

04,13

***Ab initio* исследования структурных, электронных и колебательных свойств кристаллов со структурой белоусовита**

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2024 г.

В окончательной редакции 5 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июня 2024 г.

Методами теории функционала плотности в обобщенно-градиентном приближении PBE с дисперсионной поправкой D3 и базисом локализованных орбиталей программного кода CRYSTAL выполнен расчет кристаллической, электронной и колебательной структуры белоусовита и его синтетических аналогов $AZn(SO_4)X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br, I$). Установлены зависимости постоянных решетки, межатомных расстояний от среднего радиуса катионов A и анионов X . Выполнены расчеты распределения плотности электронных состояний и определена их природа. Показано, что структурные особенности кристаллов проявляются в инфракрасных спектрах поглощения, где отдельные полосы в области $1120\text{--}1170$ и $940\text{--}970\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниям атомов серы и кислорода $[SO_4]$ с различными расстояниями $S\text{--}O$. Колебания атомов $Zn\text{--}O$ приходятся на область волновых чисел 350 см^{-1} , а $Zn\text{--}X$ — от 310 см^{-1} и ниже. Колебательные моды для $A\text{--}O$ атомов имеют низкую интенсивность, и их волновые числа приходятся на область ниже 150 см^{-1} . Полученные закономерности могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров и идентификации белоусовита, его синтетических аналогов и их смесевых составов.

Ключевые слова: теория функционала плотности, синтетические кристаллы, кристаллическая структура, плотность состояний, химическая связь, колебательные спектры, инфракрасное поглощение.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58599.149

1. Введение

Природный минерал белоусовит обнаружен на вулкане Толбачик, полуостров Камчатка, Россия [1]. Он встречается в виде зерен неправильной формы и микрокристаллических масс, связанных с другими минералами. В fumarолах Толбачика достоверно идентифицировано около 350 видов минералов, в том числе 123 минерала, впервые открытых здесь [2]. Эмпирическая формула белоусовита $K_{0.97}Rb_{0.01}Zn_{1.00}S_{1.01}O_{4.03}Cl_{0.97}$, а идеальная — $KZn(SO_4)Cl$. Это моноклинный кристалл с пространственной группой $P21/c$, структура которого детально исследована в [3]. Она состоит из бесконечных слоев $[ZnSO_4Cl]$ и ионов K^+ . Слои образованы общими углами смешанно-лигандных тетраэдров ZnO_3Cl и тетраэдров SO_4 . В [4] показано, что кристаллическая структура белоусовита фактически является архетипом для большого семейства образующих морфотропную серию изоструктурных синтетических соединений $AZn(TO_4)X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4; T = S, Se; X = Cl, Br, I$), которые были получены методами плавления и испарения путем реакции AX и $ZnTO_4$ либо при высоких температурах, либо в горячих водных растворах. Из них только два синтетических соединения были описаны ранее [5]. Это довольно редкая ситуация, когда большое количество кристаллов с разными радиусами катионов и анионов имеют одинаковую структуру, что позволяет изучить

особенности их электронной и колебательной структуры и на этой основе исследовать зависимости „структурасвойство“ между микроскопическими и макроскопическими параметрами.

Поскольку структуры $AZn(SO_4)X$ получены относительно недавно, детальные экспериментальные исследования их физических свойств отсутствуют. В этой связи актуальными являются методы *ab initio* компьютерного моделирования. Такой подход обеспечивает практическую предсказуемость микроструктур и макросвойств кристаллических материалов благодаря своим достоинствам. Во-первых, он может определять микроскопические и внутренние атомные и электронные характеристики материалов, чтобы дать на глубоком уровне единое описание их свойств. Во-вторых, он может быстро получить большой объем информации о свойствах материала и эффективно моделировать экстремальные условия, которые трудно достичь экспериментально. За последнее десятилетие был разработан большой набор вычислительных программ [6], которые способствовали развитию исследований свойств новых кристаллических систем и послужили поводом для последующих экспериментальных исследований. Целью настоящей работы является установление закономерностей проявлений особенностей взаимодействий структурных элементов с физическими свойствами кристаллических сульфатов со структурой белоусовита $AZnSO_4X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br, I$).

2. Метод расчета

Структура, электронные и колебательные свойства кристаллов изучались методами теории функционала плотности (DFT) в сочетании с методом Хартри-Фока в пакете программного обеспечения CRYSTAL [7]. Кристаллические орбитали задаются линейными комбинациями локализованных атомных функций гауссова типа, чьи экспоненты и коэффициенты определяются из полноэлектронного набора для атомов кислорода (8^2s)-($4^6 1^0 1^0 sp$)-($1^0 1^0 d$) [8], серы (8^2s)-($6^8 3^6 1^0 1^0 sp$)-($1^0 1^0 d$) [9], цинка (8^2s)-($6^8 4^8 1^2 1^0 sp$)-($4^1 0 1^0 d$) [10], хлора (8^2s)-($6^8 3^7 1^0 sp$) [11], псевдопотенциального для брома, йода ($1^2 1^0 1^0 1^0 s$)-($1^5 1^0 1^0 1^0 p$) [12], для них же — полноэлектронные DZVP [13], а для атомов щелочных металлов и таллия — псевдопотенциальные DZVP и TZVP [14,15]. Здесь использованы следующие обозначения: цифра указывает количество гауссовых функций в разложении орбитали типа s, sp, p, d, а надстрочный индекс — числа их заполнения. Описание базисных наборов двойной и тройной дзета-валентности с поляризационным качеством (DZVP и TZVP) можно найти в цитируемой литературе.

Использовались обменно-корреляционные функционалы в обобщенно-градиентном приближении DFT одной из самых распространенных форм функционала Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [16], дополненном эмпирической дисперсионной поправкой в форме D3(BJ) [17] и адаптированным для твердых тел PBEsol [18].

Пороги, контролирующие точность кулоновских и обменных рядов, установлены равными 8, 8, 8, 8, 16 [19]. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки Монхорста–Пака [20] $4 \times 4 \times 4$ с 30 независимыми k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не ниже 10^{-9} а. у. (1 а. у. = 27.21 eV).

Вычисление частот гармонических колебаний атомов решетки проводилось с помощью процедуры FREQCALC [21,22]. Гармонические частоты ν_n фононов в точке Γ ($k = 0$, центр первой зоны Бриллюэна) получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе W , которая определяется численным дифференцированием аналитических градиентов по декартовым координатам атомов:

$$W_{ai,\beta j}(\Gamma) = \frac{H_{ai,\beta j}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}.$$

Здесь $H_{ai,\beta j}$ есть вторая производная энергии, получаемая численно из аналитических градиентов, M_α и M_β — атомные массы; греческие и латинские индексы соответственно относятся к атомам и декартовым координатам. Интенсивность инфракрасного поглощения для ν_n -колебания вычисляется с помощью тензора эффективного заряда Борна, который характеризует изменение электронной конфигурации при смещении атома и является его динамической характеристикой [23].

Для установления линейных зависимостей между различными величинами используется коэффициент корреляции, который рассчитывается по формуле

$$K = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{fit}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{data}} - \bar{y})^2}},$$

где среднее значение $\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$, data — исходное, fit — интерполированное значение соответствующей величины, N — количество измерений.

3. Кристаллическая структура

Для *ab initio* исследования кристаллической структуры $AZnSO_4X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $X = Cl, Br, I$) (далее по тексту — AZSX) использовались различные базисные наборы и функционалы. Контроль точности осуществлялся с помощью относительного среднеквадратичного отклонения

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i^{\text{theor}} - f_i^{\text{exp}}}{f_i^{\text{exp}}} \right)^2}$$

по 27 структурным параметрам, в том числе постоянным решетке a , b , c , моноклинному углу β , объему ячейки V ; четырем расстояниям R_{A-O} , четырем R_{S-O} , трем R_{Zn-O} , двум R_{A-X} , R_{Zn-X} и девяти углам $\angle O-A-O$, $\angle O-Zn-X$, $\angle O-S-O$. Использование базисных наборов DZVP [13,14,15] для всех атомов в сочетании с функционалом PBE-D3 привело к Δ от 4.5 до 7.7% на разных кристаллах. При этом для некоторых из них нарушалась установленная в эксперименте [4] последовательность в расстояниях между атомами металлов A , Zn и кислорода O , галогена X . Это связано с тем, что получающийся в расчетах моноклинный угол β имел значение, близкое к 90° , тогда как в эксперименте он изменяется в пределах от 94° до 99° . Правильной последовательности расположения удалось добиться, когда для атомов цинка, серы, кислорода и галогена были выбраны базисы [8,9,10–12]. Добиться минимальных значений среднеквадратичных отклонений (менее 2.9%) удалось выбором DZVP [14] наборов атомов K , Rb и TZVP [15] для Cs , Tl . Несколько лучшие результаты показал функционал PBEsol, но с учетом временных затрат оптимальным оказался функционал PBE-D3, результаты с которым в дальнейшем используется по умолчанию.

В табл. 1 приведены измеренные в эксперименте и полученные в результате полной оптимизации геометрии (постоянные решетки и координаты атомов) структурные данные для кристаллов AZSX, а рис. 1 иллюстрирует элементарную ячейку.

Как следует из табл. 1, имеет место удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Наименьшее отклонение $\Delta = 1.45\%$ наблюдается в $RbZn(SO_4)I$ (далее по тексту — RZSI), где наиболее

Таблица 1. Постоянные решетки a , b , c , угол β , объем V , кратчайшие расстояния R_{A-O} , R_{Zn-O} , R_{Zn-X} для моноклинных кристаллов $AZn(SO_4)X$ с указанием среднеквадратичного отклонения Δ между рассчитанными с функционалом PBE-D3 и измеренными экспериментально в [4] (Exp)

| Кристалл; Δ , % | Метод | a , Å | b , Å | c , Å | β , ° | V , Å ³ | R_{A-O_4} , Å | R_{Zn-O_1} , Å | R_{S-O_4} , Å | R_{Zn-X} , Å |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|-------------|----------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|
| KZn(SO ₄)Cl; 1.83 | Exp | 6.9324 | 9.606 | 8.2227 | 96.524 | 544.0 | 2.753 | 1.941 | 1.430 | 2.1871 |
| | PBE-D3 | 6.9770 | 9.6655 | 8.2640 | 96.732 | 553.45 | 2.7658 | 1.9618 | 1.4712 | 2.2683 |
| KZn(SO ₄)Br; 2.13 | Exp | 7.0420 | 9.7207 | 8.4233 | 98.201 | 570.71 | 2.736 | 1.955 | 1.435 | 2.3190 |
| | PBE-D3 | 7.0759 | 9.7524 | 8.4468 | 98.391 | 576.64 | 2.7543 | 1.9741 | 1.4699 | 2.3921 |
| RbZn(SO ₄)Cl; 1.78 | Exp | 7.2692 | 9.6261 | 8.3178 | 95.524 | 579.33 | 2.8998 | 1.9448 | 1.4337 | 2.1914 |
| | PBE-D3 | 7.3817 | 9.7368 | 8.3623 | 94.831 | 598.90 | 2.9350 | 1.9618 | 1.4724 | 2.2714 |
| RbZn(SO ₄)Br; 1.95 | Exp | 7.3 573 | 9.7091 | 8.5 753 | 97.820 | 606.86 | 2.905 | 1.9527 | 1.4330 | 2.3236 |
| | PBE-D3 | 7.4831 | 9.7625 | 8.7012 | 98.079 | 629.35 | 2.9446 | 1.9767 | 1.4695 | 2.4044 |
| RbZn(SO ₄)I; 1.45 | Exp | 7.5036 | 9.8981 | 8.8015 | 99.175 | 645.34 | 2.947 | 1.969 | 1.433 | 2.5148 |
| | PBE-D3 | 7.5803 | 9.9704 | 8.8752 | 99.255 | 662.04 | 2.9802 | 1.9876 | 1.4684 | 2.5791 |
| CsZn(SO ₄)Cl; 2.34 | Exp | 7.6854 | 9.6794 | 8.4492 | 95.303 | 625.85 | 3.089 | 1.9405 | 1.431 | 2.1938 |
| | PBE-D3 | 7.8732 | 9.7065 | 8.2733 | 93.227 | 631.25 | 3.0859 | 1.9680 | 1.4753 | 2.2674 |
| CsZn(SO ₄)Br; 1.85 | Exp | 7.7892 | 9.7910 | 8.7355 | 97.290 | 660.82 | 3.116 | 1.952 | 1.430 | 2.3294 |
| | PBE-D3 | 7.8579 | 9.8412 | 8.8578 | 97.674 | 678.85 | 3.1404 | 1.9773 | 1.4708 | 2.4037 |
| CsZn(SO ₄)I; 1.89 | Exp | 9.449 | 8.311 | 9.393 | 96.982 | 732.2 | 2.993 | 1.979 | 1.444 | 2.4859 |
| | PBE-D3 | 9.5371 | 8.3104 | 9.4411 | 97.640 | 741.64 | 3.0364 | 2.0067 | 1.4760 | 2.5663 |
| TlZn(SO ₄)Cl; 2.27 | Exp | 7.341 | 9.622 | 8.1632 | 94.012 | 575.2 | 2.906 | 1.942 | 1.451 | 2.220 |
| | PBE-D3 | 7.5034 | 9.5621 | 8.0490 | 92.910 | 576.76 | 2.9555 | 1.9645 | 1.4762 | 2.2644 |
| TlZn(SO ₄)Br; 2.88 | Exp | 7.3746 | 9.7060 | 8.3810 | 96.370 | 596.19 | 2.897 | 1.939 | 1.434 | 2.3323 |
| | PBE-D3 | 7.5375 | 9.7782 | 8.6777 | 98.258 | 632.94 | 2.9628 | 1.9733 | 1.4707 | 2.3953 |

точно вычислены расстояния R_{A-O} (0.80%) и расстояния R_{Zn-O} (0.57%). Также неплохо получились структурные параметры в RbZn(SO₄)Cl (далее по тексту — RZSC), где $\Delta = 1.78\%$, а отклонения в соответствующих расстояниях равны 1.11% и 0.55%. Хуже обстоит ситуация в TlZn(SO₄)Br (далее по тексту — TZSB), где наибольшие отклонения имеются для постоянных решетки Δ_{abc} (3.46%) и расстояний R_{A-O} (2.87%), R_{S-O} (3.19%). Среднеквадратичное отклонение Δ_{abc} также велико (1.96%) для RbZn(SO₄)Br (далее по тексту — RZSB), а меньше всего (0.55%) в KZn(SO₄)Br (далее по тексту — KZSB) и (0.81%) в CsZn(SO₄)I (далее по тексту — CZSI). Существенно завышены в сравнении с экспериментом расстояния R_{S-O} в сульфат-анионе. Наибольшие отклонения (3.34%) наблюдаются в CsZn(SO₄)Cl (далее по тексту — CZSC), 3.13% в CsZn(SO₄)Br (далее по тексту — CZSB) и 3.08% в KZn(SO₄)Cl (далее по тексту — KZSC). Углы между атомами хуже всех (3.21%) получились в TlZn(SO₄)Cl (далее по тексту — TZSC). Расчетные структурные

расхождения следует учитывать при анализе других полученных данных.

В кристаллах AZSX атомы щелочного металла A, цинка Zn, серы S, галогенов Cl, Br, I занимают в кристаллической решетке уникальные позиции, тогда как атомы кислорода — четыре: O1, O2, O3 и O4. В сульфат-анионе [SO₄] расстояния S—O для четырех атомов кислорода различаются. Для всех кристаллов R_{S-O_4} является минимальным. В KZSC далее следуют O1 на удалении 1.522 Å (1.479 Å в [4]), O3 — 1.527 (1.479) Å и O2 — 1.528 (1.48) Å. Однако уже в KZSB этот порядок другой: O1 — на 1.524 Å, O2 — 1.525 Å, O3 — 1.525 Å; в RZSI — третий: O2 — на 1.526 Å, O1 — 1.527 Å, O3 — 1.537 Å. Адекватно расстояниям изменяются и углы между атомами серы и кислорода. В KZSC последовательность четырех углов $\angle O_4-S-O, \dots, \angle O-S-O_4$ будет иметь вид 112.56, 102.84, 108.94, 109.43 °, а в KZSB уже 111.79, 109.65, 108.48, 113.08 °. Таким образом, в каждом из кристаллов сульфат-ион имеет искаженную тетраэдри-

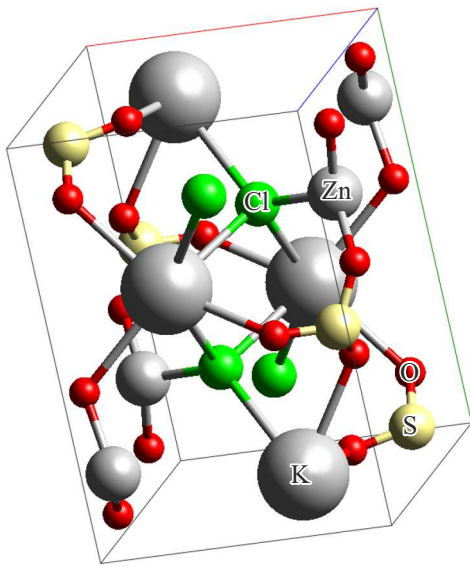


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла $KZn(SO_4)Cl$.

ческую структуру с различными длинами связи S–O и углами $\angle O-S-O$.

Атом щелочного металла окружен атомами кислорода и галогена, и конфигурация AO_nX_m не является общей для всех кристаллов в части значений n и m . Так, в KZSC по расчетным данным последовательность A–O выглядит следующим образом: O4 на 2.766 Å (2.753 Å в эксперименте [4]), O4 — 2.781 (2.766) Å, O3 — 2.848 (2.879) Å, O2 — 2.925 (2.966) Å, O1 — 2.967 (2.994) Å, а последовательность расстояний A–Cl — 3.2095, 3.2659, 3.2938 (3.2493, 3.2650, 3.3365) Å. Таким образом, в этом кристалле окружение калия имеет вид KO_5Cl_3 . В KZSB в указанной выше последовательности O2 и O1 меняются местами и добавляется еще один атом, O1, на 3.463 Å. Таким образом, здесь имеет место окружение KO_6Br_3 . Такое же окружение имеют и кристаллы RZSC, RZSB. Для RZSI кислородное окружение не меняется, а для R_{A-1} только два атома йода предшествуют атомам серы и, таким образом, окружение имеет вид RbO_6I_2 . Для соединений цезия имеются небольшие отличия между расчетными и экспериментальными расстояниями между атомами кислорода и цезия. По данным [4], для CZSC оно имеет вид CsO_6Cl_3 , в CZSB уже CsO_7Br_3 , а в теоретических расчетах, наоборот, сначала 7, а потом 6. В CZSI расстояние Cs–S в 3.8369 Å (3.8213 Å [4]) становится больше, чем Cs–I в 3.9139 (3.9213) Å, и окружение определяется как CsO_7 , которого не имеет никакой другой кристалл из серии AZSX. В соединениях таллия порядок следования первых четырех атомов кислорода совпадает с KZSC, а два остальных попадают за атом галогена, так что для них также сохраняется формула PbO_6Cl_3 и PbO_6Br_3 .

Ближайшее окружение атома цинка во всех кристаллах остается одинаковым и описывается формулой

ZnO_3X ($X = Cl, Br, I$). Однако порядок следования атомов кислорода по мере удаления от атома цинка будет различный. Так, в RZSC эта последовательность имеет вид: O1 (1.962 Å), O3 (1.971 Å), O2 (1.989 Å), в CZSB — O3 (1.960 Å), O1 (1.960 Å), O2 (1.988 Å), а в TZSC — O1 (1.964 Å), O2 (1.963 Å), O3 (2.009 Å). Эти различия должны проявиться в колебательных спектрах кристаллов.

Установим рядовые зависимости структурных параметров. Для этого следует выбрать одну универсальную величину, от которой они будут зависеть линейным образом. Удобно использовать ионные радиусы ионов [24], зависящие от координационного окружения. Для ионов щелочных металлов и таллия с учетом кислородного окружения радиусы R_A выбраны как 1.375 Å (KZSC), 1.38 Å (KZSB), 1.52 Å (RZSC, RZSB, RZSI), 1.67 Å (CZSC, CZSB), 1.705 Å (CZSI), 1.50 Å (TZSC, TZSB) и для галогенов R_X равны для хлора 1.81 Å, брома 1.96 Å, йода 2.20 Å. Для каждого кристалла средний радиус определяется как $R_{AX} = (R_A + R_X)/2$. Тогда интерполяционная формула для параметра f будет иметь вид $f = f_0 + f_1 \cdot R_{A-X}$, где коэффициенты f_0, f_1 определяются для всех десяти исследуемых кристаллов. f_0 имеет размерность величины f , а f_1 — размерность f , деленную на Å. Точность процедуры оценивается коэффициентом корреляции K . Формулу можно использовать для предсказаний в других подобных кристаллах и твердых растворах на их основе. Например, с коэффициентом корреляции 0.91 можно рассчитать постоянную решетки c , Å = 2.685 + 3.393 R_{A-X} . Для постоянной a $K = 0.84$, тогда как для постоянной b K мал ввиду выпадающего значения для CZSI. Для объема элементарной ячейки имеем V , Å³ = –255.3 + 507.1 R_{A-X} ($K = 0.98$). Для экспериментальных значений объема ячейки коэффициент корреляции чуть ниже 0.97. Высокие коэффициенты K имеют зависимости для межатомных расстояний R_{Zn-O1} , Å = 1.77 + 0.112 R_{A-X} (0.93), R_{Zn-X} , Å = 0.74 + 0.942 R_{A-X} (0.86), R_{A-X} , Å = 0.092 + 1.951 R_{A-X} (0.99) и углов $\angle O4-A-O4^\circ$ = –83.46 + 98.94 R_{A-X} (0.84). Такие же зависимости устанавливаются и для экспериментальных кристаллографических параметров. Как это следует из формул, с увеличением среднего радиуса катиона-аниона соответствующие расстояния увеличиваются, что является вполне закономерным результатом.

4. Электронная структура

Строение кристалла определяется взаимодействиями между образующими его элементами. В свою очередь, их механизмы описываются с помощью перераспределения электронного заряда между атомами. Если заряд перераспределяется с одного на другой, то это принято называть ионной связью, а если электроны с большей вероятностью находятся между ними, то ковалентной. Наглядным образом это демонстрирует деформационная

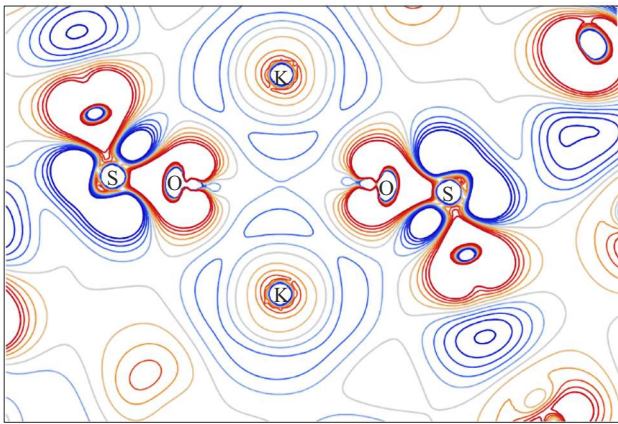


Рис. 2. Деформационная плотность $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ в плоскости с кратчайшими расстояниями $\text{K}-\text{O}_4$.

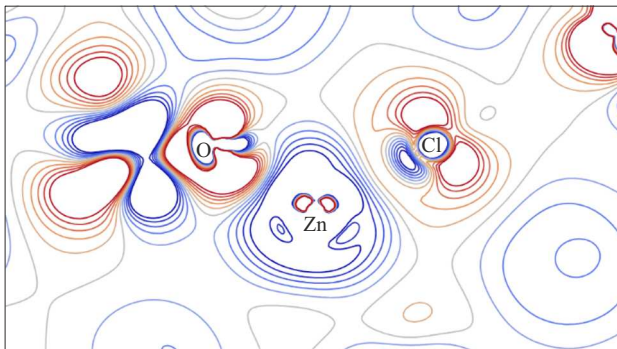


Рис. 3. Деформационная плотность $\text{KZn}(\text{SO}_4)\text{Cl}$ в плоскости с кратчайшими расстояниями $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{Cl}$.

плотность $\Delta\rho$, которая определяется разностью между кристаллической и плотностью невзаимодействующих атомов. На рис. 2 приведена деформационная плотность KZSC в плоскости с кратчайшими расстояниями $R_{\text{K}-\text{O}_4}$, а на рис. 3 — с $R_{\text{Zn}-\text{O}_1}$, $R_{\text{Zn}-\text{Cl}}$. Для остальных кристаллов $\Delta\rho$ имеет качественно подобный вид.

Как это следует из распределения $\Delta\rho$, электронный заряд уменьшается в области щелочного металла и цинка, так что образуются катионы калия с зарядом $+0.92|e|$, где e — заряд электрона, и цинка $+0.87|e|$. Заряд иона рассчитывается как разность заряда ядра и заселенности всех электронных оболочек атома PA , определенная по схеме Малликена. Первый не сильно отличается от формального заряда $+1$, а второй — значительно, от $+2|e|$. Поэтому для калия химическая связь имеет преимущественно ионный, а для цинка — ковалентный характер. Также положительный заряд имеет и атом серы, где он равен $+1.29|e|$. Деформационная плотность вблизи ядер атомов кислорода и хлора отрицательная (электронный заряд вытекает из этой области), и положительная на линиях связи $\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Zn}-\text{Cl}$ и за ядрами в форме тора. Такое её распре-

деление для хлора, в отличие от галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, является нетипичным. За счет избыточных электронов заряд кислорода становится равным $-0.63|e|$, а хлора — $-0.53|e|$. Заселенность перекрывания электронных оболочек атомов на линии связи $\text{Zn}-\text{O}$ — $0.15e$, $\text{Zn}-\text{Cl}$ — еще больше, $0.25e$, а на линии $\text{S}-\text{O}_4$ — $0.47e$. Для других атомов кислорода она меньше, но возрастает по мере изменения расстояний: $P_{\text{S}-\text{O}_1} = 0.317e$, $P_{\text{S}-\text{O}_3} = 0.322e$, $P_{\text{S}-\text{O}_2} = 0.351e$.

Заряд атомов металлов не изменяется в ряду галогена, и для рубидия равен $+0.98|e|$, цезия $+0.92|e|$ и таллия $+0.95|e|$. Для цинка он линейно убывает примерно как Q_{Zn} , $|e| = 1.16 - 0.172R_{\text{A}-\text{X}}(0.76)$. Заряд атома хлора в ряду металла $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ изменяется как $-0.53, -0.57, -0.53, -0.52|e|$, брома — $-0.51, -0.56, -0.53, -0.50|e|$, а йода — $-0.53, -0.47|e|$. Заселенность перекрывания связи $\text{Zn}-\text{O}$ слабо изменяется от соединения к соединению; исключение составляет CZSI , где она равна $0.14e$. Заселенность перекрывания связи $\text{Zn}-\text{X}$ ожидаемо увеличивается с ростом $R_{\text{A}-\text{X}}$ со скоростью $0.148 e/\text{\AA}$, так что в CZSI достигает значения $0.3e$. Заселенность перекрывания на линии связи $\text{S}-\text{O}_4$ максимальна в $0.51e$ для соединений рубидия, минимальна для таллия $0.37e$.

Энергетическое распределение электронов в кристалле определяется зонным спектром — зависимостью энергии от волнового вектора $E_n(k)$ и плотностью состояний $N(E)$ — числом электронных состояний в ячейке на единицу энергии. Спектр $E_n(k)$ в области занятых состояний характеризуется наличием отдельных полос слабо дисперсных зон, а в области незанятых состояний — наличием двух полос, разделенных запрещенным участком энергий и имеющих разную природу. Нижняя из четырех зон имеет анионную природу, а верхняя — катионную. Плотность электронных состояний всех десяти кристаллов приведена на рис. 4, где цветом выделены парциальные вклады от отдельных атомов. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние.

Узкая полоса остовных s -состояний щелочных металлов располагается в области примерно -27 eV для калия, $(-25.3) - (-24.3) \text{ eV}$ для рубидия и $(-20.3) - (-19.0) \text{ eV}$ для цезия. С увеличением от йода к хлору её ширина составляет $0.01 - 0.07 \text{ eV}$. Полоса p -состояний калия шириной примерно 0.16 eV лежит в области $(-11.2) - (-10.6) \text{ eV}$, рубидия шириной порядка 0.22 eV в области $(-9.0) - (-8.0) \text{ eV}$ и для цезия — 0.55 eV в области $(-6.7) - (-5.4) \text{ eV}$. Для таллия зона d -состояний располагается примерно в области энергий $(-8.8) - (-8.7) \text{ eV}$. Ширина d -зоны цинка убывает с ростом радиуса $R_{\text{A}-\text{X}}$ от 0.95 eV в KZSC до 0.75 eV в CZSI по закону $E_d, \text{ eV} = 1.85 - 0.54R_{\text{A}-\text{X}}(0.85)$. Её центр тяжести располагается в области -5.56 eV в CZSI и -4.42 eV в KZSC . В соединениях цезия она частично перекрывается с p -состояниями металла. Валентные s -состояния серы и кислорода в KZSC имеют ширину 0.07 и 0.27 eV с центрами тяжести -22.6 и -18.6 eV .

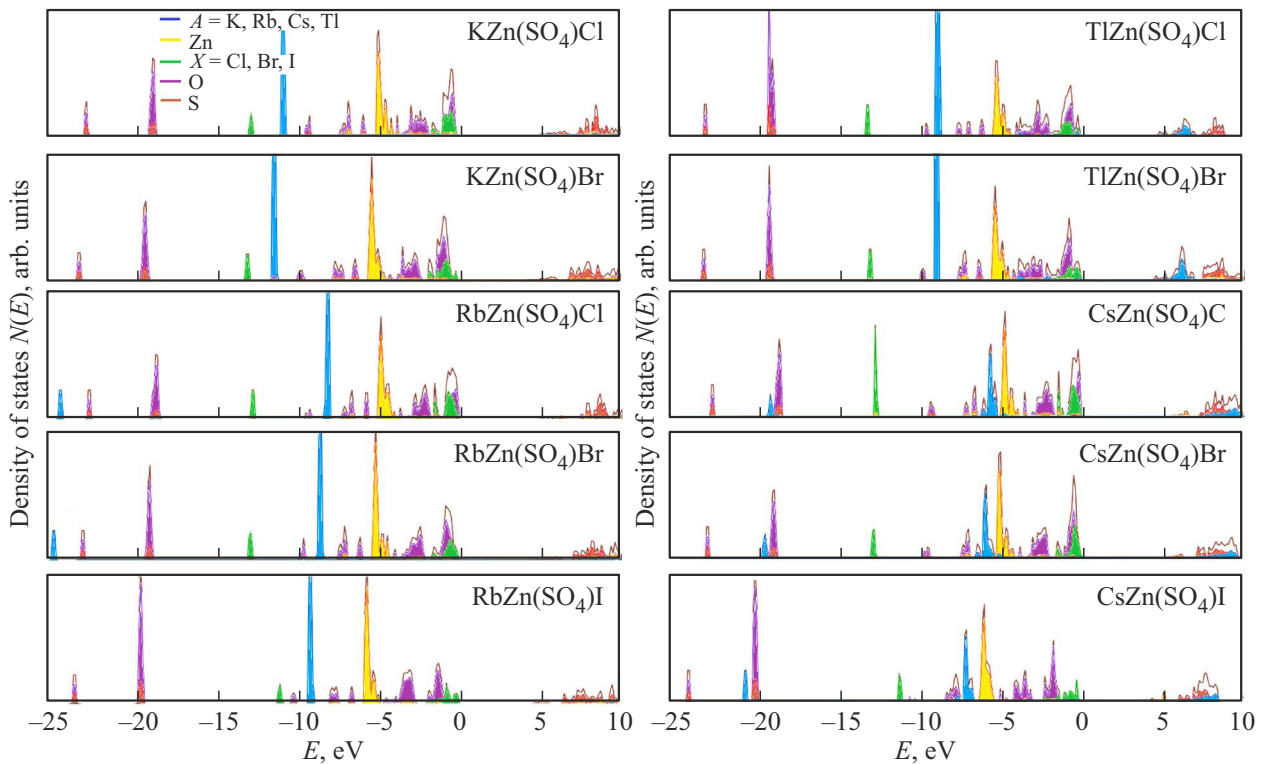


Рис. 4. Полная и парциальная плотность электронных состояний $N(E)$ кристаллов $AZn(SO_4)X$.

В других соединениях они мало изменяют свои энергетические параметры. s -зоны хлора шириной 0.12 eV располагаются в области -12.5 eV, брома шириной 0.09 eV при -12.6 eV и йода 0.22 eV при -10.8 eV.

Верхняя валентная область формируется преимущественно p -состояниями кислорода. Для оптических спектров в видимой области интерес представляет природа самой верхней валентной зоны. Во всех соединениях она имеет различный характер. В сульфат-хлоридах верхние валентные зоны p -состояний хлора и кислорода накладываются друг на друга, в сульфат-хлоридах p -бромов доминируют, а с йодом формируют самую её верхнюю часть. Так, в соединениях рубидия доля p -состояний галогена X увеличивается как 11, 88, 94%, и в обратную сторону уменьшается доля кислорода. В соединениях цезия аналогичные показатели 17, 85, 96%. Для соединений калия вклад хлора составляет 52%, брома 89%, а для таллия соответственно 43 и 65%. Особенностью этих соединений является также тот факт, что вклад в верхние валентные области вносят s -состояния таллия, доля которых составляет в TZSC и TZCB 25 и 20% соответственно. Установленные особенности должны найти подтверждения в фотоэлектронных спектрах кристаллов.

Различия в кристаллографическом положении атомов кислорода O1–O4 приводят к их разным вкладам в парциальную плотность состояний. Так, в верхней валентной области KZSC доминируют с весом 16% вклады атомов O4, меньше 10% — O2, 9% — O3.

Аналогичная ситуация будет в RZSC, где доля O4 будет 29%, а TZSC — 12%.

Ширина нижней незаполненной зоны для кристаллов с хлором является максимальной, и она уменьшается в ряду щелочных металлов K, Rb, Cs как 2.32, 2.21, 1.92 eV; для бромидов она меньше — 2.18, 2.08, 1.84 eV, и еще меньше для йодидов: 1.85, 1.64 eV. Нижние незаполненные состояния формируются s -состояниями цинка, p -серы и совсем небольшим участием p -галогена. В соединениях таллия разрыв в спектре незаполненных состояний отсутствует, и зона проводимости представляет собой сплошной энергетический спектр. Это связано с тем, что здесь доля цинка составляет соответственно в TZSC и TZSB 15 и 19%, доля серы — 348 и 35%, s -таллия — 45 и 41%. Таким образом, оптические спектры в видимой области для соединений таллия будут отличаться от других кристаллов AZSX. Здесь также важен характер электронного перехода — прямой, когда вершина валентной и дно незаполненной зоны реализуется в одной точке Бриллюэна, и непрямой — когда в разных. В соединениях щелочных металлов вершина валентной зоны приходится на точку В с координатами (1, 0, 0) в единицах векторов обратной решетки, а дно зоны проводимости в точке Г (0, 0, 0) — центр зоны Бриллюэна. В соединениях таллия в том и другом случае это точка В, и, следовательно, здесь переход прямой.

Ширина запрещенной зоны E_g рассчитывается как разность между нижним незаполненным и верхним заполненным состоянием. В ряду хлоридов и бромидов E_g

увеличивается с ростом радиуса щелочного металла, а в йодидах — уменьшается. В ряду щелочного металла E_g уменьшается с ростом радиуса галогена. Для двух соединений таллия E_g равна 4.36 и 4.38 eV. Имеется линейная зависимость E_g , eV = 8.51 – 2.41 R_{A-X} , однако коэффициент корреляции не слишком высокий: 0.73. Например, по формуле для CZSC имеем 4.32 eV; точный расчет — 4.73 eV. Такая зависимость согласуется с природой состояний незанятой зоны. При оценке численных результатов следует иметь в виду, что функционал PBE занижает истинные значения ширины запрещенной зоны.

5. Колебательные спектры

Инфракрасная спектроскопия является мощным методом изучения деталей структуры и природы химической связи сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов экспериментальными [25,26] и теоретическими [27] методами. Она широко используется для определения наличия функциональных групп и других фрагментов. Как было установлено ранее, в исследуемых кристаллах AZSX выделяются устойчивый сульфат-ион [SO₄], фрагменты ZnO₃X, AO_nX_m. Представляет интерес построить теоретические спектры инфракрасного поглощения и установить, как в них проявляются эти структурные особенности. Такие данные будут иметь предсказательную силу для последующих экспериментальных исследований.

Теоретические ИК-спектры (ИКС) получены гауссовым уширением интенсивностей нормальных длинноволновых ($k = 0$) колебаний. На рис. 5 приведены спектры инфракрасного поглощения всех десяти кристаллов AZSX. Для удобства сравнения интенсивность I приводится в произвольных единицах, и её максимальное значение в каждом случае принято 3000 km/mol. Интервал для волновых чисел μ всюду установлен 0–1250 cm⁻¹. В ИКС будут активны колебания симметрии A_u и B_u , $A_u + 2B_u$ — акустические и $23A_u + 22B_u$ — оптические. Число перед неприводимым представлением указывает на количество мод. Колебания A_u поляризованы для света вдоль оси b , а B_u , соответственно, a , c . Векторы поляризации колебаний определяют направления смещения атомов и их амплитуду. Относительные квадраты амплитуд A_s , выраженные в процентах, обозначают вклад этих атомов в ту или иную колебательную моду. На рис. 5 вклады атомов обозначены квадратами, ромбами, кружками и треугольниками, и с весами менее 5% не приводятся.

Если электронные спектры кристаллов определяются заполнением электронных оболочек составляющих их атомов, то колебательные спектры будут зависеть от их атомных масс M . В ряду металлов $A = K, Rb, Cs, Tl$ они возрастают как 38.96, 84.91, 132.915, 204.97 а.е.м., для галогенов $X = Cl, Br, I$ — 34.97, 78.92, 126.90 а.е.м., для цинка — 63.939 а.е.м., серы — 31.97 а.е.м., и кислорода —

16.00 а.е.м. Таким образом, колебания, в которых преобладают (имеют больший вклад A_s) атомы кислорода, будут располагаться в области высоких значений ν , а атомы металла — низких. Величина, которая характеризует ширину колебательного спектра — энергия нулевых колебаний $E_0 = \sum_{i=1}^N \frac{h\nu_i}{2}$ с коэффициентом корреляции 0.89 укладывается в линейную зависимость E_0 , kJ/mol = 264.22 – 34 R_{A-X} .

В KZSC самыми интенсивными колебаниями являются три моды симметрии — B_u, B_u, A_u с волновыми числами 1161.5, 968.5, 960.6 cm⁻¹, которые образованы внутримолекулярными колебаниями атомов сульфат-иона. Вклады атомов кислорода различаются весовыми коэффициентами A_s . Так, для самой высокочастотной моды вклад атома серы составляет 27%, а атома O4 — 67%. Для двух других это 23% серы, 59% O1, 14% O2 для симметрии B_u , а для симметрии A_u-S — 27%, O1 — 30%, O3 — 41%. Для области валентных ν_3 -колебаний сульфат-иона [28] будет также активно колебание симметрии A_u с волновым числом 1019.5 cm⁻¹ с вкладом серы 24%, O2 — 34%, O1 — 27% и O3 — 12%. Для области валентных колебаний ν_1 будет также активно колебание симметрии B_u при 910.0 cm⁻¹, в образовании будет мода симметрии B_u с волновым числом 640.8 cm⁻¹ с вкладом атомов серы 11%, O1–O3 от 23 до 28% и меньшим 14% для атомов O4. Наконец, деформационные колебания типа ν_2 симметрии B_u наблюдаются при 529.8 и 550.8 cm⁻¹ и B_u при 356.4 и 381.3 cm⁻¹. Они образуются примерно на 10% атомами серы, по 26% атомами O1, O2 и по 17% для O3, O4.

К колебаниям атомов в структуре ZnO₃Cl следует отнести моду симметрии B_u с волновым числом 307.8 cm⁻¹ и вкладом 59% от атомов хлора, 12% цинка и 10% атомов O1, O3, а также симметрии A_u при 350.8 cm⁻¹ с 6% вкладом цинка 90% кислорода, преимущественно O1, O3. Для характеристики фрагмента KO₅Cl₃ можно использовать колебания с волновыми числами 138.2, 148.8 cm⁻¹ со вкладом калия 36%. В первом участвуют атомы хлора (8%) и атомы O1–O3, во втором — атомы серы (6%) и кислорода O1, O3, O4.

В других кристаллах строение ИКС в области внутримолекулярных колебаний подобно белоусовиту — табл. 2.

Самый крайний максимум, образованный колебаниями атомов O4 и серы, для всех кристаллов, за исключением CZSI, TZSC, TZSB, подчиняется линейной зависимости от расстояния R_{S-O4} как $\nu_{3B_u}, \text{cm}^{-1} = 7009.1 - 3969.9R_{S-O4}(0.98)$. Подобную зависимость можно установить и для такого же типа колебаний, но симметрии A_u : $\nu_{3A_u}, \text{cm}^{-1} = 3030.5 - 1317.6R_{S-O2}(0.92)$, но уже от расстояний между атомом серы и кислорода O2. Колебания типа ν_1 расщепляются на два интенсивных максимума, но в ряде соединений они располагаются настолько близко, что сливаются в один, как например в RZSC, TZSC. Поскольку эти моды образуются за счет колебаний

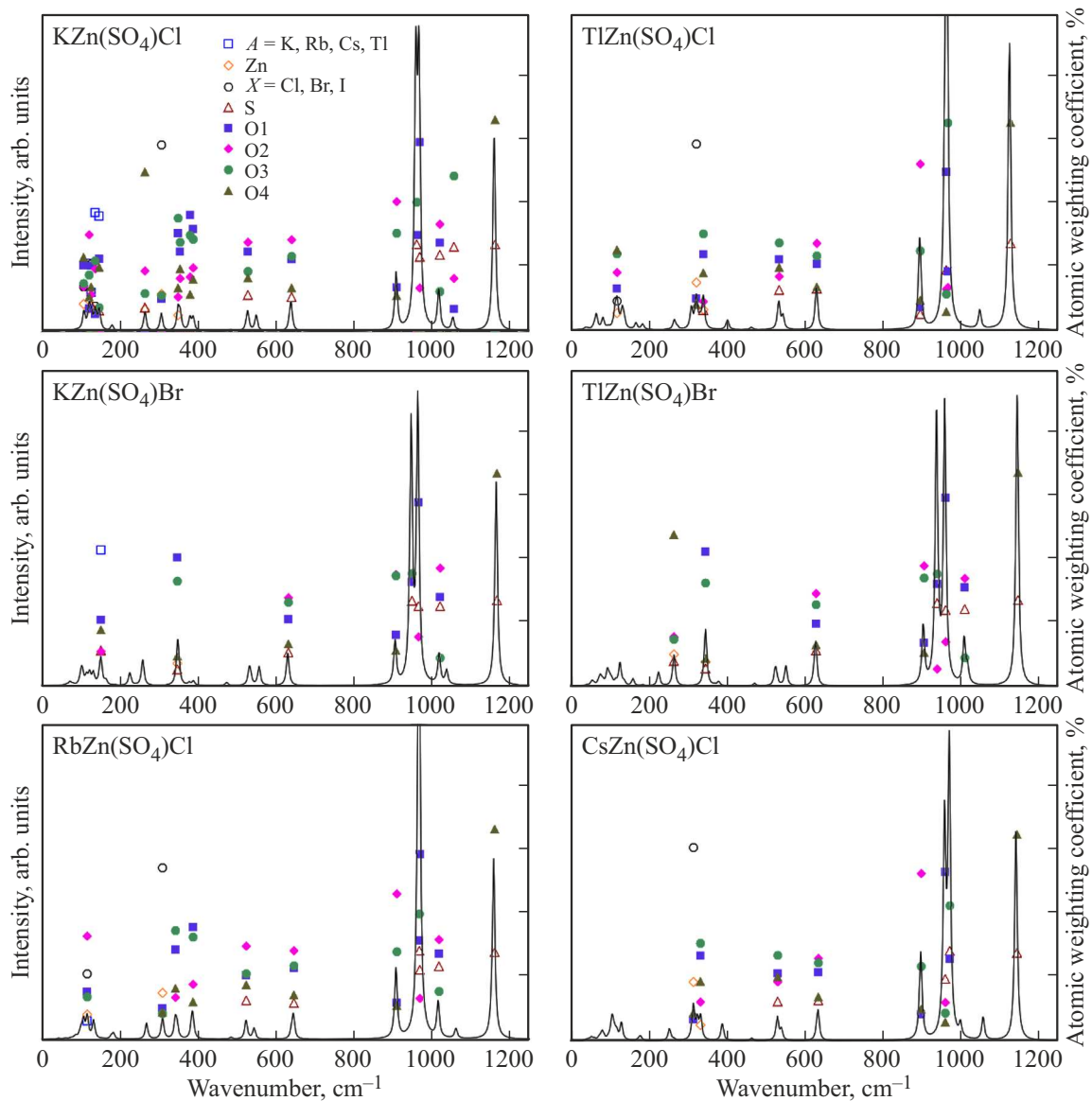


Рис. 5. Спектры инфракрасного поглощения кристаллов со структурой белоусовита.

атомов серы, O1 и O3, то для симметрии A_u существует линейная зависимость для всех десяти кристаллов: $\nu_{1Au}, \text{cm}^{-1} = 4358.8 - 2226.3R_{S-O3}(0.92)$. Из неё следует, что для CZSC полученное по формуле значение равно 971.0 cm^{-1} , а точно рассчитанное — 973.0 cm^{-1} . С практической точки зрения для расчета межатомных расстояний по данным ИКС удобно применять обратную формулу, $R_{S-O3}, \text{Å} = 1.895 - 3.84 \cdot 10^{-4}\nu_{1Au}$. Мода ν_4 образована колебаниями всех атомов кислорода сульфатной группы, поэтому явно выраженной зависимости от расстояний не имеет.

Как уже отмечалось, кристаллическая структура CZSI отличается от других соединений, и это проявляется в ИКС. Моды ν_3 имеют два выраженных максимума при 1137.7 и 1169.7 cm^{-1} , и они образованы колебаниями атомов серы и кислорода O4. В другой моде этого типа

при 1018.4 cm^{-1} принимают участие преимущественно колебания атомов O1, O3, а O4, наоборот, нет.

ИКС в области менее 400 cm^{-1} имеют разнообразную структуру. Например, в соединениях с хлором RZSC, CZSC, TZSC будут интенсивными моды Zn–Cl колебаний с волновыми числами $308.7, 316.1, 319.6 \text{ cm}^{-1}$, и вес Cl там превышает 60%. Для соединений с бромом и йодом такого типа колебания имеют меньшую интенсивность и меньшие волновые числа. На эту же область приходятся колебания Zn–O. Например, для атома O1 в AZSB волновые числа равны $348.6, 347.1, 346.3, 346.8 \text{ cm}^{-1}$ и примерно 260 cm^{-1} для атомов O4. Относительно низкой интенсивности колебания A–O будут располагаться в области меньше 150 cm^{-1} . На рис. 5 для тяжелых металлов они практически не выделяются.

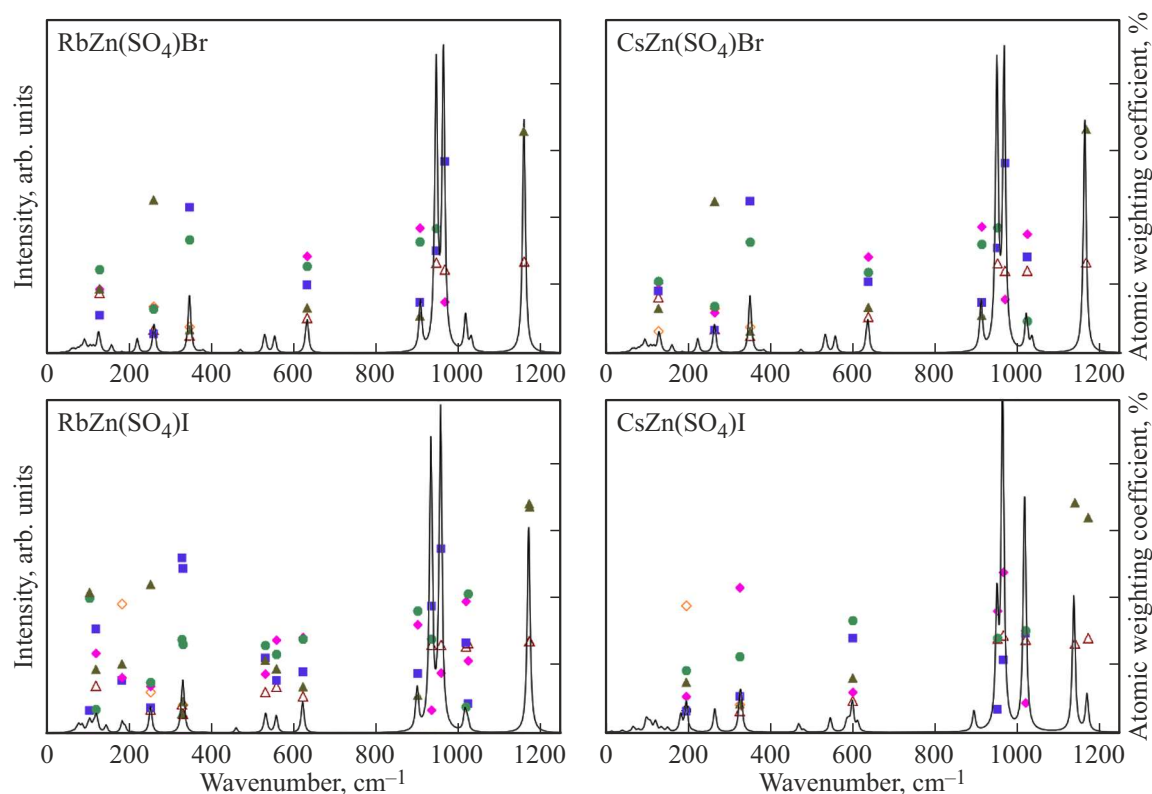


Рис. 5 (продолжение).

Таблица 2. Волновые числа (cm^{-1}) внутримолекулярных колебательных мод ν_{1-4} симметрии A_u и B_u , сильной (b, $> 1000 \text{ km/mol}$), средней (m, $> 300 \text{ km/mol}$) и слабой (l, $< 300 \text{ km/mol}$) интенсивности

| Кристалл | ν_3 | | ν_1 | | ν_4 | ν_2 | |
|--------------------------|---------------------|---|--------------------|---|--------------------|--------------------|---|
| | A_u | B_u | A_u | B_u | B_u | A_u | B_u |
| KZn(SO ₄)Cl | 1019.5 ^m | 1161.5 ^b , 1055.5 ^l | 960.6 ^b | 968.5 ^b , 909.9 ^m | 640.8 ^m | 527.7 ^l | 529.8 ^l , 550.9 ^l |
| KZn(SO ₄)Br | 1019.7 ^m | 1165.8 ^b , 1038.6 ^l | 947.7 ^b | 964.7 ^b , 906.7 ^m | 631.6 ^m | 532.6 ^l | 557.8 ^l , 535.6 ^l |
| RbZn(SO ₄)Cl | 1016.1 ^m | 1158.6 ^b , 1061.8 ^l | 966.1 ^b | 967.3 ^b , 907.8 ^m | 644.5 ^l | 543.9 ^l | 523.2 ^l |
| RbZn(SO ₄)Br | 1018.3 ^l | 1170.3 ^b , 1034.7 ^l | 945.8 ^b | 965.6 ^b , 905.4 ^m | 632.4 ^m | 531.0 ^l | 557.4 ^l |
| RbZn(SO ₄)I | 1017.0 ^l | 1171.7 ^b , 1023.0 ^l | 934.3 ^b | 957.7 ^b , 901.0 ^m | 623.1 ^m | 532.1 ^l | 558.7 ^l |
| CsZn(SO ₄)Cl | 1001.9 ^l | 1144.4 ^b , 1060.1 ^l | 973.0 ^b | 960.9 ^b , 899.6 ^b | 636.2 ^m | 542.0 ^l | 531.6 ^l |
| CsZn(SO ₄)Br | 1018.4 ^m | 1160.7 ^b , 1031.9 ^l | 946.8 ^b | 964.7 ^b , 908.6 ^m | 633.1 ^m | 528.5 ^l | 553.7 ^l , 531.2 ^l |
| CsZn(SO ₄)I | 1137.8 ^b | 1169.8 ^m , 1018.3 ^b | 951.2 ^b | 964.9 ^b , 895.1 ^l | 612.6 ^l | 586.1 ^l | 546.0 ^l |
| TlZn(SO ₄)Cl | 1126.8 ^l | 1123.7 ^b , 1047.3 ^l | 963.1 ^b | 959.1 ^b , 893.4 ^b | 628.5 ^m | 542.2 ^l | 531.5 ^m |
| TlZn(SO ₄)Br | 1010.2 ^m | 1146.3 ^b , 1019.0 ^l | 939.5 ^b | 960.5 ^b , 905.4 ^m | 629.5 ^m | 525.7 ^l | 553.1 ^l , 528.7 ^l |

6. Заключение

Кристаллические структуры белоусовита и его синтетических аналогов $AZn(SO_4)X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br, I$) содержат одну симметрично независимую группу $[SO_4]$, в которой наименьшее расстояние получено

для атомов S–O₄, наибольшее для S–O₂ в сульфат-хлоридах AZSC, S–O₃ в сульфат-бромиде AZSB и сульфат-йодидах AZSI. Атомы Zn имеют тетраэдрическую координацию ZnO_3X , в которой кратчайшие расстояния приходятся на Zn–O₁ (KZSC, RZSC), Zn–O₂ (CZSC, TZSC), Zn–O₃ в AZSB, AZSI. Расстояния Zn–X

увеличиваются с ростом ионного радиуса галогенида X . Полиэдры атомов металла A имеют окружение AO_5X_3 в KZSC, AO_6X_3 в RZSC, AZSB, AO_7X_3 в CZSC, TZSC, и уникальную RbO_6I_2 , CsO_7 в йодидах. Во всех AZSX кратчайшее расстояние приходится на $A-O_4$, и в ряду X оно увеличивается с ростом ионного радиуса катиона, так же как расстояние $A-X$ в ряду галогенида.

Рассчитанные по схеме Малликена заселенности перекрывания электронных оболочек атомов позволяют оценить заряды катионов калия $+0.92|e|$, таллия $+0.95|e|$, рубидия $+0.98|e|$ и цезия $+0.92|e|$. Положительный заряд цинка в ряду каждого катиона A уменьшается с увеличением радиуса галогена, так же как отрицательный заряд галогена по абсолютной величине. Заселенность перекрывания электронных оболочек на линии связи $Zn-O$ составляет для всех AZCX $0.15e$, кроме CZSI, TZSC, где она равна 0.14 , $0.16e$; на линии $Zn-X$ изменяется от 0.24 (TZSC) до $0.3e$ (CZSI), а на линии $S-O$ — от 0.36 (TZSX) до $0.51e$ (RZSX).

Структурные особенности AZSX проявляются в спектрах инфракрасного поглощения. Для сульфат-иона выделяется интенсивная область ν_3 с волновыми числами $1120-1170\text{ cm}^{-1}$, образованная колебаниями преимущественно атомов серы и кислорода O_4 ; интенсивная ν_1 $940-970\text{ cm}^{-1}$ — серы, кислорода O_1 , и O_1 , O_3 , средней интенсивности ν_4 $630-645\text{ cm}^{-1}$ и слабоинтенсивная ν_2 в районе $525-560\text{ cm}^{-1}$ с участием всех атомов кислорода. Волновые числа колебательных мод ν_3 , ν_1 имеют линейную зависимость от расстояний $S-O_4$ и $S-O_3$. Колебания атомов $Zn-O$ приходятся на область волновых чисел $250-350\text{ cm}^{-1}$, а $Zn-X$ — от 310 cm^{-1} и ниже. Полученные закономерности могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров и идентификации белоусовита, его синтетических аналогов и смесевых составов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, A.N. Zaitsev, E.A. Lukina, K.R. Aayukov, L.P. Vergasova, S.K. Filatov, G.A. Karpov, V.V. Shilovskikh. IMA 2016-047. CNMNC Newslett. **33**, 1139 (2016); Mineral. Mag. **80**, 6, 1135 (2016).
- [2] И.В. Пеков, А.А. Агаханов, Н.В. Зубкова, Н.Н. Кошлякова, Н.В. Щипалкина, Ф.Д. Сандалов, В.О. Япаскерт, А.Г. Турчкова, Е.Г. Сидоров. Геология и геофизика **61**, 5–6, 826 (2020). [I.V. Pekov, A.A. Agakhanov, N.V. Zubkova, N.N. Koshlyakova, N.V. Shchিপалкина, F.D. Sandalov, V.O. Yapaskurt, A.G. Turchkova, E.G. Sidorov. Russ. Geol. Geophys. **61**, 5–6, 675 (2020). <https://doi.org/10.15372/RGG2019167>].
- [3] O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, E.A. Lukina, A.N. Zaitsev, V.V. Shilovskikh. Mineral. Mag. **82**, 5, 1079 (2018). <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.084>
- [4] A.S. Borisov, O.I. Siidra, D.O. Charkin, K.A. Zagidullin, R.K. Burshtynovich, N.S. Vlasenko. Acta Cryst. B **78**, 3–2 Part 1, 499 (2022). <https://doi.org/10.1107/S2052520622003535>
- [5] B. Bosson. Acta Cryst. B **32**, 7, 2044 (1976). <https://doi.org/10.1107/S0567740876007073>
- [6] V. Gavini, S. Baroni, V. Blum, D.R. Bowler, A. Buccheri, J.R. Chelikowsky, S. Das, W. Dawson, P. Delugas, M. Dogan, C. Draxl, G. Galli, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Govoni, F. Gygi, A. Gulans, J.M. Herbert, S. Kokott, T.D. Kühne, K.-H. Liou, T. Miyazaki, P. Motamarri, A. Nakata, J.E. Pask, C. Plessl, L.E. Ratcliff, R.M. Richard, M. Rossi, R. Schade, M. Scheffler, O. Schütt, P. Suryanarayana, M. Torrent, L. Truflandier, T.L. Windus, Q. Xu, V.W.-Z. Yu, D. Perez. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **31**, 6, 063301 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-651X/acdf06>
- [7] 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>
- [8] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Z. Phys. Chemie **220**, 7, 893 (2006). <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.7.893>
- [9] T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening. Phys. Rev. B **70**, 11, 115111 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115111>
- [10] J.E. Jaffe, A.C. Hess. Phys. Rev. B **48**, 11, 7903 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
- [11] E. Apra, M. Causa, M. Prencipe, R. Dovesi, V.R. Saunders. J. Phys.: Condens. Matter **5**, 18, 2969 (1993). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/18/019>
- [12] K. Doll, H. Stoll. Phys. Rev. B **57**, 8, 4327 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4327>
- [13] D.V. Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow. J. Computat. Chem. **40**, 27, 2364 (2019). <https://doi.org/10.1002/jcc.26013>
- [14] J. Laun, D.V. Oliveira, T. Bredow. J. Computat. Chem. **39**, 19, 1285 (2018). <https://doi.org/10.1002/jcc.25195>
- [15] J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **42**, 15, 1064 (2021). <https://doi.org/10.1002/jcc.26521>
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [17] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. J. Computat. Chem. **32**, 7, 1456 (2011). <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [18] 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). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [19] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causá, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. CRYSTAL17 User's Manual. University of Torino, Torino (2017).
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [21] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. J. Computat. Chem. **25**, 6, 888 (2004). <https://doi.org/10.1002/jcc.20019>

- [22] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.* **25**, *15*, 1873 (2004).
<https://doi.org/10.1002/jcc.20120>
- [23] X. Gonze, C. Lee. *Phys. Rev. B* **55**, *16*, 10355 (1997).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10355>
- [24] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, *5*, 751 (1976).
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [25] M.D. Lane. *Am. Mineralogist* **92**, *1*, 1 (2007).
<https://doi.org/10.2138/am.2007.2170>
- [26] Т.П. Мясникова, А.Э. Мясникова. *ФТТ* **49**, *10*, 1815 (2007).
[Т.Р. Myasnikova, А.É. Myasnikova. *Phys. Solid State* **49**, *10*, 1903 (2007)].
- [27] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids.* **119**, 114 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.03.037>
- [28] K. Omori. *Mineralogical J.* **5**, *5*, 334 (1968).

Редактор Е.В. Толстякова