Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«__» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:
Ab initio исследования кристаллической структуры и колебательных свойств германатов с кольцевым анионом $[Ge_4O_{12}]^{8-}$

(Заключительный)

Зав.кафедрой _____ _____
(подпись, дата)

Научный руководитель _____ _____
(подпись, дата)

Исполнитель _____ _____
(подпись, дата)

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

Отчет содержит 21 с., 2 рис., 3 табл., 26 источников, приложение

Объектом исследования являются оптические матрицы для РЗМ ионов $Y_2CaGe_4O_{12}$ и $Ca_2Ge_7O_{16}$.

Цель работы – расчет кристаллической структуры и соответствующий ей колебательный спектр циклогерманата $Y_2CaGe_4O_{12}$ и пирогерманата $Ca_2Ge_7O_{16}$. В процессе работы проводилось первопринципное моделирование в программе CRYSTAL09 оптической матрицы $Y_2CaGe_4O_{12}$, а именно - уточнение симметрии, полная оптимизация геометрии, расчет колебательного спектра. Для $Ca_2Ge_7O_{16}$ была рассчитана кристаллическая структура и колебательный спектр.

Также были изучены иттриевые и гадолиниевые оптические матрицы со структурой пирохлора $Y_2Ti_2O_7$ и $Gd_2Ti_2O_7$, как представляющие интерес для написания глав диссертационной работы.

Данные по кристаллической структуре и колебательным спектрам цикло- и пиро-германатов получены впервые и имеют хорошее согласие с экспериментом. Результаты исследования были представлены на конференциях:

1. MSSC 2013 – Ab initio modeling in solid state chemistry (Турин, Италия). Стендовый доклад «Crystal Structure and Vibrational Properties of $Y_2CaGe_4O_{12}$: an ab initio study with six DFT functionals»
2. XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (Казань, Россия). Стендовый доклад «Ab Initio Study of Structural and Vibrational Properties of $Y_2CaGe_4O_{12}$ Optical Host»
3. XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (Казань, Россия). Стендовый доклад «Phonon spectra of $YTiO_3$ and $Y_2Ti_2O_7$: ab initio calculations»

Также по результатам исследования:

1. Отправлена статья в реферируемый журнал (The Journal of Physical Chemistry «Structural and Vibrational Properties of the Ordered $Y_2CaGe_4O_{12}$ Germanate: a Periodic Ab Initio Study» Manuscript ID: jp-2013-10492a).
2. Отправлена статья по трудам конференции XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (Оптика и спектроскопия «Фононные спектры $YTiO_3$ и $Y_2Ti_2O_7$: первопринципный расчет»).

Результаты текущего исследования могут использоваться как отправная точка для расчетов оптических спектров допированной РЗМ ионами матрицы $Y_2CaGe_4O_{12}$.

СОДЕРЖАНИЕ

Оглавление

РЕФЕРАТ 2
ВВЕДЕНИЕ 4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ 5
Методика расчетов 5
Кристаллическая структура $Y_2CaGe_4O_{12}$ 5
Колебательный спектр $Y_2CaGe_4O_{12}$ 7
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР $Ca_2Ge_7O_{16}$ 9
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 10
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 11
ПРИЛОЖЕНИЯ 13

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия оптические материалы на основе германатов, активированных ионами лантаноидов, привлекают большое внимание в качестве низкопороговых лазеров, кристаллофосфоров, элементов светодиодных устройств [1,2,3]. Среди основных технологических преимуществ ряда кристаллов циклотетрагерманатов $Y_2MGe_4O_{12}$, M = Ca, Mn, Zn, можно выделить достаточно высокую химическую и термическую стабильность, механическую прочность, а также относительно простой способ получения данных материалов [4]. Соединение $Y_2CaGe_4O_{12}$: Er^{3+},Yb^{3+} представляет собой перспективную оптическую матрицу с эффективным апконверсионным преобразованием лазерного ИК-излучения [5].

Для возможного применения кристаллов $Y_2CaGe_4O_{12}$, активированных ионами лантаноидов, например, в качестве преобразователей лазерного ИК-излучения, элементов светодиодных устройств или создания лазеров на вибронных переходах необходимо детальное изучение колебательных и электронно-колебательных спектров. В связи с чем, представляется актуальным установление взаимосвязи кристаллического строения и колебательных спектров $Y_2CaGe_4O_{12}$ по результатам первопринципных расчетов в программе CRYSTAL09.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Методика расчетов

В настоящем исследовании первопринципные расчеты колебательных спектров (ИК и КР) с предварительной оптимизацией кристаллической решетки реализованы в программном пакете CRYSTAL09 [6], одно из достоинств которого заключается в возможности проводить расчеты как в рамках Хартри-Фоковского приближения, так и на основе теории функционала электронной плотности (DFT). В DFT-вычислениях использовались как градиентное приближение (GGA) для обмена и корреляции в варианте PBEsol [7, 8, 9], так и ряд гибридных функционалов B3LYP [10, 11, 12], PBE0 [13], WC1LYP [14], PBE (n = 6), последний из которых является вариантом PBE0 с Хартри-Фоковским вкладом 16% [15]. Полноэлектронные базисные наборы гауссова типа выбирались согласно [16] из соображений наилучшего согласования полученных из первых принципов кристаллографических данных и экспериментальных значений. Для кальция использовался базис $(8s)^2(6sp)^8(5sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(3d)^0$ [17]; для кислорода – $(8s)^2(4sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$ [18]; для германия – $(9s)^2(7sp)^8(6sp)^8(6d)^{10}(1d)^0(3sp)^0$ [19]; для иттрия – $(3s)^2(3sp)^8(3sp)^8(3sp)^8(1sp)^0(3d)^{10}(2d)^0(1d)^0$ [20]. В данном случае цифры в скобках обозначают число локализованных атомных орбиталей гауссова типа, используемых для разложения *s*-, *s p*- и *d*-оболочек с числами заполнения, указанными в верхнем индексе. Оптимизация геометрии решетки проводилась с помощью минимизации полной энергии (точность 10^{-7} a.u.) и межатомных сил по схеме BFGS [21] с использованием стандартной процедуры OPTGEOM с параметрами ячейки по умолчанию [6]. Для моделирования заполнения позиций в центрах кислородных октаэдров $0.5\,Ca^{2+} + 0.5\,Y^{3+}$ применялась опция ATOMSUBS таким образом, чтобы ячейка оставалась нейтральной. Расчет колебательных спектров в центре зоны Бриллюэна был проведен в гармоническом приближении путем диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе [22, 23].

Кристаллическая структура $Y_2CaGe_4O_{12}$

Кристаллическая структура исследуемого циклотетрагерманата $Y_2CaGe_4O_{12}$ (пр. гр. $P4/nbm$, $Z = 2$) имеет чередование слоев катионов металлов и кольцевых анионов $[Ge_4O_{12}]^{8-}$. Сложность оптимизации геометрии решетки заключается в том, что ионы Ca^{2+} и Y^{3+} занимают позицию $4f$ (0, 0, ½) внутри искаженных кислородных октаэдров в

соотношении 0.5/0.5. При этом кислородные антипризмы заполнены только катионами иттрия. Поскольку расчет кристаллической структуры возможен только в том случае, когда все ионы занимают позиции с фактором заполнения 1, была предложена модель чередующегося заполнения октаэдрических 4*f* позиций катионами Ca^{2+} и Y^{3+}, что привело к исчезновению оси C_2, проходящей через ребра O(2)–O(2), сформированных внешнимиатомами кислорода в кольце $[Ge_4O_{12}]$ (Рис. 1).

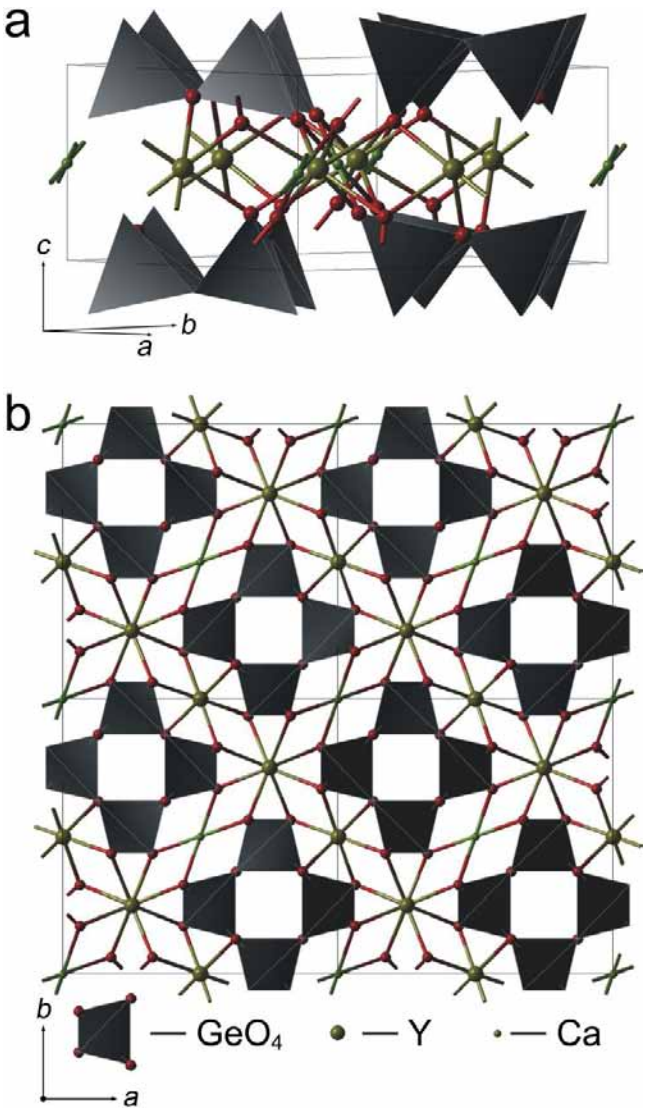

Рис. 1. Оптимизированная структура $Y_2CaGe_4O_{12}$

В рамках предложенной модели происходит понижение симметрии решетки от тетрагональной к орторомбической, от пр. гр. *P*4/*nbm* (D_{4h}^{3}) Z = 2 к пр. гр. *Cmme* (D_{2h}^{21}), *Z* = 4. Новые постоянные решетки *a* и *b* определяются $\sqrt{2}\,a^{\mathbf{t}}$ and $\sqrt{2}\,b^{\mathbf{t}}$, соответственно, где $a^{\mathbf{t}}$ and $b^{\mathbf{t}}$ – параметры тетрагональной элементарной ячейки в пр. гр. *P*4/*nbm*, *Z* = 2. В данном исследовании для оптимизации геометрии были использовано шесть DFT

функционалов – B3LYP, WC1LYP, PBE0, PBE06, PBEsol, LDA/VWN и метод Хартри-Фока. Результаты моделирования приведены в Таблице 1.

$Y_2CaGe_4O_{12}$	B3LYP	WC1LYP	PBE0	PBE (n = 6)	PBEsol	LDA/VWN	HF	Эксп.
$a = b$	10.0368	9.9703	9.9371	9.9584	9.8801	9.7830	10.0462	9.9876
c	5.1052	5.0840	5.0773	5.0860	5.0668	5.0292	5.1104	5.0643
V	514.28	505.38	501.36	504.38	494.60	481.33	515.77	505.17
c/a	0.509	0.510	0.511	0.511	0.513	0.514	0.509	0.507
Ge–O(1)	1.794	1.791	1.781	1.787	1.792	1.779	1.770	1.789
Ge–O(2)	1.707	1.704	1.699	1.703	1.703	1.693	1.692	1.733
Y(1)/Ca–O(1)	2.551	2.531	2.531	2.533	2.502	2.478	2.582	2.541
Y(1)/Ca–O(2)	2.256	2.238	2.234	2.238	2.216	2.193	2.273	2.201
Y(2)–O(2)	2.393	2.374	2.368	2.372	2.346	2.322	2.410	2.364

Таблица 1. Рассчитанная (*Cmme* симметрия) и экспериментальная (*P*4/*nbm* симметрия) кристаллическая структура $Y_2CaGe_4O_{12}$. Параметры решетки (Å), отношение *c/a*, объем ячейки (Å^3), межатомные расстояния (Å).

Гибридный функционал B3LYP переоценивает структурные параметры: ΔV, Δa, Δb соответственно равны +1.8%, +0.5% и +0.8%. Наилучшее согласие по величине Δ*V* дает гибридный функционал WC1LYP (Δ*V* = +0.04%), также близки к эксперименту PBE0 и в особенности PBE (n = 6). Доля несоответствия возникает из-за температурных эффектов, поскольку эксперимент относится к 298 K, в то время как моделирование к 0 K. Однако, можно считать, что параметры решетки и длины связей, рассчитанные в C*mme*-модели с упорядоченным распределением Ca и Y, хорошо согласуются с исходной структурой, что подтверждает жизнеспособность предложенной модели для описания свойств циклогерманата $Y_2CaGe_4O_{12}$.

Колебательный спектр $Y_2CaGe_4O_{12}$

Две молекулы $Y_2CaGe_4O_{12}$ на примитивную ячейку в тетрагональной *P*4/*nbm* структуре полагают $3 \times 2 \times 19 = 114$ колебательных моды, включая трансляционные движения кристалла. $\Gamma^{cryst.vib} = \Gamma^{cryst} - \Gamma^{acoust} = (6A_{1g} + 6A_{1u} + 7A_{2g} + + 10A_{2u} + 5B_{1g} + 8B_{1u} + 7B_{2g} + 7B_{2u} + 13E_g + 16E_u) - (A_{2u} + E_u) = 6A_{1g} + 6A_{1u} + 7A_{2g} + 9A_{2u} + + 5B_{1g} + 8B_{1u} + 7B_{2g} + 7B_{2u} + 13E_g + 15E_u$, где $6A_{1u} + 8B_{1u} + 7B_{2u}$ – молчащие моды; A_{2g} неактивны в КР.

Кристаллическая структура орторомбического (*Cmme* симметрия) $Y_2CaGe_4O_{12}$ характеризуется четырьмя формульными единицами (Z = 4) и 76 атомами в элементарной ячейке, в которой находятся четыре неэквивалентных позиции, заполненные атомами

кислорода – две пары мостиковых O(1) и внешних O(2) атомов, вместо двух различных O(1) и O(2) в тетрагональной ячейке.

В пространственной группе C*mme* (согласно расчету в программе CRYSTAL09):

$\Gamma^{cryst.\ vib} = \Gamma^{cryst} - \Gamma^{acoust} = (13A_g + 13A_u + 12B_{1g} + 18B_{1u} + 13B_{2g} + 16B_{2u} + + 13B_{3g} + 16B_{3u}) - (B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}) = 13A_g + 13A_u + + 12B_{1g} + 17B_{1u} + 13B_{2g} + 15B_{2u} + + 13B_{3g} + 15B_{3u}$,

где $13A_u$ – молчащие моды.

ИК и КР активность показана в Таблице 2 для двух пространственных групп (*P*/4*nbm*, C*mme*). Молчащие и трансляционные моды A_{1u}, A_{2g}, B_{1u}, B_{2u} исключены.

		Пространственная группа	
		Cmme (D_{2h}^{21})	*P*4/*nbm* (D_{4h}^{3})
Колебания	ИК	47	24
	Моды	B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}	A_{2u}, E_u
	Раман	51	31
	Моды	A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}	A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g
	Тихие	13	21
	Моды	A_u	A_{1u}, B_{1u}, B_{2u}
	Трансляционные	B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}	A_{2u}, E_u

Таблица 2. ИК и Рамановская активность $Y_2CaGe_4O_{12}$

По аналогии с циклотетрафосфатной группой [P_4O_{12}] [24] внутренние моды [Ge_4O_{12}] кольца в D_{2d} симметрии могут быть разделены на три подгруппы: колебания терминальных GeO_2 групп, мостиковой GeOGe связи и колебания кольца. Поликристаллический колебательный спектр, полученный для $Y_2CaGe_4O_{12}$ рассчитанный гибридными функционалами B3LYP и WC1LYP показан на Рис.3. Отсутствие некоторых предсказанных мод в спектре связано с вырождением и/или низкой интенсивностью соответствующих полос.

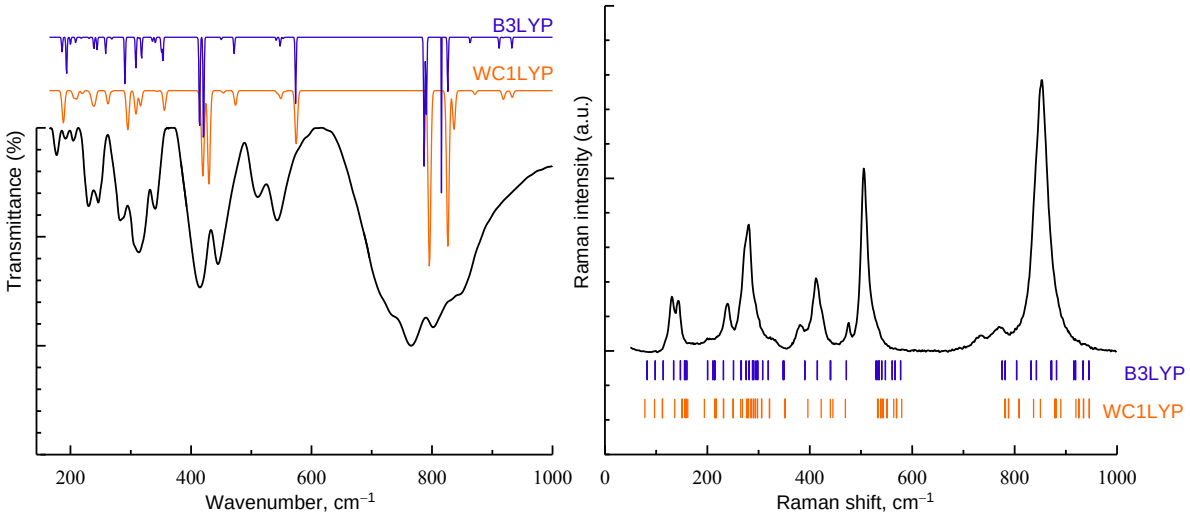

Рис. 2. Рассчитанный (вверху) и экспериментальный (внизу) ИК спектр $Y_2CaGe_4O_{12}$. Рассчитанные линии (внизу) и экспериментальный (вверху) Рамановский спектр $Y_2CaGe_4O_{12}$

Получившаяся плотность мод настолько высока, что делает проблематичным явное определение всех линий спектра. Однако, различимы важные КР линии и ИК полосы в рассчитанном и смоделированном спектрах. Несмотря на то, что однозначное сравнение экспериментальной информации невозможно из-за большого числа полос, ошибка функционала B3LYP не превышает 70 cm^{-1}. Такое различие между экспериментальными и теоретическими значениями не удивительно, поскольку сравнивались колебательные спектры кристалла в различных пространственных группах. Подобный случай имел место для алюмогидроксидов, также как и для фосфатных гидроксоапатитов [25,26].

Кристаллическая структура и колебательный спектр $Ca_2Ge_7O_{16}$

В исследовании была рассчитана кристаллическая структура и колебательный спектр пирогерманата $Ca_2Ge_7O_{16}$. Моделирование проводилось функционалом WC1LYP, получено хорошее согласие с экспериментом (I.I. Leonidov unpublished). Колебательный спектр представлен в приложении (Таблица 5).

$Ca_2Ge_7O_{16}$	WC1LYP	Эксп.
$a = b$	11.3381	11.339
c	4.5888	4.6371
V	589.9	596.2

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки $Ca_2Ge_7O_{16}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании по теме «Ab initio исследования кристаллической структуры и колебательных свойств германатов с кольцевым анионом $[Ge_4O_{12}]^{8-}$» была рассчитана кристаллическая структура и колебательный спектр циклогерманата $Y_2CaGe_4O_{12}$ и пирогерманата $Ca_2Ge_7O_{16}$ в первопринципном подходе в программе CRYSTAL09, с использованием полноэлектронных базисных наборов гауссова типа. Согласно анализу данных порошковой дифракции при комнатной температуре $Y_2CaGe_4O_{12}$ кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе *P*4/*nbm* с смешанным распределением (0.5 Ca + 0.5 Y) в 4*f* узлах. На этапе моделирования структуры предложена модель упорядоченного расположения ионов Ca и Y в октаэдрических (4*f*) позициях, что соответствует C*mme* пространственной группе. При этом кристаллическая структура и длины связей, полученные градиентными и гибридными функционалами, находятся в хорошем согласии с экспериментом. Основываясь на предложенной модели упорядоченного циклогерманата, были рассчитаны колебательные ИК и КР спектры. Проведен анализ частот собственных колебаний. Наиболее точную геометрию воспроизводят WC1LYP и PBE (n = 6) гибридные функционалы, тогда как B3LYP наилучшим образом воспроизводит ИК и КР спектры. Проведен расчет пирогерманата $Ca_2Ge_7O_{16}$ гибридным функционалом WC1LYP. Получено хорошее согласие с экспериментом. По результатам исследования направлена статья в реферируемый журнал. (The Journal of Physical Chemistry «Structural and Vibrational Properties of the Ordered $Y_2CaGe_4O_{12}$ Germanate: a Periodic Ab Initio Study» Manuscript ID: jp-2013-10492a)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Sarkisov S.E., Kaminskii A.A. et al., Phys. Status Solidi A., **119**, 607 (1990).

2 Romero J.J., Jaque D., Ramos-Lara F. et al., J. Appl. Phys., **91**, 1754 (2002).

3 Uhlich D., Plewa J., Jüstel Th., J. Lumin., **128**, 1649 (2008).

4 Melkozerova M.A., Tarakina N.V. et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 59, 338 (2011).

5 Leonidov I.I., Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P. et al., J. Alloys Compd., **509**, 1339 (2011).

6 Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco Ph., Llunell M. CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Torino, Italy, 2013, 307 p.

7 Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X.L., Burke K. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.

8 Mattsson A.E., Armiento R., Mattsson T.R. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 239701.

9 Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X.L., Burke K. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 039902.

10 Becke A.D. // Phys. Rev. A 1988. V. 38. P. 3098–3100.

11 Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785–789.

12 Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623–11627.

13 Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158–6170.

14 Demichelis R., Civalleri B., Ferrabone M., Dovesi R. // Int. J. Quant. Chem. 2010. V. 110. P. 406–415.

15 Többens D.M., Kahlenberg V. // Vib. Spectrosc. 2011. V. 56. P. 265–272.

16 CRYSTAL basis set repository at http://www.crystal.unito.it.

17 Catti M., Dovesi R., Pavese A., Saunders V.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 4151−4164.

18 Corà F. // Mol. Phys. 2005, 103, 2483–2496

19 Ruiz E., Llunell M., Alemany P. // J. Solid State Chem. 2003. V. 176. P. 400–411.

20 Orlando R. University of Torino, Torino, Italy. Personal communication, 2013.

21 Broyden C.G. // J. Inst. Math. Appl. 1970. V. 6. P. 222–231.

22 Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Gejo F.L., Civalleri B., Orlando R., Dovesi R. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 888–897.

23 Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Roetti C., Saunders V.R., Orlando R., Dovesi R. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1873–1881.

24 Steger, E.; Simon, A. Z. Anorg. Allg. Chem. 1957, 291, 76–88. (b) Steger, E. Z. Anorg. Allg. Chem. 1958, 294, 146–154.

25 Noël Y., Demichelis R., Pascale F., Ugliengo P., Orlando R., Dovesi R. // Phys. Chem. Minerals. 2009. V. 36. P. 47–59.

26 Corno M., Busco C., Civalleri B., Ugliengo P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 2464–2472.