

**Секция I.**  
**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ**  
**ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

УДК 538.958

**ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ИНФРАКРАСНЫХ И КОМБИНАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ,  
СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ НИТРАТОВ  $Ba_2NO_3(OH)_3$  И  $Sr_2NO_3(OH)_3$**

**Е.В. Гвоздикова, Ю.Н. Журавлёв**

*Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия*

*Методом компьютерного моделирования, с помощью программного пакета CRYSTAL, выполнен сравнительный анализ кристаллических структур, изучены основные оптические свойства щелочноземельных нелинейно-оптических кристаллов:  $Ba_2NO_3(OH)_3$  и  $Sr_2NO_3(OH)_3$ . Рассмотрены спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасного отражения и диэлектрической проницаемости. Определен коэффициент генерации второй гармоники.*

**Ключевые слова:** *спектры ИК, спектры КР, спектры отражения, спектры диэлектрической функции, щелочноземельные нитраты, NLO кристалл, теория функционала плотности.*

**Введение.** Нелинейно-оптические кристаллы (NLO) являются современными материалами в области лазерной технологии благодаря отличному преобразованию частоты и физико-химическим свойствам. NLO известны своими оптоэлектронными свойствами и эффектами преобразования частоты, находят широкое применение в лазерном производстве, квантовой электронике и оптической связи. Нецентросимметричные молекулярные кристаллы могут быть использованы в качестве материалов с нелинейной оптикой, поскольку они могут проявлять генерацию второй гармоники (SHG), оптическое выпрямление и другие нелинейно-оптические процессы в диапазоне прозрачности 0.5-2 мкм [1]. Разработка кристаллов для производства мощных квантовых генераторов сдерживалась внутренними дефектами, включая низкий порог повреждения лазером. Прежде чем использовать какой-либо новый нецентросимметричный материал, важно проверить его на чувствительность к SHG. Если эта чувствительность существенна, возможно, стоит изучить и охарактеризовать другие свойства материала [1]. Ожидается, что в практических приложениях высокая стабильность кристаллов позволит более широко реализовать эффективное преобразование сигналов NLO. Разработка нелинейно-оптических материалов с хорошей стабильностью является трудной задачей, так как высокая стабильность может обеспечить более эффективное преобразование

оптического сигнала [2]. Для изучения структур конденсированных тел активно применяются методы компьютерного моделирования. Данные методы позволяют точно определить структуру кристалла и его особенности, которые влияют на его межатомные взаимодействия и их закономерные изменения. Компьютерное моделирование кристаллических структур обладает предсказательным характером.

Целью настоящей работы является определение параметров кристаллической структуры нитратов, получение спектров ИК и КР, также спектров отражения и диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ .

**Метод расчета.** Структура и физические свойства щелочноземельных кристаллов изучались методами теории функционала плотности (DFT) в сочетании с методом Хартри–Фока (HF) в пакете программного обеспечения CRYSTAL. Теория Хартри-Фока, гласит о том, что движения электронов с параллельными спинами скоррелированы, подчиняются принципу Паули.

В качестве DFT-функционалов использовались обменно-корреляционные функционалы в обобщенно-градиентном приближении один из самых распространенных форм – гибридный функционал – трехпараметрический B3LYP, сочетающий в себе 20% обмен по Хартри–Фоку с обменным функционалом B3 [3] и корреляционным функционалом LYP [4], непараметрический PBE0 [5] с 25% вкладом HF. Использовались также гибридные функционалы, в которых величина обмена HF зависит от расстояния между электронами. Они получаются при разделении оператора Кулона на разные диапазоны с помощью функции ошибки. В частности, использовались скорректированные функционалы ближнего действия: HSE06 [6]. Точность расчета составляет  $10^{-9}$  а.у.

**Кристаллическая структура.** В кристаллической ячейке кристалла  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  имеется один неэквивалентный атом Ba и Sr, два атома O, один атом N и один атом H. Атом бария и стронция имеет девять координаций с тремя атомами кислорода из нитратной группы и шестью из гидроксильных групп, образуя многогранники  $\text{BaO}_9$  и  $\text{SrO}_9$  с двумя различными длинами связей  $\text{Ba-O}_1$ – $\text{Ba-O}_2$  и  $\text{Sr-O}_1$ – $\text{Sr-O}_2$ . Атом N связан с тремя атомами  $\text{O}_1$ , образуя плоскую группу  $\text{NO}_3$  с длиной связи 1.3 Å и углом  $120^\circ$ . Девять атомов кислорода в многогранниках  $\text{BaO}(\text{OH})$  и  $\text{SrO}(\text{OH})$  разделены на три слоя, включая три верхних и нижних атома  $\text{O}_2$  и три экваториальных атома  $\text{O}_1$ . Щелочноземельные нитраты кристаллизуются в гексагональную кристаллическую систему с ацентрической пространственной группой симметрии  $R\bar{3}m$ . Результат оптимизации геометрии кристаллов  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  представлен в таблице 1.

Таблица 1. – Результат оптимизированной геометрии кристалла  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  с параметрами: постоянной элементарной решетки  $a$  и  $c$ ,  $V$  – объем, расстояния между атомами  $\text{Ba}=\text{Sr-O}_1$ ,  $\text{Ba}=\text{Sr-O}_2$ ,  $\text{N-O}_1$ ,  $\text{H-O}_2$  и среднеквадратичные отклонения  $\Delta$  между ними

Кристаллы	Method	Полученные параметры, Å							$\Delta$ , %
		$a$	$c$	$V$	$\text{Ba}=\text{Sr-O}_1$	$\text{Ba}=\text{Sr-O}_2$	$\text{N-O}_1$	$\text{H-O}_2$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	EXP. [7]	6.907	3.803	157.108	2.979	2.778	1.241	0.812	
	PBE – D3	6.906	3.803	158.769	2.974	2.786	1.275	0.985	3.071
	B3LYP	7.029	3.854	164.921	2.820	3.029	1.266	0.976	3.356

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sr <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	EXP. [8]	6.604	3.559	134.392	2.798	2.626	1.254	0.819	
	PBE0	6.619	3.583	135.947	2.807	2.634	1.253	0.970	2.642
	HSE06	6.620	3.583	135.996	2.807	2.635	1.254	0.970	2.642
	B3LYP	6.678	3.615	139.635	2.833	2.658	1.263	0.971	2.737

**Линейные и нелинейные оптические свойства.** Линейные и нелинейные оптические свойства NLO материалов широко изучаются. Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и применяется для изучения строения NLO-материалов. Спектры инфракрасного и комбинационного поглощения света щелочноземельных кристаллов были измерены для Ba<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> (рис. 1 а, б). Известно, что IRS щелочноземельных нитратов характеризуются набором пиков в области 256–1583 см<sup>-1</sup>, которые относят к валентным колебаниям O–N–O. Пики 1567 см<sup>-1</sup> отнесены к симметричному валентному колебанию моды A'', а полосы в области 3936 см<sup>-1</sup> – к асимметричным валентными колебаниям O–N–O. Для нитратной группы с симметрией D<sub>3h</sub> характерные частоты колебаний составляют около E'1400 см<sup>-1</sup>, A' 1050 см<sup>-1</sup>, A''<sub>2</sub> 830 см<sup>-1</sup> и E'720 см<sup>-1</sup>, где E' и A''<sub>2</sub> являются ИК-активными колебаниями.

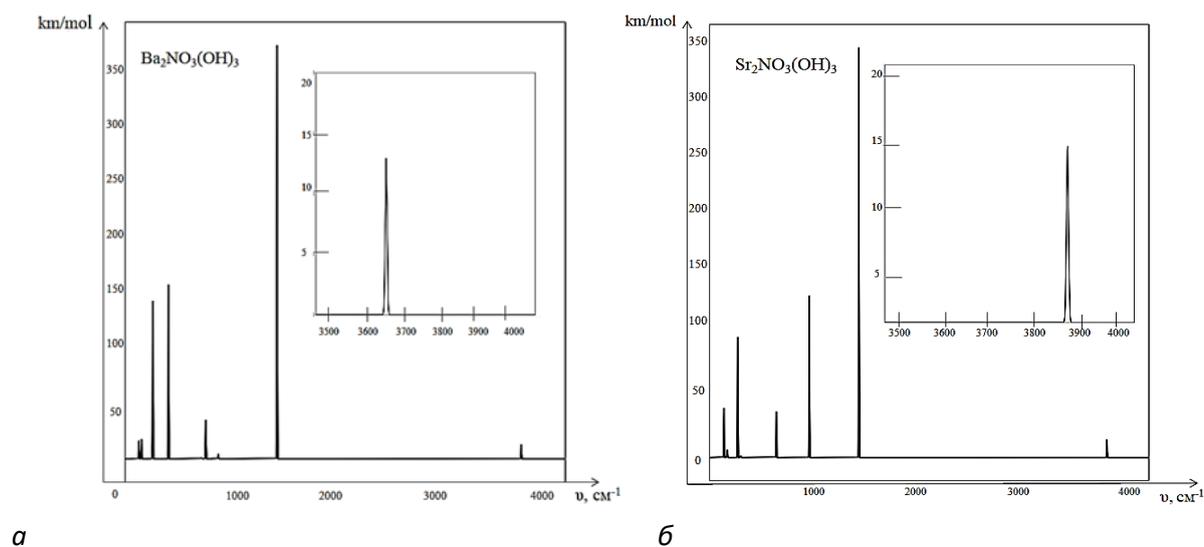


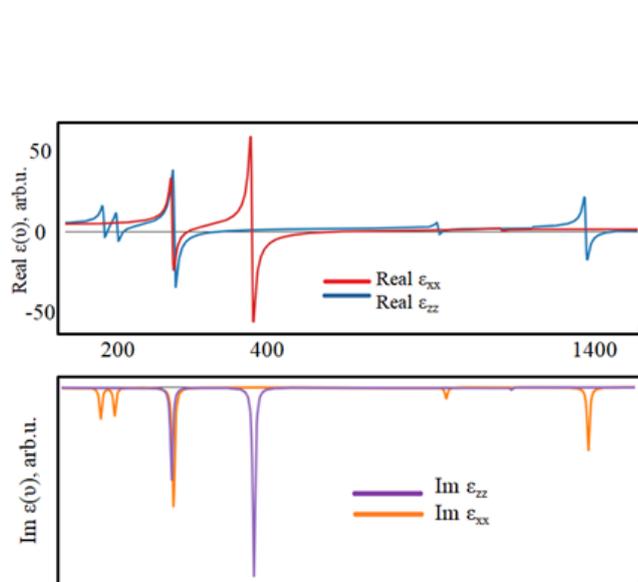
Рисунок 1. – Зависимости интенсивностей спектров (km/mol) инфракрасного поглощения от волновых чисел (см<sup>-1</sup>) щелочноземельных нитратов Ba<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>

Таким образом, *ab initio* расчет NLO-свойств щелочноземельных кристаллов выполнен с различными функционалами, и результаты для некоторых приведены в табл. 2.

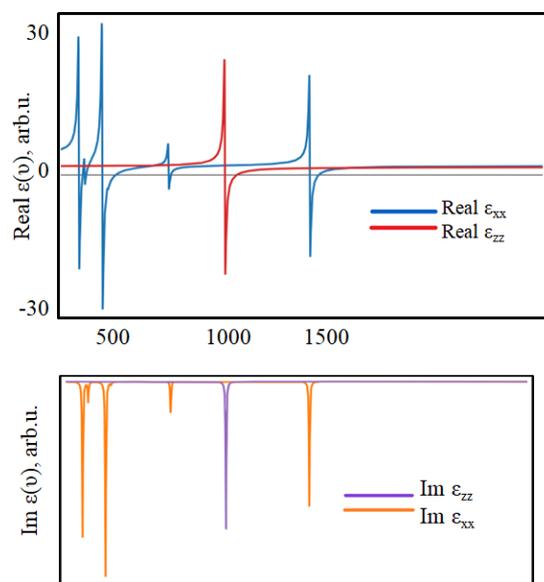
Таблица 2. – Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), показатель преломления ( $n$ ), коэффициент SHG и показатель двулучепреломления  $\Delta n$  щелочноземельных кристаллов Ba<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>

Crystal	$\epsilon$	$n$	SHG	$\Delta n$
Ba <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	2.506	1.52	0.12	0.081
	2.316	1.58		
Sr <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	2.149	1.34	0.13	0.081
	1.797	1.47		

Используя автоматические алгоритмы программного кода CRYSTAL, были рассчитаны частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, которые для  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  приведены на рисунке 2.



**Рисунок 2. – Действительная (Real, сверху) и мнимая (Im, снизу) части комплексной диэлектрической проницаемости с поляризацией в плоскости  $ab$  ( $\epsilon_{xx}$ ) и в направлении оси  $c$  ( $\epsilon_{zz}$ ) для  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$**



**Рисунок 3. – Действительная (Real, сверху) и мнимая (Im, снизу) части комплексной диэлектрической проницаемости с поляризацией в плоскости  $ab$  ( $\epsilon_{xx}$ ) и в направлении оси  $c$  ( $\epsilon_{zz}$ ) для  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$**

Если в спектрах инфракрасного поглощения по интенсивности основную роль играют внутримолекулярные колебания, то для  $\epsilon(\nu)$   $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  характерны максимумы с волновыми числами, где решеточные моды симметрии  $E'$  (поляризация  $\vec{E} \perp \vec{z}$ ) при 134, 225.5, 248.6  $\text{cm}^{-1}$  и внутримолекулярной 1454.9  $\text{cm}^{-1}$ , а также мод симметрии  $A''$  (поляризация  $\vec{E} \parallel \vec{z}$ ) при 230.2, 385.9 и 671.4  $\text{cm}^{-1}$ . Для  $\epsilon(\nu)$   $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  характерны максимумы с волновыми числами, где соответствующие моды симметрии  $E'$  равны 133.9, 255.8, 279.9  $\text{cm}^{-1}$  и внутримолекулярной 1568  $\text{cm}^{-1}$ , а также мод симметрии  $A''$  при 170, 310.8 и 555.5  $\text{cm}^{-1}$ . Можем сказать, что диэлектрическая функция вносит вклад в изучение ИК-спектров материала, поскольку она может описывать различные аспекты, связанные с колебательными движениями в изучаемом образце щелочноземельных нитратов.

Рассмотрим спектры отражения кристаллов  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ . Результат исследования представлен на рисунке 4.

Из спектров определим, что малое значение обусловлено тем, что это колебание образовано противоположно направленными смещениями относительно тяжелых атомов кислорода и легких атомов водорода. Остальные атомы в нем участия не принимают. Также не обнаруживают заметного расщепления решеточные моды с волновыми числами 164.8, 304.3  $\text{cm}^{-1}$ , тогда как для моды 265.3  $\text{cm}^{-1}$   $\Delta\nu$  равно для B3LYP–78  $\text{cm}^{-1}$ . Этой моде в том и другом случае отвечают синхронные смещения ионов Ba,  $\text{NO}_3$

в своем слое и атомов O и H в своем, но противоположном направлении. Для внутримолекулярных мод  $\text{NO}_3$  применение обоих функционалов не приводит к каким-либо заметным отличиям:  $\Delta\nu_4=0.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2=0.0 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_3=49 \text{ см}^{-1}$ .

Для  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  спектр отражения будет выглядеть следующим образом рисунок 5. Для модели ионных соединений, в рамках которой выполнены исследования диэлектрических свойств, чувствительны к выбору функционала. Поэтому вычисления функций комплексной диэлектрической проницаемости и комплексного коэффициента отражения выполнен B3LYP функционалом. В спектре нитратов появляется слабоинтенсивное отражения  $\text{OH}^-$  полоса в области  $3825 \text{ см}^{-1}$  ширина которой с учетом расщепления для моды  $E'$  симметрии равна  $0.7 \text{ см}^{-1}$ .

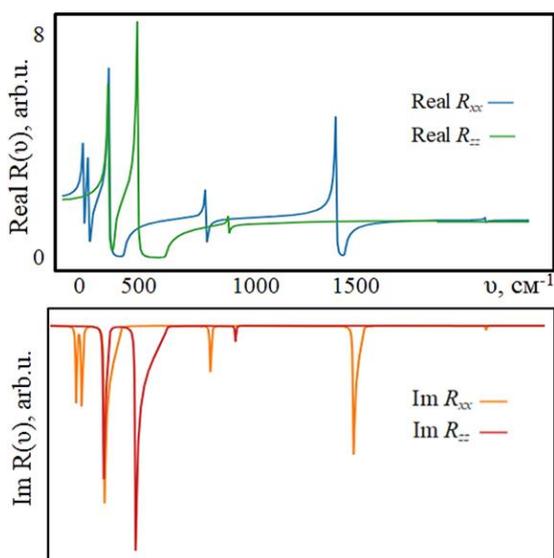


Рисунок 4. – Действительная (Real, сверху) и мнимая (Im, снизу) части комплексного коэффициента отражения  $R$  с поляризацией в плоскости  $xy$  ( $R_{xx}$ ) и в направлении оси  $z$  ( $R_{zz}$ ) для  $\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$

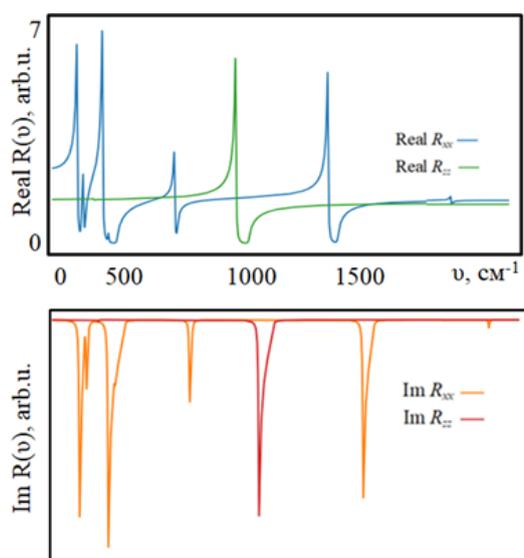


Рисунок 5. – Действительная (Real, сверху) и мнимая (Im, снизу) части комплексного коэффициента отражения  $R$  с поляризацией в плоскости  $xy$  ( $R_{xx}$ ) и в направлении оси  $z$  ( $R_{zz}$ ) для  $\text{Sr}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$

С помощью *ab initio* метода компьютерного моделирования прикладного пакета CRYSTAL определили параметры кристаллической структуры NLO-активных кристаллов. Из первопринципных параметров исследовали спектры инфракрасного поглощения (IRS), диэлектрической проницаемости функции и спектры отражения. Из теоретического расчета увидели, что кристаллы обладают схожими свойствами, имея близкие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), показателя преломления ( $n$ ), коэффициента SHG и показателя двулучепреломления  $\Delta n$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Miniewicz, A., Bartkiewicz, S., Wojaczyńska, E., Galica, T., Zalesny, R., & Jakubas, R. Second Harmonic Generation in Nonlinear Optical Crystal Formed of Propellane-type Molecule. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, doi:10.1039/c8tc05268a.

2. Wang A., Yin Y., Sun Z., Jin G., and Xin C. /The Application of Supervised Learning Algorithms in Predicting the Formation Energy of NLO Crystals // Advanced Theory and Simulations. –China. – 2024, doi: 10.1002/adts.202400048.
3. Adamo, C., Barone, V. J. Chem. Phys. 110, 13, 6158, 1999, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
4. Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E.. J. Chem. Phys. 125, 22, 224106, 2006.
5. Adamo, C., Barone, V.J.. Chem. Phys. 110, 13, 6158, 1999, <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
6. Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E.. J. Chem. Phys. 125, 22, 224106, 2006.
7. Dong, X., Huang, L., Liu, Q., Zeng, H., Lin, Z., Xu, D., and Zou, G., Perfect balance harmony in Ba<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>: a beryllium-free nitrate as a UV nonlinear optical material: Chemical Communications, v. 54, no. 45, p. 5792-5795, 2018, doi: 10.1039/c8cc03007c.
8. Huang, L., Zou, G., Cai, H., Wang, S., Linc, C., Ye, N. Sr<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>: the First Nitrate as a Deep UV Nonlinear Optical Material with Large SHG Responses / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry C. //This journal is //The Royal Society of Chemistry, 2015.