

10,04

Структура и динамика решетки кристаллов Nd_2TiO_5 и Sm_2TiO_5 : *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев, В.С. Рюмшин

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

E-mail: vchern@inbox.ru

Поступила в Редакцию 9 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 27 декабря 2018 г.

Принята к публикации 27 декабря 2018 г.

В рамках теории функционала плотности проведено *ab initio* исследование кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $R_2\text{TiO}_5$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}$). Расчеты проведены с использованием гибридного функционала, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока. Определены координаты ионов в элементарной ячейке и постоянные решетки, а также частоты и типы фундаментальных колебаний, интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного отражения. Впервые рассчитаны упругие постоянные $R_2\text{TiO}_5$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.9534.2017/8.9

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47693.337

1. Введение

Интерес к исследованию кристаллов $R_2\text{TiO}_5$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}$) с редкоземельной (РЗ) подрешеткой обусловлен их разнообразным применением [1]. Редкоземельные титанаты $R_2\text{TiO}_5$ кристаллизуются в орторомбической структуре при R от La до Dy [2]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) этих соединений опубликованы в ряде работ [2–6], однако из эксперимента на данный момент не получена информация о всех модах спектров КРС. Спектры их инфракрасного („infrared“ — IR) отражения исследованы крайне мало, например, IR спектр Nd_2TiO_5 исследован только в одной работе [6], информация о спектре Sm_2TiO_5 в печати отсутствует. Представляется актуальным провести в рамках единого *ab initio* подхода расчет структуры и динамики решетки этих соединений. В данной работе такой расчет проводится для Nd_2TiO_5 и Sm_2TiO_5 — двух представителей ряда редкоземельных титанатов $R_2\text{TiO}_5$.

2. Методы расчета

Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности. Использовался гибридный функционал PBE0 („Perdew–Burke–Ernzerhof“) [7], имеющий обменно-корреляционную часть Пердью–Бурке–Энзерхофа и долю нелокального обмена в формализме Хартри–Фока (25%). С использованием гибридных функционалов, учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри–Фока) обмен, удается хорошо описывать зонную структуру и упругие свойства решетки соединений с ионной и ионно-ковалентной связью [8–10]. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14 [11], предназначенной для модели-

рования периодических структур в рамках подхода МО ЛКАО (молекулярная орбиталь–линейная комбинация атомных орбиталей). При выборе методики также были проведены тестовые расчеты с широко применяемым гибридным функционалом B3LYP [12], однако он хуже воспроизводил кристаллическую структуру $R_2\text{TiO}_5$, чем PBE0.

Для титана и кислорода были использованы полноразмерные базисные наборы TZVP-типа [13]. Для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов использовались многочастичные квазирелятивистские псевдопотенциалы ECP n MWB (ECP — „effective core potential“; n — количество внутренних электронов, замененных на псевдопотенциал; WB — „quasirelativistic“ [14]). Для описания их внешних оболочек, участвующих в образовании химической связи — валентные базисные наборы с диффузными и поляризованными орбиталями [14]. Используемые для РЗ ионов псевдопотенциалы представлены в табл. 1. Замена внутренних оболочек редкоземельного иона, по $4f$ включительно, на псевдопотенциал, позволяет успешно описывать структуру и динамику кристаллической решетки с приемлемыми затратами компьютерных ресурсов [15].

Валентные базисные наборы типа „II“ (табл. 1), наиболее полные из имеющихся на сайте Stuttgart [14], позволяют хорошо воспроизводить структуру и динамику соединений с редкоземельной подрешеткой. Из них были

Таблица 1. Псевдопотенциалы для РЗ ионов

Ион	Псевдопотенциал	Валентный базисный набор
Nd	ECP49MWB	ECP49MWB-II
Sm	ECP51MWB	ECP51MWB-II

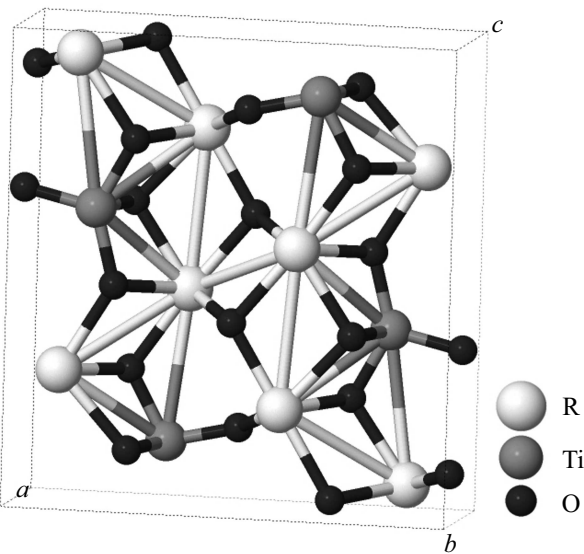


Рис. 1. Кристаллическая структура R_2TiO_5 ($Z = 4$).

удалены гауссовы примитивы с показателем экспоненты менее, чем 0.1, что характерно для периодических расчетов.

Кристаллы R_2TiO_5 имеют орторомбическую структуру (пространственная группа 62), количество формульных единиц в ячейке $Z = 4$ (рис. 1). При моделировании задавалась ориентация осей $Pnma$ (возможные ориентации подробно рассмотрены в работе А.В. Баженова с соавт. [16]). Фононные моды в Γ -точке: $\Gamma = 16A_g(R) + 8B_{1g}(R) + 16B_{2g}(R) + 8B_{3g}(R) + 8A_u + 16B_{1u}(IR) + 8B_{2u}(IR) + 16B_{3u}(IR)$, из них три — B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} — трансляционные. „ R “ — моды, активные в спектре КРС („рамановские“), „ IR “ — IR активные моды.

При расчетах проводилась оптимизация кристаллической структуры. Затем, для полученной кристаллической структуры, соответствующей минимуму энергии, выполнялся расчет фононного спектра (в Γ -точке) или расчет упругих постоянных. Подробности алгоритма расчета обсуждаются в работе [15].

3. Обсуждение результатов

Результаты расчета кристаллической структуры (табл. 2–4) хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа [17]. (Расчет кристаллической структуры R_2TiO_5 также был проведен в версии CRYSTAL17. Результаты полностью совпали, в пределах всех выведенных знаков, со структурой, рассчитанной в CRYSTAL14.)

Результаты расчета фононного спектра в Γ -точке R_2TiO_5 приведены в табл. 5–11. Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, была оценена степень участия каждого иона в той или иной моде. В таблицах в столбце „Ионы-участники“ перечислены

ионы, существенно смещающиеся в данной моде. Индекс „ S “ — сильное смещение („Strong“), „ W “ — слабое („Weak“). Максимальные смещения ионов достигают 0.05–0.06 а.у. Если смещение иона менее, чем 0.01, ион не упоминается в столбце „Ионы-участники“. Если величина его смещения близка к 0.01, он обозначается индексом „ W “. Участие РЗ ионов в наибольшей степени проявляется в низкочастотных модах. Так, максимальные смещения неодима в низколежащих модах B_{1u} (93 cm^{-1}) и B_{2g} (61 cm^{-1}) — около 0.04 а.у. Смещения самария в низколежащих модах — около 0.04 а.у. Эта информация может быть полезна для исследования электрон-фононного взаимодействия и оценки изменения кристаллического поля на редкоземельном ионе при колебаниях решетки. Можно отметить сильное смешивание колеба-

Таблица 2. Постоянные решетки Nd_2TiO_5 , Å

Nd_2TiO_5	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Расчет	10.7290	3.8449	11.3599
Эксп. [17]	10.7849	3.8439	11.4445

Таблица 3. Постоянные решетки Sm_2TiO_5 , Å

Sm_2TiO_5	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Расчет	10.6569	3.7999	11.3885
Эксп. [17]	10.5917	3.7969	11.3259

Таблица 4. Координаты ионов в ячейке (в долях постоянных решеток)

Ион	Координата	Nd_2TiO_5		Sm_2TiO_5	
		Расчет	Эксп. [17]	Расчет	Эксп. [17]
$Ln1$	<i>x</i>	0.13740	0.13621	0.13707	0.13651
	<i>z</i>	0.05664	0.05923	0.05646	0.05824
$Ln2$	<i>x</i>	0.39473	0.39673	0.39166	0.39280
	<i>z</i>	0.21947	0.21833	0.2205	0.22022
Ti	<i>x</i>	0.1835	0.1859	0.1805	0.1824
	<i>z</i>	0.3756	0.3745	0.3772	0.3776
O1	<i>x</i>	0.2250	0.2234	0.2250	0.2291
	<i>z</i>	0.5351	0.5354	0.5372	0.5383
O2	<i>x</i>	0.4922	0.4944	0.4929	0.4925
	<i>z</i>	0.6035	0.6022	0.6040	0.6002
O3	<i>x</i>	0.2651	0.2636	0.2656	0.2665
	<i>z</i>	0.8784	0.8799	0.8799	0.8807
O4	<i>x</i>	0.2394	0.0249	0.0189	0.0163
	<i>z</i>	0.3407	0.3332	0.3427	0.3338
O5	<i>x</i>	0.2688	0.2695	0.2651	0.2656
	<i>z</i>	0.2310	0.2326	0.2309	0.2323

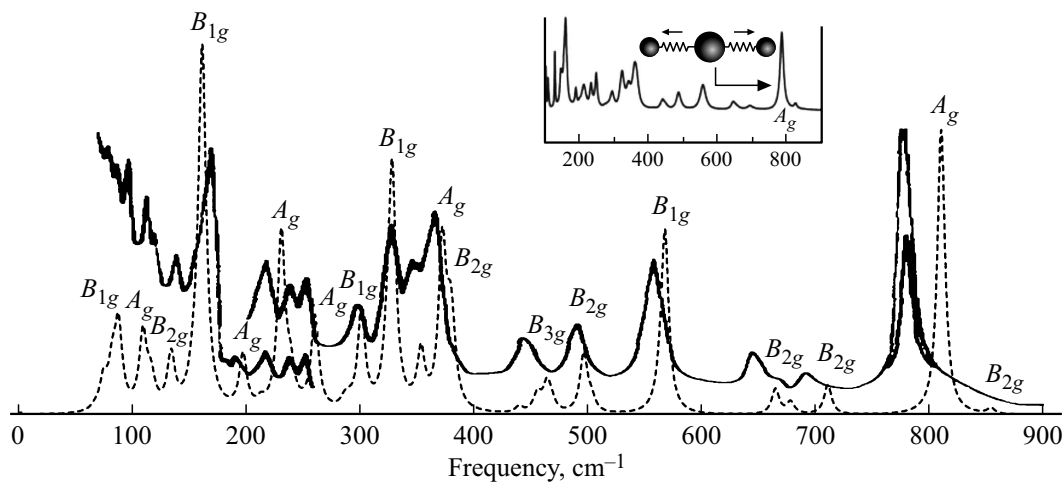


Рис. 2. Сравнение результатов расчета спектра КРС Nd_2TiO_5 с экспериментом. Штриховая линия — расчет, сплошная — эксперимент [6]. Типы мод обозначены согласно расчету. На врезке — эксперимент [5]. (Эксперименты [5,6] и расчет — поликристалл.)

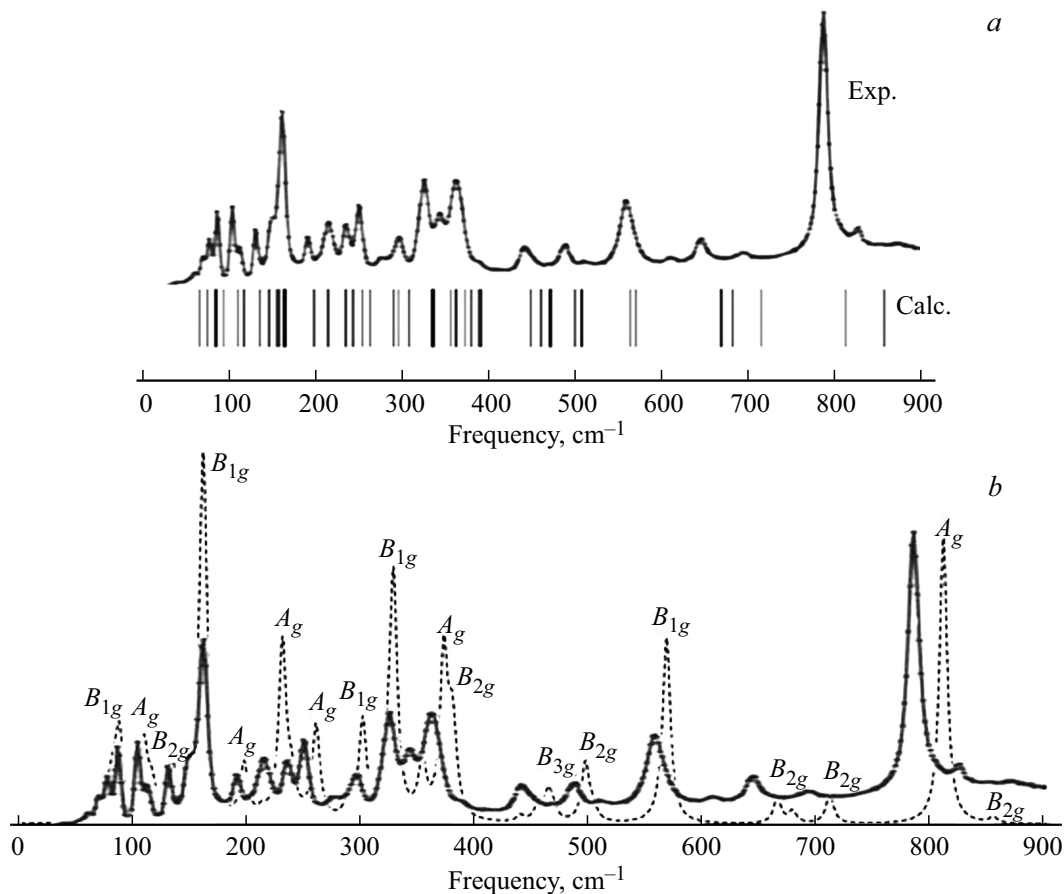


Рис. 3. Сравнение результатов расчета спектра КРС Nd_2TiO_5 с экспериментом. *a* — рассчитанные частоты мод обозначены штрихами. *b* — штриховая линия — расчет, сплошная — эксперимент [4]. Типы мод обозначены согласно расчету.

ний. Слабое участие редкоземельного иона проявляется в модах с частотами до $\sim 240\text{ cm}^{-1}$. В низколежащих „молчащих“ модах A_u с частотами $86\text{--}107\text{ cm}^{-1}$ можно отметить сильное участие редкоземельного иона. В высокочастотных модах преимущественно участвует кис-

лород, однако, даже при высоких частотах сохраняется участие титана. Можно выделить моды, в которых участвуют только ионы кислорода: B_{1u} (695 cm^{-1} Nd_2TiO_5 и 699 cm^{-1} Sm_2TiO_5), B_{1g} (567 cm^{-1} Nd_2TiO_5 и 583 cm^{-1} Sm_2TiO_5) и др.

Таблица 5. ИК моды Nd_2TiO_5 . (В столбце „Частота“ в скобках приведен эксперимент [6]. Соотнесение с экспериментом по волновому числу, поскольку типы мод на эксперименте [6] не определены.)

Тип	Частота cm^{-1}	Интенсивность km/mol	Ионы-участники
B_{1u}	93 (91.5)	12	$\text{Nd1}^S, \text{Nd2}, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O2}, \text{O3}, \text{O4}, \text{O5}$
	118 (113)	83	$\text{Nd1}, \text{Nd2}, \text{Ti}, \text{O1}^W, \text{O2}, \text{O3}, \text{O4}^S, \text{O5}$
	168 (162)	74	$\text{Nd1}, \text{Nd2}^S, \text{O1}^W, \text{O2}, \text{O3}, \text{O4}^S$
	191 (190)	982	$\text{Nd2}^S, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O2}^W, \text{O3}, \text{O4}^S, \text{O5}$
	217	30	$\text{Nd1}^W, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O3}^S, \text{O4}^S, \text{O5}$
	241 (238)	684	$\text{Nd1}, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O2}, \text{O3}^S, \text{O4}^S, \text{O5}$
	306	38	$\text{O1}^S, \text{O3}^S, \text{O4}^W, \text{O5}^S$
	316 (323)	1394	$\text{Ti}^W, \text{O1}, \text{O2}^S, \text{O5}^S$
	400 (417 <i>sh</i>)	1222	$\text{Ti}, \text{O1}, \text{O2}^S, \text{O3}, \text{O4}, \text{O5}$
	455 (460)	355	$\text{Ti}^W, \text{O1}, \text{O2}, \text{O3}^S, \text{O4}, \text{O5}^S$
	467	1118	$\text{Ti}, \text{O1}^W, \text{O3}^S, \text{O4}^W, \text{O5}^W$
	500	332	$\text{O1}, \text{O2}^S, \text{O3}, \text{O5}$
	564	4482	$\text{Ti}, \text{O1}^S, \text{O2}^W, \text{O5}^S$
	695	43	$\text{O1}^S, \text{O5}^S$
	874	208	$\text{Ti}, \text{O2}^W, \text{O4}^S$
B_{2u}	115	20	$\text{Nd1}^S, \text{Nd2}, \text{Ti}, \text{O2}, \text{O4}, \text{O5}$
	156 (162)	556	$\text{Nd2}, \text{Ti}^S, \text{O4}$
	274	4254	$\text{O1}, \text{O2}^S, \text{O4},$
	304 (300)	6157	$\text{Ti}^W, \text{O1}^S, \text{O2}, \text{O3}^S, \text{O4}^W, \text{O5}^S$
	334	175	$\text{O1}, \text{O3}^W, \text{O4}^S$
	463	2.4490	$\text{O1}^S, \text{O3}^W, \text{O5}^S$
	559	225	$\text{O1}, \text{O3}^S, \text{O5}^S$
B_{3u}	97	1.54	$\text{Nd1}, \text{Nd2}^S, \text{Ti}, \text{O2}, \text{O3}, \text{O4}, \text{O5}$
	114	20	$\text{Nd1}^S, \text{Nd2}, \text{Ti}^S, \text{O1}^W, \text{O2}^S, \text{O3}^W, \text{O4}^S, \text{O5}$
	139 (132)	49	$\text{Nd1}^S, \text{Nd2}, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O3}, \text{O4}^S, \text{O5}^W$
	187	543	$\text{Nd1}^W, \text{Nd2}, \text{Ti}, \text{O1}^W, \text{O2}, \text{O3}^S, \text{O4}^S, \text{O5}$
	228	1477	$\text{Nd1}^W, \text{Nd2}^W, \text{Ti}, \text{O1}, \text{O2}, \text{O3}^S, \text{O4}^S, \text{O5}$
	262	129	$\text{Ti}, \text{O1}, \text{O3}^S, \text{O4}^S, \text{O5}$
	286	1144	$\text{O1}^S, \text{O2}, \text{O3}, \text{O4}^W, \text{O5}$

Таблица 5 (продолжение).

Тип	Частота cm^{-1}	Интенсивность km/mol	Ионы-участники
	338	28	Ti, O2 ^S , O3 ^S , O4, O5 ^S
	359	208	Ti ^S , O1, O2 ^S , O3, O5
	391 (393)	865	Ti ^W , O1, O2 ^S , O3, O4 ^W , O5 ^S
	480	164	Ti ^W , O1, O2 ^W , O3 ^S , O5 ^W
	534	17	O1, O2 ^S , O3, O5
	617 (~ 606)	2864	Ti, O1 ^W , O5 ^S
	723	94	Ti ^W , O1 ^S , O2 ^W , O4
	834 (826) (~ 844sh)	2369	Ti, O4 ^S , O5

Сравнение результатов расчета спектра КРС с результатами экспериментов для Nd_2TiO_5 приведено на рис. 2, 3. Отметим, что из 48-ми активных мод спектра

КРС $\Gamma_{Raman} = 16A_g + 8B_{1g} + 16B_{2g} + 8B_{3g}$ на эксперименте у Nd_2TiO_5 наблюдались только 32 [4] (в более ранних работах — еще меньше [6]). Спектр КРС Nd_2TiO_5

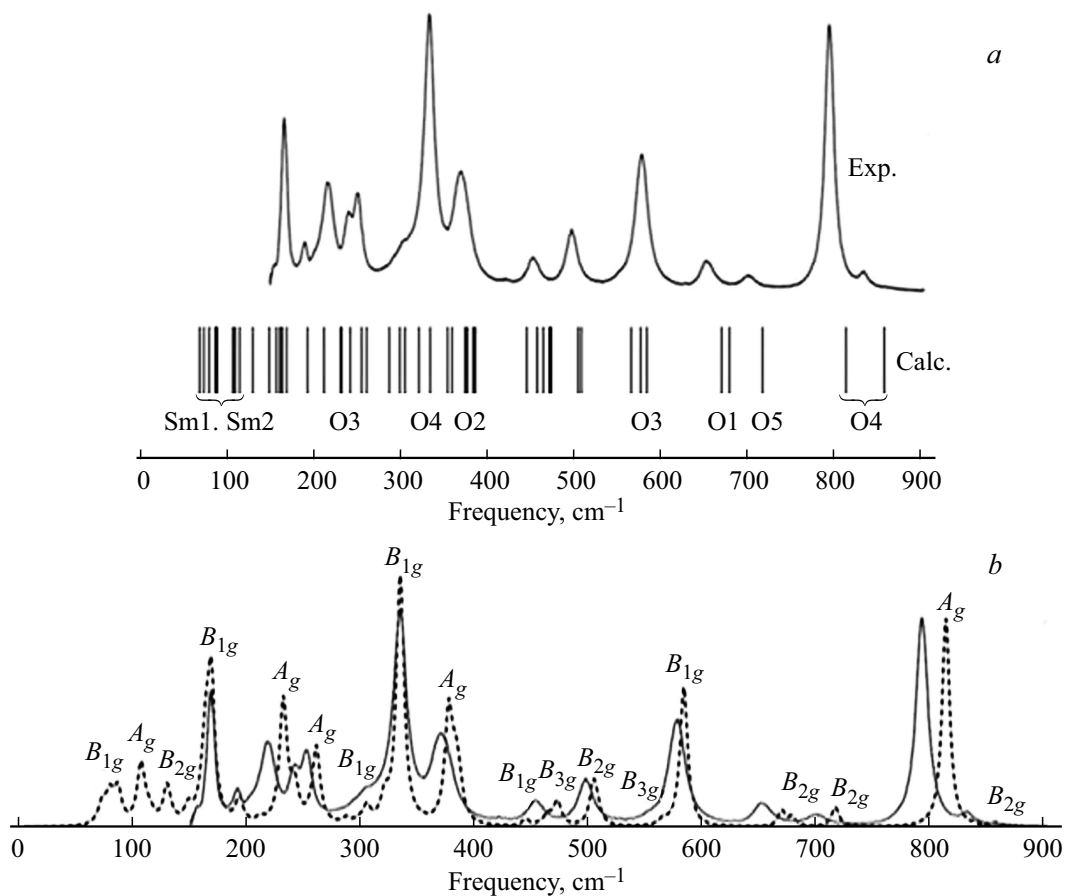


Рис. 4. Сравнение результатов расчета спектра КРС Sm_2TiO_5 с экспериментом [3]. *a* — рассчитанные частоты мод обозначены штрихами. *b* — штриховая линия — расчет, сплошная — эксперимент. Типы мод обозначены согласно расчету.

Таблица 6. Моды спектра КРС Nd₂TiO₅. Интенсивность для поликристалла. (Расчет проведен для возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 514 \text{ nm}$ и $T = 298 \text{ K}$. В столбце „Частота“ в круглых скобках приведен эксперимент [4], в фигурных — эксперимент [6]. В обозначениях работы [6] интенсивности мод: „VS“ — very strong, „S — strong“, „MS“ — medium strong, „M“ — medium)

Тип	Частота, cm^{-1}	Интенсивность, arb. units			Ионы-участники
		I_{tot}	I_{par}	I_{perp}	
A_g	73	104	62	42	Nd2 ^S , Ti ^S , O1 ^W , O3 ^S , O4 ^S , O5 ^S
	81	134	77	57	Nd1 ^S , Nd2 ^S , Ti, O1 ^S , O2, O3, O4, O5 ^S
	108 (102) {102.5}	259	192	68	Nd1 ^S , Nd2, Ti, O1, O2, O3, O4
	161	312	290	22	Nd1, Nd2, Ti, O1, O2 ^W , O3, O4 ^S , O5
	196	190	172	19	Nd1, Nd2, Ti, O1, O3, O4, O5
	230 (234)	615	416	198	Nd1 ^W , Nd2 ^W , Ti, O1, O2, O3 ^S , O4, O5
	238 {235}	116	92	24	Ti, O1 ^S , O2, O3, O4 ^S , O5
	259	326	216	110	Nd1 ^W , Ti, O1 ^S , O2 ^S , O3 ^S , O4 ^S , O5 ^S
	371 {360.5 MS}	569	327	242	O1 ^W , O2 ^S , O3 ^S , O4, O5 ^S
	381	97	56	41	O1, O2 ^S , O3, O4 ^W , O5 ^W
	455	58	53	5	Ti, O1, O2, O3 ^S , O4, O5 ^S
	468	23	13	10	Ti, O1, O2, O3 ^S , O4, O5
	502	42	34	8	O1, O2 ^S , O3, O5
	562	32	30	2	Ti, O1 ^S , O5 ^S
	664 (642) {648}	89	84	5	Ti, O1 ^S , O5
810 (783) {787 S}	1000	989	11	Ti ^W , O1 ^W , O4 ^S , O5	
B_{1g}	86	283	162	121	Nd2 ^S , Ti ^S , O1 ^W , O3, O4 ^S , O5
	114	51	29	22	Nd1 ^S , Nd2, Ti, O1, O2, O3 ^W
	160 {161 VS}	966	552	414	Nd1 ^W , Nd2, Ti ^S , O4
	300 (295) {295.5}	341	195	146	O1 ^S , O2 ^S , O3 ^S , O5
	327 (324) {324 M}	828	473	355	Ti ^W , O1 ^W , O2, O3, O4 ^S , O5
	352	193	110	83	O1, O2 ^S , O3, O4 ^S , O5
	439 (440) {443}	22	12	9	O1 ^S , O3 ^W , O5 ^S
	567 {555 M}	635	363	272	O1, O3 ^S , O5 ^S

Таблица 6 (продолжение).

Тип	Частота, cm^{-1}	Интенсивность, arb. units			Ионы-участники
		I_{tot}	I_{par}	$I_{пер}$	
B_{2g}	66	11	6	5	$Nd1^S, Nd2^S, Ti, O1, O2, O3, O4^S, O5^S$
	133 (130) {131}	186	107	80	$Nd1^W, Nd2^S, O2, O4, O5^W$
	152 {150 sh}	71	41	31	$Nd1^S, Nd2, Ti, O2^W, O3, O4^S, O5$
	163 (160)	23	13	10	$Nd1^S, Nd2, Ti, O1, O3, O4$
	212 (213)	25	14	11	$Nd1^W, Nd2, Ti, O1, O2^W, O3, O4, O5$
	{212} 230	3	2	1	$Nd1^W, Ti, O1, O2, O3^S, O4^S, O5$
	249 (249) {248}	6	3	3	$Ti^S, O1^S, O2, O3^S, O4^S, O5^S$
	285	27	16	12	$Ti, O1^S, O2^S, O3, O4$
	365 (361)	3	2	1	$Ti^W, O1, O2^S, O3, O4, O5^S$
	378	243	139	104	$Ti^W, O1^S, O2^S, O3, O4, O5^S$
	452	10	6	4	$Ti^W, O1^W, O2^S, O3, O4, O5$
	466	12	7	5	$Ti^W, O1, O2, O3^S, O4, O5$
	496 (485) {486}	207	118	89	$O1^S, O2, O3^S, O4^W, O5$
	677 (692) {694}	42	24	18	$Ti^W, O1^S, O3^W, O5$
	710	104	59	45	$Ti, O1, O2, O4^W, O5^S$
854	20	12	9	$Ti, O1^W, O4^S$	
B_{3g}	91	2.39	1.37	1.02	$Nd1, Nd2^S, Ti, O1, O3, O4^W, O5^S$
	116	57	32	24	$Nd1^S, Nd2, Ti^S, O1^W, O2, O4$
	148	4.76	2.72	2.04	$Nd1, Ti^S, O3, O4, O5$
	289	23	13	10	$O1^S, O2^S, O3^S, O5^S$
	322	109	62	47	$O2^S, O3^W, O4^S, O5$
	347 (342) {345.5}	6.88	3.36	2.52	$O1, O2^S, O3, O4^S, O5^W$
	463	94	54	40	$O1^S, O3^W, O5^S$
	561 (556)	4.22	2.41	1.81	$O1, O3^S, O5^S$

Таблица 7. Моды спектра КРС Nd₂TiO₅. Интенсивность (отн. ед.) для монокристалла. Расчет проведен для возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 514$ nm и $T = 298$ K

Частота cm ⁻¹	Тип	I_{xx}	I_{xy}	I_{xz}	I_{yy}	I_{yz}	I_{zz}
B _{2g}	65.9	0	0	11	0	0	0
A _g	73.3	172	0	0	27	0	7
A _g	81.0	139	0	0	5	0	128
B _{1g}	86.4	0	286	0	0	0	0
B _{3g}	91.3	0	0	0	0	2	0
A _g	107.9	17	0	0	427	0	18
B _{1g}	114.0	0	51	0	0	0	0
B _{3g}	115.7	0	0	0	0	57	0
B _{2g}	132.7	0	0	188	0	0	0
B _{3g}	147.6	0	0	0	0	5	0
B _{2g}	152.4	0	0	72	0	0	0
B _{1g}	159.7	0	975	0	0	0	0
A _g	161.0	138	0	0	320	0	13
B _{2g}	162.8	0	0	24	0	0	0
A _g	195.9	2	0	0	84	0	209
B _{2g}	211.7	0	0	26	0	0	0
A _g	229.6	24	0	0	1000	0	125
B _{2g}	229.8	0	0	3	0	0	0
A _g	237.7	0	0	0	1	0	196
B _{2g}	248.7	0	0	6	0	0	0
A _g	259.1	13	0	0	86	0	517
B _{2g}	285.0	0	0	27	0	0	0
B _{3g}	288.9	0	0	0	0	24	0
B _{1g}	300.0	0	344	0	0	0	0
B _{3g}	322.5	0	0	0	0	110	0
B _{1g}	327.1	0	836	0	0	0	0
B _{3g}	346.5	0	0	0	0	6	0
B _{1g}	352.5	0	195	0	0	0	0
B _{2g}	365.4	0	0	3	0	0	0
A _g	371.2	22	0	0	357	0	769
B _{2g}	378.2	0	0	245	0	0	0
A _g	380.6	6	0	0	108	0	81
B _{1g}	438.7	0	22	0	0	0	0
B _{2g}	452.1	0	0	10	0	0	0
A _g	455.2	0	0	0	49	0	41
B _{3g}	463.2	0	0	0	0	95	0
B _{2g}	466.1	0	0	12	0	0	0
A _g	467.7	1	0	0	20	0	26
B _{2g}	495.5	0	0	209	0	0	0
A _g	502.4	0	0	0	69	0	2
B _{3g}	560.6	0	0	0	0	4	0
A _g	562.2	38	0	0	2	0	8
B _{1g}	566.9	0	641	0	0	0	0
A _g	664.1	26	0	0	94	0	11
B _{2g}	677.4	0	0	43	0	0	0
B _{2g}	710.1	0	0	105	0	0	0
A _g	809.8	329	0	0	740	0	359
B _{2g}	853.6	0	0	21	0	0	0

был измерен на поликристалле [6] с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 632.8$ nm (Paques-Ledent, 1976), на поликристалле [5] с $\lambda = 632.8$ nm (Park, 2018), а также на монокристалле [4] с $\lambda = 514$ nm (Murugesan,

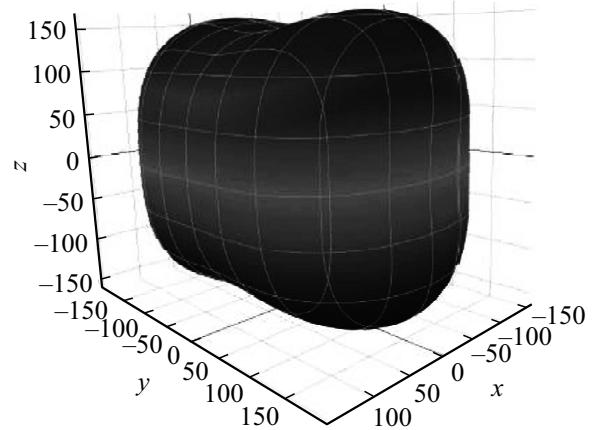


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга (GPa) от направления в кристалле. (Для построения использовалась программа ELATE [18].)

2015). Однако, в работе [4] не обсуждается поляризация, которой соответствует измеренный спектр. Расчет был проведен для возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 514$ nm и $T = 298$ K. При моделировании спектра КРС на основании рассчитанных частот и интенсивностей (полные интенсивности для поликристалла) использовались функции Pseudo-Voigt с фактором затухания („damping factor“) 8 cm⁻¹. Расчетный спектр хорошо согласуется с экспериментальным, полученным на поликристаллических образцах (рис. 2). Расчеты подтверждают вывод, сделанный в работе [4], о том, что интенсивная мода в области 800 cm⁻¹ имеет тип A_g. При сравнении расчетного спектра, соответствующего поликристаллу, с экспериментальным, полученным в работе [4] на монокристалле, можно отметить расхождение в интенсивности низкочастотных мод (рис. 3, b), тогда как положения их пиков согласуются достаточно хорошо. В работе [4] не указана поляризация, которой соответствует измеренный спектр. Согласно расчетам (табл. 7), интенсивность низкочастотных линий в различных поляризациях существенно различается.

Сравнение результатов расчета спектра КРС Sm₂TiO₅ с экспериментом для поликристалла [3] показывает

Таблица 8. „Молчащие“ моды Nd₂TiO₅

Тип	Частота, cm ⁻¹	Ионы-участники
A _u	89	Nd1 ^S , Nd2 ^W , Ti, O1, O2 ^S , O3
	107	Nd2 ^S , Ti, O3, O4, O5
	144	Ti ^S , O2 ^W , O3, O4
	276	O2 ^S , O4 ^W
	323	O1 ^S , O3 ^S , O4, O5 ^S
	330	Ti ^W , O1, O3, O4 ^S
	440	O1 ^S , O3 ^W , O5 ^S
	568	O1, O3 ^S , O5 ^S

Таблица 9. IR моды Sm_2TiO_5

Тип	Частота cm^{-1}	Интенсивность km/mol	Ионы-участники
B_{1u}	91	13	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	117	66	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	165	72	Sm1, Sm2, O1, O2, O3, O4, O5
	194	940	Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	219	20	Sm1, Ti, O1, O3, O4, O5
	241	669	Sm1, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	312	123	Ti, O1, O2 ^S , O3, O4, O5 ^S
	319	1360	O1 ^S , O2, O3, O5 ^W
	401	1143	Ti, O1, O2 ^S , O3, O4, O5
	464	583	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	470	1220	Ti, O1, O3 ^S , O4, O5
	506	192	O1, O2 ^S , O3, O5
	567	4287	Ti, O1, O2, O3, O5
	699	26	O1 ^S , O5 ^S
	878	199	Ti, O4 ^S
B_{2u}	112	2.84	Sm1, Sm2, Ti, O2, O4, O5
	166	209	Sm2 ^W , Ti ^S , O3 ^W , O4 ^W
	272	3352	O1 ^W , O2 ^S , O4 ^W
	321	6767	Ti ^W , O2 ^W , O4 ^S
	331	96	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	473	598	O1 ^S , O5 ^S
	575	494	O1, O3 ^S , O5
B_{3u}	98	1.74	Sm1, Sm2, Ti, O2, O3, O5
	114	12	Sm1, Sm2, Ti, O2, O3, O4 ^S , O5
	138	41	Sm1, Sm2, Ti, O1, O3, O4 ^S , O5
	189	441	Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	229	1585	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	267	75	Ti, O1, O3, O4 ^S , O5
	291	1134	O1 ^S , O2, O3, O5
	341	23	Ti, O2, O3, O4, O5
	359	191	Ti, O1, O2 ^S , O3, O5
	397	865	Ti, O1, O2 ^S , O3, O4, O5 ^S
	487	218	Ti, O1, O2, O3 ^S
	541	5.47	O1, O2, O3, O5
	621	2768	Ti ^W , O1 ^W , O5 ^S
	725	99	Ti ^W , O1 ^S , O4 ^W
	838	2315	Ti, O4 ^S , O5

хорошее согласие (рис. 4). При моделировании спектра также использовались функции Pseudo-Voigt с фактором затухания 8 cm^{-1} .

В работе также были рассчитаны упругие постоянные Nd_2TiO_5 и Sm_2TiO_5 (табл. 12–13). Соответствующие экспериментальные данные в научной печати отсутствуют. Можно отметить, что в работе [2] был исследован структурный фазовый переход в Nd_2TiO_5 под давлением из орторомбической в гексагональную фазу. На зависимости $P-V$, полученной в данной работе в результате рентгеноструктурного анализа, проведенного при наложенном давлении (рис. 9 в [2]), три точки относятся к орторомбической фазе. Это позволяет сделать приближенную оценку модуля объемного сжатия, которая согласуется с результатами

расчетов (табл. 13) достаточно хорошо (расхождение в пределах 9%). Согласно расчетам, по упругим свойствам Nd_2TiO_5 и Sm_2TiO_5 достаточно близки. Анизотропию упругих свойств можно проиллюстрировать зависимостью модуля Юнга от направления в кристалле (рис. 5).

Расчет объемного модуля и модуля сдвига, в приближениях Фойгта, Реусса и Хилла, дает близкие результаты, что позволяет сделать вывод о достаточно высокой изотропии химической связи и упругих свойств в R_2TiO_5 , что также видно из рис. 5.

Было исследовано влияние гидростатического сжатия (до 2 GPa) на частоты фононных мод. При наложении давления в 2 GPa максимальное изменение частот мод в R_2TiO_5 достигает 12 cm^{-1} . Наибольшее изменение

Таблица 10. Моды спектра КРС Sm₂TiO₅. Расчет проведен для возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 632$ nm и $T = 298$ K

Тип	Частота, см ⁻¹	Интенсивность, arb.units			Ионы-участники
		I_{tot}	I_{par}	$I_{перп}$	
A_g	74	79	48	31	Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	80	109	63	47	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	107	226	165	61	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4
	164	286	265	21	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	193	98	81	17	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	232	494	345	150	Sm2, Ti, O1, O2, O3 ^S , O4
	242	135	105	31	Ti, O1 ^S , O2, O3, O4, O5
	261	307	194	112	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	377	435	251	184	O1, O2, O3, O4, O5
	386	95	54	41	O1, O2 ^S , O3, O4, O5
	464	41	36	5	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	471	21	13	8	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	508	38	31	7	O1, O2, O3, O5
	565	22	20	2	Ti, O1, O3, O5
	669	64	61	2	Ti, O1, O5
812	846	839	7	Ti, O1, O4 ^S , O5	
B_{1g}	87	134	76	57	Sm2, Ti, O3, O4, O5
	110	28	16	12	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2
	169	557	318	239	Sm1, Sm2, Ti ^S , O3, O4
	305	67	38	29	O1, O2 ^S , O3 ^W , O4
	334	1000	571	429	Ti ^W , O2 ^W , O4 ^S
	359	0.86	0.49	0.37	O1, O2, O3, O5
	445	26	15	11	O1 ^S , O5 ^S
583	560	320	240	O1, O3 ^S , O5	
B_{2g}	69	7.77	4.44	3.33	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	130	153	87	66	Sm2, O1, O2, O4, O5
	149	63	36	27	Sm1, Sm2, Ti, O2, O3, O4,
	161	13	8	6	Sm1, Sm2, Ti, O1, O3, O4
	212	19	11	8	Sm1, Sm2, Ti, O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	231	2.07	1.18	0.89	Sm1, Ti, O1, O2, O3 ^S , O4, O5
	255	9.55	5.46	4.09	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	287	22	13	9	Ti, O1, O2, O3, O4
	374	3.19	1.82	1.37	O1, O2 ^S , O3, O4, O5
	383	181	103	78	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	457	5.69	3.25	2.44	Ti, O1, O2 ^S , O3, O4, O5
	473	9.93	5.67	4.225	O1, O2, O3, O4, O5
	504	171	98	73	O1, O2, O3 ^S , O4, O5
678	37	21	16	Ti, O1 ^S , O3, O5	
716	81	46	35	Ti, O2, O4, O5 ^S	
856	17	9	7	Ti, O1, O4 ^S	
B_{3g}	89	0.26	0.15	0.11	Sm1, Sm2, Ti, O1, O3, O5
	115	40	23	17	Sm1, Sm2, Ti, O2, O4
	157	2.91	1.66	1.25	Sm1, Ti ^S , O3, O4
	299	11.22	6.41	4.81	O1, O2 ^S , O3, O4, O5
	321	94	54	40	O1, O2, O3, O4 ^S , O5
	354	4.41	2.52	1.89	Ti, O1, O2, O3, O4, O5
	473	70	40	30	O1 ^S , O5 ^S
	576	6	3	2	O1, O3 ^S , O5

частот происходит в высокочастотных модах, в которых преимущественно участвуют ионы кислорода. Низкочастотные моды, в которых в существенной степени участвует редкоземельный ион, практически не изме-

няются ($1-2$ см⁻¹). Волновое число минимальной по частоте моды в спектре (B_{2g} мода, 66 см⁻¹ у Nd₂TiO₅ и 69 см⁻¹ у Sm₂TiO₅) уменьшается соответственно на 5 и 0.3 см⁻¹.

Таблица 11. „Молчащие“ моды Sm_2TiO_5

Тип	Частота, cm^{-1}	Ионы-участники
A_u	86	Sm1, Ti, O1, O2, O3
	106	Sm2 ^S , O4, O5
	155	Ti ^S , O2, O3, O4
	273	O2 ^S , O4 ^W
	326	O2 ^W , O3 ^W , O4 ^S , O5 ^W
	344	Ti, O1 ^S , O3, O4, O5
	447	O1, O3, O4, O5
584	O1, O3 ^S , O5	

Таблица 12. Упругие постоянные R_2TiO_5 , GPa

	Nd_2TiO_5	Sm_2TiO_5
C_{11}	192	198
C_{12}	91	90
C_{13}	103	103
C_{22}	246	251
C_{23}	110	113
C_{33}	197	215
C_{44}	85	90
C_{55}	58	59
C_{66}	72	75

Таблица 13. Объемный модуль, модуль Юнга, модуль сдвига R_2TiO_5 , GPa

Схема расчета	Объемный Модуль, GPa		Модуль Юнга, GPa		Модуль сдвига, GPa		Соотношение Пуассона	
	Nd_2TiO_5	Sm_2TiO_5	Nd_2TiO_5	Sm_2TiO_5	Nd_2TiO_5	Sm_2TiO_5	Nd_2TiO_5	Sm_2TiO_5
Фойгта	138	142	169	177	65	69	0.30	0.29
Реусса	137	140	161	171	62	66	0.30	0.30
Хилла	137	141	165	174	64	67	0.30	0.29
Из эксп. данных [2]	~ 150	—	—	—	—	—	—	—

4. Заключение

В целом можно заключить, что МО ЛКАО подход, использование гибридного РВЕО функционала позволяют успешно описывать структуру и динамику решетки, а также упругие свойства Nd_2TiO_5 и Sm_2TiO_5 в орторомбической фазе ($Pnma$). Спектр КРС, рассчитанный в предположении, что кристалл обладает этой симметрией, хорошо согласуется с измеренным. В результате расчета удалось описать низкочастотные моды спектра КРС Sm_2TiO_5 с преимущественным участием редкоземельного иона, информация о которых из эксперимента не получена.

Список литературы

- [1] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian. *J. Appl. Phys.* **95**, 5949 (2004).
- [2] F.X. Zhang, J.W. Wang, M. Lang, J.M. Zhang, R.C. Ewing. *J. Solid State Chem.* **183**, 11, 2636 (2010).
- [3] C.L. Tracy, M. Lang, J. Zhang, F. Zhang, Z. Wang, R.C. Ewing. *Acta Mater.* **60**, 11, 4477 (2012).
- [4] G. Murugesan, R. Nithya, S. Kalainathan, T.R. Ravindran. *AIP Conf. Proc. AIP Publishing* **1665**, 1, 100008 (2015).
- [5] S. Park, C.L. Tracy, F. Zhang, R.I. Palomares, C. Park, C. Trautmann, M. Lang, W.L. Mao, R.C. Ewing. *J. Solid State Chem.* **258**, 108 (2018).
- [6] M.Th. Paques-Ledent. *Spectrochim. Acta* **A32**, 6, 1339 (1976).
- [7] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).

- [8] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров. *ФТТ* **47**, 2157 (2005).
- [9] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **58**, 1129 (2016).
- [10] Ю.М. Басалаев, Н.И. Гордиенко. *Изв. высш. учебн. заведений. Физика* **60**, 140 (2017).
- [11] <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [12] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [13] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
- [14] Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart; <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>.
- [15] В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Петров, А.В. Сердцев, М.А. Кашенко, С.А. Климин. *ФТТ* **58**, 8, 1587 (2016).
- [16] А.В. Баженов, И.С. Смирнова, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, А.Б. Кулаков, И.К. Бдикин. *ФТТ* **42**, 40 (2000).
- [17] R.D. Aughterson, G.R. Lumpkin, G.J. Thorogood, Z. Zhang, B. Gault, J.M. Cairney. *J. Solid State Chem.* **227**, 60 (2015).
- [18] <http://progs.coudert.name/elate>

Редактор Д.В. Жуманов