

10,04

## Структура и динамика решетки $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ : *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Петров

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

E-mail: vchern@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2015 г.

В окончательной редакции 29 октября 2015 г.)

В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристалла  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . Из расчета определены координаты ионов в элементарной ячейке кристалла, постоянные решетки. Определены типы и частоты фундаментальных колебаний и интенсивности линий инфракрасного спектра. Рассчитаны упругие постоянные кристалла. Для низкочастотной  $A_2$  моды определена „затравочная“ частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К) и правительства РФ (контракт № 02.А03.21.0006, постановление № 211).

Для расчетов использовался вычислительный кластер ИММ УрО РАН.

### 1. Введение

Ферробораты, в частности ферроборат празеодима  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  (пространственная группа  $R32$ ), интенсивно изучаются благодаря проявлению магнитных и магнитоэлектрических свойств [1–8]. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем в ферроборатах [3,9,10] приводит к необходимости изучения их фононных спектров. Частоты ИК-активных мод  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  недавно были исследованы экспериментально [11,12], модель электрон-фононного взаимодействия между электронной подсистемой редкоземельного иона и решеточными колебаниями [13,14] была использована для ферробората празеодима [15].

В связи с этим представляется актуальным провести первопринципный расчет решеточных колебаний. В работе последовательно была рассчитана кристаллическая структура, затем фононный спектр с учетом LO–TO-расщепления. Степень участия иона в той или иной колебательной моде оценена путем расчета с изотопическим замещением, а также из анализа векторов смещений.

### 2. Методика расчетов

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности [16], с использованием обменно-корреляционного функционала  $B3LYP$  [17–19]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP}, \quad (1)$$

содержащего локальные и нелокальные вклады. В выражении (1)  $E_{xc}^{LSDA}$  — обменная энергия, рассчитанная в приближении локальной спиновой плотности,  $E_x^{HF}$  — нелокальный вклад в обменную энергию в формализме

Хартри–Фока,  $E_x^{B88}$  — вклад в обменную энергию, рассчитанный с учетом градиента электронной плотности, введенный Бекке [20].  $E_c^{VWN}$  — корреляционная энергия однородного электронного газа, рассчитанная по формуле Воско–Уилка–Ньюос [21],  $E_c^{LYP}$  — корреляционный функционал Ли, Янга, Парра, учитывающий градиент электронной плотности. Весовые коэффициенты вкладов —  $a$ ,  $b$  и  $c$  были подогнаны Бекке по энергетическим характеристикам большого ряда соединений [22]. Использование функционала  $B3LYP$  для расчета зонной структуры, структуры и динамики кристаллической решетки в течение ряда лет показало хорошие результаты для систем с ионно-ковалентной связью [23–25].

Расчеты проводились в программе CRYSTAL09 [19], предназначенной для моделирования периодических структур в приближении молекулярных орбиталей (МО ЛКАО).

Для описания внутренних оболочек празеодима по  $4f$  включительно был использован нерелятивистский псевдопотенциал  $ECP48MHF$  („Effective Core Pseudopotential, Multi-electron fit, Hartree-Fock“, заменяющий влияние сорока восьми внутренних электронов на внешние оболочки празеодима) [26]. Внешние оболочки празеодима описывались посредством валентного базисного набора [27].

Для Fe, V и O использовались полноэлектронные базисные наборы [28–30]. Как было показано в предыдущих работах, применение псевдопотенциала для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов (РЗ) позволяет удачно описывать структуру и динамику соединений с редкоземельной подрешеткой [31,32].

При замене оболочек редкоземельного иона, вплоть до  $4f$ , на псевдопотенциал, его магнитный момент не учитывается. Такое приближение при расчете структуры и динамики кристаллической решетки представляется

возможным. В работе [33] было показано, что температура Нееля у  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  фактически совпадает, поэтому можно полагать, что изменение энергии решетки при упорядочении магнитной подсистемы в основном определяется Fe. При расчетах задавалось высокоспиновое ( $S = 5/2$ ) состояние ионов Fe. (Заметим, что сходимость пробных расчетов при других спиновых состояниях железа была достаточно плохой, что говорит в пользу слабого кристаллического поля.) Магнитная ячейка редкоземельных ферроборатов (в пространственной группе  $R32$ ) имеет период по оси  $c$  вдвое больший, чем кристаллическая ячейка [34]. Для экономии компьютерных ресурсов кристаллическую ячейку по оси  $c$  не удваивали. Поэтому антиферромагнитное упорядочение в подрешетке ионов Fe не воспроизводилось. При моделировании магнитные моменты ионов железа были сонаправлены, таким образом моделировалось ферромагнитное состояние. Такое приближение при моделировании структуры и динамики кристаллической решетки  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  представляется возможным, поскольку вклад в энергию решетки, обусловленный переориентацией магнитной подрешетки Fe, достаточно мал (температура Нееля  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  — 32 К [3]). Для проверки такого подхода в работе были проведены два пробных расчета с удвоенной по оси  $c$  ячейкой, в одном из которых моделировалось антиферромагнитное, а в другом — ферромагнитное состояние. Расчеты показали, что тип магнитного упорядочения фактически не влияет на величину постоянных кристаллической решетки (различие в постоянных решетки в пределах 0.01 Å). Можно предположить, что обменное взаимодействие между ионами Fe фактически не влияет на кристаллическую структуру.

При расчетах кристаллической структуры проводилась полная оптимизация геометрии решетки. Затем для оптимизированной кристаллической решетки рассчитывался фононный спектр, а также упругие модули.

При расчете упругих постоянных в программе CRYSTAL вычисляются вторые производные энергии ячейки по деформациям [19,35]

$$C_{ij} = \frac{1}{V} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_0. \quad (2)$$

Первые производные вычисляются аналитически, вторые численно: на кристаллическую ячейку накладывается деформация  $\varepsilon_i$ , кристаллическая структура при этом релаксирует. Частоты фононного спектра были рассчитаны в  $\Gamma$ -точке. В программе CRYSTAL фононный спектр рассчитывается в гармоническом приближении, при этом вычисляется динамическая матрица [36]. Первые производные по смещениям ионов находятся аналитически [35], вторые — численно. Смещения ионов при расчете вторых производных задавались равными 0.003 Å. Для учета дальнедействующего кулоновского взаимодействия при расчете LO мод в динамическую матрицу добавляется неаналитический вклад [37], который

зависит от тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty$ . Высокочастотная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась в программе CRYSTAL предварительно (опция CPKS, расчет в рамках теории возмущений [38]). Расчет интенсивности ИК-мод в CRYSTAL проводится с использованием зарядов Борна [39].

Для интегрирования в обратном пространстве применялась схема Монхорста–Пака с сеткой  $8 \times 8 \times 8$   $k$ -точек зоны Бриллюэна. Процедура расчета двухэлектронных интегралов (кулоновское и обменное взаимодействие) подробно описана в работе [36]. В результате расчета самосогласованного поля энергия определялась с точностью  $10^{-10}$  Hartree.

### 3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе были рассчитаны параметры решетки и координаты ионов в ячейке  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Структура  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  приведена на рис. 1. В работе используется декартова система координат, ось  $z$  направлена по оси  $C_3$ , ось  $x$  — по оси  $C_2$ . Кристаллическая структура содержит спиральные цепи октаэдров  $\text{FeO}_6$ , закрученные вокруг тригональной оси, а также прямые цепи призм  $\text{PrO}_6$ , нанизанные на тригональную ось [3,40]. Кроме того, в структуре можно выделить два типа треугольников  $\text{BO}_3$ . Один тип — равносторонние треугольники  $\text{BO}_3$  — нанизаны на тригональную ось между призмами  $\text{PrO}_6$ , второй тип — равнобедренные треугольники — находятся вне тригональной оси и связывают цепочки разного рода —  $\text{PrO}_6$  и  $\text{FeO}_6$ .

Результаты расчета приведены в табл. 1–3. Рассчитанные координаты ионов хорошо согласуются с экспериментальными данными по дифракции нейтронов  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [41], а также с координатами изоструктурного соединения  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [42]. Расчет предсказыва-

Таблица 1. Постоянные решетки  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , Å

	Настоящая работа	Эксп. [41]
$a = b$	9.713	9.593
$c$	7.727	7.621

Таблица 2. Координаты ионов в ячейке  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Ион	Настоящая работа			Эксп. [41]		
	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
(3a) Pr	0	0	0	0	0	0
(9d) Fe	0.5501	0	0	0.5510	0	0
(3b) B1	0	0	0.5	0	0	0.5
(9e) B2	0.4458	0	0.5	0.4455	0	0.5
(9e) O1	0.8569	0	0.5	0.8546	0	0.5
(9e) O2	0.5885	0	0.5	0.5896	0	0.5
(18f) O3	0.4500	0.1422	0.5216	0.4515	0.1447	0.5194

Таблица 3. Длины связей, Å

	Настоящая работа	Эксп. [41]	Эксп. [42]
Pr–O3 × 6 (призма)	2.467	2.410	2.403
B1–O1 × 3 (равносторонний треугольник)	1.390	1.395	1.382
B2–O2 (равнобедренный треугольник)	1.386	1.382	1.39
B2–O3 × 2 (равнобедренный треугольник)	1.371	1.369	1.374
Fe–O1 × 2	2.065	2.023	2.026
Fe–O2 × 2 („октаэдр“)	2.092	2.052	2.044
Fe–O3 × 2	1.971	1.956	1.950
Fe–Fe	3.237	3.186	3.178

ет, что равнобедренный треугольник  $\text{BO}_3$ , связывающий искаженный октаэдр, в котором находится Fe, и группы  $\text{PrO}_6$ , близок к равностороннему (табл. 3). Расстояние Fe–Fe (3.237 Å) приведено для ближайших ионов в спиральной цепи. Расстояние между ионами Fe–Fe в плоскости значительно больше ( $\sim 5$  Å). Результаты расчета упругих модулей приведены в табл. 4. Поскольку экспериментальные данные по упругим постоянным для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в научной печати отсутствуют, сравнение было проведено с изоструктурным ферроборатом  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [43]. При измерениях недиагонального элемента  $C_{14}$  было определено только абсолютное значение [43]. Согласно расчетам, величина  $C_{11}$  значительно больше других упругих постоянных, что согласуется с экспериментальными данными и говорит в пользу „каркасного“ характера цепочек Fe–Fe в ферроборатах [41].

Рассчитаны частоты фундаментальных колебаний  $\Gamma = 7A_1 + 13A_2 + 20E$  (в том числе две акустические мо-

Таблица 4. Упругие постоянные  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , GPa

	Расчет	Эксп. [43]
$C_{11}$	333	319
$C_{12}$	179	174
$C_{13}$	106	117
$C_{14}$	–17	29.6
$C_{33}$	198	214
$C_{44}$	59	49
$C_{66}$	77	73

ды — E и  $A_2$ ), а также интенсивности ИК-активных мод (табл. 5, 6). Относительные интенсивности приведены в скобках после частоты моды (табл. 5). Согласно расчетам, максимальной интенсивностью обладает E-мода с частотой  $1152.2 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая колебаниям группы  $\text{B}_2\text{O}_3$  „равнобедренный треугольник“. Ее интенсивность в табл. 6 взята за единицу.

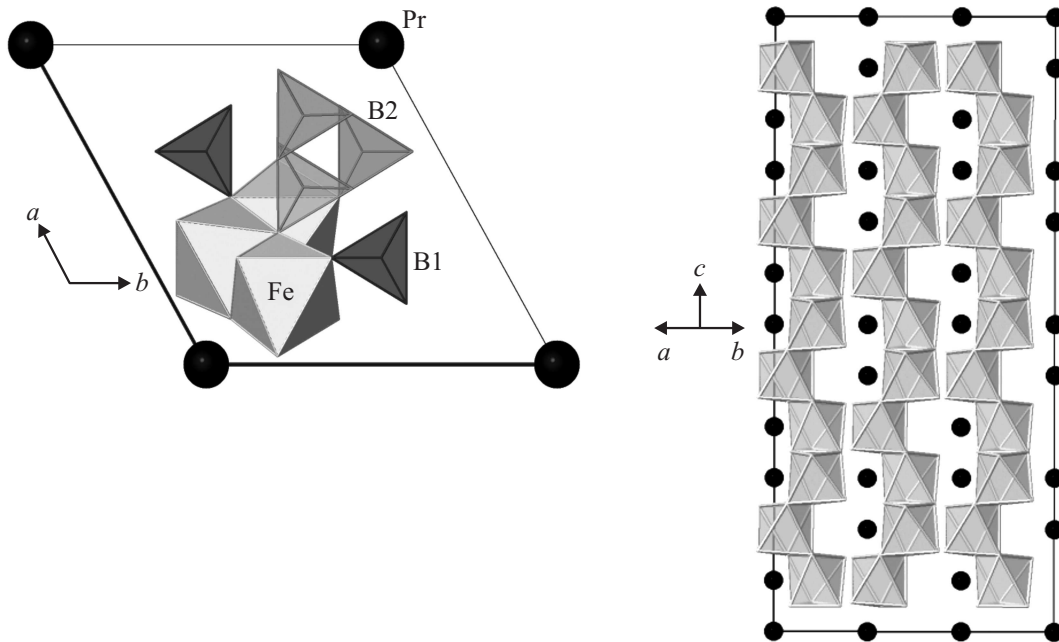


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . B1 — равносторонний, B2 — равнобедренный треугольники  $\text{BO}_3$ . Fe — октаэдры  $\text{FeO}_6$ . Черные кружки — ионы празеодима.

**Таблица 5.** Частоты фононных мод,  $\text{cm}^{-1}$ . В скобках приведены относительные интенсивности, нормированные на единицу

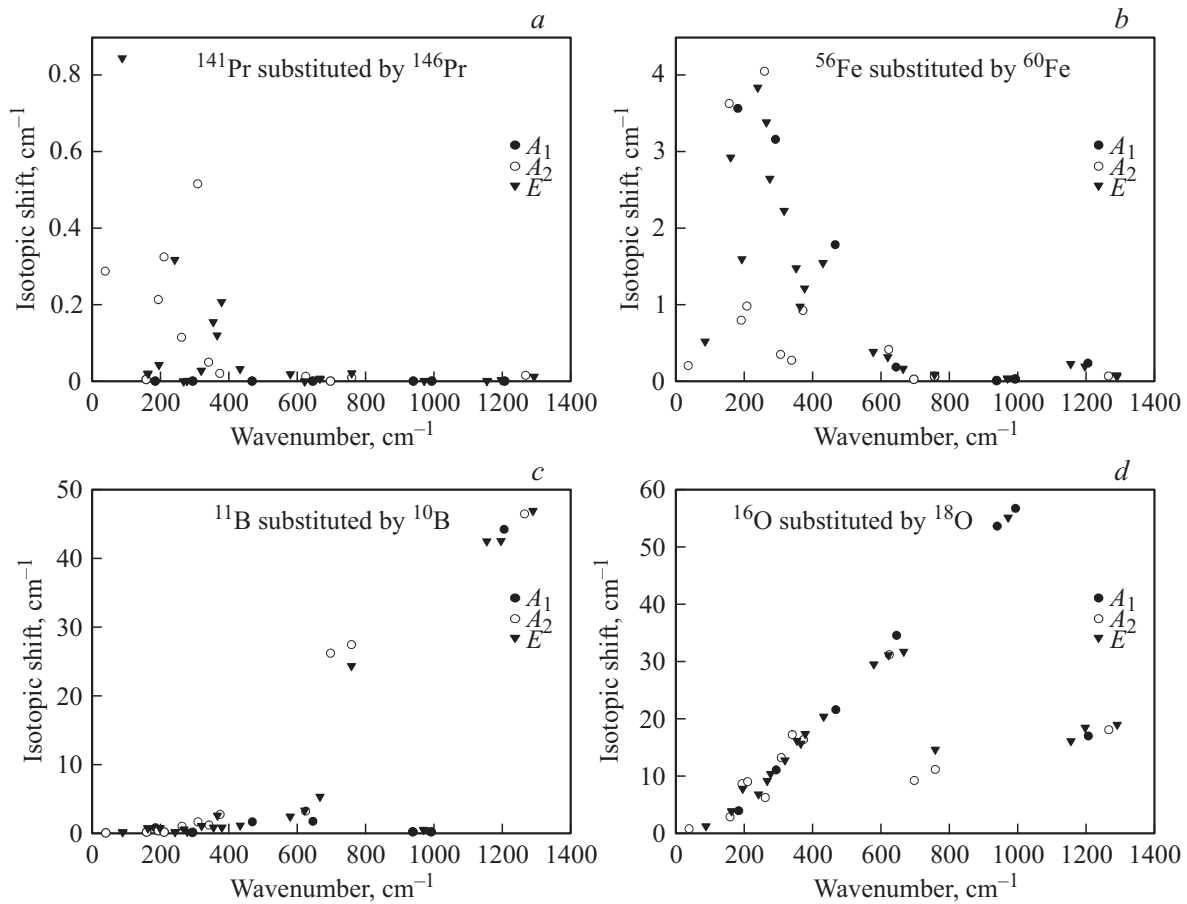
Неприводимое представление	Настоящая работа, ТО	Эксп., ТО [11]	Настоящая работа, LO	Участие ионов в колебательной моде
$A_2$ (ИК)	36.9(0.01)	50.3	53.2	$T_z(\text{Pr})$
	156.6(0.07)	166.1	176.4	$R(\text{O}2-\text{Fe}-\text{O}1)$
	191.5(0.01)	195.0	196.4	$T_z(\text{Pr}), B(\text{O}2-\text{Fe}-\text{O}3)$
	208.2(0.00)	—	208.9	$T_z(\text{Pr}), T_z(B1), R(B1\text{O}_3)$
	259.6(0.12)	258.5	283.0	$T_z(B1), R(B1\text{O}_3)$
	306.2(0.07)	299.3	435.9	$T_z(\text{Pr}), T_z(B1), R(B1\text{O}_3), R(B2\text{O}_3)$
	338.3(0.07)	364.7	324.1	$T_z(\text{Pr}), T_z(B1), R(B1\text{O}_3)$
	371.2(0.02)	384.8	365.2	$T_z(\text{Pr}), T_z(B1), R(B1\text{O}_3), R(B2\text{O}_3)$
	621.5(0.01)	678.3	621.6	$\nu_4^{(2)}$
	694.7(0.22)	738.1	739.5	$\nu_2^{(2)}$
	755.7(0.04)	767.8	795.7	$\nu_2^{(1)}$
	1262.4(0.04)	1220.6	1269.0	$\nu_3^{(2)}$
$E$ (ИК, КР)	86.5 (0.03)	85.6	94.6	$T_x, T_y(\text{Pr})$
	160.9(0.00)	—	160.9	$B(\text{O}1-\text{Fe}-\text{O}1, \text{O}1-\text{Fe}-\text{O}2)$
	193.6(0.01)	192.0	195.3	$T_x, T_y(B1), L(B2\text{O}_3)$
	239.6(0.01)	230.4	240.0	$T_x, T_y(\text{Pr}), L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3)$
	265.0(0.1)	261.6	268.3	$L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3), T_x, T_y(B1)$
	275.0(0.09)	272.6	282.9	$L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3), T_x, T_y(B1)$
	316.7(0.31)	313.9	337.1	$T_x, T_y(\text{Pr}), T_x, T_y(B1), L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3)$
	351.8(0.09)	386.8	358.7	$T_x, T_y(\text{Pr}), T_x, T_y(B1), L(B1\text{O}_3)$
	363.1(0.01)	—	363.6	$T_x, T_y(\text{Pr}), T_x, T_y(B1), L(B2\text{O}_3)$
	376.3(0.31)	393.5	481.0	$T_x, T_y(\text{Pr}), T_x, T_y(B1), L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3)$
	430.1(0.01)	438.1	429.0	$T_x, T_y(\text{Pr}), T_x, T_y(B1), L(B1\text{O}_3), L(B2\text{O}_3)$
	576.6(0.01)	576.8	578.1	$\nu_4^{(1,2)}$
	618.8(0.00)	—	618.9	$\nu_4^{(1)}$
	663.5(0.03)	666.3	667.4	$\nu_4^{(2)}$
	755.8(0.02)	732.8	757.4	$\nu_2^{(2)}$
	968.6(0.01)	965.2	969.1	$\nu_1^{(2)}$
	1152.2(1.00)	1180.7	1172.0	$\nu_3^{(1)}$
	1193.5(0.70)	1209.8	1236.9	$\nu_3^{(2)}$
	1287.3(0.80)	1293.2	1401.6	$\nu_3^{(2)}$

Экспериментальные данные [11] получены при комнатной температуре, расчет проводился в предположении  $T = 0$ . Расчет предсказывает, что ИК-активные моды, для которых отсутствуют экспериментальные данные, имеют фактически нулевую интенсивность. Наиболее интенсивными из ИК-активных мод являются три высокочастотных E-моды, соответствующих „внутренним“ колебаниям групп  $\text{BO}_3$ . В столбце „участие ионов“ (табл. 5, 6) описаны типы колебаний согласно нотации, применяемой в экспериментальных работах [44,45]. Буквами  $\nu$  обозначены внутренние колебания групп  $\text{BO}_3$ .  $\nu_1$  — симметричное валентное ( $A_1'$ ),  $\nu_2$  — симметричное деформационное ( $A_1''$ ),  $\nu_3$  — ассиметричное валентное ( $E'$ ),  $\nu_4$  — ассиметричное деформационное ( $E'$ ) [46]. Верхний индекс в скобках у буквы  $\nu$  обозначает тип группы  $\text{BO}_3$  ( $\nu^{(1)}$  —  $\text{B}1\text{O}_3$  „равносторонний треугольник“,  $\nu^{(2)}$  —  $\text{B}2\text{O}_3$  „равнобедренный треугольник“). Трансляционные, ротационные, либрационные и деформационные колебания обозначены буквами T, R, L и B („bending“).

Анализ векторов смещений, полученных из расчета, предсказывает, что в E-моды с частотой  $576 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 5) участвуют оба вида треугольников  $\text{BO}_3$ . В низкочастотной  $A_2'$ -моды можно выделить существенные трансляции празеодима. В этой моде также присутствуют ротации  $\text{O}2-\text{Fe}-\text{O}3$  и  $\text{O}2-\text{B}2-\text{O}3$ . В низколежащей  $E^1$ -моды можно выделить существенные трансляции пра-

**Таблица 6.** Частоты  $A_1$  фононных мод,  $\text{cm}^{-1}$ 

Тип	Настоящая работа	Эксп. [45]	Участие ионов в колебательной моде
$A_1$ (КР)	182	180	$L(B2\text{O}_3)$
	291	298	$L(B2\text{O}_3), B(\text{O}3-\text{Fe}-\text{O}1)$
	466	473	$L(B2\text{O}_3)$
	643	636	$\nu_4^{(2)}$
	936	950	$\nu_1^{(1)}$
	990	990	$\nu_1^{(2)}$
	1203	1220	$\nu_3^{(2)}$



**Рис. 2.** Влияние изотопического замещения на частоты фоновых мод  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Замещение  $^{141}\text{Pr}$  на  $^{146}\text{Pr}$  (a); замещение  $^{56}\text{Fe}$  на  $^{60}\text{Fe}$  (b); замещение  $^{11}\text{B}$  на  $^{10}\text{B}$  (c); замещение  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  (d). По оси y приведено абсолютное изменение частоты моды.

зеодима, и, кроме того, ротации  $\text{O2}-\text{B2}-\text{O3}$ . Как показывают расчеты с изотопическим замещением, основное участие в низколежащих  $A_2^1$ - и  $E^1$ -модах принимает празеодим (рис. 1). Как видно из рис. 1, основное участие в  $A_2$ -моды с частотой  $156.6 \text{ cm}^{-1}$  принимает Fe.

Перед расчетом ЛО-мод был проведен расчет высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ , который показал хорошее согласие с экспериментом (табл. 7). Таким образом, можно предполагать хорошее описание электронной поляризуемости в наших расчетах. Результаты расчета ЛО-мод приведены в табл. 5.

Можно отметить некоторое отличие рассчитанной частоты низколежащей  $A_2$ -моды от измеренной [11], что может быть объяснено электрон-фононным взаимодействием. В работе [15] рассматривалось электрон-фононное взаимодействие электронных возбуждений празеодима с этой модой в рамках модели, предложенной в [13,14]. Расчет предсказывает фононную „затравочную“ частоту моды при  $T = 0 \text{ K}$ . Зависимость „затравочной“ частоты  $A_2^1$ -моды от температуры, полученная в работе [15] из анализа экспериментальных данных („линейное смягчение“), при  $T = 0$  дает  $\omega_{\text{ГО}} = 39.5$  и  $\omega_{\text{ЛО}} = 52.1 \text{ cm}^{-1}$ , что хорошо согласуется с расчетом  $-36.9$  и  $53.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Как показал анализ собственных векторов и расчеты с изотопическим замещением (рис. 2), моды, в которых участвует празеодим, имеют частоты не выше  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Участие празеодима проявляется в трансляциях (табл. 6). Электронные возбуждения  $\text{Pr}^{3+}$ , соответствующие этому диапазону, принадлежат мультиплету  $^3H_4$  (табл. 8, результаты приведены из работы [8]).

**Таблица 7.** Высокочастотная диэлектрическая проницаемость

	Расчет	Эксп. [11]
$\epsilon_{\infty xx} = \epsilon_{\infty yy}$	4.1	4.1
$\epsilon_{\infty zz}$	3.6	3.8

**Таблица 8.** Уровни энергии иона  $\text{Pr}^{3+}$  (мультиплет  $^3H_4$ ) [8]

Тип	Энергия, $\text{cm}^{-1}$
$\Gamma_2$	0
$\Gamma_1$	48.5
$\Gamma_3$	192
$\Gamma_3$	275
$\Gamma_3$	500
$\Gamma_1$	560

Как видно из расчетов с изотопическим замещением (рис. 2), участие бора проявляется в высокочастотных модах (более  $\sim 700\text{ см}^{-1}$ ), при этом Fe и Pr в них практически не участвуют. Расчет интенсивностей ИК-спектра предсказал, что наиболее интенсивными являются  $E$ -моды с частотами 1152, 1193,  $1287\text{ см}^{-1}$  (асимметричное валентное колебание групп  $\text{BO}_3$ ). В этих модах максимальные смещения имеет бор.

#### 4. Заключение

В работе из первых принципов рассчитана кристаллическая структура мультиферроика  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Определены координаты ионов в ячейке, расстояния Fe–O, Fe–Fe, B–O, Pr–O. Рассчитаны упругие постоянные  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными для изоструктурного соединения. Ковалентная связь в треугольниках B–O, связывающих винтовые цепочки октаэдров, приводит к сильной анизотропии их упругих свойств.

Рассчитан фононный спектр с учетом LO–TO-расщепления, определены частоты и типы фононных мод. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при комнатной температуре. Показано, что в  $A_2^1$ -моды, характеризующейся электрон-фононным взаимодействием, в значительной степени присутствуют трансляции Pr.

Значительное участие  $R^{3+}$ -иона также предсказано в низколежащей  $E^1$ -моды ( $86.5\text{ см}^{-1}$ ), что позволяет предположить возможность электрон-фононного взаимодействия этой моды с близкими по частоте (и разрешенными правилами отбора) электронными возбуждениями на  $R^{3+}$ -ионе.

Результаты работы могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по изоструктурным редкоземельным соединениям боратов [48].

#### Список литературы

- [1] А.М. Кадомцева, Ю.В. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных. Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
- [2] Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин, И.В. Билыч, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ФНТ **36**, 4, 376 (2010).
- [3] Н.В. Костюченко, А.И. Попов, А.К. Звездин. ФТТ **54**, 1493 (2012).
- [4] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. B **80**, 195 101 (2009).
- [5] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 593 (2012).
- [7] А.К. Звездин, С.С. Кортков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.Н. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 6, 335 (2005).
- [8] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. B **80**, 195 101 (2009).
- [9] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh. Phys. Lett. A **376**, 2562 (2012).
- [10] А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ФНТ **40**, 2, 219 (2014).
- [11] К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев. Оптика и спектроскопия **116**, 948 (2014).
- [12] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova. Phys. Rev. B **90**, 121 101 (2014).
- [13] А.К. Купчиков, Б.З. Малкин, Д.А. Рзаев, А.И. Рыскин. ФТТ **24**, 8, 2373 (1982).
- [14] А.К. Купчиков, Б.З. Малкин, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин. ФТТ **29**, 11, 3335 (1987).
- [15] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova. Phys. Rev. B **90**, 121 101 (2014).
- [16] В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Бином, М. (2010). 496 с.
- [17] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [18] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. J. Phys. Chem. **98**, 45, 11 623 (1994).
- [19] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Torino, Italy (2009); <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [20] A.D. Becke. Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [21] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [22] M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch. Int. J. Quantum Chem. Symp. **26**, 319 (1992).
- [23] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура. Рос. хим. журн. **LI**, 5, 149 (2007).
- [24] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison. Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [25] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров. ФТТ **47**, 12, 2157 (2005).
- [26] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. Theor. Chim. Acta. **75**, 173 (1989).
- [27] <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> (Pr, псевдопотенциал ECP48MNF, базисный набор „GUESS“).
- [28] M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. J. Comp. Chem. **34**, 451 (2013).
- [29] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi. Phys. Rev. B **51**, 7441 (1995).
- [30] F. Corà. Mol. Phys. **103**, 2483 (2005).
- [31] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров. ФТТ **57**, 982 (2015).
- [32] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров, Д.О. Закирьянов. ФТТ **57**, 1177 (2015).
- [33] А.И. Панкратц, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Тимеров. ФТТ **50**, 1, 77 (2008).
- [34] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **83**, 11, 600 (2006).
- [35] P. Labeguerie, F. Pascale, M. Merawa, C. Zicovich-Wilson, N. Makhouki, R. Dovesi. Eur. Phys. J. B **43**, 453 (2005).
- [36] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalerri, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comp. Chem. **25**, 888 (2004).
- [37] P. Umari, A. Pasquarello, A.D. Corso. Phys. Rev. B **63**, 094 305 (2001).
- [38] R. Orlando, V. Lacivita, R. Bast, K. Ruud. J. Chem. Phys. **132**, 244 106 (2010).
- [39] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerat. J. Chem. Phys. **137**, 204 113 (2012).

- [40] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, T.T.M. Palstra. *Acta Cryst. B* **61**, 481 (2005).
- [41] C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov, D.A. Velikanov, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B* **91**, 134416 (2015).
- [42] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ru'z-Valero. *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
- [43] Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, И.В. Билыч, Н.Г. Бурма, К.Р. Жеков, В.Д. Филь. *ФНТ* **41**, 8, 792 (2015).
- [44] В.С. Кружаковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. *Журн. структур. химии* **52**, 4, 721 (2011).
- [45] D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmatrnykh. *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
- [46] А. Пуле, Ж.-П. Матъе. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*. Мир, М. (1973). С. 129.
- [47] K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova. *Phys. Rev. B* **90**, 121101 (R) (2014) (# Supplemental).
- [48] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. *ЖЭТФ* **144**, 119 (2013).