

10,04

## Структура и динамика решетки тетрагональных германатов $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $R = \text{Tb-Lu, Y}$ ): ab initio расчет

© В.С. Рюмшин, В.А. Чернышев

Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: krios\_two@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 13 февраля 2021 г.

Принята к публикации 24 февраля 2021 г.

В рамках теории функционала плотности проведен ab initio расчет кристаллической структуры, фононного спектра, а также упругих постоянных ряда редкоземельных германатов, в том числе иттриевого германата  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Tb-Lu, Y}$ ) с тетрагональной структурой. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний, интенсивности ИК- и КР-мод. Из анализа векторов смещений, полученных из ab initio расчета, определена степень участия ионов в каждой моде. Расчеты выполнены впервые, соответствующие экспериментальные данные для всего ряда, за исключением ИК- и КР-спектров иттриевого германата, отсутствуют. Проведенные расчеты позволили интерпретировать и дополнить имеющиеся в научной печати результаты измерений ИК- и КР-спектров иттриевого германата  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

**Ключевые слова:** ab initio, германаты, теория функционала плотности, фононный спектр.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50943.030

Кристаллы  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , где  $R$  — РЗ-ион, привлекают внимание исследователей многообразием свойств [1–5]. Они кристаллизуются в разных структурных типах [1,6]. Кристаллическая структура этих соединений хорошо изучена [2,7], однако для ряда редкоземельных германатов отсутствуют экспериментальные данные по фононным спектрам и упругим постоянным. Редкоземельные германаты имеют потенциальное применение в качестве сцинтилляторов [8], иттриевый германат  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  используется как матрица для допирования редкоземельными ионами [9,10]. ИК- и КР-спектры  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  были измерены в работе [11], однако низкочастотная область спектра (до  $200 \text{ cm}^{-1}$ ), в которой лежат моды с максимальным участием иона иттрия, не была исследована. Таким образом, отсутствует экспериментальная информация о модах германатов, в которых максимально участие редкоземельного иона. Из 48 ИК-активных мод в работе [11] были определены только 17, из 81 КР-моды — только 20. Измерения в [11] были проведены на поликристаллическом образце, из эксперимента не были определены типы мод. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по ИК- и КР-спектрам иттриевого германата нуждаются в дополнении и интерпретации. Экспериментальных данных для других представителей ряда ( $R = \text{Tb-Lu}$ ) нет. Особенности структуры  $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ранее обсуждались в [12]. Авторы работы [12] отмечают, что иттриевый германат кристаллизуется в пространственной группе  $P4_32_12$ , составляющей энантиоморфную пару с группой  $P4_12_12$ , в которой кристаллизуется весь ряд  $R = \text{Tb-Lu}$ . Таким образом, кристаллическая структура иттриевого германата подобна зеркальному отражению структуры редкоземельных германатов  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Tb-Lu}$ ).

Представляется актуальным исследовать в рамках ab initio подхода фононный спектр редкоземельных германатов  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Tb-Lu, Y}$ ) с тетрагональной структурой. В настоящей работе в рамках единого ab initio подхода исследована кристаллическая структура, фононный спектр и упругие свойства ряда германатов  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Tb-Lu, Y}$ ).

### 1. Методы расчета

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности и МО ЛКАО подхода (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей). Был использован гибридный функционал PBE0 [13], учитывающий вклад нелокального обмена (в формализме Хартри–Фока), а также нединамические корреляции [14]. Для расчетов была использована программа CRYSTAL17 [15], предназначенная для моделирования периодических структур. Отметим, что ранее в рамках такого же подхода был проведен расчет фононного спектра германатов со структурой пирохлора [16].

Для описания Ge и O использовались полноэлектронные базисные наборы [17,18]. Для описания внутренних электронных оболочек редкоземельных ионов Tb–Lu, а также Y, были использованы псевдопотенциалы [19,20]. На примере  $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора были проведены тестовые расчеты с двумя псевдопотенциалами: ECP53MWB-1 [19], замещающим внутренние оболочки по 4f-оболочку включительно и ECP28MWB\_SEG [21], замещающим внутренние оболочки только по 3d-, и оставляющим 4f-оболочку в валентном остатке, т.е. в этом случае она входит в

**Таблица 1.** Постоянная решетки  $Gd_2Ge_2O_7$ 

Параметры	Расчет (ЕСР53)	Расчет (ЕСР28)	Эксперимент [22]
$a$ , Å	10.053	9.991	9.999
$Gd-O1$ , Å	2.505	2.482	2.535
$Gd-O2$ , Å	2.177	2.163	2.165
$\rho$	0.869	0.871	0.854

**Таблица 2.** Расчет кристаллической структуры тетрагонального  $Er_2Ge_2O_7$  с разной частотой сетки

Сетка	Постоянная решетки, Å		Энергия ССП, Хартри
	a	c	
$2 \times 2 \times 2$	a	6.84380243	-19027.960230
	c	12.43678912	
$4 \times 4 \times 4$	a	6.84377960	-19027.960928
	c	12.43704974	
$6 \times 6 \times 6$	a	6.84378081	-19027.960928
	c	12.43705748	
$8 \times 8 \times 8$	a	6.84378073	-19027.960928
	c	12.43707140	

валентный базисный набор и описывается непосредственно. Сравнение результатов, а также экспериментальные данные [22] приведены в табл. 1. Величина  $\rho = (Gd-O2/Gd-O1)$  характеризует степень искажения октаэдра, в центре которого находится редкоземельный ион, а в вершинах — ионы кислорода. Воспроизведение этой величины может служить показателем адекватности используемых базисных наборов.

Использование „короткого“ псевдопотенциала, т.е. описание 4f-оболочки явно, посредством базисного набора, несколько улучшает воспроизведение постоянной решетки, однако сильно увеличивает затраты машинного времени, что существенно при моделировании низкосимметричных структур, рассматриваемых нами.

В настоящей работе для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы ЕСРnMWB (ЕСР — „effective core potential“, WB — „quasi-relativistic“, n — число внутренних электронов, замещаемых на псевдопотенциал) [19,23]. Для Tb  $n = 54$ , для Dy  $n = 55$ , и т.д. Таким образом, внутренние оболочки редкоземельного иона, включая 4f, были заменены на псевдопотенциал. Для описания внешних оболочек,  $5s^2 5p^6$ , участвующих в химической связи, были использованы валентные базисные наборы „ЕСРnMWB-I“ [23,24,25], содержащие радиальные функции s-, p- и d-типа. Для иттрия был использован псевдопотенциал ЕСР28MWB с соответствующим базисным набором. Псевдопотенциалы и валентные базисные наборы доступны на сайте Stuttgart Group [26]. Гауссовы примитивы с показателями экспонент менее, чем 0.1, были удалены из валентных

базисных наборов, что характерно для периодических расчетов.

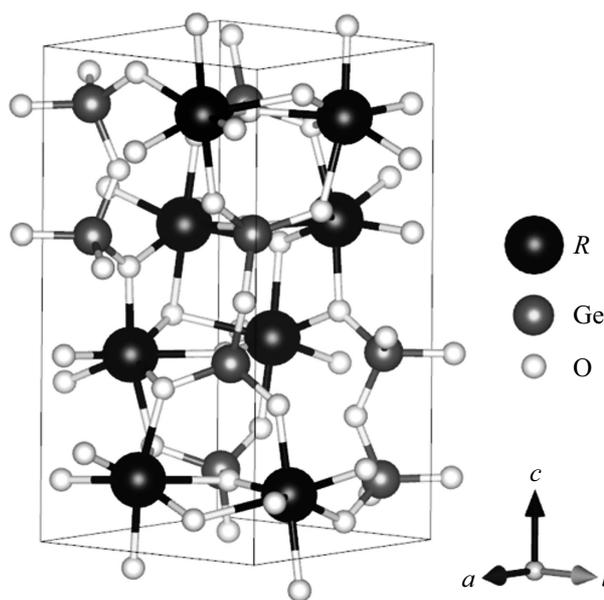
Последовательность расчетов была следующей. Сначала проводилась оптимизация кристаллической структуры: определялись постоянные решетки и координаты ионов в ячейке. Для полученной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра (в  $\Gamma$ -точке) или расчет упругих постоянных.

Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монхорста-Пака с сеткой  $k$ -точек, равной  $4 \times 4 \times 4$ . Такая сетка была выбрана на основе тестовых расчетов, сделанных на примере германата эрбия с тетрагональной структурой  $Er_2Ge_2O_7$  (табл. 2).

Отметим при этом, что энергия самосогласованного поля рассчитывалась с точностью  $10^{-6}$  Хартри. (Точность расчета двухэлектронных интегралов была не менее  $10^{-7}$  Хартри.) Как видно из расчетов, сетка  $4 \times 4 \times 4$  является вполне достаточной. При более частой сетке значения энергии самосогласованного поля (ССП) сохраняются в пределах шестого знака после запятой. Постоянные решетки при более частой сетке меняются в пятом знаке после запятой. Такую точность расчета можно считать вполне приемлемой, поскольку характерное для подобных ab initio расчетов различие постоянных решетки с экспериментом находится в пределах 0.1 Å.

## 2. Кристаллическая структура

Редкоземельные германаты  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu$ ) имеют тетрагональную кристаллическую структуру, пространственная группа  $P4_12_12$  (92). Элементарная ячейка (рис. 1) содержит  $Z = 4$  формульные единицы и 44 атома. Ион  $R$  находится в окружении 7 атомов O,

**Рис. 1.** Элементарная ячейка  $R_2Ge_2O_7$ . Тетрагональная структура, пр. гр.  $P4_12_12$  (92).

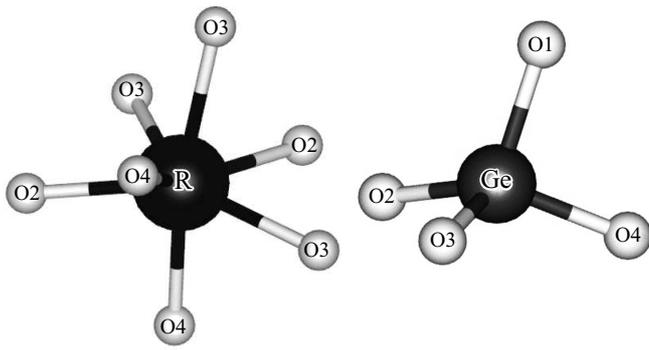


Рис. 2. Ионы  $R$  и  $Ge$  со своим окружением.

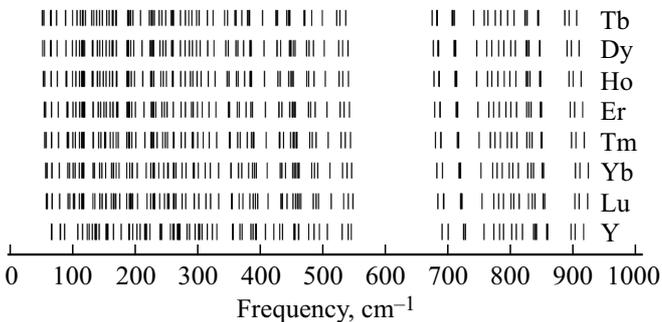


Рис. 3. Частоты фононных мод  $R_2Ge_2O_7$  в  $\Gamma$ -точке.

$Ge$  — в окружении 4 атомов  $O$  (рис. 2 и 3). Расчеты кристаллической структуры приведены в табл. 3–6.

Для  $Er_2Ge_2O_7$  из рентгеноструктурного анализа были определены координаты ионов в ячейке. В табл. 4 результаты расчета приведены в сравнении с экспериментом.

Расчеты кристаллической структуры хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Постоянные решетки и длины связей в ряду  $Tb-Lu$  уменьшаются, что соответствует лантаноидному сжатию. Длина связи  $R-O$  уменьшается на  $0.06-0.09 \text{ \AA}$  от  $Tb$  к  $Lu$ . При этом, длина связи  $Ge-O$  ( $O = O_2, O_3, O_4$ ) уменьшается на  $0.008-0.027 \text{ \AA}$ , а  $Ge-O_1$  уменьшается на  $0.08 \text{ \AA}$ . Таким образом, замена  $R_3$  иона слабо влияет на связи  $Ge-O$  ( $O = O_2, O_3, O_4$ ), связь  $Ge-O_1$  изменяется так же, как и связь  $R-O$ . Ион  $O_1$ , в свою очередь, связывает центры тетраэдров  $GeO_4$  и не является ближайшим соседом  $R_3$ -иона.

### 3. Колебательный спектр

Германаты с тетрагональной структурой  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ) характеризуются следующими фононными модами в  $\Gamma$  точке:

$$\Gamma = 16A_1(R) + 17A_2(IR) + 17B_1(R) + 16B_2(R) + 33E(R, IR),$$

где „ $R$ “ — „рамановские“, „ $IR$ “ — ИК-моды. Две моды трансляционные — одна  $A_2$  и одна  $E$  ( $E$  — двукрат-

но вырожденная). Результаты расчета фононных мод в  $\Gamma$ -точке, их типы, ИК- и КР-интенсивности приведены в табл. 7 и 8. Изменение частот в ряду  $Tb-Lu$  приведено на рис. 3.

Сравнение результатов расчета с единственными имеющимися экспериментальными данными — для  $Y_2Ge_2O_7$  — показывает хорошее согласие расчета с экспериментом (рис. 4 и 5). Интенсивность КР-мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения  $488 \text{ nm}$  и  $T = 300 \text{ K}$ , что соответствует эксперименту. Для моделирования спектра были использованы лоренцианы с полушириной  $7 \text{ cm}^{-1}$ . В работе [11] из эксперимента было выявлено 20 КР и 17 ИК-мод, из которых КР-мода на частоте  $790 \text{ cm}^{-1}$  определена путем аппроксимации. Типы мод определены не были. Расчеты дополняют экспериментальные данные [11], в которых

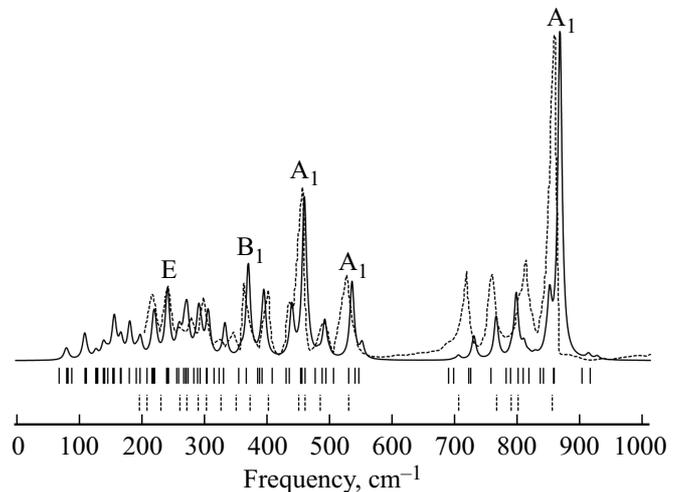


Рис. 4. Сравнение результатов расчета КР-спектра  $Y_2Ge_2O_7$  с экспериментом. Сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент [10].

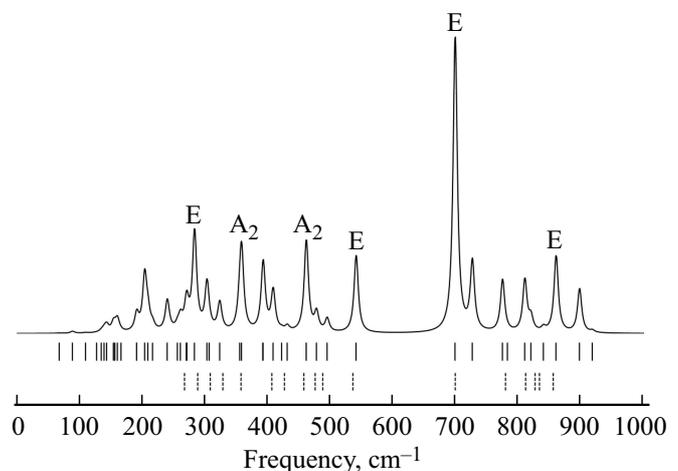


Рис. 5. Сравнение результатов расчета ИК-спектра  $Y_2Ge_2O_7$  с экспериментом. Сплошная линия — расчет, штриховая — эксперимент [10].

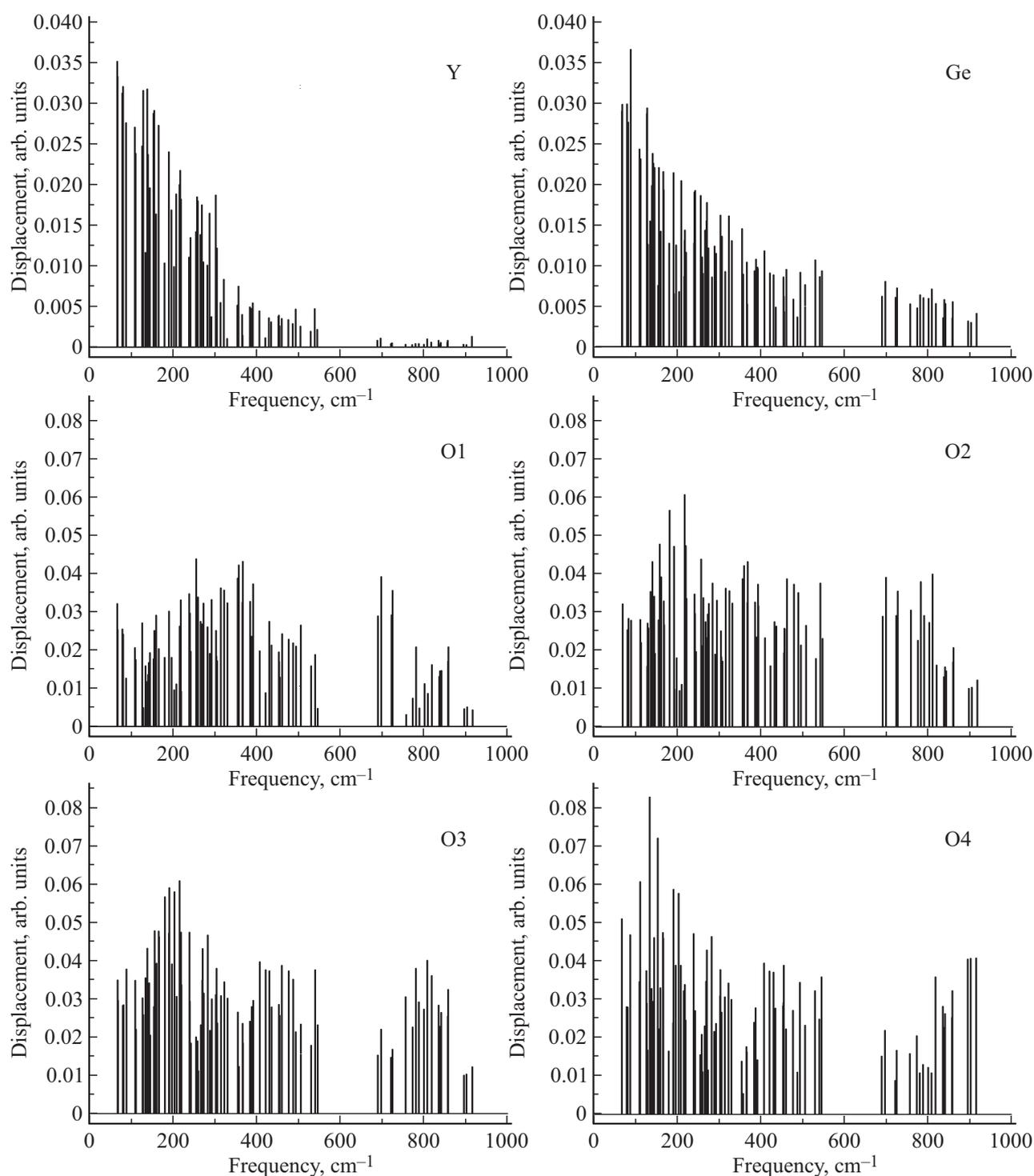


Рис. 6. Смещения ионов в фононных модах для  $Y_2Ge_2O_7$ .

отсутствует низкочастотная область спектра. Именно в этой области наиболее активное участие в колебаниях принимает ион иттрия (РЗ ион в случае  $R = Tb-Lu$ ). Типы мод, обозначенные на рис. 4 и 5, получены из расчета.

Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, была определена степень участия ионов

в каждой моде. Смещения ионов в каждом колебании для  $Y_2Ge_2O_7$  и  $Er_2Ge_2O_7$  представлены на рис. 6 и 7.

Согласно расчетам, наибольшее участие иона Y и Ge проявляется на частотах  $67\text{ cm}^{-1}$  ( $A_2$ -мода) и  $88\text{ cm}^{-1}$  (E-мода) соответственно. Наибольшее участие ионов кислорода предсказано в следующих модах: E-мода с частотой  $255\text{ cm}^{-1}$  (O1), E-мода с частотой  $216\text{ cm}^{-1}$

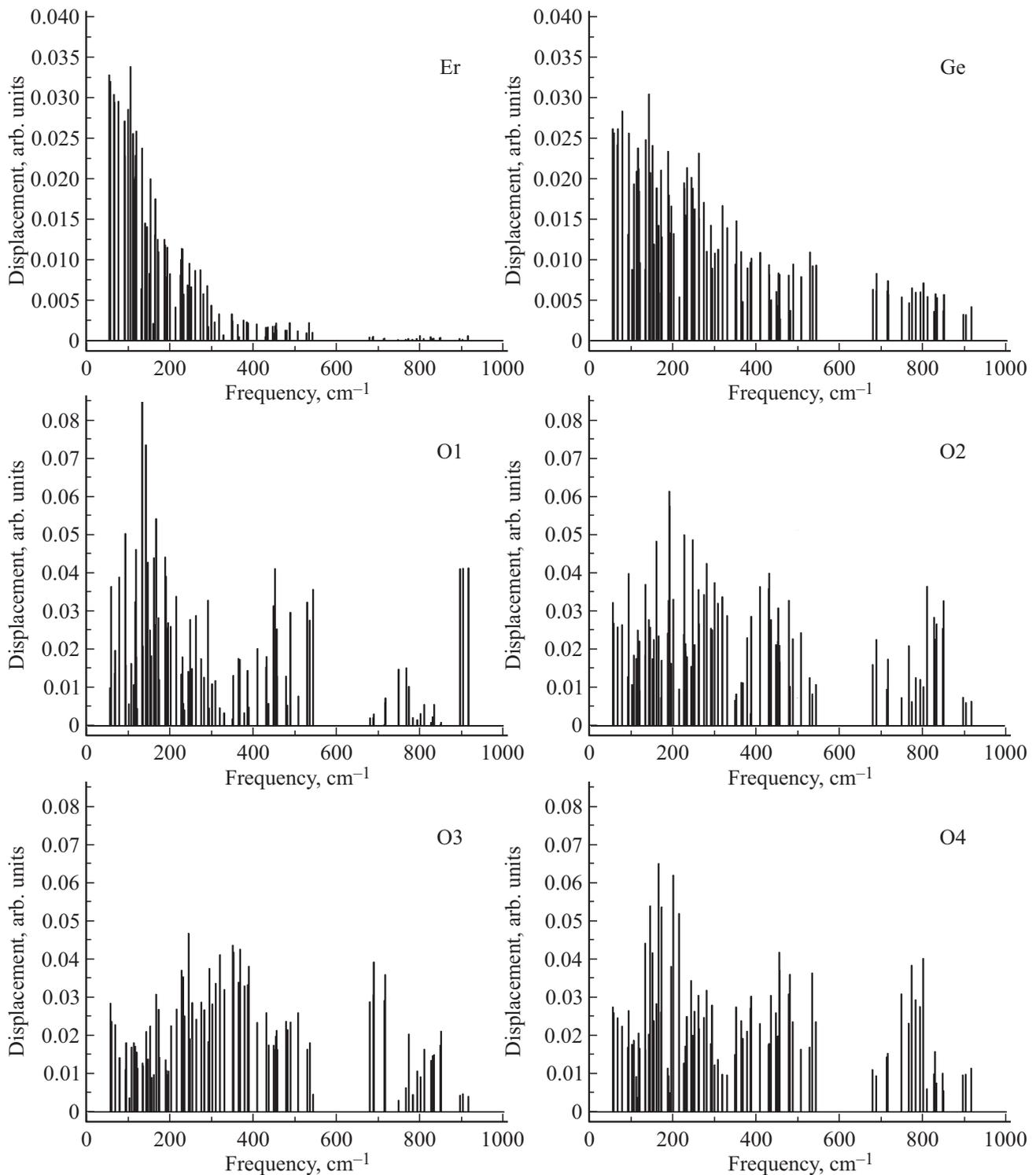


Рис. 7. Смещения ионов в фоновых модах для  $Er_2Ge_2O_7$ .

(O2 и O3),  $A_2$  мода с частотой  $134\text{ cm}^{-1}$  (O4). Активное участие иона Y проявляется в модах с частотами до  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ , иона Ge — до  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ . Ион O активно участвует во всех модах.

В наиболее интенсивной ИК моде ( $698\text{ cm}^{-1}$ , E-мода) преимущественно участвуют ионы O1 и O2.

В КР-спектре наиболее интенсивной является  $A_1$  мода с частотой  $857\text{ cm}^{-1}$ , в которой проявляется сильное участие ионов O3 и O4. Во второй по интенсивности КР-моде с частотой  $455\text{ cm}^{-1}$  (также  $A_1$ ) сильнее всего участвует ион O4. Высоочастотная область ( $\sim 700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) как ИК-, так и КР-спектра, обус-

**Таблица 3.** Постоянные решетки  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ), Å

R		Расчет	Эксперимент	$\Delta$
Tb	a	6.9167	6.8554	0.0613
	c	12.5787	12.4634 [7]	0.1153
Dy	a	6.8917	6.8269	0.0648
	c	12.5302	12.4289 [27]	0.1013
Ho	a	6.8675	6.8068	0.0589
	c	12.4836	12.3812 [27]	0.1024
Er	a	6.8438	6.7849	0.0589
	c	12.4371	12.3380 [28]	0.0991
Tm	a	6.8232	6.7645	0.0587
	c	12.3953	12.2930 [29]	0.1023
Yb	a	6.8011	6.7426	0.0585
	c	12.3496	12.2604 [7]	0.0892
Lu	a	6.7845	6.7278	0.0567
	c	12.3140	12.2246 [7]	0.0894
Y*	a	6.8196	6.8022	0.0174
	c	12.3955	12.3759 [12]	0.0196

Примечание. \* Расчет для иттриевого германата проведен в энантиморфной группе  $P4_32_12$ , что соответствует экспериментальным данным.

**Таблица 4.** Координаты ионов  $Er_2Ge_2O_7$ , отн. ед.

Ион		Позиция	Расчет	Эксперимент [30]
Er	x	8a	0.8757	0.8756
	y		0.3521	0.3527
	z		0.1349	0.1355
Ge	x	8a	0.9015	0.9004
	y		0.1526	0.1521
	z		0.6193	0.6196
O1	x	4a	0.8061	0.055
	y		0.1939	0.1945
	z		0.7500	0.7500
O2	x	8a	0.0786	0.0764
	y		-0.0301	-0.0331
	z		0.6226	0.6236
O3	x	8a	0.0647	0.0638
	y		0.3377	0.3355
	z		0.5717	0.5751
O4	x	8a	0.6850	0.6833
	y		0.1452	0.1449
	z		0.5454	0.5427

**Таблица 5.** Межионные расстояния, сравнение с экспериментом, Å

Ион		Er		Tm		Y	
		Расчет	Эксперимент [30]	Расчет	Эксперимент [4]	Расчет	Эксперимент [12]
R-O	O2	2.2310	2.195	2.2224	2.197	2.2139	2.211
	O4	2.2613	2.216	2.2509	2.231	2.2499	2.245
	O4'	2.2878	2.266	2.2756	2.252	2.2762	2.279
	O3	2.3002	2.278	2.2901	2.273	2.2953	2.284
	O2'	2.3719	2.371	2.3613	2.345	2.3800	2.373
	O3'	2.4066	2.421	2.3924	2.362	2.3901	2.386
	O3''	2.5511	2.516	2.5418	2.540	2.5446	2.552
Ge-O	O2	1.7420	1.733	1.7420	1.740	1.7394	1.737
	O4	1.7442	1.751	1.7441	1.732	1.7407	1.733
	O1	1.7743	1.756	1.7729	1.751	1.7744	1.769
	O3	1.7894	1.754	1.7890	1.769	1.7850	1.780

**Таблица 6.** Межионные расстояния  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ), Å. Расчет

Ион		Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
R-O	O2	2.2619	2.2513	2.2412	2.2310	2.2224	2.2135	2.2068	2.2139
	O4	2.2977	2.2853	2.2729	2.2613	2.2509	2.2392	2.2307	2.2499
	O4'	2.3298	2.3151	2.3018	2.2878	2.2756	2.2628	2.2528	2.2762
	O3	2.3355	2.3231	2.3111	2.3002	2.2901	2.2788	2.2707	2.2953
	O2'	2.4079	2.3957	2.3836	2.3719	2.3613	2.3507	2.3417	2.3800
	O3'	2.4555	2.4385	2.4231	2.4066	2.3924	2.3779	2.3660	2.3901
	O3''	2.5856	2.5739	2.5621	2.5511	2.5418	2.5313	2.5243	2.5446
Ge-O	O2	1.7425	1.7423	1.7419	1.7420	1.7420	1.7417	1.7417	1.7394
	O4	1.7449	1.7447	1.7445	1.7442	1.7441	1.7437	1.7436	1.7407
	O1	1.7786	1.7771	1.7756	1.7743	1.7729	1.7716	1.7705	1.7744
	O3	1.7907	1.7902	1.7900	1.7894	1.7890	1.7884	1.7880	1.7850

Таблица 7. Фононные моды  $Y_2Ge_2O_7$ 

Частота, $cm^{-1}$	Тип	Интенсивность ИК, $km/mol$	Интенсивность КР, отн. ед.
67	A <sub>2</sub>	5	—
68	B <sub>1</sub>	—	0
79	A <sub>1</sub>	—	22
81	B <sub>2</sub>	—	17
88	E	43	0.02
109	E	10	73
111	B <sub>1</sub>	—	9
126	B <sub>2</sub>	—	6
127	E	3	16
129	A <sub>1</sub>	—	1.07
134	A <sub>2</sub>	35	—
138	E	68	37
140	B <sub>1</sub>	—	9
142	A <sub>2</sub>	160	—
145	B <sub>1</sub>	—	14
153	E	201	14
155.5	E	16	0.06
155.7	A <sub>1</sub>	—	113
160	A <sub>2</sub>	282	—
165.5	E	8	21
166.3	A <sub>1</sub>	—	38
180	B <sub>2</sub>	—	104
190.2	A <sub>2</sub>	17	—
190.4	E	365	0.93
190.8	B <sub>1</sub>	—	15
197	B <sub>2</sub>	—	58
203	A <sub>2</sub>	1224	—
208	E	339	1.28
215.6	E	126	0.18
216	B <sub>1</sub>	—	17
217.6	B <sub>2</sub>	—	58
218	B <sub>1</sub>	—	13
220	A <sub>1</sub>	—	67
239	E	682	176
240	A <sub>1</sub>	—	33
242	B <sub>1</sub>	—	0.06
255	E	102	29
258	B <sub>2</sub>	—	58
260	A <sub>2</sub>	276	—
266	A <sub>1</sub>	—	61
269	E	349	42
270	E	318	87
273	B <sub>1</sub>	—	3
282	E	2190	12.36
288	B <sub>2</sub>	—	124
292	A <sub>1</sub>	—	46
302	E	1048	35
304	B <sub>1</sub>	—	104
306	A <sub>2</sub>	27	—
314	B <sub>2</sub>	—	0.02
323	E	627	0.85
330	A <sub>1</sub>	—	104
355	E	413	19
357	A <sub>2</sub>	1697	—
366	B <sub>2</sub>	—	0.34
367	B <sub>1</sub>	—	287
384	A <sub>1</sub>	—	3

Таблица 7 (продолжение).

Частота, $cm^{-1}$	Тип	Интенсивность ИК, $km/mol$	Интенсивность КР, отн. ед.
388	B <sub>2</sub>	—	21
391	E	3	192
392	A <sub>2</sub>	1527	—
408	E	891	0.92
421	A <sub>2</sub>	33	—
430	E	108	0.16
435	A <sub>1</sub>	—	154
453	B <sub>1</sub>	—	54
454	B <sub>2</sub>	—	13
455	A <sub>1</sub>	—	422
460	E	536	32
461	A <sub>2</sub>	1496	—
477	E	407	11
487	B <sub>1</sub>	—	111
494	E	288	11
506	B <sub>2</sub>	—	0.46
530	A <sub>1</sub>	—	236
540	E	1701	0.79
546	B <sub>2</sub>	—	44
690	A <sub>1</sub>	—	2
697.5	E	6544	11
697.7	B <sub>1</sub>	—	2
722	B <sub>2</sub>	—	71
724.9	E	16	0.82
725	A <sub>2</sub>	1497	—
757	B <sub>1</sub>	—	130
773	A <sub>2</sub>	1148	—
781	E	0.36	17
789	A <sub>1</sub>	—	195
801	B <sub>2</sub>	—	38
809	E	1145	9
818	E	295	10
836	B <sub>2</sub>	—	19
838	A <sub>2</sub>	91	—
841	B <sub>1</sub>	—	167
857	A <sub>1</sub>	—	1000
858	E	1695	6
896	A <sub>2</sub>	966	—
903	B <sub>1</sub>	—	15
916	E	45	10

ловлена преимущественным участием иона кислорода. В высокочастотной E-моды ( $916\text{ cm}^{-1}$ ) наиболее активно участвует ион O<sub>4</sub>, однако интенсивность этой моды мала.

В редкоземельных германатах активное участие редкоземельных ионов проявляется в низкочастотных модах с частотами до  $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ , Ge — до  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ . Кислород участвует во всех модах. Частоты наиболее интенсивных мод увеличиваются в ряду от Tb к Lu в пределах  $11\text{ cm}^{-1}$ . Наибольшее участие PЗ-иона в ряду Tb—Lu происходит в низкочастотных модах, а также на частоте  $103\text{--}107\text{ cm}^{-1}$  (E-мода). С лантаноидным сжатием величина смещения уменьшается. Ион германия имеет наи-

Таблица 8. Фононные моды  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 

Частота, $\text{cm}^{-1}$	Тип	Интенсивность ИК, $\text{km/mol}$	Интенсивность КР, отн. ед.
56	A <sub>2</sub>	5	—
58	B <sub>1</sub>	—	0.78
67.1	B <sub>2</sub>	—	20
67.2	A <sub>1</sub>	—	4
78	E	26	3
92	B <sub>1</sub>	—	2
93	E	0.96	71
101	A <sub>1</sub>	—	8
106	E	0.26	88
112	E	9	13
116	B <sub>2</sub>	—	37
117	B <sub>1</sub>	—	40
119	A <sub>2</sub>	165	—
120	A <sub>1</sub>	—	72
133	A <sub>2</sub>	105	—
134	E	5	18
141.7	E	212	2
142.8	B <sub>1</sub>	—	0.2
146	E	92	9
151	A <sub>2</sub>	142	—
155	B <sub>2</sub>	—	19
161	A <sub>1</sub>	—	47
165	E	279	6
166	B <sub>1</sub>	—	0.05
171	A <sub>2</sub>	52	—
173	B <sub>2</sub>	—	68
188	E	740	0
190	B <sub>2</sub>	—	50
191	A <sub>2</sub>	1274	—
192	B <sub>1</sub>	—	31
195	A <sub>1</sub>	—	74
201	E	28	0.12
215	B <sub>1</sub>	—	8
226	B <sub>1</sub>	—	0.12
227	E	717	58
229	B <sub>2</sub>	—	9
230	A <sub>2</sub>	19	—
233	A <sub>1</sub>	—	42
243	E	190	67
247	E	233	148
252	A <sub>1</sub>	—	59
261.37	E	71	43
261.38	B <sub>1</sub>	—	21
262	B <sub>2</sub>	—	249
274	E	28	42
281	E	1905	15
290	A <sub>2</sub>	37	—
293	A <sub>1</sub>	—	71
300	B <sub>1</sub>	—	69
308	B <sub>2</sub>	—	0.18
318	E	864	1
330	A <sub>1</sub>	—	76
349	A <sub>2</sub>	1683	—
352	E	359	16
363	B <sub>2</sub>	—	0.03
367	B <sub>1</sub>	—	303
378	A <sub>1</sub>	—	0.26
385	A <sub>2</sub>	1536	—

Таблица 8 (продолжение).

Частота, $\text{cm}^{-1}$	Тип	Интенсивность ИК, $\text{km/mol}$	Интенсивность КР, отн. ед.
387.8	B <sub>2</sub>	—	31
387.9	E	11	184
409	E	953	1
430	A <sub>2</sub>	131	—
430.4	E	53	0.03
435	A <sub>1</sub>	—	198
447	B <sub>2</sub>	—	12
451	A <sub>1</sub>	—	416
453	B <sub>1</sub>	—	80
455	E	327	37
456	A <sub>2</sub>	1039	—
477	E	760	7
481	B <sub>1</sub>	—	118
488	E	496	16
507	B <sub>2</sub>	—	3
528	A <sub>1</sub>	—	236
534	E	1509	1
543	B <sub>2</sub>	—	42
679	A <sub>1</sub>	—	2
687	B <sub>1</sub>	—	3
688	E	6284	11
713	B <sub>2</sub>	—	77
715	E	24	1
716	A <sub>2</sub>	1382	—
748	B <sub>1</sub>	—	136
765	A <sub>2</sub>	1148	—
773	E	0.02	15
782	A <sub>1</sub>	—	200
793	B <sub>2</sub>	—	37
800	E	1161	8
809	E	379	8
826	B <sub>2</sub>	—	20
829	A <sub>2</sub>	98	—
833	B <sub>1</sub>	—	165
848	A <sub>1</sub>	—	1000
849	E	1551	6
895	A <sub>2</sub>	1087	—
902	B <sub>1</sub>	—	16
915	E	50	12

большее смещение на частоте 138–144  $\text{cm}^{-1}$  (B<sub>1</sub>-мода). Ионы кислорода участвуют во всех модах. Наибольшее участие ионов O по ряду предсказано в следующих модах: A<sub>2</sub>-мода с частотами 130–136  $\text{cm}^{-1}$  (O1), A<sub>2</sub>-мода с частотами 190–195  $\text{cm}^{-1}$  (O2), E-мода с частотами 239–247  $\text{cm}^{-1}$  в ряду Dy–Lu и A<sub>2</sub>-мода с частотой 344  $\text{cm}^{-1}$  у Tb (O3), E мода с частотами 163–167  $\text{cm}^{-1}$  (O4). В высокочастотной области спектра также проявляется сильное участие ионов кислорода.

#### 4. Упругие постоянные

Результаты расчета упругих постоянных, объемного модуля и модуля сдвига (по Хиллу), а также твердость

**Таблица 9.** Упругие постоянные, объемный модуль и модуль сдвига, твердость  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ), GPa

$R$	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
$C_{11}$	251	257	261	266	270	275	278	258
$C_{12}$	93	92	91	91	90	90	90	79
$C_{13}$	79	80	81	83	84	85	86	76
$C_{33}$	268	271	274	277	279	281	284	271
$C_{44}$	37	39	41	43	44	46	48	44
$C_{66}$	52	54	56	57	58	60	61	59
$B$	141	143	145	147	148	150	152	139
$G$	56	58	60	62	63	65	67	63
$H_V$	5.50	5.80	6.08	6.35	6.60	6.86	7.05	7.02

по Виккерсу, приведены в табл. 9. Твердость  $H_V$  была оценена с использованием формулы (1) из работы [31], где она успешно описывала ряд из  $\sim 40$  соединений, с ионной и ковалентной связью. Данная формула, как отмечают авторы [31], дает наилучшее согласие с экспериментом при твердости больше 5 GPa. В формуле (1)  $B$  — объемный модуль,  $G$  — модуль сдвига.

$$H_V = 0.92 \left( \frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708}. \quad (1)$$

Согласно расчетам, величины всех упругих постоянных в ряду Tb—Lu с лантаноидным сжатием увеличиваются за исключением  $C_{12}$  — она уменьшается. Значение твердости  $H_V$ , рассчитанное по формуле (1), возрастает.

## 5. Заключение

В рамках теории функционала плотности и МО ЛКАО подхода рассчитана кристаллическая структура, фоновый спектр в Г-точке и упругие свойства ряда тетрагональных германатов  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ). Определены частоты и типы фундаментальных колебаний, интенсивности ИК- и КР-мод. Из анализа векторов смещений, полученных из ab initio расчета, определена степень участия ионов в каждой моде. Дополнены результаты измерений ИК- и КР-спектров иттриевого германата  $Y_2Ge_2O_7$ , определены типы мод, что делает возможным в дальнейшем использовать их для интерпретации спектров изоструктурных германатов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2020-0054).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G. Bocquillon, C. Chateau, J. Loriers. The Rare Earths in Modern Science and Technology 209 (1980).
- [2] E. Morosan, J.A. Fleitman, Q. Huang, J.W. Lynn, Y. Chen, X. Ke, M.L. Dahlberg, P. Schiffer, C.R. Craley, R.J. Cava. Phys. Rev. B **77**, 22, 224423 (2008).
- [3] Q. Li, S. Zhang, W. Lin, W. Li, Y. Li, Z. Mu, F. Wu. Spectrochimica Acta A **228**, 117755 (2020).
- [4] K. Stadnicka, A.M. Glazer, M. Koralewski, B.M. Wanklyn. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 22, 4795 (1990).
- [5] I. Yaeger, R. Shuker, B.M. Wanklyn. Phys. Status Solidi B **104**, 2, 621 (1981).
- [6] Л.Н. Демьянец. Германаты редкоземельных элементов. Наука, М. (1980). 152 с.
- [7] L.T. Denisova, Y.F. Kargin, N.V. Belousova, L.A. Irtyugo, V.M. Denisov, V.V. Beletskii. Inorganic Mater. **55**, 9, 952 (2019).
- [8] S. Kurosawa, T. Shishido, T. Sugawara, K. Yubuta, P. Jan, A. Suzuki, Y. Yokota, Y. Shoji, K. Kamada, A. Yoshikawa. J. Crystal Growth **393**, 142 (2014).
- [9] K. Das, D. Ghosh, B.M. Wanklyn. J. Physics: Condens. Matter **11**, 7, 1745 (1999).
- [10] F. Zhao, P. Guo, G. Li, F. Liao, S. Tian, X. Jing. Mater. Res. Bull. **38**, 6, 931 (2003).
- [11] R. Saez-Puche, M. Bijkerk, F. Fernández, E.J. Baran, I.L. Botto. J. Alloys Comp. **184**, 1, 25 (1992).
- [12] G.J. Redhammer, G. Roth, G. Amthauer. Acta Crystallographica C **63**, 10, i93 (2007).
- [13] C. Adamo, V. Toward. J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [14] А.В. Арбузников. Журн. структур. химии **48**, S7, 5 (2007).
- [15] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich, Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. Wiley Interdisciplinary Reviews: Comput. Mol. Sci. **8**, 4, e1360 (2018).
- [16] V.A. Chernyshev, N.M. Avram. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC **2218**, 1, 040004 (2020).
- [17] G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi. [https://www.crystal.unito.it/Basis\\_Sets/germanium.html](https://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/germanium.html) (2014).
- [18] F. Corá. Mol. Phys. **103**, 18, 2483 (2005).
- [19] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. Theor. Chim. Acta **75**, 3, 173 (1989).
- [20] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. Theor. Chim. Acta **77**, 2, 123 (1990).
- [21] X. Cao, M. Dolg. J. Mol. Structure: theochem **581**, 1–3, 139 (2002).
- [22] X. Li, Y.Q. Cai, Q. Cui, C.J. Lin, Z.L. Dun, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Sato, T. Kawae, S.J. Lv, C.Q. Jin, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, H.D. Zhou, J.-G. Cheng. Phys. Rev. B **94**, 21, 214429 (2016).
- [23] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. Theor. Chim. Acta **85**, 6, 441 (1993).
- [24] J. Yang, M. Dolg. Theor. Chem. Accounts **113**, 4, 212 (2005).
- [25] A. Weigand, X. Cao, J. Yang, M. Dolg. Theor. Chem. Accounts **126**, 3–4, 117 (2010).
- [26] <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>

- [27] L.T. Denisova, L.A. Irtyugo, Y.F. Kargin, N.V. Belousova, V.V. Beletskii, V.M. Denisov. *Inorg. Mater.* **54**, 4, 361 (2018).
- [28] L.T. Denisova, L.A. Irtyugo, V.V. Beletskii, N.V. Belousova, V.M. Denisov. *Phys. Solid State* **61**, 4, 537 (2019).
- [29] L.T. Denisova, L.A. Irtyugo, N.V. Belousova, V.V. Beletskii, V.M. Denisov. *Rus. J. Phys. Chem. A* **93**, 3, 598 (2019).
- [30] Y.I. Smolin. *Kristallografiya* **15**, 1, 47 (1970).
- [31] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* **33**, 93 (2012).

*Редактор Т.Н. Василевская*