

10,04

Динамика решетки эльпасолитов $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ и Cs_2NaYF_6 : *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров, Д.О. Закирьянов

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

E-mail: vchern@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2014 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2014 г.)

Проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ и Cs_2NaYF_6 со структурой эльпасолита. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний. Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности методом молекулярных орбиталей с использованием гибридных функционалов в программе CRYSTAL09, предназначенной для моделирования периодических структур. Внешние *5s*- и *5p*-оболочки редкоземельного иона были описаны посредством базисных наборов гауссова типа. Влияние внутренних оболочек, по *4f* включительно, на внешние, описывалось с помощью псевдопотенциала. Показано, что такой подход позволяет описывать фононный спектр с учетом расщепления продольных и поперечных оптических мод.

1. Методы расчета

Кристаллы M_2AlnX (*A*, *M* — металл, *Ln* — редкоземельный ион, *X* — галоген), со структурой эльпасолита (пр.гр. 225) привлекают внимание исследователей как перспективные оптические матрицы [1,2], и удобные модельные объекты для изучения структуры оптических спектров редкоземельных ионов, которые находятся в этих соединениях в высокосимметричной позиции. В связи с этим представляется актуальным провести *ab initio* расчет их фононного спектра. В настоящей работе последовательно были выполнены оптимизация кристаллической структуры и расчет фононного спектра кристаллов $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ и Cs_2NaYF_6 . Расчеты были проведены методом молекулярных орбиталей (МО ЛКАО) в программе CRYSTAL09 [3], с использованием гибридных функционалов B3LYP (Беке, Ли, Янга, Парра) [4] и PBE0 (Пердю, Бюрке, Эрнзерхофа) [5]. Использовались полноэлектронные базисы для натрия [6], иттрия [7] и фтора [8]. Для цезия и иттербия были использованы псевдопотенциалы ECP46MDF [9] (Cs), ECP*n*MWB-II [10–12] (Yb) и базисные наборы гауссова типа для описания внешних электронных оболочек, доступные на сайте [13].

2. Обсуждение результатов

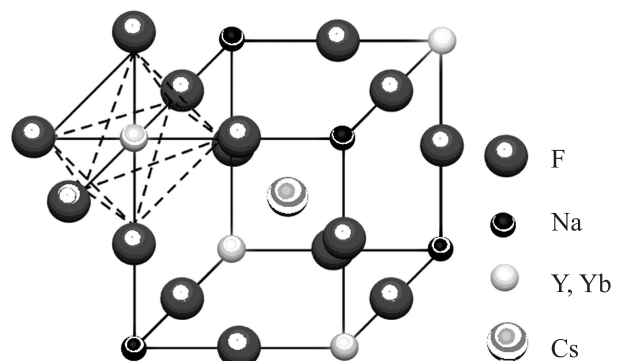
При описании кристаллической структуры (см. рисунок) координаты ионов в элементарной ячейке $\text{Cs}_2\text{NaY(Yb)F}_6$ (*Fm3m*) соответственно задавались: Cs(0.25, 0.25, 0.25), Na(0.5, 0.5, 0.5), Y(0, 0, 0), F(*x*, 0, 0). Результаты расчета (табл. 1) хорошо согласуются с экспериментальными данными [14–16]. Заметим, что величина смещения *x*, полученная в расчетах, (0.23–0.24 для $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ и Cs_2NaYF_6) хорошо

Таблица 1. Постоянная решетки и смещение фтора *x*

Параметр	Метод	Cs_2NaYF_6	$\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$
Постоянная решетки, Å	B3LYP	9.168	9.193
	PBE0	9.090	9.109
	Эпр.	9.075 [14]	9.028 [16]
<i>x</i> , отн. ед.	B3LYP	0.241	0.238
	PBE0	0.241	0.238

согласуется с экспериментальным значением (0.26) для изоструктурного соединения $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ [15].

Качество расчета фононного спектра, в особенности продольных оптических LO мод, невозможно обеспечить без адекватного воспроизведения зонной структуры и запрещенной щели [17]. Расчет зонной структуры (табл. 2) показал хорошее согласие ширины запрещенной щели с экспериментом для Cs_2NaYF_6 [18]. Соответствующие экспериментальные данные для $\text{Cs}_2\text{NaYbF}_6$ в научной печати отсутствуют.



Структура эльпасолита.

Таблица 2. Ширина запрещенной щели

Параметр	Метод	Cs ₂ NaYF ₆	Cs ₂ NaYbF ₆
Ширина запрещенной щели, eV	V3LYP	9.9	9.8
	PBE0	10.6	10.5
	Exp. [18]	10.3	–

Таблица 3. Частоты мод, активных в спектре комбинационного рассеяния, см⁻¹ (* — частоты Cs₂NaTmF₆)

Неприводимое представление	PBE0	V3LYP	Эксп. [19]
Cs ₂ NaYbF ₆			
F _{2g}	69	67	65*
F _{2g}	205	206	203*
E _g	363	349	373*
A _g	463	452	473*
Cs ₂ NaYF ₆			
F _{2g}	70	71	69
F _{2g}	211	236	200
E _g	376	361	363
A _g	465	457	467

Таблица 4. Частоты F_{1u} моды, активной в спектре инфракрасного поглощения, см⁻¹

PBE0		V3LYP	
Cs ₂ NaYbF ₆			
LO	TO	LO	TO
94	80	92	76
173	169	162	162
258	182	256	176
423	373	410	362
Cs ₂ NaYF ₆			
107	88	101	81
191	184	182	181
265	198	259	186
470	410	459	401

Таблица 5. Неактивные моды, см⁻¹

Неприводимое представление	PBE0	V3LYP
Cs ₂ NaYbF ₆		
F _{1g}	77	69
F _{2u}	132	131
Cs ₂ NaYF ₆		
F _{1g}	77	73
F _{2u}	134	137

Расчет электронной плотности, вычисленной с использованием волновых функций верхних уровней валентной зоны показал, что ее потолок обусловлен *s*- и *p*-функциями фтора.

Результаты расчета фононного спектра приведены в табл. 3–5. Функционалы V3LYP и PBE0 дают близкий результат, который хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [19] для Cs₂NaYF₆ и Cs₂NaTmF₆, частоты фононов которого можно сравнивать с частотами Cs₂NaYbF₆.

3. Заключение

Из *ab initio* расчета, в рамках приближения МО ЛКАО получены кристаллическая структура, фононный спектр и расщепление продольных и поперечных полярных оптических мод эльпасолитов Cs₂NaYbF₆ и Cs₂NaYF₆. Результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и фактически единственной работой по *ab initio* исследованию динамики решетки эльпасолитов [20] в программе CASTEP в рамках приближений локальной плотности (LDA), и обобщенного градиента (GGA) с использованием базиса плоских волн.

Показано, что описание влияния внутренних оболочек редкоземельного иона, в том числе и 4*f*, посредством псевдопотенциала позволяет адекватно описывать фононный спектр. Гибридные функционалы DFT PBE0 и V3LYP дают фактически одинаковые результаты. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации спектров ИК-отражения/пропускания и комбинационного рассеяния кристаллов со структурой эльпасолита.

Авторы выражают благодарность Д.С. Пыталеву за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] X. Zhou, M.F. Reid, M.D. Faucher, P.A. Tanner. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14 939 (2006).
- [2] B.Z. Malkin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, E.I. Baibekov, M.L. Falin, K.I. Gerasimov, N.M. Khaidukov. *Phys. Rev. B* **86**, 134 110 (2012).
- [3] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, 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>
- [4] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [5] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [6] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comp. Chem.* **34**, 6, 451, (2013).
- [7] R. Orlando. Torino University. (Private communication).
- [8] R. Nada, C.R.A. Catlow, C. Pisani, R. Orlando. *Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 165 (1993).
- [9] I.S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll. *J. Chem. Phys.* **122**, 104 103 (2005).

- [10] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- [11] J. Yang, M. Dolg. *Theor. Chem. Acc.* **113**, 212 (2005).
- [12] A. Weigand, X. Cao, J. Yang, M. Dolg. *Theor. Chem. Acc.* **126**, 117 (2009).
- [13] Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart, <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>.
- [14] A. Vedrine, J.P. Besse, G. Baud, M. Capestan. *Rev. Chem. Miner.* **7**, 593 (1970).
- [15] P.S. Suzanne, C. Pouzet. *J. Appl. Cryst.* **1**, 113, (1968).
- [16] F. Feldner, R. Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471**, 131 (1980).
- [17] D. Gryaznov, E. Blokhin, A. Sorokine, E.A. Kotomin, R.A. Evarestov, A. Bussmann-Holder, J. Maier. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13 776 (2013).
- [18] C.-K. Duan, P.A. Tanner, V. Makhov, N.M. Khaidukov. *J. Phys. Chem. A* **115**, 8870 (2011).
- [19] P.A. Tanner. *Top. Curr. Chem.* **241**, 167 (2004).
- [20] M.G. Brik, V. Krasnenko, P.A. Tanner. *J. Lumin.* **152**, 49 (2014).