

04,07,09

**Ab initio исследования структурных, упругих и оптических свойств нецентросимметричных циклофосфатов**

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2023 г.

Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

Методами теории функционала плотности с использованием градиентных, гибридных, гибридных ближнего и дальнего действия функционалов, в том числе с учетом дисперсионной поправки, в базисе локализованных атомных орбиталей пакета CRYSTAL выполнены расчеты кристаллической и электронной структуры, упругих, пьезоэлектрических, линейных и нелинейных оптических свойств гексагональных  $\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$ , тригональных  $\text{KZn}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{RbZn}(\text{PO}_3)_3$ , тетрагонального  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$  циклофосфатов. Показано, что в гексагональных фосфатах атомы фтора и кислорода образуют кольца  $[\text{P}_3\text{O}_9]$ , в тетрагональном —  $[\text{P}_4\text{O}_{12}]$ , в тригональных — тримеры  $[\text{P}_3\text{O}_9]$ , объединенные посредством атомов цинка в шестиугольные кольца вокруг атомов К(Рb). Вычислены зонные структуры и парциальные плотности электронных состояний и определена природа валентных и незанятых состояний. Рассчитаны упругие постоянные и модули упругости и сделаны выводы о пластичности или хрупкости материалов, а из компонентов пьезотензора — об их механоэлектрических свойствах. Получены коэффициенты генерации второй гармоники и двойного лучепреломления и проведена оценка применения в качестве нелинейно-оптических материалов.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, двойные фосфаты, циклофосфаты, модуль упругости, ИК-спектры, пьезоэлектрические коэффициенты, нелинейные оптические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56544.203

**1. Введение**

Нелинейно-оптические (NLO) кристаллы играют важную роль в получении когерентного света в ультрафиолетовой (UV) и области глубокого ультрафиолета (DUV) с длинами волн ниже 200 nm. Они используются в качестве источников лазерного излучения в полупроводниковой фотолитографии, фотохимическом синтезе, медицинском и научном приборостроении, оптоэлектронных устройствах. Получение новых UV-NLO-материалов с хорошими характеристиками генерации второй гармоники (SHG) и короткой длиной волны отсечки фазового синхронизма является важной и сложной задачей [1]. Применяемые и планируемые к применению NLO-материалы с точки зрения кристаллической структуры должны удовлетворять следующим требованиям [2]: иметь нецентросимметричные (NCS) пространственные группы симметрии; содержать анионы в  $\pi$ -делокализованных системах, включать катионы переходных металлов с заполненными оболочками  $d^{10}$ . С точки зрения их оптических свойств требуется [3]: короткий край поглощения ( $\lambda$ ) или большая ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ); большие коэффициенты SGH ( $g_{ij}$ ), которые должны быть выше, чем у стандартного образца  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\sim 0.39$  pm/V [4]); умеренное двойное лучепреломление ( $\Delta n = 0.07\text{--}0.1$ ). NLO-материалы также должны быть химически и механически стабильными

и иметь низкую стоимость для коммерческого производства. Имеется большое количество работ, как по общим вопросам новых NLO-материалов [5–8] так и по их отдельным представителям: боратам [3,9], карбонатам [2,10], нитратам [11,12]. Планарные и изоэлектронные анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ , обладающие умеренным двойным лучепреломлением и большими коэффициентами генерации второй гармоники, считаются наиболее благоприятными единицами для UV- и DUV-излучения. Однако и они имеют ряд недостатков. Карбонаты легко разлагаются, поэтому трудно вырастить большие кристаллы, тогда как нитраты, как правило, гигроскопичны.

Фосфаты также рассматривались как многообещающие кандидаты в DUV-NLO-материалы с откликами SHG в 0.1–13.5 раза больше, чем у KDP и краем отсечки в диапазоне 162–350 nm ([13,14]). Фосфатная группа  $[\text{PO}_4]^{3-}$  играет уникальную и решающую роль в разработке и поиске новых NLO-материалов благодаря ее широкой щели между высшей занятой и низшей незанятой молекулярными орбиталями НОМО-LUMO 9.6 eV и большой гиперполяризуемости 7.1 a.u. (1 a.u. = 27.21 eV). Хорошие NLO-характеристики фосфатов объясняются разнообразием агрегации и полимеризации; примеры — изолированный  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , изолированный димер  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ , изолированный тример  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ ,  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$  ( $n \leq 3$ ), кольцо и одномерная (1D) цепь  $[\text{PO}_3]_\infty$ . По мере увеличения конденсации аг-

регаии интенсивность SHG увеличивается в соответствии с тенденцией  $[P_2O_7]^{4-} < [P_3O_{10}]^{5-} < [PO_3]_{\infty}$ , указывая на то, что 1D-цепи могут быть полезны для более сильной SHG [15]. Со структурной точки зрения прозрачные для DUV-излучения фосфаты можно разделить на ортофосфаты и полифосфаты [16]. К ортофосфатам с  $[PO_4]_n$  в качестве анионных групп относятся, например,  $LiCs_2PO_4$  (2.6 KDP,  $\lambda < 174$  nm) [17],  $LiRb_2PO_4$  (0.6 KDP,  $< 170$  nm) [18],  $Rb_3Al_2(PO_4)_3$  (0.6 KDP,  $< 240$  nm) [19], а к ортофосфатам, содержащим гексакоординированные группы —  $KTiOPO_4$  (8.3 KDP,  $< 350$  nm) [20]. В ортофосфатах тетраэдры  $[PO_4]^{3-}$  изолированы друг от друга, а в полифосфатах тетраэдры  $PO_4$  соединяются общими углами, образуя цепочечную структуру, включающую димеры  $[P_2O_7]^{4-}$  как в  $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$  (0.30 KDP,  $< 200$  nm) [15], тримеры  $[P_3O_{10}]^{5-}$  как в  $Ba_3P_3O_{10}Br$  (0.5 KDP,  $< 200$  nm) [21], и бесконечно конденсированные цепи  $[PO_3]_n$  как в  $K_2Sr(PO_3)_4$  (0.5 KDP,  $< 200$  nm) [16],  $RbBa_2(PO_3)_5$  (1.4 KDP,  $< 163$  nm) [15], или гексакоординированные группы как в  $RbCdP_3O_9$  (0.1 KDP,  $< 190$  nm) [22] или  $LiZnP_3O_9$  (0.2 KDP,  $< 204$  nm) [23]. Циклофосфаты, содержащие  $[P_3O_9]^{3-}$  группы в структуре, называются циклотрифосфатами, а  $[P_4O_{12}]^{4-}$  — циклотетрафосфатами.

Неорганические фосфаты являются одними из самых популярных соединений при разработке функциональных материалов, таких как люминофоры, ионные проводники, ионообменники и т.д. Среди них выделяется семейство тройных фосфатов  $M1M2(P_xO_y)$ , где  $M1$  — ион щелочного металла калия, рубидия, а  $M2$  — ион щелочноземельного или переходного металла. Их кристаллический каркас построен анионными группами  $(P_3O_9)^{3-}$ ,  $(P_4O_{12})^{4-}$  путем соединения углов или ребер. В [14] показано, что NLO-кристаллы, собранные из не  $\pi$ -сопряженных тетраэдрических функциональных структурных единиц, относящихся к  $[PO_4]$ , обычно демонстрируют слабую нелинейность и плохое двойное лучепреломление. В [24] сообщается о двух новых DUV-NLO-фосфатах,  $KZn(PO_3)_3$  и  $RbZn(PO_3)_3$ , которые демонстрируют фазовое согласование с относительно высокой интенсивностью SHG примерно в 0.6 и 0.7 раза больше, чем у KDP, и короткими краями отсечки ( $< 200$  nm). Привлечение катионов с заполненными  $d^{10}$ -оболочками ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) в фосфатах может сбалансировать прозрачность в DUV-диапазоне (т.е. чрезвычайно широкую запрещенную зону) и высокую интенсивность NLO. Расчеты с обобщенно-градиентным (GGA) обменно-корреляционным (XC) функционалом теории функционала плотности (DFT) в базисе присоединенных плоских волн показывают синергию искаженного октаэдра  $[ZnO_6]$  и гибкой цепи  $[PO_3]_{\infty}$ , которые вносят вклад в значение  $g_{16}$  соответственно на 14 и 84% в  $KZn(PO_3)_3$  или 6 и 93% в  $RbZn(PO_3)_3$ . Теоретический расчет методом псевдопотенциала в базисе плоских волн на основе теории функционала плотности с градиентным PBE и гибридным HSE06 функционалами

также был выполнен и для  $K_2SrP_4O_{12}$  [16]. Расчетная ширина запрещенной зоны составляет для них 5.627 и 7.35 eV, что соответствует экспериментальному значению больше 6 eV.

По данным [16],  $K_2Sr(PO_3)_4$  кристаллизуется в ацентрической тетрагональной пространственной группе  $I\bar{4}$  (№ 82). Асимметричная единица состоит из одного уникального атома калия K, одного атома стронция Sr, атома фосфора P и трех атомов кислорода O1, O2, O3. Атомы P координируются с четырьмя атомами кислорода с образованием искаженных тетраэдров  $PO_4$ ; атомы Sr с восемью атомами кислорода образуют многогранники  $[SrO_8]$ , а атомы калия — многогранник  $[KO_{10}]$ . Основные строительные группы  $K_2Sr(PO_3)_4$  представляют собой кольца  $[P_4O_{12}]^{4-}$ , построенные четырьмя тетраэдрами  $PO_4$  с общими углами. Эти кольца дополнительно связаны многогранниками  $[SrO_8]$  для создания трехмерного каркаса. Изоструктурные  $KZn(PO_3)_3$  и  $RbZn(PO_3)_3$  кристаллизуются с асимметричной пространственной группой  $R\bar{3}$  (№ 146) [24]. Асимметричная единица представляет собой один атом K (Rb), координированный в многограннике  $[KO_9]/[RbO_9]$ , один атом Zn в октаэдрическом окружении  $[ZnO_6]$ , один атом P и три атома кислорода O1, O2, O3 в тетраэдре  $PO_4$ . За счет совместного использования атомов O3 тетраэдр  $PO_4$  образует цепь  $[PO_3]_{\infty}$  вдоль оси  $c$ , которая далее связана через искаженные октаэдры  $[ZnO_6]$  совместным использованием атомов O1 и O2 в трехмерной (3D) структуре с катионами  $K^+/Rb^+$ , расположенными в пустотах.

Кристаллы  $RbCdP_3O_9$  были выращены методом высокотемпературного расплава в [22] и принадлежат к пространственной группе  $P\bar{6}c2$ . Решетка содержит трехчленную кольцевую структуру, состоящую из трех соединенных общей вершиной тетраэдров  $[PO_4]$ . Они образуют трехмерный каркас, построенный октаэдрами  $[CdO_6]$  и кольцами за счет совместного использования углов, а катионы  $Rb^+$  со сбалансированным зарядом располагаются в структурных полостях.  $KCa(PO_3)_3$ ,  $KMg(PO_3)_3$  также относятся к кристаллическому классу  $P\bar{6}c2$  [25,22], однако они меньше изучены.  $KCa(PO_3)_3$ , допированный ионами  $Eu^{3+}$ , известен своими люминесцентными свойствами [26].  $KMg(PO_3)_3$  проявляет интенсивность SHG в 0.2 раза больше, чем KDP [22]. Этот циклофосфат имеет много преимуществ, включая высокую химическую и термическую стабильность и сильное оптическое поглощение в диапазоне длин волн от UV до синего [27].

Целью настоящей работы является первопринципный с широким кругом функционалов расчет кристаллической структуры нецентросимметричных циклофосфатов, их электронной, колебательной структуры, и установление закономерностей в упругих, пьезоэлектрических и оптических свойствах с оценкой возможности их практического применения.

## 2. Метод расчета

Структура и физические свойства тройных кристаллических фосфатов изучались методами теории функционала плотности в сочетании с методом Хартри–Фока (HF) в пакете программного обеспечения CRYSTAL17 [28]. Кристаллические орбитали задавались линейными комбинациями локализованных атомных орбиталей гауссова типа, чьи экспоненты и коэффициенты определяются из полноэлектронного [29] и псевдопотенциального [30] наборов. В качестве DFT-функционалов использовались обменно-корреляционные функционалы в обобщенно-градиентном приближении в одной из самых распространенных форм PBE [31] и адаптированном для твердых тел PBEsol [32], а также гибридные функционалы — трехпараметрический B3LYP, сочетающий в себе 20% обмен по Хартри–Фоку с обменным функционалом B3 [33] и корреляционным функционалом LYP [34], непараметрический PBE0 [35] с 25% вкладом HF, и PBEsol0, где вместо PBE-функционала, как в PBE0, используется PBEsol. 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 [36] и HSEsol [37], а также функционалы с поправкой на большие расстояния (LC): LC-wPBEsol [38] и CAM-B3LYP [39]. Широкий выбор функционалов связан с учетом особенностей кристаллического строения и механизмов образования химической связи фосфатов, где помимо отдельных ионов содержатся их комплексы и бесконечные цепи. Более широкий набор функционалов использовался недавно в [40] для первопринципного исследования KDP.

Для корректного описания физических и химических свойств кристаллов со сложной структурой критически важным является учет имеющих нековалентный характер дальнедействующих дисперсионных взаимодействий Лондона. В рамках стандартной DFT эти эффекты не учитываются, что обусловлено приближенным характером обменно-корреляционных функционалов, который выражается в неверной асимптотике потенциалов взаимодействия на больших расстояниях ( $R$ ), отличной от  $\sim R^{-6}$ . Методы решения указанной проблемы можно, хотя и с некоторой долей условности, разделить на первопринципные и полуэмпирические. В первом случае целью является расширение DFT на основе построения новых, в том числе нелокальных, функционалов, например, vdW-DF [41]. В расчетах настоящей работы дисперсионные взаимодействия учитывались с использованием полуэмпирического метода DFT+D3 [42], в котором полная энергия системы имеет вид  $E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3(BJ)}}$ , а дисперсионная поправка выбирается в форме [43].

Метод сопряженных возмущений Хартри–Фока (CPHF) позволяет в программном коде CRYSTAL17 вычислять линейные и нелинейные оптические свойства

твердотельных систем в рамках периодических граничных условий. Подробности об исходной реализации CPHF можно найти в [44]. Эффекты корреляции были включены в расширение для теории функционала плотности в ее обобщенно-градиентном приближении PBE, а также в гибридные функционалы, такие как B3LYP и PBE0 [45]. Для твердых тел эта процедура была адаптирована в форме CPHF/KS в [46,47]. Пороги, контролирующие точность кулоновских и обменных рядов, установлены равными 8, 8, 8, 8, 16. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки Monkhorst–Pack [48]  $12 \times 12$  со 133 независимыми  $k$ -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше чем  $10^{-9}$  а.у.

## 3. Кристаллическая и электронная структура

Оптимизация кристаллической структуры, как по постоянным кристаллической решетки, так и координатам атомных позиций, является основой для дальнейших первопринципных исследований свойств материалов. Важно подобрать такую вычислительную модель, чтобы она максимально точно воспроизводила экспериментальные кристаллографические данные. Для этой цели следует использовать функционалы, способные в разной степени описывать те или иные виды взаимодействий структурных элементов кристаллов двойных щелочных-щелочноземельных карбонатов со структурой бюклиита, эйтелита и шортита [49]. Было показано, что структурные и механические свойства этих кристаллов обнаруживают линейную зависимость от среднего радиуса катиона, а под давлением разная анизотропия упругих свойств объясняется электростатическим взаимодействием иона щелочного (щелочноземельного) металла и кислорода.

$\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$  (далее — KCPO) кристаллизуется в гексагональную решетку [25], в элементарной ячейке которой атомы Ca, K занимают симметричные позиции  $(1/3, 2/3, 0)$ ,  $(2/3, 1/3, 0)$ , P  $(x_P, y_P, 3/4)$ , O1  $(x_{O2}, y_{O2}, z_{O2})$ , O2  $(x_{O1}, y_{O1}, 3/4)$ . Аналогичные координаты имеют атомы в  $\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$  (далее — KMPO) и  $\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$  (далее — RCPO) [22]. Расстояния между атомами металлов M1, M2 определяются постоянными решетками  $a, c$ , которые также задают объем ячейки  $V$ . Координаты атомов кислорода проявляются в межатомных расстояниях M1–O, M2–O и между фосфором и кислородом P–O. Поскольку атомы кислорода занимают неэквивалентные позиции O1 и O2, то всего будет пять неэквивалентных расстояний. Таким образом, для оценки использования того или иного функционала применялось восемь параметров, и ее значение вычислялось как среднеквадратичное отклонение  $\Delta$  рассчитанных от экспериментальных. Соответствующие постоянные, расстояния и отклонения для некоторых функционалов приведены в табл. 1.

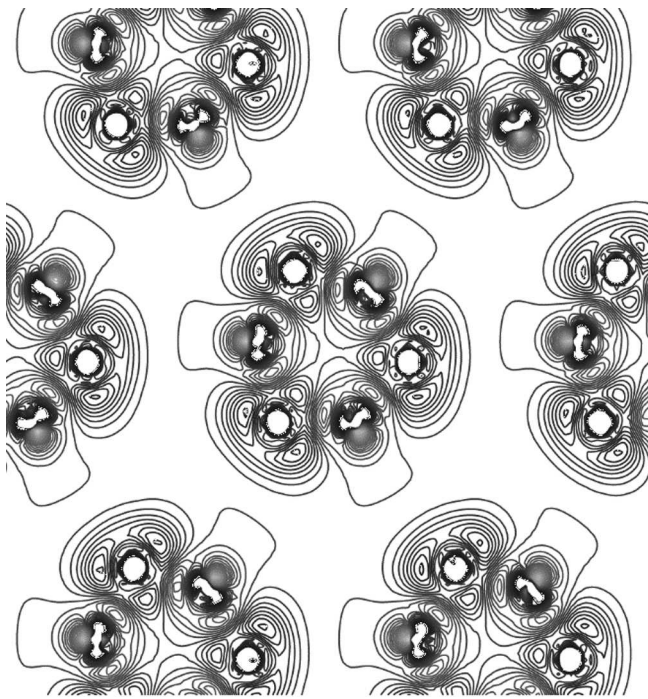
**Таблица 1.** Экспериментальные (Exp.[Ref]) и рассчитанные с разными функционалами постоянные решетки  $a$ ,  $c$ , объем  $V$ , расстояния между атомами металлов  $M1$  (K, Rb),  $M2$  (Mg, Ca, Cd) и кислородов O1, O2 гексагональных фосфатов и среднеквадратичные отклонения  $\Delta$  между ними

Метод	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$M2-6O1$ , Å	$M1-6O1$ , Å	$P-2O1$ , Å	$P-O2$ , Å	$P-O2$ , Å	$\Delta$ , %
<b>KCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>									
Exp. [25]	6.8090	10.3760	416.61	2.3309	2.7955	1.4785	1.592	1.5950	
PBE	6.9203	10.5786	438.743	2.3563	2.8022	1.5309	1.6523	1.6543	3.10
PBE-D3	6.8435	10.5059	426.113	2.3352	2.7463	1.5283	1.6482	1.6502	2.40
PBE0	6.8538	10.5603	429.612	2.3466	2.7909	1.5127	1.6285	1.6292	1.90
PBE0-D3	6.7736	10.4835	416.561	2.3249	2.7310	1.5103	1.6243	1.6255	1.55
PBEsol	6.8144	10.5432	423.994	2.3257	2.7503	1.5253	1.6418	1.6429	2.16
PBEsol0	6.7728	10.5350	418.514	2.3231	2.7501	1.5090	1.6220	1.6221	1.43
HSEsol	6.7754	10.5323	418.730	2.3236	2.7507	1.5092	1.6221	1.6222	1.42
LC-wPBEsol	6.7264	10.5690	414.129	2.3240	2.7478	1.4947	1.6040	1.6048	1.14
B3LYP	6.8890	10.6070	435.947	2.3562	2.8071	1.5185	1.6375	1.6394	2.56
CAM-B3LYP	6.8099	10.5615	424.175	2.3373	2.7660	1.5105	1.6256	1.6270	1.61
<b>KMg(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>									
Exp. [22]	6.6026	9.775	369.05	2.0693	2.7752	1.4762	1.589	1.592	
PBE	6.7190	9.9921	390.662	2.0833	2.8039	1.5292	1.6509	1.6556	3.31
PBE-D3	6.6549	9.9128	380.194	2.0630	2.7563	1.5263	1.6463	1.6512	2.52
PBE0	6.6532	9.9305	380.690	2.0693	2.7854	1.5110	1.6259	1.6324	2.00
PBE0-D3	6.5874	9.8483	370.104	2.0488	2.7347	1.5083	1.6217	1.6279	1.45
PBEsol	6.6300	9.9271	377.905	2.0565	2.7528	1.5236	1.6395	1.6456	2.27
PBEsol0	6.5852	9.8840	371.197	2.0492	2.7447	1.5072	1.6186	1.6256	1.42
HSEsol	6.5879	9.8849	371.536	2.0498	2.7461	1.5075	1.6189	1.6257	1.43
LC-wPBEsol	6.5448	9.8649	365.948	2.0450	2.7370	1.4930	1.6010	1.6082	1.03
B3LYP	6.6975	9.9727	387.413	2.0813	2.8058	1.5169	1.6363	1.6408	2.7
CAM-B3LYP	6.6271	9.9058	376.768	2.0608	2.7673	1.5087	1.6240	1.6291	1.65
<b>RbCd(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>									
Exp. [22]	6.8401	10.176	412.32	2.261	2.884	1.467	1.579	1.601	
PBE	6.9890	10.4272	441.098	2.2848	2.9160	1.5311	1.6506	1.6624	3.81
PBE-D3	6.9242	10.3538	429.896	2.2671	2.8642	1.5284	1.6463	1.6591	3.00
PBE0	6.9167	10.4014	430.942	2.2723	2.9010	1.5123	1.6264	1.6368	2.52
PBE0-D3	6.8493	10.3234	419.419	2.2542	2.8453	1.5098	1.6226	1.6333	1.84
LC-wPBE-D3	6.8110	10.3126	414.312	2.2432	2.8307	1.5051	1.6170	1.6273	1.64
PBEsol	6.8871	10.3689	425.922	2.2505	2.8636	1.5254	1.6394	1.6517	2.65
PBEsol0	6.8398	10.3537	419.485	2.2463	2.8586	1.5086	1.6193	1.6303	1.77
HSEsol-D3	6.7959	10.2858	411.395	2.2351	2.8163	1.5071	1.6172	1.6273	1.75
LC-wPBEsol	6.7865	10.3816	414.087	2.2409	2.8564	1.4936	1.6023	1.6117	1.25
B3LYP-D3	6.8441	10.3448	419.646	2.2563	2.8323	1.5135	1.6290	1.6408	2.10
CAM-B3LYP	6.8832	10.4150	427.336	2.2667	2.8832	1.5097	1.6247	1.6342	2.25

В гексагональной структуре КСРО атомы металлов и атомы анионов образуют чередующиеся слои, и каждый атом кальция окружен шестью атомами кислородов O1 на расстоянии 2.324 Å (здесь и далее до особого указания приводятся результаты расчета с функционалом LC-wPBEsol). Атом калия находится в окружении шести атомов кислорода O1 на расстоянии 2.7478 Å и еще шести атомов O2 на расстоянии 3.7221 Å. Атомы фосфора и кислорода образуют кольцо [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] с длинами связи P–2O1 в 1.4947 Å и P–O2 в 1.6040, 1.6048 Å. На рис. 1 приведено распределение деформационной плотности  $\Delta\rho$ , полученной вычитанием из кристаллической, электронной плотности невзаимодействующих атомов.

Положительные области  $\Delta\rho$  означают натекание заряда в результате взаимодействия, отрицательные — вытекание заряда. Видно, что заряд из внутренней области атома натекает на линию связи P–O и на линию Ca–O, а также в области за ядрами кислородов. На рис. 1 атомы кальция располагаются над и под плоскостью центра кольца. В направлении оси  $c$  эти кольца объединяются посредством атомов калия в Z-образные цепи.

Для атома кальция суммарная заселенность его электронных оболочек составляет 18.42e ( $e$  — заряд электрона), таким образом, эффективный заряд иона кальция  $Q_{Ca}$  равен +1.58|e|, калия — +0.84|e|, фосфат-аниона — -0.807|e|. Заселенность перекрытия элект-



**Рис. 1.** Распределение деформационной плотности в плоскости O2–P–O2  $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$ .

тронных оболочек атомов фосфора и O1  $P_{\text{P-O1}}$  равна  $0.532e$ , а для двух атомов O2 соответственно  $0.320$  и  $0.323e$ . Для изоструктурных  $\text{KMPO}$   $Q_{\text{Mg}} = 1.45|e|$ ,  $Q_{\text{K}} = 0.84|e|$ ,  $Q_{\text{PO3}} = -0.763|e|$ ,  $\text{RCPO}$   $Q_{\text{Cd}} = 1.27|e|$ ,  $Q_{\text{Rb}} = 0.92|e|$ ,  $Q_{\text{PO3}} = -0.73|e|$ . Таким образом, за образование кольца отвечает ковалентная составляющая химической связи с заселенностью  $P_{\text{P-O2}}$  и ионная с меньшей долей  $P_{\text{K-O1}} = 0.13$ ,  $P_{\text{Rb-O1}} = 0.01$ .

Рассмотрим влияние выбора DFT-функционалов на результаты расчета кристаллографических параметров  $\text{KCPO}$ . Использование функционала GGA в форме PBE приводит к среднеквадратичному отклонению 3.10%. Оно включает относительно низкое отклонение  $\Delta = 0.79\%$  для расстояний M–O и высокое  $\Delta = 3.69\%$  для P–O. Учет дисперсионного взаимодействия PBE-D3 уменьшает среднеквадратичное отклонение за счет меньших постоянных решетки и расстояний P–O. Использование гибридного функционала PBE0 также завышает объем ячейки по сравнению с экспериментом, но существенно улучшает расчет межатомных расстояний M–O (0.49%) и P–O (2.25%). Включение в полную энергию дисперсионной поправки D3(BJ) в методе PBE0-D3 обеспечивает самое удачное сочетание параметров  $a$ ,  $c$ , так что вычисленный объем ячейки  $V$  практически идеально совпадает с экспериментальным. Для кристаллографических параметров использование такой расчетной схемы лучше, чем функционалы ближнего HSE06 ( $\Delta = 1.92\%$ ) и дальнего действия LC-wPBE ( $\Delta = 1.64\%$ ).

Использование модифицированной для твердых тел и поверхностей версии в GGA варианте PBEsol и ги-

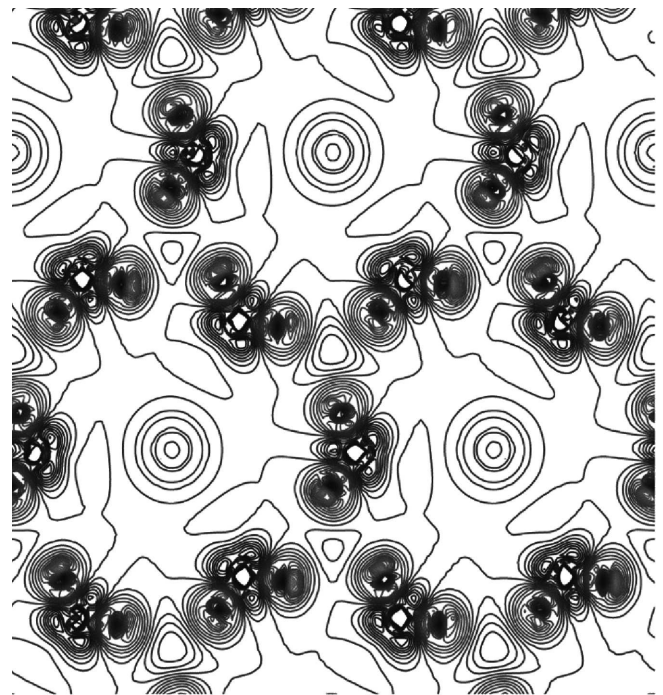
бридной PBEsol0 значительно улучшает среднеквадратичное отклонение и по решеточным и по межатомным параметрам. Функционал ближнего действия HSEsol дает эквивалентный результат, тогда функционал дальнего действия LC-wPBEsol обеспечивает наилучшее среднеквадратичное отклонение в 1.14%, в том числе самое лучшее в 0.85% по P–O-расстояниям.

Другой часто используемый гибридный функционал B3LYP существенно завышает значения как постоянных решетки, так и межатомных расстояний. С дисперсионной поправкой D3 результат  $\Delta$  улучшается, но даже функционал дальнего действия CAM-B3LYP показывает для этих циклотрифосфатов худшие результаты, нежели с PBE, PBEsol.

В фосфате  $\text{KZn}(\text{PO}_3)_3$  (далее —  $\text{KZPO}$ ) низкой симметрии  $R3$  металлы занимают симметричные позиции [24]: K ( $1/6, 1/3, z_{\text{K}}$ ), Zn ( $1/6, 1/3, z_{\text{Zn}}$ ), а атомы P, O1, O2, O3 — общие. Для определения оптимального выбора функционала использовались 11 неэквивалентных значений кристаллографических параметров — табл. 2.

Каждый атом Zn в этой структуре окружает три атома кислорода O1 на расстоянии 2.0513 Å и еще три O2 на 2.0635 Å, так что октаэдрическое окружение сохраняется. Для атомов K три атома O1 удалены на 2.7289 Å, три O2 на 2.8170 Å и еще три на 3.0753 Å. Здесь калий находится в девятикратном окружении. Атом O2 находится чуть ближе к фосфору, чем O1 (в эксперименте [24] на одинаковом), а два атома O3 заметно дальше.

Распределение деформационной плотности  $\text{RZPO}$  (рис. 2) в плоскости  $xy$ ,  $z = 0.0002c$ , где располага-



**Рис. 2.** Распределение деформационной в  $\text{RbZn}(\text{PO}_3)_3$ .

**Таблица 2.** Экспериментальные (Exp. [Ref]) и рассчитанные с разными функционалами постоянные решетки  $a$ ,  $c$ , объем  $V$ , расстояния между атомами металлов  $M1$  (K, Rb), Zn и кислорода  $O1$ ,  $O2$ ,  $O3$  (все в Å), фосфора и кислорода  $P-O$  (все в Å) тригональных фосфатов и среднеквадратичные отклонения  $\Delta$  между ними

Метод	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	Zn–3O1 Zn–3O2	$M1-3O1$ $M1-3O2$	$M1-3O3$	P–O1 P–O2	P–O3	$\Delta$ , %
KZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>									
Exp. [24]	10.1766	6.9742	625.50	2.082 2.084	2.767 2.857	3.122	1.481 1.481	1.596 1.614	
PBE-D3	10.1972	6.9607	626.831	2.0803 2.0905	2.7195 2.8339	3.0477	1.5276 1.5296	1.6521 1.6777	2.20
PBE0	10.2529	7.0066	637.871	2.0821 2.0889	2.7665 2.8628	3.1043	1.5119 1.5121	1.6305 1.6500	1.40
PBE0-D3	10.1297	6.8971	612.909	2.0660 2.0786	2.7037 2.8079	3.0501	1.5093 1.5106	1.6273 1.6492	1.73
PBEsol	10.1792	6.9509	623.748	2.0640 2.0705	2.7249 2.8326	3.0402	1.5249 1.5259	1.6447 1.6683	2.04
PBEsol0	10.1526	6.9222	617.924	2.0595 2.0673	2.7257 2.8229	3.0599	1.5083 1.5086	1.6234 1.6435	1.43
HSEsol-D3	10.0629	6.8401	599.845	2.0484 2.0616	2.6791 2.7809	3.0222	1.5066 1.5078	1.6212 1.6435	2.33
LC-wPBEsol	10.1253	6.8928	611.979	2.0513 2.0635	2.7289 2.8170	3.0753	1.4935 1.4938	1.6040 1.6227	1.21
RbZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>									
Exp. [24]	10.2440	7.1431	649.2	2.076 2.093	2.871 2.925	3.193	1.469 1.475	1.606 1.609	
PBE-D3	10.2906	7.1903	659.422	2.0791 2.0896	2.8447 2.9333	3.1046	1.5257 1.5286	1.6592 1.6785	2.42
PBE0	10.3381	7.2184	668.125	2.0820 2.0883	2.8889 2.9517	3.1789	1.5103 1.5111	1.6362 1.6505	1.74
PBE0-D3	10.2208	7.1128	643.485	2.0654 2.0777	2.8224 2.9026	3.1069	1.5075 1.5096	1.6334 1.6500	1.70
PBEsol	10.2720	7.1813	656.223	2.0629 2.0700	2.8540 2.9289	3.1035	1.5231 1.5248	1.6509 1.6687	2.21
PBEsol0	10.2414	7.1368	648.266	2.0589 2.0671	2.8480 2.9134	3.1251	1.5066 1.5076	1.6288 1.6440	1.48
HSEsol-D3	10.1537	7.0556	629.961	2.0482 2.0603	2.7960 2.8762	3.0740	1.5047 1.5068	1.6272 1.6442	2.17
LC-wPBEsol	10.2138	7.1024	641.669	2.0513 2.0630	2.8503 2.9053	3.1440	1.4921 1.4925	1.6092 1.6229	1.06

ются атомы фосфора, указывает на образование связанной структуры из трех фосфат-анионов [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], объединенных посредством атомов цинка с координатами  $z_{Zn} = \pm 0.131c$ . Три группы [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] объединены в шестиугольные кольца вокруг атомов  $M1$  с  $z_K = \pm 0.362c$ . Заселенность перекрытия на линиях связи P–O1, P–O2 равна 0.539, 0.544e соответственно, а на линиях P–O3 — 0.318, 0.303e. В отличие от щелочноземельных металлов, заселенность на линиях связи Zn–O1, Zn–O2 достаточно велика — 0.065e, а эффективный заряд цинка равен +1.43|e|, что больше, чем рубидия (+0.92|e|). Заряд же [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] равен –2.353|e|. В KZPO заряд цинка не изменился, а калия уменьшился до +0.86|e|.

В тетрагональном K<sub>2</sub>Sr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (далее KSPO) атомы металла занимают симметричные позиции [16]: K (0, 0,  $z_K$ ), Sr (1/2, 0, 1/4), P и кислороды O1, O2, O3

общие, так что в элементарной ячейке будет 19 атомов. Межатомные расстояния, полученные с помощью разных функционалов, приведены в табл. 3. Самые малые среднеквадратичные отклонения от данных [16] ([50] аналогично) показал функционал дальнего действия SAM-B3LYP, тогда как с LC-wPBEsol получен лишь третий результат.

Атом калия окружен пятью парами атомов кислорода, так что это можно рассматривать как многогранник KO<sub>10</sub>. Стронций окружен четырьмя атомами кислорода O2 на расстояниях 2.4799 Å и четырьмя атомами O1 на расстоянии 2.6653 Å. Атомы O3 в образовании многогранника SrO<sub>8</sub> участия не принимают. Заселенность перекрытия на линии связи Sr–O2, Sr–O1 равна 0.029 и 0.026e, что в два раза больше, чем K–O. Четыре аниона образуют кольцо [P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]. Заселенность перекрытия

**Таблица 3.** Экспериментальные (Exp.[Ref]) и рассчитанные с разными функционалами постоянные решетки  $a$ ,  $c$ , объем  $V$ , расстояния между атомами К, Sr и кислородов O1, O2, O3 (все в Å), фосфора и кислородов P–O (в Å) в  $K_2Sr(PO_3)_4$  и среднеквадратичные отклонения  $\Delta$  между ними

Метод	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	Sr–4O2 Sr–4O1	K–2O1	K–2O2	K–2O3	P–O1 P–O2	P–O3	$\Delta$ , %
Exp. [16]	7.446	10.156	563.1	2.508	2.786	2.848	3.055	1.482	1.612	
Exp. [50]	7.429	10.149	560.1	2.696	3.273	2.997		1.483	1.618	
PBE-D3	7.4042	10.1358	555.684	2.503	2.780	2.846	3.055	1.478	1.609	
PBESOL	7.4027	10.1124	554.160	2.693	3.269	2.985		1.481	1.612	
PBESOL0	7.3669	10.0965	547.958	2.5013	2.7781	2.7811	3.0298	1.5254	1.6662	2.02
HSEsol-D3	7.2578	9.9850	525.964	2.6870	3.1905	2.9716		1.5317	1.6702	
LC-wPBEsol	7.3229	10.0757	540.306	2.4838	2.7724	2.7890	2.9996	1.5222	1.6575	1.88
CAM-B3LYP	7.4245	10.1883	561.610	2.6683	3.2190	2.9655		1.5280	1.6637	
				2.4806	2.7611	2.7840	3.0150	1.5053	1.6353	1.57
				2.6650	3.2102	2.9586		1.5113	1.6405	
				2.4635	2.7194	2.7269	3.0082	1.5044	1.6337	2.99
				2.6436	3.1181	2.9119		1.5100	1.6372	
				2.4799	2.7468	2.7735	3.0414	1.4904	1.6158	1.75
				2.6653	3.1829	2.9455		1.4966	1.6158	
				2.5064	2.7723	2.8141	3.0639	1.5063	1.6400	1.08
				2.6984	3.2338	2.9788		1.5128	1.6439	

электронных оболочек атомов P–O1 и P–O2 равна  $0.561$ ,  $0.526e$ , что больше, чем на линии P–O3 с  $0.307$ ,  $0.315e$ . Полученный по схеме Малликена заряд для катионов калия и стронция равен  $+0.83|e|$ ,  $+1.54|e|$  и для каждого фосфат-аниона —  $0.8|e|$ .

Особенности образования химической связи проявляются в электронных свойствах фосфатов. На рис. 3 приведен фрагмент зонной структуры  $E_n(\mathbf{k})$  и парциальной плотности электронных состояний  $N(E)$  в интервале энергий  $-0.25 < E < 0.35$  а.е., КСРО. Точкам зоны Бриллюэна соответствуют координаты  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $M(1/2, 0, 0)$ ,  $L(1/2, 0, 1/2)$ ,  $A(0, 0, 1/2)$ ,  $K(1/3, 1/3, 0)$ ,  $H(1/3, 1/3, 1/2)$  в единицах векторов обратной решетки.

Отличием энергетической электронной структуры фосфатов является наличие узких разрешенных и широких запрещенных участков энергий. Занятые (валентные) зоны являются сравнительно плоскими, в отличие от дисперсных незанятых (зоны проводимости). Самая верхняя валентная область (UVB) состоит из шести энергетических зон шириной  $0.48$  eV, которой в плотности состояний отвечает узкая полоса с максимумом при  $-0.31$  eV. 82% в ее формирование вносят  $p$ -состояния атомов кислорода O1 и 16% — атомов O2. Кислородный характер верхней валентной зоны является отличительной чертой щелочных-щелочноземельных оксианионных кристаллов [51]. Вершина валентной зоны реализуется в точке K зоны Бриллюэна, а дно зоны проводимости в точке ее центре — точка  $\Gamma$ , так, что ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) равна  $6.29$  eV. Зона проводимости также имеет особенность, которая заключается в наличии разрыва в спектре незанятых состояний с шириной в  $0.83$  eV, которая отделяет нижнюю зону проводимости (LCB) от последующих. В плотности

состояний ей отвечает максимум при  $7.16$  eV. Доминирующий вклад в ее образование вносят  $p$ -состояния фосфора, а доля металлов не превышает 1%. Использование других функционалов не меняет качественной структуры энергетического спектра. Ширина запрещенной зоны увеличивается для гибридных функционалов по мере роста обменного вклада HF: PBE0  $9.39$ , PBEsol0  $9.50$ , HSEsol  $8.72$ , CAM-B3LYP  $11.94$  и LC-wPBEsol  $16.77$  eV.

Энергетическая структура КМРО имеет качественно подобный рис. 3 вид, но с меньшими ширинами зон UVB  $0.76$  eV,  $E_g$   $5.98$  eV и LCB  $1.32$  eV. Имеющий такую же структуру RCPO (рис. 4) содержит кадмий с полностью заполненной электронной оболочкой  $4d^{10}$ .  $d$ -состояния кадмия участвуют в формировании состояний верхних валентных областей, поэтому их ширина больше, чем в КСРО и КМРО. Так, энергетическое расстояние между UVB и нижними валентными зонами составляет всего  $0.09$  eV, а ее ширина —  $0.59$  eV. Она также образуется из  $p$ -состояний O1, O2, но доля кадмия увеличивается до 3%. Зоны  $d$ -состояний кадмия располагаются в области от  $-11.2$  до  $-10.3$  eV. Вершина валентной зоны реализуется в точке M, тогда как дно незанятой зоны по-прежнему в  $\Gamma$ , и ширина непрямо запрещенной зоны уменьшается до  $5.60$  eV ( $8.80$  PBESOL0,  $8.15$  HSEsol-D3, B3LYP-D3). Связка из шести изолированных нижних незанятых зон имеет ширину в  $1.68$  eV, и в плотности состояний ей соответствует максимум при  $6.83$  eV. Самая нижняя незанятая зона образована на 45% из  $s$ -состояний фтора, 29%  $s$ -кадмия и 19%  $p$ -O2.

Зонные структуры и плотности состояний KZPO, RZPO рассчитаны ранее в [24]. Полученные там значения ширины запрещенных зон равны  $5.12$  и  $5.09$  eV. В KZPO вершина валентной зоны реализуется в точке M, а дно зоны проводимости в  $\Gamma$ , и ширина запрещенной



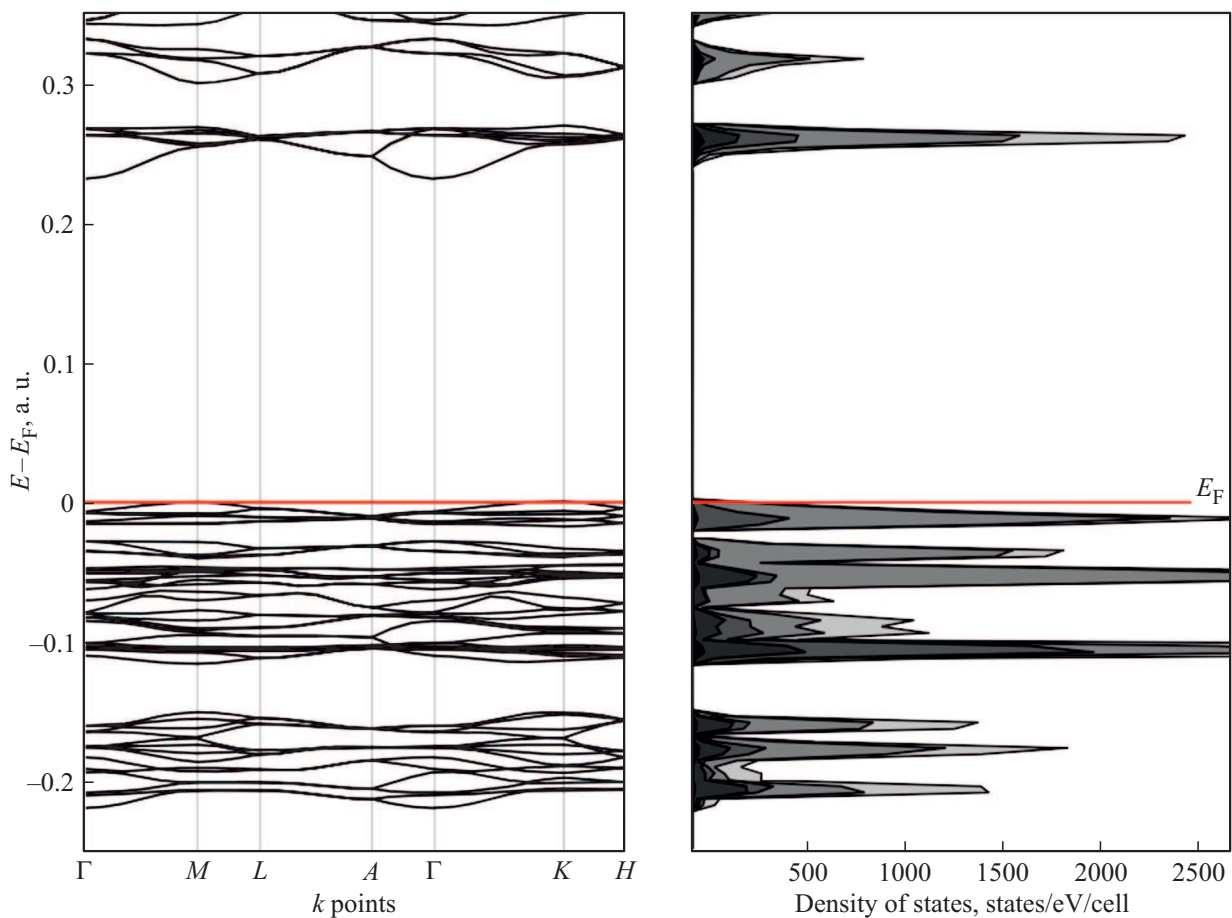


Рис. 3. Зонная структура  $E(k)$  и плотность электронных состояний в  $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$ . За нуль энергии принята энергия Ферми  $E_F$ .

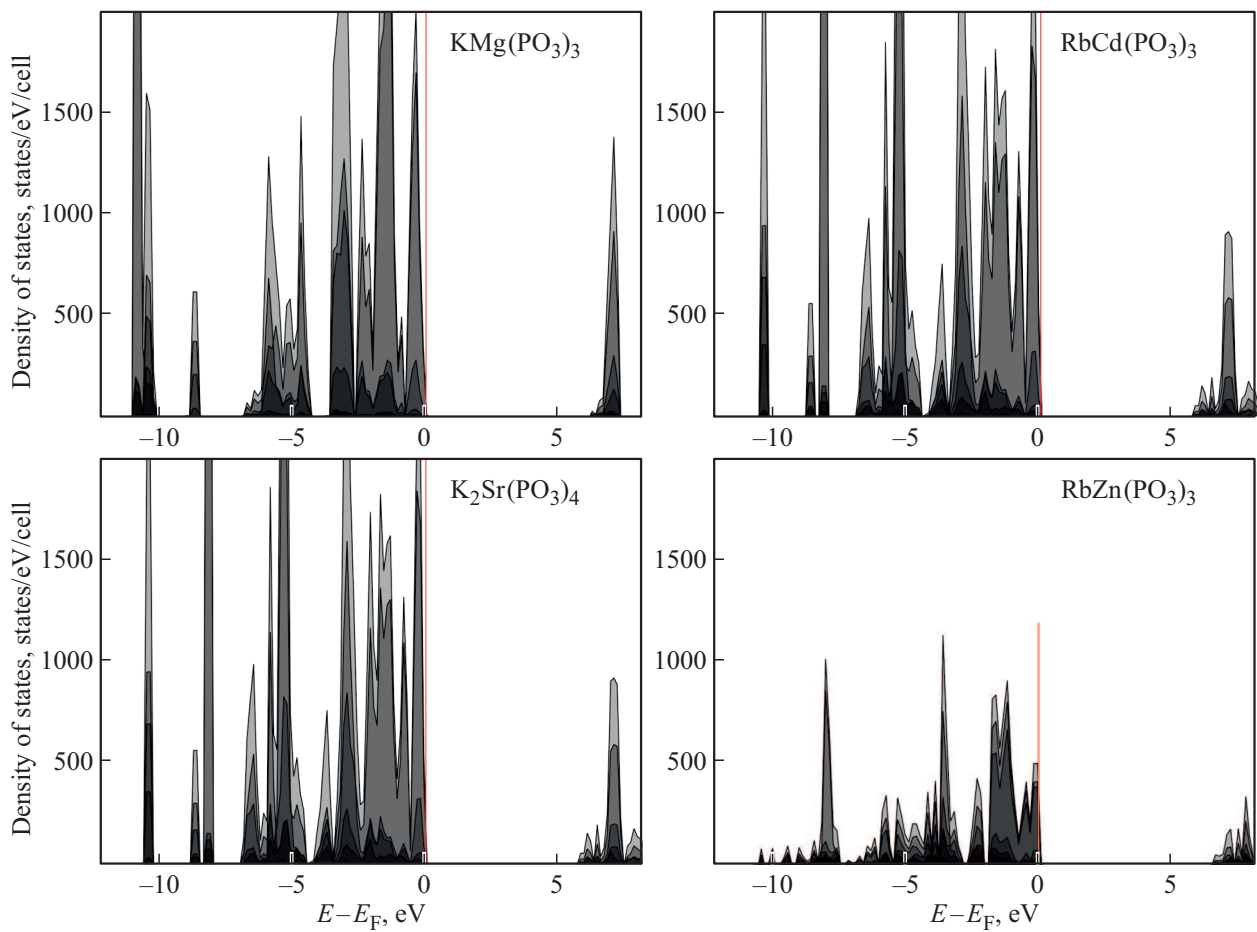
зоны с функционалом PBEsol — 6.45 eV (9.60 eV PBE0, 9.78 eV PBEsol0, 9.11 eV HSEsol). В RZPO  $E_g$  равна 6.42 eV. В этом соединении две верхние валентные зоны образованы на 40%, 37%  $p$ -состояниями кислорода O1, O2, только 1% O3 и 14%  $d$ -цинка.  $s$ -состояния Zn на 16% принимают участие в формировании нижнего незанятого состояния, вместе с 53%  $s$ -фосфора и 14% кислорода O3. В тетрагональном KSP0 верхние валентные зоны имеют плоский характер. Вершина валентной зоны приходится на линию зоны Бриллюэна, а дно незанятой зоны — в точке  $\Gamma$  (0, 0, 0), так что ширина непрямой щели будет 6.90 eV, а прямой на 0.001 eV меньше. Для функционала PBEsol0 это значение равно 10.04 eV, HSEsol — 9.36 eV. По данным [16], в KSP0 ширина  $E_g$  для функционалов GGA и HSE06 равна 5.627, 7.35 eV. Вклад атомов кислорода в формирование верхней связки из восьми обособленных энергетических зон шириной 0.51 eV и максимумом в  $N(E)$  при  $-0.27$  eV составляет для O1 46%, O2 — 37%, O3 — 13%. Три нижние зоны проводимости шириной 1.12 eV отделены от последующих запрещенным участком в 0.26 eV. Вклад  $s$ -состояний стронция в их образование не превышает 3%, калия — 5%, а основной на 60% вносят  $p_z$ -орбитали фосфора. Таким образом, минимальный межзонный переход имеет анионный характер.

Металлические состояния образуют в валентной области узкие  $\Delta E$  и интенсивные полосы с выраженным максимумом  $E_{\text{max}}$ . Их положения в KSP0 характеризуются для  $p$ -Sr энергиями  $\Delta E = 0.2$  eV и  $E_{\text{max}} = -13.3$  eV, а для  $p$ -K соответственно 0.3 и  $-10.4$  eV. Их энергетические положения мало меняются от соединения к соединению. Так, для  $p$ -калия в KZPO это 0.3 и  $-10.5$  eV, в KCP0 — 0.13 и  $-10.6$  eV, в KMP0 — 0.19 и  $-10.7$  eV. Их можно использовать как реперные в интерпретации фотоэлектронных спектров.

#### 4. Упругие и пьезоэлектрические свойства

Кристаллические NLO-материалы должны предлагать механическую стабильность, твердость, отсутствие растрескивания, простоту обработки и т.п. Поэтому при разработке новых материалов необходимо исследовать их упругие свойства: фактор статической механической устойчивости, колебательные спектры как фактор динамической стабильности. Необходимым условием существования пьезоэлектричества является наличие у объекта нецентросимметричной группы. Все исследуемые фосфаты этому удовлетворяют, поэтому представляет





**Рис. 4.** Плотность электронных состояний в  $\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{RbZn}(\text{PO}_3)_3$ . За нуль энергии принята энергия Ферми  $E_F$ .

интерес изучить их количественные пьезоэлектрические характеристики для оценки возможного использования.

Связь между тензором напряжений второго ранга  $\sigma$  и тензором деформации второго ранга  $\eta$  задается обобщенным законом Гука:  $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\eta_{kl}$ ,  $\eta_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$ , где  $C_{ijkl}$  и  $S_{ijkl}$  — компоненты тензоров упругости  $\mathbf{C}$  и податливости  $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$  четвертого ранга. Индексы  $i, j, k$  и  $l$  определяют декартовы направления  $x, y$  и  $z$ . Используя обозначения Фогта, пары декартовых индексов можно отобразить одним индексом  $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz$  и  $6 = xy$ , так что вместо четырех можно использовать только два:  $v, u = 1, \dots, 6$ . В этих обозначениях тензор упругости  $\mathbf{C}$  представлен симметричной матрицей  $6 \times 6$ . Для кристаллической решетки компоненты матрицы упругости определяются как

$$C_{vu} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \eta_v \partial \eta_u},$$

где  $E_{\text{tot}}$  — полная энергия. Это соотношение показывает эквивалентность элементов  $C_{vu}$  и  $C_{uv}$ , что приводит к симметрии матриц  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{S}$  и сокращению независимых компонент до 21. Учет симметрии конкретной кристаллической решетки позволяет еще более суще-

ственно уменьшить число независимых постоянных. В гексагональных кристаллах независимых компонент будет 5, в тетрагональных — 6, в тригональных — 7. Значения упругих констант фосфатов, рассчитанных с функционалом PBEsol по алгоритму [52,53], приведены в табл. 4. Поскольку экспериментальные данные для этих фосфатов отсутствуют, для сравнения приведены измерения [54] для KDP.

Упругие свойства гексагонального кристалла в плоскости слоя ( $xy$ ) изотропны и описываются упругими постоянными  $C_{11}$  и  $C_{12}$ , которые характеризуют модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Во всех кристаллах  $C_{12}$  имеют близкие значения, за исключением KSP0. Постоянная  $C_{33}$  определяет модуль Юнга в перпендикулярном направлении. Постоянная  $C_{44}$  описывает напряжения при сдвиге слоев друг относительно друга. Самые низкие значения она имеет в KSP0, RSP0.

Между упругими постоянными существуют соотношения, которые следуют из необходимости выполнения критерия устойчивости кристаллической решетки и сформулированы в работе Борна [55]: матрица упругих постоянных  $\mathbf{C}$  определена положительна; все собственные значения  $\mathbf{C}$  положительны; все ведущие главные

**Таблица 4.** Плотность  $\rho$  и упругие константы  $C_{ij}$  (GPa) циклофосфатов

Кристалл	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{14}$	$C_{15}$	$C_{16}$
KMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.635	121.30	35.61	44.64	121.92	32.58	42.84			
KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.474	77.51	36.63	43.17	78.40	7.26	20.44			
RbCd(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.397	88.26	40.52	48.84	85.75	9.25	23.87			
KZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.714	85.49	32.42	8.35	78.89	33.46	26.54	2.86	-1.03	
RbZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.928	82.22	32.96	7.75	73.55	34.66	24.63	2.05	-2.59	
K <sub>2</sub> Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.887	68.11	6.92	16.64	72.36	24.53	23.04			-2.28
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [54]	2.338	71.2	-5	14.1	56.8	12.6	6.22			

миноры матрицы  $C$  положительны; произвольный набор миноров  $C$  положителен. Непосредственным вычислением собственных значений матрицы жесткости  $C$  можно вывести [56] следующие четыре необходимых и достаточных условия упругой устойчивости в гексагональном (тетрагональном) кристалле:  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ . Еще одно условие,  $C_{33} > C_{13}$ , получено в [57] из закона сохранения. В тригональных кристаллах добавляется условие  $C_{14}^2 + C_{15}^2 > C_{44}C_{66}$ . Из табл. 4 следует, что для всех циклофосфатов условия механической стабильности выполняются.

Через упругие постоянные можно определить давление Коши. Давление Коши кристалла выражается как разность между двумя заданными упругими постоянными  $P_a = C_{13} - C_{44}$ ,  $P_c = C_{12} - C_{66}$  [58]. Чем выше давление Коши, тем выше ударная вязкость материала. Если давление Коши положительно, материал характеризуется пластичным поведением; иначе материал проявляет хрупкое поведение. Пластичными будут КСРО и РСРО.

Упругие свойства принято характеризовать упругими модулями. Среди них модуль объёмной упругости  $B$  характеризует способность кристалла изменять свой объём под воздействием всестороннего нормального напряжения, одинакового по всем направлениям. Модуль сдвига  $G$  характеризует способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объёма; он определяется как отношение напряжения сдвига к деформации сдвига. Модуль Юнга  $E$  характеризует сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации, или свойство объекта деформироваться вдоль оси при воздействии силы вдоль этой оси. Коэффициент Пуассона  $\mu$  есть величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению.

Большинство кристаллов обладают упругой анизотропией — зависимостью физических свойств от направления. Линейный модуль одноосного сжатия в направлениях  $a$  и  $c$  определяется как  $B_a = (S_{11} + S_{12} + S_{13})^{-1}$ ,  $B_c = (S_{31} + S_{32} + S_{33})^{-1}$ , модуль Юнга  $E_a = S_{11}^{-1}$ ,  $E_c = S_{33}^{-1}$ . Соответствующие значения приведены в табл. 5. Сжимаемость (величина, обратная модулю) будет меньше вдоль оси  $c$  для всех кристаллов, кроме тригональных. Модули Юнга имеют близкие значения для обоих направлений.

**Таблица 5.** Линейные модули одноосного сжатия  $B_a, B_c$ , модули Юнга  $E_a, E_c$  вдоль осей  $a, c$  (все в GPa)

Кристалл	$B_a$	$B_c$	$E_a$	$E_c$
KMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	196.0	223.9	101.4	96.5
KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	148.2	187.8	50.7	45.7
RbCd(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	169.9	201.7	57.8	48.7
KZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	129.9	90.5	72.3	77.7
RbZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	126.9	83.8	68.1	72.5
K <sub>2</sub> Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	87.5	116.8	63.9	65.0

Механические свойства поликристаллических материалов исследуются на основе двух крайних приближений Фогта ( $V$ ) [59] и Реуса ( $R$ ) [60], основанных на разнице между верхней и нижней границами объёмного модуля и модуля сдвига. Фогт исходит из того, что усредняется матрица упругости  $C_V = \langle C \rangle$ , а по Реусу усредняется матрица податливости  $S_R = \langle S \rangle$ . Когда кристаллиты внутри агрегата изотропны, границы сходятся. Хилл ( $H$ ) [61] предложил в качестве модулей использовать средние значения  $B_H = (B_V + B_R)/2$ ,  $G_H = (G_V + G_R)/2$ , которые лучше согласуются с экспериментом. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона тогда можно получить по следующей формуле:  $E_H = 9B_H G_H / (3B_H + G_H)$ ,  $\mu = (3B_H - 2G_H) / (6B_H + 2G_H)$ . Эти данные приведены в табл. 6. KZPO, RCPO, KSPO имеют сравнительно высокую сжимаемость, сопоставимую с KDP (35.6 GPa). Сравнительно низкая сжимаемость в KMPO, тем не менее, меньше, чем в карбонатах металлов [51], двойных карбонатах [62] и фтор-карбонатах [63].

Отношение объёмного модуля к модулю сдвига используется для оценки ударной вязкости/хрупкости материалов [64]. Если значение  $B_H/G_H$  велико, прочность материала хорошая. Если оно больше 1.75, то материал проявляет пластичность; в противном случае он проявляет хрупкость. Для хрупких материалов коэффициент Пуассона  $\mu < 0.26$ , для пластичных — больше. Следствием хрупкости является чувствительность к тепловым ударам, поскольку материал не может эффективно рассеивать термические напряжения посредством пластических деформаций. Хрупкими материалами будут KZPO, RCPO, KSPO. Аналогичные отношения уста-

**Таблица 6.** Объемный модуль  $B_H$ , модуль сдвига  $G_H$  и модуль Юнга  $E_H$  (все в ГПа), коэффициент Пуассона  $\mu$ , температура Дебая  $\Theta_D$  и минимальная теплопроводность решетки  $k_{\min}$  поликристаллических циклофосфатов

Кристалл	$B_H$	$G_H$	$E$	$\mu$	$\Theta_D, K$	$k_{\min}, W(m \cdot K)^{-1}$
KMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	68.2	37.3	94.6	0.269	394.6	0.58
KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53.2	12.9	35.9	0.388	234.4	0.33
RbCd(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	59.8	15.4	42.5	0.382	217.6	0.31
KZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	38.2	31.5	74.1	0.177	342.5	0.49
RbZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	36.7	30.6	30.6	0.173	319.8	0.45
K <sub>2</sub> Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	32.0	25.5	60.4	0.185	271.7	0.35

новлены в [65] для фосфатов со структурой  $\beta$ -кварца:  $\beta$ -AlPO<sub>4</sub> 2.62 и  $\beta$ -GaPO<sub>4</sub> 3.34 с показателями  $\mu$  0.33, 0.36 соответственно. При использовании хрупких материалов в качестве NLO следует соблюдать осторожность, так как при работе лазера неизбежно накопление тепла.

Температура Дебая — это физическая константа вещества, характеризующая многие свойства кристаллов: теплоемкость, электропроводность, теплопроводность и т. п. Её можно рассчитать через среднюю скорость упругой волны  $v_{av}$  [66]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left( 3 \frac{N}{4\pi} N_A \frac{\rho}{M} \right)^{1/3} v_{av},$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $k_B$  — константа Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $N$  и  $M$  — количество атомов в формульной единице и её молекулярный вес,  $\rho$  — плотность. Низкую температуру показывают RCPO, KSPO, KCPO, где она меньше комнатной. Для других она выше и сопоставима с по данным [67] для KDP, где при 0 К  $\Theta_D$  равняется 380 К и в [40] 340 К.

В [68] разработаны рекомендации по выбору материалов, способных выдерживать высокие температуры. С использованием существующих теорий минимальной теплопроводности определен параметр  $k_{\min}$  (расчетная минимальная теплопроводность решетки), который можно использовать для определения возможных альтернатив высокотемпературным применениям.  $k_{\min}$  двойных фосфатов приведена в табл. 6.

Для сравнения, аналогичные значения составляют 1.20 W(m·K)<sup>-1</sup> для  $\beta$ -AlPO<sub>4</sub> и 0.88 W(m·K)<sup>-1</sup> для  $\beta$ -GaPO<sub>4</sub> [65].

Происхождение низкой теплопроводности в исследуемых фосфатах связано с неоднородной прочностью сцепления атомов. Действительно, заселенности по Малликену связей М–О и Р–О существенно различаются: связи Р–О прочнее, чем связи М–О. Сильные связи Р–О могут эффективно транспортировать фононы, но транспортировка в более слабых связях М–О происходит относительно медленнее. Кроме того, кристаллический каркас за счет неоднородной прочности связей будет увеличивать рассеяние фононов, что также в конечном

итоге будет способствовать снижению теплопроводности решетки.

Математическое описание пьезоэлектричества связывает деформацию (или напряжение) с электрическим полем через тензор третьего порядка. Этот тензор описывает реакцию любого объемного пьезоэлектрического материала на воздействие электрического поля или механической нагрузки. В линейном приближении прямой и обратный пьезоэлектрические тензоры  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{d}$  описывают поляризацию  $P$ , индуцированную деформацией  $\eta$ , и деформацию, индуцированную внешним электрическим полем  $E$ . Пьезоэлектрические константы можно вычислить в обозначениях Фогта как

$$e_{ij} = \frac{\partial P}{\partial \eta_j} \Big|_E = - \frac{\partial \sigma_j}{\partial E_i} \Big|_\eta \quad [69].$$

Существует простая прямая связь между пьезоэлектрическими тензорами:  $\mathbf{e} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{C}$ ,  $\mathbf{d} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{S}$ .

В гексагональных фосфатах отличные от нуля компоненты  $e_{11}$  в ряду KCPO, KMPO, RCPO равны 0.075, 0.065, 0.025 C/m<sup>2</sup>. В тетрагональном KSPO отличными от нуля будут компоненты  $e_{31} = 0.021$  C/m<sup>2</sup>,  $e_{14} = 0.149$  C/m<sup>2</sup>,  $e_{15} = 0.164$  C/m<sup>2</sup> и  $E_{36} = 0.076$  C/m<sup>2</sup>. В KZPO (RCPO)  $e_{11} = 0.094$  (0.092) C/m<sup>2</sup>,  $e_{12} = 0.051$  (0.0182) C/m<sup>2</sup>,  $e_{31} = 0.076$  (0.0612) C/m<sup>2</sup>. Для сравнения величин, в известном пьезоэлектрике для накопления энергии титанате цирконата свинца (PZT) компонента  $e_{31}$  равна 0.739 C/m<sup>2</sup>. Компоненты обратного пьезотензора  $d_{31} = d_{32}$  в KZPO, RZPO, KSPO равны соответственно 0.644, 0.518, 0.222 pm/V. Для сравнения, в PZT это 140 pm/V; в GaPO<sub>4</sub> [70]  $d_{11} = 4.5$  pm/V,  $d_{14} = 1.9$  pm/V, а в кварце [71]  $d_{11} = 2.3$  и  $d_{14} = -0.693$  pm/V. В KDP [72] измерены коэффициенты  $d_{14} = d_{25} = 1.3$  pm/V,  $d_{36} = 21$  pm/V.

Обычно пьезоэлектрические материалы сравнивают по их электромеханическим свойствам, поэтому в [73] вводятся константы электромеханического сопряжения, которые определяются в тензорных обозначениях как  $k_{ij} = \sqrt{d_{ij}^2 / (S_{jj}^E \epsilon_0 \epsilon_{ii}^\sigma)}$ ,  $\epsilon_{ij}$  — диэлектрическая проницаемость. Этот безразмерный коэффициент может быть определен для всех пьезоэлектрических материалов и представляет собой отношение между выходной электрической энергией и входной механической энергией. Для наиболее часто используемого в приложениях для сбора энергии PZT [69]  $k_{31} = 0.44$ , LiNbO<sub>3</sub> — 0.49, ZnO — 0.19. Для исследуемых фосфатов константы электромеханического сопряжения приведены в табл. 7.

Малые значения компонент пьезотензора приводят к малым значениям констант электромеханического сопряжения. Так, для  $k_{31}$  для KZPO, RZPO они примерно в 100 раз меньше, чем в PZT. Сопоставимые с ZnO значения в KSPO будут иметь только коэффициенты  $k_{14}$ ,  $k_{15}$ . Таким образом, исследуемые фосфаты, в отличие от GaPO<sub>4</sub> [70,65], не представляют интереса к использованию в качестве пьезоэлектрических материалов.

**Таблица 7.** Константы электромеханического сопряжения  $k_{ij}$  циклофосфатов

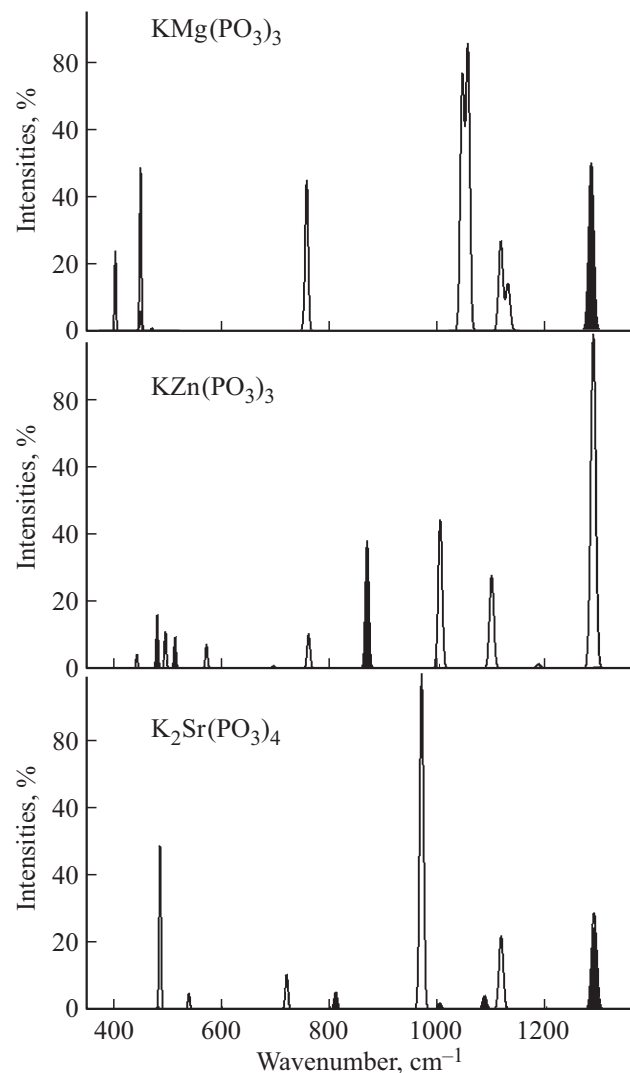
Кристалл	$k_{11}, k_{22}$	$k_{31}, k_{33}$	$k_{26}, k_{16}$	$k_{14}, k_{15}$	$k_{36}$
$\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$	0.10		0.12		
$\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$	0.05		0.07		
$\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$	0.03		0.04		
$\text{KZn}(\text{PO}_3)_3$	0.10, 0.06	0.04, 0.00	0.12, 0.07	0.11, 0.08	
$\text{RbZn}(\text{PO}_3)_3$	0.10, 0.07	0.03, 0.03	0.12, 0.12	0.10, 0.07	
$\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$		0.01		0.21, 0.23	0.11

## 5. Линейные и нелинейные оптические свойства

Линейные и нелинейные оптические свойства NLO-материалов широко изучаются [74]. Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и применяется для изучения строения NLO-материалов. Спектры инфракрасного поглощения света (IRS) циклофосфатов были измерены для KZPO, RZPO в [26], а для KMPO, RCPO в [22] и KSP0 в [16]. Известно, что IRS фосфатов характеризуются набором пиков в области  $1280\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ , которые возникают из-за асимметричных валентных колебаний O–P–O. Пики около  $980\text{--}715\text{ cm}^{-1}$  отнесены к симметричному валентному колебанию O–P–O, а полосы в области  $\sim 900\text{ cm}^{-1}$  — к асимметричным валентными колебаниям P–O–P, тогда как  $760\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  — к симметричному валентному колебанию P–O–P. Основная группа частот  $[\text{P}_3\text{O}_9]$  лежит в интервале  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{O}–\text{P}–\text{O})$ ).

Для выбора оптимальной модели расчета использовались градиентные PBE-D3, PBEsol, гибридные PBEsol0, V3LYP и LC-wPBEsol функционалы. Применение этих функционалов к расчету колебательных частот KZPO дает среднеквадратичное отклонение от данных [24] в указанной последовательности 8.6, 6.9, 2.4, 4.6 и 6.3%. При этом градиентные функционалы занижают значения частот, а гибридные, наоборот, завышают. Оптимальные по сравнению с экспериментом результаты показывает функционал PBEsol0. Аналогичные данные с функционалами PBE-D3, PBEsol, PBEsol0, LC-wPBEsol получены и для RZPO: 7.8, 6.6, 2.7, 7.1%. Сравнительный анализ для KMPO показал несколько лучший результат для функционала PBEsol. В дальнейшем мы приводим результаты расчета IRS с гибридным функционалом PBEsol0.

На рис. 5 приведены в интервале  $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  полученные гауссовым уширением частот нормальных длинноволновых ( $\mathbf{k} = 0$ ) колебаний спектры инфракрасного поглощения для KMPO, KZPO, KSP0. Для удобства сравнения интенсивности приведены в %, а максимальные значения равны соответственно 3755, 2397, 3392  $\text{km/mol}$ . Полное колебательное представление, по которому преобразуются векторы смещений атомов, разбивается на неприводимые представления. Для IRS

**Рис. 5.** Зависимости интенсивностей спектров (%) инфракрасного поглощения от волновых чисел ( $\text{cm}^{-1}$ ) циклофосфатов.

KMPO это будут однократно  $A_2'$  и двукратно вырожденное  $E'$  с поляризацией света  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ . За направление  $\mathbf{z}$  всюду выбрана ось  $c$ . В KZPO соответствующими представлениями будут  $A, E$  и в KSP0  $B, E$ . На рис. 5 колебаниям с поляризацией вдоль  $\mathbf{z}$  отвечают полосы, выделенные черным цветом. Для KCPO, RCPO спектры подобны KMPO, а для RZPO — KZPO. Волновые числа  $\nu$  активных в IRS колебаний приведены в табл. 8, где в скобках указана поляризация.

В KCPO (KMPO, RCPO) моды симметрии  $A_2'$  построены за счет колебаний атомов Ca, K, P, O<sub>2</sub> в направлении  $\mathbf{z}$  и O1 в  $x, y, z$ . Для моды с волновым числом  $1270.2\text{ cm}^{-1}$  атомы Ca, K, O<sub>2</sub>, O1 и P смещаются в противоположных направлениях  $\mathbf{z}$ . Вклад в полную амплитуду колебаний для атомов Ca, K, O<sub>2</sub> незначителен, тогда как от P равен 21.7%, а от O1 78.3%. Таким образом, это типичное O1–P–O1 колебание. Для волнового числа  $530.7\text{ cm}^{-1}$  в противоположных

**Таблица 8.** Волновые числа  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) нормальных длинноволновых, активных в инфракрасных спектрах колебаний с указанием поляризационной зависимости и диапазонов интенсивностей от очень малой до очень большой:  $\nu^{vl} < 50 \text{ km/mol}$  —  $\nu^l < 500 \text{ km/mol}$  —  $\nu^m < 1000 \text{ km/mol}$  —  $\nu^b < 2000$  —  $\nu^{vb}$

$\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$	$\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$	$\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$	$\text{KZn}(\text{PO}_3)_3$	$\text{RbZn}(\text{PO}_3)_3$	$\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$
402.9 <sup>m(xy)</sup>			448.4 <sup>l(xy)</sup>	440.8 <sup>l</sup>	401.2 <sup>vl(xy)</sup>
449.3 <sup>m(z)</sup>			480.5 <sup>m(z)</sup>	478.2 <sup>m</sup>	481.1 <sup>vl(z)</sup>
449.3 <sup>b(xy)</sup>	460.7 <sup>b</sup>	452.8 <sup>b</sup>	493.4 <sup>l(xy)</sup>	493.7 <sup>l</sup>	485.2 <sup>b(xy)</sup>
470.0 <sup>vl(xy)</sup>	468.1 <sup>vl</sup>	456.4 <sup>l</sup>	519.1 <sup>m(z)</sup>	511.6 <sup>l</sup>	539.1 <sup>l(xy)</sup>
530.6 <sup>vl(z)</sup>	528.3 <sup>vl</sup>	580.7 <sup>l</sup>	568.5 <sup>l(xy)</sup>	569.6 <sup>l</sup>	576.2 <sup>vl(z)</sup>
756.8 <sup>b(xy)</sup>	757.7 <sup>b</sup>	751.3 <sup>b</sup>	698.4 <sup>vl(z)</sup>	692.4 <sup>l</sup>	719.5 <sup>l(xy)</sup>
752.8 <sup>l(xy)</sup>	755.3 <sup>vl</sup>	748.2 <sup>l</sup>	768.0 <sup>l(xy)</sup>	758.5 <sup>l</sup>	810.2 <sup>l(z)</sup>
1044.0 <sup>vb(xy)</sup>	1054.3 <sup>vb</sup>	1032.6 <sup>vb</sup>	875.3 <sup>b(z)</sup>	866.7 <sup>b</sup>	969.3 <sup>vb(xy)</sup>
1054.3 <sup>vb(xy)</sup>	1057.8 <sup>vb</sup>	1040.7 <sup>vb</sup>	1004.1 <sup>b(xy)</sup>	1001.7 <sup>b</sup>	1002.1 <sup>l(z)</sup>
1115.5 <sup>b(xy)</sup>	1106.1 <sup>b</sup>	1097.8 <sup>m</sup>	1092.6 <sup>m(xy)</sup>	1096.9 <sup>m</sup>	1085.5 <sup>l(z)</sup>
1128.7 <sup>m(xy)</sup>	1111.3 <sup>l</sup>	1108.9 <sup>m</sup>	1175.9 <sup>l(z)</sup>	1182.5 <sup>vl</sup>	1116.2 <sup>m(xy)</sup>
1282.4 <sup>vb(z)</sup>	1270.2 <sup>vb</sup>	1273.5 <sup>vb</sup>	1275.1 <sup>vb(xy)</sup>	1284.4 <sup>vb</sup>	1287.7 <sup>b(xy)</sup>
			1282.5 <sup>vl(z)</sup>	1288.8 <sup>l</sup>	1288.8 <sup>b(z)</sup>

направлениях смещаются атомы Ca, K, O2 и P, O1 с амплитудами соответственно 17, 0, 28 и 7, 47%. Здесь колеблются атомы в октаэдре  $\text{CaO}_6$  и анионе  $[\text{P}_3\text{O}_9]$ .

Вырожденным модам симметрии  $E'$  отвечают колебания атомов Ca, K в противоположных направлениях  $x(y)$ , P, O2 — в плоскости  $xu$ , а O1 — в  $xuz$ . Для моды с волновым числом  $1054.3 \text{ cm}^{-1}$  вклад атомов фосфора составляет 3%, тогда как O2 — 96%. Атомы P и O2 смещаются в противоположных направлениях, что соответствует заявленному симметричному  $\nu(\text{O2}-\text{P}-\text{O2})$  типу. Для моды с волновым числом  $756.8 \text{ cm}^{-1}$  вклады P 11%, O2 84%, O1 5% и для  $449.3 \text{ cm}^{-1}$  соответственно 6, 79, 15%. Эти колебания соответствуют типу симметричным  $\nu(\text{P}-\text{O2}-\text{P})$  и  $\delta(\text{O}-\text{P}-)$  типам.

В кристаллах KZPO, RZPO симметрии  $R3$  векторы смещений атомов, относящиеся к неприводимому представлению A, построены из колебаний атомов металлов и фтора в противоположных направлениях вдоль оси  $z$ . Последние также колеблются и в  $xu$ -плоскости. Неэквивалентные атомы кислорода O1, O2, O3 смещаются в  $xuz$ -направлениях. Так, для волнового числа  $875.3 \text{ cm}^{-1}$  вклад атомов P составляет 8%, а атомов O3 — 89%. Поскольку образование колец  $[\text{P}_3\text{O}_9]$  в плоскости  $xu$  осуществляется посредством атомов O3, то этот тип колебаний относится к ассиметричным  $\nu(\text{O3}-\text{P}-\text{O3})$ . Для колебания с волновым числом  $519.1 \text{ cm}^{-1}$  доля фтора увеличилась до 21%, а атомов кислорода O1, O2 и O3 — 14, 45 и 20% соответственно. Таким образом, это  $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ -тип.

Для поляризации  $xu$  неприводимого E представления атомы металлов колеблются только в плоскости, а фтора и кислорода — в трех измерениях. В случае моды с волновым числом  $1275.1 \text{ cm}^{-1}$  атомы фтора с амплитудой 28% смещаются в противоположном атомам O1 (26%), O2 (45%) направлениях, что представляет собой ассиметричные колебания O1-P-O2. В противовес этому моде с волновым числом  $1004.1 \text{ cm}^{-1}$  отвечают

колебания O3-P-O3 с весами фтора 19% и кислорода O3 в 78%.

Векторы поляризации колебательных мод  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$  подтверждают уже установленные закономерности. Для однократно вырожденных мод симметрии B с  $z$ -поляризацией для волнового числа  $1288.8 \text{ cm}^{-1}$  колеблются атомы O1-P-O2 с амплитудными вкладами 45%–17%–38%, а для симметричных O1-P-O2 — с вкладами 38%–14%–46%. Для мод симметрии E с поляризацией  $xu$  для  $\nu(\text{O1}-\text{P}-\text{O2})$  с волновым числом  $1287.7 \text{ cm}^{-1}$  вклады атомов равны 36%–30%–34%, а для  $\nu(\text{P}-\text{O3}-\text{P})$  с  $969.3 \text{ cm}^{-1}$  — фосфора 10%, кислорода 89%.

Для оценки нелинейных оптических свойств фосфатов использовались коэффициенты SHG  $g_{ij}$ , которые с помощью СКПС-процедуры [44,46], рассчитывались в а.е. из первой гиперполяризуемости  $\beta$ , тензора электрической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(2)}$ :

$$g_{ij} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} = \frac{\pi}{V} \beta_{ij}$$

(в обозначениях Фогта). Для выбора оптимальной расчетной модели использовались экспериментальные данные для модельного KDP. Он обладает набором таких свойств, как пьезоэлектрические, ферроэлектрические, электрооптические, нелинейно-оптические, которые используются в различных приложениях. Это первый материал, который благодаря свойствам нелинейности открыл перспективную эру в области фотоники [75]. Кристаллическая структура KDP изучалась в [76], и показано, что при обычных условиях он относится к тетрагональной системе с пространственной группой симметрии  $I42d$  (N 122). Его экспериментальные исследования проведены в [77,78], а теоретические — в [79,67].

*Ab initio* расчет NLO-свойств KDP выполнен с различными функционалами, и результаты для некоторых приведены в табл. 9.

**Таблица 9.** Экспериментальные (Exp.[Ref]) и рассчитанные с различными функционалами параметры структуры  $a, c, V$  и NLO-свойств ( $g_{ij}, \Delta n$ ) KDP

Метод	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$g_{36}, \text{pm/V}$	$\Delta n$
Exp. [77,78]	7.456 [77]	6.975	387.20	0.39 [78]	
Theor. [79]	7.453 [79]	6.971			0.064 [79]
PBE	7.533	6.976	395.82	0.460	0.070
PBE0	7.464	6.922	385.67	0.335	0.062
PBEsol	7.432	6.847	378.16	0.461	0.069
PBEsol0	7.388	6.824	372.47	0.338	0.061

**Таблица 10.** Коэффициенты SHG  $g_{ij}$  (pm/V) и показатель двулучепреломления  $\Delta n$  циклофосфатов

Кристалл	$g_{11}$	$g_{15}$	$g_{16}(g_{14})$	$g_{33}$	$-\Delta n$
KCa(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.034				0.001
KMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.211				0.007
RbCd(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.029				0.015
KZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.260	0.385	0.422	-0.616	0.005
RbZn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.197	0.356	0.453	-0.434	0.001
K <sub>2</sub> Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		0.251	(-0.107)		0.022

Видно, что градиентные функционалы PBE, PBESOL завышают значения коэффициента SHG  $g_{36}$ , а гибридные PBE0, PBESOL0 занижают. Для двойного лучепреломления  $\Delta n$  ситуация обратная. Экспериментальное значение  $g_{36}$  получается путем вычисления среднего значения между соответствующим градиентным и гибридным функционалами.

В табл. 10 приведены рассчитанные с функционалом PBEsol коэффициенты SHG  $g_{ij}$  (pm/V) и двойного лучепреломления  $\Delta n$  для циклофосфатов.

В силу симметрии для гексагональных кристаллов  $g_{xxx} \equiv g_{11} = -g_{12} \equiv g_{xyy}$ , для тригональных  $g_{12} = -g_{11}$ ,  $g_{22} = -g_{16}$ ,  $g_{24} = g_{15}$  и в тетрагональном  $g_{24} = -g_{15}$ . В гексагональных KMPO, KCPO, RCPO отлична от нуля всего одна компонента тензора  $g_{11}$ . В отношении к значению  $g_{36}$  KDP показатель эффективности SHG будет составлять соответственно 0.5, 0.1, 0.1. Для RCPO это соответствует экспериментальным данными [22]. Вместе с тем для KMPO он в два раза выше, чем определено в [22]. На более низкую эффективность SHG может также указывать малое значение двулучепреломления  $\Delta n$  — в два раза меньше, чем в RCPO. Симметрия пространственной группы  $R3$  в  $AZn(PO_3)_3$  ( $A = K, Rb$ ) определяет четыре отличных от нуля независимых коэффициента SHG ( $g_{11}, g_{15}, g_{16}$  и  $g_{33}$ ). Рассчитанные в [24] значения коэффициентов  $g_{11}, g_{15}, g_{33}$  для KZPO, RZPO меньше, чем в табл. 10, а для  $g_{16}$  — больше. При сравнении экспериментальных и теоретических коэффициентов SHG следует иметь в виду, что в первом случае падающий свет имеет конечную длину волны

(как правило, 1064 nm), а во втором она полагается бесконечной.

Для оценки эффективности SHG путем усреднения из табл. 10 был получен эффективный коэффициент  $g_{\text{eff}}$ , а затем вычислена сама эффективность. Для KZPO это дало значение в 0.6 KDP, что совпадает с экспериментальным, а для RZPO — всего 0.5, что меньше, чем в KZPO и в эксперименте [26]. Для тетрагонального KSP0 усреднение коэффициентов дает теоретическую эффективность в 0.4 KDP. Аналогичные данные для функционала PBEsol0 приводят к существенно меньшим значениям. Для всех исследуемых фосфатов получены очень низкие значения двойного лучепреломления, что в целом нехарактерно для NLO-кристаллов.

Исследуемые фосфаты, в отличие от двойных карбонатов [49], относятся к нецентросимметричным кристаллам с отличными от нуля коэффициентами  $g_{ij}$ . Однако другой важный для NLO-материалов показатель двойного лучепреломления оказался на порядки меньшим, чем в двойных карбонатах с плоским анионом, где он равен примерно 0.16. Видимо, низкое значение двойного лучепреломления является отличительным свойством циклофосфатов.

## 6. Заключение

*Ab initio* исследования показывают, что в слоистых гексагональных фосфатах KMg(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, KCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RbCd(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> атомы фтора и кислорода образуют кольца [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], которые в направлении оси  $c$  объединяются в бесконечные Z-образные цепи. В тригональных KZn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RbZn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> образуются связанные структуры в форме тримеров [P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>], объединенных посредством атомов цинка в шестиугольные кольца вокруг атомов K(Rb). В K<sub>2</sub>Sr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> четыре аниона образуют кольцо [P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>], и электронные облака этих колец слабо перекрываются в направлении оси  $c$ . Полученные спектры инфракрасного поглощения подтверждаются имеющимися экспериментальными данными и свидетельствуют о наличии в фосфатах сложных анионных структурных образований.

Из расчетов зонной структуры и полной и частичной плотности состояний следует, что ширина непрямой запрещенной щели между верхними валентными зонами, образованными  $p$ -состояниями атомов кислорода O1, и нижней незанятой  $p$ -зоны состояний фосфора составляет 5.98, 6.29, 5.60 eV в гексагональных, 6.4 — в тригональных и 6.9 eV — в тетрагональном K<sub>2</sub>Sr(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Рассчитанные коэффициенты генерации второй гармоники для  $AZn(PO_3)_3$  ( $A = K, Rb$ ), KCa(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> оказались в 0.6, 0.5 и 0.1 раз выше, чем в KDP. Это позволяет предположить, что исследуемые фосфаты могут быть перспективными для применения в качестве нелинейно-оптических материалов в области глубокого ультрафиолета.

Из расчетов упругих констант получены линейные модули одноосного сжатия, которые указывают на слабую упругую анизотропию, а отношение объемного модуля сжатия к модулю сдвига — на пластичность  $\text{KCa}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{RbCd}(\text{PO}_3)_3$ . Эти же соединения имеют меньшую температуру Дебая и минимальный коэффициент теплопроводности. Полученные константы прямого и обратного пьезотензоров имеют небольшие значения, и поэтому исследуемые нецентросимметричных циклофосфаты вряд ли могут иметь практические приложения.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] C. Wu, G. Yang, M.G. Humphrey, C. Zhang. *Coordinat. Chem. Rev.* **375**, 459 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.017>
- [2] Y. Liu, Y. Shen, S. Zhao, J. Luo. *Coordinat. Chem. Rev.* **407**, 213152 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213152>
- [3] R.A. Kumar. *J. Chem.* **2013**, 154862 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/154862>
- [4] D.A. Roberts. *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 10, 2057 (1992). <https://ieeexplore.ieee.org/document/159516>
- [5] B.I. Kidyarov. *Crystals* **7**, 4, 109 (2017). <https://doi.org/10.3390/cryst7040109>
- [6] T. Thao Tran, H. Yu, J.M. Rondlinelli, K.R. Poepplmeier, P.S. Halasyamani. *Chem. Mater.* **28**, 15, 5238 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02366>
- [7] W. Wang, D. Mei, S. Wen, J. Wang, Y. Wu. *Chin. Chem. Lett.* **33**, 5, 2301 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.11.089>
- [8] И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко, И.Ф. Дускаев. *ФТТ* **62**, 5, 766 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49243.19M [I.V. Nikiforov, D.V. Deyneko, I.F. Duskaev. *Phys. Solid State* **62**, 5, 860 (2020)].
- [9] M. Mutailipu, K.R. Poepplmeier, S. Pan. *Chem. Rev.* **121**, 3, 1130 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
- [10] Q. Jing, G. Yang, J. Hou, M. Sun, H. Cao. *J. Solid State Chem.* **244**, 69 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.036>
- [11] X. Liu, P. Gong, Y. Yang, G. Song, Z. Lin. *Coordinat. Chem. Rev.* **400**, 213045 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213045>
- [12] Y.-X. Song, L. Min, Y. Ning. *Chinese J. Struct. Chem.* **39**, 12, 2148 (2020). DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-3028
- [13] J. Dang, D. Mei, Y. Wu, Z. Lin. *Coordinat. Chem. Rev.* **431**, 213692 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213692>
- [14] Z. Bai, L. Liu, D. Wang, C.-L. Hu, Z. Lin. *Chem. Sci.* **12**, 11, 4014 (2021). DOI: 10.1039/d1sc00080b
- [15] S.G. Zhao, P.F. Gong, S.Y. Luo, L. Bai, Z.S. Lin, C.M. Ji, T.L. Chen, M.C. Hong, J.H. Luo. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 24, 8560 (2014). <https://doi.org/10.1021/ja504319x>
- [16] Z. Bai, L. Liu, L. Zhang, Y. Huang, F. Yuan, Z. Lin. *Chem. Commun.* **55**, 58, 8454 (2019). DOI: 10.1039/c9cc04192c
- [17] L. Li, Y. Wang, B.H. Lei, S.J. Han, Z.H. Yang, P.K. Roepplmeier, S.L. Pan. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 29, 9101 (2016). <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06053>
- [18] L. Li, Y. Wang, B.-H. Lei, S. Han, Z. Yang, H. Li, S. Pan. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2, 269 (2017). DOI: 10.1039/c6tc04565k
- [19] M. Wen, H.P. Wu, S.C. Cheng, J. Sun, Z.H. Yang, X.H. Wu, S.L. Pan. *Inorg. Chem. Front.* **6**, 2, 504 (2019).
- [20] N.E. Novikova, N.I. Sorokina, I.A. Verin, O.A. Alekseeva, E.I. Orlova, V.I. Voronkova, M. Tseitlin. *Crystals* **8**, 7, 283 (2018). <https://doi.org/10.3390/cryst8070283>
- [21] P. Yu, L.-M. Wu, L.-J. Zhou, L. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1, 480 (2014).
- [22] M. Abudoureheman, X. Pan, S. Han, Y. Rouzhahong, Z. Yang, H. Wu, S. Pan. *Inorg. Chem.* **57**, 12, 7372 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01017>
- [23] Z. Xie, X. Su, H. Ding, H. Li. *J. Solid State Chem.* **262**, 313 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.032>
- [24] T. Yu, L. Xiong, X. Liu, Y. Yang, Z. Lin, L. Wu, L. Chen. *Cryst. Growth Design* **21**, 4, 2445 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00051>
- [25] M. Sandstrom, D. Bostrom. *Acta Crystallographica E* **60**, Part 2, i15 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536804000303>
- [26] S. Wang, C. Xu, X. Qiao. *Opt. Mater.* **107**, 110102 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110102>
- [27] D. Wei, H.J. Seo. *J. Lumin.* **229**, 117644 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117644>
- [28] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, 4, e1360 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- [29] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **40**, 27, 2364 (2019). <https://doi.org/10.1002/jcc.26013>
- [30] J. Laun, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **39**, 19, 1285 (2018). <https://doi.org/10.1002/jcc.25195>
- [31] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [32] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 13, 136406 (2008); Erratum *Phys. Rev. Lett.* **102**, 039902 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [33] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5648 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [34] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 2, 785 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [35] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 13, 6158 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- [36] A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria. *J. Chem. Phys.* **125**, 22, 224106 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
- [37] L. Schimka, J. Harl, G. Kresse. *J. Chem. Phys.* **134**, 2, 024116 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3524336>
- [38] E. Weintraub, T.M. Henderson, G.E. Scuseria. *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 4, 754 (2009). <https://doi.org/10.1021/ct800530u>
- [39] N. Handy, T. Yanai, D. Tew. *Chem. Phys. Lett.* **393**, 1–3, 51 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
- [40] R. Menchón, G. Colizzi, C. Johnston, F. Torresi, J. Lasave, S. Koval, J. Kohanoff, R. Migoni. *Phys. Rev. B* **98**, 10, 104108 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.104108>
- [41] D.C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, P. Hyldgaard, B.I. Lundqvist. *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 5, 599 (2005). <https://doi.org/10.1002/qua.20315>



- [42] S. Grimme, A. Hansen, J.G. Brandenburg, C. Bannwarth. *Chem. Rev.* **116**, 9, 5105 (2016). <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [43] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *J. Comput. Chem.* **32**, 7, 1456 (2011). <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [44] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **128**, 1, 014110 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2817596>
- [45] R. Orlando, V. Lacivita, R. Bast, K. Ruud. *J. Chem. Phys.* **132**, 24, 244106 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3447387>
- [46] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **129**, 24, 244110 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3043366>
- [47] M. Ferrero, B. Civalleri, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **131**, 21, 214704 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3267861>
- [48] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [49] Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **64**, 11, 1726 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53326.386 [Yu.N. Zhuravlev. *Phys. Solid State* **64**, 11, 1700 (2022)].
- [50] J. Sun, H. Wu, M. Mutailipu, Z. Yang, S. Pan. *Dalton Trans.* **48**, 35, 13406 (2019). <https://doi.org/10.1039/C9DT02842K>
- [51] Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабелъников. *Изв. РАН. Сер. физ.* **86**, 10, 1486 (2022). DOI: 10.31857/S0367676522100258 [Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **86**, 10, 1230 (2022)].
- [52] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi. *Comp. Phys. Commun.* **180**, 10, 1753 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.04.022>
- [53] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi. *Phys. Chem. Minerals* **41**, 2, 151 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0630-4>
- [54] Z. Hu, M. Lan, D. Huang, P. Huang, S. Wang. *Crystals* **12**, 9, 1323 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12091323>
- [55] M. Born, K. Huang. *Dynamics Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Oxford, UK (1954).
- [56] F. Mouhat, F.-X. Coudert. *Phys. Rev. B* **90**, 22, 224104 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>
- [57] Н.А. Абдуллаев. *ФТТ* **48**, 4, 623 (2006). [N.A. Abdullaev. *Phys. Solid State* **48**, 4, 663 (2006)].
- [58] P. Jund, R. Viennois, X.M. Tao, K. Niedziolka, J.C. Tedenac. *Phys. Rev. B* **85**, 22, 224105 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224105>
- [59] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig (1928). <https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>
- [60] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 1, 4958 (1929). <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [61] R. Hill. *J. Mechan. Phys. Solids* **11**, 5, 357 (1963). [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(63\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90036-X)
- [62] Ю.Н. Журавлев. *Изв. АлтГУ. Физика* **1**, 123, 23 (2022). [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2022\)1-03](https://doi.org/10.14258/izvasu(2022)1-03)
- [63] Y. Zhuravlev, V. Atuchin. *Molecules* **27**, 20, 6840 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27206840>
- [64] S.F. Pugh. *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 367, 823 (1954).
- [65] Y. Zhou, B. Liu. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 13–14, 2817 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.020>
- [66] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 7, 909 (1963). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- [67] R.E. Menchón, F. Torresi, J. Lasave, S. Koval. *Condens. Matter Phys.* **25**, 4, 43709 (2022). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.01538>
- [68] D.R. Clarke. *Surf. Coat. Technol.* **163–164**, 67 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
- [69] A. Erba, Kh.E. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille, M. Rerat. *Phys. Rev. B* **88**, 3, 035102 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.035102
- [70] P. Krempf, G. Schleinzer, W. Wallnöfer. *Sensors. Actuators A* **61**, 1–3, 361 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(97\)80289-0](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)80289-0)
- [71] C.R. Bowen, V.Y. Topolov, A.K. Hyunsun. *Modern Piezoelectric Energy-Harvesting Materials* (Springer Series in Materials Science, 238). Springer Int. Publishing, Imprint, Springer (2016).
- [72] E.J.L. Gomes, S.G.C. Moreira, A.S. de Menezes, A.O. dos Santos, D.P. Pereira, P.C. de Oliveira, C.M.R. Remédios. *J. Synchrotron Rad.* **17**, Part 6, 810 (2010). <https://doi.org/10.1107/S0909049510039956>
- [73] G. Clementi, F. Cottone, A. Di Michele, L. Gammaitoni, M. Mattarelli, G. Perna, M. López-Suárez, S. Baglio, C. Trigona, I. Neri. *Energies* **15**, 17, 6227 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15176227>
- [74] Y. Wang, D. Sun, J. Chen, C. Shen, G. Liu, D. Wang, S. Wang. *Optik* **251**, 168481 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168481>
- [75] P. Santhanaraghavan, P. Ramasamy. *Sci. Technol.* **2**, 53 (2001). DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00010-3
- [76] G.M. Meyer, R.J. Nelmes, C. Vettier. *J. Phys. C* **13**, 21, 4035 (1980). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/13/21/009>
- [77] K. Manimekalai, P. Jayaprakash, N. Padmamalini, S. Rama. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34**, 171 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09594-8>
- [78] P.S. Halasyamani, W. Zhang. *Inorg. Chem.* **56**, 3, 12077 (2017). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02184
- [79] H.A.R. Aliabad, M. Fathabadi, I. Ahmad. *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 6, 865 (2012). <https://doi.org/10.1002/qua.24258>

Редактор Е.В. Толстякова