

04,13,14

DFT-анализ структуры, химической связи, механических и колебательных свойств перспективного нелинейно-оптического материала $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$

© Ю.Н. Журавлев, Е.В. Гвоздикова

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kesu.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 19 июня 2026 г.

Принята к публикации 19 июня 2026 г.

Методами теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционных функционалов различного уровня — градиентного PBE (в том числе с дисперсионной поправкой D3), а также гибридных PBE0 и B3LYP — выполнена оптимизация кристаллической структуры $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ и уточнены координаты атомов водорода. С помощью анализа заселенности перекрывания кристаллических орбиталей и гамильтониана установлены прочности и энергии химических связей. Энергия связей B—O составляет ~ -820 kJ/mol, Zn—O ≈ -100 kJ/mol, а водородная связь O...H оценена в -140 kJ/mol, что сравнимо с энергией координационных связей. Из уравнения состояния Берча–Мурнагана получены объемный модуль сжатия $B_0 = 14.7$ GPa и его производная $B'_0 = 9.96$, указывающие на аномально быстрый рост жесткости при сжатии. Рассчитаны упругие постоянные, модули Юнга (117 GPa вдоль оси b), температура Дебая (356.6 K), твердость по Виккерсу (~ 5.8) и трещиностойкость (60.2 GPa $\cdot$ м^{1/2}). Впервые предсказаны спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Высокоинтенсивные моды $[\text{BO}_3]$ приходятся на интервал $1267\text{--}1349$ см^{−1} и $[\text{OH}]$ $3439\text{--}3525$ см^{−1}. Коэффициенты генерации второй гармоники составляют 4.8–7.5 единиц KDP в зависимости от функционала, что превышает экспериментальные данные ($1.5 \cdot \text{KDP}$). Показано, что сильный NLO-отклик обусловлен синергизмом плоских π -сопряженных групп $[\text{BO}_3]$ и искаженных тетраэдров $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$ с d^{10} -конфигурацией Zn.

Ключевые слова: гидроксидобораты, генерация второй гармоники, упругие свойства, уравнение состояния, водородная связь, ИК-спектры, КР-спектры, температура Дебая.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63569.9567

1. Введение

Разработка эффективных нелинейно-оптических (NLO) материалов, способных работать в ультрафиолетовой (UV) и глубокой ультрафиолетовой (DUV) областях спектра, является одной из ключевых задач современной фотоники и лазерной физики. Такие кристаллы находят применение в высокотехнологичных областях: от оптической связи и лазерной микрообработки до спектроскопии высокого разрешения и квантовых технологий [1]. К фундаментальным требованиям, предъявляемым к DUV-материалам, относятся широкая оптическая запрещенная зона ($E_g > 6.2$ eV, что соответствует краю собственного поглощения менее 200 nm), значительный коэффициент нелинейной восприимчивости ($d_{ij} > 0.39$ pm/V относительно эталонного KH_2PO_4 , KDP), а также оптимальное двулучепреломление ($\Delta n \approx 0.05\text{--}0.12$ при 1064 nm), необходимое для реализации фазового синхронизма [2].

Одной из наиболее успешных стратегий конструирования DUV NLO-кристаллов является использование π -сопряженных анионных групп, таких как BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , которые обладают высокой гиперполяризуемостью и оптической анизотропией [3–5]. Однако

простое увеличение числа ковалентно связанных функциональных единиц часто приводит к сужению запрещенной зоны. Перспективным подходом к преодолению этого ограничения выступает сборка структур из различных функциональных блоков посредством водородных связей, что позволяет сохранить широкую оптическую щель [6]. Данная стратегия успешно реализована в ряде гидроксид-содержащих неорганических соединений, включая гидроксинитраты [7], гидроксисульфаты [8], гидроксикарбонаты [9] и гидроксидобораты [10].

Особое место среди них занимает недавно синтезированный гидроксидоборат цинка $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$, который структурно родственен известному UV-NLO-кристаллу $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) [11]. Замена токсичной бериллий-содержащей группы $[\text{BeO}_3\text{F}_5]^{5-}$ на $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]^{5-}$ привела к образованию слоистой нецентросимметричной структуры (пространственная группа $P2_1$). Согласно экспериментальным данным [12], $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ демонстрирует широкую область прозрачности (край поглощения ~ 204 nm), отклик генерации второй гармоники (SHG) в ~ 1.5 раза выше, чем у KDP, а также обладает хорошей термической и гидролитической стабильностью. Эти свойства делают его перспективным кандидатом для UV-фотоники. Тем не менее, ряд важнейших ха-

характеристик данного материала остаются практически не изученными. В частности, отсутствуют данные о его механических свойствах (модули упругости, твердость, трещиностойкость) и колебательных спектрах, а также о поведении под давлением, хотя эти параметры критически важны для оценки технологичности и долговременной устойчивости кристалла в лазерных системах [13]. Более того, в литературе существуют разночтения относительно нелинейно-оптической активности $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$: в некоторых работах он рассматривается преимущественно как фотолуминесцентный или фотоэлектрический материал без акцента на NLO-свойства [14,15].

Это противоречие актуализирует фундаментальный вопрос о роли гидроксильной группы $[\text{OH}]^-$ в формировании нелинейно-оптического отклика. Является ли её влияние критическим для возникновения нецентросимметричной структуры и высокого SHG, или же она выполняет в основном структурную функцию, стабилизируя определенную архитектуру? Для ответа на этот вопрос целесообразно провести сравнительный анализ с простым гидроксидом цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Последний также кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $P2_12_12_1$ [16], обладает широкой запрещенной зоной ($\sim 5.65 \text{ eV}$) [17], но его нелинейно-оптические характеристики до сих пор систематически не исследованы. Известно, что $\text{Zn}(\text{OH})_2$ демонстрирует сложное полиморфное поведение при высоких давлениях и температурах [18], а его колебательные спектры изучены лишь фрагментарно [19]. Целостная картина взаимосвязи „электронная структура — химическая связь — функциональные свойства“ для обоих соединений отсутствует.

Таким образом, целью настоящей работы является комплексное теоретическое исследование кристаллов $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ методами теории функционала плотности. Решаются следующие задачи: оптимизация кристаллической структуры $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ с определением координат атомов водорода, которые не были установлены экспериментально; анализ химической связи с использованием методов заселенности кристаллических орбиталей гамильтониана для количественной оценки энергий связей В–О, Zn–О и водородных связей; исследование уравнения состояния и упругих свойств (включая анизотропию, твердость, трещиностойкость, температуру Дебая и теплопроводность) для прогнозирования механической стабильности; расчет полных колебательных спектров с отнесением полос по типам симметрии и функциональным группам; оценка нелинейно-оптических коэффициентов и двулучепреломления в сравнении с эталонным KDP, а также анализ вкладов различных атомных орбиталей в зонную структуру.

Результаты работы позволят не только заполнить существующие пробелы в характеристиках $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$, но и углубить понимание механизмов проектирования UV- и DUV-NLO-материалов на основе гидроксид-содержащих соединений, а также выявить потенциаль-

ные возможности простых гидроксидов металлов в нелинейной оптике.

2. Метод расчета

Структура и физические свойства кристаллов изучались в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием градиентных и гибридных обменно-корреляционных функционалов, реализованных в пакете прикладных программ CRYSTAL [20]. Кристаллические орбитали конструируются в виде линейных комбинаций локализованных атомных функций гауссова типа. Для всех атомов (Zn, B, O, H) использовались полностью электронные, дважды валентно-расщепленные базисные наборы с поляризационными функциями (DZVP) [21]. Выбор DZVP-базисов обеспечивает баланс между вычислительной стоимостью и точностью воспроизведения геометрических и энергетических параметров. В работе использованы четыре типа обменно-корреляционных функционалов для оценки влияния различных приближений на предсказываемые свойства. Первый тип — основанный на параметризованном обобщенном градиентном приближении (GGA) функционал Пердью–Берка–Эрнцсхофа (PBE) [22]. Он служит универсальным инструментом для широкого класса материалов и обеспечивает хорошее описание геометрии кристаллической решетки. Функционал PBE был дополнен эмпирической дисперсионной поправкой в форме D3 [23] — PBE-D3. Эта поправка необходима для корректного учета нековалентных взаимодействий, включая водородные связи. Также использовался гибридный функционал PBE0 [24], который включает нелокальный вклад GGA-PBE, а также полуаналитический вклад обмена в приближении Хартри–Фока. По сравнению с PBE, PBE0 часто обеспечивает более точные результаты, особенно для характеристик, связанных с переносом энергии и электронными спектрами, поскольку более точно моделирует обменный вклад. Но, что особенно важно для цинка, этот функционал устраняет ошибки кулоновского самодействия сильно коррелированных 3d-электронов. Гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP сочетает в себе трехпараметрический обменный функционал Бекке [25] с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра (LYP), который в версии CRYSTAL основан на „точной“ форме корреляционного потенциала Воско–Уилка–Нусэйра [26]. Этот гибридный функционал является стандартным выбором для квантово-химических расчетов, включающих термодинамику и колебательную спектроскопию [27]. Он популярен благодаря своей скорости вычисления, хотя и может испытывать трудности в системах, где доминируют нековалентные взаимодействия.

Пороги, контролирующие точность кулоновских и обменных рядов, установлены равными 8, 8, 8, 8, 16 [28]. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки $6 \times 6 \times 6$ [29] с 64 независимыми

k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Такой размер сетки обеспечивает сходимость полной энергии в пределах 1 meV/f.u. Процедура самосогласования поля проводилась до достижения сходимости полной энергии не хуже 10^{-9} атомных единиц (1 a.u. = 27.21 eV). Критерий сходимости по среднеквадратичному значению компонентов градиента энергии установлено 0.0003 a.u., максимальное абсолютное значение среди всех компонентов градиента 0.00045 a.u., среднеквадратичное значение расчетных смещений атомов 0.0012 a.u. и максимальное абсолютное значение компонент смещения атомов 0.0018 a.u.

3. Кристаллическая структура и химическая связь

Оптимизация кристаллической структуры $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ выполнена с использованием четырех функционалов (PBE, PBE-D3, PBE0, B3LYP) для определения наиболее точного приближения и уточнения координат атомов водорода, которые отсутствуют в экспериментальных данных [12]. Использовалась процедура геометрической релаксации Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [30].

В элементарной ячейке моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1$) содержится две формульные единицы. Атомы цинка занимают две неэквивалентные позиции Zn1 и Zn2, атомы бора — одну позицию B, атомы кислорода — четыре позиции O1, O2, O3, O4, атом водорода — одну позицию H (рис. 1). Результаты оптимизации представлены в таблице 1.

Сравнение с экспериментальными данными [12] ($a = 5.731$, $b = 4.952$, $c = 6.881$ Å, $\beta = 99.09^\circ$) показывает, что функционал PBE обеспечивает удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных данных, так, что среднеквадратичное отклонение $\Delta = 2.5\%$. Отклонение для постоянной решетки составляет 4.1%, для расстояний Zn–O — 0.6%, для B–O — 1.7%. Добавление дисперсионной поправки D3 ($E_{\text{disp}} = -223.7$ kJ/mol) ухудшает согласие ($\Delta = 4.5\%$) за счет значительного занижения постоянной c ($\Delta = 7.9\%$), однако расстояния Zn–O и B–O описываются с приемлемой точностью (0.8% и 1.5% соответственно). Гибридный функционал PBE0 демонстрирует высокую точность ($\Delta = 1.7\%$), а B3LYP обеспечивает наилучшее совпадение с экспериментом ($\Delta = 0.9\%$). Отклонения постоянных решетки для B3LYP составляют всего 1.0%, расстояний Zn–O — 0.4%, B–O — 1.5%. Таким образом, все последующие расчеты по умолчанию проводятся с функционалом B3LYP, если не указано иное.

Основным структурным элементом в решетке $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ является плоская тригональная группа $[\text{BO}_3]$. Длины связей B–O составляют: B–O2 = 1.372 Å, B–O4 = 1.375 Å, B–O1 = 1.377 Å, что характерно для sp^2 -гибридизованных боратов. Валентные углы

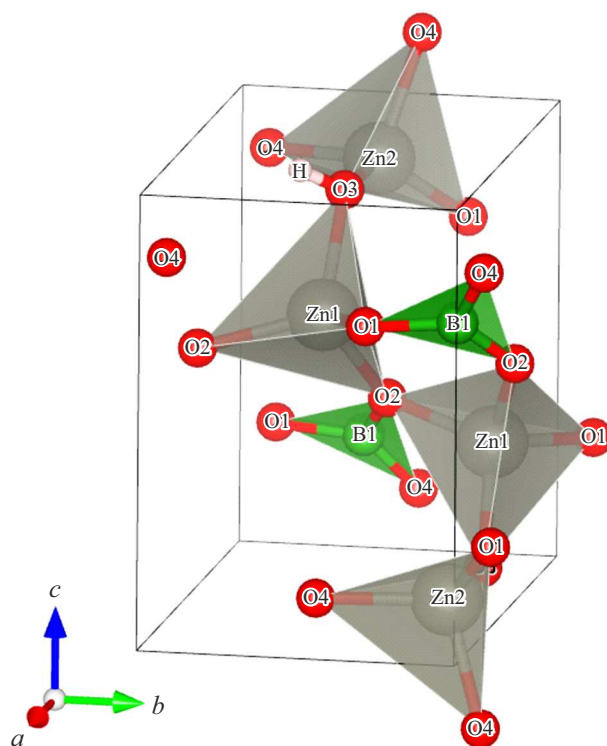


Рис. 1. Элементарная ячейка гидроксобората цинка с указанием неэквивалентных атомов цинка Zn, бора B, водорода H и кислорода O1, O2, O3, O4. Нумерация атомов согласно [12].

близки к идеальным 120° : $\angle \text{O2–B–O4} = 121.0^\circ$, $\angle \text{O2–B–O1} = 119.2^\circ$, $\angle \text{O4–B–O1} = 119.7^\circ$. Другой структурный элемент — гидроксильная группа $[\text{OH}]$. Длина связи O3–H составляет 0.991 Å, расстояние до соседнего атома кислорода (водородная связь) $\text{O3} \cdots \text{O3}$ равно 2.855 Å, а расстояние $\text{H} \cdots \text{O3}$ составляет 1.933 Å. Угол $\angle \text{O3–H} \cdots \text{O3}$ составляет 174.5° , что практически соответствует развернутому углу и в терминологии водородных связей характеризуется как близкий к линейному. Такая геометрия является признаком достаточно сильной и направленной водородной связи.

Координационное окружение катионов цинка различается. Zn1 координирует с тремя атомами кислорода из боратных групп (O1, O2, O4) и одним атомом кислорода из гидроксильной группы (O3), образуя искаженный тетраэдр $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$. Zn2 имеет аналогичное качественное окружение, однако межатомные расстояния различаются. Распределение связей Zn–O выглядит следующим образом. Атом O1 связан с Zn2 (1.938 Å) и Zn1 (1.957 Å), атом O2 связан с двумя атомами Zn1 (1.936, 1.940 Å), и атом O4 связан с двумя атомами Zn2 (1.966, 1.993 Å).

Для количественного анализа химической связи [31] использованы два взаимодополняющих метода. Первый, COOP — заселенность перекрывания кристаллических орбиталей [32], позволяющая разделить электронные состояния на связывающие (положительные вклады),

Таблица 1. Постоянные решетки a, b, c , угол β и координаты атомов, рассчитанные с функционалами PBE, PBE-D3, PBE0, B3LYP для $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$

Метод	Постоянные решетки, Å	Координаты атомов, $x/a, y/b, z/c$
PBE	$a = 5.6945$, $b = 4.9020$, $c = 6.4699$, $\beta = 96.653^\circ$	Zn1(0.4177, -0.0551, 0.3553), Zn2(-0.0890, -0.0324, 0.1331), B(0.1570, 0.4463, 0.3084), H(-0.4860, -0.2018, 0.0169), O1(0.1288, 0.1668, 0.3339), O2(0.3338, -0.4215, 0.4350), O3(-0.4359, -0.0300, 0.0958), O4(0.0156, -0.4181, 0.15264)
PBE-D3	$a = 5.6814$, $b = 4.8685$, $c = 6.0876$, $\beta = 94.332^\circ$	Zn1(0.4058, -0.0597, 0.3625), Zn2(-0.0981, -0.0397, 0.1441), B(0.1464, 0.4391, 0.3184), H(-0.4879, -0.2068, 0.0064), O1(0.1183, 0.1584, 0.3512), O2(0.3306, -0.4321, 0.4395), O3(-0.4405, -0.0300, 0.0854), O4(0.0026, -0.4281, 0.1592)
PBE0	$a = 5.6612$, $b = 4.8815$, $c = 6.6550$, $\beta = 97.924^\circ$	Zn1(0.4260, -0.0558, 0.3537), Zn2(-0.0850, -0.0327, 0.1280), B(0.1647, 0.4475, 0.3015), H(-0.4845, -0.2035, 0.0243), O1(0.1370, 0.1690, 0.3212), O2(0.3371, -0.4197, 0.4308), O3(-0.4320, -0.0365, 0.1030), O4(0.0271, -0.4141, 0.1477)
B3LYP	$a = 5.6812$, $b = 4.9231$, $c = 6.8129$, $\beta = 98.606^\circ$	Zn1(0.4316, -0.0558, 0.3545), Zn2(-0.0806, -0.0346, 0.1260), B(0.1678, 0.4477, 0.2981), H(-0.4842, -0.2014, 0.0284), O1(0.1420, 0.1704, 0.3158), O2(0.3372, -0.4182, 0.4281), O3(-0.4284, -0.0391, 0.1081), O4(0.0310, -0.4149, 0.1455)

разрыхляющие (отрицательные) и несвязывающие (нулевые). Интеграл СООР по энергии дает эффективный порядок связи. Второй, СОНР — заселенность гамильтониана кристаллических орбиталей, которая разбивает зонную энергию на парные атомные вклады. Интегрированная СОНР (ИОНР) представляет собой меру энергии связи между двумя атомами. Заряды атомов оценены по схеме Малликена [33] как разность между зарядом ядра и полной заселенностью всех атомных орбиталей. Несмотря на известную зависимость схемы Малликена от базисного набора, она обеспечивает внутренне согласованное сравнение зарядовых состояний в рамках единого метода.

В $[\text{BO}_3]$ для последовательности увеличения длины связей ($\text{B}-\text{O}2 \rightarrow \text{B}-\text{O}4 \rightarrow \text{B}-\text{O}1$) энергии связи (ИОНР) составляют -825.5 , -839.4 и -801.0 кДж/моль соответственно. Высокие отрицательные значения указывают на преимущественно ковалентный характер связей $\text{B}-\text{O}$ с существенным ионным вкладом. Порядки связей (ИСОП) находятся в диапазоне $0.45-0.50$. Для атома Zn1 в порядке убывания длин связей значения СООР составляют 0.133 , 0.128 , 0.116 , 0.122 , а энергии ИОНР равны 93.9 , -105.8 , -91.5 кДж/моль (для кислородов боратной группы) и -72.3 кДж/моль (для гидроксильного кислорода). Для атома Zn2 эти величины варьируются в более широком интервале: ИСОП от 0.138 до 0.110 , ИОНР $= -114.6$, -103.5 , -83.6 кДж/моль (боратные кислороды) и -80.1 кДж/моль (ОН). Такие значения характерны для ковалентно-ионных связей с заметной долей ковалентности. В гидроксильной группе [ОН] энергия связи $\text{O}3-\text{H}$ составляет -843.8 кДж/моль, что выше, чем для связей $\text{B}-\text{O}$. Это указывает на высокую

прочность гидроксильной группы как самостоятельного структурного фрагмента.

Ключевым фактором удержания структурных элементов является межслоевая водородная связь. Ее энергия, определенная из анализа ИОНР, составляет -140.3 кДж/моль, что превышает энергию отдельных взаимодействий $\text{Zn}-\text{O}$. Порядок для водородной связи равен 0.09 . Угол $\angle \text{O}-\text{H} \cdots \text{H}$, близкий к линейному (174.5°), указывает на достаточно сильную и направленную водородную связь.

Полученное значение энергии водородной связи (-140.3 кДж/моль) является величиной, оцененной из анализа ИОНР для конкретной атомной пары $\text{O}3-\text{H} \cdots \text{O}3$. Эта энергия не должна напрямую отождествляться с термодинамической энтальпией диссоциации, изолированной межмолекулярной водородной связи, которая даже для сильнейших нейтральных систем обычно не превышает ~ 80 кДж/моль [34]. Столь аномально высокое значение ИОНР в $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ является следствием двух факторов, отличающих данную связь от классических межмолекулярных водородных мостиков. Во-первых, геометрия контакта $\text{O} \cdots \text{H}$ близка к линейной (угол 174.5°), а расстояние $\text{O} \cdots \text{H}$ составляет всего 1.86 Å, что способствует аномально сильному перекрыванию орбиталей. Во-вторых, и это главное, из-за трансляционной симметрии кристалла атом H оказывается практически равноудален от двух атомов $\text{O}3$, принадлежащих соседним гидроксильным группам. Расстояние $\text{O}3-\text{H}$ составляет 0.99 Å, а $\text{O}3 \cdots \text{H} = 1.86$ Å, что формально приближает данное взаимодействие по своему характеру к резонансной или почти симметричной водородной связи, усиленной кооперативными эффектами кристаллической решетки. В таких коопе-

ративных системах, где каждый протон одновременно является донором и акцептором в бесконечной цепочке, величина ИОНР неизбежно включает вклад обменных и корреляционных взаимодействий, распределенных по всему водородно-связанному ансамблю, и поэтому не может быть сведена к парной энергии изолированной связи. Таким образом, значение -140.3 kJ/mol корректно отражает высокую прочность и направленность данного структурного контакта в кристалле, но именно как интегральной характеристики электронного взаимодействия в кооперативной водородно-связанной сетке, а не как энтальпии разрыва единичной межмолекулярной связи.

Анализ кристаллической упаковки показывает, что структура $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ может быть описана как двумерно-слоистая; однако слои не разделены вакуумными промежутками, а связаны друг с другом водородными связями, что характерно для многих гидроксидов. Ковалентно-связанный остов формируется чередованием боратных треугольников $[\text{BO}_3]$ и цинк-кислородных тетраэдров $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$, образуя бесконечные гофрированные слои, параллельные кристаллографической плоскости $(\bar{1}01)$. Именно в этой плоскости лежат оба неэквивалентных атома Zn, все атомы В и атомы кислорода O1, O2 и O4; атомы O3 гидроксильных групп выступают из плоскости слоя навстречу соседнему слою. Межслоевое пространство заполнено исключительно водородными связями O3—H...O3, которые и объединяют соседние слои в трёхмерный каркас. Таким образом, спайность и механическая анизотропия кристалла определяются чередованием прочных ковалентных слоёв $(\bar{1}01)$ и относительно слабых, но многочисленных водородно-связанных контактов между ними. Такая архитектура в дальнейшем объяснит, почему модуль сжатия вдоль нормали к слоям (ось c) почти на порядок ниже, чем в плоскости слоёв (оси a и b), и почему водородная связь претерпевает наиболее резкое сокращение под давлением.

Анализ заселенностей по схеме Малликена указывает на существенное отклонение формальных зарядов от реального распределения электронной плотности. Наибольшим отрицательным зарядом $(-0.95|e|, e — \text{заряд электрона})$ обладает атом кислорода O3 из гидроксильной группы, что объясняется его участием в водородной связи как донора протона. Заряды боратных кислородов близки и составляют $-(0.84-0.85)|e|$. Заряды ионов цинка $(+1.18, +1.22|e|)$ значительно ниже формального значения $+2$, что подтверждает ковалентный вклад в связи Zn—O. Заряд протона $(+0.68|e|)$ указывает на частичный перенос электронной плотности от водорода к кислороду.

Для выяснения роли боратной группы проведем аналогичный анализ кристалла $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (пространственная группа $P2_12121$ [35]). В этой структуре атом цинка окружен тремя атомами кислорода O1 на расстояниях 1.961, 1.974, 1.981 Å и одним атомом O2 на расстоянии 1.982 Å. Энергия связей изменяется как $-75.8, -77.0, -70.5 \text{ kJ/mol}$ для атомов кислорода O1 и -78.3 kJ/mol

для O2. Расстояние O1—H1 равно 0.996 Å, энергия -885.6 kJ/mol . Длина водородной связи O1...H2 равна 1.783 Å, а энергия -194.52 . Прочность этой связи оценивается в 0.096. Длина связи O2—H2 равна 0.994 Å, водородной O2...H1 — 1.771 Å. Соответственно, энергия связей меньше -835.9 kJ/mol и больше -225.2 kJ/mol , чем для атома кислорода O1.

Ключевые различия заключаются в том, что связи Zn—O в $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ прочнее, чем в $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (особенно для боратных кислородов), что связано с большей ионностью и поляризацией связей в присутствии боратной группы. Водородные связи в $\text{Zn}(\text{OH})_2$ значительно сильнее (энергия до -225 kJ/mol), что обусловлено более короткими расстояниями O...H и отсутствием конкуренции со стороны боратного аниона. В $\text{Zn}(\text{OH})_2$ гидроксильный кислород более отрицательный $(-1.01 \dots -1.03|e|)$, а протон — менее положительный $(+0.36 \dots +0.38|e|)$, что указывает на более ионный характер связи O—H. Таким образом, введение боратной группы приводит к усилению ковалентности связей Zn—O, но ослабляет водородные связи, что играет важную роль в формировании слоистой структуры и нелинейно-оптических свойств.

Установленные особенности кристаллического строения и химической связи (наличие плоских π -сопряженных $[\text{BO}_3]$ -групп, искаженных тетраэдров $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$ и направленных водородных связей) создают благоприятные условия для проявления значительного нелинейно-оптического отклика и механической анизотропии, что будет детально рассмотрено в следующих разделах.

4. Уравнение состояния и деформационные свойства под давлением

Уравнение состояния (EOS) в форме Берча–Мурнагана третьего порядка выводится из разложения свободной энергии Гельмгольца в ряд по степеням конечной деформации Эйлера [36]. Стабильному состоянию кристалла при атмосферном давлении соответствует минимум полной энергии E_0 . Ключевыми параметрами являются объёмный модуль сжатия $B_0 = -V(\partial P/\partial V)$ (характеризует сопротивление кристалла равномерному всестороннему сжатию) и его первая производная по давлению $B'_0 = (\partial B/\partial P)_T$. Типичное значение B'_0 для большинства твёрдых тел составляет около 4. Аномально высокие или низкие значения указывают на нестабильность электронной подсистемы, наличие фазовых переходов или сильный ангармонизм решётки.

Расчёт параметров EOS выполнен по автоматической процедуре [37], реализованной в пакете CRYSTAL, в интервале относительных изменений объёма V/V_0 от 0.94 до 1.03 с шагом 0.01. Аппроксимация зависимости энергии $E(V)$ уравнением Берча–Мурнагана дала следующие значения для $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ (функционал B3LYP): равновесный объём элементарной ячейки $V_0 = 188.26 \text{ Å}^3$; пол-

ная энергия в минимуме $E_0 = -7769.0170$ а.е.; объёмный модуль сжатия $B_0 = 14.66$ ГПа; производная объёмного модуля по давлению $B'_0 = 9.96$.

Полученное значение V_0 практически совпадает с объёмом, рассчитанным из оптимизации геометрии (отклонение менее 0.05%), что подтверждает внутреннюю согласованность расчётов. Объёмный модуль $B_0 = 14.66$ ГПа является относительно низким, что типично для слоистых и водород-связанных структур с наличием межслоевых пустот. Однако аномально высокая производная $B'_0 = 9.96$ (более чем вдвое превышающая типичное значение 4) указывает на чрезвычайно быстрое увеличение жёсткости кристалла при сжатии. Это означает, что при перекрывании электронных оболочек атомов возникают экспоненциально растущие силы отталкивания, что характерно для материалов со специфическими направленными ковалентными связями и сильным ангармонизмом. Высокие значения B'_0 часто встречаются в пористых структурах или материалах с „мягкими“ полостями, которые под давлением коллапсируют, приводя к резкому упрочнению.

Для оценки анизотропии сжимаемости были рассчитаны линейные модули сжимаемости вдоль кристаллографических осей: $B_i = -f_i / (df_i/dP)$, где f_i — параметр решётки (a, b, c, β). Получены следующие значения: $B_a = 149.3$ ГПа, $B_b = 162.3$ ГПа, $B_c = 15.8$ ГПа. Эти данные подтверждают выводы из упругих расчётов: ось c является наиболее сжимаемой (модуль сжимаемости всего 15.8 ГПа), тогда как оси a и особенно b демонстрируют высокую жёсткость. Моноклинный угол β убывает с ростом давления со скоростью -2.89 – -2.89 °/ГПа, что указывает на сдвиговую деформацию элементарной ячейки.

Анализ изменения межатомных расстояний с давлением выявляет разнонаправленное поведение различных связей, что является прямым следствием анизотропии структуры. Наиболее существенные изменения претерпевает водородная связь $O3 \cdots H$: её длина уменьшается с огромной скоростью -0.147 Å/ГПа. Это свидетельствует о том, что межмолекулярные пустоты и слабые нековалентные контакты являются основным резервом сжимаемости кристалла. При давлении 1 ГПа длина водородной связи сокращается до 1.839 Å, что приближает её к типичным значениям для сильных водородных связей. Одновременно длина самой ковалентной связи $O3-H$ парадоксальным образом возрастает ($+0.004$ Å/ГПа). Это объясняется тем, что при сжатии атом водорода „вдавливается“ в область более сильного электростатического поля соседнего кислорода, что ослабляет собственную связь $O-H$ — эффект, хорошо известный для водород-связанных систем.

Внутри боратной группы наблюдается дифференциальное поведение: связи $B-O2$ и $B-O4$ укорачиваются (скорости -0.0002 и -0.002 Å/ГПа соответственно), тогда как наиболее длинная связь $B-O1$, напротив, удлиняется ($+0.002$ Å/ГПа). Это указывает на перераспределение электронной плотности внутри аниона

BO_3 под давлением, что может влиять на нелинейно-оптические свойства. Связи $Zn-O$ из гидроксильной группы ($Zn1-O3$, $Zn2-O3$) сокращаются с заметными скоростями (-0.01 и -0.008 Å/ГПа), тогда как расстояния $Zn-O$ с боратными кислородами изменяются слабо ($Zn1-O2$ практически стабильно, $Zn2-O1$ умеренно сжимается).

5. Упругие и механические свойства

Кристаллические нелинейно-оптические материалы наряду с высоким SHG-откликом и широкой областью прозрачности должны обладать достаточной механической стабильностью, трещиностойкостью и технологичностью. Эти характеристики напрямую определяют долговечность кристалла в лазерных системах, возможность его высококачественной обработки и устойчивость к термомеханическим нагрузкам. В данном разделе на основе рассчитанных упругих постоянных проведён комплексный анализ механических свойств $Zn_2BO_3(OH)$: анизотропии жёсткости, модулей Юнга, объёмного сжатия, твердости по Виккерсу, трещиностойкости, температуры Дебая и теплопроводности.

Матрица упругих постоянных C_{ij} в обозначениях Фогта $i, j = \{1 - xx, 2 - yy, 3 - zz, 4 - yz, 5 - xz, 6 - xy\}$ рассчитывалась методом вторых производных полной энергии по деформациям с использованием автоматизированной процедуры [38], реализованной в пакете CRYSTAL. Для моноклинной сингонии число независимых упругих постоянных составляет 13. Полученные значения C_{ij} приведены в таблице 2.

Наибольшее значение среди констант растяжения/сжатия имеет $C_{22} = 135.7$ ГПа, что свидетельствует о высокой жёсткости кристалла вдоль оси b . Это согласуется с особенностями строения: в направлении b чередуются слои, связанные относительно прочными водородными связями и искажёнными тетраэдрами $ZnO_3(OH)$. Константа C_{33} заметно меньше, а C_{11} занимает промежуточное положение, что указывает на выраженную анизотропию упругих свойств. Сдвиговые константы (C_{44} , C_{55} , C_{66}) лежат в интервале 30–33 ГПа и близки друг к другу, что говорит об отсутствии резко выраженной анизотропии сдвиговой жёсткости. Среднее давление Коши $C_P = (C_{12} + C_{13} + C_{23} - C_{44} - C_{55} - C_{66})/3$ составляет -8.6 ГПа. Отрицательное значение характерно для материалов с направленной ковалентной связью и предсказывает хрупкое поведение, тогда как положительное C_P соответствовало бы металлической или ионной пластичности [39].

Все упругие константы удовлетворяют критериям механической стабильности Борна для моноклинной системы [40], что подтверждает отсутствие внутренних неустойчивостей решётки при малых деформациях.

Упругая анизотропия имеет важное значение, поскольку она тесно связана с возможностью возник-

Таблица 2. Упругие постоянные C_{ij} (в GPa) $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$, рассчитанные функционалом V3LYP

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}
62.9	32.7	23.7	135.7	12.5	45.0	16.4	12.9	28.4	32.6	25.2	30.1	32.1

Таблица 3. Модуль объемного сжатия для монокристалла B_R , модули одноосного сжатия B_a , B_b , B_c , линейные модули Юнга E_a , E_b , E_c , вдоль осей a , b , c монокристалла $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$

B_R , GPa	B_a , GPa	B_b , GPa	B_c , GPa	E_a , GPa	E_b , GPa	E_c , GPa
15.3	129.4	165.7	19.4	45.2	117.2	16.8

новения микротрещин в монокристаллах. Для её характеристики используются модули одноосного сжатия, которые для i -го направления определяется через постоянные матрицы податливости $S = C^{-1}$ как: $B_i = (S_{i1} + S_{i2} + S_{i3})^{-1}$ и линейный модуль упругости, также известный как модуль Юнга: $E_i = S_{ii}^{-1}$. Первый характеризует способность материала сопротивляться деформации под действием одноосной нагрузки, а второй — сопротивление материала растяжению или сжатию при упругой деформации. Рассчитанные модули одноосного сжатия B_i и линейные модули Юнга E_i вдоль кристаллографических осей приведены в таблице 3.

Модуль одноосного сжатия $B_b = 165.7$ GPa более чем в 8 раз превышает $B_c = 19.4$ GPa, что указывает на крайне низкую сжимаемость вдоль оси b . Модуль Юнга вдоль оси b достигает 117.2 GPa, тогда как вдоль оси c составляет всего 16.8 GPa. Такая анизотропия объясняется особенностями кристаллической архитектуры и позволяет уточнить характер слоистости. Прочные ковалентные связи в боратных группах и тетраэдрах $\text{ZnO}_3(\text{OH})$ формируют непрерывные двумерные слои, параллельные кристаллографической плоскости ab . Напротив, межслоевое пространство вдоль направления $[001]$ (перпендикулярного этим слоям) заполнено исключительно относительно слабыми водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Именно поэтому ось c является самой „мягкой“, а модуль упругости вдоль неё почти на порядок ниже, чем в плоскости слоёв. Это также объясняет, почему при сжатии водородные связи выступают основным резервуаром деформации, быстро укорачиваясь под давлением.

Для описания поликристаллического агрегата использованы приближения Фогта [41] и Реуса [42], а также средние по Хиллу [43]. Описания механических свойств материалов на основе эмпирических соотношений можно найти в [44,45]. Для поликристалла $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ имеем $B_H = 28.9$ GPa, $G_H = 21.9$ GPa. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для поликристалла составляют $E_H = 52.4$ GPa и $\mu = 0.197$ соответственно. Значение μ близко к типичному для ковалентных материалов (0.1) и заметно ниже характерного для ионных кристаллов (0.25) [46], что подтверждает ковалентную природу хи-

мической связи. Отношение $B_H/G_H = 1.32$ меньше порога 1.75, что, согласно критерию Пуша [47], однозначно классифицирует как хрупкий материал. Критерий по коэффициенту Пуассона ($\mu < 0.26$ [48]) также указывает на хрупкость.

Модуль сдвига считается лучшим среди модулей упругости показателем твердости. Твёрдость по Виккерсу оценивалась по эмпирическим моделям Чена: $H_V(1) = 2[(\frac{G_H}{B_H})^2 G_H]^{0.585} - 3$ [49] (5.81), Тяня: $H_V(2) = 0.92(\frac{G_H}{B_H})^{1.137} (G_H)^{0.708}$ [50] (5.98) и формуле на основе E_H и μ : $H_V(3) = \frac{(1-2\mu)E_H}{6(1+\mu)}$ [51] (4.42). Среднее значение $H_V \approx 5.8$ сопоставимо с твёрдостью многих силикатных стёкол и уступает лишь высокотвёрдым боратам (например, для ZnO $H_V \approx 7.2$ [52]), что достаточно для механической обработки и эксплуатации в лазерных устройствах.

Наряду с твердостью, трещиностойкость является чрезвычайно важным параметром, характеризующим механические свойства твердых тел [53]. Она обеспечивает сопротивление твердого тела, способное предотвратить распространение трещины, образовавшейся внутри. Трещиностойкость (вязкость разрушения) K_{IC} , рассчитанная по модели Мазника–Оганова $K_{IC} = V_0^{1/6} G_H (\frac{B_H}{G_H})^{1/2}$ [54], составляет 60.2 GPa·m^{1/2}. Это значение сопоставимо с алюминиевыми сплавами и значительно выше, чем у многих оксидных керамик, что указывает на высокую устойчивость материала к распространению трещин.

Температура Дебая Θ_D , вычисленная по методу Андерсона [55] через среднюю скорость звука, равна 356.6 K. Это значение свидетельствует о достаточно сильных межатомных связях и предсказывает умеренную теплоёмкость при комнатных температурах. Коэффициент теплового расширения $\alpha = 0.73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (по эмпирической формуле [56]) характерен для ковалентных материалов с жёсткой решёткой. Решёточная теплопроводность при 300 K по модели Слэка [57] составляет 35.5 W/(m·K), тогда как нижний теоретический предел по Кларку [58] равен 0.73 W/(m·K). Широкий диапазон указывает на то, что в реальном кристалле теплоперенос будет определяться микроструктурой и дефектами.

Таблица 4. Волновые числа (в см^{-1}) нормальных длинноволновых колебаний, активных в спектрах инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния света, распределение по неприводимым представлениям A и B , и отнесение к подрешёткам $[\text{BO}_3]$ и $[\text{OH}]$

Атрибуция	Симметрия A			Симметрия B		
	$\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$	$[\text{BO}_3]$	$[\text{OH}]$	$\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$	$[\text{BO}_3]$	$[\text{OH}]$
Моды решетки	164, 189, 192, 221, 286, 404, 415, 429, 468	151, 200 253, 359, 408, 439	142, 376	176, 235, 263, 280, 286, 396, 403, 436, 490	198, 215, 248, 354, 397, 479	268, 357
Комплекс $\text{Zn}[\text{OH}]_2$	543	—	520	543	—	509
$[\text{BO}_3]$, ν_4	670, 700	660, 691	—	684, 716	677, 709	—
$[\text{BO}_3]$, ν_2	747	746	—	730	730	—
$[\text{OH}]$, def.	742, 1098	—	740, 1097	945, 1104	—	946, 1102
$[\text{BO}_3]$, ν_1	978	977	—	982	979	—
$[\text{BO}_3]$, ν_3	1267, 1349	1267, 1347	—	1280, 1299	1279, 1298	—
$[\text{OH}]$, val.	3439	—	3439	3525	—	3525

Полученные параметры EOS коррелируют с упругими характеристиками. Низкий объёмный модуль B_0 согласуется с относительно невысокой твёрдостью по Виккерсу (~ 5.8) и хрупким характером разрушения. Аномально высокая производная $B'_0 = 9.96$ указывает на то, что при давлениях порядка нескольких гигапаскалей следует ожидать качественного изменения структуры — возможно, перехода в более плотную фазу или коллапса водородно-связанной сетки. Это предсказание может быть проверено в экспериментах по спектроскопии комбинационного рассеяния под высоким давлением.

Данные о температуре Дебая, теплопроводности и твёрдости полезны при проектировании оптических элементов, работающих в условиях термоциклирования и механических вибраций, включая космическую и аэрокосмическую аппаратуру.

6. Колебательные свойства

Колебательные спектры NLO-материалов несут информацию о характере межатомных связей, жёсткости структурных фрагментов и фонон-фононном взаимодействии [59], которое влияет на лучевую прочность и температурную стабильность нелинейно-оптических свойств. Для $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ экспериментальные данные по инфракрасному поглощению (IR) и комбинационному рассеянию света (R) в литературе отсутствуют, что делает теоретическое предсказание особенно актуальным. Специфика гидроксидоборатов заключается в

совместном проявлении колебаний трёх типов: внутренние моды плоских π -сопряжённых групп $[\text{BO}_3]^{3-}$, валентные и деформационные колебания гидроксильных групп $[\text{OH}]^-$, а также низкочастотные внешние колебания катионов цинка и либрационные моды анионных групп [60].

Колебательные спектры гидроксильной группы определяются интенсивной, широкой полосой в области валентных колебаний, которая обычно находится в диапазоне $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Точное положение, интенсивность и ширина этой полосы сильно зависят от образования водородных связей: чем больше водородных связей, тем ниже частота и шире полоса. Также наблюдается менее интенсивная полоса при $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ деформационных колебаний $[\text{OH}]$. Спектры инфракрасного поглощения (IR) и комбинационного рассеяния (R) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ измерены в [61]. Колебательные спектры боратов ранее изучались в [62].

Расчёт частот нормальных длинноволновых колебаний выполнен в гармоническом приближении с использованием процедуры, описанной в [63]. Интенсивности в IR-спектрах определялись через тензор эффективного заряда Борна [64], а интенсивности в R-спектрах — аналитическим методом связанных возмущений [65]. Элементарная ячейка $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ содержит 16 атомов, что даёт 45 оптических колебательных мод. Согласно фактор-групповому анализу для пространственной группы $P2_1$ (точечная группа C_2), эти моды распределяются по неприводимым представлениям A и B как $23A + 22B$.

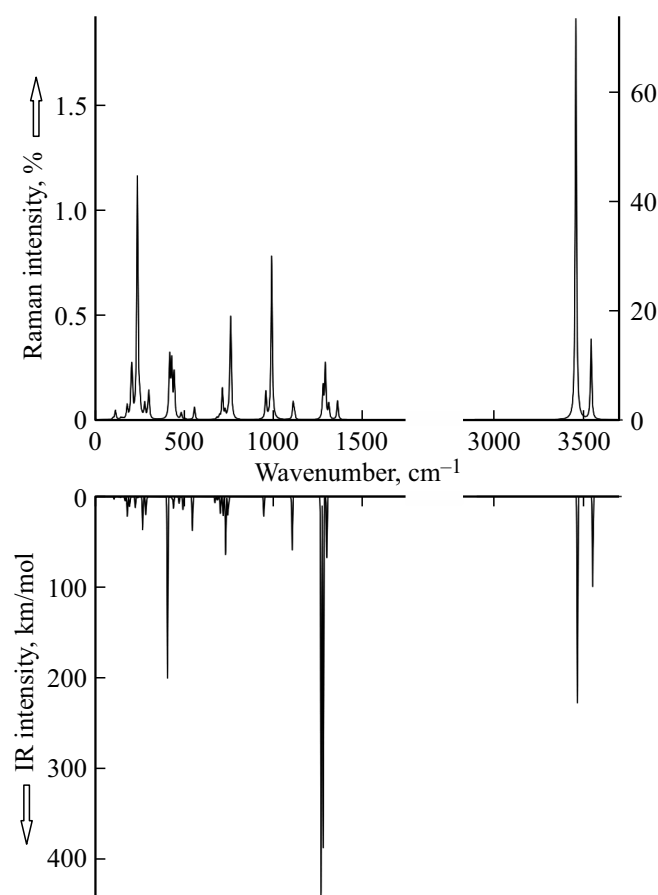


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света (Raman) и инфракрасного поглощения (IR) $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$.

Все моды активны одновременно в IR- и R-спектрах. Для мод симметрии *A* дипольный момент изменяется вдоль оси *b*, для мод *B* — в плоскости *ac*. В R-спектрах для симметрии *A* отличны от нуля поляризуемости *xx*, *yy*, *zz*, *xz*, для симметрии *B* — *xy*, *yz*.

На рис. 2 представлены рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения, а в таблице 4 приведены численные значения волновых чисел с отнесением по типам колебаний.

Для идентификации природы мод выполнен анализ векторов смещений атомов, а также расчёт колебаний изолированных подрешёток $[\text{BO}_3]$ и $[\text{OH}]$ в фиксированном окружении.

Валентные колебания гидроксильной группы проявляются в высокочастотной области. В рамановском спектре симметрии *A* наблюдается интенсивная полоса при 3439 cm^{-1} , а в симметрии *B* — при 3525 cm^{-1} . Обе полосы практически совпадают с частотами изолированной подрешётки $[\text{OH}]$ (отклонение менее 1 cm^{-1}), что указывает на слабое динамическое взаимодействие OH-групп с боратным каркасом. Эти значения согласуются с имеющимися экспериментальными данными для родственных соединений фторзамещённого $\text{Zn}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})_{0.75}\text{F}_{0.25}$ — 3365 и 3404 cm^{-1} [14]. Небольшое завышение расчётных

частот (на $\sim 70\text{--}120\text{ cm}^{-1}$) типично для гармонического приближения и гибридных функционалов и не меняет интерпретации.

Деформационные колебания OH-групп фиксируются в двух областях. Низкочастотные деформации (ножничного типа) дают полосы при 742 cm^{-1} (*A*) и 945 cm^{-1} (*B*). Высокочастотные деформации (маятниковые) проявляются при 1098 cm^{-1} (*A*) и 1104 cm^{-1} (*B*). Эти моды сопровождаются синхронными смещениями атомов O3 и H в противоположных направлениях.

Боратная группа $[\text{BO}_3]^{3-}$ в свободном состоянии имеет симметрию D_{3h} . В кристалле она понижается, что приводит к расщеплению вырожденных мод. Симметричное валентное колебание ν_1 (полносимметричное растяжение) наблюдается в рамановских спектрах как очень интенсивная полоса при 978 cm^{-1} (*A*) и 982 cm^{-1} (*B*). В IR эта мода запрещена для идеального плоского треугольника, но в кристалле становится слабо активной. Асимметричные валентные колебания ν_3 дают наиболее интенсивные полосы в IR-спектре: 1267 и 1349 cm^{-1} (*A*), 1280 и 1299 cm^{-1} (*B*). Эти значения типичны для боратов с изолированными группами $[\text{BO}_3]$ [66]. Плоскостные деформационные колебания ν_4 расположены в области $670\text{--}716\text{ cm}^{-1}$, а внеплоскостные ν_2 — при $730\text{--}747\text{ cm}^{-1}$.

Особый интерес представляют моды, связанные с координационным комплексом $\text{Zn}[\text{OH}]$. При 543 cm^{-1} (как для *A*-, так и для *B*-симметрии) наблюдается колебание, в котором значительный вклад вносят атомы цинка ($0.6\text{--}0.9\%$ по амплитуде), атомы O3 ($47\text{--}58\%$) и водорода ($36\text{--}45\%$). Это колебание соответствует деформации тетраэдра $\text{ZnO}_3(\text{OH})$ с участием гидроксильной группы. В низкочастотной области (221 cm^{-1} для *A*) доминируют смещения кислородов боратной группы (O1, O4) при незначительном участии Zn, что позволяет отнести эту моду к либрациям $[\text{BO}_3]$ относительно катионного каркаса.

Для валентных колебаний $[\text{OH}]$ была оценена величина разности частот между продольными (LO) и поперечными (TO) оптическими фононами. Наибольший сдвиг наблюдается для моды ν_{LO} при 3460 cm^{-1} (разница 21 cm^{-1} относительно TO-моды), что подтверждает умеренный ионный вклад в связь O—H и наличие водородных связей средней силы.

Сравнение с гидроксидом цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, спектры которого рассчитаны в той же методологии, показывает, что валентные колебания OH в $\text{Zn}(\text{OH})_2$ расположены при $3294\text{--}3428\text{ cm}^{-1}$ (IR) и $3295\text{--}3412\text{ cm}^{-1}$ (R), что систематически ниже, чем в $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$. Это указывает на более сильные водородные связи в чистом гидроксиде (меньшая частота $\rightarrow$ более длинная и прочная H-связь), что коррелирует с расчётными энергиями водородных связей. Таким образом, введение боратной группы „разрыхляет“ сетку водородных связей, повышая частоты OH-осцилляций.

Полученные расчётные спектры IR и R, а также полные матрицы упругих постоянных могут слу-

жить эталонными данными для идентификации фазы $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ в поликристаллических и композитных материалах, а также для контроля качества выращиваемых монокристаллов.

7. Электронная структура и нелинейно-оптический отклик

Эффективность нелинейно-оптических материалов для UV- и DUV-диапазона определяется тремя взаимосвязанными факторами: шириной запрещенной зоны ($E_g > 6.2 \text{ eV}$ для прозрачности ниже 200 nm), величиной нелинейной восприимчивости ($d_{ij} > 0.39 \text{ pm/V}$ относительно KDP) и оптимальным двулучепреломлением ($\Delta n = 0.05\text{--}0.12$) для фазового синхронизма. В данном разделе на основе расчетов методом связанных возмущений в формализме Кона–Шэма (Coupled-Perturbed Kohn–Sham, CPKS) [67,68] проведен анализ электронной зонной структуры, диэлектрических и нелинейно-оптических свойств $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$, а также выполнен сравнительный анализ с гидроксидом цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ для выявления роли боратной группы в формировании SHG-отклика.

Расчеты электрической восприимчивости сильно зависят от структуры энергетических зон кристалла. Известно [69], что SHG-эффект обусловлен в основном вкладом орбиталей в верхней валентной области и нижней незанятой, поэтому решающее значение для точных расчетов CPKS имеют ширины запрещенных зон E_g .

Расчет ширины запрещенной зоны сильно зависит от выбора обменно-корреляционного функционала. Градиентные функционалы (PBE) систематически занижают E_g , а гибридные (PBE0, B3LYP) дают значения, близкие к эксперименту. Для $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ получены следующие величины: PBE — 4.36 eV , PBE-D3 — 4.25 eV , PBE0 — 7.35 eV , B3LYP — 6.73 eV . Экспериментальное значение края поглощения составляет $\sim 204 \text{ nm}$, что соответствует $E_g \approx 6.08 \text{ eV}$ [12]. Наилучшее совпадение обеспечивает функционал B3LYP (отклонение $\sim 10\%$), который и использован для дальнейшего анализа зонной структуры.

Анализ парциальной плотности состояний показывает, что верхняя валентная зона (от -2 до 0 eV относительно потолка валентной зоны) образована преимущественно p_y - и p_z -орбиталями атомов кислорода боратной группы (O1, O2, O4) с вкладом $\sim 79\%$. Важную роль играет p – d -гибридизация с орбиталями Zn (вклад $\sim 16\%$), что указывает на ковалентный характер связей Zn–O. Нижняя часть зоны проводимости ($0\text{--}4 \text{ eV}$) формируется s -орбиталями цинка (57%), s -орбиталями водорода (24%) и p -орбиталями бора (10%). Выше по энергии ($4\text{--}8 \text{ eV}$) возрастает вклад p -орбиталей кислорода и бора, что соответствует анион-анионным переходам. Такое строение зон благоприятно для сильного нелинейно-оптического

Таблица 5. Главные компоненты (x, y, z) тензоров электронной ϵ_∞ и ионной ϵ_0 диэлектрической проницаемости $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ (B3LYP)

ϵ_∞			ϵ_0		
$\epsilon_{\infty,x}$	$\epsilon_{\infty,y}$	$\epsilon_{\infty,z}$	$\epsilon_{0,x}$	$\epsilon_{0,y}$	$\epsilon_{0,z}$
1.97	2.39	2.36	2.25	2.79	2.69

отклика: электронная плотность легко поляризуется за счёт смешивания состояний металла и лиганда.

Метод связанных возмущений в рамках теории функционала плотности (CPKS) позволяет вычислять линейные и нелинейные оптические свойства твердотельных систем [67,68] на основе расчетов диэлектрической восприимчивости χ , вплоть до третьего порядка включительно. Восприимчивость второго порядка приводит к коэффициенту генерации второй гармоники $d_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ (а.е.), а член восприимчивости третьего порядка $\chi_{ijkl}^{(3)}$ отвечает за генерацию третьей гармоники в вынужденном комбинационном рассеянии [70]. Компоненты тензора статической диэлектрической проницаемости при $\lambda \rightarrow \infty$ связаны с нелинейной восприимчивостью первого порядка $\epsilon_\infty = 1 + \chi^{(1)}$. Тензор диэлектрической проницаемости является симметричным, поэтому квадратные корни из собственных значений $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ ($i = 1, 2, 3$) будут соответствовать основным показателям преломления среды.

Тензор электронной (высокочастотной) диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и ионной (статической) ϵ_0 приведен в таблице 5, соответствующие показатели преломления: $n_x = 1.40$, $n_y = 1.55$, $n_z = 1.54$.

Кристалл является оптически двухосным с отрицательным знаком двулучепреломления. Двулучепреломление $\Delta n = n_z - n_x = 0.138$ при бесконечной длине волны (B3LYP). Для сравнения, расчет с P=BE-D3 даёт $\Delta n = 0.143$ при 532 nm и 0.137 при 1064 nm . Экспериментальное значение [12] составляет $\Delta n = 0.067$ в видимой области, что ниже расчетного, однако известно, что Δn существенно растёт с уменьшением длины волны из-за нормальной дисперсии. Полученное значение $\Delta n \approx 0.14$ в UV-диапазоне является достаточным для выполнения фазового синхронизма типа I в практических NLO-приложениях.

Анизотропия ϵ_∞ обусловлена упорядоченным расположением плоских групп $[\text{BO}_3]$, плоскости которых преимущественно ориентированы в направлении ac . Разница между ϵ_0 и ϵ_∞ определяет расщепление LO–TO. Наибольший вклад в ионную поляризуемость вносят валентные моды OH ($\Delta\epsilon \approx 0.3$) и асимметричные валентные моды $[\text{BO}_3]$ ($\Delta\epsilon \approx 0.2$).

В приближении CPKS рассчитаны ненулевые компоненты тензора нелинейной восприимчивости второго порядка $\chi_{ijkl}^{(2)}$. Для точечной группы C_2 отличными от нуля являются компоненты: d_{16} (соответствует d_{xxxy} в

Таблица 6. Ширина запрещенной зоны E_g , двулучепреломление Δn на бесконечной длине волны, коэффициенты генерации второй гармоники d_{ij} , коэффициент генерации второй гармоники d , рассчитанные с функционалами PBE, PBE-D3, PBE0, B3LYP для $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$

Метод	E_g , eV	Δn	d_{16} , pm/V	d_{14} , pm/V	d_{22} , pm/V	d_{23} , pm/V	d , ед. KDP
PBE	4.36	0.155	0.865	0.600	−2.845	0.908	7.29
PBE-D3	4.25	0.135	1.147	0.457	−2.941	0.979	7.54
PBE0	7.35	0.134	0.491	0.485	−1.882	0.643	4.83
B3LYP	6.73	0.138	0.517	0.554	−2.026	0.733	5.19

обозначениях Фогта), d_{14} (d_{xyz}), d_{22} (d_{yyy}), d_{23} (d_{yzz}). Максимальной является компонента d_{22} , направленная вдоль полярной оси b . В таблице 6 приведены значения коэффициентов SHG для четырёх функционалов.

Величина SHG-отклика сильно зависит от функционала: градиентные приближения (PBE, PBE-D3) дают завышенные значения (7.3–7.5 KDP), тогда как гибридные функционалы, более точно воспроизводящие E_g , предсказывают d в диапазоне 4.8–5.2 KDP. Экспериментальное значение для порошкового образца [12] составляет 1.5 KDP. Расхождение объясняется тремя основными причинами: 1) экспериментальное значение измерено на поликристалле при длине волны 1064 nm с учётом эффективности порошка, что систематически занижает истинный коэффициент монокристалла; 2) расчётные значения соответствуют статическому пределу $\lambda \rightarrow \infty$) и не учитывают дисперсию $\chi^{(2)}$; 3) в эксперименте [12] использован метод Курца–Перри, который даёт оценку снизу для нецентросимметричных кристаллов. Таким образом, расчётное значение $d \approx 5$ KDP следует рассматривать как верхнюю оценку, а реальный коэффициент монокристалла, по-видимому, лежит в интервале 2–3 KDP.

Для сравнения, в гидроксиде цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, также имеющем нецентросимметричную структуру, рассчитанный SHG-коэффициент составляет всего 0.19 KDP, а двулучепреломление $\Delta n = 0.002$. Это убедительно демонстрирует, что сильный NLO-отклик в $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ обусловлен не самими тетраэдрами $\text{ZnO}_3(\text{OH})$ и не водородными связями, а синергическим взаимодействием плоских π -сопряжённых групп $[\text{BO}_3]$ (высокая гиперполяризуемость) и искажённых тетраэдров Zn с d_{10} -конфигурацией (поляризуемые неподелённые пары и возможность p-d-гибридизации). В отсутствие боратной группы гидроксид цинка практически неактивен в SHG.

На основе анализа зонной структуры и вкладов атомных орбиталей в $\chi^{(2)}$ предложен следующий механизм: возбуждение в UV-области вызывает электронные переходы с p-орбиталей кислорода боратной группы (верх валентной зоны) на гибридные s-p-состояния Zn и H (низ зоны проводимости). Благодаря p-d-гибридизации электронная плотность эффективно перераспределяется между боратным анионом и катионом цинка. Плоская

конфигурация $[\text{BO}_3]$ обеспечивает большую анизотропию линейной и нелинейной поляризуемости, а тетраэдрическое окружение Zn, не имеющего центра инверсии, дополнительно усиливает $\chi^{(2)}$ за счёт вкладов дипольных переходов с участием d-орбиталей. Водородные связи, хотя и дают вклад в общую энергию стабилизации (~ -140 kJ/mol), не являются определяющими для SHG, а скорее выполняют структурную роль, фиксируя взаимную ориентацию активных групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$ в нецентросимметричном порядке.

Предсказанные высокие коэффициенты SHG в сочетании с широкой запрещённой зоной (6.7–7.4 eV) позволяют рекомендовать $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ как перспективный кандидат для генерации второй гармоники в ультрафиолетовой и глубокой ультрафиолетовой областях спектра, включая потенциальное использование в лазерных системах накачки и спектроскопии высокого разрешения. Нетоксичность, гидролитическая устойчивость и предсказанные механические характеристики делают его экологически безопасной альтернативой для глубокой ультрафиолетовой фотоники.

8. Заключение

Методами теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0, а также градиентного функционала PBE с дисперсионной поправкой D3 выполнено комплексное теоретическое исследование кристаллической структуры, химической связи, механических, колебательных и нелинейно-оптических свойств гидроксидобората цинка $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$. Впервые уточнены координаты атомов водорода, не определённые экспериментально, и показано, что водородная связь O–H имеет энергию -140 kJ/mol, сравнимую с энергией координационных связей Zn–O. Установлено, что основными структурно-функциональными единицами являются плоские π -сопряжённые группы $[\text{BO}_3]$ и искажённые тетраэдры $[\text{ZnO}_3(\text{OH})]$, объединённые в нецентросимметричную структуру.

Исследование упругих свойств выявило резкую анизотропию механических характеристик: модуль Юнга вдоль оси b достигает 117 GPa, что в 7 раз превышает значение вдоль оси c . Твёрдость по Виккерсу (~ 5.8)

и высокая трещиностойкость ($60.2 \text{ GPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) свидетельствуют о достаточной механической прочности для технологической обработки и эксплуатации. Предсказанные спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света содержат характеристические полосы валентных колебаний OH ($3439\text{--}3525 \text{ cm}^{-1}$), асимметричных колебаний BO_3 ($1267\text{--}1349 \text{ cm}^{-1}$) и низкочастотных мод комплекса $\text{Zn}[\text{OH}]$ (543 cm^{-1}), что позволяет идентифицировать соединение в смешанных фазах.

Наиболее значимым результатом является предсказание высокого нелинейно-оптического отклика: коэффициент генерации второй гармоники составляет $4.8\text{--}7.5$ единиц KDP в зависимости от функционала, что значительно превышает экспериментальное значение 1.5 KDP , полученное на поликристалле. Анализ зонной структуры показал, что сильный SHG-отклик обусловлен синергизмом π -сопряжённых групп $[\text{BO}_3]$ и тетраэдров цинка с d^{10} -конфигурацией, обеспечивающих эффективную p-d-гибридизацию и анизотропию поляризуемости. Сравнение с $\text{Zn}(\text{OH})_2$, обладающим крайне низким SHG-откликом (0.19 KDP), подтверждает решающую роль боратной группы в формировании нелинейных оптических свойств.

Полученные результаты заполняют существующие пробелы в характеристиках $\text{Zn}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ и позволяют рекомендовать это соединение в качестве перспективного нетоксичного материала для генерации второй гармоники в ультрафиолетовой и глубокой ультрафиолетовой областях спектра, а также как экологически безопасную альтернативу бериллийсодержащим кристаллам типа КВВФ. Предсказанные механические и колебательные характеристики могут служить эталонными данными для идентификации фазы и контроля качества выращиваемых монокристаллов. Соединение рекомендовано для дальнейшей разработки как UV- и DUV-нелинейный оптический материал с высокой механической стабильностью и гидrolитической устойчивостью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Mutailipu, J.J. Li, S.L. Pan. *Adv. Funct. Mater.* **35**, 16, 2419204 (2025).
- [2] M. Mutailipu, M. Zhang, Z.H. Yang, S.L. Pan. *Acc. Chem. Res.* **52**, 3, 791 (2019).
- [3] D. Dou, Q. Shi, H. Li, B. Zhang, D. Yang, Y. Wang. *Adv. Sci.* **11**, 19, 2401325 (2024).
- [4] R. Li. *Crystals* **7**, 2, 50 (2017).
- [5] B. Zhang, M.-Y. Ran, X.-T. Wu, H. Lin, Q.-L. Zhu. *Coordination Chem. Rev.* **517**, 216053 (2024).
- [6] Z. Chen, C. Liu, C. Li, J. Lu, Z. Yang, S. Pan, M. Mutailipu. *Adv. Optic. Mater.* **13**, 21, 2500631 (2025).
- [7] Ю.Н. Журавлёв, Е.В. Гвоздикова. *ФТТ* **67**, 7, 1169 (2025). [Yu.N. Zhuravlev, E.V. Gvozdkova. *Phys. Solid State* **67**, 7, 1118 (2025).]
- [8] Y. Shang, J. Xu, H. Sha, Z. Wang, C. He, R. Su, X. Yang, X. Long. *Coordination Chem. Rev.* **494**, 215345 (2023).
- [9] Ю.Н. Журавлёв, Е.В. Гвоздикова. *Журнал структурной химии* **67**, 4, 164583 (2026). [Yu.N. Zhuravlev, E.V. Gvozdkova. *J. Struct. Chem.* **67**, 4, 930 (2026).]
- [10] C. Li, A. Tudi, H. Cheng, Q. Liu, Z. Yang, S. Pan. *Inorg. Chem. Front.* **11**, 22, 7843 (2024).
- [11] C.T. Chen, Z.Y. Xu, D.Q. Deng, J. Zhang, G.K.L. Wong, B.C. Wu, N. Ye, D.Y. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 21, 2930 (1996).
- [12] X. Wang, F. Zhang, L. Gao, Z. Yang, S. Pan. *Adv. Sci.* **6**, 22, 1901679 (2019).
- [13] А.В. Вдовин, В.Н. Моисеенко, В.С. Горелик, Я.В. Бурак. *ФТТ* **43**, 9, 1584 (2001). [A.V. Vdovin, V.N. Moiseenko, V.S. Gorelik, Ya.V. Burak. *Phys. Solid State* **43**, 9, 1648 (2001).]
- [14] G. Corbel, E. Suard, J. Emery, M. Leblanc. *J. Alloys. Compounds* **305**, 1–2, 49 (2000).
- [15] Z.T. Yu, J.J. Xu, Y.S. Jiang, Z. Shi, Y. Guo, D.J. Wang, J.S. Chen. *J. Mater. Chem.* **13**, 9, 2227 (2003).
- [16] K. Schmetzer, G. Schnorrer-Köhler, O. Medenbach. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **4**, 145 (1985).
- [17] M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn. *RSC Adv.* **5**, 106, 87496 (2015).
- [18] K. Kusabaa, T. Kikegawa. *Solid State Commun.* **148**, 9–10, 382 (2008).
- [19] H.D. Lutz, C. Jung, R. Mörtel, H. Jacobs, R. Stahl. *Spectrochimica Acta* **54**, 7, 893 (1998).
- [20] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, 4, e1360 (2018).
- [21] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow. *J. Comput. Chem.* **40**, 27, 2364 (2019).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [23] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *J. Comput. Chem.* **32**, 7, 1456 (2011).
- [24] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **110**, 13, 6158 (1999).
- [25] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5648 (1993).
- [26] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 8, 1200 (1980).
- [27] Yu.N. Zhuravlev. *J. Struct. Chem.* **66**, 6, 146476 (2025).
- [28] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rérat, S. Casassa. *CRYSTAL17 User's Manual*, Università of Torino, Torino (2017). <https://www.crystal.unito.it/index.html>
- [29] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).
- [30] T.H. Fischer, J. Almlof. *J. Phys. Chem.* **96**, 24, 9768 (1992).
- [31] И.И. Тупицын, Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. *ФТТ* **47**, 10, 1768 (2005). [I.I. Tupitsyn, R.A. Évarestov, V.P. Smirnov. *Phys. Solid State* **47**, 10, 1837 (2005).]
- [32] M.T. Ruggiero, A. Erba, R. Orlando, T.M. Korter. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 46, 31023 (2015).
- [33] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 10, 1841 (1955).
- [34] G. Gilli, P. Gilli. *The Nature of the Hydrogen Bond Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*. Oxford University Press (2009).
- [35] R. Stahl, C. Jung, H.D. Lutz, W. Kockelmann, H. Jacobs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1130 (1998).

- [36] А.В. Перевошиков, А.И. Максимов, Н.А. Коваленко, И.А. Успенская. Журнал физической химии **96**, 10, 1379 (2022). [A.V. Perevoshchikov, A.I. Maksimov, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya. Russ. J. Phys. Chem. A **96**, 10, 2059 (2022).]
- [37] A. Erba, A. Mahmoud, D. Belmonte, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **140**, 12, 124703 (2014).
- [38] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi. Phys. Chem. Minerals **41**, 2, 151 (2014).
- [39] J.J. Gilman. Chemistry and Physics of Mechanical Hardness. John Wiley & Sons (2009).
- [40] А.И. Гусев, С.И. Садовников. ФТТ **64**, 6, 671 (2022). [A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. Phys. Solid State **64**, 6, 659 (2022).]
- [41] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Taubner, Leipzig (1928).
- [42] A. Reuss. Z. Angew. Math. Mech. **9**, 1, 49 (1929).
- [43] R. Hill. J. Mech. Phys. Solids **11**, 5, 357 (1963).
- [44] M.M. Hossain, M.A. Ali, M.M. Uddin, A.K.M.A. Islam, S.H. Naqib. J. Appl. Phys. **129**, 17, 175109 (2021).
- [45] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **58**, 6, 1129 (2016). [D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. Phys. Solid State **58**, 6, 1166 (2016).]
- [46] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001).
- [47] S.F. Pugh. Philosoph. Mag. J. Sci. **45**, 367, 823 (1954).
- [48] M.A. Ali, S.H. Naqib. RSC Adv. **10**, 52, 31535 (2020).
- [49] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Intermetallics **19**, 9, 1275 (2011).
- [50] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. Int. J. Refractory Metals. Hard Mater. **33**, 93 (2012).
- [51] A. Bouhemadou. Braz. J. Phys. **40**, 1, 52 (2010).
- [52] S. Singh, L. Lang, V. Dovalet-Farelo, U. Herath, P. Tavadze, F.-X. Coudert, A.H. Romero. Comput. Phys. Commun. **267**, 108068 (2021).
- [53] M.F. Ashby, D. Cebon. J. Physique IV France **03**, C7, C7-1 (1993).
- [54] E. Mazhnik, A.R. Oganov. J. Appl. Phys. **126**, 12, 125109 (2019).
- [55] O.L. Anderson. J. Phys. Chem. Solids. **24**, 7, 909 (1963).
- [56] M.F. Ashby, P. Ferreira, D.L. Schodek. Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects. Butterworth-Heinemann (2009). Pp. 87–146.
- [57] G.A. Slack. J. Phys. Chem. Solids **34**, 2, 321 (1973).
- [58] D.R. Clarke. Surf. Coatings Technol. **163–164**, 67 (2003).
- [59] Е.Б. Дугинова, Ю.М. Басалаев, Н.Г. Кравченко, Е.В. Дугинов. ФТТ **68**, 2, 255 (2026). [E.B. Duginova, Yu.M. Basalaev, N.G. Kravchenko, E.V. Duginov. Phys. Solid State **68**, 2, 247 (2026).]
- [60] K.I. Hadjiivanov, D.A. Panayotov, M.Y. Mihaylov, E.Z. Ivanova, K.K. Chakarova, S.M. Andonova, N.L. Drenchev. Chem. Rev. **121**, 3, 1286 (2021).
- [61] M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn. RSC Adv. **5**, 106, 87496 (2015).
- [62] Y.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin. Symmetry **15**, 8, 1504 (2023).
- [63] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi. J. Comput. Chem. **25**, 15, 1873 (2004).
- [64] X. Gonze, C. Lee. Phys. Rev. B **55**, 16, 10355 (1997).
- [65] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **139**, 16, 164101 (2013).
- [66] S. Filatov, Y. Shepelev, R. Bubnova, N. Sennova, A.V. Egorysheva, Y.F. Kargin. J. Solid State Chem. **177**, 2, 515 (2004).
- [67] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **128**, 1, 014110 (2008).
- [68] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **129**, 24, 244110 (2008).
- [69] M.-H. Lee, C.-H. Yang, J.-H. Jan. Phys. Rev. B **70**, 23, 235110 (2004).
- [70] R.A. Kumar. J. Chem. **2013**, 3, 154862 (2013).

Редактор Е.В. Толстякова