UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Simulazione dello spettro Raman dell'ossido di tantalio amorfo

Relatore

Prof. Paolo Umari

Laureando

Benedetto Secco

Anno Accademico 2023/2024

Abstract

L'ossido di tantalio amorfo permette diversi ed importanti usi tecnologici. In particolare, gli specchi degli interferometri impiegati nei due rilevatori di onde gravitazionali costruiti finora sono formati da rivestimenti alternati di silice amorfa SiO_2 e tantala amorfa Ta_2O_5. Le proprietà meccaniche di quest'ultima determinano le attuali limitazioni in termini di sensibilità degli attuali rilevatori. Queste sono originate dalle sue peculiarità strutturali su scala atomica. Simulazioni di dinamica molecolare permettono di ottenere modelli di Ta_2O_5. Siccome un confronto diretto con risultati sperimentali non è possibile, diventa fondamentale comparare simulazioni e risultati sperimentali relativi a spettroscopie vibrazionali. Quella più usata negli esperimenti è la diffusione Raman. L'obiettivo di questa tesi è la simulazione dello spettro Raman prima a principi primi e poi utilizzando l'approssimazione detta modello di polarizzazione di legame (bond polarizability model).

Indice

1 Introduzione **1**
1.1 La tantala 1
1.2 Scattering Raman 1
1.3 Spettroscopia Raman 2

2 Simulazione dello spettro Raman **5**
2.1 Dati iniziali 5
2.2 Modi vibrazionali 5
2.3 Coordinazione 6
2.4 Spettro Raman 7

3 Bond Polarizability Model **9**
3.1 Introduzione 9
3.2 Applicazione 9

4 Conclusioni **13**

Bibliografia **15**

Capitolo 1

Introduzione

1.1 La tantala

L'ossido di tantalio Ta_2O_5 (nome IUPAC: pentossido di ditantalio), detto tantala, a temperatura ambiente si presenta come un solido in forma amorfa o policristallina, di colore biancastro o incolore. É estremamente raro in natura (minerale noto con il nome di *Tantite*), motivo per cui viene sintetizzato in laboratorio.
Si tratta di un materiale caratterizzato da un'alta costante dielettrica ed elevato gap di banda, il che lo rende un'ottima scelta per la realizzazione di condensatori.
Un'altra proprietà particolarmente sfruttata é il suo alto indice di rifrazione, che ne permette l'uso nella produzione di lenti ottiche come filtro antiriflesso nel range di banda IR-UV. Viene infatti impiegato per il rivestimento ottico delle lenti degli interferometri LIGO e Virgo, insieme all'ossido di Silicio SiO_2.
La sua struttura cristallina presenta molteplici possibilità. Ne sono note due forme polimorfe: la forma a bassa temperatura $\beta - Ta_2O_5$, e quella ad alta temperatura $\alpha - Ta_2O_5$ (la transizione avviene sopra i 1000 °C).

1.2 Scattering Raman

Lo scattering o diffusione *Raman* consiste in un processo anelastico nel quale un fotone incidente su un materiale viene diffuso da un fonone o quanto vibrazionale. In generale infatti, quando un fascio di fotoni di frequenza ν_0 incide su un campione: la maggior parte lo attraversa, una piccola parte viene assorbita e riemessa alla stessa frequenza ν_0 (scattering elastico *Rayleigh*), mentre una percentuale ancora minore viene prima assorbita poi riemessa a frequenza minore $\nu_0 - \nu_1$ (Stokes Raman) o maggiore $\nu_0 + \nu_1$ (anti-Stokes Raman). In figura 1.1 vediamo rappresentato il comportamento dei fotoni nei due tipi di scattering, dove la linea tratteggiata rappresenta lo stato energetico virtuale.

Classicamente, il fenomeno é dovuto alla variazione della polarizzabilità dei legami atomici. Definiamo la polarizzabilità α come la grandezza tensoriale che lega il campo elettrico E della radiazione incidente al momento di dipolo p indotto da essa, dati dalla relazione:

$$p = \alpha \cdot E$$

La polarizzabilità é una una funzione delle coordinate atomiche, e dunque dipenderà anche dalle frequenze e dai modi di vibrazione. Si può quindi espandere con Taylor tale grandezza attorno alla posizione di equilibrio:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0 Q_k Q_l \dots$$

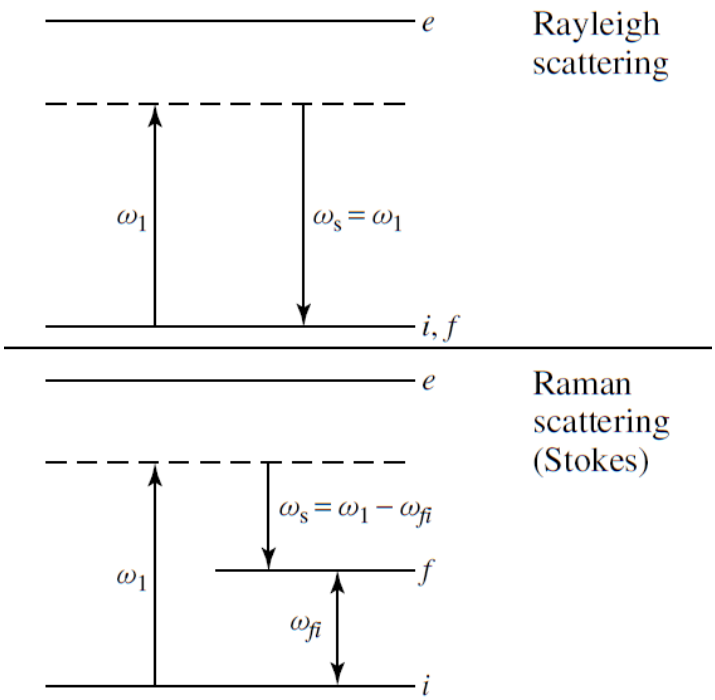

Figura 1.1: Scattering Rayleigh e Raman: ω_1 é la frequenza incidente, ω_S quella diffusa, i e f sono gli stati iniziali e finali, e uno stato eccitato.

dove $(\alpha_{ij})_0$ é il tensore calcolato alla posizione di equilibrio, mentre Q sono le coordinate normali di oscillazione.
In un'approssimazione di oscillazione armonica, la dipendenza temporale di Q_k è data da:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t)$$

dove ω_k é la frequenza del k-esimo modo vibrazionale e t il tempo. Combinando le equazioni precedenti otteniamo la dipendenza temporale del tensore di polarizzabilità risultante dalla k-esima vibrazione molecolare:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t)$$

dove α'_k rappresenta la derivata di cui sopra. Introduciamo ora nell'equazione la dipendenza dalla frequenza del campo E data da $E = E_0 \cos \omega_L t$, con ω_L frequenza del fotone incidente. Si trova:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos \omega_L t + \alpha'_k E_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t) \cos \omega_L t$$

Ciò che si ottiene infine usando le formule trigonometriche, é un dipolo indotto che dipende da tre termini [1]: uno per lo scattering Rayleigh, uno per il Raman-Stokes, e uno per il Raman anti-Stokes.

$$p = \alpha_0 E_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2}\alpha'_k E_0 Q_{k0} \cos((\omega_L - \omega_k)t) + \frac{1}{2}\alpha'_k E_0 Q_{k0} \cos((\omega_L + \omega_k)t)$$

É evidente come l'unica condizione per l'osservazione dello spettro Rayleigh sia che il tensore α calcolato all'equilibrio sia non nullo, cosa che accade per tutte le molecole dato che sono tutte polarizzabili anche se in diversa misura. Per l'osservazione dello spettro Raman invece é necessario che a non essere nulla sia la derivata di α. Ed é questa quantità ad essere il focus per la simulazione dello spettro.

1.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman ci permette di avere informazioni sulla struttura dei livelli energetici vibrazionali di una molecola. In laboratorio uno spettro Raman si ottiene facendo incidere una sorgente

laser nota su un campione del materiale in esame e, esclusa la radiazione riflessa, si studia l'andamento dell'intensità della radiazione nelle frequenze vicine. Si noti che lo spettro Raman é ovviamente indipendente dalla frequenza della sorgente, la quale infatti viene usata semplicemente per rivelare gli stati vibrazionali della molecola. La non distruttività rende la tecnica Raman molto utile per lo studio dei materiali in generale.

Capitolo 2

Simulazione dello spettro Raman

2.1 Dati iniziali

Per lo studio della tantala, si é partiti da un campione di 126 atomi di $\beta - Ta_2O_5$ (36 atomi di Ta, 90 di O), le cui posizioni all'equilibrio sono state calcolate con il simulatore di dinamica molecolare LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) attraverso il *quenching*. Il quenching prevede prima il riscaldamento ad alte temperature del nostro campione, abbastanza alte da rompere le strutture cristalline presenti, e poi il veloce raffreddamento del campione in modo da prevenire la riformazione di cristalli, restituendo dunque una struttura amorfa.
La cella contenente i 126 atomi usata per la simulazione é cubica ed ha parametri espressi dalla tabella 2.1 in Å e in atomic units (ovvero in raggi di Bohr):

Parametri	Å	a.u.
a=b=c	12.08	22.82
V	1761	11884

Tabella 2.1: Parametri di cella a, b, c, e volume di cella V.

Dopo aver ottenuto la disposizione spaziale degli atomi all'interno della cella, sono stati utilizzati i risultati del software Quantum Espresso [6] (dove é stata applicata la teoria del funzionale della densità DFT) per il calcolo delle forze tra gli atomi, necessario per i calcoli alle differenze finite mostrati in seguito. Il software ha simulato uno spostamento atomico di $\Delta = 0.1$ a.u. (circa 0.053 Å) per ciascun atomo in ognuna delle tre direzioni cartesiane x, y, z (in entrambi i versi), e per ogni iterazione sono state ricalcolate le nuove forze. Si é poi ripetuto il procedimento introducendo il contributo di un campo elettrico esterno, ovvero la radiazione elettro-magnetica portata dal fotone incidente, definito come una perturbazione $\Delta E = 0.001$ a.u. (ovvero 5.142×10^8 V/m).

2.2 Modi vibrazionali

Partendo dunque dalle posizioni e dalle forze agenti sui singoli atomi, si é definita la matrice dinamica come la derivata seconda dell'energia totale rispetto agli spostamenti atomici (normalizzata poi con le masse degli atomi):

$$D_{\alpha\beta ij} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial r_{\alpha i} \partial r_{\beta j}} = -\frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \frac{\partial F_{\beta j}}{\partial r_{\alpha i}}$$

dove α, β sono gli indici di atomo, mentre i, j sono le direzioni cartesiane lungo cui calcolare la derivata. Per il calcolo dal punto di vista computazionale si usa il metodo delle differenze finite (al II ordine),

dunque la formula diventa:

$$\frac{\partial F_{\beta j}}{\partial r_{\alpha i}} = \frac{F^{\text{up}}_{\alpha\beta ij} - F^{\text{down}}_{\alpha\beta ij}}{2\Delta}$$

dove $F^{\text{up/down}}_{\alpha\beta ij}$ indica la componente j della forza sull'atomo β calcolata dopo la traslazione dell'atomo α dalla posizione di equilibrio della quantità Δ lungo la direzione i; invece *up* e *down* indicano i due versi dello spostamento atomico lungo i. Degli spostamenti di tale entità permettono di rimanere in un regime di risposta lineare delle forze.
Diagonalizzando poi la matrice dinamica otteniamo gli autovalori $\lambda_n = \omega_n^2$, dove ω_n sono le frequenze dei modi vibrazionali, e gli autovettori v_α^n da cui calcoliamo gli spostamenti atomici associati normalizzando con la massa: $u_\alpha^n = \frac{v_\alpha^n}{\sqrt{m_\alpha}}$, con n che indica l'n-esimo modo vibrazionale. Il numero di modi vibrazionali cosi ottenuto é pari a 378, che corrisponde a 3 gradi di libertà di ciascuno dei 126 atomi, ai quali vanno sottratti i 3 modi traslazionali dell'intero sistema.

Possiamo quindi ora rappresentare la densità di stati vibrazionali (VDOS) applicando un broadening gaussiano, ovvero associando una distribuzione normale in sostituzione al picco di Dirac che avrei sull'esatta frequenza vibrazionale. In tal modo si ottiene un grafico più leggibile, come si vede in figura 2.1. Si nota quindi come la maggior parte degli stati vibrazionali sia concentrato a basse energie, scomparendo sopra i 1000 cm^{-1}.

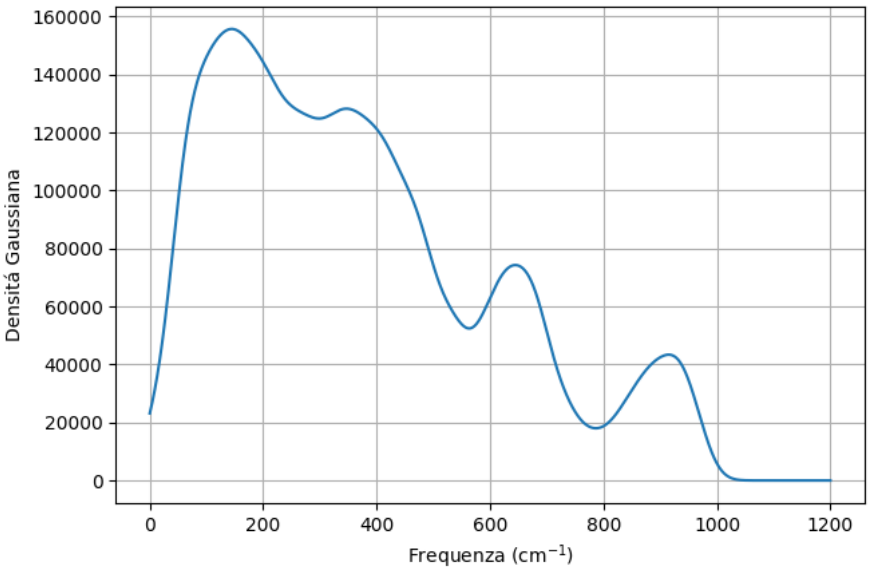

Figura 2.1: Densità degli stati vibrazionali.

2.3 Coordinazione

Il numero di coordinazione di un atomo esprime la quantità di legami che lo legano agli altri atomi ad esso vicini. Per stimare tale grandezza sono state applicate alla cella le condizioni periodiche al contorno (PBC), ovvero si é estesa virtualmente la cella in ogni lato per considerare altri eventuali primi vicini degli atomi al bordo. In tal modo si é stimata la quantità di primi vicini per ciascun atomo (limitandosi a atomi di tipo diverso da quello osservato, ad esempio la quantità di legami con atomi O per uno stesso atomo Ta). É stato impostato un raggio di cutoff a $r_{cut} = 4.5$ Å per evitare di considerare atomi troppo distanti, valore ottenuto osservando la pair correlation function in figura 2.2. I risultati per la coordinazione sono presentati in tabella 2.2.

Coord. Ta	Percentuale	Coord. O	Percentuale
4	2.8	0	1.1
5	44.4	1	1.1
6	44.4	2	71.1
7	8.4	3	24.5
		4	2.2

Tabella 2.2: Numeri di coordinazione per gli atomi Ta e O con rispettiva percentuale.

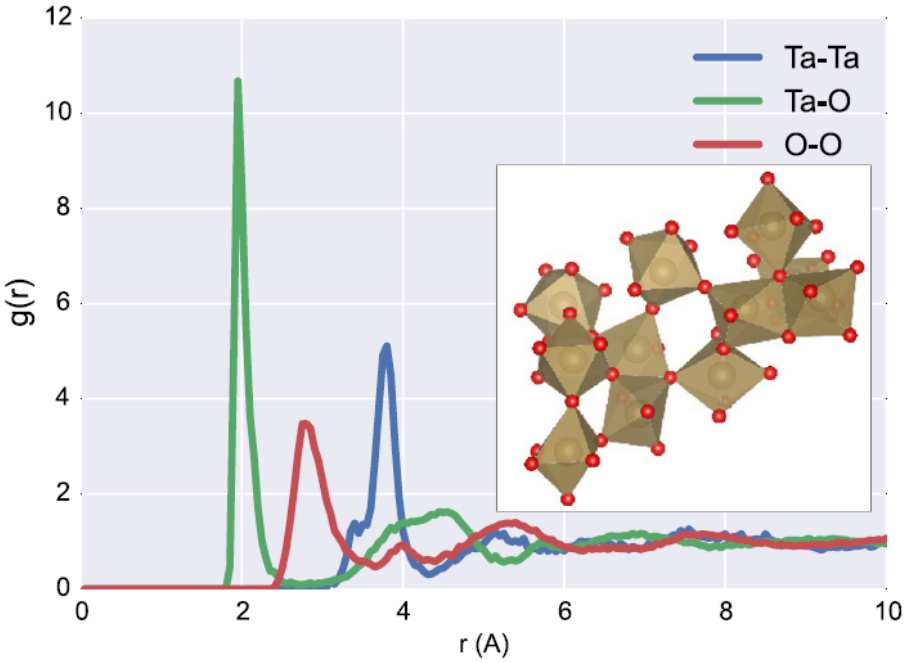

Figura 2.2: Pair Correlation Function della tantala. Fonte immagine [2]

2.4 Spettro Raman

La suscettibilità dielettrica del mezzo χ é definita come la risposta elettrica del materiale soggetto ad un campo elettrico esterno. Al fine di stimare l'intensità dello spettro Raman, si vuole calcolarne la derivata rispetto allo spostamento atomico, che é data da :

$$\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial r_{\alpha k}} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F_{\alpha k}}{\partial E_i^{el} \, \partial E_j^{el}}$$

dove α é l'indice di atomo, k la direzione cartesiana di spostamento dell'atomo, i e j le direzioni di polarizzazione del campo elettrico. Dal punto di vista computazionale, si é calcolata la derivata seconda applicando il metodo delle differenze finite (al IV ordine) usando:

$$\frac{\partial F_{\alpha k}}{\partial E_i^{el} \, \partial E_j^{el}} = \frac{-F_{\alpha,k,i,j}^{up,up} + 16F_{\alpha,k,i,j}^{up} - 30F_{\alpha,i,j}^{eq} + 16F_{\alpha,k,i,j}^{down} - F_{\alpha,k,i,j}^{down,down}}{12 \cdot \Delta E^2}$$

dove 'up, up' e '$down, down$' indicano il ricalcolo della forza dopo uno spostamento doppio dell'atomo α lungo la coordinata k.
Possiamo ora stimare il tensore Raman associato all'n-esimo modo di vibrazione, dato dal prodotto tra la derivata di χ e il modo vibrazionale, per ogni atomo e direzione di spostamento:

$$R_{ij}^n = \sqrt{V} \sum_{\alpha k} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial r_{\alpha k}} \frac{u_\alpha^n}{\sqrt{m_\alpha}} \tag{2.1}$$

La sezione d'urto dello scattering Raman non-resonant (lontano dalla risonanza) è data dall'approssimazione di Placzek in cui si trascura la dipendenza dalla frequenza del fotone incidente ω_L :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \approx \sum_n |e_S \cdot R^n \cdot e_L|^2 \frac{\hbar}{2\omega_n} \left[n_B(\hbar\omega_n) + 1 \right]$$

dove e_S ed e_L sono rispettivamente i versori di polarizzazione del fotone diffuso ed incidente, ω_n é la frequenza dell'n-esimo modo vibrazionale e n_B é il numero bosonico. Nel nostro caso é stata usata la sezione d'urto ridotta, data da:

$$\left.\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right|_{\text{rid}} \approx \sum_n |e_S \cdot R^n \cdot e_L|^2 = \sum_n |e_i \cdot R^n_{ij} \cdot e_j|^2$$

Sperimentalmente si osserva che il Raman ottenuto da polarizzazione parallela é più marcato e visibile di quello da polarizzazione perpendicolare. Ovvero: lo scattering Raman in cui il fotone uscente é polarizzato nello stesso verso di quello entrante é osservato con più frequenza. Per questo motivo, per avere un grafico più esplicito, si é scelto di mostrare in grafico l'intensità con questa semplificazione, di fatto computando solo gli elementi diagonali del tensore Raman, e si é ottenuto il grafico 2.3.

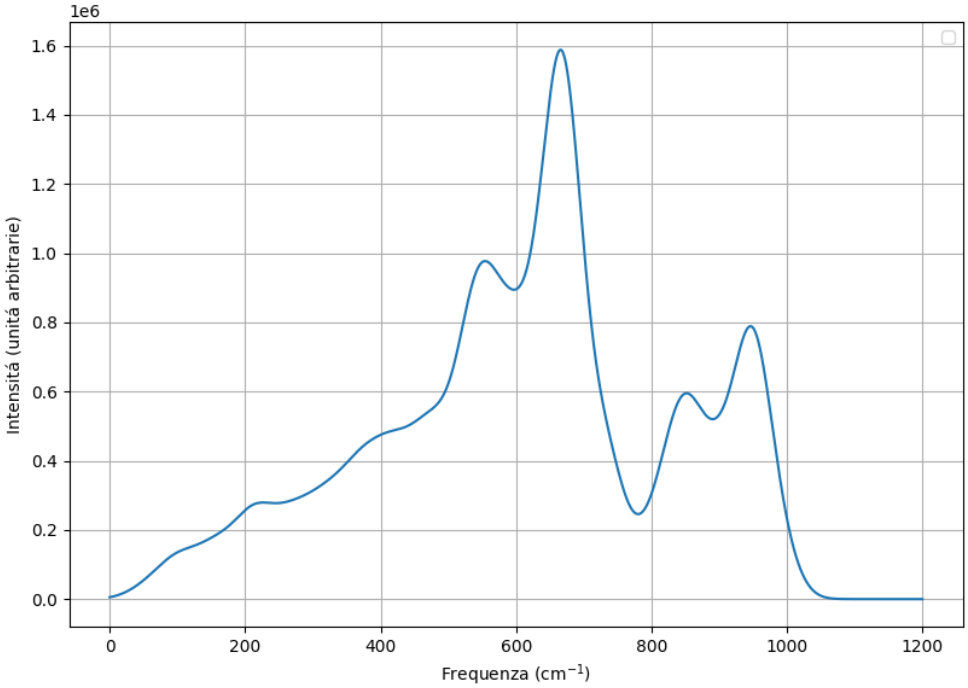

Figura 2.3: Intensità Raman.

Capitolo 3

Bond Polarizability Model

3.1 Introduzione

Il Bond Polarizability Model (BPM) é un modello semplice che stima la polarizzabilità elettrica α di un sistema atomico come la somma delle polarizzabilità di ciascun legame, per il quale a sua volta si considera la sola dipendenza dalla lunghezza del legame, ignorando il tipo di legame e la natura degli elementi chimici coinvolti.
Vista la natura ovviamente lineare del singolo legame, tale modello separa i contributi di polarizzabilità in due termini: α_l parallelo alla direzione di legame (l da *longitudinal*), e α_p perpendicolare, che restituiscono la α totale secondo l'equazione:

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{3}\left(2\alpha_p + \alpha_l\right)\delta_{ij} + \left(\alpha_l - \alpha_p\right)\left(\frac{R_i R_j}{R^2} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right)$$

dove i, j sono le direzioni di polarizzazione del campo elettrico, δ_{ij} é la delta di Kronecker, e R é il vettore che congiunge i due atomi uniti dal legame in esame. Si intuisce come il primo termine quantifichi la polarizzabilità media: é infatti la somma di α nelle tre direzioni cartesiane, poi divisa per 3. Il secondo termine invece ne rappresenta l'anisotropia spaziale.
Per stimare l'intensità Raman si é interessati alla derivata di tale grandezza rispetto allo spostamento di un atomo β. Si é scelto di usare la lettera β per evitare confusione con la polarizzabilità α. Come detto, il BPM prevede che le quantità α_l e α_p dipendano dalla sola lunghezza del legame, dunque la derivata rispetto allo spostamento atomico dell'atomo β sarà data da:

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial R_{\beta k}} = \frac{1}{3}\left(2\alpha_p^{'} + \alpha_l^{'}\right)\delta_{ij}\hat{R}_k + \left(\alpha_l^{'} - \alpha_p^{'}\right)\left(\hat{R}_i\hat{R}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right)\hat{R}_k + \frac{\alpha_l - \alpha_p}{R}\left(\delta_{ik}\hat{R}_j + \delta_{jk}\hat{R}_i - 2\hat{R}_i\hat{R}_j\hat{R}_k\right)$$

dove $\hat{R}$ indica un versore, e $\alpha_l^{'}$ e $\alpha_p^{'}$ sono le derivate prime (rispetto alla distanza di legame) delle rispettive grandezze.
Dunque quando si ha un singolo tipo di legame, come Ta-O nel nostro caso, si può semplificare ponendo la dipendenza da soli 3 parametri:

$$\alpha = 2\alpha_p^{'} + \alpha_l^{'} \qquad \beta = \alpha_l^{'} - \alpha_p^{'} \qquad \gamma = \frac{\alpha_l^{'} - \alpha_p^{'}}{R}$$

3.2 Applicazione

Si é partiti dalla terna di valori α, β, e γ trovata da [3] e mostrati in tabella 3.1. Tali parametri sono stati stimati per un altro solido vetroso, l'ossido di Silicio $\alpha - SiO_2$, pertanto sono stati utilizzati solo come punto di partenza e di confronto per la ricerca dei parametri ideali.

Si é proceduto poi al calcolo dei contributi di polarizzabilità per ogni coppia di atomi primi vicini trovati dai conti nel paragrafo sulla coordinazione. Ad esempio per ogni atomo β é stata usata la

Parametri	Valori
α	771
β	196
γ	56

Tabella 3.1: Parametri iniziali del BPM.

formula derivata del paragrafo precedente sommando i contributi di ogni legame con un atomo primo vicino. Con i tensori ottenuti si sono poi ricalcolati i tensori Raman secondo l'equazione:

$$R_{ij}^{n} = \sqrt{V} \sum_{\beta k} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial r_{\beta k}} \frac{u_{\beta}^{n}}{\sqrt{m_{\beta}}} \tag{3.1}$$

A questo punto il procedimento per la stima dell'intensità Raman é il medesimo descritto in precedenza. Il grafico ottenuto utilizzando i parametri di tabella 3.1 é mostrato in figura 3.1.

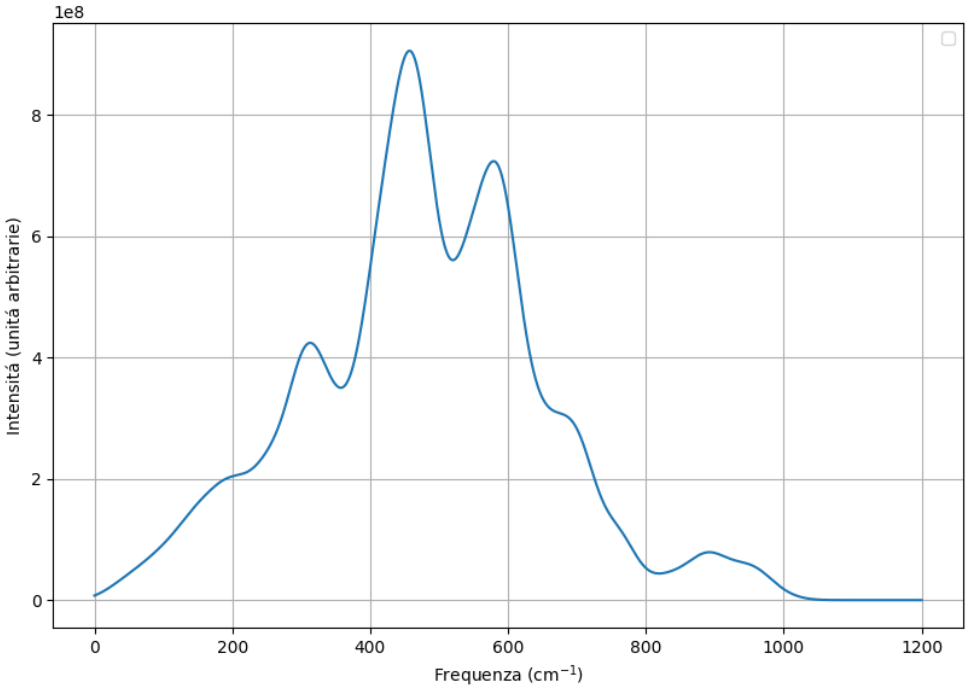

Figura 3.1: Intensità Raman del modello BPM.

Come previsto, il grafico ottenuto é sensibilmente differente da quello calcolato ab-initio mostrato in figura 2.3. Lo step successivo é stata dunque la ricerca dei parametri ottimali per il nostro modello, tali che andassero a restituire il più possibile uno spettro Raman simile a quello ottenuto in precedenza. Per farlo si é applicato il metodo dei minimi quadrati, andando cioè a minimizzare le differenze al quadrato tra i tensori alle equazioni (2.1) e (3.1). Eventuali fattori di scala ereditati dalle approssimazioni utilizzate nei conti verranno inglobati dai parametri α, β, e γ.

Come primo approccio si é cercato il valore ottimale per ogni singolo parametro ponendo a zero gli altri due. In tal modo si é potuto osservare uno spaccato della funzione delle tre variabili α, β, e γ. L'andamento della funzione errore é dato dalla figura 3.2.

Come si vede, in tutti e tre i casi l'andamento somiglia a quello parabolico, ed andando ad osservare più finemente, i valori di minimo si aggirano intorno ai valori $\alpha \approx 6$, $\beta \approx -4$, e $\gamma \approx 0$.

Andando poi ad agire con la minimizzazione su tutti i parametri infatti, i valori ottenuti sono dati in tabella 3.2.

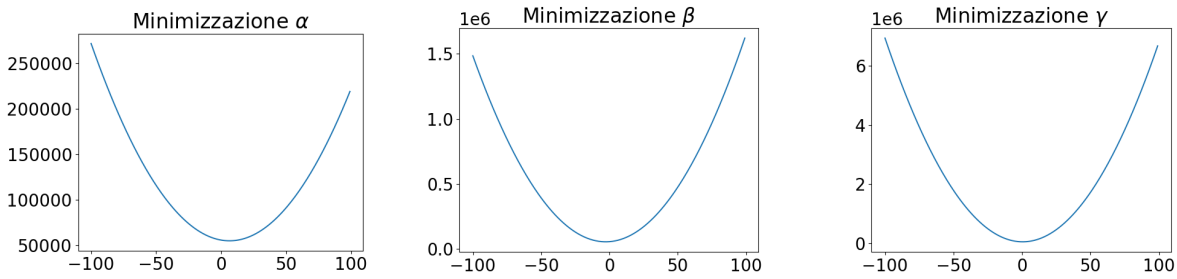

Figura 3.2: Grafici delle tre minimizzazioni.

Parametri	Valori
α	6.41
β	-4.08
γ	-0.88

Tabella 3.2: Parametri finali del BPM.

Quel che stupisce però è la grande differenza con i parametri trovati per $\alpha - SiO_2$. Andando infatti a simulare lo spettro Raman utilizzando tali parametri, il risultato è dato dalla figura 3.3.

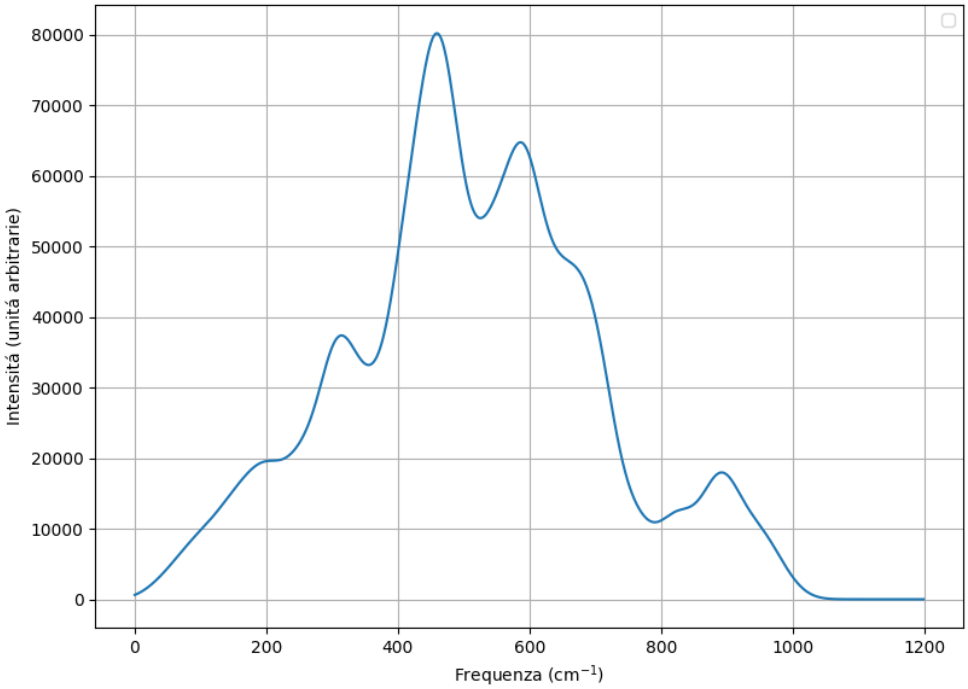

Figura 3.3: Intensità Raman del modello BPM, calcolato con parametri ottimizzati.

Capitolo 4

Conclusioni

Partendo da una disposizione atomica data per la tantala amorfa si é riusciti a dare forma al suo spettro Raman tramite procedimento a principi primi. Purtroppo però il modello di polarizzabilità di legame non é riuscito nel suo intento di arrivare ad un risultato simile. Tale modello, come detto, apporta una grossa semplificazione e pertanto può risultare non corretto. In questo caso é evidente come la riduzione alla sola dipendenza di tre parametri non permetta una minimizzazione ottimale rispetto ai tensori calcolati ab-initio, a differenza di quanto invece ottenuto con la $\alpha - SiO_2$ in [3].
Il suggerimento per studi approfonditi futuri é l'utilizzo di modelli più complessi che dipendono da più parametri e permettono una maggiore flessibilità alle caratteristiche della tantala.

Bibliografia

[1] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, 2002.

[2] T. Damart, E. Coillet, A. Tanguy, et al., *Numerical study of the structural and vibrational properties of amorphous Ta_2O_5 and TiO_2-doped Ta_2O_5*, «Journal of Applied Physics », 119, 175106 (2016). DOI: 10.1063/1.4948665

[3] P.Umari, A. Pasquarello, A. Dal Corso, *Raman scattering intensities in α-quartz: a first-principles investigation*, «Physical Review B », 63, 094305 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.094305

[4] L.Giacomazzi, P.Umari, A. Pasquarello, *Medium-range structure of vitreous SiO_2 obtained through first-principles investigation of vibrational spectra*, «Physical Review B », 79, 064202 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.064202

[5] M. Cardona, G. Guntherodt et al., *Light Scattering in Solids II*, «Topics in Applied Physics », vol. 50 (1982) .

[6] P. Giannozzi et al., *Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, «Journal of Physics: Condensed Matter », 21.39 (2009), p. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.