

02

Спектры инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния света кристаллов со структурой белоусовита из первых принципов

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

e-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 03.07.2024 г.

В окончательной редакции 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

В полноэлектронном и псевдопотенциальном базисе локализованных атомных орбиталей с обменно-корреляционным функционалом PBE и дисперсионной поправкой D3 программного кода CRYSTAL выполнен расчет кристаллической структуры, тензора диэлектрической проницаемости, TO–LO-расщепления мод, спектров инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния света минерала белоусовита и его синтетических аналогов с формулой $AZnSO_4X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $X = Cl, Br, I$). Подтверждено наличие в структуре тетраэдров SO_4 , ZnO_3X и полиэдров AO_nX_m ($n = 5, 6, 7$; $m = 2, 3$). Внутренние — валентные и деформационные, и внешние — либрационные колебания для сульфатных групп проявляются в колебательных спектрах всех соединений. В спектрах отражения выделяются полосы высокой интенсивности от 900 до 1160 cm^{-1} , образованные внутримолекулярными колебаниями ν_1 и ν_3 . В диапазоне ниже 150 cm^{-1} выделяются колебания с участием атомов катионов. Установлены отдельные моды, имеющие большую величину TO–LO-расщепления. В спектре комбинационного рассеяния света самыми интенсивными также будут моды ν_1, ν_3 . Первая группа (ν_1) состоит из четырех мод, среди которых самая интенсивная при $900\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ образована в большей мере колебаниями отдельных неэквивалентных атомов кислорода, а три другие — атомами серы и других атомов. Наоборот, моды ν_3 с волновыми числами выше 1100 cm^{-1} имеют подавляющий вклад атомов кислорода O4 с кратчайшим расстоянием S–O4 и A–O4. Для этих и других мод ν_2, ν_4 установлены с высоким коэффициентом корреляции линейные зависимости волновых чисел от структурных параметров.

Ключевые слова: белоусовит, синтетические кристаллы, *ab initio*, диэлектрическая проницаемость, спектры инфракрасного отражения, спектры комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.61011/OS.2024.08.59035.6851-24

Введение

Природный минерал белоусовит обнаружен на вулкане Толбачик (полуостров Камчатка) [1]. Он встречается в виде зерен неправильной формы и микрокристаллических масс, связанных с другими минералами. Всего в фумаролах Толбачика идентифицировано около 350 видов минералов, в том числе 123 минерала, впервые открытых здесь.

Видовое разнообразие и специфика этой минерализации обусловлены уникальным сочетанием физико-химических условий и механизмов ее формирования: высокими температурами, атмосферным давлением, сверхвысокой фугитивностью кислорода, газопереносом большинства химических элементов и прямым отложением многих высокотемпературных минералов из вулканических газов со специфическим геохимическим составом [2].

Эмпирическая формула белоусовита $K_{0.97}Rb_{0.01}Zn_{1.00}S_{1.01}O_{4.03}C_{10.97}$, а идеальная $KZnSO_4Cl$. Это моноклинный кристалл с пространственной группой $P2_1/c$, структура которого детально исследована в [1]. В [3] показано, что кристаллическая структура

белоусовита фактически является архетипом для большого семейства образующих морфотропную серию изоструктурных синтетических соединений $AZnTO_4X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$; $T = S, Se$; $X = Cl, Br, I$), 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 ($RbZnSO_4Cl$ и $TlZnSO_4Cl$) были описаны ранее [4].

Поскольку структуры $AZnSO_4X$ получены относительно недавно, экспериментальные исследования оптических свойств отсутствуют. В этой связи актуальными являются методы компьютерного моделирования на основе первых принципов. Такой подход обеспечивает практическую предсказуемость микроструктур и макросвойств функциональных кристаллических материалов, поскольку он позволяет определять микроскопические атомные и электронные характеристики материалов и на этой основе дает единое описание их макроскопических свойств. Он также может быстро получить большой объем информации о свойствах материала и эффективно моделировать экстремальные условия, которые трудно достичь экспериментально. Наконец, такой подход поз-

воляет проектировать материалы и моделировать их свойства в соответствии с намерениями исследователей, чтобы предоставлять возможности для последующего экспериментального поиска [5,6]. Методы *ab initio* широко применяются для анализа колебательных спектров кристаллов [7–9].

Колебательная спектроскопия (инфракрасное (ИК) отражение и комбинационное рассеяние света (КРС)) является мощным методом идентификации сульфатных минералов [10], изучения деталей структуры и химической связи сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов экспериментальными [11–14] и теоретически [15] методами. Как правило, описание спектров проводится в предположении о разделении колебаний на внутренние — валентные и деформационные для $[\text{SO}_4]$ и внешние — трансляционные для катионов, анионов и либрационные для сульфатных групп. Теоретико-групповой анализ дает распределение колебаний свободного аниона по неприводимым представлениям точечной группы симметрии T_d и их активности в спектрах ИК и КРС:

$$\Gamma_{\text{кол}} = A_1(\text{КРС}) + E(\text{КРС}) + 2F_2(\text{ИК}, \text{КРС}),$$

которые соответствуют внутримолекулярным модам $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$. Для полносимметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$ свободного иона $[\text{SO}_4]^{2-}$ значение частоты равно [16] $971\text{--}993\text{ см}^{-1}$, для трижды вырожденного валентного колебания $\nu_3(F_2)$ — $1070\text{--}1190\text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания характеризуются более низкими частотами: дважды вырожденное $\nu_2(E)$ — $445\text{--}490\text{ см}^{-1}$ и трижды вырожденное $\nu_4(F_2)$ — $613\text{--}648\text{ см}^{-1}$. В водном сульфат-анионе обнаружены [17] четыре особенности ИК поглощения при ~ 1105 , ~ 983 , ~ 611 и $\sim 450\text{ см}^{-1}$, что соответствует асимметричному растяжению ν_3 , симметричному растяжению ν_1 , асимметричному изгибу ν_4 и симметричному изгибу ν_2 соответственно.

В спектрах кристаллов, содержащих сульфат-анионы, значения частот колебаний испытывают сдвиг в зависимости от природы катионов, их электроотрицательности, массы, ионного радиуса и кристаллического строения. Последнее определяет симметрию групп $[\text{SO}_4]$, число формульных единиц в кристаллической решетке, возможное расщепление вырожденных мод и резонансное взаимодействие колебаний, что увеличивает число полос в спектрах и создает значительные трудности при их интерпретации.

Таким образом, структурные особенности являются важными аспектами формирования колебательных свойств галогенидов двойных сульфатов, а компьютерные методы служат удобным инструментом для их исследования. Поэтому целью настоящей работы является установление корреляций между структурными особенностями и колебательными свойствами кристаллических сульфатов со структурой белосовита AZnSO_4X ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Метод расчета

Колебательные свойства исследуемых в работе кристаллов изучались методами теории функционала плотности (DFT) в сочетании с приближением Хартри-Фока в пакете программного обеспечения CRYSTAL [18]. Здесь кристаллические орбитали задаются линейными комбинациями локализованных атомных орбиталей гауссова типа, экспоненты и коэффициенты которых определяются из полноэлектронного набора для атомов кислорода в [19], серы [20], цинка [21], хлора [22]. Для атомов брома, йода использовались псевдопотенциальные наборы [23], а для атомов щелочных металлов и таллия — наборы двойной и тройной дзета-валентности с поляризацией (DZVP и TZVP) [24,25]. В обобщенно-градиентном приближении DFT использовался обменно-корреляционный функционал одной из самых распространенных форм PBE [26], дополненный эмпирической дисперсионной поправкой в форме D3(BJ) [27]. Функционал PBE+D3 дает хорошие результаты по структурным параметрам, но уступает гибридным в точности расчета колебательных спектров [28]. Пороги, контролирующие точность кулоновских и обменных рядов, установлены равными 8, 8, 8, 8, 16 [29]. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки Монхорста-Пака [30] с 30 независимыми \mathbf{k} -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше, чем 10^{-9} а.у. (1 а.у. = 27.21 eV).

Кристаллические структуры были оптимизированы с использованием аналитических градиентов энергии как по параметрам элементарной ячейки, так и по координатам атомов в рамках квазиньютоновской схемы в сочетании с алгоритмом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шенно (BFGS) [31–34]. Сходимость проверялась как по градиентным компонентам, так и по ядерным смещениям, для которых были выбраны значения по умолчанию [29].

Частоты колебаний были получены путем диагонализации динамической матрицы, рассчитанной численным дифференцированием аналитического градиента полной энергии относительно декартовых координат атомов. Подробности о расчете частот гармонических колебаний можно найти в [35,36]. Использовалась оптимизированная равновесная геометрия.

Поперечные оптические (ТО) частоты $\nu_{\text{TO},n}$ колебаний в точке Γ ($\mathbf{k} = 0$, центр первой зоны Бриллюэна) получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе

$$W_{\alpha i, \beta j} = \frac{H_{\alpha i, \beta j}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}.$$

Здесь $H_{\alpha i, \beta j}$ — вторая производная энергии, которая вычисляется численно из аналитических градиентов, M_α и M_β — атомные массы; греческие и латинские индексы соответственно относятся к атомам и декартовым координатам. Продольные оптические (ЛО) частоты $\nu_{\text{LO},n}$ можно рассчитать, учитывая, что динамическая матрица

в ионных и полуионных соединениях представляет собой сумму двух слагаемых:

$$W_{ai,\beta j} = W_{ai,\beta j} + W_{ai,\beta j}^{NA}(\mathbf{k} \rightarrow 0).$$

Неаналитическая поправка [37] к динамической матрице возникает из-за параллельной поляризации и фоновонного волнового вектора. LO-частоты затем получаются путем диагонализации полной (т.е. аналитической плюс неаналитической) динамической матрицы. Зная их, можно вычислить ТО–ЛО-расщепление. ТО- и LO-частоты вычисляются как максимумы $\varepsilon_2(\nu)$ и минимумы $(-1/\varepsilon_2(\nu))$ (функции потерь) мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu)$.

Силы осцилляторов

$$f_{n,ij} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{4\pi}{V} \frac{Z_{n,i}Z_{n,j}}{\nu_{\text{TO},n}^2}$$

рассчитывались для каждой ТО-моды с помощью вектора Борна

$$Z_{n,i} = \sum_{\alpha} t_{n,\alpha j} Z_{\alpha,ij}^* \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} \quad [38].$$

Здесь ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, V — объем элементарной ячейки, $t_{n,\alpha i}$ — элемент матрицы собственных векторов гессиана W , $Z_{\alpha,ij}^*$ — атомные эффективные тензоры Борна, которые вычисляются с помощью фазового подхода Берри [39].

Тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\nu)$ определяется для каждого неэквивалентного направления поляризации на основе классической модели Друде-Лоренца:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty,ii} + \varepsilon_{0,ii} = \varepsilon_{\infty,ii} + \sum_n \frac{(f_{n,ii} \nu_{\text{TO},n}^2)}{\nu_{\text{TO},n}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_n},$$

где ii обозначает направление поляризации, $\varepsilon(\infty)$ — тензор статической диэлектрической проницаемости при $\lambda \rightarrow \infty$, ν_n , f_n и n — частота ТО, сила осциллятора и коэффициент затухания для n -й моды колебаний соответственно. Кривая коэффициента отражения $R(\nu)$ вычисляется для каждого неэквивалентного направления поляризации с помощью формулы

$$R_{ii}(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_{ii}(\nu) - \sin^2 \theta} - \cos \theta}{\sqrt{\varepsilon_{ii}(\nu) - \sin^2 \theta} + \cos \theta} \right|^2,$$

где θ — угол между падающим лучом и нормалью к поверхности кристалла [40].

Электронные компоненты статического тензора диэлектрической проницаемости связаны с соответствующими компонентами поляризуемости α следующим образом:

$$\varepsilon_{\infty,ij} = \delta_{ij} + \frac{\alpha_{ij}}{\varepsilon_0 V},$$

где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера, а поляризуемость вычисляется с помощью метода сопряженных возмущений Хартри-Фока (CPHF) [41]. Электронные компоненты практически не зависят от частоты в ИК диапазоне, поскольку энергии электронных переходов очень велики по сравнению с колебательными энергиями. Тензор диэлектрической проницаемости является симметричным тензором второго ранга. Если привести его к диагональному виду, то квадратные корни из собственных значений $n_i = \sqrt{\varepsilon_i}$ ($i = 1, 2, 3$) будут соответствовать основным показателям преломления среды. Ионные вклады в диэлектрическую проницаемость ε_0 вводятся как сумма сил осцилляторов [42].

Относительные интенсивности рамановских пиков вычисляются аналитически путем использования схемы, которая представляет собой расширение аналитического расчета интенсивности ИК поглощения [43].

Кристаллическая структура

Для оценки корректности *ab initio* расчета кристаллической структуры $AZnSO_4X$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $X = Cl, Br, I$) использовалось среднеквадратичное отклонение Δ теоретических от экспериментальных данных [3] по 27 структурным параметрам, в том числе постоянным решетке a, b, c , моноклинному углу β , объему V , четырем расстояниям R_{A-O}, R_{S-O} , трем R_{Zn-O} , по одному R_{A-X}, R_{Zn-X} и девяти углам $O-A-O, O-Zn-X, O-S-O$. Максимальное отклонение было не более 2.9%, что является удовлетворительным результатом для таких сложных соединений. Большой вклад в Δ вносят расстояния S-O в сульфат ионе, которые различаются для четырех неэквивалентных атомов кислорода O1-O4. Поскольку именно эти расстояния играют важную роль во внутримолекулярных колебаниях, мы привели их в табл. 1 для всех кристаллов типа белоусовита.

Кристаллические структуры белоусовита и его синтетических аналогов (далее — AZSX) содержат одну симметрично независимую группу $[SO_4]$. Тетраэдры искажены, наименьшее расстояние получено для S-O4, наибольшее для S-O2 в сульфат-хлоридах (далее — AZSC): $KZnSO_4Cl$ (далее — KZSC), $RbZnSO_4Cl$ (далее — RZSC), $CsZnSO_4Cl$ (далее — CZSC), $TlZnSO_4Cl$ (далее — TZSC); S-O3 в сульфат-бромиде (далее — AZSB): $KZnSO_4Br$ (далее — KZSB), $RbZnSO_4Br$ (далее — RZSB), $CsZnSO_4Br$ (далее — CZSB), $TlZnSO_4Br$ (далее — TZSB) и в сульфат-йодидах AZSI: $RbZnSO_4I$ (далее — RZSI), $CsZnSO_4I$ (далее — CZSI). Атомы Zn имеют тетраэдрическую координацию ZnO_4X , в которой кратчайшими расстояниями будут Zn-O1 (KZSC, RZSC), Zn-O2 (CZSC, TZSC), Zn-O3 в AZSB, AZSI. Расстояния Zn-X увеличиваются с ростом ионного радиуса галогенида X (Cl, Br, I). Полиэдры атомов металла A (K, Rb, Cs, Tl) имеют окружение AO_5X_3 в KZSC, AO_6X_3 в KZSB, RZSC, RZSB, CZSB, TZSB, AO_7X_3 в CZSC, TZSC и уникальные RbO_6I_2, CsO_7 в йодидах. Во всех

Таблица 1. Постоянные решетки a , b , c , угол β и расстояния между атомами серы и кислорода R_{S-O} (Å) моноклинных кристаллов $AZnSO_4X$, рассчитанных с функционалом PBE-D3 и измеренных экспериментально [3] (Exp)

Crystal	Method	a , Å	b , Å	c , Å	β , grad	R_{S-O4}	R_{S-O1}	R_{S-O3}	R_{S-O2}
KZnSO ₄ Cl	Exp	6.9324	9.606	8.2227	96.524	1.430	1.479	1.479	1.480
	PBE-D3	6.9770	9.6655	8.2640	96.732	1.4712	1.5225	1.5272	1.5275
KZnSO ₄ Br	Exp	7.0420	9.7207	8.4233	98.201	1.435	1.484	1.487	1.483
	PBE-D3	7.0759	9.7524	8.4468	98.391	1.4699	1.5239	1.5321	1.5250
RbZnSO ₄ Cl	Exp	7.2692	9.6261	8.3178	95.524	1.4337	1.4826	1.4779	1.4858
	PBE-D3	7.3817	9.7368	8.3623	94.831	1.4724	1.5225	1.5249	1.5318
RbZnSO ₄ Br	Exp	7.3573	9.7091	8.5753	97.820	1.4330	1.4800	1.4852	1.4837
	PBE-D3	7.4831	9.7625	8.7012	98.079	1.4695	1.5234	1.5324	1.5275
RbZnSO ₄ I	Exp	7.5036	9.8981	8.8015	99.175	1.433	1.487	1.492	1.482
	PBE-D3	7.5803	9.9704	8.8752	99.255	1.4684	1.5268	1.5367	1.5260
CsZnSO ₄ Cl	Exp	7.6854	9.6794	8.4492	95.303	1.431	1.478	1.476	1.477
	PBE-D3	7.8732	9.7065	8.2733	93.227	1.4753	1.5210	1.5217	1.5378
CsZnSO ₄ B	Exp	7.7892	9.7910	8.7355	97.290	1.430	1.478	1.480	1.482
	PBE-D3	7.8579	9.8412	8.8578	97.674	1.4708	1.5232	1.5314	1.5277
CsZnSO ₄ I	Exp	9.449	8.311	9.393	96.982	1.444	1.481	1.486	1.484
	PBE-D3	9.5371	8.3104	9.4411	97.640	1.4760	1.5220	1.5356	1.5231
TlZnSO ₄ Cl	Exp	7.341	9.622	8.1632	94.012	1.451	1.498	1.484	1.504
	PBE-D3	7.5034	9.5621	8.0490	92.910	1.4762	1.5192	1.5238	1.5374
TlZnSO ₄ Br	Exp	7.3746	9.7060	8.3810	96.370	1.434	1.480	1.475	1.480
	PBE-D3	7.5375	9.7782	8.6777	98.258	1.4707	1.5230	1.5331	1.5273

AZSX кратчайшее расстояние приходится на A-O4, и в ряду X оно увеличивается с ростом ионного радиуса катиона. Следующими расстояниями будут A-O3 (KZSC, KZSB, RZSC, RZSB, RZSI, TZSB), A-O1 (CSZC, TZSC), A-O2 (CZSB, CZSI). Расстояние A-X в ряду галогенидов растет с увеличением ионного радиуса катиона. С учетом координационного окружения катионов A и галогенидов X их средний ионный радиус R_{AX} [44] возрастает в рядах хлоридов, бромидов, йодидов. Это позволяет записать некоторые структурные параметры в виде линейной зависимости, например

$$V(\text{Å}^3) = 342.9 + 53.4R_{AX}^3.$$

Диэлектрические свойства

Оптический отклик материала описывается его диэлектрической функцией $\epsilon_{ij}(\nu)$ [45]. Для моноклинной системы она представляет симметричный тензор, который в опорных осях x , y и z имеет отличные от нуля компоненты ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} , $\epsilon_{xz} = \epsilon_{zx}$. Элемент ϵ_{xz} отвечает за поворот диэлектрических осей, он достаточно мал для электронной части ($|\epsilon_{\infty,xz}| < 0.04$ в AZSC, CZSB, CZSI, TZSB и < 0.08 в остальных) и больше для ионной ($|\epsilon_{0,xz}| < 0.1$ в KZSB, RZSI, CZSC, CZSI и > 0.1 в остальных). Угол между оптическими осями будет максимальным в TZSB, где он равен 60.9° , в RZSC — 46.2° , TZSC — 36.3° . Его наименьшее значение приходится на KZSC — 5.0° и CZSI — 7.8° . Поскольку ϵ — симметричный тензор, его можно записать в диагональной форме с компонентами ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z . Диагональные

Таблица 2. Диагональные компоненты электронного ϵ_∞ и ионного ϵ_0 диэлектрического тензора кристаллов со структурой белоеовита

Crystal	$\epsilon_{\infty,x}$	$\epsilon_{\infty,y}$	$\epsilon_{\infty,z}$	$\epsilon_{0,x}$	$\epsilon_{0,y}$	$\epsilon_{0,z}$
KZnSO ₄ Cl	2.36	2.26	2.26	2.08	3.53	3.95
KZnSO ₄ Br	2.50	2.31	2.29	2.05	3.60	3.81
RbZnSO ₄ Cl	2.19	2.11	2.12	2.08	3.25	3.77
RbZnSO ₄ Br	2.29	2.12	2.12	1.86	3.04	3.18
RbZnSO ₄ I	2.46	2.18	2.19	2.18	3.21	2.93
CsZnSO ₄ Cl	2.42	2.33	2.34	2.88	3.74	4.40
CsZnSO ₄ Br	2.48	2.31	2.30	1.86	3.04	3.18
CsZnSO ₄ I	2.63	2.22	2.22	2.64	3.26	6.96
TlZnSO ₄ Cl	2.97	2.82	2.81	4.08	4.69	8.14
TlZnSO ₄ Br	2.97	2.80	2.75	3.27	4.68	4.36

компоненты диэлектрического электронного тензора ϵ_∞ и ионного ϵ_0 приведены в табл. 2.

Диэлектрические свойства исследуемых кристаллов экспериментально не исследованы, поэтому данные табл. 2 имеют предсказательный характер. Теоретические методы широко используются для предсказания диэлектрических свойств новых материалов [46]. Здесь же можно найти значения диэлектрических тензоров многих кристаллов. В качестве примера для сравнения приведем данные расчета (эксперимента) [40] для компонентов диэлектрического тензора орторомбического кристалла арагонита CaCO₃: $\epsilon_{\infty,xx} = 2.181$ (2.33), $\epsilon_{\infty,yy} = 2.66$ (2.81), $\epsilon_{\infty,zz} = 2.674$ (2.82), $\epsilon_{0,xx} = 6.406$ (6.74), $\epsilon_{0,yy} = 15.588$ (10.41), $\epsilon_{0,zz} = 8.087$ (7.78). В кри-

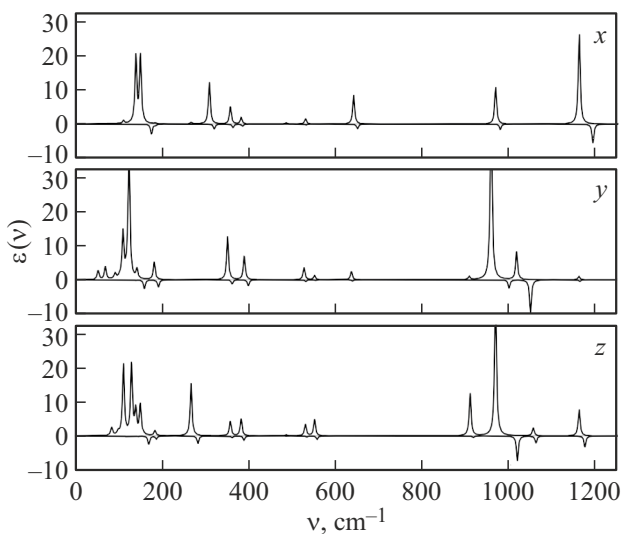


Рис. 1. Частотная зависимость x -, y -, z -компонент мнимой части диэлектрического тензора $\varepsilon_2(\nu)$ (сверху) и функции потерь $-1/\varepsilon_2(\nu)$ (снизу) в KZnSO_4Cl .

сталлах со структурой белоусовита, так же как и в известном арагоните, имеет место сильная анизотропия диэлектрических свойств.

Компоненты тензора диэлектрической проницаемости ε_∞ определяются электронной подсистемой кристалла. Об этом свидетельствуют зависимости тензора от её параметров. Для поликристаллов средняя величина, которая, согласно [46], определяется как

$$\varepsilon_{\infty,av} = (\varepsilon_{\infty,x} + \varepsilon_{\infty,y} + \varepsilon_{\infty,z})/3,$$

линейно зависит от энергии связи E_b , рассчитываемой как разность полной энергии элементарной ячейки и энергии составляющих её атомов $\varepsilon_{\infty,av} = 9.97 + 0.04\Delta E_b(0.86)$ или составляющей дисперсионной энергии $\varepsilon_{\infty,av} = -0.27 - 0.54E_{\text{disp}}(0.89)$. Здесь энергии измеряются в электронвольтах, а коэффициенты разложения задаются так, чтобы получилась безразмерная величина проницаемости. В скобках указаны коэффициенты корреляции такой зависимости. Так же как и в [46], установлена с высоким коэффициентом корреляции 0.93 зависимость от ширины запрещенной: $\varepsilon_{\infty,av} = 3.57 - 0.57\Delta E_g$.

На рис. 1 приведена частотная зависимость диэлектрического тензора, его мнимой части $\varepsilon_2(\nu)$ и функции потерь $-1/\varepsilon_2(\nu)$ для x -, y - и z -компонент в KZnSO_4Cl . Максимумы $\varepsilon_2(\nu)$ и минимумы функции потерь соответствуют ТО- и ЛО-частотам соответственно.

В области колебаний ν_3 атомов сульфат-иона будут активны две ТО-моды симметрии B_u с волновыми числами 1162, 1056 cm^{-1} и две ТО-моды симметрии A_u с 1164, 1020 cm^{-1} , которые проявляются в спектрах $\varepsilon_2(\nu)$ с разной интенсивностью. ЛО-моды имеют только A_u -симметрию, и их значения для этой области 1165, 1052 cm^{-1} . Таким образом, ТО–ЛО-расщепления равны

–1.1 и –32.2 cm^{-1} . В диапазоне колебаний ν_1 две активные моды имеют также различное ТО–ЛО-расщепление. Так, ЛО-мода 1002 cm^{-1} имеет расщеплением 41.5 cm^{-1} , тогда как мода на 910 cm^{-1} — всего 0.4 cm^{-1} . Степень расщепления зависит от коэффициента взаимодействия, который можно характеризовать перекрытием между собственными векторами ЛО- и ТО-мод. Собственный вектор для каждой моды представляет собой количественные x -, y -, z -смещения каждого атома в элементарной ячейке. Так, собственные векторы моды с волновым числом 910 cm^{-1} перекрываются на 99% с ТО-модой 910 cm^{-1} , и поэтому соответствующее расщепление составило такую малую величину. Для колебаний типа ν_4 в спектре будут наблюдаться близко расположенные ТО-моды симметрии B_u, A_u с волновыми числами 641, 637 cm^{-1} и ЛО-мода на 640 cm^{-1} . Для области ν_2 наблюдается серия пиков низкой интенсивности с ТО-модами симметрии B_u 551, 530, 485 cm^{-1} , а для A_u -симметрии 552 (ТО–ЛО-расщепление равно –1.5 cm^{-1}), 528 (3.6), 487 (0.0) cm^{-1} .

В табл. 3 приведены ЛО-частоты интенсивных колебаний ν_1 – ν_4 и соответствующие ЛО–ТО-расщепления (указаны в скобках) кристаллов AZSX. Волновые числа ЛО-мод обычно больше, чем у ТО, поэтому сдвиг ТО–ЛО отрицательный. Для удобства в табл. 3 приведены положительные значения $-(\text{ТО}–\text{ЛО})$. В некоторых случаях, однако, появляются инверсии. Так, в RZSC ЛО-мода с волновым числом 1005 cm^{-1} имеет перекрытие собственных векторов с ТО-модами 966 и 1016 cm^{-1} на 64 и 76%. Все моды с большими расщеплениями ТО–ЛО показывают перекрытие, равное или меньше 75%. Причина в том, это перекрытие связано с большими диагональными (W) и недиагональными (W^{NA}) вкладами. Так, во всех десяти кристаллах AZSX одна мода с самым высоким волновым числом ν_3 показывает почти 100% перекрытие собственных векторов, соответствующих ЛО- и ТО-модам. Это обстоятельство обусловлено тем, что собственные векторы соответствующих ЛО- и ТО-мод образованы подавляющим вкладом x -, z -смещений атомов кислорода O4 и существенно меньшим вкладом атомов серы.

ИК спектры отражения

Инфракрасная спектроскопия (ИКР) широко используется в различных областях физики и химии для установления структуры соединений, в том числе определения наличия функциональных групп и других фрагментов. Как было установлено ранее, в исследуемых кристаллах AZnSO_4X выделяются сульфат-анион $[\text{SO}_4]$, фрагменты ZnO_3X , AO_nX_m . Представляет интерес построить теоретические спектры ИК отражения и установить, как в них проявляются эти структурные особенности. Такие данные будут иметь предсказательную силу для последующих экспериментальных исследований.

Таблица 3. Волновые числа колебательных LO-мод ($-(\text{TO}-\text{LO})$ -расщепление) в кристаллах AZnSO_4X . Все значения приведены в cm^{-1}

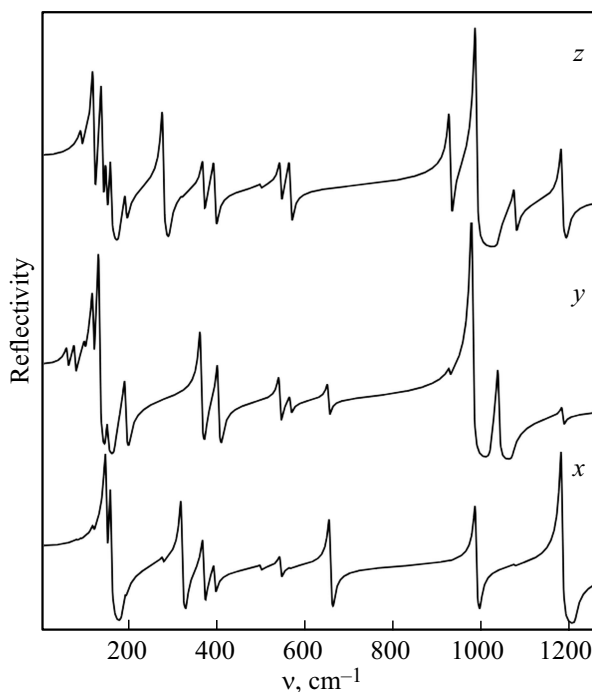
Crystal	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2
KZnSO_4Cl	1165(1.1), 1052(32.2)	1002(41.5), 910(0.4)	640(2.5)	552(1.5), 531(3.6)
KZnSO_4Br	1169(3.7), 1040(20.0)	996(48.1), 905(0.0)	631(1.5)	559(0.7), 538(5.2)
RbZnSO_4Cl	1163(0.1), 1005(-11.5)	1053(86.6), 910(0.4)	643(2.3)	546(2.4), 523(1.0)
RbZnSO_4Br	1173(3.0), 1035(16.8)	997(51.2), 904(0.0)	631(1.4)	558(0.7), 536(4.8)
RbZnSO_4I	1174(3.7), 1028(11.2)	988(51.5), 898(0.2)	622(0.7)	560(0.7), 537(4.6)
CsZnSO_4Cl	1148(1.7), 1000(-2.1)	1039(66.0), 905(0.3)	635(1.7)	545(3.2), 532(0.2)
CsZnSO_4Br	1162(1.7), 1035(17.0)	991(44.1), 907(0.0)	632(1.8)	555(0.7), 532(3.5)
CsZnSO_4I	1162(24.2), 1025(4.7)	970(18.9), 889(0.0)	609(8.9)	588(1.4), 547(0.2)
TlZnSO_4Cl	1128(0.8), 994(-0.0)	1024(60.7), 900(0.2)	628(1.5)	546(3.6), 533(0.3)
TlZnSO_4Br	1148(2.6), 1027(16.7)	979(39.2), 904(0.0)	628(1.8)	553(0.5), 529(3.8)

Теоретические ИК спектры отражения получены гауссовым уширением интенсивностей нормальных длинноволновых ($\mathbf{k} = 0$) колебаний по методологии, описанной в [47].

Спектры отражения $R(\nu)$ вычисляются из диэлектрической функции, которая строится на основе набора затухающих осцилляторов (по одному на каждую нормальную моду), характеризующихся частотами (волновыми числами ν_j), силами осцилляторов f_j и коэффициентами затухания γ_j . Последние недоступны из первоначальных расчетов и должны быть выбраны в соответствии с известными экспериментальными критериями. Если таковые отсутствуют, то выбирается некое усредненное для литературных данных значение. В настоящем моделировании использовалось значение $\gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$ для всех кристаллов. На рис. 2 приведены спектры ИК отражения KZnSO_4Cl в интервале от 0 до 1250 cm^{-1} .

Спектр $R(\nu)$ для x -, z -направлений определяется ТО-модами симметрии B_u . В обоих спектрах будут проявляться колебания с волновыми числами 1162, 969 cm^{-1} , однако интенсивность их будет различной. Кроме того, для области ν_3 , ν_1 в z -направлении также будут колебания с волновыми числами 1056 и 910 cm^{-1} . Наоборот, колебание ν_4 с волновым числом 641 cm^{-1} будет заметно только в x -поляризации. Моды ν_4 будут иметь волновые числа 551, 530, 485 cm^{-1} , из которых два последних будут заметны в обоих спектрах. Для решеточной области менее 400 cm^{-1} можно выделить два колебания 381, 356 cm^{-1} с интенсивностями в $-$ поляризации и в z , а также колебания 266, 149 и 138 cm^{-1} . Два последних колебания имеют высокую интенсивность в x -поляризации. Наоборот, колебания с волновыми числами 128, 110 cm^{-1} будут заметны только в z -поляризации.

Каждая колебательная мода характеризуется вектором поляризации, который указывает направление смещения атомов, а нормированный квадрат амплитуды — их относительный вклад в суммарное отклонение. Так, например, волновому числу 110 cm^{-1} отвечают колебания атомов цинка (9%), хлора (14%), кислородов O1, O4

**Рис. 2.** Спектры отражения KZnSO_4Cl для поляризаций $\mathbf{E} \parallel x$, $\mathbf{E} \parallel y$, $\mathbf{E} \parallel z$.

(по 22%) и O2, O3 (по 15%). В колебании на 128 cm^{-1} принимают участие атомы калия (12%), цинка (8%), хлора (21%), серы (8%) и всех кислородов, кроме O3. Для мод 138 и 149 cm^{-1} доля атомов калия составляет примерно 37%, а доля атомов кислорода O2, O3 — 20% и O1, O4 — тоже 20%. В первом заметна доля цинка (8%), во втором — серы (6%). В моде с волновым числом 266 cm^{-1} доминируют атомы O4 (50%), O2 (19%), а также участвуют цинк и сера (по 7%). Активная только в $-$ поляризации мода 308 cm^{-1} образована колебаниями атомов цинка (12%) и хлора (59%) с небольшим участием атомов O1, O3. Наконец, моды 381 и 356 cm^{-1} определяются подавляющим участием

Таблица 4. Волновые числа интенсивных ТО-мод симметрии A_u ($-(TO-LO)$ -расщепления) и B_u в решеточной области кристаллов $AZnSO_4X$. Все значения приведены в cm^{-1}

Crystal	A_u	B_u
KZnSO ₄ Cl	389(9.3), 351(10.5), 123(35.6)	308, 266, 149, 138
KZnSO ₄ Br	389(3.5), 349(15.9), 101(7.9)	351, 259, 152, 104
RbZnSO ₄ Cl	386(11.4), 341(8.8), 115(34.0)	309, 268, 131, 106
RbZnSO ₄ Br	386(1.9), 347(17.2), 112(17.8)	349, 260, 128, 104
RbZnSO ₄ I	385(0.3), 333(18.9), 146(11.1)	331, 254, 122, 106
CsZnSO ₄ Cl	390(6.7), 326(11.6), 108(-4.4)	335, 254, 131, 106
CsZnSO ₄ Br	380(1.9), 346(15.4), 112(9.8)	347, 260, 125, 91
CsZnSO ₄ I	326(12.5), 134(10.6)	330, 265, 196, 183
TlZnSO ₄ Cl	329(6.0), 307(9.1), 117(34.7)	338, 263, 130, 112
TlZnSO ₄ Br	381(2.5), 347(12.9), 105(5.7)	347, 266, 128, 95

атомов кислорода с большим вкладом O1, O3 в 52 и 63% соответственно.

u -поляризованный спектр $R(\nu)$ характеризуется колебаниями симметрии A_u . Самой интенсивной, принятой за 100%, здесь будет полоса при 961 cm^{-1} , образованная колебаниями атомов серы (27%) и кислородов O1 (30%) и O3 (41%). Слева и справа располагаются полосы меньшей интенсивности $\sim 38\%$ при $910, 1020\text{ cm}^{-1}$, образованные преимущественно колебаниями атомов O2, O3 и O1, O2 соответственно. Колебания в области $390, 351\text{ cm}^{-1}$ образованы смещениями атомов преимущественно кислородов O1, O3, а для последнего заметна (6%) доля атомов цинка. Решеточные моды высокой интенсивности при $123, 109\text{ cm}^{-1}$ образованы колебаниями атомов калия (21%), цинка (7%) и кислорода, где выделяется вклад (30%) O2.

На рис. 3 для удобства сравнения приведены нормированные на единицу спектры отражения всех десяти кристаллов $AZnSO_4X$. В табл. 4 указаны волновые числа интенсивных решеточных колебаний.

Полученные значения волновых чисел колебаний атомов в кристаллах $AZnSO_4X$ находятся в пределах ранее выполненных измерений для других сульфатов. По данным [17] особенности внутренних колебаний проявляются при $\sim 1050-1250(\nu_3)$, $\sim 1000(\nu_1)$, $\sim 500-700(\nu_4)$ и $\sim 400-500(\nu_2)\text{ cm}^{-1}$. В области $< 400\text{ cm}^{-1}$ проявляются колебания решетки, включая металл-кислородные, либрационные, а также трансляционные. Так, в [48] измерены волновые числа ИК активных колебаний водного раствора $ZnSO_4$: ν_3 — $1102, 1153, 1185\text{ cm}^{-1}$, ν_1 — $997, 1010, 1020\text{ cm}^{-1}$, ν_4 — $605, 624, 656, 667\text{ cm}^{-1}$ и для ν_2 очень слабый пик при 420 cm^{-1} . По данным [16] в $SrSO_4$ для ν_3 получены частоты $1195, 1130, 1095\text{ cm}^{-1}$, ν_1 — 990 cm^{-1} и ν_4 — $639, 610\text{ cm}^{-1}$, а в [17] к набору значений $1238, 1128, 991, 648, 614\text{ cm}^{-1}$ подключается и 471 cm^{-1} . Были также проведены измерения ИК спектров [49] твердых растворов $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Rb_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в симметрии $P2_1/C$, которые подтверждают ранее установленные закономерности. В первом случае для $\nu_3(\nu_1)$ зафиксированы значения $1141,$

$1108, 1102\text{ cm}^{-1}$ (982 cm^{-1}) и во втором $1139, 1111, 1099\text{ cm}^{-1}$ (984 cm^{-1}). Таким образом, полученные в настоящих расчетах волновые числа колебаний кристаллов со структурой белоусовита находятся в согласии с измеренными экспериментально для щелочных сульфатов и сульфата цинка.

Спектры КРС

Спектроскопия КРС является эффективным методом химического анализа, изучения состава и строения веществ. Активные в КРС моды кристаллов $AZnSO_4X$ симметрии $P2_1/c$ относятся к симметрии A_g и B_g . Тензор интенсивности для монокристаллов в симметрии A_g имеет отличные от нуля компоненты xx, xz, yy, zz , тогда как B_g — xy и yz . Как правило, интенсивность для A_g -мод выше, чем для B_g .

Ранее исследования КРС были проведены в водных растворах $ZnSO_4$ [48], где обнаружены четыре полосы ν_3 в диапазоне $1138-1056\text{ cm}^{-1}$, три ν_1 — $854.5-992.5\text{ cm}^{-1}$, ν_4 — $625, \text{ cm}^{-1}$ и ν_2 — 506 и 423 cm^{-1} . Для кристаллических $K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4$ детальные исследования выполнены в [50]. Для мод симметрии A_g при температуре 78 K в K_2SO_4 получены значения ν_3 1152 и 1092 cm^{-1} , ν_1 989 cm^{-1} , ν_4 630 и 617 cm^{-1} и ν_2 450 cm^{-1} . Для Rb_2SO_4 в спектре КРС также преобладает интенсивная полоса ν_1 при 980 cm^{-1} , а в Cs_2SO_4 $\nu_1-\nu_4$ имеют значения в диапазоне $442-1119\text{ cm}^{-1}$. Другие измерения [12] показывают подобные результаты.

В спектрах КРС KZSC выделяется пик при 919 cm^{-1} , образованный полностью симметричными A_g -колебаниями атомов кислорода вдоль линий связи S-O. Его интенсивность принята за 100%. К такому же типу относятся моды с интенсивностью 10% при 955 и 978 cm^{-1} и мода симметрии B_g при 978 cm^{-1} (рис. 4). Вместе они образуют группу колебаний ν_1 . Как и в случае ИК спектров, вклад атомов кислорода оказывается различным. Для самого интенсивного это преимущественно O2 и O1 с 43% и 25% соответственно. В остальные колебания вносят вклад также атомы серы ($\sim 25\%$) и другие атомы кислорода, в том числе O3 с более чем 60% вкладом. Группу ν_3 образует интенсивное (31%) колебание с волновым числом 1174 cm^{-1} и два других симметрии B_g при 1042 и 1171 cm^{-1} . Первое образовано смещениями атомов кислорода O4 (66%) и серы (27%) и второе — серы и O1 (47%), O2 (16%). Область деформационных колебаний ν_2 представлена двумя слабоинтенсивными с волновыми числами $639, 644\text{ cm}^{-1}$, образованными преимущественно атомами O1-O3. В деформационных колебаниях ν_4 сульфат-иона выделяется интенсивное колебание при 483 cm^{-1} , в котором при 20% участии атомов O1, O3, O4 выделяется O2 с 30% вкладом. Для другого колебания с волновым числом 529 cm^{-1} доминируют с 25% вкладом атомы O1, O2.

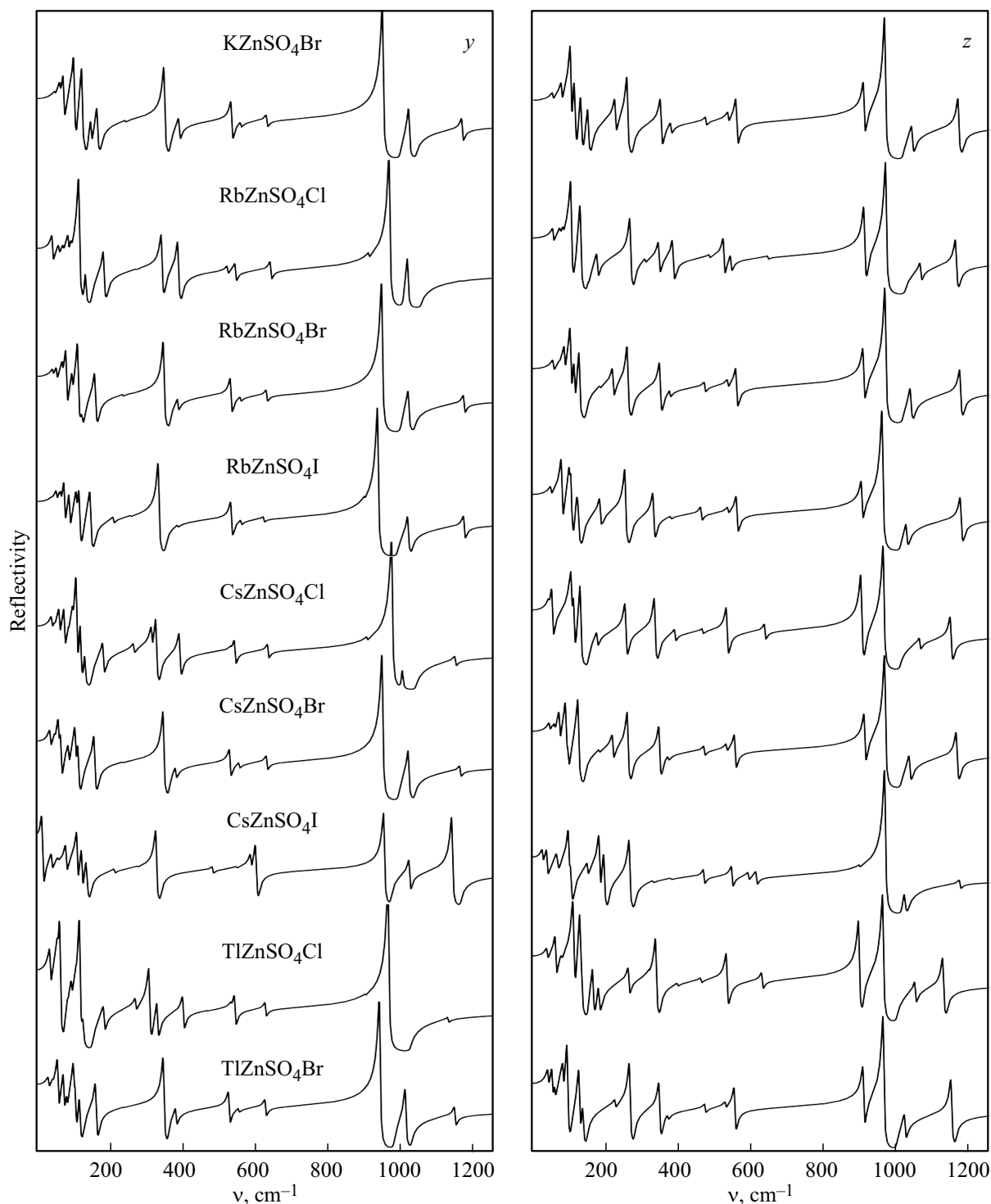


Рис. 3. Спектры отражения кристаллов со структурой белоусовита с $E \parallel y$ (слева) и $E \parallel z$ (справа) поляризацией.

Решеточные колебания, в которых заметную роль играют атомы металлов и хлора, имеют низкую интенсивность, поэтому на рис. 4 они указаны отдельной вставкой. Среди них выделяется мода симметрии A_g с волновым числом 322 cm^{-1} , образованная на 23% колебаниями атомов цинка и 72% атомов хлора. Такой же симметрии колебание при 259 cm^{-1} отвечает смещени-

ям атомов цинка и кислорода O4. Атомы калия на 15%, цинка 27%, хлора 16% и кислорода O4 на 24% образуют колебательную моду с волновым числом 133 cm^{-1} .

В табл. 5 приведены волновые числа активных в КРС колебаний симметрии A_g и B_g . Во всех соединениях самой интенсивной является мода симметрии A_g при $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$. Однако строение спектра в области ν_3

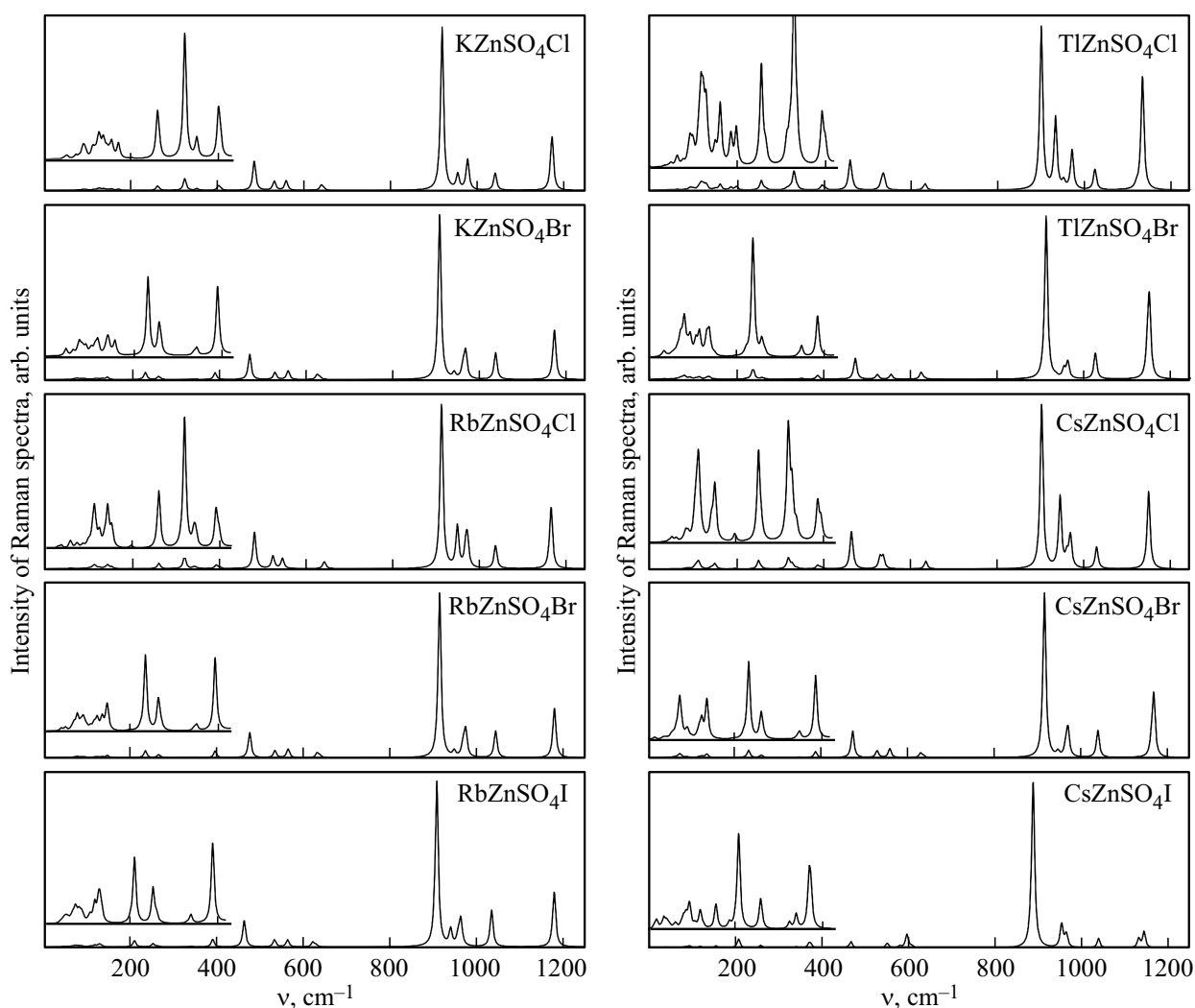


Рис. 4. Спектры КРС кристаллов со структурой белоусовита.

Таблица 5. Волновые числа (cm^{-1}) внутримолекулярных колебательных мод ν_1 – ν_4 симметрии A_g и B_g в спектрах КРС кристаллов со структурой белоусовита

Crystal	ν_3		ν_1		ν_4	ν_2	
	A_g	B_g	A_g	B_g	A_g	A_g	B_g
KZnSO ₄ Cl	1174	1171, 1042	919, 955, 978	978	639	483, 529, 558	556
KZnSO ₄ Br	1177	1175, 1040	915, 949, 974	971	629	475, 533, 564	562
RbZnSO ₄ Cl	1170	1166, 1041	916, 953, 976	973	644	483, 525, 548	527
RbZnSO ₄ Br	1180	1177, 1043	913, 947, 974	968	629	473, 531, 563	561
RbZnSO ₄ I	1180	1177, 1035	908, 940, 964	958	620	461, 532, 562	561
CsZnSO ₄ Cl	1156	1146, 1036	908, 951, 975	967	640	468, 534, 541	535
CsZnSO ₄ Br	1169	1164, 1040	916, 947, 971	966	629	472, 528, 558	557
CsZnSO ₄ I	1137	1149, 1044	893, 958, 970	968	600	471, 555, 584	599
TlZnSO ₄ Cl	1139	1125, 1029	905, 938, 976	957	636	462, 535, 540	536
TlZnSO ₄ Br	1155	1151, 1030	916, 938, 966	957	626	474, 525, 557	556

различается прежде всего интенсивностью линий. Это связано с изменением расстояний S-O и A-O. Так, в RCZI окружение атома цезия включает в себя семь

атомов кислорода: по два O4, O2, O3, один O1, а атомы йода находятся на большем удалении, чем сера. Интенсивность мод ν_3 здесь не превышает 10%, и они

образованы на 27% колебаниями атомов серы, 66% атомов O4 для волновых чисел 1149, 1137 cm^{-1} и 29% O1, 40% O2 для 1044 cm^{-1} . Два колебания ν_1 симметрии A_g при 970, 958 cm^{-1} также образованы на $\sim 25\%$ смещениями атомов серы, и первая — на 60% атомами O2, а вторая — на 54% атомами O1. Самая интенсивная мода при 893 cm^{-1} образована колебаниями атомов кислорода с наибольшим вкладом 52% O3. Примерно такой же вклад имеют атомы кислорода и в колебании симметрии B_g при 888 cm^{-1} . В отличие от CZSI в TZSB интенсивность мод ν_3 значительно больше. Так же, как и в предыдущем случае, они образованы на 27% атомами серы, 67% атомов O4 и (нижняя) 49% атомов O1. Атомы O1 на 60% и O3 на 47% доминируют в колебательных модах ν_1 при 967 и 957 cm^{-1} . Строение КРС в области частот ν_3 , ν_1 имеет качественно подобный вид для всех соединений с бромом.

Связь колебательных спектров и структурных параметров

Внутримолекулярные моды ν_1 , ν_3 образуются колебаниями атомов серы и кислорода O1-O4, вклад которых является различным. Причиной этого являются хотя и незначительные, но различные RS-O-расстояния, а также развороты SO_4 относительно катионов A (K, Rb, Cs, Tl), что приводит к их различному анионному окружению R_{A-O} . Это позволяет предположить, что между частотами отдельных колебательных мод и расстояниями R_{S-O} будет иметь место линейная зависимость. При известных межатомных расстояниях из неё можно определять частоты и, наоборот, по известным частотам определять расстояния.

Для активных в ИК спектрах колебаний ν_1 и ν_3 будут проявлять заметную интенсивность моды в порядке возрастания волнового числа, обозначенные как $1\nu_{1B_u}$, $2\nu_{1A_u}$, $2\nu_{1B_u}$ и $1\nu_{3A_u}$, $1\nu_{3B_u}$, $2\nu_{1B_u}$, $2\nu_{1A_u}$. Так, для моды ν_{1A_u} установлена следующая зависимость рассчитанных волновых чисел от рассчитанных расстояний между атомами серы и кислорода O3: $\nu_{1A_u} = 4359 - 2226R_{S-O3}$ с коэффициентом корреляции 0.92. Для экспериментальных значений R_{S-O3} и теоретических частот коэффициент корреляции будет естественно ниже. Здесь ν_1 измеряется в cm^{-1} , а расстояния — в Å. Соответственно первый коэффициент задан в cm^{-1} , а второй имеет размерность $\text{cm}^{-1}/\text{Å}$. Для примера, в CZSC $R_{S-O3} = 1.5217 \text{ Å}$ (табл. 1), тогда ν_1 получится 971 cm^{-1} . Точный расчет дает 973 cm^{-1} . Обратная формула имеет вид $R_{S-O3} = 1.895 - 0.0004\nu_{1A_u}$. Для моды $1\nu_{3B_u} = 5476 - 2900R_{S-O3}$ (0.91). Здесь коэффициент корреляции указан в скобках. Для других мод ν_3 получим зависимости $1\nu_{3A_u} = 3402 - 1562R_{S-O2}$ (0.882), $2\nu_{3B_u} = 4929 - 2466R_{S-O2}$ (0.82), $2\nu_{3A_u} = 7841 - 4542R_{S-O4}$ (0.87). Аналогичные формулы можно получить и для других мод и расстояний S-O, но с меньшими коэффициентами

корреляции. Например, для самого интенсивного колебания $2\nu_{3B_u} = -7885 + 5938R_{S-O1}$ (0.77).

Для спектров КРС также можно установить линейные зависимости между волновыми числами и межатомными расстояниями S-O. Здесь использована следующая последовательность мод: $1\nu_{1A_g}$, $2\nu_{1A_g}$, $3\nu_{1A_g}$, $1\nu_{1B_g}$ и $1\nu_{3A_g}$, $1\nu_{3B_g}$, $2\nu_{3B_g}$ в порядке следования табл. 4. Для самого интенсивного колебания зависимость получилась с низким коэффициентом корреляции 0.64: $1\nu_{1A_g} = 3527 - 1777R_{S-O4}$ и для другого $3\nu_{1A_g} = 2041 - 699R_{S-O3}$ (0.77). Для мод ν_3 коэффициенты корреляции будут выше: $\nu_{3A_g} = 8592 - 5046R_{S-O4}$ (0.89), $1\nu_{3B_g} = 8753 - 5158R_{S-O4}$ (0.86). Можно также установить корреляцию $\nu_{4A_g} = 3621 - 1956R_{S-O3}$ (0.81).

Известно, что волновые числа колебательных мод зависят от атомных масс и радиусов катионов. Их значения M_{AX} , R_{AX} рассчитывались как среднее значение для катиона A и галогена X. Для активных в КРС мод ν_1 и ν_3 такие зависимости имеют коэффициенты корреляции выше 0.55, и наибольшее значение получено для зависимостей $\nu_{1B_g} = 982 - 0.17M_{AX}$ (0.83) и $3\nu_{1A_g} = 1027 - 31.5R_{AX}$ (0.73).

Заключение

Расчетами *ab-initio* теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE с дисперсионной поправкой D3 проведены вычисления минерала белоусовита и его синтетических аналогов с формулой $AZnSO_4X$ (A = K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br, I) в симметрии $P2_1/c$ и показано, что структурные особенности кристаллов проявляются в диэлектрических свойствах, спектрах ИК отражения и КРС.

Диагональные компоненты электронного статического диэлектрического тензора удовлетворяют условию $\epsilon_{\infty,x} > \epsilon_{\infty,y}$, $\epsilon_{\infty,z}$ и убывают в ряду галогенов $I > Br > Cl$ обратно ширине запрещенной зоны. Максимальные значения $\epsilon_{\infty,x}$ приходится на соединения с таллием. Диагональные компоненты ионного диэлектрического тензора подчиняются условию $\epsilon_{0,z} > \epsilon_{0,y} > \epsilon_{0,x}$.

Высоко интенсивные в $KZnSO_4Cl$ продольные оптические LO-моды ν_3 при 1052 cm^{-1} и ν_1 при 1002 cm^{-1} имеют большое TO-LO-расщепление в -32 и -41 cm^{-1} . Для ν_3 -моды оно имеет инверсные значения 11.5, 2.1, 0.0 cm^{-1} в $AZnSO_4Cl$ (A = Rb, Cs, Tl), а для ν_1 — максимальные 86.6, 66.0, 60.7 cm^{-1} . Для остальных LO-мод $\nu_2-\nu_4$ TO-LO-расщепление не превышает -4 cm^{-1} , а для ν_1 — менее -1 cm^{-1} .

В области меньше 400 cm^{-1} для xz -поляризации активны две моды симметрии B_u и две в y -поляризации симметрии A_u , которым отвечают трансляционные колебания атомов кислорода с разной долей участия. Колебания атомов с участием катиона A лежат в области ниже 150 cm^{-1} , и в $KZnSO_4Cl$ это будут моды с волновыми числами 149, 138, 128 и 109 cm^{-1} для xz - и

123, 108 cm^{-1} для у-поляризации. В других соединениях интенсивности этих линий существенно различаются, что объясняется участием катионов разной атомной массы.

В спектре КРС самыми интенсивными будут внутримолекулярные моды ν_1, ν_3 . Первая группа состоит из трех колебаний симметрии A_g и одного B_g , из которых самое интенсивное (при 900–920 cm^{-1}) образовано в большей мере атомами O1 и O3, а три другие — атомами серы и другими кислородами. Наоборот, моды с волновыми числами выше 1100 cm^{-1} имеют подавляющий вклад атомов кислорода O4. Разное участие неэквивалентных атомов кислорода обуславливает отличия в спектрах соединений этой области. Для колебаний сульфат-иона ν_4, ν_2 в спектрах выделяются четыре пика, из которых заметную интенсивность имеют колебания с волновыми числами 460–480 cm^{-1} .

Волновые числа колебательных мод зависят от межатомных расстояний, атомных масс и радиусов катионов А и анионов Х. Так, для мод ν_3 феноменологически установлены линейные зависимости волновых чисел от расстояний между атомами серы и кислорода O4: $\nu_{3Ag} = 8592 - 5046R_{S-O4}$, $\nu_{3Bg} = 8753 - 5158R_{S-O4}$. Для моды ν_1 показана линейная зависимость от средней атомной массы катиона А и аниона Х: $\nu_{1Bg} = 982 - 0.17M_{AX}$. Полученные формулы могут быть использованы для предсказания соответствующих экспериментальных зависимостей в идентификации соединений, для определения частот по известным расстояниям и расстояний по известным частотам.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, E.A. Lukina, A.N. Zaitsev, V.V. Shilovskikh. *Mineral. Mag.*, **82**, 1079 (2018). DOI: 10.1180/minmag.2017.081.084
- [2] И.В. Пеков, А.А. Агаханов, Н.В. Зубкова, Н.Н. Кошлякова, Н.В. Щипалкина, Ф.Д. Сандалов, В.О. Япаскурт, А.Г. Турчкова, Е.Г. Сидоров. *Геология и геофизика*, **61**(5–6), 826 (2020). DOI: 10.15372/GiG2019167 [I.V. Pekov, A.A. Agakhanov, N.V. Zubkova, N.N. Koshlyakova, N.V. Shchipalkina, F.D. Sandalov, V.O. Yapaskurt, A.G. Turchkova, E.G. Sidorov. *Russian Geology and Geophysics.*, **61**(5–6), 675 (2020). DOI: 10.15372/RGG2019167].
- [3] A.S. Borisov, O.I. Siidra, D.O. Charkin, K.A. Zagidullin, R.K. Burshtynovich, N.S. Vlasenko. *Acta Crystallogr. B*, **78**, 499 (2022). DOI: 10.1107/S2052520622003535
- [4] B. Bosson. *Acta Crystallogr. B*, **32**, 2044 (1976).
- [5] A. Oganov. *Faraday Discuss.*, **211**, 643 (2018). DOI: 10.1039/C8FD90033G
- [6] C. Richard, A. Catlow. *IUCr J.*, **10**(2), 143 (2023). DOI: 10.1107/S2052252523001835
- [7] С.А. Климин, Б.Н. Маврин, И.В. Будкин, В.В. Бадиков, Д.В. Бадиков. *Опт. и спектр.*, **127**(7), 20 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.07.47925.66-19 [S.A. Klimin, B.N. Mavrin, I.V. Budkin, V.V. Badikov, D.V. Badikov. *Opt. Spectrosc.*, **127**(7), 20 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19070130].
- [8] В.А. Чернышев, П.А. Агзамова, А.В. Архипов. *Опт. и спектр.*, **128**(11), 1668 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50170.124-20 [V.A. Chernyshev, P.A. Agzamova, A.V. Arkhipov. *Opt. Spectrosc.*, **128**(11), 1800 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110090].
- [9] Ю.Н. Журавлев. *Опт. и спектр.*, **131**(9), 1199 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.09.56606.4667-23
- [10] J.J. Wylde, G.C. Allen, I.R. Collins. *Appl. Spectrosc.*, **55**, 1155 (2001). <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-55-9-1155>
- [11] H. Takahashi, S. Meshitsuka, K. Higasi. *Spectrochim. Acta: Molec. Spectrosc.*, **31**(11), 1617 (1975). DOI: 10.1016/0584-8539(75)80102-4
- [12] K. Ben Mabrouk, T.H. Kauffmann, H. Aroui, M.D. Fontana. *J. Raman Spectrosc.*, **44**(11), 1603 (2013). DOI: 10.1002/jrs.4374ff
- [13] J. Qiu, X. Li, X. Qi. *IEEE Photonics J.*, **11**(5), 6802612 (2019). DOI: 10.1109/JPHOT.2019.2939222
- [14] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *ФТТ*, **61**(8), 1513 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47980.382 [A.R. Aliev, I.R. Akhmedov, M.G. Kakaganov, Z.A. Aliev. *Phys. Solid State*, **61**(8), 1464 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419080043].
- [15] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids*, **119**, 114 (2018). DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.03.037
- [16] K. Omori. *Mineral. J.*, **5**(5), 334 (1968).
- [17] M.D. Lane. *American Mineralogist*, **92**(1), 1 (2007). DOI: 10.2138/am.2007.2170
- [18] 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). DOI: 10.1002/wcms.1360
- [19] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **220**(7), 893 (2006). DOI: 10.1524/zpch.2006.220.7.893
- [20] T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening. *Phys. Rev. B*, **70**(11), 115111 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.115111
- [21] J.E. Jaffe, A.C. Hess. *Phys. Rev. B*, **48**(11), 7903 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.48.7903
- [22] E. Apra, M. Causa, M. Prencipe, R. Dovesi, V.R. Saunders. *J. Phys. Condens. Matter*, **5**(18), 2969 (1993). DOI: 10.1088/0953-8984/5/18/019
- [23] K. Doll, H. Stoll. *Phys. Rev. B*, **57**(8), 4327 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.57.4327
- [24] J. Laun, D.V. Oliveira, T. Bredow. *J. Comput. Chem.*, **39**(19), 1285 (2018). DOI: 10.1002/jcc.25195
- [25] J. Laun, T. Bredow. *J. Comput. Chem.*, **42**(15), 1064 (2021). DOI: 10.1002/jcc.26521
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [27] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *Comput. Chem.*, **32**(7), 1456 (2011). DOI: 10.1002/jcc.21759
- [28] Е.М. Рогинский, Ю.Ф. Марков, А.И. Лебедев. *ЖЭТФ*, **155**(5), 855 (2019). DOI: 10.1134/S0044451019050092 [E.M. Roginskii, Y.F. Markov, A.I. Lebedev. *J. Experiment. Theor. Phys.*, **128**(5), 727 (2019). DOI: 10.1134/S1063776119030208].
- [29] 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. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. *CRYSTAL17 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2017).
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13** (11), 5188 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- [31] C.G. Broyden. *IMA J. Appl. Math.*, **6**, 76 (1970).
- [32] R. Fletcher. *Comput. J.*, **13**, 317 (1970).
- [33] D. Goldfarb. *Math. Comput.*, **24**, 23 (1970).
- [34] F. Shanno. *Math. Comput.*, **24**, 647 (1970).
- [35] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25** (6) 888 (2004). DOI: 10.1002/jcc.20019
- [36] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Comput. Chem.*, **25** (15), 1873 (2004). DOI: 10.1002/jcc.20120
- [37] P. Umari, A. Pasquarello, A. Dal Corso. *Phys. Rev. B*, **63** (9), 094305 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.094305
- [38] X. Gonze, C. Lee. *Phys. Rev. B*, **55** (16), 10355 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10355
- [39] R. Resta. *Rev. Mod. Phys.*, **66** (3), 899 (1994). DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899
- [40] C. Carteret, M. De La Pierre, M. Dossot, F. Pascale, A. Erba, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **138**, 014201 (2013). DOI: 10.1063/1.4772960
- [41] M. Ferrero, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **128**, 014110 (2008). DOI: 10.1063/1.2817596
- [42] A. Erba, R. Dovesi. *Phys. Rev. B*, **88** (4), 045121 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045121
- [43] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.*, **139**, 164102 (2013). DOI: 10.1063/1.4824443
- [44] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A*, **32**, 751 (1976).
- [45] В.М. Фридкин, Т.Г. Головина, А.Ф. Константинова, Е.А. Евдищенко. *Кристаллография*, **67** (4), 532 (2022). DOI: 10.31857/S0023476122040087 [V.M. Fridkin, T.G. Golovina, A.F. Konstantinova, E.A. Evdishchenko. *Crystallography Reports*, **67** (4), 494 (2022). DOI: 10.1134/s1063774522040083].
- [46] I. Petousis, D. Mrdjenovich, E. Ballouz, M. Liu, D. Winston, W. Chen, T. Graf, T.D. Schladt, K. Persson, F.B. Prinz. *Sci. Data*, **4**, 160134 (2017). DOI: 10.1038/sdata.2016.134
- [47] R. Demichelis, H. Suto, Y. Noel, H. Sogawa, T. Naoi, C. Koike, H. Chihara, N. Shimobayashi, M. Ferrabone, R. Dovesi. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **420**, 147 (2012). DOI: 10.1111/j.1365-2966.2011.20018.x
- [48] W.W. Rudolph, M.H. Brooker, P.R. Tremaine. *J. Solution Chem.*, **28** (5), 621 (1999). DOI: 10.1023/A:1022691117630
- [49] V. Karadjova, D. Stoilova. *J. Crystall. Process and Technology*, **3**, 136 (2013). DOI: 10.4236/jcpt.2013.34022
- [50] D. Liu, H.M. Lu, J.R. Hardy, F.G. Ullman. *Phys. Rev. B*, **44** (14), 7387 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.7387