

УДК 538.913

І.В. Чобаль¹, І.М. Різак¹, В.М. Різак¹, В. Шебень²

¹Ужгородський національний університет, Ужгород, 88000, Україна

e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

²Пряшівський університет, Пряшів, Словаччина

АВ ІНІТІО РОЗРАХУНКИ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Me=Li, Na, K)

У роботі представлено результати розрахунків із перших принципів коливальних спектрів інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіювання світла кристалів тетраборату літію та його ізоструктурних аналогів. На основі аналізу результатів розрахунків встановлено, що досліджувані кластери $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (Me=Li, Na, K) є стабільними в умовах структурної оптимізації геометрії, а розраховані частоти та інтенсивності спектральних коливальних ліній добре узгоджуються із наявними експериментальними даними. Аналізується вплив ізовалентного заміщення в кристалах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на його динамічні властивості.

Ключові слова: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ІЧ- та КР-спектри, ізовалентне заміщення, *ab initio*.

Вступ

Кристали тетраборату літію ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) володіють комплексом практично-важливих та цікавих з точки зору фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей і знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Зокрема, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ є перспективним матеріалом для акустoeлектроніки [1, 2], п'єзотехніки [3] та нелінійної оптики [4]. У порівнянні з іншими матеріалами його перевагами є висока радіаційна стійкість та широка смуга прозорості [5], високі значення нелінійно-оптичних коефіцієнтів та механічна міцність [6]. Поряд з цим, кристали тетраборату літію відносять до активних діелектриків, фізичні властивості яких можуть суттєво змінюватися під впливом зовнішніх факторів [7], що робить задачу отримання матеріалів, з наперед заданими властивостями, вирішуваною. Тому на даний час актуальними є дослідження впливу ізовалентного заміщення в ряді лужноборатних кристалів $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Me=Li, Na, K) на фізико-хімічні властивості тетраборату літію.

Метою даної роботи є дослідження з перших принципів динамічних властивостей кристалів $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Me=Li, Na, K) на основі раніше створених [8] кластерних моделей кристалів тетраборату літію.

Методика розрахунків

Першопринципні (*ab initio*) розрахунки повної енергії, просторової рівноважної структури, частот та інтенсивності інфрачервоних (ІЧ) коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла досліджуваних кластерів проводились у рамках обмеженого за спіном методу Хартрі – Фока (RHF) [9] із використанням комплексу квантово-хімічних програм GAMESS (US) [10]. Вплив кореляційних ефектів не враховувався.

Оптимізація геометрії та розрахунки коливальних спектрів проводилися із використанням валентно-розщепленого дво-експоненціального базисного набору 6-31 G зі стандартного базисного набору Попла. Більшість обчислень проведено із використанням ресурсів кластера Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України.

Розрахунок нормальних коливань і контроль досягнення мінімуму на поверхні потенціальної енергії досліджуваних кластерів проведено шляхом побудови та аналізу матриці Гессе других похідних повної енергії кластерів. Для аналізу та візуалізації результатів проведених *ab initio* розрахунків використовувалась програма ChemCraft [11].

Результати та їх обговорення

Елементарна комірка кристалів тетраборату літію містить 8 формульних одиниць $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [12]. Основним структурним фрагментом кристалічної ґратки є бор-кисневий комплекс $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$, де два бори перебувають у трикутній, а два – в тетраедричній кисневій координації. Ці комплекси з'єднуються між собою спільними атомами кисню в спіралі з віссю вздовж напрямку [001], спіралі в свою чергу також пов'язані між собою спільними атомами кисню, а іони Li містяться в пустотах між цими спіралями [12]. Виходячи з цього, в даній роботі для досліджень динамічних властивостей кристалів тетраборату літію використовується кластер $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (рис. 1), що складається з аніона $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$, насиченого необхідною кількістю атомів літію для забезпечення його електронейтральності. З метою дослідження впливу ізовалентного заміщення на коливальні спектри кристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ катіони літію повністю замінялись атомами натрію або калію і проводилась оптимізація геометричної структури досліджуваних кластерів $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

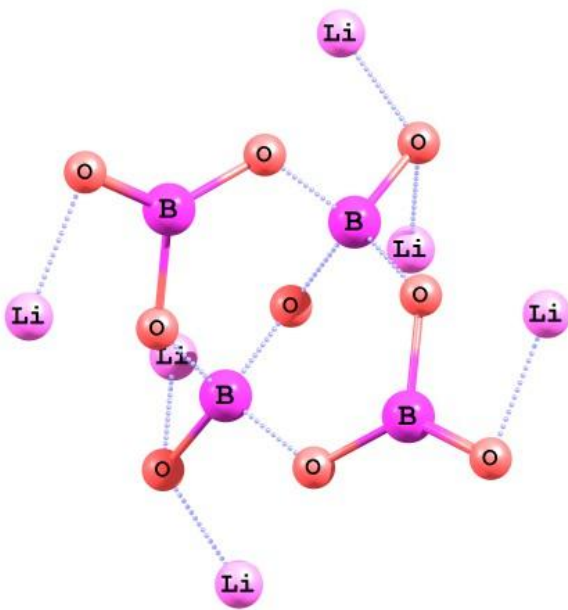


Рис. 1. Кластер $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$.

На рис. 2-3 представлено результати експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла при різних поляризаційних геометріях [7] та спектри ІЧ-поглинання кристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [13], а також їх співставлення із розрахованими КР- та ІЧ-спектрами досліджуваних кластерів. Як видно із рисунків, розраховані у кластерному наближенні КР- та ІЧ-спектри кристалів тетраборату літію добре узгоджуються із відповідними експериментальними результатами. Спостережуване невелике відхилення між експериментальними і розрахованими коливальними спектрами може бути пояснене використанням кластерного наближення та стандартної хартрі-фоківської розрахункової схеми, що нехтує електронною кореляцією та ангармонізмом.

Як було сказано вище, кристалічну структуру $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ формують катіони літію та аніонний бор-кисневий комплекс. Відповідно в розрахованих коливальних спектрах можна виділити коливання катіонів металу та бор-кисневого каркасу. Зокрема, аналіз власних векторів розрахованих коливань ІЧ- та КР-спектру кластеру $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ свідчить про те, що коливанням катіонів літію відповідає група частот коливального спектру в діапазоні $240\text{--}540\text{ см}^{-1}$. Однак спостережувані коливання зміщуються із деформаційними коливаннями зв'язків В-О складного аніонного комплексу. Більш високочастотні коливання відповідають деформаціям О-В-О зв'язків, а починаючи близько із 950 см^{-1} у коливальному спектрі проявляються валентні коливання бору в трикутній та тетраедричній кисневих координаціях. Найбільш низькочастотна частина спектру відповідає лібраціям і трансляціям цілого кластеру.

При ізовалентному заміщенні катіонів літію атомами натрію діапазон коливальних частот атомів лужного металу становить близько $130\text{--}400\text{ см}^{-1}$, а при заміщенні на атоми калію – $100\text{--}230\text{ см}^{-1}$. Таким чином, ізовалентне заміщення катіонів більш важкими атомами лужних металів в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ призводить до зміщення в сторону нижчих частот спектральних ліній, що проявляються в результаті

коливань відповідних катіонів. Поряд з цим, аналіз результатів *ab initio* розрахунків електронної і просторової структури досліджуваних кластерів свідчить про збільшення міжатомних відстаней катіон – аніонний комплекс при заміщенні катіонів

літію атомами натрію та калію [8]. В той же час при такому ізовалентному заміщенні зменшуються значення порядків відповідних хімічних зв'язків з 0.62 до 0.28. Таким чином, виявлену закономірність трансформації коливальних спектрів

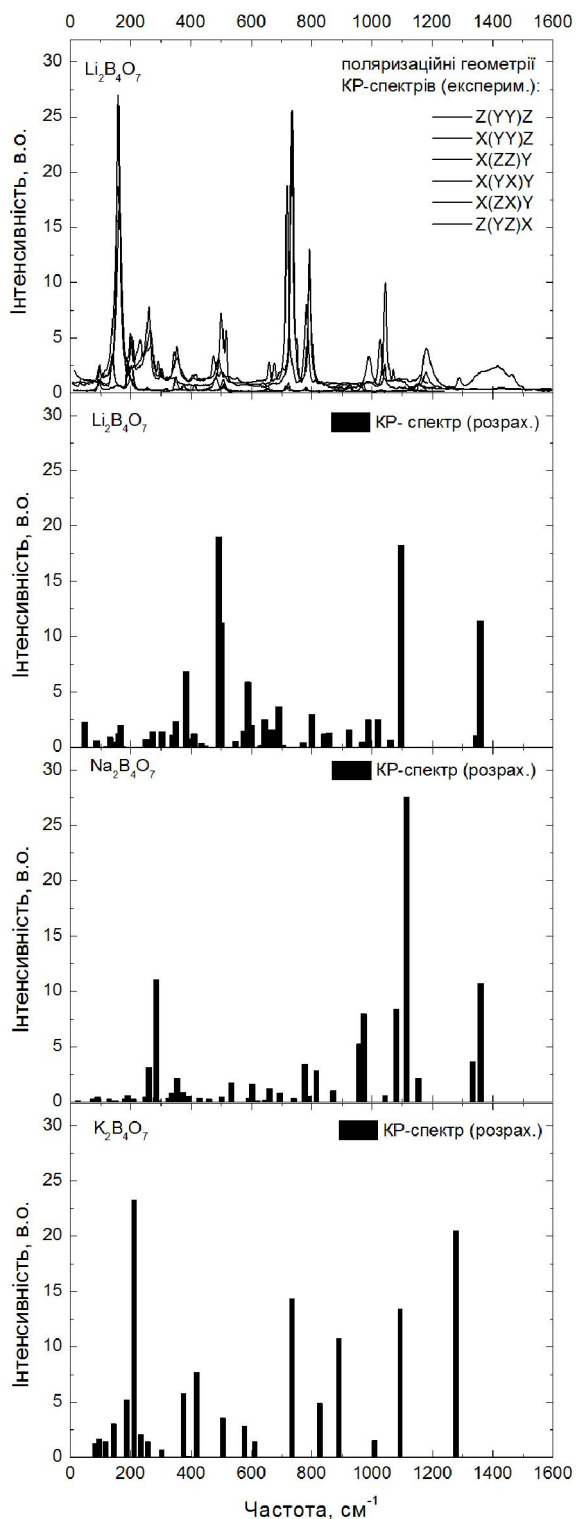


Рис. 2. Експериментальний спектр КРС кристалу $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [7] та розраховані КР-спектри кластерів $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

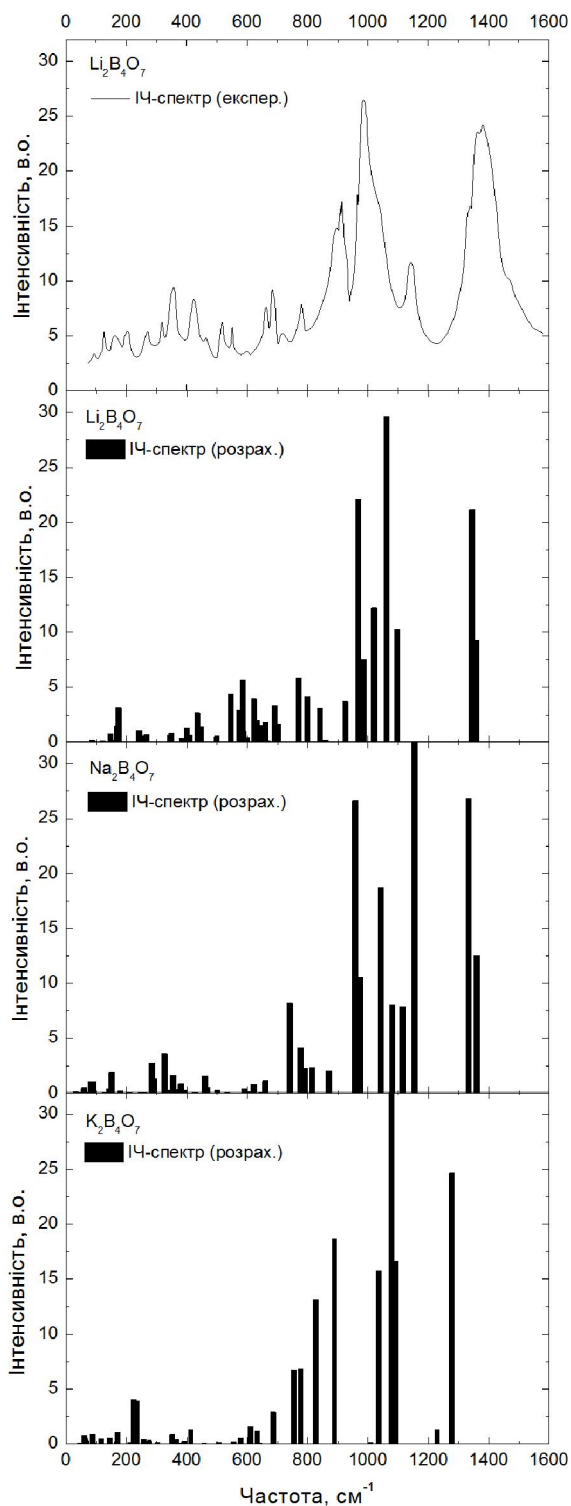


Рис. 3. Експериментальний спектр ІЧ відбивання $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [13] та розраховані ІЧ-спектри кластерів $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

можна пояснити зменшенням силових постійних валентних коливань катіонів в кластерах $Me_6B_4O_9$ ($Me=Li, Na, K$) і зростанням маси відповідних атомів в ряді лужних металів $Li-Na-K$. В той же час відносна стабільність частот коливань, що відповідають аніонному комплексу $[B_4O_9]^{6-}$, свідчить про структурну жорсткість бор-кисневого каркасу при ізовалентних заміщеннях.

Висновки

Таким чином, у роботі проведено *ab initio* розрахунки спектрів інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіювання світла кристалів $Me_2B_4O_7$ ($Me = Li,$

Na, K) у кластерному наближенні. Співставлення розрахованих та експериментальних коливальних спектрів для кристалу тетраборату літію свідчить про їх непогане узгодження. На основі аналізу Власних векторів коливань атомів ідентифіковано лінії коливальних спектрів кристалів тетраборату літію та його ізоструктурних аналогів. Встановлено, що повне ізовалентне заміщення катіонів Li^{2+} в кристалах тетраборату літію атомами натрію та калію приводить, в основному, до трансформації коливального спектру в частині, що відповідає власним коливанням катіонів Me^{2+} ($Me=Li, Na, K$), і пояснюється зміною енергії відповідних хімічних зв'язків: катіон-аніонний комплекс.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Bhalla A.S. Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lithium Tetraborate Single Crystal / A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore // Jap. J. Appl. Phys. Suppl. – 1985. - Vol. 24. – P. 727 – 729.
2. Otsuka K. Design and avaluation of $Li_2B_4O_7$ surface acoustic wave filter / K. Otsuka, M. Funami, M. Ito, H. Katsuda// Jpn. J. Appl. Phys. - Pt. 1. – 1995. - Vol. 34, № 5B. - P. 2646-2649.
3. Сысоев А.М. Пьезоэлектрические свойства ситалла на основе тетрабората лития / А.М. Сысоев, С.А. Паршиков, А.И. Зайцев, А.В. Замков // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – №5. – С. 707 – 708.
4. Komatsu R. Growth and ultraviolet application of $Li_2B_4O_7$ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers / R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. - P. 3492 – 3499.
5. Антоняк О.Т. Люминесценция кристаллов $Li_2B_4O_7$ / О.Т. Антоняк, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1986. – Т. 61. – В.3. – С. 550-553.
6. Куріло І.В. Фізико-механічні властивості монокристалів $Li_2B_4O_7$ / І.В. Куріло, Я.В. Бурак // УФЖ. – 1995. - Т. 40. – №10. – С. 1112-1114.
7. Горелик В.С. Комбинационное и гипер-елеевское рассеяние света в кристаллах тетрабората лития / В.С. Горелик, А.В. Вдовин, В.Н. Моисеенко. – М.: ФИАН, 2003. – 99 с. – (Препринт / РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева, 2003 – 14).
8. Чобаль І.В. Електронна і просторова структура кристалів $Li(Na)_2B_4O_7$ / І.В. Чобаль, І.М. Різак, В.М. Різак // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика. – 2011. – № 29. – С. 54–59.
9. Hartree D.R. The Calculation of Atomic Structures / D.R. Hartree // N. Y.-London: John Wiley, 1957. – 305 p.
10. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347 - 1363.
11. <http://www.chemcraftprog.com>.
12. Зарецкий В.В. Новый несоизмеримый кристалл $Li_2B_4O_7$ / В.В. Зарецкий, Я.В. Бурак // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – № 6. – С. 80-84.
13. Zhigadlo N.D. An infrared spectroscopic study of $Li_2B_4O_7$ / N.D. Zhigadlo, M.Zhang, E.K.H. Salje // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 6551–6561.

Стаття надійшла до редакції 25.04.13

I.V. Chobal¹, I.M. Rizak¹, V.M. Rizak¹, V. Sheben²

¹Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Ukraine

²University of Prešov, Prešov, Slovak Republic

AB INITIO CALCULATIONS OF VIBRATIONAL SPECTRA OF $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ CRYSTALS (Me=Li, Na, K)

The results of first-principles calculations of the infrared absorption spectra and Raman scattering by crystals of lithium tetraborate and its isostructural analogues are presented. The analysis of calculation results show that in conditions of structural geometry optimization the investigated $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (Me = Li, Na, K) clusters are stable and calculated frequencies and intensities of vibrational spectral lines are in good agreements with available experimental data. The influence of isovalent substitution in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals on the dynamical properties has been analyzed.

Keywords: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, the infrared absorption and Raman scattering spectra, isovalent substitution, *ab initio*.

И.В. Чобаль¹, И.М. Ризак¹, В.М. Ризак¹, В. Шебень²

¹Ужгородский национальный университет, Ужгород, 88000, Украина

²Прешовский университет, Прешов, Словакия

AB INITIO РАСЧЕТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Me=Li, Na, K)

В работе представлены результаты расчетов из первых принципов колебательных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света кристаллов тетрабората лития и его изоструктурных аналогов. На основе анализа результатов расчетов установлено, что исследуемые кластеры $\text{Me}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (Me = Li, Na, K) являются стабильными в условиях структурной оптимизации геометрии, а рассчитанные частоты и интенсивности спектральных колебательных линий хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Анализируется влияние изовалентного замещения в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на его динамические свойства.

Ключевые слова: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ИЧ - и КР-спектры, изовалентное замещение, *ab initio*.