

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Назипов Дмитрий Валерьевич

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ,
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ
КРИСТАЛЛОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Никифоров Анатолий Елеферьевич

Екатеринбург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Методы расчета	10
1.1 Введение	10
1.2 Приближение кристаллических орбиталей	10
1.3 Теория функционала плотности	19
1.4 Типы функционалов	21
1.5 Расчет гармонических частот колебаний	24
1.6 Расчет упругих постоянных	27
Глава 2. Пиросиликат лютеция.....	34
2.1 Введение	34
2.2 Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	35
2.3 Спектр комбинационного рассеяния $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	37
2.4 Упругие постоянные $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	43
2.5 Краткие выводы	46
Глава 3. Оксидоросиликаты	47
3.1 Введение	47
3.2 Кристаллическая структура Lu_2SiO_5	48
3.3 Спектр комбинационного рассеяния Lu_2SiO_5	50
3.4 Упругие постоянные Lu_2SiO_5	56
3.5 Кристаллическая структура оксидоросиликатов $R_2\text{SiO}_5$	59
3.6 Спектр КРС оксидоросиликатов $R_2\text{SiO}_5$	63
3.7 Упругие постоянные оксидоросиликатов $R_2\text{SiO}_5$	66
3.8 Краткие выводы	72
Глава 4. Манганит висмута	74
4.1 Введение	74
4.2 Кристаллическая структура BiMnO_3	75
4.3 Колебательный спектр BiMnO_3	77
4.4 Краткие выводы	83
Заключение	84
Список сокращений и условных обозначений.....	86
Список литературы	87

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Изучение кристаллических соединений с низкой симметрией является сложной и трудоемкой задачей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. При экспериментальном исследовании динамики решетки кристаллов с большим числом колебательных степеней свободы для идентификации спектральных линий необходимо проводить множество измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасных спектров (ИК) в широком диапазоне температур, при различных поляризациях и геометриях рассеяния. Среди кристаллов с низкой симметрией можно выделить силикаты - сложные оксиды, составляющие большую часть массы земной коры. Силикаты также составляют и большую часть промышленной продукции, а в последнее время открываются все новые сферы их применения и в ряде случаев силикаты заменяют металлы [1, 2]. Среди силикатов известны соединения пиро- и оксиортосиликатов ($R_2Si_2O_7$ и R_2SiO_5 , R – редкоземельный ион). Допированные редкоземельными ионами, данные кристаллы используются в качестве сцинтилляторов, лазерных материалов, имеют подходящие параметры для использования в позитронно-эмиссионной томографии, при геофизическом исследовании нефтяных скважин, а также для использования в условиях космоса [3, 4, 5, 6, 7]. Кроме того, оксиортосиликаты, исследуются как керамики с низкой теплопроводностью. Так, например, оксиортосиликат лютеция Lu_2SiO_5 , который обладает высокой стабильностью в высокотемпературной фазе и устойчивостью к водяному пару, является перспективным кандидатом для применения в качестве термобарьерного покрытия [8]. Несмотря на наличие множества экспериментальных исследований соединений на основе данных силикатов, подробные экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния самих оптических матриц $Lu_2Si_2O_7$, Lu_2SiO_5 проведены относительно недавно [9, 10]. Среди теоретических исследований в литературе присутствуют только полуэмпирические модельные расчеты частот колебаний решетки некоторых силикатов и пироаниона $[Si_2O_7]^{6-}$.

Из всего ряда редкоземельных силикатов, расчеты упругих свойств проведены только для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Lu_2SiO_5 [6, 11].

Также среди кристаллических оксидов активно исследуется соединение BiMnO_3 , как возможный мультиферроик. В магнитоупорядоченной фазе данный кристалл имеет сильно искаженную кристаллическую структуру перовскита моноклинной симметрии. В связи со сложностями исследования низкосимметричных кристаллов оптическими методами, долгое время не было установлено, что данный кристалл имеет centrosymmetric structure [12, 13], а также не проведено подробного экспериментального исследования колебательных спектров.

Таким образом, является актуальным провести первопринципное исследование кристаллической структуры, колебательных спектров и упругих свойств низкосимметричных кристаллических оксидов, таких как пиро- и оксиортосиликаты, а также манганита висмута. В настоящее время активно развиваются первопринципные подходы, которые позволяют за разумное время и с хорошей точностью рассчитывать свойства сложных систем.

Степень разработанности темы. В течение последних двадцати лет количество публикаций на тему первопринципных расчетов экспоненциально растет [14]. Благодаря технологическому прогрессу вычислительные мощности стали более доступными и, вместе с развитием методов, это позволило из первых принципов рассчитывать свойства сложных систем при разумных затратах вычислительных ресурсов. Тем не менее, в настоящее время в научной печати не так часто встречаются первопринципные расчеты кристаллической структуры и динамики решетки низкосимметричных кристаллов. При исследовании кристаллов с редкоземельной подрешеткой также возникают трудности из-за необходимости учитывать взаимодействие большого количества электронов, что, без использования дополнительных приближений, связано с затратами огромного количества вычислительных ресурсов. В области первопринципных расчетов, основанных на теории функционала плотности, важно описывать

экспериментальные данные комплексным образом, то есть в единой модели достигать хорошего согласия по свойствам кристаллической решетки, а также по электронным, магнитным свойствам системы. На сегодняшний день существует огромное количество функционалов, которые разрабатываются для описания тех или иных свойств молекул и периодических систем, которые являются как полученными из полностью теоретических соображений, так и с использованием полуэмпирических параметров [14, 15].

Целью данного исследования является в комплексном первопринципном подходе описать и дополнить экспериментальные данные по кристаллической структуре, динамике решетки и упругим свойствам сложных ионно-ковалентных кристаллов с низкой симметрией $R_2Si_2O_7$, R_2SiO_5 (R – редкоземельный ион) и $BiMnO_3$; установить влияние редкоземельной подрешетки в кристаллах на колебательные и упругие свойства.

Поставленные задачи:

1. Рассчитать параметры кристаллической структуры, спектр фундаментальных колебаний и упругие постоянные пиросиликата лутеция $Lu_2Si_2O_7$. Провести анализ колебательного спектра, определить типы колебаний по собственным векторам смещений и участвующие в них ионы, используя метод изотопического замещения.

2. Рассчитать параметры кристаллической структуры, колебательные спектры и упругие постоянные оксиортосиликата лутеция Lu_2SiO_5 . Проанализировать колебательные спектры и провести идентификацию колебаний.

3. Провести расчет параметров кристаллической структуры, колебательных спектров для ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$). Рассчитать упругие постоянные и модули, твердость, коэффициент Пуассона, параметры анизотропии. Оценить скорости звука, температуру Дебая и высокотемпературную теплопроводность.

4. Рассчитать кристаллическую структуру и спектр фундаментальных колебаний монокристалла $BiMnO_3$, провести идентификацию спектра, определить

типы и участвующие в колебаниях ионы, используя метод изотопического замещения.

Научная новизна:

1. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитан спектр комбинационного рассеяния света $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, результаты подтверждают идентификацию спектра, полученную в работе [9] из экспериментальных данных.

2. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитан спектр КРС оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 , подтверждены и дополнены экспериментальные данные, полученные в работе [10].

3. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры КРС ряда оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), рассчитаны упругие модули и предсказаны параметры упругости, акустические параметры и коэффициент теплопроводности.

4. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры инфракрасного поглощения и спектры КРС монокристалла BiMnO_3 , предложена идентификация спектров.

Теоретическая и практическая значимость. Расчеты кристаллической структуры, колебательных спектров, а также упругих и магнитных свойств полезны при интерпретации экспериментальных данных, позволяют дополнить результаты и, в ряде случаев, избавиться от необходимости проведения большого количества экспериментальных процедур. Особенно актуально моделирование на уровне первых принципов, не требующее полуэмпирических параметров для расчета. Разработанный подход может быть использован для расчета свойств других силикатов и изоструктурных соединений.

Методология и методы исследования. Расчеты проводились в программном пакете CRYSTAL [16], предназначенном для расчета периодических структур, разработанном в Университете Турина (Италия). Методы, реализованные в данном пакете, основаны на теории функционала плотности и приближении кристаллических орбиталей, представленных как линейная комбинация атомных

орбиталей (КО ЛКАО) с использованием гибридных функционалов, позволяющих учесть корреляции, а также нелокальное обменное взаимодействие в формализме Хартри-Фока. Ионы Si и O описывались полноэлектронными базисными наборами гауссова типа. Взаимодействие внутренних оболочек редкоземельных ионов и висмута, вплоть до $4f$, с внешними описывалось псевдопотенциалами в рамках модели « $4f$ -in-core» [17], а внешние оболочки описывались валентными базисными наборами. Все базисные наборы были предварительно оптимизированы, то есть была проведена процедура минимизации энергии, приходящейся на ячейку, как функции от параметров базиса.

Для визуализации и анализа кристаллической структуры и колебаний решетки были использованы программы Jmol [18], VESTA [19], Chemcraft [20]. Для расчетов использовались вычислительные мощности кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ, а также кластера «УРАН» ИММ УрО РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Показана возможность описания в единой первопринципной модели структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Lu_2SiO_5 .
2. Впервые рассчитан спектр КРС Lu_2SiO_5 и предложена возможность новой интерпретации экспериментального спектра.
3. Из первых принципов предсказаны параметры упругих свойств ряда оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Показано, что возможными кандидатами на минимальную теплопроводность среди оксиортосиликатов являются кристаллы La_2SiO_5 , Pr_2SiO_5 .
4. При исследовании монокристалла BiMnO_3 в едином первопринципном подходе получена величина магнитного момента, предложена идентификация спектров ИК и КРС, а также воспроизведено наличие дипольного момента в подрешетке ионов висмута.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием известных, хорошо апробированных методов расчета, проверенного программного обеспечения, а также их согласованностью с экспериментальными данными комплексного характера.

Апробация результатов. Результаты были представлены на 9 международных и всероссийских конференциях: «XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect» (Эстония, Тарту, 2016); «7th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earth: Photonic materials and devices» (Италия, Рим, 2017); XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Екатеринбург, 2018); XVI International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application» (Казань, 2016); «XXV Съезд по спектроскопии» (Троицк, 2016); Международный симпозиум «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Казань, 2016); «V Школа по физике поляризованных нейтронов» (Санкт-Петербург, 2016); «XIII Российская конференция по физике полупроводников» (Екатеринбург, 2017); «XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников» (Екатеринбург, 2018).

Личный вклад автора. Все первопринципные расчеты в программном пакете CRYSTAL, оптимизация процесса вычислений, а также обработка полученных результатов выполнены непосредственно автором. Постановка цели, задач исследования и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем, профессором А.Е. Никифоровым. Тексты публикаций в рецензируемых журналах, а также доклады на международных и всероссийских конференциях были подготовлены непосредственно автором, с обсуждением с научным руководителем и соавторами. Диссертационная работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ и в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ УрФУ при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-00437 мол_а (соисполнитель)), Министерства

образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К), Правительства РФ (контракт № 02.A03.21.0006, постановление № 211).

Публикации. Основные результаты представлены в 13 публикациях: 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах (Scopus, Web of Science), 9 тезисов в сборниках конференций. Список работ диссертанта приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений/обозначений и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 95 страницах, включая 17 рисунков, 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 84 наименования.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

1.1 Введение

В данной главе описываются используемые методы расчета. Основные результаты работы были получены в программном пакете CRYSTAL [16], который предназначен для нахождения основного состояния, расчета спектра фундаментальных колебаний, упругих постоянных и других свойств периодических систем. Методы, реализованные в CRYSTAL, основаны на теории функционала плотности (ТФП, DFT – Density Functional Theory) и методе Хартри-Фока (ХФ), при этом моделирование ионов осуществляется в приближении КОЛКАО и приближении псевдопотенциала. Немаловажное значение имеет вид обменно-корреляционного функционала (гамильтониана), обменная энергия может рассчитываться в различных приближениях. Хорошо известный метод Хартри-Фока является неплохим инструментом, но одним из его главных недостатков является невозможность учета корреляции [21]. Расчет обменной энергии в рамках теории функционала плотности с использованием приближения локальной плотности (LDA – Local Density Approximation) или приближения обобщенного градиента (GGA – Generalized Gradient Approximation) дает возможность учитывать корреляционное взаимодействие электронов. В последнее время все большую популярность обретают так называемые гибридные функционалы, в которых обменная энергия рассчитывается не только методом ТФП, но и в формализме Хартри-Фока. Использование гибридных ТФП\ХФ функционалов позволяет с одной стороны учесть нединамическую корреляцию, а с другой избавиться от проблемы самодействия в ТФП, а также учесть нелокальный ХФ вклад в обменное взаимодействие [22].

1.2 Приближение кристаллических орбиталей

Кристаллическая орбиталь – это функция, зависящая от координат, описывающая поведение электрона в кристалле, которая, по аналогии с молекулярными орбиталями, строится из базиса атомных орбиталей, определенных в прямом пространстве. Атомная орбиталь (АО) χ_{μ} в \mathbf{g} -ой ячейке

(\mathbf{g} – вектор трансляции прямой решетки) формируется как набор сгруппированных гауссовых функций γ_μ :

$$\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{n_\mu} d_{\mu,j} \gamma_{\mu,j}(a_{\mu,j}; \mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu - \mathbf{g}). \quad (1.1)$$

То есть, АО состоит из n_μ гауссовых орбиталей $\gamma_{\mu,j}$ (1.2) с экспонентами $a_{\mu,j}$, взятых с коэффициентами $d_{\mu,j}$.

$$\gamma_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = N Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu - \mathbf{g}) \exp\left[\left(-a_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu - \mathbf{g})^2\right)\right], \quad (1.2)$$

где \mathbf{R}_μ – центроид гауссовой функции с экспонентой a_μ , N – нормализующий фактор и Y_{lm} – сферическая гармоника.

Посредством преобразования Фурье возможно перейти от атомных орбиталей к блоховским функциям (БФ), являющихся функциями радиус вектора \mathbf{r} прямой ячейки и волнового вектора \mathbf{k} :

$$\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) \chi_\mu^g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu). \quad (1.3)$$

Как известно, БФ должны удовлетворять теореме Блоха:

$$\phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{g}; \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}). \quad (1.4)$$

Таким образом, они являются собственными функциями оператора трансляции прямой решетки. Рассмотрим новую точку $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, где \mathbf{K} – вектор трансляции обратной решетки $\mathbf{g}\mathbf{K} = 2\pi\mathbf{M}$ (M – целое число). Тогда из теоремы Блоха следует

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{g}; \mathbf{k}') &= \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{g}) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}') = \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{g}) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}') = \\ &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{K}\mathbf{g}) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}') = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (1.5)$$

получается, что БФ с векторами \mathbf{k} и \mathbf{k}' под действием оператора трансляций преобразуются одинаково. Следовательно, блоховские функции без потери общности можно считать периодическими функциями волнового вектора, период которых определяется векторами основных трансляций обратной решетки:

$$\phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}'). \quad (1.6)$$

Данный факт позволяет ограничиться анализом набора только лишь \mathbf{k} точек в одной ячейке обратной решетки, который можно выбрать, например, в первой зоне Бриллюэна. Число точек в первой зоне Бриллюэна, которое необходимо для интегрирования по векторам \mathbf{k} , бесконечно, поэтому интегрирование осуществляется по конечной сетке, для которой решается уравнение Шредингера и далее проводится интерполяция собственных значений и собственных векторов. В кристаллах, которые являются периодическими системами, потенциальная энергия не меняется при трансляциях на вектор прямой решетки \mathbf{g}

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = V(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

то есть имеет место трансляционная инвариантность. Так как блоховские функции являются собственными функциями трансляционных операторов, то для всех операторов, коммутирующих с ними (например, оператора Гамильтона) собственные функции можно также выбрать в виде БФ. Для неприводимых представлений группы трансляций решетки БФ составляют базис и являются ортонормальными в различных \mathbf{k} точках:

$$\langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \hat{H} | \phi_\nu(\mathbf{k}') \rangle = h_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (1.8)$$

$$\langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \phi_\nu(\mathbf{k}) \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (1.9)$$

В данном случае \hat{H} – это одноэлектронный гамильтониан, но выражения (1.8–1.9) можно обобщить и для случая полного многоэлектронного гамильтониана, многоэлектронных волновых функций.

Кристаллические орбитали (КО) формируются, как линейная комбинация блоховских функций и являются решением уравнения Шредингера:

$$\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad (1.10)$$

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{k}). \quad (1.11)$$

В базисе БФ уравнение (1.11) принимает форму матричного уравнения и может быть решено для каждой \mathbf{k} точки обратного пространства:

$$\mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad (1.12)$$

$$\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \mathbf{I}. \quad (1.13)$$

Здесь $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ – матрица перекрытия, $\mathbf{C}(\mathbf{k})$ – матрица собственных векторов. Все матрицы в (1.12–1.13) имеют одинаковый размер n_f . В случае бесконечного, периодического кристалла матрица Гамильтона в базисе АО имеет бесконечное число элементов. В базисе БФ она превращается в бесконечную блок-диагональную матрицу, где каждый блок соответствует одной \mathbf{k} точке, то есть она содержит бесконечное число $n_f \times n_f$ блоков, где n_f количество независимых БФ, равное числу АО (1.1) в ячейке. Каждый блок, соответствующий конкретной k -точке, может быть рассмотрен отдельно. Решение уравнения Шредингера, в представлении блоховских функций, означает решение матричного уравнения для каждой \mathbf{k} точки, соответственно все матрицы должны быть определены в обратном пространстве. Все матрицы рассчитываются сначала в базисе АО, а затем осуществляется переход через Фурье преобразование к базису БФ. После расчета обменных и кулоновских интегралов в прямом пространстве, все величины преобразуются в обратное пространство, где уравнение Шредингера решается для выбранного набора \mathbf{k} точек, которые образуют сетку в обратном пространстве, построенную по алгоритму Монхорста-Пака [23].

1.2.1 Метод самосогласованного поля

Расчет вклада межэлектронного кулоновского отталкивания в гамильтониане предполагает знание электронной плотности. Более того, для обменного взаимодействия Харти-Фока, используемого в гибридных функционалах, необходимо знание матрицы плотности. Обе эти величины в теории Хартри-Фока или Кона-Шэма могут быть построены из кристаллических орбиталей, то есть из решений одноэлектронного уравнения Шредингера, соответствующего данному функционалу. Для решения уравнения Шредингера и нахождения коэффициентов $C_{\mu n}$ кристаллических орбиталей используется итеративный метод, названный методом самосогласованного поля. На рисунке 1.1 приведена схема, иллюстрирующая процедуру сходимости самосогласованного поля. В отличие от схемы для молекулы, для периодической системы уравнение Рутаана-Холла должно быть решено для каждой \mathbf{k} -точки выбранной сетки Монхорста-Пака. На первом шаге в качестве входных данных задается \mathbf{k} -сетка и определяется стартовое состояние системы. Перед запуском циклов самосогласованного поля (ССП) вычисляется матрица плотности P , соответствующая начальному состоянию системы. По умолчанию, матрица плотности P – блок-диагональная матрица, полученная как сумма атомных плотностей, где каждый блок соответствует конкретному атому. Матрица плотности также может быть взята из предыдущего расчета схожей системы. Кроме того, возможно начать работу программы не с матрицы плотности P , а с матрицы Фока, полученной из предыдущего расчета. В таком случае, пропускается первый расчет матрицы Фока, как показано на рисунке 1.1.

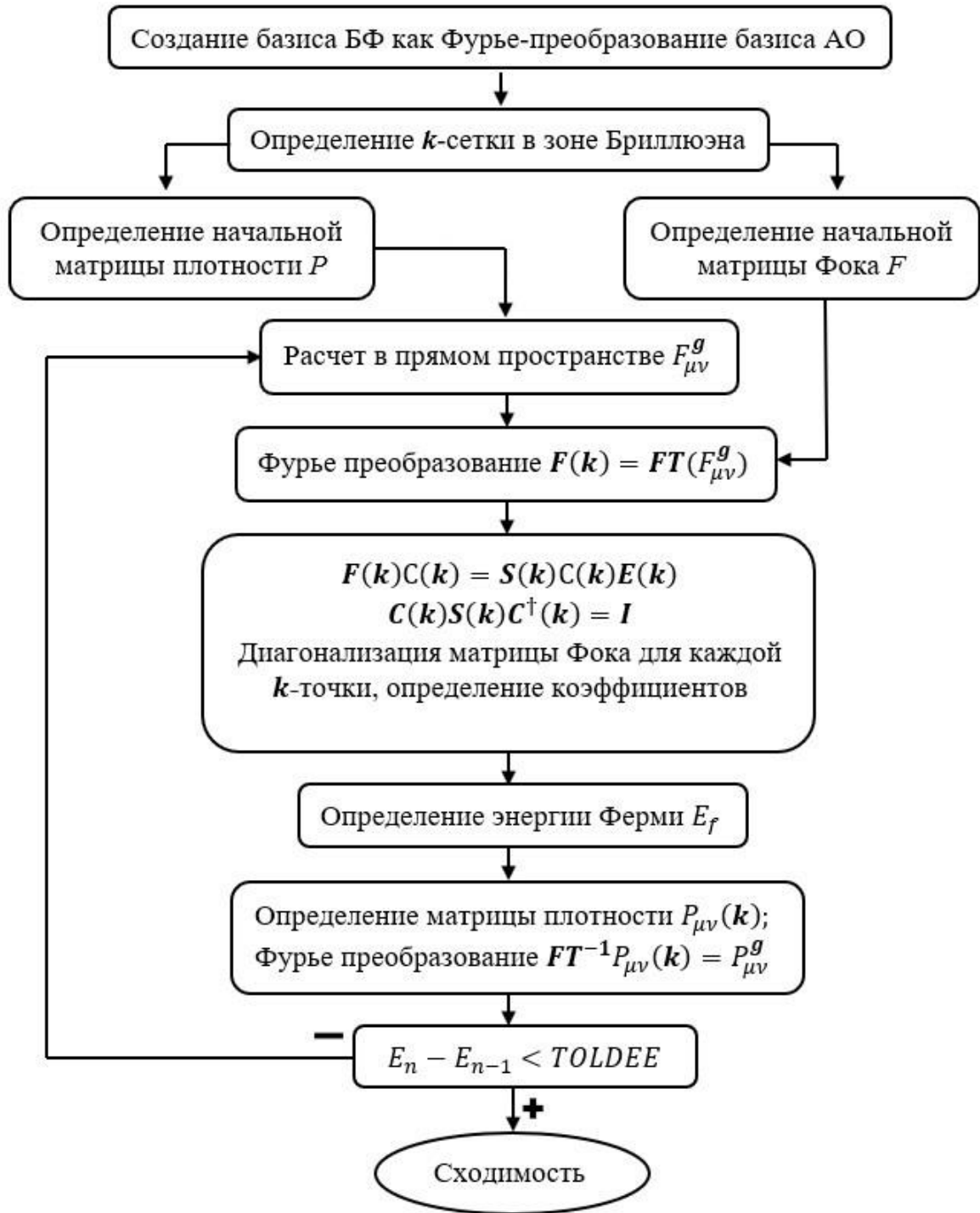


Рисунок 1.1. Процедура сходимости самосогласованного поля.

Далее путем Фурье-преобразования матрицы Фока осуществляется переход в обратное пространство. На следующем шаге решается уравнение Рутаана-Холла для каждой \mathbf{k} точки: матрица Фока приводится к диагональному виду и находится матрица $\mathbf{C}(\mathbf{k})$, определяющая кристаллические орбитали. Затем вычисляется уровень Ферми E_f , как энергия самой высокой занятой орбитали. Таким образом,

появляется возможность рассчитать новую матрицу плотности. Циклы ССП продолжаются до соблюдения критерия сходимости – малости разницы энергии между двумя итерациями $|E_n - E_{n-1}| < 10^{-TOLDEE}$ Хартри. Критерий определяется параметром TOLDEE, который, как правило, задается не менее 7.

Матричные элементы рассчитываются в базисе АО, в прямом пространстве, после чего выполняется Фурье-преобразование в обратное пространство. Рассмотрим матрицу перекрытия $S_{\mu\nu}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \phi_\nu(\mathbf{k}) \rangle = \\ &= \int_D \phi_\mu^*(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \phi_\nu(\mathbf{r}; \mathbf{k}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{g}'} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}') \int_D \chi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \chi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{g}') d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где μ – АО, расположенная в начальной ячейке, а ν – АО, расположенная в \mathbf{g} ячейке. Обозначим $\mathbf{r} - \mathbf{g} = \mathbf{r}'$ и $\mathbf{g} - \mathbf{g}' = -\mathbf{l}$, где $\mathbf{g}, \mathbf{g}', \mathbf{l}$ – вектора трансляции прямой решетки.

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{g}'} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}') \int_D \chi_\mu^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}' + \mathbf{g} - \mathbf{g}') d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{l}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{g}) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{g} + \mathbf{l})] \int_D \chi_\mu^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \exp[-i(\mathbf{k} - \mathbf{k})\mathbf{g}] \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{l}) \int_D \chi_\mu^*(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{l}) \langle \chi_\mu | \chi_\nu^{\mathbf{l}} \rangle = \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{l}) S_{\mu\nu}^{\mathbf{l}} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Здесь \mathbf{k} – одна точка в зоне Бриллюэна, в которой диагонализуется матрица Фока F на каждом шаге цикла ССП (рисунок 1.1). Важным свойством, связанным с трансляционной инвариантностью, является инвариантность любого интеграла и, соответственно, матричного элемента к трансляциям, например:

$$\langle \chi_\mu^{\mathbf{l}} | \chi_\nu^{\mathbf{g}} \rangle = \langle \chi_\mu^{\mathbf{0}} | \chi_\nu^{\mathbf{g}-\mathbf{l}} \rangle = \langle \chi_\mu^{\mathbf{0}} | \chi_\nu^{\mathbf{g}'} \rangle, \quad (1.16)$$

где линейная комбинация двух векторов решетки $\mathbf{g} - \mathbf{l} = \mathbf{g}'$ будет также вектором решетки.

Матрица плотности $P(\mathbf{k})$ – это матрица размерности $n_f \times n_f$, которая определяется следующим образом:

$$P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n^{N_{occ}} c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}), \quad (1.17)$$

где суммирование по n проходит по всем занятым состояниям, $c_{\nu n}(\mathbf{k})$ – коэффициент перед блоховскими функциями в линейной комбинации (1.10). Фурье-преобразование для перехода от прямого к обратному пространству и обратно, осуществляется аналогично $S_{\mu n}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^g &= \sum_n \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}) \theta(E_f - E_n(\mathbf{k})) d\mathbf{k} = \\ &= \sum_k \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}) \theta(E_f - E_n(\mathbf{k})) = \\ &= \sum_k \sum_n^{N_{occ}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{g}) c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (1.18)$$

где n пробегает все занятые состояния, при этом виртуальные состояния исключаются с помощью функции Хевисайда $\theta(E_f - E_n(\mathbf{k}))$, E_f – энергия Ферми (значение энергии самого высокого занятого состояния) и V_{BZ} – объем первой зоны Бриллюэна. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна аппроксимируется суммированием по сетке \mathbf{k} точек.

1.2.2 Параметры расчета интегралов

Группа атомных орбиталей, принадлежащих одному атому, составляет оболочку. Оболочка λ содержит в себе группу АО, характеризуемых одними и теми же квантовыми числами n, l (например, $3d$ -оболочка). В программе CRYSTAL могут использоваться s, sp, p, d, f оболочки. Перед расчетом интегралов делается их предварительная оценка. В том случае, если оценка предсказывает слишком

малую величину, расчетом интеграла пренебрегают. Оценка делается следующим образом: вместо интегрирования s, sp, p, d, f оболочек проводится расчет интегралов перекрытия присоединенных гауссианов – функций s -типа с показателями экспонент, равным наименьшему показателю экспоненты среди всех используемых в данной оболочке, они обозначаются как $\{G_{\mu}^0 G_{\nu}^g\}$ – интегралы перекрытия присоединенного гауссиана μ -ой оболочки из нулевой ячейки и присоединенного гауссиана ν -ой оболочки из ячейки g .

Различные интегралы рассчитываются группами, и программа обрабатывает их по критерию перекрывания. Например, 25 кинетических интегралов или 25 интегралов перекрытия пары $d-d$ оболочек рассчитываются одновременно, одиночным вызовом подпрограммы. При этом, сначала рассчитываются $s-s$ перекрывания присоединенных гауссианов, а затем полный набор 25-ти $d-d$ интегралов, но только в том случае, если значения перекрытия присоединенных гауссианов больше определенного порога.

Всего используется пять параметров, которые задаются во входном файле под ключевым словом «TOLINTEG», определяющих критерии малости при расчете одно- и двух- электронных интегралов [24]. В описании программы используется сокращение ITOLi. Таким образом, каждый из пяти параметров задают числа 10^{-ITOLi} , определяющие точность расчета соответствующих интегралов:

ITOL1 – критерий малости перекрытия присоединенных гауссианов, который определяет будет ли произведен расчет одноэлектронных интегралов – кинетических, электрон-ядерных, а также двухэлектронных кулоновских.

ITOL2 – критерий, определяющий алгоритм расчета двухэлектронных кулоновских интегралов. При расчете дальнедействующего кулоновского взаимодействия пространство делится на две части – в той части, где перекрывание двухэлектронных функций значительно, проводится их интегрирование, в другой части пространства применяется мультипольное разложение. Данный параметр

определяет величину перекрытия, ниже которой применяется мультипольное разложение.

ITOL3 – критерий малости перекрытия присоединенных гауссианов, который используется при расчете обменных интегралов.

ITOL4, ITOL5 – критерии, используемые в расчете обменных интегралов. Определяют граничные величины элементов матриц плотности, ниже которых интеграл не учитывается.

Подробнее о процедуре расчета интегралов в CRYSTAL изложено в работе [25].

1.3 Теория функционала плотности

Теория функционала плотности за последние два десятилетия стала одной из самых популярных теорий, на основе которой разрабатываются методы расчета электронной структуры атомов, молекул, кластеров, твердых тел и т.п. [26, 27]. Данная популярность обусловлена, в первую очередь, сочетанием достаточно высокой точности, в ряде случаев конкурирующей с точностью строгих многочастичных методов учета электронной корреляции, при этом не требующей огромных вычислительных затрат, что позволяет рассчитывать свойства сложных систем за разумное время.

ТФП формализованная Хоэнбергом и Коном и развитая совместно Коном и Шэмом [28], основывается на функциональной зависимости гамильтониана \hat{H} системы, находящейся в основном состоянии, от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Хартри-фоковская волновая функция N -электронной системы содержит $3N$ координат. Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ является квадратом волновой функции, проинтегрированной по $N - 1$ электронной координате, то есть $\rho(\mathbf{r})$ зависит только от трех координат, независимо от числа электронов. Таким образом, электронная плотность имеет одинаковый набор переменных независимо от размеров системы, в то время как количество переменных волновой функции в методе ХФ увеличивается с количеством электронов.

ТФП основывается на двух теоремах. Первая гласит, что все электронные свойства системы в ее основном состоянии однозначно определяются ее электронной плотностью. Вторая теорема связывает электронную плотность основного состояния $\rho_0(\mathbf{r})$ системы с ее полной энергией, то есть энергия основного состояния определяется минимумом функционала электронной плотности:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv E. \quad (1.19)$$

Согласно теории Кона–Шэма, кинетическая энергия рассчитывается в предположении невзаимодействующих электронов (орбитали Кона–Шэма) [28], по аналогии с одноэлектронным приближением в методе Хартри–Фока. Полная энергия, являющаяся функционалом электронной плотности, записывается в виде:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int_D \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.20)$$

где T – кинетическая энергия электронов, $v(\mathbf{r})$ – потенциал, включающий взаимодействие электронов с ядрами, а также внешнее воздействие на систему

$$V_{ee} = E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_D \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.21)$$

Величина V_{ee} – это электрон-электронное взаимодействие (1.21), которое включает кулоновское отталкивание электронов, а также обменно-корреляционный член $E_{xc}[\rho]$. Обменно-корреляционный член учитывает поправку к кинетической энергии, рассчитанной на функциях невзаимодействующих электронов, электронную кулоновскую корреляцию, а также обменное взаимодействие. Электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ можно выразить через одноэлектронные функции ψ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^2|, \quad (1.22)$$

где N функций ψ_i являются решениями N одноэлектронных уравнений Кона–Шэма:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_i &= \epsilon_i\psi_i, i = 1 \dots N \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{Z} + \hat{C} + \hat{H}_{xc}.\end{aligned}\tag{1.23}$$

По сравнению с методом Хартри-Фока, в теории функционала плотности учитывается корреляционная энергия $E_{xc}[\rho]$. Оператор \hat{E}_{xc} определяется следующим образом:

$$\hat{E}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.\tag{1.24}$$

Так как точный вид обменного и корреляционного членов неизвестен, из уравнения Кона-Шэма невозможно получить точное решение. Получается, что для того, чтобы применить ТФП, необходимо определить приближенное выражение для $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Все ТФП методы отличаются друг от друга видом обменно-корреляционного функционала E_{xc} . Расчеты в рамках теории функционала плотности выполняются по той же схеме, что и в методе Хартри-Фока (рисунок 1.1), однако матричные элементы оператора обменно-корреляционного взаимодействия в общем случае не могут быть вычислены аналитически. Поэтому применяется численное интегрирование по сетке, которая строится на множестве сферических поверхностей вокруг центров атомов и, соответственно, характеризуется радиальной и угловой величиной шага.

1.4 Типы функционалов

Обменно-корреляционные функционалы разделяются по степени производной $\rho(\mathbf{r})$ в функционале $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, наиболее простым приближением является приближение локальной плотности LDA, где учитывается зависимость только от самой плотности $\rho(\mathbf{r})$, то есть производная нулевого порядка:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int_D \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},\tag{1.25}$$

где $\varepsilon_{xc}^{unif}(\rho(\mathbf{r}))$ обменно-корреляционная энергия для однородного электронного газа с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Для обменной энергии однородного электронного газа известно аналитическое выражение [29]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.26)$$

LDA функционалы различаются способами расчета корреляционного вклада. Наиболее часто применяемыми функционалами являются Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [30], Perdew-Zunger (PZ) [31], Perdew-Wang (PW) [32]. Важно отметить, что приближение локальной плотности дает хорошие результаты в том случае, когда электронная плотность в системе меняется медленно, например, в случае металлов.

Производная первого порядка (градиент) учитывается в приближении обобщенного градиента GGA:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int_D f^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.27)$$

где $f^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ – функция электронной плотности и ее градиента. Приближение GGA позволяет лучше описывать неоднородные системы, особенно с ковалентной связью. Так как электронная плотность в кристалле меняется неравномерно, то есть электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ вблизи атомного ядра максимальна, но существенно падает при удалении от ядра, то учет градиента плотности приводит к улучшению результатов расчета. Но затраты машинного времени на подобный расчет выше, чем в приближении LDA. Функционал обменной энергии в приближении GGA рассчитывается следующим образом:

$$E_x^{GGA} = \int_D \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho(\mathbf{r})) F_x^{GGA}(s) d\mathbf{r}, \quad (1.28)$$

где $F_x^{GGA}(s)$ – безразмерная поправка, учитывающая изменение электронной плотности в окрестности рассматриваемой точки, а $s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}$ – безразмерный градиент [33]. Популярными функционалами в приближении GGA являются Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, PBEsol [34]), Lee-Yang-Parr [35], Becke [36].

Обменно-корреляционные функционалы, учитывающие также и лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, относят к категории metaGGA, они имеют следующий вид:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int_D f^{metaGGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

Гибридными называют функционалы, которые также содержат примесь энергии точного обмена, рассчитанного в формализме Хартри-Фока. Данные функционалы активно используются в настоящее время и дают хорошее описание систем с ионной и ионно-ковалентной связью. На примере одного из самых популярных гибридных функционалов B3LYP [16], вид функционала задается следующим образом:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + E_c^{VWN5} + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN5}), \quad (1.30)$$

где обменный член определяется локальными и нелокальными вкладами с параметрами a_0 и a_x , корреляционный член определяется локальными вкладами с долей a_c . В данном случае, параметры a_0 , a_x и a_c были определены из условия наилучшего воспроизведения свойств большого ряда соединений [37].

В основе гибридных функционалов лежит формула адиабатического связывания (λ – степень взаимодействия электронов в системе: 0 – отсутствие взаимодействия, 1 – полное взаимодействие). Согласно этому подходу, обменно-корреляционный функционал может быть представлен как сумма функционалов, каждый из которых учитывает разную степень взаимодействия электронов

$$E_{xc} = \int_0^1 E_{xc,\lambda} d\lambda. \quad (1.31)$$

В рамках этого подхода был разработан функционал B3LYP (1.30), основан на приближении LDA и учитывает нелокальное ХФ обменное взаимодействие. Гибридный функционал PBE0 (1.32), разработанный С. Adamo, V. Barone [38], учитывает обменное взаимодействие как в рамках ХФ-формализма (с долей 1/4), так и в рамках GGA. По сравнению с функционалом B3LYP доля ХФ-обмена здесь увеличена с 20% до 25% и число параметров уменьшено до одного

$$E_{xc}^{PBE0} = AE_x^{HF} + (1 - A)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (1.32)$$

В гибридном функционале WC1LYP, который был использован для получения всех основных результатов работы, обменная энергия рассчитывается в приближении GGA методом, предложенным Z. Wu и R. Cohen в работе [39]. Данный метод является теоретическим и в нем не используются подгоночные параметры. Корреляционная энергия рассчитывается методом Lee-Yang-Parr [35]. Он является адаптацией метода Colle-Salvetti для расчета корреляционной энергии из матрицы плотности Хартри-Фока второго порядка [40]. Данный функционал задается следующим выражением:

$$E_{xc}^{WC1LYP} = AE_x^{HF} + (1 - A)E_x^{WC} + E_c^{LYP}. \quad (1.33)$$

Функционал WC1LYP, предложенный авторами работы [41], имеет всего один параметр $A = 1/6$ и проверен на описании структуры кристаллов оксидов с ионно-ковалентной связью.

1.5 Расчет гармонических частот колебаний

Частоты колебаний рассчитываются в гармоническом приближении в центре зоны Бриллюэна, то есть для фононов, соответствующих Γ -точке ($\mathbf{k} = 0$). Динамическая матрица (гессиан), содержащая вторые производные полной энергии, приходящейся на ячейку, по смещениям атомов, вычисляется следующим образом:

$$H_{\alpha i, \beta j}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}^0 \partial u_{\beta j}^0} \right) \quad (1.34)$$

Первые производные рассчитываются аналитически, вторые – численно [16]. В выражении (1.34) α и β – номера атомов, i и j – декартовы координаты, u – смещение конкретного иона. Для численного расчета вторых производных (1.35) используется формула «правых разностей», также существует возможность

использовать формулу «центральных разностей», но поскольку это требует вдвое больше машинных затрат, «по умолчанию» это не установлено

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \approx \frac{g_j^\alpha(\mathcal{R}^{eq}, u_{\beta j} = +u) - g_j^\alpha(\mathcal{R}^{eq})}{u}. \quad (1.35)$$

Величины смещений u при численном расчете берутся достаточно малыми (по умолчанию величина $u = 0.003 \text{ \AA}$). Следует отметить, что значения первых производных g_j^α для полностью равновесной конфигурации системы \mathcal{R}^{eq} равны нулю. В аналогичных программных пакетах используемое значение смещения обычно на порядок больше, что говорит о хорошем качестве вычисления энергии в программе CRYSTAL. Для уменьшения количества расчетов учитывается симметрия кристаллической решетки – на каждом шаге расчета вторых производных учитывается симметрия кристалла, соответствующая решетке со смещенным ионом. Масс-взвешенная динамическая матрица вычисляется согласно выражению (1.36)

$$W_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{k} = 0) = \frac{H_{\alpha i, \beta j}^0}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}, \quad (1.36)$$

где M_α и M_β – массы атомов α и β с координатами i и j , соответственно. Диагонализация масс-взвешенной динамической матрицы дает собственные значения (частоты колебаний) и собственные вектора смещений [42]. В Γ -точке присутствуют три колебательных акустических моды с нулевой частотой, соответствующие трансляциям решетки.

1.5.1 Интенсивность комбинационного рассеяния

В рамках адиабатического приближения можно записать выражения для тензора рамановского рассеяния через электронную поляризуемость. Данное приближение известно, как приближение Плачека [43]. Его физический смысл: учитывая малость отношения массы электрона и ядра $\left(\frac{m}{M}\right)$, волновая функция электрона все время подстраивается под мгновенную конфигурацию ядер (следует

за ней адиабатически). Таким образом, считается, что поляризуемость системы обусловлена только электронной поляризуемостью.

Для ориентированного монокристалла интенсивность стоксового рассеяния I_{tu}^p , то есть с поглощением части энергии фотона и рождением фонона, может быть записана как [16]:

$$I_{tu}^p \propto C \left(\frac{\partial a_{tu}^p}{\partial Q_p} \right)^2. \quad (1.37)$$

Величина I_{tu}^p связана с tu компонентой тензора поляризуемости a_{tu}^p , соответствующего p -ой колебательной моде, характеризуемой частотой ν_p . Q_p – координата p -ой нормальной моды. Производная поляризуемости a_{tu}^p по координате есть рамановский тензор:

$$\mathcal{A}_{tu}^p = \frac{\partial^3 E^{TOT}}{\partial Q_p \partial \varepsilon_t \partial \varepsilon_u}, \quad (1.38)$$

где $\vec{\varepsilon}$ – слабое внешнее электрическое поле. Префактор C (1.39) зависит от частоты возбуждающего лазера ν_L и температуры T [44]:

$$C \sim \frac{1 + n(\nu_p)}{30\nu_p} (\nu_L - \nu_p)^4 \quad (1.39)$$

Температура учитывается посредством фактора заселенности Бозе-Эйнштейна $n(\nu_p)$:

$$1 + n(\nu_p) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\nu_p}{k_B T}\right) \right]^{-1}. \quad (1.40)$$

Интенсивность колебательного спектра для поликристаллического образца рассчитывается усреднением по всем возможным ориентациям идеального кристалла [45] и может быть записана с учетом вращательных инвариантов рамановского тензора (1.41–1.42):

$$\begin{aligned}
G_k^{(0)} &= \frac{1}{3} \sum_i (\mathcal{A}_{ii}^k)^2 \\
G_k^{(1)} &= \frac{1}{2} \sum_{ij} (\mathcal{A}_{ij}^k - \mathcal{A}_{ji}^k)^2 \\
G_k^{(2)} &= \sum_{ij} \frac{(\mathcal{A}_{ij}^k - \mathcal{A}_{ji}^k)^2}{2} + \frac{(\mathcal{A}_{ii}^k - \mathcal{A}_{jj}^k)^2}{3}
\end{aligned} \tag{1.41}$$

$$\begin{aligned}
I_{\parallel,k}^{powder} &= C \left(10G_k^{(0)} + 4G_k^{(2)} \right) \\
I_{\perp,k}^{powder} &= C \left(5G_k^{(1)} + 3G_k^{(2)} \right) \\
I_{total,k}^{powder} &= I_{\parallel,k}^{powder} + I_{\perp,k}^{powder}
\end{aligned} \tag{1.42}$$

1.5.2 Изотопическое замещение

Чтобы определить степень участия иона в конкретной моде с частотой ν_k , проводится дополнительный расчет с изотопическим замещением, то есть с заменой его массы M_α в масс-взвешенной матрице Гессе:

$$W_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{k} = 0) = \frac{H_{ij}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \tag{1.43}$$

Если увеличить массу определенного иона, то частоты колебаний мод, в которых он задействован, увеличатся. Величина данного изменения называется изотопическим сдвигом и позволяет оценить степень участия иона каждой симметрично неэквивалентной позиции в модах, определить колебания структурообразующих единиц, определить внутренние и внешние колебания.

1.6 Расчет упругих постоянных

Компоненты тензора упругости C_{ijkl} , то есть упругие постоянные, можно получить, разложив в ряд Тейлора полную энергию кристалла $E(V, \varepsilon)$ в основном состоянии ($T = 0$ К) по малой величине деформации

$$E(V, \varepsilon) = E_0 + \frac{V_0}{2} \sum C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad (1.44)$$

где $E_0(V_0)$ – полная энергия недеформированного кристалла, V_0 – объем ячейки, $\varepsilon_{ij}(i, j = 1, 2, 3)$ – тензор деформации. Тензор деформации является симметричным, поэтому можно перейти к тензору упругости второго ранга, согласно обозначениям Фойгта, $C_{ijkl} = C_{\alpha\beta}$, где индексы ij и kl связаны с индексами α и β следующим образом $11 \leftrightarrow 1, 22 \leftrightarrow 2, 33 \leftrightarrow 3, 23 \leftrightarrow 4, 31 \leftrightarrow 5, 12 \leftrightarrow 6$. Чем выше симметрия кристалла, тем меньше количество независимых компонент тензора. Кристаллы моноклинной симметрии имеют тринадцать независимых констант упругости, орторомбической – девять, а кубические кристаллы имеют всего три независимые компоненты тензора упругости.

Распространенным способом оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является процедура Фойгта (V)–Реусса (R)–Хилла, которая заключается в усреднении величин, получаемых при расчетах монокристаллов [46]. Фойгт отдал предпочтение предположению об однородной локальной деформации, тогда как Реусс — предположению об однородном локальном напряжении. Первое приводит в случае произвольной ориентации к усреднению по телесному углу выражений для модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига, а второе — к такому же усреднению выражений для постоянных упругости. Аппроксимация дает асимптотически максимальные (метод Фойгта [47]) и минимальные (метод Реусса [48]) значения модулей всестороннего сжатия B_V, B_R и сдвига G_V, G_R , которые рассчитываются следующим образом [49]:

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$B_R = \Omega [a(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - 2C_{25}) + d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1}, \quad (1.45)$$

$$\begin{aligned}
G_V &= \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\
G_R &= 15\{4[a(C_{11} + C_{22} + C_{12}) + b(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c(C_{15} + C_{25}) \\
&\quad + d(C_{22} - C_{12} - C_{23} - C_{13}) + e(C_{15} - C_{25}) + f]/\Omega \\
&\quad + 3[g/\Omega + (C_{44} + C_{66})/(C_{44}C_{66} - C_{46}^2)]\}^{-1},
\end{aligned} \tag{1.46}$$

где коэффициенты a, b, c, d, f, e и Ω определяются выражениями

$$\begin{aligned}
a &= C_{33}C_{55} - C_{35}^2, \quad b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}, \\
c &= C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33}, \quad d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, \\
e &= C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23}, \\
f &= C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) \\
&\quad + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}), \\
g &= C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}, \\
\Omega &= 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + \\
&\quad C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + \\
&\quad C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55}.
\end{aligned} \tag{1.47}$$

Приближения Фойгта и Реусса являются двумя крайними предельными условиями. Хилл [50] на основании рассмотрения плотности энергии предложил в качестве величины модулей поликристаллических материалов использовать их средние значения

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \tag{1.48}$$

С помощью этих величин легко определить среднее значение модуля Юнга E и коэффициент Пуассона μ

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \mu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \tag{1.49}$$

Зависимость модуля Юнга от направления для моноклинных кристаллов в 3D изображении определяется выражением:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{E} = & l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2l_1^2 l_3^2 s_{13} + 2l_1^3 l_3 s_{15} + l_2^4 s_{22} + 2l_2^2 l_3^2 s_{23} \\
& + 2l_1 l_2^2 l_3 s_{25} + l_3^4 s_{33} + 2l_1 l_3^3 s_{35} + l_2^2 l_3^2 s_{44} + 2l_1 l_2^2 l_3 s_{46} \\
& + l_1^2 l_3^2 s_{55} + l_1^2 l_2^2 s_{66},
\end{aligned} \tag{1.50}$$

где s_{ij} это константы упругой податливости, которые можно получить через обратную матрицу упругих констант $s_{ij} = C_{ij}^{-1}$, а l_1, l_2, l_3 это направленные косинусы по осям x, y и z , соответственно.

Коэффициент Пуассона μ может принимать значения от -1 до 0.5 , где нижний предел отвечает материалу, который не изменяет своей формы (либо хорошо сжимаем), а верхний соответствует материалу нестабильному по отношению к сдвиговым деформациям (либо механически несжимаемому). Как правило, относительно малая величина μ означает для кристаллов большую стабильность по отношению к сдвиговым деформациям, большую твердость и несжимаемость. Например, для алмаза, который является твердым материалом, коэффициент Пуассона ближе к нулю $\mu = 0.07$, а модуль сдвига и модуль всестороннего сжатия имеют достаточно большие значения $G = 535$ ГПа, $B = 443$ ГПа [51]. Из (1.49) следует, что при $\mu > 0.26$ материалы являются скорее пластичными, а при $\mu < 0.26$ — хрупкими. Важным является соотношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия G/B , по которому также можно судить о пластичности материала. При значении соотношения $G/B < 0.57$ материал скорее пластичный, чем хрупкий [52, 53]. Отношение G/B также связано с твердостью материала H . К примеру, для хрупкого алмаза данное значение порядка $G/B \sim 1.2$, при этом твердость достигает 96 ГПа. Примером материалов с низким значением твердости являются галогениды щелочных металлов (< 1 ГПа) [54].

Твердость по Виккерсу можно определить согласно выражению, недавно предложенному в [54]:

$$H = 0.92(G/B)^{1.137} G^{0.708}. \tag{1.51}$$

Полученный набор упругих модулей B , G оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств поликристаллических материалов. Так, согласно [55], можно определить средние значения поперечной v_T и продольной v_L компоненты скорости звука

$$v_T = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}, \quad v_L = \left(\frac{B + 4/3 G}{\rho}\right)^{1/2}, \quad (1.52)$$

а усредненную скорость звука можно записать в виде

$$\langle v \rangle = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\right)^{-1/3}. \quad (1.53)$$

Тогда температура Дебая получается как

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 n \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right)^{1/3} \langle v \rangle. \quad (1.54)$$

Здесь ρ – плотность кристалла, n – число атомов в формульной единице, N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, M – молекулярный вес.

Высокотемпературную (минимальную) теплопроводность можно оценить согласно [56]

$$k = 0.257 k_B^2 \hbar^{-1} \langle M \rangle^{-1/3} \rho^{2/6} \theta_D = k_B \langle v \rangle \left(\frac{\langle M \rangle}{\rho}\right)^{-2/3} \quad (1.55)$$

где $\langle M \rangle$ – средняя атомная масса, равная $M/N_A n_a$ (n_a – число атомов в молекуле).

Кроме того, v_T и v_L позволяют рассчитать акустический параметр Грюнайна [57]

$$\gamma_a = \frac{9(v_L^2 - 4v_T^2/3)}{2(v_L^2 - 2v_T^2)}. \quad (1.56)$$

Для оценки упругих констант из первых принципов требуется высокая точность вычисления полной энергии, при этом и сама процедура вычислений является очень сложной. Дополнительные сложности возникают при расчете упругих постоянных низкосимметричных кристаллов, так как для них необходимо рассчитать большее количество независимых констант. В связи с этими

проблемами, количество первопринципных расчетов сложных низкосимметричных систем весьма ограничено [46].

У кристаллов моноклинной сингонии, которыми являются все исследуемые соединения в настоящей работе, всего 13 независимых упругих постоянных. В обозначениях Фойгта тензор упругости выглядит следующим образом:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & C_{15} & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & C_{25} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & C_{35} & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & C_{46} \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

Упругие постоянные C_{ij} делятся на продольные ($i = j < 3$), сдвиговые ($i = j > 3$) и поперечные ($i \neq j$). Диагональные элементы C_{ii} ($i = 1 - 6$) представляют жесткость одноосного сжатия и сдвига, тогда как недиагональные элементы C_{ij} ($i \neq j$) описывают двухосное сжатие и искажение кристалла. Важным показателем стабильности кристаллической структуры является механическая устойчивость, критерии которой определяются упругими постоянными. Условия механической стабильности кристаллов [58] (критерии Борна) суммированы для всех типов симметрии в [49]. Для кристаллов моноклинной сингонии эти условия записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) &> 0; \\ (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) &> 0; \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) &> 0; \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) &> 0; \\ C_{ii} &> 0 \quad (i = 1 \dots 6). \end{aligned} \quad (1.58)$$

Для описания упругого поведения кристаллов наряду с упругими постоянными используются такие параметры, как модули всестороннего сжатия B , сдвига G , Юнга E , коэффициент Пуассона μ . Реальные материалы являются поликристаллическими системами, представляющими собой агрегированную смесь микрокристаллов со случайной взаимной ориентацией.

Упругую анизотропию сжатия и сдвига поликристаллических материалов оценивают величинами A_B и A_G , соответственно [59]:

$$\begin{aligned} A_B &= \frac{(B_V - B_R)}{(B_V + B_R)}; \\ A_G &= \frac{(G_V - G_R)}{(G_V + G_R)}. \end{aligned} \tag{1.59}$$

Для оценки анизотропии кристаллов также используют универсальный индекс анизотропии, который наиболее полно учитывает упругую анизотропию кристалла и одинаково рассчитывается для всех типов симметрий [51]. Данный индекс связан с модулями всестороннего сжатия и сдвига следующим образом:

$$A_U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6. \tag{1.60}$$

ГЛАВА 2. ПИРОСИЛИКАТ ЛЮТЕЦИЯ

2.1 Введение

Данная глава посвящена исследованию кристалла пироксиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, который известен, как хорошая оптическая матрица. Яркий пример использования матрицы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – это допированный церием кристалл $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ [60], который является неорганическим сцинтиллятором гамма и рентгеновского излучения, отличается химической стабильностью, прозрачностью в широком оптическом диапазоне, значительной по величине плотностью, высокой сцинтилляционной светоотдачей и низким временем отклика, за счет быстрого $5d-4f$ перехода [4]. Кристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, допированные Ce^{3+} и Pr^{3+} , отличаются высокой эффективностью радиолюминесценции [61]. $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ не имеет послесвечения, а температура плавления ниже, чем у его аллотропа – оксиортоксиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [62].

Известны работы А. Н. Лазарева [1, 2], в которых проведены модельные исследования внутренних колебаний пироаниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ на основе измеренных спектров инфракрасного поглощения поликристаллических $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и расчетов их колебательных спектров. В работе [63] экспериментально измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света пироксиликатов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре, но в полученном спектре КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ идентифицированы не все линии. Впервые, полную идентификацию колебаний решетки пироксиликата лютеция и внутренних колебаний $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ провели авторы работы [9], ими были исследованы экспериментальные спектры комбинационного рассеяния в широком диапазоне температур 20–2173 К и в различных поляризациях. Таким образом, актуальной задачей является разработка подходов, позволяющих из первых принципов рассчитать спектр КРС кристаллов с низкой симметрией. Для апробации первопринципного метода в данной главе исследована кристаллическая структура, спектр комбинационного рассеяния света и упругие свойства пироксиликата лютеция в едином подходе.

2.2 Кристаллическая структура Lu₂Si₂O₇

С использованием метода, описанного в главе 1, рассчитаны параметры кристаллической структуры Lu₂Si₂O₇. Пиросиликат Lu₂Si₂O₇ имеет моноклинную структуру торвейтита, пространственная группа $C2/m$ № 12, $Z = 2$. Вид кристаллической структуры Lu₂Si₂O₇ представлен на рисунке 2.1.

Таблица 2.1. Параметры кристаллической структуры Lu ₂ Si ₂ O ₇ (в скобках приведены данные согласно эксперименту [64])				
Параметр решетки		Значение, Å		
a		6.832 (6.762)		
b		8.940 (8.835)		
c		4.757 (4.711)		
β		101.97° (101.99°)		
Координаты ионов в долях постоянных решетки				
Ион	Символ Уайкоффа	x/a	y/b	z/c
Lu	4h	0	0.3072 (0.3078)	0
Si	4i	0.2196 (0.2196)	0	0.4120 (0.4121)
O1	2c	0	0	0.5
O2	4i	0.6162 (0.6168)	0	0.2845 (0.2844)
O3	8j	0.2358 (0.2367)	0.1509 (0.1510)	0.2206 (0.2200)
Длины связей, Å				
Связь (кол-во)		Связь (кол-во)		
Lu–O2 (2)	2.233 (2.209)	тетраэдр	Si–O1 (1)	1.639 (1.622)
Lu–O3 (2)	2.224 (2.202)		Si–O2 (1)	1.633 (1.616)
Lu–O3 (2)	2.299 (2.269)		Si–O3 (2)	1.644 (1.630)
Lu–Lu	3.447		Si–Si	3.278

В моноклинной структуре оси элементарной ячейки a , b и c направлены таким образом, что a и b перпендикулярны друг другу, ось c направлена перпендикулярно b , но угол между a и c не равен 90°. Декартова система координат выбрана таким образом, что оси x , y сонаправлены осям a и b элементарной ячейки, ось z перпендикулярна плоскости xy . Параллельно y направлена ось симметрии C_2 , проходящая вдоль связи Lu–Lu, а в плоскости xOz содержатся ионы Si и кислорода

O1, O2. Пироанион $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ образуется как два тетраэдра с одним общим кислородом O1. В настоящей работе рассчитаны параметры кристаллической структуры $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: постоянные решетки, координаты ионов в ячейке и длины связей между ионами. В таблице 2.1 приведены результаты расчета и сравнение с данными рентгеноструктурного анализа [64]. Несмотря на низкую симметрию кристалла, использованный первопринципный метод, описанный в главе 1, позволил получить результаты согласующиеся с экспериментом с максимальным отклонением в 1% для параметров структуры [A1].

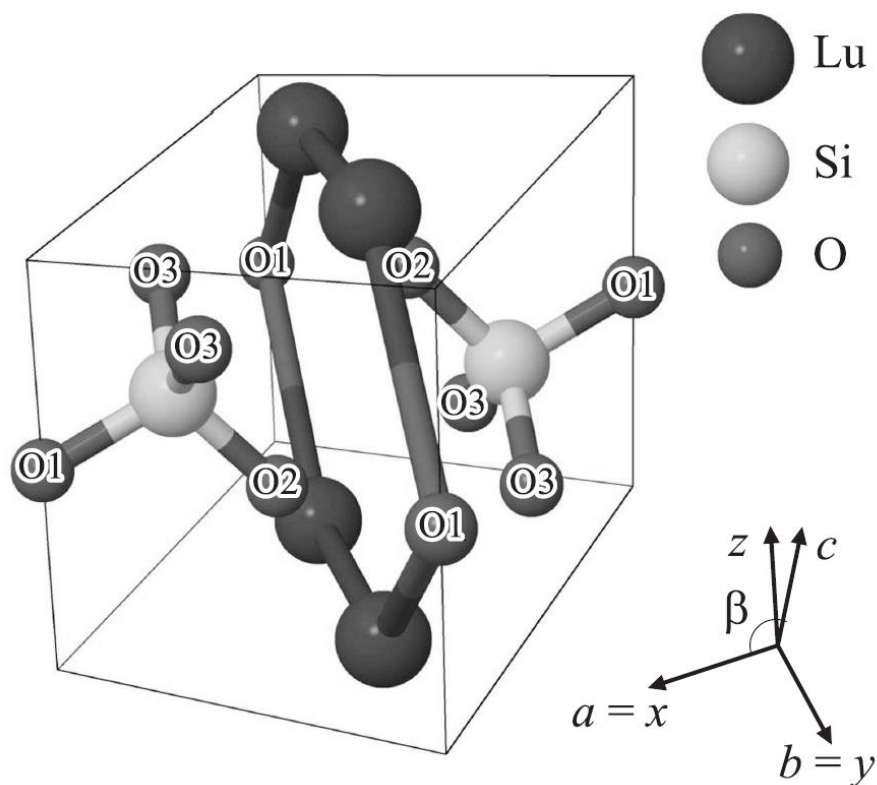


Рисунок 2.1. Примитивная ячейка $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. На рисунке изображена декартова система координат x, y, z и направления осей ячейки a, b, c .

Расчеты проводились в функционале WC1LYP. Для описания ионов Si^{4+} и O^{2-} были использованы полноэлектронные базисы гауссова типа Si_88-31G $(8s)^2(8sp)^8(3sp)^0(1sp)^0(1d)^0$ и O_8-411d1 $(8s)^2(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$, соответственно [65]. Редкоземельный ион Lu^{3+} описывался псевдопотенциалом ECP60MWB-I (Effective Core Pseudopotential, quasi relativistic), доступным на электронном ресурсе [66]. В данном псевдопотенциале в «ядро» включены внутренние

электронные оболочки вплоть до $4f$. Количество электронов, включенных в псевдопотенциал равно шестидесяти, $Z = 71 - 11$, а число электронов в валентном остатке равно восьми $Q = 11 - 3$, в соответствии с электронной конфигурацией иона $^{71}\text{Lu}^{3+}$. Базисные наборы были предварительно оптимизированы, то есть проведены циклы минимизации энергии, приходящейся на ячейку, как функции, зависящей от параметров базиса. Интегрирование в обратном пространстве проводилось с сеткой $8 \times 8 \times 8$ k -точек в зоне Бриллюэна в соответствии со схемой Монхорста–Пака.

2.3 Спектр комбинационного рассеяния $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Спектр фундаментальных колебаний в центре первой зоны Бриллюэна пиросиликата лютеция имеет следующий набор мод:

$$\Gamma = (8A_g + 7B_g)^{\text{КРС}} + (6A_u + 9B_u)^{\text{ИК}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Акуст}} \quad (2.1)$$

Всего в спектре 33 колебательные моды из которых 3 являются акустическими, 15 активны в спектре комбинационного рассеяния и характеризуются четными неприводимыми представлениями A_g и B_g , а оставшиеся 15 мод, соответствующие нечетным представлениям A_u и B_u активны в инфракрасном спектре. В настоящей работе получен полный набор колебательных мод, их частоты и интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Результаты расчета частот приведены в таблице 2.2. Также определены участвующие в колебаниях ионы по собственным векторам смещений и методом изотопического замещения (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Частоты фононных мод, активных в спектре КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и участвующие в колебаниях ионы. (в скобках приведены экспериментальные данные [9])

№	Неприводимое представление	Частота, см^{-1}	Участвующие ионы
1	B_g	95 (95)	Lu
2	A_g	157 (150)	Lu
3	B_g	171 (163)	Lu
4	B_g	207 (204)	O3
5	A_g	285 (285)	O2, O3
6	B_g	367 (373)	O2
7	A_g	376 (376)	O2
8	B_g	428 (422)	O3
9	A_g	444 (441)	O3
10	A_g	493 (490)	Si, O3
11	B_g	528 (527)	O2
12	A_g	675 (672)	Si
13	A_g	931 (927)	Si, O1, O3
14	A_g	963 (955)	Si, O2
15	B_g	941 (959)	Si, O3

Полученные значения частот хорошо согласуются с данными эксперимента, проведенного при температуре 20 К [9]. Максимальное отклонение составляет 5% в области низкочастотных и меньше 2% в области высокочастотных колебаний [A1]. Интенсивности линий рассчитаны со значениями параметров согласно эксперименту [9]: длина волны излучения источника возбуждения 488.0 нм и температура 20 К. В таблице 2.3 приведены рассчитанные частоты и значения интенсивностей мод, активных в спектре КРС. Интенсивности линий нормированы по максимальному значению среди линий спектра в одной поляризации. На рисунке 2.2 изображены экспериментальные и рассчитанные спектры КРС в двух поляризациях x_u и u_u .

Таблица 2.3. Рассчитанные частоты и значения интенсивности мод в спектре КРС пиросиликата лютеция для двух поляризаций xu (A_g) и yu (B_g)							
Неприводимое представление	№	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность, отн. ед.	Неприводимое представление	№	Частота, $см^{-1}$	Интенсивность, отн. ед.
B_g	1	95	29	A_g	2	157	173
	3	171	3		5	285	16
	4	207	1		7	376	37
	6	367	94		9	444	442
	8	428	1000		10	493	158
	11	528	2		12	675	442
	15	941	199		13	931	1000
					14	963	933

Сложной задачей, с экспериментальной точки зрения, являлось различить близлежащие моды (дублеты) № 6, 7 и № 14, 15. Расчеты же осуществляются для идеального кристалла и рамановский тензор рассчитывается напрямую, без влияния условий эксперимента и эффекта двулучепреломления, который затрудняет разделение A_g и B_g колебаний на экспериментальном спектре. Кроме того, трудно идентифицировать линии, обладающие слабой интенсивностью. Авторам работы [9] удалось различить моду № 3, которая отсутствует в [63], согласно расчету она имеет в 300 раз меньшую интенсивность, чем наиболее интенсивная мода № 8. Также в работах [9] и [63] различаются предложенные идентификации линий в высокочастотной области. Результаты расчета, полученные в настоящей работе, согласуются с уточнениями, сделанными авторами работы [9].

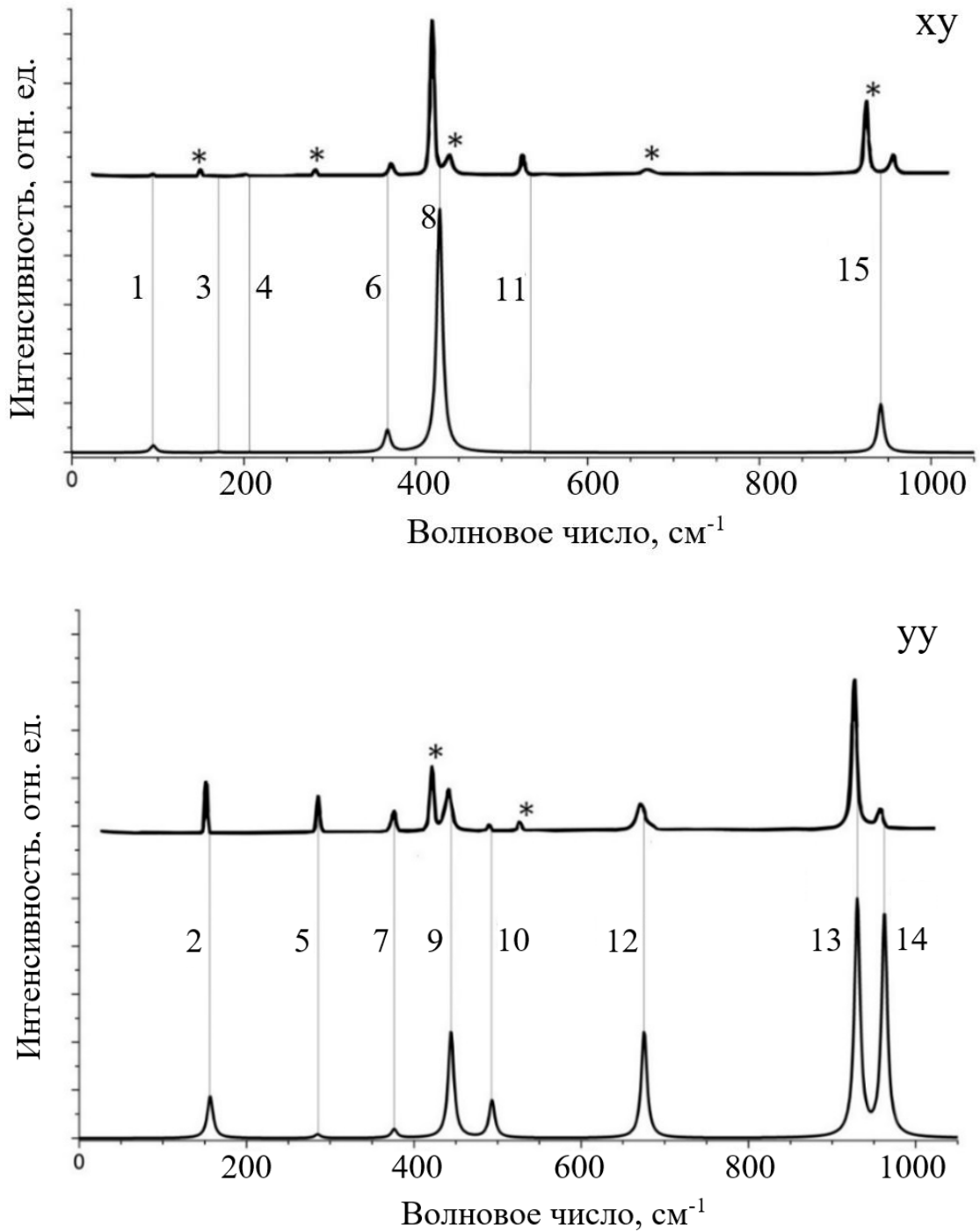


Рисунок 2.2. Сравнение экспериментальных [9] (верхние) и рассчитанных в настоящей работе (нижние) спектров КРС, в поляризации xy и yy . Цифрами обозначены линии, частоты и интенсивности которых приведены в таблице 2.3. Звездочками обозначены запрещенные в данной геометрии наблюдения линии.

Известно, что в области частот $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ должна наблюдаться синглетная A_g мода, которая представляет из себя симметричное колебание мостиковой связи между двумя тетраэдрами SiO_4 . По поведению данной моды и исчезновению ее из спектра делается вывод о деполимеризации анионного мотива при плавлении. На рисунке 2.3 приведена визуализация моды $A_g = 672\text{ см}^{-1}$, изображены смещения ионов. При данном колебании происходит изменение длины связи Si-O1-Si , при этом кислород O1 не сдвигается с исходного положения и угол связи не изменяется.

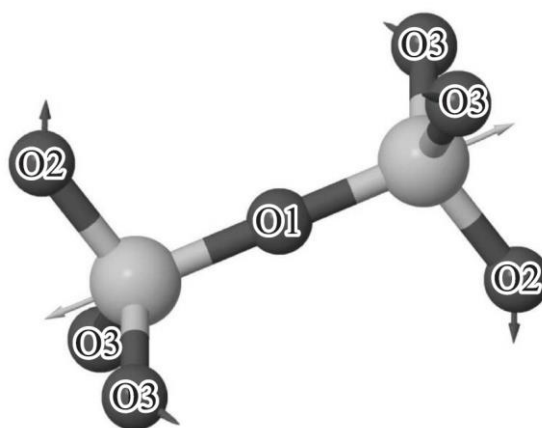


Рисунок 2.3. Смещения атомов в моде $A_g = 672\text{ см}^{-1}$ в кластере Si_2O_7 в соединении $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Светлыми обозначены ионы кремния.

Методом изотопического замещения определены участвующие в колебаниях ионы. Рассчитаны пять новых спектров, с заменой ионов в каждой симметрично неэквивалентной позиции на изотоп с большей массой примерно на 10%. Результаты расчета не сравниваются с реальными экспериментами по изотопическому замещению, целью данной процедуры является качественное определение степени участия в колебаниях ионов каждой неэквивалентной позиции. Ион ^{175}Lu заменялся на ^{184}Lu , ^{28}Si на ^{31}Si и каждый из симметрично неэквивалентных кислородов ^{16}O на ^{18}O . Сравнивая с исходным спектром получены зависимости изотопического сдвига от частоты, представленные на рисунке 2.4. Согласно полученным данным, кислород O1, образующий мостиковую связь Si-O1-Si , задействован только в одном высокочастотном колебании $A_g = 927\text{ см}^{-1}$, при том, что его смещения в этом колебании малы, по

сравнению с другими участниками колебания – Si и O3. Низкочастотным модам с частотами меньше 163 см^{-1} соответствуют колебания тяжелых ионов Lu, а ионы Si имеют наибольшую активность, преимущественно, в высокочастотных модах больше 490 см^{-1} .

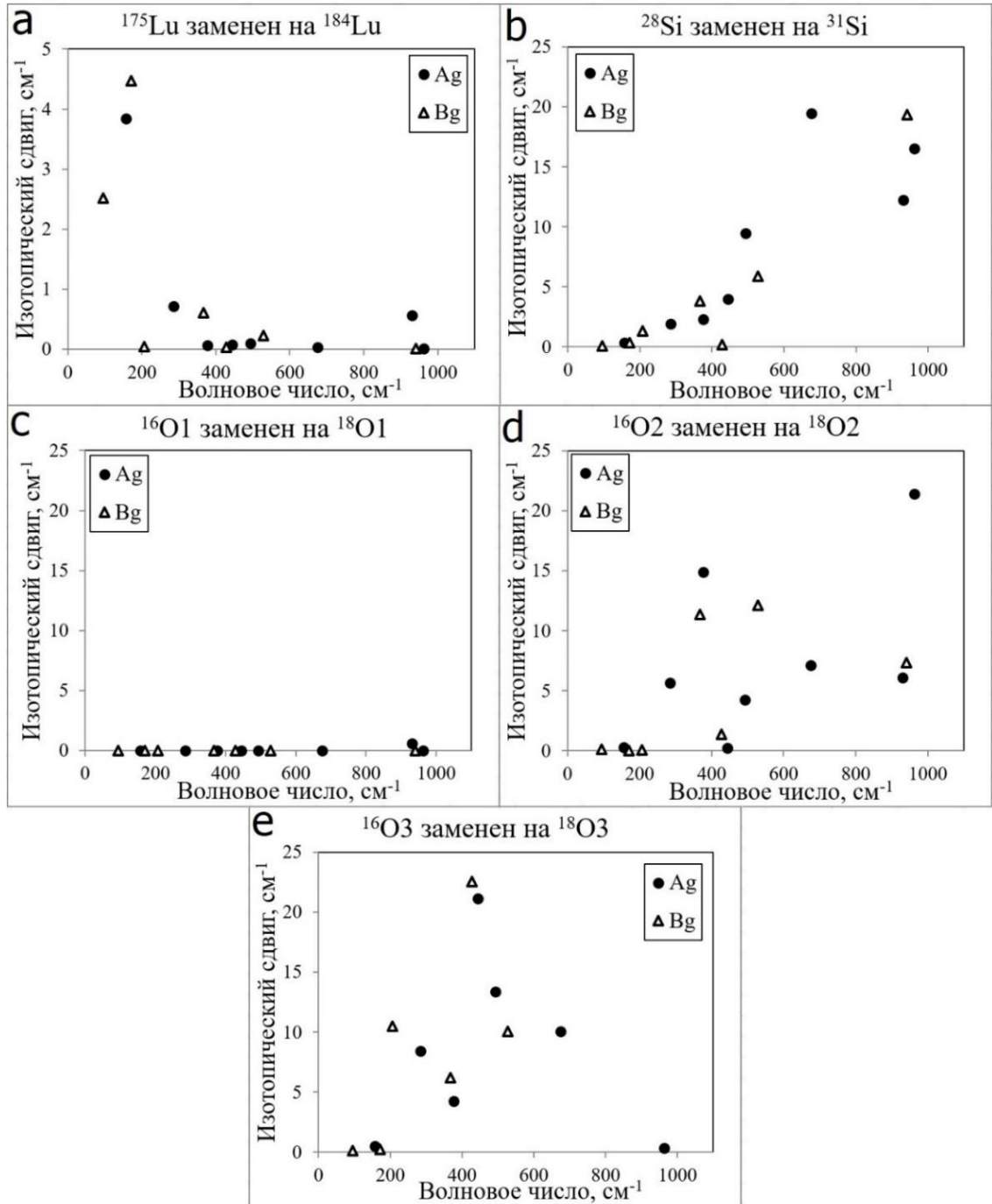


Рисунок 2.4. Изменение частот спектра КРС при изотопическом замещении для Lu₂Si₂O₇. *a* — ¹⁷⁵Lu на ¹⁸⁵Lu, *b* — ²⁸Si на ³¹Si, *c* — ¹⁶O1 на ¹⁸O1, *d* — ¹⁶O2 на ¹⁸O2, *e* — ¹⁶O3 на ¹⁸O3.

2.4 Упругие постоянные $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Проведены расчеты значений модулей упругости $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. В работе [11] представлен первопринципный расчет упругих постоянных $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, авторы использовали программный пакет CASTEP, работающий в базисе плоских волн и приближении LDA. Экспериментальных данных по измерению упругих постоянных $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в литературе не найдено, но присутствуют измерения величин, таких как модуль Юнга, модули сдвига и всестороннего сжатия, коэффициента Пуассона, которые можно рассчитать через упругие постоянные. Таким образом, можно провести сравнение результатов двух первопринципных расчетов в различных моделях (таблица 2.4), а также сравнить рассчитанные параметры упругих свойств кристалла с измеренными экспериментально. В целом, результаты расчетов настоящей работы и проведенных авторами [11] хорошо согласуются, различие присутствует в предсказании знака константы C_{35} . Согласно рассчитанным значениям постоянных упругости (таблица 2.4), кристалл $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является механически устойчивым, так как для него выполняются все условия, указанные в (1.58).

Таблица 2.4. Рассчитанные значения упругих постоянных $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученные в данной работе и рассчитанные авторами [11], ГПа.													
	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
Данная работа	327	227	223	88	98	87	96	116	-20	132	30	16	13
Расчет [11]	298	215	210	77	107	74	119	135	-24	118	42	-9	28

По методике усреднения Фойгта–Реусса–Хилла, описанной в главе 1, для пиросиликата лютеция были рассчитаны параметры упругости (таблица 2.5), а также построена зависимость модуля Юнга от направления в кристалле (рисунок 2.4). Величины B_H , G_H , E_H вычисляются через B_V , G_V , E_V и B_R , G_R , E_R согласно (1.48), (1.49) и далее будут обозначаться просто B , G , E . Экспериментальное значение модуля Юнга $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, измеренное при комнатной температуре [11], равно 178 ГПа, результат расчета настоящей работы 170 ГПа хорошо согласуется с

данным значением. Также в хорошем согласии находится значение коэффициента Пуассона 0.316 (0.306).

Таблица 2.5. Рассчитанные значения модулей всестороннего сжатия B_V, B_R, B_H , модулей сдвига G_V, G_R, G_H , модулей Юнга E_V, E_R, E_H в ГПа, а также коэффициент Пуассона μ для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. В скобках указаны экспериментальные значения [11].				
Схема усреднения	Модуль всестороннего сжатия	Модуль сдвига	Модуль Юнга	Коэффициент Пуассона
Фойгт (V)	157	72	188	0.301
Реусс (R)	151	57	152	0.333
Хилл (H)	154 (153)	65 (68)	170 (178)	0.316 (0.306)

Параметры анизотропии всестороннего сжатия и сдвига A_B, A_G для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, рассчитанные в настоящей работе, равны 0.02 и 0.12, соответственно, а величина индекса упругой анизотропии $A_U = 1.38$. Таким образом, пиросиликат лютеция имеет значительную анизотропию упругих свойств, при этом определяющей является сдвиговая анизотропия A_G . Это также видно по зависимости модуля Юнга от направления в кристалле (рисунок 2.5). Для изотропного материала данное распределение имеет форму сферы. Соотношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия G/B для пиросиликата лютеция равно 0.42, что говорит о пластичности данного материала $G/B < 0.57$ [52, 53]. На пластичность $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ также указывает значение коэффициента Пуассона $\mu = 0.316 > 0.260$. Рассчитанное значение твердости по Виккерсу равно $H = 6.5$ ГПа и находится в хорошем согласии с экспериментом [11] (7.0 ± 0.3 ГПа).

По полученным значениям модулей, приведенных в таблице 2.5, рассчитаны такие акустические характеристики как продольная, поперечная и средняя скорости звука $v_L, v_T, \langle v \rangle$ и параметр Грюнайзена γ_a , а также рассчитана температура Дебая θ_D и коэффициент высокотемпературной (максимальной) теплопроводности k (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Рассчитанные значения скоростей звука v_L , v_T , $\langle v \rangle$ в м/с, температуры Дебая θ_D в К (в скобках приведено экспериментальное значение [11]), коэффициента теплопроводности k в Вт/м · К и параметра Грюнайзена γ_a для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Также приведена плотность кристалла ρ в г/см³.

v_L	3270	ρ	6.04 (6.25)
v_T	6311	θ_D	464 (470)
$\langle v \rangle$	3661	k	0.91
γ_a	1.88		

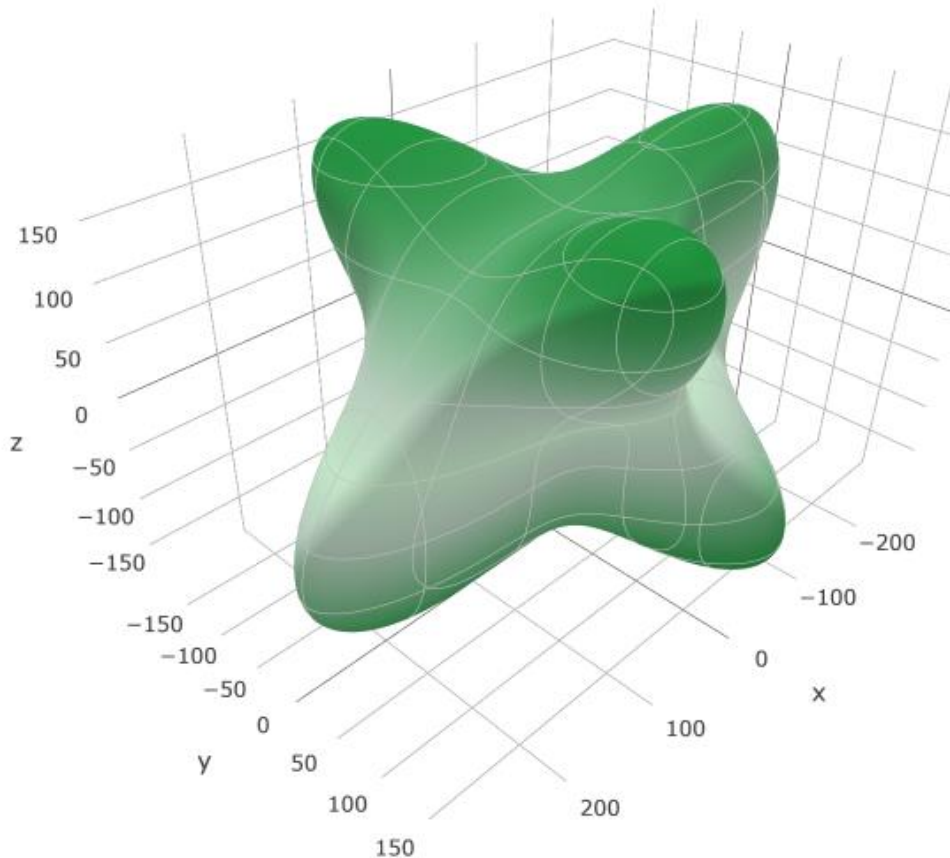


Рисунок 2.5. Зависимость модуля Юнга от направления в кристалле $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, построенная по рассчитанным в настоящей работе значениям упругих модулей.

2.5 Краткие выводы

В данной главе в едином первопринципном подходе описаны кристаллическая структура, спектр КРС и упругие свойства низкосимметричной оптической матрицы – пиросиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Полученные значения для параметров структуры находятся в согласии с экспериментальными данными с отклонением меньше 1%.

Впервые получен полный набор мод, активных в спектре КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, их частоты и интенсивности. Максимальное отклонение от эксперимента [9] по величинам частот составило 5% в области низкочастотных и меньше 2% в области высокочастотных колебаний. Результаты подтверждают идентификацию спектра, предложенную авторами [9]. Спектр исследован методом изотопического замещения и выяснены участвующие в колебаниях ионы. Показано, что кислород, являющийся мостиковым в пироанионе $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, не задействован в КР-активных колебаниях.

Рассчитаны упругие постоянные для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Получены значения модуля Юнга, модулей всестороннего сжатия и сдвига. Оценены параметры анизотропии, скорости звука, а также температура Дебая и коэффициент минимальной (высокотемпературной) теплопроводности. Полученные значения находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными, а также данными расчета в другой первопринципной модели в формализме плоских волн и приближения локальной плотности.

Таким образом разработан подход, позволяющий из первых принципов рассчитать параметры кристаллической структуры, колебательные спектры и упругие постоянные низкосимметричного кристалла с редкоземельной подрешеткой. Хорошее согласие рассчитанных значений с полученными экспериментально указывает на возможность применения данного подхода для расчета свойств других силикатов и изоструктурных соединений.

ГЛАВА 3. ОКСИОРТОСИЛИКАТЫ

3.1 Введение

Данная глава посвящена исследованию кристаллов оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ (R – редкоземельный ион). Монокристаллы оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ активно исследуются в настоящее время как оптические матрицы и перспективные лазерные материалы. Допированные редкоземельными ионами, данные кристаллы используются в качестве детекторов гамма-лучей [5], а также в позитронно-эмиссионной томографии [4]. Ярким примером является оксиортосиликат лютеция Lu_2SiO_5 . Одной из отличительных особенностей кристаллов Lu_2SiO_5 является низкая теплопроводность. Так, например, множество работ посвящено исследованию кристалла оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 , допированного церием ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$), который используется в различных целях, в том числе, в условиях космоса [7]. Так как структура оксиортосиликатов относится к моноклинной сингонии, исследование их оптических спектров является сложной задачей с экспериментальной точки зрения. Авторы работы [10] провели детальное экспериментальное исследование спектра комбинационного рассеяния света оксиортосиликата Lu_2SiO_5 в широком диапазоне температур 300–2300 К и предложили идентификацию спектра. Был выращен образец Lu_2SiO_5 структуры *B*-типа и измерен спектр КРС для различных поляризаций. В качестве источника возбуждения были использованы линии 488 и 514.5 нм аргонового лазера для измерений при комнатной температуре и линия 510.5 нм лазера на парах меди для высокотемпературных измерений. В результате, авторам удалось различить 42 из 48 линий в спектре кристалла Lu_2SiO_5 . Эти данные были получены впервые и имеют важность как для исследования оксиортосиликатов, так и для других силикатов, содержащих комплексы SiO_4 .

Кристаллы оксиортосиликатов также привлекли внимание исследователей как материалы, обладающие подходящими характеристиками для использования в качестве термобарьерных покрытий. Поиск керамик с низкой теплопроводностью является основной задачей для улучшения характеристик теплоизоляционных

материалов. Основными признаками при качественном выявлении кандидатов на низкую теплопроводность являются разупорядоченная кристаллическая структура, неоднородная атомная связь и большой средний атомный вес [67]. Из соединений, подходящих под данные критерии, активно исследуются редкоземельные оксиортосиликаты, фосфаты, цирконаты и алюмосиликаты [68]. Из редкоземельных силикатов изучены соединения Y_2SiO_5 , $\gamma-Y_2Si_2O_7$, $\beta-Yb_2Si_2O_7$ и $\beta-Lu_2Si_2O_7$ которые имеют высокую фазовую стабильность, низкий коэффициент теплового расширения и низкую теплопроводность [11, 69, 70, 71]. В недавней работе теоретически и экспериментально исследован Lu_2SiO_5 , проведены измерения внутренней теплопроводности решетки и показано, что данный кристалл обладает очень низкой теплопроводностью [6].

Таким образом, целью данной главы является провести первопринципное исследование кристаллической структуры, спектра КРС и упругих свойств ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R – редкоземельный ион), провести сравнение полученной идентификации спектра Lu_2SiO_5 с экспериментальными данными и для ряда оксиортосиликатов исследовать особенности кристаллической структуры, упругих свойств и изучить влияние редкоземельного иона на данные свойства.

Для исследования оксиортосиликатов был использован первопринципный метод, показавший комплексное согласие с экспериментальными данными для схожего по структуре, химическому составу и типу связи монокристалле пиросиликата лютеция, описанный в главе 1. Были использованы те же полноэлектронные базисы и псевдопотенциал для описания ионов Si, O и Lu, которые указаны в главе 2. Были выбраны такие же параметры точности.

3.2 Кристаллическая структура Lu_2SiO_5

Кристаллическая структура оксиортосиликата лютеция определена в работе [72] методом дифракции нейтронов. Данный кристалл имеет низкосимметричную моноклинную структуру, пространственная группа $C2/c$ № 15, $Z = 4$ (B -тип структуры).

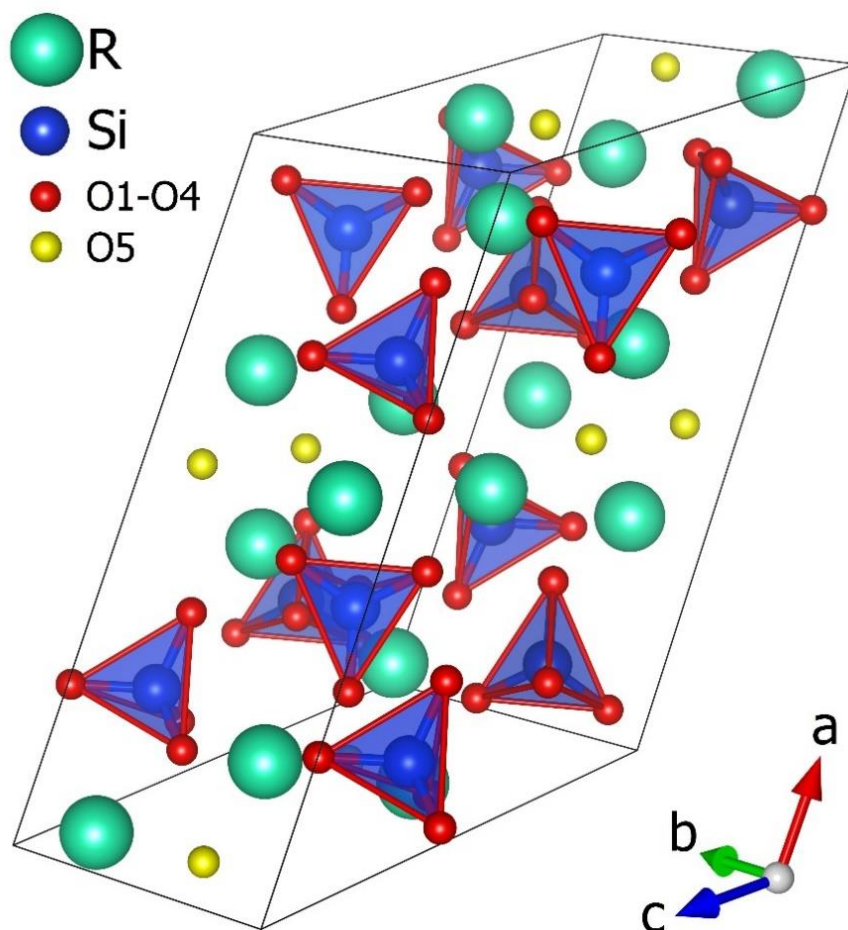


Рисунок 3.1. Кристаллическая структура оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$) со структурой В-типа (пространственная группа $C2/c$)

Оксиортосиликаты кристаллизуются в два различных типа структуры в зависимости от редкоземельного иона. Кристаллы с $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ имеют моноклинную структуру пространственной группы $P2_1/c (C_{2h}^5)$ с $Z = 4$ (структура А-типа). Вторая половина ряда R_2SiO_5 ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$) имеет структуру В-типа (рисунок 3.1). В отличие от пиросиликата лютеция, в кристалле Lu_2SiO_5 тетраэдрические комплексы SiO_4 являются изолированными. Кроме того, данный кристалл имеет так называемые «не связанные с кремнием» свободные кислороды в позиции O5, ближайшим окружением которых являются четыре иона лютеция, и OLu_4 формируют бесконечную цепочку искаженных тетраэдров с общим ребром вдоль оси c .

Кристаллическая структура определяется параметрами a , b , c и углом β между осями a и c . Результаты для постоянных решетки, координат ионов в ячейке и длин связей (таблица 3.1), рассчитанные в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [72].

Таблица 3.1. Рассчитанные и экспериментальные (в скобках) [72] параметры структуры Lu_2SiO_5				
Постоянная решетки	a	b	c	β
Значение, Å	14.246 (14.277)	6.704 (6.640)	10.320 (10.246)	121.738° (122.224°)
Координаты ионов в ячейке				
Ион	Символ Уайкоффа	x/a	y/b	z/c
Lu	8f	0.5381 (0.5373)	0.7547 (0.7559)	0.4704 (0.4670)
Lu	8f	0.1428 (0.1409)	0.3834 (0.3773)	-0.1599 (-0.1636)
Si	8f	0.3178 (0.3179)	0.5919 (0.5917)	0.1938 (0.1931)
O1	8f	0.4103 (0.4111)	0.5118 (0.5061)	0.3647 (0.3620)
O2	8f	0.3786 (0.3801)	0.7853 (0.7883)	0.1693 (0.1762)
O3	8f	0.2017 (0.2023)	0.6527 (0.6489)	0.1783 (0.1768)
O4	8f	0.2988 (0.2984)	0.4244 (0.4289)	0.0676 (0.0629)
O5	8f	0.0157 (0.0177)	0.4069 (0.4034)	-0.1049 (-0.1025)
Длины связей (Å)				
Lu1-O1		2.233 (2.256)	Lu2-O2	2.236 (2.234)
Lu1-O1		2.320 (2.295)	Lu2-O3	2.240 (2.235)
Lu1-O2		2.309 (2.330)	Lu2-O4	2.244 (2.238)
Lu1-O3		2.272 (2.275)	Lu2-O4	2.241 (2.235)
Lu1-O5		2.163 (2.160)	Lu2-O5	2.171 (2.165)
Lu1-O5		2.364 (2.343)	Lu2-O5	2.291 (2.264)
Si-O1		1.635 (1.624)	Si-O3	1.625 (1.614)
Si-O2		1.651 (1.639)	Si-O4	1.632 (1.621)

3.3 Спектр комбинационного рассеяния Lu_2SiO_5

Оксиортосиликат лютеция содержит четыре формульных единицы на ячейку, что равно 32 ионам. Таким образом в Lu_2SiO_5 имеет место 96 фундаментальных

колебания. В соответствии с теоретико-групповым анализом, в центре первой зоны Бриллюэна спектр выглядит следующим образом [10]:

$$\Gamma = (24A_g + 24B_g)^{КРС} + (23A_u + 22B_u)^{ИК} + (A_u + 2B_u)^{Акуст} \quad (3.1)$$

Среди 48 нечетных мод три являются акустическими, $23A_u$ и $22B_u$ могут быть обнаружены на инфракрасном спектре. Спектр комбинационного рассеяния состоит из 48 четных мод $24A_g$ и $24B_g$. В таблице 3.2 приведены результаты расчета частот мод активных в спектре КРС, проведенного в настоящей работе, и сравнение с экспериментом [10].

Таблица 3.2. Рассчитанные в данной работе и экспериментально полученные [10] частоты (в см^{-1}) КР-активных мод для Lu_2SiO_5 .							
Данная работа		Эксперимент		Данная работа		Эксперимент	
A_g	B_g	A_g	B_g	A_g	B_g	A_g	B_g
	74		74		352		363
80		80		372		379	
85			91		375	382	
	91	95	95	398			
	110	119			408		407
122		124		412		412	
	124			425		423	
133		138			449	432	440
142		144			520		
	145			530		522	
	151		152	545		547	
159		157			559		562
	169		177	566			
192		194			580		566
	193				593		593
	212		216	626		624	
215		220			885		883
223		233		894		893	
267		267			917		
	269		270	918		917	
	313			965		968	956
315		328		972			984
	337		345		998	1004	
350					1010		1007

Спектр КРС для неполяризованного случая (рисунок 3.2), рассчитанный с использованием подхода описанного в главе 1, хорошо согласуется с экспериментальными данными [10]. Функционал WC1LYP, с помощью которого были получены основные результаты работы, имеет долю ХФ-обмена 16%. Были проведены расчеты и другими популярными гибридными функционалами B3LYP [16] и PBE0 [38], которые отличаются способом учета обменного и корреляционного взаимодействия, а также долей обмена Хартри-Фока, равной 20% и 25%, соответственно. Показано, что расчет в различных гибридных функционалах приводит к незначительным изменениям и общему сдвигу частот в спектре. На рисунке 3.3 приведены частоты мод, которые соответствуют неприводимым представлениям A_g (a) и B_g (b) и рассчитаны, используя различные функционалы. Так как все $24A_g$ линии были обнаружены на эксперименте, возможно провести полное сравнение рассчитанных частот с экспериментальными.

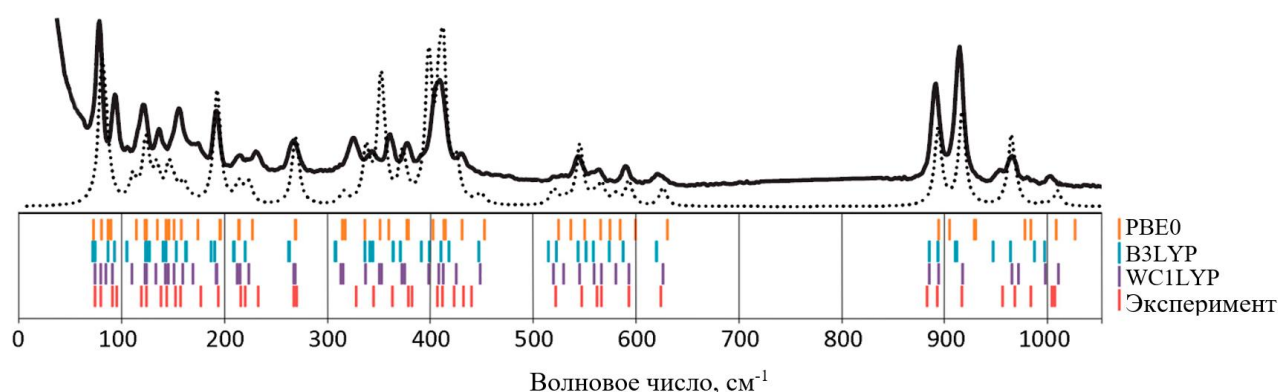


Рисунок 3.2. Сравнение экспериментального [10] и рассчитанного спектра КРС поликристалла Lu_2SiO_5 . Рассчитаны три спектра с использованием различных гибридных функционалов (PBE0, B3LYP, WC1LYP). Сплошной линией показан экспериментальный спектр, измеренный при 300 К, а прерывистая линия — это спектр КРС рассчитанный в функционале WC1LYP.

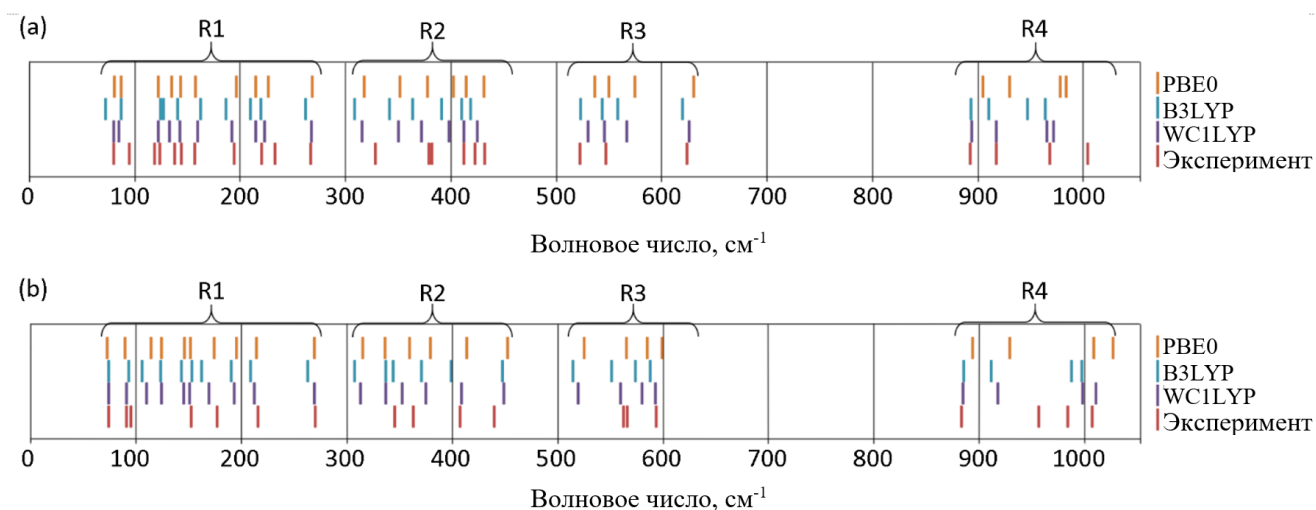


Рисунок 3.3. Сравнение экспериментальных [10] и рассчитанных КРС-активных A_g (a) и B_g (b) мод Lu_2SiO_5 . Представлены результаты расчета различными функционалами. Спектр разделен на четыре области (с R1 по R4).

Колебательный спектр исследован методом изотопического замещения для определения участвующих в колебаниях ионов (рисунок 3.4). Особое внимание было уделено внутренним колебаниям тетраэдра SiO_4 . После замены массы иона на большую, что соответствует замене иона на его более тяжелый изотоп, были пересчитаны частоты колебаний. Частота каждой моды изменяется в зависимости от степени участия замененного иона в колебании.

Первопринципные расчеты оказываются незаменимыми для установления степени участия различных ионов в колебаниях, так как позволяют заменять ионы конкретной симметрично неэквивалентной позиции, что сложно осуществить на эксперименте и требует специальных методик. Расчет позволил исследовать степень участия «не связанного с кремнием» кислорода O5, выявить в каких колебаниях он участвует и отделить их от внутренних колебаний комплекса SiO_4 . Массы замещающих ионов были примерно на 10% больше исходных. Ионы ^{175}Lu были заменены на ^{184}Lu , ^{28}Si заменялся на ^{31}Si , а ионы кислорода ^{16}O на ^{18}O изотоп. Также был проведен анализ рассчитанных собственных векторов колебаний и выделены области внутренних и внешних колебаний.

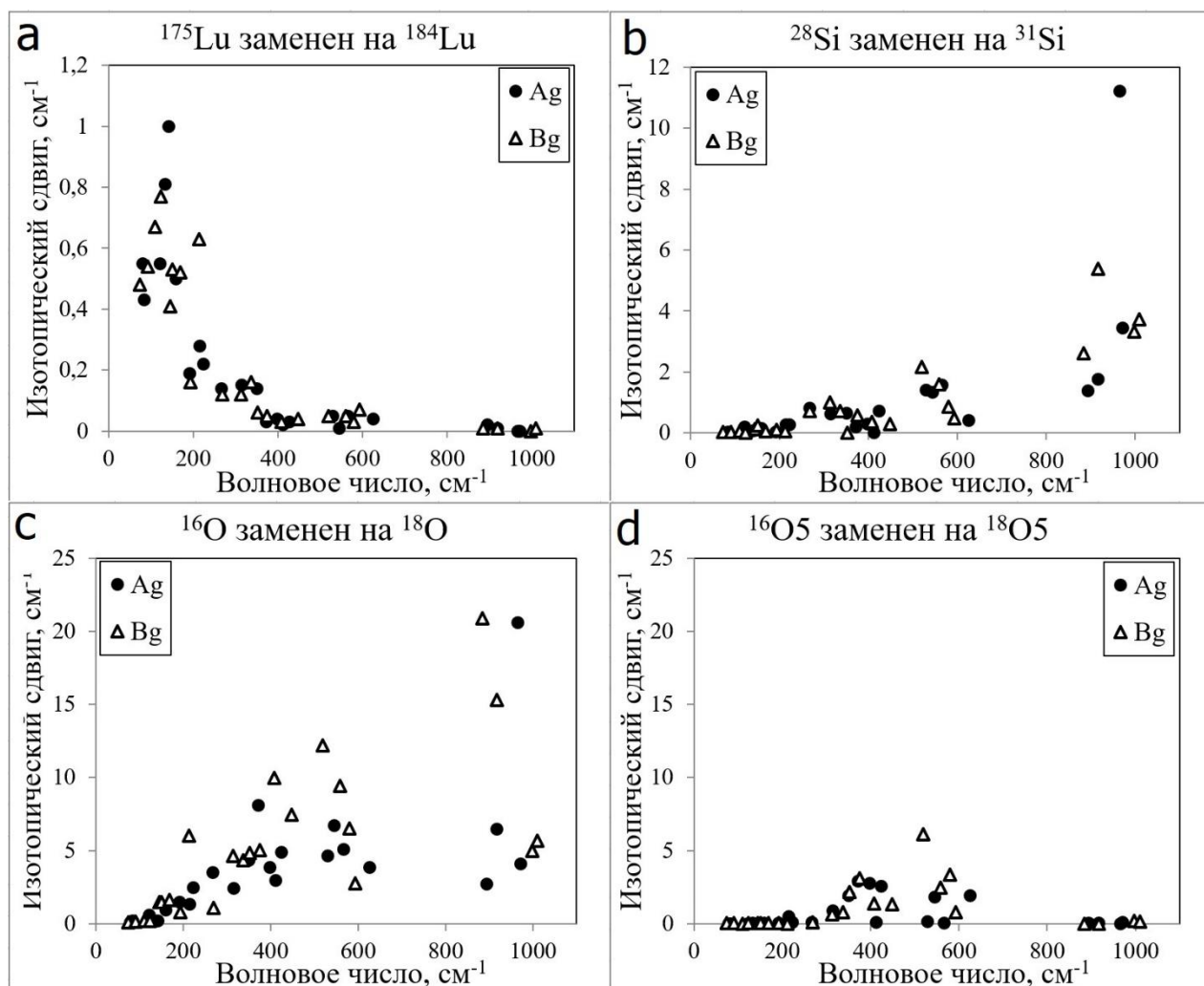


Рисунок 3.4. Изменение частот спектра КРС при изотопическом замещении для Lu_2SiO_5 . Для ^{175}Lu обе позиции иона были замещены на ^{184}Lu (a). Ион ^{28}Si заменялся на ^{31}Si (b). Представлены результаты замещения всех кислородов ^{16}O на ^{18}O (c), а также позиции O5 отдельно (d).

Использованная первопринципная модель дает хорошее описание спектра комбинационного рассеяния света Lu_2SiO_5 [A4]. Лучшее согласие с экспериментом как для параметров кристаллической структуры (максимальное отклонение меньше 2%), так и для колебательного спектра поликристалла, достигается при использовании функционала WC1LYP, который показал хорошие результаты и для пиросиликата лютетия (глава 2). Результаты расчета зонной структуры также показали хорошее согласие с экспериментом по величине запрещенной щели:

расчетное значение 6.43 эВ, а полученное экспериментально 6.40 эВ (195 нм) из спектра поглощения не допированного монокристалла Lu_2SiO_5 [73]. Таким образом, можно говорить, что исследуемые свойства данного кристалла хорошо описываются использованной моделью. Тем не менее, при более детальном рассмотрении спектра, обнаружены различия с экспериментальными данными для мод, соответствующих неприводимому представлению A_g . Для анализа использованы данные, полученные методом изотопического замещения и рассчитанные собственные вектора колебаний, а также визуализация колебаний в программе Moldraw [74]. Для более детального рассмотрения результатов разделим спектр на четыре области (рисунок 3.3)

Низкочастотная область частот R1 (с 74 по 270 см^{-1}) содержит моды, соответствующие колебаниям тетраэдров SiO_4 (как целого), вращательного и трансляционного типа. В колебаниях в данной области задействованы тяжелые редкоземельные ионы, ион Lu1 оказывает основной вклад на моды с частотами до 200 см^{-1} , а Lu2 – вплоть до 270 см^{-1} . Свободный кислород O5 не вовлечен в колебания с частотами ниже 200 см^{-1} и имеет нулевой изотопический сдвиг. На экспериментальном спектре в данной области обнаружены 11 A_g мод. В соответствии с расчетами настоящей работы, только 10 A_g мод присутствует в данном диапазоне. Сопоставление мод показало, что обнаруженная на эксперименте мода A_g с частотой 119 см^{-1} выпадает из общей тенденции, при этом остальные частоты хорошо сопоставляются с расчетными.

Область частот R2 (с 313 по 449 см^{-1}) также содержит преимущественно внешние колебания SiO_4 , но можно видеть влияние свободного кислорода O5. Моды с более высокими частотами в данной области соответствуют внутренним колебаниям SiO_4 . При сравнении с экспериментом можно видеть небольшие отклонения и занижение расчетных частот относительно экспериментальных значений.

В области средних частот R3 (с 519 по 626 см^{-1}) содержатся моды, соответствующие внутренним колебаниям SiO_4 ножничного и веерного типа. В

данной области, как и в предыдущей, высокая степень участия «не связанного с кремнием» кислорода O5. При сравнении с экспериментальным спектром видно хорошее согласие, но сравнение A_g мод показало, что в экспериментальном спектре отсутствует мода с частотой около 566 см^{-1} и всего три линии обнаружено на экспериментальном спектре против четырех, предсказанных на расчетном.

В высокочастотной области R4 лежит 8 мод (с 884 по 1010 см^{-1}), которые соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям комплексов SiO_4 . Редкоземельные ионы и кислород O5 не оказывают влияния на моды в данной области и имеют нулевой изотопический сдвиг.

3.4 Упругие постоянные Lu_2SiO_5

Для оксиортосиликата лютеция также рассчитаны упругие постоянные и модули, параметры анизотропии, коэффициент Пуассона и твердость. Проведена оценка скоростей звука, температуры Дебая, коэффициента теплопроводности и параметра Грюнайзена. Теми же авторами, которые провели исследования упругих свойств $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, были измерены некоторые параметры упругости и теплопроводность для Lu_2SiO_5 , а также вычислены упругие постоянные в приближении LDA [6]. В таблице 3.3 приведено сравнение рассчитанных значений упругих постоянных в настоящей работе и рассчитанных в другой модели авторами [6]. Несмотря на различия в значениях некоторых упругих постоянных, рассчитанные характеристики упругих свойств находятся в хорошем согласии с экспериментом (в скобках): модуль Юнга 167 (172) ГПа, температура Дебая 422 (423) К, а также минимальный коэффициент теплопроводности 0.83 (0.84) Вт/м · К. Кроме того, рассчитанные в настоящей работе значения скоростей звука, температуры Дебая совпадают с рассчитанными в работе [6] в пределах 3%. В таблице 3.4 приведены рассчитанные значения модулей по схеме усреднения Фойгта-Реусса-Хилла, а также коэффициент Пуассона для Lu_2SiO_5 .

Таблица 3.3. Рассчитанные значения упругих постоянных Lu_2SiO_5 полученные в данной работе и рассчитанные авторами [6], в ГПа.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{23}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
Данная работа	247	260	159	81	81	55	97	104	-12	60	-1.6	22	8
Расчет [6]	232	191	214	47	91	65	53	98	13	46	-17	-20	10

Рассчитанные параметры анизотропии всестороннего сжатия A_B и анизотропии сдвига A_G для Lu_2SiO_5 равны 0.05 и 0.07, соответственно, а универсальный параметр анизотропии $A_U = 0.83$. Таким образом, по сравнению с пироксиликатом, оксиортосиликат лютеция имеет меньшую анизотропию сжатия и сдвига, при этом сдвиговая анизотропия имеет сравнимое значение с анизотропией всестороннего сжатия. По зависимости модуля Юнга от направления в кристалле (рисунок 3.5) также видно, что $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Lu_2SiO_5 имеют различные направления вдоль которых модуль Юнга принимает максимальное значение. В то же время, средние значения модуля Юнга у кристаллов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Lu_2SiO_5 различаются незначительно 170 ГПа и 167 ГПа, также, как и модуль сдвига 65.4 ГПа и 64.6 ГПа, соответственно. Рассчитанное значение модуля всестороннего сжатия у Lu_2SiO_5 больше на 24%, чем у $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Таблица 3.4. Рассчитанные значения модулей всестороннего сжатия B_V, B_R, B_H , модулей сдвига G_V, G_R, G_H , модулей Юнга E_V, E_R, E_H в ГПа, а также коэффициент Пуассона μ для Lu_2SiO_5 . В скобках указаны значения, полученные из эксперимента [6].

Схема усреднения	Модуль всестороннего сжатия	Модуль сдвига	Модуль Юнга	Коэффициент Пуассона
Фойгт (V)	131	70	178	0.273
Реусс (R)	118	61	156	0.279
Хилл (H)	124(113)	65(71)	167(172)	0.276(0.250)

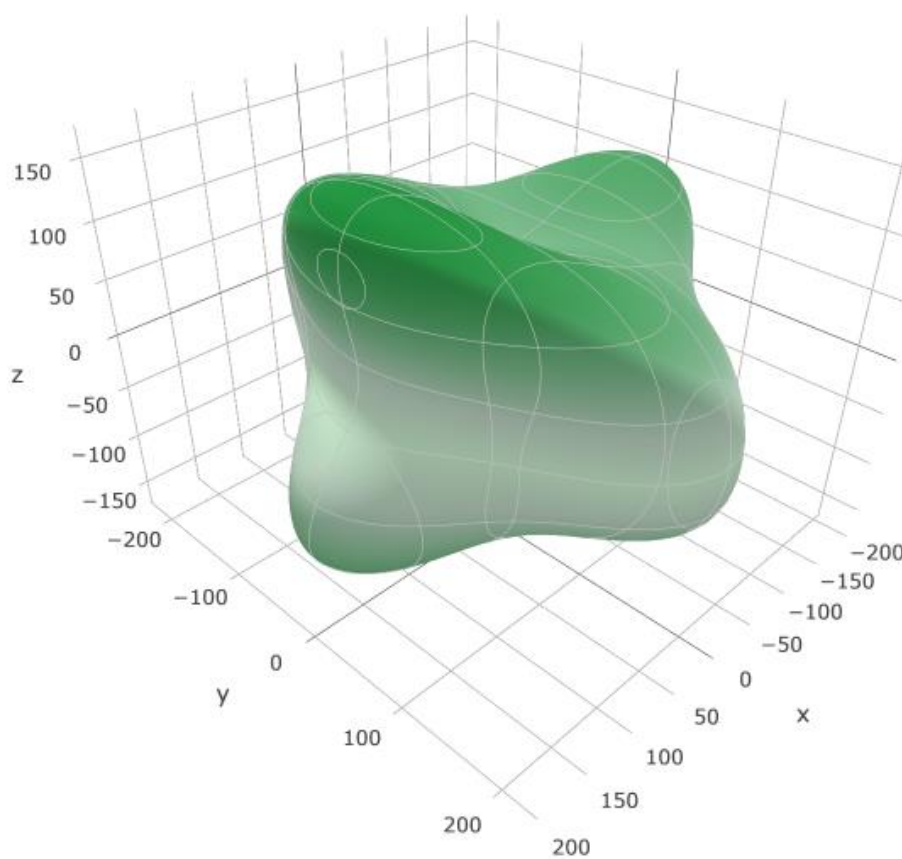


Рисунок 3.5. Зависимость модуля Юнга от направления в кристалле Lu_2SiO_5 , построенное по рассчитанным в настоящей работе значениям упругих модулей.

Соотношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия $G/B = 0.52$ у Lu_2SiO_5 близко к границе критерия пластичности $G/B < 0.57$. Коэффициент Пуассона $\mu \sim 0.26$ также принимает значение близкое к граничному по критерию пластичности. В сравнении с пироксиликатом, оксиортосиликат имеет большую твердость (8.5 ГПа против 6.5 ГПа) и данное значение также хорошо согласуется с экспериментом (8.9 ± 0.2 ГПа [6]).

Таким образом, в сравнении с $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Lu_2SiO_5 является менее пластичным, но имеет большую твердость. Оба кристалла имеют примерно одинаковые средние значения модуля Юнга, но Lu_2SiO_5 обладает меньшей анизотропией сжатия и сдвига. Важно отметить, что теплопроводность Lu_2SiO_5 меньше на $\sim 10\%$ чем у

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, что делает его более привлекательным материалом для использования в качестве термобарьерного покрытия.

Таблица 3.5. Сравнение рассчитанных в данной работе и авторами [6] (в скобках) значений скоростей звука v_L , v_T , $\langle v \rangle$ в м/с, температуры Дебая θ_D в К, коэффициента теплопроводности k в Вт/м · К и параметра Грюнайзена γ_a для Lu_2SiO_5 . Также указана плотность кристалла ρ в г/см ³			
v_T	3002 (3002)	ρ	7.25 (7.40)
v_L	5400 (5214)	θ_D	422 (423)
$\langle v \rangle$	3344 (3334)	k	0.831 (0.840)
γ_a	1.63 (1.50)		

3.5 Кристаллическая структура оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$

Оксиортосиликаты кристаллизуются в два типа структуры, в зависимости от редкоземельного иона в кристаллической решетке. Оксиортосиликаты с ионами из первой половины лантаноидов $R_2\text{SiO}_5$, где $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ кристаллизуются в моноклинную структуру пространственной группы $P2_1/c$ (C_{2h}^5) (структура А-типа (рисунок 3.6)) с $Z = 4$, а кристаллы с ионами из второй половины $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и Y имеют также моноклинную структуру, но характеризующуюся другой пространственной группой $C2/c$ (C_{2h}^6) (структура В-типа (рисунок 3.1)) и имеют большее количество ионов в ячейке ($Z = 8$).

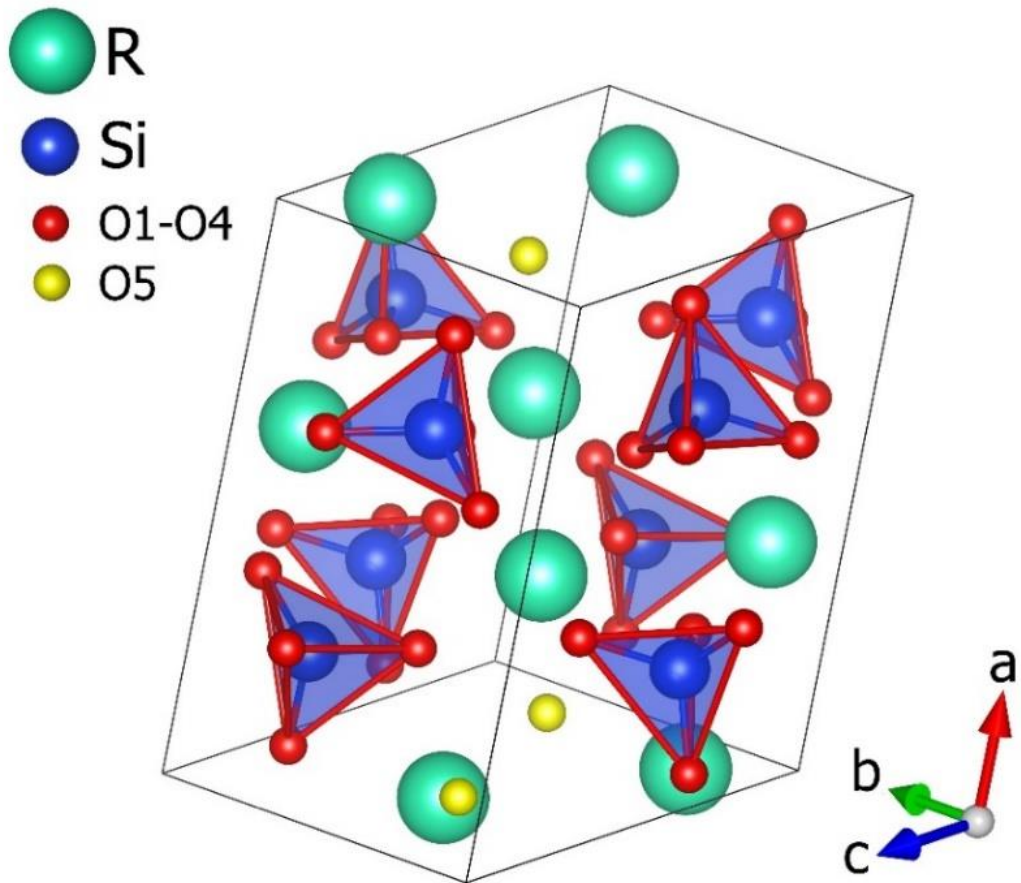


Рисунок 3.6. Кристаллическая структура оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) со структурой А-типа (пространственная группа $P2_1/c$)

Рассчитаны параметры структуры для ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$). Значения постоянных решетки и длин связей представлены в таблице 3.6 для соединений со структурой А-типа и в таблице 3.7 для В-типа. Как видно по значениям постоянных решетки, результаты расчета структуры описывают уменьшение объема ячейки, соответствующее лантаноидному сжатию La – Lu при уменьшении ионного радиуса лантаноида. Одно из различий двух типов структур, как можно видеть, в том, что все значения длин связей R–O у кристаллов со структурой В-типа меньше, чем у кристаллов со структурой А-типа.

Таблица 3.6. Рассчитанные параметры кристаллической структуры оксиортосиликатов со структурой А-типа R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) в Å, угол β в градусах.						
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a	9.496	9.424	9.394	9.338	9.307	9.222
b	7.714	7.568	7.503	7.380	7.336	7.217
c	7.158	7.054	7.008	6.927	6.889	6.796
$\beta, ^\circ$	109.06	108.80	108.67	108.43	108.32	107.97
R1-O1	2.455	2.410	2.393	2.309	2.351	2.317
R1-O1	2.480	2.439	2.421	2.321	2.373	2.335
R1-O1	2.481	2.440	2.423	2.329	2.377	2.348
R1-O2	2.553	2.510	2.492	2.400	2.445	2.408
R1-O5	2.560	2.518	2.500	2.410	2.450	2.410
R1-O5	2.652	2.628	2.616	2.523	2.568	2.536
R2-O1	2.502	2.475	2.464	2.362	2.433	2.402
R2-O2	2.528	2.477	2.454	2.299	2.392	2.344
R2-O2	2.626	2.596	2.581	2.530	2.546	2.517
R2-O3	2.590	2.530	2.504	2.370	2.438	2.390
R2-O3	2.650	2.616	2.600	2.511	2.557	2.523
R2-O4	2.615	2.577	2.560	2.428	2.513	2.466
Si-O1	1.661	1.661	1.660	1.686	1.659	1.658
Si-O2	1.659	1.651	1.649	1.647	1.643	1.638
Si-O3	1.619	1.616	1.615	1.607	1.611	1.607
Si-O4	1.653	1.653	1.652	1.636	1.652	1.653

Важно отметить, что длины связей Si–O в тетраэдре SiO_4 практически не меняются по всему ряду соединений, изменения остаются в пределах сотых ангстрема, а для R_2SiO_5 со структурой В-типа значения меняются в пределах тысячных ангстрема. Для пиросиликата лютеция $Lu_2Si_2O_7$, который имеет другую кристаллическую структуру, рассчитанные значения длин связей Si–O в пироанионе $[Si_2O_7]^{6-}$ также находятся в пределах 1.63–1.65 Å. Таким образом можно говорить о слабом влиянии редкоземельной подрешетки на кремний-кислородные комплексы в структуре данных силикатов и сильной ковалентной связи между ионами Si и O.

Таблица 3.7. Рассчитанные параметры кристаллической структуры оксиортосиликатов со структурой *B*-типа R_2SiO_5 ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) в Å, угол β в градусах.

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a	14.717	14.672	14.631	14.590	14.553	14.246
b	6.913	6.888	6.866	6.843	6.823	6.704
c	10.712	10.660	10.614	10.567	10.527	10.319
$\beta, ^\circ$	122.116	122.123	122.125	122.124	122.126	121.718
R1-O1	2.366	2.351	2.337	2.323	2.311	2.233
R1-O1	2.411	2.399	2.388	2.377	2.368	2.320
R1-O2	2.441	2.430	2.418	2.407	2.397	2.309
R1-O3	2.396	2.383	2.370	2.358	2.345	2.272
R1-O5	2.288	2.274	2.260	2.247	2.234	2.163
R1-O5	2.428	2.419	2.411	2.403	2.395	2.364
R2-O2	2.363	2.350	2.337	2.324	2.313	2.236
R2-O3	2.348	2.336	2.324	2.313	2.304	2.240
R2-O4	2.354	2.341	2.325	2.312	2.301	2.244
R2-O4	2.350	2.337	2.328	2.316	2.305	2.241
R2-O5	2.283	2.270	2.257	2.245	2.234	2.171
R2-O5	2.355	2.345	2.336	2.327	2.319	2.291
Si-O1	1.643	1.642	1.641	1.640	1.639	1.635
Si-O2	1.658	1.658	1.658	1.658	1.658	1.651
Si-O3	1.626	1.626	1.626	1.626	1.626	1.625
Si-O4	1.640	1.640	1.639	1.638	1.637	1.632

Редкоземельные ионы R, кроме Lu^{3+} и La^{3+} , в данных кристаллах имеют электронную конфигурацию с неспаренными электронами на $4f$ оболочке. Чтобы значительно сократить вычислительные затраты на оптимизацию кристаллической структуры и расчет колебательных спектров R_2SiO_5 , как и в случае Lu_2SiO_5 , для ионов лантаноидов использовались псевдопотенциалы в модели « $4f$ -in-core», которая описана в главе 1. Несмотря на то, что $4f$ электроны не учитываются напрямую, тестовые расчеты с использованием псевдопотенциалов не включающих $4f$ электроны в ядро показали что влияние на результаты расчета

кристаллической структуры, колебательных спектров и модулей упругости является малым, а время затраченное на расчет увеличивается в несколько раз.

3.6 Спектр КРС оксиортосиликатов R_2SiO_5

Рассчитаны частоты колебаний, активных в спектре КРС для ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$). Всего $24A_g$ и $24B_g$ моды в соответствии с (3.1), результаты представлены в таблице 3.8 для оксиортосиликатов со структурой A -типа и в таблице 3.9 для кристаллов со структурой B -типа.

В области низких частот до 350 см^{-1} , где в колебаниях задействован редкоземельный ион, изменение частоты по ряду находится в пределах 5–10%, как для структуры A -типа, так и для B -типа. Но в данном диапазоне присутствуют моды, частота которых, согласно расчетам, практически не изменяется по ряду соединений. Для структуры B -типа в пределах нескольких обратных сантиметров меняется мода $A_g \sim 194\text{ см}^{-1}$ и три моды $B_g \sim 147, \sim 151$ и $\sim 176\text{ см}^{-1}$. Для структуры A -типа незначительно меняется частота моды $A_g \sim 176\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.8. Рассчитанные частоты мод, активных в спектре КРС, оксиортосиликатов со структурой A -типа R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) в см^{-1}						
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
A_g	91	92	93	92	92	88
	99	101	101	99	98	95
	109	109	109	107	106	105
	119	114	114	109	109	110
	147	147	146	142	142	143
	161	160	161	157	157	154
	176	176	177	177	177	176
	207	210	215	221	222	227
	232	232	235	237	236	239
	239	237	240	240	240	244
	265	264	269	275	276	284
	278	285	290	299	302	313
	330	330	336	342	343	354
	368	370	375	380	382	392
	394	395	398	400	399	401
398	399	405	414	417	433	

Таблица 3.8 (продолжение)						
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
A _g	447	449	451	454	454	462
	486	485	486	488	489	495
	534	537	540	545	546	554
	554	557	559	563	564	570
	829	833	837	842	844	855
	850	857	863	870	872	881
	899	907	913	924	928	944
	989	998	1003	1011	1015	1028
B _g	89	92	92	92	93	90
	111	109	109	105	105	103
	143	144	142	138	137	130
	169	165	165	158	153	138
	180	176	176	170	169	166
	185	182	182	179	181	178
	201	198	199	197	196	194
	219	217	219	216	216	216
	224	226	228	229	230	236
	255	258	261	263	264	267
	260	261	266	271	273	283
	273	278	282	291	293	305
	351	352	355	359	361	372
	365	370	375	383	385	398
	387	388	392	397	399	411
	437	438	441	445	445	452
	482	487	490	497	498	507
	525	528	530	534	535	541
	529	532	534	538	540	547
	565	570	572	578	580	589
841	846	850	855	857	863	
843	848	851	857	859	870	
885	895	902	914	918	932	
976	987	993	1004	1009	1027	

Таблица 3.9. Рассчитанные частоты мод, активных в спектре КРС, оксиортосиликатов со структурой B-типа R ₂ SiO ₅ (R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, Lu) в см ⁻¹						
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A _g	70	72	73	74	75	80
	96	97	98	98	94	85
	118	119	120	120	119	122
	136	138	138	139	136	133
	139	140	140	140	140	142

Таблица 3.9 (продолжение)						
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A _g	154	154	155	156	154	160
	194	195	195	196	193	192
	204	206	208	208	212	215
	230	229	229	226	228	223
	251	253	255	255	259	268
	298	300	303	304	308	316
	317	322	326	328	334	350
	360	363	366	370	370	372
	387	389	391	395	395	398
	397	399	401	402	404	412
	414	417	419	419	423	425
	518	520	522	524	526	530
	526	529	532	534	537	545
	556	557	560	560	562	567
	581	586	591	596	601	626
	868	870	871	873	873	894
	891	894	897	900	903	918
	934	939	944	948	950	966
952	954	956	959	960	972	
B _g	65	66	68	69	69	74
	81	82	83	85	84	91
	118	119	120	121	120	110
	126	125	125	125	121	124
	145	146	147	148	149	145
	151	151	152	152	150	151
	176	177	177	177	175	169
	199	199	200	200	200	193
	209	210	210	210	209	212
	257	259	261	261	262	269
	290	293	296	299	302	313
	303	306	309	312	315	337
	343	346	349	352	353	353
	368	370	372	372	374	375
	401	402	404	406	407	408
	428	431	433	434	437	449
	503	506	508	509	511	520
	540	543	547	550	552	559
	548	552	555	559	562	580
	575	576	579	581	581	593
857	859	860	864	862	885	
891	894	897	900	902	918	
963	967	972	975	978	998	
990	993	996	999	1000	1011	

3.7 Упругие постоянные оксиортосиликатов R_2SiO_5

Рассчитаны упругие постоянные для ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$), результаты представлены в таблице 3.10 для соединений со структурой *A*-типа и в таблице 3.11 для *B*-типа. Для всех соединений была использована одна первопринципная модель с одинаковыми значениями параметров сходимости. Для редкоземельных ионов были использованы псевдопотенциалы одного типа ECP60MWB-I (GUESS) [66], предварительно оптимизированные. Ионы Si и O описывались полноэлектронными базисами, оптимизированными для Lu_2SiO_5 .

Таблица 3.10. Рассчитанные значения упругих постоянных оксиортосиликатов со структурой <i>A</i> -типа R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$), ГПа.						
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
C_{11}	184	183	195	206	222	240
C_{12}	85	88	92	98	104	102
C_{13}	105	109	109	112	109	116
C_{15}	-3.9	-5	-5	-3.6	-4.7	-1.7
C_{22}	106	101	115	141	143	129
C_{23}	96	102	105	111	110	124
C_{25}	18	16	15	15	13	14
C_{33}	244	248	255	264	279	278
C_{35}	2.7	3.3	2.9	2.9	2.7	0.7
C_{44}	74	76	78	81	82	92
C_{46}	11	11	10	11	11	11
C_{55}	71	73	76	77	80	82
C_{66}	65	70	81	80	83	83

Далее оценены значения модулей всестороннего сжатия, сдвига, модуля Юнга, а также коэффициента Пуассона и твердости по Виккерсу для соединений со структурой *A*-типа (таблица 3.9) и для соединений со структурой *B*-типа (таблица 3.10).

Таблица 3.11. Рассчитанные значения упругих постоянных оксиортосиликатов со структурой *B*-типа R_2SiO_5 ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), ГПа.

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C_{11}	203	213	218	211	226	247
C_{12}	68	73	76	86	82	97
C_{13}	89	92	93	102	98	104
C_{15}	-9.6	-10.6	-10.7	-9.6	-10.5	-12
C_{22}	163	170	181	193	201	260
C_{23}	41	39	40	41	47	60
C_{25}	-1.7	-1	-0.7	-4	0.1	-1.6
C_{33}	222	216	215	221	215	150
C_{35}	23	25	25	26	26	22
C_{44}	57	66	66	76	77	81
C_{46}	13	9	9	6	8	8
C_{55}	79	77	78	84	80	81
C_{66}	41	51	52	50	51	55

Таблица 3.12. Рассчитанные значения модулей всестороннего сжатия B_V , B_R , B , модулей сдвига G_V , G_R , G , модуля Юнга E , твердости по Виккерсу H в ГПа, а также коэффициент Пуассона μ и соотношение G/B для R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$).

	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
B_V	123	126	131	139	142	148
B_R	99	97	109	126	129	123
G_V	58	59	64	67	70	72
G_R	45	42	49	57	58	55
B	111	111	120	132	136	135
G	52	51	57	62	64	65
E	134	132	147	161	166	167
G/B	0.47	0.46	0.47	0.47	0.47	0.48
μ	0.298	0.302	0.295	0.297	0.296	0.296
H	6.30	6.08	6.88	7.23	7.47	7.62

По результатам расчетов (таблица 3.12), из оксиортосиликатов со структурой *A*-типа выделяются La_2SiO_5 и Pr_2SiO_5 , которые имеют значительно меньшие значения как модулей всестороннего сжатия и сдвига, так и модуля Юнга, по сравнению с Lu_2SiO_5 . В среднем, значения всех модулей увеличиваются с ростом атомного номера редкоземельного иона. Как можно видеть, все соединения со структурой *A*-типа имеют примерно одинаковое значение коэффициента Пуассона и соотношения G/B , что говорит о одинаковой пластичности данных материалов.

Таблица 3.13. Рассчитанные значения модулей всестороннего сжатия B_V , B_R , B , модулей сдвига G_V , G_R , G , модуля Юнга E , твердости по Виккерсу H в ГПа, а также коэффициент Пуассона μ и соотношение G/B для $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$).

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
B_V	109	112	114	120	122	131
B_R	105	107	110	117	119	118
G_V	61	65	66	68	69	70
G_R	55	60	62	62	64	61
B	107	109	112	119	120	124
G	58	63	64	65	67	65
E	147	158	161	166	169	167
G/B	0.54	0.57	0.57	0.55	0.55	0.53
μ	0.271	0.259	0.261	0.267	0.266	0.276
H	8.12	9.20	9.21	9.03	9.23	8.55

Для оксиортосиликатов со структурой *B*-типа вычисленные значения модулей возрастают с ростом атомного номера редкоземельного иона (таблица 3.13). Величина соотношения модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия G/B находится в диапазоне 0.53–0.57, а значение коэффициента Пуассона варьируется в пределах 0.26–0.28. Таким образом соединения со структурой *B*-типа должны иметь меньшую пластичность, чем у *A*-типа. Рассчитанные значения твердости соединений *A*-типа меньше на 20–30% чем у соединений *B*-типа.

Таблица 3.14. Рассчитанные значения параметров анизотропии сжатия A_B и сдвига A_G , универсального индекса анизотропии A_U , скоростей звука v_L , v_T , $\langle v \rangle$ в м/с, температуры Дебая θ_D в К, коэффициента теплопроводности k в Вт/м · К и параметра Грюнайзена γ_a для R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$). Также указана рассчитанная плотность кристалла ρ в г/см ³						
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
A_B	0.11	0.13	0.09	0.05	0.05	0.09
A_G	0.13	0.17	0.13	0.08	0.09	0.13
A_U	1.77	2.35	1.70	0.99	1.06	1.70
ρ	5.49	5.43	5.56	6.41	6.56	6.64
v_T	3068	3058	3200	3113	3126	3123
v_L	5725	5740	5937	5796	5806	5779
$\langle v \rangle$	3427	3416	3572	3476	3490	3485
γ_a	1.76	1.78	1.74	1.76	1.75	1.73
θ_D	417	413	433	438	442	439
k	0.792	0.779	0.818	0.858	0.870	0.861

Далее для всех соединений оценены параметры анизотропии, температура Дебая, минимальная теплопроводность и акустические параметры. Результаты для оксиортосиликатов со структурой A -типа и B -типа представлены в таблице 3.14 и таблице 3.15, соответственно. Оцененные значения параметров анизотропии значительно меняются в зависимости от редкоземельного иона, но, в целом, оксиортосиликаты со структурой B -типа имеют меньшую анизотропию упругих свойств, чем со структурой A -типа. Также B -тип имеет меньшие по величине значения параметра Грюнайзена, что означает меньший ангармонизм колебаний в соединениях со структурой B -типа.

Таблица 3.15. Рассчитанные значения параметров анизотропии сжатия A_B и сдвига A_G , универсального индекса анизотропии A_U , скоростей звука v_L , v_T , $\langle v \rangle$ в м/с, температуры Дебая θ_D в К, коэффициента теплопроводности k в Вт/м · К и параметра Грюнайзена γ_a для $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). Также указана рассчитанная плотность кристалла ρ в г/см³

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A_B	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05
A_G	0.06	0.04	0.04	0.05	0.04	0.07
A_U	0.66	0.43	0.42	0.52	0.43	0.83
ρ	6.72	6.89	6.94	6.96	7.18	7.25
v_T	2938	3021	3037	3067	3051	3002
v_L	5238	5296	5338	5440	5401	5400
$\langle v \rangle$	3269	3357	3376	3411	3393	3344
γ_a	1.60	1.54	1.55	1.59	1.58	1.63
θ_D	410	423	425	429	428	422
k	0.801	0.830	0.833	0.839	0.842	0.831

Рассчитанные из первых принципов значения упругих модулей позволили получить среднее значение скорости звука, далее температуру Дебая и таким образом оценить решеточную составляющую коэффициента теплопроводности (метод оценки представлен в главе 1). Так как силикат Lu_2SiO_5 исследуется как материал с хорошими характеристиками для использования в качестве термобарьерного покрытия, важно предсказать коэффициент теплопроводности для ряда неисследованных оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ из первых принципов и определить соединения с минимальной теплопроводностью.

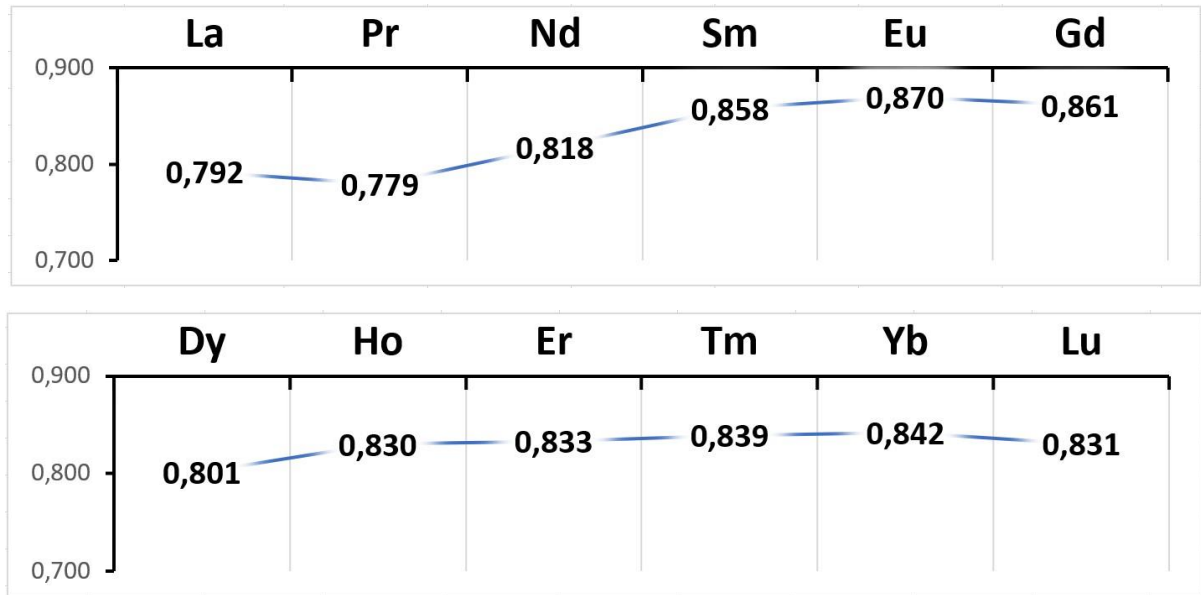


Рисунок 3.7. Изменение рассчитанного коэффициента теплопроводности k в Вт/м · К по ряду R_2SiO_5 для структуры А-типа (верхний) и для структуры В-типа (нижний).

Рассчитанные в настоящей работе значения коэффициента теплопроводности для ряда R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) представлены на рисунке 3.7. Как можно видеть, коэффициент теплопроводности практически не изменяется для соединений со структурой В-типа, за исключением Dy_2SiO_5 , который имеет на ~4% меньший коэффициент теплопроводности, чем у Lu_2SiO_5 . Среди соединений со структурой А-типа наименьший коэффициент имеет Pr_2SiO_5 , на 7% меньше от значения Lu_2SiO_5 . Также выделяется La_2SiO_5 с коэффициентом $k = 0.792$ Вт/м · К, что на ~5% меньше значения для Lu_2SiO_5 . Экспериментальные данные в литературе присутствуют только для Lu_2SiO_5 $k = 0.840$ Вт/м · К [6], рассчитанное значение $k = 0.831$ Вт/м · К находится в хорошем согласии. Таким образом, данные результаты могут мотивировать к проведению новых экспериментальных исследований и помочь в поиске соединений с хорошими характеристиками для использования в качестве термобарьерных покрытий.

3.8 Краткие выводы

Используя единую первопринципную модель, апробированную на пирросиликате $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, рассчитаны параметры кристаллической структуры, спектры КРС и упругие постоянные для ряда редкоземельных оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$).

Результаты, полученные для Lu_2SiO_5 , сравниваются с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Параметры кристаллической структуры рассчитаны в хорошем согласии с экспериментом, максимальное отклонение составило менее 1%, как для постоянных решетки, так и для длин связей. В целом, рассчитанный спектр для поликристаллического образца хорошо согласуется с полученным экспериментально, но присутствуют различия в количестве линий в некоторых областях спектра, а также различия, которые могут быть объяснены неоднозначностью интерпретации экспериментального спектра, связанной с сложностью изучения монокристаллов с низкой симметрией. Спектр КРС Lu_2SiO_5 был рассчитан впервые. С помощью метода изотопического замещения, а также по собственным векторам колебаний определены участвующие в колебаниях ионы и проведена классификация мод по типам колебаний. Из рассчитанных значений упругих постоянных получены основные модули упругости, акустические параметры, а также проведена оценка анизотропии свойств упругости кристалла. Оценены значения температуры Дебая и коэффициента теплопроводности. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и рассчитанными значениями в другой первопринципной модели, основанной на формализме плоских волн и приближения локальной плотности. Согласие достигается также по величине ширины запрещенной щели 6.43 (6.40) эВ.

Впервые из первых принципов предсказаны параметры кристаллической структуры, спектр КРС и упругие свойства для ряда оксиортосиликатов $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). Рассчитаны упругие постоянные и оценены значения модулей всестороннего сжатия, сдвига, модуля Юнга,

скоростей звука, параметра Грюнайзена, а также температуры Дебая и коэффициента теплопроводности. Исследовано изменение данных величин в зависимости от редкоземельного иона. Проведена оценка анизотропии упругих свойств данных соединений. В рамках первопринципной модели, показано, что из всего ряда минимальным коэффициентом теплопроводности могут обладать La_2SiO_5 , Pr_2SiO_5 . Для оксиортосиликатов со структурой *B*-типа теплопроводность незначительно меняется по ряду $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и равна $\sim 0.83 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$.

ГЛАВА 4. МАНГАНИТ ВИСМУТА

4.1 Введение

Кристаллические соединения с химической формулой BiMO_3 (где M – ион переходного металла или Al , Ga , In) привлекают интерес исследователей в связи с наличием физических свойств, таких как сильная связь сегнетоэлектрических и магнитных степеней свободы, которые могут быть использованы в электронике, например, для разработки управляемой электрическим полем магнитной памяти [75]. Ян-теллеровский кристалл BiMnO_3 имеет искаженную структуру перовскита, как и BiFeO_3 . Трехвалентный ион висмута имеет поляризацию, что связывают с наличием так называемой «изолированной пары» $6s^2$ электронов [76, 77]. Ионы переходных металлов в данных кристаллах (Mn^{3+} или Fe^{3+}) являются магнитными. Дипольные моменты подрешетки Bi^{3+} и магнитные моменты подрешетки переходных металлов упорядочиваются при низких температурах [78]. Это совпадение привело к возникновению активных дискуссий о том, являются ли данные кристаллы мультиферроиками [75, 76, 77, 78]. BiFeO_3 является антиферромагнетиком с ферроэлектрическим упорядочением [79], а кристалл BiMnO_3 имеет ферромагнитное упорядочение, но при этом экспериментально не замечено спонтанной поляризации в объемных образцах. Возникновение ферромагнетизма в BiMnO_3 связывают с орбитальным упорядочением в подрешетке ионов марганца вследствие эффекта Яна-Теллера [80]. Ниже температуры Кюри, кристалл BiMnO_3 претерпевает структурный переход в низкосимметричную моноклинную фазу. Среди исследователей возникли разногласия при определении пространственной группы, к которой относится кристаллическая структура BiMnO_3 [12, 81] и, что важнее, присутствует ли центр инверсии в данном соединении. Наличие инверсионной симметрии приводит к невозможности ферроэлектрического упорядочения в кристалле. В работе [81] экспериментально была предсказана группа симметрии C_2 , но на данный момент установлено, что BiMnO_3 имеет кристаллическую структуру пространственной группы C_2/c [12] с центром инверсии, эксперименты по комбинационному

рассеянию света и измерения инфракрасного спектра подтверждают данные выводы [13]. Тем не менее, все еще не проведено детального исследования колебательных спектров в связи с проблемами, относящимися к низкой симметрии кристалла в магнитоупорядоченной фазе.

Данная глава посвящена исследованию кристаллической структуры и колебательного спектра ViMnO_3 в первопринципном подходе, использованном в предыдущих главах для расчета свойств силикатов. Целью данной главы является уточнение экспериментальных данных, сравнение, а также проверка применимости использованного для силикатов первопринципного подхода к другим низкосимметричным кристаллам с похожим типом химической связи.

4.2 Кристаллическая структура ViMnO_3

Как показали исследования [A3], наилучшее согласие с экспериментом по параметрам кристаллической структуры, а также по спектрам ИК и КРС достигается при расчете в функционале WC1LYP так же, как и для силикатов. Для описания ионов Mn^{3+} и O^{2-} были использованы полноэлектронные базисные наборы гауссова типа. Ион Mn^{3+} описывался базисом 86-411d41G с набором оболочек $(8s)^2(6sp)^8(4sp)^8(1sp)^2(1sp)^0(4d)^2(1d)^0$, а для кислорода O^{2-} был использован тот же базис, что и для силикатов 8-411d1 $(8s)^2(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$. Ион Vi^{3+} описывался псевдопотенциалом, взятом на электронном ресурсе [66]. Внешние $6s^2$ орбитали иона Vi^{3+} играют важную роль в формировании искажения кристаллической решетки [82], поэтому данные орбитали учитывались напрямую и не были включены в ядро. Ион Mn^{3+} является магнитным и находится в высокоспиновом состоянии [83], поэтому расчеты проводились в спин-поляризованном режиме при $S = 2$ для Mn^{3+} . Параметры точности были взяты такие же, как и при расчетах силикатов.

Расчеты параметров кристаллической структуры ViMnO_3 проведены для моноклинной фазы, пространственная группа $C2/c$, при ферромагнитном упорядочении спинов. В соответствии с экспериментом по дифракции

рентгеновских лучей, для монокристалла BiMnO_3 в магнитоупорядоченной фазе, при температурах ниже точки Кюри реализуется centrosymmetric моноклинная структура $C2/c$ [12], вместо $C2$, как предполагалось ранее [81]. Результаты наших расчетов (таблица 4.1) в хорошем согласии с данными полученными в [12]. При этом максимальное различие составило меньше 1% для постоянных решетки и меньше 2% для длин связей.

Таблица 4.1. Рассчитанные и экспериментальные [12] (в скобках) параметры структуры для BiMnO_3				
Постоянная решетки		Значение. Å		
a		9.484 (9.569)		
b		5.589 (5.602)		
c		9.799 (9.879)		
β		110.96° (111.02°)		
Координаты ионов в ячейке				
Ион	Символ Уайкоффа	x/a	y/b	z/c
Bi	8f	0.1351 (0.1365)	-0.230 (-0.217)	0.1181 (0.1269)
Mn1	4e	0	0.2014 (0.2113)	0.25
Mn2	4c	0.25	0.25	0
O1	8f	0.0993 (0.0991)	0.1666 (0.1776)	0.0794 (0.0815)
O2	8f	0.3510 (0.3524)	0.4496 (0.4567)	0.1662 (0.1646)
O3	8f	0.1447 (0.1443)	0.4161 (0.4342)	0.3782 (0.3639)
Длины связей. Å				
Mn1-O1	2.20 (2.20)	Mn2-O1	1.91 (1.93)	
Mn1-O2	1.91 (1.90)	Mn2-O2	2.24 (2.23)	
Mn1-O3	1.95 (1.97)	Mn2-O3	1.92 (1.95)	

Кристаллическая структура BiMnO_3 в низкотемпературной фазе представляет из себя сильно искаженную структуру перовскита (рисунок 4.1). Структура формируется цепочками чередующихся искаженных октаэдров Mn1O_6 и Mn2O_6 . Ионы Mn1 и Mn2 имеют локальную симметрию окружения $C1$ и $C2$, соответственно.

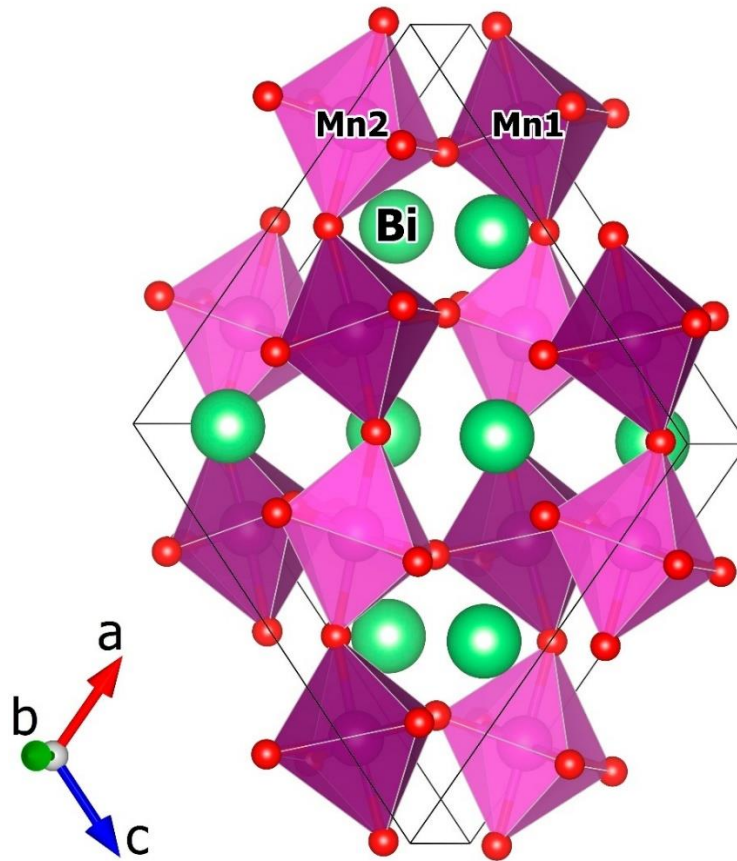


Рисунок 4.1. Кристаллическая структура BiMnO_3 . Темными обозначены искаженные октаэдры Mn1O_6 , светлыми – Mn2O_6 .

4.3 Колебательный спектр BiMnO_3

Набор фундаментальных колебаний BiMnO_3 в Γ -точке в моноклинной фазе $C2/c$ выглядит следующим образом:

$$\Gamma = (13A_g + 14B_g)^{\text{КРС}} + (14A_u + 16B_u)^{\text{ИК}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Акуст}} \quad (4.1)$$

Из 60 мод 27 четных мод активны в спектре комбинационного рассеяния, 30 нечетных активны в инфракрасном спектре и 3 нечетных моды являются акустическими. В настоящей работе проведены расчеты в первопринципном подходе и предсказан полный набор мод, их частоты и неприводимые представления, сравнение с экспериментом [13] представлено в таблице 4.2.

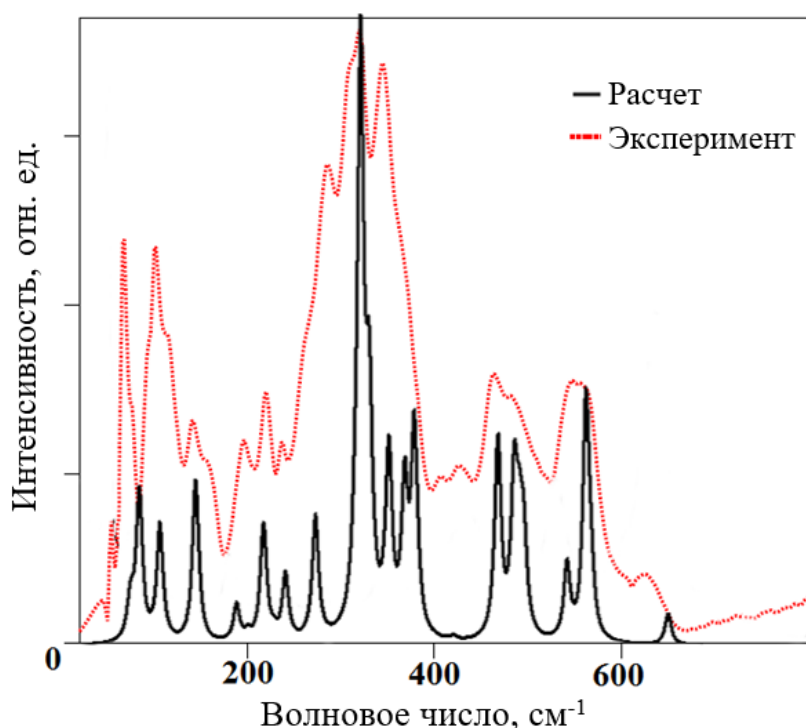


Рисунок 4.2. Рассчитанный и экспериментальный ($T = 10$ К) инфракрасный спектр поглощения.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными осложнено тем, что не все линии были идентифицированы на экспериментальном спектре и невозможно провести полное сравнение. На эксперименте было обнаружено 25 линий в инфракрасном спектре при $T = 10$ К, и 15 линий в спектре КРС, измеренном при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния [13]. Оба экспериментальных спектра были сняты в неполяризованной конфигурации, поэтому сравнение проводится с расчетами для порошкового образца. Также стоит отметить, что многие отсутствующие на экспериментальном спектре линии – это низкоинтенсивные моды или близлежащие дублеты.

Интенсивности мод I_p в инфракрасном спектре рассчитываются в соответствии с формулой:

$$I_p = \frac{\pi N_A}{3 c^2} d_p |\vec{Z}_p|^2, \quad (4.2)$$

где N_A это число Авогадро, c – скорость света, d_p – вырожденность моды p , а \vec{Z}_p это масс-взвешенный эффективный вектор зарядов Борна. Рассчитанные интенсивности I_p для ИК-активных мод BiMnO_3 представлены в таблице 4.2. Инфракрасный спектр поглощения $A(\omega)$, который представлен на рисунке 4.2, рассчитан согласно следующей модели:

$$A(\omega) = \sum_p \frac{I_p}{\pi} \frac{\gamma_p/2}{(\omega - \omega_p)^2 + \gamma_p^2/4}, \quad (4.3)$$

где ω_p это поперечная частота (ТО), γ_p – коэффициент затухания ($\gamma_p = 8 \text{ см}^{-1}$) и I_p – это интегральная интенсивность, рассчитанная как описано выше. В целом, рассчитанные в настоящей работе частоты колебаний и ИК спектр находятся в хорошем согласии с экспериментом [А3]. Таким образом, результаты расчетов подтверждают, что монокристалл BiMnO_3 имеет centrosymmetric структуру $C2/c$ при низких температурах.

Чтобы определить участвующие в колебаниях ионы, был использован метод изотопического замещения. Фононный спектр был пересчитан с изменением массы иона, для каждого симметрично неэквивалентного иона. Полученные частоты сравнивались с частотами исходного спектра и таким образом определялся изотопический сдвиг. Каждый ион был замещен изотопом с примерно на 10% большей массой. Ион ^{209}Bi заменялся на ^{235}Bi , ^{55}Mn на ^{62}Mn , а ионы кислорода ^{16}O замещались ^{18}O изотопом. Результаты представлены на рисунке 4.4. Тяжелые ионы Bi^{3+} участвуют в основном в колебаниях с частотами ниже примерно 200 см^{-1} . Обе позиции марганца задействованы в колебаниях в диапазоне частот от 200 до 400 см^{-1} , но при этом подрешетка Mn2 не участвует в КР-активных четных колебаниях. Ионы кислорода задействованы во всех модах и изотопический сдвиг растет линейно с зависимости от частоты моды.

Таблица 4.2. Неприводимые представления (НП), частоты ИК и КР-активных мод в см^{-1} , а также рассчитанные интенсивности I_p мод в ИК спектре в отн. ед.

Инфракрасный спектр					Спектр КРС			
№	НП	Расчет	Эксп. [13]	I_p	№	НП	Расчет	Эксп. [13]
5	A _u	74	68	16	4	A _g	53	50
6	B _u	76	75	59	7	B _g	81	75
8	B _u	85	92	255	10	B _g	93	84
9	A _u	88	101	0.5	11	B _g	102	93
12	A _u	107	115	200	13	A _g	108	99
16	B _u	145	143	282	14	A _g	113	
17	A _u	189	159	64	15	B _g	137	133
19	B _u	201	196	14	18	A _g	196	180
20	B _u	218	219	200	21	B _g	223	
22	A _u	229		11	23	B _g	232	
24	B _u	241	237	112	26	A _g	262	242
25	A _u	244		2	28	A _g	287	278
27	B _u	273	261	213	29	B _g	287	
30	A _u	291		1	34	B _g	346	
31	B _u	316	284	66	36	A _g	358	347
32	B _u	321	308	1000	37	A _g	360	
33	A _u	331	321	374	39	B _g	373	
35	A _u	351	345	312	42	B _g	395	
38	B _u	368	369	249	44	A _g	422	400
40	B _u	379		335	45	A _g	450	424
41	A _u	381	407	34	46	B _g	456	440
43	A _u	421	426	7	47	A _g	462	
48	B _u	468	463	341	49	B _g	482	
50	A _u	485	486	261	53	A _g	523	
51	A _u	490		141	54	B _g	533	530
52	B _u	495	508	159	58	B _g	646	635
55	B _u	542	541	128	60	A _g	652	
56	B _u	562	561	401				
57	A _u	567	604	87				
59	A _u	649	628	54				

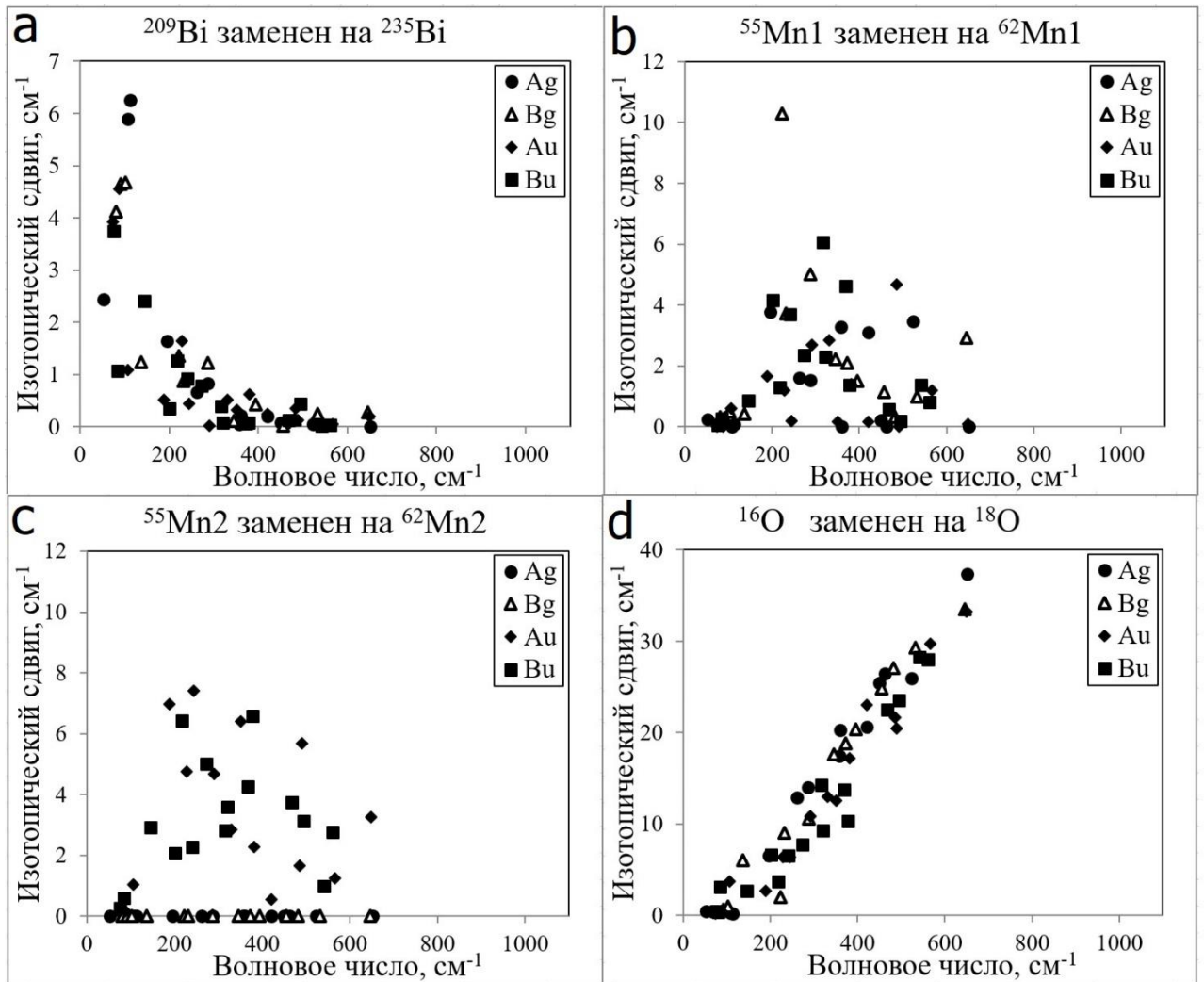


Рисунок 4.4. Изменение частот спектра фундаментальных колебаний при изотопическом замещении для BiMnO_3 . *a* – ^{209}Bi заменен на ^{235}Bi , *b* – $^{55}\text{Mn1}$ заменен на $^{62}\text{Mn1}$, *c* – $^{55}\text{Mn2}$ заменен на $^{62}\text{Mn2}$ и *d* – все позиции кислорода ^{16}O заменены на ^{18}O .

Используя данные первопринципного расчета, возможно построить карту зарядовой плотности в заданной плоскости. На рисунке 4.3 представлена плотность заряда вокруг ионов Bi^{3+} в манганите BiMnO_3 , можно видеть локализацию отрицательного заряда около ионов Bi^{3+} и формирование дипольного момента. Монокристаллы BiFeO_3 являются сегнетоэлектриками и обладают ненулевой суммарной электрической поляризацией, за счет возникновения дипольного момента на ионах Bi^{3+} , в формировании которого важную роль играют

изолированные $6s^2$ орбитали [84]. В объемных кристаллах BiMnO_3 сегнетоэлектрический эффект не обнаружен, но, согласно результатам расчетов, проведенных в настоящей работе, дипольные моменты присутствуют и упорядочены антисегнетоэлектрическим образом.

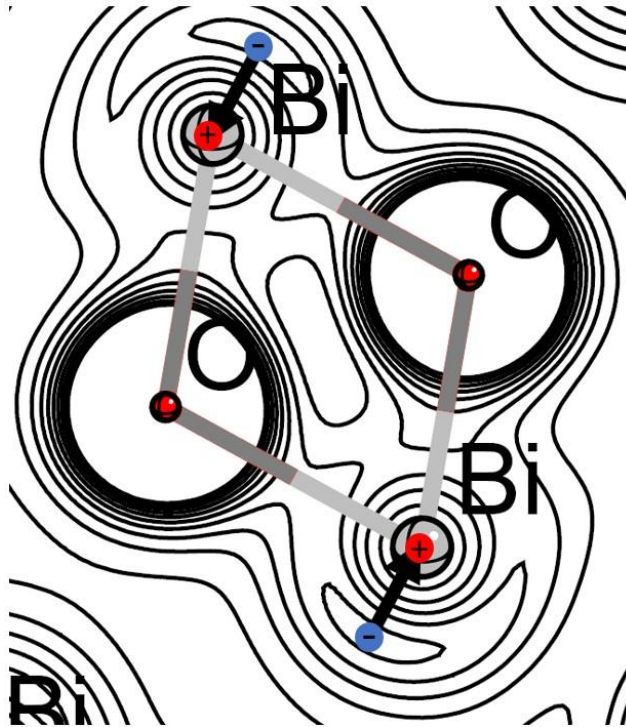


Рисунок 4.3. Карта зарядовой плотности, построенная в плоскости двух ионов Bi^{3+} в BiMnO_3 . Сгущение изолиний демонстрирует локализацию электронного заряда.

Для получения величины магнитного момента иона Mn^{3+} была проведена серия расчетов основного состояния BiMnO_3 в оптимизированной структуре при различных значениях параметров, задающих спиновое состояние системы. Задавалось количество циклов самосогласованного поля, на протяжении которых суммарный спин, приходящийся на ячейку, должен быть равен определенному значению. В ячейке BiMnO_3 всего четыре иона Mn^{3+} , каждый из которых имеет по 4 электрона на внешнем $3d^4$ уровне, которые могут иметь суммарный спин от -2 до 2 . Были рассчитаны четыре состояния: парамагнитное, при котором суммарное значение спина не фиксировалось; низкоспиновое или антиферромагнитное, при котором значение спина $S = 0$ было зафиксировано на протяжении всех циклов

сходимости, в данном состоянии полученное значение магнитного момента $3.71 \mu_B$, при этом два иона марганца имели положительный спин, два других отрицательный; состояние с $S = 1$, на один ион марганца дало значение магнитного момента $1.93 \mu_B$ (среднеспиновое состояние); наименьшую энергию на ячейку, по результатам расчетов, имеет высокоспиновое состояние с $S = 2$ на ион Mn^{3+} с величиной магнитного момента $3.81 \mu_B$, что согласуется с экспериментальными данными по измерению магнитного момента в магнитном поле $3.92 \mu_B$ [83]. Важно отметить, что при расчете высокоспинового состояния, суммарный спин был зафиксирован только на двух первых циклах самосогласованного поля, после чего ограничения снимались. После достижения сходимости, спин, приходящийся на ион, был также равен $S = 2$, то есть системе было энергетически выгодно оставаться в высокоспиновом состоянии.

4.4 Краткие выводы

В данной главе в первопринципном подходе был исследован монокристалл $BiMnO_3$, рассчитаны параметры кристаллической структуры для магнитоупорядоченной фазы пространственной группы $C2/c$. Рассчитанные параметры структуры хорошо согласуются с экспериментом, максимальное различие менее 1% для постоянных решетки и менее 2% для длин связей. Впервые рассчитаны колебательные спектры и предложена идентификация ИК и КР спектров. Получен полный набор фундаментальных колебаний, их частоты и неприводимые представления, рассчитаны интенсивности линий ИК спектра. Результаты работы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, как по значениям частот, так и по профилю ИК спектра. Спектры исследованы методом изотопического замещения, выяснены участвующие в колебаниях ионы. Показано, что ион марганца в позиции $Mn2$ не участвует в КР-активных колебаниях. В единой первопринципной модели получена величина магнитного момента, предложена идентификация ИК и КР спектров, а также воспроизведено наличие дипольного момента в подрешетке ионов висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы, используя единую первопринципную модель проведены расчеты кристаллической структуры, динамики решетки и упругих свойств низкосимметричных кристаллов силикатов $R_2Si_2O_7$, R_2SiO_5 (R – редкоземельный ион) и $BiMnO_3$ и сделаны следующие выводы:

- Впервые из первых принципов рассчитан спектр КРС кристалла пиросиликата лютеция $Lu_2Si_2O_7$, получены частоты мод и их интенсивность в спектре. Подтверждена идентификация спектра, предложенная авторами экспериментальной работы [9]. Различие полученных результатов с экспериментом по параметрам структуры менее 1%, по частотам КР-активных колебаний ~1–5% и ~2–5% по рассчитанным параметрам свойств упругости. Таким образом, на примере пиросиликата лютеция показана возможность в единой модели из первых принципов рассчитать параметры кристаллической структуры, колебательные и упругие свойства низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой, в хорошем согласии с экспериментом.

- Впервые из первых принципов рассчитан спектр КРС кристалла оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 . При общем согласии расчетного спектра КРС с экспериментальным, а также согласии рассчитанных параметров структуры, ширины запрещенной щели и параметров упругих свойств, присутствуют различия в количестве линий в некоторых областях КР-спектра, а также различия, которые могут быть объяснены неоднозначностью интерпретации экспериментального спектра, связанной с сложностью изучения монокристаллов с низкой симметрией. По данным собственных векторов смещений проведена классификация колебаний по типам.

- В единой первопринципной модели, впервые рассчитаны параметры кристаллической структуры, спектры КРС и упругие свойства для ряда редкоземельных оксиортосиликатов R_2SiO_5 ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Согласно результатам расчета кристаллической структуры, длины

связей Si–O практически не меняются по ряду и близки по величине к длинам связей Si–O в структуре пиросиликата $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Проведена оценка анизотропии упругих свойств, и показано, что оксиортосиликаты со структурой *B*-типа имеют меньшую анизотропию упругих свойств, чем со структурой *A*-типа. Предсказаны значения коэффициента высокотемпературной теплопроводности. Показано, что из всего ряда минимальной теплопроводностью могут обладать соединения La_2SiO_5 , Pr_2SiO_5 . Для Lu_2SiO_5 полученное значение находится в хорошем согласии с экспериментальным [6]. При этом, у оксиортосиликатов со структурой *B*-типа теплопроводность незначительно меняется по ряду $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и равна $\sim 0.83 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

- При исследовании магнитоупорядоченной *C2/c* фазы монокристалла BiMnO_3 впервые в единой первопринципной модели предложена идентификация ИК и КР спектров, воспроизведено наличие дипольного момента в подрешетке ионов висмута и получена величина магнитного момента $3.81 \mu_B$ (экспериментальное значение: $3.92 \mu_B$ [83]).

Перспективы дальнейшей разработки темы. В перспективе представляется актуальным провести аналогичные исследования динамики решетки и упругих свойств ряда пиросиликатов $R_2\text{SiO}_7$ (R – редкоземельный ион), чтобы установить влияние редкоземельной подрешетки на свойства кристалла в структуре пиросиликата. Дополнить результаты по ряду оксиортосиликатов расчетами кристаллов $R_2\text{SiO}_5$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Sc}$).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КО ЛКАО – Кристаллические орбитали, представленные как линейная комбинация атомных орбиталей

ТФП – Теория функционала плотности

АО – Атомная орбиталь

МО – Молекулярная орбиталь

БФ – Функция Блоха

КО – Кристаллическая орбиталь

НП – Неприводимое представление

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лазарев, А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А.Н. Лазарев. – Наука. Л. 1968. – 347 с.
- 2 Лазарев, А.Н. Колебательные спектры сложных окислов / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатьев. – Наука. Л. 1975. – 296 с.
- 3 Lu, Q. Ce³⁺-doped Lu₂Si₂O₇ luminescent fibers derived from electrospinning: facile preparation and flexible fiber molding / Q. Lu, Q. Lui, J. Zhuang, G. Liu, Q. Wei // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 8471–8482.
- 4 van Eijk, C.W.E. Inorganic scintillators in medical imaging / C. W. E. van Eijk // Phys. Med. Biol. – 2002. – V. 47. – P. R85–R106.
- 5 Melcher, C.L. Cerium-doped Lutetium Oxyorthosilicate: A Fast, Efficient New Scintillator / C. L. Melcher, J. S. Schweitzer // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1992. – V. 39. – P. 502–505.
- 6 Tian, Z. Theoretical prediction and experimental determination of the low lattice thermal conductivity of Lu₂SiO₅ / Z. Tian, L. Sun, J. Wang, J. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 1923–1932.
- 7 Elftmann, R. Characterization of an LSO scintillator for space applications / R. Elftmann, J. Tammen, S.R. Kulkarni, C. Martin, S. Bottcher, R. Wimmer-Schweingruber // J. Phys. Conf. Series. – 2015. – V. 632. – P. 012006.
- 8 Lee, K. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. / K. N. Lee, D. S. Fox, N.P. Bansal // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 1705–1715.
- 9 Voronko, Y. K. Structure and Phase Transitions of Rare-Earth Pyrosilicates Studied by Raman Spectroscopy / Y. Voronko, A. Sobol, V. Shukshin, I. Gerasymov // Inorg. Mater. – 2015. – V. 51. – N. 10. – P. 1039–1046.
- 10 Voronko, Y. K. Spontaneous Raman spectra of the crystalline, molten and vitreous rare-earth oxyorthosilicates / Y. K. Voronko, A. A. Sobol, V. E. Shukshin,

- A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, S. A. Koutovoi // Opt. Mater. – 2011. – V. 33. – P. 1331–1337.
- 11 Tian, Z. Synthesis, mechanical and thermal properties of a damage tolerant ceramic: β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ / Z. Tian, L. Zheng, J. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 3641–3650.
- 12 Toulemonde, P. Single-crystalline BiMnO_3 studied by temperature-dependent x-ray diffraction and Raman spectroscopy / P. Toulemonde, P. Bordet, P. Bouvier, J. Kreisel // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – P. 224107.
- 13 Mohamed, W.S. Optical study of the vibrational and dielectric properties of BiMnO_3 / W.S. Mohamed, A. Nucara, G. Calestani, F. Mezzadri, E. Gilioli, F. Capitani, P. Postorino, P. Calvani // Phys Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 054306.
- 14 Burke, K. Perspective on density functional theory / K. Burke // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 136. – N. 15. – P. 150901.
- 15 Cortona, P. Theoretical mixing coefficients for hybrid functionals / P. Cortona // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 136. – P. 086101.
- 16 Dovesi, R. CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P.D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman // Int. J. Quantum Chem. – 2014. – V. 114. – P. 1287.
- 17 Dolg, M. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements / M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // Theor. Chim. Acta – 1989. – V. 75. – P. 173–194.
- 18 Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.jmol.org/> свободный. – Загл. с экрана.
- 19 Momma, K. An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets / K. Momma, F. Izumi // Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett. – 2006. – V. 7. – P. 106–119.

- 20 Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemcraftprog.com> свободный. – Загл. с экрана.
- 21 Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2-е издание, 2012 – 496 с.
- 22 Арбузников, А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции / А.В. Арбузников // ЖСХ – 2007. – Т. 48. – С. 5–38.
- 23 Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – P. 5188.
- 24 Pisani C. Quantum-Mechanical *Ab-Initio* Calculation of the Properties of Crystalline Materials / C. Pisani. – Springer Verlag, Berlin., 1996 – 319 p.
- 25 Петров В.П. Структурные и колебательные свойства кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов: дис. канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2017. – 28 с.
- 26 Parr, R.G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang – N. Y.: Oxford University Press, 1989.
- 27 Koch, W. A Chemists Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition / W. Koch, M.C. Holthausen – N. Y.: Wiley-VCH, 2001.
- 28 Кон, В. Нобелевские лекции по химии – 1998 / В. Кон, Д.А. Попл // УФН. – 2002. – В. 172. – С. 335.
- 29 Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел / М.: Мир, 1983. – 301 с.
- 30 Vosko, S.H. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.

- 31 Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V.23. – P. 5048.
- 32 Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 13244–13249.
- 33 Zupan, A. Density-Gradient analysis for Density Functional Theory: Application to Atoms / A. Zupan, J.P. Perdew, K. Burke, M. Causa // *Int. J. Quantum Chem.* – 1997. – V. 61. – P. 835–845.
- 34 Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865.
- 35 Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785.
- 36 Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098.
- 37 Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648.
- 38 Adamo, C. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158–6170.
- 39 Wu, Z. Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids / Z. Wu, R. Cohen, R. More // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 235116.
- 40 Colle, R. Approximate Calculation of the Correlation Energy for the Closed Shells / R. Colle, O. Salvetti // *Theor. Chim. Acta* – 1975. – V. 37. – P. 329–334.

- 41 Demichelis, R. On the Performance of Eleven DFT Functionals in the Description of the Vibrational Properties of Aluminosilicates / R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, R. Dovesi // *Int. J. Quantum Chem.* – 2010. – V. 110. – P. 406–415.
- 42 Pascale, F. The calculation of the vibration frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code / F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi // *J. Comput. Chem.* – 2004. – V. 25. – P. 888–897.
- 43 Il'inskii, Y.A. Electromagnetic response of Material Media / Y.A. Il'inskii, L.V. Keldysh. – Springer Science & Business Media, 1994. – 316 p.
- 44 Viethen, M. Nonlinear optical susceptibilities, Raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory / M. Veithen, X. Gonze, P. Ghosez // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 125107.
- 45 Prosandeev, S.A. First-order Raman spectra of $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ double perovskites / S.A. Prosandeev, U. Waghmare, I. Levin, J. Maslar // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 214307.
- 46 Корабельников, Д.В. Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // *ФТТ* – 2016. – Т. 58. – С. 1129–1134.
- 47 Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik / W. Voigt. – Teubner, Leipzig, 1928. – 978 p.
- 48 Reuss, A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / A. Reuss // *Z. Angew. Math. Mech.* – 1929. – V. 9. – P. 49–58.
- 49 Wu, Z. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles / Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng // *Phys. Rev. B* – 2007. – V. 76. – P. 054115.
- 50 Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate / R. Hill // *Proc. Phys. Soc. A* – 1952. – V. 65. – N. 5. – P. 349.

- 51 Ranganathan, S. Universal Elastic Anisotropy Index / S.I. Ranganathan, M. Ostoj-Starzewski // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 055504.
- 52 Pugh, S. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals / S.F. Pugh // *Phil. Mag.* – 1954. – V. 45. – P. 823–843.
- 53 Mattesini M. Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study / M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Hoglund, I.A. Abrikosov, L. Hultman // *Phys. Rev. B* – 2009. – V. 79. – P. 125122.
- 54 Tian, Y. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals / Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. – V. 33. – P. 93–106.
- 55 Anderson, O. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants / O.L. Anderson // *J. Phys. Chem. Solids* – 1963. – V. 24. – P. 909–917.
- 56 Clarke, D. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings / D.R. Clarke // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 163–164. – P. 67–74.
- 57 Беломестных В. Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел / В.Н. Беломестных // *Письма в ЖТФ* – 2004. – Т. 30, №. 3. – С. 14–19.
- 58 Born, M. *Dynamical Theory of Crystal Lattices* / M. Born, K. Huang. – Clarendon Press, Oxford, 1954 – 420 p.
- 59 Chung, D. H. In: *Anisotropy in single-crystal refractory compounds* / D.H. Chung, W.R. Buessem // Plenum Press, N.Y. – 1968. – V. 2. – P. 217.
- 60 Pauwels, D. A Novel Inorganic Scintillator: $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (LPS) / D. Pauwels, N.L. Masson, B. Viana, A. Kahn-Harari, E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk // *IEEE Trans. Nucl. Science* – 2000. – V. 47. – N. 6. – P. 1787–1790.
- 61 Dell’Orto, E. Defect-Driven Radioluminescence Sensitization in Scintillators: The Case of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}$ / E. Dell’Orto, M. Fasoli, G. Ren, A. Vedda // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – V. 117. – P. 20201–20208.

- 62 Jary V. Luminescence Characteristics of the Ce³⁺-Doped Pyrosilicates: The Case of La-Admixed Gd₂Si₂O₇ Single Crystals / V. Jary, M. Nikl, S. Kurosawa, Y. Shoji, E. Mihokova, A. Beitlerova, G. P. Pazzi, A. Yoshikawa // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V. 118. – P. 26521–26529.
- 63 Bretheau-Raynal, F. Raman Spectroscopic Study of Thortveitite Structure Silicates / F. Bretheau-Raynal, J.P. Dalbiez, M. Drifford, B. Blanzat. // *J. Raman Spectr.* – 1979. – V. 8. – P. 39–42.
- 64 Soetebier, F. Crystal structure of lutetium disilicate Lu₂Si₂O₇ / F. Soetebier, W. Urland. // *Z. Kristallogr.* – 2002. – V. 217. – P. 22.
- 65 CRYSTAL basis set repository [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.crystal.unito.it> свободный. – Загл. с экрана.
- 66 Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> свободный. – Загл. с экрана.
- 67 Clarke, D. Thermal barrier coating materials / D. R. Clarke, S. R. Phillpot // *Mater Today*. – 2005. – V. 8. – P. 22–29.
- 68 Pan, W. Low thermal conductivity oxides. W. Pan, S.R. Phillpot, C. L. Wan, A. Chernatynskiy, Z. X. Qu // *MRS Bull.* – 2012. – V. 37. – P. 917–922.
- 69 Sun, Z. Q. Thermal properties of single-phase Y₂SiO₅ / Z. Q. Sun, M. S. Li, Y. C. Zhou // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – P. 551–557.
- 70 Sun, Z. Q. Thermal properties and thermal shock resistance of γ -Y₂Si₂O₇ / Z. Q. Sun, Y. C. Zhou, J. Y. Wang, M. S. Li // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – PP. 2623–2629.
- 71 Zhou, Y. C. Theoretical Prediction and Experimental Investigation on the Thermal and Mechanical Properties of Bulk β -Yb₂Si₂O₇ / Y. C. Zhou, C. Zhao, F. Wang, Y. J. Sun, L. Y. Zheng, X. H. Wang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 96. – PP. 3891–3900.

- 72 Gustafsson, T. Lu_2SiO_5 by single-crystal X-ray and neutron diffraction / T. Gustafsson, M. Klintenberg, S. E. Derenzo, M. J. Weber, J. O. Thomas // *Acta Crystallogr. C.* – 2001. – V. 57. – P. 668–669.
- 73 Kobayashi, M. Radiation damage of a cerium-doped lutetium oxyorthosilicate single crystal / M. Kobayashi, M. Ishii, C.L. Melcher // *Nucl. Instrum. Methods A* – 1993. – V. 335. – P. 509–512.
- 74 Moldraw: A program to display and manipulate molecular and crystalline structures [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.moldraw.unito.it/_sgg/f10000.htm свободный. – Загл. с экрана.
- 75 Khomskii, D. Multiferroics: Different Ways to Combine Magnetism and Ferroelectricity / D. I. Khomskii // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2006. – V. 306 – P. 1–14.
- 76 Пятаков, А. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // *УФН* – 2012. – Т. 182. – С. 593–620.
- 77 Kozlenko, D. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic BiMnO_3 at high pressures / D. Kozlenko, A. Belik, S. Kichanov, I. Mirebeau, D. Sheptyakov, Th. Strassle, O. Makarova, A. Belushkin, B. Savenko, E. Takayama-Muromachi // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 014401.
- 78 Moreira dos Santos, A. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic BiMnO_3 / A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 064425.
- 79 Kozlenko, D. Antipolar phase in multiferroic BiFeO_3 at high pressure / D. P. Kozlenko, A. A. Belik, A. V. Belushkin, E. V. Lukin, W. G. Marshall, B. N. Savenko, E. Takayama-Muromachi // *Phys. Rev B* – 2011. – V. 84. – P. 094108.
- 80 Gonchar, L. E. Crucial role of orbital structure in formation of frustrated magnetic structure in BiMnO_3 / L. E. Gonchar, A. E. Nikiforov // *Phys. Rev. B* – 2013. – V. 88. – P. 094401.

- 81 Moreira dos Santos, A. Evidence for the likely occurrence of magnetoferroelectricity in the simple perovskite. BiMnO_3 / A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A. Raju, Y. Zhao, A. Cheetham, C. Rao // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 122. – P. 49–52.
- 82 Seshadri, R. Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO_3 / R. Seshadri, N. Hill // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 2892–2899.
- 83 Kimura T. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 / T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 180401.
- 84 Ravindran, P. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3 / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 0224412.