

Аннотация

С помощью квантовохимических методов исследованы структура и оптические свойства минералов карлтонит $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и фторкарлтонит $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что голубая окраска минералов обеспечивается оптическим поглощением внутри центров CO_3^{*-} . Структура карбонатных групп в кристаллах отвечает точечным группам симметрии C_{2v} и C_s . Электронные переходы около 650 нм и 470 нм в радикале CO_3^{*-} попадают в запрещенную зону кристалла и являются переходами с a_1 на b_2 (${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$) молекулярную орбиталь и с b_2 на b_2 (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2$) молекулярную орбиталь, соответственно.

Тема работы

Квантовохимическое исследование структуры и оптических свойств минералов карлтонита $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и фторкарлтонита $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Состав коллектива

Богданов Александр Иванович, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н., контактный адрес: alex.bogdanov2012@gmail.com

Канева Екатерина Владимировна, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н.

Шендрик Роман Юрьевич, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН., к.ф.-м.н.

Информация о грантах, в рамках которых использовалось оборудование ИВЦ НГУ

Грант РНФ № 22–27–00183 «Взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств сложных силикатов щелочных пород».

Научное содержание работы

Постановка задачи и современное состояние проблемы

Филлосиликаты являются перспективными фосфорами (Wang 2020; Fernández-Rodríguez 2021). Наличие в их структуре карбонатных групп, которые являются эффективными донорами электронов (Shendrik 2021; Kaneva, Shendrik, 2022), позволяет создавать новые перспективные люминофоры на их основе. Квантовохимические расчеты являются важным инструментом для установления структуры и свойств точечных дефектов, таких как радикалы CO_3^{*-} и примесные ионы РЗЭ. Однако комплексный подход, сочетающий спектроскопические исследования и квантовохимические расчеты, пока еще редко применяется к подобным минералам. В данной работе мы исследовали электронную структуру и оптические свойства радикалов CO_3^{*-} в кристаллах карлтонита $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и фторкарлтонита $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (открыт в 2020 году, Kaneva, Radomskaaya 2020).

Wang X., Chen Y., Liu F. and Pan Z.(2020) Solar-blind ultraviolet-C persistent luminescence phosphors. Nature communications, 11,1,1–8. doi: 10.1038/s41467-020-16015-z

Fernández-Rodríguez L., Durán A. and Pascual M.J.(2021) Silicate-based persistent phosphors. *Open Ceramics*,7, 100150. doi:10.1016/j.oceram.2021.100150

Shendrik R., Kaneva E., Radomskaya T., Sharygin I. and Marfin A. (2021) Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite. *Crystals*,11, 3,280. doi: 10.3390/cryst11030280

Kaneva E. and Shendrik R.(2022) Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite.

Kaneva E., Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I. and Mitichkin M. (2020a) Crystal chemistry of fluorcarletonite, a new mineral from the Murun alkaline complex (Russia). *European Journal of Mineralogy*,32,137–146. <https://doi.org/10.5194/ejm-32-137-2020>

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Для оптимизации геометрии структур карлтонита и фторкарлтонита использовался программный пакет VASP (Kresse and Hafner, 1993). Данные расчеты проводились в рамках периодической теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBEsol (Perdew et al., 2008). В процессе оптимизации вектора решетки были зафиксированы на экспериментальных значениях, а положения атомов оптимизировались до сил не более 0.01 эВ/Å. Чтобы определить оптимальную ориентацию молекул воды в кристаллических структурах, для кристаллохимических позиций Ow11, Ow12 были опробованы и оптимизированы различные варианты координации молекул H₂O, и таким образом, были установлены оптимальные. Для расчетов оптического поглощения в радикале CO₃^{*-} использовался программный пакет ORCA (Neese, 2012). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (Stephens et al., 1994) и базисом гауссовых орбиталей aug-cc-pVTZ. Использовалась модель встроенного кластера. Квантовый кластер содержал радикал CO₃^{*-} и ближайшую к нему молекулу воды. Для предотвращения оттока электронной плотности на внешнюю границу квантового кластера он был окружен слоем эффективных потенциалов остова. Кристаллическое поле учитывалось в виде точечных зарядов. Спектры оптического поглощения рассчитывались с помощью TD-DFT.

Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 47, 558–561. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558> (1993).

Perdew, J.P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406> (2008).

Neese F. (2012) The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2, 1,73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>

Stephens P.J., Devlin F., Chabalowski C. and Frisch M.J. (1994) Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*,98, 45,11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>

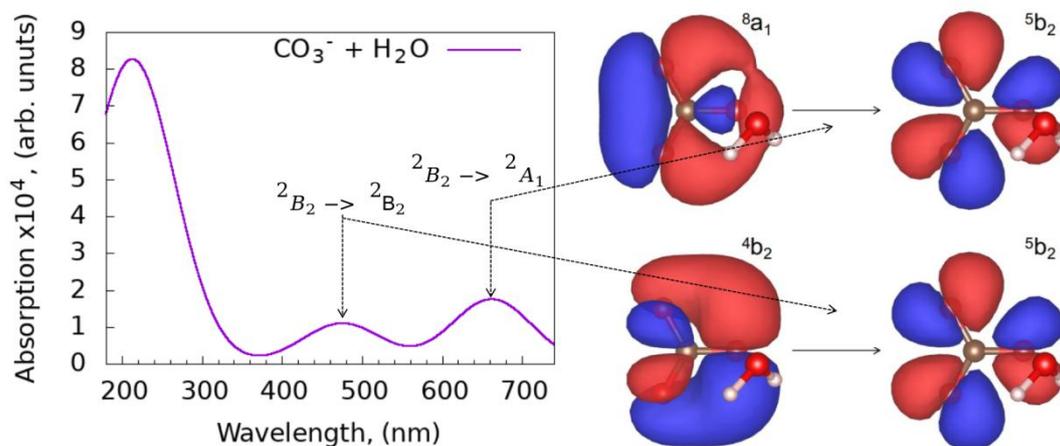
Полученные результаты

Были рассчитаны структурные параметры для молекул воды в кристаллах карлтонита и фторкарлтонита. Стабилизирующим фактором для молекул воды в кристаллах выступает формирование водородных связей с ближайшими CO₃²⁻

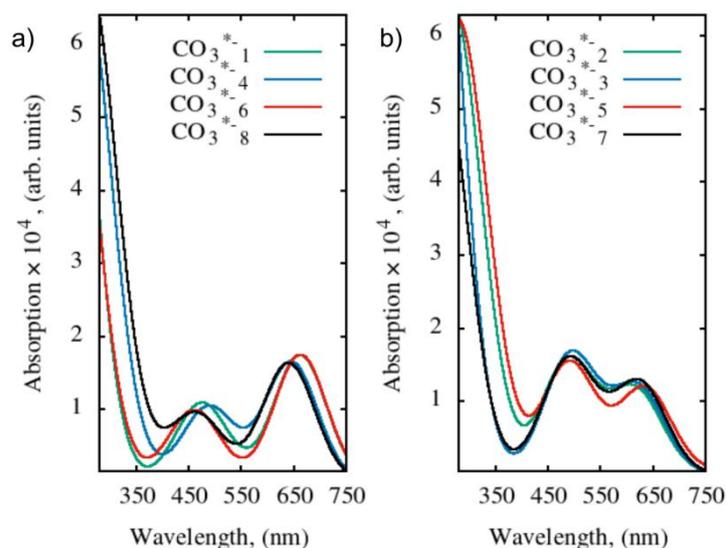
или SiO_4^{4-} . Рассчитанные расстояния между ионами кислорода, связанными водородными связями, в карлтоните составляют от 2.81 Å до 2.93 Å для Ow11 (координируется Na и SiO_4) и Ow12 (координируется Na и CO_3). Структуры CO_3^{2-} в позициях C1 (параллельно оси [001]) и C2 (перпендикулярно [001]) отвечают точечным группам C_{2v} и C_s . Если приблизительно рассматривать все группы CO_3^{2-} в рамках точечной группы C_{2v} , то углы альфа между эквивалентными кислородами составляют больше 120 градусов. Это приводит тому, что нижайшее возбужденное электронное состояние имеет симметрию 2A_1 (неспаренный электрон на орбитали a_1), а второе по энергии состояние - симметрию 2B_2 (неспаренный электрон на орбитали b_2). Таким образом, первый и второй оптические переходы имеют типы ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ (около 650 нм) и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2$ (около 470 нм). Для CO_3 в позиции C1 первый по энергии переход имеет большую, чем второй, силу осциллятора, для C2 тенденция противоположна. Оптическое поглощение в указанных областях соответствуют голубой окраске фторкарлтонита.

Плотность электронных состояний схожа для двух минералов. Ширина запрещенной зоны в приближении РВЕСол составляет около 4.5 эВ. Верх валентной зоны образован состояниями, локализованными на $2p$ состояниях кислорода CO_3^{2-} . Дно зоны проводимости образовано состояниями, локализованными на углеродах и кислородах карбонатных групп. Следовательно, и однократно занятое состояние электрона, и дырочное состояние CO_3^{*-} должны попадать в запрещенную зону кристалла, что обеспечивает голубую окраску.

Иллюстрации



Молекулярные орбитали, соответствующие минимальным по энергии переходам ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_2$.



Рассчитанные спектры поглощения радикалов CO_3^{*-} в карлтоните: а) CO_3^{*-} в позиции C1; б) CO_3^{*-} в позиции C2.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

На оборудовании ИВЦ НГУ проводилась оптимизация геометрии кристаллов карлтонита и фторкарлтонита. Элементарные ячейки кристаллов природных минералов содержат большое количество атомов. Для исследуемых в данной работе минералов это количество составляет более 200, что делает невозможным проведение таких расчетов на большинстве персональных компьютеров. Использование ресурсов ИВЦ НГУ имело ключевое значение для оптимизации геометрии, установления локальной структуры молекул воды и точечных дефектов в исследуемых кристаллах.

Перечень публикаций, содержащий результаты работы

Kaneva, E., Bogdanov, A., Radomsкая, T., Belozeroва, O., & Shendrik, R. (2023). Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite. *Mineralogical Magazine*, 87(3), 356-368. doi:10.1180/mgm.2023.15