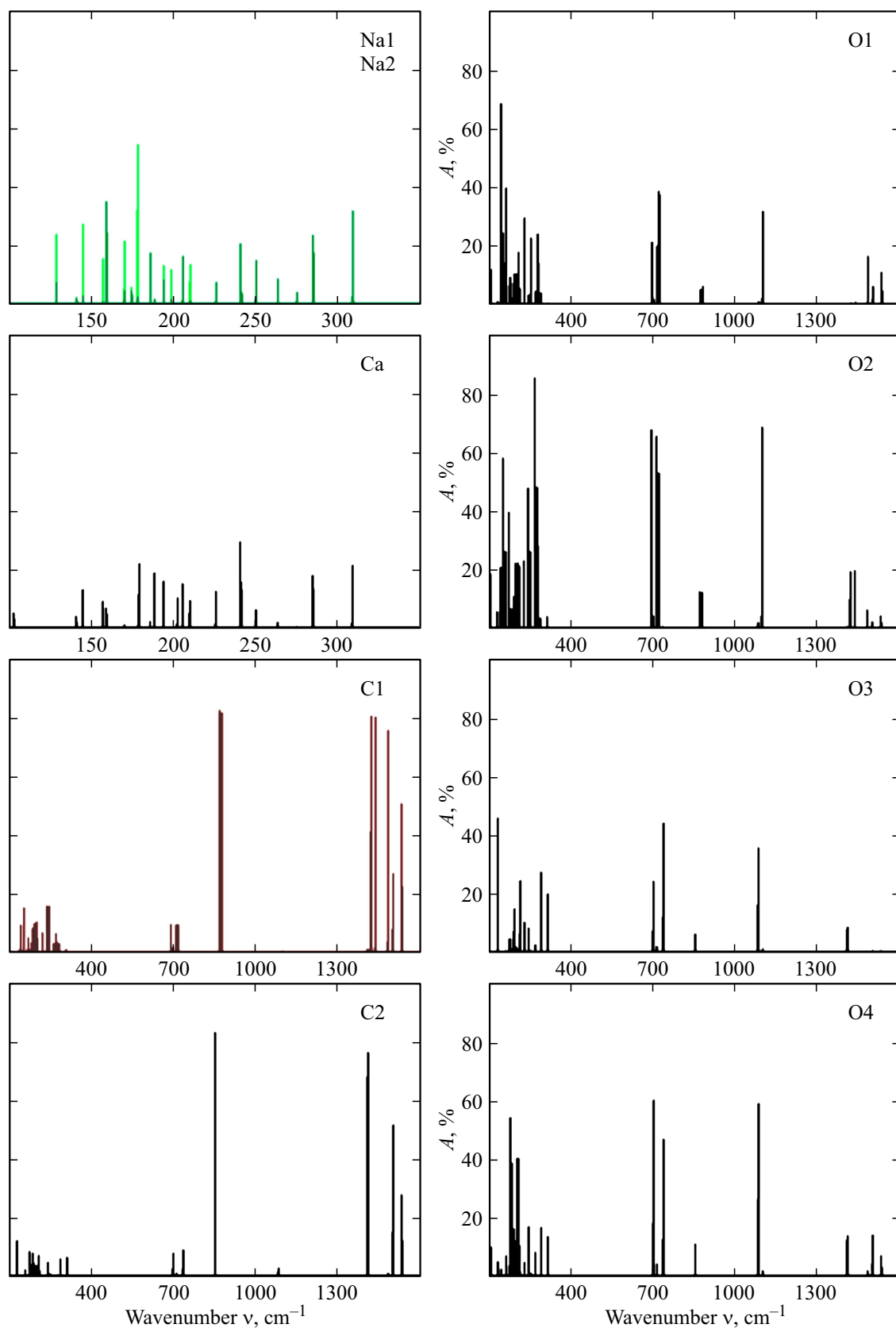


Рис. 3. Относительные амплитуды A смещений неэквивалентных атомов в элементарной ячейке для колебаний с волновыми числами ν .

Таблица 3. Волновые числа ν_i (cm^{-1}), модовые параметры Грюнайзена γ_i (в скобках) нормальных длинноволновых колебаний двойных карбонатов $\text{A}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$

ν_i (γ_i) $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$				ν_i (γ_i) $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$	
$A_1(\text{IR, RS})$	$A_2(\text{RS})$	$B_1(\text{IR, RS})$	$B_2(\text{IR, RS})$	$A(\text{IR, RS})$	$E(\text{IR, RS})$
144.6(2.47)	102.7(3.10)	140.8(0.32)	128.4(2.07)	101.6(1.92)	91.9(1.88), 122.8(1.73)
156.7(2.07)	148.5(3.11)	177.9(1.92)	159.0(0.73)	164.3(1.84)	137.5(2.14), 145.8(1.82)
185.6(1.08)	178.9(0.57)	188.3(2.06)	169.9(1.42)	184.7(1.75)	162.9(2.14), 173.3(1.90)
193.8(3.08)	202.3(1.55)	198.4(3.03)	174.2(1.20)	193.7(1.60)	186.7(1.76), 198.0(1.78)
205.4(1.39)	265.3(1.07)	241.2(2.22)	209.8(0.89)	202.8(1.61)	215.1(1.74), 226.8(1.27)
240.6(2.73)		250.0(2.11)	225.7(2.14)	230.5(1.60)	238.5(1.34), 248.9(1.57)
274.8(1.12)		284.8(2.19)	263.3(1.53)	281.0(1.22)	266.7(1.20), 271.7(1.17)
		308.9(0.39)		291.5(1.29)	288.4(1.30)
695.1(0.26)	715.0(0.15)	690.7(0.28)	718.3(0.17)	706.0(0.18)	695.4(0.20), 703.7(0.21)
709.2(0.31)		731.7(0.39)		713.1(0.10)	708.1(0.10), 712.2(0.14)
867.8(−0.01)		875.3(0.03)	848.8(−0.02)	885.1(0.04)	878.8(0.01), 886.4(0.06)
1078.5(0.31)		1094.2(0.29)		1080.9(0.18)	1080.4(0.18),
1095.4(0.27)				1082.0(0.18)	1081.8(0.18)
1403.9(0.27)	1416.4(0.32)	1495.7(0.18)	1432.3(0.33)	1403.8(0.15)	1397.3(0.21)
1477.8(0.23)		1527.9(0.24)		1447.2(0.25)	1436.7(0.25)
				1474.9(0.23)	1461.8(0.19)
				1491.9(0.19)	1491.6(0.17)

C_1 , O_1 и O_4 . Атомы O_2 для всех симметрий могут смещаться во всех трех направлениях.

В решеточной области IR карбоната K-Ca (рис. 4) присутствует значительно большее число колебаний, и среди них наиболее интенсивными для симметрии A будут моды с волновыми числами 184.7, 246.8 cm^{-1} , а для симметрии E — 215.1, 266.7 cm^{-1} . Векторы поляризации однократных мод образованы z -смещениями и для двукратных мод xy -смещениями только атомов K_1 , Ca_1 , xyz — всех остальных. Первая мода симметрии A образована на 8% смещениями K_1 , 18% Ca_2 , 72% ClO_3 , тогда как вторая — по 25% атомов Ca_1 , Ca_2 и 49% ClO_3 . Нижнее колебание симметрии E будет образовано за счет смещений атомов кальция и на 61% ClO_3 . В спектрах RS интенсивными будут колебания симметрии E с волновыми числами 173.3, 238.5 cm^{-1} , векторы поляризации которых на 90 и 87% образованы за счет смещений атомов O_1 , O_2 , O_3 с незначительным участием атомов кальция.

Внутримолекулярная область ν_4 в Na-Ca образована пятью колебаниями низкой интенсивности, из которых выделяются моды с волновыми числами 690.7, 718.2, 731.7 cm^{-1} . Первые из них почти на 100% образованы ионами ClO_3 , а последняя C_2O_3 . В карбонате K-Ca это

восемь колебаний с максимумом на волновом числе 703.7 cm^{-1} . Максимум области ν_2 в первом карбонате будет приходиться на 867.8 cm^{-1} (симметрия A_1 , 100% ClO_3), во втором — на 878.8, 886.4 cm^{-1} (симметрия E). Колебания типа ν_1 будут активны как в IR, так и в RS. В первом случае они имеют низкую интенсивность, а во втором — максимальную. В карбонате K-Ca за 100% принято значение интенсивности для моды симметрии A с волновым числом 1082.0 cm^{-1} . В этом карбонате интервал $\Delta\nu_1$ равен всего 1.6 cm^{-1} в отличие от Na-Ca, где он равен 16.9 cm^{-1} . В IR K-Ca самым интенсивным со значением 6802 km/mol (принято за 100%) является колебание типа ν_3 симметрии E с волновым числом 1436.7 cm^{-1} . Для поляризации света вдоль оси z это будет колебание с волновым числом 1403.8 cm^{-1} . В Na-Ca три самые интенсивные колебания с волновыми числами 1495.7, 1477.8 и 1432.3 cm^{-1} образованы на 34, 100, 100% смещениями атомов аниона ClO_3 .

Имеет место удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными спектрами RS света, которые получены в условиях окружающей среды для $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ в [5,19,21,22]. В решеточной области установлены особенности для волновых чисел 133, 140, 171, 199, 269 cm^{-1} [5] или 132, 139, 171, 203,

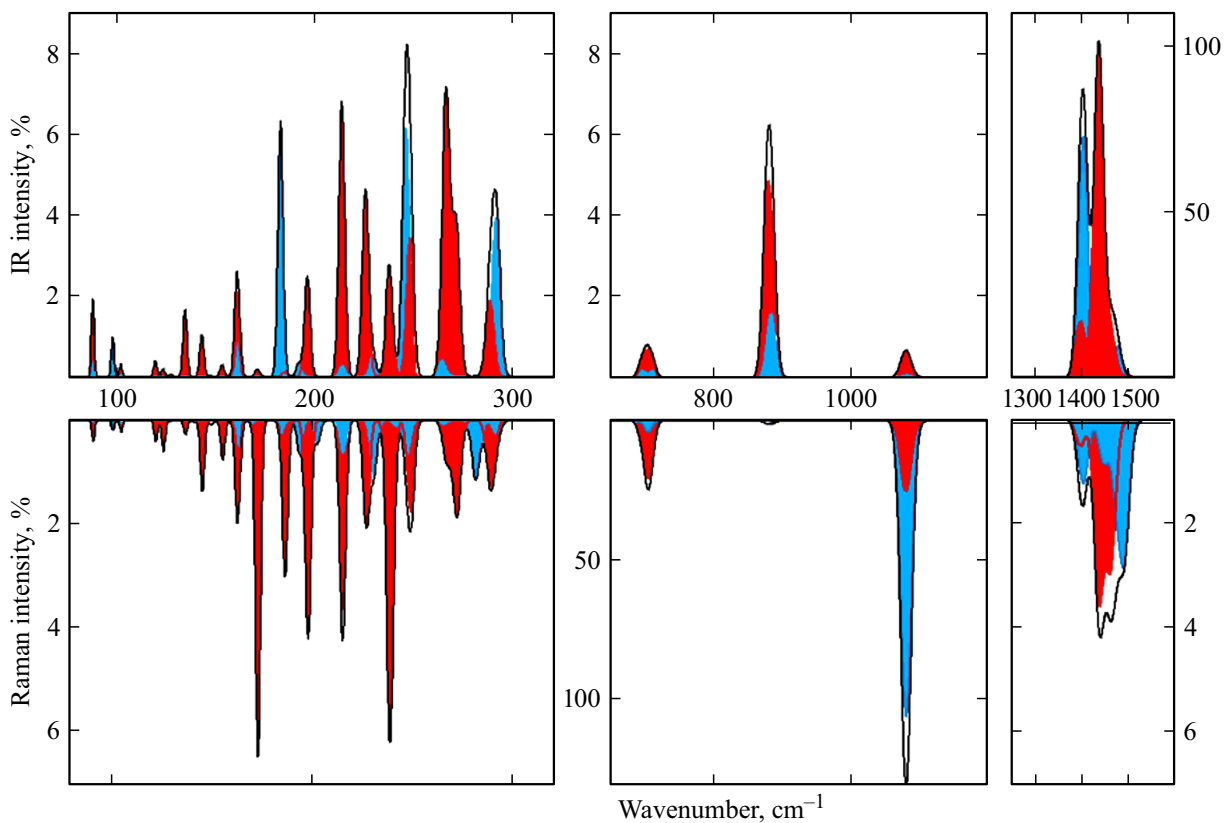


Рис. 4. Спектр IR поглощения (вверху) и RS света (внизу) $K_2Ca_2(CO_3)_3$.

262 cm^{-1} [19]. В табл. 3 им соответствуют интенсивные моды симметрии B_2 ($128.4, 174, 264.3\text{ cm}^{-1}$), B_1 (140.8 cm^{-1}), A_1 ($144.6, 198.4\text{ cm}^{-1}$), A_2 ($202.3, 265.3\text{ cm}^{-1}$). Для внутримолекулярных колебаний ν_1 теоретические значения мод симметрии A_1, B_1 превышают на $4\text{--}6\text{ cm}^{-1}$ экспериментальный интервал $1069\text{--}1072\text{ cm}^{-1}$ и $1089\text{--}1091\text{ cm}^{-1}$. Такая же разница будет наблюдаться и для мод ν_3 , экспериментальные значения для которых измерены в [52]. В IR спектрах поглощения [21] измерены частоты ν_3 : $1387, 1403, 1436, 1466$ и 1535 cm^{-1} . Для ν_4 в [21] установлены значения $694, 710, 718$ и 730 cm^{-1} , которые совпадают с данными [7,52]. Приведенные в таблице волновые числа удовлетворительно совпадают с этими результатами, подтверждая справедливость теоретической модели.

Спектры RS $K_2Ca_2(CO_3)_3$ при 773 K измерены в [14]. В решеточной области установлен интенсивный пик на 167 cm^{-1} , умеренной интенсивности на $101, 221\text{ cm}^{-1}$, плечо на 234 cm^{-1} и слабый на 125 cm^{-1} . Полученные в табл. 3 с учетом интенсивности значения волновых чисел превышают измеренные, что можно списать на температурные эффекты, поскольку в вычислениях по умолчанию температура принималась равной 0 K . Для внутримолекулярных колебаний ν_4 и ν_1 в [14] установлены значения $705, 711\text{ cm}^{-1}$ и $1076, 1078\text{ cm}^{-1}$. Указанные на рис. 2 максимумы спектров очень близки к этим волновым числам. Тоже можно сказать и о сла-

боинтенсивной области асимметричных растяжений ν_3 (CO_3^{2-}) в интервале $1402\text{--}1487\text{ cm}^{-1}$ [14] и рассчитанных $1397.3\text{--}1491.9\text{ cm}^{-1}$.

Рассчитанные электронные компоненты тензора статической диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^{el} в карбонате Na-Ca равны $\epsilon_{xx} = 2.264, \epsilon_{yy} = 2.257, \epsilon_{zz} = 2.175$, в K-Ca $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.234, \epsilon_{zz} = 2.275$. Ионная составляющая диэлектрической проницаемости получается путем оценки фононных мод

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{el} + \frac{4\pi}{V} \sum_n \frac{Z_{n,i} Z_{n,j}}{\nu_n^2},$$

где суммирование ведется по фононным модам, а $Z_{n,i}$ — эффективный вектор Борна, который определяется через борновский тензор динамического заряда. Суммарные компоненты тензора диэлектрической проницаемости для обоих карбонатов равны соответственно $8.027, 5.910, 7.230$ и $7.635, 6.941$. Учет когерентного смещения ядер кристаллов приводит к появлению дополнительного вклада, который зависит от тензора динамической диэлектрической проницаемости, тензора эффективного заряда Борна и приводит к LO-TO-расщеплению. На рис. 5 приведены поляризованные вещественные части комплексного показателя отражения карбонатов. Максимумы спектров соответствуют TO-, а минимумы LO-частотам, и ширина каждой полосы указывает LO-TO-расщепление $\Delta\nu$. Для большинства колебатель-

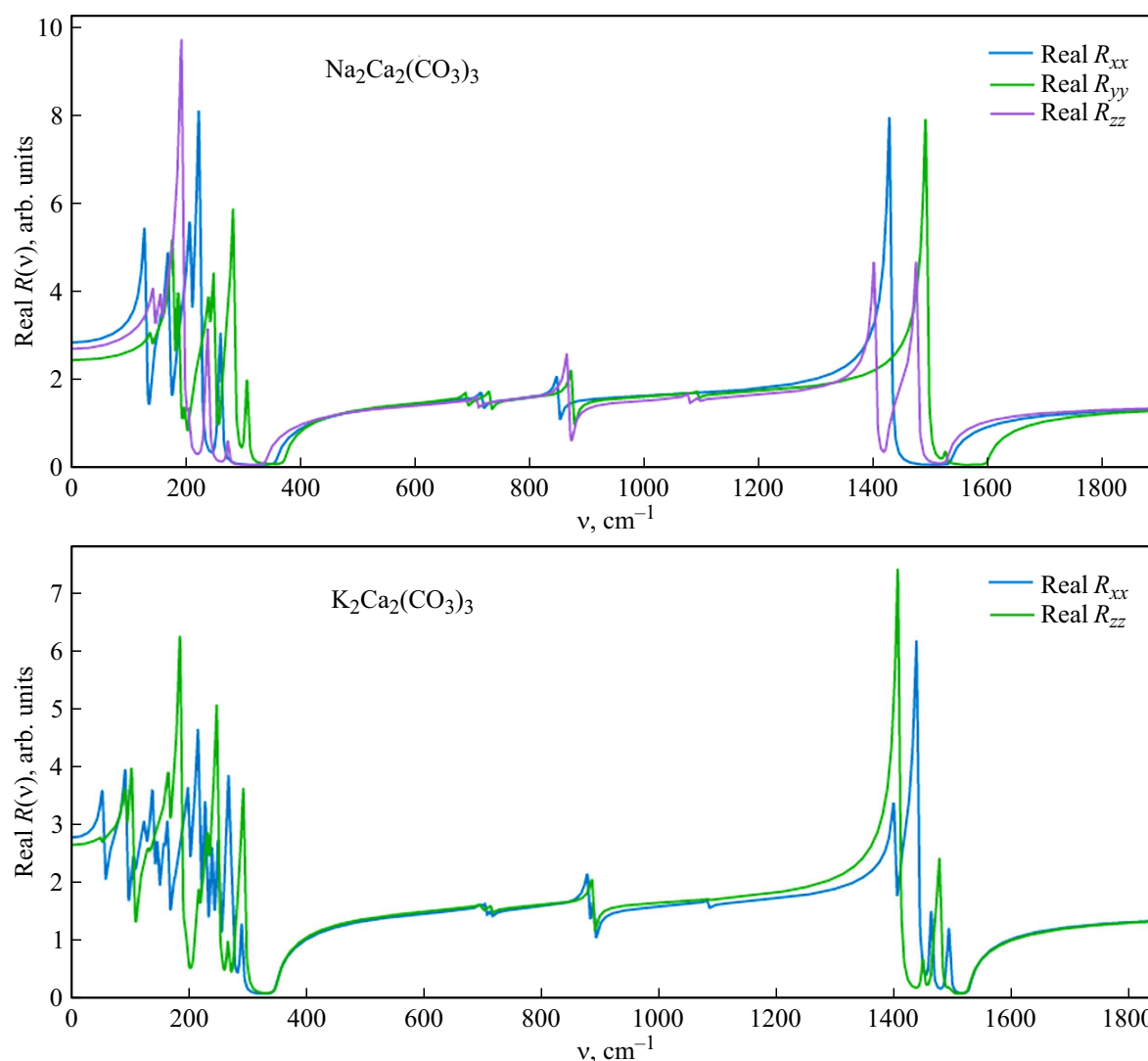


Рис. 5. Вещественная часть комплексного показателя отражения $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (вверху), $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (внизу). Цветом указаны xx -, yy -, zz -компоненты.

ных мод LO волновые числа больше, чем для TO. Так, для самых интенсивных решеточных колебаний симметрии в карбонате Na-Са $\Delta\nu$ равны 146.8, 134.3 и 89.2 cm^{-1} . Для внутримолекулярных колебаний симметрии A_1 волновые числа LO-мод равны: $\nu_2 = 875.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1424.6, 1530.6 \text{ cm}^{-1}$. Еще больше увеличиваются волновые числа ν_3 -мод для симметрии B_2 и B_1 до 1537.0 и 1601.7 cm^{-1} . Вместе с тем для отдельных решеточных мод расщепление $\Delta\nu$ будет отрицательным. Например, для LO-моды низкой интенсивности с волновыми числами 232.1 (A_1), 255.3 (B_2) и 304.1 (B_1) $\Delta\nu$ равны $-7.6, -6.7$ и -4.2 cm^{-1} . Для мод ν_4, ν_1 расщепление составляет величину порядка 1 cm^{-1} .

В карбонате К-Са самыми интенсивными LO-модами симметрии A будут 346.9 cm^{-1} ($\Delta\nu = 57.7 \text{ cm}^{-1}$), 1524.7 cm^{-1} (119.0 cm^{-1}), а для симметрии E 346.0 (54.7), 880.4 (2.5), 890.4 (2.8), 1402.6 (3.6), 1526.8 (89.5) cm^{-1} . Отличительной чертой этого

соединения является наличие отрицательных расщеплений для асимметричных растяжений типа ν_3 .

Влияние давления на колебательные спектры

Уменьшение под давлением межатомных расстояний сопровождается увеличением частот колебательных мод. Поэтому энергия нулевых колебаний

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \frac{h\nu_i}{2}$$

с ростом давления P увеличивается, и это можно описать квадратичной зависимостью для Na-Са как

$$E_0(\text{kJ/mol}) = 145.39 + 1.33P - 0.03P^2,$$

а для К-Са

$$E_0(\text{kJ/mol}) = 286.61 + 2.77P - 0.07P^2.$$

На рис. 6 приведены зависимости волновых чисел решеточных колебаний карбоната Na-Ca от давления P , а также вычисленный при 6 GPa спектр IR поглощения. Аналогичные зависимости наблюдаются для других двойных карбонатов [53]. Для самого интенсивного решеточного колебания симметрии A_1 зависимость $\nu(P)$ имеет близкий к линейному характер. Производная dv/dP указывает скорость возрастания волнового числа с давлением, и она здесь равна $9.32 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Если умножить её на объёмный модуль B_0 из табл. 2 и разделить на значение $\nu_0 = 193.8 \text{ cm}^{-1}$, то получим значение модового параметра Грюнайзена 3.08. Для всех волновых чисел γ_i приведены в табл. 3. Вторая производная $d^2\nu/dP^2$ характеризует степень нелинейности, и она равна для этой моды $-0.63 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$. Это довольно большое значение, например, для моды симметрии B_2 первая производная равна $7.53 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ($\gamma = 2.14$), а вторая $-0.14 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}^2$.

Зависимость колебательных частот от давления шортита изучалась в [5,19]. Для пяти решеточных мод в [19] производные по давлению равны $0.8(1)$, $1.4(1)$, $1.8(1)$, $1.8(1)$ и $3.4(3) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, а в [5] — $0.71(2)$, $1.23(5)$, $1.88(8)$, $3.48(5)$ и $5.04(1) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Расхождения обусловлены в том числе составом природных минералов: $\text{Na}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}(\text{CO}_3)_3$ [5], $\text{Na}_{1.94}\text{Ca}_{2.02}\text{Sr}_{0.01}\text{K}_{0.01}(\text{CO}_3)_3$ [19]. Для расчетов используется идеальная стехиометрическая формула. Как это следует из табл. 3, имеет место удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных значений. Для $\nu 4$ (CO_3^{2-}) 696 cm^{-1} в [5] производная dv/dP равна $2.59(3) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ($2.5(2)$ в [19]). Для активной в спектре RS (интенсивность 4%) моды симметрии A_1 с волновым числом 695.2 cm^{-1} производная равна $2.77 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, а для моды 709.2 cm^{-1} (3%) — $3.41 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ($1.63(6)$ [5], $2.4(3)$ [19]), расхождения здесь более существенные. Завышенные значения производной $4.46 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ также и для моды симметрии B_1 с $\nu = 731.7 \text{ cm}^{-1}$ ($3.17(9)$ [5], $3.4(2)$ [19]). Такие же закономерности будут наблюдаться и для моды $\nu 1$ с волновыми числами 1078.5 , 1095.4 cm^{-1} с производными 5.22 , $4.62 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ($3.50(5)$, $4.12(4)$ [5], $4.5(3)$, $5.2(3)$ [19]).

Зависимость $\nu 2$ (CO_3^{2-}) от давления принципиально отличается от других внутримолекулярных мод. Например, мода симметрии A_1 с волновым числом 867.8 cm^{-1} с ростом давления практически не изменяется, более того, очень незначительно со скоростью $-0.15 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ убывает, а мода симметрии B_2 с волновым числом 848.8 cm^{-1} убывает со скоростью $-0.28 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Такое поведение моды $\nu 2$ характерно и для других карбонатов [52].

Спектры RS Ka-Ca под давлением 3 GPa и высокой температуре 1273 K изучались в [2,54]. В [54] для решеточной области зафиксированы колебания при 64, 97, 164, 220 cm^{-1} , для $\nu 4$: 692, 703, 709 cm^{-1} , $\nu 1$: 1075, 1090 cm^{-1} и слабой интенсивности для $\nu 3$: 1400, 1466, 1484, 1515 cm^{-1} . Расчетные значения для этого давления

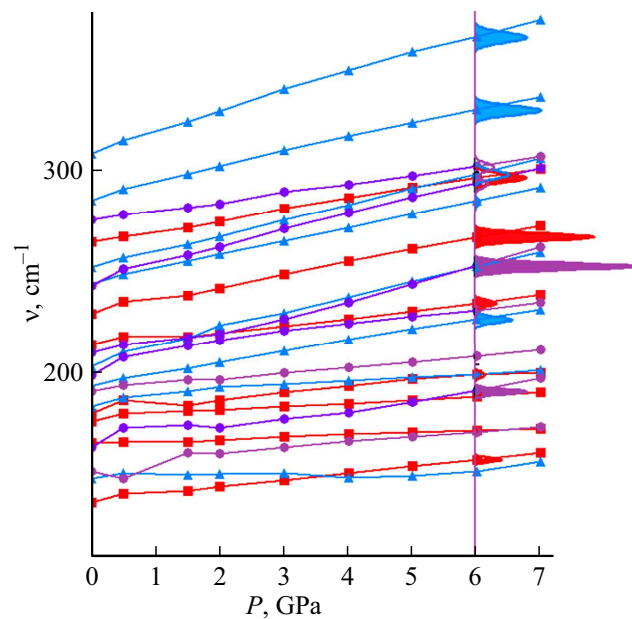


Рис. 6. Зависимость волновых чисел ν от давления P для решеточных мод симметрии A_1 (кружки, фиолетовый), B_1 (треугольники, синий), B_2 (квадраты, красный) в $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$. Для давления в 6 GPa указаны интенсивности IR.

можно получить из табл. 3 по формуле

$$\nu(P) \approx \nu_0 + \frac{\partial \nu}{\partial P} P.$$

Прямые вычисления при 3 GPa для каждой области удовлетворительно совпадают с приведенными экспериментальными: 52.4 , 100.1 , 170.7 , 219 cm^{-1} ; 703.8 , 712.4 , 718.3 cm^{-1} ; 1091.6 , 1093.3 cm^{-1} ; 1414.7 , 1467.5 , 1494.2 , 1506.5 cm^{-1} . При сравнении следует учитывать температурные эффекты. Параметры γ_i для решеточных мод лежат в интервале 1–2, а для внутримолекулярных они на порядок меньше. Волновые числа колебаний типа $\nu 2$ с ростом давления увеличиваются со скоростью всего лишь $0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для симметрии A и 0.4 , $0.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ для симметрии E .

Установленные зависимости можно использовать для решения обратной задачи: по известному значению волнового числа ν определить давление P . Так, для самой интенсивной в Na-Ca решеточной моды симметрии A_1 соответствующая формула будет иметь вид

$$P(\text{GPa}) = 105.06 - 1.165\nu + 0.003\nu^2,$$

ν в cm^{-1} . Например, для значения $\nu = 212 \text{ cm}^{-1}$ получим $P = 2.06 \text{ GPa}$ (2.0 GPa — точный расчет). Для моды $\nu 1$ с волновым числом 1078.5 cm^{-1} получим линейную зависимость для давления

$$P(\text{GPa}) = -249.9 + 2.232\nu.$$

Аналогичная формула из [19] имеет вид

$$P(\text{GPa}) = -207.59 + 0.1902\nu(\text{cm}^{-1})$$

с точностью 0.2 GPa. Для самого интенсивного в IR колебания ν_3 симметрии B_1 получим аналогичную линейную зависимость в виде

$$P(\text{GPa}) = -387.9 + 0.259\nu,$$

которое для расчетных значений волновых чисел дает давление с точностью не хуже 0.2 GPa. Для аналогичного колебания симметрии E в K-Ca получим

$$P(\text{GPa}) = -242.4 + 0.169\nu.$$

Для самого интенсивного в спектрах RS колебания симметрии A получим

$$P(\text{GPa}) = -286.6 + 0.265\nu.$$

Заключение

В решеточной области спектров IR поглощения для карбоната Na-Ca по интенсивности выделяются три колебания разной поляризации с волновыми числами 193.8, 225.7 и 284.8 cm^{-1} , а в карбонате K-Ca наиболее интенсивными для z -поляризации будут моды с волновыми числами 184.7, 246.8 cm^{-1} , для x -поляризации — 215.05, 266.7 cm^{-1} . В спектре RS Na-Ca выделяются моды симметрии 2_1 с волновыми числами 263.3 и 274.8 cm^{-1} , а в K-Ca — симметрии E с волновыми числами 173.3, 238.5 cm^{-1} . Этим колебаниям отвечают вращательные движения карбонат-ионов. В области внутримолекулярных колебаний атомов CO_3^{2-} спектры обоих соединений имеют качественно подобный вид. В IR будет доминировать полоса, образованная модой типа ν_3 симметрии B_1 с волновым числом $\sim 1496 \text{ cm}^{-1}$ в Na-Ca и 1437 cm^{-1} в K-Ca. В RS самой интенсивной является мода типа ν_1 симметрии A_1 с волновым числом ~ 1095 и 1082 cm^{-1} . Большие значения волновых чисел в Na-Ca соответствуют меньшим межуатомным расстояниям в этом карбонате.

Для решеточных и внутримолекулярных колебаний с ростом давления скорости увеличения волновых чисел различаются для каждого типа колебаний. Для внутримолекулярных колебаний типа ν_4 (деформации в плоскости), ν_1 (симметричное растяжение в плоскости), ν_3 (асимметричное растяжение в плоскости) модовый параметр Грюнайзена, как правило, равен 0.2–0.4. Для внеплоскостных деформаций ν_2 в Na-Ca параметры отрицательные, в K-Ca положительные, близкие к нулю. Установленные линейные зависимости между волновыми числами и давлением могут быть использованы для оценки давлений по известным частотам и наоборот.

Список литературы

- [1] Y. Song, M. Luo, D. Zhao, G. Peng, C. Lin, N. Ye. *J. Materials Chemistry C*, **5** (34), 8758 (2017). DOI: 10.1039/C7TC02789C
- [2] A.V. Arefiev, A. Shatskiy, I.V. Podborodnikov, S.V. Rashchenko, A.D. Chanyshev, K.D. Litasov. *Phys. and Chem. Minerals*, **46**, 229 (2019). DOI: 10.1007/s00269-018-1000-z
- [3] I.V. Podborodnikov, A. Shatskiy, A.V. Arefiev, S.V. Rashchenko, A.D. Chanyshev, K.D. Litasov. *Phys. and Chem. Minerals*, **45**, 773 (2018). DOI: 10.1007/s00269-018-0961-2
- [4] Y. Liu, Y. Shen, S. Zhao, J. Luo. *Coord. Chem. Rev.*, **407**, 213152 (2020). DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213152
- [5] C.E. Vennari, C.M. Beavers, Q. Williams. *J. Geophys. Research: Solid Earth*, **123** (8), 6574 (2018). DOI: 10.1029/2018JB015846
- [6] A.V. Golovin, I.S. Sharygin, A.V. Korsakov, V.S. Kamenetsky, A. Abersteiner. *J. Raman Spectrosc.*, **51** (9), 1849 (2020). DOI: 10.1002/jrs.5701
- [7] M. Fastelli, A. Zucchini, P. Comodi, A. Maturilli, G. Alemano, E. Palomba, R. Piergallini. *Minerals*, **11**, 845 (2021). DOI: 10.3390/min11080845
- [8] W.V. Boynton, D.W. Ming, S.P. Kounaves, S.M.M. Young, R.E. Arvidson, M.H. Hecht, J. Hoffman, P.B. Niles, D.K. Hamara, R.C. Quinn, P.H. Smith, D.C. Catling, R.V. Morris. *Science*, **325**, 61 (2009). DOI: 10.1126/science.1172768
- [9] A.V. Golovin, I.S. Sharygin, A.V. Korsakov. *Chem. Geology*, **455** (20), 357 (2017). DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.10.036
- [10] A.J. Elliot, D.M. Jenkins, T.K. Lowenstein, A.R. Carroll. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **115** (15), 31 (2013). DOI: 10.1016/j.gca.2013.04.005
- [11] B. Dickens, A. Hyman, W.E. Brown. *J. Research of the National Bureau of Standards A: Phys. and Chem.*, **75A** (2), 129 (1971). DOI: 10.6028/jres.075A.013
- [12] D.S. Robertson, N. Shaw, I.M. Young. *J. Mater. Sci.*, **14**, 230 (1979). DOI: 10.1007/BF01028348
- [13] A.V. Arefiev, A. Shatskiy, I.V. Podborodnikov, A. Bekhtenova, K.D. Litasov. *Minerals*, **9** (5), 296 (2019). DOI: 10.3390/min9050296
- [14] V. Arefiev, I.V. Podborodnikov, A.F. Shatskiy, K.D. Litasov. *Geochem. International*, **57** (9), 981 (2019). DOI: 10.1134/S0016702919090039
- [15] A. Navrotsky, R.L. Putnam, C. Winbo, E. Rose'n. *American Mineralogist*, **82** (5–6), 546 (1997). DOI: 10.2138/am-1997-5-614
- [16] C. Winbo, E. Rosen, M. Heim. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 431 (1998). DOI: 10.3891/acta.chem.scand.52-0431
- [17] C. Winbo, D. Bostroem, M. Goebbels. *Acta Chem. Scand.*, **51** (3), 387 (1997). DOI: 10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.51-0387
- [18] I.V. Podborodnikov, A. Shatskiy, A.V. Arefiev, K.D. Litasov. *Lithos*, **330–331**, 74 (2019). DOI: 10.1016/j.lithos.2019.01.035
- [19] U. Borodina, A. Likhacheva, A. Golovin, S. Goryainov, S. Rashchenko, A. Korsakov. *High Pressure Research*, **38** (3), 293 (2018). DOI: 10.1080/08957959.2018.1488973
- [20] Q.C. Williams, C. Vennari, E.F. III O'Bannon. *Am. Geophys. Union, Fall Meeting abstract id. MR13B-2703* (2015).
- [21] L. Ray, F. Marilla, J. Dickfos. *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectrosc.*, **71** (1), 143 (2008). DOI: 10.1016/j.saa.2007.11.021
- [22] S.V. Goryainov, S.N. Krylova, U.O. Borodina, A.S. Krylov. *J. Phys. Chem. C*, **125** (33), 18501 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05077

- [23] T. Inerbaev, P. Gavryushkin, K. Litasov, F. Abuova, A. Akilbekov. *Bulletin of the Karaganda University: Phys. Ser.*, **4** (88), 24 (2017). DOI: 10.31489/2017Phys4/24-34
- [24] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **8** (4), e1360 (2018). DOI: 10.1002/wcms.1360
- [25] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993). DOI: 10.1063/1.464913
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [27] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. *Z. Phys. Chem.*, **220**, 893 (2006). DOI: 10.1524/zpch.2006.220.7.893
- [28] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. *Chem. Phys.*, **156** (1), 11 (1991). DOI: 10.1016/0301-0104(91)87032-Q
- [29] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunel, M. Causa, Y. Noel, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. *CRYSTAL17 user's manual* (2018). URL: <https://www.crystal.unito.it/index.html>
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- [31] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25**, 888 (2004). DOI: 10.1002/jcc.20019
- [32] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25**, 1873 (2004). DOI: 10.1002/jcc.20120
- [33] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **139**, 164101 (2013). DOI: 10.1063/1.4824442
- [34] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comp. Chem.*, **29** (9), 1450 (2008). DOI: 10.1002/jcc.20905
- [35] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **128**, 014110 (2008). DOI: 10.1063/1.2817596
- [36] M. Ferrero, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi, I.J. Bush. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **117**, 12016 (2008). DOI: 10.1088/1742-6596/117/1/012016
- [37] R. Orlando, V. Lacivita, R. Bast, K. Ruud. *J. Chem. Phys.*, **132**, 244106 (2010). DOI: 10.1063/1.3447387
- [38] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **129** (24), 244110 (2008). DOI: 10.1063/1.3043366
- [39] M. Ferrero, B. Civalleri, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **131** (21), 214704 (2009). DOI: 10.1063/1.3267861
- [40] R.A. Kumar. *J. Chem.*, **2013**, 154862 (2013). DOI: 10.1155/2013/154862
- [41] C. Carteret, M. De La Pierre, M. Dossot, F. Pascale, A. Erba, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **138**, 014201 (2013). DOI: 10.1063/1.4772960
- [42] A. Grzechnik, P. Simon, P. Gillet, P. McMillan. *Physica B: Condens Matter*, **262** (1–2), 67 (1999). DOI: 10.1016/S0921-4526(98)00437-2
- [43] F. Birch. *J. Geophys. Research*, **83** (B3), 1257 (1978). DOI: 10.1029/JB083iB03p01257
- [44] C. Wu, G. Yang, M.G. Humphrey, C. Zhang. *Coord. Chem. Rev.*, **375** (15), 459 (2018). DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.017
- [45] X. Liu, P. Gong, Y. Yang, G. Song, Z. Lin. *Coord. Chem. Rev.*, **400**, 213045 (2019). DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213045
- [46] Y. Liu, Y. Shen, S. Zhao, J. Luo. *Coord. Chem. Rev.*, **407**, 213152 (2020). DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213152
- [47] Q. Jing, G. Yang, J. Hou, M. Sun, H. Cao. *J. Solid State Chem.*, **244**, 69 (2016). DOI: 10.1016/j.jssc.2016.08.036
- [48] R. Li. *Crystals*, **7** (2), 50 (2017). DOI: 10.3390/cryst7020050
- [49] S.K. Kurtz, T.T. Perry. *J. Appl. Phys.*, **39** (8), 3798 (1968). DOI: 10.1063/1.1656857
- [50] Yu.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin. *Nanomaterials*, **10** (11), 2275 (2020). DOI: 10.3390/nano10112275
- [51] Y.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin. *Sensors*, **21**, 3644 (2021). DOI: 10.3390/s21113644
- [52] H.H. Adler, P.F. Kerr. *Am. Mineralogist*, **48**, 839 (1963).
- [53] Y.N. Zhuravlev. *Geochem. International*, **60** (11), 1103 (2022). DOI: 10.1134/S0016702922110118
- [54] A. Arefiev, A. Shatskiy, A. Bekhtenova, K. Litasov. *J. Raman Spectrosc.*, **53** (12), 2110 (2022). DOI: 10.1002/jrs.6438