

Ab initio study of structural, electronic and optical properties of Calcium Carbonate compound

*Hamdollah Salehi¹, Amin Shanbedi², Payman Amiri³

1- Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2- M.Sc., Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

3- Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Citation: Salehi H, Shanbedi A, Amiri P. Ab initio study of structural, electronic and optical properties of Calcium Carbonate compound. Metallurgical Engineering 2022; 24(4):298-309 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.550081.1349>

doi: <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.550081.1349>

ABSTRACT

In this paper, the structural, electronic and optical properties of calcium carbonate in hexagonal (calcite), orthorhombic (aragonite) and orthorhombic (waterite) phases are investigated. The calculations have been performed with pseudopotential method in the framework of the density functional theory with different approximations and using Quantum Espresso package. The band structure results for the calcium carbonate compound in the hexagonal phase indicate an indirect band gap in the $\Gamma \rightarrow M$ direction and the orthorhombic phase has a direct band gap. The refractive index obtained for the hexagonal phase in the x and Z directions are 1.45 and 1.27, respectively. The obtained refractive index for orthorhombic phase in x, y and Z directions are 1.48, 1.45 and 1.36, respectively. Also, the value of the optical gap for orthorhombic and hexagonal phases in x, y and Z directions have been calculated. The obtained results are in good agreement with other available data.

Keywords: Optical gap, Quantum Espresso, refractive index, dielectric function, electron energy loss spectroscopy, band gap, calcium carbonate.

Received: 5 March 2022

Accepted: 10 April 2023

■ ■

* **Corresponding Author:**

Hamdollah Salehi, PhD

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

Tel: +98 (61) 33331040

E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

بررسی ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب کلسیم کربنات

*حمدا. صالحی^۱، امین شنبیدی^۲، پیمان امیری^۳

- ۱- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
 ۳- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی کلسیم کربنات، در فازهای هگزاگونال (کلسیت)، ارتورومبیک (آراگونیت) و ارتورومبیک (واتریت) مورد بررسی قرار می‌گیرد. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف و با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. نتایج ساختار نواری برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال بیانگر گاف غیرمستقیم در راستای $\Gamma \rightarrow M$ و در فاز ارتورومبیک دارای گاف نواری مستقیم است. ضریب شکست به دست آمده برای فاز هگزاگونال در راستاهای x و z به ترتیب $1/45$ و $1/27$ می‌باشند، ضریب شکست به دست آمده برای فاز ارتورومبیک در راستاهای x, y و z به ترتیب $1/48$ ، $1/45$ و $1/36$ می‌باشند، هم چنین مقدار گاف اپتیکی برای فازهای ارتورومبیک و هگزاگونال در راستاهای x, y و z محاسبه شده اند. نتایج به دست آمده با دیگر داده‌های موجود سازگاری خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی: طیف اتلاف انرژی، تابع دی الکتریک، ضریب شکست، گاف اپتیکی، کوانتوم اسپرسو، کلسیم کربنات، گاف نواری.

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴ | پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۱

۱. مقدمه

و بتن های مقاوم، لنزهای دوربین، کامپوزیت‌ها و ... کاربرد دارد [۴]. بهبود خاصیت مکانیکی، از جمله افزایش مقاومت سایشی و مقاومت پارگی، از مزایای این پرکننده در لاستیک طبیعی، مصنوعی و پلاستیک به شمار می‌آید [۵]. آراگونیت شبه پایدار است [۶]. آراگونیت در مواد مختلف صنعتی که به عنوان ماده رنگی، فیلترها و خمیر دندان‌ها به کار می‌روند، مهم است [۷]. آراگونیت شبه پایدار است و در نمونه‌های زنده در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد به کلسیت تبدیل می‌شود و در نمونه‌های غیرزنده در دمای ۶۶۰ تا ۷۵۱ درجه سانتی گراد به همان سرعت به کلسیت تبدیل می‌شود [۸]. ساختار آراگونیت نیز در سال ۱۹۲۴ توسط براگ تعیین شد [۹]. آراگونیت دارای یک ساختار ارتورومبیک با گروه فضایی $Pm\bar{c}n$ می‌باشد. واتریت کمترین پایداری رانست به دو چند ریختی دیگر دارد، بنابراین به صورت کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است. این که واتریت نادر است و به دلیل ناپایداری

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 غیرآلی تجاری در دسترس شناخته شده است. کلسیم کربنات یک چند ریختی است و به طور طبیعی در سه شکل کلسیت، آراگونیت و واتریت شکل می‌گیرد [۲]. کلسیت فاز هگزاگونال آن می‌باشد که در دمای اتاق دارای پایدارترین شکل بلوری است و یک عایق با گاف نواری پهن است، مطلوب بودن آن به خاطر ویژگی‌های فیزیکی آن و مناسب بودن آن در کاربردهای صنعتی و فنی است [۳]. هم چنین فاز هگزاگونال کلسیم کربنات به علت ویژگی‌های اپتیکی آن ماده ای مهم برای ابزارهای اپتیکی مثل فیلترهای قطبش نور است. هم چنین در صنایع لاستیک و پلاستیک، رنگ، کاغذ، شیمیایی، داروسازی، و در انبارها و مخازن، گوگرد زدایی گاز دودکش‌ها، مرمت آثار باستانی، پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها، تهیه ضدیخ، ساخت پلیمرها

* نویسنده مسئول:
 دکتر حمدا. صالحی

نشانی: اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک.
 تلفن: ۰۹۸ (۶۱) ۳۳۳۳۱۰۴۰

پست الکترونیکی: salehi_h@scu.ac.ir

ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. در این محاسبات از شبه پتانسیل‌های ساخته شده به روش فوق نرم بر پایه تقریب شیب تعمیم یافته^۲ (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA)^۳ استفاده شده است که به صورت تقریب شیب تعمیم یافته با شبه پتانسیل فوق نرم (GGA-US)، تقریب چگالی موضعی با شبه پتانسیل فوق نرم (LDA-US) و تقریب شیب تعمیم یافته با شبه پتانسیل بارپایسته (GGA-NC) نشان داده شده است. اربیتال‌های ظرفیت در این ترکیب برای اتم Ca ، $3s, 3p$ و $4s$ و برای اتم O و C ، $2s$ و $2p$ 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. در ساختار هگزاگونال با ۸ چرخه، دقت 10^{-7} ریدبرگ و انرژی قطع 45 ریدبرگ و برای ساختار ارتورومبیک با ۹ چرخه، دقت 10^{-7} ریدبرگ و انرژی قطع 45 ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن با یک توزیع $5 \times 5 \times 2$ برای فاز هگزاگونال و $5 \times 3 \times 4$ برای فاز ارتورومبیک و با روش مونخورست- پک انجام شده است.

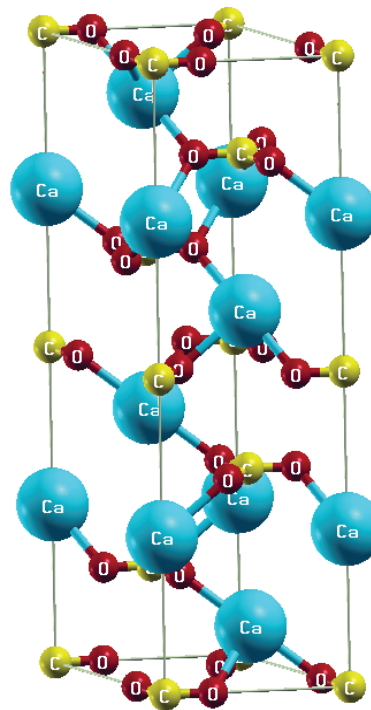
۳. نتایج و بحث

الف) خواص ساختاری

یکی از پارامترهای مهم در شبیه سازی ساختار بلوری و بررسی خواص آن ثابت شبکه است. این پارامتر به صورت تجربی از بررسی نمودار پرتو ایکس ترکیبات اندازه گیری شده و در دسترس می‌باشد، اما برای تأیید نظری مسئله دو باره آن را مورد محاسبه قرار می‌دهیم. در این تحقیق مدول حجمی (B) بر حسب گیگا پاسکال، که انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین در بلور است، مشتق مدول حجمی نسبت به فشار (B') و تراکم پذیری (K) محاسبه و نتایج این محاسبات همراه با مقادیر بهینه ثابت‌های شبکه a, b و c در جدول‌های (۱) تا (۳) برای فازهای هگزاگونال و ارتورومبیک آورده شده و با نتایج تجربی و نظری دیگران مقایسه شده است.

مدول حجمی معیاری از سختی بلور است. به بیان دیگر مدول حجمی تمایل جسم به تغییر شکل در همه جهات را زمانی که نیرویی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کند. تراکم‌پذیری (K) وارون B است. هر چه مدول حجمی بیشتر باشد بلور سخت‌تر است و خاصیت تراکم‌پذیری کم‌تر است. نتایج محاسبات مدول حجمی نشان می‌دهد که با افزایش فشار از فاز هگزاگونال به ارتورومبیک مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت‌تر شده و تراکم‌پذیری آن کاهش می‌یابد. آن چه از جدول‌های (۲) و (۳) برمی‌آید این است که داده‌های به دست آمده در این جاسازگاری بهتری با نتایج تجربی دارد و از میان تقریب‌های به کار رفته، تقریب شیب

اش دستخوش باز تبلور قرار می‌گیرد، مورد بحث بوده است. اما ملکاج^۱ و همکاران نشان دادند که وجود اسید اسپارتیک در حلال‌های کلسیم کربنات فوق اشباع، رشد بلورهای چند ریختی واتریت را پایدار می‌کنند [۱۰]. علاوه بر این در سال ۲۰۰۹ ویژگی‌های الکترونی، اپتیکی و پیوندی ترکیب $CaCO_3$ در فاز هگزاگونال (کلسیت) با استفاده از اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت و یک گاف غیر مستقیم به اندازه $5/07$ الکترون ولت به دست آوردند [۱۱]. هم چنین در سال ۲۰۰۶ ویژگی‌های الکترونی، اپتیکی و پیوندی ترکیب $CaCO_3$ در فاز آرگونیت با استفاده از اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. علاوه بر این می‌توان برای اطلاعات بیشتر به مراجع [۱۳-۱۵] نیز مراجعه نمود. شکل (۱) ساختار بلوری ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال که با استفاده از نرم افزار xcrsden رسم شده است را نشان می‌دهد، این فاز به علت ویژگی‌های اپتیکی آن ماده ای مهم برای ابزارهای اپتیکی مثل فیلترهای قطبش نور است.



شکل ۱. ساختار بلوری ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال

۲. روش انجام محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است [۱۶، ۱۷]، که در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره کوهن-شم با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های

2. Generalized Gradient Approximation

3. Local Density Approximation

1. Malkaj

جدول ۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزائگونال

کار تجربی	کار نظری	کار حاضر LDA	کار حاضر GGA	کمیت‌های محاسبه شده
[۱۸] ۴/۹۸۸	[۱۸] ۴/۹۸۱	۴/۹۳۲	۴/۹۶۶	$a(A^\circ)$
-----	۰/۱۴	۱/۱۲	۰/۴۴	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۱۸] ۱۷/۰۶۸	[۱۸] ۱۵/۹۰۲	۱۶/۳۱۴	۱۶/۶۵۵	$c(A^\circ)$
-----	۶/۸۳	۴/۴۱	۲/۴۱	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
۳/۴۲۱	۳/۱۹۲	۳/۳۰۷	۳/۳۵۳	نسبت c/a
[۱۹] ۳۶۷/۹	[۱۹] ۳۴۹/۴	۳۴۳/۸۵	۳۷۹/۰۳	$V(A^\circ)^3$ (حجم بلور بر حسب آنگستروم)
[۲۰] ۷۳/۴۶	-----	۷۰/۴۱	۷۱/۸۷	$B(Gap)$
-----	-----	۴/۱۵	۲/۱۶	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
۴	-----	۴/۱۲	۴/۱۰	B'
۰/۰۱۳	-----	۰/۰۱۴	۰/۰۱۳	$\kappa(Gap)^{-1}$
-----	-----	۷/۶۹	۰/۰۰	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی

جدول ۲. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (آرگونیت) و مقایسه با نتایج دیگران.

کار تجربی	کار نظری	کار حاضر (LDA-US)	کار حاضر (GGA-US)	کار حاضر (GGA-NC)	کمیت‌های محاسبه شده
[۱۸] ۴/۹۵۹	[۱۸] ۴/۸۹۶	۴/۸۵۹	۴/۸۹۷	۴/۹۷۶	$a(A^\circ)$
-----	۱/۲۷	۲/۰۱	۱/۲۵	۰/۳۴	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۱۸] ۷/۹۶۴	[۱۸] ۷/۸۷۸	۷/۷۷۰	۷/۸۴۱	۷/۹۳۶	$b(A^\circ)$
-----	۱/۰۷	۲/۴۳	۱/۵۴	۰/۳۵	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۱۹] ۵/۷۳۷	[۱۹] ۵/۳۹۹	۵/۴۸۸	۵/۵۹۴	۵/۷۳۳	$c(A^\circ)$
-----	۵/۸۹	۴/۳۴	۲/۴۹	۰/۰۶	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۲۱] ۲۲۷/۰۸	[۲۱] ۲۱۲/۱۴	۲۰۷/۳۷	۲۲۹/۱۴	۲۲۶/۶۴	$V(A^\circ)^3$
-----	۶/۶۲	۸/۷۲	۰/۸۵	۰/۲۴	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۲۲] ۸۸	-----	۸۲/۴۵	۸۴/۵۶	۸۵/۱۲	$B(Gap)$
-----	-----	۶/۳۰	۳/۹۰	۳/۲۷	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
۴	-----	۴/۱۰	۴/۰۸	۴/۰۶	B'
۰/۰۱۱	-----	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	$\kappa(Gap)^{-1}$
-----	-----	۹/۰۹	۰/۰۰	۰/۰۰	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی

ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزائگونال با تقریب‌های مختلف محاسبه و در شکل (۲) آورده شده است. انرژی فرمی به عنوان مبدأ انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد. همان طور که از شکل (۲) دیده می‌شود، برای فاز هگزائگونال ته نواررسانش در نقطه Γ و بالای نوار ظرفیت در نقطه M می‌باشد، که نشان دهنده گاف نواری غیر مستقیم است.

تعمیم یافته با شبه پتانسیل بار پایسته (GGA-NC) سازگاری بهتری نسبت به بقیه تقریب‌ها با داده‌های تجربی دارد.

ب) ساختار نواری و چگالی حالت‌ها

نمودار انرژی بر حسب بردار موج الکترونی در راستای خطوط تقارنی به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی برای

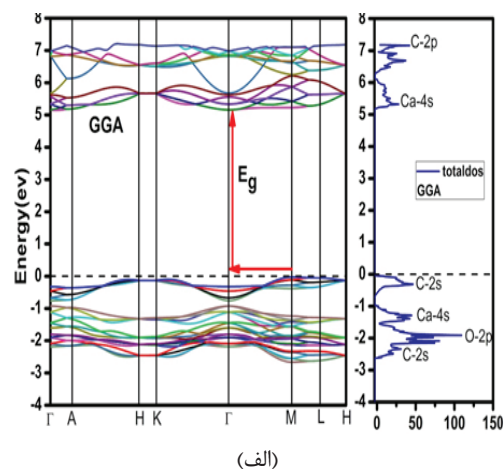
جدول ۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (واتریت) و مقایسه با نتایج دیگران.

کار تجربی	کار نظری	کار حاضر (LDA-US)	کار حاضر (GGA-US)	کار حاضر (GGA-NC)	کمیت‌های محاسبه شده
[۱۸] ۴/۹۵۹	[۱۸] ۴/۸۹۶	۴/۸۵۹	۴/۸۹۷	۴/۹۷۶	$a(\text{Å})$
-----	۱/۲۷	۲/۰۱	۱/۲۵	۰/۳۴	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۱۸] ۷/۹۶۴	[۱۸] ۷/۸۷۸	۷/۷۷۰	۷/۸۴۱	۷/۹۳۶	$b(\text{Å})$
-----	۱/۰۷	۲/۴۳	۱/۵۴	۰/۳۵	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۱۹] ۵/۷۳۷	[۱۹] ۵/۳۹۹	۵/۴۸۸	۵/۵۹۴	۵/۷۳۳	$c(\text{Å})$
-----	۵/۸۹	۴/۳۴	۲/۴۹	۰/۰۶	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۲۱] ۲۲۷/۰۸	[۲۱] ۲۱۲/۱۴	۲۰۷/۳۷	۲۲۹/۱۴	۲۲۶/۶۴	$V(\text{Å}^3)$
-----	۶/۶۲	۸/۷۲	۰/۸۵	۰/۲۴	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
[۲۲] ۸۸	-----	۸۲/۴۵	۸۴/۵۶	۸۵/۱۲	$B(\text{Gap})$
-----	-----	۶/۳۰	۳/۹۰	۳/۲۷	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
۴	-----	۴/۱۰	۴/۰۸	۴/۰۶	B'
۰/۰۱۱	-----	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	$\kappa(\text{Gap})^{-1}$
-----	-----	۹/۰۹	۰/۰۰	۰/۰۰	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی

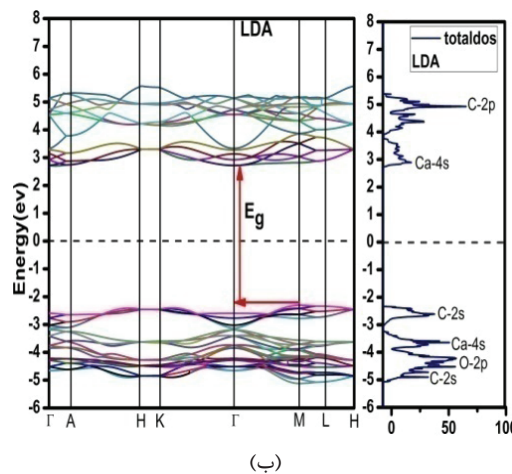
مقدار گاف به دست آمده از هر دو تقریب GGA و LDA برای فاز هگزاگونال در جدول (۴) آورده و با نتایج دیگران مقایسه شده است. مقادیر به دست آمده برای گاف نواری (E_g) ترکیب کلسیم کربنات در توافق خوبی با مقدار تجربی آن یعنی $6/0 \pm 0/35$ eV می‌باشد [۱۸].

با توجه به نتایج به دست آمده برای گاف نواری ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال و مقایسه با گاف تجربی واضح است که گاف به دست آمده از تقریب GGA-NC به گاف تجربی نزدیک تر است.

چگالی حالت‌ها نحوه توزیع الکترون‌ها در بازه انرژی را نشان می‌دهد. نمودار چگالی حالت‌های ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال بر حسب انرژی در بازه ۴- الکترون ولت تا ۸ الکترون ولت در شکل (۲ الف) با تقریب GGA رسم شده است. در نزدیکی انرژی فرمی که به عنوان مبدأ انتخاب شده است گافی به اندازه ۵/۱۸ الکترون ولت ملاحظه می‌شود. نمودار چگالی حالت‌ها برای فاز هگزاگونال با تقریب GGA از چند بخش تشکیل شده است. بخش اول شامل قسمتی از نوار ظرفیت و در محدوده انرژی ۳- تا ۱- الکترون ولت می‌باشد، که مربوط به حالت‌های 2s اتم کربن، 2p اتم اکسیژن و 4s اتم کلسیم است، هم چنین این بخش شامل یک قله باریک در انرژی ۱/۹۱- الکترون ولت با چگالی حدود ۱۰۹/۴ حالت بر الکترون ولت می‌باشد که مربوط به حالت 2p اتم اکسیژن است. بخش دوم شامل قسمتی از نوار ظرفیت و در اطراف انرژی ۱- تا صفر الکترون ولت می‌باشد



(الف)



(ب)

شکل ۲. نمودار ساختار نواری ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی در تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

جدول ۴. تایج محاسبه شده برای گاف نواری (بر حسب الکترون ولت) فاز هگزگونال ترکیب کلسیم کربنات با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA

کمیت	کار حاضر GGA-NC	کار حاضر LDA	کار نظری GGA	کار نظری LDA
E_g (eV) گاف غیرمستقیم $M \rightarrow \Gamma$	۵/۱۵	۵/۰۲	[۱۹]۵/۰۷	[۱۹]۴/۹۵
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱۴/۱۶	۱۶/۳۳	۱۵/۵۰	۱۷/۵۰
E_g (eV) گاف مستقیم $M \rightarrow M$	۵/۲۲	۵/۱۲	[۱۹]۵/۱۴	[۱۹]۵/۰۷

جدول ۵. گاف نواری محاسبه شده برای فاز ارتورومبیک (آراگونیت) در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.

کمیت E_g (eV)	کار حاضر GGA-US	کار حاضر LDA-US	کار حاضر GGA-NC	کار نظری [۲۱]	کار نظری [۲۱]
گاف غیرمستقیم $X \rightarrow \Gamma$	۴/۴۰	۴/۲۴	۴/۴۷	۴/۲۲	۳/۹۵
گاف مستقیم	۴/۱۷	۴/۰۳	۴/۱۸	۴/۲۳	۳/۹۶

به شیب تعمیم یافته با شبه پتانسیل فوق نرم (GGA-US) در شکل (۳) درباره ۶- تا ۸ الکترون ولت آورده شده است. انرژی فرمی به عنوان مبدأ انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد. هم چنین این نمودار نشان می‌دهد که ترکیب در این فاز دارای گاف نواری مستقیم می‌باشد. مقدار گاف به دست آمده برای فاز ارتورومبیک (آراگونیت) در جدول (۵) در هر سه تقریب؛ همراه کارهای دیگران جهت مقایسه آورده شده است. بنا بر اطلاعات موجود تاکنون هیچ کار تجربی در زمینه ساختار الکترونی بر روی فاز آراگونیت انجام نشده است که بتوان نتایج حاصل را با آن مقایسه نمود. وجود این گاف تأییدی بر خاصیت عایق بودن ترکیب در فاز آراگونیت است. از این شکل درمی یابیم که گاف نواری بین حالت 2p اتم اکسیژن در نوار ظرفیت و حالت 2p اتم کربن در نوار رسانش تشکیل می‌شود. گاف به دست آمده از نتایج ساختار نواری گاف چگالی حالت‌ها را تأیید می‌کند.

در شکل (۴) نمودار ساختار نواری فاز واتریت در محدوده انرژی را ۱۲- تا ۱۰ الکترون ولت همراه با منحنی چگالی حالت‌های کلی به منظور مشاهده چگونگی مشارکت اربیتال‌ها در ایجاد نوارهای ظرفیت و رسانش آورده شده است.

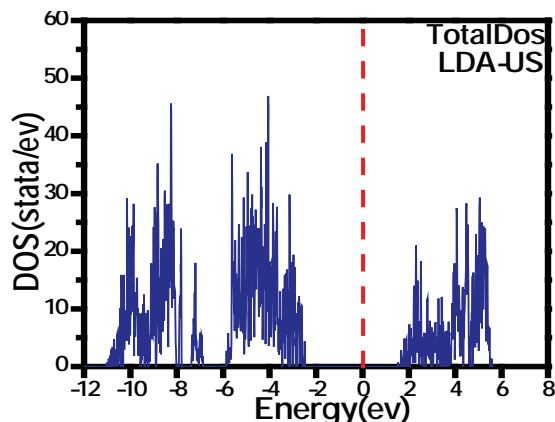
که مربوط به حالت 2s اتم کربن است و متناظر با ۵ نوار موجود در زیر تراز فرمی می‌باشد. بخش سوم بالای تراز فرمی و شامل قسمتی از نوار رسانش و در محدوده انرژی ۵ تا ۸ الکترون ولت می‌باشد که مربوط به حالت‌های 2p اتم کربن و 4s اتم کلسیم می‌باشد. به طور کلی از نمودار چنین بر می‌آید که:

- بلندترین قله در نوار ظرفیت حضور داشته و ناشی از حالت‌های هیبرید شده 2s و 2p اتم اکسیژن و 2p اتم کربن می‌باشد.
 - در اتم کربن و اکسیژن اربیتال p در حال پر شدن می‌باشد، و از نمودار دیده می‌شود که سهم این اربیتال از اربیتال s اتم کربن و اکسیژن بیشتر بوده و چگالی آن هم در نوار ظرفیت و هم در نوار رسانش گسترده شده است.
 - در نزدیکی انرژی فرمی، سهم عمده چگالی حالت‌ها مربوط به اربیتال p ناشی از اتم‌های اکسیژن و کربن می‌باشد. می‌توان چنین نتیجه گرفت که پیوند بین اتم‌ها ناشی از وجود چنین اربیتال‌هایی است، این در حالی است که الکترون‌های اربیتال s اتم‌های اکسیژن و کربن از انرژی فرمی فاصله زیادی دارند و هم پوشانی آن‌ها با سایر اربیتال‌ها ناچیز می‌باشد، بنابراین این اربیتال‌ها نقش بسیار کمی در پیوند بین اتم‌های این بلور دارا هستند.
- نمودار انرژی بر حسب بردار موج الکترونی در راستای خطوط تقارنی به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (آراگونیت) با تقریب‌های مختلف محاسبه و برای نمونه نمودار مربوط

تاکنون هیچ کار تجربی انجام نشده است. در جدول (۶) نتایج گاف محاسبه شده در این کار همراه کارهای دیگران برای فازواتریت آورده شده است.

نتایج به دست آمده از مطالعه خواص الکترونی ترکیب کلسیم کربنات بیان گرنزدیک تر بودن داده‌های به دست آمده از تقریب GGA-NC به داده‌های تجربی است.

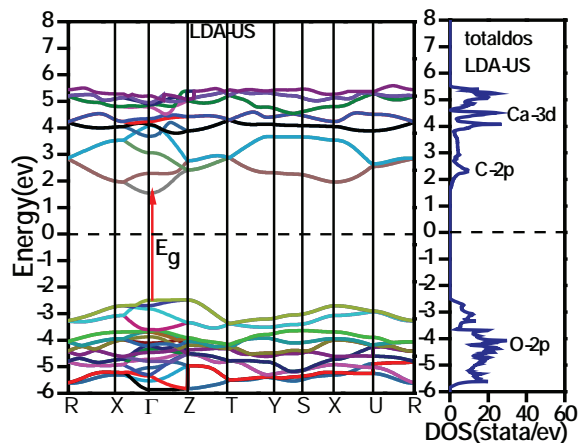
نمودار چگالی حالت‌های کلی برای فاز آراگونیت در بازه ۱۰- تا ۸ الکترون ولت برای تقریب GGA-NC در شکل (۵) رسم شده است. گاف نواری به دست آمده از چگالی حالت هادر تقریب GGA-US، ۴٫۱۷ الکترون ولت، در تقریب LDA-US، ۴٫۰۳ الکترون ولت و در تقریب GGA-NC، ۴٫۱۸ الکترون ولت است. از نمودار چگالی حالت‌های جزئی مشخص شد که که نواری رسانش به طور عمده از اربیتال 2p اتم کربن و 3d اتم کلسیم تشکیل شده است. ابتدای نواری رسانش، ناشی از اربیتال 2p کربن می‌باشد، هم چنین انتهای نواری رسانش ناشی از اربیتال 3d اتم کلسیم است. گاف نواری به دست آمده برای فاز واتریت از چگالی حالت‌ها در تقریب GGA-US، ۴٫۷۹ الکترون ولت، در تقریب LDA-US، ۴٫۷۳ الکترون ولت و در تقریب GGA-NC، ۴٫۸۲ الکترون ولت است.



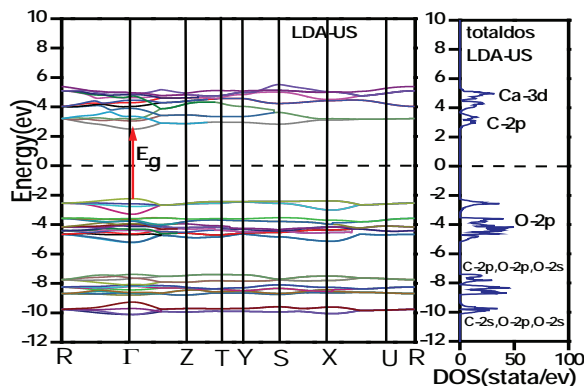
شکل ۵. نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب کلسیم کربنات در فاز ارتورومبیک (آراگونیت) در تقریب GGA-US.

ج) خواص اپتیکی

یکی از مهم ترین کمیت‌های اپتیکی، تابع دی الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دست یابی به سایر



شکل ۳. نمودار ساختار نواری کلسیم کربنات در فاز آراگونیت؛ به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی در تقریب GGA-US

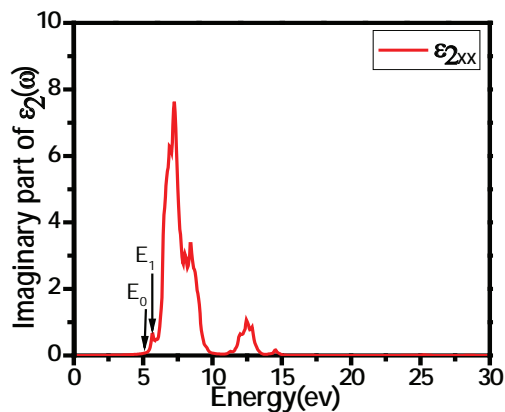


شکل ۴. نمودار ساختار نواری کلسیم کربنات در فازواتریت به همراه منحنی چگالی حالت‌های الکترونی در تقریب GGA-US.

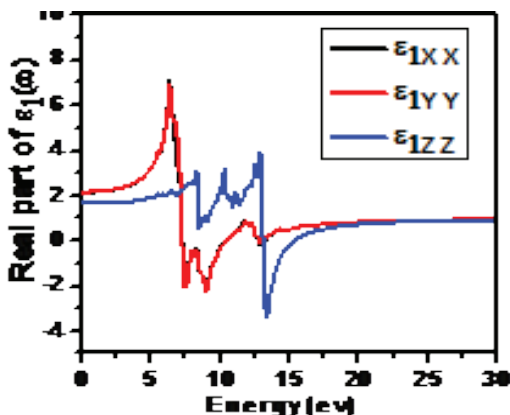
همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود؛ ترکیب در نقطه Γ دارای گاف نواری مستقیم به مقدار ۴٫۷۹ الکترون ولت در تقریب GGA-US، ۴٫۷۳ الکترون ولت، در تقریب LDA-US، ۴٫۸۲ الکترون ولت و در تقریب GGA-NC می‌باشد. وجود این گاف تأییدی بر خاصیت عایق بودن ترکیب کلسیم کربنات در فاز واتریت است. الکترون‌های اربیتال 2s اتم کربن و اکسیژن به دلیل دور بودن از تراز فرمی و عدم هم پوشانی با سایر اربیتال‌ها نقش بسیار کمی در تشکیل پیوند میان اتم‌های بلور دارند. برای فاز ساختاری واتریت

جدول ۶. گاف نواری محاسبه شده برای فاز ارتورومبیک (واتریت) در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران.

کمیت E_g (eV)	کار حاضر GGA-US	کار حاضر LDA-US	کار حاضر GGA-NC	کار نظری [۲۳]	کار نظری [۲۳]
گاف غیرمستقیم $S \rightarrow \Gamma$	۴/۹۱	۴/۹۰	۴/۹۷	۵/۱۹	۵/۰۰
گاف مستقیم	۴/۷۹	۴/۷۳	۴/۸۲	۵/۰۷	۴/۶۸

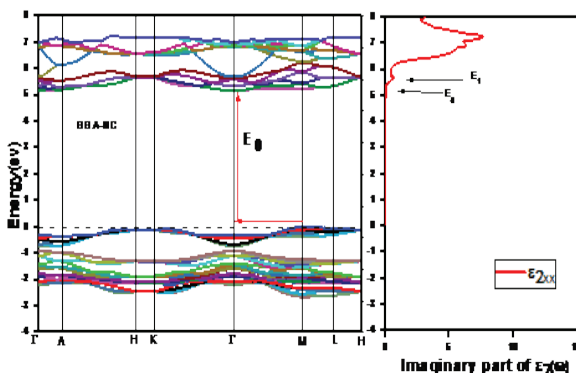


(الف)



(ب)

شکل ۶. نمودار تابع دی الکتریک (الف) سهم موهومی و (ب) سهم حقیقی ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال.



شکل ۷. تطابق نسبی سهم موهومی تابع دی الکتریک و ساختار نواری ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال.

تمام کمیت‌های اپتیکی از سهم موهومی تابع دی الکتریک به دست می‌آیند. ثابت‌های اپتیکی دیگر مانند ضریب شکست را می‌توان بر حسب سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک مختلط محاسبه کرد. تابع دی الکتریک استاتیک در بسامد حدود صفر با توجه به شکل (۵) در راستاهای X, Y و Z به ترتیب دارای مقادیر ۱/۸۸، ۱/۸۹ و ۲/۰۵ می‌باشد که ضریب شکست استاتیک آن طبق رابطه (۲) به ترتیب ۱/۳۷، ۱/۳۷ و ۱/۴۳ می‌باشد.

خواص اپتیکی است. تابع دی الکتریک یک تانسور مرتبه دوم است. این تابع از دو سهم حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است و با رابطه زیر داده می‌شود [۲۱]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

تابع دی الکتریک تحت تأثیر ساختار بلوری و تقارن‌های موجود در آن تغییر می‌کند.

می‌توان به کمک معادلات کرامرز-کرونینگ سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک را به هم مربوط ساخت. جذرسهم حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیک سامانه می‌شود [۲۴]:

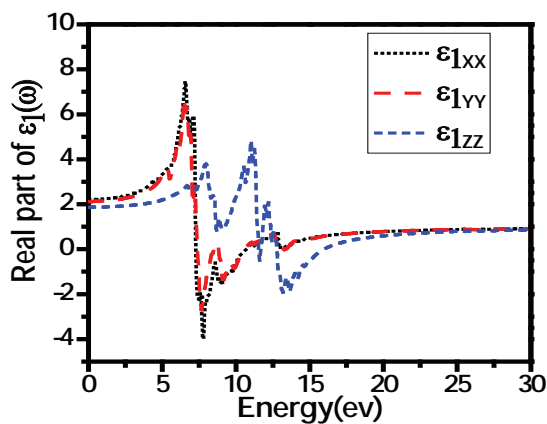
$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (2)$$

تابع دی الکتریک دارای دوسهم گذار بین نواری و درون نواری می‌باشد. گذار درون نواری ناشی از تحریک پلاسمون‌های حجمی است. با توجه به شکل (۶)، افزایش آرام سهم موهومی تابع دی الکتریک در مقادیر کمتر از ۵ الکترون ولت این جذب را به خوبی نشان می‌دهد. این تغییرات آرام که ناشی از جذب فوتون‌های کم انرژی است، می‌تواند منجر به گذارهای درون نواری شود. پس از انرژی ۵ الکترون ولت سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می‌یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای بین نواری اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها با به دست آوردن این انرژی، گاف نواری را طی کرده و از نوار ظرفیت وارد نوار رسانش می‌شوند. پس با توجه به شکل (۶) اندازه گاف اپتیکی برای فاز هگزاگونال در راستای X, Y و Z به ترتیب ۴۵/۵، ۵/۵، و ۵/۲ الکترون ولت به دست آمد. هم چنین در شکل (۶ب) تغییرات تابع دی الکتریک نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی برای سهم موهومی در راستای X رسم شده است. دو نقطه مهم درون نمودار با نام‌های E_0 و E_1 نشان داده شده‌اند. انرژی E_0 لازم برای عبور از گاف را نشان می‌دهد. این انرژی آستانه جذب میان نواری و بیانگر گاف اپتیکی بلور است که پیش از این نیز به کمک ساختار نواری محاسبه شد و مقدار این نقطه تأیید کننده گاف به دست آمده از ساختار نواری است. نقطه E_1 نشان دهنده گذار احتمالی بعدی می‌باشد. در جدول (۷) نتایج ضریب شکست در فاز هگزاگونال به همراه نتایج دیگران آورده شده است.

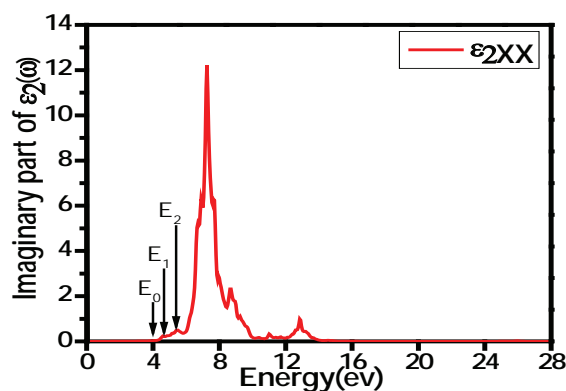
برای مقایسه این نقاط با گذارهای احتمالی، نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک در امتداد محور X در کنار نمودار ساختار نواری در شکل (۷) آورده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که گاف اپتیکی این سامانه در فشار صفر و در راستای X برابر با ۵/۲۵ الکترون ولت است، که پیش از این نیز از نمودار ساختار نواری به یک گاف انرژی به میزان ۵/۱۵ الکترون ولت به وسیله تقریب GGA-NC دست یافتیم. قله E_1 را می‌توان احتمال گذاری در نظر گرفت که در راستای H→M اتفاق می‌افتد.

جدول ۷. ضریب شکست محاسبه شده در دو راستای X و Z در فاز هگزاگونال در تقریب GGA-NC و مقایسه با نتایج دیگران.

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر (GGA-NC)	کار نظری [۲۵]	کار تجربی [۲۵]
ضریب شکست در راستای X	۱/۴۵۵	۱/۶۳۲	۱/۶۵۸
درصدخطا نسبت به مقدار تجربی	۱۲/۲۴	۱/۵۶	---
ضریب شکست در راستای Z	۱/۲۷۴	۱/۴۲۹	۱/۴۸۶
درصدخطا نسبت به مقدار تجربی	۱۴/۲۶	۳/۸۳	---
گاف اپتیکی	۵/۲		۵
درصدخطا نسبت به مقدار تجربی			---



(الف)

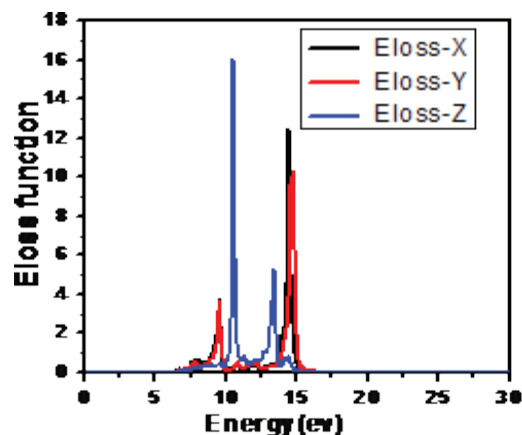


(ب)

شکل ۹. نمودار (الف) سهم حقیقی تابع دی الکتریک در سه راستای X, Y و Z و (ب) سهم موهومی تابع دی الکتریک در فاز اورتورومبیک (آراگونیت).

با توجه به شکل (۹) افزایش آرام سهم موهومی تابع دی الکتریک در مقادیر کمتر از ۵ الکترون ولت، این جذب رابه خوبی نشان می‌دهد و اندازه گاف اپتیکی برای فاز اورتورومبیک واتریت در راستای X, Y و Z به ترتیب ۴۵/۵، ۵/۵، ۵/۲ الکترون ولت به دست آمد. در شکل (۹الف) نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک در فاز اورتورومبیک (آراگونیت) نمایش داده شده است. در شکل (۹ب) نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک در راستای X آورده شده است. همان طور که در شکل نشان

طیف اتلاف انرژی ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال محاسبه و در شکل (۸) نشان داده شده است. این طیف متناسب با احتمال اتلاف انرژی در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است. شاخص ترین قله در نمودار طیف اتلاف انرژی به عنوان قله پلاسמוنی شناخته می‌شود که بیان گر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی است. در یک بلور امکان وجود چند قله پلاسمونی وجود دارد. همان گونه که از شکل (۸) پیدا است، بیشینه در ۳/۷۵ الکترون ولت و ۱۲/۵ eV و ۳/۶۳ eV و ۱۰/۳ eV برای E_{loss-x} و E_{loss-y} و در ۱۶/۰۸ و ۵/۳۸ برای E_{loss-z} وجود دارد، که این بیشینه متناظر با پلاسمون جمعی است. وجود قله پلاسمونی در این نقاط چندان هم دور از انتظار نیست، زیرا در این نقاط سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک بسیار ناچیز می‌باشد. با مشاهده نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک در بازه ۵ تا ۱۰ الکترون ولت در می‌یابیم که حضور قله‌ها نشانه ای بر گذارهای میان نواری هستند. در این بازه انرژی انتظار می‌رود نمودار طیف اتلاف به دلیل شدت انتقال‌های بین نواری، مقدار بسیار کمی داشته باشد. وجود قله‌های پلاسمونی در این نقاط چندان هم دور از انتظار نیست، زیرا در این نقاط سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند.



شکل ۸. نمودار طیف اتلاف انرژی ترکیب کلسیم کربنات در فاز هگزاگونال.

در فاز ارتورومبیک (واتریت) نیز مؤلفه‌های اصلی تانسور دی الکتریک در راستاهای مختلف با یکدیگر مساوی نیستند و به شکل $\epsilon_x(\omega) \neq \epsilon_y(\omega) \neq \epsilon_z(\omega)$ می‌باشند. در شکل (۱۱) نمودار سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک و هم چنین تطابق سهم موهومی با ساختار نواری در فاز واتریت نشان 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 می‌دهد. در جدول (۹) این نتایج با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته به همراه شبه پتانسیل بار پایسته در سه جهت 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 می‌دهد که بیان گر گاف اپتیکی بلور است و نقطه E_1 انرژی مورد نیاز برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می‌دهد. از انطباق نمودار سهم موهومی با ساختار نواری درمی یابیم که نقطه E_0 بیان گر گذاری در نقطه $\Gamma \rightarrow R$ است. نقطه E_1 بیان گر گذار احتمالی در راستای $\Gamma \rightarrow R$ است. گاف اپتیکی در این شکل، گاف نواری به دست آمده از ساختار نواری و چگالی حالت‌ها را تأیید می‌کند. از نمودار سهم موهومی واضح است که تا قبل از انرژی $E_0=5\text{eV}$ 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 می‌یابد که این مربوط به گذارهای بین نواری است

جدول ۹. ضریب شکست محاسبه شده در سه راستای x ، y و z در فاز ارتورومبیک (واتریت) در تقریب GGA-NC.

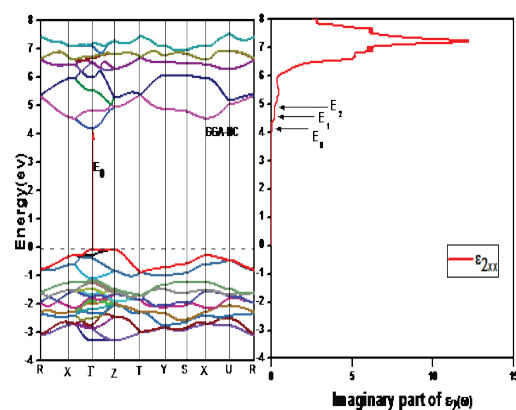
کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر GGA-NC
ضریب شکست n_x	۱/۳۷۳
ضریب شکست n_y	۱/۳۷۴
ضریب شکست n_z	۱/۴۳۳

داده شده است، سهم موهومی تابع دی الکتریک تا قبل از انرژی ۴ الکترون ولت دارای تغییراتی آرام می‌باشد. این تغییرات آرام که ناشی از جذب فوتون‌های کم انرژی است می‌تواند منجر به گذارهای درون نواری شود. سه نقطه مهم درون نمودار با نام های E_0 ، E_1 و E_2 نشان داده شده اند. انرژی E_0 که انرژی لازم برای عبور از گاف را نشان می‌دهد، انرژی آستانه جذب میان نواری و بیان گر گاف اپتیکی بلور است که پیش از این نیز به کمک ساختار نواری محاسبه شد و مقدار این نقطه تأیید کننده گاف به دست آمده از ساختار نواری است. دو نقطه E_1 و E_2 نشان دهنده گذارهای احتمالی بعدی می‌باشند. محاسبات مربوط به سهم حقیقی تابع دی الکتریک ضریب شکست این ترکیب در فاز ارتورومبیک (آراگونیت) را در راستای x ، 1.487 ، در راستای y ، 1.456 و در راستای z ، 1.366 نتیجه می‌دهد. در جدول (۸) این نتایج با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته با شبه پتانسیل بار پایسته آورده شده است.

جدول ۸. ضریب شکست محاسبه شده در سه راستای x ، y و z در فاز ارتورومبیک (آراگونیت) در تقریب GGA-NC.

کار حاضر GGA-NC	کمیت‌های محاسبه شده
۱/۴۸۷	ضریب شکست n_x
۱/۴۵۶	ضریب شکست n_y
۱/۳۶۶	ضریب شکست n_z

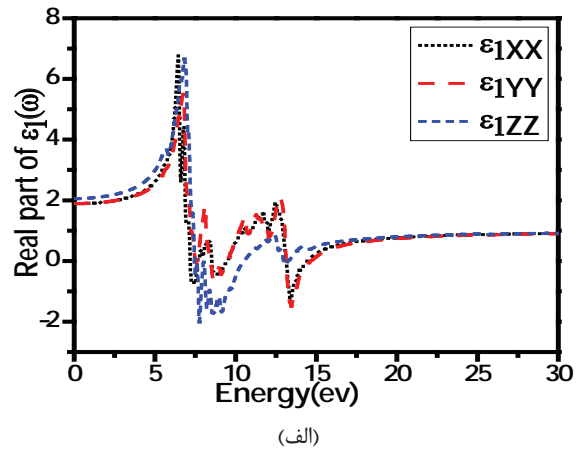
برای مقایسه این نقاط با گذارهای احتمالی، نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک در امتداد محور x در کنار نمودار ساختار نواری در شکل (۱۰) آورده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که گاف اپتیکی این سامانه در فشار صفر و در راستای x برابر با 4.20 الکترون ولت است. پیش از این نیز از نمودار ساختار نواری به یک گاف انرژی به میزان 4.18 الکترون ولت با تقریب GGA-NC دست یافتیم. قله E_1 و E_2 را می‌توان احتمال گذارهایی دانست که به ترتیب در راستاهای $S \rightarrow \Gamma$ و $U \rightarrow \Gamma$ اتفاق می‌افتند.



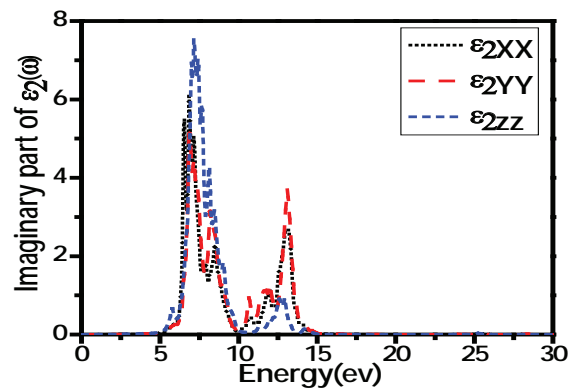
شکل ۱۰. تطابق نسبی سهم موهومی تابع دی الکتریک و ساختار نواری در فاز ارتورومبیک (آراگونیت).

۴. نتیجه‌گیری

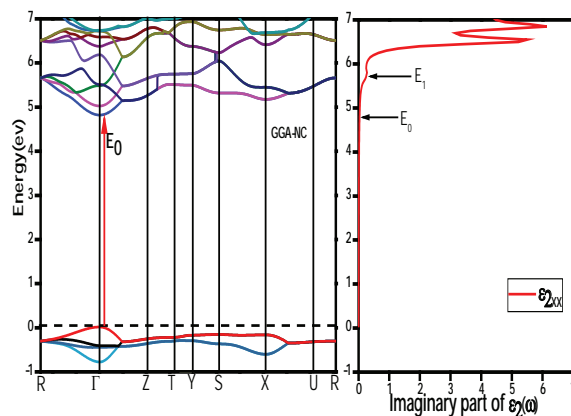
محاسبات در این کار با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی و با تقریب‌های شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی برای ترکیب کربنات کلسیم در فازهای مختلف انجام شده است. نتایج به دست آمده از جمله پارامترهای ساختاری با دیگر داده‌های موجود سازگاری دارد، هم چنین گاف به دست آمده در این فاز بیان گر عایق بودن آن است و چگالی حالت‌ها نیز تأیید کننده این موضوع می‌باشد. اندازه ضریب شکست استاتیک و گاف نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA به کار برده شده سازگاری خوبی با نتایج تجربی و نظری موجود دارد. هم چنین گاف به دست آمده در دو فاز ارتورومبیک بیان گر عایق بودن آن است و چگالی حالت‌ها نیز تأیید کننده این موضوع می‌باشد، هم چنین نمودار چگالی حالت‌های جزئی بیانگر مشارکت عمده اربیتال d اتم کلسیم و اربیتال p اتم‌های کربن و اکسیژن در اطراف انرژی فرمی است. علاوه بر این نتایج حاصل از بررسی مدول حجمی نشان داد که با افزایش فشار از فاز هگزاگونال به فاز ارتورومبیک (آراگونیت) و ارتورومبیک (واتریت) مدول حجمی افزایش یافته و در نتیجه ماده سخت تر شده و تراکم پذیری آن کاهش می‌یابد. هم چنین نتایج حاصل از سهم موهومی تابع دی الکتریک نشان دهنده مطابقت گاف اپتیکی باگاف نواری می‌باشد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۱. (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).

References

- [1] Akiyama.T, Nakamura.K, and Ito.T; "Atomic and Electronic Structures of CaCO_3 Surfaces"; *Phys. Rev. B*, **84**, 2011.
- [2] Kirboga.S and , Oner.M; "Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation"; Vol. **32**, (2013).
- [3] Mohamad.S.F, Mohamad.F.m, Sahariya.J , Mund.H.d, Bhamu.K.C, and Ahuja.B.L; "Electronic Structure of CaCO_3 : A Compton Scattering Study"; *Applied Radiation and Isotopes* **72**, pp.64-67,2013.
- [4] Gunter.B, and ,Gerhard.P, " Industrial inorganic pigments," Wiley-VCH, 315 , 2005.
- [5] Zhang.S.L, Xin.Z.X, Zhang.Z.X, and , Kim.J.K, " Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder," *Waste Management*, Vol. **29**, pp.1480-1485 ,2009.
- [6] Medeiros .S.K. , Albuquerque.E.L. , Maia.F.F,Catano.Ew.S, and Freire.V.N; "First-Principles Calculations of Structural, Electronic and Optical Absorption Properties of CaCO_3 Vaterite"; *Chemical Physics Letter* **435**, pp.59-64,2007.
- [7] Stashans.A, Chamba.G, and ,Pinto.H, " Electronic structure, chemical bonding and geometry of pure and Sr-Doped CaCO_3 ," *Wiley Interscience*,2007.
- [8]Stashans.A, Chamba.G, and, Pinto.H," Electronic structure, chemical bonding, and geometry of pure and Sr-doped CaCO_3 " *Journal of Computational chemistry* **29**,pp.343-349,2008.
- [9] Bragg.W.L, "The structure of aragonite".*Proc. R. Soc. 16*, pp. A 105, 1924.
- [10] Malkaj .P,and Dalas.E, *Crystal Growth Des.* **721**, 2004.
- [11].Hossain,F.M.,Graeme.E ,Belova.V and .Turner.D "Electronic, optical and bonding properties of CaCO_3 calcite", *Solid State Communications*,**49**, pp.1201-1203,2009.
- [12] Medeiros.K.S.,Albuquerque.E.L.,and, Maiajr.F., " Structural, electronic, and optical properties of CaCO_3 aragonite," *Chemical Physics Letters* **430**(4), pp.293-296,2006.
- [13] Medeiros.S.K , Albuquerque.E.L. , Maia.F.F,Catano.EwS, and .Freire.V.N," Electronic and optical properties of CaCO_3 calcite, and excitons in Si@CaCO_3 and CaCO_3 @ SiO_2 core-shell quantum dots " *J.Phys.D:Appl.phys* **40**, pp.5747,2007.
- [14] Brik.M.G,. "First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO_3 and calcite CaCO_3 ". *Physica B: Condensed Matter*,**406**, pp. 1004-1012,2011.
- [15] Berry.L.G, and ,Mason.B,"Mineralogy-Concepts,Descriptions and Determinations (SanFrancisco :Freeman),1959.
- [16] <http://www.pwscf.org>.
- [17] Baroni,S, Giannozzi.P,Bonini.N, Calandra .M, Car.R, Cavazzoni.C, Ceresoli.D, Chiarotti .G.L, Cococcioni.M, and, Dabo.I, " Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, pp.395502,2001.
- [18] Aydinol.M.K , Mantese.J.V, and , Alpay.S.P, "A comparative ab initio study of the ferroelectric behavior in KNO_3 and CaCO_3 " *J. Phys. Condens, Matter* **19**, 2007.
- [19] Medeiros.S.K, and , Albuquerque .E.L, Maiajr.F.F, "Electronic and optical properties of CaCO_3 calcite, and excitons in Si@CaCO_3 and CaCO_3 @ SiO_2 core-shell quantum dots"; *J. phys. D: Appl. Phys.* **40** , pp. 5747-5752,2007.
- [20] Redfern.A.T ,and, Angel.J, " High- pressur behavior and equation of state of calcite, CaCO_3 ," *Contrib Mineral Petrol*, **134** , pp. 102-106, 1999.
- [21] . Medeiros.S.K.,, Albuquerque.E.L , Maia.F.F,Catano.Ew.S and Freire .V.N,"Structural, electronic, and optical properties of CaCO_3 aragonite"; *Chemical physics letters* **430**,, pp.293-296,2006.
- [22] Ono.S.,Kikegawa.T, Ohishi.Y , Tsuchiya.J, " Post-aragonite phase transformation in CaCO_3 at 40Gpa," *American Mineralogist*.Vol**90**, pp.667-671,2005.
- [23] Medeiros.S.K, Albuquerque.E.L , Maiajr.F.F, "First-Principles calculations of structural, electronic and optical absorption properties of CaCO_3 vaterite," *Chemical Physics Letter* **435**, pp.59-64,2007.
- [24] Kramers.H . A.,*Collected Science Paper, North Holland Amsterdam*, 1956.
- [25]Tossell.J.A, " Ab initio calculation of the refractive indices and related properties of CaCO_3 ," *Phys. Rev. B* **38**, 1988.