

РАСЧЕТ ФОНОННОГО СПЕКТРА КРИСТАЛЛА PbMnVO_4 В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ© 2023 г. С. Н. Крылова^{1,*}¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

*E-mail: slanky@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

В рамках теории функционала плотности выполнен расчет дисперсии фононов и спектра комбинационного рассеяния света ферромагнитного кристалла PbMnVO_4 . Показано, что в точках Y , Z , Γ и вдоль направления $X-S$ зоны Бриллюэна наблюдаются мнимые фононные ветви, что указывает на неустойчивость структуры и возможный фазовый переход при изменении внешних воздействий, таких как температура, давление. Определены формы колебаний и типы симметрии нормальных мод кристалла в центре зоны Бриллюэна. Результаты расчета проанализированы в сравнении с экспериментальными и теоретическими спектрами из других работ. Показано, что самая высокоинтенсивная колебательная мода спектра 692.5 см^{-1} и мода 272.3 см^{-1} , соответствующие экспериментальным модам 690.5 и 224.7 см^{-1} , являются деформационными колебаниями атомов кислорода в искаженных октаэдрах MnO_6 .

DOI: 10.31857/S0023476123600404, EDN: EVARYE

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл PbMnVO_4 принадлежит семейству ортоборатов PbMVO_4 ($M = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) [1–3], которое привлекает внимание исследователей в течение двух последних десятилетий. Соединение PbGaVO_4 обладает фотокаталитическими свойствами [4–6]. Изучены различные физические свойства кристалла PbFeVO_4 [3, 7–12], наиболее интересное из них – антиферромагнетизм. Кристалл PbCrVO_4 также является антиферромагнетиком [3, 7]. Представители семейства ортоборатов в зависимости от сорта иона M могут быть применены в спинтронике и в качестве фотокатализаторов.

Кристалл PbMnVO_4 был впервые синтезирован группой Парка [3]. Были обнаружены магнитные свойства [3, 13–15] этого материала. Ниже температуры Кюри ($T_C = 30.3 \text{ K}$) он является сильно анизотропным ферромагнетиком. Значительные эффективные поля магнитной анизотропии кристалла PbMnVO_4 определяют чрезвычайно большую (для ферромагнетиков) энергетическую щель в спектре ферромагнитного резонанса кристалла (112 ГГц при $T = 4.2 \text{ K}$) [14]. При нагре-

ве кристалла в отсутствие внешнего магнитного поля заметный магнитный вклад в его теплоемкость сохраняется вплоть до температуры 60 K , вдвое превышающей температуру Кюри T_C . Эти факты были объяснены цепочечным характером магнитной структуры кристалла PbMnVO_4 [14]. Наряду с магнитными свойствами были исследованы диэлектрические свойства кристалла PbMnVO_4 [13], спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в области температур от 4 до 300 K и при приложении магнитного поля [16].

Уникальные свойства кристалла PbMnVO_4 обусловлены особенностями его структуры. Основными фрагментами кристаллической структуры являются линейные цепочки искаженных октаэдров MnO_6 , соединенных ребрами (рис. 1). В соответствии с кристаллической структурой магнитные ионы марганца упорядочиваются вдоль цепочек. Статический эффект Яна–Теллера вызывает как сильную магнитную анизотропию, так и образование ферромагнитной обменной связи в цепочках октаэдров MnO_6 [14].

Параллельно с экспериментальным изучением кристалла был выполнен ряд теоретических

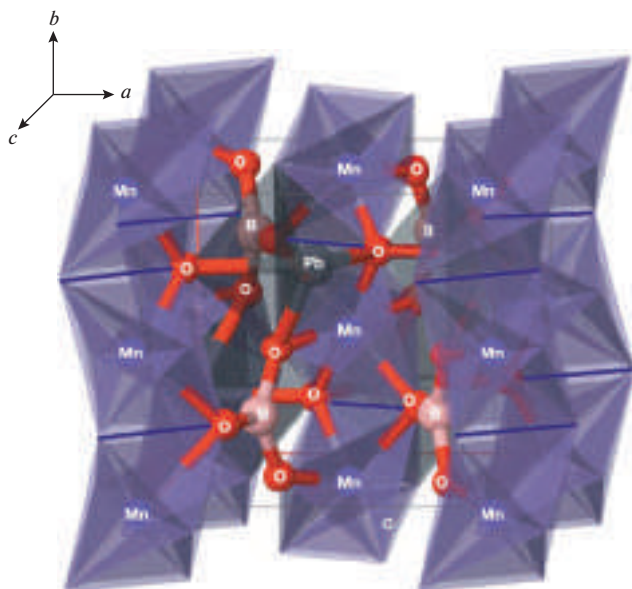


Рис. 1. Структура PbMnBO_4 в фазе $Pnma$.

исследований. Например, магнитные свойства PbMnBO_4 были исследованы при помощи теории функционала электронной плотности (ТФП) [7]. Рассчитанные полевые зависимости намагниченности и восприимчивости классического двух-подрешеточного ферромагнетика были соотнесены с результатами магнитных измерений сильно анизотропного ферромагнетика PbMnBO_4 [17]. Был вычислен фононный спектр этого кристалла в центре зоны Бриллюэна [18].

Экспериментальные температурные исследования спектров КРС этого кристалла показали, что при низких температурах в них присутствуют мягкие моды [16]. Такое поведение колебательного спектра может указывать на неустойчивость решетке. Происхождение этих неустойчивых мод требует отдельного теоретического исследования. Поэтому настоящая работа посвящена расчету и изучению динамики решетки этого кристалла в фазе $Pnma$. Особое внимание уделено расчету и интерпретации спектра КРС кристалла PbMnBO_4 .

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Теоретический расчет выполнен в рамках базиса плоских волн, основанного на теории функционала плотности в программном пакете CASTEP [19]. Базисы плоских волн — это наборы, в которых базисные функции являются комбинациями гармонических функций. В основе ТФП лежат отказ от использования волновой функции при описании системы и использование для этой цели функции электронной плотности. Тогда ре-

шается не уравнение Шрёдингера, а уравнения Кона—Шэма [20, 21].

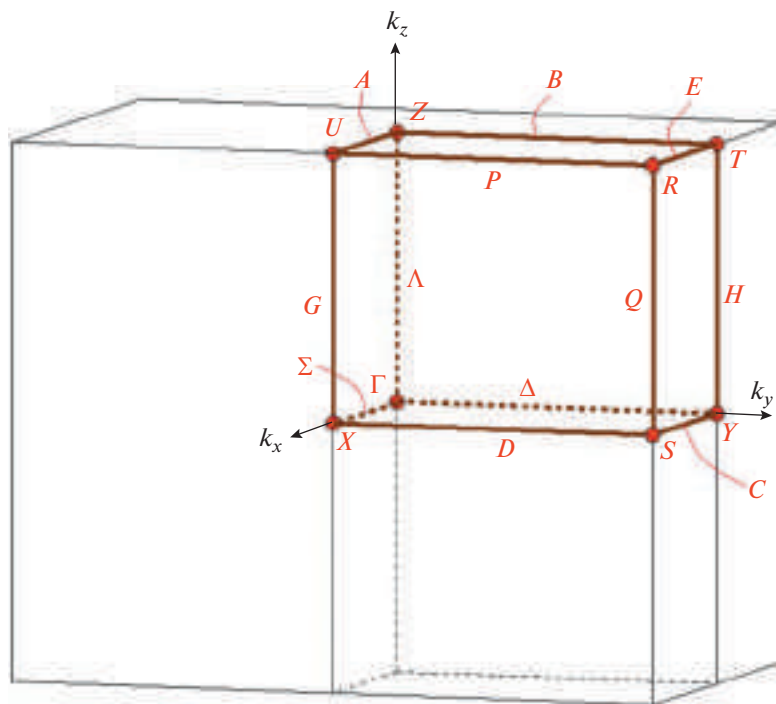
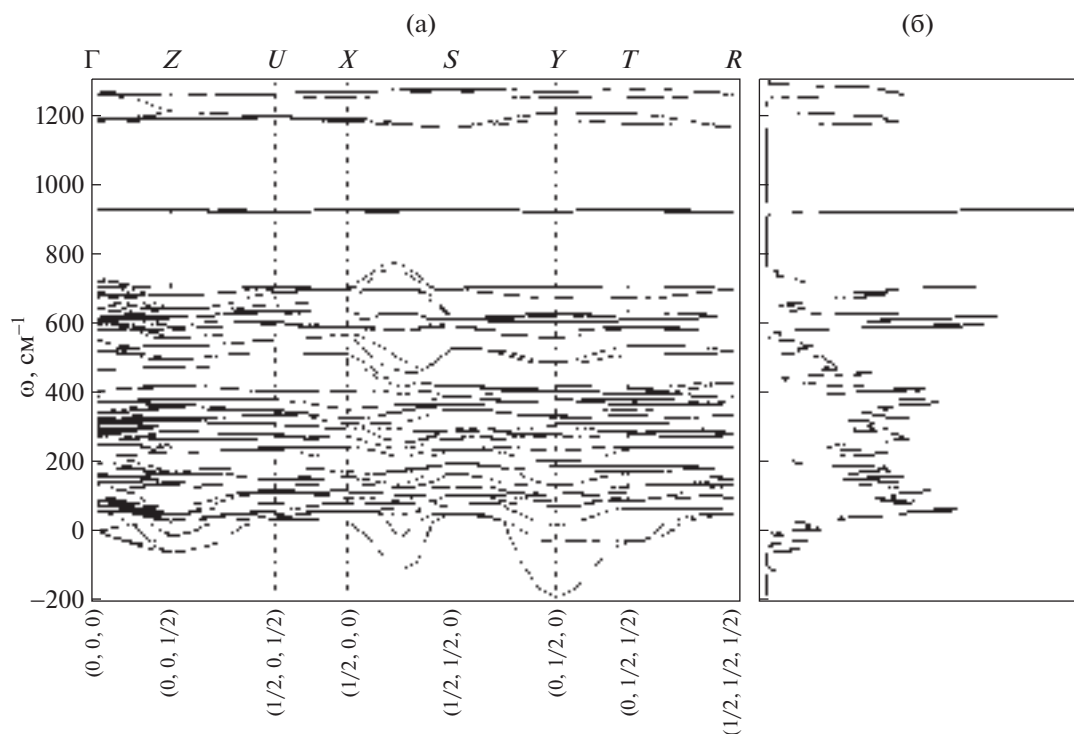
В качестве исходных данных (параметры решетки, позиции атомов) взяли экспериментальные данные [3]. Геометрия ячейки была оптимизирована путем минимизации полной энергии с использованием алгоритма Бройдена—Флетчера—Голдфарба—Шанно [22]. Выбрана энергия отсечки $E_{\text{cut-off}}$ 910 эВ и применена сетка Монкхроста—Пака [23] $5 \times 5 \times 5$ k -точек. Сходимость полной энергии — 5.0×10^{-8} эВ/ат. Были использованы нормсохраняющие потенциалы для всех атомов. Рассмотрены следующие валентные электроны: для В $2s^2, 2p^1$, для Мп $3d^5, 4s^2, 3s^2$, для Рб $5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$, для О $2s^2, 2p^4$. При вычислениях оптимизированной геометрии, дисперсии фононов, спектра КРС использовали функционал PBEsol (GGA) [24, 25], наиболее подходящий для твердых тел. Этот функционал включает в себя зависимость энергии от электронной плотности и ее градиента. В результате расчетов были найдены формы всех колебательных мод в центре зоны Бриллюэна. Структуру и колебания визуализировали с помощью программы Jmol [26]. Изображение спектров получено с использованием лицензионной версии программы Origin 2023 [27].

ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находили из условия минимизации сил, действующих на атомы (менее 10^{-2} эВ/Å), при самосогласованном расчете полной энергии кристалла с точностью менее 10^{-6} эВ. Расхождение рассчитанной энергии составляло 1.65×10^{-7} эВ на ион, максимальной силы — 7.13×10^{-3} эВ/Å, максимального смещения — 3.13×10^{-4} Å, максимального давления — 3.01×10^{-3} ГПа. Минимуму зависимости полной энергии кристалла от объема элементарной ячейки соответствуют параметры ромбической решетки $a = 5.86$, $b = 6.02$, $c = 8.49$ Å. Экспериментальные данные, на основе которых был выполнен расчет, следующие: $a_{\text{exp}} = 6.70$, $b_{\text{exp}} = 5.94$, $c_{\text{exp}} = 8.64$ Å [2]. Рассчитанный параметр решетки a отличается от экспериментального в пределах 13%.

В последующих вычислениях дисперсионный фононный спектр и спектр КРС были получены при использовании рассчитанных параметров решетки. Зона Бриллюэна ромбической фазы $Pnma$ показана на рис. 2. Она включает в себя высокосимметричные точки $\Gamma, Z, U, X, S, Y, T, R$.

Дисперсия фононов кристалла и плотность фононных состояний показаны на рис. 3. Наблюдаются три группы ветвей, разделенных большими промежутками: ~ 120 cm^{-1} между самыми низкими по энергии группами и ~ 210 cm^{-1} между вы-

Рис. 2. Зона Бриллюэна фазы $Pnma$.Рис. 3. Дисперсия (а) и плотность (б) фоновых состояний кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$.

сокими по энергии группами. Мнимые значения энергии фононов, с которыми связана структур-

ная неустойчивость кристалла, обозначены на рисунке отрицательными числами.

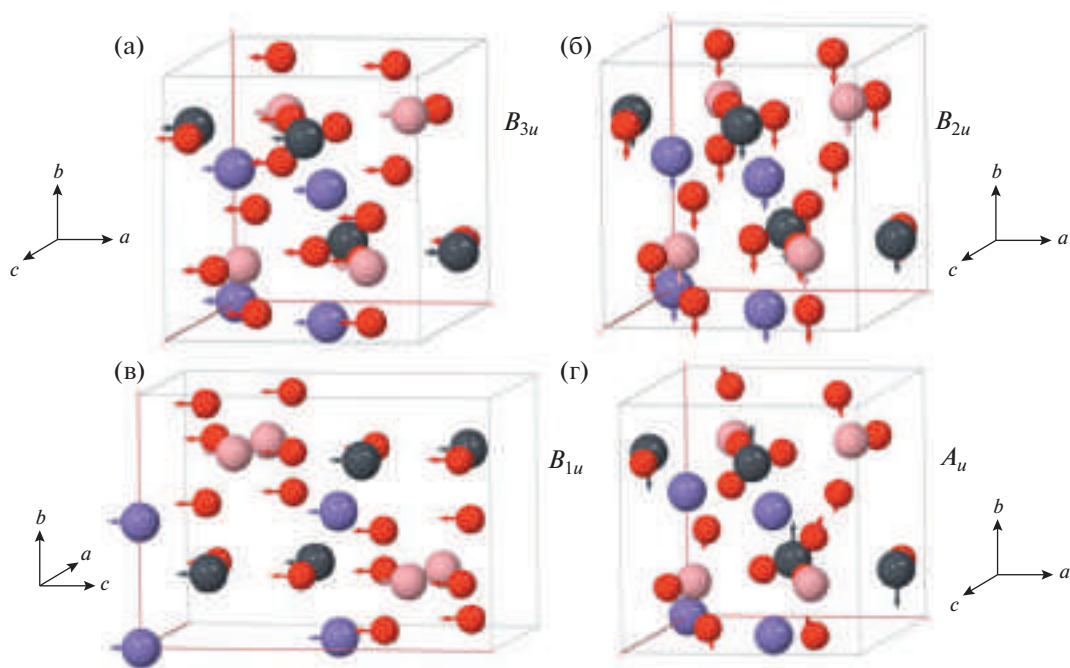


Рис. 4. Форма низкочастотных колебаний кристалла PbMnBO_4 в фазе $Pnma$ в центре зоны Бриллюэна: а — B_{3u} , б — B_{2u} , в — B_{1u} , г — A_u . Частоты мод колебаний с симметрией B_{3u} и B_{2u} согласно расчету очень близки к нулю. Мода B_{1u} также близка к нулю. Рассчитанная частота моды $A_u \sim 53.6 \text{ см}^{-1}$.

В Γ -точке (центр зоны Бриллюэна) наблюдаются две акустические неустойчивые моды B_{3u} и B_{2u} с частотами $0.024i$ и $0.20i \text{ см}^{-1}$ соответственно. Формы колебаний этих неустойчивых мод показаны на рис. 4а, 4б. Смещение всех атомов в одном направлении характерно для акустических мод (рис. 4а–4в).

В точке Z наблюдаются четыре неустойчивых колебания (рис. 2). Две из этих четырех мод при переходе в точку Γ остаются слабо неустойчивыми, третья — устойчивая акустическая мода B_{1u} (рис. 4в), а четвертая попадает в область выше нуля с симметрией A_u и частотой 54 см^{-1} . Этой моде соответствуют колебания атомов свинца и кислорода (рис. 4г). Атомы марганца и бора не задействованы в этой колебательной моде.

Следующие неустойчивые точки фононных ветвей наблюдаются между точками X и S — линия D (рис. 2). Между этими точками наиболее неустойчива точка с частотой $110.35i \text{ см}^{-1}$. Однако самая неустойчивая, самая низкая по частоте во всем фононном спектре — мода с частотой $189.47i$ в точке Y . Наличие неустойчивых фононных мод указывает на возможные структурные изменения, а также на возможное наблюдение мягких фононных мод в спектрах КРС при изменении внешних параметров, таких как температура, давление. Поэтому наблюдаемые в экспериментальных колебательных спектрах мягкие температурные мо-

ды могут быть связаны не только с магнитным упорядочением, но и структурными изменениями.

ПРАВИЛА ОТБОРА

Для более подробного рассмотрения колебательного спектра в центре зоны Бриллюэна выполнили симметричный анализ. В элементарной ячейке кристалла содержатся 28 атомов. Механическое представление содержит 84 моды. Из них три акустические, 10 неактивных в процессах ИК-поглощения и КРС, 36 активны в спектрах КРС, 35 активны в процессах ИК-поглощения. Подробно правила отбора представлены в табл. 1. В частности, дана информация о механическом представлении, активных представлениях в акустическом и оптическом диапазонах, а также в процессах КРС и ИК-поглощения в центре зоны Бриллюэна.

Согласно этому анализу расчетная мода A_u с частотой 54 см^{-1} не наблюдается в спектрах КРС и ИК-поглощения. Атом марганца занимает позицию Уайкова $4a$ и согласно правилам отбора не принимает участия в колебательных модах в спектре КРС.

Поляризационные правила отбора показаны в табл. 2. Их следует рассмотреть, поскольку ранее был выполнен эксперимент с различной поляризацией образца [16]. Настоящий расчет поможет уточнить некоторые типы симметрии, показать, каким колебаниям соответствуют некоторые мо-

Таблица 1. Атомы, позиции Уайкова, тензор КРС, правила отбора в кристалле PbMnVO_4 в фазе $Pnma$

Атом	Позиция Уайкова	Механическое представление				
Pb	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
Mn	4a	$3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$				
B	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
O	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
O	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$				
O	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
Тензор КРС						
A_g	B_{1g}		B_{2g}		B_{3g}	
a			d		e	
	b	d				f
		c		e		f
Правила отбора						
$M = 11A_g + 10A_u + 7B_{1g} + 14B_{1u} + 11B_{2g} + 10B_{2u} + 7B_{3g} + 14B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{акуст}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{опт}} = 11A_g + 10A_u + 7B_{1g} + 13B_{1u} + 11B_{2g} + 9B_{2u} + 7B_{3g} + 13B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{ИК}} = 13B_{1u} + 9B_{2u} + 13B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{КРС}} = 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$						

Таблица 2. Поляризационные правила отбора для кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$ (точечная группа D_{2h})

	Геометрия рассеяния “назад”, 180°				Геометрия рассеяния 90° , правый угол				
	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}		A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
$-X(YY)X$	V				$X(YY)Z$	V			
$-X(YZ)X$				V	$X(YZ)Y$				V
$-X(ZZ)X$	V				$X(ZZ)Y$	V			
$-Y(XX)Y$	V				$Y(XX)Z$	V			
$-Y(XZ)Y$			V		$Y(XY)X$		V		
$-Y(ZZ)Y$	V				$Y(XY)Z$		V		
$-Z(XX)Z$	V				$Y(XZ)X$			V	
$-Z(XY)Z$		V			$Y(ZZ)X$	V			
$-Z(YY)Z$	V				$Z(XX)Y$	V			
					$Z(XY)X$		V		
					$Z(XZ)X$			V	
					$Z(XZ)Y$			V	
					$Z(YY)X$	V			
					$Z(YZ)X$				V
					$Z(YZ)Y$				V

ды. Обозначение V в табл. 2 указывает на моды, которые могут наблюдаться при такой геометрии рассеяния. В первом и шестом столбцах дана экспериментальная конфигурация в обозначениях Порто [28].

СПЕКТР КРС

Теоретический спектр КРС представлен на рис. 5. Он находится в области от 50 до 1300 см^{-1} , и его можно разделить на четыре группы: высокочастотные от 1150 до 1300 см^{-1} , затем от 900 до

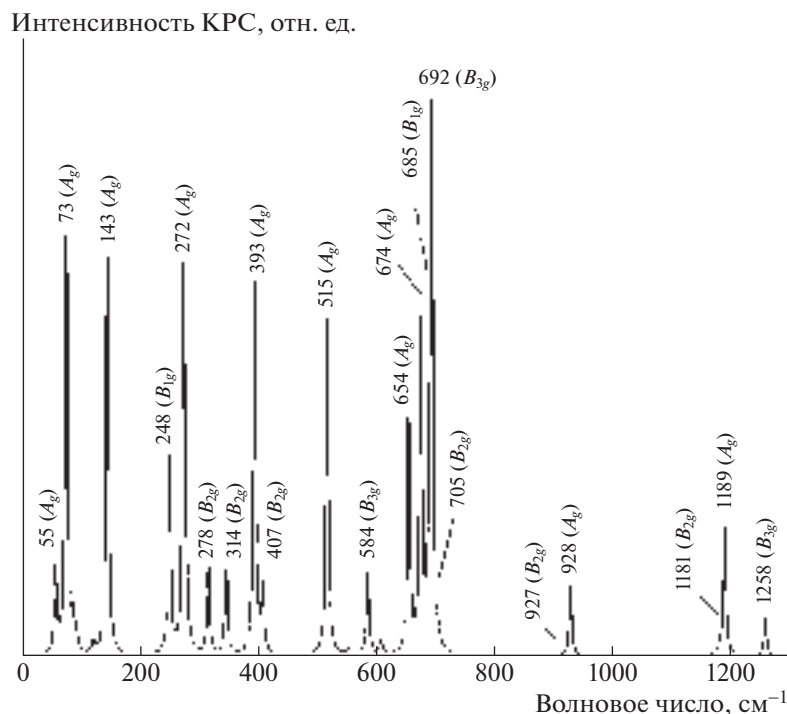


Рис. 5. Спектр КРС кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$, полученный с применением ТФП в базисе плоских волн. Указаны типы симметрии и положения наиболее интенсивных мод.

950 см^{-1} , от 500 до 700 см^{-1} , от 50 до 450 см^{-1} . Некоторые низкоинтенсивные колебания в спектре не подписаны, но включены в сравнительную табл. 3. В настоящей работе были определены формы всех колебаний, но из-за ограничения объема статьи представлены лишь несколько наиболее интересных мод (рис. 6).

Самому низкочастотному расчетному колебанию соответствует мода с параллельными колебаниями атомов бора и кислорода в треугольниках VO_2 , смещения атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 и атомов свинца (рис. 6а). Следующая мода колебаний 272 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 224.7 см^{-1} (табл. 3). Она тщательно исследована в эксперименте с понижением температуры и при приложении поля [16]. Фонон A_g при 224.7 см^{-1} продемонстрировал в эксперименте ярко выраженную связь между решеточной и магнитной подсистемами, проявляющуюся как в частоте, так и перенормировке тензора КРС ниже критической температуры, а также как заметный сдвиг в приложенном магнитном поле [16]. Согласно расчету мода включает в себя смещения атомов кислорода, искажающие октаэдры MnO_6 (рис. 6б). Это подтверждает предположение о возможном взаимодействии магнитного упорядочения и эффекта Яна–Теллера. Колебательная мода 692.4 см^{-1} самая интенсивная в расчетном спектре (рис. 5) и соответствует эксперименталь-

ной моде 690.5 см^{-1} . Эта мода включает в себя колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 (рис. 6в). Полносимметричное колебание 515 см^{-1} соответствует экспериментальному колебанию 526 см^{-1} (табл. 3). Эта мода содержит набор колебаний: ножничные колебания в VO_3 и колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 (рис. 6г). Самая высокочастотная мода 1258 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 1294 см^{-1} . Она включает в себя смещения атомов бора и валентные колебания атомов кислорода в треугольниках VO_3 (рис. 6д). Мода колебаний A_g при 1189 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 1224 см^{-1} . Эта мода содержит валентные колебания – атомы бора и кислорода движутся навстречу друг другу (рис. 6е).

В табл. 3 приведены данные настоящей работы по КРС, данные эксперимента [16] и результаты расчета [18]. В [18] были проведены расчеты с помощью программы CRYSTAL09 [29, 30] с использованием гибридного метода Хартри–Фока и ТФП [31]. В качестве базиса в этой программе используют не базисы плоских волн, а базис атомных орбиталей, т.е. приближение, в котором орбиталь кристалла – линейная комбинация атомных орбиталей. Программа позволяет рассчитывать свойства и электронные волновые функции периодических систем.

Таблица 3. Частоты, типы симметрии, формы колебаний

Настоящая работа (ТФП) 0 К плоские волны			Эксперимент [7] 78 К		Расчет [10] (ХФ–ТФП) 0 К молекулярные орбитали		
Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Форма колебаний	Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Форма колебаний
55.4	A_g	О, В в VO_3 , Рb смещения	49.4	A_g	52.1	A_g	Рb–О валентные
59.7	B_{3g}	Рb смещения О в VO_2 крутильные	60.4	B_{3g}	63.6	B_{2g}	Рb–О–Рb качания
73.2	A_g	О, В в VO_3 , Рb смещения	64.6	B_{1g}	65.4	B_{1g}	О–Рb–О влияния
74.5	B_{1g}	Рb, В параллельные смещения О в VO_2 деформационные	90.8	B_{2g}	91.4	B_{3g}	Рb–О валентные
85.0	B_{2g}	Рb смещения	104.0	A_g	96.4	A_g	Рb–О валентные
90.5	B_{2g}	Рb смещения	108.6	B_{2g}	106.9	B_{3g}	Рb–О валентные
142.7	A_g	В, О в VO_3 параллельные смещения	144.3	A_g	159.9	A_g	О–Рb–О ножничные
119.1	B_{3g}	В, О в VO_3 смещения	185.6	B_{2g}	187.7	B_{2g}	Рb–О–Mn влияния
144.4	B_{1g}	О в VO_2 крутильные			189.5	B_{3g}	Рb–О валентные
198.8	B_{2g}	О в MnO_6 деформационные	186.7	B_{1g}	198.2	B_{1g}	О–Рb–О качания
272.3	A_g	О в MnO_6 деформационные	224.7	A_g	213.9	A_g	Рb–О валентные
248.1	B_{1g}	О в VO_2 валентные ассиметричные В, О смещения			226.8	B_{2g}	Рb–О–Mn влияния
278.2	B_{2g}	ВО деформационные	246.0	B_{2g}	251.4	B_{3g}	О–Mn–О крутильные
287.8	B_{3g}	VO_3 деформационные	268.3	B_{1g}	273.3	B_{1g}	О–Mn–О влияния
314.1	B_{2g}	О в MnO_2 валентные симметричные, ВО валентные симметричные	283.9	A_g	283.2	A_g	Mn–О–Mn влияния
340.9	B_{1g}	VO_3 деформационные	295.5	B_{3g}	294.7	B_{2g}	О–Mn–О крутильные
344.0	B_{3g}	О–Mn–О крутильные VO_3 деформационные	354.0	B_{2g}	360.0	A_g	Mn–О–Mn влияния
344.8	A_g	MnO_6 деформационные, В смещения	355.0	B_{1g}	360.1	B_{3g}	Mn–О валентные
392.7	A_g	MnO_6 деформационные, VO_2 деформационные	363.8	A_g	363.8	B_{1g}	Mn–О валентные
406.7	B_{2g}		425.5	B_{2g}	426.7	B_{3g}	О–Mn–О крутильные
515.4	A_g	ВО валентные VO_2 ножничные MnO_2 крутильные	526.2	A_g	524.9	A_g	О–В–О крутильные

Таблица 3. Окончание

Настоящая работа (ТФП) 0 К плоские волны			Эксперимент [7] 78 К		Расчет [10] (ХФ–ТФП) 0 К молекулярные орбитали		
Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Форма колебаний	Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Форма колебаний
551.2	B_{2g}	MnO ₆ деформационные,	531.2	B_{2g}	543.1	B_{3g}	Mn–O–Mn
		ВО ₂ деформационные					вилияния
584.4	B_{3g}	ВО ₃ деформационные	553.5	B_{3g}	561.6	B_{2g}	O–B–O
							ножничные
606.6	B_{1g}	ВО ₃ деформационные	585.1	B_{1g}	599.3	B_{1g}	O–B–O
							ножничные
615.5	B_{2g}	O–B–O ножничные	613.7	B_{2g}	622.0	B_{3g}	O–B–O
							ножничные
653.7	A_g	O–B–O ножничные	624.8	A_g	633.0	A_g	O–B–O
							ножничные
673.9	A_g	В смещения ВО ₃ деформационные	625.4	B_{1g}	633.6	B_{1g}	O–B–O
							ножничные
685.1	B_{1g}	Параллельные смещения O в Pb–O	667.7	B_{3g}	685.1	B_{2g}	O–B–O
							ножничные
692.4	B_{3g}	O в MnO ₆	690.5	A_g	694.4	A_g	O–B–O
							вилияния
705.1	B_{2g}	Параллельные смещения O	728.8	B_{2g}	732.0	B_{3g}	O–B–O
							вилияния
927.4	B_{2g}	ВО ₃ валентные симметричные	915.2	B_{2g}	934.0	B_{3g}	B–O валентные, симметричные
928.2	A_g	O в ВО ₃ валентные, симметричные	927.1	A_g	947.4	A_g	B–O валентные, симметричные
1255.9	B_{1g}	O в ВО ₂ валентные, асимметричные, смещения B	1136.7	B_{1g}	1181.3	B_{1g}	B–O валентные, асимметричные
1181.1	B_{2g}	O, B в ВО ₃ валентные, симметричные	1138.7	B_{3g}	1183.3	B_{2g}	B–O валентные, асимметричные
1189.2	A_g	O, B в ВО ₃ валентные, симметричные	1224.0	A_g	1280.9	A_g	B–O валентные, асимметричные
1258.0	B_{3g}	O в ВО ₂ валентные, асимметричные, смещения B	1294.4	B_{2g}	1371.3	B_{3g}	B–O валентные, асимметричные

Примечание. ХФ–ТФП – гибридный метод Хартри–Фока и ТФП.

Правила отбора в настоящей работе и экспериментальной [16] совпадают (табл. 1). Расчетные частоты колебаний в табл. 3 близки к экспериментальным, но типы колебаний не совпадают. К сожалению, число экспериментальных колебаний B_{3g} и B_{2g} не соответствует правилам отбора. Дело в том, что в эксперименте [16] были выбраны обозначения осей a , b , c и геометрия рассеяния света “назад” (180°). В результате ось a совпадает с табличной осью y , а ось b – с осью x (табл. 2). Это приводит к тому, что спектры колебаний B_{2g} и B_{3g} перепутаны. К сожалению, в теоретической

работе [18] также количество мод B_{2g} и B_{3g} не соответствует правилам отбора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в рамках ТФП расчет динамики решетки в высокосимметричных точках Γ – Z – U – X – S – Y – T – R показал, что фаза $Pnma$ кристалла $PbMnVO_4$ неустойчива в точках Γ , Z , U и в направлении D . Фононные ветви занимают область вплоть до 1300 см⁻¹. Три неустойчивые фононные ветви в направлении Z – Γ акустические, одна

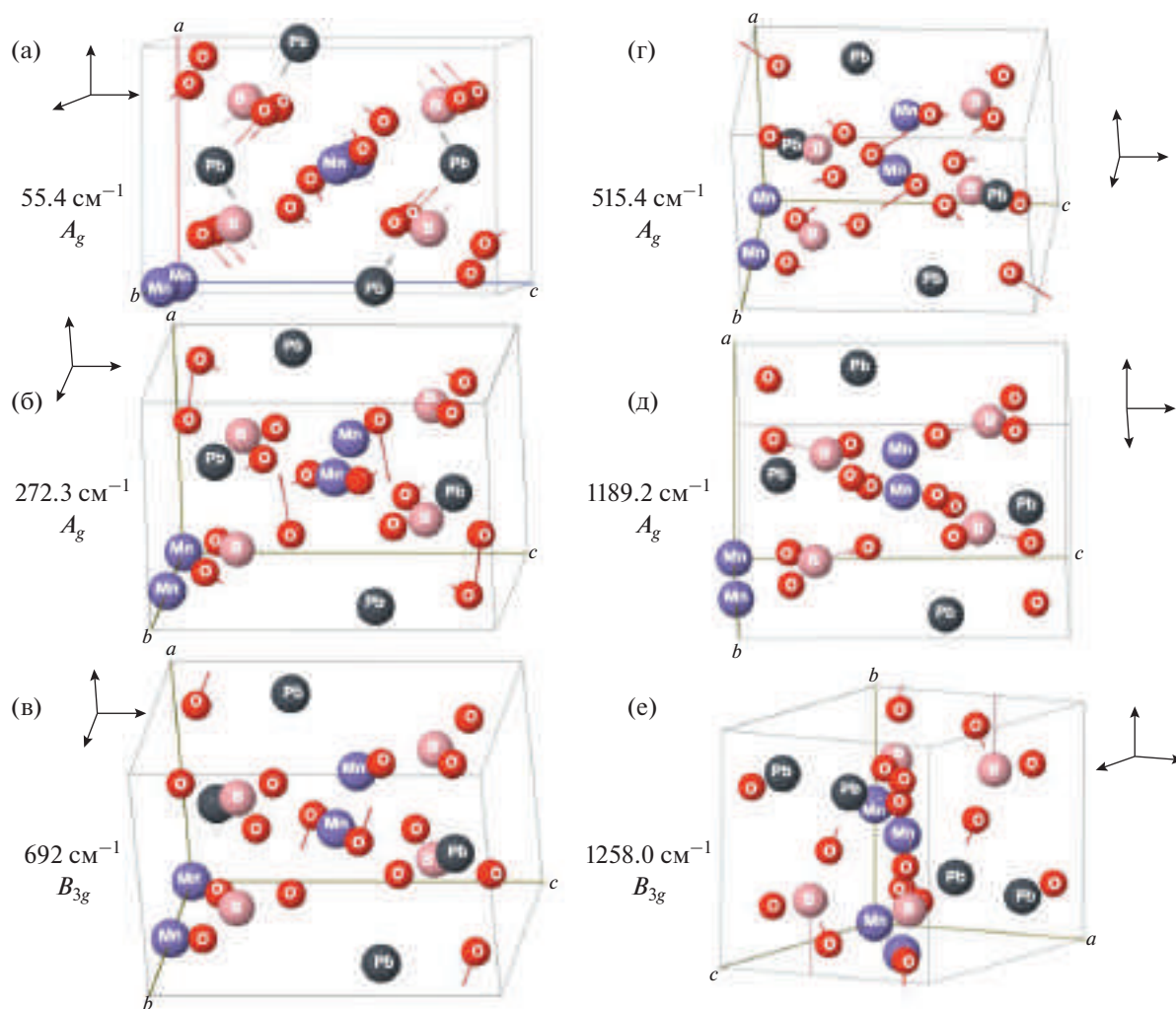


Рис. 6. Формы некоторых колебаний в спектре КРС кристалла PbMnVO_4 : а – 55.4 см^{-1} (A_g), б – 272.3 см^{-1} (A_g), в – 692 см^{-1} (B_{3g}), г – 515.4 см^{-1} (A_g), д – 1189.2 см^{-1} (A_g), е – 1258 см^{-1} (B_{3g}).

ветвь из точки Z переходит в колебание с симметрией A_u . Колебания такой симметрии не активны в процессах КРС и ИК-поглощения по правилам отбора.

Выполненный в рамках ТФП расчет спектра КРС в фазе $Pnma$ кристалла PbMnVO_4 позволил получить частоты колебаний, определить их тип симметрии, формы колебаний. Данные расчета и предыдущих экспериментальных исследований согласуются. Принципиально важно определение формы колебания 272.3 см^{-1} , которое соответствует экспериментальной моде 224.7 см^{-1} . Этой моде отвечают деформационные колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 . Такая форма колебания подтверждает предположения о возможном взаимодействии магнитного упорядочения и эффекта Яна–Теллера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-52-12018 ННИО_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park H., Barbier J. // *Acta Cryst. E*. 2001. V. 57. P. i82. <https://doi.org/10.1107/S1600536801013940>
2. Park H., Barbier J., Hammond R.P. // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. № 4. P. 565. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00056-6)
3. Park H., Lam R., Greedan J.E., Barbier J. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1703. <https://doi.org/10.1021/cm0217452>
4. Gao W., Jing Y., Yang J. et al. // *Inorg Chem.* 2014. V. 53. P. 2364. <https://doi.org/10.1021/ic403175w>
5. Song K., Yue M., Gao W. et al. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 684. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.194>

6. Yang J., Sun X. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 61. P. 25608.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.305>
7. Koo H.-J., Whangbo M.-H. // Solid State Commun. 2009. V. 149. № 15–16. P. 602.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.030>
8. Pankrats A., Sablina K., Velikanov D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 353. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.018>
9. Murshed M.M., Mendive C.B., Curti M. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 9. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.005>
10. Prosnikov M.A., Smirnov A.N., Davydov V.Yu. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 025808.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/29/2/025808>
11. Curti M., Murshed M.M., Bredow T. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 13579.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03866-1>
12. Prosnikov M.A. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 094443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094443>
13. Pankrats A.I., Sablina K.A., Velikanov D.A. et al. // Solid State Phenomena. 2014. V. 215. P. 372.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.372>
14. Pankrats A., Sablina K., Eremin M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 414. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.042>
15. Pankrats A., Kolkov M., Martynov S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.098>
16. Prosnikov M.A., Bal M.E., Kolkov M.I. et al. // Phys. Rev. Res. 2022. V. 4. P. 013004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.013004>
17. Martynov S.N. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1253.
<https://doi.org/10.1134/S1063783421080199>
18. Gesing Th.M., Mendive C.B., Curti M. et al. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 10. P. 532.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1640>
19. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 567.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
20. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
21. Hohenberg P.C., Kohn W., Sham L.J. // Adv. Quantum Chem. 1990. V. 21. P. 7.
[https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60589-4](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60589-4)
22. Pfrommer B.G., Côté M., Louie S.G., Cohen M.L. // J. Comp. Physiol. 1997. V. 131. P. 233.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>
23. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
24. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
26. Hanson R.M. Enhancing Learning with Online Resources, Social Networking, and Digital Libraries, Chap. Web-Based Molecular Visualization for Chemistry Education in the 21st Century // ACS Symposium Series. 2010. P. 65.
<https://doi.org/10.1021/bk-2010-1060.ch004>
27. Moberly J.G., Bernards M.T., Waynant K.V. // J. Cheminform. 2018. V. 10. P. 5.
<https://doi.org/10.1186/s13321-018-0259-x>
28. Rousseau D.L., Bauman R.P., Porto S.P.S. // J. Raman Spectrosc. 1981. V. 10. P. 253.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>
29. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B. et al. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 571.
30. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. CRYSTAL09 User's Manual: University of Torino, 2009.
31. Bredow T., Gerson A.R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 5194.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5194>