

10,04

Структура и динамика решетки MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba, Pb$) в кубической и орто-фазах: *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев¹, В.С. Рюмшин¹, П.А. Агзамова²

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.chernyshev@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2018 г.)

Кристаллы MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba, Pb$) претерпевают структурный фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу в интервале 1–10 ГПа. Кубическая фаза флюоритов хорошо исследована экспериментально, тогда как данные по орторомбической фазе мало. В научной печати имеются отрывочные данные по КР-спектрам, данные по ИК-спектрам отсутствуют. В данной работе проведено исследование кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba, Pb$) как в кубической, так и в орторомбической фазах. Исследование проведено в рамках МО ЛКАО-подхода, с использованием гибридных DFT функционалов, учитывающих вклад нелокального обмена в формализме Хартри–Фока. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний, активных в ИК и КР, а также частоты „молчащих“ мод. Впервые проведен расчет упругих постоянных для орторомбической фазы. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14, предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО-подхода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО РФ (тема „Диагностика“ („Diagnostics“), номер госрегистрации АААА-А18-118020690196-3) при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.9534.2017/8.9. При проведении работ был использован суперкомпьютер „Уран“ ИММ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46904.188

1. Введение

Интерес к флюоритам обусловлен их разнообразным применением, в частности, в качестве оптических материалов при активации их редкоземельными ионами [1–3]. Под влиянием давления флюориты переходят из кубической β - в орторомбическую α -фазу [4–14]. В работе [4] переход из кубической в орто-фазу в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 исследован методом РСА под давлением. В работе [5] фазовый переход в BaF_2 также исследован методом РСА и методом КР-спектроскопии, в работе [6] — методом дифракции нейтронов. Результаты исследований [4–6] одинаково предсказывают фазовый переход в BaF_2 около 3 ГПа. В CaF_2 РСА-исследование [6] показало фазовый переход при 9.5 ГПа, изменение КР-спектра — при 8.5 ГПа [10]. В работе [9] фазовый переход в CaF_2 был определен по изменению суперионной проводимости при ~ 11 ГПа. В SrF_2 РСА-исследование показало фазовый переход при 8–8.5 ГПа [8], тогда как изменение спектра КР — при 5 ГПа [10]. Переход в PbF_2 был исследован с помощью дифракции нейтронов [13].

Спектры ИК и КР кубической фазы флюоритов исследованы достаточно давно [15–19], также как и упругие свойства [20–23], кристаллическая структура [24], ширина запрещенной щели [25,26] и диэлектрические свойства [27,28]. При этом орторомбическая фаза исследована мало. В научной печати отсутствует информация об ИК-спектре орто-фаза флюоритов, информация о

спектре КР отрывочна, упругие свойства орто-фаза не исследованы.

В связи с этим представляет интерес в рамках единого *ab initio* подхода исследовать фононный спектр и упругие свойства этих материалов как в кубической, так и в орторомбической фазе.

2. Методы расчета

Ab initio расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридными функционалами (B3LYP [29], PBE0 [30]) учитывающим как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри–Фока) обмен. С использованием гибридных функционалов удается хорошо описывать зонную структуру и упругие свойства решетки соединений с ионной и ионно-ковалентной связью [31–33]. Расчеты проводились в программе CRYSTAL14 [34], предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО-подхода.

Для Sr и Ba были использованы псевдопотенциалы Хэя–Уадта (HAYWSC) [35], что соответствует рассмотрению в качестве валентных $4s$ -, $4p$ -, $5s$ -орбиталей Sr (конфигурация $4s^2 4p^6 5s^2$), и $5p$ -, $6s$ -орбиталей Ba. Согласно нашим расчетам, использование псевдопотенциала Хэя–Уадта для CaF_2 дает приемлемые результаты, позволяет хорошо описать кристаллическую структуру

орто-фазы, однако использование полноэлектронного базисного набора [36] существенно улучшает воспроизведение ИК- и КР-мод в кубической фазе, а также высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . В данной работе для Ca был использован полноэлектронный базис [36]. Для Pb использовался псевдопотенциал НАУWLC [35] с присоединенным валентным базисным набором, соответствующим рассмотрению в качестве валентных $6s$ -, $6p$ -орбиталей. Для F использовался полноэлектронный базисный набор TZVP-типа [37]. Была проведена оптимизация внешних орбиталей базиса F исходя из условия минимума энергии ячейки MeF_2 . В результате было получено значение показателя экспоненты для внешней поляризационной орбитали, равное 0.203 (в исходном базисе [37] было 0.563), которое и использовалось в расчетах.

Для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 был использован гибридный функционал B3LYP. Для PbF_2 , в котором химическая связь более ковалентна, использовался функционал PBE0, имеющий долю ХФ-обмена 25%.

В орторомбической фазе задавалась ориентация осей $Pnma$ (возможные ориентации подробно рассмотрены в работе Баженова и др. [38]). Фононные моды в Γ -точке:

$$\Gamma = 6A_g(R) + 3B_{1g}(R) + 6B_{2g}(R) + 3B_{3g}(R) + 3A_u \\ + 6B_{1u}(IR) + 3B_{2u}(IR) + 6B_{3u}(IR).$$

Из них три моды — B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} — трансляционные.

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, расчет диэлектрической проницаемости.

3. Обсуждение результатов

Ab initio расчеты хорошо воспроизводят постоянные решетки кубической и орторомбической фаз MeF_2 (табл. 1, 2). Расчеты позволили определить величину зазора „НОМО–LUMO“. Согласно расчетам, ширина запрещенной щели в орто-фазе близка к ширине щели в кубической фазе (табл. 3). Расчеты предсказывают для орто-фазы прямую щель (Γ – Γ) в MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$). Для кубической фазы расчеты предсказывают прямую щель только в SrF_2 .

Согласие рассчитанных частот фундаментальных колебаний кубической фазы MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba, Pb$) (табл. 4) с экспериментом хорошее. Результаты расчета высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ также хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех четырех кристаллов (табл. 5). Расчет упругих постоянных кубической фазы согласуется с экспериментом удовлетворительно (табл. 6).

В работе были проведены расчеты кристаллической структуры MeF_2 в кубической фазе и в орторомбической

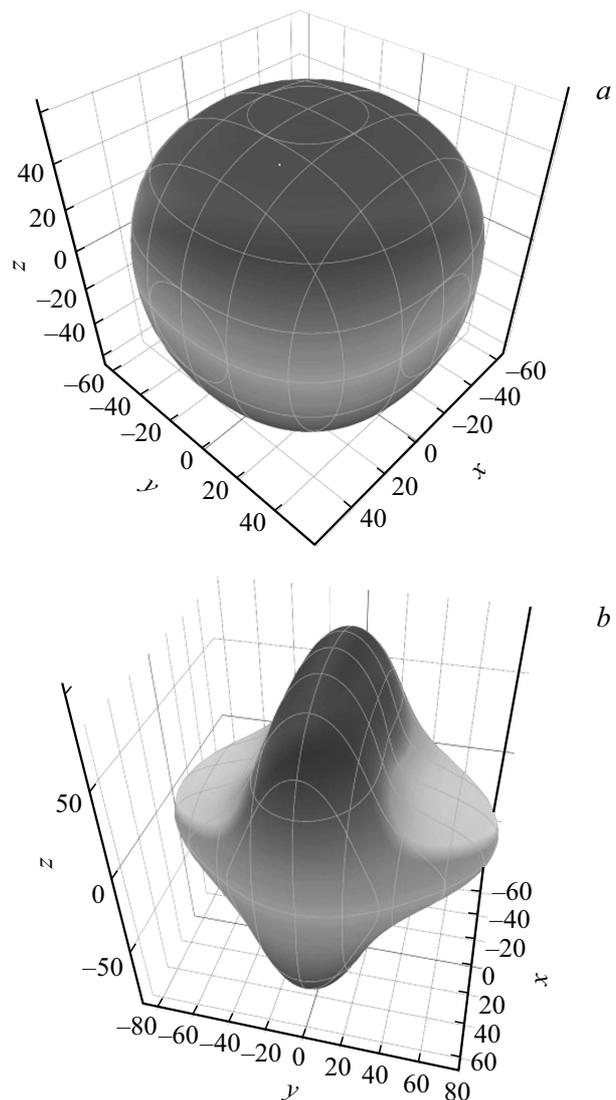


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга (GPa) от направления в кристалле. *a* — кубическая фаза, *b* — орторомбическая.

фазе ($Pnma$) при наложении гидростатического давления. Таким образом, была получена энтальпия, приходящаяся на одну формульную единицу в кубической и в орто-фазе при данном давлении. (Элементарная ячейка орто-фазы содержит 4 формульных единицы). Начиная с давления P_c энергетически более выгодной становилась орто-фаза MeF_2 (табл. 7). Для CaF_2 расчет дает результаты, наиболее близкие к результатам PCA [6,8]. Результаты расчета P_c для SrF_2 хорошо согласуются с величиной давления, при котором происходит изменение рамановского спектра [10]. Для BaF_2 как расчет, так и все экспериментальные методы дают одно значение P_c .

В орторомбической фазе элементарная ячейка содержит 12 атомов, четыре формульных единицы MeF_2 . Ячейка содержит 4 иона Me и 8 ионов фтора, двух симметрично неэквивалентных типов — F_1 и F_2 . Все атомы находятся в позиции $4c$.

Таблица 1. Постоянные решетки MeF_2 , кубическая фаза, Å

| CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | PbF ₂ | |
|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| Расчет | Эксп. [24] | Расчет | Эксп. [24] | Расчет | Эксп. [24] | Расчет | Эксп. [38] |
| 5.48 | 5.44 | 5.81 | 5.78 | 6.25 | 6.18 | 5.87 | 5.92 |

Таблица 2. Постоянные решетки MeF_2 , орторомбическая фаза ($Pnma$), Å

| | CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | PbF ₂ | |
|---|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | Расчет ($P = 14$ GPa) | Эксп. [4] ($P \sim 14$ GPa) | Расчет ($P = 8$ GPa) | Эксп. [4] ($P \sim 8.5$ GPa) | Расчет ($P = 4.6$ GPa) | Эксп. [6] ($P = 4.6$ GPa) | Расчет ($P = 0$ GPa) | Эксп. [12] ($P = 0$ GPa) |
| A | 5.72 | 5.70 | 6.10 | 6.00 | 6.58 | 6.50 | 6.40 | 6.44 |
| B | 3.44 | 3.40 | 3.68 | 3.70 | 3.99 | 3.98 | 3.84 | 3.90 |
| C | 6.83 | 6.80 | 7.35 | 7.30 | 7.93 | 7.85 | 7.79 | 7.65 |

Таблица 3. Ширина запрещенной щели MeF_2 eV

| Фаза | CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | PbF ₂ | |
|------|----------------------|------------|---------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| | Расчет | Эксп. [25] | Расчет | Эксп. [25] | Расчет | Эксп. [25] | Расчет | Эксп. [26] |
| Куб. | 11.17 | 12.10 | 11.13 | 11.25 | 10.43 | 10.57 | 6.32 | 6.63 |
| Орт. | 11.2 ($P = 14$ GPa) | – | 10.9 ($P = 8$ GPa) | – | 9.72 ($P = 3.5$ GPa) | – | 6.22 ($P = 3.5$ GPa) | – |

Таблица 4. Частоты фундаментальных колебаний MeF_2 (кубическая фаза), cm^{-1}

| | CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | CaF ₂ | |
|----------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|------------|
| | Расчет | Эксп. [15,16] | Расчет | Эксп. [15,18] | Расчет | Эксп. [15,16] | Расчет | Эксп. [19] |
| F_{1u} | 268 | 268 | 232 | 228 | 194 | 192 | 108 | 103 |
| F_{2g} | 325 | 325 | 281 | 285 | 243 | 246 | 255 | 257 |

Таблица 5. Диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞

| | CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | PbF ₂ | |
|-------------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| | Расчет | Эксп. [27] | Расчет | Эксп. [27] | Расчет | Эксп. [27] | Расчет | Эксп. [28] |
| ϵ_∞ | 2.00 | 2.05 | 1.96 | 2.08 | 2.03 | 2.18 | 2.96 | 3.08 |

Таблица 6. Упругие постоянные, GPa. Кубическая фаза MeF_2 .

| | CaF ₂ | | SrF ₂ | | BaF ₂ | | PbF ₂ | |
|----------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| | Расчет | Эксп. [22] | Расчет | Эксп. [20] | Расчет | Эксп. [21] | Расчет | Эксп. [23] |
| C_{11} | 172 | 171 | 128 | 129 | 95 | 98 | 117 | 109 |
| C_{12} | 52 | 47 | 57 | 48 | 49 | 45 | 54 | 55 |
| C_{44} | 35 | 36 | 34 | 33 | 25 | 25 | 21 | 24 |

Таблица 7. Давление P_c фазового перехода из кубической в орто-фазу в MeF_2 , GPa

| Кристалл | Расчет ($T = 0$ K) | Эксперимент |
|------------------|---------------------|---|
| CaF ₂ | 8.4 | ~ 11 ($T = 0$ K) [9] 9.5 ($T = 300$ K) [6] 8.5 ± 0.2 ($T = 300$ K) [10] |
| SrF ₂ | 5.8 | 5 ± 0.2 ($T = 300$ K) [10] 8–8.5 [8] |
| BaF ₂ | 3.1 | 3 ($T = 300$ K) [6] |
| PbF ₂ | 0.4 | 0.6 ($T = 295$ K) [13] |

Например, для PbF₂ их координаты (в долях постоянных решетки) следующие: F₁ (0.85854, 0.25000, -0.06125), F₂ (-0.03162, 0.25000, 0.34484), Pb (0.75538, 0.25000, 0.60412). (Приведены результаты расчета структуры PbF₂ при давлении 3.5 GPa).

Для орторомбической фазы MeF_2 , при давлении выше P_c , был проведен расчет упругих постоянных (табл. 8) и частот фундаментальных колебаний (табл. 9–13). Согласно расчетам, в кубической фазе, упругие постоянные MeF_2 уменьшаются в ряду Ca–Sr–Ba (за исключением C_{12}). Упругие постоянные PbF₂ по своей величине находятся между SrF₂ и BaF₂. В орторомбической фазе, согласно расчетам, уменьшение упругих постоянных происходит в ряду Ca–Sr–Ba–Pb (за исключением C_{66} , которая увеличивается). Анизотропию упругих свойств орторомбической фазы иллюстрирует зависимость модуля Юнга от направления в кристалле (рис. 1). Для построения 3D-зависимости использовалась программа ELATE [39,40].

Для орто-фазы был рассчитан фоновый спектр в Г-точке, определены интенсивности ИК- и КР-мод. Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, охарактеризовано участие ионов в каждой колебательной моде (табл. 9–13). При колебаниях B_{2u} , B_{1g} , B_{3g} и A_u („молчащая“ мода) ионы смещаются вдоль постоянных решетки. При этом их смещения направлены противоположно. Например, в высокочастотной B_{2u} -моде в противоположных направлениях смещаются F1 и F2, в низкочастотной B_{2u} — противоположные направления смещений Me и ионов F. Такие смещения в табл. 9–13 условно обозначены „трансл.“. В высокочастотной A_g -моде движение фтора F2 имеет такой же характер. Согласно расчетам, частоты ИК- и КР-мод в орторомбической фазе MeF_2 уменьшаются в ряду Ca–Ba–Pb, так же, как и в кубической фазе.

Интенсивность ИК-мод в орто-фазе уменьшается от Ca к Ba (табл. 9–11). В ИК-спектре PbF₂ (табл. 13) содержатся более интенсивные моды, чем в MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$). Согласно расчетам, большой интенсивности в ИК-спектре характеризуется низкочастот-

ная B_{2u} -мода, в которой проявляется сильное участие F2 (частоты 257–104 cm^{-1} в ряду Ca–Ba–Pb). Также большой интенсивностью характеризуется B_{3u} -мода у MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$) (частоты 280, 240, 208 cm^{-1}), в которой также участвует фтор. Во всех интенсивных ИК-модах проявляется участие фтора, чаще всего сильное участие F2.

Сравнение результатов расчета с имеющимися научной печати результатами КР-экспериментов дает следующее.

В работе [14] был измерен КР-спектр поликристаллов PbF₂ и BaF₂ в орто-фазе. Интерпретация спектра (сопоставление пиков с типами колебаний) BaF₂ и PbF₂ была сделана из сравнения со спектром изоструктурного соединения BaBr₂. При интерпретации спектра PbF₂ также было проведено сравнение с PbCl₂ и PbBr₂. Ограниченные возможности такого подхода, низкая интенсивность некоторых пиков и близкие частоты не позволили сделать однозначное сопоставление. Например, низколежащий пик в спектре PbF₂ (58 cm^{-1}) был соотнесен с колебаниями нескольких типов — A_g , B_{1g} , B_{3g} . Пик около 68 cm^{-1} в спектре BaF₂ был соотнесен с колебаниями B_{1g} и B_{3g} типов и т.д. (В работе [14] использовалась *Pbnm* ориентация системы координат, в данной работе — *Pnma*.)

В нашей работе из *ab initio* расчета были получены векторы смещений, что позволило определить типы мод и степень участия иона в том или ином колебании. В работе [14] при сравнении со спектром PbCl₂ упоминается, что в PbCl₂ в первых шести по частоте модах участвует тяжелый катион — Pb. Согласно нашим расчетам, в PbF₂ участие катиона Pb также существенно проявляется в первых шести по частоте модах 54–132 cm^{-1} , (рис. 2, табл. 13). Из них максимальной интенсивностью, согласно расчетам, обладает третья по частоте мода, что согласуется с результатами эксперимента (рис. 2). Это мода с симметрией A_g . В остальных КР-модах, с более высокими частотами, в основном участвуют легкие анионы F, участие катиона в них мало. Согласно

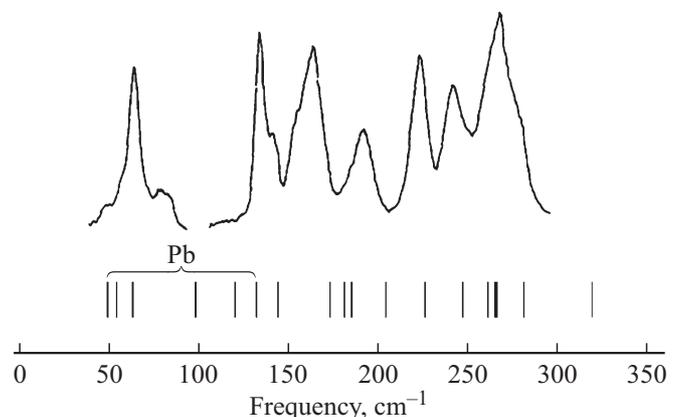
**Рис. 2.** КР-спектр PbF₂ (Эксп. $T = 77$ K, $P = 3.5$ GPa [14]). Рассчитанные частоты мод обозначены штрихами.

Таблица 8. Упругие постоянные MeF_2 , GPa. Орторомбическая фаза ($Pnma$)

| | CaF ₂ | SrF ₂ | BaF ₂ | PbF ₂ |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Расчет (14 GPa) | Расчет (8 GPa) | Расчет (4.6 GPa) | Расчет (3.5 GPa) |
| C_{11} | 211 | 150 | 106 | 94 |
| C_{12} | 92 | 76 | 56 | 45 |
| C_{13} | 96 | 82 | 64 | 35 |
| C_{22} | 212 | 170 | 123 | 108 |
| C_{23} | 109 | 91 | 70 | 39 |
| C_{33} | 258 | 199 | 144 | 95 |
| C_{44} | 41 | 26 | 14 | 8 |
| C_{55} | 68 | 50 | 34 | 23 |
| C_{66} | 75 | 46 | 26 | 40 |

Таблица 9. Частоты фундаментальных колебаний CaF₂ (орто-фаза, $Pnma$, 8.7 GPa), cm^{-1} . Интенсивность ИК-мод в $km/mole$, КР-мод в отн. ед. (Интенсивность КР-мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения 514 nm и $T = 300 K$)

| Тип | Частота | Интенсивность | | | Ионы-участники |
|-----------------|---------|---------------|-----------|------------|---|
| ИК-моды | | | | | |
| B_{1u} | 149 | 113 | | | F1, F2, Ca |
| | 270 | 218 | | | F1, F2, Ca |
| | 294 | 329 | | | F1, F2, Ca |
| | 390 | 1.37 | | | F1, F2, Ca ^W |
| | 428 | 447 | | | F1, F2, Ca |
| B_{2u} | 257 | 729 | | | F1 ^W , F2 ^S , Ca („трансл.“) |
| | 369 | 348 | | | F1 ^S , F2, Ca („трансл.“) |
| B_{3u} | 172 | 184 | | | F1, F2 ^S , Ca |
| | 280 | 763 | | | F1, F2, Ca |
| | 326 | 13.02 | | | F1, F2, Ca ^W |
| | 355 | 78 | | | F1, F2 ^W , Ca |
| | 461 | 19.41 | | | F1, F2, Ca |
| КР-моды | | | | | |
| | | I_{tot} | I_{par} | I_{perp} | |
| A_g | 162 | 473 | 358 | 115 | F1, F2, Ca |
| | 225 | 280 | 162 | 118 | F1, F2, Ca |
| | 246 | 608 | 414 | 194 | F1, F2 ^S , Ca |
| | 273 | 871 | 499 | 372 | F1, F2, Ca |
| | 384.5 | 615 | 360 | 255 | F1, F2, Ca ^W |
| | 420 | 915 | 537 | 378 | F1, F2 ^W , Ca |
| B_{1g} | 180 | 224 | 128 | 96 | F1, F2, Ca („трансл.“) |
| | 242 | 633 | 362 | 271 | F1 ^W , F2 ^S , Ca ^W („трансл.“) |
| | 409 | 41 | 24 | 18 | F1, F2, Ca („трансл.“) |
| B_{2g} | 249 | 362 | 207 | 155 | F1, F2 ^S , Ca ^W |
| | 294 | 561 | 321 | 240 | F1, F2, Ca |
| | 325 | 7.81 | 4.46 | 3.35 | F1 ^W , F2, Ca |
| | 354 | 156 | 89 | 67 | F1, F2, Ca ^W |
| | 385 | 181 | 103 | 78 | F1, F2, Ca |
| | 444 | 230 | 131 | 99 | F1, F2, Ca |
| B_{3g} | 154 | 149 | 85 | 64 | F1, F2, Ca ^S („трансл.“) |
| | 270 | 114 | 65 | 49 | F1 ^W , F2 ^S , Ca ^W („трансл.“) |
| | 399 | 1000 | 571 | 429 | F1 ^S , F2 ^W , Ca ^W („трансл.“) |
| „Молчащая“ мода | | | | | |
| A_u | 103 | — | | | F1, F2, Ca |
| | 246 | — | | | F1 ^W , F2 ^S , Ca ^W („трансл.“) |
| | 356 | — | | | F1, F2 ^W , Ca („трансл.“) |

Таблица 10. Частоты фундаментальных колебаний SrF₂ (орто-фаза, *Pnma*, 6 GPa), см⁻¹. Интенсивность ИК-мод в km/mole, КР-мод в отн. ед. Интенсивность КР-мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения 514 nm и *T* = 300 K. В столбце „Частота“ в скобках приведены частоты мод, которые были определены на эксперименте [11]

| Тип | Частота | Интенсивность | | | Ионы-участники |
|-----------------------|-------------|------------------------|------------------------|--|---|
| ИК-моды | | | | | |
| <i>B_{1u}</i> | 126 | 49 | | | F1, F2, Sr |
| | 208 | 308 | | | F1 ^S , F2, Sr |
| | 252 | 184 | | | F1, F2, Sr |
| | 347 | 17 | | | F1, F2, Sr ^W |
| | 370 | 342 | | | F1 ^S , F2, Sr |
| <i>B_{2u}</i> | 214 | 598 | | | F1 ^W , F2 ^S , Sr („трансл.“) |
| | 321 | 257 | | | F1 ^S , F2, Sr („трансл.“) |
| <i>B_{3u}</i> | 149 | 126 | | | F1, F2 ^S , Sr |
| | 240 | 589 | | | F1, F2, Sr |
| | 246 | 16 | | | F1, F2, Sr |
| | 293 | 88 | | | F1 ^S , F2, Sr |
| | 408 | 11 | | | F1, F2, Sr ^W |
| КР-моды | | | | | |
| | | <i>I_{tot}</i> | <i>I_{par}</i> | <i>I_{рег}</i> | |
| <i>A_g</i> | 111 | 110 | 71 | 39 | F1, F2, Sr |
| | 155 | 88 | 53 | 35 | F1, F2, Sr |
| | 204 (217) | 570 | 394 | 176 | F1, F2 ^S , Sr ^W |
| | 237 (237) | 715 | 414 | 301 | F1, F2 ^S , Sr |
| | 325 (302) | 793 | 454 | 339 | F1, F2, Sr ^W |
| 358 (350) | 922 | 537 | 385 | F1 ^S , F2 ^W , Sr | |
| <i>B_{1g}</i> | 120 | 57 | 33 | 24 | F1, F2, Sr („трансл.“) |
| | 210 | 594 | 339 | 255 | F1, F2 ^S , Sr ^W („трансл.“) |
| | 340.7 (360) | 79 | 45 | 34 | F1 ^S , F2, Sr ^W („трансл.“) |
| <i>B_{2g}</i> | 202 | 48 | 27 | 21 | F1, F2, Sr |
| | 227 (217) | 480 | 274 | 206 | F1 ^W , F2, Sr |
| | 234 (237) | 324 | 185 | 139 | F1, F2 ^S , Sr |
| | 295 | 516 | 295 | 221 | F1, F2 ^S , Sr |
| | 314 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | F1 ^S , F2, Sr ^W |
| 389 | 191 | 109 | 82 | F1, F2, Sr ^W | |
| <i>B_{3g}</i> | 102 | 169 | 97 | 72 | F1, F2, Sr („трансл.“) |
| | 226 (237) | 189 | 108 | 81 | F1 ^W , F2 ^S , Sr ^W („трансл.“) |
| | 341 (323) | 1000 | 571 | 429 | F1 ^S , F2 ^W , Sr ^W („трансл.“) |
| „Молчащая“ мода | | | | | |
| <i>A_u</i> | 67 | – | – | – | F1, F2, Sr („трансл.“) |
| | 212 | – | – | – | F1 ^W , F2 ^S , Sr ^W („трансл.“) |
| | 306 | – | – | – | F1 ^S , F2 ^W , Sr („трансл.“) |

расчетам, участие Pb преимущественно проявляется в модах ИК- и КР- с частотами до 130 см⁻¹. Сравнение КР-спектра BaF₂, измеренного в работе [14], с результатами расчета (табл. 12), выполненного с учетом такого же давления, как и эксперимент, приведено на рис. 3. Можно отметить достаточно хорошее согласие рассчитанных частот с положениями пиков. Наиболее интенсивной, согласно расчетам, является *B_{3g}*-мода с

частотой 279 см⁻¹, что хорошо согласуется с интенсивным пиком на спектре.

Расчеты КР-спектров PbF₂ и BaF₂, проведенные для сравнения с результатами работы [14], то есть с учетом такого же давления при расчете частот, с учетом такой же длины волны возбуждающего излучения и температуры при расчете интенсивности КР-мод, предсказывают наличие мод малой интенсивности в низкочастотной об-

Таблица 11. Частоты фундаментальных колебаний BaF_2 (орто-фаза, $Pnma$, 4.6 GPa), cm^{-1} . Интенсивность ИК-мод в $km/mole$, КР мод в отн. ед. (Интенсивность КР мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения 514 nm и $T = 300 K$)

| Тип | Частота | Интенсивность | | | Ионы-участники |
|-----------------|---------|---------------|-----------|------------|---|
| ИК-моды | | | | | |
| B_{1u} | 98 | 23 | | | F1, F2, Ba |
| | 177 | 383 | | | F1, F2 ^S , Ba |
| | 213 | 148 | | | F1, F2, Ba |
| | 305 | 131 | | | F1, F2, Ba ^W |
| | 322 | 254 | | | F1, F2, Ba ^W |
| B_{2u} | 181 | 606 | | | F1 ^W , F2 ^S , Ba ^W („трансл.“) |
| | 277 | 267 | | | F1 ^S , F2, Ba ^W („трансл.“) |
| B_{3u} | 123 | 96 | | | F1, F2 ^S , Ba |
| | 194 | 268 | | | F1 ^W , F2 ^S , Ba |
| | 208 | 364 | | | F1, F2, Ba |
| | 242 | 97 | | | F1 ^S , F2, Ba ^W |
| | 364 | 10 | | | F1 ^S , F2, Ba ^W |
| КР-моды | | | | | |
| | | I_{tot} | I_{par} | I_{perp} | |
| A_g | 80 | 54 | 39 | 15 | F1, F2, Ba |
| | 116 | 66 | 42 | 24 | F1, F2, Ba |
| | 176 | 556 | 361 | 196 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 204 | 684 | 403 | 281 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 269 | 866 | 495 | 371 | F1, F2, Ba ^W |
| | 303 | 932 | 541 | 391 | F1 ^S , F2 ^W , Ba ^W („трансл.“) |
| B_{1g} | 86 | 35 | 20 | 15 | F1, F2, Ba („трансл.“) |
| | 181 | 525 | 300 | 225 | F1, F2 ^S , Ba ^W („трансл.“) |
| | 282 | 125 | 71 | 53 | F1 ^S , F2, Ba ^W |
| B_{2g} | 152 | 35 | 20 | 15 | F1, F2 ^W , Ba |
| | 172 | 149 | 85 | 64 | F1 ^W , F2, Ba |
| | 209 | 517 | 295 | 222 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 246 | 667 | 381 | 286 | F1, F2, Ba ^W |
| | 261 | 31 | 17 | 13 | F1, F2, Ba ^W |
| | 346 | 129 | 74 | 55 | F1, F2, Ba ^W |
| B_{3g} | 73 | 149 | 85 | 64 | F1, F2, Ba („трансл.“) |
| | 195 | 257 | 147 | 110 | F1 ^W , F2 ^S , Ba ^W („трансл.“) |
| | 290 | 1000 | 571 | 429 | F1 ^S , F2 ^W , Ba ^W („трансл.“) |
| „Молчащая“ мода | | | | | |
| A_u | 46 | – | | | F1, F2, Ba („трансл.“) |
| | 181 | – | | | F1 ^W , F2 ^S , Ba („трансл.“) |
| | 262 | – | | | F1 ^S , F2 ^W , Ba ^W („трансл.“) |

ласти, связанной с колебаниями катионов (табл. 12–13). При этом на эксперименте (рис. 2, 3) в этой области присутствуют интенсивные пики. В работе [14] отмечается, что при измерении в области частот ниже $85 cm^{-1}$ использовались пары йода, с чем можно связать увеличение интенсивности этих мод на эксперименте.

В более поздней работе [10] был измерен КР-спектр CaF_2 и BaF_2 в орто-фазах (рис. 4, 5). Ориентация кристаллов не проводилась, соответственно, КР-спектры в

какой-либо поляризации не снимались. Для определения типов колебаний в этой работе также было сделано сравнение со спектром $BaBr_2$. Авторы [10] отмечают присутствие орто-фазы в образце BaF_2 даже при отсутствии давления. У CaF_2 спектр был снят в области 200–450, у BaF_2 — 150–320 cm^{-1} (спектр в более низкочастотной области не измерялся). Для КР-мод в CaF_2 и BaF_2 расчет предсказывает интервалы 154–444 и 73–346 cm^{-1} соответственно. В работе [10] отмечалось,

Таблица 12. КР-моды BaF_2 , cm^{-1} . Расчет при 2.6 ГПа. Интенсивность в отн. ед. (Интенсивность КР-мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения 514 nm и $T = 77 \text{ K}$)

| Тип | Частота | Интенсивность | | | Ионы-участники |
|----------|---------|------------------|------------------|-------------------|---|
| | | I_{tot} | I_{par} | I_{perp} | |
| A_g | 78 | 48 | 35 | 13 | F1, F2, Ba |
| | 115 | 37 | 22 | 15 | F1, F2, Ba |
| | 165 | 464 | 298 | 166 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 199 | 649 | 383 | 266 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 262 | 835 | 477 | 358 | F1, F2, Ba ^W |
| | 289 | 987 | 573 | 414 | F1 ^S , F2 ^W , Ba ^W („трансл.“) |
| B_{1g} | 85 | 32 | 18 | 14 | F1, F2, Ba („трансл.“) |
| | 170 | 465 | 266 | 199 | F1, F2 ^S , Ba ^W („трансл.“) |
| | 271 | 134 | 77 | 57 | F1 ^S , F2, Ba ^W |
| B_{2g} | 148 | 22 | 13 | 9 | F1, F2 ^W , Ba |
| | 168 | 99 | 57 | 42 | F1 ^W , F2, Ba |
| | 198 | 483 | 276 | 207 | F1, F2 ^S , Ba ^W |
| | 241 | 613 | 350 | 263 | F1, F2, Ba ^W |
| | 255 | 67 | 38 | 29 | F1, F2, Ba ^W |
| | 355 | 137 | 78 | 59 | F1, F2, Ba ^W |
| B_{3g} | 69 | 78 | 44 | 33 | F1, F2, Ba („трансл.“) |
| | 184 | 242 | 138 | 104 | F1 ^W , F2 ^S , Ba ^W („трансл.“) |
| | 279 | 1000 | 571 | 429 | F1 ^S , F2 ^W , Ba ^W („трансл.“) |

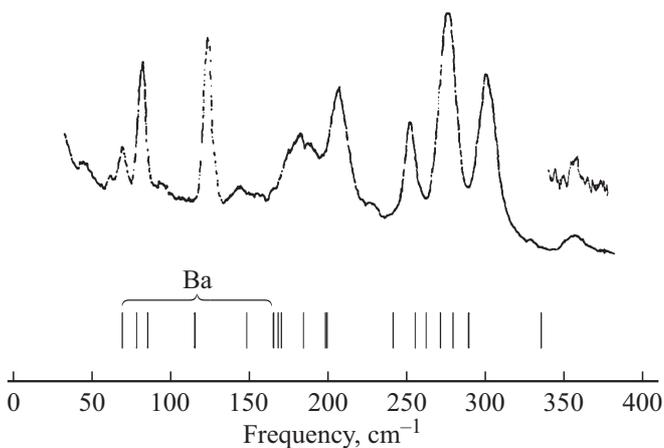


Рис. 3. КР-спектр BaF_2 (Эксп. $T = 77 \text{ K}$, $P = 2.6 \text{ GPa}$ [14]). Рассчитанные частоты мод обозначены штрихами.

что в спектре CaF_2 можно выделить шесть КР-групп, в спектре BaF_2 — семь (рис. 4, 5). Согласно расчетам, семь КР-мод BaF_2 обладают большой интенсивностью. Их частоты хорошо согласуются с пиками, соответствующими наблюдаемым группам. Максимальной интенсивностью обладает B_{3g} -мода с частотой 290 cm^{-1} , что согласуется с максимальным по величине пиком в области 285 cm^{-1} (рис. 5). Другие интенсивные моды — 176, 204, 269, 303 (A_g), 181 (B_{1g}), 246 (B_{2g}) cm^{-1} также соответствуют наблюдаемым пикам. Вблизи ин-

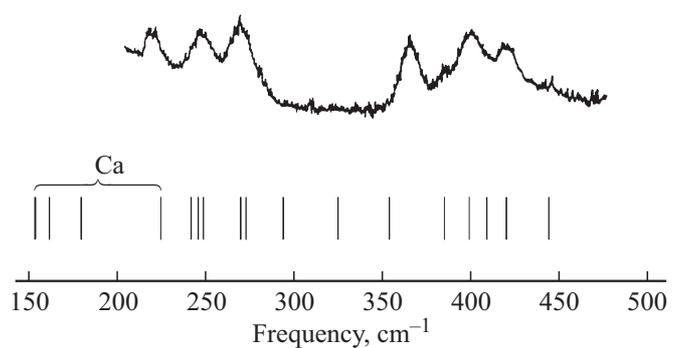


Рис. 4. КР-спектр CaF_2 (Эксп. $T = 300 \text{ K}$, $P = 8.7 \text{ GPa}$ [10]). Рассчитанные частоты мод обозначены штрихами.

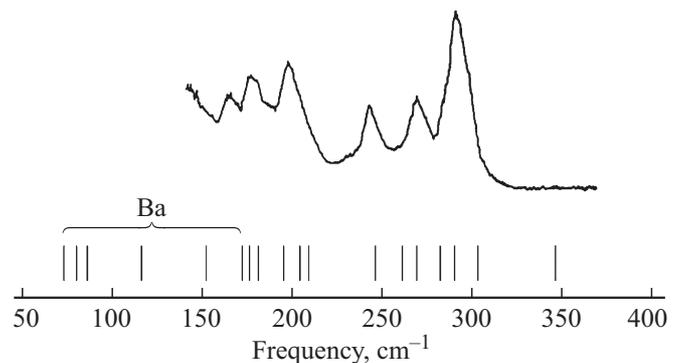


Рис. 5. КР-спектр BaF_2 (Эксп. $T = 300 \text{ K}$, $P = 4.3 \text{ GPa}$ [10]). Рассчитанные частоты мод обозначены штрихами.

Таблица 13. Частоты фундаментальных колебаний PbF_2 (орторомбическая фаза, ориентация $Pnma$, 3,5 GPa), cm^{-1} . Интенсивности ИК-мод в $km/mole$, КР-мод в отн. ед. (Интенсивность КР-мод рассчитана для длины волны возбуждающего излучения 514 nm и $T = 77 K$)

| Тип | Частота | Интенсивность | | | Ионы-участники |
|-----------------|---------|---------------|-----------|-------------------------|---|
| ИК-моды | | | | | |
| B_{1u} | 58 | 39 | | | F1, F2, Pb |
| | 124 | 126 | | | F1 ^S , F2 ^S , Pb |
| | 160 | 871 | | | F1, F2 ^S , Pb ^W |
| | 242 | 104 | | | F1, F2, Pb ^W |
| | 330 | 72 | | | F1, F2, Pb ^W |
| B_{2u} | 104 | 1201 | | | F1, F2 ^S , Pb ^W („трансл.“) |
| | 258 | 108 | | | F1, F2, Pb ^W („трансл.“) |
| B_{3u} | 65 | 574 | | | F1, F2 ^S , Pb |
| | 117 | 558 | | | F1, F2, Pb |
| | 197 | 75 | | | F1, F2, Pb ^W |
| | 215 | 59 | | | F1, F2, Pb ^W |
| | 375 | 1.08 | | | F1, F2, Pb ^W |
| КР-моды | | | | | |
| | | I_{tot} | I_{par} | I_{perp} | |
| A_g | 63 | 426 | 406 | 20 | F1, F2, Pb |
| | 98 | 9 | 5 | 4 | F1, F2, Pb |
| | 144 | 31 | 21 | 10 | F1, F2 ^S , Pb ^W |
| | 185 | 1000 | 950 | 50 | F1, F2 ^S , Pb ^W |
| | 247 | 72 | 47 | 25 | F1 ^S , F2, Pb ^W |
| | 265 | 138 | 93 | 45 | F1, F2, Pb ^W |
| B_{1g} | 54 | 19 | 11 | 8 | F1 ^W , F2, Pb („трансл.“) |
| | 173 | 28 | 16 | 12 | F1, F2 ^S , Pb ^W („трансл.“) |
| | 266 | 23 | 13 | 10 | F1 ^S , F2, Pb ^W („трансл.“) |
| B_{2g} | 120 | 7 | 4 | 3 | F1 ^W , F2 ^W , Pb |
| | 132 | 104 | 59 | 45 | F1, F2, Pb |
| | 181 | 7 | 4 | 3 | F1, F2 ^S , Pb ^W |
| | 226 | 91 | 52 | 39 | F1, F2, Pb ^W |
| | 261 | 0.86 | 0.49 | 0.37 | F1, F2, Pb ^W |
| 319 | 0.07 | 0.04 | 0.03 | F1, F2, Pb ^W | |
| B_{3g} | 49 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | F1, F2 ^W , Pb („трансл.“) |
| | 204 | 71 | 41 | 30 | F1, F2 ^S , Pb ^W („трансл.“) |
| | 281 | 15 | 9 | 6 | F1 ^S , F2 ^W , Pb ^W („трансл.“) |
| „Молчащая“ мода | | | | | |
| A_u | 26 | — | | | F1, F2, Pb ^S („трансл.“) |
| | 160 | — | | | F1, F2 ^S , Pb ^W („трансл.“) |
| | 226 | — | | | F1 ^S , F2, Pb ^W („трансл.“) |

Примечание. В таблицах 9–13 в последнем столбце S — сильное, W — слабое смещение иона в колебательной моде.

тенсивного пика около $120 cm^{-1}$ расчет предсказывает A_g -моду, однако ее интенсивность мала и в ней в существенной степени участвует катион — Ba. Участие катиона (Ba) проявляется в первых шести по частоте модах ($73–176 cm^{-1}$).

В CaF_2 согласно расчетам, наиболее интенсивной является B_{3g} -мода с частотой $399 cm^{-1}$, что хорошо

согласуется с КР-пиком (рис. 4). Вблизи интенсивного пика около $220 cm^{-1}$ расчет предсказывает A_g -моду, в которой участвует Ca. Интенсивность этой моды, согласно расчетам, в несколько раз меньше других пиков. Участие катионов (Ca) в существенной степени проявляется в четырех низкочастотных модах, в диапазоне до $225 cm^{-1}$.

Расчеты позволили описать низкочастотные моды, в которых участвует катион, измерение соответствующего диапазона КР-спектра в CaF_2 и BaF_2 было затруднительно, но о наличии таких мод упоминалось [10].

КР-спектры SrF_2 при гидростатическом сжатии (до 7 GPa) были измерены в работе [11]. Частоты некоторых КР-колебаний и их зависимость от давления были определены в данной работе. Была определена зависимость шести частот от давления. Каждая из частот была соотнесена с колебаниями нескольких типов. Например, частота 217 cm^{-1} (значение при 6 GPa) была соотнесена как с A_g , так и с B_{2g} колебаниями и т.д. (В работе [11] использовалась $Pbnm$ ориентация осей, у нас — $Pnma$.) Соотнесение было сделано из сравнения с ранее измеренными спектрами PbF_2 , BaF_2 и BaBr_2 . Полученные на эксперименте значения частот достаточно хорошо согласуются с результатами расчета. В табл. 10 в столбце „Частота“ в скобках приведены экспериментальные значения частот из работы [11]. Одна и та же частота сопоставлена с колебаниями разных типов в соответствии с работой [11]. За исключением того, что в [11] частота 302 cm^{-1} была сопоставлена также с колебанием B_{1g} , а частота 350 cm^{-1} — с колебанием B_{2g} -типа. Расчет не предсказывает B_{1g} - и B_{2g} -колебаний с частотами, близкими к этим. Расчет предсказывает наиболее интенсивную B_{1g} -моду с частотой 210 cm^{-1} , а наиболее интенсивную B_{2g} — с частотой 295 cm^{-1} . С ними можно соотнести экспериментальные значения 217 и 302 cm^{-1} , которые в работе [11] были отнесены к колебаниям других типов.

Но во всех остальных случаях определение типов колебаний, сделанное в работе [11], подтверждается *ab initio* расчетами. Например, все наиболее интенсивные, согласно расчетам, A_g -моды согласуются с идентификацией этой работы. Таким образом, расчет достаточно хорошо согласуется с имеющимися КР-данными [11].

Из расчетов следует, что катион (Sr) участвует в первых шести по частоте КР-модах, с частотами 106 – 232 cm^{-1} . В ИК-спектре он участвует в модах с частотами до 250 cm^{-1} .

Согласно расчетам, в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 наиболее интенсивной КР-модой является высокочастотная B_{3g} -мода (290 , 350 , 399 cm^{-1}), близка к ней по интенсивности высокочастотная A_g -мода (420 , 369 , 303 cm^{-1}). У PbF_2 высокочастотная B_{3g} -мода напротив, имеет малую интенсивность, наибольшую интенсивность имеет мода A_g (185 cm^{-1}).

Расчеты согласуются с имеющимися экспериментальными КР-данными, и дополняют низкочастотную область для CaF_2 и BaF_2 . Именно низкочастотные моды, в которых участвует Me , представляют интерес, поскольку РЗ-ион замещает ион Me . Эти моды в существенной степени определяют динамическую составляющую КП на примесном ионе и электрон-фононное взаимодействие, то есть оптический спектр активированного кристалла [41].

4. Заключение

В рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала ВЗЛР, учитывающего вклад нелокального ХФ-обмена, и МО ЛКАО-подхода удается описать структуру и динамику решетки флюоритов MeF_2 как в кубической, так и в орто-фазе. Из анализа векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, удалось охарактеризовать степень участия иона в той или иной моде. Результаты могут быть использованы для интерпретации ИК- и КР-спектров изоструктурных кристаллов.

Список литературы

- [1] C.W.E. van Eijk. In: Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706 (1996). С. 158.
- [2] K. Kawano, R. Nakata. Proc. of the 1st Asia-Pacific EPR/ESR Symp. Hong Kong, (1997). С. 423.
- [3] E.V. Vilejshikova, P.A. Loiko, G.E. Rachkovskay, G.B. Zakharovich, K.V. Yumashev. J. Appl. Spectroscopy **83**, 723 (2016).
- [4] S.M. Dorfman, F. Jiang, Z. Mao, A. Kubo, Y. Meng, V.B. Prakapenka, T.S. Duffy. Phys. Rev. B **81**, 174121 (2010).
- [5] J.S. Smith, S. Desgreniers, J.S. Tse, J. Sun, D.D. Klug, Y. Ohishi. Phys. Rev. B **79**, 134104 (2009).
- [6] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte. Phys. Rev. B **52**, 18, 13247 (1995).
- [7] L. Gerward, J. Staun Olsen, S. Steenstrup, M. Malinowski, S. Asbrink, A. Waskowska. J. Appl. Crystallogr. **25**, 578 (1992).
- [8] D.P. Dandekar, J.C. Jamieson. Trans. Am. Crystallogr. Ass. **5**, 19 (1969).
- [9] C. Cazorla, D. Errandonea. Phys. Rev. Lett. **113**, 235902 (2014).
- [10] G.A. Kourouklis, E. Anastassakis. Phys. Status Solidi B **152**, 1, 89 (1989).
- [11] G.A. Kourouklis, E. Anastassakis. Phys. Rev. B **34**, 1233 (1986).
- [12] J. Haines, J.M. Leger, O. Schulte. Phys. Rev. B **57**, 13, 7551 (1998).
- [13] S. Hull, D.A. Keen. Phys. Rev. B **58**, 22, 14837 (1998).
- [14] J.R. Kessler, E. Monberg, M. Nicol. J. Chem. Phys. **60**, 12, 5057 (1974).
- [15] P. Denham, G.R. Field, P.L.R. Morse, G.R. Wilkinson, W.C. Price. Proc. Roy. Soc. Lond. **317**, 55 (1970).
- [16] R.P. Lownders. J. Phys. C **4**, 3083 (1971).
- [17] N. Krishnamurthy, V. Soots. Canad. J. Phys. **48**, 1104 (1970).
- [18] A.D. Papadopoulos, Y.S. Raptis, E. Anastassakis. Solid State Commun. **58**, 645 (1986).
- [19] M.H. Dickens, M.T. Hutchings. J. Physics C **11**, 461 (1978).
- [20] D. Gerlich. Phys. Rev. A **136**, 1366 (1964).
- [21] D. Gerlich. Phys. Rev. A **135**, 1331 (1964).
- [22] P.S. Ho, A.L. Ruoff. Phys. Rev. **161**, 864 (1967).
- [23] M.H. Dickens, W. Hayes, M.T. Hutchings, W.G. Kleppmann. J. Phys. C **12**, 17 (1979).
- [24] J.D. Axe. Phys. Rev. **139**, 1215 (1965).
- [25] G.W. Rubloff. Phys. Rev. B **5**, 662 (1972).

- [26] M. Fujita, M. Itoh, Y. Bokumoto, H. Nakagawa, D.L. Alov, M. Kitaura. *Phys. Rev. B* **61**, 15731 (2000).
- [27] R.P. Lownders. *J. Phys. C* **2**, 1595 (1969).
- [28] G.A. Samara. *Phys. Rev. B* **13**, 4529 (1976).
- [29] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [30] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [31] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров. *ФТТ* **47**, 2157 (2005).
- [32] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **58**, 1129 (2016).
- [33] Ю.М. Басалаев, Н.И. Гордиенок. *Изв. вузов. Физика* **60**, 140 (2017).
- [34] <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [35] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Comp. Mater. Sci.* **29**, 165 (2004).
- [36] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. *Z. Phys. Chem.* **220**, 893 (2006).
- [37] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. *J. Comp. Chem.* **34**, 451 (2013).
- [38] А.В. Баженов, И.С. Смирнова, Т.Н. Фурсова, М.Ю. Максимук, А.Б. Кулаков, И.К. Бдикин. *ФТТ* **42**, 40 (2000).
- [39] <http://progs.coudert.name/elate>
- [40] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.X. Coudert. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 275201 (2016).
- [41] Н.В. Знаменский, Ю.В. Малюкин. *Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах*. Физматлит, М. (2008). 191 с.

Редактор Т.Н. Василевская