

04,10

## *Ab initio* расчет структуры и оптических свойств оксигалогенидов свинца $Pb_3O_2X_2$ ( $X = Cl, Br, I$ )

© Д.О. Закирьянов<sup>1</sup>, В.А. Чернышев<sup>1</sup>, И.Д. Закирьянова<sup>1,2</sup>, Т.В. Ярославцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: dm96i@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2016 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2016 г.)

С помощью *ab initio* методов получены сведения о кристаллической структуре, рассчитаны фоновные спектры и оптические свойства оксигалогенидов  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$ . Синтезировано соединение  $Pb_3O_2Br_2$  и зарегистрированы его фоновные спектры. Проведено отнесение наблюдаемых в эксперименте колебательных полос. Выполнен сравнительный анализ параметров кристаллической решетки, фоновных спектров, параметров анизотропии оксигалогенидов свинца  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-00368а.

Рентгенофазовый анализ выполнен в ЦКП ИВТЭ УрО РАН „Состав вещества“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44270.236

### 1. Введение

Оксигалогениды свинца  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) являются перспективными оптическими материалами. В частности, на основе оксихлорида свинца  $Pb_3O_2Cl_2$  получены наноструктуры, коэффициент двулучепреломления которых на порядок превосходит таковой в макроскопическом кристалле [1]. Нанокристаллы, созданные на основе другого соединения —  $Pb_3O_2I_2$ , представляют интерес в качестве люминофоров и детекторов радиации [2]. Нами [3] были проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры, электронных и оптических свойств оксихлорида свинца, достигнуто хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. В результате проделанной работы были также подобраны оптимальные методы и параметры расчета.

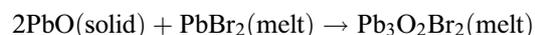
Представляет интерес из первых принципов получить сведения о кристаллической структуре, фоновных спектрах и параметрах анизотропии соединений типа мандипита  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Br, I$ ), изоструктурных  $Pb_3O_2Cl_2$ , и отследить изменение физических свойств кристаллов в ряду  $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$ . Для проверки результатов моделирования синтезировано соединение  $Pb_3O_2Br_2$  и зарегистрированы его инфракрасные (ИК) спектры и спектры комбинационного рассеяния (КР).

### 2. Эксперимент

2.1. Подготовка реактивов и синтез оксидбромидов  $Pb_3O_2Br_2$ . Для приготовления оксидбромидов свинца  $Pb_3O_2Br_2$  использовались  $PbBr_2$  марки хч и  $PbO$  марки осч. Для удаления следов адсорбированной воды бромид свинца выдерживался в вакууме при 200 °С в те-

чение часа. Оксид свинца сушился в инертной атмосфере при 200 °С, затем плавился в алуновом тигле, и расплав выдерживался при температуре 940 °С в течение часа.

Оксидбромид  $Pb_3O_2Br_2$  был синтезирован в результате реакции



из перетертой смеси соответствующих стехиометрии соединения навесок  $PbO$  и  $PbBr_2$  нагреванием в атмосфере сухого воздуха до температур на 50 °С выше температуры его плавления (709 °С [4]) и выдержкой при этих условиях в течение часа. Образование фазы  $Pb_3O_2Br_2$  подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1).

2.2. Методика регистрации ИК-спектров. Спектры регистрировались с помощью вакуумного ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70v „BRUKER“ методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке ATR с алмазным оптическим элементом в диапазоне 50–600  $cm^{-1}$ . Условия регистрации были следующими: разрешение 2  $cm^{-1}$ , усреднение сигнала при 16-кратном сканировании, температура 25 °С, атмосфера в рабочей камере прибора — вакуум.

2.3. Методика регистрации КР-спектров. Спектры регистрировались при комнатной температуре на рамановском микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Великобритания), включающем микроскоп марки „Leica DMLM“ (объектив  $\times 50$ ), notch-фильтр, CCD-детектор (CCD — charge coupled device), диодный лазер мощностью 4 mW с длиной волны  $\lambda = 532$  nm. При регистрации использовалась 180-градусная оптическая схема рассеяния. Исследуемый спектральный диапазон составил 50–600  $cm^{-1}$ , разрешение 2  $cm^{-1}$ .

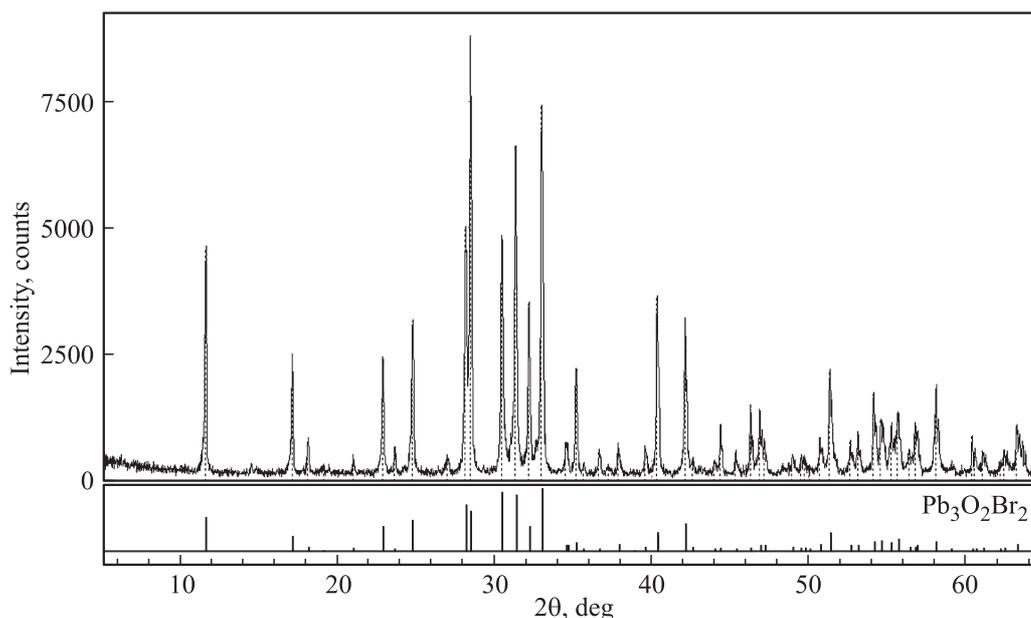


Рис. 1. Результаты РФА синтезированного оксидбромида  $Pb_3O_2Br_2$ .

### 3. Методы расчета

*Ab initio* расчеты проводились в рамках подхода МО ЛКАО (молекулярные орбитали в приближении линейной комбинации атомных орбиталей) с использованием теории функционала плотности (DFT). Использовался функционал PBE0 (Perdew–Burke–Ernzerhof), который хорошо зарекомендовал себя при расчетах свойств оксихлорида свинца [3]. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14 [5], предназначенной для периодических систем. Фононный спектр в CRYSTAL рассчитывается методом замороженных фононов.

Атомные орбитали описывались с использованием полноэлектронного базисного набора (Gauss-type orbitals, GTO) для кислорода. Для описания внутренних оболочек Pb и X ( $X = Cl, Br, I$ ) применялись псевдопотенциалы. Их внешние оболочки описывались с использованием валентных базисных наборов (GTO). Такое приближение позволяет с достаточной точностью моделировать структуру и динамику кристаллической решетки, так как внутренние орбитали мало участвуют в химической связи и слабо влияют на частоты колебаний атомов.

Характеристики базисных наборов приведены в табл. 1. Внешние орбитали в базисе атома, отвечающие за химическую связь, могут несколько меняться от соединения к соединению. Таким образом, необходимо варьировать показатели экспонент гауссовых примитивов, описывающих диффузные и поляризационные орбитали, с целью минимизации энергии ячейки. Это позволит получить оптимизированные для данного соединения базисные наборы. Для всех соединений базисные наборы были оптимизированы.

При расчетах точность вычисления энергии самосогласованного поля составляла  $10^{-8}$  Hartree.

Таблица 1. Базисные наборы

Атом	Псевдо-потенциал	Валентные орбитали
Pb	HAYWLC [6]	$(6s p)^8 (5d)^{10} (1s p)^2 (1s p)^0 (1s p)^0 (1s p)^0$ [7]
O	–	$(6s)^2 (2s p)^8 (1s p)^0 (1s p)^0 (1s p)^0 (1d)^0$ [8]
X	HAYWLC [6]	$(3s p)^8 (1s p)^0$ [9]

Таблица 2. Энергии ССП различных модификаций

Соединение	$E_1$ , Hartree	$E_2$ , Hartree	$\Delta E$ , Hartree
$Pb_3O_2Cl_2$	–764.1657	–764.1506	0.0151
$Pb_3O_2Br_2$	–749.8903	–749.8830	0.0074
$Pb_3O_2I_2$	–735.6695	–735.6712	–0.0018

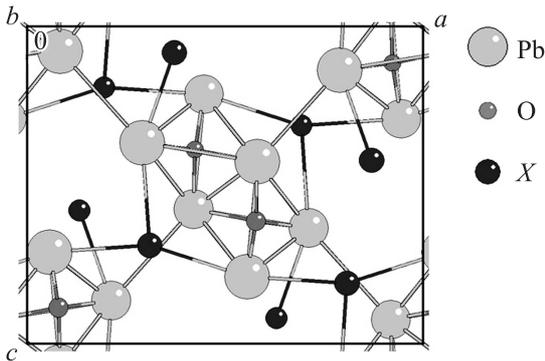
Диэлектрическая проницаемость вычислялась с помощью опции CPKS (coupled perturbed Kohn–Sham), запускающей расчет методом возмущенного функционала плотности для систем со спаренными электронами [10].

### 4. Результаты и обсуждение

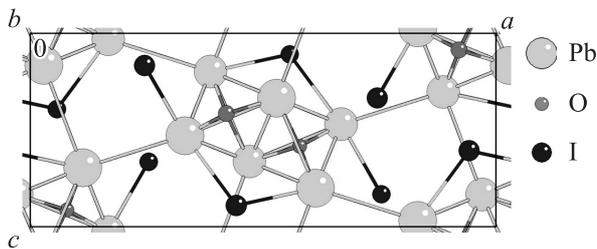
4.1. Кристаллическая структура. Исследуемые соединения оксигалогенидов свинца  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) имеют группу симметрии  $Pnma$ . Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Кристаллическая структура состоит из двойных цепочек  $[O_2Pb_3]^{2+}$ , образованных оксоцентрированными тетраэдрами  $OPb_4$ , объединенными общими ребрами. Цепочки вытянуты по оси  $b$ , их плоскости располагаются почти взаимно перпендикулярно [11]. Элементар-

**Таблица 3.** Параметры элементарной ячейки  $Pb_3O_2X_2$

Параметр	$Pb_3O_2Cl_2$		$Pb_3O_2Br_2$		$Pb_3O_2I_2$	
	Расчет	Эксперимент [11]	Расчет	Эксперимент [11]	Расчет	Эксперимент [12]
$a, \text{Å}$	11.98	11.81	12.54	12.24	18.13	17.86
$b, \text{Å}$	5.76	5.78	5.83	5.87	5.88	5.95
$c, \text{Å}$	9.66	9.48	10.05	9.8	7.66	7.49



**Рис. 2.** Элементарная ячейка  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ).



**Рис. 3.** Элементарная ячейка  $Pb_3O_2I_2$ .

ная ячейка  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ) показана на рис. 2. Структура  $Pb_3O_2I_2$  несколько иная [12] (рис. 3). Элементарная ячейка более вытянута по оси  $a$ , в то время как параметр  $c$  меньше. Различаются относительные координаты атомов внутри ячейки. При этом группа пространственной симметрии кристалла совпадает с группой симметрии соединений  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br$ ).

Представляет интерес подтвердить это различие структур из первых принципов. Были проведены расчеты исследуемых оксигалогенидов свинца в обеих структурах. В процессе оптимизировалась геометрия структуры из соображений минимума энергии самосогласованного поля (ССП). Полученные энергии ССП ячеек представлены в табл. 2. В этой таблице энергия  $E_1$  соответствует структуре, в которой кристаллизуются  $Pb_3O_2Cl_2$  и  $Pb_3O_2Br_2$ ,  $E_2$  — структуре, в которой кристаллизуется  $Pb_3O_2I_2$ .

Как видно, в ряду  $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$  разница в энергии между структурами уменьшается и для  $Pb_3O_2I_2$  становится отрицательной. Это свидетель-

ствует о том, что структура второго типа (соответствующая реальной структуре  $Pb_3O_2I_2$ ) становится энергетически более выгодной. Таким образом, полученные данные полностью подтверждают эксперимент.

Проведена оптимизация кристаллической структуры. Рассчитанные параметры кристаллической решетки приведены в табл. 3, из которой видно, что рассчитанные параметры  $b$  и  $c$  хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные значения параметра  $a$  завышены на 1–2%.

Рассчитаны относительные координаты атомов в ячейке (табл. 4–6). Все величины нормированы по соответствующему параметру решетки. Хорошее воспроизведение экспериментальных положений атомов в ячейке

**Таблица 4.** Координаты атомов в решетке  $Pb_3O_2Cl_2$

АТОМ	$x_{calc}$	$x_{exp}$ [11]	$y_{calc}$	$y_{exp}$ [11]	$z_{calc}$	$z_{exp}$ [11]
Pb1	0.417	0.419			0.419	0.418
Pb2	0.719	0.718			0.365	0.368
Pb3	0.438	0.440	0.25	0.25	0.807	0.796
Cl1	0.640	0.636			0.064	0.081
Cl2	0.691	0.690			0.690	0.694
O	0.578	0.579	0.996	0.995	0.380	0.387

**Таблица 5.** Координаты атомов в решетке  $Pb_3O_2Br_2$

АТОМ	$x_{calc}$	$x_{exp}$ [11]	$y_{calc}$	$y_{exp}$ [11]	$z_{calc}$	$z_{exp}$ [11]
Pb1	0.423	0.421			0.428	0.421
Pb2	0.701	0.713			0.365	0.368
Pb3	0.447	0.442	0.25	0.25	0.779	0.788
Br1	0.624	0.629			0.078	0.075
Br2	0.692	0.689			0.696	0.696
O	0.574	0.578	0.997	0.994	0.391	0.391

**Таблица 6.** Координаты атомов в решетке  $Pb_3O_2I_2$

АТОМ	$x_{calc}$	$x_{exp}$ [12]	$y_{calc}$	$y_{exp}$ [12]	$z_{calc}$	$z_{exp}$ [12]
Pb1	0.027	0.028			0.145	0.152
Pb2	0.339	0.344			0.522	0.525
Pb3	0.607	0.609	0.25	0.25	0.775	0.789
I1	0.241	0.242			0.170	0.171
I2	0.436	0.435			0.906	0.906
O	0.427	0.425	-0.001	0.001	0.421	0.416

свидетельствует об адекватном описании связей и анизотропных взаимодействий.

4.2. Колебательные частоты. Для исследуемых соединений рассчитаны и интерпретированы фононные спектры. Соединения имеют следующий набор колебательных мод:  $\Gamma = 13A_g + 8B_{1g} + 8B_{2g} + 13B_{3g} + 8A_u + 13B_{1u} + 13B_{2u} + 8B_{3u}$ .

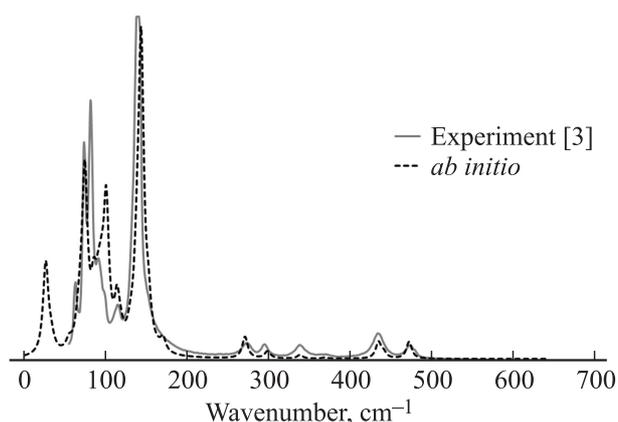


Рис. 4. Экспериментальный и рассчитанный спектры КР  $Pb_3O_2Cl_2$ .

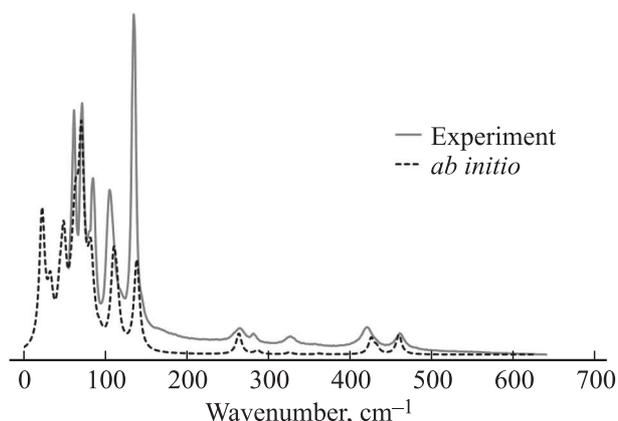


Рис. 5. Экспериментальный и рассчитанный спектры КР  $Pb_3O_2Br_2$ .

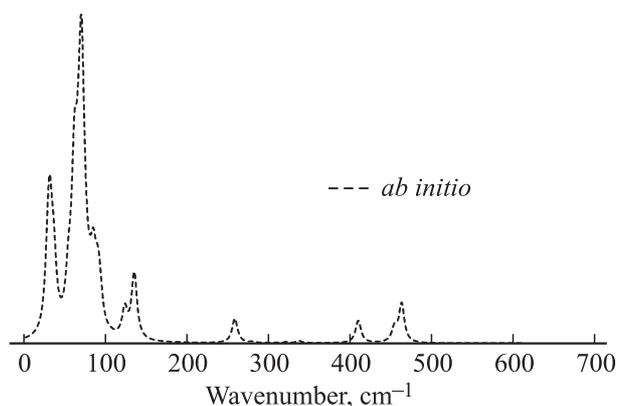


Рис. 6. Рассчитанный спектр КР  $Pb_3O_2I_2$ .

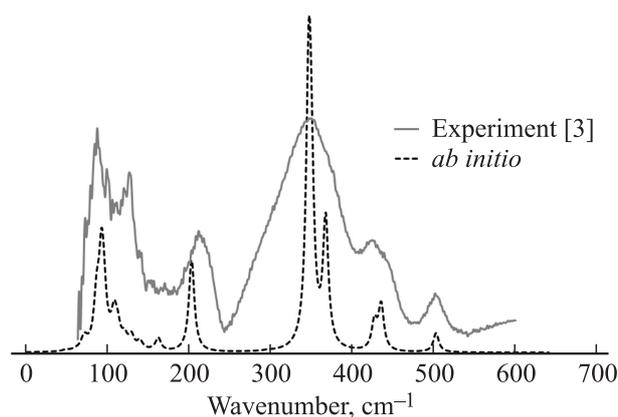


Рис. 7. Экспериментальный и рассчитанный ИК-спектры  $Pb_3O_2Cl_2$ .

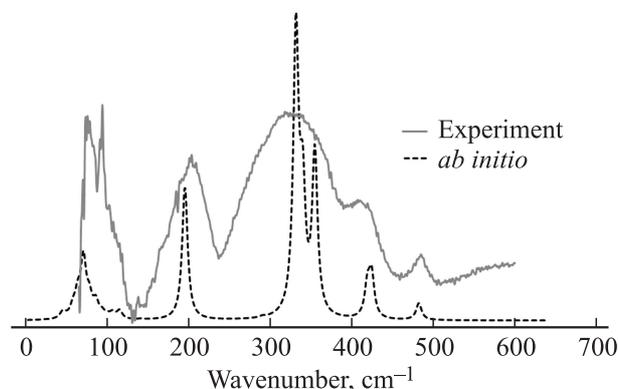


Рис. 8. Экспериментальный и рассчитанный ИК-спектры  $Pb_3O_2Br_2$ .

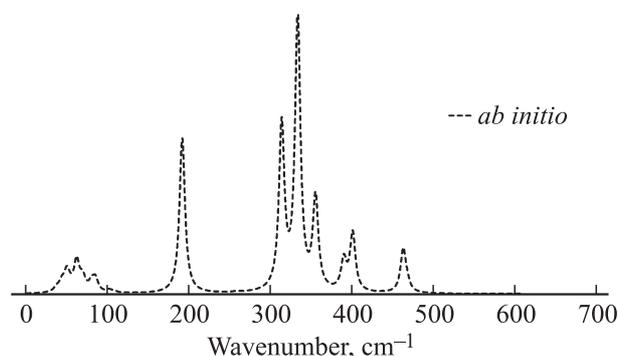


Рис. 9. Рассчитанный ИК-спектр  $Pb_3O_2I_2$ .

На рис. 4–6 приведены рассчитанные спектры КР в сравнении с имеющимися экспериментальными данными для  $Pb_3O_2Cl_2$ ,  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$  соответственно. Для оксихлорида свинца  $Pb_3O_2Cl_2$  получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Разница в рассчитанных и экспериментальных значениях колебательных частот составляет единицы обратных сантиметров. Хорошо воспроизведены интенсивности полос. Для  $Pb_3O_2Br_2$  значения воспроизведенных частот также

**Таблица 7.** Соотнесение частот КР-спектра  $Pb_3O_2Cl_2$

$\lambda, cm^{-1}$		$I_{rel}$		Симметрия	Отнесение
Расчет	Эксперимент [3]	Расчет	Эксперимент [3]		
26		31		$A_g$	$\rho(Cl-Pb-Cl)$
65		5		$A_g$	$\rho(Cl-Pb-Cl)$
74	73	46	60	$B_{3g}$	$\rho(Cl-Pb-Cl)$
100		45		$A_g$	$\rho(Cl-Pb-Cl) + \nu_a(Cl-Pb-Cl)$
138		20		$B_{3g}$	$\nu_a(Cl-Pb-Cl)$
143	140	100	100	$A_g$	$\nu_s(Cl-Pb-Cl)$
152		12		$A_g$	$\sigma(Cl-Pb-Cl)$
271	274	5	4	$B_{1g}$	$\tau(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
298	295	2	4	$A_g$	$\sigma(O-Pb-O)$
338	340	1	4	$B_{2g}$	$\nu_a(O-Pb-O)$
435	435	5	10	$A_g$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
472	474	6	5	$A_g$	$\sigma(O-Pb-O) + \gamma(O-Pb-O)$

**Таблица 8.** Соотнесение частот КР-спектра  $Pb_3O_2Br_2$

$\lambda, cm^{-1}$		$I_{rel}$		Симметрия	Отнесение
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент		
22		94		$A_g$	$\rho(Br-Pb-Br)$
32		35		$B_{1g}$	$\tau(Br-Pb-Br)$
44		24		$A_g$	$\gamma(Br-Pb-Br)$
58		16		$A_g$	$\rho(Br-Pb-Br)$
61		10		$B_{3g}$	$\rho(Br-Pb-Br)$
70		100		$A_g$	$\rho(Br-Pb-Br) + \nu_a(Br-Pb-Br)$
109	106	55	45	$A_g$	$\sigma(Br-Pb-Br)$
113		29		$B_{3g}$	$\nu_a(Br-Pb-Br)$
138	134	62	100	$A_g$	$\nu_s(Br-Pb-Br)$
262	265	4	5	$B_{2g}$	$\tau(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
263		10		$B_{1g}$	$\tau(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
286	281	2	3	$A_g$	$\sigma(O-Pb-O)$
325	326	1	4	$B_{2g}$	$\nu_a(O-Pb-O)$
361		1	1	$B_{2g}$	$\rho(O-Pb-O) + \nu_a(O-Pb-O)$
361	357	~ 0		$B_{1g}$	$\rho(O-Pb-O) + \nu_a(O-Pb-O)$
425	419	11	10	$A_g$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
432		4		$B_{3g}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
459	461	14	8	$A_g$	$\sigma(O-Pb-O) + \gamma(O-Pb-O)$

хорошо согласуются с экспериментом, рассчитанные интенсивности пиков в области  $90-150 cm^{-1}$  отличаются от наблюдаемых в эксперименте. В частности, занижена интенсивность пика  $138 cm^{-1}$ , соответствующего валентному колебанию. В области низких частот (менее  $90 cm^{-1}$ ) анализ затруднен из-за высокой плотности пиков, поэтому экспериментальные данные здесь не поддаются интерпретации. Отнесение колебательных частот КР-спектров  $Pb_3O_2Cl_2$ ,  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$ , а также сравнение с имеющимися экспериментальными данными приведено в табл. 7–9. В таблицах приведены наиболее активные колебания. Здесь и далее жирным шрифтом выделены типы колебаний с наибольшими смещениями атомов в моде. Используются следующие обозначения колебаний:  $\nu_s$  — валентное симметричное,  $\nu_a$  — валентное антисимметричное,  $\sigma$  — ножничное

(scissoring),  $\gamma$  — веерное (wagging),  $\rho$  — маятниковое (rocking),  $\tau$  — крутильное (twisting).

На рис. 7–9 приведены рассчитанные ИК-спектры в сравнении с имеющимися экспериментальными данными для  $Pb_3O_2Cl_2$ ,  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$  соответственно. Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными как для значений колебательных частот, так и для их интенсивностей. В области малых волновых чисел на экспериментальный ИК-спектр  $Pb_3O_2Cl_2$  и  $Pb_3O_2Br_2$  накладывается край полосы поглощения материала подложки. Кроме того, наблюдаемое перекрывание колебательных полос затрудняет их разрешение и не позволяет идентифицировать пики. В связи с этим по полученным экспериментальным данным провести интерпретацию ИК-спектра в области малых частот (менее  $85 cm^{-1}$ ) не представляется возможным.

Таблица 9. Соотнесение частот КР-спектра  $Pb_3O_2I_2$ 

$\lambda, cm^{-1}$	$I_{rel}$	Симметрия	Отнесение
27	19	$A_g$	$\rho(I-Pb-I)$
29	13	$B_{3g}$	$\sigma(I-Pb-I)$
30	45	$B_{2g}$	$\tau(I-Pb-I)$
34	19	$B_{1g}$	$\gamma(I-Pb-I)$
35	15	$A_g$	$\sigma(I-Pb-I)$
53	22	$A_g$	$\rho(I-Pb-I)$
60	27	$A_g$	$\gamma(Pb-O-Pb) + \sigma(I-Pb-I)$
61	42	$B_{1g}$	$\tau(I-Pb-I)$
65	30	$B_{1g}$	$\rho(I-Pb-I)$
69	100	$B_{2g}$	$\gamma(I-Pb-I) + \sigma(I-Pb-I)$
70	38	$A_g$	$\nu_s(I-Pb-I)$
73	12	$A_g$	$\nu_a(I-Pb-I)$
83	30	$A_g$	$\nu_s(I-Pb-I)$
89	20	$A_g$	$\nu_s(I-Pb-I)$
92	10	$A_g$	$\nu_a(I-Pb-I)$
122	14	$B_{2g}$	$\gamma_s(I-Pb-I) + \nu_s(O-Pb-O)$
133	35	$A_g$	$\nu_s(O-Pb-O)$
257	12	$B_{1g}$	$\rho_s(O-Pb-O)$
408	10	$A_g$	$\sigma(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
452	7	$A_g$	$\nu_s(O-Pb-O)$
461	21	$B_{3g}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$

Таблица 10. Соотнесение частот ИК-спектра  $Pb_3O_2Cl_2$ 

$\lambda, cm^{-1}$		$I_{rel}$		Симметрия	Отнесение
Расчет	Эксперимент [3]	Расчет	Эксперимент [3]		
86		11		$B_{2u}$	$\rho(Cl-Pb-Cl)$
87		6		$B_{1u}$	$\nu_a(Cl-Pb-Cl) + \sigma(Cl-Pb-Cl)$
92		33		$B_{3u}$	$\gamma_a(Cl-Pb-Cl)$
202	213	36	50	$B_{3u}$	$\rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
347		100		$B_{3u}$	$\nu_a(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
349	350	41	100	$B_{2u}$	$\gamma_a(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
367		48		$B_{1u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \gamma(O-Pb-O)$
426		11		$B_{2u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
435	425	17	40	$B_{1u}$	$\sigma_s(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
502	501	7	25	$B_{2u}$	$\sigma_s(O-Pb-O)$

Таблица 11. Соотнесение частот ИК-спектра  $Pb_3O_2Br_2$ 

$\lambda, cm^{-1}$		$I_{rel}$		Симметрия	Отнесение
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент		
69		5		$B_{1u}$	$\nu_a(Br-Pb-Br) + \sigma(Br-Pb-Br)$
70		15		$B_{3u}$	$\gamma(Br-Pb-Br)$
84		6		$B_{2u}$	$\nu_a(Br-Pb-Br)$
194	199	48	75	$B_{3u}$	$\rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
330		100		$B_{3u}$	$\nu_a(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
338	330	40	100	$B_{2u}$	$\gamma(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
353		57		$B_{1u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \gamma(O-Pb-O)$
418		11		$B_{2u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
423	408	15	55	$B_{1u}$	$\sigma(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
482	483	6	20	$B_{2u}$	$\sigma(O-Pb-O)$

**Таблица 12.** Соотнесение частот ИК-спектра  $Pb_3O_2I_2$

$\lambda, cm^{-1}$	$I_{rel}$	Симметрия	Отнесение
50	7	$B_{2u}$	$\rho(I-Pb-I)$
62	11	$B_{3u}$	$\gamma(I-Pb-I)$
192	58	$B_{3u}$	$\rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
334	100	$B_{3u}$	$\nu_a(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
314	61	$B_{2u}$	$\gamma(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
355	34	$B_{1u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \gamma(O-Pb-O)$
390	11	$B_{2u}$	$\nu_s(O-Pb-O) + \sigma(O-Pb-O)$
401	21	$B_{1u}$	$\sigma(O-Pb-O) + \nu_s(O-Pb-O)$
463	16	$B_{1u}$	$\nu_s(O-Pb-O)$

**Таблица 13.** Молчащие моды  $Pb_3O_2Cl_2$

$\lambda, cm^{-1}$	Симметрия	Отнесение
21	$A_u$	$\gamma(Cl-Pb-O)$
65		$\rho(O-Pb-O) + \tau(Cl-Pb-O)$
94		$\tau(Cl-Pb-Cl)$
104		$\tau(Cl-Pb-Cl)$
129		$\gamma(Cl-Pb-Cl)$
202		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
296		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
346		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$

**Таблица 14.** Молчащие моды  $Pb_3O_2Br_2$

$\lambda, cm^{-1}$	Симметрия	Отнесение
25	$A_u$	$\gamma(Br-Pb-O)$
56		$\rho(O-Pb-O) + \tau(Br-Pb-Br)$
71		$\tau(Br-Pb-Br)$
93		$\tau(Br-Pb-Br)$
101		$\gamma(Br-Pb-Br)$
194		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
288		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
331		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$

**Таблица 15.** Молчащие моды  $Pb_3O_2I_2$

$\lambda, cm^{-1}$	Симметрия	Отнесение
11	$A_u$	$\gamma(I-Pb-O)$
53		$\gamma(I-Pb-I)$
61		$\tau(I-Pb-I)$
66		$\rho(O-Pb-O)$
100		$\nu_s(O-Pb-O)$
192		$\nu_s(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$
258		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O) + \tau(O-Pb-O)$
334		$\nu_a(O-Pb-O) + \rho(O-Pb-O)$

**Таблица 16.** Оптические свойства соединений  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ )

Соединение	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{yy}$	$\epsilon_{zz}$	$\delta$	$\delta$ exp [13]	$2V, ^\circ$	$2V$ exp, $^\circ$ [13]
$Pb_3O_2Cl_2$	3.43	3.62	3.53	0.05	0.07	87.42	90
$Pb_3O_2Br_2$	4.05	4.11	3.99	0.03	—	86.24	—
$Pb_3O_2I_2$	4.527	4.534	4.45	0.04	—	32.29	—

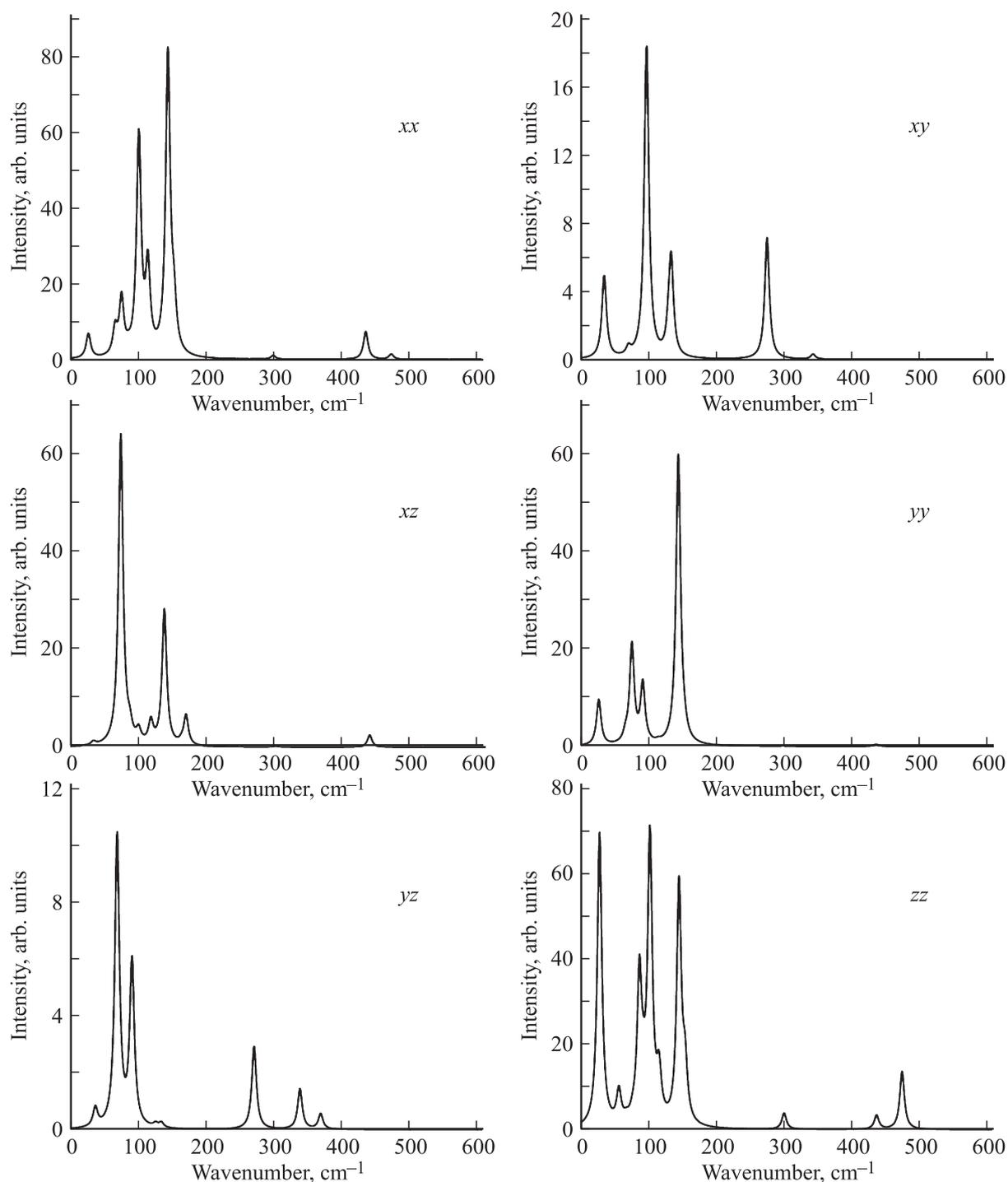


Рис. 10. Спектр КР монокристалла  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  для различных направлений поляризации.

Отнесение колебательных частот ИК-спектров  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ , а также сравнение с имеющимися экспериментальными данными приведено в табл. 10–12. В таблицах приведены наиболее активные колебания. Получены также данные о колебательных модах, не активных в спектрах ИК и КР (табл. 13–15).

Особый интерес представляют спектры КР монокристаллов. Для исследуемых соединений рассчитаны коле-

бательные спектры комбинационного рассеяния для монокристалла при различных направлениях поляризации. Каждый монокристалл имеет шесть неэквивалентных направлений поляризации. Колебательные спектры монокристаллов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  приведены на рис. 10–12 соответственно.

По итогам расчета колебательных спектров можно сделать вывод, что использовавшиеся методы и при-

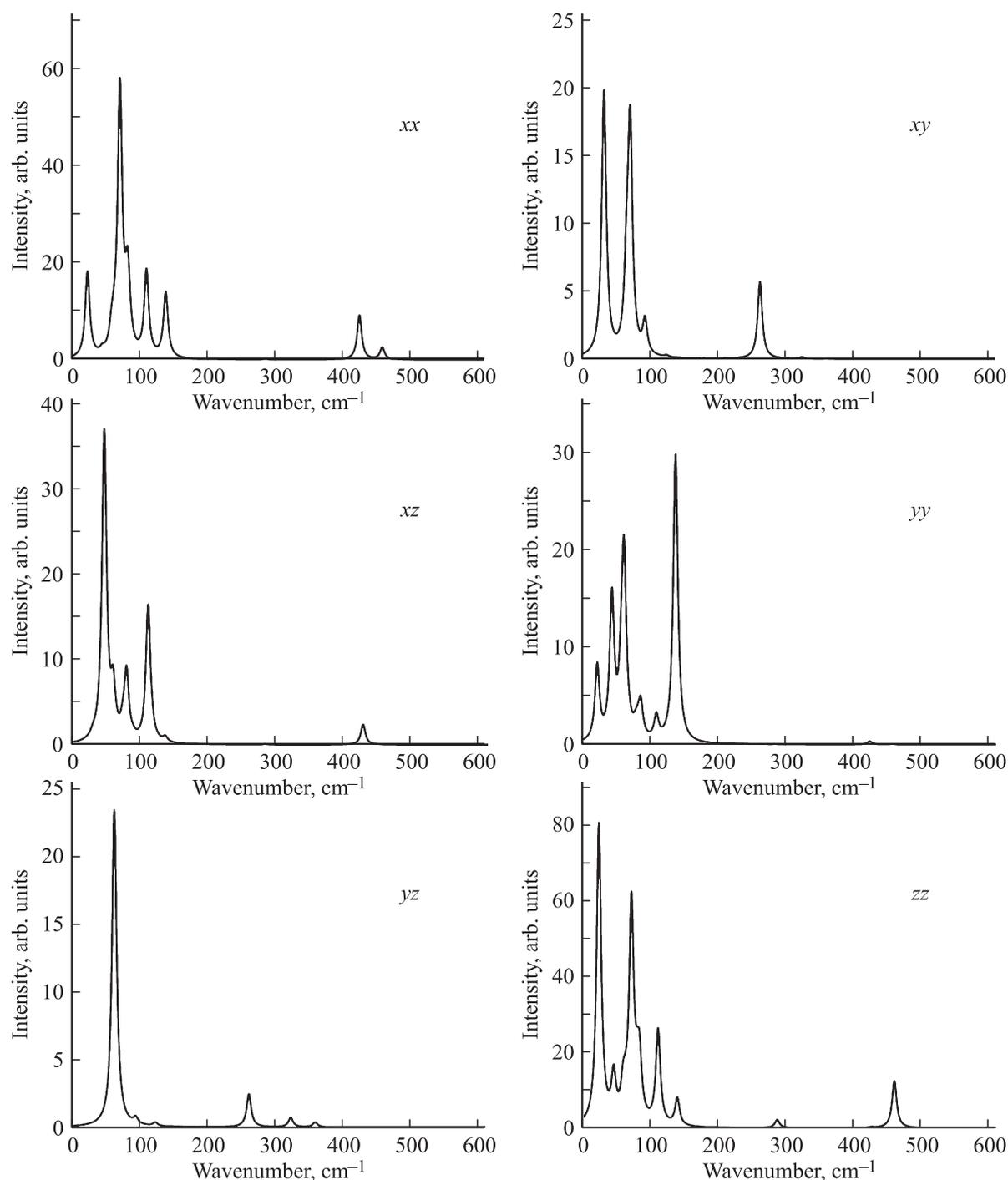


Рис. 11. Спектр КР монокристалла  $Pb_3O_2Br_2$  для различных направлений поляризации.

ближения позволяют адекватно описать и интерпретировать колебательные спектры соединений  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ).

4.3. Оптические свойства. Оксигалогениды свинца  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) являются оптически анизотропными кристаллами с двумя оптическими осями [13]. Рассчитанные параметры анизотропии в сравнении с имеющимися экспериментальными данными приведены в табл. 16. В этой таблице  $\epsilon_{ii}$  — компоненты

тензора диэлектрической проницаемости,  $\delta$  — величина двулучепреломления,  $2V$  — угол между оптическими осями.

Рассчитанный коэффициент двулучепреломления оксихлорида свинца занижен по сравнению с экспериментальными данными. Расчет предсказывает увеличение значений компонентов тензора диэлектрической проницаемости в ряду  $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$ . При этом рассчитанные коэффициенты двулучепреломления

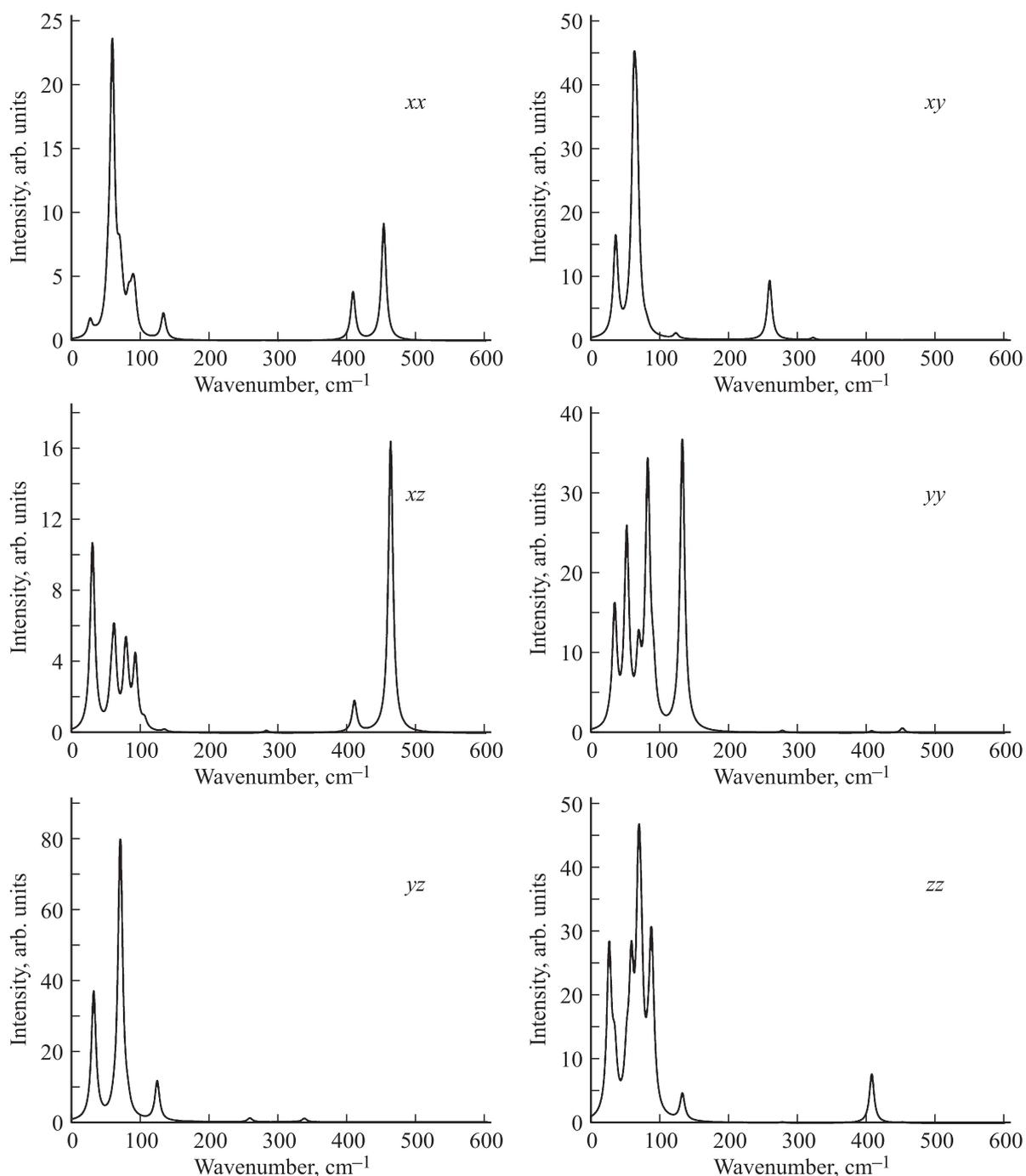


Рис. 12. Спектр КР монокристалла  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  для различных направлений поляризации.

свидетельствуют о том, что анизотропия у соединения  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  будет менее выражена, чем у  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Угол между оптическими осями в кристалле  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  значительно меньше, чем в кристаллах  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$ .

## 5. Заключение

Проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры оксигалогенидов свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ . По-

лученные результаты хорошо согласуются с данными дифракционных исследований. В частности, подтверждено отличие параметров кристаллической решетки  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  от параметров решетки  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$ . Рассчитаны фоновые спектры и параметры анизотропии оксигалогенидов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ . Впервые зарегистрированы ИК- и КР-спектры  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  в диапазоне  $50\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Проведена интерпретация фоновых спектров. Выполнены расчеты спектров комбинационного рассеяния для монокристаллов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$

( $X = Cl, Br, I$ ) при различных направлениях поляризации. С помощью *ab initio* методов исследовано изменение физических свойств кристаллов в ряду  $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$ . В частности, результаты расчетов показывают, что анизотропия у соединения  $Pb_3O_2Br_2$  будет менее выражена, чем у  $Pb_3O_2Cl_2$ . Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

## Список литературы

- [1] M.B. Sigman, jr., V.A. Korgel. J. Am. Chem. Soc. **127**, 10089 (2005).
- [2] N.J. Withers, V.A. Akins, A.C. Rivera, J.B. Plumley, G.A. Smolyakov, M. Osinski. SPIE Proc. **7304**, 73041N (2009).
- [3] Д.О. Закирьянов, В.А. Чернышев, И.Д. Закирьянова. ФТТ **58**, 317 (2016).
- [4] L.M. Knowles. J. Chem. Phys. **19**, 1128 (1951).
- [5] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman. Int. J. Quantum Chem. **114**, 1287 (2014).
- [6] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985).
- [7] G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi. Phase Trans. **81**, 1069 (2013).
- [8] T. Bredow, R. Jug, R.A. Evarestov. Phys Status Solidi B **243**, R10 (2006).
- [9] M. Prencipe. Laurea Thesis. Laurea University of Applied Sciences, Vantaa, Finland (1990). P. 87.
- [10] M. Ferrero, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comput. Chem. **29**, 1450 (2008).
- [11] O.I. Siidra, S.V. Krivovichev, T. Armbruster, W. Depmeier. Z. Krist. **223**, 204 (2008).
- [12] V. Kramer, E. Post. Mater. Res. Bull. **20**, 407 (1985).
- [13] H. Vincent, G. Perrault. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cryst. **94**, 323 (1971).