

04,13

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

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2024 г.

В окончательной редакции 5 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июня 2024 г.

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

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

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58599.149

**1. Введение**

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

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

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

## 2. Метод расчета

Структура, электронные и колебательные свойства кристаллов изучались методами теории функционала плотности (DFT) в сочетании с методом Хартри-Фока в пакете программного обеспечения CRYSTAL [7]. Кристаллические орбитали задаются линейными комбинациями локализованных атомных функций гауссова типа, чьи экспоненты и коэффициенты определяются из полноэлектронного набора для атомов кислорода ( $8^2s$ )-( $4^61^01^0sp$ )-( $1^01^0d$ ) [8], серы ( $8^2s$ )-( $6^83^61^01^0sp$ )-( $1^01^0d$ ) [9], цинка ( $8^2s$ )-( $6^84^81^21^0sp$ )-( $4^101^0d$ ) [10], хлора ( $8^2s$ )-( $6^83^71^01^0sp$ ) [11], псевдопотенциального для брома, йода ( $1^21^01^01^0s$ )-( $1^51^01^01^0p$ ) [12], для них же — полноэлектронные DZVP [13], а для атомов щелочных металлов и таллия — псевдопотенциальные DZVP и TZVP [14,15]. Здесь использованы следующие обозначения: цифра указывает количество гауссовых функций в разложении орбитали типа s, sp, p, d, а надстрочный индекс — числа их заполнения. Описание базисных наборов двойной и тройной дзета-валентности с поляризационным качеством (DZVP и TZVP) можно найти в цитируемой литературе.

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

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

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

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

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

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

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

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

## 3. Кристаллическая структура

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

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

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

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

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

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

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

точно вычислены расстояния  $R_{A-O}$  (0.80%) и расстояния  $R_{Zn-O}$  (0.57%). Также неплохо получились структурные параметры в RbZn(SO<sub>4</sub>)Cl (далее по тексту — RZSC), где  $\Delta = 1.78\%$ , а отклонения в соответствующих расстояниях равны 1.11% и 0.55%. Хуже обстоит ситуация в TlZn(SO<sub>4</sub>)Br (далее по тексту — TZSB), где наибольшие отклонения имеются для постоянных решетки  $\Delta_{abc}$  (3.46%) и расстояний  $R_{A-O}$  (2.87%),  $R_{S-O}$  (3.19%). Среднеквадратичное отклонение  $\Delta_{abc}$  также велико (1.96%) для RbZn(SO<sub>4</sub>)Br (далее по тексту — RZSB), а меньше всего (0.55%) в KZn(SO<sub>4</sub>)Br (далее по тексту — KZSB) и (0.81%) в CsZn(SO<sub>4</sub>)I (далее по тексту — CZSI). Существенно завышены в сравнении с экспериментом расстояния  $R_{S-O}$  в сульфат-анионе. Наибольшие отклонения (3.34%) наблюдаются в CsZn(SO<sub>4</sub>)Cl (далее по тексту — CZSC), 3.13% в CsZn(SO<sub>4</sub>)Br (далее по тексту — CZSB) и 3.08% в KZn(SO<sub>4</sub>)Cl (далее по тексту — KZSC). Углы между атомами хуже всех (3.21%) получились в TlZn(SO<sub>4</sub>)Cl (далее по тексту — TZSC). Расчетные структурные

расхождения следует учитывать при анализе других полученных данных.

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

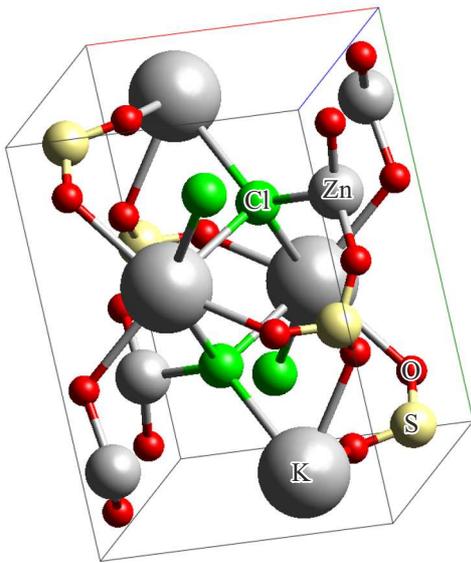


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла  $KZn(SO_4)Cl$ .

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

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

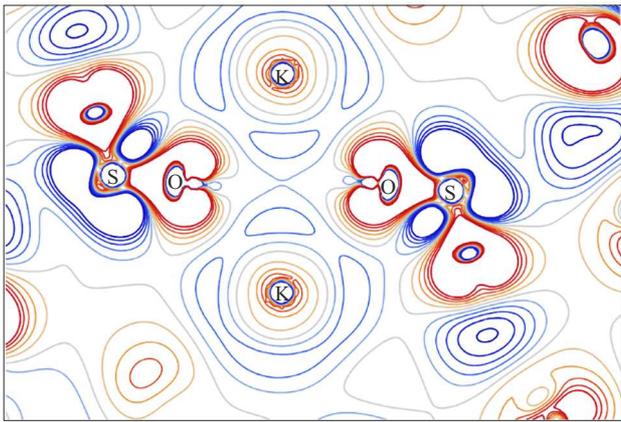
Ближайшее окружение атома цинка во всех кристаллах остается одинаковым и описывается формулой

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

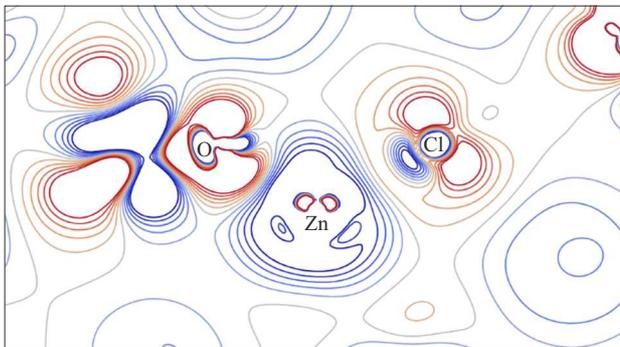
Установим рядовые зависимости структурных параметров. Для этого следует выбрать одну универсальную величину, от которой они будут зависеть линейным образом. Удобно использовать ионные радиусы ионов [24], зависящие от координационного окружения. Для ионов щелочных металлов и таллия с учетом кислородного окружения радиусы  $R_A$  выбраны как 1.375 Å (KZSC), 1.38 Å (KZSB), 1.52 Å (RZSC, RZSB, RZSI), 1.67 Å (CZSC, CZSB), 1.705 Å (CZSI), 1.50 Å (TZSC, TZSB) и для галогенов  $R_X$  равны для хлора 1.81 Å, брома 1.96 Å, йода 2.20 Å. Для каждого кристалла средний радиус определяется как  $R_{AX} = (R_A + R_X)/2$ . Тогда интерполяционная формула для параметра  $f$  будет иметь вид  $f = f_0 + f_1 \cdot R_{A-X}$ , где коэффициенты  $f_0, f_1$  определяются для всех десяти исследуемых кристаллов.  $f_0$  имеет размерность величины  $f$ , а  $f_1$  — размерность  $f$ , деленную на Å. Точность процедуры оценивается коэффициентом корреляции  $K$ . Формулу можно использовать для предсказаний в других подобных кристаллах и твердых растворах на их основе. Например, с коэффициентом корреляции 0.91 можно рассчитать постоянную решетки  $c$ , Å = 2.685 + 3.393 $R_{A-X}$ . Для постоянной  $a$   $K = 0.84$ , тогда как для постоянной  $b$   $K$  мал ввиду выпадающего значения для CZSI. Для объема элементарной ячейки имеем  $V$ , Å<sup>3</sup> = –255.3 + 507.1 $R_{A-X}$  ( $K = 0.98$ ). Для экспериментальных значений объема ячейки коэффициент корреляции чуть ниже 0.97. Высокие коэффициенты  $K$  имеют зависимости для межатомных расстояний  $R_{Zn-O1}$ , Å = 1.77 + 0.112 $R_{A-X}$  (0.93),  $R_{Zn-X}$ , Å = 0.74 + 0.942 $R_{A-X}$  (0.86),  $R_{A-X}$ , Å = 0.092 + 1.951 $R_{A-X}$  (0.99) и углов  $\angle O4-A-O4^\circ = -83.46 + 98.94R_{A-X}$  (0.84). Такие же зависимости устанавливаются и для экспериментальных кристаллографических параметров. Как это следует из формул, с увеличением среднего радиуса катиона-аниона соответствующие расстояния увеличиваются, что является вполне закономерным результатом.

#### 4. Электронная структура

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



**Рис. 2.** Деформационная плотность  $KZn(SO_4)Cl$  в плоскости с кратчайшими расстояниями  $K-O$ .



**Рис. 3.** Деформационная плотность  $KZn(SO_4)Cl$  в плоскости с кратчайшими расстояниями  $Zn-O$  и  $Zn-Cl$ .

плотность  $\Delta\rho$ , которая определяется разностью между кристаллической и плотностью невзаимодействующих атомов. На рис. 2 приведена деформационная плотность  $KZSC$  в плоскости с кратчайшими расстояниями  $R_{K-O_4}$ , а на рис. 3 — с  $R_{Zn-O_1}$ ,  $R_{Zn-Cl}$ . Для остальных кристаллов  $\Delta\rho$  имеет качественно подобный вид.

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

деление для хлора, в отличие от галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, является нетипичным. За счет избыточных электронов заряд кислорода становится равным  $-0.63|e|$ , а хлора —  $-0.53|e|$ . Заселенность перекрывания электронных оболочек атомов на линии связи  $Zn-O$  —  $0.15e$ ,  $Zn-Cl$  — еще больше,  $0.25e$ , а на линии  $S-O_4$  —  $0.47e$ . Для других атомов кислорода она меньше, но возрастает по мере изменения расстояний:  $P_{S-O_1} = 0.317e$ ,  $P_{S-O_3} = 0.322e$ ,  $P_{S-O_2} = 0.351e$ .

Заряд атомов металлов не изменяется в ряду галогена, и для рубидия равен  $+0.98|e|$ , цезия  $+0.92|e|$  и таллия  $+0.95|e|$ . Для цинка он линейно убывает примерно как  $Q_{Zn}$ ,  $|e| = 1.16 - 0.172R_{A-X}(0.76)$ . Заряд атома хлора в ряду металла  $A = K, Rb, Cs, Tl$  изменяется как  $-0.53, -0.57, -0.53, -0.52|e|$ , брома —  $-0.51, -0.56, -0.53, -0.50|e|$ , а йода —  $-0.53, -0.47|e|$ . Заселенность перекрывания связи  $Zn-O$  слабо изменяется от соединения к соединению; исключение составляет  $CZSI$ , где она равна  $0.14e$ . Заселенность перекрывания связи  $Zn-X$  ожидаемо увеличивается с ростом  $R_{A-X}$  со скоростью  $0.148 e/\text{\AA}$ , так что в  $CZSI$  достигает значения  $0.3e$ . Заселенность перекрывания на линии связи  $S-O_4$  максимальна в  $0.51e$  для соединений рубидия, минимальна для таллия  $0.37e$ .

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

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

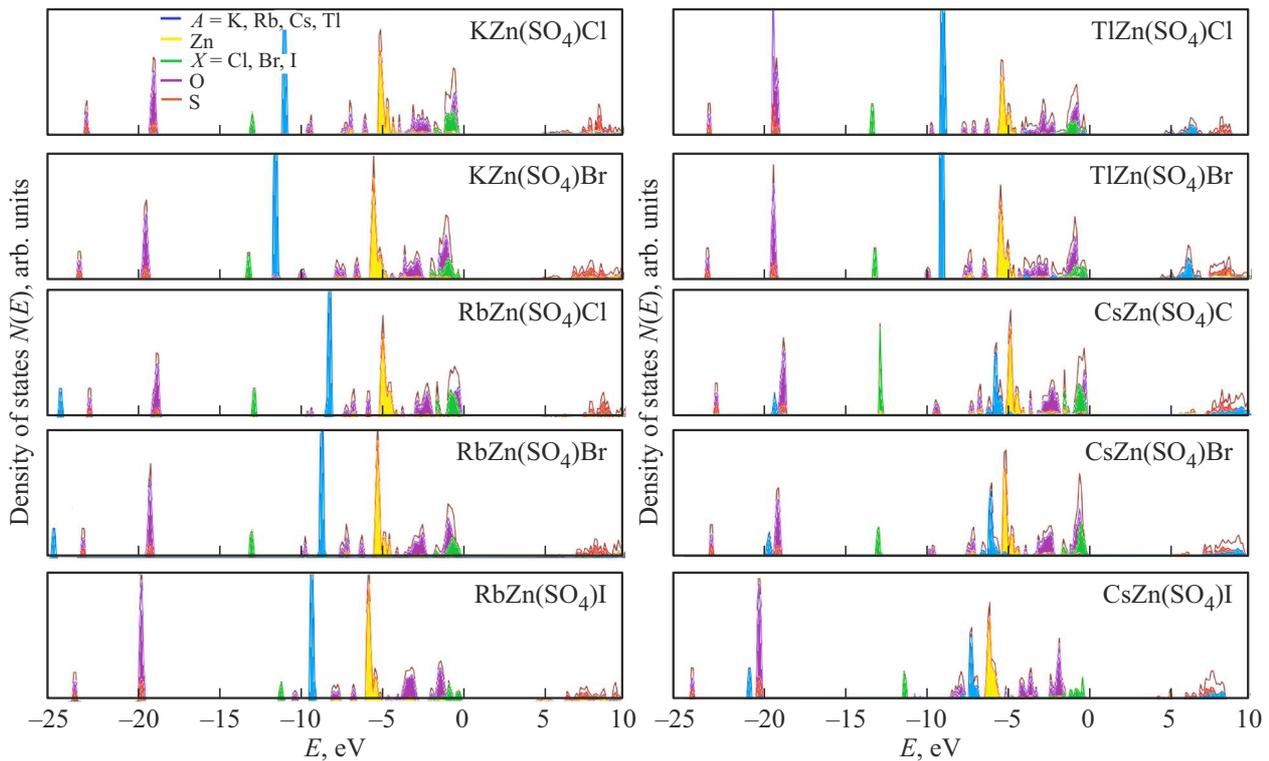


Рис. 4. Полная и парциальная плотность электронных состояний  $N(E)$  кристаллов  $AZn(SO_4)X$ .

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

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

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

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

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

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

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

## 5. Колебательные спектры

Инфракрасная спектроскопия является мощным методом изучения деталей структуры и природы химической связи сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов экспериментальными [25,26] и теоретическими [27] методами. Она широко используется для определения наличия функциональных групп и других фрагментов. Как было установлено ранее, в исследуемых кристаллах AZSX выделяются устойчивый сульфат-ион [SO<sub>4</sub>], фрагменты ZnO<sub>3</sub>X, AO<sub>n</sub>X<sub>m</sub>. Представляет интерес построить теоретические спектры инфракрасного поглощения и установить, как в них проявляются эти структурные особенности. Такие данные будут иметь предсказательную силу для последующих экспериментальных исследований.

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

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

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

В KZSC самыми интенсивными колебаниями являются три моды симметрии —  $B_u, B_u, A_u$  с волновыми числами 1161.5, 968.5, 960.6 cm<sup>-1</sup>, которые образованы внутримолекулярными колебаниями атомов сульфат-иона. Вклады атомов кислорода различаются весовыми коэффициентами  $A_s$ . Так, для самой высокочастотной моды вклад атома серы составляет 27%, а атома O4 — 67%. Для двух других это 23% серы, 59% O1, 14% O2 для симметрии  $B_u$ , а для симметрии  $A_u-S$  — 27%, O1 — 30%, O3 — 41%. Для области валентных  $\nu_3$ -колебаний сульфат-иона [28] будет также активно колебание симметрии  $A_u$  с волновым числом 1019.5 cm<sup>-1</sup> с вкладом серы 24%, O2 — 34%, O1 — 27% и O3 — 12%. Для области валентных колебаний  $\nu_1$  будет также активно колебание симметрии  $B_u$  при 910.0 cm<sup>-1</sup>, в образовании будет мода симметрии  $B_u$  с волновым числом 640.8 cm<sup>-1</sup> с вкладом атомов серы 11%, O1–O3 от 23 до 28% и меньшим 14% для атомов O4. Наконец, деформационные колебания типа  $\nu_2$  симметрии  $B_u$  наблюдаются при 529.8 и 550.8 cm<sup>-1</sup> и  $B_u$  при 356.4 и 381.3 cm<sup>-1</sup>. Они образуются примерно на 10% атомами серы, по 26% атомами O1, O2 и по 17% для O3, O4.

К колебаниям атомов в структуре ZnO<sub>3</sub>Cl следует отнести моду симметрии  $B_u$  с волновым числом 307.8 cm<sup>-1</sup> и вкладом 59% от атомов хлора, 12% цинка и 10% атомов O1, O3, а также симметрии  $A_u$  при 350.8 cm<sup>-1</sup> с 6% вкладом цинка 90% кислорода, преимущественно O1, O3. Для характеристики фрагмента KO<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> можно использовать колебания с волновыми числами 138.2, 148.8 cm<sup>-1</sup> со вкладом калия 36%. В первом участвуют атомы хлора (8%) и атомы O1–O3, во втором — атомы серы (6%) и кислорода O1, O3, O4.

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

Самый крайний максимум, образованный колебаниями атомов O4 и серы, для всех кристаллов, за исключением CZSI, TZSC, TZSB, подчиняется линейной зависимости от расстояния  $R_{S-O4}$  как  $\nu_{3B_u}, \text{cm}^{-1} = 7009.1 - 3969.9R_{S-O4}(0.98)$ . Подобную зависимость можно установить и для такого же типа колебаний, но симметрии  $A_u$ :  $\nu_{3A_u}, \text{cm}^{-1} = 3030.5 - 1317.6R_{S-O2}(0.92)$ , но уже от расстояний между атомом серы и кислорода O2. Колебания типа  $\nu_1$  расщепляются на два интенсивных максимума, но в ряде соединений они располагаются настолько близко, что сливаются в один, как например в RZSC, TZSC. Поскольку эти моды образуются за счет колебаний

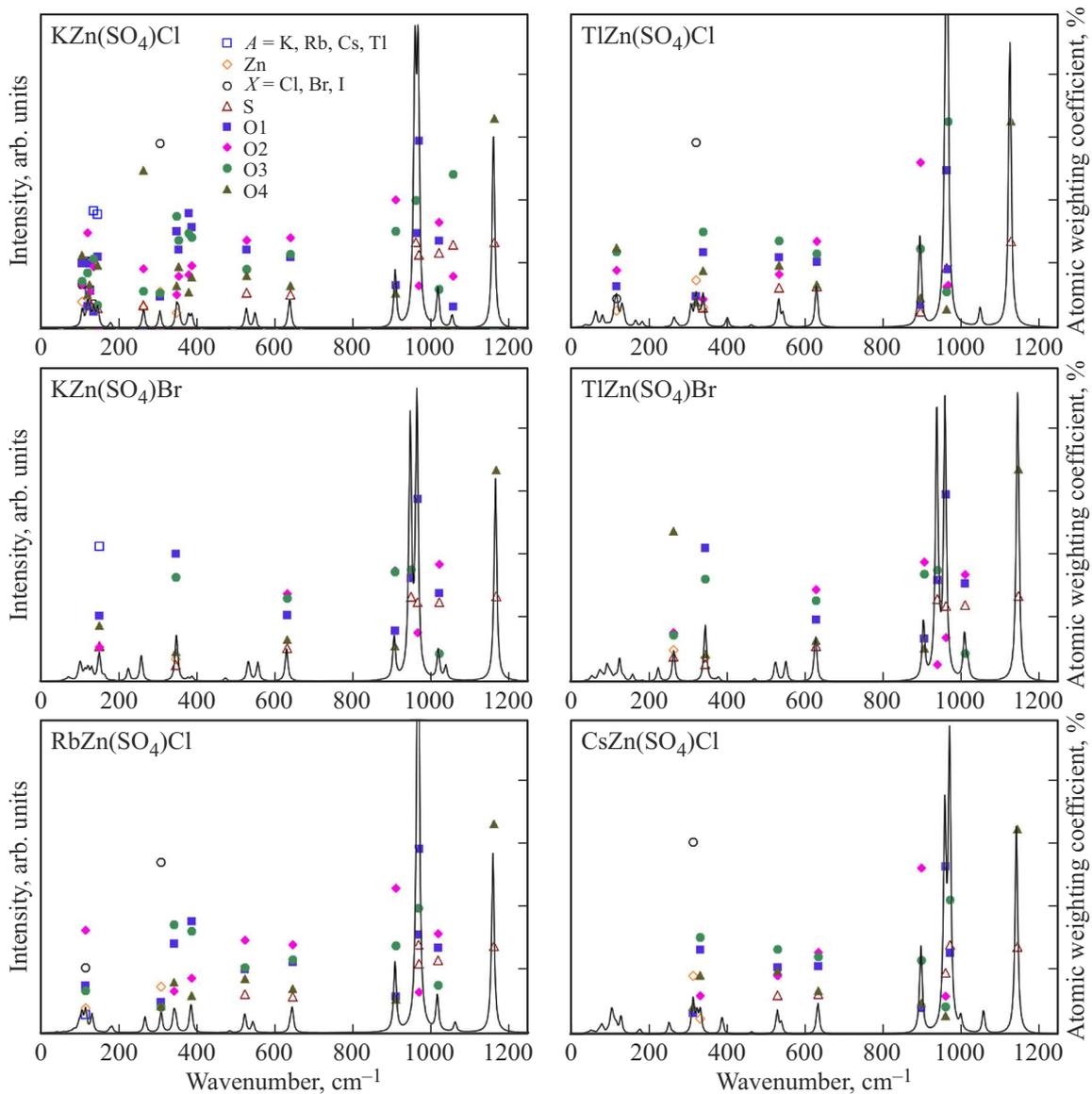


Рис. 5. Спектры инфракрасного поглощения кристаллов со структурой белоусовита.

атомов серы, O1 и O3, то для симметрии  $A_u$  существует линейная зависимость для всех десяти кристаллов:  $\nu_{1Au}, \text{cm}^{-1} = 4358.8 - 2226.3R_{S-O3}(0.92)$ . Из нее следует, что для CZSC полученное по формуле значение равно  $971.0 \text{ cm}^{-1}$ , а точно рассчитанное —  $973.0 \text{ cm}^{-1}$ . С практической точки зрения для расчета межатомных расстояний по данным ИКС удобно применять обратную формулу,  $R_{S-O3}, \text{Å} = 1.895 - 3.84 \cdot 10^{-4}\nu_{1Au}$ . Мода  $\nu_4$  образована колебаниями всех атомов кислорода сульфатной группы, поэтому явно выраженной зависимости от расстояний не имеет.

Как уже отмечалось, кристаллическая структура CZSI отличается от других соединений, и это проявляется в ИКС. Моды  $\nu_3$  имеют два выраженных максимума при  $1137.7$  и  $1169.7 \text{ cm}^{-1}$ , и они образованы колебаниями атомов серы и кислорода O4. В другой моде этого типа

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

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

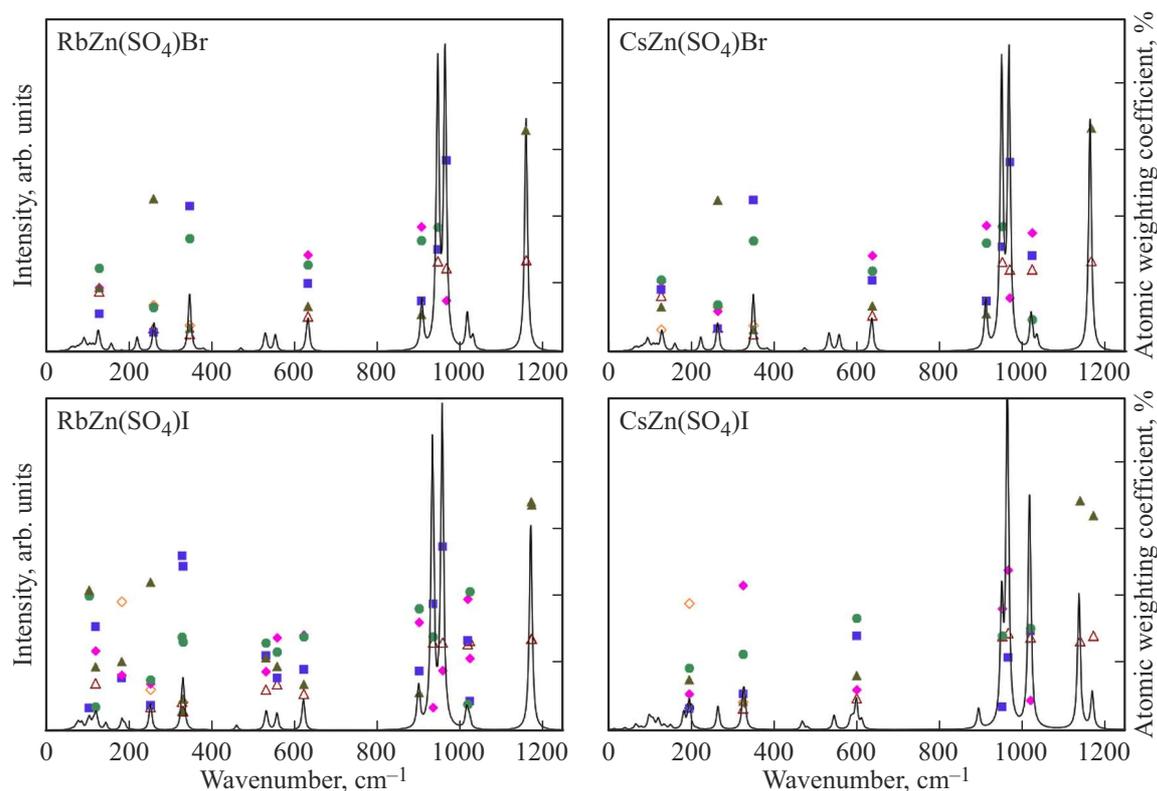


Рис. 5 (продолжение).

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

Кристалл	$\nu_3$		$\nu_1$		$\nu_4$	$\nu_2$	
	$A_u$	$B_u$	$A_u$	$B_u$	$B_u$	$A_u$	$B_u$
KZn(SO <sub>4</sub> )Cl	1019.5 <sup>m</sup>	1161.5 <sup>b</sup> , 1055.5 <sup>l</sup>	960.6 <sup>b</sup>	968.5 <sup>b</sup> , 909.9 <sup>m</sup>	640.8 <sup>m</sup>	527.7 <sup>l</sup>	529.8 <sup>l</sup> , 550.9 <sup>l</sup>
KZn(SO <sub>4</sub> )Br	1019.7 <sup>m</sup>	1165.8 <sup>b</sup> , 1038.6 <sup>l</sup>	947.7 <sup>b</sup>	964.7 <sup>b</sup> , 906.7 <sup>m</sup>	631.6 <sup>m</sup>	532.6 <sup>l</sup>	557.8 <sup>l</sup> , 535.6 <sup>l</sup>
RbZn(SO <sub>4</sub> )Cl	1016.1 <sup>m</sup>	1158.6 <sup>b</sup> , 1061.8 <sup>l</sup>	966.1 <sup>b</sup>	967.3 <sup>b</sup> , 907.8 <sup>m</sup>	644.5 <sup>l</sup>	543.9 <sup>l</sup>	523.2 <sup>l</sup>
RbZn(SO <sub>4</sub> )Br	1018.3 <sup>l</sup>	1170.3 <sup>b</sup> , 1034.7 <sup>l</sup>	945.8 <sup>b</sup>	965.6 <sup>b</sup> , 905.4 <sup>m</sup>	632.4 <sup>m</sup>	531.0 <sup>l</sup>	557.4 <sup>l</sup>
RbZn(SO <sub>4</sub> )I	1017.0 <sup>l</sup>	1171.7 <sup>b</sup> , 1023.0 <sup>l</sup>	934.3 <sup>b</sup>	957.7 <sup>b</sup> , 901.0 <sup>m</sup>	623.1 <sup>m</sup>	532.1 <sup>l</sup>	558.7 <sup>l</sup>
CsZn(SO <sub>4</sub> )Cl	1001.9 <sup>l</sup>	1144.4 <sup>b</sup> , 1060.1 <sup>l</sup>	973.0 <sup>b</sup>	960.9 <sup>b</sup> , 899.6 <sup>b</sup>	636.2 <sup>m</sup>	542.0 <sup>l</sup>	531.6 <sup>l</sup>
CsZn(SO <sub>4</sub> )Br	1018.4 <sup>m</sup>	1160.7 <sup>b</sup> , 1031.9 <sup>l</sup>	946.8 <sup>b</sup>	964.7 <sup>b</sup> , 908.6 <sup>m</sup>	633.1 <sup>m</sup>	528.5 <sup>l</sup>	553.7 <sup>l</sup> , 531.2 <sup>l</sup>
CsZn(SO <sub>4</sub> )I	1137.8 <sup>b</sup>	1169.8 <sup>m</sup> , 1018.3 <sup>b</sup>	951.2 <sup>b</sup>	964.9 <sup>b</sup> , 895.1 <sup>l</sup>	612.6 <sup>l</sup>	586.1 <sup>l</sup>	546.0 <sup>l</sup>
TlZn(SO <sub>4</sub> )Cl	1126.8 <sup>l</sup>	1123.7 <sup>b</sup> , 1047.3 <sup>l</sup>	963.1 <sup>b</sup>	959.1 <sup>b</sup> , 893.4 <sup>b</sup>	628.5 <sup>m</sup>	542.2 <sup>l</sup>	531.5 <sup>m</sup>
TlZn(SO <sub>4</sub> )Br	1010.2 <sup>m</sup>	1146.3 <sup>b</sup> , 1019.0 <sup>l</sup>	939.5 <sup>b</sup>	960.5 <sup>b</sup> , 905.4 <sup>m</sup>	629.5 <sup>m</sup>	525.7 <sup>l</sup>	553.1 <sup>l</sup> , 528.7 <sup>l</sup>

## 6. Заключение

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

для атомов S–O<sub>4</sub>, наибольшее для S–O<sub>2</sub> в сульфат-хлоридах AZSC, S–O<sub>3</sub> в сульфат-бромиде AZSB и сульфат-йодидах AZSI. Атомы Zn имеют тетраэдрическую координацию  $ZnO_3X$ , в которой кратчайшие расстояния приходятся на Zn–O<sub>1</sub> (KZSC, RZSC), Zn–O<sub>2</sub> (CZSC, TZSC), Zn–O<sub>3</sub> в AZSB, AZSI. Расстояния Zn–X

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

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

Структурные особенности AZSX проявляются в спектрах инфракрасного поглощения. Для сульфат-иона выделяется интенсивная область  $\nu_3$  с волновыми числами  $1120-1170\text{ cm}^{-1}$ , образованная колебаниями преимущественно атомов серы и кислорода  $O_4$ ; интенсивная  $\nu_1$   $940-970\text{ cm}^{-1}$  — серы, кислорода  $O_1$ , и  $O_1$ ,  $O_3$ , средней интенсивности  $\nu_4$   $630-645\text{ cm}^{-1}$  и слабоинтенсивная  $\nu_2$  в районе  $525-560\text{ cm}^{-1}$  с участием всех атомов кислорода. Волновые числа колебательных мод  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  имеют линейную зависимость от расстояний  $S-O_4$  и  $S-O_3$ . Колебания атомов  $Zn-O$  приходятся на область волновых чисел  $250-350\text{ cm}^{-1}$ , а  $Zn-X$  — от  $310\text{ cm}^{-1}$  и ниже. Полученные закономерности могут быть использованы для интерпретации экспериментальных спектров и идентификации белоусовита, его синтетических аналогов и смесевых составов.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, A.N. Zaitsev, E.A. Lukina, K.R. Aayukov, L.P. Vergasova, S.K. Filatov, G.A. Karpov, V.V. Shilovskikh. IMA 2016-047. CNMNC Newslett. **33**, 1139 (2016); Mineral. Mag. **80**, 6, 1135 (2016).
- [2] И.В. Пеков, А.А. Агаханов, Н.В. Зубкова, Н.Н. Кошлякова, Н.В. Щипалкина, Ф.Д. Сандалов, В.О. Япаскурт, А.Г. Турчкова, Е.Г. Сидоров. Геология и геофизика **61**, 5–6, 826 (2020). [I.V. Pekov, A.A. Agakhanov, N.V. Zubkova, N.N. Koshlyakova, N.V. Shchিপалкина, F.D. Sandalov, V.O. Yapaskurt, A.G. Turchkova, E.G. Sidorov. Russ. Geol. Geophys. **61**, 5–6, 675 (2020). <https://doi.org/10.15372/RGG2019167>].
- [3] O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, E.A. Lukina, A.N. Zaitsev, V.V. Shilovskikh. Mineral. Mag. **82**, 5, 1079 (2018). <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.084>
- [4] A.S. Borisov, O.I. Siidra, D.O. Charkin, K.A. Zagidullin, R.K. Burshtynovich, N.S. Vlasenko. Acta Cryst. B **78**, 3–2 Part 1, 499 (2022). <https://doi.org/10.1107/S2052520622003535>
- [5] B. Bosson. Acta Cryst. B **32**, 7, 2044 (1976). <https://doi.org/10.1107/S0567740876007073>
- [6] V. Gavini, S. Baroni, V. Blum, D.R. Bowler, A. Buccheri, J.R. Chelikowsky, S. Das, W. Dawson, P. Delugas, M. Dogan, C. Draxl, G. Galli, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Govoni, F. Gygi, A. Gulans, J.M. Herbert, S. Kokott, T.D. Kühne, K.-H. Liou, T. Miyazaki, P. Motamarri, A. Nakata, J.E. Pask, C. Plessl, L.E. Ratcliff, R.M. Richard, M. Rossi, R. Schade, M. Scheffler, O. Schütt, P. Suryanarayana, M. Torrent, L. Truflandier, T.L. Windus, Q. Xu, V.W.-Z. Yu, D. Perez. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **31**, 6, 063301 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-651X/acdf06>
- [7] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, 4, e1360 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- [8] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Z. Phys. Chemie **220**, 7, 893 (2006). <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.7.893>
- [9] T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening. Phys. Rev. B **70**, 11, 115111 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115111>
- [10] J.E. Jaffe, A.C. Hess. Phys. Rev. B **48**, 11, 7903 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
- [11] E. Apra, M. Causa, M. Prencipe, R. Dovesi, V.R. Saunders. J. Phys.: Condens. Matter **5**, 18, 2969 (1993). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/18/019>
- [12] K. Doll, H. Stoll. Phys. Rev. B **57**, 8, 4327 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4327>
- [13] D.V. Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow. J. Computat. Chem. **40**, 27, 2364 (2019). <https://doi.org/10.1002/jcc.26013>
- [14] J. Laun, D.V. Oliveira, T. Bredow. J. Computat. Chem. **39**, 19, 1285 (2018). <https://doi.org/10.1002/jcc.25195>
- [15] J. Laun, T. Bredow. J. Comput. Chem. **42**, 15, 1064 (2021). <https://doi.org/10.1002/jcc.26521>
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [17] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. J. Computat. Chem. **32**, 7, 1456 (2011). <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [18] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, 13, 136406 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [19] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causá, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. CRYSTAL17 User's Manual. University of Torino, Torino (2017).
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [21] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi. J. Computat. Chem. **25**, 6, 888 (2004). <https://doi.org/10.1002/jcc.20019>

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

*Редактор Е.В. Толстякова*