

10,04

Структура и динамика решетки $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: *ab initio* расчет

© Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: qwear0@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2016 г.)

Проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры и спектра комбинационного рассеяния света (КРС) монокристалла пиросиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Определены типы фундаментальных колебаний, их частоты и интенсивности в спектре КРС для двух поляризаций. Расчет проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридных функционалов. Методом изотопического замещения определены участвующие в колебаниях ионы. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К), Правительства РФ (контракт № 02.A03.21.0006, постановление № 211), а также фонда РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00437 мол_а.

Для расчетов использовался вычислительный кластер ИММ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43961.133

1. Введение

Пиросиликаты, допированные редкоземельными ионами активно исследуются в настоящее время, как перспективные лазерные материалы, детекторы ионизирующего излучения и люминофоры [1–3]. Лютециевый пиросиликат $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) обратил на себя внимание, как хорошая оптическая матрица [4]. Активированный ионами Ce^{3+} лютециевый пиросиликат является монокристаллическим сцинтиллятором с превосходными характеристиками [5]. В работе [6] детально исследовано увеличение эффективности радиoluminesценции пиросиликата лютеция с примесью ионов празеодима LPS:Pr^{3+} . Кроме того, монокристаллы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ интересны, как модельный объект для исследования колебательных спектров пироаниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Колебательный спектр и структура $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ исследованы с помощью модельных расчетов спектров поглощения в инфракрасном диапазоне пиросиликатов $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в работах [7,8]. Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света пиросиликатов $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ экспериментально измерены при комнатной температуре [9], но в полученном спектре КРС для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ присутствуют не все линии. В работе [10] детально исследованы спектры комбинационного рассеяния монокристалла пиросиликата лютеция в широком диапазоне температур 20–2173 К и впервые идентифицирован полный набор колебаний кристаллической решетки и внутренних колебаний пироаниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Таким образом, первопринципный расчет колебательных спектров пиросиликата $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и сравнение результатов с экспериментом представляется актуальным. Известно, что колебательные спектры хорошо воспроизводятся современными *ab initio* методами расчета

периодических структур [11]. В данной работе проведено *ab initio* исследование в рамках подхода молекулярных орбиталей, построенных как линейная комбинация атомных орбиталей (МО ЛКАО) и получены колебательные спектры комбинационного рассеяния света монокристалла пиросиликата лютеция для двух поляризаций xu и yu . Определены участвующие в колебаниях ионы используя метод изотопического замещения.

2. Методика расчетов

Расчеты проводились в программном пакете CRYSTAL14 [11] в приближении молекулярных орбиталей ЛКАО, методом функционала плотности (DFT), используя гибридный функционал WC1LYP. Современный функционал WC1LYP применялся для расчета структуры и колебательных спектров алюмосиликатов, в лучшем согласии с экспериментом относительно других гибридных функционалов [12]. Обменная DFT-часть функционала рассчитывается методом WC (Wu–Cohen) [13], в приближении обобщенных градиентов (GGA), в данном методе не используются подгоночные параметры. Доля обменной энергии Хартри–Фока составляет 16%. Корреляции в данном функционале учитываются используя известный корреляционный функционал LYP [14]. Расчет колебательных частот проводился в центре первой зоны Бриллюэна в гармоническом приближении. В программном пакете CRYSTAL14 интенсивности мод I_{ij}^k в спектре КРС ориентированного монокристалла для поляризации ij рассчитываются следующим образом:

$$I_{ij}^k \propto C (a_{ij}^k)^2, \quad (1)$$

где C — температурный префактор, учитывающий влияние температуры и длины волны излучающего лазера

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (в скобках приведены согласно эксперименту [19])

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 (количество)		Связь (количество)		
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

на интенсивности линий в спектре, а a_{ij}^k — элемент рамановского тензора, который определяется как частная производная полной энергии по элементарным смещениям Q_k и компонентам внешнего электрического поля ε

$$a_{ij}^k = \frac{\partial^3 E_{TOT}}{\partial Q_k \partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}. \quad (2)$$

Для того чтобы избежать огромных вычислительных затрат, редкоземельный ион Lu^{3+} описывался псевдопотенциалом Хэя–Уадта [15] в приближении малых остовов, доступным на электронном ресурсе [16]. Для ионов Si^{4+} и O^{2-} использовались полноэлектронные базисы гауссовского типа Si_88–31G и O_8–411d1 соответственно [17]. Все используемые базисы были оптимизированы. Циклы самосогласованного поля осуществлялись до разницы в энергии приходящейся на ячейку в 10^{-8} Hartree для двух последовательных итераций. Интегрирование в обратном пространстве проводилось по схеме Монхорста–Пака с сеткой $8 \times 8 \times 8$ k -точек в зоне Бриллюэна. Точность расчета интегралов в CRYSTAL14 задается порогом для интеграла перекрытия волновых функций, ниже которого интегралы не рассчитываются. Набор значений порогов для расчета кулоновских и обменных интегралов в данной работе (10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-20}).

3. Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ соответствует моноклинной структуре тортвейтита, пространственная

группа $C2/m$ [18] (рис. 1). В данной структуре оси элементарной ячейки a и b перпендикулярны, ось c направлена перпендикулярно b , но при этом угол между c и a не равен 90° . Декартова система координат выбрана таким образом, что кристаллографические оси x , y сонаправлены осям a и b соответственно, а z перпендикулярна плоскости xy . Ось y направлена параллельно оси C_2 , вдоль связи Lu–Lu, а плоскость xOz проходит через ионы Si и кислороды O1, O2. Кластер $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ образуется как два тетраэдра SiO_4 , соединенные одним общим кислородом O1.

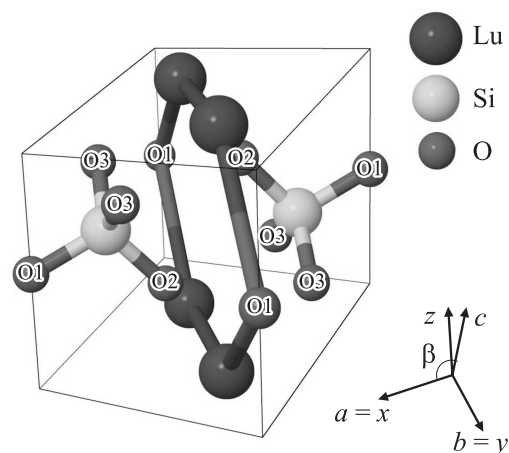


Рис. 1. Примитивная ячейка $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. На рисунке изображена декартова система координат x , y , z и направления осей ячейки a , b , c .

Рассчитаны параметры структуры: постоянные решетки, координаты ионов в ячейке и длины связей между ионами. Результаты расчета приведены в табл. 1. Полученные значения в хорошем согласии с экспериментальными данными по рентгеновской дифракции для монокристалла пиросиликата лютеция [19].

В соответствии с фактор-группой C_{2h} , колебательный спектр пиросиликата лютеция имеет следующий набор мод:

$$\Gamma = (8A_g + 7B_g)^{\text{Raman}} + (6A_u + 9B_u)^{\text{IR}} + (A_u + 2B_u)^{\text{Acoust.}} \quad (3)$$

Из 33 мод 15 активны в спектре комбинационного рассеяния и характеризуются четными неприводимыми представлениями A_g, B_g . 15 мод, соответствующие нечетным A_u и B_u представлениям активны в инфракрасном спектре. Таким образом, спектр содержит 30 оптических и 3 акустические моды. В данной работе, используя современные *ab initio* методы, получен полный набор

Таблица 2. Частоты фонновых мод, активных в спектре КРС $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и участвующие в колебаниях ионы, определенные с помощью метода изотопического замещения (в скобках приведены экспериментальные данные [10])

№	Неприводимое представление	Частота, cm^{-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

Таблица 3. Рассчитанные частоты и значения интенсивности пиков спектров КРС пиросиликата лютеция для двух поляризаций xu (A_g) и yu (B_g)

Неприводимое представление	№	Частота, cm^{-1}	Интенсивность, arb. units	Неприводимое представление	№	Частота, cm^{-1}	Интенсивность, arb. units
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

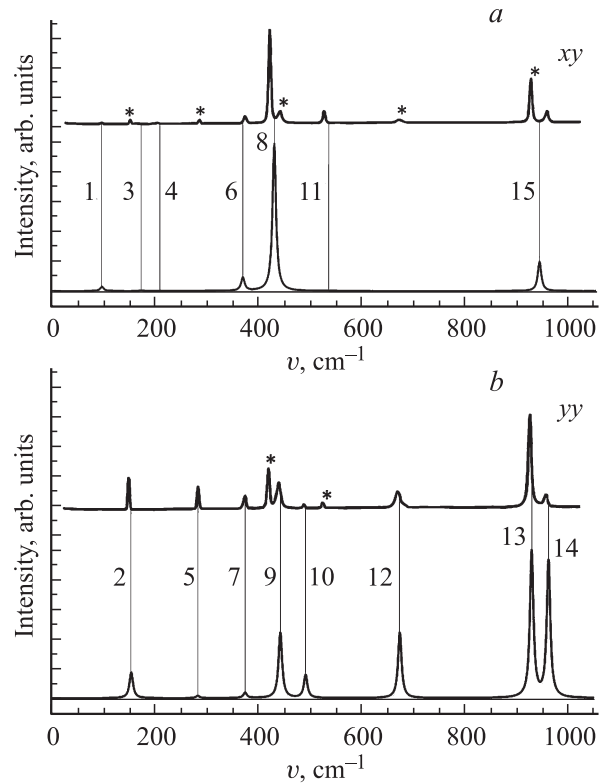


Рис. 2. Сравнение экспериментальных [10] (верхние) и рассчитанных в данной работе (нижние) спектров КРС, в поляризации xu (a) и yu (b). Цифрами обозначены линии, частоты и интенсивности которых приведены в табл. 3. Звездочками обозначены запрещенные в данной геометрии наблюдения линии.

колебательных мод, их частоты и интенсивности в спектре комбинационного рассеяния в центре первой зоны Бриллюэна соединения $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Данные приведены в табл. 2. В сравнении с экспериментом, проведенным при температуре 20 К [10], рассчитанные частоты находятся в хорошем согласии. В табл. 3 приведены частоты и значения интенсивностей мод, активных в спектре КРС. Интенсивности линий нормированы по максимальной среди линий спектра в одной поляризации. На рис. 2

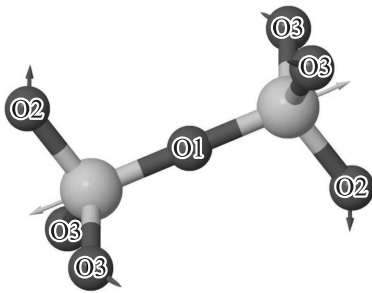


Рис. 3. Смещения атомов в моде $A_g = 672 \text{ cm}^{-1}$ в кластере Si_2O_7 в соединении $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Светлыми обозначены ионы кремния.

изображены экспериментальные и рассчитанные спектры для двух поляризаций xu и yu .

Сложной задачей, с экспериментальной точки зрения, являлось различить близко лежащие моды № 6, 7 и № 14, 15. Расчеты осуществляются для идеального кристалла и рамановский тензор рассчитывается напрямую, минуя условия наблюдения и эффект двулучепреломления, который затрудняет разделение A_g и B_g колебаний в спектрах. Кроме того, трудно идентифицировать линии, обладающие слабой интенсивностью. В работе [10] определена мода № 3, отсутствующая в [9], согласно расчету она имеет в 300 раз меньшую интенсивность,

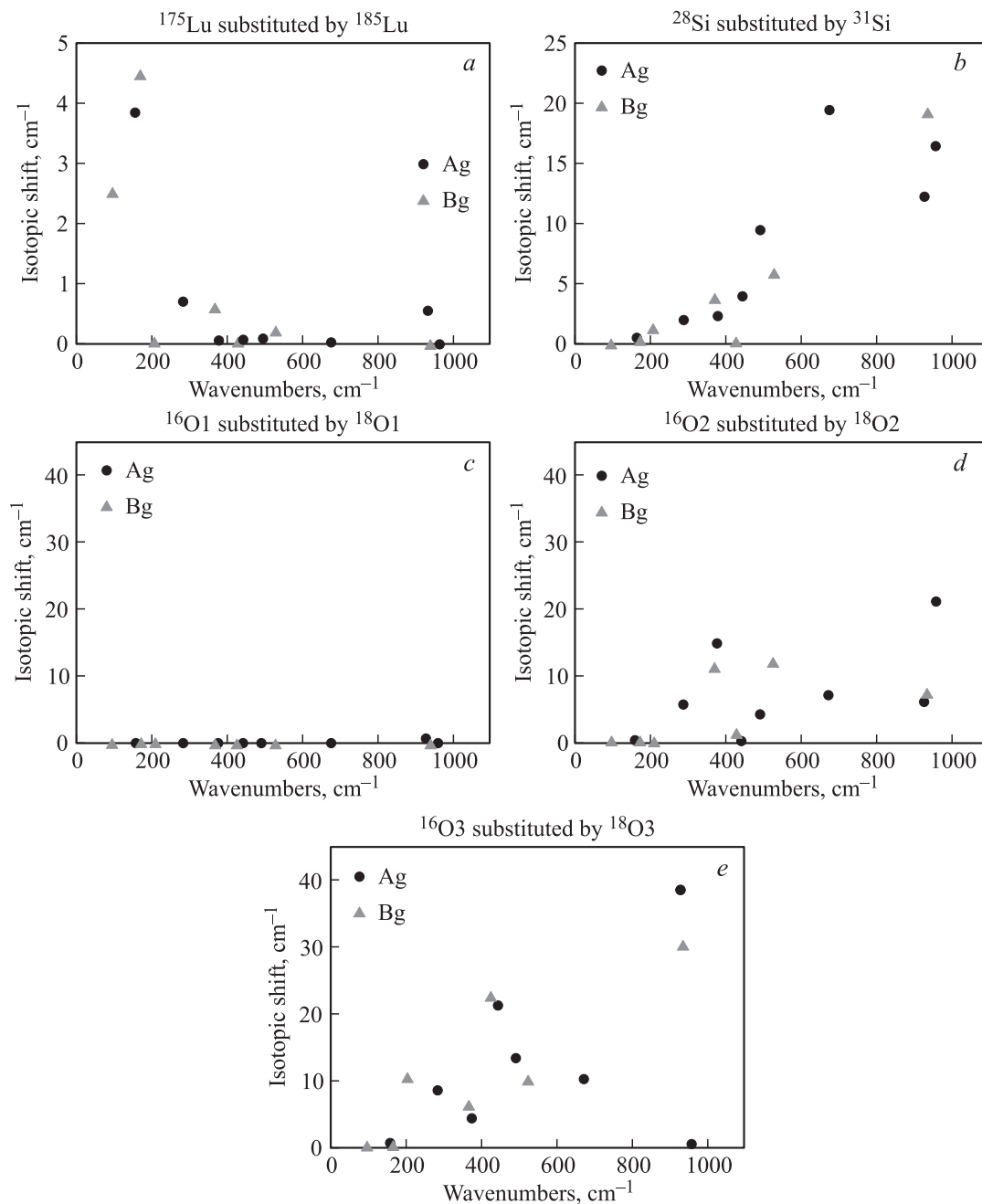


Рис. 4. Сдвиги частот спектра КРС при изотопическом замещении для $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *a* — ^{175}Lu на ^{185}Lu , *b* — ^{28}Si на ^{31}Si , *c* — $^{16}\text{O1}$ на $^{18}\text{O1}$, *d* — $^{16}\text{O2}$ на $^{18}\text{O2}$, *e* — $^{16}\text{O3}$ на $^{18}\text{O3}$.

чем наиболее интенсивная мода № 8. Кроме того, в [10] предложена другая идентификация линий в высокочастотной области. Наш расчет согласуется с уточнениями сделанными авторами работы [10].

Известно, что в области частот $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ должна наблюдаться

синглетная A_g мода, которая является симметричным колебанием мостиковой связи между двумя тетраэдрами SiO_4 . Данная мода исчезает вследствие деполимеризации анионного мотива при плавлении. На рис. 3 приведена визуализация моды $A_g = 672\text{ cm}^{-1}$, изображены смещения ионов. При колебании происходит изменение длины связи Si-O1-Si , при этом кислород O1 не сдвигается с исходного положения и угол связи не изменяется.

Используя метод изотопического замещения определены участвующие в колебаниях ионы. Рассчитаны пять новых спектров, заменяя каждый ион неэквивалентной позиции на изотоп с большей массой: ^{175}Lu на ^{185}Lu , ^{28}Si на ^{31}Si и каждый из симметрично неэквивалентных кислородов ^{16}O на ^{18}O . Сравнивая с исходным спектром получены зависимости сдвига от частоты, представленные на рис. 4. Согласно полученным данным кислород O1, образующий мостиковую связь Si-O1-Si , задействован только в одном высокочастотном колебании $A_g = 927\text{ cm}^{-1}$, но и в этом колебании его смещения малы, по сравнению с другими участниками Si и O3. Низкочастотным модам 163 cm^{-1} и меньше соответствуют колебания тяжелых ионов Lu. Ионы Si имеют наибольшую активность, преимущественно, в высокочастотных модах выше 490 cm^{-1} .

4. Заключение

В данной работе из первых принципов в модели МО ЛКАО методом DFT рассчитаны параметры кристаллической структуры пиросиликата $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Получены частоты мод, активных в спектре комбинационного рассеяния света. Спектр исследован методом изотопического замещения и найдены участвующие в колебаниях ионы. Рассчитаны интенсивности колебательных мод в спектрах КРС для двух поляризаций xu и yu . Результаты расчета подтверждают идентификацию спектра предложенную в работе [10].

Список литературы

- [1] V. Jary, M. Nikl, S. Kurosawa, Y. Shoji, E. Mihokova, A. Beitlerova, G.P. Pazzi, A. Yoshikawa. *J. Phys. Chem. C* **118**, 26521 (2014).
- [2] Q. Lu, Q. Lui, J. Zhuang, G. Liu, Q. Wei. *J. Mater. Sci.* **48**, 8471 (2013).
- [3] Y. Voronko, A. Sobol, V. Shukshin, I. Gerasymov. *Inorg. Mater.* **51**, 10, 1039 (2015).
- [4] D. Pauwels, N. Le Masson, B. Viana, A. Kahn-Harari, E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **47**, 1787 (2000).
- [5] H. Yang, G. Lui, Q. Lu, Q. Wei, J. Zhuang, Q. Liu. *Appl. Surf. Sci.* **301**, 323 (2014).
- [6] E. Dell'Orto, M. Fasoli, G. Ren, A. Vedda. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20201 (2013).
- [7] А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, Л. (1968). 347 с.
- [8] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. Колебательные спектры сложных окислов. Наука, Л. (1975). 296 с.
- [9] F. Bretheau-Raynal, J.P. Dalbiez, M. Drifford, B. Blanzat. *J. Raman Spectr.* **8**, 39 (1979).
- [10] Ю. Воронько, А. Соболев, В. Шукшин, Я. Герасимов. *ФТТ* **57**, 7 (2015).
- [11] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, V. Civalerri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causa, Y. Noel. *CRYSTAL14 User's Manual*. University of Torino, Torino, Italy (2014). <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [12] R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, R. Dovesi. *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 406 (2010).
- [13] Z. Wu., R.E. Cohen. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [15] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- [16] <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [17] <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
- [18] J. Felsche. In: *Structure and bonding* / Ed. Dunitz. Springer, Berlin (1973). P. 99.
- [19] F. Soetebier, W. Urland. *Z. Kristallogr.* **217**, 22 (2002).