

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кемеровский государственный университет»

На правах рукописи



Корабельников Дмитрий Васильевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕЖАТОМНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,
профессор, Журавлев Юрий Николаевич

Кемерово 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ	16
1.1. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллов	16
1.2. Электронные свойства оксианионных кристаллов	26
1.3. Упругие свойства оксианионных кристаллов.....	29
1.4. Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов.....	31
Выводы к главе 1	35
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1. Методы исследования электронной и кристаллической структуры ..	37
2.2. Методы исследования электронной плотности и межатомных взаимодействий	48
2.3. Методы исследования упругих свойств.....	53
2.4. Методы исследования колебательных и тепловых свойств	60
Выводы к главе 2	64
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	66
3.1. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов.....	66
3.2. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами	115
3.3. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия металлоорганического нитрата $[Ag(NH_2(CH_2)_2NH_2)]NO_3$	132
3.4. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллогидратов	137
3.5. Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия 2D оксианионных кристаллов (поверхностей), в том числе взаимо- действующих с адсорбированным нанослоем окислов	147
Выводы к главе 3	156

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА.	159
4.1. Электронные свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов.	159
4.2. Электронные свойства безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами	181
4.3. Электронные свойства металлорганического нитрата $[Ag(NH_2(CH_2)_2NH_2)]NO_3$	191
4.4. Электронные свойства оксианионных кристаллогидратов	193
4.5. Электронные свойства 2D оксианионных кристаллов (поверхностей), в том числе взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окислов	197
Выводы к главе 4	201
ГЛАВА 5 УПРУГИЕ СВОЙСТВА.	203
5.1 Упругие свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов	203
5.2 Упругие свойства безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами	239
5.3 Упругие свойства металлорганического нитрата $[Ag(NH_2(CH_2)_2NH_2)]NO_3$	251
5.4 Упругие свойства оксианионных кристаллогидратов	254
Выводы к главе 5	261
ГЛАВА 6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА.	263
6.1 Колебательные свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов.	263
6.2 Тепловые свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов.	277
6.3 Колебательные и тепловые свойства безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными катионами	292
6.4 Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллогидратов	299
Выводы к главе 6	307
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	309
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	314

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы определяется отсутствием системного исследования атомной структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов, необходимого для выявления закономерностей и разработки стратегии управления свойствами. Особенностью оксианионных кристаллов является наличие молекулярных оксианионов AO_n^{m-} , в которых атомы кислорода химически связаны с центральным атомом А. Таким образом, атомы кислорода не являются отдельными структурными единицами, а входят в состав молекулярных структурных единиц (оксианионов). Поэтому их исследование требует перехода на уровень, где рассматриваются как внешние (катион-анион), так и внутрианионные структурные параметры и взаимодействия. Макроскопическое поведение кристаллов, в конечном счете, определяется их микроскопическими свойствами, такими как структура и межатомные взаимодействия [1-12]. Изучение свойств соединений на основе понимания особенностей их структуры и межатомных взаимодействий – фундаментальная проблема кристаллохимии и материаловедения. Между тем, детальная информация о межатомных взаимодействиях и их закономерностях необходима для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Представляет интерес установить, как будут меняться особенности атомной структуры, межатомных взаимодействий и свойств оксианионных кристаллов в зависимости от размерности кристаллов, типа и химического состава катиона, наличия молекул воды и сорта лигандов.

Важно, что оксианионные кристаллы находят широкое и разнообразное практическое применение. Нитраты, хлораты и перхлораты используются в качестве окислителей в ракетном топливе [13], во взрывчатых, пиротехнических и теплоаккумулирующих составах [14, 15], а также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах. В последние годы, энергетические соли, к числу которых относятся и некоторые оксианионные кристаллы с органическими катионами, привлекают значительное внимание ввиду многих

преимуществ их свойств по сравнению с традиционными молекулярными кристаллами [16, 17]. Твердые топлива - композиты с высокой объемной долей частиц энергетических окислителей, внедренных в полимерный связующий материал. Нарушения сцепления вблизи границ, близких к поверхности горения, могут привести к переходу от поверхностного к объемному горению. Межфазовое нарушение сцепления в твердом топливе регулируется поведением повреждений, таких как трещины [18]. Известно, что сильная анизотропия сжимаемости может приводить к появлению микротрещин [19]. Контроль качества топлив осуществляется методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [20]. Поэтому, актуально изучение упругих, колебательных и тепловых свойств энергетических окислителей, входящих в состав топлив. Исследования поведения твердых тел под давлением необходимы не только для понимания механизмов механохимических процессов, но и весьма перспективны как один из мощных методов изучения межмолекулярных взаимодействий [21]. Существуют корреляции между чувствительностью к удару и сжимаемостью энергетических материалов [22]. Кроме того, известно, что чувствительность к удару коррелирует с шириной запрещенной зоны, возрастая с её уменьшением [23]. Переходы между энергетическими уровнями лежат в основе молекулярной модели разложения [24]. Следовательно, важно изучение электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных энергетических материалов. При описании особенностей фотоэлектронных и ряда других свойств определенную роль играет поверхность. Исследование свойств тонких пленок и поверхности важно для энергетических окислителей, где они входят в состав композитных топлив [25]. Особый интерес в последние годы вызывает исследование наноструктурированных материалов, включая энергетические наноматериалы [26, 27]. Чувствительность к удару зависит от размерности материалов [28].

Перхлорат гуанидиния является нелинейным оптическим и сегнетоэлектрическим материалом, а также привлекателен для обеспечения контроля температуры [29, 30]. Кроме того, известен нитрат с органическими лигандами, который является перспективным для использования в ультрачувствительных датчиках давления и прочных ударопоглощающих композитах [31]. Перхлораты обнаружены на Марсе [32], следовательно, они могут быть полезны для дальнейших исследований этой планеты. При марсианских условиях существуют моно- и дигидрат перхлораты натрия. Перхлорат лития применяется в качестве компонента электролитов и транзисторов [33, 34], хлорат натрия как нелинейный оптический материал [35], а нитрат бария в лазерах на вынужденном комбинационном рассеянии (КР) [36]. Сульфаты используются в качестве добавки в строительстве дорожных оснований и аэродромных покрытий, для приготовления огнеупорных соединений, в электрохимической промышленности для производства аккумуляторов [37], в качестве рентгеноконтрастного и каталитического материала [38], в пиротехнике и керамике [39], в качестве твердого смазочного материала в пресс-формах и двигателях. Гипс применяется в строительстве и медицине, в целлюлозно-бумажной промышленности. Сульфаты также были обнаружены в отложениях на Марсе и метеоритах [40]. Карбонаты используются в строительстве и медицине, как конструкционные материалы, стекла, для изготовления катодов и мела. Кроме того, карбонаты, нитраты и сульфаты являются минеральными компонентами угля [41].

Квантово-механические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) - эффективный способ моделирования на атомном уровне и прогнозирования структуры и физико-химических свойств соединений [42-48]. DFT обеспечивает компромисс между точностью моделирования и имеющимися вычислительными ресурсами, что особенно важно для исследования сложных кристаллов [49]. Вычислительные процедуры все чаще применяются для поиска новых материалов [50].

Степень разработанности темы исследования. Атомная структура оксианионных кристаллов изучалась методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Однако рентгенография не дает точные атомные позиции и длины связей для водородсодержащих соединений, а нейтронография не всегда обеспечивает получение надежной структурной информации ввиду теплового движения молекулярных структурных единиц [51-54]. Квантово-топологический анализ электронной плотности [55], который дает информацию о наличии и природе связывающих межатомных взаимодействий, выполнен лишь для некоторых оксианионных кристаллов [56]. При этом экспериментальные исследования топологических характеристик электронной плотности осложняет проблема деконволюции теплового движения и электронной плотности даже при низких температурах [57, 58]. Имеет место проблема получения экспериментального Лапласиана электронной плотности для связей, имеющих ковалентную компоненту [59]. Таким образом, структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллов изучены недостаточно.

Далее, свойства поверхности оксианионных кристаллов, определяющие их взаимодействие с окружением, систематически не изучены. Также недостаточно изучено влияние на оксианионные кристаллы внешнего давления. Расчеты адекватно представляют свойства, при условии, что обменно-корреляционный функционал скорректирован для учета слабых дисперсионных взаимодействий [60, 61]. В последние годы схемы дисперсионной коррекции, учитывающие дисперсионные взаимодействия Ван-дер-Ваальса, активно применяются [62-64]. Однако имеющиеся результаты компьютерного моделирования для оксианионных кристаллов носят фрагментарный характер и их систематический анализ не проводился. Отсутствует системное исследование изменений атомной структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия молекул воды и органических лигандов.

Цель работы: систематическое исследование изменений атомной структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в них молекул воды и органических лигандов, размерности (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления на основе квантово-механического моделирования.

В соответствии с поставленной целью, для оксианионных кристаллов решались следующие **задачи**:

1) Проведение теоретических расчетов кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также характеристик электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств кристаллов.

2) Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в кристаллах молекул воды и органических лигандов.

3) Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от размерности кристалла (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления.

4) Выявление взаимосвязей атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий с электронными, упругими, колебательными и тепловыми свойствами.

Научная новизна работы заключается в том, что на основе расчетов впервые установлены взаимосвязи микроскопических характеристик и широкого набора макроскопических свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) различных типов кристаллических соединений с молекулярными оксианионами, что позволило провести интерпретацию природы этих свойств на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, выявить закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, а также выработать стратегию управления свойствами. В результате достигнут новый уровень знаний:

Установлены количественные закономерности изменений ширины запрещенной зоны оксианионных кристаллов в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в критических точках связей (КТС), а также колебательных, упругих и тепловых свойств в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона вдоль линий связей. Выявлены закономерности изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера катиона вдоль линии связи металл-кислород.

Проведена классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей на электростатические и частично ковалентные, а также установлены закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей. Выявлены корреляции электронной плотности в КТС с длиной и заселенностью Н-связей. На примере катионов серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ установлена возможность существования между катионами связывающих частично ковалентных взаимодействий.

Выявлена и интерпретирована на микроуровне существенная зависимость электронных и упругих свойств оксианионных кристаллов от типа катиона (катион металла или органический катион) и наличия молекул воды (безводный кристалл или гидрат). Для нитрата 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружена отрицательная линейная сжимаемость и установлены её микроскопические механизмы (сжимаемость водородных связей, деформация мотивов с водородными связями).

Выявлены закономерности изменения параметров атомной и электронной структуры для поверхности (2D-структура) по сравнению с их значениями в объеме (3D), и зависимости этих изменений от размера катиона. Показано, что в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ взаимодействие нанослоя пероксида и оксида металла с поверхностью кристалла приводит к увеличению длины и ослаблению его внутрианионных связей, и это может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

Показано, что сжимаемость внутрианионных связей на порядок меньше, чем металл-кислородных, что обуславливает возможность анизотропии сжимаемости оксианионных солей металлов как проявление анизотропии химической связи. Установлено изменение характера зависимости ширины запрещенной зоны от давления при замене катион металла → органический катион, увеличении размера катиона и гидратации. Выявлено, что под давлением заряды катионов уменьшаются, электронная плотность в КТС увеличивается и происходит изменение характера водородных связей.

Предложен простой подход к полуэмпирическому вычислению уравнения состояния $P(V, T)$ и оценке влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании только одного экспериментального параметра – равновесного объема ячейки при заданной температуре, что является важным для изучения свойств при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

Показана роль внутрианионных колебаний в формировании температурной зависимости теплоемкости и проведена интерпретация последней на этой основе. Показано, что низкие величины высокотемпературной теплопроводности (меньше 2 Вт/м·К) характерны для оксианионных кристаллов. Установлены закономерности изменения тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии микроскопического подхода к исследованию свойств кристаллов и закономерностей для них на основе комбинации расчетных методов теории функционала плотности и кристаллохимических представлений. Работа вносит вклад в развитие углубленных систематических знаний в области физической химии оксианионных кристаллов. Результаты исследования расширяют существующие представления о роли атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий в формировании различных свойств кристаллов с молекулярными оксианионами. Проведенная интерпретация свойств оксиа-

нионных кристаллов на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, развитые представления о частично ковалентном характере связей, модификации свойств с помощью давления, а также об отрицательной линейной сжимаемости и её микроскопических механизмах позволяют понять микроскопическую природу и механизмы формирования свойств, закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, влияние внешнего давления на свойства, а также достичь нового уровня знаний в отношении к бинарным соединениям. Изученное влияние гидратации и размерности (2D-поверхность, 3D-объем) на свойства позволяет понять роль молекул кристаллической воды и размерности в их формировании. Предложенный подход для полуэмпирического расчета уравнения состояния и влияния давления на структуру при заданных температурах позволяет изучить свойства при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

Практическая значимость работы состоит в том, что на основе расчетов предсказаны практически важные свойства (электронные, упругие, колебательные, тепловые) оксианионных кристаллов. Установленные закономерности изменения свойств оксианионных кристаллов позволяют выделить круг потенциальных объектов, для которых можно ожидать те или иные интересные свойства, что может помочь в поиске новых функциональных материалов. Даны рекомендации по стратегии управления свойствами и поиска кристаллов с заданными свойствами. Предсказана перспективная сфера применения оксианионных кристаллогидратов в качестве материалов с отрицательной линейной сжимаемостью, которые могут использоваться в датчиках давления и несжимаемых композитах. Детальная информация о различных межатомных взаимодействиях и их закономерных изменениях также важна для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Разработанный полуэмпирический расчетный подход применим для предсказания уравнения состояния и влияния давления на структуру кристаллов при заданных температурах. Полученные результаты могут быть использованы при обучении студентов и аспирантов физических и химических направлений, а также служить в качестве справочного материала.

Положения, выносимые на защиту:

1) Количественные закономерности изменений структурных параметров оксианионных кристаллов в зависимости от размера катиона. Классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей как электростатических и частично ковалентных, а также закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательностей атомов, длин и заселенностей связей, внешнего давления. Возможность существования между катионами частично ковалентных связей на примере катионов серебра в $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$.

2) Атомная структура поверхности оксианионных кристаллов. Закономерности изменения внутрианионных связей при переходе от объема (3D) к поверхности (2D) кристаллов. Изменения внутрианионных связей в результате взаимодействия нанослоя пероксида и оксида с поверхностью в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$.

3) Корреляции электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов с размером и электроотрицательностью катиона и центрального атома аниона, электронной плотностью в КТС, типом катиона (катион металла \rightarrow органический катион), наличием кристаллической воды (гидратацией), изменением размерности (3D \rightarrow 2D), взаимодействием с поверхностью (адсорбцией) нанослоя оксида и пероксида, а также модификация свойств с помощью внешнего давления. Разработанная на их основе стратегия управления свойствами и поиска кристаллов с заданными свойствами, в том числе уникальными (отрицательная линейная сжимаемость).

4) Анизотропия сжимаемости оксианионных кристаллов как проявление особенностей структуры и химической связи. Отрицательная линейная сжимаемость и её микроскопические механизмы для оксианионных кристаллов со сложными катионами, кристаллогидратов и нитрата с органическими лигандами.

5) Полуэмпирический подход к уравнению состояния $P(V, T)$ и изучению влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании экспериментального равновесного объема ячейки при заданной температуре. Подход позволяет проследить модификацию свойств в зависимости от давления и температуры согласно взаимосвязи «структура-свойство».

б) Роль внутренних колебаний молекулярных анионов с сильными связями (внутрианионных колебаний) в формировании температурной зависимости молярной теплоемкости оксианионных кристаллов и интерпретация последней на этой основе.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя квантово-механические расчёты атомной и электронной структуры, а также физико-химических свойств оксианионных кристаллов на основе теории функционала плотности. Расчёты проведены в локализованном базисе с помощью программного пакета CRYSTAL. Межатомные взаимодействия изучены на основе квантово-топологического анализа электронной плотности по Бейдеру и анализа по Малликену. Использован микроскопический подход к исследованию свойств кристаллов и закономерностей для них на основе комбинации расчетов методом функционала плотности и кристаллохимических представлений. Поверхность моделировалась с помощью ультратонких 2D- пленок (слэбов). Уравнение состояния и влияние давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре оценивались на основе полуэмпирических вычислений.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов квантовой химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты находятся в разумном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными, не противоречат фундаментальным представлениям физико-химии и могут быть интерпретированы на микроскопическом уровне. Полученные результаты согласуются с имеющимися расчетными данными других авторов, полученными в базисе плоских волн. Сформулированные выводы являются взаимно согласованными и не содержат внутренних противоречий. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора состоит в выполнении расчетов характеристик структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств оксианионных кристаллов. Результаты диссертационной работы, представленные в защищаемых положениях, получены лично автором. Автору принадлежат интерпретация полученных результатов, обобщение и формулировка научных положений, основных выводов. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, сформулированные в выводах и защищаемых положениях диссертации.

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены на Международных научных конференциях «Актуальные проблемы физики твёрдого тела» (Минск, 2009, 2011, 2013, 2018); на Российских конференциях с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013, 2018); на Международных научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2014, 2018); на Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); на Международной конференции «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2018); на Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); на Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019); на Международном научном семинаре «Структурные особенности модифицирования материалов» (Обнинск, 2021); на Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2021).

Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», № 2.1.1/1230; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2011-2013 годы)», № 16.740.11.0591 (руководитель); ГЗ Минобрнауки РФ (2014-2016 годы)», №

3.1235.2014К/ПЧ; ГЗ Минобрнауки РФ (2017-2019 годы)», № 15.3487.2017/ПЧ, РФ (2022-2023 годы), № 22-22-20026 (руководитель).

Публикации: по теме диссертации опубликованы 39 работ, в том числе 1 глава в зарубежной монографии (индексируется Scopus и Web of Science), 24 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК, из них 8 - в международных изданиях первого и второго квартиля (все индексируются Scopus и Web of Science) и 14 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 359 страниц, включая 150 рисунков, 85 таблиц и список литературы из 455 наименований.

Во *введении* изложена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены новизна и значимость работы, а также представлены научные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* представлен литературный обзор экспериментальных и теоретических исследований кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов.

Во *второй главе* изложены основные подходы и приближения, лежащие в основе расчётов характеристик структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств.

Третья глава посвящена исследованию структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий оксианионных кристаллов.

В *четвертой главе* описаны результаты исследования электронных свойств оксианионных кристаллов.

В *пятой главе* рассмотрены упругие свойства оксианионных кристаллов.

В *шестой главе* рассматриваются колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов.

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

1.1 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллов

Экспериментальные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что при нормальных условиях структура нитратов лития и натрия описываются пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$ [65, 66]. Согласно данным нейтронной дифракции KNO_3 и NH_4NO_3 имеют орторомбическую структуру [67, 68]. На рисунке 1.1 отображены структуры этих нитратов согласно экспериментальным данным [65-68].

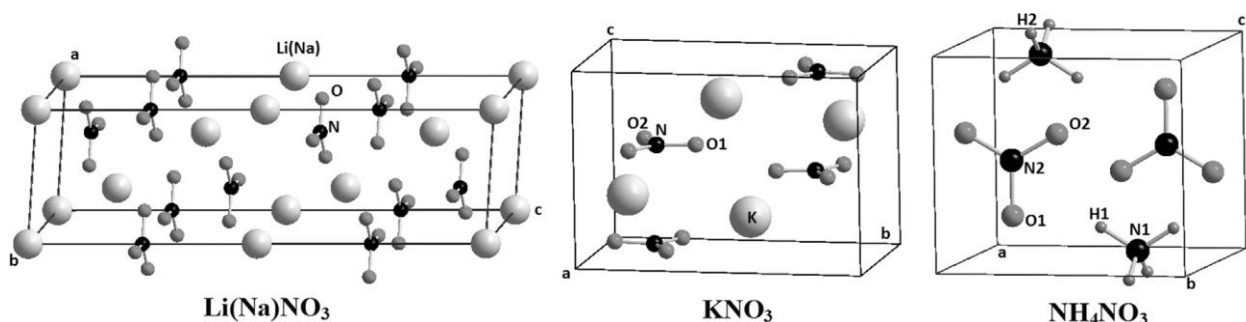


Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры $Li(Na)NO_3$, KNO_3 , NH_4NO_3

Нитрат калия в отличие от $LiNO_3$ и $NaNO_3$ содержит два неэквивалентных атома кислорода (O_1 , O_2). Для нитратов щелочных металлов ось c перпендикулярна плоским нитрат-анионам. Для нитрата аммония ось b перпендикулярна NO_3 и имеется два неэквивалентных атома каждого сорта (H_1 , H_2 , N_1 , N_2 , O_1 , O_2).

Кристаллическая структура нитрата натрия при низких (100 К, 120 К) и высоких (563 К) температурах дифракционными методами изучена в [69]. Выявлено, что при высоких температурах группа симметрии становится $R\bar{3}m$ и в силу эффекта тепловых либраций длина внутрианионной связи нуждается в существенной коррекции. Влияние давления до 2.7 ГПа на структуру $NaNO_3$ изучалось методом рентгеновской дифракции в [70]. Фазовые диа-

граммы нитратов щелочных металлов получены из дифференциального термического анализа до давлений 4 ГПа и температур 700 °С [71, 72]. Установлено, что нитрат калия при $T=401$ К испытывает переход в ромбоэдрическую фазу, а при давлении ~ 0.3 ГПа фазовый переход из орторомбической модификации II ($Pm\bar{c}n$, структура арагонита) в орторомбическую модификацию IV. В зависимости от давления структура фазы KNO_3 -IV с помощью рентгеновской дифракции определена в [73]. Фаза высокого давления KNO_3 -IV имеет ромбическую структуру $Pnma$, для которой $Z = 4$ для элементарной ячейки (рис. 1.2). Атомные позиции для фазы IV отличны от таковых для нормальной фазы II.

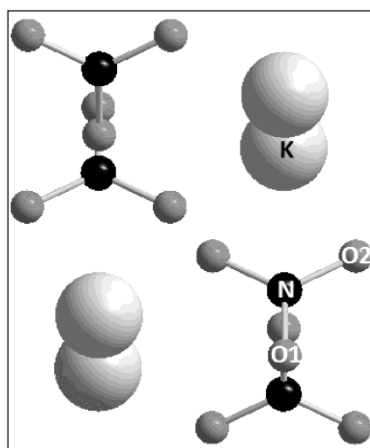


Рисунок 1.2 – Структура для KNO_3 IV в плоскости b-c.

Для нитрата аммония P - T фазовая диаграмма и зависимости параметров решетки от давления определены методами рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии [74]. При комнатной температуре фазовый переход не наблюдался до 40 ГПа.

Параметры решетки нитратов щелочных металлов (без учета внешнего давления) на основе теории функционала плотности, в том числе с учетом дисперсионного взаимодействия, вычислены в работе [75]. Теоретическое исследование структуры NH_4NO_3 , в том числе с учетом давления, методом псевдопотенциала в базисе плоских волн выполнено в работе [76]. В работах [77, 78] выполнен анализ межатомных взаимодействий нитратов щелочных металлов на основе вычисленной в рамках DFT-LDA и метода псевдопотен-

циала разностной электронной плотности и метода подрешеток. Установлена ионная связь между катионами и анионами, тогда как ковалентная внутри анионов.

Согласно экспериментальным исследованиям [79-83] безводные нитраты двухвалентных металлов, в том числе щелочноземельных, имеют кубическую структуру (группа симметрии $Pa\bar{3}$) и $Z=4$ формульные единицы в элементарной ячейке (рис. 1.3).

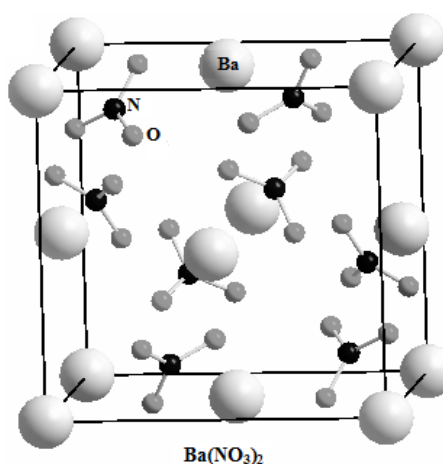


Рисунок 1.3 – Элементарная ячейка Ba(NO₃)₂

Кристаллическая структура Ba(NO₃)₂ в обычных условиях и также при центрифугировании методом порошковой нейтронной дифракции изучалась также в [84]. Экспериментальные данные по структуре нитрата цинка отсутствуют, что связано с его сильной гигроскопичностью. Однако можно предположить, что он имеет кубическую структуру $Pa\bar{3}$, аналогично другим нитратам двухвалентных металлов.

Кристаллографические данные карбонатов при нормальных условиях экспериментально были определены для магнезита (MgCO₃), кальцита (CaCO_{3_C}), смитсонита (ZnCO₃), отавита (CdCO₃), доломита CaMg(CO₃)₂, CdMg(CO₃)₂, арагонита (CaCO_{3_A}), стронцианита (SrCO₃), витерита (BaCO₃), церуссита (PbCO₃) [85-90]. Карбонаты с малыми катионами металлов (магний, кальций, цинк, кадмий) кристаллизуются в структуру кальцита (группа $R\bar{3}c$, координационное число катиона = 6), тогда как карбонаты с большими катионами (стронций, барий, свинец) имеют структуру типа арагонита (груп-

па $R\bar{3}m$, координационное число катиона = 9). В отличие от кальцита, структура доломита характеризуется симметрией $R\bar{3}$ (координационное число катионов кальция и магния = 6).

В обобщенном градиентном приближении (GGA) с Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) функционалом в сочетании с ультрамягкими псевдопотенциалами (PP) и базисом плоских волн (PW) расчеты структуры магnezита выполнены в [91]. DFT GGA метод в базисе присоединенных плоских волн (PAW) использовался в [92] для исследования структуры различных фаз карбоната кальция. Методами XRD и DFT фазовая стабильность магnezита исследовалась в [93]. С помощью DFT PP в PAW базисе с различными обменно-корреляционными функционалами кристаллическая структура смитсонита рассчитывалась в [94]. Теоретические превопринципные расчеты структуры арагонита, стронцианита и витерита выполнены с помощью метода PBE PAW в [95]. Расчеты для арагонита также проведены с помощью программы USPEX в [96].

Согласно рентгенографическим данным NaClO_3 имеет кубическую решетку с пространственной группой $P2_13$ и $Z=4$, тогда как KClO_3 при температурах 77 и 298 К относится к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ и $Z=2$ [97, 98]. Из первых принципов на основе теории функционала плотности (DFT), в том числе с учетом дисперсионного взаимодействия и внешнего давления, структура KClO_3 изучалась в работе [99]. Установлено, что KClO_3 при давлении ~ 2 ГПа испытывает фазовый переход в ромбоэдрическую фазу $R\bar{3}m$, что согласуется с экспериментом.

Межатомные взаимодействия в хлорате натрия изучалась в работе [100] на основе QTAIM топологического анализа экспериментальной электронной плотности. Установлено наличие электростатических взаимодействий Na-O между катионами и анионами, тогда как полярных ковалентных связей внутри хлорат-анионов. Также обнаружены анион-анионные взаимодействия $\text{ClO}_3 \cdots \text{ClO}_3$ посредством слабых взаимодействий $\text{Cl} \cdots \text{O}$.

Согласно дифракционным исследованиям при нормальных условиях структура $MClO_4$ ($M =$ щелочной металл) относится к ромбической сингонии (группы $Pnma$, $Cmcm$) [101-103]. Согласно большинству экспериментальных исследований с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции перхлорат аммония имеет структуру, которая отвечает группе $Pnma$ [104, 105].

Рис. 1.4 демонстрирует структуру $MClO_4$ ($M = Li, Na, K, NH_4$). Неэквивалентные атомы кислорода и водорода пронумерованы. Для $LiClO_4$ характерны внутрианионные связи, сонаправленные с осью a . При низкой температуре структура $KClO_4$ методом рентгеновской дифракции определена в [106].

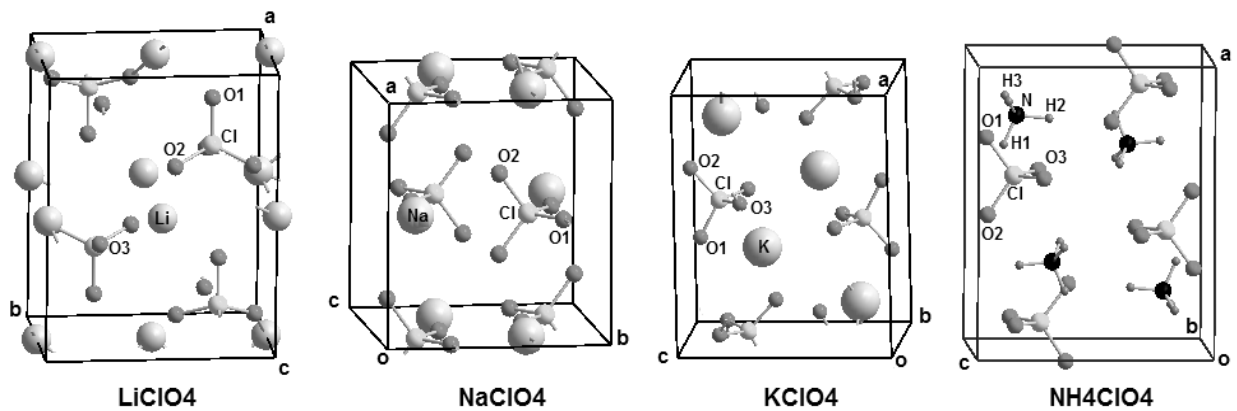


Рисунок 1.4 – Структуры перхлоратов щелочных металлов и аммония

Фазовые диаграммы (P - T) перхлоратов натрия и калия определены из дифференциального термического анализа в [107, 108]. При нагревании до температур выше 550 К они испытывают фазовый переход в кубическую фазу. При давлениях выше 2 ГПа для перхлората натрия обнаружен фазовый переход, тогда как для перхлората калия давление фазовый переход не вызывает. Структура перхлората аммония при низких температурах методом нейтронной дифракции изучалась в [109, 110]. Фазовый переход не обнаружен. Экспериментально объемная сжимаемость перхлоратов в интервале давлений до 2.5 ГПа определена в [111]. Выявлен фазовый переход $LiClO_4$ при ~ 1.6 ГПа. На основе рентгеновской и нейтронной дифракции получена структурная информация для NH_4ClO_4 при давлениях до ~ 8 ГПа [105]. При давлении ~ 4 ГПа обнаружен фазовый переход. Позднее влияние давления на структуру

перхлората аммония экспериментально изучалось в [112]. Кроме того, структура перхлората аммония изучалась с помощью первопринципных расчетов в базисе плоских волн [105].

Химическая связь в перхлорате калия изучалась в работе [106] на основе QТАИМ топологического анализа экспериментальной и вычисленной электронной плотности. Установлен ионный и ковалентный характер катион-анионных связей К-О и внутрианионных связей Cl-О, соответственно.

Кристаллические структуры сульфатов изучались с помощью нейтронной и рентгеновской дифракции в [113-116]. При нормальных условиях сульфат магния имеет орторомбическую структуру (Рис. 1.5) с пространственной группой *Стсг* [113]. Катион магния в этой структуре окружен шестью атомами кислорода. Ангидрит, CaSO_4 , является одним из наиболее распространенных сульфатных минералов в земной коре и встречается в виде гидротермальных отложений на морском дне. Он имеет *Агга* орторомбическую структуру (Рис. 1.5), состоящую из атомов кальция, окруженных восемью атомами кислорода, и почти идеальных тетраэдров SO_4 [114].

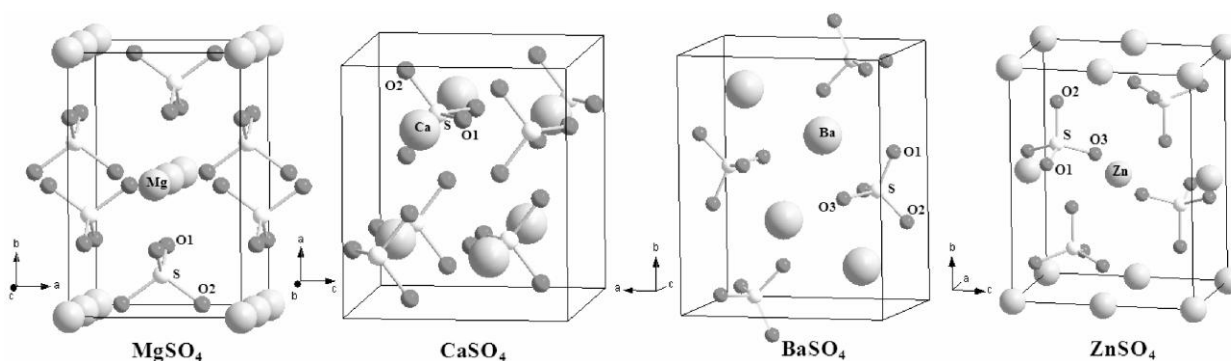


Рисунок 1.5 – Элементарные ячейки для сульфатов металлов

Барит, BaSO_4 , также является одним из наиболее широко распространенных сульфатов на Земле. Структура барита является орторомбической (Рис. 1.5) с пространственной группой *Pbng* [115]. Каждый атом S координируется четырьмя атомами кислорода и образует сульфат анион, в то время как катион бария координируется 12 атомами кислорода. Атомы кислорода в такой структуре занимают три неэквивалентные позиции (O1, O2, O3). Изострук-

турными бариту являются целестин (SrSO_4) и англезит (PbSO_4) [115]. Сульфат цинка также имеет орторомбическую структуру с тремя неэквивалентными атомами кислорода [116], однако катион цинка координируется 6 атомами кислорода. Для сульфата цинка, в отличие от других сульфатов, ось b направлена вдоль связей $\text{S}-\text{O}_2$ (Рис. 1.5). Следует отметить, что структура $Pnma$ может быть представлена как $Pbnm$ путем замены осей.

Результаты теоретических вычислений структурных параметров сульфатов магния, ангидрита, стронция и барита, выполненных без учета дисперсионного взаимодействия ван-дер-Ваальса, представлены в [117-120]. Влияние давления на структуру сульфатов кальция, стронция и бария исследовалось экспериментальными методами в [120-123]. Первопринципные расчеты изменения структуры под давлением проводились для сульфата магния, ангидрита и барита в [117, 118, 120].

Нитрат мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CONH}^+\cdot\text{NO}_3^-$, UN) обладает слоистой супрамолекулярной структурой (рис. 1.6 (a)). Согласно дифракционным измерениям при нормальных условиях UN имеет симметрию $P2_1/c$ и 4 формульные единицы [124, 125]. Все атомы водорода и азота в органическом катионе урония являются неэквивалентными. В нитрат-анионе все атомы кислорода неэквивалентные. Влияние давления на структуру UN было установлено с помощью синхротронной рентгеновской дифракции (XRD) в [126]. Обнаружен фазовый переход при ~ 9 ГПа на основании экспериментальных измерений. Слабые анион-анионные взаимодействия $\text{NO}_3^-\cdots\text{NO}_3^-$ в нитрате UN экспериментально обнаружены и изучены в работе [127].

Соединения, содержащие C/N гетероароматические кольца, представляют особый интерес [128-130]. В отличие от традиционных энергетических соединений, их высокая энергия в основном происходит из их высокой положительной энтальпии образования, которая обусловлена большим числом энергетических N–N и C–N связей в молекуле. Известно, что ионные энергетические материалы обладают более привлекательными свойствами, чем их не ионные аналоги [26, 131-133].

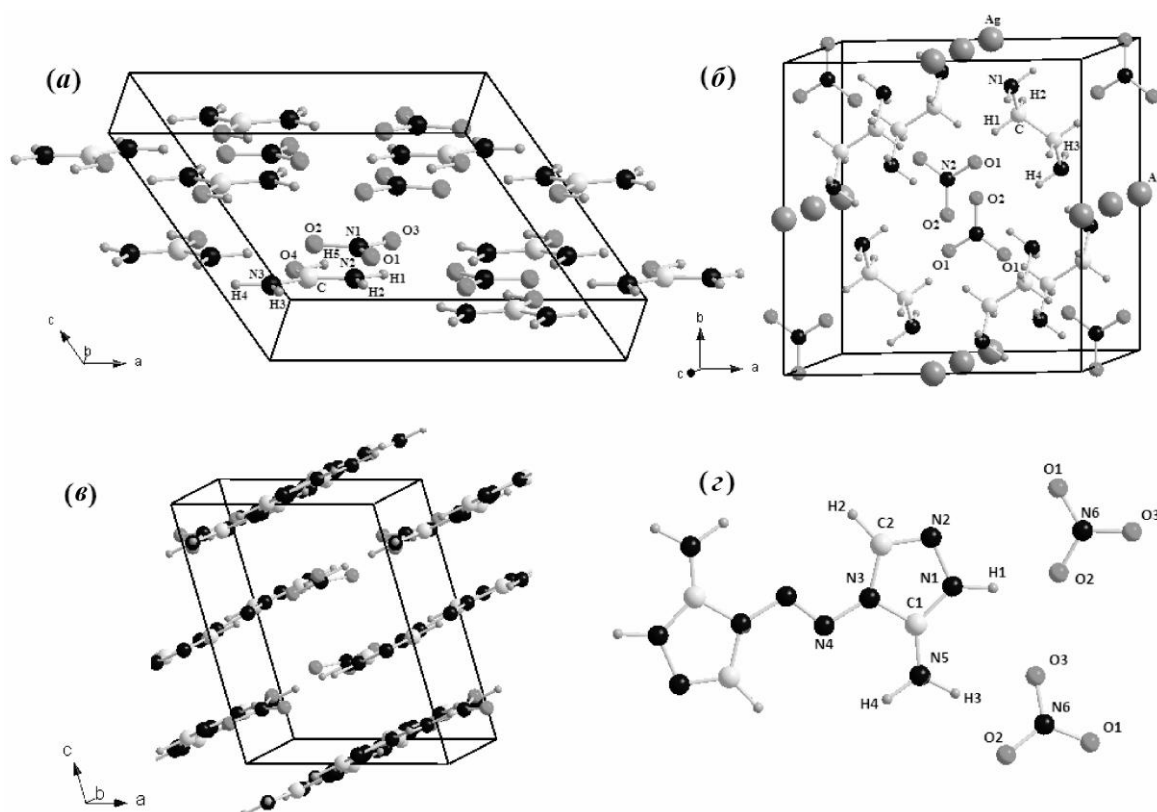


Рисунок 1.6 – Структура UN (а), Ag(en)N (б), DATN (в, г)

К таким соединениям относятся нитрат и перхлорат 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола (DATN и DATP, соответственно) [134]. Методом рентгенодифракционного анализа установлено, что кристалл DATN имеет моноклинную структуру (группа $P2_1/c$), а DATP является триклинным кристаллом (группа $P\bar{1}$) [134]. Рис. 1.6 демонстрирует элементарную ячейку нитрата 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола (в) и его формульную единицу (г). Катионы почти плоские и их примечательной особенностью являются азогруппы. В органическом катионе половина атомов углерода, азота и водорода являются неэквивалентными. В нитрат- и перхлорат анионах все атомы кислорода неэквивалентны. Подобно нитрату мочевины для DATN характерна слоистая супрамолекулярная структура.

Перхлорат гуанидиния (GP) представляет собой ионно-молекулярный оксианионный кристалл, который имеет слоистую супрамолекулярную структуру с молекулярными органическими катионами гуанидиния, $C(NH_2)_3^+$ и молекулярными перхлорат-анионами ClO_4^- (рис. 1.7). При нормальных ус-

ловиях он имеет тригональную структуру (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) [135]. При нормальных условиях экспериментальные постоянные решетки a и c для его гексагональной элементарной ячейки равны 7.606 Å и 9.121 Å, соответственно [135].

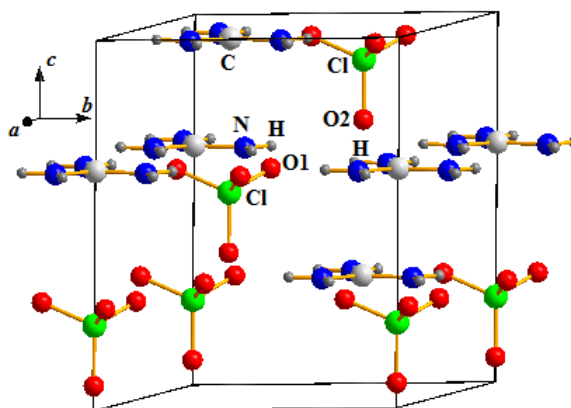


Рисунок 1.7 – Структура перхлората гуанидиния

Знания о поведении GP и подобных супрамолекулярных структур под внешним давлением важны как для фундаментальных, так и для прикладных исследований [136, 137]. Влияние давления на структуру перхлората гуанидиния было экспериментально изучено при комнатной температуре методами спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции рентгеновских лучей [136, 137]. GP стабилен до 4.5 ГПа, а затем претерпевает фазовый переход. Структурные данные GP при различных фиксированных температурах ($T \sim 100-400$ К) изучены в [39]. Отсутствуют данные о зависимости структуры от давления при низких температурах (ниже комнатной).

Металлорганические каркасные (MOF) соединения в последние годы привлекают особое внимание [138]. Каркасный металлорганический нитрат этилендиаминсеребра(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+\text{NO}_3^-$ ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$, $\text{Ag}(\text{en})\text{N}$) относительно недавно был синтезирован. Согласно данным рентгеновской дифракции [40] при нормальных условиях $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ кристаллизуется в моноклинную структуру $C2/c$ (Рис. 1.6 (б)). Органические лиганды (молекулы этилендиамина) имеют четыре неэквивалентных атома водорода. Нитрат анион содержит два неэквивалентных атома кислорода и один азота.

В отличие от UN и DATN, для Ag(en)N характерна пористая, а не слоистая супрамолекулярная структура. Измерения структурных параметров для Ag(en)N под давлением были проведены методом рентгеновской дифракции в работе [40]. Выявлено, что при давлении ~ 1 ГПа реализуется фазовый переход с изменением объема. Также в работе [40] рассмотрена зависимость структурных параметров от температуры в интервале 120-360 К.

Оксианионные кристаллы с относительно малыми катионами весьма гигроскопичны и образуют кристаллогидраты $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SPH), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH), $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LNH), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNH), для которых структура была определена на основе рентгеновской и нейтронной дифракции [139-147]. Тригидрат перхлората лития (рис. 1.8 (а)) кристаллизуется в гексагональную структуру (группа $R\bar{6}_3mc$). При этом в плоскости ab расположены молекулы кристаллической воды. Моногидрат перхлората натрия (рис. 1.8 (б)) имеет моноклинную структуру (группа $C2/c$). Все атомы кислорода перхлорат аниона и атомы водорода молекулы воды являются неэквивалентными (пронумерованы на рис. 1.8). Дигидрат сульфата кальция (рис. 1.8 (в)) также относится к моноклинной сингонии (группа $C2/c$). Влияние давления на структуру CSH методом рентгеновской дифракции изучалось в [142]. $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.8 (г)) имеет орторомбической структуру (группа $Cmcm$) и четыре формульные единицы. Молекулы кристаллической воды неэквивалентны и расположены как в плоскости ab , так и в плоскости bc . $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относится к моноклинной сингонии (группа $P2_1/c$) и характеризуется большим числом неэквивалентных атомов Н и О.

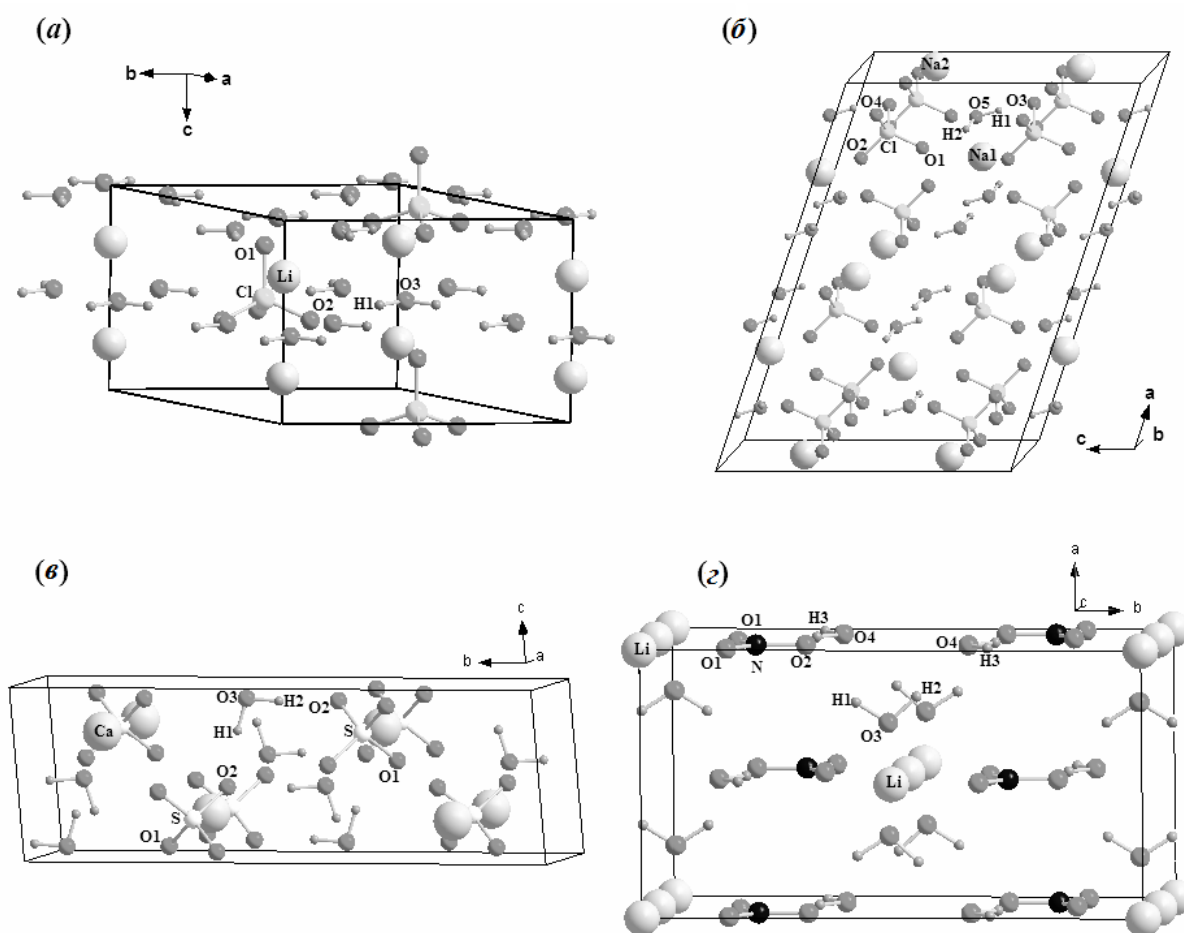


Рисунок 1.8 – Кристаллические структуры LPH(a), SPH(b), CSH(c) и LNH(d)

Известно, что определение точных позиций H- атомов из экспериментальных измерений представляет собой существенную проблему [13, 148]. Для гидратов даже нейтронография не позволяет точно установить структуру из-за значительной тепловой либрации молекул воды [15, 16].

1.2 Электронные свойства оксианионных кристаллов

Электронные свойства нитратов щелочных металлов при нормальных условиях изучались, как экспериментальными [149-157], так и теоретически-ми методами [158-164]. Так, энергетическое распределение валентных электронов нитрата лития методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) изучалось в [149, 152]. Энергии связи валентных электронов NaNO_3 с помощью ультрафиолетовой спектроскопии (УФС) и РФС измерены

в [150, 153], а УФС спектр KNO_3 представлен в [151]. Для нитратов щелочных металлов экспериментально величины ширин запрещенных зон были получены из кинетики радикалов и оптических измерений в [155-157].

Расчет парциальной и полной плотности состояний NaNO_3 проведен в [158, 159] на основе теории Хартри-Фока, используя базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Также плотности состояний для нитрата натрия были определены на основе теории функционала локальной электронной плотности (DFT-LDA) и метода псевдопотенциала (PP) в [153, 160]. Электронные свойства нитратов щелочных металлов на основе экспериментальной структуры (без учета оптимизации геометрии) и зонных LDA расчетов изучались в [161]. Отмечено, что для их валентной зоны характерно наличие состояний преимущественно анионной природы. Вычисленная в [161] ширина запрещенной зоны нитрата натрия (1.4 эВ) и лития (2.4 эВ) существенно меньше экспериментальной (~ 4 эВ [156]). Электронная структура KNO_3 методом DFT-GGA была рассчитана в [162] и установлена анионная природа для верхних валентных и нижних незанятых состояний. В работе [76] с помощью GGA функционала в базисе плоских волн из первых принципов исследовались электронные свойства нитрата аммония, в том числе с учетом давления. Температурная зависимость зонной структуры нитрата натрия изучалась в [163]. В работе [164] установлено влияние вращения анионов, относительного смещения анионов и катионов, а также внутрианионных смещений на ширину запрещенной зоны нитрата натрия. Электронные свойства поверхности нитрата натрия в модели пластины изучены в [159]. Вычисления электронной структуры поверхности (104) для NaNO_3 были выполнены в модели ультратонких 2D- плёнок (slab). Однако, оптимизация экспериментальной геометрии 3D кристалла для поверхности не проводилась, что существенно упрощало расчет.

Электронные свойства MgCO_3 и CaCO_3 (кальцит) исследовались в рамках LDA и GGA приближений теории функционала плотности [91, 165]. Установлено, что ширина запрещенной зоны для CaCO_3 (кальцит) составляет

величину ~ 5.2 эВ, которая сопоставима с экспериментальной щелью [166, 167]. Значения ширины запрещенной зоны ZnCO_3 , рассчитанные с помощью различных обменно-корреляционных функционалов, представлены в [94]. Также в [94] приведены плотности электронных состояний ZnCO_3 . Электронные структуры стронцианита и карбоната кальция в структуре арагонита изучались в рамках LDA и GGA аппроксимаций [168, 169]. Вычислены параметры зонной структуры, плотности состояний и оптические свойства.

Верхние валентные электронные состояния хлоратов натрия и калия методом УФЭС исследовались в [154]. Ширина запрещенной зоны E_g хлората натрия экспериментально оценена из оптических измерений поглощения в работах [170, 171]. Показано [170], что край поглощения NaClO_3 (5.44 эВ) с увеличением температуры смещается в сторону больших длин волн.

Энергетическое распределение валентных электронов перхлората лития с помощью РФС спектроскопии исследованы в [149]. Оптические спектры перхлората натрия приведены в [154]. Экспериментальная величина ширины запрещенной зоны получена для KClO_4 из оптических измерений в работе [172]. Расчеты электронного строения NaClO_3 и NaClO_4 при экспериментальной структуре (без оптимизации) и нормальных условиях в рамках LDA приближения проведены в [173]. Электронные свойства перхлората аммония изучались на основе DFT расчетов в [174].

Радиолиз и электронная структура нитратов щелочноземельных металлов методом оптической спектроскопии изучалась в [175]. Экспериментальные измерения ширины запрещенной зоны были проведены для сульфатов бария, кальция и свинца [176-178], однако, нет интерпретации её катионной зависимости. Электронные свойства сульфата свинца изучались в работе [179] методом проектированных присоединенных волн (PAW потенциала). При этом ширина запрещенной зоны рассчитывалась с помощью PBE градиентного функционала, GW приближения квазичастиц и HSE гибридного функционала. Для PBE и GW аппроксимаций показано хорошее согласие

ширины запрещенной зоны с экспериментом. Первопринципное исследование электронной структуры сульфата магния с помощью GGA-PBE функционала в базисе плоских волн методом псевдопотенциала (PP-PW) проведено в [117]. Электронные свойства сульфата кальция изучались в работе [180] с использованием PAW псевдопотенциалов и GGA-PBE функционала. В работе [119] рассмотрены электронные свойства SrSO_4 методом PP-PW с функционалами GGA-PBE и LDA-PZ.

Отсутствуют теоретические данные по электронным свойствам для оксианионных кристаллов со сложными органическими катионами, кристаллов с органическими лигандами и кристаллогидратов. Почти отсутствуют экспериментальные данные. Ширина запрещенной зоны перхлората гуанидиния экспериментально оценена из оптических измерений в [38].

1.3 Упругие свойства оксианионных кристаллов

Упругие постоянные MNO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), полученные ультразвуковыми методами, представлены в [181-183]. В то же время для NH_4NO_3 экспериментальные данные для упругих постоянных отсутствуют. Экспериментальные зависимости параметров решетки нитрата натрия и аммония от давления [70, 74] указывают на то, что их сжимаемость анизотропна. Для нитратов натрия и калия упругие константы, вычисленные в [184] методом эмпирического потенциала, сильно отклоняются от экспериментальных значений. Для нитрата аммония упругие константы с помощью эмпирического потенциала получены только для низкотемпературной структурной фазы [184]. Сложность первопринципных расчетов упругих постоянных кристаллов низкой симметрии состоит в необходимости высокоточного определения энергии при достаточно большом количестве деформаций. В связи с этим, первопринципных расчетов упругих констант для орторомбических и моноклинных кристаллов проведено относительно мало. Кроме того, время расчета

существенно возрастает для сложных соединений с числом атомов в элементарной ячейке больше десяти.

Упругие постоянные кристаллов $M(\text{NO}_3)_2$ ($M=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) получены на основе экспериментов по скорости ультразвука [185]. С помощью оптического метода исследованы фотоупругие свойства $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ [186]. Измерения и первопринципные вычисления упругих, а также фотоупругих констант для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ не проводились.

Для магнезита и кальцита экспериментальные измерения упругих постоянных при нормальных условиях выполнены в [187-190]. Для натурального образца доломита они измерены в [188], для арагонита в [191] и стронцианита в [192]. Методами BS и рентгеновской дифракции с использованием алмазной наковальни в интервале давлений от атмосферного до 14 ГПа и температур от комнатной до 750 К для магнезита были измерены упругие постоянные и их производные по давлению и температуре [193]. Для магнезита расчеты проводились в локальном приближении (LDA) с использованием псевдопотенциалов в базисе плоских волн (PW) [194]. Для кальцита расчеты с PBE функционалом методом псевдопотенциала (PP) в базисе присоединенных плоских волн (PAW) выполнены в [195]. Физические свойства, в том числе упругие, для карбонатов магния и кальция изучены в обобщенном градиентном (GGA) и локальном приближениях в [91]. Для доломита в [196] использовался GGA функционал и PAW базис. Для арагонита и стронцианита в [197] также использовался PBE функционал, сохраняющие норму псевдопотенциалы и PW базис.

Упругие постоянные NaClO_3 , полученные пьезоэлектрическим и ультразвуковым методами, представлены в [198, 199]. Упругие свойства KClO_4 методом ультразвука исследованы в [200]. В работе [201] упругие константы KClO_3 определены на основе расчетов в базисе плоских волн и с обменно-корреляционным функционалом PBE. Упругие константы перхлората калия, установленные с помощью эмпирического потенциала в [202], значительно ниже экспериментальных величин. В работе [200] акустическим (ультразву-

ковым) методом экспериментально получены упругие постоянные для перхлората аммония.

Экспериментальные величины упругих постоянных сульфатов бария, кальция и стронция приведены в работах [200, 203, 204]. В работе [121] методом рентгеновской дифракции показано, что сжимаемость барита вдоль кристаллографических осей различна и максимальная отвечает оси c . Объемная сжимаемость сульфатов кальция, стронция и бария экспериментально исследовалась в [122, 123]. Первопринципные расчеты объемных модулей сжатия проводились для сульфата магния, ангидрита и барита в работах [117, 118, 120].

В работе [205] представлены упругие постоянные тригидрата перхлората лития (LPH), полученные из экспериментальных измерений. Эти постоянные соотносятся как $c_{11} = c_{22} > c_{33}$. На основе экспериментальных зависимостей структурных параметров дигидрата сульфата кальция от давления в работе [142] изучалась его объемная и линейная сжимаемость. Упругие постоянные для оксианионных кристаллов с органическими катионами и лигандами отсутствуют. Экспериментальные зависимости параметров решетки нитрата урония (UN) и нитрата с органическими лигандами $Ag(en)N$ от давления [40, 126] указывают на анизотропию их сжимаемости. На основе первопринципных расчетов сжимаемость кристаллов со сложными органическими катионами, кристаллогидратов и нитрата с органическими лигандами не изучена.

1.4 Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов

Колебательные свойства MNO_3 ($M=Li, Na, K$) исследовались экспериментальными методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии [206-208]. Для нитрата натрия зависимости колебательных частот от давления методом КР спектроскопии изучены в [209]. При давлении 5 ГПа установлен фазовый переход из фазы $R\bar{3}c$ в фазу с симметрией $R3c$.

Экспериментальные КР- спектры нитратов свинца, бария и стронция, в том числе в зависимости от давления, приведены в [210]. При давлениях выше 10 ГПа выявлен фазовый переход. В работе [211] с помощью КР- спектроскопии измерены значения КР активных частот нитратов магния и кальция. Для нитратов бария и стронция экспериментальные частоты, активные в ИК- и КР- спектрах, приведены в [212]. Также колебательные свойства нитратов бария и стронция, в том числе в зависимости от температуры, методом КР спектроскопии изучались в [11, 44]. Показано, что с ростом температуры до фазового перехода колебательные частоты убывают.

Колебательные свойства $MClO_3$ и $MClO_4$ ($M = Li, Na, K$) методами спектроскопии исследовались в работах [213-219]. В кристаллических хлоратах и перхлоратах наблюдается расщепление полос ИК и КР спектров. Колебательные моды $NaClO_3$ с помощью ИК- спектроскопии исследованы в [213]. Колебательные спектры хлората калия при различных температурах измерены в [214, 215]. Выявлен фазовый переход при 545 К. Для $NaClO_4$ колебательные спектры получены методом КР- спектроскопии в [216, 217]. Изучена зависимость КР активных мод от степени гидратации. В работе [218] КР- спектры частот, в том числе в условиях высоких давлений и рентгеновского облучения, измерены для перхлората калия. При давлениях выше 2 ГПа обнаружены структурные фазовые переходы. Исследование процессов молекулярной релаксации в перхлоратах лития и натрия методом комбинационного рассеяния проведено в [219]. Из первых принципов фононные частоты хлората калия в зависимости от давления были вычислены в [201].

Экспериментальные ИК спектры сульфата кальция, в том числе в условиях высоких давлений, приведены в [220]. При давлениях выше 2 ГПа обнаружен фазовый переход в моноклинную структуру. Экспериментальные частоты ИК активных внутренних колебательных мод для сульфатов двухвалентных металлов суммированы в [221], и на их основе получены силовые постоянные растяжения и изгиба. В работе [222] приведены частоты сульфатов магния и кальция, установленные методом ИК спектроскопии. Первоприн-

ципные вычисления частот колебаний в зависимости от давления на основе теории функционала плотности проводились для сульфата кальция в [118].

Теплоёмкости и энтропии NaNO_3 и KNO_3 при различных температурах определены на основе экспериментальных измерений в [223, 224]. Теплоемкости нитратов лития, натрия и калия при высоких температурах были измерены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в работе [225]. При этом наблюдались фазовые переходы при температурах выше 400 К. В справочнике [226] можно найти экспериментальные термодинамические величины для LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 при стандартных условиях. Кроме того тепловые свойства и полиморфные превращения нитрата натрия экспериментально изучались в работе [227]. Приведены значения коэффициента теплового расширения и теплоемкости. Тепловое расширение нитрата калия изучалось в [228]. Кроме того, в [228] представлены коэффициенты линейного расширения NaNO_3 . Выявлена значительная анизотропия теплового расширения NaNO_3 и KNO_3 . Для NaNO_3 и KNO_3 при стандартных условиях экспериментальные значения параметра Грюнайзена представлены в [229].

Теплоёмкости NaClO_3 , KClO_3 и KClO_4 для различных температур (до 300 градусов Кельвина), измеренные методом ДСК, можно найти в [230-232]. Кроме того, для NaClO_3 измерен коэффициент теплопроводности [230], а для KClO_3 и KClO_4 энтропия при температуре 298 К [231, 232]. До $P=2$ ГПа и $T=300$ К фазовые переходы в NaClO_3 не обнаружены. Объемное и линейное тепловое расширение KClO_4 , а также NaClO_3 и KClO_3 экспериментально исследовано в [200, 233, 234]. Для NaClO_3 , а также перхлоратов натрия и калия при стандартных условиях экспериментальные значения параметра Грюнайзена представлены в работе [229].

Колебательные спектры нитрата и перхлората аммония получены методами инфракрасной и КР спектроскопии и представлены в работах [29, 74, 110, 112, 235-238]. Спектры комбинационного рассеяния измерены для различных давлений и температур [74, 110, 112, 237]. В работах [239, 240] с помощью калориметрических измерений получены температурные зависимо-

сти теплоёмкости и энтропии нитрата и перхлората аммония. Тепловое расширение нитрата и перхлората аммония с помощью данных рентгеновской дифракции изучалось в [241, 242]. Коэффициент объемного расширения для NH_4ClO_4 значительно меньше, чем для NH_4NO_3 . В работе [174] теплоемкость перхлората аммония была получена на основе первопринципных расчетов колебательных частот. Однако согласия с экспериментом не наблюдалось.

Колебательные свойства перхлората гуанидиния экспериментально изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния в широком интервале давлений в работе [136]. Показано, что частоты валентных мод NH_2 увеличиваются с ростом давления. Калориметрические измерения теплоемкости проведены в работе [39]. Установлено, что перхлорат гуанидиния претерпевает фазовый переход при $T \sim 450 \text{ K}$ [39].

Колебательные свойства $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$, исследовались экспериментальными методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии [216, 243, 244]. В работе [245] методами ИК и КР- спектроскопии измерены значения ИК и КР активных частот гидратов нитрата магния.

Калориметрические измерения теплоемкости тригидрата перхлората лития ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в интервале температур 17-343К проведены в работе [246]. Фазовые переходы не обнаружены. Термофизические свойства тригидрата нитрата лития с помощью дифференциального сканирующего калориметра исследовались в [247]. При этом измерены теплоемкость и теплопроводность в интервале 253-353 К. Показано, что при температуре 303 К происходит плавление и переход $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в жидкую фазу. Результаты экспериментальных измерений теплоёмкости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 325 К представлены в [248]. Измерения теплоемкости гидрата нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) проведены в [249]. Плавление имело место при температуре 363 К.

Выводы к главе 1

Анализ литературы показал, что большинство работ посвящено 3D оксианионным кристаллам с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. В то же время не исследованы изменения ширины запрещенной зоны оксианионных солей металлов в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в критических точках связей (КТС), а также колебательных, упругих и тепловых свойств в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона вдоль линий связей. Установление закономерностей этих изменений позволило бы выработать стратегию управления свойствами на микроскопическом уровне и поиска кристаллов с заданными свойствами. Не изучены изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера катиона вдоль линии связи металл-кислород. Не исследованы особенности связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей. Не установлена роль внутрианионных колебаний в формировании температурной зависимости теплоемкости и не проведена интерпретация последней на этой основе. Не изучен вопрос о существовании закономерностей изменений тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона.

Систематически не изучены 2D поверхности оксианионных кристаллов, определяющие их взаимодействие с окружением: для поверхностных слоев не установлены закономерности изменения параметров атомной и электронной структуры по сравнению с их значениями в объеме (3D), и зависимости этих изменений от размера катиона. Не исследованы изменения внутрианионных связей в результате взаимодействия нанослоя окисла с поверхностью оксианионного кристалла. Эти изменения могут быть весьма важными для установления механизма известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

Мало изучены особенности водородной связи, электронные свойства и сжимаемость оксианионных кристаллов со сложными органическими катио-

нами и кристаллогидратов. Не установлены закономерности изменения водородной связи в зависимости от электронной плотности в КТС и заселенности Н- связей. Не установлена роль катионных состояний, в том числе гибридованных с анионными, в формировании спектров плотности валентных и незанятых состояний кристаллов со сложными органическими катионами. Не установлена роль состояний молекул воды, в том числе гибридованных с анионными, в формировании валентных и незанятых состояний оксианионных гидратов. Для оксианионных кристаллогидратов и кристаллов со сложными катионами не изучены возможность отрицательной линейной сжимаемости (привлекательна для практических приложений) и её механизмы. Не изучены закономерности изменений частот валентных колебаний молекул кристаллической воды в зависимости от энергий водородных связей. Экспериментальные данные по длинам Н- связей нуждаются в уточнении.

Не изучено влияние давления на электронные свойства и длины связей кристаллов со сложными органическими катионами, кристаллогидратов и нитрата с органическими лигандами. Для оксианионных кристаллов не рассматривалось изменение водородных связей в результате давления. Недостаточно изучен вопрос о том, насколько сильно межатомные связи, электронные свойства и сжимаемости кристаллов с органическими катионами, молекулами воды и органическими лигандами отличаются от безводных кристаллов с катионами металлов. Отсутствует системное исследование изменений структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств в зависимости от типа катиона (металл→органический катион), наличия молекул воды (безводный кристалл→гидрат) и органических лигандов.

Таким образом, важным представляется установление взаимосвязи микроскопических характеристик и широкого набора макроскопических свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) различных типов кристаллических соединений с молекулярными оксианионами, что позволило бы провести интерпретацию природы этих свойств на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, выявить закономерности их изменения и разработать стратегию управления свойствами. Это расширит существующий набор представлений о роли атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий в формировании различных свойств кристаллов с молекулярными оксианионами.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы исследования электронной и кристаллической структуры

В одночастичном подходе движение электрона в i - состоянии определяется так называемым эффективным потенциалом V_{ef} , входящем в одноэлектронное уравнение Шрёдингера

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Для упрощения расчётов Слэйтер предложил локальный обменный потенциал, определяемый электронной плотностью ρ и подгоночным параметром α , неявно учитывающим корреляционные эффекты (X_α – метод):

$$V_x(r) = -\alpha \cdot 3 \cdot \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.2)$$

Более естественный, чем X_α - способ учёта обменно-корреляционных эффектов был предложен в теории функционала плотности (ТФП) [250]. Детальное обсуждение теории функционала плотности, автор которой (Вальтер Кон) в 1998 году был отмечен Нобелевской премией, можно найти в обзорной работе [42]. В приближении Кона-Шема [251] функционал может быть записан как

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (2.3)$$

где $T_s[\rho]$ кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, $V_{ext}(\vec{r})$ внешнее поле, в которое входит поле ядер, а $E_{xc}[\rho]$ содержит обмен и корреляцию. Строго говоря, энергетический спектр квазичастиц, описываемых одночастичными уравнениями Кона-Шэма, позволяет лишь приближенно оценить энергии возбуждения электронной системы. Однако, в случае использования точного обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[\rho]$ ширина запрещенной зоны в приближении Кона-Шэма отличается от своего точно значения менее, чем на 0.5 % [252, 253].

В соответствии с ТФП [250] эффективный потенциал имеет вид:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.4)$$

Построение функционала $E_{xc}[\rho]$ является центральной проблемой ТФП. Наиболее простым является приближение локальной плотности (LDA), когда

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\vec{r} \quad (2.5)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}(\rho)$ - вклад обмена и корреляции в полную энергию в расчете на один электрон. LDA недооценивает ширину запрещённой зоны E_g кристаллов, в связи с чем позднее распространение получила градиентная аппроксимация (GGA), для которой

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)d\vec{r} \quad (2.6)$$

Для GGA- приближения наиболее часто используемым является функционал в параметризации Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [254]. Однако в ряде случаев даже градиентная аппроксимация не позволяют точно учесть обменную энергию. Основные и полустовные состояния лучше описываются с помощью гибридных методов, в которых компромисс между подходами Хартри-Фока и функционала плотности достигается использованием части обменной энергии по Хартри-Фоку. В частности, в наиболее используемом методе B3LYP [255] выбирают 20 % обмена по Хартри-Фоку. Для гибридных функционалов PBE0 и HSE используется 25 % обмена по Хартри-Фоку [256]. Часто гибридные методы улучшают согласие E_g с экспериментом даже для соединений содержащих металлы с частично заполненными d - оболочками [257, 258], как альтернатива методу DFT+U для сильно коррелированных электронов [259]. Однако гибридные методы довольно затратные по времени и могут переоценивать ширину запрещенной зоны [258]. Существуют и другие методы расчета электронной структуры и E_g , такие как mBJ модифицированный метод Бекке-Джонсона [257] и GW метод квазичастиц [260, 261]. Эти

методы имеют высокую точность, но весьма трудоемки и требуют больших временных ресурсов.

Относительная простота вычислений сделала ТФП оптимальной для квантово-механических расчетов. В своей нобелевской лекции Вальтер Кон отмечал, что высокоточные методы многочастичных волновых функций сталкиваются с «экспоненциальной стенкой», которая не позволяет проводить расчеты для многоатомных систем с числом атомов N больше 10 [58]. С другой стороны, при использовании ТФП необходимое для вычислений время растет сравнительно медленно ($\sim N^2$).

Согласно популярному методу учета дисперсионного взаимодействия Ван-дер-Ваальса (метод DFT-D), полная энергия системы выражается как

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}, \quad (2.7)$$

где E_{DFT} - Кон-Шэмовская энергия, полученная из выбранного функционала, а E_{disp} ($\sim f_{\text{dmp}}/R^6$) - дисперсионная поправка [262]. Поскольку оксианионные кристаллы содержат молекулярные структурные единицы (по крайней мере, оксианионы), важным является учет слабого межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Так, в работе [75] обнаружено, что кристаллическая структура нитратов щелочных металлов лучше описывается скорректированным на дисперсионное взаимодействие функционалом DFT-D [262] в сравнении с результатами полученными функционалами LDA и GGA. Вообще, для молекулярных и ионно-молекулярных кристаллов метод DFT-D позволяет предсказать свойства в хорошем согласии с экспериментом [60, 64, 75, 263-265]. Отметим, что метод DFT-D также успешно применяется и для изучения поведения различных энергетических и даже каркасных материалов под давлением [60-63, 264-266].

В методах электронной теории волновая функция электрона в кристалле представляется линейной комбинацией базисных функций ψ_i :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.8)$$

Эти методы отличаются лишь выбором базисных функций, поэтому их эффективность определяется близостью пробной (2.8) и реальной волновой функции.

Решение одночастичных уравнений Шрёдингера проводят на основе приближений квазисвязанного (КС) и квазисвободного электрона (КСЭ). В КС - приближении гамильтониан в окрестности каждого атома аппроксимируется атомным. Согласно теории возмущений частным решением в этом случае будет атомная орбиталь (АО), а общим - их линейная комбинация. В рамках КС - приближения в качестве базисных выбираются локализованные функции и наиболее эффективно описываются локализованные состояния [267]. Согласно теории возмущений частным решением в КСЭ- случае будет волновая функция свободного электрона, т.е. плоская волна (ПВ), а общим - их линейная комбинация. Ясно, что КСЭ- приближение наиболее эффективно описывает делокализованные состояния.

В методе линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), в качестве базисных выбираются блоховские суммы атомных орбиталей, которые для удобства вычислений интегралов разлагаются в ряд по аналитическим функциям. Популярными являются функции гауссова типа (GTO), используемые в программе CRYSTAL [268]:

$$r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-ar^2} \quad (2.9)$$

Соответствующие коэффициенты разложения АО и параметры a в показателях экспонент (2.9) определяют минимизацией энергии. В базисе NG атомные орбитали занятых состояний описываются N Гауссианами. В базисах 6-31G и 6-21G, шестью GTO описывается каждая основная АО, тремя (двумя) GTO каждая валентная АО, а незанятая АО лишь одной GTO. Дальнейшее развитие GTO -базисных наборов происходило посредством увеличения числа незанятых АО sp - типа (6-311G) и включением GTO d - типа (6-31 G*). Среди современных локализованных базисов следует отметить TZVP и TZVP-rev, основным недостатком которых является времязатратность.

В методе плоских волн одноэлектронная волновая функция представляется линейной комбинацией плоских волн. Однако, решения одночастичных уравнений не сходятся достаточно быстро к точным решениям для глубоких уровней; из вариационного принципа следует, что не надёжны и результаты, полученные для более высоких уровней энергии.

Для преодоления трудности сходимости ПВ - метода был предложен метод ортогонализированных плоских волн (OPW) [269], который сыграл решающую роль в понятии о псевдопотенциале [270]. В [271] предложен эффективный численный ГМ- псевдопотенциал. Также популярность приобрели так называемые ультрамягкие псевдопотенциалы [272], которые связаны с методом проектированных присоединённых волн (PAW) [273]. Метод PAW используется в программном комплексе VASP [274]. Метод плоских волн в рамках теории псевдопотенциала (PP-PW) стал одним из широко используемых. Программными реализациями метода PP-PW являются пакеты ABINIT [275], PWscf [276].

В методе присоединённых плоских волн (APW) [277] волновая функция внутри мафин-тин (MT)-сферы разлагается в ряд по атомным волновым функциям (сферическим волнам) и представляется в виде линейной комбинации плоских волн в остальном пространстве. Однако, метод APW требует для своей реализации значительные вычислительные ресурсы. Концепция линейных методов, позволяющих упростить расчеты, наиболее полно и последовательно изложена в [278], где рассмотрен метод линеаризованных присоединённых плоских волн (LAPW). Метод LAPW реализован в программе Wien2k [279].

Преимуществом базиса плоских волн является простота реализации и повышения точности вычислений (простым увеличением числа плоских волн). Однако, требуемая память компьютера растет как квадрат числа плоских волн, а время счета как куб, что оказывается весьма существенным для соединений с большим числом атомов, а также содержащих легкие элементы (C, N, O), для валентных состояний которых псевдопотенциалы являются некомпенсированными.

Широкое распространение получил базис из локализованных атомных орбиталей. Волновая функция электронов в кристалле, в этом случае, представляется в виде линейной комбинации блоховских волновых функций $\phi_{i\mu}(\vec{k}, \vec{r})$:

$$|\phi_{i\mu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{R}_n + \vec{r}_i)} |\chi_{i\mu}^n\rangle, \quad (2.10)$$

где $|\chi_{i\mu}^n\rangle$ - локализованные волновые функции, \vec{r}_i - положения соответствующих атомов.

При выборе оптимального базиса, очевидно, необходимо учитывать особенности объектов исследования. В настоящем диссертационном исследовании рассматриваются оксианионные кристаллы, которые содержат молекулярные структурные единицы, по крайней мере, оксианионы. В отличие от чисто ионных кристаллов они должны проявлять локальные молекулярные свойства. В энергетическом спектре электронов нитратов натрия и калия это проявляется в наличии отдельных, практически плоских валентных зон молекулярного характера и незанятых зон локализованных анионных возбуждений, отвечающих состояниям, локализованным на молекулярном анионе [153, 158-160, 162]. Кроме того, для двумерных кристаллов (поверхностей), в частности оксианионных, должны иметь место локализованные поверхностные состояния. Таким образом, для оксианионных соединений расчёты представляется целесообразным проводить в локализованном базисе. Наиболее естественным локализованным базисом является ЛКАО- базис, реализованный в пакете программ CRYSTAL [268]. Кроме того, аналитическое представление базисных функций гауссовыми ГТО- орбиталями (2.9) позволяет существенно упростить и ускорить расчёты.

После того как определён общий вид эффективного потенциала и выбран базис электронная структура кристаллов определяется решением секулярного уравнения. В качестве критерия сходимости используется совпадение собственных значений m -й ($m-1$) итераций с требуемой точностью (10^{-7} эВ).

Распространённым подходом к расчёту электронной структуры поверхности является метод, основанный на модели ультратонких 2D-плёнок (slabs), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном рассматриваемой поверхности и разделённых вакуумными промежутками. Толщина плёнки выбирается таким образом, чтобы свойства среднего слоя воспроизводили объёмные. Популярность этого метода связана с тем, что он позволяет проводить 2D-расчёты, формально оставаясь в рамках 3D-методов зонной теории. Последнее достигается благодаря формальному присвоению параметру решётки в неперiodическом направлении достаточно большого значения, чтобы считать плёнки невзаимодействующими.

В плёночном подходе (рис. 2.1) поверхность рассматриваемых кристаллов моделируется двумерной пластинкой (2D), которая «вырезается» из трёхмерного кристалла (3D). Декартовы оси располагаются таким образом, что ось Z оказывается перпендикулярной рассматриваемой поверхности (hkl). Параметр решётки в неперiodическом z -направлении формально полагается достаточно большим ($> 10 \text{ \AA}$). При этом для локализованного базиса увеличение этого параметра практически не сказывается на времени расчёта, что является его большим преимуществом.



Рисунок 2.1 – Модель ультратонких 2D-пленок

Двумерная элементарная ячейка рассматриваемых пластинок (рис. 2.2) выбирается таким образом, чтобы сходимость поверхностной энергии была не хуже 0.01 Дж/м^2 . Поверхностная энергия рассчитывается по формуле

$$E_{\text{surf}}(n) = (E_{2\text{D}} - nE_{3\text{D}}) / 2\Delta S_{\text{surf}}, \quad (2.11)$$

где E_{2D} – энергия 2D-элементарной ячейки пластинки, E_{3D} – энергия 3D-элементарной ячейки кристалла, $n=N_{2D}/N_{3D}$ (N - число формульных единиц), а ΔS_{surf} - площадь основания 2D-элементарной ячейки.

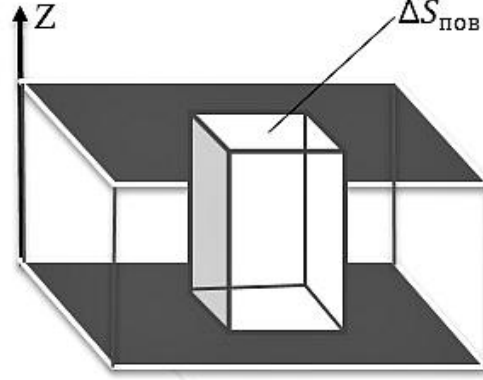


Рисунок 2.2 – 2D-элементарная ячейка

Плотность состояний $N(E)$ для случая многих зон, нумеруемых квантовым числом n , определяется как:

$$N(E) = \sum_n \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k} \quad (2.12)$$

Для поля излучения $\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)]$ вероятность перехода из начального состояния $|v\rangle$ в конечное состояние $|c\rangle$ определяется выражением [280]:

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \vec{e} \langle c | \exp(i\vec{k}\vec{r}) \hat{p} | v \rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega), \quad (2.13)$$

Учитывая, что в k -пространстве могут происходить только «вертикальные» переходы (в дипольном приближении), можно упростить выражение (2.13):

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \vec{e} \vec{M}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (2.14)$$

где $\vec{M}_{cv}(\vec{k})$ - матричные элементы оператора импульса:

$$\vec{M}_{cv}(\vec{k}) = \langle \Psi_{ck} | \vec{p} | \Psi_{vk} \rangle = \int_V \Psi_c^*(\vec{k}, \vec{r}) (-i\hbar \nabla) \Psi_v(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

Оптические свойства можно характеризовать комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Из (2.14) следует выражение для мнимой части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{\pi E^2} \sum_{c,v} \int_{\Omega} \left| \vec{e} \vec{M}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - E) d\vec{k}, \quad (2.16)$$

Соотношение (2.16) позволяет рассчитать все оптические функции, если известна структура зон.

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна часто используют различные интерполяционные схемы, позволяющие ограничиться достаточно малым числом точек \vec{k} . Линейная интерполяция используется в методе тетраэдров [281, 282]. Метод специальных точек [283] основан на симметричных свойствах функций $F(\vec{k})$ (энергии, матричных элементов) в кристалле. Инвариантность $F(R\vec{k}) = F(\vec{k})$ позволяет ряд Фурье переписать в симметризованном виде, ограничившись M первыми членами:

$$F_0 + \sum_{i=1}^M F_i A_i(\vec{k}) = F(\vec{k}), \quad (2.17)$$

где
$$A_i(\vec{k}) = \frac{1}{N_{\hat{R}}} \sum_{\hat{R}} \exp(i\vec{k}\hat{R}\vec{R}_i), i = 1, 2, \dots, N \quad (2.18)$$

В общем случае можно показать, что, если точки удовлетворяют:

$$\sum_{i=1}^M a_i A_m(\vec{k}_i) = \delta_{m,0} \quad (2.19)$$

то
$$F_0 \approx \sum_{i=1}^M a_i F(\vec{k}_i) \quad (2.20)$$

Точки \vec{k}_i называются специальными, т.к. они определяют значение интеграла.

Дальнейшее развитие метод специальных точек получил в работе [284], где предложена эффективная схема генерации специальных точек (сетка Монкорста-Пака), которая нашла широкое применение в расчётах электронного строения. Для оксианионных кристаллов расчеты показывают, что даже при сетке \vec{k} точек 4x4x4 достигается хорошая сходимость по энергии, при которой отличия по энергии от расчетов с сеткой 8x8x8 составляют менее 10^{-4} эВ.

Первопринципные расчеты кристаллической структуры (оптимизация геометрии), как правило, проводятся путем минимизации энергии системы (энтальпии в случае внешнего давления), межатомных сил и атомных смещений. В качестве начального приближения выбирается экспериментально установленная структура. Существуют различные варианты оптимизации геометрии: допускается релаксация или только параметров решетки, или только атомов, однако наиболее точной является оптимизация и положений всех атомов и значений параметров решетки. При этом, пожалуй, самой известной расчетной схемой является алгоритм Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [285]. Оптимизация геометрии используется как для расчета равновесной структуры, так и для определения структуры в условиях внешнего давления и при любых деформациях.

Стандартные *ab initio* расчеты соответствуют статической решетке (основному состоянию) и не учитывают тепловые эффекты, вызванные тепловыми колебаниями атомов. Ангармонизм во взаимодействиях и тепловое расширение для кристаллов можно учесть в рамках так называемого квазигармонического приближения (QHA) [286], которое учитывает зависимость гармонических фононных частот ω от объема V . Основная проблема в рамках квазигармонических *ab initio* расчетов состоит в определении частотного распределения фононов $g(\omega, V)$, поскольку вычисления плотности фононных состояний являются очень требовательными в вычислительном отношении задачами.

Обычно кристаллическая структура при атмосферном давлении известна из измерений дифракции рентгеновских лучей или нейтронов. Интересно знать, как можно учесть тепловое расширение для структуры сжатого кристалла (следовательно, для его свойств под давлением) на основе стандартных простых *ab initio* расчетов для статической решетки и структурных экспериментальных данных при атм. давлении. Поэтому важно найти простой полуэмпирический подход к вычислению зависимости $P(V, T)$ и эквивалентной $V(P, T)$.

Известно [287] что давление можно представить как $P(V, T) = P_{\text{ST}}(V) + P_{\text{TH}}(V, T)$, где $P_{\text{ST}}(V) = -\partial E_{\text{ST}}(V)/\partial V$ – статическое давление ($E_{\text{ST}}(V)$ – *ab initio* статическая энергия) и $P_{\text{TH}}(V, T) = -\partial F_{\text{vib}}(V, T)/\partial V$ – тепловое давление ($F_{\text{vib}}(V, T)$ – колебательная часть свободной энергии Гельмгольца). В рамках квази-гармонического приближения тепловое давление $P_{\text{TH}}(V, T)$ может быть представлено как $P_{\text{TH}}(V, T) = \sum_i f_i(V) \cdot (0.5 + (e^{\hbar\omega_i/kT} - 1)^{-1})$, где $f_i(V) = \hbar\omega_i\gamma_i/V$ (ω_i и γ_i – частота и параметр Грюнайзена i -й колебательной моды, соответственно) [286]. В линейном приближении для частот ($\omega_i = a_i - b_i \cdot V$) функции $f_i(V)$ равны константам $\hbar \cdot b_i$. Тепловое давление слабо зависит от V и, следовательно, $P_{\text{TH}}(V, T) \approx P_{\text{TH}}(T)$ [288, 289]. Таким образом, зависимости объема от давления при фиксированных температурах T_0 (изотермы $P(V, T_0)$) могут быть получены посредством смещения на $P_{\text{TH}}(T_0)$ функции статического давления $P_{\text{ST}}(V)$. Тепловое давление $P_{\text{TH}}(T_0)$ должно соответствовать равновесному объему V_0 при фиксированной температуре T_0 .

Первопринципные (*ab initio*) тепловые давления рассчитываются на основе *ab initio* расчетов частот ω_i . В настоящей диссертационной работе предлагается полуэмпирический подход, в котором, в отличие от *ab initio* расчетов, используются экспериментальные равновесные объемы (при атм. давлении $\sim 10^{-4}$ ГПа) для нахождения теплового давления P_{TH} без *ab initio* расчетов частот.

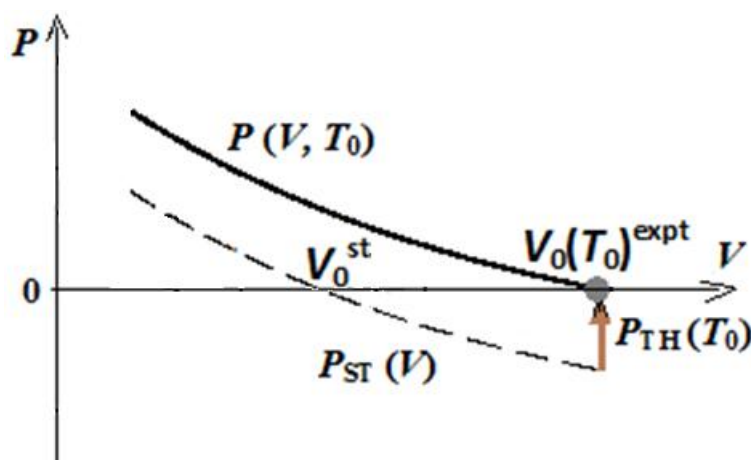


Рисунок 2.3 – Схема зависимости давления от объема для статической решетки ($P_{\text{ST}}(V)$) и для кристалла при фиксированной температуре ($P(V, T_0)$) согласно полуэмпирическому подходу

В настоящей работе предлагается положить равновесные объемы V_0 для изотерм $P(V, T_0)$ равными экспериментальным $V_0(T_0)^{\text{expt}}$ (Рис. 2.3). Таким образом, $P_{\text{TH}}(T_0) = -P_{\text{ST}}(V_0^{\text{expt}})$, как видно из рис. 2.3. Предложенный в настоящей диссертационной работе полуэмпирический подход для расчета зависимости структурных параметров от давления опубликован в [290].

Одними из наиболее известных визуализаторов кристаллических структур являются программы Diamond и CrystalExplorer [291, 292].

2.2 Методы исследования электронной плотности и межатомных взаимодействий

Большую роль играют такие локальные характеристики, как заряд атома, размер атома, энергия атома, межатомные взаимодействия и их энергия. Все эти характеристики требуют четкого понимания и определения понятия «атом». Схемы, позволяющие разложить свойства системы (например, молекулы) на вклады отдельных фрагментов, всегда вызывали интерес. Как известно, под атомом понимается совокупность ядра и электронов. При образовании межатомной связи имеет место проблема выделить область пространства, отвечающую атому (атомный бассейн) и соответствующую электронную плотность. Решение этой проблемы наиболее строго и последовательно дал Бейдер в своей теории атомов в молекулах (QTAIM) на основе квантово-механического вариационного принципа стационарного действия Швингера (истинная волновая функция минимизирует функционал действия-интеграл Лагранжиана), обобщив его на открытые системы (атомы) [17, 293]. Таким образом, теория Бейдера согласуется с квантовой механикой, которая является её основой. Бейдер показал, что согласно принципу Швингера, в каждой точке межатомной поверхности $S(\mathbf{r})$ перпендикулярная составляющая градиента электронной плотности равна нулю

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Здесь $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ - единичный вектор, нормальный к поверхности в точке \mathbf{r} . Таким образом, поток вектора $\nabla\rho(\mathbf{r})$ через поверхность атома (границу атомного

бассейна) равен нулю. Пример поверхности нулевого потока вектора $\nabla\rho$ приведен на рис. 2.4 для молекулы LiH и кристалла LiI.

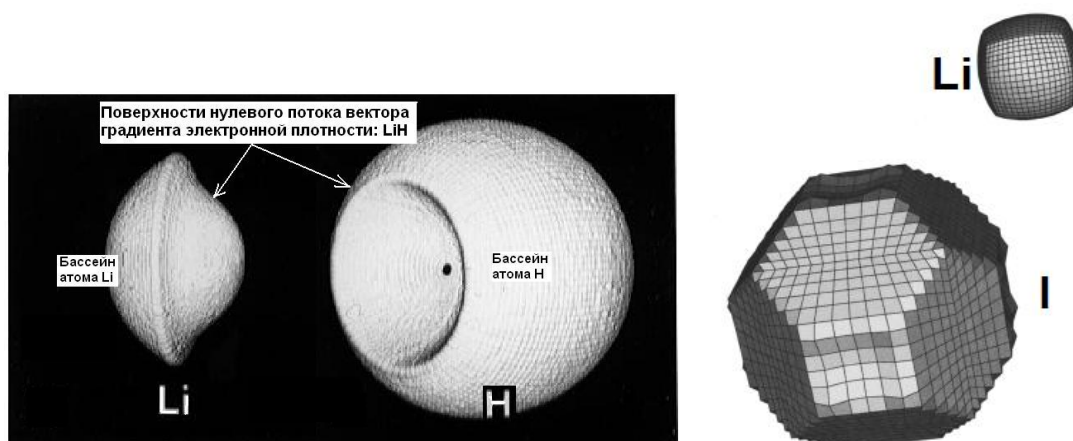


Рисунок 2.4 – Атомные бассейны для LiH и LiI [294, 295]

Тогда, интеграл электронной плотности (ЭП) по атомному бассейну позволяет вычислить заряд атома.

Поскольку любое свойство многоэлектронной системы в основном состоянии можно выразить как функционал электронной плотности (Хоэнберг и Кон), функция распределения электронной плотности содержит в себе всю необходимую информацию о структуре. В идентификации ядерных позиций и связывающих межатомных взаимодействий ключевую роль играют так называемые критические точки (рис. 2.5), в которых градиент электронной плотности равен нулю. Для разграничения различных критических точек (КТ) рассматривают лапласиан электронной плотности $\Delta\rho$. Так, КТ (3,-3), для которых реализуются локальные максимумы ЭП (вторые производные по всем направлениям отрицательны), совпадают с положениями ядер. На ядрах заканчиваются градиентные траектории, указывающие направления возрастания ЭП. Седловые критические точки связи КТ(3, -1), для которых величина плотности минимальна вдоль линии связи и максимальна в перпендикулярных направлениях (ЭП на линии связи максимальна по отношению к любым боковым смещениям), устанавливают наличие химических связей. Таким образом, условием образования химической связи является наличие критической точки связи (КТС) [17, 293].

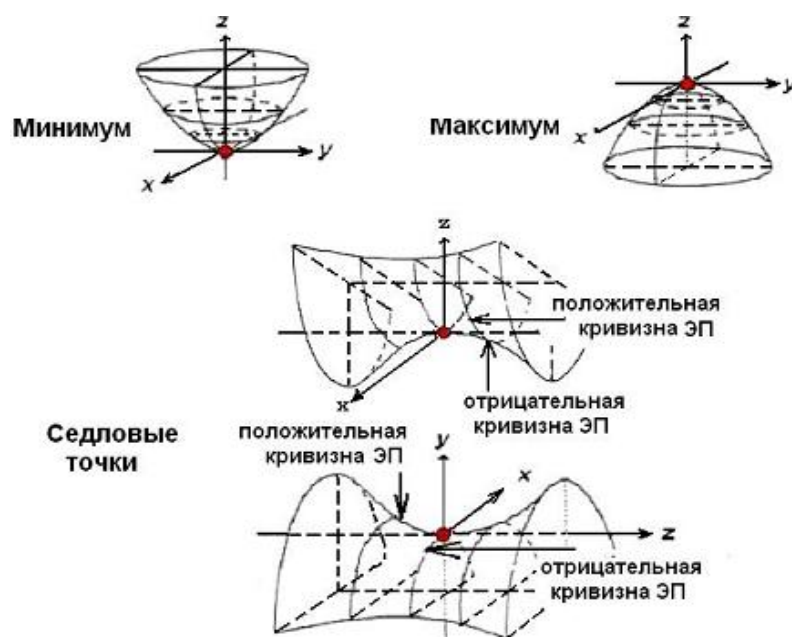


Рисунок 2.5 – Типы критических точек [295]

Вообще существуют еще критические точки КТ (3,+3) минимальной плотности (клеточная структура) и седловые точки цикла КТ (3,+1).

Анализ свойств электронной плотности в КТС дает информацию о природе атомных взаимодействий. Для разграничения между нековалентным взаимодействием типа замкнутых оболочек (ионным, и т. д.) и ковалентным используют разностную или деформационную электронную плотность, а также Лапласиан электронной плотности в КТС ($\Delta\rho_c$), которые описывают концентрацию электронной плотности в связывающей области между атомами [296, 297]. Однако, эти характеристики недостаточны для идентификации слабых ковалентных связей [297, 298]. При образовании таких связей электронная плотность вытекает из межъядерной области, тем не менее, оставшейся плотности оказывается достаточно для ковалентного связывания за счет увеличения абсолютной величины потенциальной энергии [297, 298]. Поэтому, кроме деформационной плотности и Лапласиана $\Delta\rho_c$ используют плотность энергии в критических точках связей $H_c = G_c + V_c = 0.25\Delta\rho_c - G_c$, где G_c и V_c - плотности кинетической и потенциальной энергии в КТС, соответственно [17, 297]. Плотность кинетической энергии G_c связана с электронной плотностью и её Лапласианом в КТС ($G_c = \Delta\rho_c / 6 + 0.3(3\pi^2)^{2/3} \rho_c^{5/3}$) [299].

Условие $H_c > 0$ (ρ_c дестабилизирует систему) отвечает нековалентному взаимодействию типа замкнутых оболочек (ионная связь и слабые межмолекулярные взаимодействия, такие как слабые и средние водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и т.д.), тогда как при $H_c < 0$ (плотность ρ_c стабилизирует систему) связь имеет ковалентную компоненту [297, 300, 301]. Таким образом, связь с ковалентной компонентой характеризуется преобладанием локальной потенциальной энергии в КТС. При этом относительно большие значения электронной плотности в КТС и $H_c \ll 0$ отвечают типичным ковалентным и полярным ковалентным связям [301, 302]. Когда при отрицательной плотности энергии электронная плотность в КТС сравнительно мала и $\Delta\rho_c > 0$, то имеют место частично ковалентные (промежуточные) взаимодействия [300, 303], к которым относятся координационные (дативные) связи, прочные водородные связи, металлическая связь и т. д. [301, 304]. Отметим, что самые сильные координационные и водородные связи имеют характеристики ковалентных связей [301]. Дополнительно, атомные взаимодействия могут быть классифицированы по параметру степени связи $BD = H_c / \rho_c$ (полная энергия на электрон в КТС) [300, 303]. Для нековалентных взаимодействий типа замкнутых оболочек (электростатических, и т.д.) параметр BD положителен. Для ковалентных и промежуточных (частично ковалентных) взаимодействий параметр BD является отрицательным и указывает на степень ковалентности (CD) взаимодействий: чем сильнее и ковалентнее взаимодействия, тем больше абсолютные величины CD .

Отметим, что наглядной визуализацией распределения электронной плотности являются карты электронной плотности, показывающие изолинии равной электронной плотности с определенным интервалом. Карты полной и разностной электронной плотности некоторых оксианионных кристаллов и анализ химической связи приведены в работах [77, 78]. Однако, как уже упоминалось выше, для адекватного изучения природы химической связи необходим QTAIM топологический анализ.

Следует выделить еще одно приложение топологического анализа. Энергии межатомных и межмолекулярных взаимодействий (типа замкнутых оболочек и промежуточных), в частности водородных связей, согласно [305, 306] могут быть оценены как

$$E_{\text{int}} = -0.5 \cdot V_c \quad (2.22)$$

Эта корреляция между энергией связи и плотностью потенциальной энергии в КТС имеет место для средних и сильных водородных связей, координационных связей, слабых межмолекулярных и межионных взаимодействий [305-308]. Хорошее согласие между энтальпией сублимации, полученной суммированием всех E_{int} для кристаллов, и термодимическими данными подтверждает это [306]. Для водородных связей плотность V_c и энергия E_{int} имеют экспоненциальную зависимость от их длин как $\sim e^{-3.6 \cdot R_{\text{H...O}}}$ [305]. Отметим, что существует корреляция между энергией взаимодействий E_{int} и плотностью кинетической энергий в КТС ($E_{\text{int}} = 0.429 \cdot G_c$) [309].

Одним из преимуществ QTAIM метода Бейдера является возможность обнаружить даже слабые связывающие межатомные взаимодействия и оценить их энергии [100, 308]. Поскольку анализ Бейдера основан на электронной плотности, он слабо зависит от базисного набора и может применяться как при расчетах с плоскими волнами в качестве базисных функций, так и в случаях вычислений с использованием локализованных атомных орбиталей. Кроме того, преимуществом здесь является то, что электронная плотность является наблюдаемой величиной, распределение которой можно подтвердить экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа или туннельных микроскопов. Основным недостатком метода Бейдера являются вычислительные затраты и сложность алгоритмов.

Другим методом разделения электронов между фрагментами системы и изучения химической связи является анализ по Малликену [310]. Заряд, связанный с базисными функциями, локализованными на отдельном атоме, присваивается данному атому. Для нормированной орбитали ϕ можно записать

$$\varphi = c_\mu \chi_\mu + c_\nu \chi_\nu, \quad (2.23)$$

где μ и ν - центры ядер А и В. Отсюда для числа электронов n получим:

$$n = \langle \varphi | \varphi \rangle = |c_\mu|^2 + 2c_\mu^* c_\nu \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle + |c_\nu|^2 \quad (2.24)$$

где $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ - интеграл перекрывания между двумя орбиталями, $P_{\mu\nu} = 2c_\mu^* c_\nu \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ - заселённость перекрывания, смысл которой представляется как степень накопления электронного заряда между двумя атомами, т.е. связан с понятием прочности образуемой связи. Таким образом, электронный заряд на атоме А (центр ядра μ) определяется по формуле:

$$q_A = |c_\mu|^2 + c_\mu^* c_\nu \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (2.25)$$

В общем случае многоцентровой системы можно получить для атомного и орбитального зарядов следующие выражения соответственно:

$$q_A = \sum_{\alpha \in A} q_{\alpha A} \quad (2.26)$$

$$q_{\alpha A} = 2 \left[\sum_{i=1}^{n/2} |c_{\alpha i}^A|^2 + \sum_{B \neq A} \sum_{\beta \in B} \langle \chi_\alpha^A | \chi_\beta^B \rangle \sum_{i=1}^{n/2} (c_{\alpha i}^A)^* c_{\beta i}^B \right] \quad (2.27)$$

При этом очевидно преимущество локализованного базиса, в котором заряды и заселенности Малликена рассчитываются наиболее естественно и просто. В случае базиса плоских волн приходится применять технику проектирования рассчитанных в базисе плоских волн блоховских функций (кристаллических орбиталей) на атомные орбитали, либо строить функции Ваннье [311].

2.3 Методы исследования упругих свойств

Состояния деформируемого твердого тела описываются двумя тензорами - тензором напряжений σ_{ik} и тензором деформаций ε_{ik} , где индексы i и k обозначают оси x, y, z ортогональной системы координат. Компоненты тензора напряжений σ_{ik} представляют собой проекцию на i -ю ось силы, которая действует в теле на единичную площадку с направлением нормали вдоль оси k . Компоненты тензора деформаций ε_{ik} определяются как:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_i}{\partial x_k} + \frac{\partial s_k}{\partial x_i} \right) \quad (2.28)$$

где s — смещение среды в i -м направлении. Компоненты ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} представляют собой нормальные деформации, описывающие относительные удлинения; их обозначают также как ε_k . Касательные или сдвиговые деформации описываются величинами ε_{xy} , ε_{yz} , ε_{xz} .

Упругие свойства кристаллов можно оценить по значениям упругих постоянных и модулей упругости. Компоненты тензора напряжений и тензора деформаций связаны между собой посредством коэффициентов упругой жесткости C_{ijkl} (упругих постоянных) обобщенным законом Гука

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \Rightarrow \sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (2.29)$$

В основном состоянии ($T = 0$ К) упругие постоянные C_{ijkl} получаются при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла $E(V, \varepsilon)$ (свободной энергии $F(V, \varepsilon)$ при $T > 0$ К) по малой величине деформации ε

$$E(V, \{\varepsilon_{mn}\}) = E(V) + V \sum_{ij} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{V}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots, \quad (2.30)$$

где тензор напряжений определяется как

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial E(V, \{\varepsilon_{mn}\})}{\partial \varepsilon_{ij}} \right]_{\varepsilon=0}, \quad (2.31)$$

где V — объем недеформированного кристалла. Взяв вторую производную полной энергии, получим формулу для вычисления упругих постоянных C_{ijkl} :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \cdot \left[\frac{\partial^2 E(V, \{\varepsilon_{mn}\})}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right]_{\varepsilon=0} \quad (2.32)$$

Поскольку тензор деформации симметричен, то в обозначениях Фойгта $C_{ijkl} = C_{\alpha\beta}$, где индексы ij и kl связаны с индексами α и β по следующей схеме: $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, $yz \rightarrow 4$, $xz \rightarrow 5$ и $xy \rightarrow 6$. Используя эти обозначения формула для энергии принимает следующий вид:

$$E(V, \{e_i\}) = E(V) + V \sum_i \sigma_i e_i + \frac{V}{2} \sum_{ij} c_{ij} e_i e_j, \quad (2.33)$$

где $\varepsilon = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$. В недеформируемом состоянии $\varepsilon = 0$ (изначально) кристалл имеет равновесную геометрию и напряжения σ_i равны нулю. В итоге формула (2.33) приобретает вид:

$$E(V, \varepsilon) = E_0 + \frac{V_0}{2} \sum C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (2.34)$$

где $E_0(V_0)$ - полная энергия недеформируемого кристалла с равновесным объемом ячейки V_0 . Отметим, что закон Гука, выраженный через коэффициенты упругой податливости S_{ij} , в обозначениях Фойгта имеет вид: $\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j$.

Условия механической устойчивости кристаллов определяются через упругие постоянные. Так, согласно работе [312] для кубических кристаллов они имеют вид:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (2.35)$$

для тетрагональных кристаллов:

$$C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + C_{12})C_{33} > C_{13}^2, C_{44} > 0, C_{66} > 0; \quad (2.36)$$

Согласно сравнительно недавней работе [313] для кристаллов низкой симметрии (орторомбических, моноклинных, триклинных) условия механической стабильности (критерии Борна) не являются линейными. Так, например, для орторомбических кристаллов они имеют вид:

$$C_{ii} > 0 \ (i=1, 4, 5, 6), C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \quad (2.37)$$

Условия стабильности для моноклинных структур включают упругие постоянные вплоть до четвертой степени, для триклинных – до шестой [313, 314].

Для описания упругого поведения кристаллов наряду с упругими постоянными используются сжимаемость K , модуль всестороннего сжатия B , модуль сдвига G , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ , которые можно рассчитать с помощью S_{ij} или C_{ij} . Анизотропия упругих свойств характеризуется зависимостью линейной сжимаемости K_l и линейных модулей B_l, E_l, G_l от направления в кристалле. Линейные сжимаемости K_l и модули B_l могут быть рассчитаны как

$$(B_l)^{-1} = K_l = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right) = S_{ijkk} \cdot l_i \cdot l_j, \quad (2.38)$$

где l_i, l_j – направляющие косинусы [315], а S_{ijkk} – компоненты тензора упругой податливости, связанные с упругими постоянными соотношением $\vec{C} \cdot \vec{S} = \vec{I}$.

Например, для орторомбических кристаллов из (2.38) следует формула [316]:

$$B_l = (K_l)^{-1} = ((s_{11} + s_{12} + s_{13}) \cdot l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) \cdot l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) \cdot l_3^2)^{-1}, \quad (2.39)$$

где линейные модули сжатия вдоль осей a, b, c (B_a, B_b, B_c) имеют вид

$$\begin{aligned} B_a &= (K_a)^{-1} = (s_{11} + s_{12} + s_{13})^{-1}, \\ B_b &= (K_b)^{-1} = (s_{11} + s_{12} + s_{13})^{-1}, \\ B_c &= (K_c)^{-1} = (s_{11} + s_{12} + s_{13})^{-1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

При этом объемный модуль сжатия $B_0 = (K_0)^{-1} = ((s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23}))^{-1}$.

Линейные модули сжатия вдоль осей a, b и c для кристаллов можно также вычислить через упругие постоянные [317]:

$$B_a = a dP/da = \Delta / (1 + \alpha + \beta), \quad B_b = b dP/db = B_a / \alpha, \quad B_c = c dP/dc = B_a / \beta, \quad (2.41)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= C_{11} + 2C_{12}\alpha + C_{22}\alpha^2 + 2C_{13}\beta + C_{33}\beta^2 + 2C_{23}\alpha\beta, \\ \alpha &= \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{32})(C_{22} - C_{12}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})}, \\ \beta &= \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{123} - C_{23})(C_{13} - C_{23})} \end{aligned}$$

Для тетрагональных кристаллов $\alpha=1$ и для кубических $\alpha=\beta=1$. Для характеристики анизотропии сжатия используются величины $A_{Ba}=B_a/B_b=\alpha$ и $A_{Bc}=B_c/B_b=\alpha/\beta$.

Линейный модуль Юнга можно рассчитать согласно выражению [315]:

$$(E_l)^{-1} = S_{ijkl} \cdot l_i \cdot l_j \cdot l_k \cdot l_l, \quad (2.42)$$

где l_i, l_j, l_k, l_l – направляющие косинусы, а $S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$ ($\mathbf{S}=\mathbf{C}^{-1}$). Например, для орторомбических кристаллов формула (2.42) имеет вид [316]:

$$\frac{1}{E} = S_{11}l_1^4 + S_{22}l_2^4 + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 + (2S_{23} + S_{44})l_2^2l_3^2 + (2S_{13} + S_{55})l_1^2l_3^2 \quad (2.43)$$

Анизотропия сдвига описывается параметрами, определяющими степень анизотропии взаимодействий между атомами в различных плоскостях [317]:

для (100) плоскости между $\langle 011 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ направлениями -

$$A_1 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}),$$

для (010) плоскости между $\langle 101 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ направлениями -

$$A_2 = 4C_{55} / (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}),$$

для (001) плоскости между $\langle 110 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ направлениями -

$$A_3 = 4C_{66} / (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \quad (2.44)$$

По сути, эти параметры показывают соотношения между максимальным и минимальным значениями модуля сдвига (G_{\max}/G_{\min}) в различных плоскостях.

Распространенным способом оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является усреднение величин для монокристаллов, известное как процедура Фойгта (V)-Реусса (R)-Хилла. Аппроксимация дает асимптотически максимальные (метод Фойгта [318]) и минимальные (метод Реусса [319]) значения модулей B_V , B_R и G_V , G_R . Для их расчета можно воспользоваться упругими постоянными и формулами, которые для всех типов кристаллов суммированы в [312]. Хилл [320] на основании рассмотрения плотности энергии предложил в качестве величины поликристаллических модулей использовать средние значения модулей Фойгта и Реусса:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (2.45)$$

С помощью B и G определяются модуль E и коэффициент Пуассона σ :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.46)$$

Относительно малая величина σ означает стабильность по отношению к сдвиговым деформациям и большую твердость. Например, для твердого алмаза $\sigma=0.07$, $G=535$ ГПа, $B=443$ ГПа [321]. Кроме того, σ дает информацию о характере сил связи. В материалах с центральными силами величина 0.25 есть нижний предел σ , а 0.5 - верхний предел [317, 322].

Способность материала оказывать сопротивление при контактных воздействиях упругому и пластическому деформированию, или хрупкому разрушению характеризуется твердостью. Твердость по Виккерсу можно определить согласно выражению, предложенному в [323]:

$$H=0.92(G/B)^{1.137}G^{0.708} \quad (2.47)$$

Таким образом, твердость H связана с модулем сдвига G и отношением G/B .

Пластические свойства материалов связаны с модулем сдвига вдоль плоскости скольжения подвижных дислокаций, так как эти дислокации могут диссоциировать при определенном балансе энергии дефекта и упругих сил [324, 325]. При этом если $G/B < 0.57$ [326-328], то материал скорее пластичный, в противном случае – хрупкий. Так, хрупкий алмаз имеет $G/B \sim 1.2$. Из (2.46) следует, что при $\sigma > 0.26$ материалы являются пластичными, иначе – хрупкими. Вышеупомянутые корреляции упругих модулей и пластических свойств согласуются с выводом, достигнутым в теории дислокаций, о том, что большая часть энергии дислокации хранится вне ядра, в той части решетки, в которой деформации являются гуковскими [328]. В работе [328] было показано, что деформация при разрушении (разрыве) $\sim (B/G)^2$.

Анизотропию сжатия и сдвига оценивается параметрами A_B и A_G [329]:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (2.48)$$

Распространение получил так называемый универсальный индекс анизотропии [330]:

$$A_U = 5 G_V / G_R + B_V / B_R - 6, \quad (2.49)$$

Он наиболее полно учитывает упругую анизотропию и справедлив для всех симметрий кристаллов.

Модули сжатия и сдвига позволяют определить поперечные v_T и продольные v_L компоненты скорости звука [331]:

$$v_T = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad v_L = \left(\frac{B + 4/3 G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.50)$$

Усредненная скорость звука выражается как

$$\langle v \rangle = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right)^{-1/3} \quad (2.51)$$

Тогда температура Дебая получается как

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 n \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right)^{1/3} \langle v \rangle \quad (2.52)$$

Здесь ρ – плотность кристалла, n – число атомов в формульной единице, N_A – число Авогадро, k_B – константа Больцмана, M – молекулярный вес.

Высокотемпературную теплопроводность можно оценить согласно [332]:

$$k = 0.257 k_B^2 \hbar^{-1} \langle M \rangle^{-1/3} \rho^{2/6} \Theta_D = k_B \langle v \rangle \langle \langle M \rangle / \rho \rangle^{-2/3}, \quad (2.53)$$

где $\langle M \rangle$ – средняя атомная масса, равная $M/N_A n_a$ (n_a – число атомов в формульной единице).

Кроме того, v_T и v_L позволяют рассчитать так называемый акустический параметр Грюнайзена [333]:

$$\gamma_a = \frac{9(v_L^2 - 4v_T^2/3)}{2(v_L^2 + 2v_T^2)} \quad (2.54)$$

Параметр Грюнайзена может быть также определен через коэффициент Пуассона:

$$\gamma = \frac{3(1 + \sigma)}{2(2 - 3\sigma)} \quad (2.55)$$

Для твердых тел мерой ангармоничности сил, действующих между атомами и молекулами, является параметр Грюнайзена γ . Он определяет целый ряд важных физических процессов (тепловое расширение и т.д.), входит в уравнение состояния и отражает особенности фононного спектра кристалла. Температура Дебая, как известно, определяется максимальной частотой колебаний кристаллической решетки. Поскольку $\Theta_D \approx \sqrt{\beta/M_a}$, где β – коэффициент квазиупругой связи, M_a – среднеатомный вес, то по величине Θ_D можно судить о силе химической связи в кристалле. Параметр Грюнайзена характеризует ангармонизм колебаний атомов кристаллической решетки (в

гармоническом приближении $\gamma=0$). Следовательно, Θ_D и γ являются характеристиками, позволяющими выявить особенностей межатомных связей и получить информацию о динамических свойствах кристаллов.

2.4 Методы исследования колебательных и тепловых свойств

В квазигармоническом приближении, для каждого объема потенциальная энергия берется с учетом вторых производных по смещениям из положения равновесия:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta'} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha^i(l) \partial u_\beta^j(l')} \right) u_\alpha^i(l) u_\beta^j(l'), \quad (2.56)$$

где E_0 - энергия, соответствующая равновесию, и $u_\alpha^i(l)$ - смещение i -го атома в l -ой элементарной ячейке вдоль α - координатной оси. Выражение (2.56) содержит межатомную матрицу силовых констант

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(l, l') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha^i(l) \partial u_\beta^j(l')}, \quad (2.57)$$

которая связывает силы со смещениями:

$$\vec{F}_\alpha^i(l) = - \sum_{j\beta'} \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(l', l) u_\beta^j(l') \quad (2.58)$$

Элементы динамической матрицы D определяются как:

$$D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, l) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_j(l) - \vec{r}_i(0))), \quad (2.59)$$

где m_i и m_j - массы i -го и j -го атомов, суммирование по всей элементарной ячейке, и $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, l)$ являются силовыми константами между атомом i в $l=0$ ячейке и атомом j в l -ой ячейке. Получить частоты фонона ω для заданного вектора \vec{k} можно решив следующее секулярное уравнение:

$$\det \| D(\vec{k}) - \omega^2(\vec{k}, \nu) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \| = 0, \quad (2.60)$$

где D - динамическая матрица, и ω^2 - её собственные значения. Решение на собственные значения эквивалентно диагонализации динамической матрицы

размерности $3N \cdot 3N$ и это приводит к $3N$ решениям. Отрицательные ω^2 (то есть, мнимые ω) указывают на динамическую неустойчивость структуры.

Частоты фононов в точке Γ получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе вторых производных энергии E по атомным смещениям u [267]:

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}, H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right), \quad (2.61)$$

где атомы a и b с атомными массами M_a и M_b смещаются в элементарной ячейке (индекс 0), вдоль i -го и j -го декартовых направлений, соответственно. Интенсивность КР- линии Стокса фононной моды Q_p , активной вследствие α_{ii} компоненты тензора поляризуемости

$$I_{ii'}^p \propto \left(\frac{\partial \alpha_{ii'}}{\partial Q_p} \right)^2. \quad (2.62)$$

Относительные интенсивности КР- пиков вычисляются аналитически посредством схемы, представляющей расширение аналитического расчета ИК-интенсивности [334, 335]. Интенсивность ИК поглощения для ν -й моды (I_ν) вычисляется с помощью тензора эффективного заряда Борна $Z_{ij,a}^\nu$ ($I_\nu \sim |Z_\nu|^2$), определяемого соотношением между поляризацией P и смещением атома u , или между силой F , действующей на атом a и электрическим полем E

$$Z_{ij,a}^\nu = V_0 \frac{\partial P_{ia}^\nu}{\partial u_{ja}} = \frac{\partial F_{ia}^\nu}{\partial E_j} \quad (2.63)$$

Дифференцирование свободной энергии (потенциал Гельмгольца) по объёму определяет термическое уравнение состояния

$$P(V,T) = - \frac{\partial F(V,T)}{\partial V} \quad (2.64)$$

Решением (2.64) является физически эквивалентное ему уравнение состояния $V(P,T)$, позволяющее перейти от переменных V,T к переменным P,T . Дифференцирование свободной энергии по температуре определяет энтропию

$$S(V(P,T),T) = - \frac{\partial F(V,T)}{\partial T} \quad (2.65)$$

Связь внутренней энергии системы $E(V, T)$ со свободной энергией и энтропией определяется выражением

$$E(V(P, T), T) = F(V, T) + TS(V, T), \quad (2.66)$$

Дифференцированием $E(V, T)$ можно получить теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_v(V(P, T), T) = \frac{\partial E(V, T)}{\partial T} \quad (2.67)$$

На основе термического уравнения состояния можно получить изотермический объёмный модуль B и параметр Грюнайзена γ

$$B(V(P, T), T) = -V \frac{\partial P(V, T)}{\partial V} \quad (2.68)$$

$$\gamma(V(P, T), T) = \frac{V}{C_v} \frac{\partial P(V, T)}{\partial T} \quad (2.69)$$

Тогда коэффициент объёмного расширения можно посчитать следующим образом:

$$\alpha(V(P, T), T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} = \frac{\gamma(V, T) C_v(V, T)}{VB(V, T)} \quad (2.70)$$

Коэффициент теплового расширения связан с теплоёмкостью при постоянном давлении:

$$C_p(V(P, T), T) = C_v(V, T)(1 + \alpha(V, T)\gamma(V, T)T) \quad (2.71)$$

Используя разложение свободной энергии в ряд по степеням деформации с точностью до членов третьего порядка, можно получить уравнение Берча-Мурнагана [336, 337]:

$$P(V, T) = \frac{3B_0}{2} \left[x^{-7} - x^{-5} \left[1 + \frac{3}{4}(B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right] \right]. \quad (2.72)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$. В равновесии $x = 1$, $V = V_0$, $B = B_0$, $B_1 = \partial B / \partial P$.

Хорошо известное уравнение Виньета [338] имеет следующий вид:

$$P(V, T) = 3B_0 \frac{1-x}{x^2} \exp\left\{ \frac{3}{2}(B_1 - 1)(1-x) \right\}. \quad (2.73)$$

Оно является универсальным, поскольку выполняется для большого класса соединений.

Для исправления недостатков гармонического приближения используется квазигармоническое приближение [286], смысл которого состоит в том, что изменение объёма тела приводит лишь к изменению спектра колебаний, тогда как сами колебания остаются гармоническими. Свободная энергия в этом приближении определяется следующим образом:

$$F(V, T) = E_{\text{stat}}(V) + \int_0^{\infty} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right) \right) g(\omega, V) d\omega, \quad (2.74)$$

где $E_{\text{stat}}(V)$ - энергия статической решётки. Следовательно, колебательная тепловая энергия, теплоемкость при постоянном объёме и энтропия имеют вид:

$$E_{\text{vib}}(T) = \frac{3}{2} \int_0^{\infty} \hbar\omega g(\omega) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) d\omega,$$

$$C_{V, \text{vib}}(T) = 3k_B \int_0^{\infty} d\omega \cdot g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^2}, \quad (2.75)$$

$$S_{\text{vib}}(T) = 3k_B \int_0^{\infty} d\omega \cdot g(\omega) \left\{ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right\}$$

Основная задача при этом состоит в определении распределения частот $g(\omega, V)$ в спектре колебаний. Реальный вид этого распределения достаточно сложен, поэтому часто используются модельные представления.

Наиболее простым является квазигармоническое приближение в модели Дебая. Ключевым параметром модели является температура Дебая, для которой в [339] предложена формула, включающая модуль B и коэффициент Пуассона σ :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} N_a)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B}{M}},$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (2.76)$$

Здесь N_a – число атомов в формульной единице, M – молярная масса. Однако, в молекулярных кристаллах имеется большое число оптических ветвей, которые в модели Дебая описываются некорректно [340].

В квазигармоническом приближении Дебая-Эйнштейна [340] акустические моды описываются в приближении Дебая, тогда как оптические - в приближении Эйнштейна. При этом вклады оптических и акустических мод определяются соответственно:

$$F_{\text{opt}}(V, T) = \sum_{j=1}^{3N_a-3} \left(\frac{\hbar\omega_j(V)}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_j(V)}{k_B T} \right) \right) \right) \quad (2.77)$$

$$F_{\text{ac}}(V, T) = \frac{9}{8} N_a k_B \Theta_{DE}(V) + 3N_a k_B T \left[\ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{DE}(V)}{T} \right) \right) - \frac{1}{3} D \left(\frac{\Theta_{DE}(V)}{T} \right) \right] \quad (2.78)$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy; \Theta_{DE} = \Theta_D / N_a^{1/3}$$

Выводы к главе 2

В диссертационной работе расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) и первопринципного метода линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), реализованного в программном комплексе CRYSTAL. Использовался градиентный функционал PBE и в ряде случаев для сравнения гибридный функционал B3LYP. Дисперсионное взаимодействие учитывалось согласно схеме Grimme (DFT-D). Для атомов Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, C, N, S, Cl, O и H использовались базисные наборы атомных орбиталей 6-11G, 8-511G, 86-511G, 8-511d1G, 86-511d21G, HAYWSC-311(1d)G, HAYWSC-311(1d)G, MDF-6111(51d)G, 86-411d31G, 6-21d1G, 6-21d1G, 6-21d1G, 8-411d1G и 5-11p1G, соответственно [341]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовался метод Монкорста-Пака. Первопринципные расчёты кристаллической структуры проводились путем минимизации полной энергии системы (энтальпии в случае внешнего давления), межатомных сил и атомных смещений. В качестве начального приближения выбиралась экспериментально установленная структура. Оптимизировались как положения всех атомов, так и значения параметров решетки согласно алгоритму BFGS. Оптимизация геометрии использовалась как для

расчета равновесной структуры, так и для определения структуры в условиях внешнего давления и при любых деформациях (для расчета упругих постоянных). Предложен простой подход к полуэмпирическому расчету уравнения состояния, структуры и свойств кристаллов под давлением при фиксированных температурах. В этом подходе для изотермических зависимостей от давления используется только один экспериментальный параметр (равновесный объем). Поверхность моделировалась с помощью ультратонких 2D- пленок (слэбов). Визуализация экспериментальных и вычисленных кристаллических структур проводилась с помощью программ Diamond и CrystalExplorer, соответственно.

Межатомные взаимодействия исследовались на основе топологического анализа электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) Бейдера. Заселенности электронных оболочек атомов и заселенности перекрывания (заселенности связей) рассчитывались по схеме Малликена.

Упругие постоянные рассчитаны с использованием второй производной энергии по деформациям и автоматизированной схемы для расчета тензора упругости в программе CRYSTAL. Первопринципное определение кристаллической структуры для каждой деформации проводилось по схеме BFGS. Механическая устойчивость определялась на основе упругих постоянных и критериев стабильности Борна. Модули упругости вычислялись в приближении Фойгта (V)-Реусса (R)-Хилла (H).

Частоты колебаний рассчитывались на основе диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе вторых производных энергии по атомным смещениям. Интенсивность ИК поглощения вычислялась с помощью тензора эффективного заряда Борна. Интенсивности пиков комбинационного рассеяния вычислялись через производные компонент тензора поляризуемости. Для уравнений состояния использовалась аппроксимация Виньета. Термодинамические величины (свободная и внутренняя энергия, теплоемкость, энтропия и т.д.) вычислялись в квазигармоническом приближении Дебая-Эйнштейна.

Обработка и визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программ Moldraw, PASCAL и Mathcad [342, 343].

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.1 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов

Одними из наиболее известных соединений, относящихся к классу оксианионных кристаллов, являются нитраты щелочных металлов. На рис. 3.1 приведены оптимизированные структуры нитратов лития, натрия и калия. Для KNO_3 приведены структуры фаз нормального и высокого давления $\text{KNO}_3\text{-II}$ и $\text{KNO}_3\text{-IV}$ [73] (при $P=0.3$ ГПа), соответственно.

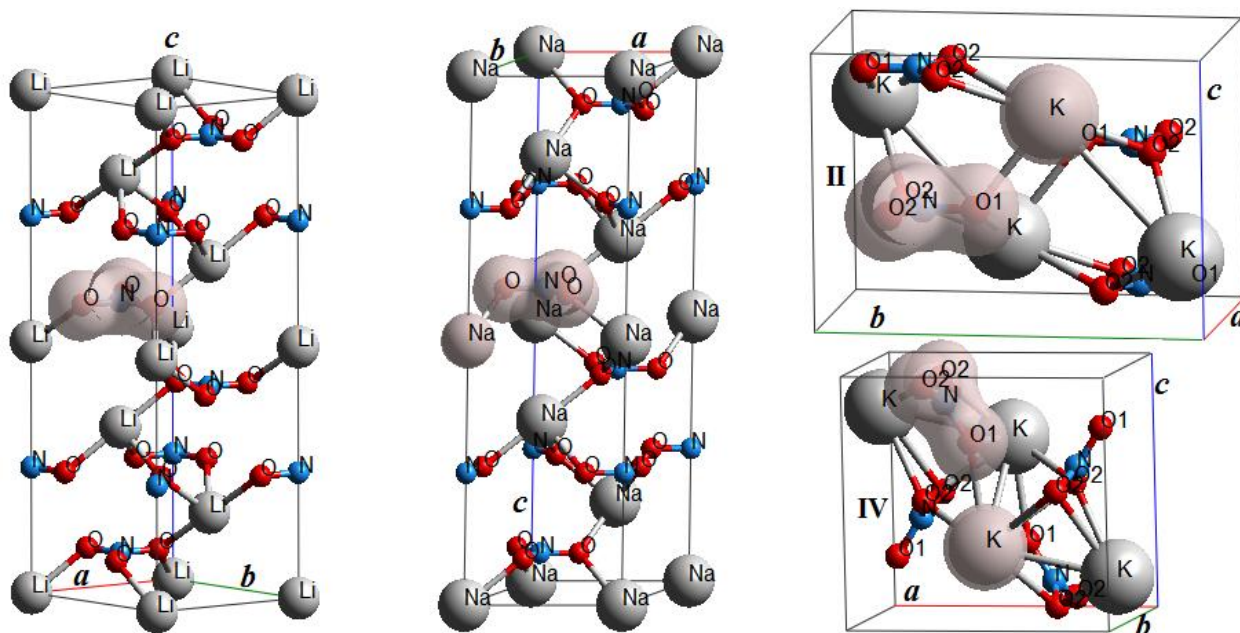


Рисунок 3.1 - Оптимизированные структуры и изоповерхности ($\rho=0.03 \text{ e} \cdot \text{бор}^{-3}$) 3D электронной плотности для нитратов MNO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

На рис. 3.2 представлены соответствующие оптимизированные структурные параметры при нормальном давлении, рассчитанные методами DFT (функционал PBE) и DFT-D, а также имеющиеся экспериментальные [65-67] и расчетные [75] данные. Параметры решетки, полученные в настоящей работе, согласуются с расчетными данными [75], полученными в базисе плоских волн. Параметры решетки нитратов, рассчитанные в рамках DFT метода, являются завышенными в сравнении с экспериментальными.

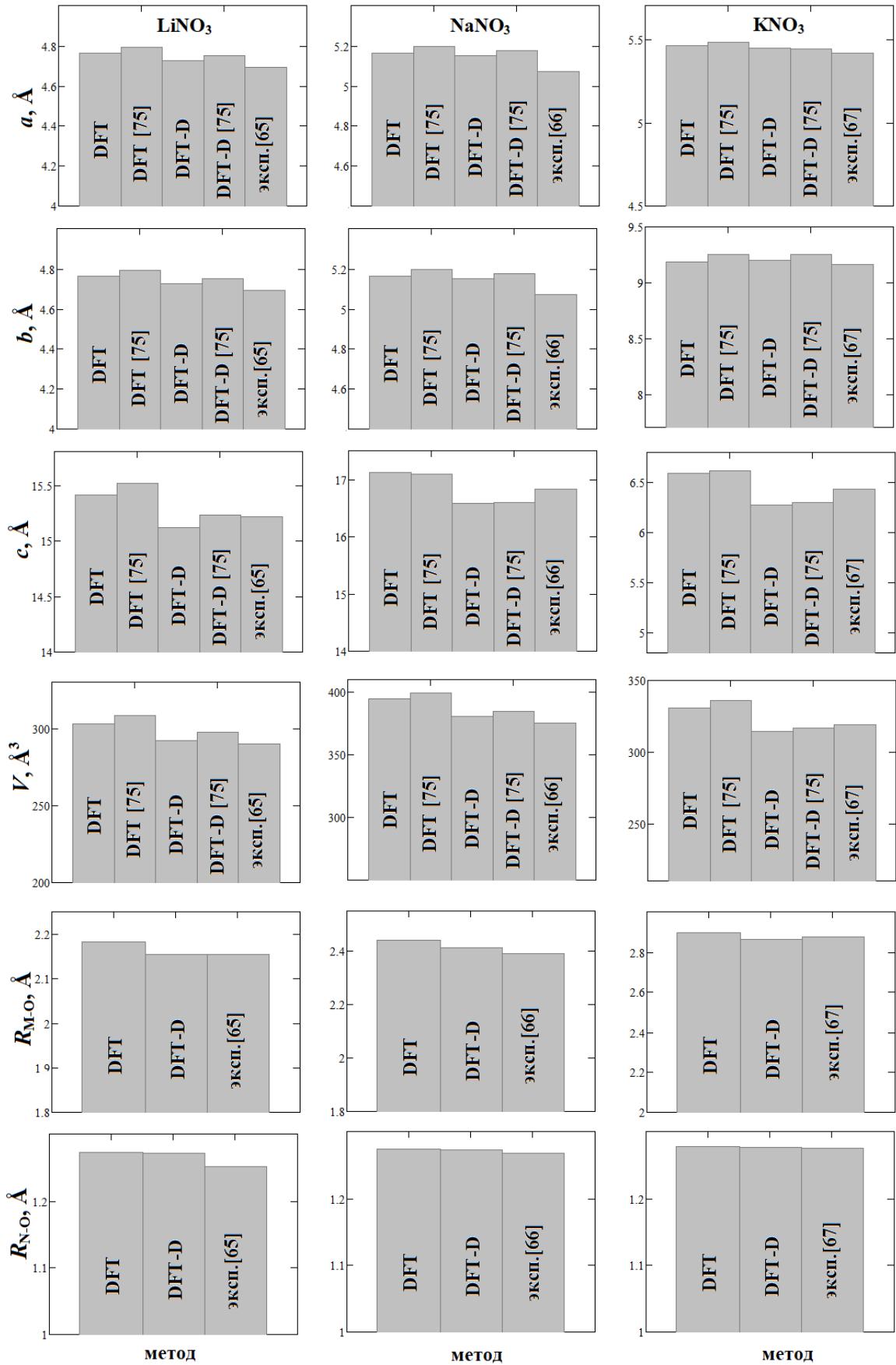


Рисунок 3.2 - Рассчитанные (DFT, DFT-D) и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для MNO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Что касается метода DFT-D, то с учетом дисперсионной поправки параметры решетки нитратов уменьшаются на $\sim 5\%$, и в результате для метода DFT-D отличия вычисленных объемов ячеек от экспериментальных становятся на $\sim 3\%$ меньше, чем для метода DFT. В ряде случаев параметры ячейки становятся меньше экспериментальных величин, поскольку приведенные расчетные величины отвечают статической решетке ($T=0$ К). В особенности уменьшаются постоянные для осей перпендикулярных нитрат-анионам. Так, для метода DFT-D параметр c для NaNO_3 (16.580 \AA) хорошо согласуется с экспериментальными измерениями, показавшими уменьшение параметра c до 16.577 \AA [69, 344] при понижении температуры до 100 К. Из рисунка также видно, что DFT-D метод приводит к лучшему согласию с экспериментом (на $\sim 1\%$) для длин связей. Таким образом, для нитратов учет дисперсионной поправки приводит к более разумным результатам.

В ряду нитратов щелочных металлов существует почти линейная зависимость между структурными параметрами и эффективным радиусом катиона R_M [345]. В линейной аппроксимации корреляция с R_M для вычисленных объемов, приходящихся на формульную единицу V_1 , металл-кислородных расстояний R_{M-O} и внутрианионных длин связей R_{N-O} составляет 99.9, 98 и 91 %, соответственно. Из рис. 3.3 видно, что V_1 , R_{M-O} и R_{N-O} увеличиваются с ростом радиуса катиона R_M . В LiNO_3 и NaNO_3 координационное число катионов равно 6, тогда как для KNO_3 оно составляет 9. Отметим, что в отличие от таких ионных кристаллов как оксиды металлов, в оксианионных атомы кислорода не являются отдельными анионами, а входят в состав молекулярных оксианионов.

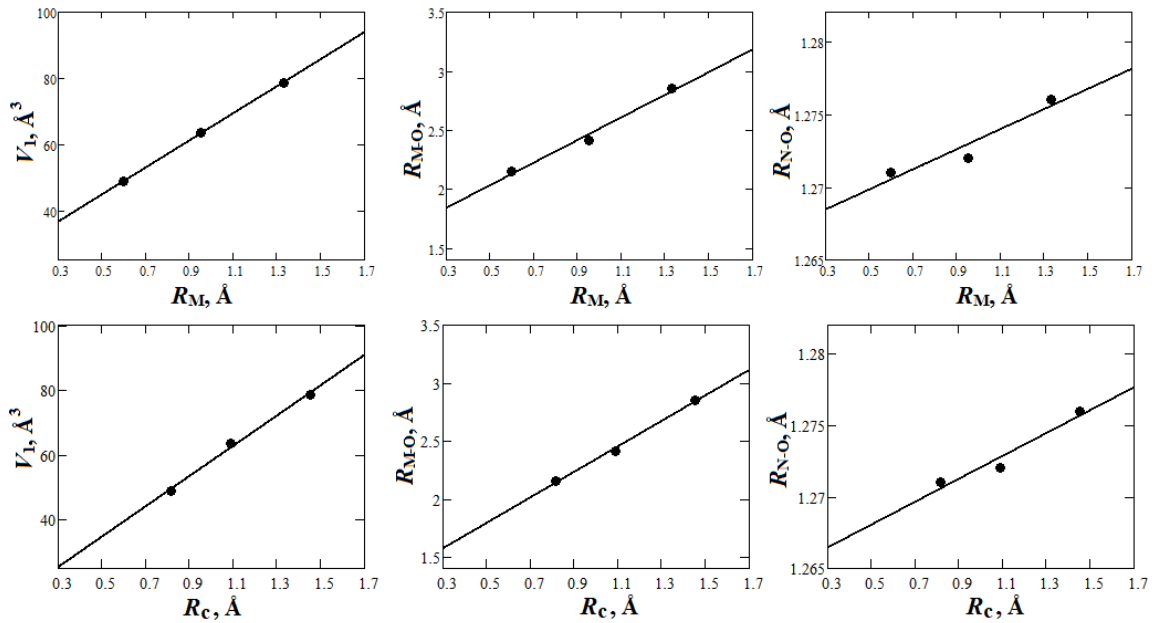


Рисунок 3.3 - Вычисленные зависимости формульного объема V_1 , длин связей М-О и N-О от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_C) для нитратов MNO_3

Характер химической связи можно установить, исследуя распределение электронных зарядов (рис. 3.4). Распределения электронных плотностей Li (Na) NO_3 , KNO_3 II (KNO_3 IV) в (104), bc (ac) плоскостях, соответственно, представлены на рис. 3.4: $P=0$ ГПа (a, б, в), $P=3$ ГПа (г, д, е). Разделение (интервалы) между изолиниями 0.01 а.е. (1 а.е. = $e/\text{бор}^3 \approx 6.75 e/\text{Å}^3$). Наличие общих контуров указывает на возможность ковалентной составляющей химической связи [346, 347]. Из этого рисунка ясно, что сильная ковалентная связь имеет место между атомами азота и кислорода внутри нитрат-анионов и преимущественно ионная связь между анионами и катионами.

Эффект увеличения давления на зарядовое распределение можно видеть на Рис. 3.4 как распространение заряда вокруг отдельных ионов, то есть натекание заряда в межионное пространство. Также видно (Рис. 3.4 (е)), что в результате фазового перехода KNO_3 II \rightarrow KNO_3 IV изменяется положение плоскости нитрат-аниона, которая при $P=3$ ГПа располагается под углом 55 градусов относительно оси a (угол с осью a равен 55°).

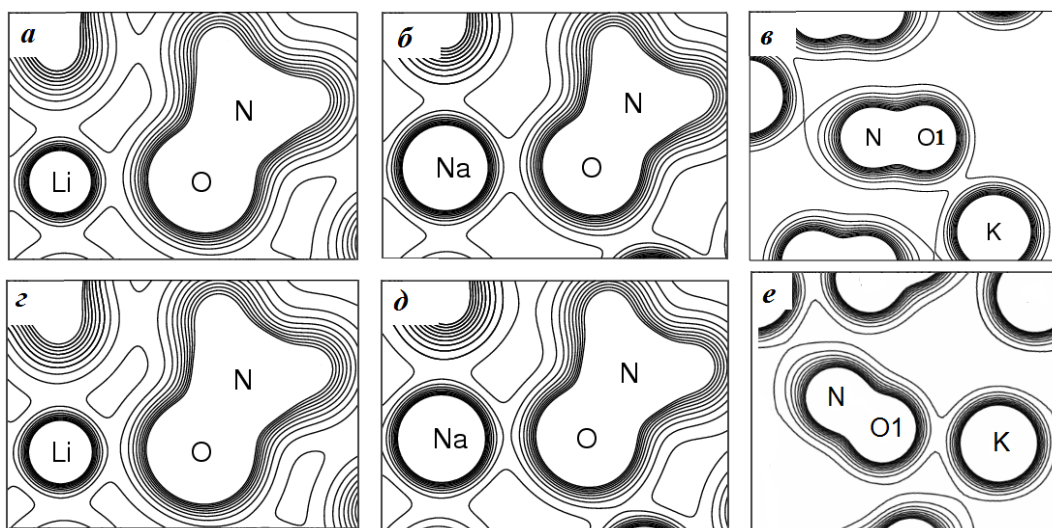


Рисунок 3.4 - Распределение электронной плотности MNO_3 ($M=Li, Na, K$) при $P=0$ ГПа ($a, б, в$) и давлении $P=3$ ГПа ($z, д, e$)

Топологический анализ электронной плотности весьма важен для исследования химической связи [17, 293]. При этом важной характеристикой является ρ_c - электронная плотность в критических точках связей (КТС), существование которых устанавливает наличие химических связей. Так, для КТС типично ионных кристаллов LiF, NaF, NaCl и MgO электронная плотность ρ_c не превышает 0.04 а.е. [348]. Для разграничения между нековалентным взаимодействием типа замкнутых оболочек (ионным, и т. д.) и ковалентным используют плотность энергии H_c [17, 297]. Условие $H_c > 0$ (ρ_c дестабилизирует систему) отвечает нековалентному взаимодействию типа замкнутых оболочек (электростатическому, и т.д.), тогда как при $H_c < 0$ (ρ_c стабилизирует систему) связь имеет ковалентную компоненту [297, 300].

В таблице 3.1 для связей А-В (с длинами R_{A-B} и расстояниями R_c между ядром А и критической точкой) приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c нитратов щелочных металлов. Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.1. Эффективный радиус атома характеризуют его эффективные размеры в произвольном направлении. С другой стороны, расстояние R_c между ядром и критической точкой связи (радиус атома вдоль линии связи) характеризует реальные размеры атома вдоль линии связи (строго говоря, атомы в кристалле не являются сферическими). Расстояние R_c называют

топологическим, физическим или кристаллическим радиусом. Расстояния R_c для внутрианионных связей практически не меняются ($\sim 0.62 \text{ \AA}$) и близки к эффективному ковалентному радиусу азота (0.71 \AA [349]), тогда как для М-О связей изменения существенны и R_c коррелируют с эффективным радиусом катиона как $R_c=0.278+0.875 \cdot R_M$ ($R^2=99.7 \%$). Причем среднеквадратичное отклонение R_c от R_M составляет менее 23 %. Таким образом, R_c можно использовать для оценки эффективных катионных радиусов. На рисунке 3.3 показаны вычисленные зависимости объема на формульную единицу V_1 , длин связей М-О и N-О от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для нитратов MNO_3 . В линейной аппроксимации объема V_1 , расстояния металл-кислород и внутрианионные длины связей изменяются в зависимости от радиуса катиона вдоль линии связи как $V_1=11.45+46.65 \cdot R_c$ (корреляция 99.5 %), $R_{M-O} = 1.243+1.1 \cdot R_c$ (99.5 %) и $R_{N-O}=1.264+0.008 \cdot R_c$ (94 %), соответственно. Таким образом, объемы, металл-кислородные расстояния и длины связей в нитрат-анионах увеличиваются с ростом размера катиона вдоль линии связи.

Поскольку для М и О имеется только один общий контур (рис. 3.4), электронная плотность в критических точках (ρ_c) для связей М-О не превышает 0.02 а.е. (табл. 3.1). При этом $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует о взаимодействиях типа замкнутых оболочек (ионная связь) между щелочными металлами и кислородами.

Таблица 3.1 - Топологические свойства (параметры) электронной плотности, вычисленные в критических точках для связей А-В нитратов щелочных металлов MNO_3

MNO_3	Связи А-В	R_{A-B} (Å)	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
$LiNO_3$	N-O	1.2713	0.435	-0.818	-0.785
	Li-O	2.1535	0.015	0.103	0.006
$NaNO_3$	N-O	1.2719	0.434	-0.803	-0.781
	Na-O	2.4120	0.015	0.094	0.005
KNO_3	N-O1	1.2759	0.429	-0.760	-0.764
	N-O2	1.2762	0.429	-0.763	-0.764
	K-O1	2.8441	0.011	0.052	0.003
	K-O2	2.8489	0.013	0.057	0.003

Вместе с тем, для N-O связей величины плотности ρ_c на порядок больше, Лапласиан и плотность энергии отрицательна, что указывает на обобществленные (ковалентные) взаимодействия внутри нитрат аниона.

Интересно отметить, что в нитратах щелочных металлов существуют слабые связывающие анион-анионные взаимодействия (Таблица 3.2). В LiNO_3 , NaNO_3 обнаруживаются только O...O слабые взаимодействия. Слабые O...O взаимодействия были также найдены в молекулярном кристалле PETN [308]. Интересно отметить, что в нитрате калия кроме O...O появляются взаимодействия между центральными атомами анионов N...N. Видно, что энергии анион-анионных взаимодействий E_{int} для оксианионных солей с катионами лития и натрия выше, чем для нитрата калия.

Таблица 3.2 - Топологические свойства в КТС и энергии взаимодействия для слабых анионных-анионных взаимодействий нитратов MNO_3 (M=Li, Na, K)

MNO_3	Связи A-B	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)	E_{int} (кДж/моль)
LiNO_3	O...O	0.011	0.044	0.0021	8.91
NaNO_3	O...O	0.006	0.023	0.0013	4.01
KNO_3	N...N	0.005	0.025	0.0017	3.84
	O1...O1	0.003	0.010	0.0007	1.56
	O2...O2	0.004	0.016	0.0010	2.51

Природа взаимодействий между анионами ранее обсуждалась в работах [100, 350]. Связывающие взаимодействия между анионами имеют электростатическое (диполь-дипольное) и дисперсионное происхождение. Определенную роль играют перекрывание орбиталей, а также эффекты поляризации. Катион-анионные взаимодействия также частично компенсируют кулоновское отталкивание между анионами.

Представляет интерес выявить как будут меняться электронные плотности и энергии в критических точках, а значит и природа химической связи под влиянием внешнего давления. На рис. 3.5 показаны барические зависи-

мости относительных плотностей электронного заряда и энергии в КТС для связей металл-кислород. Видно, что с ростом давления до 3 ГПа электронная плотность ρ_c увеличивается на $\sim 10-20\%$, однако ионный характер М-О связи все еще сохраняется ($H_c > 0$).

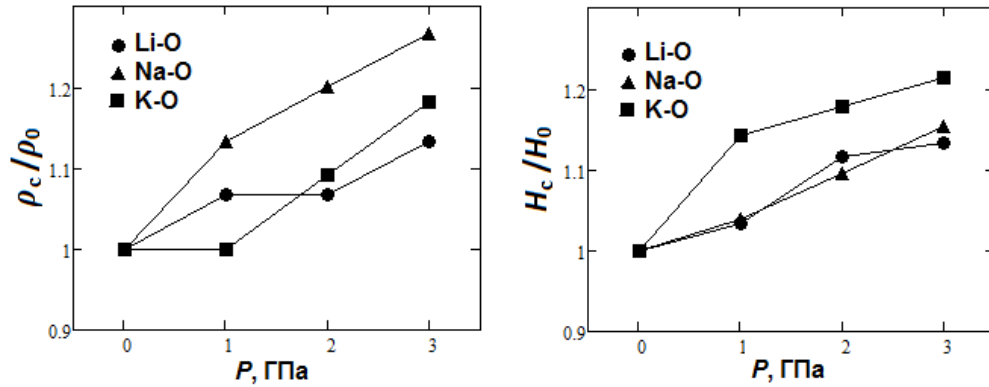


Рисунок 3.5 - Зависимости от давления плотности заряда и энергии в критических точках для связей М-О (М=Li, Na, К) нитратов щелочных металлов

Альтернативным способом описания зарядового распределения и химической связи, является оценка Малликеновских зарядов различных атомов и заселенностей межатомных связей (заселенностей перекрытия). Электроотрицательность χ является свойством, которое сыграло заметную роль в теории ионной связи. В общем, χ характеризует способность атома притягивать электроны к себе. Катионные электроотрицательности χ_M вместе с вычисленными катионными зарядами q_M , зарядами азота q_N и средними зарядами кислорода q_O для нитратов MNO_3 приведены в Таблице 3.3. Атомные заряды, рассчитанные для $NaNO_3$, хорошо согласуются с зарядами ($Q_{Na} = +1.0$, $Q_N = +0.639$, $Q_O = -0.546 |e|$), используемыми в эмпирических потенциалах [351]. Также они разумно согласуются с AIM зарядами, вычисленными методом Бейдера ($Q_{Na} = +0.912$, $Q_N = +0.747$, $Q_O = -0.553 |e|$), который требует на порядок больших временных ресурсов. Теоретические результаты, представленные в [159] для $NaNO_3$, следующие: $Q_{Na} = +0.96$, $Q_N = +1.08$, $Q_O = -0.66 |e|$. Вычисленный заряд калия по Бейдеру составляет $Q_K = +0.931 |e|$.

Таблица 3.3 - Катионные электроотрицательности χ_M и заряды q_M (e), заряды азота q_N (e) и средние заряды кислорода q_O (e) для нитратов MNO_3 ($M=Li, Na, K$)

свойства	KNO₃	NaNO₃	LiNO₃
χ_M	0.82	0.93	0.98
q_M	+0.971	+0.944	+0.854
q_N	+0.595	+0.628	+0.532
q_O	-0.522	-0.524	-0.462

Поскольку заряды азота и кислорода противоположны по знаку, связь внутри анионов ковалентная полярная. Катионные заряды близки $0.9 e$, что указывает на ионную связь между щелочными металлами и анионами. Интересно отметить, что катионные заряды q_M , следовательно и ионность, уменьшаются с увеличением электроотрицательности χ_M . При линейной аппроксимации $1.516 - 0.652 \cdot \chi_M$ корреляция составляет 75.8 %. Таким образом, максимальные катионные заряды и ионность соответствуют нитратам натрия и калия. В то же время плотности ρ_c для М-О связей с ростом χ_M увеличиваются.

Для численных оценок барические зависимости можно аппроксимировать квадратичной функцией

$$f(P) = f_0 + f_1 P + f_2 P^2, \quad (3.1)$$

где коэффициент f_0 — значение величины при $P = 0$ ГПа, линейный коэффициент f_1 показывает градиент, а квадратичный коэффициент f_2 характеризует нелинейность. В таблице 3.4 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (3.1) для атомных зарядов Q_A и заселенностей P_{A-B} нитратов MNO_3 . Нумерация атомов ведется согласно Рис. 3.1. В скобках приведены величины для $KNO_3(IV)$. Поведение атомных зарядов под давлением практически линейное, поскольку $f_2 \ll f_1$. Заряды атомов нитрат анионов и катионов лития, натрия, калия с давлением по абсолютной величине уменьшаются.

Таблица 3.4 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления (3.1)

для атомных зарядов Q_A ($|e|$) и заселенностей связи P_{A-B} ($|e|$) нитратов

MNO_3	Заряды и заселенности	f_0	$f_1 \cdot 10^3$	$f_2 \cdot 10^3$
LiNO₃	Q_{Li}	+0.8537	-1.9317	0.0958
	Q_N	+0.5318	-4.1394	-0.3338
	Q_O	-0.4618	2.0237	0.0793
	P_{N-O}	0.2179	-1.7312	-0.1381
NaNO₃	Q_{Na}	+0.9439	-0.2235	0.0034
	Q_N	+0.6284	-6.0293	0.2803
	Q_O	-0.5241	2.0831	-0.0946
	P_{N-O}	0.2419	-1.6429	0.1428
KNO₃	Q_K	+0.9565	-0.6443	-0.0333
		(+0.9433)	(-1.5073)	(0.0506)
	Q_N	+0.6088	-8.4792	0.1391
		(+0.5969)	(-6.6292)	(0.5329)
	Q_{O1}	-0.5249	2.2856	-0.0277
		(-0.4789)	(3.8725)	(-0.1828)
	Q_{O2}	-0.5202	3.4190	-0.0390
	(-0.5307)	(2.1321)	(-0.2003)	
	P_{N-O1}	0.2310	-1.6931	-0.1571
		(0.2339)	(-1.7857)	(0.1428)
	P_{N-O2}	0.2207	-2.5714	-0.0952
		(0.2091)	(-3.0714)	(0.2381)

Для $NaNO_3$ и KNO_3 различия в зависимостях от давления зарядов больше, чем для $LiNO_3$. Влияние давления на заряд азота в ряду MNO_3 максимально для KNO_3 ($-0.008 |e|/ГПа$). Степень ионности нитратов щелочных металлов с давлением уменьшается. Для KNO_3 заряд кислорода Q_{O1} изменяется на $0.002 |e|/ГПа$, тогда как градиент для Q_{O2} составляет $0.003 |e|/ГПа$. Что касается нитрата калия в фазе IV (величины даны в скобках), то различия в барическом поведении зарядов для неэквивалентных атомов ещё более значительны.

Другим параметром химической связи является заселенность связи P_{A-B} между атомами А и В. Заселенности связей М-О (М: Li, Na, K) составляют менее $0.01 |e|$ что указывает на ионный тип связи между щелочными метал-

лами и нитрат анионами. Рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (3.1) для заселенностей связей P_{N-O} нитратов MNO_3 приведены в таблице 3.4. Барические зависимости заселенностей связей практически линейны ($f_2 \ll f_1$). Относительно высокие величины для P_{N-O} отражают ковалентный характер химической связи между атомами (N-O) в нитрат-анионах. Из таблицы видно, что заселенности этих ковалентных связей с ростом давления уменьшаются. Заселенности связей и их барические зависимости для неэквивалентных атомов различны (табл. 3.4). Так, для связи N-O1 заселенность есть $0.231 |e|$ и изменяется как $-0.002 |e|/\text{ГПа}$, тогда как заселенность связи P_{N-O2} ($0.221 |e|$) изменяется более значительно ($-0.003 |e|/\text{ГПа}$).

Определение кристаллической структуры соединений является начальным этапом исследования их физических свойств первопринципными методами. На рис. 3.6 приведены оптимизированные структуры нитратов двухвалентных металлов (щелочноземельных металлов и цинка). В таблице 3.5 приведены соответствующие оптимизированные структурные параметры, а также имеющиеся экспериментальные данные [79-83]. Видно, что для нитратов двухвалентных металлов значения постоянной решетки a , полученные с помощью оптимизации геометрии в рамках DFT метода, являются завышенными в сравнении с экспериментальными.

Вычисленные DFT-D периоды a отличны от экспериментальных [79-83] менее чем на 1 %. Каждый атом кальция в $Ca(NO_3)_2$ окружен 12 атомами кислорода: по шесть на расстояниях 2.575 Å и 2.843 Å. Аналогичную структуру имеют нитраты бария, стронция и свинца. С другой стороны, для $Mg(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ характерно октаэдрическое окружение. В отличие от нитратов щелочных металлов, нитрат-анионы $M(NO_3)_2$ не лежат в одной плоскости.

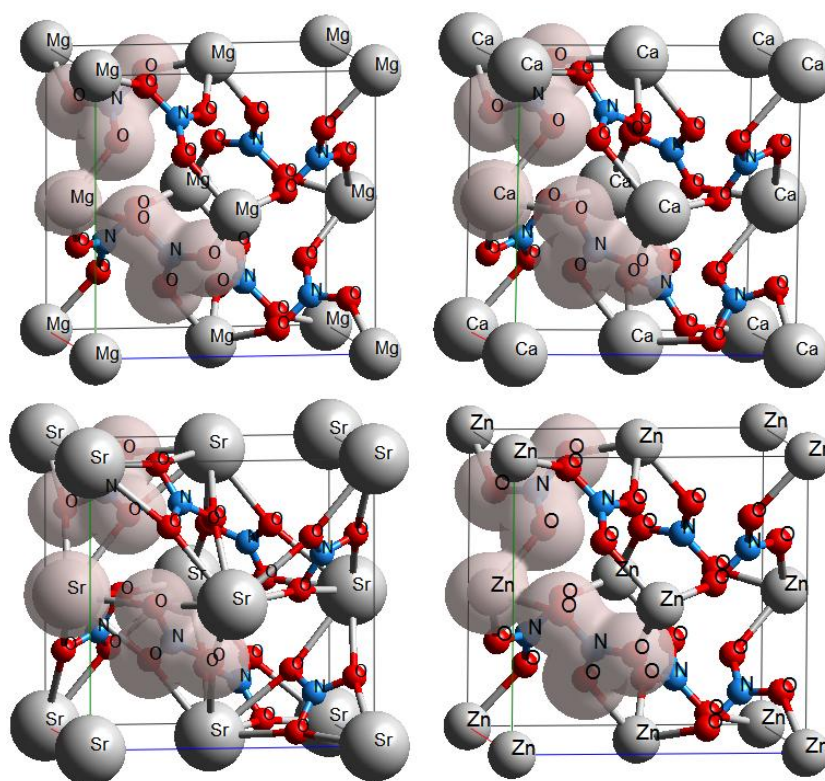


Рисунок 3.6 – Оптимизированные структуры и изоповерхности ($\rho=0.03 \text{ e}^- \text{ бор}^{-3}$) 3D электронной плотности для нитратов $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}$)

Таблица 3.5 – Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для нитратов двухвалентных металлов $M(\text{NO}_3)_2$

$M(\text{NO}_3)_2$	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{M-O} (Å)	R_{N-O} (Å)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	DFT	7.653	7.653	7.653	448.22	2.122	1.261
	DFT-D	7.544	7.544	7.544	429.32	2.111	1.260
	эксп.[79]	7.477	7.477	7.477	418.01	2.093	1.250
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	DFT	7.693	7.693	7.693	455.29	2.739	1.265
	DFT-D	7.612	7.612	7.612	441.06	2.709	1.264
	эксп.[80]	7.620	7.620	7.620	442.45	2.719	1.294
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	DFT	7.898	7.898	7.898	492.66	2.816	1.266
	DFT-D	7.844	7.844	7.844	482.63	2.796	1.266
	эксп.[81]	7.822	7.822	7.822	478.58	2.790	1.261
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	DFT	8.285	8.285	8.285	568.69	2.963	1.267
	DFT-D	8.208	8.208	8.208	552.98	2.946	1.267
	эксп.[82]	8.118	8.118	8.118	534.99	2.910	1.247
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	DFT	8.018	8.018	8.018	515.46	2.862	1.267
	DFT-D	7.948	7.948	7.948	502.07	2.836	1.267
	эксп.[83]	7.859	7.859	7.859	485.40	2.809	1.247
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	DFT	7.606	7.606	7.606	440.01	2.150	1.263
	DFT-D	7.511	7.511	7.511	423.74	2.142	1.262

Если внутрианионные N-O расстояния практически не изменяются, то межионные M-O с ростом радиуса катиона значительно увеличиваются (рис. 3.7). Следует ожидать, что свойства нитратов двухвалентных металлов, которые определяются межионными взаимодействиями будут существенно изменяться в ряду катионов, тогда как внутрианионными – не столь заметно.

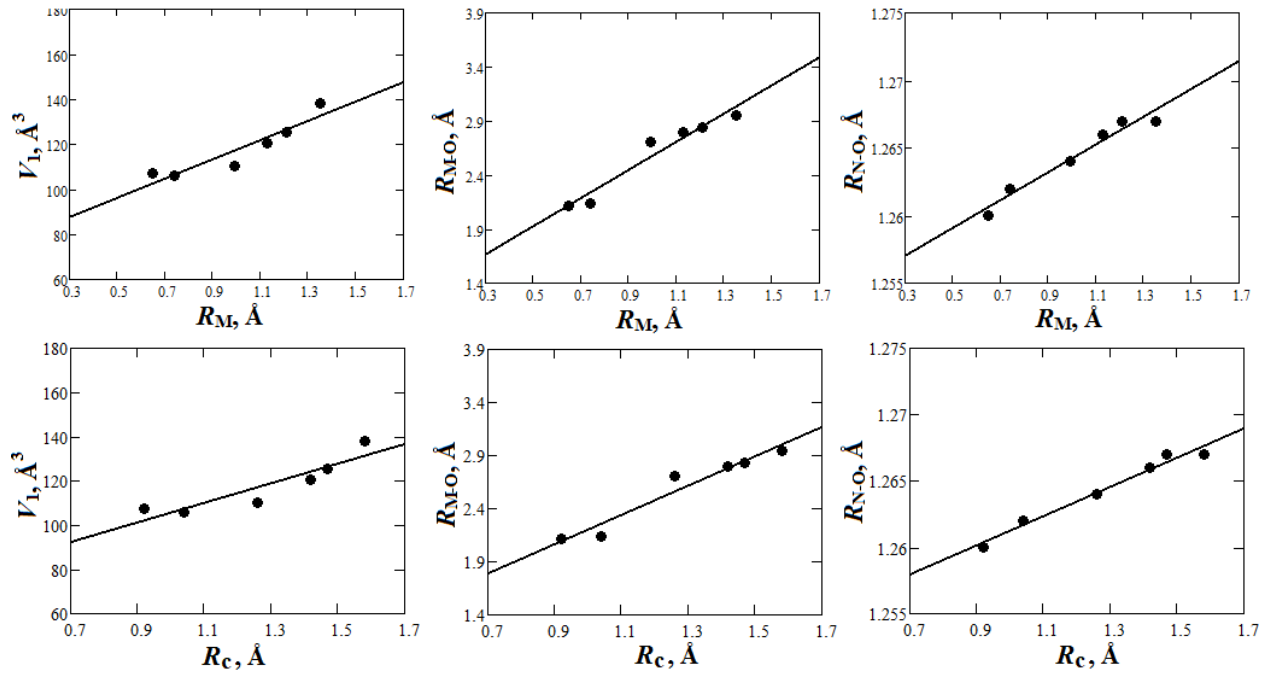


Рисунок 3.7 – Вычисленные зависимости формульного объема V_1 , длин связей M-O и N-O от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий M-O связей (R_C) для нитратов $M(NO_3)_2$

Зависимость между объемом, приходящимся на формульную единицу V_1 , и катионным радиусом можно представить в виде $V_1 = 74.69 + 42.8 \cdot R_M$ (для DFT-D вычислений корреляция составляет 86.2 %). Также возрастающая зависимость имеет место для рассчитанных металл-кислородных расстояний $R_{M-O} = 1.271 + 1.303 \cdot R_M$ (корреляция 94 %) и внутрианионных длин связей $R_{N-O} = 1.254 + 0.010 \cdot R_M$ (корреляция 96 %).

На рис. 3.8 представлены распределения электронной плотности ρ для $M(NO_3)_2$ ($M = Mg$ (a), Ca (б), Sr (в), Zn (г)). Интервалы между изолиниями составляют $0.01 e \cdot \text{бор}^{-3}$. Видно, что внутри нитрат анионов реализуется существенная ковалентная связь. Атомы анионов имеют большое число общих замкнутых контуров, что характерно для ковалентной связи. Для анионов и

катионов в нитрате цинка видно наличие пяти общих контуров, следовательно электронные плотности в КТС для Zn-O связей больше чем 0.05 а.е.

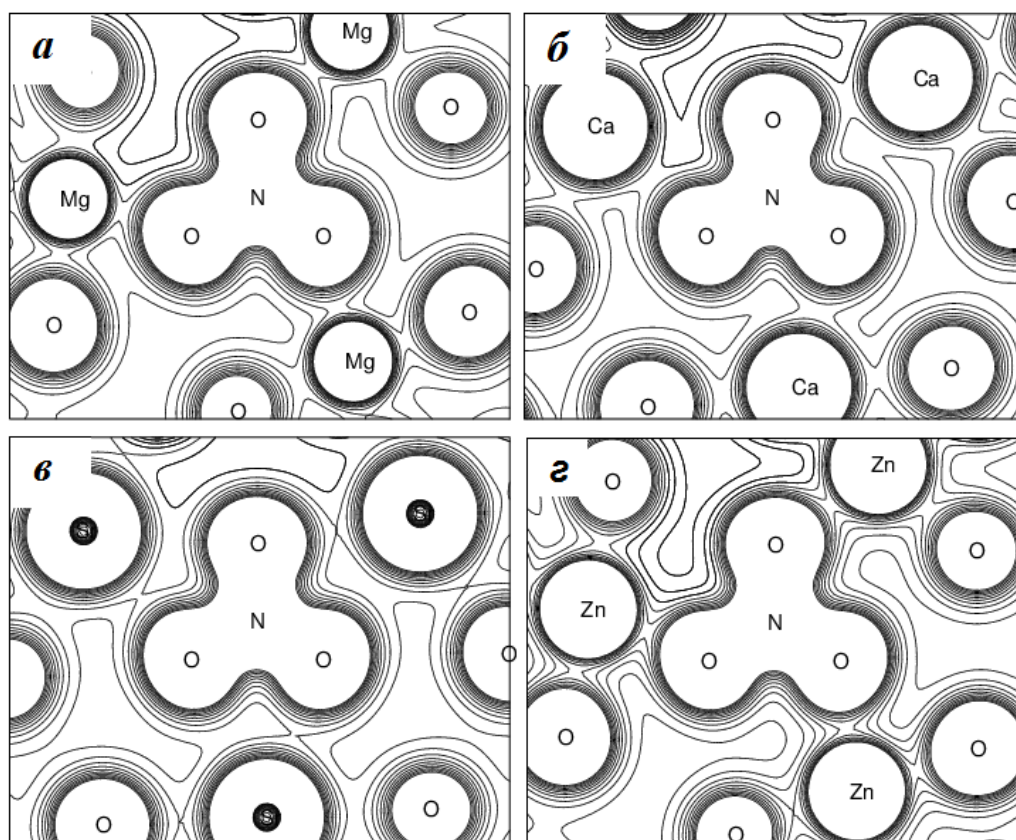


Рисунок 3.8 – Распределение электронной плотности для $M(NO_3)_2$
($M = Mg$ (a), Ca (б), Sr (в), Zn (г))

С уменьшением электроотрицательности катиона число общих контуров уменьшается. Так, для нитрата магния имеется три общих контура, тогда как для нитрата кальция и стронция только два (рис. 3.8). Тем не менее, электронная плотность в Ca-O КТС для $Ca(NO_3)_2$ значительно выше (1.6 раз) чем электронная плотность в Na-O КТС для $NaNO_3$.

В таблице 3.6 для связей А-В приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c нитратов двухвалентных металлов. Расстояния R_c для внутрианионных связей практически не меняются (~ 0.61 Å) и близки к ковалентному радиусу азота (0.71 Å [349]), тогда как для М-О связей изменения существенны и коррелируют с эффективным радиусом катиона как

$R_c=0.328+0.943 \cdot R_M$. При этом среднеквадратичное отклонение R_c от R_M составляет менее 30 %. Таким образом, R_c можно использовать для оценки эффективных катионных радиусов. На рисунке 3.7 показаны вычисленные зависимости объема V_1 , длин связей М-О и N-О от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для нитратов $M(NO_3)_2$. В линейной аппроксимации объема V_1 , расстояния металл-кислород и внутрианионные длины связей изменяются в зависимости от радиуса катиона вдоль линии связи как $V_1=61.21+44.31 \cdot R_c$ (корреляция 83 %), $R_{M-O} = 0.821+1.38 \cdot R_c$ (94 %) и $R_{N-O}=1.25+0.011 \cdot R_c$ (98 %), соответственно. Таким образом, объемы, металл-кислородные расстояния и длины связей в нитрат- анионах увеличиваются с ростом размера катиона вдоль линии связи.

Поскольку для М и О нитратов магния, кальция и стронция имеется не более трех общих контуров (рис. 3.8), электронная плотность в КТС для связи М-О не превышает 0.04 а.е. (табл. 3.6). При этом $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует об ионном характере связи. Вместе с тем, для N-О связей величины плотности ρ_c на порядок больше, Лапласиан и плотность энергии отрицательны, что указывает на ковалентную связь внутри нитрат анионов.

Таблица 3.6 - Характеристики критических точек, вычисленные для связей А-В нитратов двухвалентных металлов $M(NO_3)_2$ (M= Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn)

$M(NO_3)_2$	СВЯЗИ А-В	R_{A-B} (Å)	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
Mg(NO₃)₂	N-O	1.260	0.448	-0.668	-0.809
	Mg-O	2.111	0.032	0.202	0.008
Ca(NO₃)₂	N-O	1.264	0.446	-0.643	-0.801
	Ca-O	2.575	0.024	0.103	0.003
Sr(NO₃)₂	N-O	1.266	0.444	-0.632	-0.795
	Sr-O	2.740	0.020	0.082	0.003
Ba(NO₃)₂	N-O	1.267	0.442	-0.622	-0.788
	Ba-O	2.919	0.019	0.068	0.002
Pb(NO₃)₂	N-O	1.267	0.442	-0.612	-0.787
	Pb-O	2.771	0.026	0.075	-0.0003
Zn(NO₃)₂	N-O	1.262	0.446	-0.651	-0.802
	Zn-O	2.142	0.053	0.213	-0.0037

Интересно отметить, что для М-О связей нитратов цинка и свинца плотности энергии в КТС отрицательны ($H_c < 0$), что указывает на частично ковалентную природу Zn-О и Pb-О связей. Причем, для Pb-О связей нитрата свинца плотность энергии H_c оказывается отрицательной даже при сравнительно малой $\rho_c < 0.03$ а.е. Таким образом, межионная связь в нитратах металлов с катионами металлов высокой электроотрицательности имеет как электростатическую, так и ковалентную компоненту.

Интегральной характеристикой распределения заряда является заселенность электронных оболочек атома P_A и заселенность перекрывания электронных оболочек соседних атомов P_{A-B} , характеризующая силу химического связывания атомов А и В. Разность между зарядом ядра Z_A и P_A есть заряд атома q_A . Заряды атомов нитрат-аниона для нитратов щелочноземельных металлов (табл. 3.7) подобны соответствующим зарядам нитратов щелочных металлов. Поскольку заряды азота и кислорода противоположны по знаку, связь внутри анионов ковалентная полярная. Заселенность перекрывания электронных облаков атомов азота и кислорода P_{N-O} в нитратах щелочноземельных металлов значительно больше, чем для металла и кислорода P_{M-O} (табл. 3.7), что указывает на различный характер химической связи.

С ростом электроотрицательности катиона [352, 353] от бария к цинку (Ba→Zn) катионные заряды уменьшаются ($q_M = 2.753 - 0.965 \cdot \chi_M$, корреляция 94 %), металл-кислородные заселенности увеличиваются, следовательно, степень ионности уменьшается. Таким образом, максимальные катионные заряды и ионность соответствуют нитратам бария и стронция. В то же время плотности ρ_c для М-О связей с ростом χ_M увеличиваются.

Таблица 3.7 - Катионные электроотрицательности χ_M и заряды q_M (e), заряды азота q_N и кислорода q_O (e), заселенности связей P_{A-B} (e) для нитратов $M(NO_3)_2$

свойства	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂
χ_M	0.97	0.99	1.04	1.23	1.55	1.66
q_M	+1.804	+1.800	+1.709	+1.614	+1.360	+1.050
q_N	+0.620	+0.647	+0.583	+0.545	+0.546	+0.512
q_O	-0.507	-0.526	-0.479	-0.451	-0.408	-0.346
P_{N-O}	0.159	0.150	0.165	0.177	0.194	0.164
P_{M-O}	0.001	0.003	0.020	0.042	0.023	0.112

Уменьшение заряда и увеличение заселенности М-О связи в изоанионном ряду Ba→Zn согласуется с выводом о появлении ковалентной составляющей для нитратов свинца и цинка.

Далее рассмотрим карбонаты металлов со структурой кальцита (CaCO₃, MgCO₃, ZnCO₃, CdCO₃), доломита (CaMg(CO₃)₂, CdMg(CO₃)₂, CaZn(CO₃)₂) и арагонита (CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, PbCO₃) (рис. 3.9). Каждый атом металла (М) в ромбоэдрическом кальците координирован шестью атомами кислорода, тогда как в структуре типа арагонита координационное число равно девяти.

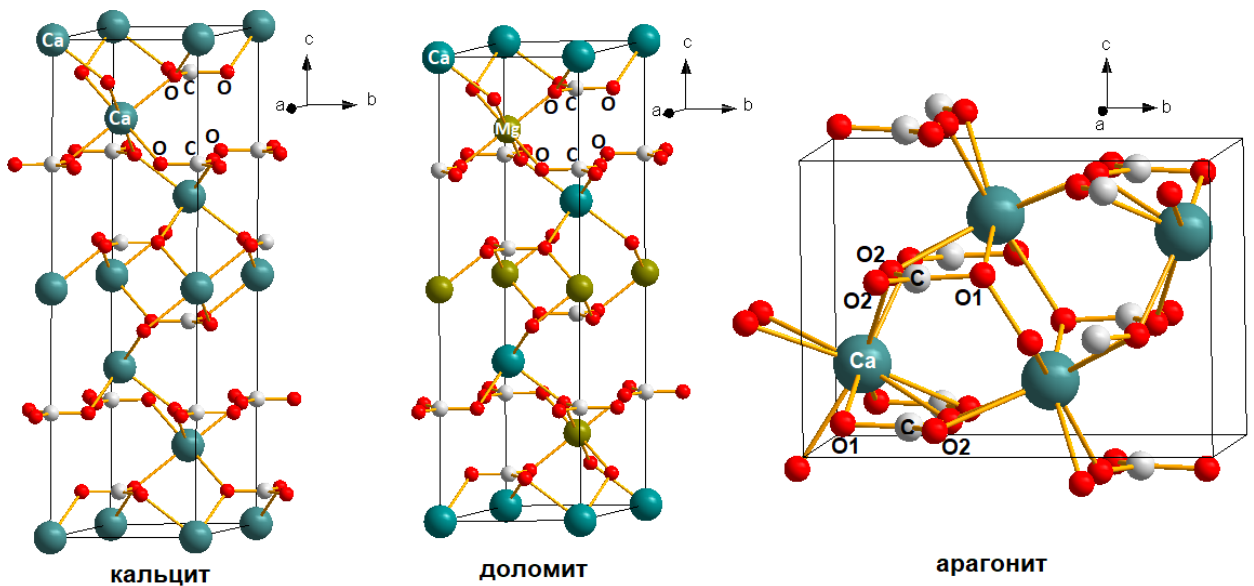


Рисунок 3.9 – Оптимизированные структуры кальцита, доломита и арагонита

В таблице 3.8 приведены оптимизированные структурные параметры карбонатов, рассчитанные методами DFT (функционал PBE) и DFT-D. В карбонатах со структурой доломита межатомные расстояния металл-кислород рассчитывались как средние $R_{M-O} = (R_{M1-O} + R_{M2-O})/2$. Также для сравнения приведены имеющиеся экспериментальные данные [85-90]. Видно, что вычисленные DFT значения параметров ячейки в большинстве случаев являются завышенными в сравнении с экспериментальными. Для DFT-D метода среднеквадратичное отклонение от экспериментальных значений объёмов элементарных ячеек V составляет 1.4 %, расстояний R_{M-O} - 0.4 %, R_{C-O} - 0.8 %.

На рисунке 3.10 и в таблице 3.9 приведены линейные аппроксимации зависимости вычисленных структурных параметров карбонатов (таблица 3.8) от эффективного ионного радиуса R_M [354] для кристаллов структуры кальцита-доломита (CD) и арагонита (A).

Таблица 3.8 - Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для карбонатов двухвалентных металлов

карбонат	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{M-O} (Å)	R_{C-O} (Å)
MgCO ₃	DFT	4.687	4.687	15.209	289.34	2.130	1.296
	DFT-D	4.663	4.663	15.009	282.58	2.110	1.294
	эксп.[85]	4.634	4.634	15.018	279.27	2.101	1.288
ZnCO ₃	DFT	4.704	4.704	15.230	291.94	2.138	1.295
	DFT-D	4.687	4.687	15.041	286.10	2.122	1.293
	эксп.[86]	4.656	4.656	15.072	281.69	2.114	1.287
CdCO ₃	DFT	4.995	4.995	16.576	358.15	2.330	1.297
	DFT-D	4.990	4.990	16.263	350.69	2.313	1.295
	эксп.[87]	4.921	4.921	16.297	341.73	2.293	1.279
CaCO ₃ _C	DFT	5.045	5.045	17.309	381.47	2.388	1.298
	DFT-D	5.025	5.025	17.022	372.28	2.366	1.296
	эксп.[88]	4.987	4.987	17.051	367.30	2.358	1.282
CaMg(CO ₃) ₂	DFT	4.856	4.856	16.257	332.00	2.260	1.296
	DFT-D	4.834	4.834	15.997	323.77	2.238	1.294
	эксп.[89]	4.808	4.808	16.017	320.71	2.236	1.281
CdMg(CO ₃) ₂	DFT	4.838	4.838	15.834	320.89	2.229	1.296
	DFT-D	4.827	4.827	15.584	314.53	2.214	1.294
	эксп.[87]	4.782	4.782	15.708	311.12	2.212	1.277

карбонат	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{M-O} (Å)	R_{C-O} (Å)
CaZn(CO ₃) ₂	DFT	4.866	4.866	16.268	333.53	2.262	1.297
	DFT-D	4.845	4.845	16.031	325.89	2.243	1.295
CaCO ₃ _A	DFT	5.006	8.005	5.841	234.07	2.553	1.296
	DFT-D	4.974	7.938	5.752	227.11	2.527	1.288
	эксп.[90]	4.961	7.970	5.742	227.07	2.528	1.286
SrCO ₃	DFT	5.149	8.415	6.169	267.24	2.675	1.299
	DFT-D	5.127	8.365	6.060	259.86	2.651	1.294
	эксп.[90]	5.108	8.414	6.027	259.00	2.650	1.287
BaCO ₃	DFT	5.354	8.885	6.653	316.52	2.842	1.301
	DFT-D	5.342	8.852	6.525	308.57	2.818	1.299
	эксп.[90]	5.315	8.904	6.434	304.48	2.808	1.293
PbCO ₃	DFT	5.198	8.439	6.253	274.28	2.702	1.300
	DFT-D	5.182	8.443	6.100	266.90	2.678	1.297
	эксп.[90]	5.183	8.499	6.147	270.78	2.693	1.284

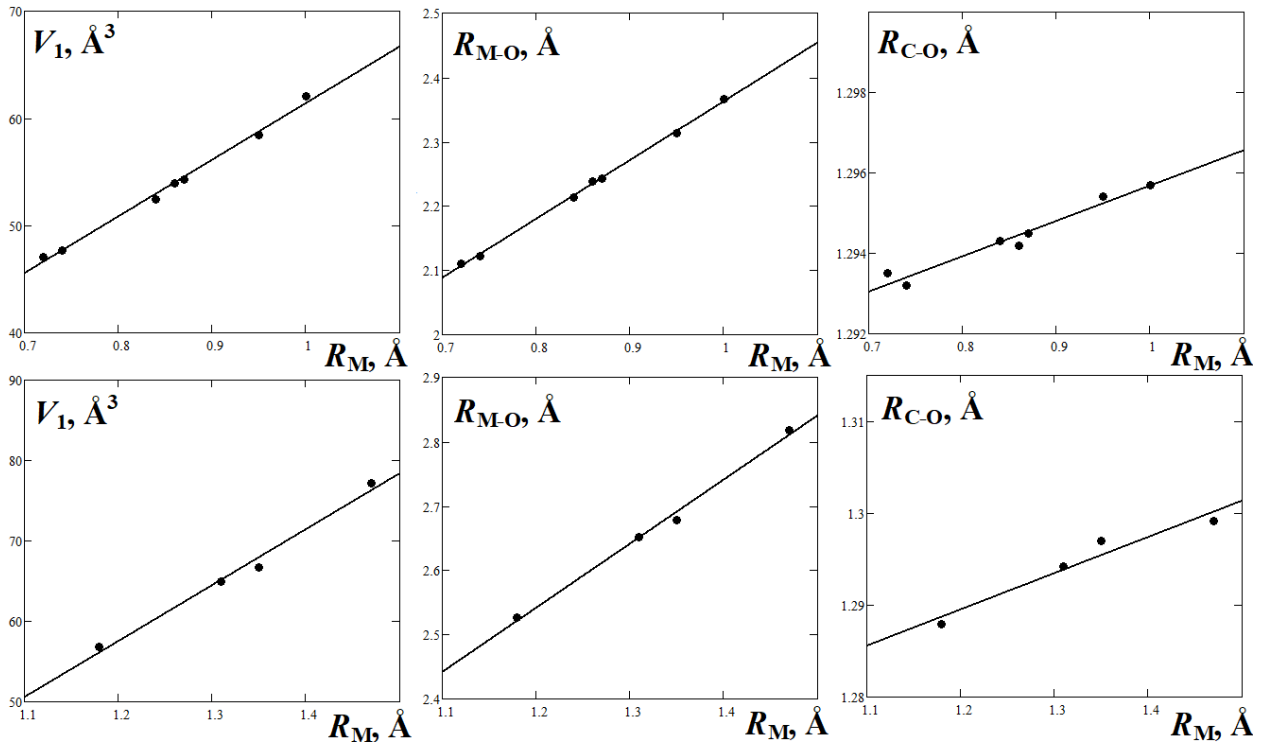


Рисунок 3.10 - Вычисленные зависимости объема на формульную единицу V_1 , длин связей М-О и С-О от радиуса катиона R_M для карбонатов со структурой типа кальцита и доломита (верхний ряд), типа арагонита (нижний ряд)

Таблица 3.9 - Зависимость рассчитанных постоянных решетки a, b, c (Å), объема элементарной ячейки на одну формульную единицу V_1 (Å³), межатомных расстояний R_{M-O}, R_{C-O} (Å) от радиуса катиона R_M в кристаллах со структурой кальцита-доломита (CD) и арагонита (A). В скобках указан коэффициент корреляции R для линейной аппроксимации

CD	A
$a = 3.699 + 1.335 \cdot R_M$ (0.995)	$a = 3.471 + 1.269 \cdot R_M$ (0.999)
$c = 10.017 + 6.834 \cdot R_M$ (0.978)	$b = 4.247 + 3.128 \cdot R_M$ (0.999)
	$c = 2.619 + 2.629 \cdot R_M$ (0.988)
$V_1 = 8.65 + 52.793 \cdot R_M$ (0.998)	$V_1 = -25.939 + 69.561 \cdot R_M$ (0.994)
$R_{M-O} = 1.451 + 0.913 \cdot R_M$ (0.999)	$R_{M-O} = 1.346 + 0.997 \cdot R_M$ (0.997)
$R_{C-O} = 1.287 + 0.009 \cdot R_M$ (0.979)	$R_{C-O} = 1.242 + 0.04 \cdot R_M$ (0.962)

Объемы, приходящиеся на формульную единицу V_1 , а также внутрианионные длины C-O связей и межионные расстояния M-O почти линейно возрастают с ростом радиуса катиона R_M (рис.3.10). Линейные корреляции также наблюдаются и между самими структурными параметрами. В CD кристаллах существует линейная зависимость между постоянными решетки a и c : $c(\text{Å}) = -8.174 + 4.965 \cdot a$ ($R = 0.95$). Для межатомных расстояний $R_{C-O}(\text{Å}) = 1.286 + 1.65 \cdot 10^{-4} \cdot V_1$ ($R = 0.98$). Для всех карбонатов, независимо от структуры $R_{M-O}(\text{Å}) = 0.88 + 0.026 \cdot V_1$ ($R = 0.92$), что можно использовать для нахождения межатомных расстояний по известным значениям объема элементарной ячейки.

Формулы линейной интерполяции можно использовать для оценки кристаллических параметров твердых растворов карбонатов. Таблица 3.10 иллюстрирует сравнительные результаты постоянных решетки твердых растворов $M_1xM_2_{1-x}CO_3$ измеренных экспериментально и полученных по формуле $f = f_0 + f_1 \cdot (x \cdot R_{M1} + (1-x) \cdot R_{M2})$ с коэффициентами f_0, f_1 из табл. 3.9, столбец CD. Как это следует из таблицы 3.10, имеет место хорошее совпадение измеренных [87, 355] и предсказанных кристаллических параметров.

Таблица 3.10 - Постоянные решетки a , c , объём ячейки V твердых растворов, полученные из эксперимента [87, 355] и предсказанные по формулам табл. 3.9

твердый раствор	метод	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Mg}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{CO}_3$, $R\bar{3}c$	эксп. [87]	4.763	15.609	306.60
	предсказанные	4.783	15.566	309.09
$\text{Ca}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{CO}_3$, $R\bar{3}c$	эксп. [355]	4.968	16.826	359.65
	предсказанные	5.012	16.738	363.42

На рис. 3.11 представлены распределения электронной плотности ρ для карбонатов магния, кальция, кадмия и цинка. Видно, что внутри карбонат анионов реализуется существенная ковалентная связь. Электронные плотности между катионами и кислородами анионов более существенны для карбонатов кадмия и цинка. Электронная плотность ρ_c для связей Mg-O и C-O составляет 0.033 и 0.344 а.е., соответственно, что согласуется с экспериментальными данными [100].

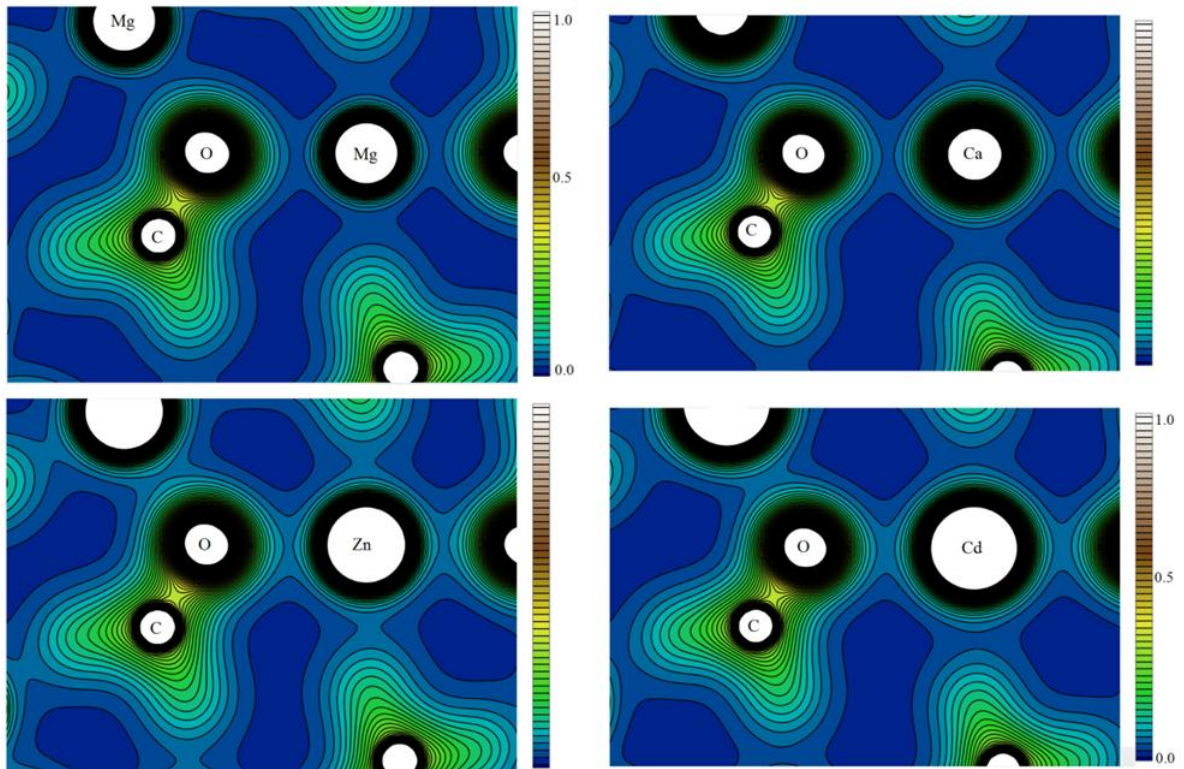


Рисунок 3.11 - Распределение электронной плотности для карбонатов металлов

Также имеют место слабые анион-анионные взаимодействия, реализуемые посредством контактов $O \cdots O$, для которых $\rho_c = 0.012$ а.е. Близкие значения электронной плотности ρ_c имеет в кальците для Ca-O, C-O и $O \cdots O$ [100].

Таблица 3.11 иллюстрирует численные значения параметров химической связи исследуемых карбонатов. Для связей металл-кислород (M-O) с участием катионов значительной электроотрицательности (Cd, Zn) характерны относительно большие величины заселенностей перекрывания P_{M-O} . Заряды катионов уменьшаются с ростом их электроотрицательности. Заряды катионов в тригональных карбонатах аппроксимируются линейной функцией электроотрицательности χ_M как $q_M = 2.77 - 1.00 \cdot \chi_M$ ($R^2 = 0.91$). Заселенность перекрывания P_{M-O} в кристаллах с октаэдрической координацией металла кислородом линейно увеличивается с ростом χ_M как $P_{M-O} = -0.11 + 0.12 \cdot \chi_M$ ($R^2 = 0.73$).

Таблица 3.11 - Катионные заряды q_M (e), заселенности связей P_{A-B} для карбонатов металлов

карбонаты	$q_M, e $	P_{M-O}, e	P_{C-O}, e
MgCO ₃	1.631	0.036	0.387
кальцит	1.681	0.018	0.380
ZnCO ₃	1.093	0.115	0.255
CdCO ₃	1.164	0.060	0.300
CaMg(CO ₃) ₂	1.657	0.027	0.375
CdMg(CO ₃) ₂	1.411	0.047	0.340
CaZn(CO ₃) ₂	1.401	0.065	0.322
арагонит	1.685	0.017	0.341
SrCO ₃	1.844	0.003	0.351
BaCO ₃	1.786	0.008	0.387
PbCO ₃	1.343	0.033	0.360

В отличие от нитратов и карбонатов металлов, анионы хлоратов являются пирамидальными, а не плоскими. На рис. 3.12 приведены оптимизированные структуры хлоратов щелочных металлов. В таблице 3.12 приведены соответствующие оптимизированные структурные параметры, а также имеющиеся экспериментальные [97, 98] и расчетные [99] данные.

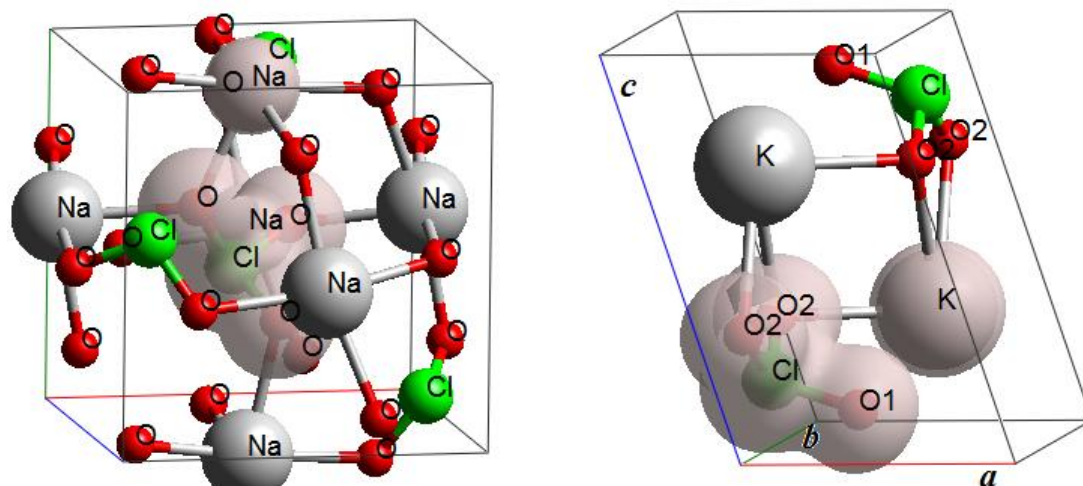


Рисунок 3.12 - Оптимизированные структуры и изоповерхности ($\rho=0.03$ $e\cdot\text{бор}^{-3}$) 3D электронной плотности для хлоратов $M\text{ClO}_3$ ($M= \text{Na}, \text{K}$)

Видно, что предсказанные значения параметров решетки хлоратов металлов согласуются с расчетными результатами [99]. Вычисленные DFT-D параметры решетки отличны от экспериментальных [97, 98] менее чем на 3 %. Также из таблицы 3.12 видно, что объемы, металл-кислородные расстояния и длины связей в хлорат анионах с ростом катионного радиуса увеличиваются. Аналогично нитратам щелочных металлов, ближайшими соседями катионов натрия являются шесть атомов кислорода, тогда как для калия - девять.

Таблица 3.12 - Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для хлоратов щелочных металлов $M\text{ClO}_3$ ($M= \text{Na}, \text{K}$)

$M\text{ClO}_3$	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R_{M-O} (Å)	R_{Cl-O} (Å)
NaClO_3	DFT	6.690	6.690	6.690	90	299.48	2.480	1.557
	DFT-D	6.618	6.618	6.618	90	289.85	2.452	1.556
	эксп.[97]	6.576	6.576	6.576	90	284.35	2.459	1.485
KClO_3	DFT	4.712	5.745	7.214	107.61	186.12	2.964	1.560
	DFT-D	4.807	5.557	6.966	111.47	173.18	2.898	1.559
	DFT [99]	4.722	5.717	7.256	107.22	187.11	-	1.501
	DFT-D [99]	4.733	5.546	7.041	110.94	172.71	-	1.500
	эксп.[98]	4.657	5.591	7.099	109.65	174.07	2.923	1.494

На рис. 3.13 приведены распределения электронной плотности для NaClO_3 и KClO_3 . Интервалы между изолиниями $0.01 e \cdot \text{бор}^{-3}$. В анионах атомы Cl и O имеют большое число общих замкнутых контуров, что указывает на возможность ковалентной связи. Для анионов и катионов видно наличие только одного общего контура. Зарядовая плотность локализована на анионах и катионах в соответствии с ионным характером связи между ними.

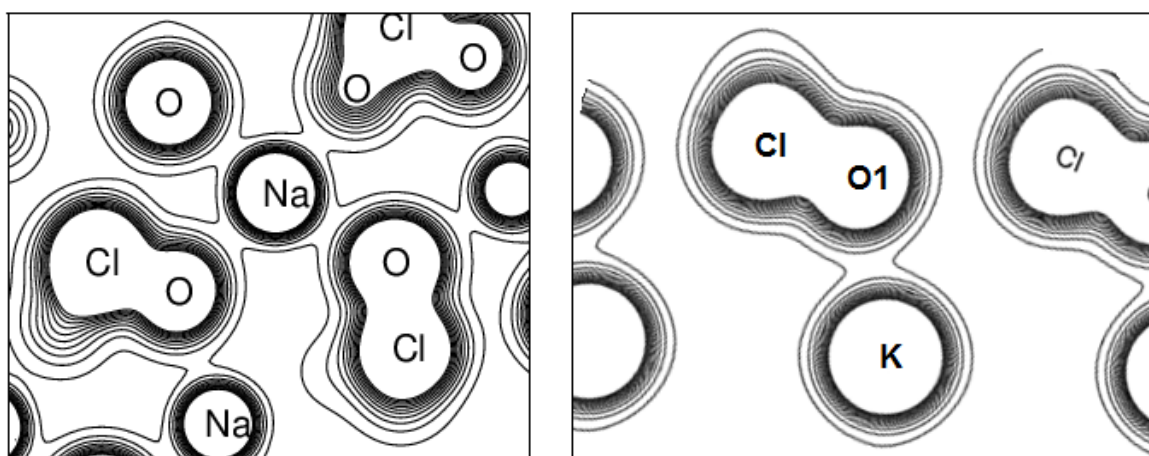


Рисунок 3.13 - Распределение электронной плотности MClO_3 (M: Na, K)

В таблице 3.13 для связей А-В приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , Лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c хлоратов щелочных металлов. Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.12. Расстояния R_c для внутрианионных связей практически не меняются ($\sim 0.76 \text{ \AA}$) и, как и ковалентный радиус центрального атома (1.02 \AA [349]), больше чем в нитратах. Для М-О связей изменения существенны и возрастают с радиусом катиона как $R_c = 0.247 + 0.905 \cdot R_M$. При этом средне-квадратичное отклонение R_c от R_M составляет менее 14 %. Таким образом, R_c можно использовать для оценки эффективных катионных радиусов.

Таблица 3.13 - Топологические свойства электронной плотности, вычисленные в критических точках для связей А-В хлоратов щелочных металлов $MClO_3$

$MClO_3$	Связи А-В	R_{A-B} (Å)	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
$NaClO_3$	Cl-O	1.556	0.287	-0.400	-0.392
	Na-O	2.439	0.014	0.082	0.004
$KClO_3$	Cl-O1	1.5599	0.288	-0.404	-0.394
	Cl-O2	1.5587	0.291	-0.418	-0.402
	K-O1	2.8135	0.013	0.054	0.002
	K-O2	2.8295	0.012	0.053	0.003

Поскольку для М и О хлоратов натрия и калия имеется только один общий контур (рис. 3.13), электронная плотность ρ_c для связи М-О не превышает 0.02 а.е. (табл. 3.13). При этом $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует о замкнутом (ионном) характере связи. Вместе с тем, для Cl-O связей величины плотности ρ_c на порядок больше, Лапласиан и плотность энергии отрицательны, что указывает на ковалентную связь внутри хлорат аниона. Расчеты согласуются с экспериментальными ρ_c (в скобках, работа [100]) для Cl-O связей (0.355 а.е.) и Na-O связей (0.013 а.е.) хлората натрия.

Заряды центрального атома (хлора) для хлоратов щелочных металлов (табл. 3.14) существенно больше зарядов центрального атома (азота) в нитратах металлов. Малликеновские заряды $NaClO_3$ согласуются с AIM зарядами, вычисленными методом Бейдера из теоретической и экспериментальной (в скобках) электронной плотности: $Q_{Na} = +0.899 e$ (+0.91 e [100]), $Q_{Cl} = +1.536 e$ (+1.36 e), $Q_O = -0.812 e$ (-0.76 e). Таким образом, несколько меньшая величина R_c в сравнении с ковалентным радиусом хлора обусловлена наличием у него значительного заряда. Поскольку заряды хлора и кислорода противоположны по знаку, связь внутри анионов ковалентная полярная. Катионные заряды близки 0.9 e, что указывает на ионную связь между щелочными металлами и хлорат- анионами.

Таблица 3.14 - Катионные электроотрицательности χ_M и заряды q_M (e), заряды хлора q_{Cl} и кислорода q_O (e), заселенности связей P_{A-B} (e) для хлоратов $MClO_3$

свойства	KClO₃	NaClO₃
χ_M	0.82	0.93
q_M	+0.958	+0.950
q_{Cl}	+1.381	+1.429
q_O	-0.780	-0.793
P_{Cl-O}	0.146	0.147
P_{M-O}	0.018	0.022

Заселенность перекрывания электронных облаков атомов хлора и кислорода P_{Cl-O} в хлоратах щелочных металлов значительно больше, чем для металла и кислорода P_{M-O} (табл. 3.14), что указывает на различный характер химической связи. С ростом электроотрицательности катиона катионные заряды уменьшаются, металл-кислородные заселенности увеличиваются, следовательно, степень ионности уменьшается. В то же время КТС плотности ρ_c для М-О связей с ростом χ_M увеличиваются.

В хлоратах щелочных металлов, как и в нитратах, имеют место слабые связывающие анион-анионные взаимодействия (Таблица 3.15). Так, для хлората натрия $ClO_3 \cdots ClO_3$ анионные взаимодействия происходят посредством слабых взаимодействий между атомами хлора и кислорода ($Cl \cdots O$) и между атомами кислорода ($O \cdots O$). Расчитанные ρ_c и $\Delta\rho_c$ для $Cl \cdots O$ взаимодействий (табл. 3.16) согласуются с экспериментальными значениями $\rho_c = 0.010$ а.е. и $\Delta\rho_c = 0.042$ а.е. [100]. Лапласиан в КТС положительный, что указывает на замкнутый (электростатический и дисперсионный) характер связывающих анион-анионных взаимодействий в хлоратах. Энергии $O \cdots O$ и $Cl \cdots O$ взаимодействий равны 2.96 и 6.54 кДж/моль, соответственно. Подобно $NaClO_3$, в хлорате калия существуют слабые анион-анионные взаимодействия $Cl \cdots O$ и $O \cdots O$. Интересно отметить, что в хлорате калия кроме $Cl \cdots O$ и $O \cdots O$ появляются взаимодействия между центральными атомами анионов $Cl \cdots Cl$.

Таблица 3.15 - Топологические свойства в КТС и энергии взаимодействия для слабых анионных...анионных взаимодействий хлоратов $MClO_3$ ($M=Na, K$)

$MClO_3$	СВЯЗИ А-В	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)	E_{int} (кДж/моль)
$NaClO_3$	$Cl \cdots O$	0.009	0.033	0.0016	6.54
	$O \cdots O$	0.005	0.017	0.0010	2.96
$KClO_3$	$Cl \cdots O1$	0.006	0.020	0.0011	3.68
	$Cl \cdots O2$	0.003	0.010	0.0007	1.56
	$O1 \cdots O1$	0.003	0.011	0.0007	1.67
	$O2 \cdots O2$	0.004	0.016	0.0010	2.51
	$Cl \cdots Cl$	0.003	0.010	0.0007	1.56

Видно, что энергии анион...анионных взаимодействий E_{int} для хлората натрия выше, чем для хлората калия.

В отличие от хлоратов, анионы перхлоратов имеют тетраэдрическую структуру. На рис. 3.14 приведены оптимизированные структуры перхлоратов лития, натрия и калия. На рис. 3.15 для перхлоратов при нормальном давлении приведены оптимизированные структурные параметры.

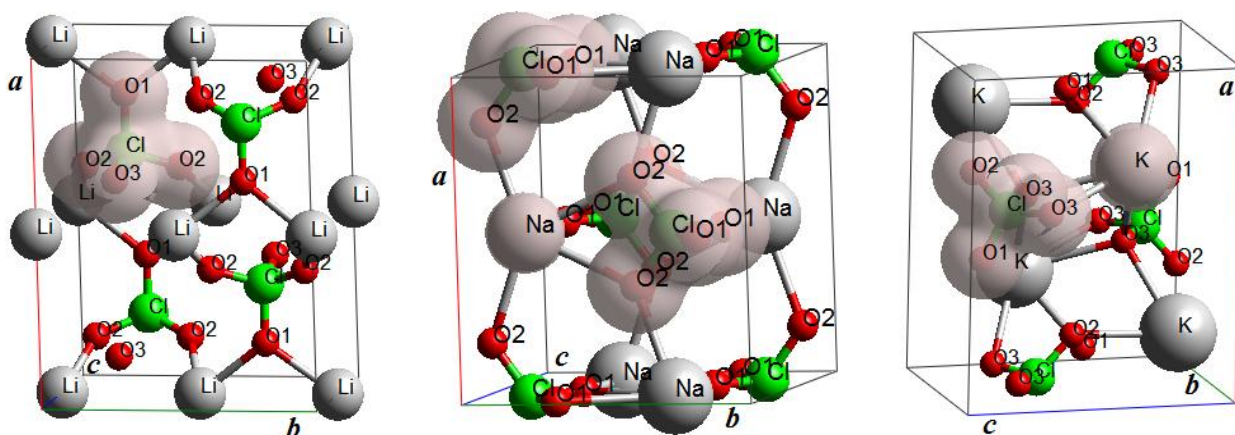


Рисунок 3.14 - Оптимизированная структура и изоповерхности ($\rho=0.03 \text{ e}^- \text{бор}^{-3}$)

3D электронной плотности для перхлоратов $MClO_4$ ($M=Li, Na, K$)

Также для сравнения представлены экспериментальные данные [101-103]. Отличия DFT и DFT-D структурных параметров составляют $\sim 5\%$. Видно, что в результате учета дисперсионной поправки для $MClO_4$ ($M=Li, Na, K$) получаются более разумные структурные параметры.

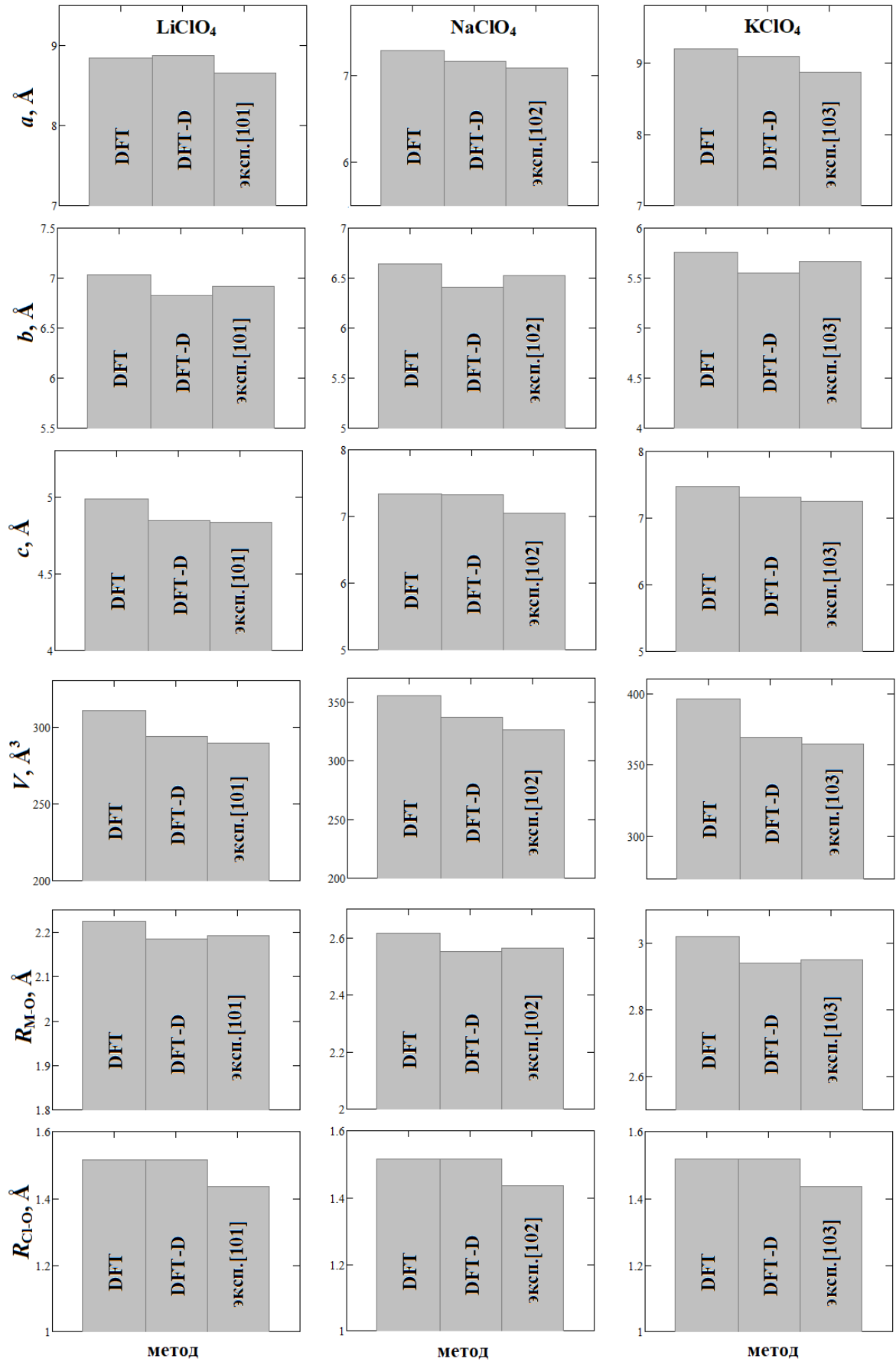


Рисунок 3.15 - Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для перхлоратов щелочных металлов MClO_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Ближайшими соседями катионов лития являются шесть атомов кислорода, тогда как для натрия и калия - восемь и десять, соответственно. Длины связей М-О зависят от радиуса катиона на порядок сильнее, чем внутрианионные Cl-O (рис. 3.16). Для DFT-D вычислений объем формульной единицы V_1 зависит от катионного радиуса R_M как $V_1=58.55+25.75 \cdot R_M$ (корреляция составляет 99 %). С ростом катионного радиуса рассчитанные металл-кислородные расстояния возрастают как $R_{M-O} = 1.550+1.007 \cdot R_M$ (корреляция составляет 99.9 %), а внутрианионные длины связей как $R_{Cl-O} = 1.511+0.004 \cdot R_M$ (корреляция 97 %).

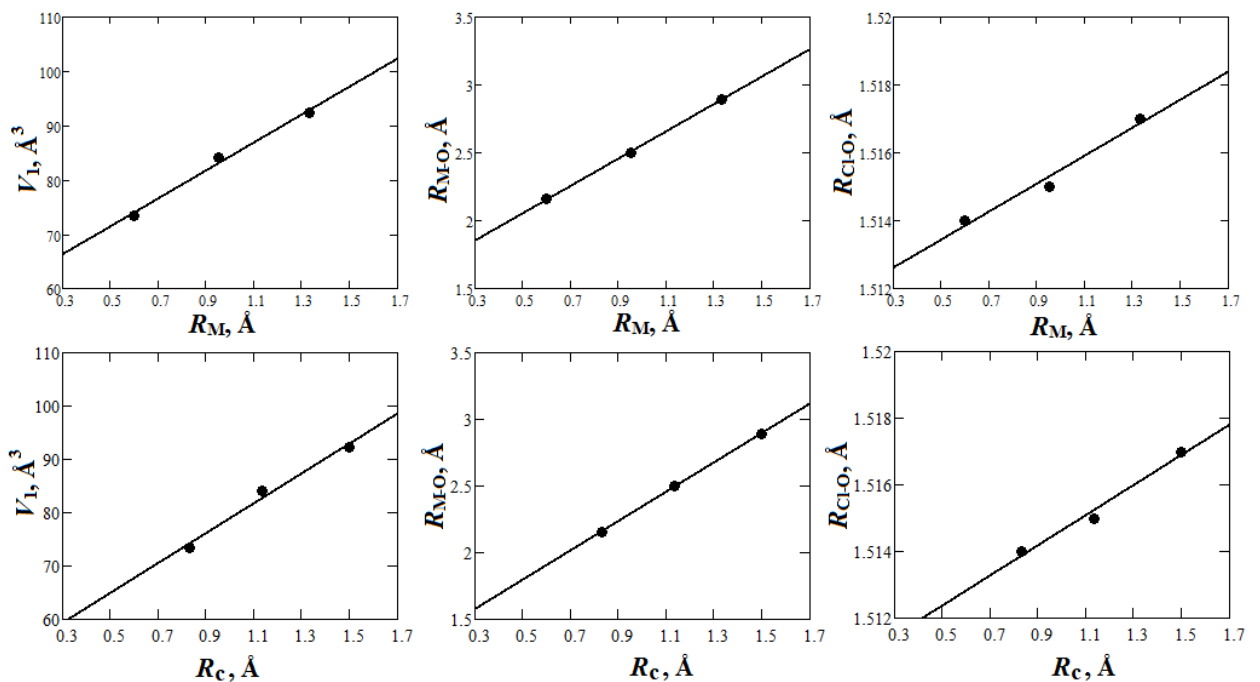


Рисунок 3.16 - Вычисленные зависимости формульного объема V_1 , длин связей М-О и Cl-O от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для перхлоратов $MCIO_4$

Распределения электронных плотностей $Li(Na)ClO_4$ и $KClO_4$ соответственно в ab и ac плоскостях, приведены на рис. 3.17. Разделение между изолиниями $0.01 e/\text{бор}^3$. Значительное число общих изолиний для атомов хлора и кислорода указывает на ковалентную связь между атомами внутри перхлорат-анионов.

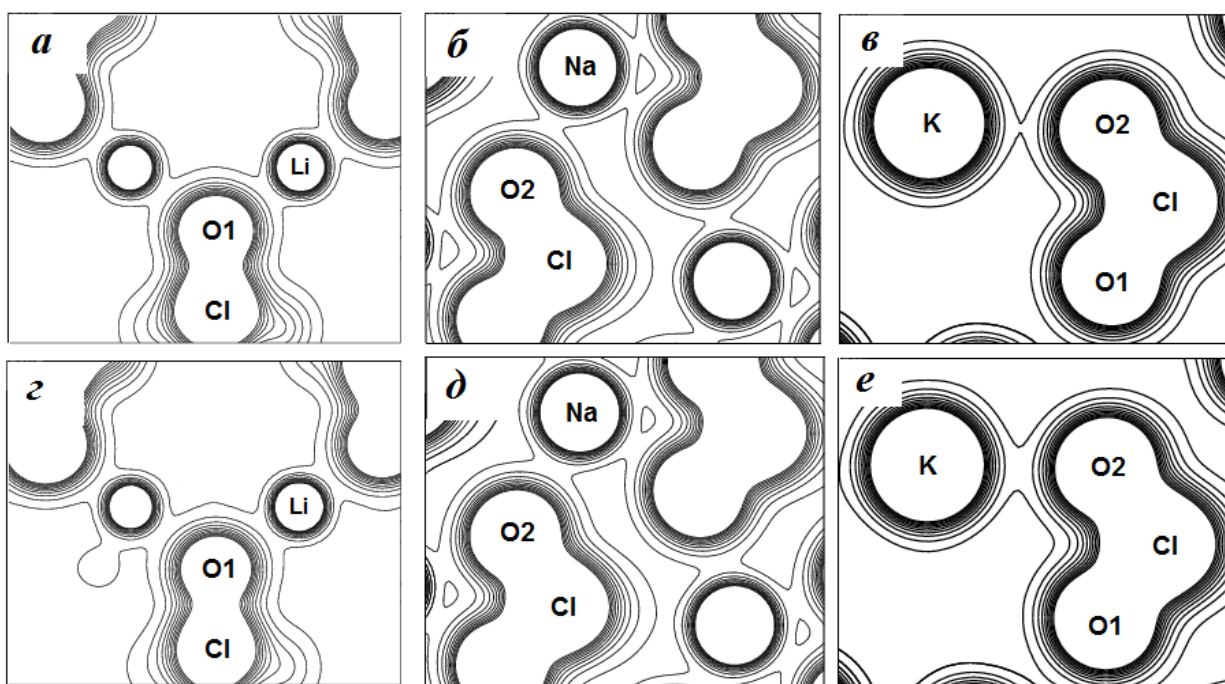


Рисунок 3.17 - Карты электронной плотности $MClO_4$ ($M = Li, Na, K$) при давлениях $P=0$ ГПа (*a, б, в*), $P=1.5$ ГПа (*z*), $P=2$ ГПа (*д, e*)

С другой стороны, локализация электронной плотности на ионах (рис. 3.17) должна приводить к преимущественно ионной связи между анионами и катионами. В результате внешнего давления происходит распространение заряда в межионном пространстве (рис. 3.17).

В таблице 3.16 для связей А-В (с длинами R_{A-B} и расстояниями R_c между ядром А и критической точкой) приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c перхлоратов щелочных металлов.

Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.14. Расстояния R_c для внутрианионных связей практически не меняются ($\sim 0.72 \text{ \AA}$) и близки к соответствующим R_c в хлоратах. Для М-О связей изменения существенны и возрастают с радиусом катиона как $R_c = 0.275 + 0.916 \cdot R_M$. При этом среднеквадратичное отклонение R_c от R_M составляет менее 25 %. Таким образом, R_c можно использовать для оценки эффективных катионных радиусов.

Таблица 3.16 - Топологические свойства электронной плотности, вычисленные в критических точках для связей А-В перхлоратов щелочных металлов MClO₄

MClO ₄	Связи А-В	R _{А-В} (Å)	ρ_c (a.e.)	$\Delta\rho_c$ (a.e.)	H _c (a.e.)
LiClO ₄	Cl-O1	1.5313	0.311	-0.564	-0.4569
	Cl-O2	1.5022	0.327	-0.682	-0.5025
	Cl-O3	1.5202	0.318	-0.594	-0.4749
	Li-O1	2.1407	0.015	0.104	0.0060
	Li-O2	2.0824	0.016	0.121	0.0072
	Li-O3	2.3298	0.009	0.058	0.0037
NaClO ₄	Cl-O1	1.5127	0.322	-0.632	-0.487
	Cl-O2	1.5174	0.320	-0.605	-0.480
	Na-O1	2.4631	0.012	0.073	0.0043
	Na-O2	2.5304	0.011	0.065	0.0039
KClO ₄	Cl-O1	1.5061	0.325	-0.650	-0.4953
	Cl-O2	1.5167	0.320	-0.604	-0.4802
	Cl-O3	1.5233	0.317	-0.584	-0.4718
	K-O1	2.9739	0.007	0.036	0.0023
	K-O2	2.9031	0.010	0.045	0.0024
	K-O3	2.8503	0.012	0.053	0.0026

На рисунке 3.16 показаны вычисленные зависимости объема на формульную единицу V_1 , длин связей М-О и Cl-О от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для перхлоратов MClO₄. В линейной аппроксимации объемы V_1 , расстояния металл-кислород и внутрианионные длины связей изменяются в зависимости от радиуса катиона вдоль линии связи как $V_1=50.92+28.02 \cdot R_c$ (корреляция 98 %), $R_{M-O}=1.247+1.1 \cdot R_c$ (99.9 %) и $R_{Cl-O}=1.51+0.0045 \cdot R_c$ (98 %), соответственно. Таким образом, объемы, металл-кислородные расстояния и длины связей в перхлорат-анионах увеличиваются с ростом размера катиона вдоль линии связи.

Поскольку для М и О перхлоратов имеется только один общий контур (рис. 3.17), критическая плотность для связи М-О не превышает 0.02 а.е. (табл. 3.16). При этом $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует о взаимодействиях типа замкнутых оболочек между М и О. Вместе с тем, для Cl-О связей вели-

чины плотности ρ_c на порядок больше, $\Delta\rho_c < 0$ и $H_c < 0$, что указывает на ковалентную связь внутри перхлорат аниона.

Катионные электроотрицательности χ_M вместе с вычисленными катионными зарядами q_M , зарядами хлора q_{Cl} и средними зарядами кислорода q_O для $MClO_4$ приведены в Таблице 3.17. Заряды центрального атома для $MClO_4$ существенно больше зарядов центрального атома в нитратах металлов и несколько больше, чем в $MClO_3$. При этом теоретический заряд q_{Cl} для $KClO_4$ хорошо согласуется с экспериментальной величиной $+2.2 |e|$, полученной посредством интегрирования экспериментальной электронной плотности [106].

Таблица 3.17 - Катионные электроотрицательности χ_M и заряды $q_M (e)$, заряды хлора q_{Cl} и кислорода $q_O(e)$, заселенности связей $P_{A-B}(e)$ для перхлоратов $MClO_4$

свойства	KClO₄	NaClO₄	LiClO₄
χ_M	0.82	0.93	0.98
q_M	+0.981	+0.951	+0.854
q_{Cl}	+1.863	+1.841	+1.858
q_O	-0.711	-0.698	-0.678

Таким образом, несколько меньшая величина R_c в сравнении с ковалентным радиусом хлора (1.02 Å) обусловлена наличием у него значительного заряда. Теоретические заряды, вычисленные методом Бейдера для $KClO_4$ ($Q_K=+0.95$ (+1.0 [106]), $Q_{Cl}=+2.037$ (+2.3), $Q_O= -0.749$ (-0.8) e), также хорошо согласуются с приведенными в таблице 3.17. Поскольку заряды хлора и кислорода противоположны по знаку, связь внутри анионов ковалентная полярная. Катионные заряды близки 0.9 e , что указывает на ионную связь между щелочными металлами и перхлорат- анионами.

Следует отметить, что катионные заряды q_M , следовательно, и ионность, уменьшаются с увеличением электроотрицательности χ_M . При линейной аппроксимации $1.573 - 0.708 \cdot \chi_M$ корреляция составляет 76.2 %. Таким образом, максимальные катионные заряды и ионность соответствуют перхлоратам на-

трия и калия. В то же время плотности ρ_c для М-О связей с ростом χ_M увеличиваются.

В табл. 3.18 представлены рассчитанные барические коэффициенты зависимости (3.1) для зарядов атомов в $MClO_4$. Внешнее давление вызывает уменьшение зарядов Q_M и увеличение (по абсолютной величине) зарядов Q_{Cl} , Q_O . Таким образом, также как и в случае нитратов щелочных металлов, ионность с давлением уменьшается. Заряды Q_M стабильны (слабо меняются), особенно в сравнении с зарядами Q_{Cl} перхлорат-анионов. Для перхлоратов натрия и калия различия барических зависимостей зарядов больше, чем для перхлората лития.

Таблица 3.18 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления (3.1) для атомных зарядов Q_A ($|e|$) и заселенностей связи P_{A-B} ($|e|$) перхлоратов

$MClO_4$	Заряды	f_0	$f_1 10^3$	$f_2 10^3$
LiClO₄	Q_{Li}	+0.8540	-2.0052	0.1409
	Q_{Cl}	+1.8591	11.600	-0.3967
	Q_{O1}	-0.7289	-3.1714	0.2656
	Q_{O2}	-0.6511	-1.2286	-0.1549
	Q_{O3}	-0.6821	-3.9714	0.2703
	P_{Cl-O1}	0.1900	2.0085	-0.1000
	P_{Cl-O2}	0.2161	1.5714	-0.1857
	P_{Cl-O3}	0.2040	1.0074	-0.1200
NaClO₄	Q_{Na}	+0.9511	-0.4626	-0.0393
	Q_{Cl}	+1.8413	8.7577	-0.0734
	Q_{O1}	-0.6911	-2.0652	0.0395
	Q_{O2}	-0.7051	-2.0823	0.0168
	P_{Cl-O1}	0.1951	1.4721	-0.1599
	P_{Cl-O2}	0.2010	2.0011	-0.1220
KClO₄	Q_K	+0.9649	-1.5429	0.1714
	Q_{Cl}	+1.8631	14.772	-0.1857
	Q_{O1}	-0.6689	-4.4286	-0.1932
	Q_{O2}	-0.6959	-4.7429	0.4714
	Q_{O3}	-0.7319	-2.0286	-0.1657
	P_{Cl-O1}	0.2039	0.5286	0.0587
	P_{Cl-O2}	0.1910	2.0479	0.1401
	P_{Cl-O3}	0.1930	2.0037	0.1233

Изменения атомных Малликеновских зарядов для неэквивалентных атомов различны (табл. 3.18). Так, для LiClO_4 заряд кислорода Q_{O1} изменяется со скоростью $0.003 |e|/\text{ГПа}$, в то время как градиент для Q_{O2} равен $0.001 |e|/\text{ГПа}$. Следовательно, различие между зарядами неэквивалентных атомов кислорода $O1$ и $O2$ с давлением увеличивается как $0.002 |e|/\text{ГПа}$.

Заселенности М-О связей ($M = \text{Li, Na, K}$) меньше чем $0.01 |e|$, что указывает на ионную связь между металлами и перхлорат группами ClO_4 . Вычисленные коэффициенты барических зависимостей (3.1) для $P_{\text{Cl-O}}$ заселенностей связей $M\text{ClO}_4$ приведены в таблице 3.18. Барические зависимости заселенностей связей для перхлоратов щелочных металлов практически линейны ($f_2 \ll f_1$). Сравнительно высокие значения для $P_{\text{Cl-O}}$ отражают ковалентный характер химической связи между атомами (Cl-O) в перхлорат-анионах. Таблица демонстрирует, что заселенности этих ковалентных связей растут с давлением, за исключением Cl-O2. Заселенности связей и их барические зависимости для неэквивалентных атомов различны (табл. 3.18).

В перхлоратах щелочных металлов, как в хлоратах и нитратах, имеют место слабые связывающие анион-анионные взаимодействия (Таблица 3.19).

Таблица 3.19 - Топологические свойства в КТС и энергии взаимодействия для слабых анионных-анионных взаимодействий перхлоратов $M\text{ClO}_4$

$M\text{ClO}_4$	Связи А-В	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)	E_{int} (кДж/моль)
LiClO_4	O1...O2	0.011	0.042	0.0019	8.70
	O1...O3	0.012	0.047	0.0021	9.88
	O2...O2	0.010	0.041	0.0021	7.98
	O2...O3	0.008	0.029	0.0015	5.58
NaClO_4	O1...O1	0.008	0.035	0.0020	6.24
	O1...O2	0.007	0.029	0.0017	5.10
KClO_4	O1...O1	0.005	0.018	0.0011	3.07
	O1...O2	0.005	0.019	0.0012	3.18
	O2...O3	0.006	0.022	0.0013	3.90
	O3...O3	0.006	0.021	0.0012	3.79

Однако в перхлоратах щелочных металлов обнаруживаются только слабые взаимодействия $O^{\cdots}O$. Видно, что энергии анион-анионных взаимодействий E_{int} для перхлоратов с катионами лития и натрия выше, чем для перхлората калия.

Прежде всего, была выполнена оптимизация геометрии рассматриваемых сульфатов. Также как и перхлорат-анионы, сульфат-анионы имеют тетраэдрическую структуру. На рис. 3.18 приведены оптимизированные структуры сульфатов металлов.

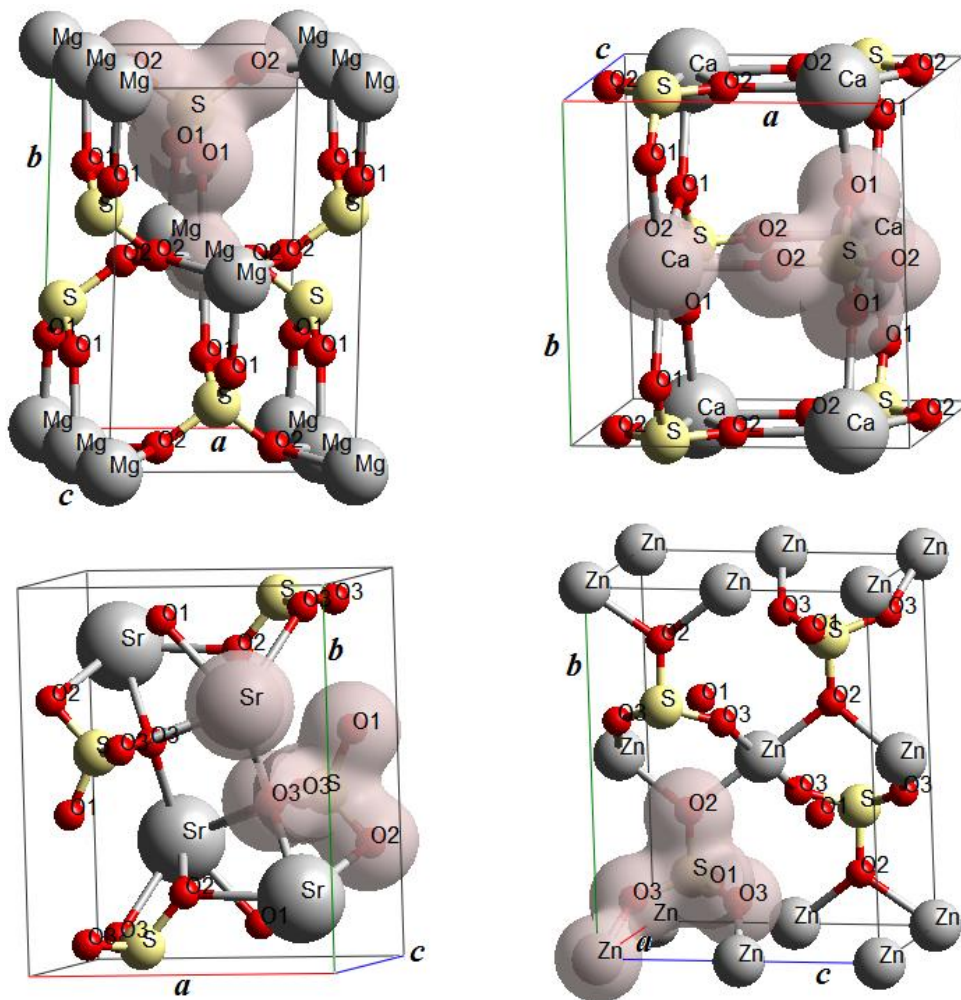


Рисунок 3.18 - Оптимизированные структуры и изоповерхности ($\rho=0.03 \text{ e}^- \cdot \text{бор}^{-3}$) 3D электронной плотности для сульфатов MSO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}$)

Вычисленные структурные параметры разумно согласуются с экспериментальными (табл. 3.20). Для сульфатов значения объемов, вычисленные мето-

дом DFT-D (с учетом дисперсионных vdW взаимодействий), отличаются от экспериментальных менее чем на 2.5 %. Это лучше чем результаты других теоретических вычислений [117-120], выполненных без учета взаимодействий ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие Ван-дер-Ваальса влияет на структурные параметры, приводя к изменениям ~ 5 %. Катионы магния и цинка окружены шестью атомами кислорода, катион кальция - восемью, тогда как катион бария имеет 12 ближайших кислорода. Изоструктурными бариту являются целестин (SrSO_4) и англезит (PbSO_4).

Таблица 3.20 - Вычисленные и экспериментальные параметры решетки и средние длины связей для сульфатов металлов MSO_4 ($M = \text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Pb}$)

MSO_4	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$R_{\text{M-O}}$ (Å)	$R_{\text{S-O}}$ (Å)
MgSO₄	DFT	5.248	8.000	6.603	277.2	2.125	1.517
	DFT-D	5.236	7.842	6.396	262.6	2.091	1.515
	эксп. [113]	5.169	7.868	6.467	262.9	2.097	1.472
CaSO₄	DFT	7.137	7.129	6.308	320.9	2.497	1.518
	DFT-D	7.013	6.982	6.355	311.1	2.478	1.516
	эксп. [114]	7.000	6.992	6.241	305.4	2.467	1.481
SrSO₄	DFT	6.991	8.462	5.430	321.2	2.776	1.519
	DFT-D	6.915	8.364	5.374	310.8	2.746	1.517
	эксп.[115]	6.870	8.371	5.355	307.9	2.745	1.474
BaSO₄	DFT	7.300	9.027	5.551	365.7	2.923	1.522
	DFT-D	7.200	8.931	5.511	354.3	2.891	1.520
	эксп.[115]	7.157	8.884	5.457	346.9	2.878	1.478
PbSO₄	DFT	7.127	8.580	5.501	336.4	2.835	1.524
	DFT-D	7.036	8.395	5.521	326.1	2.808	1.522
	эксп.[115]	6.959	8.482	5.398	318.6	2.784	1.490
ZnSO₄	DFT	4.828	8.714	6.820	286.9	2.150	1.520
	DFT-D	4.739	8.698	6.685	275.5	2.126	1.518
	эксп.[116]	4.774	8.604	6.746	277.1	2.132	1.476

Обнаружено, что существует линейная зависимость между объемом элементарной ячейки V и катионным радиусом R_M в виде $V=a+b \cdot R_M$. Для

DFT-D вычислений корреляция составляет 96.0 % и соответствующие параметры $a=185.28 \text{ \AA}^3$, $b=120.10 \text{ \AA}^2$. Соответственно, $V_1=46.34+30.03 \cdot R_M$. Также линейную зависимость можно установить для рассчитанных металл-кислородных расстояний в виде $R_{M-O}=a+b \cdot R_M$ ($a=1.241 \text{ \AA}$, $b=1.267$), где корреляция составляет 97.7 %. Таким образом, объемы и металл-кислородных расстояния почти линейно увеличиваются с увеличением катионного радиуса (рис. 3.19). Внутрианионные длины связей увеличиваются в значительно меньшей степени как $R_{S-O} = 1.511+0.007 \cdot R_M$.

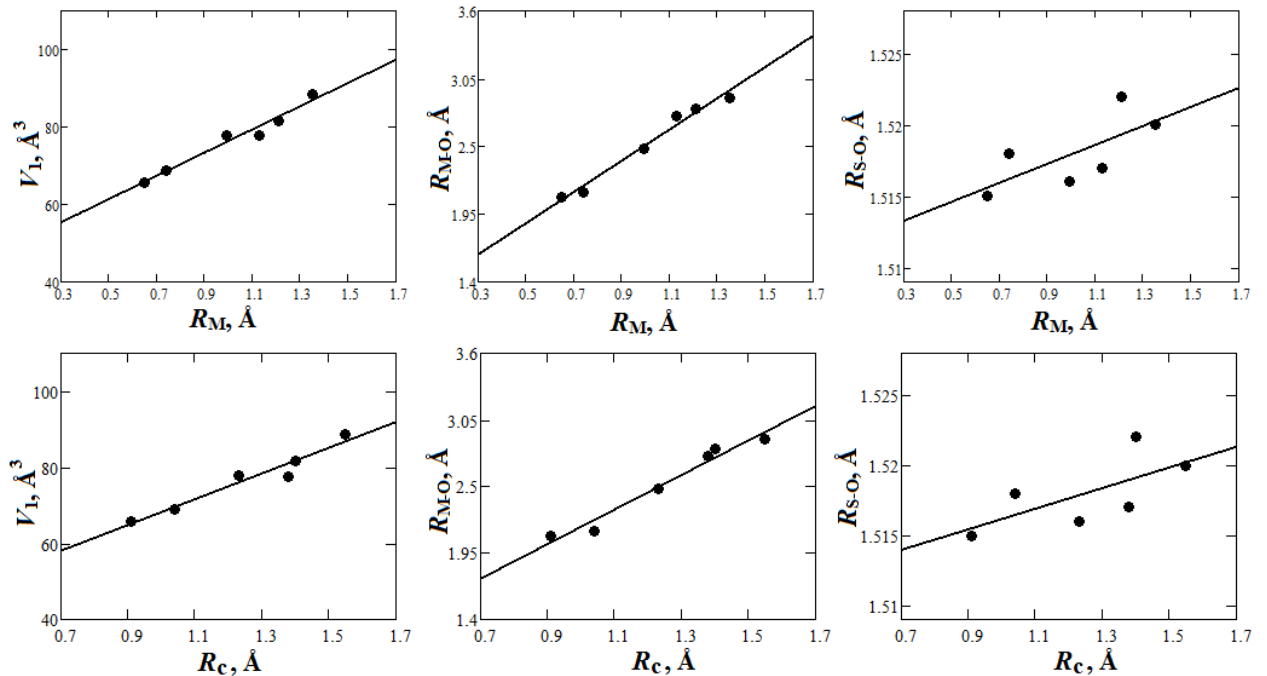


Рисунок 3.19 - Вычисленные зависимости формульного объема V_1 , длин связей М-О и S-О от эффективного радиуса катиона (R_M) и радиуса катиона вдоль линии М-О связи (R_C) для сульфатов MSO_4

На рис. 3.20 представлены распределения электронной плотности ρ для MSO_4 ($M= Mg, Ca, Sr, Zn$). Интервалы между изолиниями $0.01 e \cdot \text{бор}^{-3}$. Видно, что внутри сульфат анионов реализуется существенная ковалентная связь.

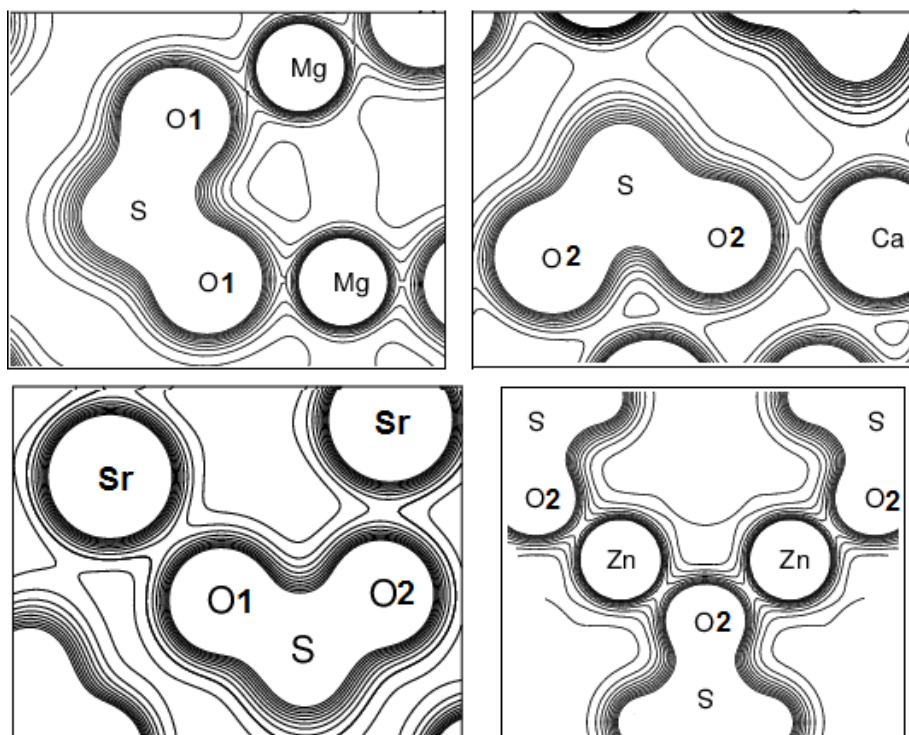


Рисунок 3.20 - Распределение электронной плотности MSO_4 ($M = Mg, Ca, Sr, Zn$)

Для анионов и катионов в сульфате цинка видно наличие пяти общих контуров, следовательно для Zn-O связей электронная плотность $\rho_c > 0.05$ а.е. С уменьшением электроотрицательности катиона число общих контуров уменьшается. Так, для сульфата магния имеется почти четыре общих контура, для сульфата кальция - три, тогда как для сульфата стронция только два (рис. 3.20).

В таблице 3.21 для связей А-В приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c сульфатов металлов. Расстояния R_c для внутрианионных связей практически не меняются (~ 0.68 Å) и меньше ковалентного радиуса серы (1.05 Å [349]), тогда как для M-O связей изменения существенны и коррелируют с радиусом катиона как $R_c = 0.364 + 0.877 \cdot R_M$. При этом среднеквадратичное отклонение R_c от R_M составляет менее 28 %. Таким образом, R_c можно использовать для оценки эффективных катионных радиусов. На рис. 3.19 показаны вычисленные зависимости объема на формульную единицу V_1 ,

длин связей М-О и S-О от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для сульфатов MSO_4 . В линейной аппроксимации объемы V_1 , расстояния металл-кислород и внутрианионные длины связей изменяются в зависимости от радиуса катиона вдоль линии связи как $V_1=34.33+33.84 \cdot R_c$ (корреляция 95 %), $R_{M-O}=0.74+1.43 \cdot R_c$ (96 %) и $R_{S-O}=1.51+0.007 \cdot R_c$ (68 %), соответственно. Таким образом, объемы, металл-кислородные расстояния и длины связей в сульфат-анионах увеличиваются с ростом размера катиона вдоль линии связи.

Поскольку для М и О сульфатов магния, кальция и стронция имеется не более трех общих контуров (рис. 3.20), плотность ρ_c для связи М-О не превышает 0.04 а.е. (табл. 3.21). При этом $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует о взаимодействиях типа замкнутых оболочек (ионная связь) между металлами и кислородами. Что касается S-О связей (табл. 3.21), то рассчитанные электронные плотности ρ_c сравнительно велики (~ 0.25 а.е.), $H_c \ll 0$ (~ -0.22 а.е.), однако $\Delta\rho_c$ положительны (~ 0.8 а.е.). Следовательно, внутрианионные связи в сульфатах являются полярными ковалентными. Интересно отметить, что для М-О связей сульфатов цинка и свинца плотности энергии в КТС отрицательны ($H_c < 0$), что указывает на частично ковалентную природу Zn-О и Pb-О связей. Причем, для Pb-О связей сульфата свинца плотность энергии H_c оказывается отрицательной даже при сравнительно малой $\rho_c < 0.036$ а.е.

Катионные электроотрицательности χ_M [352, 353] вместе с вычисленными катионными зарядами q_M , зарядами серы q_S и средними зарядами кислорода q_O для сульфатов приведены в Таблице 3.22. Малликеновские заряды для серы и кислорода (табл. 3.22) согласуются с экспериментальными $\sim +1.8$ и $-1.0 e$, соответственно, для сульфата лития [356]. Поскольку заряды серы и кислорода противоположны по знаку, связь внутри анионов ковалентная полярная.

Таблица 3.21 - Характеристики критических точек, вычисленные для связей А-В сульфатов металлов MSO_4 (M= Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Pb)

MSO_4	СВЯЗИ А-В	R_{A-B} (Å)	ρ_c (a.e.)	$\Delta\rho_c$ (a.e.)	H_c (a.e.)
MgSO₄	S-O1	1.4908	0.264	1.085	-0.2215
	S-O2	1.5390	0.246	0.664	-0.2220
	Mg-O1	2.0320	0.039	0.264	0.0091
	Mg-O2	2.1197	0.029	0.173	0.0066
CaSO₄	S-O1	1.5168	0.256	0.853	-0.2253
	S-O2	1.5148	0.255	0.863	-0.2225
	Ca-O1	2.4489	0.025	0.114	0.0034
	Ca-O2	2.3237	0.032	0.162	0.0042
SrSO₄	S-O1	1.4978	0.261	1.027	-0.2205
	S-O2	1.5140	0.258	0.876	-0.2272
	S-O3	1.5282	0.251	0.746	-0.2246
	Sr-O1	2.5462	0.027	0.128	0.0037
	Sr-O2	2.6153	0.022	0.096	0.0030
	Sr-O3	2.6067	0.023	0.098	0.0028
BaSO₄	S-O1	1.5019	0.260	0.983	-0.2222
	S-O2	1.5177	0.256	0.857	-0.2249
	S-O3	1.5306	0.250	0.736	-0.2235
	Ba-O1	2.8122	0.021	0.087	0.0027
	Ba-O2	2.7832	0.024	0.093	0.0020
	Ba-O3	2.7920	0.025	0.092	0.0015
PbSO₄	S-O1	1.4962	0.262	1.015	-0.2234
	S-O2	1.5208	0.255	0.809	-0.2270
	S-O3	1.5349	0.249	0.689	-0.2255
	Pb-O1	2.6419	0.028	0.103	0.0012
	Pb-O2	2.5716	0.035	0.120	-0.0008
	Pb-O3	2.6283	0.032	0.105	-0.0005
ZnSO₄	S-O1	1.5225	0.254	0.809	-0.2251
	S-O2	1.5491	0.242	0.597	-0.2201
	S-O3	1.5007	0.259	0.977	-0.2207
	Zn-O1	2.2764	0.036	0.117	-0.0015
	Zn-O2	2.0989	0.055	0.229	-0.0038
	Zn-O3	2.0020	0.072	0.373	-0.0047

Таблица 3.22 - Катионные электроотрицательности χ_M и заряды q_M (e), заряды серы q_S и средние кислорода q_O (e), заселенности связей P_{A-B} (e) для сульфатов MSO_4

Свойства	BaSO₄	SrSO₄	CaSO₄	MgSO₄	PbSO₄	ZnSO₄
χ_M	0.97	0.99	1.04	1.23	1.55	1.66
q_M	+1.821	+1.809	+1.711	+1.633	+1.338	+1.130
q_S	+1.511	+1.639	+1.453	+1.495	+1.482	+1.694
q_O	-0.833	-0.862	-0.791	-0.782	-0.705	-0.706
P_{S-O}	0.284	0.268	0.280	0.285	0.286	0.201
P_{M-O}	0.002	0.004	0.019	0.037	0.026	0.109

Несколько меньшая величина R_c в сравнении с ковалентным радиусом серы (1.05 Å) обусловлена наличием у нее значительного заряда. Заселенность перекрывания электронных облаков атомов серы и кислорода P_{S-O} в сульфатах щелочноземельных металлов значительно больше, чем для металла и кислорода P_{M-O} (табл. 3.22), что указывает на различный характер химической связи. С ростом электроотрицательности катиона от бария к цинку ($Ba \rightarrow Zn$) катионные заряды уменьшаются ($q_M = 2.717 - 0.922 \cdot \chi_M$, корреляция 97.3 %), металл-кислородные заселенности увеличиваются, следовательно, степень ионности уменьшается. Таким образом, максимальные катионные заряды и ионность соответствуют сульфатам бария и стронция. Катионный заряд бария по методу Бейдера (1.75 |e|) тоже больше, чем для цинка (1.45 |e|). В то же время плотности ρ_c для М-О связей с ростом χ_M увеличиваются. Уменьшение заряда и увеличение заселенности М-О связи в изоанионном ряду $Ba \rightarrow Zn$ согласуется с выводом о появлении ковалентной составляющей для сульфатов свинца и цинка. Для интерпретации катионных зависимостей внутрианионных длин связей R_{S-O} вычислим электростатические силы между металлами и кислородами $F_{M-O} = q_M \cdot q_O / R_{M-O}^2$ (R_{M-O} - средние металл-кислородные расстояния). Можно обнаружить, что вычисленные длины связи R_{S-O} (Таблица 3.20) в сульфатах имеют обратную зависимость от F_{M-O} . В линейной аппроксимации $R_{S-O} = 1.528 - 0.042 \cdot F_{M-O}$ (корреляция 84 %).

Итак, для установления рядовых по катиону зависимостей параметров кристаллической структуры, атомных зарядов и электронных заселённостей связей использовались радиус R_c вдоль линии М-О связи, а также общеизвестные и табулированные характеристики металлов, такие как эффективный ионный радиус R_M и электроотрицательность χ_M . Радиусы R_M и R_c характеризуют размер катионов. Электроотрицательность χ_M - фундаментальное химическое свойство атомов, количественная характеристика их способности оттягивать к себе валентные электроны других атомов. Для двойных карбонатов $M_1M_2(CO_3)_2$ ионный радиус и электроотрицательность определялись как среднее арифметическое между соответствующими значениями M_1 и M_2 .

В таблице 3.23 суммированы полученные в настоящей работе линейные аппроксимации зависимостей структурных параметров от эффективного радиуса катиона по шкале Полинга [345] и Шэннона [354]. Также для сравнения в таблице 3.24 приведены результаты с использованием топологических (физических, кристаллических) радиусов по Байдеру вдоль М-О связей. В большинстве случаев точность линейных аппроксимаций $> 90\%$ ($R^2 > 0.9$).

Таблица 3.23 - Зависимость рассчитанных объёма элементарной ячейки на формульную единицу V_1 (Å^3) и межуатомных расстояний $R_{\text{M-O}}$, $R_{\text{A-O}}$ (Å) от эффективного радиуса катиона R_{M} оксианионных кристаллов

кристаллы	R_{M} по Полингу	R_{M} по Шэннону
MNO_3	$V_1 = 24.3 + 41.0 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.55 + 0.98 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{N-O}} = 1.27 + 0.007 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = 23.1 + 36.5 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.50 + 0.88 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{N-O}} = 1.27 + 0.006 \cdot R_{\text{M}}$
$\text{M}(\text{NO}_3)_2$	$V_1 = 74.7 + 42.8 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.27 + 1.30 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{N-O}} = 1.25 + 0.010 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = 82.9 + 29.6 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.50 + 0.92 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{N-O}} = 1.26 + 0.007 \cdot R_{\text{M}}$
MCO_3 (кальциты)	$V_1 = 17.3 + 43.6 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.59 + 0.76 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{C-O}} = 1.29 + 0.007 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = 8.81 + 52.8 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.45 + 0.91 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{C-O}} = 1.29 + 0.009 \cdot R_{\text{M}}$
MCO_3 (арагониты)	$V_1 = 2.12 + 54.9 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.75 + 0.79 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{C-O}} = 1.26 + 0.031 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = -25.9 + 69.6 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.35 + 0.99 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{C-O}} = 1.24 + 0.039 \cdot R_{\text{M}}$
MClO_4	$V_1 = 58.6 + 25.8 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.55 + 1.01 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{Cl-O}} = 1.51 + 0.004 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = 56.5 + 22.7 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.48 + 0.89 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{Cl-O}} = 1.51 + 0.003 \cdot R_{\text{M}}$
MSO_4	$V_1 = 46.3 + 30.0 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.24 + 1.27 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{S-O}} = 1.51 + 0.007 \cdot R_{\text{M}}$	$V_1 = 52.7 + 20.2 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{M-O}} = 1.46 + 0.90 \cdot R_{\text{M}}$ $R_{\text{S-O}} = 1.51 + 0.004 \cdot R_{\text{M}}$

Таблица 3.24 - Зависимость рассчитанных объёма элементарной ячейки на формульную единицу V_1 (\AA^3) и междуатомных расстояний R_{M-O} , R_{A-O} (\AA) от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для оксианионных кристаллов

кристаллы	R_c по Байдеру
MNO_3	$V_1 = 11.4 + 46.7 \cdot R_c$ $R_{M-O} = 1.24 + 1.1 \cdot R_c$ $R_{N-O} = 1.26 + 0.008 \cdot R_c$
$M(NO_3)_2$	$V_1 = 61.2 + 44.3 \cdot R_c$ $R_{M-O} = 0.82 + 1.38 \cdot R_c$ $R_{N-O} = 1.25 + 0.011 \cdot R_c$
$MClO_4$	$V_1 = 50.9 + 28.0 \cdot R_c$ $R_{M-O} = 1.25 + 1.1 \cdot R_c$ $R_{Cl-O} = 1.51 + 0.0045 \cdot R_c$
MSO_4	$V_1 = 34.3 + 33.8 \cdot R_c$ $R_{M-O} = 0.74 + 1.43 \cdot R_c$ $R_{S-O} = 1.51 + 0.0074 \cdot R_c$

Видно, что металл-кислородные расстояния не являются простой суммой эффективных ионных радиусов катиона и кислорода даже по шкале Шэннона, которая учитывает координационное окружение. Действительно, простое сложение эффективных радиусов Шэннона дает величины, которые на $\sim 0.1 \text{\AA}$ ($\sim 3 \%$) больше как расчетных, так и экспериментальных межатомных расстояний М-О. Это может быть связано с зависимостью радиуса атомов кислорода от радиуса катиона, изменение которого приводит к изменению зарядового состояния атомов кислорода в молекулярном оксианионе. Зависимости длин связей М-О от физического радиуса катиона по Байдеру также указывают на непостоянство радиуса атомов кислорода и его зависимость от радиуса катиона. Таким образом, для оксианионных кристаллов радиусы атомов кислорода (вдоль линий связей) молекулярных оксианионов лишь приближенно равны эффективным радиусам, зависят от химического состава катиона и линейно коррелируют с размерами катионов вдоль связей.

Из таблицы видно, что для всех изоанионных рядов имеют место следующие закономерности: межатомные расстояния для связей металл-кислород (М-О) и длины внутрианионных связей увеличиваются с ростом размера катиона. Следует отметить, что закономерности изменения структурных параметров с ростом радиуса катиона, не зависят от шкал ионных радиусов. Это связано с линейными корреляциями радиусов различных шкал. На рис. 3.21 показаны вычисленные линейные корреляции между эффективным радиусом катиона R_M по Полингу и топологическим (физическим) радиусом катиона вдоль линии М-О связи (R_c) по Байдеру.

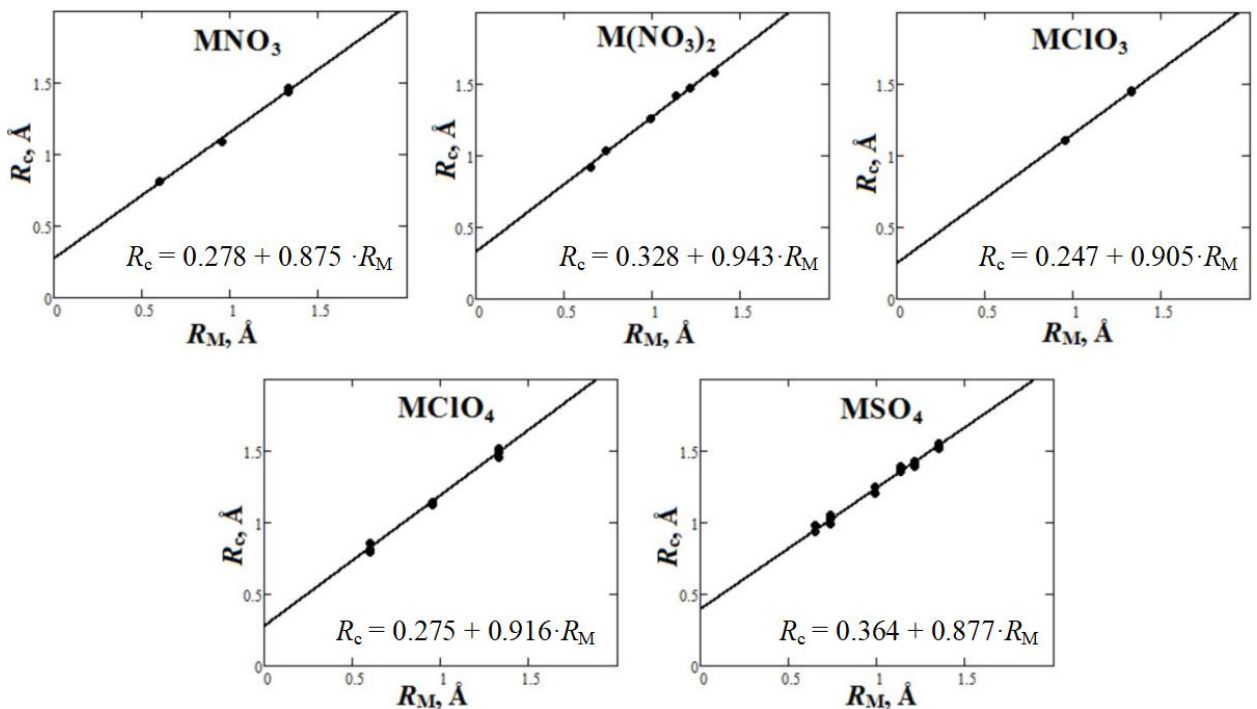


Рисунок 3.21 - Корреляции между эффективным радиусом катиона R_M по Полингу и радиусом катиона вдоль линии М-О связи (R_c) по Байдеру

На рис. 3.22 для изоанионных рядов окисанионных кристаллов показаны вычисленные линейные корреляции между эффективным радиусом катиона по Полингу R_M^{II} и по Шэнону R_M^{III} . На рис. 3.23 представлены вычисленные линейные корреляции между эффективными радиусами катиона R_M^{II} и R_M^{III} окисанионных кристаллов без разделения по аниону.

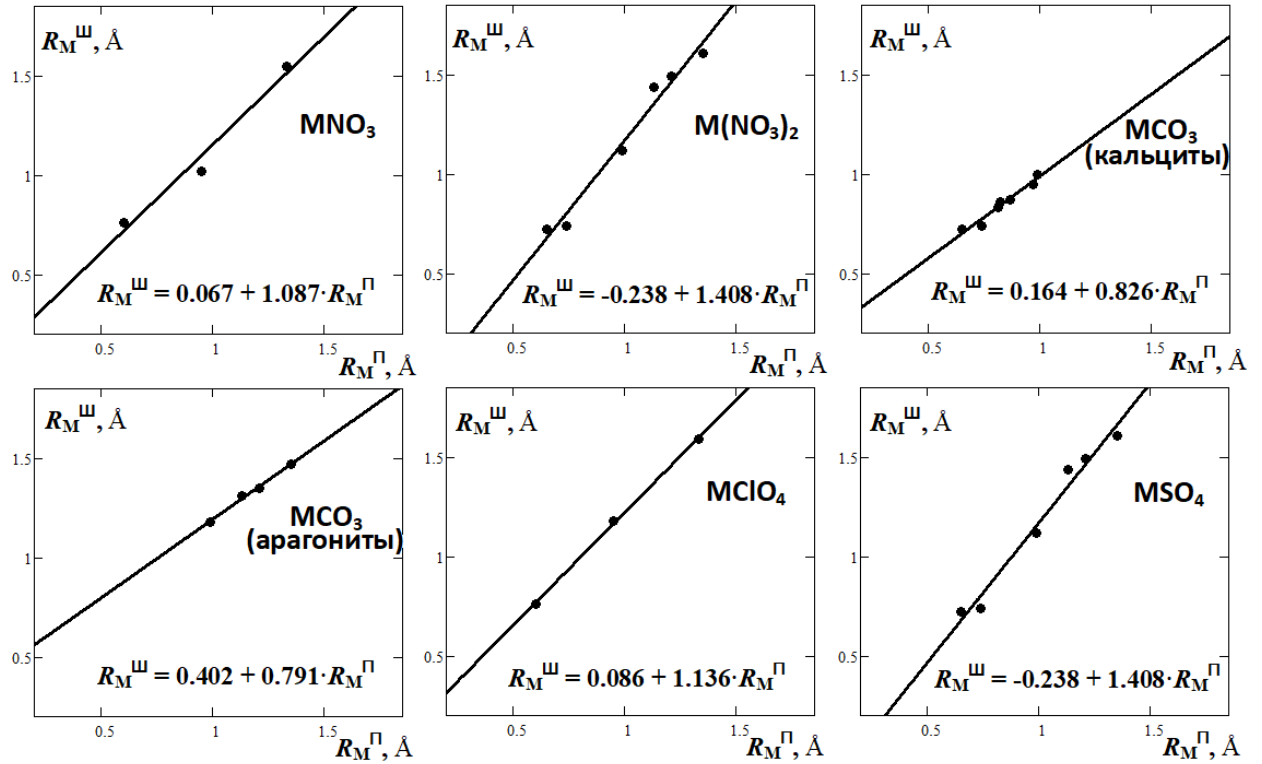


Рисунок 3.22 - Корреляции между эффективным радиусом катиона по Полингу R_M^{II} и по Шэнону R_M^{III} для изоанионных рядов окисанионных кристаллов

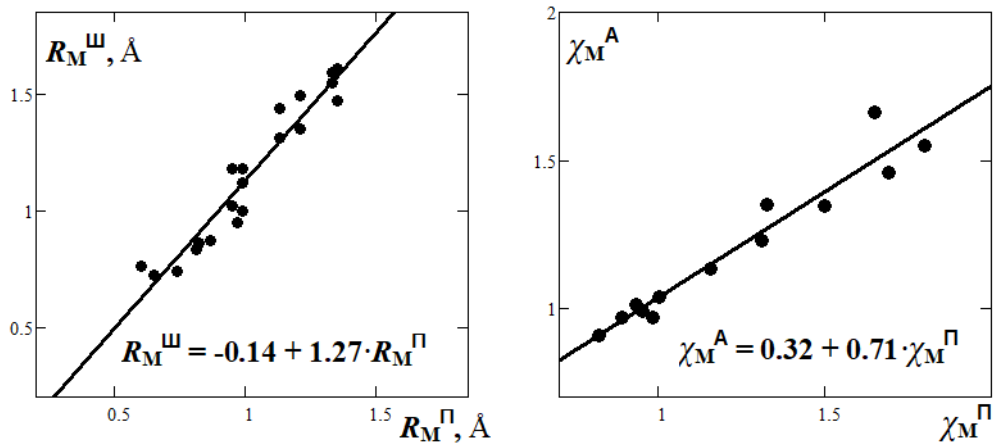


Рисунок 3.23 - Корреляции между эффективным радиусом катиона по Полингу R_M^{II} и Шэнону R_M^{III} , а также между электроотрицательностью катиона по Полингу χ_M^{II} и Оллреду-Рохову χ_M^{A} для окисанионных кристаллов.

Также на рис. 3.23 приведены вычисленные линейные корреляции между электроотрицательностью катиона по Полингу χ_M^{II} [357] и Оллреду-Рохову χ_M^{A} [352]. В целом линейная корреляция имеет место и для других шкал электроотрицательностей [358].

Таким образом, в настоящей работе при рассмотрении изменений структурных параметров, электронной плотности, межатомных взаимодействий (и физических свойств, ГЛАВА 4-6) оксианионных кристаллов использовались микроскопические характеристики - размеры и электроотрицательности катионов. Как размеры, так и электроотрицательности по различным шкалам линейно коррелируют друг с другом и в целом рост размера и электроотрицательности катиона по одной шкале сопровождается ростом по другой. Это означает, что упорядочение катионов по размеру и электроотрицательности, а также сделанные выводы в целом не зависят от используемых шкал.

Рассмотрев катионные зависимости структуры и межатомных взаимодействий в изоанионных рядах, можно установить анионные зависимости в изокатионных рядах оксианионных кристаллов. На рис. 3.24 представлены вычисленные зависимости внутрианионных длин связей (R_{A-O}) и зарядов (q_M , q_A) от ковалентного радиуса и электроотрицательности центрального атома аниона (R_A и χ_A), соответственно.

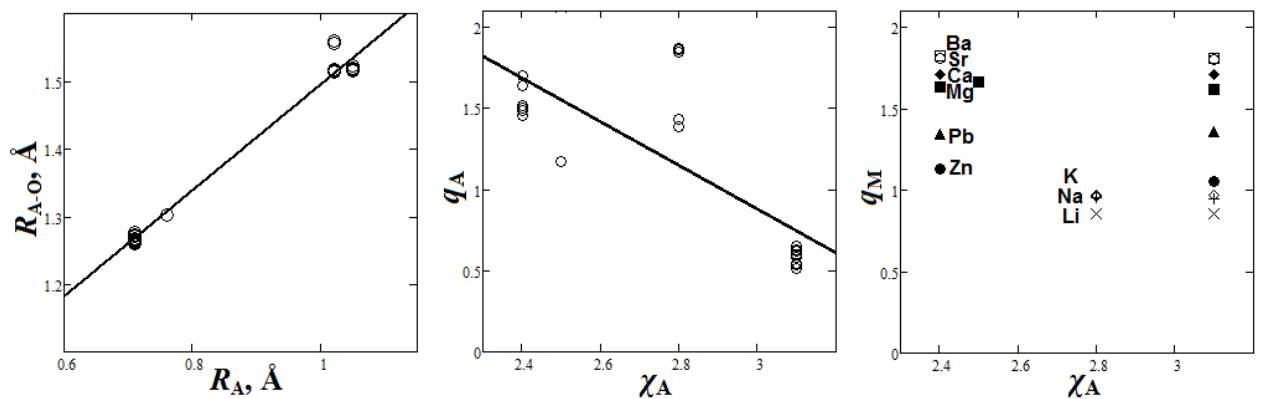


Рисунок 3.24 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости внутрианионных длин связей и зарядов от ковалентного радиуса и электроотрицательности центрального атома аниона, соответственно

Из рис. 3.24 видно, что длины связей внутри анионов имеют тенденцию увеличиваться с увеличением размера центрального атома (в линейной аппроксимации $R_{A-O} = 0.712 + 0.783 \cdot R_A$). Отличие длины связи R_{A-O} от простой суммы ковалентных радиусов ($0.66 + R_A$) обусловлено полярностью внутри-

анионных связей. В ряду с одним катионом наиболее существенно изменяется заряд центрального атома, в меньшей степени – заряд кислорода и почти неизменен для самого катиона. Заряд центрального атома с ростом электроотрицательности имеет тенденцию убывать (в линейной аппроксимации $q_A = 4.905 - 1.343 \cdot \chi_A$). Следует отметить, что кроме того, заряд q_A определяется числом атомов кислорода и валентностью аниона. Так, заряд хлора в перхлорат-анионе больше, чем в хлорат-анионе, а заряды q_A для двухвалентных карбонат и сульфат анионов несколько меньше q_A зарядов для одновалентных хлорат и перхлорат анионов. Из рис. 3.24 видно, что катионные заряды лишь незначительно меняются в зависимости от аниона.

В заключение, интерес представляет обобщить результаты исследования природы межатомных взаимодействий и рассмотреть закономерности её изменения. С помощью степени связи (H_c/ρ_c = полная энергия на электрон в КТС) проведем классификацию атомных взаимодействий. Для М-О связей оксианионных кристаллов на рис. 3.25 представлены вычисленные зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , заселенностью перекрывания P_{M-O} и катионной электроотрицательностью χ_M . Из рис. 3.25 видно, что для оксианионных кристаллов существует две области значений электронных плотностей ρ_c , которым отвечают различные по своей природе связи М-О. Это область с положительными значениями степени связи и область, которой отвечают $H_c/\rho_c < 0$. При этом электростатические по своей природе М-О связи ($H_c/\rho_c > 0$) имеют место при $\rho_c < 0.026$ а.е., тогда как частично ковалентные металл-кислородные взаимодействия ($H_c/\rho_c < 0$) характеризуются $\rho_c > 0.046$ а.е. Кроме того, существует переходная область $0.026 < \rho_c < 0.046$ а.е., для которой возможны как электростатические, так и частично ковалентные по своей природе связи М-О.

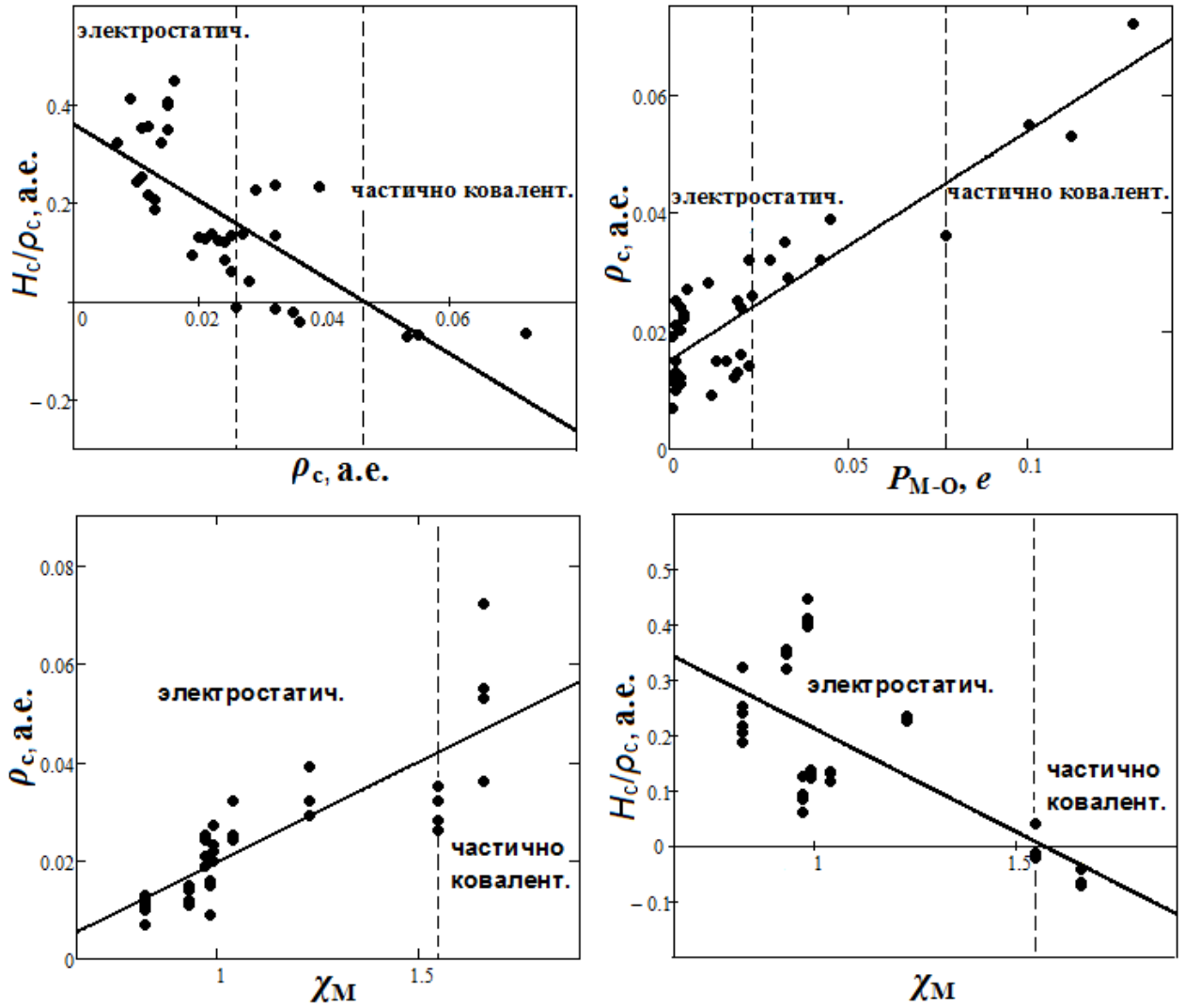


Рисунок 3.25 - Зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , заселенностью перекрывания P_{M-O} и катионной электроотрицательностью χ_M для металл-кислородных связей оксианионных кристаллов

Интересно выявить для оксианионных кристаллов как электронная плотность в КТС связана с другими характеристиками, такими как Малликеновские заселенности перекрывания и электроотрицательности. Из рис. 3.25 видно, что для М-О связей электронная плотность ρ_c с ростом заселенности перекрывания увеличивается как $0.015 + 0.389 \cdot P_{M-O}$ (корреляция $R^2=0.78$). При этом электростатические по своей природе металл-кислородные связи показывают $P_{M-O} < 0.023 e$, тогда как частично ковалентные удовлетворяют условию $P_{M-O} > 0.077 e$. Переходная область характеризуется $0.023 < P_{M-O} < 0.077 e$. Что касается катионной электроотрицательности χ_M [352], то с её ростом элек-

тронная плотность ρ_c имеет тенденцию к увеличению (рис. 3.25). В линейном приближении $\rho_c = -0.021 + 0.041 \cdot \chi_M$ (корреляция $R^2=0.70$). Степень связи (H_c/ρ_c) имеет тенденцию уменьшаться с ростом плотности ρ_c и электроотрицательности χ_M (Рис. 3.25). Электростатические М-О связи ($H_c/\rho_c > 0$) отвечают сравнительно низким катионным электроотрицательностям $\chi_M < 1.55$, тогда как частично ковалентные М-О связи ($H_c/\rho_c < 0$) соответствуют сравнительно высоким $\chi_M > 1.55$. Таким образом, получены критерии ковалентности, позволяющие классифицировать М-О связи на основе плотности ρ_c , заселенности связи P_{M-O} и электроотрицательности χ_M .

Интересно отметить, что для внутрианионных А-О связей (рис. 3.26) абсолютная величина степени связи $|H_c/\rho_c|$ (степень ковалентности) увеличивается с увеличением электроотрицательности центрального атома χ_A [352] как $-2.673 + 1.454 \cdot \chi_A$ ($R^2=0.98$). В то же время для внутрианионных связей $\rho_c = -0.512 + 0.302 \cdot \chi_A$ ($R^2=0.85$).

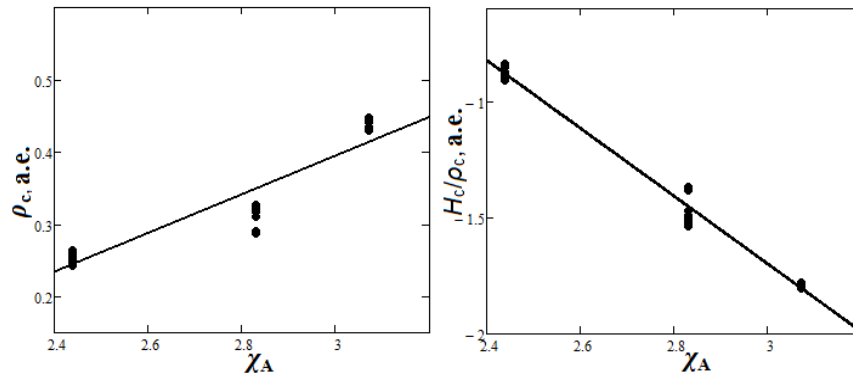


Рисунок 3.26 - Зависимости степени связи (H_c/ρ_c) и электронной плотности ρ_c от электроотрицательности центрального атома χ_A для внутрианионных А-О связей оксианионных кристаллов

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в рецензируемых научных изданиях [359-366] из списка ВАК.

3.2 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами

Более сложные структуры имеют оксианионные кристаллы со сложными (полиатомными) катионами, которые содержат азот, водород, а также могут включать в себя углерод и кислород. К таким кристаллам относятся нитрат и перхлорат со сложным неорганическим катионом аммония. На рис. 3.27 приведены оптимизированные структуры нитрата и перхлората аммония.

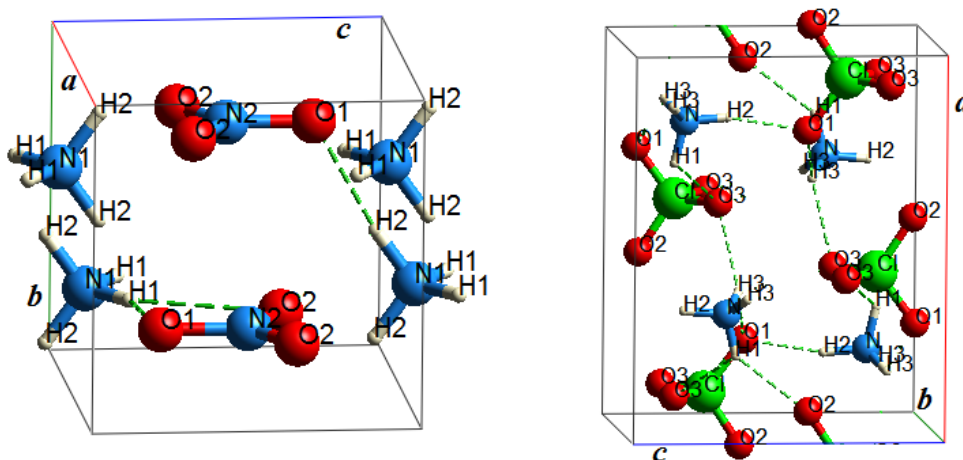


Рисунок 3.27 - Оптимизированные структуры для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4

На рисунке 3.28 для нитрата и перхлората аммония приведены рассчитанные равновесные структурные параметры, а также имеющиеся экспериментальные [68, 105] и расчетные [76, 105] данные. Видно, что с учетом дисперсионной поправки параметры решетки NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 уменьшаются на $\sim 5\%$ и становятся меньше экспериментальных величин, поскольку расчеты не учитывают тепловое расширение. Следует отметить, что в работе [367], с учетом дисперсионного взаимодействия показано, что для другого кристалла (PETN) с молекулярными структурными единицами различие между вычисленным ($T=0\text{ K}$) и экспериментальным ($T=295\text{ K}$) объемами составляет $\sim 7\%$. Для NH_4ClO_4 различия экспериментального ($T=10\text{ K}$) [109] и вычисленного объемов составляет менее 0.5% .

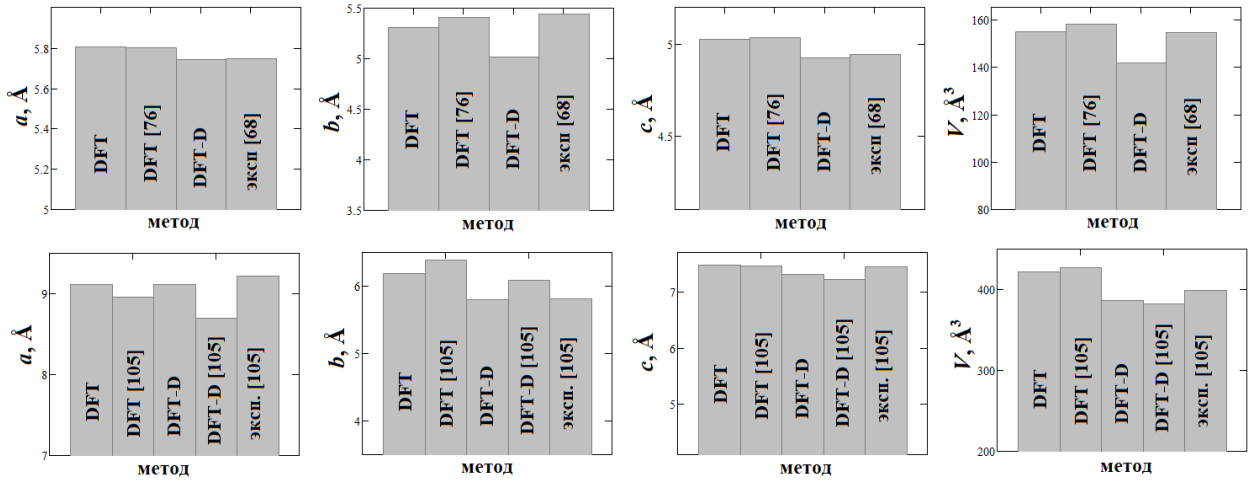


Рисунок 3.28 - Рассчитанные (DFT, DFT-D) и экспериментальные параметры решетки для NH_4NO_3 (верхняя часть) и NH_4ClO_4 (нижняя часть)

В таблице 3.25 для NH_4AO_n ($A=\text{N}, \text{Cl}; n=3, 4$) приведены рассчитанные длины внутрианионных связей N2-O (N2-O1,2), Cl-O (Cl-O1,2,3), длины внутрикатионных связей N1-H (N1-H1,2,3) и длины водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$ (N1 \cdots O1,2, N2 \cdots O1, N3 \cdots O3). Также приведены нейтронографические экспериментальные данные [68, 105].

Таблица 3.25 - Рассчитанные длины связей R_{A-B} (Å) нитрата и перхлората аммония

NH_4AO_n	метод	$R_{\text{N2(Cl)-O}}$	$R_{\text{N1-H}}$	$R_{\text{H}\cdots\text{O}}$
NH_4NO_3	расчет	1.3125	1.0419	2.0727
		1.2611	1.0417	2.3436
		1.2611	1.0417	1.9972
	эксп. [68]	1.2661	0.9870	2.0500
		1.2216	0.9921	2.3260
		1.2216	0.9921	2.1607
NH_4ClO_4	расчет	1.5265	1.0323	2.1339
		1.5070	1.0444	1.8646
		1.5186	1.0327	2.1655
	эксп. [105]	1.4378	1.0294	1.9838
		1.4371	1.0269	2.0073
		1.4386	1.0283	2.2903

Вычисленные и экспериментальные длины связей в целом согласуются. Имеющиеся различия $\sim 3-6\%$ обусловлены либрационными эффектами, которые вызывают проблему экспериментального определения длин связей [13, 368]. Следует отметить, что для экспериментальных связей N-H нитрата аммония поправка на термическую либрацию дает длины $\sim 1.03 \text{ \AA}$ [68], что хорошо согласуется с расчетом (отличие менее 1%). Аналогично, для перхлората аммония скорректированные экспериментальные длины связей N-H составляют $\sim 1.03 \text{ \AA}$ [105, 109, 110], тогда как нескорректированные $\sim 0.99 \text{ \AA}$ [109, 110].

В отличие от оксианионных кристаллов с катионами металлов, особенностью нитрата и перхлората аммония является наличие водородных связей N-H \cdots O между катионами и оксианионами (рис. 3.27). Атомам кислорода, которые вовлечены в наиболее сильные водородные связи, соответствуют наибольшие длины внутрианионных связей A-O (A – центральный атом). Так, наибольшие длины имеют связи N2-O1 и Cl-O1 (таблица 3.25).

Характер химической связи можно установить, исследуя распределение электронных зарядов. Распределения электронных плотностей NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 в *ac* плоскостях представлены на рис. 3.29. Разделение между изолиниями $0.01 e^- \text{бор}^{-3}$. Из рисунка ясно, что сильная ковалентная связь существует между центральным атомом и кислородом внутри оксианионов и преимущественно ионная связь между катионами аммония и нитрат (перхлорат)-анионами. Кроме того, кристаллы NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 характеризуются молекулярными катионами аммония с ковалентными связями, поскольку для N и H наблюдается большое число общих изолиний и $\Delta\rho_c < 0$. С другой стороны, электронная плотность локализована на анионах и катионах в соответствии с преимущественно ионным характером химической связи между ними.

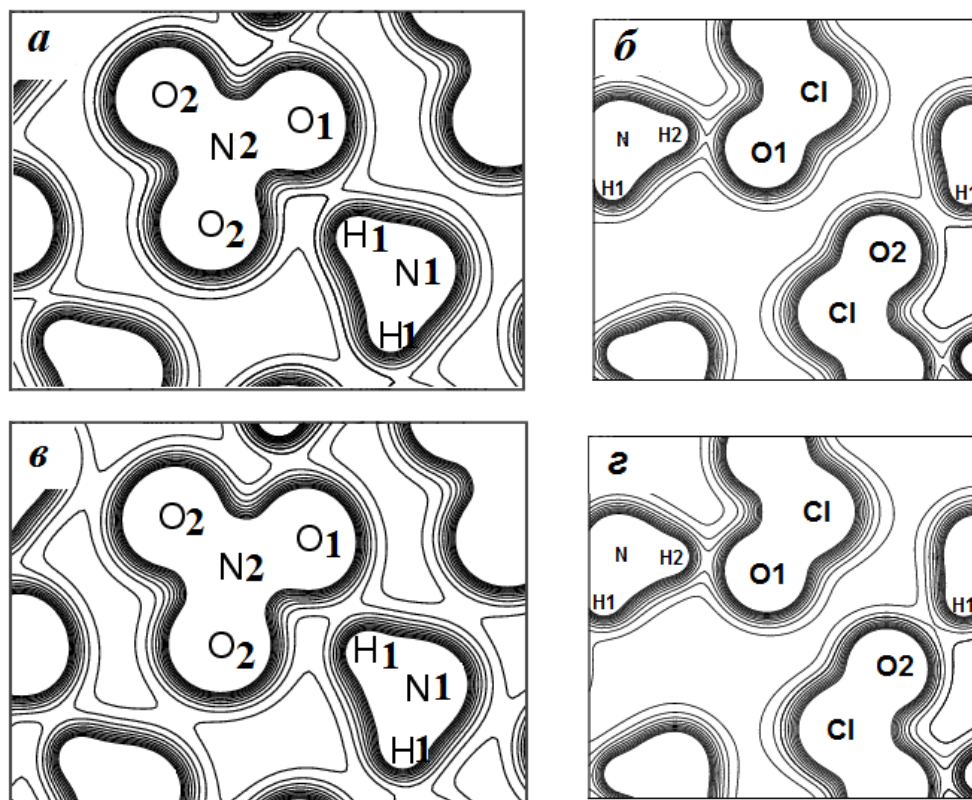


Рисунок 3.29 - Карты электронной плотности NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 при $P=0$ ГПа (*a*, *б*) и давлении $P=3$ ГПа (*в*, *г*)

Для нитрата аммония контурная карта показывает наличие двух общих контуров для атомов водорода и кислорода и, таким образом, наличие электронной плотности $\rho_c \sim 0.02$ а.е. вдоль Н1-О1 направления. В перхлорате аммония видно наличие общего контура для Н1 и О2, и трех общих контуров для Н2 и О1. Таким образом, для кратчайшей связи Н2...О1 электронная плотность $\rho_c \sim 0.03$ а.е.

В результате внешнего давления происходит распространение заряда в межионном пространстве (рис. 3.29). Имеет место уширение области локализации заряда между атомами водорода и кислорода. Для NH_4NO_3 наблюдается появление контура общего для всех анионов и катионов. Для атомов Н1 и О2 перхлората аммония практически происходит образование второго общего контура.

В таблице 3.26 для водородных связей Н \cdots О нитрата и перхлората аммония приведены рассчитанные в критических точках электронная плотность ρ_c , Лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c . Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.27. Электронная плотность в КТС для водородных связей в нитрате и перхлорате аммония не превышает 0.03 а.е., $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$ (табл. 3.26), что свидетельствует об электростатической природе этих Н- связей. Представляет интерес посмотреть как будут меняться электронные плотности и энергии в критических точках, а также природа водородной связи под влиянием внешнего давления. На рис. 3.30 показаны барические зависимости относительных плотностей электронного заряда и энергии в КТС для водородных связей Н \cdots О нитрата и перхлората аммония.

Таблица 3.26 - Топологические свойства электронной плотности, вычисленные в критических точках для водородных связей Н \cdots О нитрата и перхлората аммония

NH₄AO_n	Н- связи	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
NH₄NO₃	H2 \cdots O1	0.022	0.077	0.0015
	H1 \cdots O1	0.021	0.071	0.0013
	H1 \cdots O2	0.011	0.048	0.0024
NH₄ClO₄	H2 \cdots O1	0.030	0.104	0.0004
	H3 \cdots O3	0.016	0.063	0.0023
	H1 \cdots O2	0.014	0.061	0.0027
	H1 \cdots O3	0.013	0.051	0.0022

Видно, что с ростом давления до 2 ГПа электронная плотность ρ_c увеличивается на ~ 10 -40 %, причем в большей степени для H2 \cdots O1 и H3 \cdots O3 связей в нитрате и перхлорате аммония, соответственно.

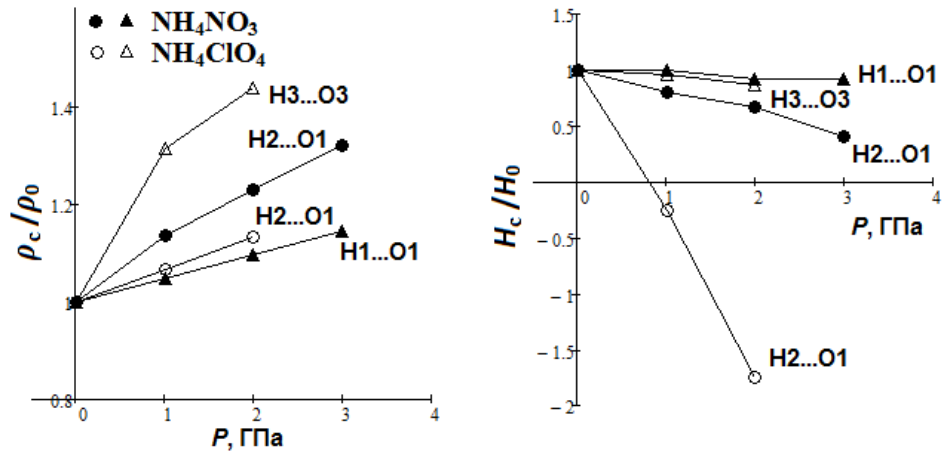


Рисунок 3.30 - Зависимости от давления плотности заряда и энергии в критических точках для водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$ нитрата и перхлората аммония

В то же время плотность энергии H_c в критических точках с увеличением давления уменьшается, в особенности для $\text{H2}\cdots\text{O1}$ связей. Видно, что для $\text{H2}\cdots\text{O1}$ связей в перхлорате аммония H_c достигает отрицательных величин уже при ~ 1 ГПа, соответственно в нитрате аммония H_c должна изменить знак при ~ 4 ГПа. Таким образом, с ростом давления появляется ковалентная компонента водородных связей $\text{H2}\cdots\text{O1}$, то есть водородная связь для сжатых NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 является частично ковалентной ($H_c < 0$). Таким образом, давление вызывает изменение природы водородных связей. Электростатическая и частично ковалентная природа водородных связей на примере молекулярных комплексов (димеров амидов и т.д.) подробно обсуждалась в [301].

В таблице 3.27 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (3.1) для атомных зарядов Q_A и заселенностей P_{A-B} нитрата и перхлората аммония. Нумерация атомов ведется согласно Рис. 3.27. Наибольшая степень нелинейности наблюдается для зарядов кислорода Q_{O1} нитрата аммония. Заряды атомов нитрат анионов с давлением по абсолютной величине уменьшаются, тогда как заряды атомов катионов аммония увеличиваются.

Таблица 3.27 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления (3.1)

для атомных зарядов $Q_A (e)$ и заселенностей связи $P_{A-B} (e)$

нитрата и перхлората аммония

NH_4AO_n	Заряды и заселенности	f_0	$f_1 10^3$	$f_2 10^3$
NH_4NO_3	Q_{H1}	+0.5010	0.6805	0.0630
	Q_{H2}	+0.5392	0.7629	0.0711
	Q_{N1}	-1.2839	-12.200	0.5433
	Q_{N2}	+0.4502	-22.000	2.1544
	Q_{O1}	-0.4351	14.900	-1.5198
	Q_{O2}	-0.4053	8.2247	-0.7517
	$P_{\text{N2-O1}}$	0.1423	-5.5952	0.2381
	$P_{\text{N2-O2}}$	0.2242	-8.2905	0.3333
	$P_{\text{N1-H1}}$	0.2069	-1.4286	0.0115
	$P_{\text{N1-H2}}$	0.1558	-12.000	0.9524
	$P_{\text{H1-O1}}$	0.0319	0.3619	0.0252
	$P_{\text{H1-O2}}$	0.0151	-0.1019	-0.0101
	$P_{\text{H2-O1}}$	0.0335	3.9048	-0.4762
NH_4ClO_4	Q_{H1}	+0.6061	-30.828	11.700
	Q_{H2}	+0.4967	-5.5524	1.4245
	Q_{H3}	+0.5593	-9.5407	3.9539
	Q_{N}	-1.3491	44.300	-17.800
	Q_{Cl}	+1.8564	13.100	1.7664
	Q_{O1}	-0.6796	-0.1258	-1.3909
	Q_{O2}	-0.6678	-7.3645	0.9370
	Q_{O3}	-0.6906	2.7762	-2.2939
	$P_{\text{Cl-O1}}$	0.1962	4.3714	-0.5429
	$P_{\text{Cl-O2}}$	0.1802	-7.1941	0.7429
	$P_{\text{Cl-O3}}$	0.1920	0.5056	0.0611
	$P_{\text{N-H1}}$	0.1376	4.4382	-0.6571
	$P_{\text{N-H2}}$	0.2210	2.1429	-0.5714
	$P_{\text{N-H3}}$	0.1863	-2.6571	-0.6625
	$P_{\text{H1-O2}}$	0.0160	7.0159	-2.0739
$P_{\text{H2-O1}}$	0.0451	1.5714	-0.2857	
$P_{\text{H3-O3}}$	0.0193	9.3429	-2.5714	

В NH_4ClO_4 , наоборот, атомные заряды перхлорат-анионов (за исключением Q_{O3}) увеличиваются, тогда как атомные заряды катионов аммония уменьшаются.

Из таблицы видно, что заряды азота и водорода противоположны по знаку, что указывает на то, что ковалентные связи внутри катионов аммония являются полярными. Также видно, что для NH_4ClO_4 изменения атомных за-

рядов водорода на порядок больше, чем для NH_4NO_3 . Полный заряд NH_4 ионов равен $0.797 |e|$ и с увеличением давления уменьшается как $-0.009 |e|/\text{ГПа}$. Таким образом, степень ионности NH_4NO_3 с давлением уменьшается, так же как и нитратов щелочных металлов. Для NH_4ClO_4 полный заряд катионов аммония ($0.872|e|$) с увеличением давления уменьшается как $-0.011 |e|/\text{ГПа}$.

Различия в барическом поведении зарядов для неэквивалентных атомов NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 более значительны, чем для нитратов и перхлоратов щелочных металлов. Для NH_4NO_3 заряд на атоме O1, участвующем в более сильной водородной связи, чем O2, уменьшается по абсолютной величине более значительно, чем O2. Разница между зарядами O1 и O2 с ростом давления уменьшается как $0.007 |e|/\text{ГПа}$. Барические изменения зарядов для неэквивалентных H-атомов отличаются в пять раз.

Другим параметром химической связи является заселенность связи P_{A-B} между атомами A и B. Рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (3.1) для заселенностей связей NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 приведены в таблице 3.27. Относительно высокие величины для связей N-O, Cl-O и N-H отражают ковалентный характер химической связи между атомами в нитрат- и перхлорат- анионах, а также катионах аммония. Барические зависимости заселенностей связей нитрата аммония практически линейны ($f_2 \ll f_1$). Наибольшая степень нелинейности барических зависимостей наблюдается для заселенностей водородных связей $\text{H}_2 \cdots \text{O}_1$. Из таблицы видно, что заселенности ковалентных связей нитрата аммония с ростом давления уменьшаются. Заселенности связей и их барические зависимости для неэквивалентных атомов различны (табл. 3.27). Так, для связи N-H1 нитрата аммония заселенность есть $0.207 |e|$ и изменяется как $-0.001 |e|/\text{ГПа}$, тогда как заселенность связи P_{N-H_2} ($0.156 |e|$) изменяется более значительно ($-0.012 |e|/\text{ГПа}$). Заселенность $\text{H}_1 \cdots \text{O}_2$ меньше, чем $\text{H}_1 \cdots \text{O}_1$, а $\text{H}_2 \cdots \text{O}_1$ является наибольшей. В отличие от связей N-O и N-H, заселенности водородных связей с ростом давления увеличиваются, за исключением $\text{H}_1 \cdots \text{O}_2$. Заселенности водородных связей $\text{H}_2 \cdots \text{O}_1$ под давлением увеличиваются с градиентом $0.004 |e|/\text{ГПа}$, что много больше, чем бариче-

ское изменение для других водородных связей. Для исследования особого поведения $\text{H2}\cdots\text{O1}$ связи представляет интерес рассмотреть распределение электронной плотности NH_4NO_3 в плоскости bc (Рис. 3.31).

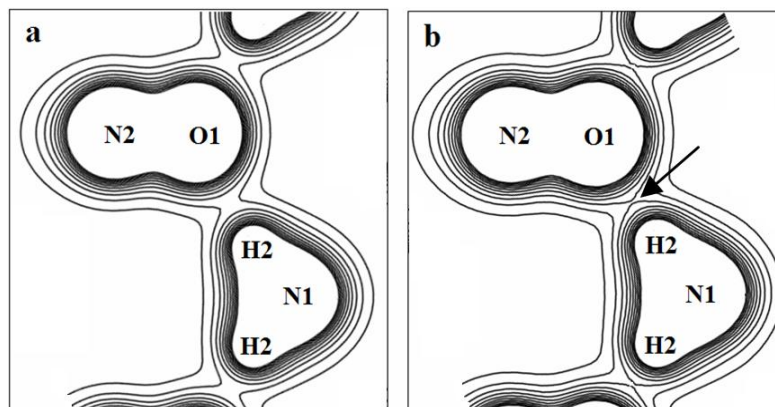


Рисунок 3.31 - Карта электронной плотности NH_4NO_3 при $P=0$ ГПа (а) и давлении $P=3$ ГПа (б)

Контурная карта (Рис. 3.31 (а)) показывает скопление электронной плотности вдоль H2-O1 направления. Эффект увеличения давления на зарядовое распределение можно видеть на Рис. 3.31 (б) как распространение заряда вдоль H2-O1 направления. В отличие от $\text{H1}\cdots\text{O1}$ (Рис. 3.29 (в)), для связи $\text{H2}\cdots\text{O1}$ практически происходит образование третьего контура общего для анионов и катионов (показано стрелкой на Рис. 3.31 (б)), что согласуется с максимальным ростом заселенности для связи $\text{H2}\cdots\text{O1}$. Что касается заселенностей неэквивалентных водородных связей перхлората аммония, то их величины и барическое поведение коррелирует с плотностями в критических точках для этих связей (табл. 3.26, рис. 3.30).

К другим представителям оксианионных кристаллов со сложными катионами относятся нитраты и перхлорат с полиатомными органическими катионами. На рис. 3.32 приведены оптимизированные структуры нитрата и перхлората 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}(\text{NO}_3)_2$, DATN и $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{10}(\text{ClO}_4)_2$, DATP), а также нитрата урония ($(\text{NH}_2)_2\text{COH}\cdot\text{NO}_3$, UN).

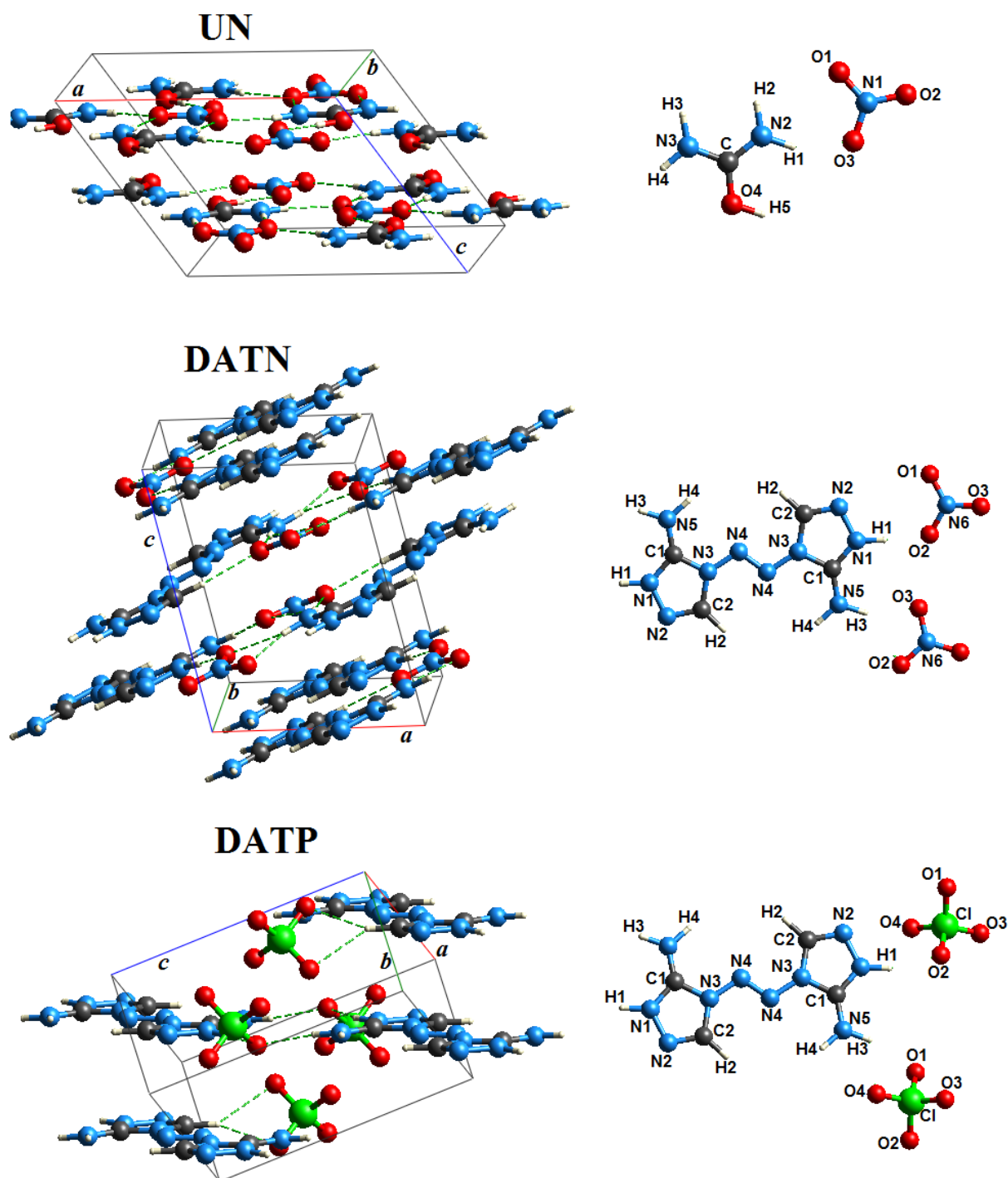


Рисунок 3.32 - Оптимизированные структуры для UN, DATN и DATP

В таблице 3.28 для UN, DATN, DATP представлены параметры решетки a , b , c , α , β , γ и имеющиеся экспериментальные данные [124, 134]. Рассчитанные величины параметров решетки отличаются от экспериментальных менее чем на 3 %. Видно, что с учетом дисперсионной поправки параметры решетки уменьшаются на $\sim 5\%$ и в большинстве случаев становятся меньше экспериментальных величин, поскольку расчеты не учитывают тепловое расширение.

Таблица 3.28 - Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для нитратов и перхлората со сложными органическими катионами

Кристалл	Метод	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	<i>V</i> (Å ³)
UN	DFT	9.602	8.294	7.703	90	122.12	90	519.56
	DFT-D	9.483	8.238	7.331	90	124.99	90	469.19
	эксп.[124]	9.543	8.201	7.498	90	124.25	90	485.11
DATN	DFT	7.549	8.731	9.889	90	106.93	90	623.55
	DFT-D	7.268	8.764	9.545	90	105.40	90	586.16
	эксп.[134]	7.256	8.827	9.796	90	105.70	90	603.97
DATP	DFT	5.147	7.319	9.448	95.17	93.17	94.33	352.72
	DFT-D	4.888	7.100	9.368	97.90	94.54	97.30	317.87
	эксп.[134]	4.946	7.152	9.503	97.49	94.12	99.29	327.45

В таблице 3.29 для UN, DATN и DATP представлены рассчитанные длины связей R_{A-B} и имеющиеся рентгеноструктурные данные [124, 134]. Вычисленные длины внутрианионных N-O, Cl-O и внутрикатионных C-N, N-N, C-O связей отличаются от экспериментальных менее чем на ~ 3-5 %. В то же время рассчитанные длины водородсодержащих связей N-H, O-H, C-H и H \cdots O отличаются от экспериментальных значений на ~ 10-30 %, что обусловлено известной проблемой определения точного расположения атомов водорода в рамках рентгеновской дифракции [14, 148]. Расчетные значения длин N-H связей, завышенные более чем на ~ 10 % в сравнении с рентгенографическими, также были получены для TATB [264, 369]. Нейтронография позволяет более точно определить атомную структуру водородсодержащих соединений [370, 371]. В отличие от DATN и DATP, для UN имеются нейтронографические данные [125] и отклонение от них расчетных величин составляет только ~ 2 %. Сравнение DATN и DATP показывает, что длины связей N-C и N-N незначительно отличаются (в рамках 1 %). Длина связи N3-N4 значительно (~ 8 %) больше длины связки N4-N4 гетероароматических колец.

Таблица 3.29 - Рассчитанные и экспериментальные [124, 134] (в скобках) длины связей $R_{A-B}(\text{Å})$ для UN, DATN и DATP

Кристалл со сложным органическим катионом	R_{C-N}, R_{C-O4}	R_{N-N}	$R_{N(Cl)-O}$	$R_{N-H}, R_{O4-H5}, R_{C2-H2}$	$R_{H...O}$
UN	1.333(1.297) 1.335(1.315) 1.318(1.302)	---	1.276(1.253) 1.265(1.235) 1.266(1.234)	1.028(0.847) 1.030(1.010) 1.028(1.007) 1.022(0.848) 1.032(0.987)	1.552(1.621) 1.846(1.917) 1.920(2.163) 1.942(1.887) 1.982(2.137)
DATN	1.353(1.327) 1.303(1.283) 1.390(1.369) 1.402(1.397) 1.320(1.302)	1.378(1.389) 1.363(1.371) 1.267(1.239)	1.270(1.243) 1.274(1.242) 1.265(1.241)	1.056(0.891) 1.036(0.874) 1.037(0.869) 1.090(0.931)	1.645(1.958) 2.324(2.364) 2.344(2.160) 1.943(2.262) 1.898(2.123)
DATP	1.348(1.331) 1.306(1.288) 1.388(1.372) 1.402(1.390) 1.316(1.300)	1.377(1.383) 1.363(1.374) 1.265(1.245)	1.519(1.448) 1.528(1.445) 1.491(1.426) 1.497(1.432)	1.036(0.869) 1.027(0.769) 1.031(0.803) 1.088(0.935)	1.896(2.172) 2.356(2.488) 2.013(2.433) 1.865(2.136)

Наибольшие длины внутрионных связей соответствуют атомам, которые вовлечены в наиболее сильные водородные связи. Так, в UN и DATN наибольшие длины имеют связи N1-O1 и N6-O2, соответственно. Для DATP длины внутрианионных связей (Cl-O) для атомов кислорода O1 и O2, вовлеченных в водородные связи, имеют наибольшие значения и $R_{Cl-O2} > R_{Cl-O1}$. При этом атому O2 отвечают две Н- связи Н1...O2 (27.1 КДж/моль) и Н3...O2 (17.8 КДж/моль), тогда как O1 только одна сравнительно сильная связь Н4...O1 (30.3 КДж/моль). Для аминогрупп в нитрате урония выполняются соотношения $R_{N2-H2} > R_{N2-H1}$ и $R_{N3-H3} > R_{N3-H4}$, где Н2 и Н3 вовлечены в более сильные водородные связи ($E_{H2...O3}=32.5$, $E_{H3...O2}=23.0$ КДж/моль), чем Н1 и Н4 ($E_{H1...O3}=24.9$, $E_{H4...O2}=19.9$ КДж/моль), соответственно. Кроме того, для DATN и DATP имеет место $R_{N5-H4} > R_{N5-H3}$, где Н4 вовлечены в более сильные водородные связи, чем Н3. Энергия связи Н2...O1 в DATN (5.8 КДж/моль) больше, чем в DATP (5.2 КДж/моль). Соответственно R_{C2-H2} в DATN тоже больше (табл. 3.29).

На рис. 3.33 показаны распределения полной электронной плотности для UN (а), DATN (б) и DATP (в). Интервалы между изолиниями 0.01 $e \cdot \text{бор}^{-3}$.

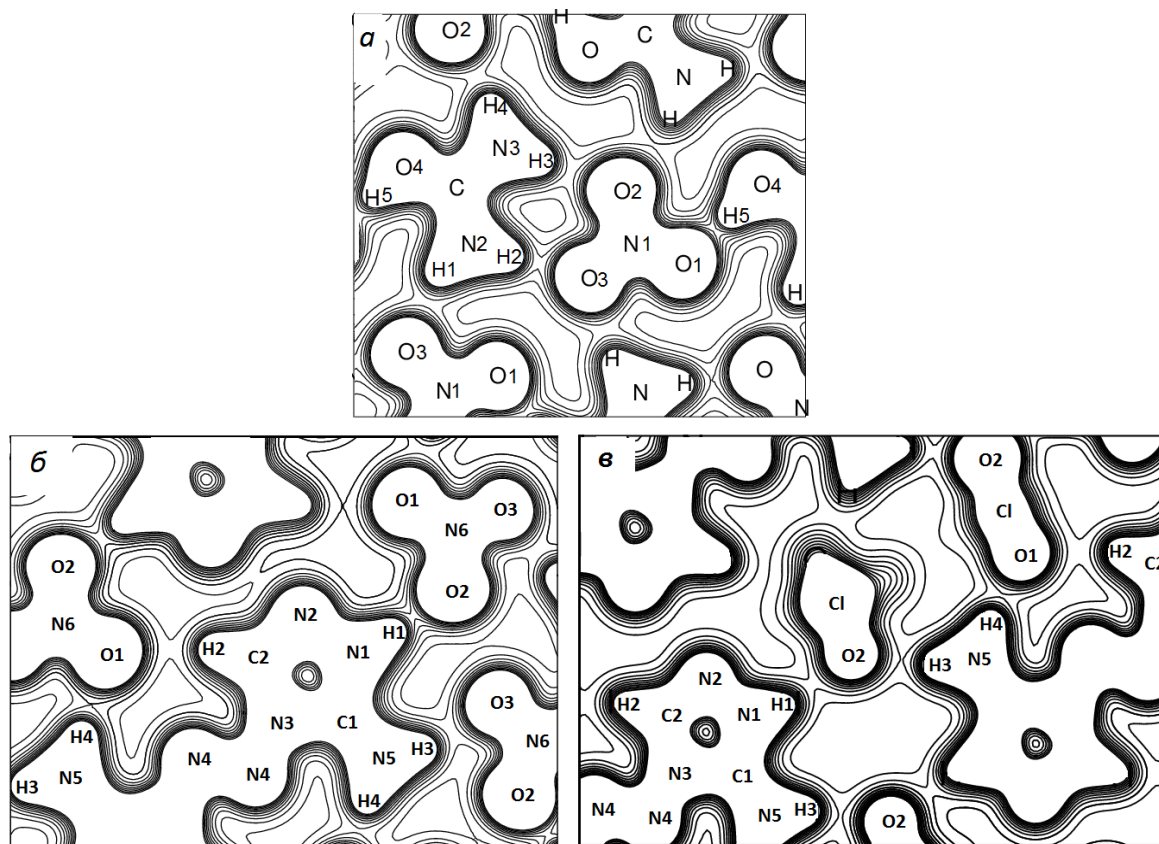


Рисунок 3.33 - Распределения электронной плотности для UN (а), DATN (б), DATP (в)

Атомы в органических катионах имеют большое число общих изолиний, что характерно для ковалентной связи. Для анионов и катионов нитратов UN и DATN, имеющих водородные связи $H5 \cdots O1$ и $H1 \cdots O2$, соответственно, видно наличие общих контуров. Так, для $H5$ и $O1$ ($H1$ и $O2$) видно наличие шести (пяти) общих контуров, следовательно, электронная плотность $\rho_c > 0.06$ (0.05) а.е. Из рис. 3.33 видно, что атомы $H2$ и $O3$ нитрата урония, также как и атомы $H4$ и $O1$ перхлората DATP имеют три общих контура. Таким образом, электронная плотность в критических точках для $H2 \cdots O3$ и $H4 \cdots O1$ связей больше 0.03 а.е.

На рис. 3.34 для водородных связей $H \cdots O$ нитратов UN, DATN и перхлората DATP приведены ρ_c , $\Delta\rho_c$ и H_c . Нумерация атомов ведется согласно рис.

3.32. Наибольшие электронные плотности ρ_c (0.067 и 0.051 а.е.) отвечают водородным связям H5...O1 и H1...O2 нитратов UN и DATN. Настоящие расчеты выявили для UN, что максимальные значения ρ_c соответствуют H- связи, в которой участвует катионная гидроксильная группа. Для H5...O1, H2...O3, H1...O2 (DATN), H4...O1 (DATP) выполняется $0.03 \text{ а.е.} < \rho_c < 0.07 \text{ а.е.}$, $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c < 0$ (рис. 3.34), что свидетельствует о присутствии ковалентной компоненты для этих связей. Для H1...O3, H3...O2 (UN), H4...O1 (DATN), H3...O3 и H1...O2 (DATP) электронные плотности в КТС имеют сравнительно малые величины ($0.026 \text{ а.е.} < \rho_c < 0.03 \text{ а.е.}$), однако плотности энергии H_c отрицательны и природа этих связей частично ковалентная. Связи H4...O2, H2...O1, H3...O2 (DATP) имеют электростатическую природу ($\rho_c < 0.026 \text{ а.е.}$, $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$). Таким образом, водородные связи в UN, DATN и DATP могут иметь как электростатическую, так и частично ковалентную природу.

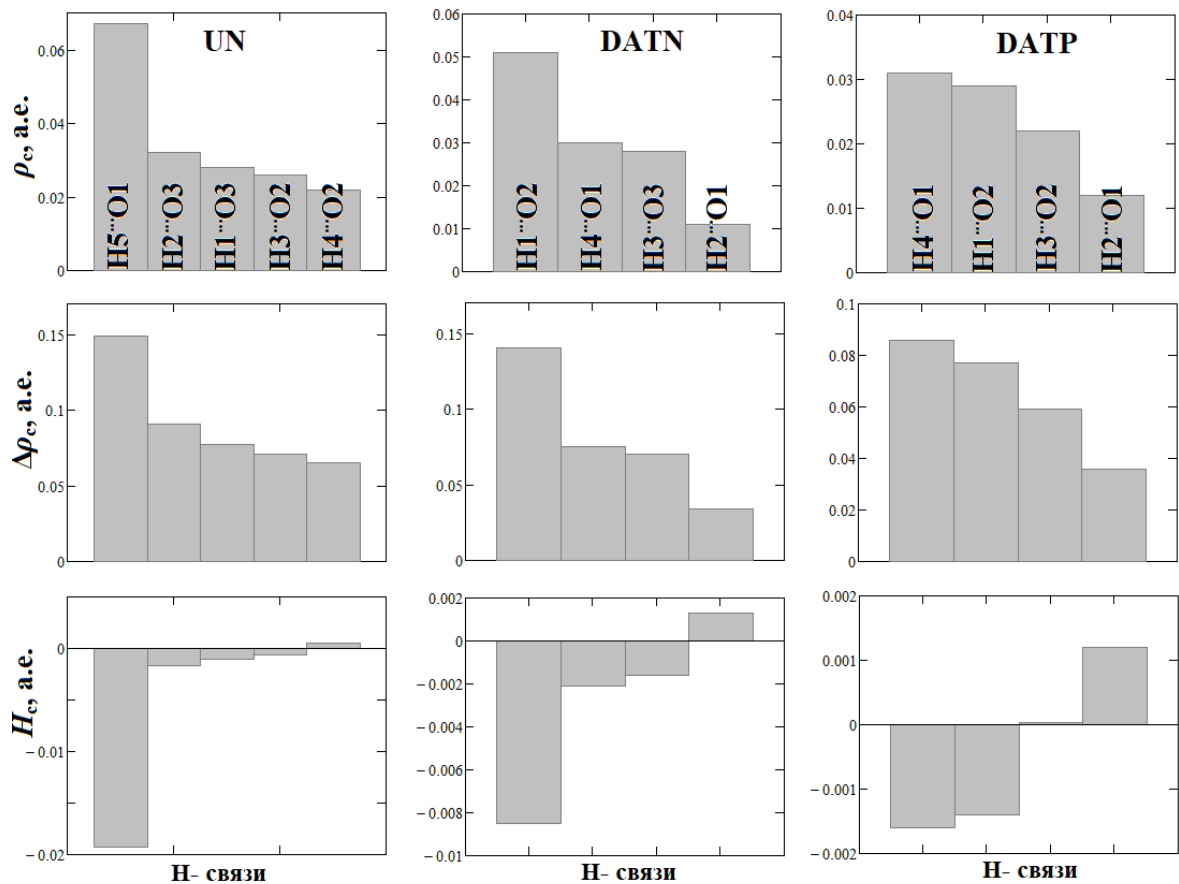


Рисунок 3.34 - Топологические свойства электронной плотности, вычисленные в критических точках для H...O водородных связей UN, DATN и DATP

В таблице 3.30 для UN, DATN и DATP приведены рассчитанные атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности связей P_{A-B} ($|e|$). Заряды для неэквивалентных атомов представлены согласно рис. 3.32, а заселенности связей согласно табл. 3.29. Из таблицы видно, что атомы, за исключением N4, имеют значительные заряды различных знаков. Таким образом, связи внутри молекулярных анионов и катионов, за исключением азо-связки N4-N4, являются ковалентными полярными. В аминогруппах, в отличие от нитрат-анионов, заряды азота имеют отрицательные величины. Заряды неэквивалентных атомов заметно отличаются, что обусловлено различием электроотрицательностей связанных с ними атомов. Поскольку N4 связан только с атомами азота, его заряд практически отсутствует.

Таблица 3.30 - Атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности связей P_{A-B} ($|e|$) для UN, DATN, DATP

Кристалл	Q_C	Q_H	$Q_N,$ Q_{Cl}	Q_O	$P_{C-N},$ P_{C-O4}	P_{N-N}	$P_{N(Cl)-O}$	$P_{N-H},$ $P_{O4-H5},$ P_{C2-H2}	$P_{H...O}$
UN	0.637	0.321	0.719	-0.460	0.381	—	0.267	0.297	0.080
		0.322	-0.597	-0.433	0.392		0.299	0.286	0.057
		0.311	-0.588	-0.430	0.384		0.272	0.294	0.049
		0.319		-0.499				0.301	0.048
		0.380						0.231	0.045
DATN	0.775	0.353	-0.417	-0.431	0.241	0.284	0.282	0.261	0.082
	0.275	0.216	-0.243	-0.447	0.450	0.167	0.276	0.273	0.027
		0.320	-0.349	-0.433	0.282	0.256	0.282	0.270	0.014
		0.331	-0.038		0.252			0.358	0.059
			-0.587		0.383				0.066
DATP	0.800	0.342	-0.377	-0.597	0.266	0.273	0.163	0.306	0.050
	0.273	0.207	-0.247	-0.600	0.457	0.168	0.155	0.310	0.017
		0.340	-0.346	-0.556	0.299	0.255	0.197	0.297	0.039
		0.346	-0.033	-0.569	0.268		0.188	0.364	0.049
			-0.576		0.395				
		1.594							

Полный (суммарный) заряд катиона составил +0.6, +1.3 и +1.4 $|e|$ для UN, DATN и DATP, соответственно, что указывает на ионную составляющую химической связи между молекулярными структурными единицами. Однако

эти заряды заметно меньше валентности катионов и, таким образом, степень ионности мала, в особенности для UN. Вместе с тем, анионные заряды рассматриваемых кристаллов подобны и равны $-0.65 \pm 0.05e$.

Для UN заселенности Н-связей больше, чем заселенности М-О связей кристаллов с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Заселенности различных Н-связей имеют разные значения, которые коррелируют с плотностями ρ_c (рис. 3.34). Для DAT- катиона наименее прочными оказываются связи N3-N4, для которых заселенности малы. В DATP заселенности внутрианионных и Н-связей меньше, чем в DATN. Для заселенностей Н-связей имеет место корреляция с длинами связей в анионах и катионах: чем больше заселенность Н-связи, тем больше длина соответствующей внутрионной связи.

На рис. 3.35 представлены рассчитанные зависимости от давления электронной плотности в критических точках связей (ρ_c), плотности энергии H_c , степени связи (BD) и энергии $E_{\text{НВ}}$ для водородных связей перхлората гуанидина при $T = 295$ К (сплошные линии), 210 К (штриховые линии) и 100 К (штрихпунктирные линии).

Электронная плотность в КТС ($\rho_c \sim 0.023$ ат.ед.) увеличивается на $\sim 15\%$, тогда как параметр степени связи ($BD = H_c/\rho_c$) уменьшается в ~ 2 раза при повышении давления до 2 ГПа. Как видно из рис. 3.35, плотность энергии H_c почти линейно уменьшается с увеличением давления. В то же время энергия водородной связи ($E_{\text{НВ}} \sim 24-26$ кДж/моль) увеличивается на $\sim 20\%$ при повышении давления до 2 ГПа. Экстраполяции для зависимостей плотности энергии от давления дают отрицательные значения H_c при давлениях больших 4.2, 3.8 и 3.5 ГПа для температур, равных 295 К, 210 К и 100 К соответственно.

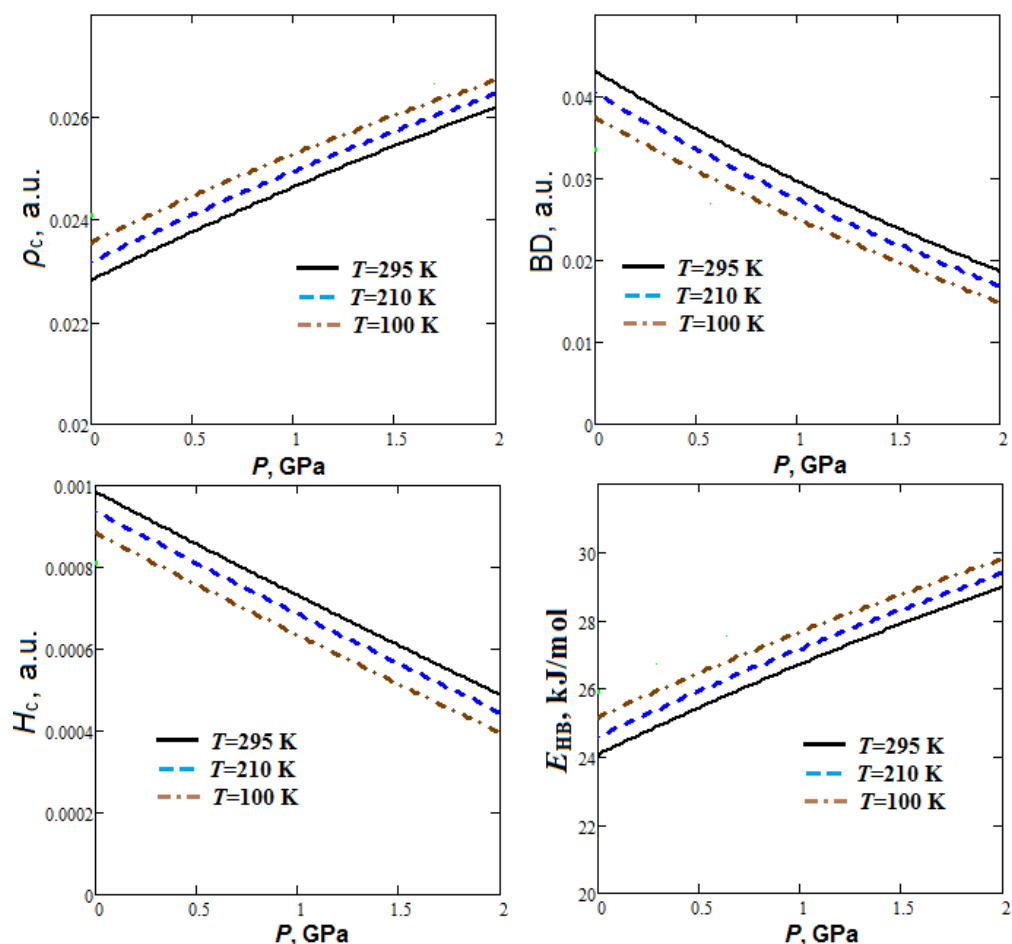


Рисунок 3.35 - Рассчитанные зависимости электронной плотности в критических точках связей (ρ_c), плотности энергии H_c , степени связи (BD) и энергии E_{HB} от давления для водородных связей в перхлорате гуанидиния при $T = 295$ К (сплошные линии), 210 К (штриховые линии) и 100 К (штрихпунктирные)

Таким образом, водородные связи GP при давлении ~ 4 ГПа приобретают частично ковалентный характер. Интересно отметить, что GP при $P \sim 4$ ГПа претерпевает фазовый переход [136].

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [290, 359, 362, 363, 372, 373] рецензируемых журналов из списка ВАК.

3.3 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия металлорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$

Существуют металлорганические кристаллы, которые содержат органические лиганды, координированные к катионам металлов. К таким кристаллам относится металлорганический нитрат $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$, в котором в качестве лигандов выступают молекулы этилендиамина, координированные к катионам серебра с помощью связей Ag-N. На рис. 3.36 приведена оптимизированная структура этого металлорганического нитрата (нитрата этилендиаминсеребра(I)), для краткости обозначаемого как $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$.

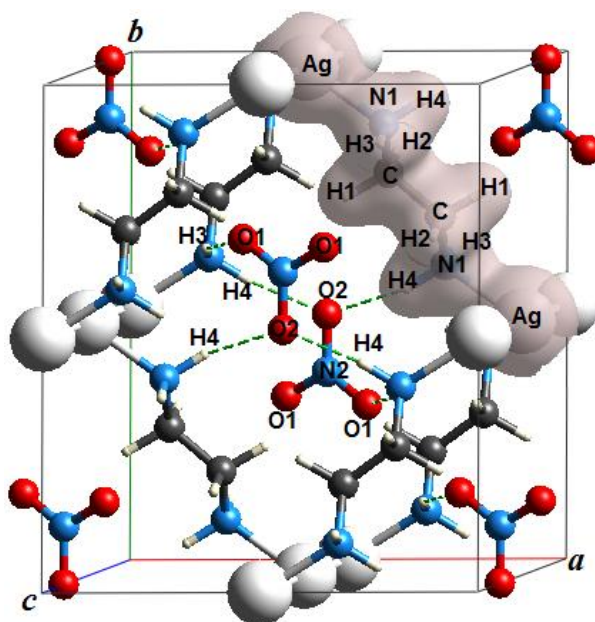


Рисунок 3.36 - Оптимизированная структура и изоповерхность ($\rho=0.03 \text{ e}^- \text{bohr}^{-3}$) 3D электронной плотности для $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$

Такие кристаллы имеют каркасную структуру, поэтому их называют металлорганическими каркасами (MOF) [138]. Следует отметить, что термин «металлорганические» используется для широкого охвата соединений с металлуглеродными связями (органометаллические соединения), а также металлкислород-углеродных соединений (алкоксиды или алкоголяты) и координационных соединений металлов и органических молекул (лигандов) [374, 375].

В таблице 3.31 для металлорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ приведены оптимизированные структурные параметры.

Таблица 3.31 - Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для металлоорганического нитрата [Ag(en)]N

Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	V
DFT	9.477	11.727	6.118	90	112.00	90	630.39
DFT-D	9.625	11.252	5.891	90	112.60	90	588.96
эксп.[40]	10.164	10.705	6.205	90	114.28	90	615.44

Рассчитанные DFT-D величины параметров решетки отличаются от экспериментальных на ~5%, моноклинный угол на ~2% и объем ячейки на ~4%. Эти различия связаны с тем, что расчеты не учитывают тепловое расширение. Видно, что с учетом дисперсионной поправки параметры решетки изменяются на ~ 4 %. Следует отметить, что при этом параметры a и c традиционно меньше экспериментальных величин. В то же время, параметр b больше, что согласуется с его отрицательным тепловым расширением [40].

В таблице 3.32 для [Ag(en)]N представлены рассчитанные длины связей R_{A-B} и рентгеноструктурные данные [40]. Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.36. Рассчитанные величины длин связей C-N1, C-C, N2-O1,2, Ag-N1 и Ag \cdots Ag отличаются от экспериментальных на ~ 1-5 %, соответственно. Что касается рассчитанных длин связей N1-H (N1-H3, N1-H4) и C-H (C-H1, C-H2), то они могут быть больше экспериментальных значений на ~ 11-13 %.

Таблица 3.32 - Рассчитанные и экспериментальные [40] (в скобках) длины связей [Ag(en)]N

R_{C-N1} R_{C-C}	R_{N2-O}	R_{Ag-N1}	$R_{Ag\cdots Ag}$	R_{N1-H} R_{C-H}	$R_{H\cdots O}$
1.482(1.478) 1.522(1.508)	1.269(1.229) 1.277(1.249)	2.142(2.108)	2.945(3.102)	1.034(0.920) 1.039(0.920) 1.099(0.989) 1.105(0.990)	2.085(2.312) 1.918(2.242)

Рассчитанные длины водородных связей H \cdots O (H3 \cdots O1, H4 \cdots O2) металлоорганического нитрата [Ag(en)]N также существенно отличны от эксперимен-

тальных (~ 10-14 %), что обусловлено проблемой определения позиций Н-атомов в рамках рентгеновской дифракции [14, 148].

Водородная связь $\text{H4} \cdots \text{O2}$ ($E_{\text{H4} \cdots \text{O2}} = 25.1$ КДж/моль) является более короткой и сильной, чем $\text{H3} \cdots \text{O1}$ ($E_{\text{H3} \cdots \text{O1}} = 13.7$ КДж/моль). При этом длина связи N2-O2 внутри нитрат-аниона является наибольшей ($R_{\text{N2-O2}} > R_{\text{N2-O1}}$). Для аминогрупп лиганда (этилендиамина) в $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ выполняется соотношение $R_{\text{N1-H4}} > R_{\text{N1-H3}}$, где Н4, вовлечены в более сильные водородные связи, чем Н3.

На рис. 3.37 представлены распределения электронной плотности для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$. Интервалы между изолиниями $0.01 e \cdot \text{бор}^{-3}$. Интересной особенностью $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ являются связи металл-лиганд (Ag-N1) и металл-металл ($\text{Ag} \cdots \text{Ag}$).

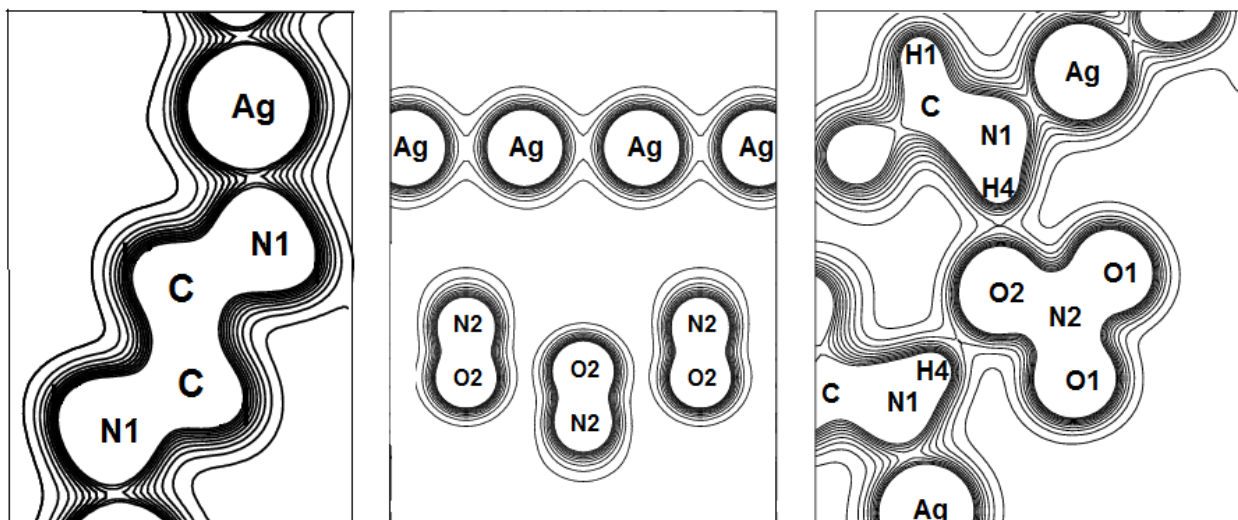


Рисунок 3.37 - Распределения электронной плотности для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$

Для катионов серебра и атомов азота лигандов видно наличие более пяти общих контуров (левая часть рис. 3.37). Также внимание привлекают общие для цепочки катионов серебра два контура (центральная часть рис. 3.37). Это означает, что для связей $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ электронная плотность в КТС больше 0.02 а.е. Для водородных связей $\text{H4} \cdots \text{O2}$ видно наличие почти трех общих контуров, что указывает на плотность $\rho_c \sim 0.03$ а.е. (правая часть рис. 3.37).

В таблице 3.33 для связей Ag-N1 , $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ и $\text{H} \cdots \text{O}$ металлоорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ приведены рассчитанные ρ_c , $\Delta\rho_c$ и плотность энергии H_c .

Таблица 3.33 - Топологические свойства электронной плотности, вычисленные в критических точках для связей в [Ag(en)]N

Связи	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
Ag-N1	0.085	0.329	-0.0198
Ag \cdots Ag	0.023	0.051	-0.0011
H4 \cdots O2	0.030	0.078	-0.0018
H3 \cdots O1	0.019	0.056	0.0008

Из таблицы видно, что для металл-лигандных связей (Ag-N1) характерна сравнительно большая плотность $\rho_c > 0.08$ а.е. При этом $H_c < 0$, что указывает на наличие ковалентной компоненты металл-лигандной связи. Электронная плотность ρ_c для аргентофильных связей Ag \cdots Ag имеет сравнительно малую величину ~ 0.02 а.е., однако при этом плотность энергии отрицательна, следовательно, имеется ковалентная компонента связи. Электростатическая и ковалентная природа металл-лигандных связей в металлорганических соединениях ранее обсуждалась в работах [376-378]. Вычисленная в настоящей работе энергия координационной связи Ag-N составляет 159 кДж/моль. Энергия аргентофильных связей Ag \cdots Ag значительно меньше (~ 20 кДж/моль). Ассоциации одноименно заряженных ионов ранее обсуждались в работах [100, 350], где подтверждается принципиальная возможность связывающих анион-анионных и катион-катионных взаимодействий. По мнению авторов работы [379] образование катион-катионных ассоциатов является вынужденным и обусловлено их стабилизацией за счет катион-анионных взаимодействий. Интересно отметить, что настоящий расчет [359] для изолированных димеров катионов серебра выявил их стабильность ($E_{Ag\cdots Ag} = 60$ кДж/моль), если заряд димера равен $+1 e$ (Ag $^{+0.5\cdots}$ Ag $^{+0.5}$). Что касается водородных связей, то одна из них, H4 \cdots O2 (с большей ρ_c), имеет частично ковалентную природу

($H_c < 0$), тогда как другая, $\text{N}^{\ominus}\text{O}^{\ominus}$, обусловлена только электростатическим взаимодействием ($H_c > 0$).

В таблице 3.34 для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ приведены рассчитанные атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности связей P_{A-B} ($|e|$).

Таблица 3.34 - Атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности связей P_{A-B} ($|e|$) для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$

Ag	Q_C	Q_H	Q_N	Q_O	$P_{C-N1},$ P_{C-C}	P_{N2-O}	P_{Ag-N1}	$P_{Ag...Ag}$	$P_{N1-H},$ P_{C-H}	$P_{H...O}$
0.485	-0.134	0.151 0.130 0.311 0.303	-0.677 0.673	-0.442 -0.439	0.250 0.329	0.285 0.274	0.108	0.046	0.294 0.281 0.363 0.343	0.032 0.055

Заряды для неэквивалентных атомов представлены согласно рис. 3.36, а заселенности связей согласно табл. 3.32. Из таблицы видно, что атомные заряды имеют заметные заряды различных знаков, что связано с различием их электроотрицательностей. Таким образом, связи внутри молекулярных анионов и лигандов являются ковалентными полярными. Заряды водорода для метиленовой группы (CH_2) меньше, чем для аминогруппы (NH_2), поскольку $\chi_C < \chi_N$. Причем, по той же причине, заряд от углерода частично передается азоту. Для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ вычисленный заряд катиона серебра равен $+0.485 |e|$, а полный заряд лиганда (этилендиамина) равен $+0.165 |e|$. Вычисленный суммарный заряд нитрат-аниона равен $-0.650 |e|$. Следует отметить, что нитраты щелочных металлов, катионные электроотрицательности которых заметно меньше χ_{Ag} , имеют значительно большие катионные заряды. Малая степень ионности также свидетельствует в пользу существования ковалентной компоненты химической связи. Заряды противоположных знаков на атомах азота и серебра указывают на электростатическую составляющую связи Ag-N , которая, таким образом, является полярной частично ковалентной.

Из таблицы 3.34 видно, что заселенности связей Ag-N1 , $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ и $\text{H}\cdots\text{O}$ меньше, чем для связей внутри лигандов и анионов. В то же время, они

больше, чем заселенности М-О связей кристаллов с простыми катионами щелочных и щелочно-земельных металлов. При этом заселенность координационной связи Ag-N1 больше, чем аргентофильной $\text{Ag}^{\cdots}\text{Ag}$ и водородных $\text{H}^{\cdots}\text{O}$. Заселенности различных Н-связей имеют разные значения, которые коррелируют с плотностями ρ_c (табл. 3.33). Для заселенностей водородных связей имеет место следующее соотношение $P_{\text{H4}\cdots\text{O2}} > P_{\text{H3}\cdots\text{O1}}$, что коррелирует с соотношением $R_{\text{N2-O2}} > R_{\text{N2-O1}}$. Заселенности Н-связей с участием Н4 больше, чем с Н3, и имеет место корреляция $R_{\text{N1-H4}} > R_{\text{N1-H3}}$ и $\rho_c(\text{H4}^{\cdots}\text{O2}) > \rho_c(\text{H3}^{\cdots}\text{O1})$.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [359, 373] рецензируемых журналов из списка ВАК.

3.4 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллогидратов

Рассмотрим далее оксианионные кристаллы с молекулами кристаллической воды (кристаллогидраты). На рис. 3.38 приведены оптимизированные структуры $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SPH), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH), $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LNH), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNH). В таблице 3.35 для оксианионных гидратов приведены рассчитанные структурные параметры и экспериментальные данные [139-143]. Видно, что величины параметров решетки гидратов, рассчитанные в рамках DFT метода, являются завышенными в сравнении с экспериментальными. Что касается метода DFT-D, то с учетом дисперсионной поправки параметры решетки гидратов уменьшаются (в особенности для осей перпендикулярных нитрат-анионам и молекулам воды) и в ряде случаев становятся меньше экспериментальных величин, поскольку расчеты не учитывают тепловое расширение и отвечают $T=0$ К.

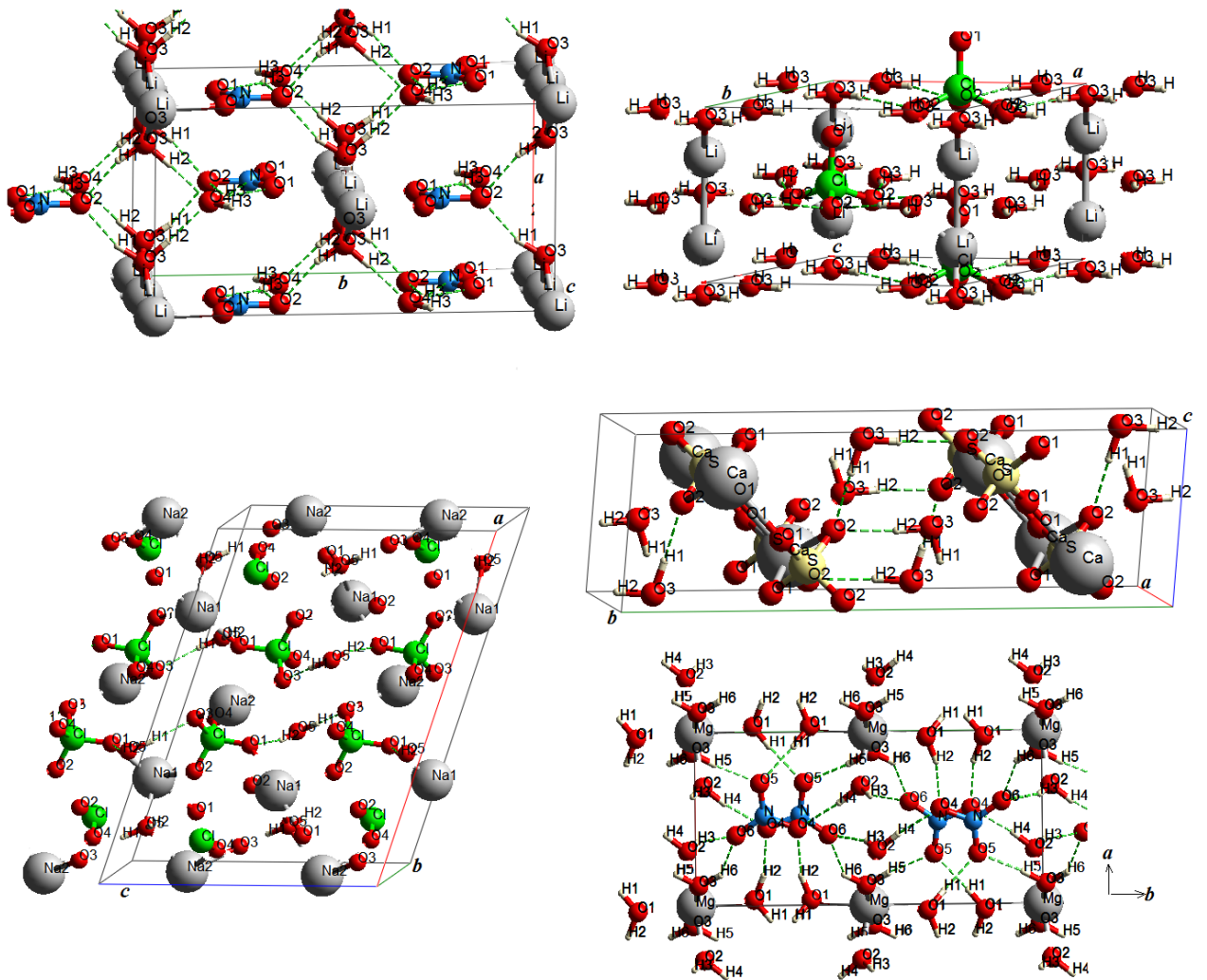


Рисунок 3.38 - Оптимизированные структуры для оксианионных кристаллогидратов LNH, LPH, SPH, CSN и MNH

Таким образом, из табл. 3.35 видно, что для оксианионных гидратов взаимодействие Ван-дер-Ваальса играет важную роль, и учет дисперсионной поправки приводит к более разумным результатам.

Особенностью гидратов являются водородные связи $O-H\cdots O$, которые можно характеризовать длиной $R_{H\cdots O}$ (табл. 3.36) и энергией $E_{НВ}$. Рис. 3.39 демонстрирует вычисленную корреляцию (обозначена точками) между длиной водородной связи $R_{H\cdots O}$ (или энергией $E_{НВ}$) и длиной ковалентной связи внутри молекул воды R_{O-H} в рассматриваемых гидратах. Вычисленные зависимости аппроксимировались квадратичными функциями $R_{O-H} = 1.766 - 0.772 \cdot R_{H\cdots O} + 0.189 \cdot R_{H\cdots O}^2$ и $R_{O-H} = 0.975 - 7.24 \cdot 10^{-5} \cdot E_{НВ} + 1.01 \cdot 10^{-5} \cdot E_{НВ}^2$ (жирные линии).

Таблица 3.35 - Вычисленные и экспериментальные параметры решетки
для гидратов

гидраты	метод	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
LNH	DFT	6.897	12.574	6.112	90	530.05
	DFT-D	6.616	12.489	6.075	90	501.96
	эксп.[139]	6.713	12.669	5.968	90	507.56
LPH	DFT	7.783	7.783	5.678	120	297.87
	DFT-D	7.676	7.676	5.416	120	276.36
	эксп.[140]	7.719	7.719	5.453	120	281.38
SPH	DFT	15.970	5.684	11.232	111.26	950.18
	DFT-D	15.124	5.466	11.155	110.28	864.99
	эксп.[141]	15.542	5.540	11.046	110.67	889.87
CSH	DFT	6.467	15.417	5.751	114.77	520.63
	DFT-D	6.463	15.242	5.701	116.09	504.38
	эксп.[142]	6.277	15.181	5.672	114.11	493.34
MNH	DFT	6.260	12.384	6.927	93.56	536.01
	DFT-D	6.286	12.107	6.429	95.58	487.01
	эксп.[143]	6.190	12.614	6.560	93.72	511.12

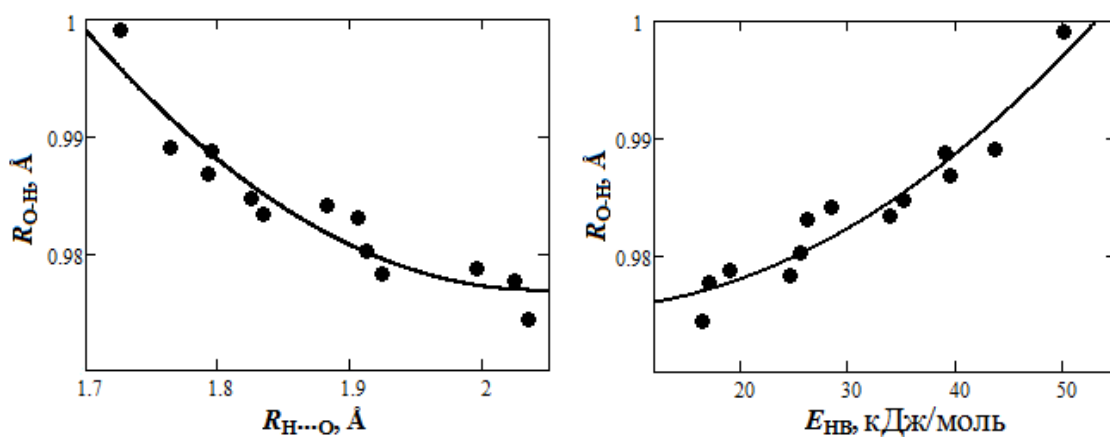


Рисунок 3.39 - Зависимости длин связей внутри молекул воды от длин и энергий водородных связей в гидратах

Из рис. 3.39 видно, что длины связей в молекулах воды (R_{O-H}) увеличиваются с уменьшением $R_{H...O}$ и увеличением $E_{НВ}$ соответствующих Н- связей. Неэквивалентным атомам кислорода, участвующим в образовании наиболее сильных водородных связей (табл. 3.36), соответствуют наибольшие длины внутрианионных связей А-О. Так, в $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ длина связи Cl-O2 больше длины связи Cl-O1 на 0.015 Å. Что касается $NaClO_4 \cdot H_2O$, то длина связи Cl-O1 превышает длину Cl-O3 на 0.023 Å. В $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ длины связей S-O2 являются наибольшими (~ 1.53 Å), поскольку только атомы O2 участвуют в Н- связях. В $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ связи N-O2 длиннее связей N-O1 на ~ 0.03 Å. Для $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ длина связи N-O4 на 0.004 Å больше длины связи N-O5, которая в свою очередь превышает длину N-O6 на 0.008 Å.

Вычисленные длины внутрианионных связей отличаются от экспериментальных [139-147] не более чем на 5 %. Среднеквадратичное (стандартное) отклонение расчетных и рентгеновских [142, 145-147] длин связей Н...О и О-Н составляет ~ 10-50 %, что обусловлено сложностью определения точных позиций Н-атомов посредством рентгеновской дифракции [14, 148]. Соответствующее среднеквадратичное отклонение для расчетных и нейтронографических [139-141, 144] длин Н...О и О-Н связей значительно меньше (~ 3-7 %). Некоторые отличия между расчетными и нейтронографическими данными связаны с тепловой либрацией [13, 368]. Либрационная свобода молекул воды приводит к эффективному укорочению О-Н связи при нейтронографических измерениях [16, 141].

На рис. 3.40 показаны распределения электронной плотности для LNH (a), LPH (б), SPH (в), CSH (г) и MNH (д). Интервал между кривыми равной плотности 0.01 e/бор³.

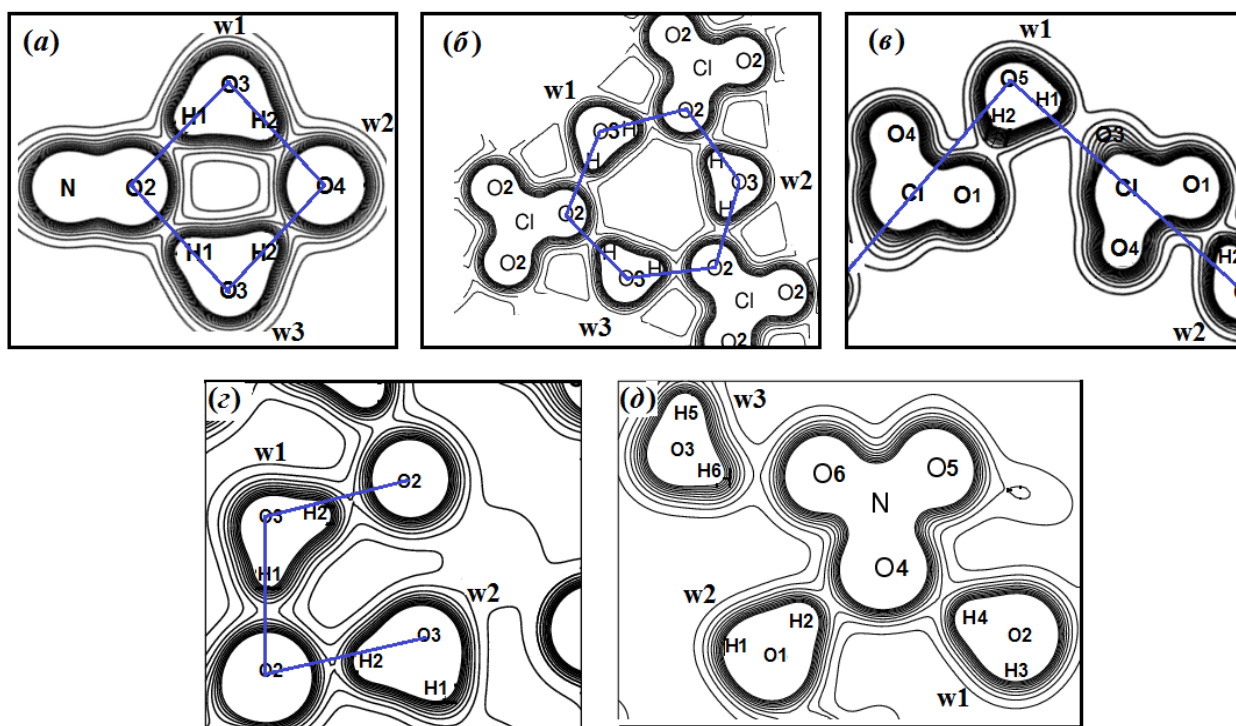


Рисунок 3.40 - Распределения электронной плотности для LNH (a), LPH (б), SPH (в), CSH (г) и MNH (д)

Видно, что внутри анионов (между центральным атомом и кислородом) и молекул воды (между Н и О) химическая связь существенно ковалентная. Атомы водорода воды участвуют в Н-связи с атомами кислорода оксианионов и других молекул воды.

Молекулы воды LNH имеют относительно сильные связи $H2 \cdots O4$ и практически четыре общих контура для $H2$ и $O4$, следовательно $\rho_c \sim 0.04$ а.е. Соответствующий угол Н-связи составляет 177° , который также указывают на ковалентную составляющую водородной связи, поскольку направленность связи является характерной особенностью ковалентной связи. Кроме того, из рис. 3.40 видно, что для $H1 \cdots O2$ и $H2 \cdots O4$, $H5 \cdots O5$ связей CSH и MNH, соответственно, атомы водорода и кислорода имеют три общих контура. Таким образом, электронная плотность в критических точках для этих связей больше 0.03 а.е.

В таблице 3.36 для водородных связей $H \cdots O$ гидратов LNH, LPH, SPH, CSH и MNH приведены рассчитанные ρ_c , $\Delta\rho_c$ и H_c . Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.38.

Таблица 3.36 - Характеристики критических точек и длины, вычисленные для H...O водородных связей оксианионных кристаллогидратов

гидраты	H- связи	$R_{H...O}$ (Å)	ρ_c (а.е.)	$\Delta\rho_c$ (а.е.)	H_c (а.е.)
LNH	H2...O4	1.726	0.039	0.113	-0.0035
	H1...O2	1.912	0.033	0.115	-0.0002
	H3...O1	2.087	0.026	0.081	0.0002
	H3...O2	2.133	0.014	0.067	0.0032
LPH	H...O2	1.996	0.023	0.079	0.0012
SPH	H2...O1	1.906	0.031	0.101	-0.0004
	H1...O3	2.024	0.019	0.070	0.0019
CSH	H1...O2	1.795	0.036	0.102	-0.0028
	H2...O2	1.883	0.030	0.087	-0.0011
MNH	H2...O4	1.764	0.038	0.115	-0.0027
	H5...O5	1.792	0.035	0.105	-0.0020
	H1...O5	1.825	0.032	0.096	-0.0013
	H4...O4	1.835	0.031	0.093	-0.0010
	H3...O6	1.924	0.025	0.076	0.0002
	H6...O6	2.034	0.020	0.062	0.0009

Из таблицы видно, что водородные связи гидрата перхлората лития имеют электростатическую природу ($\rho_c \sim 0.02$ а.е., $H_c > 0$). Кроме того, сравнительно малые электронные плотности (0.019 а.е. $< \rho_c < 0.026$ а.е.) и $H_c > 0$ (табл. 3.36) отвечают связям H3...O1(2), H1...O3, H3...O6, H6...O6 рассматриваемых гидратов, что указывает на их чисто электростатическую природу. Наибольшие электронные плотности ρ_c (0.039 и 0.038 а.е.) отвечают водородным связям H2...O4 гидратов нитрата лития и магния, для которых $H_c < 0$ (табл. 3.36), что свидетельствует о присутствии ковалентной компоненты для этих связей. Также частично ковалентную природу ($H_c < 0$) имеют водородные связи гипса и связи H2...O1 гидрата перхлората натрия. Таким образом, H-связи оксианионных кристаллогидратов могут иметь как электростатическую, так и ковалентную компоненты.

Далее для описания химической связи был выполнен расчет Малликеновских зарядов и заселенностей связей. В таблице 3.37 для кристаллогидратов LNH, LPH, SPH, CSH и MNH приведены рассчитанные атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности связей P_{A-B} ($|e|$). Заряды для неэквивалентных атомов представлены согласно рис. 3.38, а заселенности связей согласно табл. 3.36. Таблица 3.37 показывает, что заряды кислорода молекул воды (Q_{Ow}) являются отрицательными, тогда как заряды водорода (Q_H), наоборот, положительны. Таким образом, связи внутри молекул воды являются полярными ковалентными. Малликеновские заряды для водорода и кислорода молекул воды (табл. 3.37) согласуются с экспериментальными $+0.44$ и $-0.87 e$, соответственно, для моногидрата сульфата лития [356]. Анионные заряды кислорода (O) значительно меньше (по абсолютной величине), чем заряды кислорода молекул воды (Ow). Рассчитанный общий заряд нитрат аниона для LNH меньше на $0.124 |e|$ чем заряд нитрат аниона ангидрата (безводного) $LiNO_3$. С другой стороны, в гидрате LNH молекулы воды w1 и w2 имеют небольшие заряды $-0.085 |e|$ и $+0.076 |e|$, соответственно.

Таблица 3.37 - Атомные заряды Q_A ($|e|$) и заселенности водородных связей $P_{H...O}$ ($|e|$) для оксианионных кристаллогидратов

гидраты	Q_M	$Q_{N(Cl, S)}$	Q_O	Q_{Ow}	Q_H	$P_{H...O}$
LNH	+0.825	+0.438	-0.405	-1.033	+0.492	0.081
			-0.358		+0.456	0.042
				-0.882	+0.479	0.024
LPH	+0.775	+1.778	-0.616	-1.014	+0.507	0.015
			-0.646			
SPH	+0.936 +0.934	+1.837	-0.725	-1.082	+0.532 +0.506	0.031
			-0.655			0.022
			-0.685 -0.663			
CSH	+1.695	+1.445	-0.795	-1.053	+0.512 +0.498	0.041
			-0.733			0.026
MNH	+1.562	+0.468		-1.018	+0.480	0.045
			-0.377		+0.475	0.040
			-0.361	-1.029	+0.494	0.035
			-0.361		+0.490	0.035
				-1.013	+0.483	0.025
			+0.487	0.028		

Таким образом, существует электронный перенос $w2 \rightarrow w1$ и от аниона к $w1$. В отличие от LNH, молекулы воды LPN являются нейтральными. Рассчитанный заряд лития LPN и суммарный заряд перхлорат аниона уменьшаются на $0.079 |e|$ по сравнению с соответствующими зарядами ангидрата (безводного) LiClO_4 . Таким образом, ионность уменьшается. Что касается SPN, то вычисленные полные заряды перхлорат анионов SPN меньше чем заряды перхлорат анионов ангидрата (безводного) NaClO_4 . Молекулы воды имеют полные заряды $-0.044 |e|$ в связи с переносом заряда от перхлорат-анионов. В MNH заряд атома азота составляет $0.468 |e|$, что меньше чем в нитрате магния. Заряд самого атома магния равен $1.562 |e|$, и это меньше, чем в ангидрате. Суммарный заряд атомов в молекулах воды $w1$, $w2$, $w3$ близок к нулю и равен -0.063 , -0.045 , $-0.043 |e|$, соответственно. В гидратах заряды атомов кислорода аниона уменьшаются по сравнению с ангидратами за счет перекрывания электронных облаков кислорода с атомами водорода. При этом большим заселенностям перекрывания $P_{\text{H}\dots\text{O}}$ отвечают меньшие заряды неэквивалентных атомов водорода (рис. 3.41) согласно $q_{\text{H}} = 0.519 - 0.773 \cdot P_{\text{H}\dots\text{O}}$ (корреляция 54 %). Заселенность водородной связи LNH между молекулами воды ($0.081 |e|$) больше, чем заселенность между молекулой воды и нитрат анионом ($0.042 |e|$). Таким образом, заселенности водородных связей указывают на частичную ковалентность и коррелируют с их силой, поскольку $\text{H}_2 \cdots \text{O}_4$ сильнее, чем $\text{H}_1 \cdots \text{O}_2$.

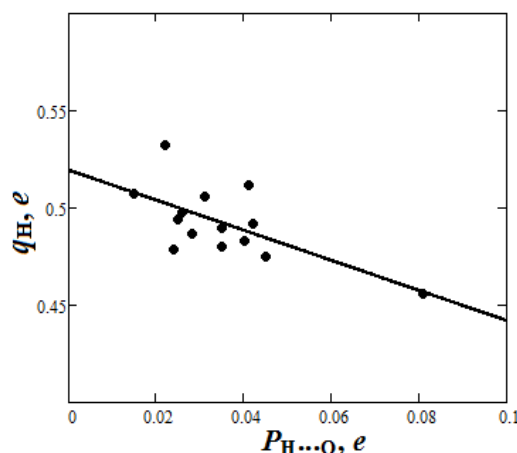


Рисунок 3.41 - Зависимость заряда водорода молекул воды от заселенности перекрывания $P_{\text{H}\dots\text{O}}$ для оксианионных кристаллогидратов

Для LPH заселенности водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}2$ ($0.015 |e|$) меньше, чем заселенности водородных связей LNH. Что касается SPH, то заселенности относительно сильных водородных связей $\text{H}2\cdots\text{O}1$ ($0.031 |e|$) выше (больше), чем заселенности $\text{H}1\cdots\text{O}3$ ($0.022 |e|$).

В заключение, интерес представляет обобщить результаты исследования природы водородной связи и рассмотреть закономерности её изменения. С помощью H_c/ρ_c проведем классификацию водородных связей. Для $\text{H}\cdots\text{O}$ водородных связей оксианионных кристаллов на рис. 3.42 представлены вычисленные зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , заселенностью перекрывания $P_{\text{H}\cdots\text{O}}$, длиной $d_{\text{H}\cdots\text{O}}$ и энергией $E_{\text{НВ}}$ связи.

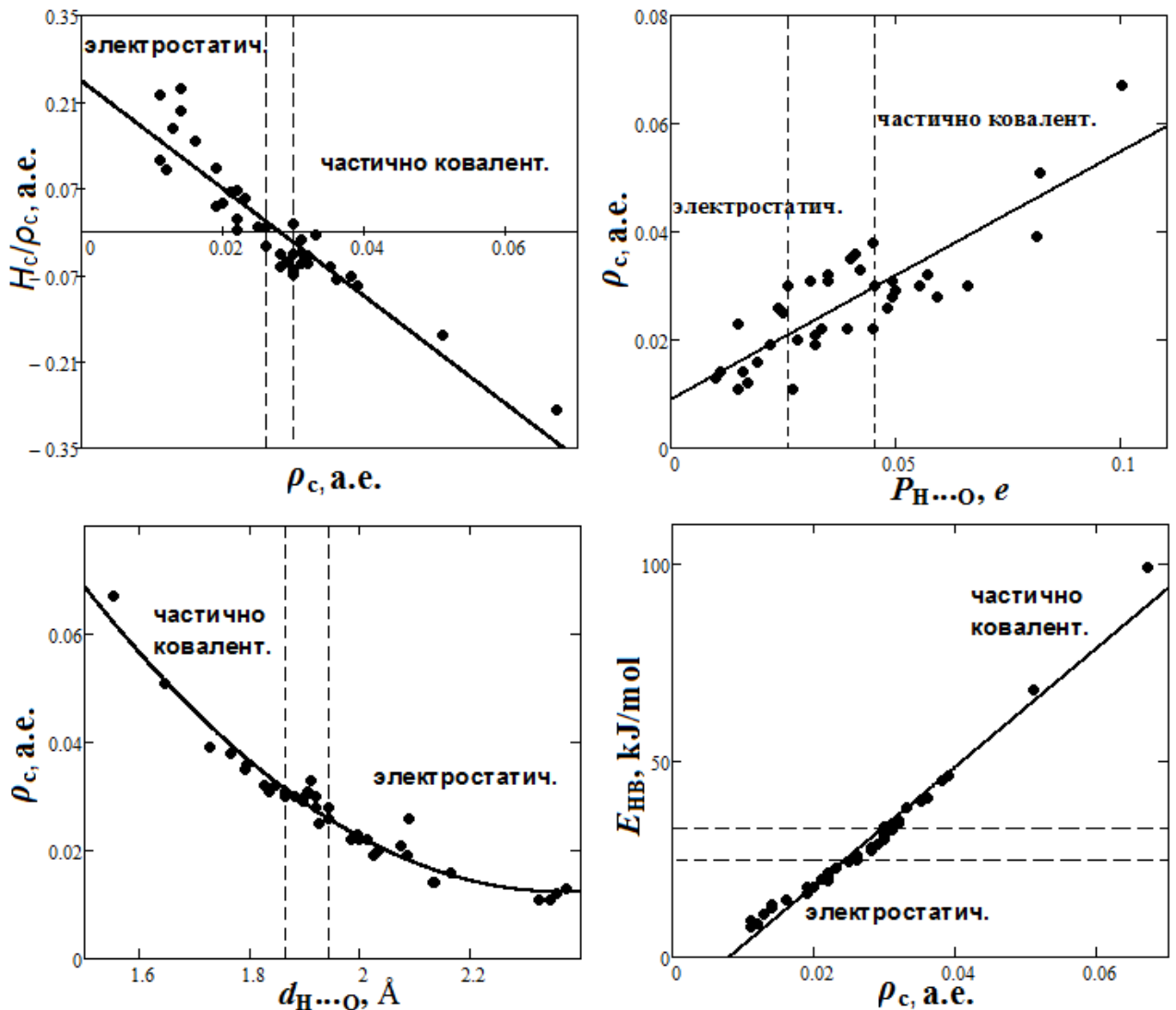


Рисунок 3.42 - Зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , заселенностью перекрывания $P_{\text{H}\cdots\text{O}}$, длиной $d_{\text{H}\cdots\text{O}}$ и энергией $E_{\text{НВ}}$ связи для $\text{H}\cdots\text{O}$ водородных связей оксианионных кристаллов

Из рис. 3.42 видно, что для оксианионных кристаллов существует две области значений электронных плотностей ρ_c , которым отвечают различные по своей природе связи Н...О. Это область с положительными значениями степени связи и область, которой отвечают $H_c/\rho_c < 0$. При этом электростатические по своей природе водородные связи ($H_c/\rho_c > 0$) имеют место при $\rho_c < 0.026$ а.е., тогда как частично ковалентные ($H_c/\rho_c < 0$) характеризуются $\rho_c > 0.030$ а.е. Существует переходная область $0.026 < \rho_c < 0.030$ а.е., для которой возможны как электростатические, так и частично ковалентные по своей природе водородные связи Н...О.

Интересно выявить для Н- связей оксианионных кристаллов как электронная плотность в КТС связана с другими характеристиками, такими как Малликеновские заселенности перекрывания, длины и энергии связи. Из Рис. 3.42 видно, что для водородных связей электронная плотность ρ_c с ростом заселенности перекрывания увеличивается как $0.009 + 0.459 \cdot P_{H...O}$ (корреляция $R^2=0.71$). При этом электростатические по своей природе связи Н...О показывают $P_{H...O} < 0.026 e$, тогда как частично ковалентные удовлетворяют условию $P_{H...O} > 0.045 e$. Переходная область характеризуется $0.026 < P_{H...O} < 0.045 e$. Что касается геометрической характеристики Н- связи, такой как длина связи $d_{H...O}$, то с её ростом электронная плотность ρ_c уменьшается (Рис. 3.42) как $\rho_c = 0.433 - 0.356 \cdot d_{H...O} + 0.075 \cdot d_{H...O}^2$ (корреляция $R^2=0.95$). Относительно короткие Н- связи ($d_{H...O} < 1.87 \text{ \AA}$) являются частично ковалентными по своей природе, в то время как относительно длинные ($d_{H...O} > 1.94 \text{ \AA}$) имеют электростатический характер. Переходная область отвечает $1.87 < d_{H...O} < 1.94 \text{ \AA}$. Настоящие расчеты показывают (Рис. 3.42), что электростатические по своей природе Н-связи имеют энергии меньше, чем 25 кДж/моль, тогда как частично ковалентные соответствуют энергиям большим 33 кДж/моль. Переходная область характеризуется $25 < E_{НВ} < 33$ кДж/моль. Таким образом, получены критерии ковалентности, позволяющие классифицировать Н-связи на основе ρ_c , $P_{H...O}$, длины $d_{H...O}$ и энергии $E_{НВ}$. Рассмотрим зависимость между электронной плотностью ρ_c и энергией $E_{НВ}$ для водородных связей Н...О в оксиа-

нионных кристаллах (Рис. 3.42). Рассчитанная энергия водородной связи $E_{\text{НВ}}$ с ростом электронной плотности ρ_c увеличивается как $-12.22 + 1515 \cdot \rho_c$ (корреляция $R^2=0.97$). Ранее было обнаружено, что энергия $E_{\text{НВ}}$ (в кДж/моль) = $-12.94 + 1001 \cdot \rho_c$ для внутримолекулярных водородных связей Н \cdots О в ДНК родственных молекулах [380]. Как было отмечено в работе [380], вещество в кристаллическом состоянии может эффективно усиливать Н- связи в сравнении с молекулами и молекулярными Н- связанными комплексами.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [359, 365, 381, 382] рецензируемых журналов из списка ВАК.

3.5 Структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия двумерных оксианионных кристаллов (поверхностей), в том числе взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окислов

На первом этапе было проведено исследование структуры и химической связи чистых (невзаимодействующих) поверхностей оксианионных кристаллов. Для этого рассмотрены различные чистые поверхности и проведена оптимизация их геометрии. Для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 установлено, что наиболее стабильными, то есть имеющими наименьшие поверхностные энергии, являются (104), (104), (011), (100), (001), (001), (001), (001) - релаксированные поверхности, соответственно. Рассмотрим эти поверхности.

На рис. 3.43 показана структура рассматриваемых в настоящей работе чистых поверхностей для MNO_3 , MClO_3 и MClO_4 . Верхний поверхностный слой отмечен штрихом. Атомы кислорода пронумерованы. Из рисунка видно, что верхний поверхностный слой оксианионных кристаллов сформирован атомами кислорода, что обусловлено стабильностью такого типа поверхностей за счет отсутствия Z- дипольного момента [383]. Это делает их поверхность активной в процессах термического разложения с выделением кислорода.

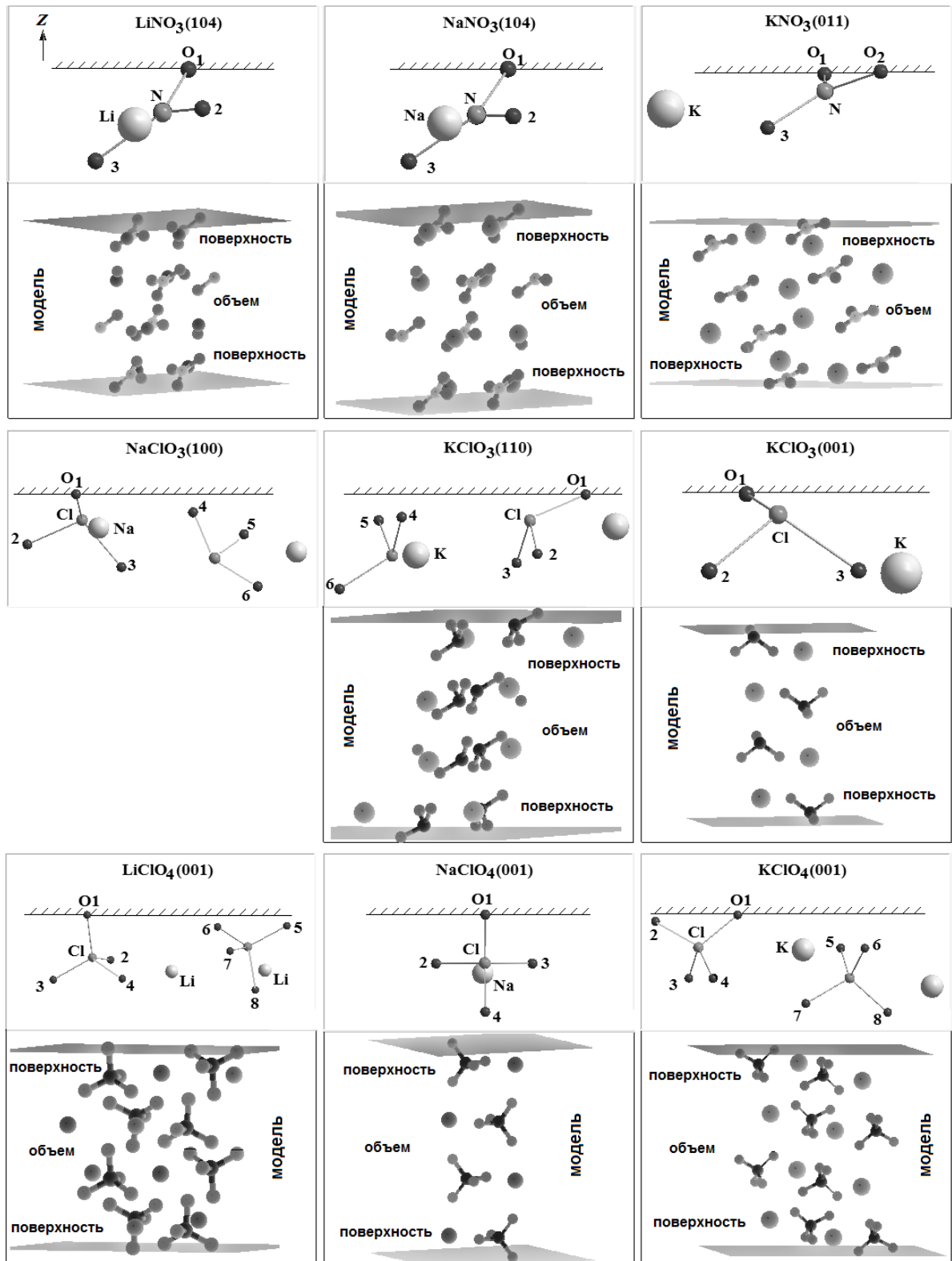


Рисунок 3.43 - Структуры (hkl) - поверхностей оксианионных кристаллов, вычисленные в модели 2D - пластины (слэба)

Поверхности представляют собой двумерные (2D) структуры, свойства которых отличны от свойств в объеме (табл. 3.38).

Таблица 3.38 - Поверхностная энергия E_S , изменения длины связи ΔR_{A-O} , изменения заселённости связи ΔP_{A-O} и заряда кислорода $\Delta|Q_O|$ для (hkl) - поверхностей оксианионных кристаллов

MAO_n (hkl)	$LiNO_3$ (104)	$NaNO_3$ (104)	KNO_3 (011)	$NaClO_3$ (100)	$KClO_3$ (110)	$KClO_3$ (001)	$LiClO_4$ (001)	$NaClO_4$ (001)	$KClO_4$ (001)
E_S , Дж/м ²	0.187	0.204	0.188	0.247	0.168	0.137	0.227	0.143	0.175
ΔR_{A-O} , пм	-1.64 +0.86 +1.62	-1.07 +0.90 +0.78	-0.53 -0.53 +1.08	-2.42 +1.14 +0.69	-0.75 +0.73 +0.33	-0.67 +1.14 +0.69	-3.52 +3.76 +0.97 +0.97	-1.05 +0.52 +0.52 +0.47	-0.20 -0.68 +0.76 +0.76
ΔP_{A-O} , ме	+39 -10 -10	+31 -8 -4	+10 +10 -11	+27 -15 -11	+18 -10 -4	+16 -4 -4	+50 -24 -17 -17	+27 -3 -3 -11	+14 +18 -11 -11
ΔQ_O , ме	-64 +6 +35	-54 +25 +26	-14 -14 +32	-56 +22 +9	-26 +19 0	-20 +12 +12	-125 +55 +18 +18 +18	-67 +18 +18 +13	-19 -47 +19 +19

Для MNO_3 поверхностная энергия с ростом размера катиона (M) имеет тенденцию увеличиваться. Для $MClO_3$ и $MClO_4$ тенденция противоположна. Поверхностная энергия $NaClO_3$ больше, чем $NaNO_3$ и $NaClO_4$. В ряду кристаллов с катионами калия, наоборот, хлорат имеет наименьшую E_S . Для MNO_3 поверхностная энергия меньше чем для $MClO_4$ при $M = Li$, в отличие от $M = Na, K$.

В результате релаксации атомы на поверхности смещаются. Так, O1-атомы поверхности $LiNO_3$ смещаются на $\Delta Z = -4.1$ пм (в глубь кристалла), а относительное смещение атомов лития и кислорода O2 составляет 25.3 пм. Смещения атомов приводят к относительно малым изменениям Δ внутрианионных длин связей R_{A-O} (табл. 3.38). Значения величин приведены в таблице 3.38 в соответствии с нумерацией атомов кислорода на рис. 3.43.

На рис. 3.44 представлены распределения (карты) электронной плотности для поверхностей оксианионных кристаллов.

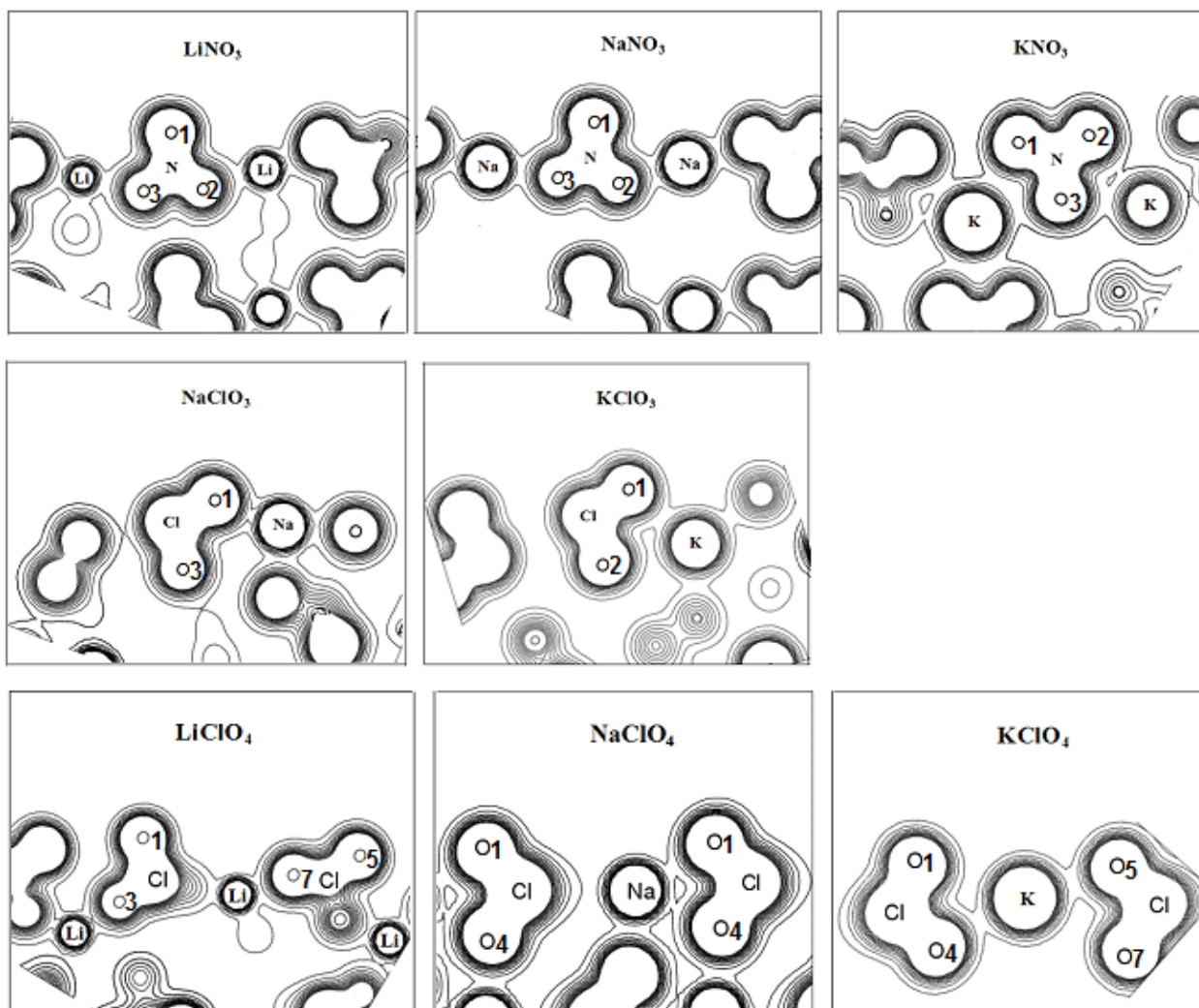


Рисунок 3.44 - Распределения (карты) электронной плотности для поверхностей оксианионных кристаллов

Качественно характер химической связи в сравнении с объемом не меняется. Химическая связь внутри аниона остается полярной ковалентной, тогда как между анионом и катионом связь ионная. Однако на поверхности происходит количественное изменение (Δ) таких параметров химической связи как заселенности P_{A-O} и заряды Q_O (табл. 3.38).

Для поверхности NaNO_3 относительное смещение между атомами Na и O2 составляет 11.2 пм. Также для поверхности NaNO_3 меньшие величины по сравнению с LiNO_3 имеют локальные параметры ΔR_{A-O} , ΔP_{A-O} и $\Delta |Q_O|$, приведенные в таблице 3.38. Для поверхности KNO_3 изменения локальных характеристик атомной структуры и химической связи относительно объема при-

нимают наименьшие значения. Заселённость Cl-O связи в NaClO_4 больше, чем в NaClO_3 . Это согласуется с экспериментальным фактом, что скорость термоллиза перхлоратов превышает скорость разложения хлоратов [384].

Общие закономерности для атомов кислорода верхнего слоя поверхности заключаются в следующем: длина связи $R_{\text{A-O}}$ и заряды $|Q_{\text{O}}|$ уменьшаются, а заселённости связей $P_{\text{A-O}}$ увеличиваются в сравнении с их значениями в объеме. Для более глубоких слоёв закономерности противоположны. Из табл. 3.38 видно, что с ростом размера катиона изменения $\Delta R_{\text{A-O}}$, $\Delta P_{\text{A-O}}$, ΔQ_{O} становятся меньше. Таким образом, оксианионные соли калия более стабильны, чем лития, что согласуется с результатами экспериментальных исследований [384].

На рис. 3.45 приведена вычисленная структура $(2\ 0\ \bar{0})$ - поверхности нитрата DATN. Следует отметить, что расчет при этом представляет особую сложность, поскольку требует оптимизации геометрии для 2D- элементарной ячейки пластины (слэба), которая содержит 180 атомов.

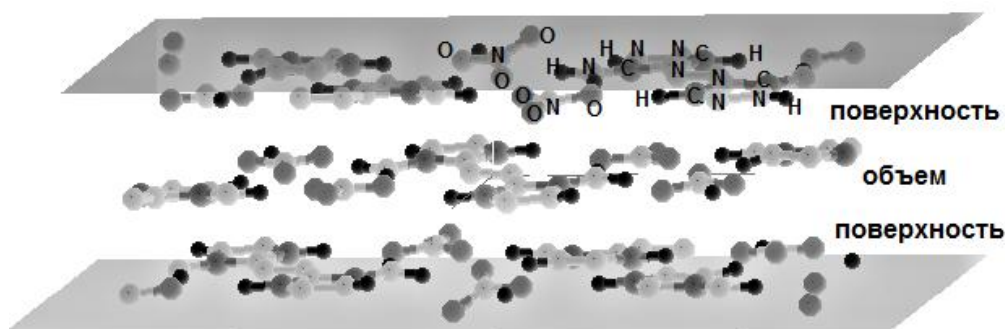


Рисунок 3.45 - Структура $(2\ 0\ \bar{0})$ - поверхности DATN, вычисленная в модели 2D - пластины (слэба)

Кристалл DATN имеет слоистую структуру. Расчет показывает, что если в объеме кристалла толщина слоя составляет менее $0.5\ \text{\AA}$, то толщина поверхностного слоя увеличивается до $1.3\ \text{\AA}$. При этом нитрат-анионы на поверхности разворачиваются так, что кислороды образуют верхнюю часть поверхностного слоя (граничную с вакуумом), аналогично нитратам лития и натрия. Угол этих анионов с поверхностью DATN составляет 25° . Межслоевая вакуумная щель уменьшается на $0.4\ \text{\AA}$ в сравнении с объемом. Поверхностная энергия для DATN составляет $0.144\ \text{Дж/м}^2$.

Взаимодействие окислов с хлоратами и перхлоратами обеспечивает каталитическую реакцию разложения с выделением большого количества кислорода [384, 385]. На втором этапе были рассмотрены структура и химическая связь 2D поверхностей оксианионных кристаллов, взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окислов. Вычисленные энергии взаимодействия E_B составили -368.4 и -451.3 кДж/моль для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$, соответственно. При моделировании систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ рассматривалась (001)- поверхность на которую помещался нанослой Na_2O_2 и K_2O , соответственно. Следует отметить, что первопринципные и экспериментальные исследования более простых систем ранее проводились, например, для $\text{NaCl}/\text{Al}(100)$, $\text{MgO}/\text{Ag}(100)$, $\text{NaCl}/\text{Cu}(311)$, $\text{NaCl}/\text{Cu}(111)$ [386-389].

На рис. 3.46 показаны вычисленные структуры систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$. Верхний слой (001)- поверхности перхлората и хлората, образованный атомами кислорода, отмечен штрихом.

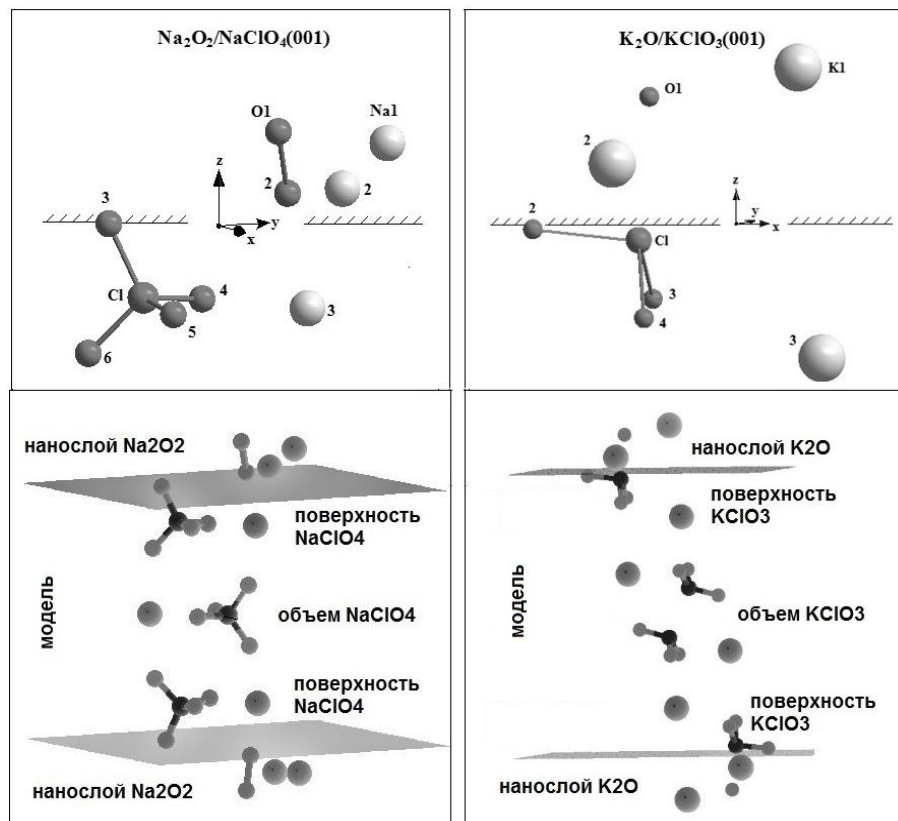


Рисунок 3.46 - Структуры систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$, вычисленные в модели 2D - пластины (слэба)

Следует иметь в виду, что для 2D систем на рис. 3.46 приведены фрагменты, которые периодически повторяются вдоль плоскости поверхности (XY плоскости).

В таблице 3.39 представлены вычисленные изменения длин и заселенностей связей Cl-O в результате взаимодействия нанослоя окислов с поверхностью хлората и перхлората. Нумерация атомов кислорода согласно рис. 3.46. В результате взаимодействия на поверхности длина связи внутри перхлорат-аниона увеличивается на $\Delta R_{Cl-O3}=0.03 \text{ \AA}$ (2 %), тогда как длина связи внутри пероксид-аниона, наоборот, уменьшается на $\Delta R_{O1-O2}=0.02 \text{ \AA}$ (1 %).

Таблица 3.39 - Изменения длины связи ΔR_{Cl-O} , заселённости связи ΔP_{Cl-O} и соответствующего заряда кислорода $\Delta|Q_O|$ для систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$

системы	кислороды	$\Delta R_{Cl-O}, \text{ \AA}$	$\Delta P_{Cl-O}, e$	$\Delta Q_O , e$
$Na_2O_2/NaClO_4(001)$	O3	0.032	-0.08	0.10
	O4	-0.003	-0.05	-0.01
	O5	-0.005	-0.05	-0.03
	O6	0.002	-0.03	-0.02
$K_2O/KClO_3(001)$	O2	0.063	-0.04	0.11
	O3	0.059	-0.04	0.07
	O4	0.069	-0.08	0.16

Атомы натрия Na1 и Na2 расположены над поверхностью перхлората на расстояниях, различающихся на $\Delta Z= 0.38 \text{ \AA}$. Пероксид-анион расположен над поверхностью перхлората на расстоянии $Z= 0.6 \text{ \AA}$ под углом 57° . В результате релаксации длина связи внутри хлорат-аниона в сравнении с объёмной увеличивается на $\Delta R_{Cl-O2}= 0.06 \text{ \AA}$ (4 %). Оксид-анион O1 расположен между катионами K1 и K2 над хлорат-анионом на расстоянии $Z= 1.94 \text{ \AA}$.

Также в результате взаимодействия компонент систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ происходит изменение химической связи. На рис. 3.47 представлены распределения электронной плотности для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$.

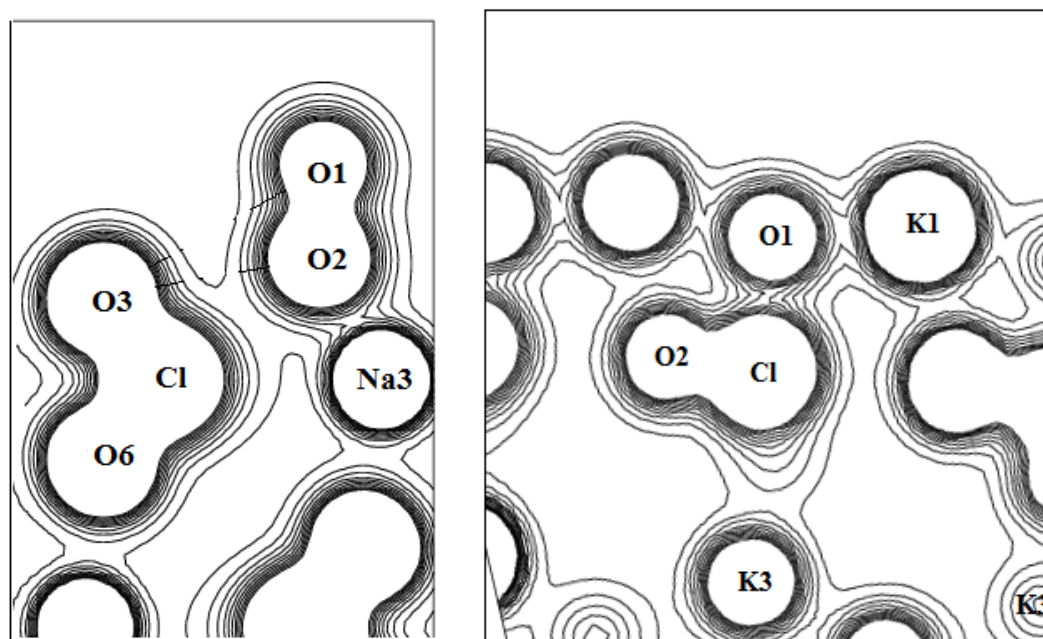


Рисунок 3.47 - Распределения (карты) электронной плотности для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$

Качественно характер химической связи поверхности перхлората и хлората в сравнении с объемом не меняется. Однако на поверхности при адсорбции нанослоя окислов происходит количественное изменение таких параметров химической связи как заселенности $P_{\text{Cl-O}}$ и заряды Q_{O} (табл. 3.39). В результате взаимодействия нанослоя окисла с перхлоратом и хлоратом, атомные заряды кислорода их верхнего слоя поверхностей по модулю увеличиваются. Заряд хлорат-аниона больше значения для чистой поверхности на $0.50 e$. При адсорбции нанослоя пероксида (оксида) заселенность связи в перхлорат-анионе (хлорат-анионе) уменьшается (табл. 3.39). Таким образом, в присутствии пероксида (оксида) связь в перхлорат-ионе (хлорат-ионе) существенно ослабляется.

При взаимодействии пероксида с перхлоратом степень окисления пероксид-аниона меняется весьма незначительно ($\Delta|Q_{O_2}| = -0.07e$). Заселенности связей между атомами перхлорат- и пероксид-анионов не превышают $0.01e$. При взаимодействии оксида с хлоратом степень окисления оксид-аниона значительно уменьшается ($\Delta|Q_{O_1}| = -0.43e$), тогда как заряд хлорат-аниона, наоборот, увеличивается и по абсолютной величине превышает $1e$. Заселенности связей между атомами хлорат- и оксид-анионов достигают заметных величин ($0.09e$). Таким образом, имеет место электронный транспорт с образованием поверхностного комплекса.

Следует отметить, что нанослой пероксида имеет положительный заряд $+0.103e$ в расчете на формульную единицу ($Q_{Na_{1,2}} = +0.810, +0.824e$; $Q_{O_{1,2}} = -0.741, -0.790e$), тогда как нанослою оксида отвечает положительный заряд $+0.521e$ для формульной единицы ($Q_{K_{1,2}} = +0.813, +0.840e$; $Q_{O_1} = -1.132e$). Таким образом, в силу избыточного положительного заряда нанослой оксида может быть центром притяжения отрицательно заряженных атомов кислорода поверхности оксианионных кристаллов.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [390-392] рецензируемых журналов из списка ВАК.

Выводы к главе 3

Имеют место закономерности изменений межатомных расстояний для связей металл-кислород М-О и длин внутрианионных связей (центральный атом - кислород) в оксианионных кристаллах в зависимости от размера катиона вдоль линии М-О связи: длины связей М-О и внутрианионных связей А-О увеличиваются с ростом эффективного и реального радиуса катиона вдоль линий М-О связей. Эти закономерности обусловлены линейной корреляцией размеров атомов кислорода с размерами катионов.

Эффективные ионные радиусы катиона коррелирует с расстояниями от его ядра до критических точек связей М-О (реальными радиусами вдоль линий М-О связей). Поскольку в оксианионных кристаллах атомы кислорода не являются отдельными анионами, а входят в состав молекулярных оксианионов, их радиусы лишь приближенно равны эффективным ионным радиусам и зависят от химического состава катиона. Длины связей внутри анионов имеют тенденцию увеличиваться с ростом размера центрального атома.

Внутриионные связи, соответствующие атомам, которые вовлечены в наиболее сильные водородные связи, имеют наибольшие длины. В молекулах воды гидратов длины связей увеличиваются с ростом энергии водородной связи.

Дисперсионное взаимодействие заметно влияет на структурные параметры (изменения $\sim 5\%$) оксианионных кристаллов, что обусловлено наличием у них молекулярных структурных единиц и сравнительно хорошей сжимаемостью. Расчетные результаты находятся в разумном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными. Отличия ($\sim 3\%$) вычисленных параметров решетки от экспериментальных могут быть связаны с тепловыми колебаниями и расширением решетки.

Вычисленные длины связей с участием водорода (N-H, C-H, O-H, H \cdots O) согласуются с нейтронографическими ($\sim 3\%$) значительно лучше, чем с рентгенографическими. Отличия между расчетными и экспериментально измеренными величинами связаны с известной проблемой определения точных позиций атомов водорода с помощью дифракционных методов.

Межатомная связь и её особенности в оксианионных кристаллах имеют многообразный характер. Связь внутри анионов, сложных катионов, лигандов и молекул воды - ковалентная, или ковалентная полярная. В изокатион-

ных рядах наиболее существенно изменяется заряд центрального атома, коррелируя с его электроотрицательностью. В сложном катионе заряды неэквивалентных атомов могут существенно различаться. Катионные заряды и ионность уменьшаются с увеличением электроотрицательности катиона. Существуют связывающие анион-анионные взаимодействия.

Для оксианионных кристаллов с катионами металлов характерны металл-кислородные взаимодействия, тогда как в кристаллах со сложными катионами и гидратах имеют место водородные связи $H\cdots O$. Электронная плотность в критических точках M-O и $H\cdots O$ связей с ростом электроотрицательности катиона и уменьшением длины водородной связи, соответственно, увеличивается. При этом природа связей M-O и $H\cdots O$ меняется от электростатической к частично ковалентной. Это обусловлено тем, что электронная плотность в КТС становится достаточно большой (стабилизирующей), чтобы приводить к отрицательным значениям плотности энергии. Электронная плотность в КТС внутрианионных связей с ростом электроотрицательности центрального атома аниона возрастает, что вызывает увеличение степени их ковалентности. В гидратах заряды анионов уменьшаются по сравнению с их зарядами в ангидратах. При этом заряды атомов водорода уменьшаются с ростом заселенности H- связей.

В нитрате с органическими лигандами электронная плотность в критических точках между катионами серебра достаточно велика (стабилизирующая), чтобы обеспечить отрицательные значения плотности энергии. Это приводит к наличию связывающих аргентофильных взаимодействий между катионами серебра ($Ag\cdots Ag$) частично ковалентной природы. Также особенностью нитрата с органическими лигандами является наличие значительной электронной плотности в критических точках связей металл-лиганд, что приводит к частично ковалентной природе и значительной энергии Ag-N связей.

Вычисленные электронная плотность и атомные заряды согласуются с имеющимися экспериментальными данными по электронной плотности и полученными на её основе зарядами. Некоторые расхождения могут быть обусловлены сложностью экспериментального определения плотности заряда из-за экспериментальной проблемы деконволюции теплового движения и электронной плотности даже при низкой температуре.

Под давлением происходит натекание заряда в межионное пространство и его увеличение на линиях металл-кислородных и водородных связей. Заселенности большинства водородных связей с ростом давления увеличиваются. Заселенности связей и их барические зависимости для неэквивалентных атомов различны. С ростом давления электронная плотность в КТС увеличивается, а степень ионности кристаллов уменьшается, поскольку под давлением перекрывание электронных орбиталей увеличивается, и заряды катионов уменьшаются. При этом происходит изменение природы водородных связей от электростатической до частично ковалентной, поскольку электронные плотности в критических точках водородных связей увеличиваются и становятся достаточно большими, чтобы приводить к отрицательным значениям плотности энергии. Заряды металлов и водорода по отношению к давлению стабильны, особенно в сравнении с зарядами центрального атома анионов. Изменения атомных зарядов как функции давления для неэквивалентных атомов различны.

Верхний поверхностный слой оксианионных кристаллов образован атомами кислорода, что обусловлено стабильностью такого типа поверхностей за счет отсутствия дипольного момента перпендикулярно поверхности. При этом на поверхности из-за отсутствия воздействия со стороны вакуума длины внутрианионных связей и заряды кислорода уменьшаются, а заселенности внутрианионных связей увеличиваются в сравнении со значениями в объеме. С ростом размера катиона эти изменения становятся менее значимы, поскольку межионные расстояния возрастают, следовательно, взаимодействия ослабевают, и в этом смысле различие между вакуумом и объемом уменьшается.

В системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ взаимодействие нанослой окисла с поверхностью оксианионного кристалла приводит к увеличению длины его внутрианионной связи, уменьшению её заселенности и ослаблению, что может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода. При этом в силу положительного заряда нанослой окисла является центром притяжения отрицательно заряженных кислородов поверхности оксианионного кристалла, заряды которых возрастают.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

4.1 Электронные свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов

Важной характеристикой электронных свойств кристаллов является плотность электронных состояний $N(E)$, которая характеризует энергетическое распределение электронных состояний в кристалле. На Рис 4.1 представлены рассчитанные $N(E)$ для нитратов щелочных металлов при нормальном давлении ($P=0$ ГПа) и $P=3$ ГПа. Энергии верхних занятых состояний полагались равными нулю. Полосы валентных и незанятых состояний обозначены как $v1, v2, v3, v4$ и $c1, c2, c3$ соответственно. Рассчитанные $N(E)$ согласуются с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами [149-151], которые для сравнения показаны на рис. 4.1 жирными линиями.

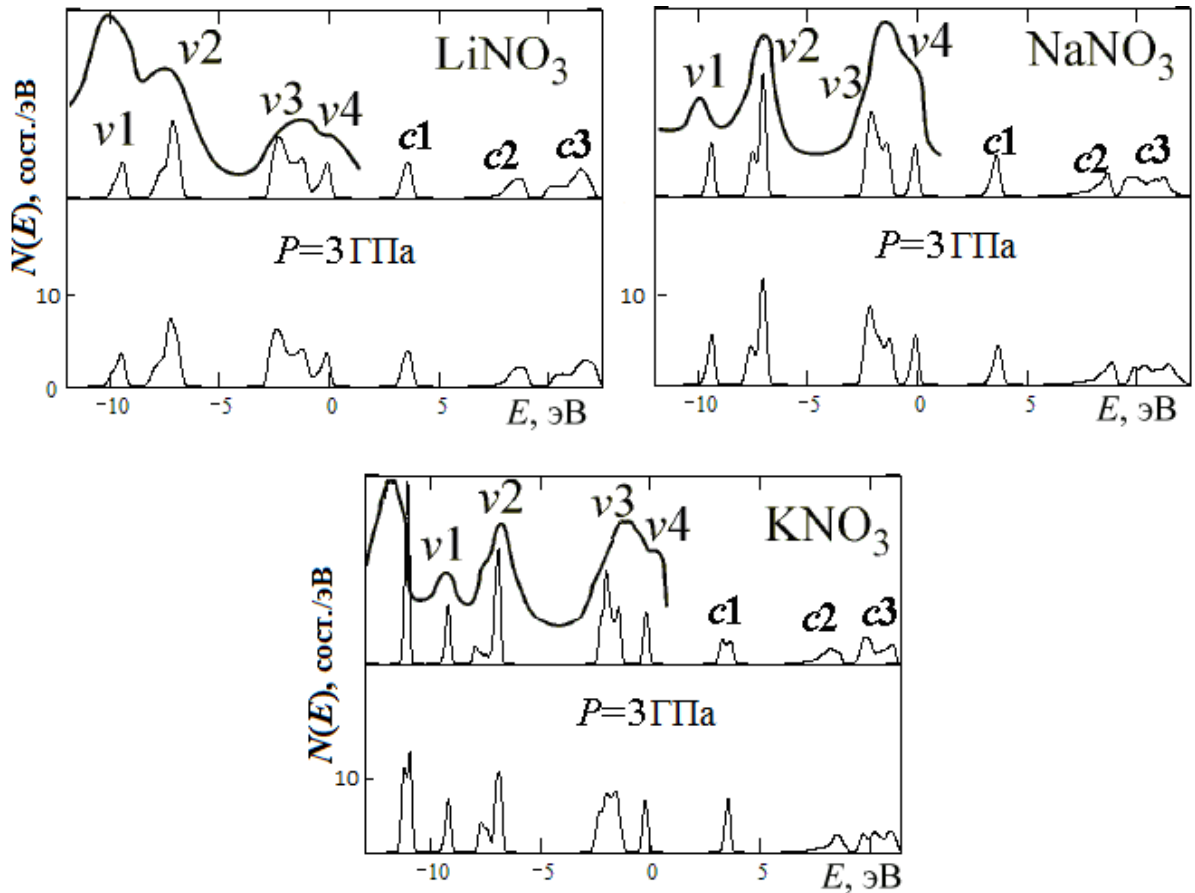


Рисунок 4.1 - Рассчитанные $N(E)$ для нитратов MNO_3 ($M=Li, Na, K$) при $P=0$ и 3 ГПа в сравнении с фотоэмиссионными спектрами [149-151] (жирные линии)

С увеличением ионного радиуса катиона металла полосы спектра плотности состояний сужаются и их интенсивности возрастают. Под давлением происходит уширение полос и уменьшение их интенсивностей. Исключение составляет полоса $c1$ нитрата калия, который под давлением испытывает фазовый переход. Также происходит смещение полос по энергии.

Фундаментальной характеристикой электронной структуры является ширина запрещенной зоны E_g . Рассчитанные в настоящем исследовании E_g для MNO_3 составляют ~ 3 эВ и хорошо согласуются с имеющимися DFT расчетами [162]. Для нитратов щелочных металлов экспериментальные величины ширин запрещенных зон, полученные из кинетики радикалов и оптических измерений, составляют ~ 4 эВ [155, 156]. Для нитрата калия экспериментально измеренная $E_g = 3.8$ эВ [157]. Следует отметить, что LDA и GGA расчеты типично недооценивают ширину запрещенной зоны. Для нитратов лития, натрия и калия E_g для гибридного B3LYP метода, наоборот, имеет завышенные значения 5.38, 5.37 и 5.29 эВ, соответственно.

В табл. 4.1 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для E_g нитратов MNO_3 ($M = Li, Na, K$) в квадратичной аппроксимации. В скобках приведены величины для $KNO_3(IV)$. Коэффициент f_0 - значение величины при $P=0$ ГПа, линейный коэффициент f_1 показывает градиент (dE_g/dP), а квадратичный коэффициент f_2 характеризует нелинейность с давлением.

Таблица 4.1 - Рассчитанные коэффициенты барических зависимостей $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для ширин запрещенных зон E_g (эВ) нитратов щелочных металлов

MNO_3	f_0	$f_1 10^2$	$f_2 10^2$
LiNO₃	3.076	1.440	-0.081
NaNO₃	3.057	2.830	-0.108
KNO₃	3.025 (3.334)	-3.360 (-1.380)	-0.103 (0.037)

Ширина запрещенной зоны кристаллов может, как уменьшаться, так и увеличиваться с давлением [393-396]. При сжатии изменение E_g обусловлено уширением разрешенных зон, вследствие усиления при этом межатомных взаимодействий, и их энергетическим смещением. Из таблицы видно, что ширины запрещенных зон для LiNO_3 , NaNO_3 практически линейно ($|f_2| \ll f_1$) увеличиваются с давлением, тогда как для каждой из фаз нитрата калия E_g практически линейно уменьшается ($f_1 < 0$). При этом в результате фазового перехода E_g для KNO_3 IV оказывается больше, чем для KNO_3 II, а барический коэффициент f_1 становится меньше.

Для количественного изучения природы валентных и незанятых электронных состояний были рассчитаны парциальные вклады состояний атомов для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (табл. 4.2) согласно формуле $n_A(\nu) = \int_{\nu} N_A(E) dE$.

Таблица 4.2 - Парциальные числа состояний n_A (A: Li, Na, K, N, O)

для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (рис. 4.1) нитратов щелочных металлов

MNO_3	n_A	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	c_1	c_2	c_3
LiNO₃	n_{Li}	0.0089 (0.0086)	0.0456 (0.0489)	0.0473 (0.0439)	0.0175 (0.0170)	0.0261 (0.0223)	0.1036 (0.0832)	0.5633 (0.4800)
	n_{N}	0.3719 (0.3737)	1.8858 (1.8716)	0.1753 (0.1822)	0.0070 (0.0088)	0.8048 (0.8053)	0.6561 (0.6920)	0.7245 (0.8084)
	n_{O}	0.5397 (0.5392)	1.3562 (1.3599)	2.5925 (2.5913)	0.6585 (0.6581)	0.3897 (0.3908)	0.4135 (0.4082)	0.9041 (0.9039)
NaNO₃	n_{Na}	0.0081 (0.0100)	0.0191 (0.0227)	0.0284 (0.0264)	0.0087 (0.0093)	0.0187 (0.0153)	0.1155 (0.0790)	0.4234 (0.3350)
	n_{N}	0.3567 (0.3561)	1.9021 (1.8876)	0.1483 (0.1587)	0.0022 (0.0028)	0.8029 (0.8017)	0.5322 (0.5967)	0.5106 (0.5692)
	n_{O}	0.5451 (0.5446)	1.3596 (1.3633)	2.6078 (2.6050)	0.6630 (0.6627)	0.3928 (0.3943)	0.4508 (0.4414)	1.0220 (1.0319)
KNO₃	n_{K}	0.1241 (0.1699)	0.0568 (0.0894)	0.0737 (0.0921)	0.0097 (0.0114)	0.0226 (0.0216)	0.1570 (0.1534)	0.9957 (1.3150)
	n_{N}	0.3416 (0.3409)	1.9192 (1.8865)	0.1289 (0.1430)	0.0005 (0.0019)	0.8007 (0.7997)	0.5684 (0.6162)	0.2820 (0.3329)
	$n_{\text{O}1,2}$	0.5127 (0.5191) 0.5108 (0.4851)	1.3437 (1.3492) 1.3402 (1.3375)	2.6035 (2.5640) 2.5969 (2.6004)	0.6573 (0.6257) 0.6663 (0.6805)	0.3949 (0.4149) 0.3909 (0.3819)	0.4172 (0.4129) 0.4287 (0.4088)	0.9513 (0.7205) 0.8855 (0.8158)

$N_A(E)$ - парциальная плотность состояний, соответствующая атому A (Li, Na, K, N, O) и интегрирование ведется по интервалу энергий, отвечающему ν -й полосе (рис. 4.1). Нумерация атомов ведется согласно Рис. 3.1. В скобках приведены величины для давления $P=3$ ГПа.

Для нитратов лития и натрия валентные состояния, отвечающие полосам $\nu 1$ - $\nu 4$, имеют анионную природу, поскольку вклад катионных состояний для них не превышает 1 %. Для LiNO_3 при нормальном давлении парциальные вклады атомов азота и кислорода в число состояний, соответствующих полосе $\nu 1$ составляют $n_N=0.372$ и $n_O=0.540$ состояний на атом, соответственно. Для полосы $\nu 2$ число (вклад) электронных состояний атома азота увеличивается, тогда как для полосы $\nu 4$ сильно преобладает вклад кислорода и составляет $n_O=0.658$ состояний на атом (99 %). Для полосы $c 1$ вклад катионных состояний лития составляет ~ 1 % что указывает на анионную природу нижних незанятых состояний. При этом вклады атомов азота и кислорода равны 0.805 и 0.390 состояний на атом, соответственно. Что касается полос $c 2$ и $c 3$, то вклад катионных состояний для них более значительный (5 % и 14 %, соответственно). Нижние незанятые состояния NaNO_3 имеют анионную природу, а для полос $c 2$ и $c 3$ вклад катионных состояний составляют 6 % и 10 %, соответственно. Верхние валентные и нижние незанятые состояния KNO_3 , отвечающие полосам $\nu 4$ и $c 1$, также как и для нитратов лития и натрия имеют преимущественно анионную природу. Однако вклад катионных состояний для полос $\nu 1$ - $\nu 3$ более значителен. Так, для KNO_3 полосе $\nu 1$ соответствует число (вклад) состояний калия $n_K=0.124$ (6 %). Располагающийся рядом интенсивный пик при -11 эВ отвечает $\text{K}(3p)$ - состояниям. Для полос $c 2$, $c 3$ нитрата калия вклады катионных состояний (8, 25 %) более значительны, чем для LiNO_3 , NaNO_3 . Однако, для верхних валентных и нижних незанятых состояний $\nu 4$ и $c 1$ нитрата лития катионный вклад (0.9 и 1.3 %) несколько больше, чем для нитрата калия (0.5 и 1.1 %). Также следует отметить, что парциальные вклады неэквивалентных атомов различны.

Под давлением парциальные вклады атомов меняются. Так, для полосы ν_2 нитрата лития число (вклад) электронных состояний атома азота под давлением ($P=3$ ГПа) уменьшается на 0.014 и составляет 1.872 состояний на атом (табл. 4.2). Для полосы незанятых состояний c_3 изменения более значительны: вклад катионных состояний уменьшается на 0.08, тогда как вклад состояний азота увеличивается на 0.08 состояний на атом. Для NaNO_3 барические изменения парциальных вкладов атомов для полос ν_1 - ν_4 , c_1 также составляют ~ 0.01 состояний на атом, тогда как для c_2 , c_3 могут достигать ~ 0.09 состояний на атом. Изменения под давлением парциальных вкладов для ν_1 - ν_4 , c_1 нитрата калия более значительны, чем в случае LiNO_3 , NaNO_3 . Так, барический эффект для KNO_3 достигает ~ 0.05 состояний/атом соответственно. В отличие от LiNO_3 и NaNO_3 , для полосы незанятых состояний c_3 нитрата калия под давлением происходит увеличение вклада катионных состояний и уменьшение анионной составляющей. Следует отметить, что зависимость от давления парциальных вкладов неэквивалентных атомов различна (табл. 4.2).

Рис. 4.2 демонстрирует плотности электронных состояний $N(E)$ для $\text{M}(\text{NO}_3)_2$. В валентной области спектра $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ выделяются полосы анионных состояний, причем самые верхние занятые состояния (ν) также как и для нитратов щелочных металлов отвечают преимущественно состояниям кислорода (рис. 4.2). Тем не менее, катионный вклад может достигать $\sim 7\%$. Пики гибридованных состояний образуются в результате пространственного перекрывания оболочек атомов азота и кислорода с образованием ковалентной связи N-O.

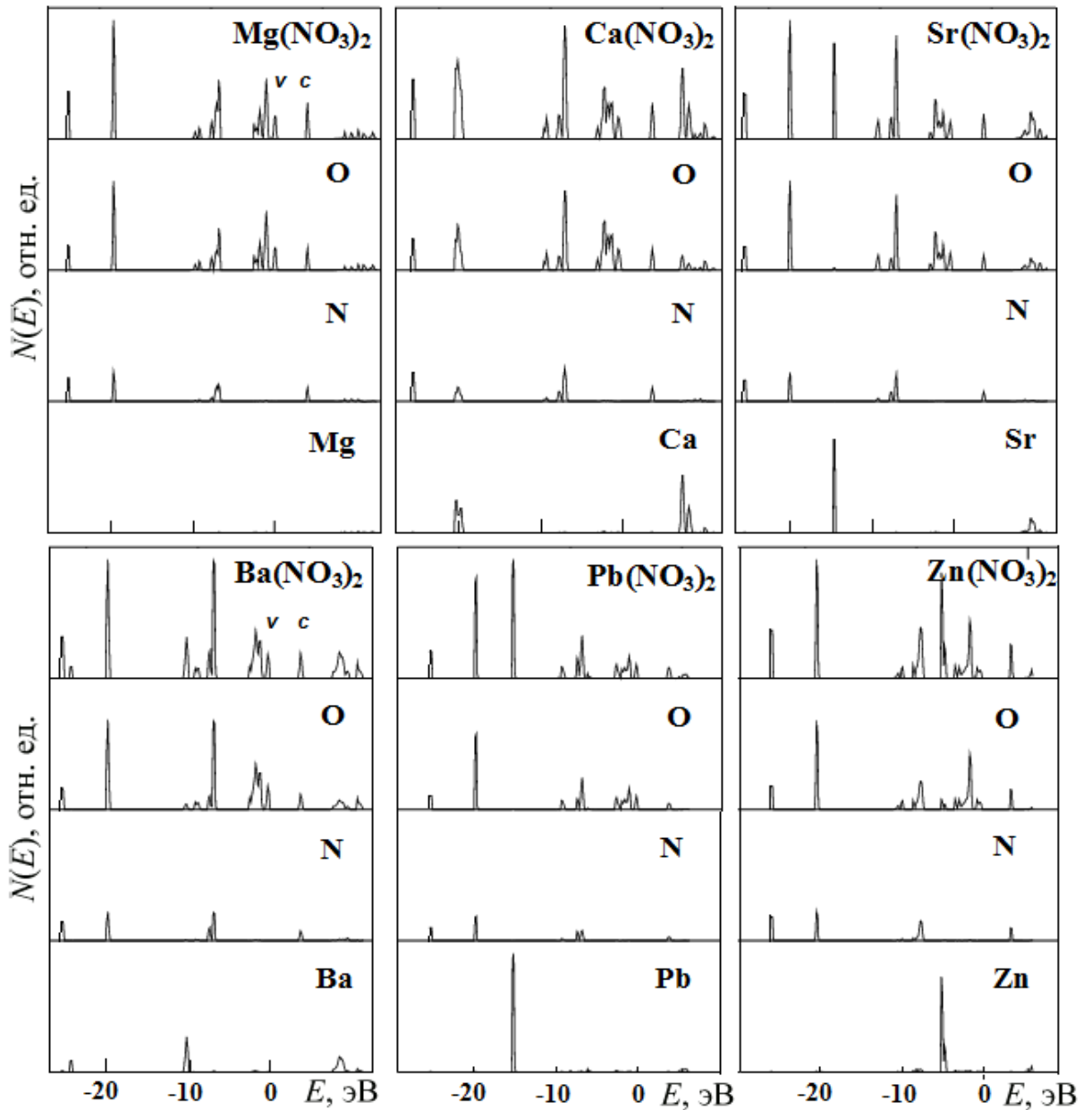


Рисунок 4.2 - Полная и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для $M(NO_3)_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn$)

В нитрате кальция пик при -20 эВ, формируется как состояниями нитрат-аниона, так и $3p$ - состояниями катиона кальция. В отличие от нитратов магния и кальция, в валентной области спектра нитратов стронция и бария выделяются отдельные пики катионной природы. Так, $4p$ - состояния стронция приходятся на энергии ~ -15 эВ, тогда как энергии $5s$ и $5p$ - состояний бария составляют ~ -24 и -10 эВ, соответственно. Пики катионных d - состояний для нитратов свинца и цинка располагаются при -15 и -4.6 эВ, соответственно.

Имеет место некоторая гибридизация d - состояний цинка (85%) с p - состояниями кислорода (15%). Интересно отметить наличие в верхней валентной области нитрата свинца при -5.5 эВ s - катионных состояний (66%), гибридованных с анионными. Таким образом, в верхней валентной области нитратов свинца и цинка (> -10 эВ) заметна роль катионных состояний.

Что касается природы незанятых состояний $M(NO_3)_2$, то нижние незанятые состояния (c) как и для нитратов щелочных металлов имеют преимущественно анионную природу, формируясь в результате гибридизации состояний атомов азота и кислорода. Интересно отметить, что для нитратов щелочноземельных металлов катионный вклад в формирование v и c состояний $\sim 0.5-2$ %, тогда как для нитратов свинца и цинка $\sim 2-7$ %. Ширина запрещенной зоны E_g нитратов магния, кальция, стронция и бария составляет 3.80, 3.77, 3.82 и 3.79 эВ, соответственно. Таким образом, E_g нитратов щелочноземельных металлов на $\sim 0.7-0.8$ эВ больше, чем для MNO_3 . Экспериментальные E_g нитратов щелочноземельных металлов имеют значения 4.2-4.5 эВ [175]. Следует отметить, что E_g нитратов магния и кальция, вычисленные РВЕ0 гибридным функционалом, существенно завышены (6.42 и 6.68 эВ). Нижние незанятые состояния (c) отделены от последующих широким энергетическим интервалом ~ 3 эВ. При этом вклад катионных состояний при $E > 6$ эВ для нитрата магния практически отсутствует, тогда как для высокоэнергетических незанятых состояний нитратов кальция, стронция и бария вклад катионных состояний весьма значителен (рис. 4.2). Ширина запрещенной зоны E_g нитратов свинца и цинка имеет меньшие величины 3.70 и 3.51 эВ, соответственно. При этом нижние незанятые состояния имеют преимущественно анионную природу, однако состояния при $E > 5$ эВ формируются в значительной мере (75 и 67 %) p - и s - состояниями катионов свинца и цинка, соответственно.

В спектре плотности валентных состояний карбоната магния выделяются пять полос разной ширины (рис. 4.3, 4.4). Две нижние образованы в основном состояниями кислорода с небольшим вкладом углерода. При более высоких энергиях располагаются полосы, которым отвечают преимущественно *p*-состояния электронов кислорода и углерода. Верхняя валентная область соответствует в основном состояниями кислорода. Ширина запрещенной зоны карбоната магния, полученная в настоящей работе (табл. 4.3), согласуется (отличия менее 1 %) с рассчитанными в [91, 165]. Отмеченные особенности электронной структуры карбоната магния имеют место и для других карбонатов. Отличия проявляются в расположении катионных состояний. Нижняя часть валентной зоны и область незанятых состояний (при энергиях больше восьми электронвольт) кальцита и доломита отвечает состояниям кальция. В ZnCO_3 и $\text{CaZn}(\text{CO}_3)$ между двумя верхними полосами валентных состояний (при ~ -4.5 эВ) располагаются состояния цинка. Для кристаллов со структурой арагонита Ca_{3p^-} , Sr_{4p^-} , Ba_{5p^-} состояниям отвечают энергии -19.8, -14.3, -10.4 эВ, соответственно.

В Таблице 4.3 для карбонатов металлов приведены катионные электроотрицательности χ_M [352, 353] и вычисленные ширины запрещенных зон E_g . Из таблицы видно, что ширины запрещенных зон E_g карбонатов в структуре кальцита и доломита, а также в структуре арагонита уменьшаются с увеличением электроотрицательности χ_M . Так, наибольшая величина E_g в структуре кальцита-доломита соответствует кальциту, тогда как наименьшее - ZnCO_3 . В структуре арагонита наибольшая E_g отвечает BaCO_3 , тогда как наименьшее - PbCO_3 . Экспериментальные значения для кальцита и PbCO_3 составляют ~ 6.0 и 4.5 эВ, соответственно [397, 398].

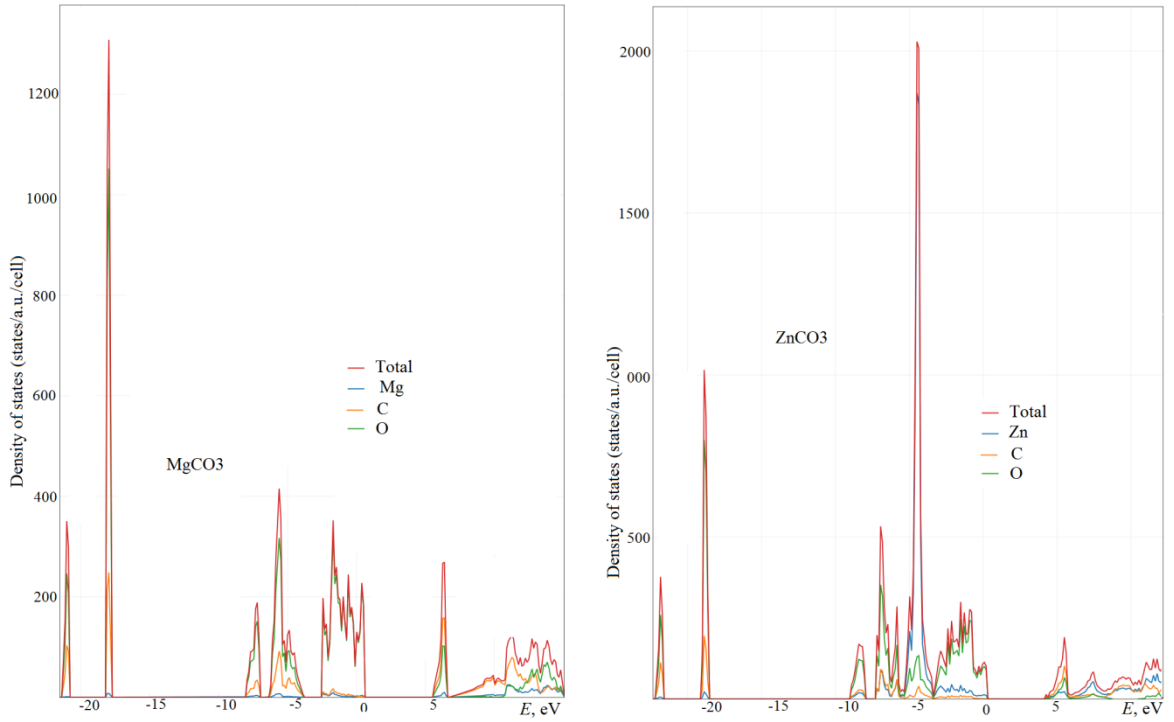


Рисунок 4.3 - Полная и парциальные плотности электронных состояний карбонатов магния и цинка

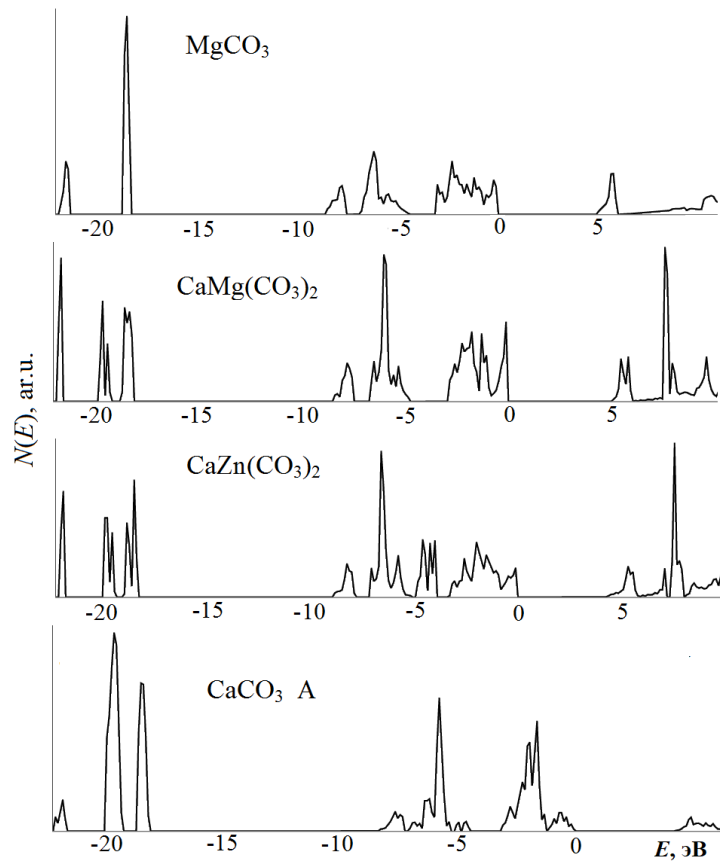


Рисунок 4.4 - Плотность электронных состояний $N(E)$ карбоната магния со структурой кальцита, карбоната кальция со структурой арагонита, двойных карбонатов кальция-магния и кальция-цинка со структурой доломита

Таблица 4.3 - Катионные электроотрицательности χ_M и ширины запрещенных зон E_g (эВ) для карбонатов металлов

карбонат	χ_M	E_g , эВ (расч.)
MgCO ₃	1.23	5.05
кальцит	1.04	5.17
ZnCO ₃	1.66	3.88
CaMg(CO ₃) ₂	1.14	5.11
CaZn(CO ₃) ₂	1.35	4.21
арагонит	1.04	4.31
SrCO ₃	0.99	4.69
BaCO ₃	0.97	4.94
PbCO ₃	1.55	3.33

На Рис 4.5 показаны рассчитанные в настоящей работе $N(E)$ для MgCO₃. Вычисленные $N(E)$ хорошо согласуются с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами [154]. С увеличением размера катиона полосы хлоратов сужаются и их интенсивности возрастают.

В валентной области спектра хлоратов (рис. 4.5) пики гибридных состояний образуются в результате пространственного перекрывания оболочек атомов хлора и кислорода с образованием ковалентной связи Cl-O. Верхние валентные состояния отвечают преимущественно состояниям кислорода с небольшим вкладом хлора. Катионные вклады для самых верхних валентных состояний составляют ~ 1 %. Кроме того, в валентной области спектра хлоратов выделяются отдельные пики катионной природы. Так, $2p$ -состояния натрия приходятся на энергии ~ -21 эВ, тогда как энергии $3s$ и $3p$ -состояний калия составляют ~ -27 и -11 эВ, соответственно.

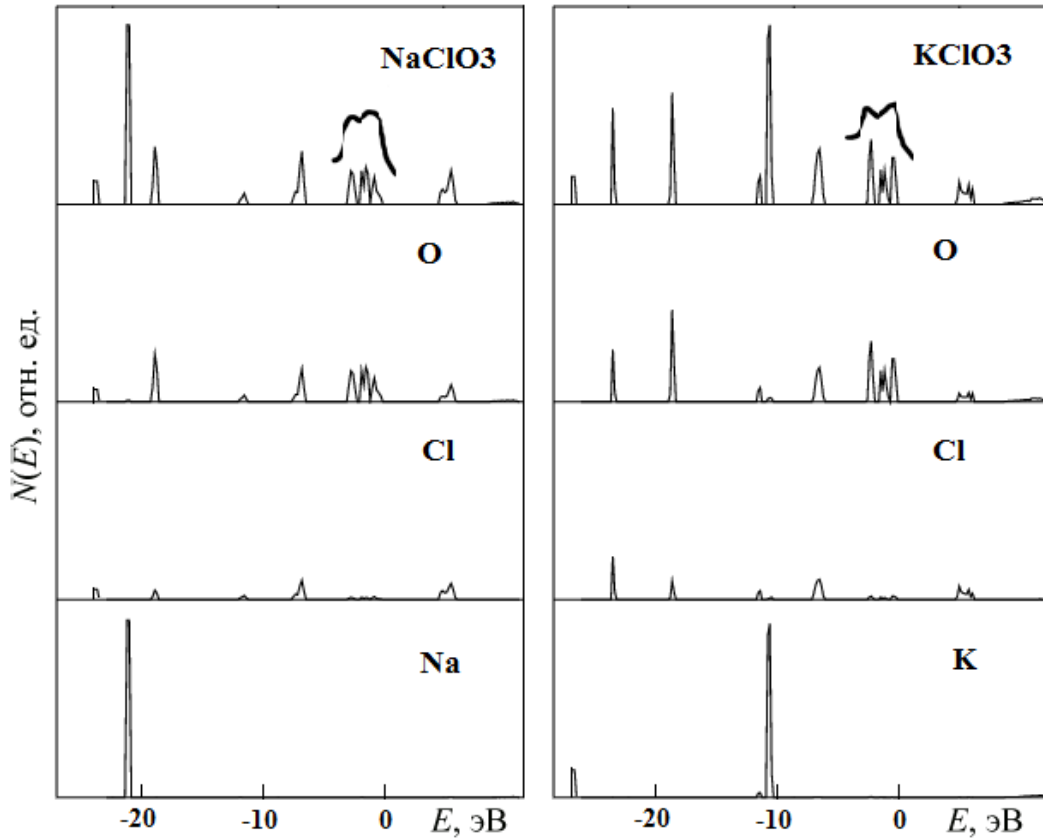


Рисунок 4.5 - Полная и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для хлоратов $MClO_3$ (M: Na, K) в сравнении с УФЭС спектрами [154] (жирные)

Что касается природы незанятых состояний $MClO_3$, то нижние незанятые состояния как и для нитратов металлов имеют анионную природу, формируясь в результате гибридизации состояний атомов хлора и кислорода. Катионные вклады для нижних незанятых состояний составляют $\sim 1\%$. Ширина запрещенной зоны E_g хлората натрия и калия составляет 4.91 и 4.98 эВ, соответственно, что согласуется с экспериментальным значением 5.4 эВ, измеренным для хлората натрия в [170, 171]. Таким образом, E_g хлоратов на $\sim 1.2-1.9$ эВ больше, чем для нитратов металлов.

На Рис 4.6 представлены рассчитанные в настоящей работе плотности состояний $N(E)$ для перхлоратов $MClO_4$ (M: Li, Na, K) при нормальном давлении и $P=2$ ГПа (1.5 ГПа для $LiClO_4$). Вычисленная $N(E)$ для $LiClO_4$ хорошо согласуется с экспериментальным фотоэмиссионным спектром [149]. С увеличением размера катиона полосы сужаются и их интенсивности возрастают.

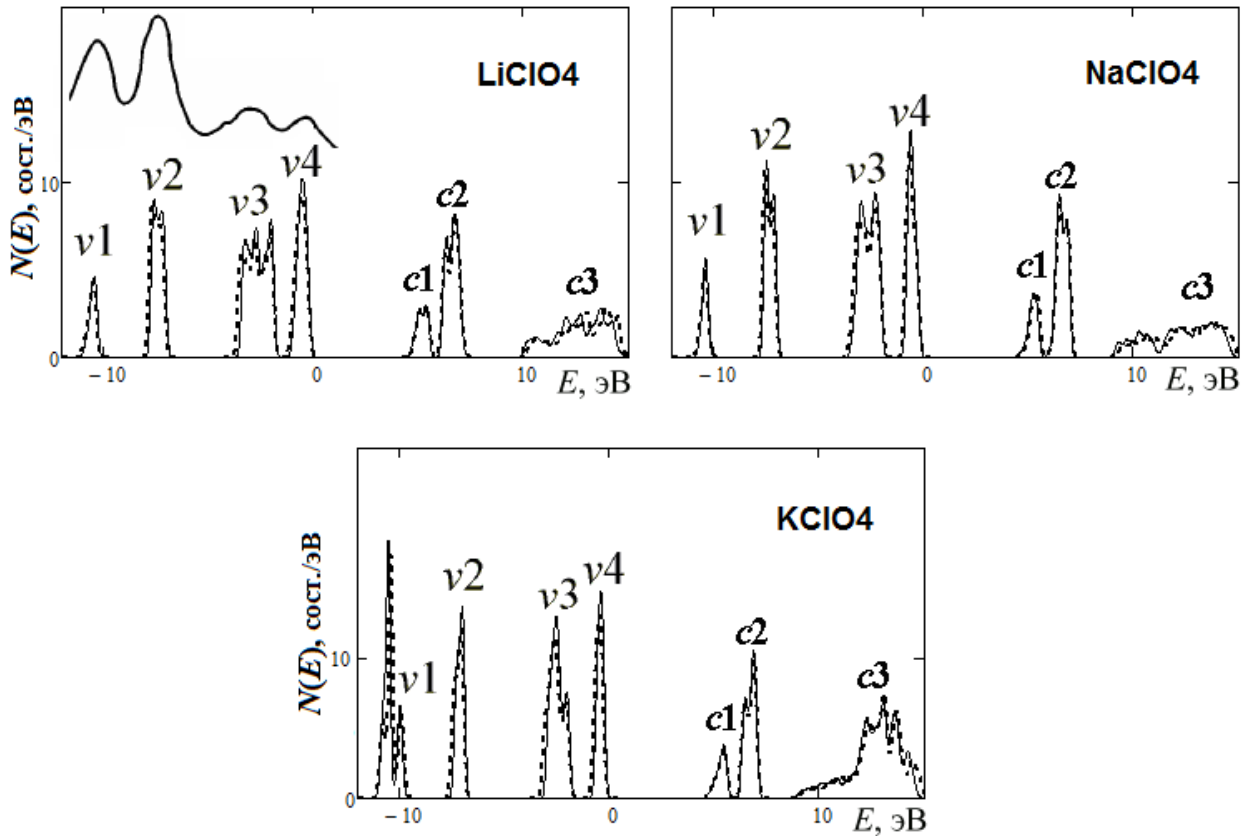


Рисунок 4.6 - Рассчитанные $N(E)$ для $MClO_4$ (M : Li, Na, K) при давлении $P=0$ ГПа (сплошные) и $P=2$ (1.5 для $LiClO_4$) ГПа (штриховые) в сравнении с фотоэмиссионным спектром [149] (жирные)

Под давлением происходит уширение полос и уменьшение их интенсивностей. Также происходит смещение полос по энергии. Вычисленные E_g для $MClO_4$ (4.6-4.7 эВ) хорошо согласуются с экспериментальной величиной 5.2 эВ, полученной для $KClO_4$ из оптических измерений [172]. Ширины запрещенной зоны, рассчитанные с использованием гибридного функционала V3LYP, составляют 6.82, 6.84 и 6.91 эВ для перхлората лития, натрия и калия соответственно. Как и в случае нитратов, можно сделать вывод, что метод V3LYP заметно переоценивает ширину запрещенной зоны перхлоратов.

В табл. 4.4 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для E_g перхлоратов $MClO_4$ ($M= Li, Na, K$) в квадратичной аппроксимации. Коэффициент f_0 - значение величины при $P=0$ ГПа, линейный коэффициент f_1 показывает градиент (dE_g/dP), а квадратичный коэффициент f_2 характеризует нелинейность с давлением.

Таблица 4.4 - Рассчитанные коэффициенты барических зависимостей

$$f_0 + f_1 P + f_2 P^2$$
 для ширины запрещенных зон (эВ) $MClO_4$

$MClO_4$	f_0	$f_1 10^2$	$f_2 10^2$
LiClO₄	4.604	4.400	-0.201
NaClO₄	4.605	2.680	-0.003
KClO₄	4.679	1.600	0.041

Из таблицы видно, что E_g для $MClO_4$ практически линейно увеличиваются с давлением ($f_1 > 0$, $|f_2| \ll f_1$). Градиенты по давлению уменьшаются с увеличением размера катиона.

Для количественного изучения природы валентных и незанятых электронных состояний были рассчитаны парциальные вклады состояний атомов для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (табл. 4.5) согласно формуле $n_A(\nu) = \int_{\nu} N_A(E) dE$, где $N_A(E)$ - парциальная плотность состояний, соответствующая атому А (Li, Na, K, Cl, O) и интегрирование ведется по интервалу энергий, отвечающему ν -й полосе (рис. 4.6). Нумерация атомов ведется согласно Рис. 3.13. В скобках приведены величины для давления $P=2$ ГПа.

Валентные состояния перхлората лития и натрия, соответствующие полосам ν_1 - ν_4 , являются анионными, поскольку вклад катионных состояний не превышает 1%. В валентной области спектра перхлоратов (рис. 4.6) полосы гибридных анионных состояний ν_1 и ν_2 образуются в результате пространственного перекрытия оболочек атомов хлора и кислорода с образованием ковалентной связи Cl-O. Для $LiClO_4$ при атмосферном давлении парциальные вклады хлора и неэквивалентных атомов кислорода в состояния, соответствующие полосе ν_1 , равны $n_{Cl}=0.397$ состояний/атом и $n_{O_{1,2,3}}=0.424, 0.384, 0.399$ состояний на атом, соответственно.

Таблица 4.5 - Парциальные числа состояний n_A ($A = \text{Li, Na, K, Cl, O}$) для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (рис. 4.6) перхлоратов щелочных металлов

MClO_4	n_A	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	c_1	c_2	c_3
LiClO₄	n_{Li}	0.0114 (0.0122)	0.0339 (0.0353)	0.0548 (0.0551)	0.0367 (0.0379)	0.0376 (0.0326)	0.0822 (0.0728)	1.9809 (1.7622)
	n_{Cl}	0.3972 (0.3944)	1.8322 (1.8169)	0.9321 (0.9411)	0.0198 (0.0244)	0.6374 (0.6495)	3.2142 (3.2354)	0.3888 (0.4506)
	$n_{\text{O}_{1,2,3}}$	0.4241 (0.4273) 0.3840 (0.3833) 0.3994 (0.3996)	0.9783 (0.9801) 1.0700 (1.0751) 1.0156 (1.0173)	2.4321 (2.4494) 2.1357 (2.1293) 2.3097 (2.2957)	1.3692 (1.3484) 1.5628 (1.5633) 1.4488 (1.4627)	0.3806 (0.3852) 0.2883 (0.2825) 0.3677 (0.3677)	0.6222 (0.6135) 0.7182 (0.7197) 0.6451 (0.6389)	1.1984 (1.2724) 1.0782 (1.1084) 1.2755 (1.2979)
NaClO₄	n_{Na}	0.0058 (0.0071)	0.0111 (0.0137)	0.0287 (0.0280)	0.0107 (0.0110)	0.0252 (0.0226)	0.0554 (0.0470)	1.3950 (1.24195)
	n_{Cl}	0.4008 (0.3967)	1.8580 (1.8407)	0.9118 (0.9262)	0.0079 (0.0103)	0.6416 (0.6555)	3.2101 (3.2290)	0.3573 (0.3962)
	$n_{\text{O}_{1,2}}$	0.4012 (0.4024) 0.3955 (0.3957)	1.0394 (1.0434) 1.0260 (1.0294)	2.2397 (2.2322) 2.2901 (2.2907)	1.5060 (1.5089) 1.4847 (1.4805)	0.3306 (0.3272) 0.3360 (0.3338)	0.6889 (0.6851) 0.6784 (0.6769)	1.1948 (1.2318) 1.4291 (1.4491)
KClO₄	n_{K}	0.6384 (0.8747)	0.0457 (0.0701)	0.0722 (0.0856)	0.0149 (0.0180)	0.0267 (0.0248)	0.0788 (0.0776)	8.2591 (8.1384)
	n_{Cl}	0.2782 (0.2283)	1.8651 (1.8457)	0.8756 (0.8808)	0.0077 (0.0102)	0.6407 (0.6549)	3.2047 (3.2167)	0.1475 0.1806
	$n_{\text{O}_{1,2,3}}$	0.2806 (0.2378) 0.2738 (0.2272) 0.2645 (0.2160)	1.0507 (1.0440) 1.0221 (1.0188) 1.0081 (1.0107)	2.2105 (2.2075) 2.2602 (2.2587) 2.2908 (2.2837)	1.5026 (1.5051) 1.4921 (1.4908) 1.4914 (1.4880)	0.3314 (0.3405) 0.3443 (0.3434) 0.3284 (0.3182)	0.6596 (0.6444) 0.6758 (0.6704) 0.6906 (0.6954)	1.7706 (1.8690) 1.5985 (1.6147) 1.6122 (1.5987)

Число (вклад) электронных состояний атома хлора увеличивается для полосы ν_2 , в то время как вклад кислорода доминирует для полосы ν_4 и составляет $n_{\text{O}_{1,2,3}}=1.369, 1.563, 1.449$ состояний/атом (99%). Вклад катионных состояний лития для полос c_1, c_2 составляет менее 2%, что указывает на преимущественно анионный характер нижних незанятых состояний. Что касается полосы c_3 , то вклад катионных состояний в эту полосу является более значительным (28%). Парциальные вклады атомов хлора и кислорода для полос ν_1 - ν_4 перхлората натрия при атмосферном давлении близки к соответствующим вкладам для LiClO_4 , однако различия для неэквивалентных атомов ки-

слорода меньше. Нижние незанятые состояния являются анионными, вклад катионных состояний для полосы $c3$ составляет 20%. Для $KClO_4$, также как и для перхлората лития и натрия, верхние валентные и нижние незанятые состояния, соответствующие полосам $v4$ и $c1$, $c2$, являются преимущественно анионными. Однако вклад катионных состояний для полос $v1-v3$ может быть более значителен. Так, для $KClO_4$ полосе $v1$ соответствует число (вклад) состояний калия $n_K=0.638$ состояний/атом (32%). Прилегающий интенсивный пик при -10.5 эВ соответствует $K(3p)$ - состояниям. Вклад катионных состояний для полосы $c3$ перхлората калия более значительный (55%), чем для $LiClO_4$, $NaClO_4$. Однако, для верхних валентных и нижних незанятых состояний $v4$ и $c1$ перхлората лития катионный вклад (0.6 и 1.8 %) несколько больше, чем для перхлората калия (0.2 и 1.3 %).

Парциальные вклады изменяются под давлением. Так, для полосы $v2$ перхлората лития число (вклад) электронных состояний атома хлора под давлением ($P=1.5$ ГПа) уменьшается на 0.015 и составляет 1.817 состояний/атом. Изменения более значительны для полосы незанятых состояний $c3$: вклад катионных состояний уменьшается на 0.22, а вклад атома хлора увеличивается на 0.06 состояний/атом. Под давлением в $NaClO_4$ изменения парциальных вкладов для полос $v1-v4$, $c1$, $c2$ также составляют ~ 0.02 состояний/атом, а для полосы $c3$ изменения могут достигать ~ 0.15 состояний/атом. Под давлением изменения парциальных вкладов для полос $v1$, $v2$ перхлората калия более значительны, чем для $LiClO_4$ и $NaClO_4$. Так, влияние давления для $KClO_4$ достигает ~ 0.23 состояний/атом. Изменения парциального вклада состояний калия для $c3$ составляют ~ 0.12 состояний/атом, что меньше изменений вкладов состояний лития и натрия.

На Рис 4.7 приведены рассчитанные в настоящей работе плотности состояний $N(E)$ для сульфатов металлов MSO_4 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn$).

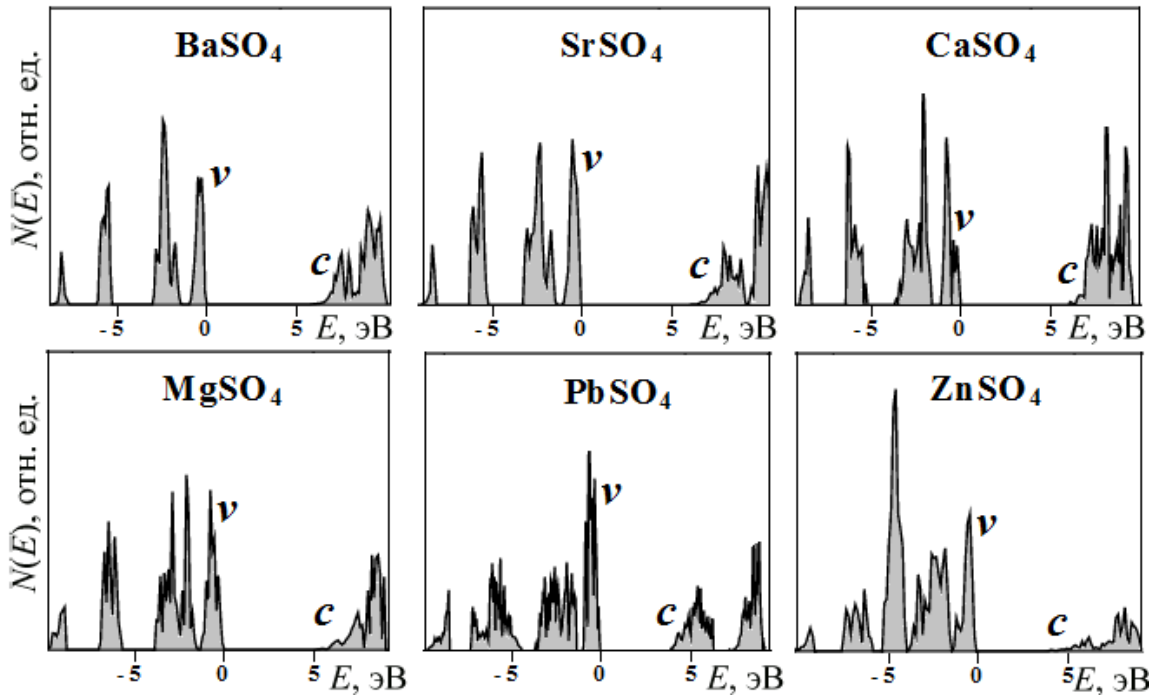


Рисунок 4.7 - Вычисленные плотности состояний $N(E)$ для сульфатов металлов

Верхняя валентная область сульфатов щелочноземельных металлов ($E > -10$ эВ, рис. 4.7) обусловлена преимущественно состояниями сульфат анионов. Два пики в интервале от -10 до -5 эВ преимущественно обусловлены гибридизацией состояний серы и кислорода в результате пространственного перекрытия оболочек атомов серы и кислорода с образованием ковалентной связи S-O. Полоса для энергий $-4 \div -1$ эВ отвечает в большей степени кислородным состояниям, чем серы. Самые верхние валентные состояния (v) подавляюще обусловлены состояниями атомов кислорода. Что касается катионных состояний, то их вклад при $E > -10$ эВ не превышает 3 %. При этом для v - состояний сульфатов бария, стронция, кальция и магния катионный вклад составляет ~ 1 %. Пик катионных d - состояний сульфата цинка располагается при ~ -5 эВ. Имеет место некоторая гибридизация d - состояний цинка (80 %) с p - состояниями кислорода (20 %). Для остальных полос верхней валентной области вклад состояний цинка варьируется от 5 до 20 %. Интересно отметить наличие в верхней валентной области сульфата свинца s - катионных состояний (~ 30 %), гибридных с анионными в интервале от -7.2 до -4.5 эВ. Для v - состояний $PbSO_4$ и $ZnSO_4$ катионный вклад составляет

8 и 10 %, соответственно, и, таким образом, для их верхней валентной области (> -10 эВ) заметна роль катионных состояний. Кроме того, в нижней части валентной области спектра электронных состояний сульфатов ($E < -10$ эВ, не показана на рис.) аналогично нитратам металлов (рис. 4.2) выделяются отдельные пики катионной природы. Интересно отметить, что для s - состояний сульфатов щелочноземельных металлов вклад катионных состояний, гибридованных с анионными, составляет ~ 7 -22 %, тогда как для сульфатов свинца и цинка ~ 50 -70 %.

В Таблице 4.6 для сульфатов приведены катионные электроотрицательности χ_M [352, 353] и вычисленные ширины запрещенных зон E_g , которые представляют собой энергетические щели между верхними занятыми (ν) и нижними незанятыми (s) электронными состояниями.

Таблица 4.6 - Катионные электроотрицательности χ_M , ширины запрещенных зон E_g (эВ) и электростатические энергии E_{M-S} ($e^2/\text{\AA}$) для сульфатов

Свойства	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	PbSO ₄	ZnSO ₄
χ_M	0.97	0.99	1.04	1.23	1.55	1.66
E_g	6.03	5.97	5.92	5.20	3.93	3.89

Среди катионов сульфатов металлов $M\text{SO}_4$ ($M=\text{Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Pb}$), барий и стронций имеют минимальную χ_M , тогда как значения электроотрицательности для свинца и цинка являются максимальными. Интересно отметить, что ширины запрещенных зон E_g сульфатов почти линейно (корреляция составляет 98.7 %) уменьшаются с увеличением электроотрицательности χ_M ($E_g = 9.321 - 3.358 \cdot \chi_M$). Таким образом, наибольшие величины запрещенных зон соответствуют сульфатам бария и стронция. Вычисленная в настоящей работе ширина запрещенной зоны сульфата свинца (3.93 эВ) сравнительно мала и хорошо согласуется с теоретической GW шириной запрещенной зоны 4.13 эВ [179] и экспериментальной 4.2 эВ [176]. Экспериментальные значения E_g для барита и ангидрита составляют 7.6 и 5.0 эВ, соответственно [177, 178]. Первопринципные ширины запрещенных зон, приведенные в литерату-

ре, для сульфатов стронция, кальция и магния составляют 6.0, 6.12 и 5.46 эВ, соответственно [117, 119, 180].

Интерес представляет обобщить результаты исследования для ширины запрещенной зоны E_g , как фундаментальной характеристики электронных свойств, и установить общие закономерности её изменения. На Рис. 4.8 приведены вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости ширины запрещенной зоны E_g от электронной плотности в критических точках А-О связей (ρ_c), электроотрицательности катиона металла χ_M и центрального атома аниона χ_A .

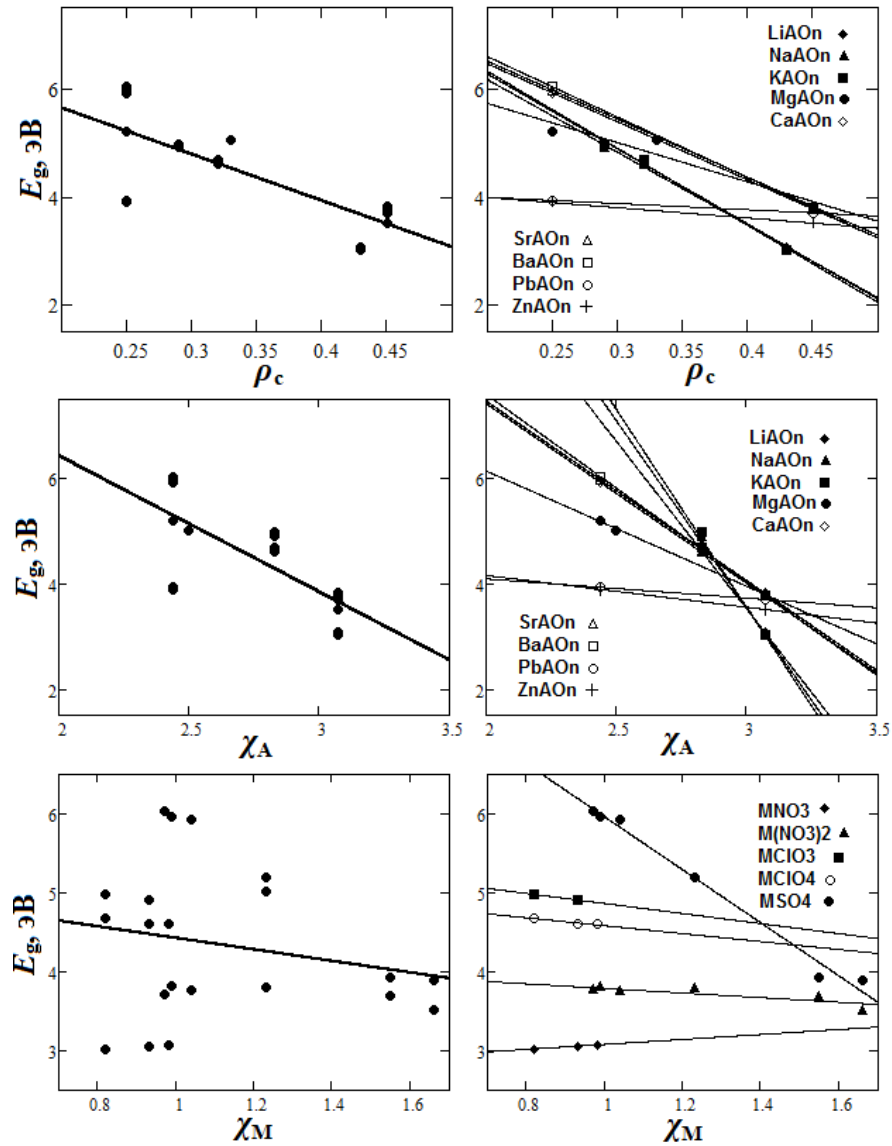


Рисунок 4.8 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости ширины запрещенной зоны E_g от электронной плотности в критических точках А-О связей (ρ_c), электроотрицательности центрального атома χ_A и катиона χ_M

Для установления зависимости E_g от электроотрицательности χ_A и ρ_c , помимо ширины запрещенных зон E_g нитратов, хлоратов, перхлоратов и сульфатов, на рисунке также приведены данные для карбоната магния. Вычисленная в настоящей работе E_g для $MgCO_3$ (5.05 эВ) согласуется с $E_g \sim 5$ эВ, полученной в работе [165]. Экспериментальная и расчетная E_g для карбоната кальция составляет ~ 6 и 5.2 эВ, соответственно [397].

Из рисунка 4.8 видно, что для оксианионных кристаллов ширина запрещенной зоны E_g имеет тенденцию уменьшаться с ростом электроотрицательности центрального атома аниона χ_A как $11.61-2.588 \cdot \chi_A$ (корреляция $R^2=0.57$), а с ростом электронной плотности в критических точках А-О внутрианонных связей (ρ_c) как $7.355-8.588 \cdot \rho_c$ (корреляция $R^2=0.61$). Это согласуется с тем, что экспериментальная E_g хлоратов и перхлоратов больше чем нитратов, а E_g карбоната кальция и сульфата бария больше, чем хлоратов. Также это согласуется с тем, что ширина запрещенной зоны йодата и бората лития, для которых χ_A сравнительно малы, имеет сравнительно большие значения 6.1 и 7.7 эВ, соответственно [399, 400]. Однако, зависимость ширины запрещенной зоны от ρ_c и электроотрицательности χ_A не является однозначной ($R^2 < 1$), поскольку E_g кроме того зависит от электроотрицательности катиона χ_M . Анализ показывает, что в большей степени уменьшается E_g сульфатов металлов, в меньшей степени уменьшается E_g хлоратов и перхлоратов металлов, в наименьшей для нитратов двухвалентных металлов (рис. 4.8). Таким образом, с уменьшением электроотрицательности центрального атома и с ростом ширины запрещенной зоны, скорость изменения $|dE_g/d\chi_M|$ увеличивается (табл. 4.7).

Таблица 4.7 - Параметры катионных зависимостей $E_g=a+b \cdot \chi_M$ (корреляция R^2) для оксианионных кристаллов с катионами металлов М

Кристаллы	a (эВ)	b	R^2
MSO_4	9.321	-3.358	0.987
$MClO_3$	5.502	-0.636	0.999
$MClO_4$	5.086	-0.502	0.914
$M(NO_3)_2$	4.080	-0.291	0.735
MNO_3	2.767	0.314	0.996

Что касается карбонатов, то для PbCO_3 и ZnCO_3 характерны сравнительно малые ширины запрещенных зон ~ 4.5 эВ (эксперимент) и 3.5 эВ (расчет), соответственно [398, 94]. На рис. 4.9 показаны вычисленные для карбонатов металлов в структуре кальцита-доломита (тригонал.), арагонита (ромбич.) и всех структурных типов зависимости ширины запрещенной зоны E_g от электроотрицательности катиона металла χ_M по шкале Оллреда-Рохова, Полинга и Бацанова [352, 357, 401].

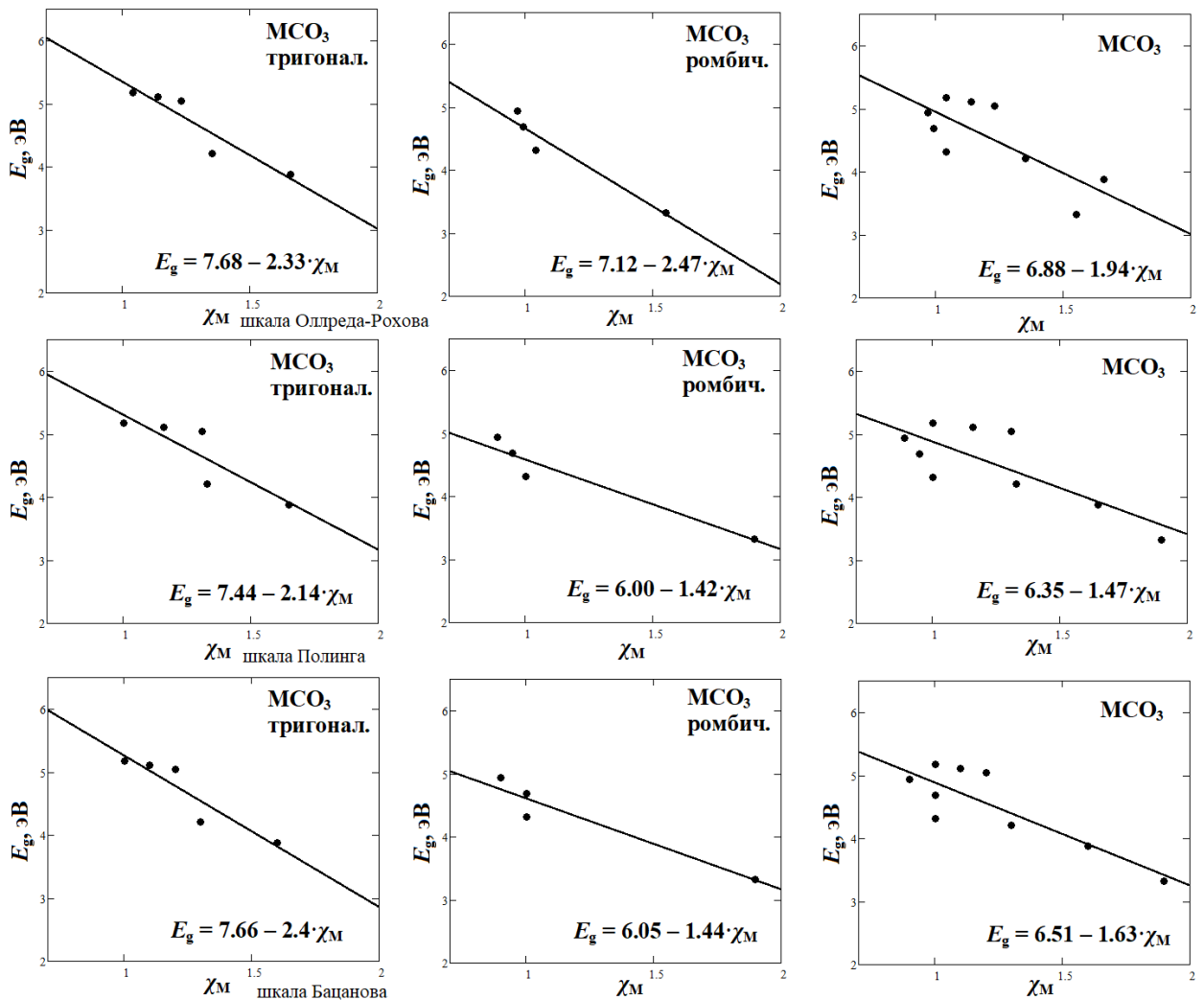


Рисунок 4.9 - Вычисленные для карбонатов металлов зависимости ширины запрещенной зоны E_g от электроотрицательности катиона металла χ_M

Видно, что для всех шкал с ростом электроотрицательности катиона ширина запрещенной зоны MCO_3 имеет тенденцию уменьшаться.

Зависимость E_g от электроотрицательности может быть связана с корреляцией между E_g и энергией связи: E_g увеличивается с ростом энергии связи, что для ионных соединений может быть теоретически выведено путем применения подхода Маделунга и цикла Борна-Габера (А.К. Vijn // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V. 30. – P. 1999). Поскольку для оксианионных кристаллов, заряд катиона и аниона уменьшается с ростом ЭО, то можно предположить, что это приводит к уменьшению кулоновской энергии, следовательно, к уменьшению E_g . Можно предположить, что для полярных ковалентных связей уменьшение полярности также может приводить к уменьшению E_g . Кроме того, на E_g может влиять ковалентность связей, которая, как и электронная плотность в КТС, увеличивается с ростом ЭО катиона и центрального атома. В ГЛАВА 3 настоящего диссертационного исследования было показано, что с ростом ЭО катиона и центрального атома аниона степень ионности уменьшается, а межатомная электронная плотность и ковалентность химических связей увеличиваются. Таким образом, E_g уменьшается с уменьшением ионности и ростом ковалентности химических связей.

Особенности энергетических распределений электронных состояний в кристаллах должны проявляться в оптических спектрах. На рис. 4.10 приведены спектры мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ в интервале энергий 5-11 эВ, в том числе с учетом давления (пунктир), а также экспериментальные спектры отражения [154] (жирная линия).

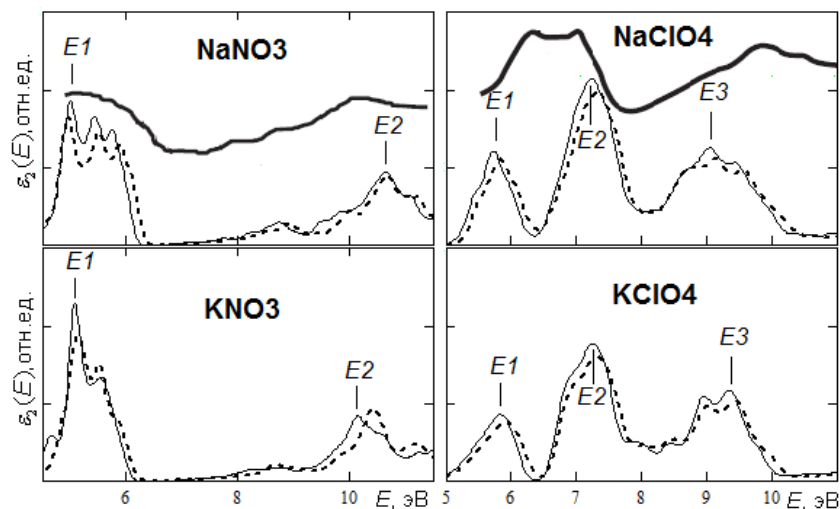


Рисунок 4.10 - Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$, в том числе с учетом давления (пунктир), и экспериментальные спектры [154] (жирная)

В KNO_3 максимальное число переходов $\nu_3 \rightarrow c_1$ приходится на энергию 5.1 эВ. Переходы $\nu_3 \rightarrow c_2$ вместе с $\nu_4 \rightarrow c_2$ формируют максимум при 10.2 эВ. В NaNO_3 максимум второй полосы смещается в сторону больших энергий на 0.4 эВ. Особенности $\varepsilon_2(E)$ согласуются с экспериментальным спектром отражения [154]. Также следует отметить, что для нитратов максимум энергетических переходов $\nu_4 \rightarrow c_1$ приходится на энергию ~ 3.5 эВ. Однако, в спектре $\varepsilon_2(E)$ они практически не проявляются (слабоинтенсивные), так как занятые и свободные кристаллические орбитали образованы p - орбиталями, которые ориентированы перпендикулярно друг другу.

В KClO_4 первая полоса с максимумом на 5.85 эВ отвечает переходам $\nu_4 \rightarrow c_1$, тогда как вторая с максимумом при 7.3 эВ – $\nu_4 \rightarrow c_2$, $\nu_3 \rightarrow c_1$. Максимум на 9.4 эВ третьей полосы обусловлен исключительно переходами $\nu_3 \rightarrow c_2$. В NaClO_4 максимум третьей полосы смещается на 0.3 эВ в сторону меньших энергий. Особенности $\varepsilon_2(E)$ в целом согласуются с экспериментальным спектром отражения [154]. Давление приводит к некоторым изменениям спектральных зависимостей оптических функций.

Рис. 4.11 демонстрирует мнимую часть диэлектрической проницаемости для $E > 11$ эВ, а также спектры поглощения [402]. Особенности оптических спектров солей натрия до 23 эВ обусловлены преимущественно анионными переходами, а для $E > 23$ эВ переходами с $\text{Na}(2p)$ - состояний.

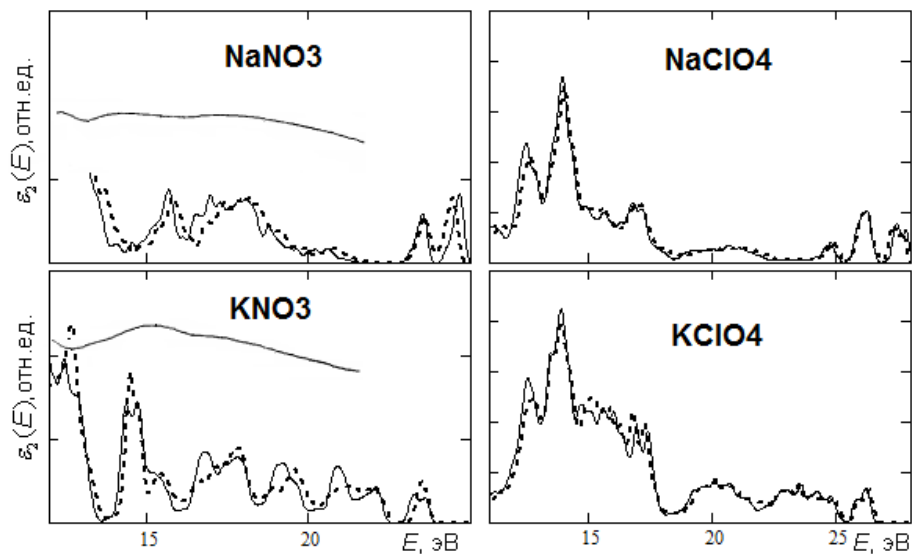


Рисунок 4.11 - Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$, в том числе с учетом давления (пунктир), и экспериментальные спектры [402] (жирная)

Так, максимум в спектре NaNO_3 при 23.5, 24.7 эВ (24.8, 26.3, 27.5 эВ в NaClO_4) отвечает возбуждениям $\text{Na}(2p) \rightarrow c_{1,2}$. Области спектра $\varepsilon_2(E)$ до 14 эВ для KNO_3 и KClO_4 соответствуют преимущественно межзонные переходы, тогда как свыше – возбуждения с $\text{K}(3p)$ - состояний. Для KNO_3 полоса на ~ 14.5 эВ отвечает переходам $\text{K}(3p) \rightarrow c_1$, далее особенности обусловлены переходами $\text{K}(3p) \rightarrow c_2$. Для KClO_4 полоса при $\sim 15-18$ эВ отвечает переходам $\text{K}(3p) \rightarrow c_{1,2}$, далее особенности обусловлены переходами $\text{K}(3p) \rightarrow c_3$. Давление приводит к некоторым изменениям спектральных зависимостей оптических функций.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в рецензируемых научных изданиях [360-366, 403, 404] из списка ВАК.

4.2 Электронные свойства безводных 3D оксианионных

кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами

Представляет интерес исследовать электронные свойства оксианионных кристаллов со сложными катионами и выявить их отличие от электронных свойств вышерассмотренных кристаллов с катионами металлов. На Рис 4.12 представлены рассчитанные $N(E)$ для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 при нормальном давлении $P=0$ (сплошные) и давлениях 3 ГПа (сплошная), $P=2$ ГПа (штриховая).

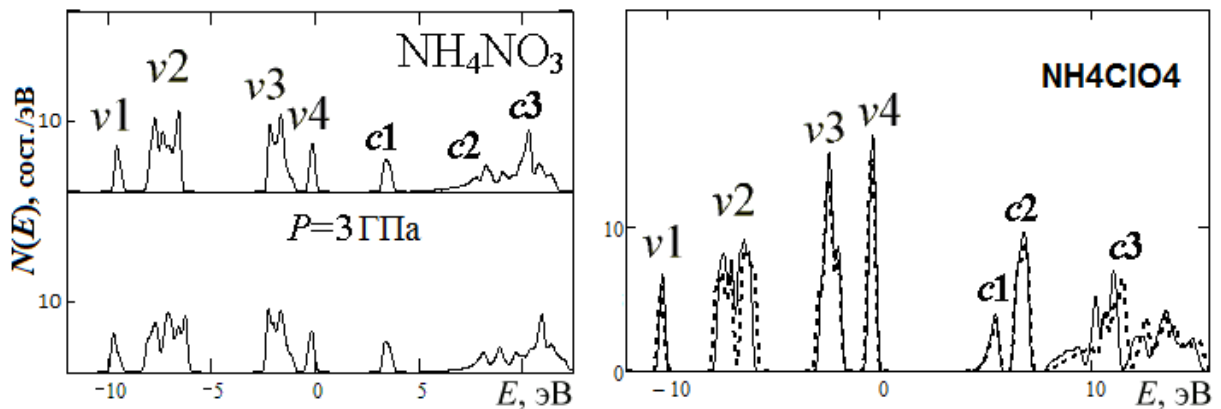


Рисунок 4.12 - Рассчитанные $N(E)$ для нитрата и перхлората аммония при давлении $P=0$ и 3 ГПа (сплошные) и $P=2$ ГПа (штриховая)

Видно, что в NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 полоса ν_2 шире, а ν_3 интенсивнее, чем в нитратах и перхлоратах щелочных металлов. Под давлением происходит уширение полос и уменьшение их интенсивностей. Полоса ν_3 смещается в сторону больших энергий. Видно, что под давлением изменения $N(E)$ спектра NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 (Рис. 4.12) в целом больше, чем для MNO_3 и MClO_4 (за исключением KNO_3 , который испытывает фазовый переход).

Как уже было выше сказано, фундаментальной характеристикой электронной структуры является ширина запрещенной зоны E_g . Ширина запрещенной зоны NH_4NO_3 равна 3.15 эВ, что хорошо согласуется с величиной 3.18 эВ, полученной в [76]. Таким образом, E_g нитрата аммония больше, чем для нитратов щелочных металлов. Наоборот, E_g перхлората аммония (табл. 4.8) меньше, чем для MClO_4 .

В табл. 4.8 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для E_g нитрата и перхлората аммония в квадратичной аппроксимации. Коэффициент f_0 - значение величины при $P=0$ ГПа, линейный коэффициент f_1 показывает градиент (dE_g/dP), а квадратичный коэффициент f_2 характеризует нелинейность с давлением.

Таблица 4.8 - Рассчитанные коэффициенты барических зависимостей $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для E_g (эВ) нитрата и перхлората аммония

NH_4AO_n	f_0	$f_1 10^2$	$f_2 10^2$
NH_4NO_3	3.151	-2.150	0.385
NH_4ClO_4	4.540	1.790	0.427

Для E_g нитрата аммония наблюдается нелинейная зависимость от давления. Ширина запрещенной зоны уменьшается до ~ 3 ГПа и затем увеличивается. В работе [76] также установлено увеличение E_g нитрата аммония для высоких давлений, однако неясно поведение при относительно малых давлениях, поскольку расчеты проводились с большим интервалом давлений. Для ширины запрещенной зоны NH_4ClO_4 , в отличие от MClO_4 , имеет место нелинейная зависимость от давления.

Для количественного изучения природы валентных и незанятых электронных состояний были рассчитаны парциальные вклады состояний атомов для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (табл. 4.9) согласно формуле $n_A(\nu) = \int_{\nu} N_A(E) dE$, где $N_A(E)$ - парциальная плотность состояний, соответствующая атому А (Н, N, Cl, O) и интегрирование ведется по интервалу энергий, отвечающему ν -й полосе (рис. 4.12). Нумерация атомов ведется согласно Рис. 3.25. В скобках приведены величины для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 при давлениях 3 и 2 ГПа, соответственно.

Таблица 4.9 - Парциальные числа состояний n_A (А: Н, N, Cl, O) для полос ν_1 - ν_4 , c_1 - c_3 (рис. 4.12) нитрата и перхлората аммония

NH_4AO_n	n_A	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	c_1	c_2	c_3	
NH_4NO_3	$n_{\text{H}1,2}$	0.0171 (0.0173)	0.4227 (0.4173)	0.0302 (0.0304)	0.0064 (0.0074)	0.0046 (0.0033)	0.5126 (0.5476)	1.4057 (1.3735)	
		0.0257 (0.0330)	0.4473 (0.4498)	0.0254 (0.0312)	0.0015 (0.0019)	0.0274 (0.0248)	0.5020 (0.4132)	1.3448 (1.3610)	
		0.0760 (0.0863)	3.9965 (3.9168)	0.1732 (0.2436)	0.0042 (0.0070)	0.0182 (0.0229)	0.1731 (0.1739)	0.8424 (0.8712)	
	$n_{\text{N}1,2}$	0.3646 (0.3655)	1.9620 (1.9604)	0.1541 (0.1620)	0.0015 (0.0019)	0.7857 (0.7851)	0.5401 (0.6153)	0.4824 (0.5337)	
		0.5748 (0.6023)	1.2667 (1.2932)	2.7111 (2.6706)	0.5780 (0.5499)	0.2749 (0.2781)	0.5366 (0.5559)	0.6633 (0.5879)	
		0.4496 (0.4227)	1.5174 (1.5478)	2.4252 (2.4004)	0.7003 (0.7114)	0.4286 (0.4289)	0.3605 (0.3667)	0.7555 (0.7691)	
	NH_4ClO_4	$n_{\text{H}1,2,3}$	0.0093 (0.0112)	0.4190 (0.4245)	0.0195 (0.0255)	0.0082 (0.0088)	0.0348 (0.0410)	0.0755 (0.0652)	2.2150 (2.3630)
			0.0110 (0.0122)	0.4361 (0.4353)	0.0276 (0.0308)	0.0114 (0.0133)	0.0229 (0.0190)	0.0559 (0.0526)	2.4922 (2.4228)
			0.0076 (0.0097)	0.4126 (0.4135)	0.0253 (0.0299)	0.0070 (0.0085)	0.0238 (0.0196)	0.0583 (0.0524)	2.3490 (2.2962)
0.0239 (0.0312)			4.0514 (3.9336)	0.1973 (0.2742)	0.0443 (0.0597)	0.0188 (0.0232)	0.0586 (0.0631)	0.9111 (0.9228)	
n_{Cl}		0.3956 (0.3886)	1.9025 (1.9033)	0.9002 (0.9017)	0.0067 (0.0094)	0.6285 (0.6355)	3.0775 (3.1049)	0.8821 (1.0252)	
		0.3991 (0.3925)	1.0755 (1.1142)	2.2114 (2.1796)	1.4665 (1.4639)	0.3385 (0.3314)	0.6149 (0.6236)	0.9525 (0.8809)	
$n_{\text{O}1,2,3}$		0.3784 (0.3830)	1.1067 (1.1182)	2.1512 (2.1407)	1.5174 (1.5122)	0.2963 (0.3124)	0.6590 (0.6336)	1.1802 (1.1564)	
		0.3838 (0.3809)	1.0918 (1.1219)	2.2211 (2.1939)	1.4657 (1.4579)	0.3063 (0.2992)	0.6710 (0.6761)	1.0845 (1.0682)	

Верхние валентные и нижние незанятые состояния NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 , отвечающие полосам ν_4 и ν_1 , также как для нитратов и перхлоратов щелочных металлов имеют преимущественно анионную природу. Однако вклад катионных состояний для полос ν_1 - ν_3 может быть значительным. Для валентных состояний NH_4NO_3 , отвечающих полосе ν_2 , парциальный вклад водорода есть 0.423 и 0.447 для H1 и H2 соответственно, тогда как вклад N1 есть 3.996. Парциальный вклад водорода для валентных состояний NH_4ClO_4 , соответствующих полосе ν_2 , составляет 0.419, 0.436 и 0.413 состояний/атом для H1, H2 и H3, соответственно, тогда как вклад азота N равен 4.051 состояний/атом. Таким образом, для ν_2 вклад состояний катиона аммония в NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 составляет 49 и 48%, соответственно. Для полос ν_3 , ν_4 нитрата аммония вклад катионных состояний более значителен, чем для LiNO_3 , NaNO_3 . Для NH_4NO_3 соответствующие величины есть 52, 73 %. Вклад катионных состояний перхлората аммония для полосы ν_3 более существенный, чем для LiClO_4 , NaClO_4 . Соответствующее значение для NH_4ClO_4 составляет 67 %. Различия парциальных вкладов неэквивалентных атомов для NH_4NO_3 более значительны, чем для MNO_3 .

Под давлением парциальные вклады атомов меняются. Изменения под давлением парциальных вкладов для ν_1 - ν_4 , ν_1 нитрата аммония более значительны, чем в случае LiNO_3 , NaNO_3 . Изменения в результате давления парциальных вкладов для полос ν_1 , ν_2 перхлората аммония более значительны, чем для LiClO_4 , NaClO_4 . Зависимость от давления парциальных вкладов неэквивалентных атомов различна в большей степени, чем для солей щелочных металлов.

Особенности энергетических распределений электронных состояний в кристаллах должны проявляться в оптических спектрах. На рис. 4.13 для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 приведены спектры $\varepsilon_2(E)$ в интервале энергий 5-11 эВ, в том числе с учетом давления (пунктир). Также на рис. 4.13 (нижняя часть) приведены спектральные зависимости $\varepsilon_2(E)$ для энергий выше 12 эВ.

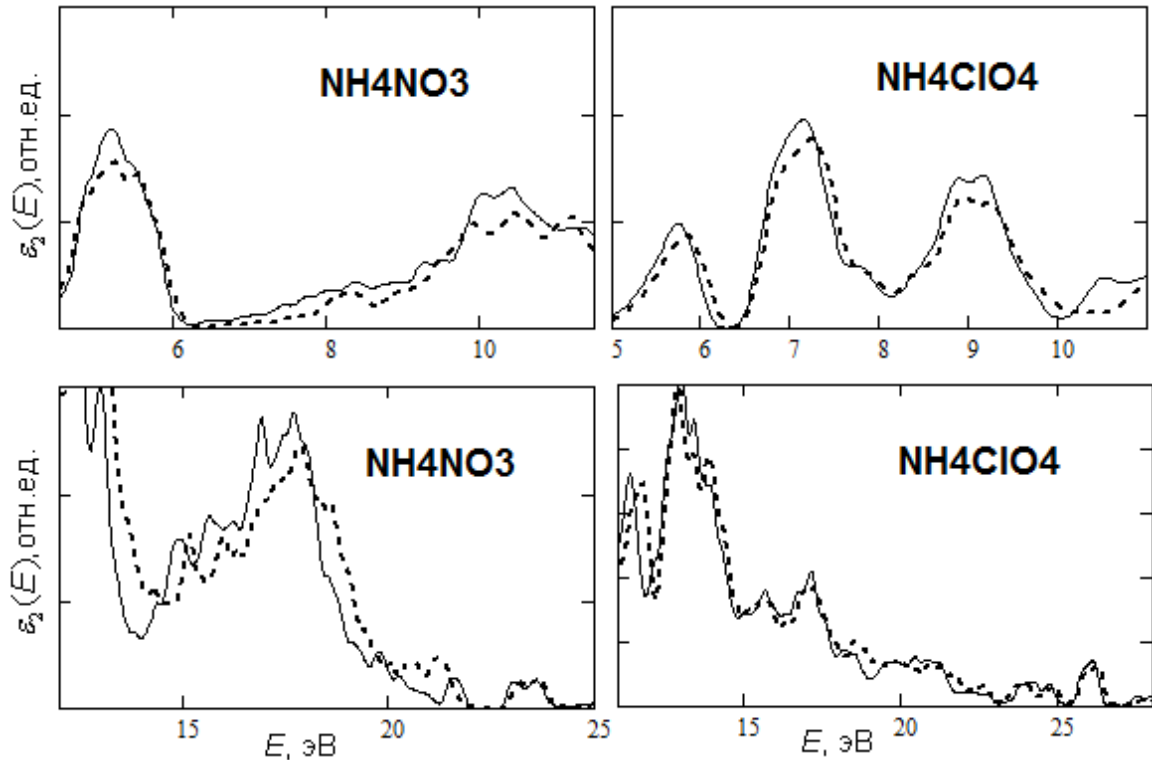


Рисунок 4.13 - Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$, в том числе с учетом давления (пунктир), для нитрата и перхлората аммония

Поскольку оптические спектры NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 при энергиях 5-11 эВ обусловлены переходами из верхних занятых в нижние свободные состояния, энергетическое распределение которых подобно нитратам и перхлоратам щелочных металлов, то спектральная зависимость мнимой части $\varepsilon_2(E)$ для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 также оказывается подобной MNO_3 и MClO_4 , соответственно. Давление приводит к некоторым изменениям спектральных зависимостей оптических функций.

Высокоэнергетическая область спектра нитрата и перхлората аммония формируется с участием также состояний ν_2 и ν_3 , вклад катионных состояний для которых значителен и энергетическое распределение отлично от MNO_3 и MClO_4 . Таким образом, в спектре $\varepsilon_2(E)$ нитрата аммония выделяется широкая и интенсивная полоса в области 15-20 эВ с максимумом при 17.5 эВ. В то же время для NH_4ClO_4 , в сравнении с перхлоратами щелочных металлов, наиболее интенсивная полоса шире, интенсивнее и смещена в область меньших

энергий (максимум при 13.1 эВ). Давление приводит к некоторым изменениям спектральных зависимостей оптических функций.

Далее рассмотрим оксианионные кристаллы со сложными органическими катионами. На рис. 4.14 представлены вычисленные полные плотности состояний $N(E)$, а также анионные и катионные парциальные плотности состояний для UN и DATN. В спектре полной $N(E)$ выделяются узкие полосы, которые имеют анионную, катионную, или смешанную (анион-катионную) природу. Полосы смешанной природы образуются в результате гибридизации анионных состояний с катионными состояниями ОН, NH, СН групп, вовлеченных в водородные связи.

Для нитрата UN пик при -0.2 эВ, соответствующий верхним валентным состояниям, определяется гибридизованными анион-катионными состояниями. Нижние незанятые состояния UN имеют анионную природу, тогда как пик при 4.4 эВ определяется катионными состояниями.

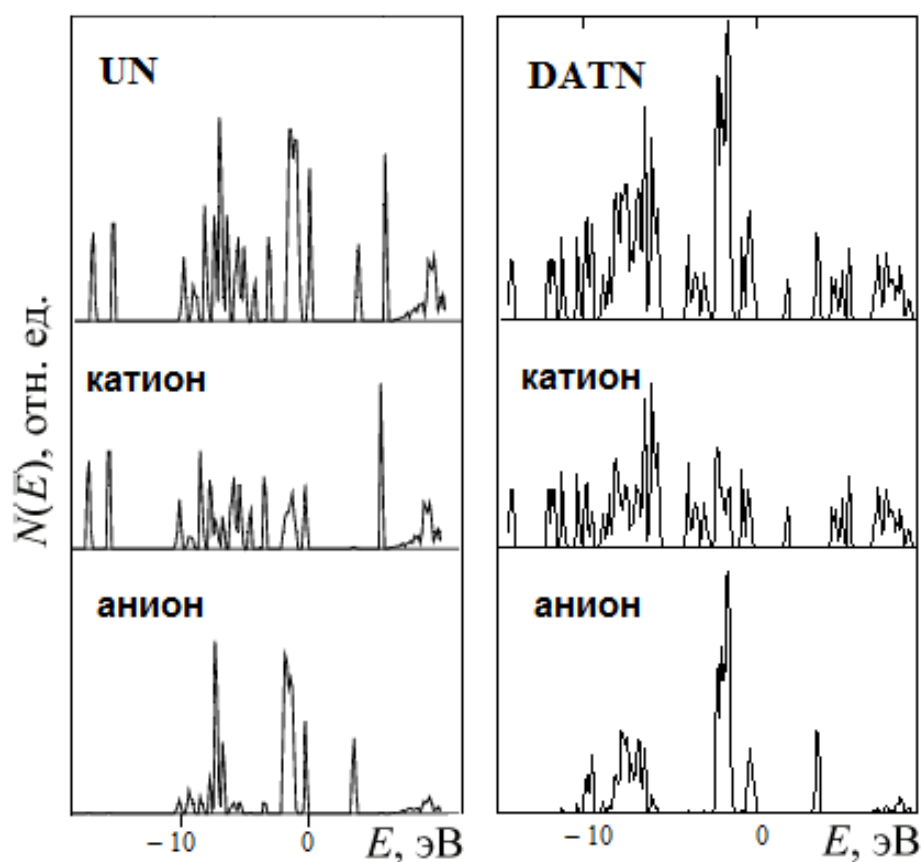


Рисунок 4.14 - Полная, анионная и катионная $N(E)$ для кристаллов UN и DATN

Как и в случае UN, для DATN полоса верхних занятых состояний имеет смешанную природу. Интересно отметить, что в отличие от UN, нижние незанятые состояния DATN имеют катионную природу. Максимальная ширина запрещенной зоны (3.74 эВ) отвечает UN, а минимальную (1.73 эВ) имеет DATN. Таким образом, DATN нитрат с органическим катионом проявляет полупроводниковые свойства. Различия ширин запрещенных зон рассматриваемых соединений связаны с различием природы верхних валентных и нижних незанятых состояний.

Более подробную информацию дают парциальные плотности электронных состояний для различных атомов кристаллов DATN и DATP (рис. 4.15). Неэквивалентные атомы обозначены в соответствии с рис. 3.29. Наблюдаются отличия между энергетическими распределениями состояний неэквивалентных атомов. В формировании нижних незанятых состояний определяющими являются N4- катионные состояния азогрупп. Следует отметить, что в сравнении с E_g для DATN (~ 1.73 эВ) ширина запрещенной зоны нитратов щелочных металлов и аммония велика (~ 3-4 эВ), что связано с отсутствием у них N4-N4 азогруппы, которая характерна для DAT- катиона. E_g для DATP (1.8 эВ) значительно меньше, чем для $MClO_4$ и NH_4ClO_4 (~ 5-6 эВ), что, как и в случае DATN, обусловлено электронными состояниями N4-N4 азо-связки катиона.

Чтобы изучить зависимость от давления ширин запрещенных зон UN и DATN, в настоящем исследовании была проведена квадратичная аппроксимация ширин запрещенных зон в форме $k_0 + k_1P + k_2P^2$ как функция давления (рис. 4.16). Здесь коэффициент k_0 - значение величины при $P=0$ ГПа, линейный коэффициент k_1 показывает градиент, а квадратичный коэффициент k_2 характеризует нелинейность с давлением.

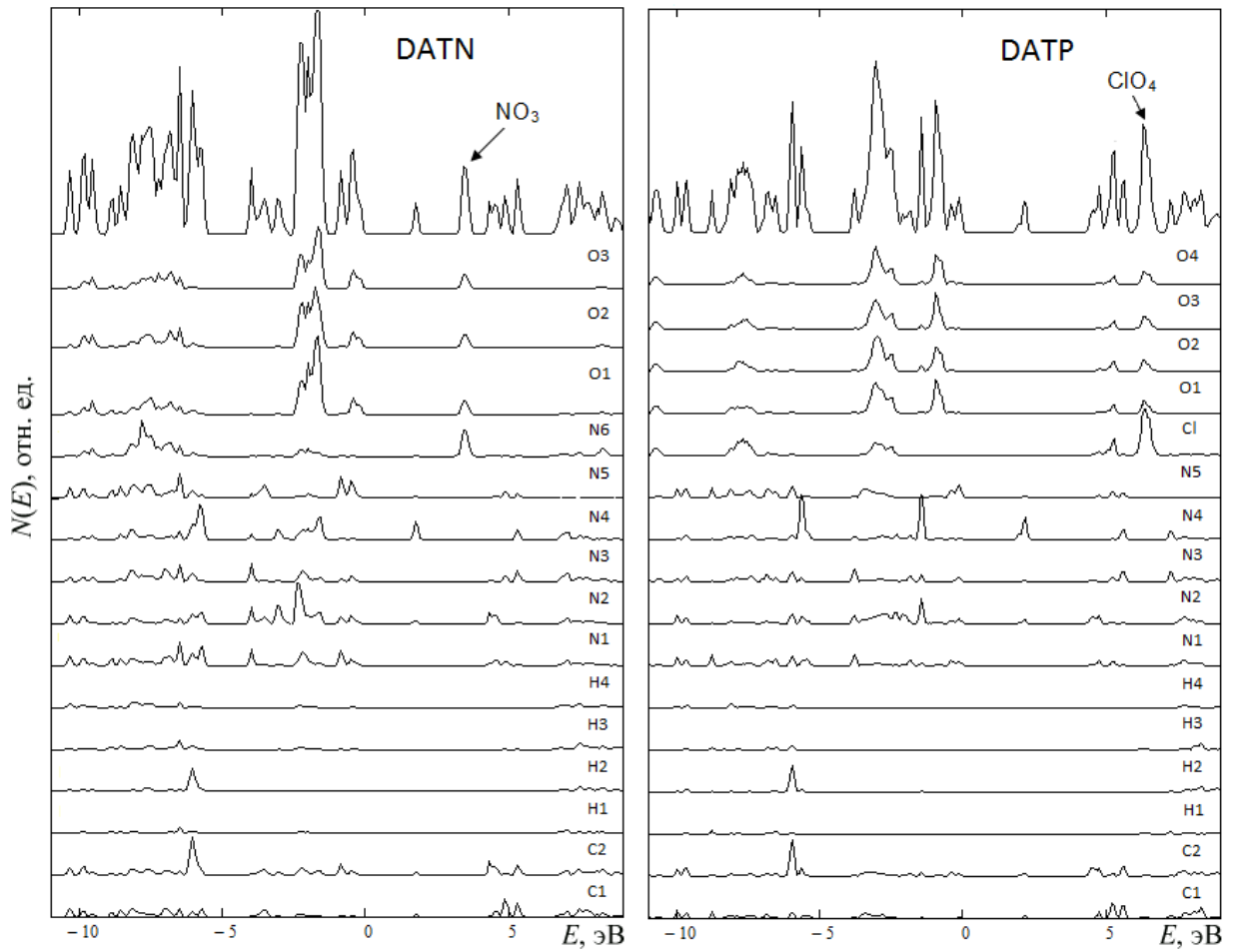


Рисунок 4.15 - Полная и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для DATN и DATP

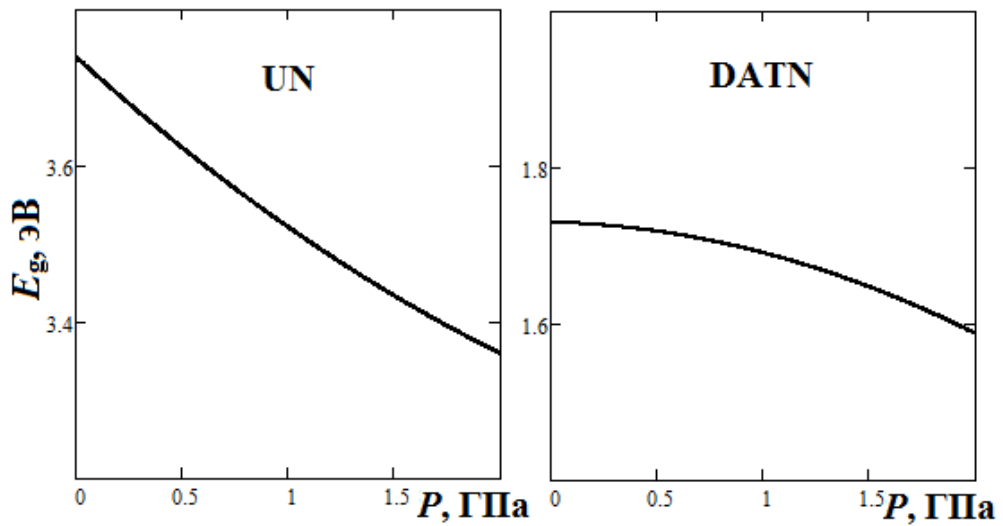


Рисунок 4.16 - Зависимости от давления ширины запрещенных зон для UN и DATN

Линейный коэффициент k_1 для UN и DATN составляет -0.246 и -0.007 эВ·ГПа⁻¹, соответственно, тогда как квадратичный коэффициент k_2 для этих кристаллов равен 0.028 и -0.032 эВ·ГПа⁻², соответственно. Таким образом, ширины запрещенных зон рассматриваемых соединений с давлением уменьшаются. Интересно отметить, что в отличие от UN, ширина запрещенной зоны DATN нелинейно уменьшается с давлением ($k_2 > k_1$). Согласно критерию для ударной чувствительности [32], кристалл с меньшей E_g более чувствителен к удару. Таким образом, чувствительность к удару для UN и DATN увеличивается с давлением.

Энергии уровней неэквивалентных атомов отличаются из-за различий атомных зарядов. Для DATN наибольший химический сдвиг соответствует атомам N5 и N6 (табл. 4.10), заряды которых отличаются более чем на $1 |e|$. Химические сдвиги для катионных состояний DATN и DATP близки.

Таблица 4.10 - Рассчитанные энергии $1s$ - уровней неэквивалентных атомов DATN и DATP

E , эВ	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}		
DATN		-382.74	-510.66		
		-381.93			
		-383.92		-510.63	
		-272.86		-383.65	-510.57
		-270.97		-381.51	
		-387.05			
DATP		-382.77	-510.63		
		-381.95	-510.65		
		-383.85	-510.60		
		-272.73	-383.58	-510.57	
		-270.94	-381.41		

На рис. 4.17 показаны вычисленные полная и парциальные (анионная и катионная) плотности электронных состояний перхлората гуанидиния (GP).

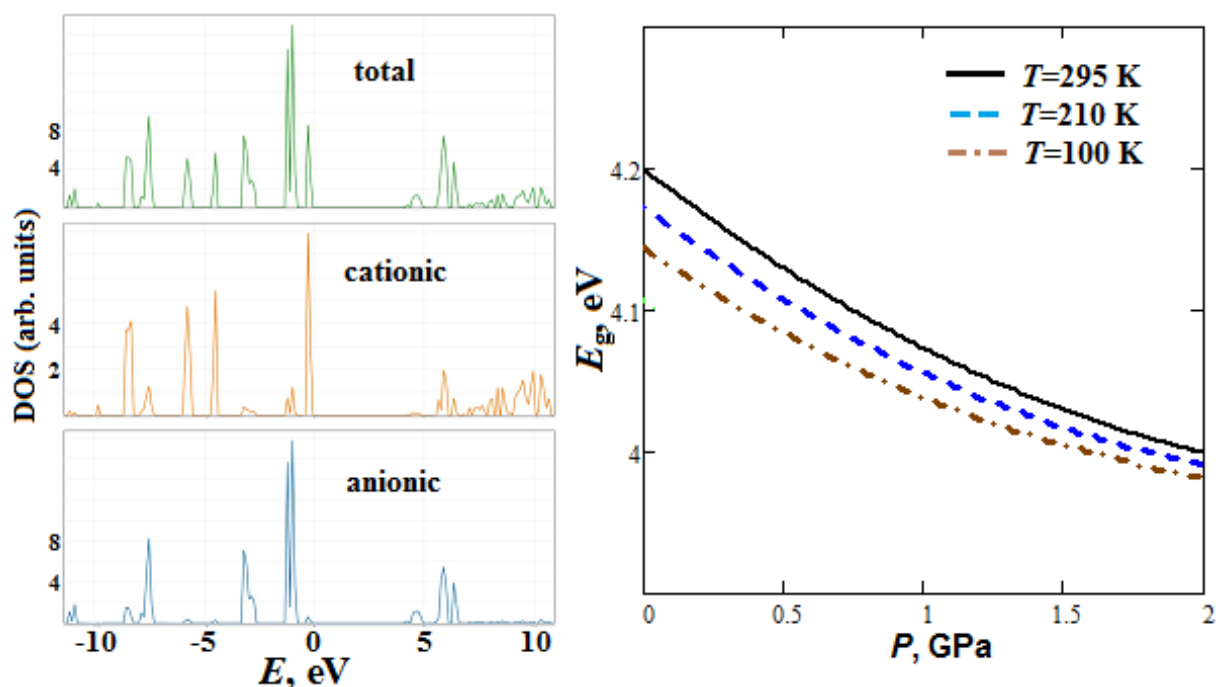


Рисунок 4.17 - Рассчитанные анионная, катионная и полная плотности состояний, зависимости ширины запрещенной зоны E_g от давления для перхлората гуанидиния при $T = 295$ К (сплошные линии), 210 К (штриховые линии), 100К (штрихпунктирные линии)

Энергия самых верхних заполненных состояний была положена равной нулю. Нижние незанятые состояния GP имеют анионную природу, тогда как верхние валентные состояния для GP, в отличие от MClO_4 , в основном являются катионными. Вычисленная E_g при нормальных условиях (4.2 эВ) сопоставима с экспериментальной величиной 4.9 эВ [38]. Рассчитанная E_g для GP меньше на $\sim 10\%$, чем E_g для MClO_4 , и, в отличие от MClO_4 , уменьшается с ростом давления (рис. 4.17).

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [290, 362, 363, 372, 373] рецензируемых журналов из списка ВАК.

4.3 Электронные свойства металлоорганического нитрата



Отдельный интерес представляет исследование электронных свойств нитрата $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ ($[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$) с органическими лигандами (молекулы этилендиамина). На рис. 4.18 для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ показана вычисленная полная плотность электронных состояний $N(E)$. Кроме того, чтобы определить природу электронных состояний на рис. 4.18 показаны анионная, лигандная и катионная парциальные плотности состояний. В спектре полной $N(E)$ выделяются узкие полосы, которые имеют анионную, лигандную, катионную, или смешанную (анион-лиганд-катионную) природу.

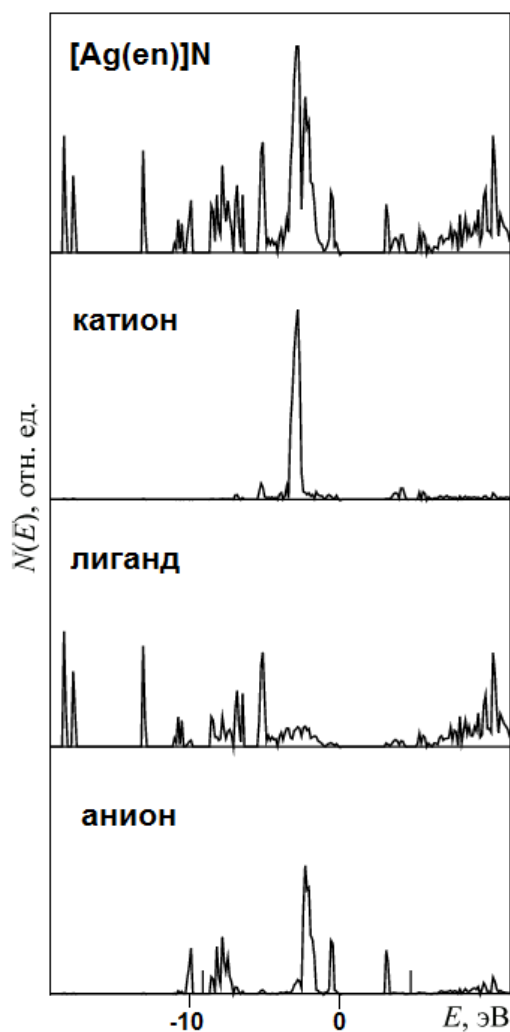


Рисунок 4.18 - Полная, анионная, лигандная и катионная плотность состояний $N(E)$ для металлоорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$

Полосы при -10.0 и -2.2 эВ в основном соответствуют анионным состояниям и в малой степени лигандным (до 18 %). В интервале $-8.8 \div -7.2$ эВ лежит область смешанных анион-лигандных состояний, а особенность при -3.8 эВ отвечает катион-лигандным гибридным состояниям. Пик при -0.6 эВ, соответствующий верхним валентным состояниям, имеет преимущественно анионную природу с малым вкладом ~ 15 % катион-лигандных гибридных состояний.

Как видно из рис. 4.18, в отличие от DATN и DATP, для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ нижние незанятые состояния имеют преимущественно анионную природу (95 %). Соответствующая ширина запрещенной зоны равна 2.91 эВ. Следует отметить, что подобная ширина запрещенной зоны (~ 3 эВ) и преимущественно анионная природа верхних валентных и нижних незанятых состояний отвечает нитратам щелочных металлов и аммония. Различия ширин запрещенных зон UN, DATN и $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ связаны с различием природы верхних валентных и нижних незанятых состояний. Состояния с энергиями $\sim 3-6$ эВ формируются в результате перекрывания оболочек катионов серебра и лигандов. В то же время область при $\sim 6-12$ эВ определяется преимущественно состояниями лигандов с малым вкладом анион-катионных состояний.

Чтобы изучить зависимость от давления ширины запрещенной зоны $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$, в настоящем исследовании была проведена квадратичная аппроксимация ширин запрещенных зон в форме $k_0 + k_1P + k_2P^2$ как функция давления (рис. 4.19). Здесь коэффициент k_0 - значение величины при $P=0$ ГПа, линейный коэффициент k_1 показывает градиент, а квадратичный коэффициент k_2 характеризует нелинейность с давлением. Линейный коэффициент k_1 для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ составляет -0.204 эВ·ГПа⁻¹, тогда как квадратичный коэффициент k_2 равен 0.007 эВ·ГПа⁻².

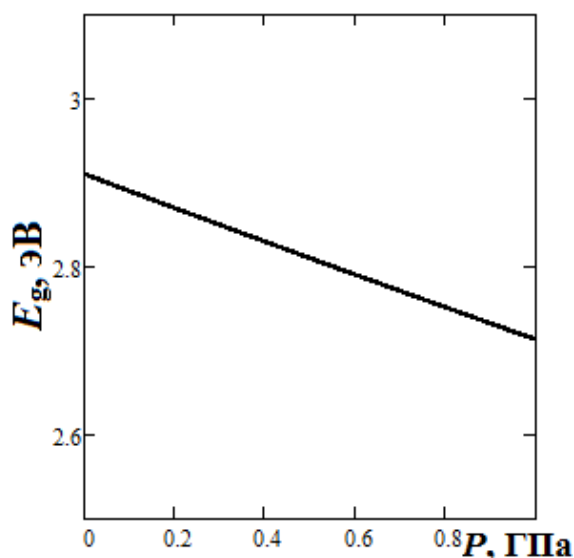


Рисунок 4.19 - Зависимость от давления ширины запрещенной зоны для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$

Таким образом, ширина запрещенной зоны металлорганического нитрата с давлением почти линейно ($k_2 \ll k_1$) уменьшается.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статье [373] рецензируемого журнала из списка ВАК.

4.4 Электронные свойства оксианионных кристаллогидратов

Также интерес представляют особенности электронных свойств оксианионных кристаллов с молекулами кристаллической воды (кристаллогидратов). На рис. 4.20 представлены вычисленные полные плотности состояний $N(E)$ для $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LNH), $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SPH), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNH) и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH). Кроме того, чтобы установить природу электронных состояний на рис. 4.20 показаны анионные и водные парциальные плотности состояний (от анионов и молекул воды) в области $\sim -20 \div 10$ эВ. Энергия верхних занятых состояний принимается равной нулю.

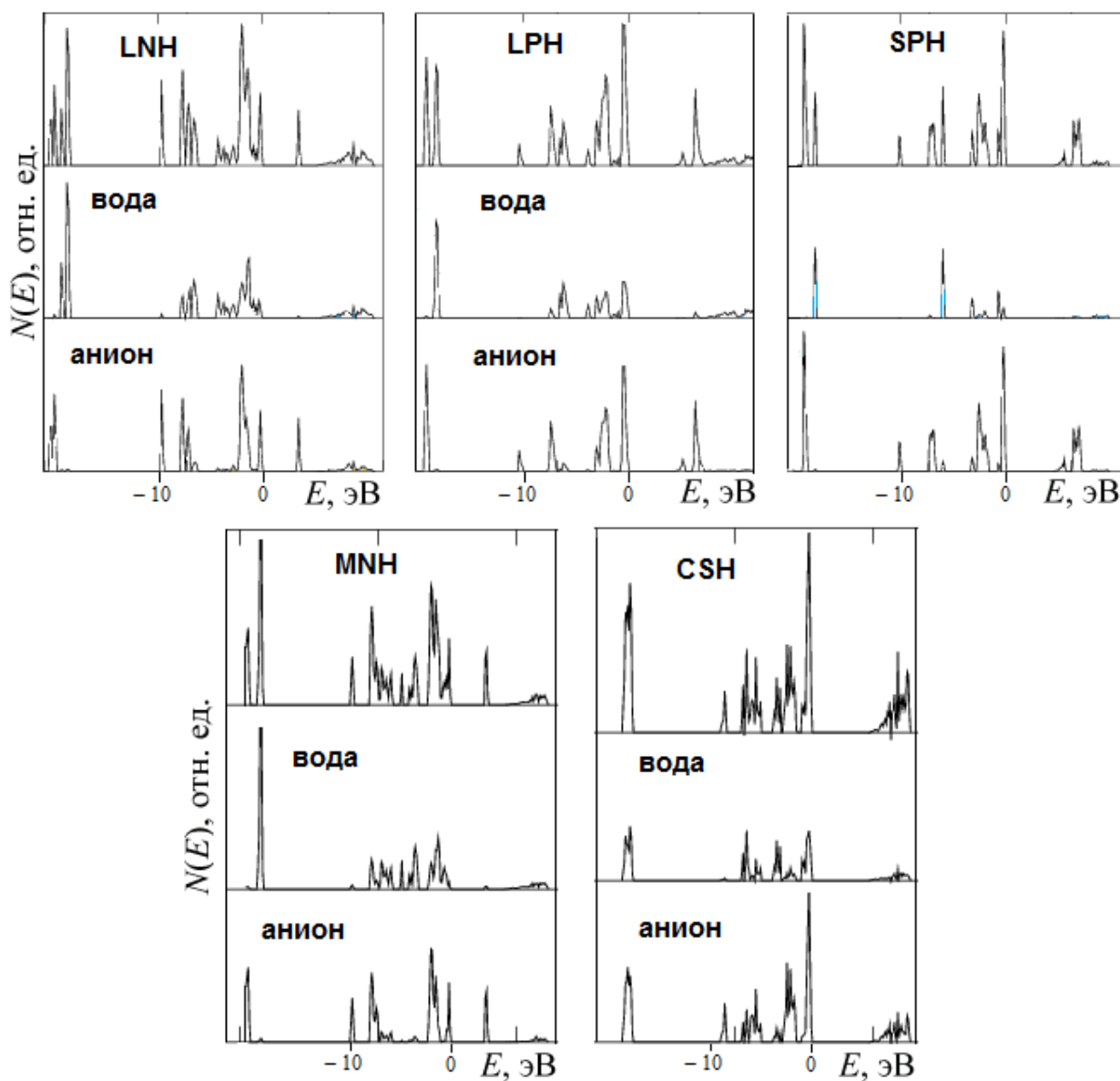


Рисунок 4.20 - Полная, анионная и водная плотность состояний $N(E)$ для оксианионных кристаллогидратов LNH, LPH, SPH, MNH и CSH

В спектре полной $N(E)$ выделяются узкие полосы, которые формируются состояниями аниона, воды, или их смешением (анион-вода). Так, для валентной области LNH - спектра полосы при энергиях -19.1 и -6.8 эВ отвечают преимущественно состояниям молекул кристаллической воды. С другой стороны, полосы при -20.4 , -9.9 , -7.8 , -2.0 , -0.2 эВ в основном соответствуют анионным состояниям. Пики при -7.3 и -1.5 эВ определяются гибридованными состояниями анионов и воды. Для LNH нижние незанятые состояния имеют анионную природу, тогда как полоса при 8.7 эВ имеет смешанную

природу. Как и в случае LNH, в интервале $-20 \div -5$ эВ для спектра плотности состояний в LPH и SPH характерны 2 пика, обусловленные состояниями молекул воды. Также, нижние незанятые и верхние занятые состояния этих гидратов имеют в основном анионный характер. Можно видеть, что парциальный вклад состояний молекул воды для тригидратов LNH и LPH более значителен, чем для моногидрата SPH (рис. 4.20). Для верхних валентных состояний LNH, LPH и SPH вклад состояний молекул воды составляет $\sim 17, 25$ и 6 %, соответственно. В то же время, при нормальных условиях ширины запрещенной зоны LNH, LPH и SPH составляют $3.32, 4.45$ и 4.56 эВ, которые отличаются от ширин запрещенных зон безводных кристаллов на $8, 3.3$ и 0.8 %, соответственно.

Наличие молекул кристаллизационной воды также существенным образом влияет на энергетическое распределение электронных состояний $N(E)$ (рис. 4.20) в гексагидрате нитрата магния (MNH) и гипсе (CSH). Так, состояния молекул воды отвечают за формирование пиков при $-18.7, -4.8, -3.5$ эВ для MNH и пика при -3.3 эВ для CSH. Смешанные (гибридизованные) состояния аниона и молекул воды имеют место при -7.8 и -1.3 эВ в MNH и при -17.7 и -6.7 эВ в CSH. Для верхних валентных состояний MNH и CSH вклад состояний молекул воды составляет ~ 15 и 25 %, соответственно. В то же время, E_g для MNH (3.48 эВ) и CSH (5.67 эВ) отличаются от E_g соответствующих ангидратов на 8 и 4 %, соответственно. Несмотря на то, что степень гидратации MNH в два раза выше, чем LNH, число молекул воды на нитрат-анион в этих гидратах одинаково (3), также как и отличие от E_g соответствующих ангидратов (8 %). Таким образом, чем больше молекул воды приходится на анион, тем больше E_g оксианионных гидратов отличаются от E_g соответствующих безводных кристаллов.

Нижние незанятые состояния в MNH и CSH имеют преимущественно анионную природу, тогда как при $E > 7$ эВ существенен вклад состояний молекул воды. Вклад катионных состояний LNH, LPH, SPH и MNH для рассматри-

ваемого энергетического интервала сравнительно мал. Для CSH заметный вклад Ca - состояний имеется при $E > 7$ эВ и $\sim 21\%$ для пика при -17.7 эВ.

Рис. 4.21 демонстрирует зависимости от давления E_g гидратов.

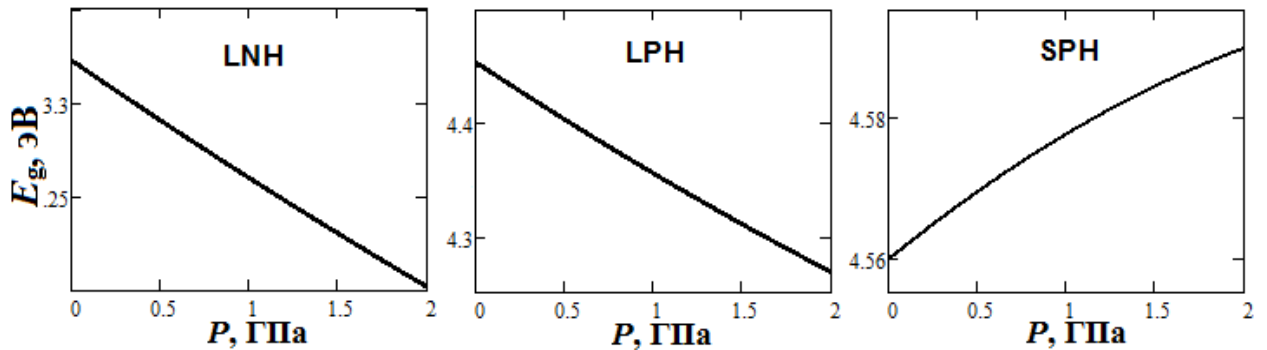


Рисунок 4.21 - Зависимости от давления E_g гидратов LNH, LPH и SPH

В отличие от LiNO_3 и LiClO_4 , ширины запрещенных зон тригидратов LNH и LPH с давлением уменьшаются (рис. 4.21). Интересно отметить, что в отличие от LNH и LPH, ширина запрещенной зоны моногидрата SPH увеличивается с давлением подобно ширине запрещенной зоны безводного NaClO_4 . Тригидратам LNH и LPH отвечают три молекулы воды на формульную единицу, тогда как SPH соответствует только одна молекула. Поэтому, в сравнении с моногидратом SPH, барические поведения запрещенных зон для сильно гидратированных LNH и LPH отличаются от поведений соответствующих ангидратов более существенно. Это может быть связано с ростом вклада состояний молекул воды в плотность верхних валентных и нижних незанятых состояний при увеличении гидратации.

В гексогидрате нитрата магния атомы кислорода в нитрогруппе находятся в разных зарядовых состояниях, что приводит к расщеплению O_{1s} - уровней: 531.16, 531.15, 531.07 эВ. Для атомов кислорода из молекул воды также будет наблюдаться три линии: 530.17, 530.16, 530.14 эВ. N_{1s} линия также сместится по отношению к нитратной и её значение 406.82 эВ.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [365, 381] рецензируемых журналов из списка ВАК.

4.5 Электронные свойства двумерных оксианионных кристаллов (поверхностей), в том числе взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окислов

Представляет интерес узнать как меняются свойства для ограниченных по размерам соединений, роль поверхности для которых велика. Изменение электронных свойств на 2D-поверхности кристалла происходит из-за нарушения его периодичности и отличия атомной структуры поверхности от объемной.

На рис. 4.22 показана $N(E)$ для поверхности и объёма оксианионных кристаллов. Энергии анионных состояний смещаются в запрещённую для объёма область больших энергий, тогда как энергии катионных состояний, наоборот, сдвигаются в область меньших энергий.

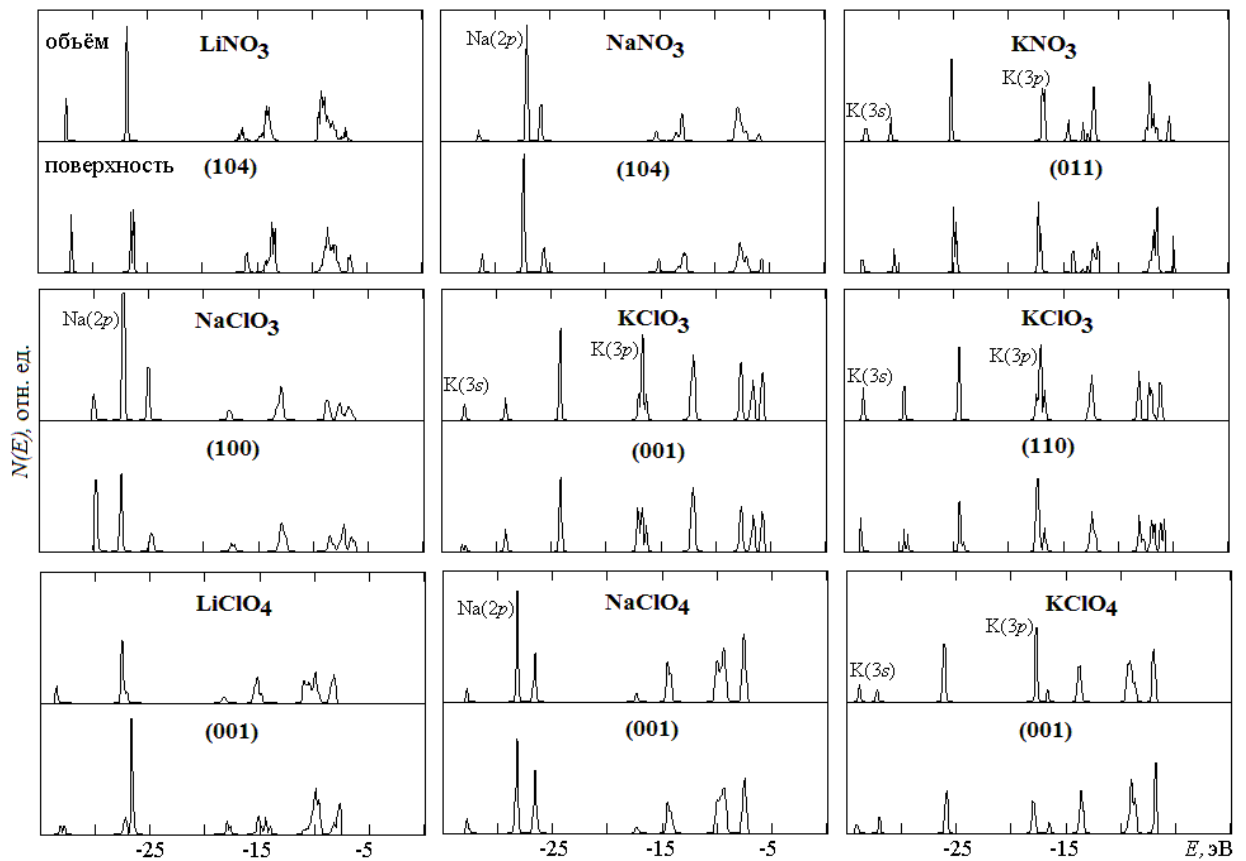


Рисунок 4.22 - Рассчитанная плотность валентных электронных состояний $N(E)$ для (hkl) - поверхности и объёма оксианионных кристаллов

Для LiNO_3 такие смещения ΔE лежат в интервале 0.5-0.8 эВ, тогда как для нитратов натрия и калия $\Delta E = 0.2-0.5$ эВ. Смещения по энергиям состояний LiClO_4 составляют $\Delta E = 0.4-0.9$ эВ, а для NaClO_4 и KClO_4 имеют значения менее 0.2 эВ. Также с ростом размера катиона уменьшаются ΔE для хлоратов: для хлората натрия $\Delta E = 0.2-0.3$ эВ, тогда как для KClO_3 эти значения менее 0.2 эВ.

В таблице 4.11 приведены вычисленные изменения ширины запрещенных зон ΔE_g для (hkl) - поверхностей рассматриваемых оксианионных кристаллов. Видно, что на поверхности ширины запрещенных зон уменьшаются ($\Delta E_g < 0$). Это происходит в результате появления поверхностных состояний в запрещенной для объемных зон. При этом наибольшие изменения испытывает ширина запрещенной зоны для поверхностей солей лития. Так, для (104) - поверхности нитрата лития ΔE_g составляет -0.363 эВ (-11.8 %). Для поверхностей хлората калия E_g уменьшается в ~ 2 раза менее значительно, чем для (100) -поверхности NaClO_3 .

Таблица 4.11 - Рассчитанные изменения ширины запрещенных зон ΔE_g (%) для (hkl) - поверхностей оксианионных кристаллов

LiNO_3 (104)	NaNO_3 (104)	KNO_3 (011)	NaClO_3 (100)	KClO_3 (110)	KClO_3 (001)	LiClO_4 (001)	NaClO_4 (001)	KClO_4 (001)
-11.8	-4.6	-6.6	-3.9	-1.7	-2.3	-7.5	-2.2	-1.1

Как уже было выше сказано изменение свойств ограниченных по размерам соединений, роль поверхности для которых велика, представляет особый интерес. Известно, что при переходе к наноразмерным (или ультратонким) образцам свойства и ударная чувствительность энергетических материалов может меняться [34, 36, 37]. Также известно, что чувствительность к удару связана с шириной запрещенной зоны и с её уменьшением увеличивается. Поскольку нитрат DATN является энергетическим кристаллом с хорошими детонационными характеристиками, изучение электронных свойств его поверхности, главным образом ширины запрещенной зоны, весьма интересно.

На рис. 4.23 приведена вычисленная плотность электронных состояний $(2\ 0\ \bar{6})$ - поверхности нитрата DATN, который имеет сложный органический катион 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола.

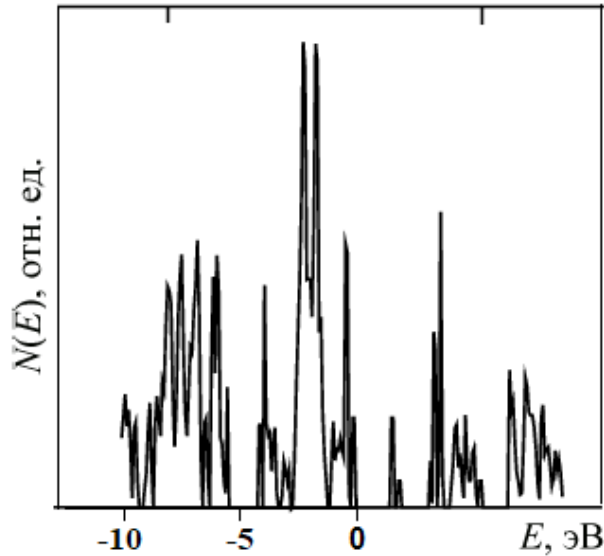


Рисунок 4.23 - Рассчитанная плотность электронных состояний $(2\ 0\ \bar{6})$ - поверхности нитрата DATN

Расчеты показывают, что ширина запрещенной зоны энергетического нитрата DATN уменьшается лишь на 0.08 эВ (4.6 %). Таким образом, можно предположить, что ударная устойчивость наноразмерной взрывчатки DATN ухудшится незначительно.

Известно, что в системах пероксид-перхлорат и оксид-хлорат выделение кислорода усиливается в сравнении с хлоратом и перхлоратом в отдельности. Таким образом, интересно рассмотреть электронные свойства 2D поверхностей оксианионных кристаллов, взаимодействующих с адсорбированным нанослоем окислов. На рис. 4.24 представлены парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$: (1) –оксид, пероксид, (2) –хлорат, перхлорат. Видно, что состояния Na_2O_2 лежат в запрещенной зоне NaClO_4 . Состояния K_2O лежат в запрещенной зоне KClO_3 . Локализация электронных состояний нанослоя окислов в запрещенной зоне оксианионных кристаллов приводит к её уменьшению в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ до 2.83 и 1.73 эВ (на 36.3 и 63.1 %), соответственно.

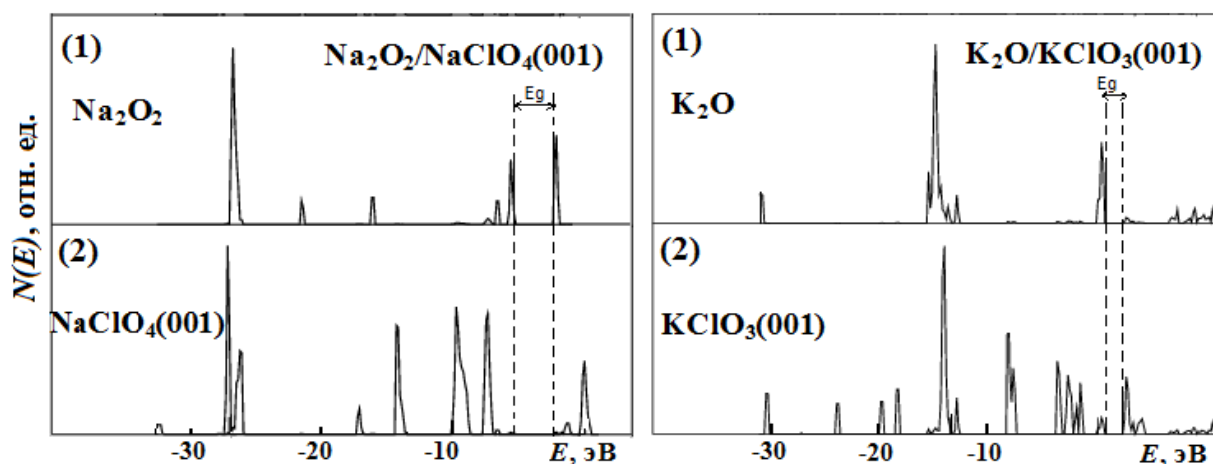


Рисунок 4.24 - Парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$: (1) -оксид, пероксид, (2) -хлорат, перхлорат

Полная плотность состояний для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ является суммой парциальных компонент. В результате, распределение состояний по энергиям для систем значительно сложнее, чем для компонент по отдельности.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [390-392, 405] рецензируемых журналов из списка ВАК.

Выводы к главе 4

В плотности состояний оксианионных кристаллов имеют место пики, которые отвечают гибридизации состояний центрального атома и атомов кислорода внутри аниона. Вычисленные плотности электронных состояний согласуются с имеющимися фотоэмиссионными спектрами.

Ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом электроотрицательности (ЭО) центрального атома аниона и электронной плотности в КТС, что может быть обусловлено уменьшением при этом полярности и увеличением степени ковалентности внутрианионных связей. Ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом ЭО катиона оксианионных солей двухвалентных металлов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов, поскольку их степень ионности при этом уменьшается и появляется ковалентная компонента, а катионные состояния, гибридизованные с анионными, в наибольшей степени влияют на формирование плотности верхних валентных и нижних незанятых состояний кристаллов с катионами металлов большой электроотрицательности. Вычисленные значения ширин запрещенных зон удовлетворительно согласуются с известным экспериментом ($\sim 10-20\%$), а установленные закономерности её изменения не противоречат имеющимся экспериментальным данным.

Катионные состояния, в том числе гибридизованные с анионными, существенно влияют на формирование плотности валентных и незанятых состояний кристаллов со сложными катионами. Показано, что для кристаллов со сложными катионами, содержащими азогруппы, ширина запрещенной зоны меньше, чем для оксианионных солей металлов, и нижние незанятые состояния имеют преимущественно катионную природу. Для энергий выше 11 эВ в интерпретации спектров мнимой части $\epsilon_2(E)$ заметную роль играют электронные переходы из состояний катионной природы.

Состояния молекул воды, в том числе гибридизованные с анионными, существенно влияют на формирование плотности валентных и незанятых состояний гидратов. При этом с ростом степени гидратации увеличивается вклад состояний воды и отличие ширины запрещенной зоны гидрата от соответствующей величины безводного кристалла.

Для поверхности энергии анионных состояний смещаются в запрещенную для объема область больших энергий, тогда как энергии катионных состояний, наоборот, сдвигаются в область меньших энергий. Энергетические смещения поверхностных состояний относительно состояний в объеме наи-

более значительны для солей лития и с ростом размера катиона уменьшаются, что является проявлением аналогичных закономерностей изменения зарядов, длин и заселенностей связей на поверхности. Эти смещения приводят к появлению поверхностных состояний в запрещенной зоне и её уменьшению. В системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3$ электронные состояния нанослоя пероксида и оксида лежат в запрещенной зоне перхлората натрия и хлората калия, соответственно, что приводит к её уменьшению.

Под давлением плотности состояний и парциальные вклады атомов меняются и их изменения для оксианионных солей аммония более значительны, чем в случае солей лития и натрия. Зависимость от давления парциальных вкладов неэквивалентных атомов различны, в особенности для кристаллов со сложным катионом. В отличие от нитратов лития и натрия, ширина запрещенной зоны для нитратов со сложными катионами с давлением уменьшается. Поскольку сжимаемость нитратов со сложными катионами больше, чем нитратов лития и натрия, то для них уширение разрешенных зон, обусловленное усилением взаимодействия при сжатии, более значительно и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с ростом давления. Ширина запрещенной зоны кристаллов с катионами металла с давлением меняется практически линейно, тогда как для кристаллов со сложным катионом возможна её нелинейная зависимость. При достаточно большой степени гидратации характер зависимости ширины запрещенной зоны от давления для гидратов противоположен таковому в безводных кристаллах, что может быть связано с ростом вклада состояний молекул воды в плотность верхних валентных состояний при увеличении гидратации.

Таким образом, ширину запрещенной зоны оксианионных кристаллов можно уменьшить, выбирая катион и центральный атом аниона большей электроотрицательности и электронной плотности в КТС. Поиск кристаллов с малой шириной запрещенной зоны, характерной для полупроводников, рекомендуется проводить среди оксианионных кристаллов со сложными катионами. Уменьшить ширину запрещенной зоны кристаллов с большими катионами и увеличить с малыми можно с помощью внешнего давления. Поменять характер барической зависимости возможно с помощью их гидратации. Уменьшение размера кристалла, когда определяющую роль начинает играть его поверхность, приводит к энергетическому смещению электронных состояний и уменьшению ширины запрещенной зоны, в особенности для солей с малыми катионами.

ГЛАВА 5. УПРУГИЕ СВОЙСТВА

5.1 Упругие свойства безводных 3D оксианионных кристаллов

с катионами металлов

Упругие свойства кристаллов связаны с их откликом на те или иные внешние механические воздействия, приводящие к различного рода обратимым деформациям. При этом важным является поведение кристаллов при всестороннем гидростатическом сжатии. На рис. 5.1 приведены рассчитанные зависимости от давления параметров решетки и объёма нитратов щелочных металлов в сравнении с экспериментальными данными [70, 73]. Можно отметить хорошее согласие расчета с экспериментом.

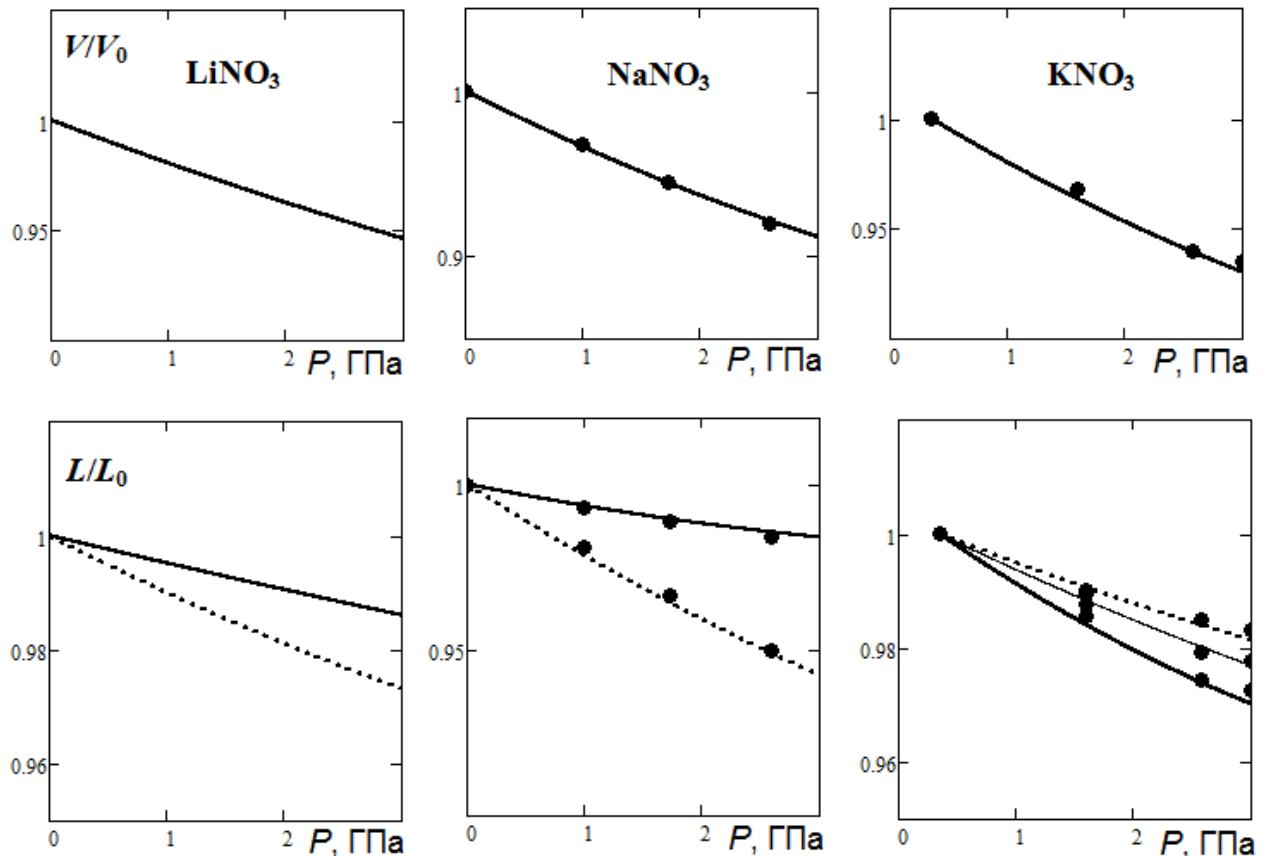


Рисунок 5.1 - Вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 для нитратов MNO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в сравнении с экспериментом (точки) [70, 73]

Сжимаемость нитратов анизотропна (рис. 5.1). Так, для LiNO_3 и NaNO_3 в направлении оси a структура намного жестче, чем вдоль направления c (перпендикулярно плоскости NO_3). При увеличении давления от 0 до 0.35 ГПа в результате фазового перехода KNO_3 (II) \rightarrow KNO_3 (IV) коллапс объема составляет 11.6 % и хорошо согласуется с экспериментальной величиной 11.7 % [67, 73]. KNO_3 (IV) в a - направлении имеет самую высокую сжимаемость.

Высокая анизотропия сжимаемости может быть связана с различием между Na-O и N-O связями. Анизотропия проявляется в различных свойствах нитратов. Так, имеет место анизотропия теплового расширения, которое для осей перпендикулярных NO_3 имеет на порядок большие величины.

Для того чтобы понять причину анизотропии макроскопической сжимаемости необходимо рассмотреть сжимаемость таких микроскопических параметров, как длины межионных и внутрианионных связей. Длины связей внутри групп NO_3 стабильны в сравнении с расстояниями M-O. Так, увеличение давления на 1 ГПа приводит к сжатию длин связей N-O и Li-O на \sim 0.1% и 1%, соответственно (рис. 5.2). Для нитратов натрия и калия различия в сжимаемостях связей даже больше, чем для LiNO_3 . Стабильность нитрат групп (NO_3) по отношению к давлению обусловлена сильными ковалентными N-O связями, тогда как относительно большая сжимаемость M-O связей объясняется тем, что ионная связь является менее жесткой.

Длины связей для неэквивалентных атомов под давлением изменяются в разной мере (табл. 5.1). Так, для нитрата калия длина связи $R_{\text{N-O}2}$ с давлением уменьшается в 1.17 раз быстрее, чем $R_{\text{N-O}1}$. Градиент для $R_{\text{K-O}1}$ (-0.040 Å/ГПа) больше чем для $R_{\text{K-O}2}$ (-0.038 Å/ГПа). Что касается нитрата калия в фазе IV (величины даны в скобках), то различия в поведении под давлением длин связей для неэквивалентных атомов ещё более значительны.

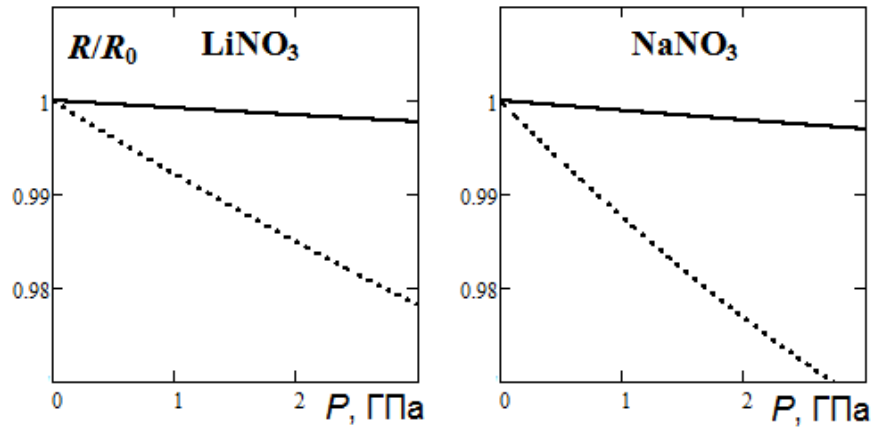


Рисунок 5.2 - Вычисленные зависимости от давления относительных длин связей R_{N-O} (жирные) и R_{M-O} (пунктирные) для нитратов лития и натрия

Таблица 5.1 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления (3.1) для длин связей (\AA) нитратов KNO_3

Длины	f_0	$f_1 10^3$	$f_2 10^3$
R_{N-O1}	1.2759 (1.2671)	-0.6929 (-1.3429)	0.0524 (0.0571)
R_{N-O2}	1.2762 (1.2801)	-0.8143 (-0.7071)	0.0571 (0.0143)
R_{K-O1}	2.8441 (2.8305)	-39.800 (-31.100)	4.2619 (1.4000)
R_{K-O2}	2.8555 (2.9017)	-38.200 (-40.300)	3.6333 (2.2667)

Наиболее детальную информацию об упругих деформациях при внешних механических воздействиях несут упругие постоянные C_{ij} , которые позволяют полностью описать упругие свойства кристаллов. На рис. 5.3 для MNO_3 демонстрируются C_{ij} , рассчитанные в настоящей работе и в [184], а также экспериментальные величины [181-183]. Для всех констант LiNO_3 , NaNO_3 и C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{66} констант KNO_3 , полученных в настоящей работе, отклонения от эксперимента составляют менее 15 %. Для NaNO_3 константы C_{33} , C_{13} , а для KNO_3 константа C_{33} , рассчитанные в [184], в $\sim 1.5 - 2$ раза отличны от экспериментальных величин. Постоянные C_{11} и C_{12} , характеризующие внутрислоевую связь, являются максимальными, поскольку силы связей между атомами внутри слоя превышают таковые между атомами соседних слоев.

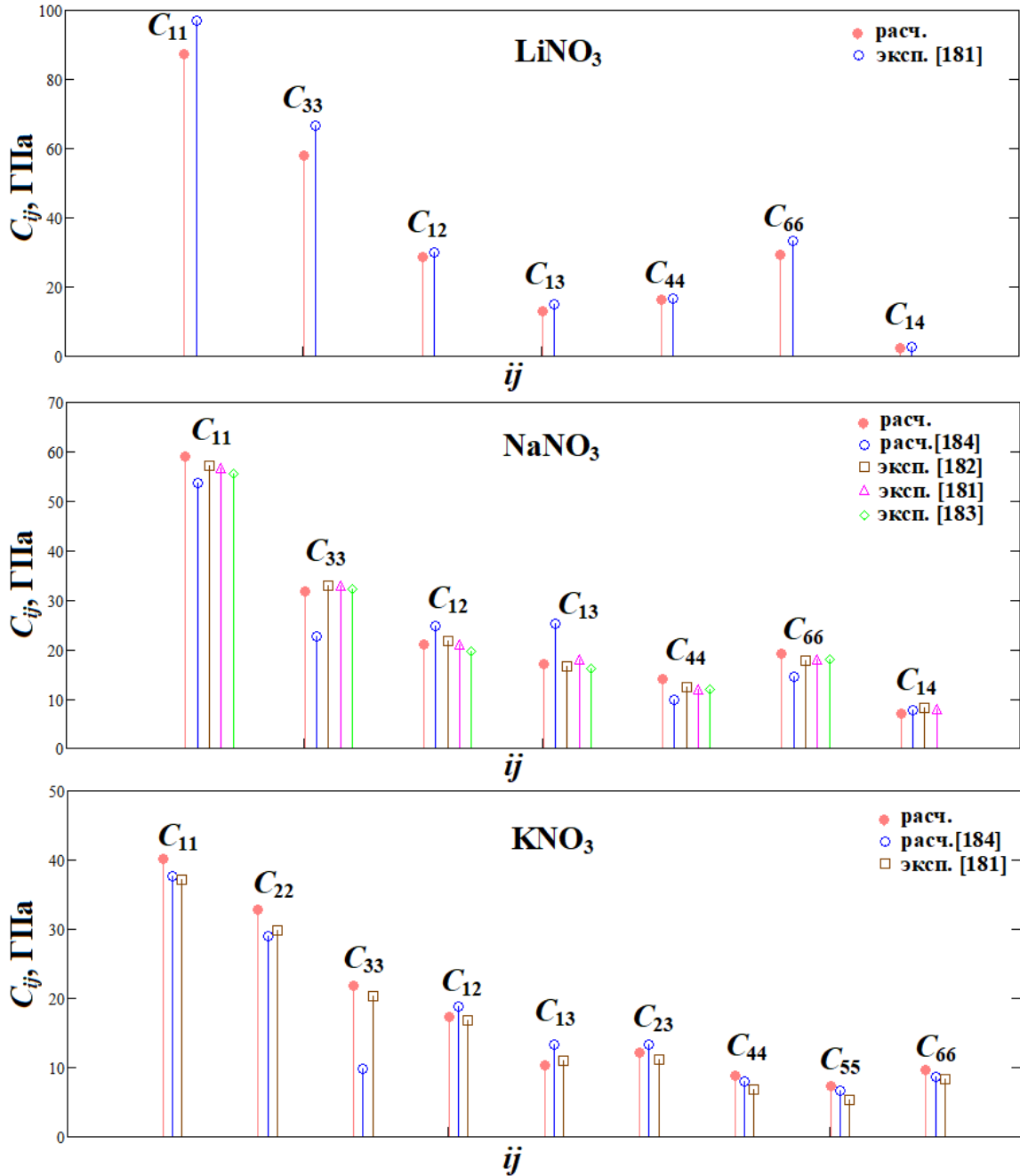


Рисунок 5.3 - Упругие постоянные C_{ij} для MNO_3

Механическая стабильность решетки обеспечивается особыми условиями, которым должны удовлетворять упругие постоянные. Для MNO_3 условия механической стабильности (критерии Борна) выполняются.

На рис. 5.4 для MNO_3 демонстрируются вычисленные в настоящей работе 3D- зависимости от направления линейных модулей B_l , а в табл. 5.2 приведены A_i , A_{Ba} , A_{Bc} . Для MNO_3 линейная сжимаемость практически изотропна в плоскости ab ($A_{Ba} \sim 1$), однако в плоскости bc упругий модуль B_c оказывается

существенно меньшим модуля B_b . Видно, что для нитрата лития сдвиговая анизотропия наиболее существенна, но анизотропии сжатия менее выражена.

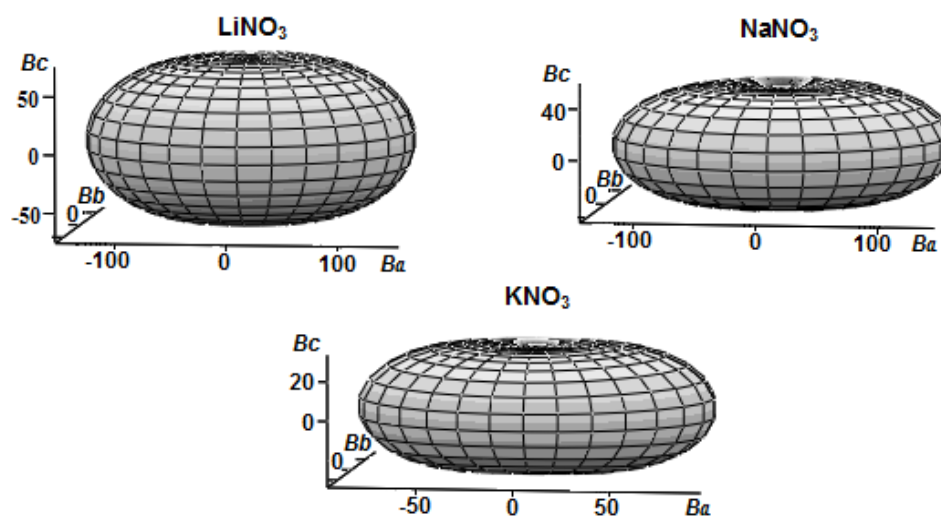


Рисунок 5.4 - Вычисленные 3D- зависимости от направления для линейных модулей B_l (ГПа) нитратов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3

Таблица 5.2 - Параметры анизотропии MNO_3

Кристалл	A_1	A_2	A_3	A_{Ba}	A_{Bc}
LiNO_3	0.550	0.550	1.000	1.000	0.501
NaNO_3	0.990	0.990	1.000	1.000	0.320
KNO_3	0.848	0.961	0.999	1.130	0.365

Следует отметить, что анизотропия сжатия и максимальная сжимаемость для оси перпендикулярной плоскости анионов, полученные из упругих постоянных, согласуются с непосредственным расчетом и экспериментом по влиянию давления на структуру нитратов (рис. 5.1). Анизотропия сжимаемости нитратов связана с их слоистой структурой и различной природой химических связей, следовательно, с анизотропией химической связи. Линейная сжимаемость $\text{KNO}_3(\text{II})$ анизотропна (табл. 5.2). При давлениях больших 0.3 ГПа в результате перехода в фазу IV анизотропия становится менее значи-

тельной (рис. 5.1). Это связано с тем, что для $\text{KNO}_3(\text{IV})$ даже ось a , для которой сжимаемость максимальна, не является строго перпендикулярной нитрат-анионам.

Параметры анизотропии A_B (A_G) составляют 0.03 (0.05), 0.05 (0.10), 0.05 (0.02) для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , соответственно. Для MNO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) индекс анизотропии A_U равен 0.62, 1.25, 0.31. Таким образом, в целом наибольшая упругая анизотропия отвечает NaNO_3 .

Вычисленные для MNO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) модули сжатия B_R ($\sim 36, 26, 18$ ГПа, соответственно) хорошо согласуются с экспериментальными ($\sim 40, 27, 17$ ГПа), полученными из экспериментальных упругих постоянных [181]. Известно, что по отношению G/B можно судить о пластичности или хрупкости материала [326-328]. Нитраты натрия и калия являются пластичными материалами, тогда как LiNO_3 скорее хрупкий ($G/B = 0.63$). Наибольшую пластичность имеет KNO_3 ($G/B = 0.47$). MNO_3 имеют низкую твердость ($\sim 2-5$ ГПа), которая однако превышает твердость галогенидов щелочных металлов (< 1 ГПа [323]). Следует отметить, что оценки пластичности, хрупкости и твердости являются полуэмпирическими и для рассматриваемых кристаллов (низкой твердости) весьма приближенными. Для MNO_3 величины σ указывают на наличие центральных сил и ионного характера связи.

Рассчитанные для NaNO_3 скорости звука $v_L=4654$, $v_T = 2577$, $\langle v \rangle = 2871$ м/с, $\Theta_D = 362$ К и $\gamma_a=1.65$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными величинами [183] (отклонения менее 10 %). Температура Дебая Θ_D и высокотемпературная теплопроводность k максимальны для нитрата лития (487 К и 1.04 Вт/м·К) и минимальны для нитрата калия (270 К и 0.49 Вт/м·К). При нормальных условиях экспериментальная теплопроводность нитрата калия ~ 0.7 Вт/м·К и с ростом температуры уменьшается до 0.55 Вт/м·К [406]. Параметр Грюнайзена γ_a в отличие от $\langle v \rangle$, Θ_D , k , при увеличении размера катиона возрастает.

В таблице 5.3 для $M(NO_3)_2$ приведены рассчитанные C_{ij} , фотоупругие постоянные P_{ij} , параметры анизотропии A , A_z и экспериментальные величины [185, 186]. Для всех упругих констант нитратов стронция, бария и свинца отклонения от эксперимента составляют менее 15 %. В нитрате стронция $P_{11} < P_{12}$, так же как и в эксперименте. Однако для P_{44} значение нулевое, тогда как в эксперименте отрицательное. Некоторые отличия обусловлены тем, что экспериментальные значения приведены для определенной длины волны, тогда как теоретические для $\lambda = \infty$. Из табл. 5.3 следует, что условия механической стабильности (критерии Борна) для нитратов $M(NO_3)_2$ выполняются.

Давление Коши $C_P = C_{12} - C_{44}$ можно использовать для оценки пластичности материала (кубич.) [407]. Если $C_P > 0$, то материал пластичен, иначе - хрупкий. Из табл. 5.3 следует, что все нитраты двухвалентных металлов пластичные.

Таблица 5.3 - Рассчитанные и экспериментальные [185, 186] (в скобках) упругие постоянные C_{ij} (ГПа), фотоупругие постоянные P_{ij} , параметры анизотропии A , A_z , E_{\max}/E_{\min} нитратов $M(NO_3)_2$

Параметры	Mg(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
C_{11}	48.4	50.8	44.5	41.4 (42.6)	38.3 (37.3)	34.1 (29.3)
C_{12}	34.9	37.7	29.3	27.6 (29.2)	28.2 (27.7)	23.6 (20.7)
C_{44}	20.1	20.7	16.1	15.0 (15.9)	11.7 (13.5)	13.2 (12.8)
P_{11}	0.08	-	0.23	0.20 (0.18)	-	0.15
P_{12}	0.35	-	0.41	0.38 (0.36)	-	0.36
P_{44}	-0.06	-	-0.01	0.00 (-0.01)	-	-0.03
A	0.55	0.56	0.38	0.39	0.35	0.46
$A_z = G_{\max}/G_{\min}$	2.98	3.16	2.12	2.17	2.32	2.51
E_{\max}/E_{\min}	2.68	2.86	1.97	2.02	2.17	2.29

В отличие от MNO_3 , линейная сжимаемость нитратов $M(NO_3)_2$ изотропна, поскольку они имеют кубическую структуру. Анизотропия кубических кристаллов описывается параметром $A=(2C_{44} + C_{12})/C_{11} - 1$ (табл. 5.3), который входит в выражение $\nu[111]^2/\nu[100]^2 - 1 = \alpha A$, где $\alpha = 2/3$ для продольной волны и $-1/2$ или $-3/8$ для двух сдвиговых волн. Также сдвиговую анизотропию кубических кристаллов оценивают параметром Зенера $A_z = G_{\max}/G_{\min} = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ [413]. Из табл. 5.3 видно, что параметр A_z нитратов двухвалентных металлов отличен от единицы и положителен. Таким образом, нитраты (особенно магния и цинка) существенно анизотропны относительно сдвига.

Анизотропия сдвига приводит к анизотропии модуля Юнга E . На рис. 5.5 приведены 3D- зависимости от направления линейных модулей Юнга, вычисленные в настоящей работе для $M(NO_3)_2$. Видно, что наибольшая анизотропия отвечает нитратам магния и цинка.

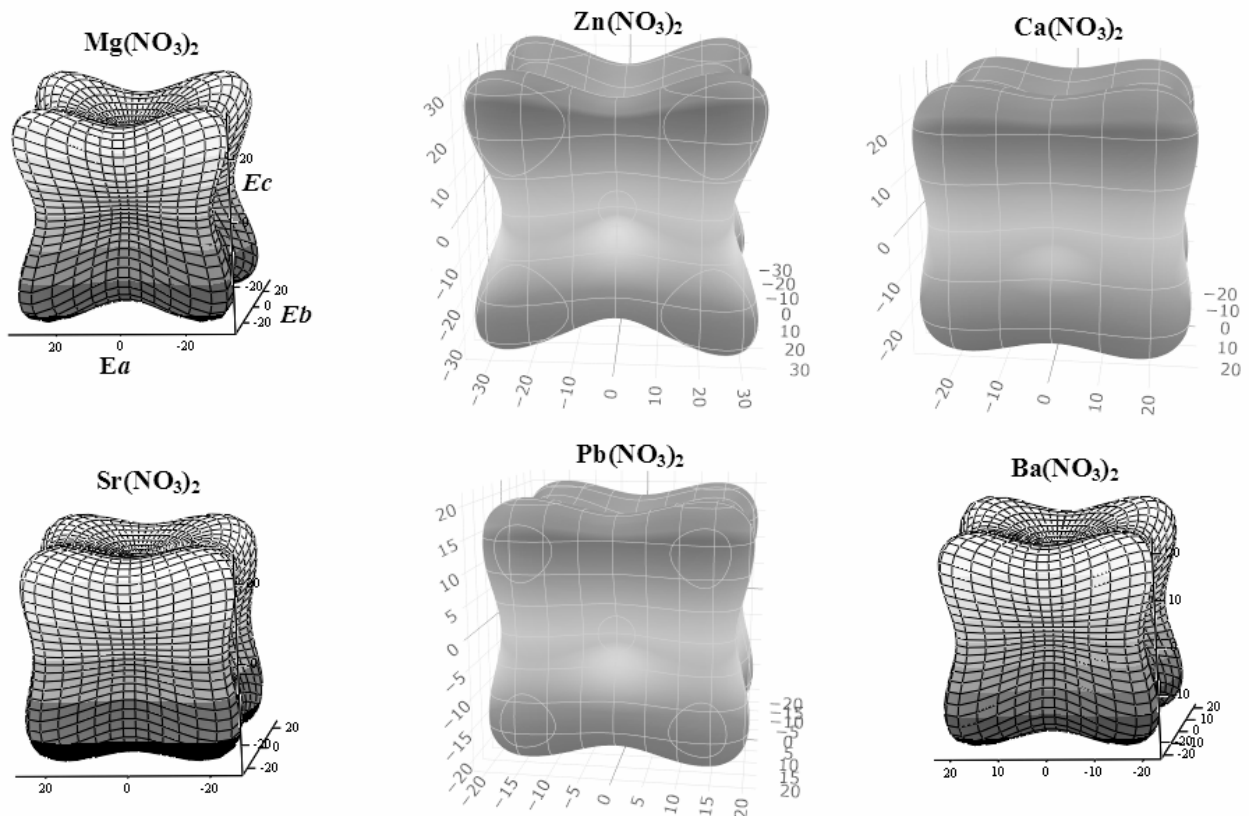


Рисунок 5.5 - Вычисленные 3D- зависимости от направления для линейных модулей Юнга E_l (ГПа) нитратов $M(NO_3)_2$

В таблице 5.4 приведены рассчитанные модули упругости поликристаллических нитратов двухвалентных металлов (в приближениях Фойгта (V), Реусса (R) и Хилла), а также характеристики упругой анизотропии нитратов (A_U и параметр сдвиговой анизотропии A_G). Максимальная анизотропия соответствует $Mg(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$.

Таблица 5.4 - Модули всестороннего сжатия B (ГПа), модули сдвига G_V , G_R , G (ГПа), модуль Юнга E (ГПа), параметры анизотропии A_G , A_U , коэффициент Пуассона σ и твердость H (ГПа) для $M(NO_3)_2$

Параметры	$Mg(NO_3)_2$	$Zn(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$
G_V	14.8	15.0	12.7	11.8	9.1	10.0
G_R	11.2	11.1	11.1	10.2	7.7	8.2
A_G	0.14	0.15	0.07	0.07	0.08	0.1
A_U	1.58	1.78	0.71	0.76	0.90	1.09
B	39.4	42.1	34.4	32.2	31.6	27.1
G	13.0	13.1	11.9	11.0	8.4	9.1
E	35.1	35.5	32.0	29.5	23.1	24.6
σ	0.35	0.36	0.35	0.35	0.38	0.35
H	1.60	1.50	1.59	1.47	0.90	1.27

Вычисленные для нитратов стронция, свинца и бария модули сжатия B хорошо согласуются с экспериментальными (~ 33.7 , 30.9 и 23.6 ГПа, соответственно), полученными из экспериментальных упругих постоянных [185]. С ростом размера катиона металла M ($Mg \rightarrow Ba$) величины B , G , E и H имеют тенденцию уменьшаться. Соотношение G/B и коэффициент σ (табл. 5.4) показывают, что нитраты являются пластичными материалами. Наибольшую пластичность ($\sigma = 0.38$) имеет $Pb(NO_3)_2$. Параметры анизотропии A_Z и A_G указывают, что сдвиговая анизотропия нитратов двухвалентных металлов выше, чем щелочных. Кроме того, универсальный параметр A_U указывает на то, что в целом анизотропия $M(NO_3)_2$ выше, чем $M(NO_3)$. Из табл. 5.4 следует, что в сравнении с нитратами щелочных металлов твердость $M(NO_3)_2$ меньше, а пластичность больше.

Скорости звука, температура Дебая и теплопроводность в поликристаллических нитратах (табл. 5.5) имеют тенденцию уменьшаться с ростом ионного размера катиона (Mg→Ba).

Таблица 5.5 - Продольная v_L (м/с), поперечная v_T (м/с), средняя $\langle v \rangle$ (м/с) скорости звука, температура Дебая Θ_D (К), теплопроводность k (Вт/м·К) и параметр Грюнайзена γ_a для двухвалентных нитратов

Параметры	Mg(NO ₃) ₂	Zn(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
v_L	5086	4584	4608	4048	3161	3582
v_T	2434	2148	2244	1959	1400	1726
$\langle v \rangle$	2737	2418	2521	2201	1579	1940
Θ_D	352	316	321	282	208	243
k	0.70	0.64	0.63	0.55	0.41	0.45
γ_a	2.14	2.21	2.09	2.11	2.39	2.12

Рассчитанные в настоящей работе Θ_D для Ba(NO₃)₂ и Sr(NO₃)₂ согласуются в пределах 10-20 % со значениями 196 (218) К и 249 (237) К, соответственно, полученными из данных по теплоемкости (рентгеновской дифракции) [408]. Из табл. 5.5 следует, что в сравнении с нитратами щелочных металлов скорости звука, температура Дебая, теплопроводность M(NO₃)₂ меньше, а параметр Грюнайзена (ангармонические эффекты) больше.

Тензор упругости карбонатов со структурой кальцита содержит 6 независимых упругих постоянных C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} , C_{14} . Для доломита с более низкой симметрией дополнительно требуется еще одна константа C_{15} . Вместе с $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ они составляют полный набор для тригональных кристаллов, тогда как для описания орторомбических их необходимо 9. Вычисленные в настоящей работе упругие константы и их производные по давлению для карбонатов металлов приведены в таблицах 5.6 и 5.7. Имеется удовлетворительное совпадение рассчитанных и измеренных упругих постоянных. Для магнезита и кальцита среднеквадратичные отклонения от данных Бриллюэновской спектроскопии [188-190] равны 5.3 и 4.5% соответственно. Для арагонита отклонение Δ данных таблицы 5.7 от [191] равно 7.6 %, для стронцианита для измерений [192] оно равно 13.8%.

Таблица 5.6 - Упругие постоянные C_{ij} (ГПа) и их производные по давлению для карбонатов со структурой кальцита и доломита. В скобках даны экспериментальные значения [187-189, 193]

карбонат	упругие	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
MgCO ₃	C_{ij}	251.4 (262)	146.7 (157)	55.8 (58.4)	90.4 (93.3)	70.7 (75.5)	57.3 (61)	19.9 (19.8)	
	dC_{ij}/dP	7.01 (8.64)	4.58 (4.20)	1.74 (2.16)	1.87 (2.37)	3.27 (3.91)	3.79 (3.80)	1.16 (1.21)	
ZnCO ₃	C_{ij}	259.4	151.1	44.2	73.8	111.8	80.2	11.2	
	dC_{ij}/dP	7.45	4.09	1.65	1.85	3.76	4.26	1.26	
CdCO ₃	C_{ij}	189.9	102.2	34.6	44.6	100.7	79.5	13.9	
	dC_{ij}/dP	6.63	2.64	1.12	0.63	5.38	4.42	1.29	
CaCO ₃	C_{ij}	158.5 (149.4)	87.7 (85.2)	34.4 (34.1)	47.2 (45.75)	64.1 (57.9)	60.7 (53.5)	19.0 (20)	
	dC_{ij}/dP	6.48	3.09	1.06	0.76	4.97	4.84	1.46	
CdMg(CO ₃) ₂	C_{ij}	215.6	116.6	42.2	68.0	79.7	66.4	16.7	3.7
	dC_{ij}/dP	7.35	3.79	1.47	1.67	4.00	4.25	1.27	0.34
CaMg(CO ₃) ₂	C_{ij}	207.3 (204.1)	111.7 (97.4)	42.2 (39.1)	69.7 (67.8)	67.9 (68.5)	59.0 (45.8)	19.0 (20.6)	13.0 (6.7)
	dC_{ij}/dP	6.80	3.58	1.27	1.4	4.01	4.25	1.19	0.52
CaZn(CO ₃) ₂	C_{ij}	195.0	110.8	38.2	54.8	85.3	68.0	15.8	11.4
	dC_{ij}/dP	6.82	3.98	1.35	1.25	4.32	4.37	1.15	0.43

Таблица 5.7 - Упругие постоянные C_{ij} (ГПа) и их производные по давлению для карбонатов со структурой арагонита. В скобках даны экспериментальные значения [191, 192]

карбонат	упругие	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
CaCO ₃	C_{ij}	181.6 (171.1)	117.7 (110.1)	104.1 (98.4)	42.1 (39.3)	24.6 (24.2)	41.5 (40.2)	63.2 (60.3)	29.2 (27.8)	48.9 (41.9)
	dC_{ij}/dP	8.15	4.34	3.81	1.26	1.32	1.79	4.31	2.88	4.66
SrCO ₃	C_{ij}	156.3 (153)	104.0 (109.6)	77.7 (75)	36.9 (28)	28.4 (28.6)	37.8 (33.2)	61.6 (52)	37.1 (38)	47.7 (43)
	dC_{ij}/dP	7.15	4.81	2.46	1.94	0.82	1.53	5.06	2.83	4.09
PbCO ₃	C_{ij}	118.7	94.3	60.9	25.1	16.0	20.5	60.8	35.8	44.3
	dC_{ij}/dP	8.13	5.87	2.91	0.97	1.43	1.38	5.67	3.62	3.82
BaCO ₃	C_{ij}	124.0	87.8	59.1	27.8	23.8	28.5	57.8	41.1	44.2
	dC_{ij}/dP	6.99	1.27	1.54	1.08	0.60	0.80	5.64	3.48	4.34

Упругие постоянные используются для предсказания механической устойчивости кристаллов [313]. Из таблиц 5.6, 5.7 видно, что для всех карбонатов условия механической стабильности выполняются. В тригональных карбонатах упругая постоянная C_{11} больше, чем C_{33} и это означает, что эти карбонаты в направлениях a и b жестче, чем в направлении c , для которого кристаллы

легче сжимаются при приложении нормального напряжения. C_{12} больше, чем C_{13} , что указывает на то, что если такое же нормальное напряжение действует в направлении x , кристаллы в направлении z будут сжиматься более заметно, чем в направлении y . Небольшие значения C_{44} и C_{14} указывают на то, что деформация сдвига происходит легче всего, если напряжения сдвига прикладываются к горизонтальным ab плоскостям наряду с направлениями b .

Упругие постоянные подчиняются линейным рядовым зависимостям, установленным ранее для кристаллографических параметров (рис. 5.6). В кристаллах со структурой кальцита, доломита упругие постоянные C_{ij} в большей степени для сжатия ($i=j=1, 3$) и меньшей для сдвига ($i=j=4, 6$) имеют хорошую линейную зависимость от размера катиона.

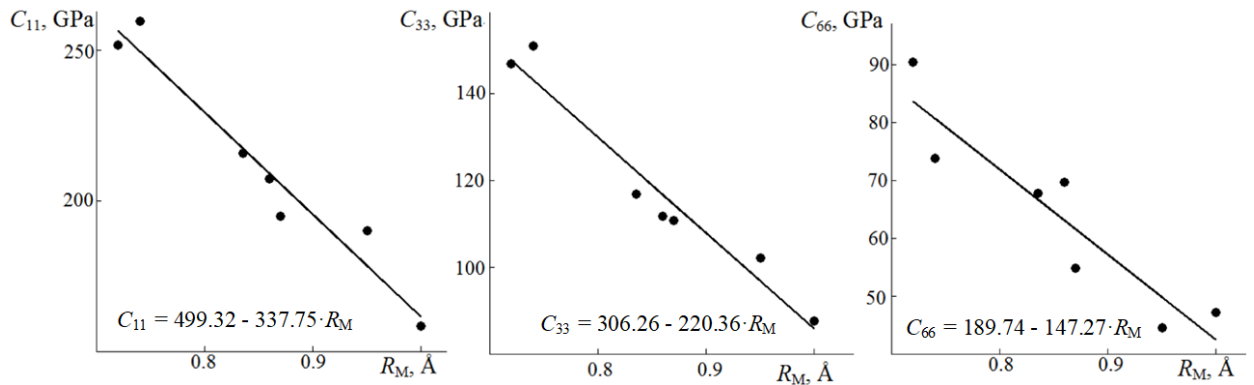


Рисунок 5.6 - Зависимости от радиуса катиона R_M для вычисленных упругих постоянных карбонатов со структурой кальцита и доломита

Поскольку постоянные решетки также линейно зависят от размера катиона, то можно установить непосредственную связь упругих констант и параметров a , c , V . Например, для постоянной решетки c имеет место $C_{11}(\text{GPa}) = 985.1 - 48.84 \cdot c$ ($R = 0.984$). С другой стороны, плотность является вполне себе вычисляемым или измеряемым параметром и может быть использована для предсказания упругих постоянных, например $C_{12}(\text{GPa}) = 18.4 + 17.91 \cdot \rho$ ($R = 0.865$), $C_{13}(\text{GPa}) = 31.5 + 9.94 \cdot \rho$ ($R = 0.907$) для CD структур или $C_{44}(\text{GPa}) = 58.3 - 25.67 \cdot \rho$ ($R = 0.923$), $C_{55}(\text{GPa}) = 39.0 - 4.26 \cdot \rho$ ($R = 0.883$), $C_{66}(\text{GPa}) = 63.2 - 8.35 \cdot \rho$ ($R = 0.923$) – арагонита. Для всех карбонатов выполняется соотношение $C_{11} > C_{12} > C_{44}$.

Для тригональных кристаллов параметрами акустической анизотропии могут быть следующие из уравнений Кристоффеля коэффициенты для продольных волн сжатия $A_P = C_{33}/C_{11}$ и волн с перпендикулярной поляризацией $A_{S1} = C_{44}/C_{66}$, $A_{S2} = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$. Коэффициент A_P максимален в $MgCO_3$, $ZnCO_3$ (0.58) и он не имеет рядовой линейной зависимости. Коэффициенты анизотропии A_{S1} , A_{S2} наоборот, максимальны для $CaCO_3$ -С и минимальны для $ZnCO_3$. При этом имеют место зависимости $A_{S1} = 0.182 - 0.565 \cdot R_M$ ($R = 0.816$), $A_{S2} = -0.226 + 1.306 \cdot R_M$ ($R = 0.951$).

Анизотропию кристалла можно также оценить с помощью коэффициентов A_i ($i=1,2,3$), вычисленных для каждой плоскости $\{ijk\}$ и оси симметрии $[ijk]$.

Они могут быть получены из упругих констант простыми соотношениями

$$[409]: \quad A_1^{[100]} = (C_{11} + 2C_{13} + C_{33}) / (C_{11}C_{33} - C_{13}^2),$$

$$A_2^{[100],\{010\}} = 2C_{44} / (C_{11} - C_{13}), \quad A_3^{[001],\{010\}} = 2C_{44} / (C_{33} - C_{13}).$$

Для этих коэффициентов наблюдается хорошая линейная зависимость: $A_1^{[100]} = -0.385 + 1.612 \cdot R_M$ ($R = 0.961$), $A_2^{[100],\{010\}} = 0.122 + 0.549 \cdot R_M$ ($R = 0.857$) и $A_3^{[001],\{010\}} = -3.181 + 5.931 \cdot R_M$ ($R = 0.89$), указывающая на их увеличение с ростом размера катиона.

Известно, что индуцирование микротрещин в минералах обусловлено анизотропным коэффициентом теплового расширения, а также упругой анизотропией. Коэффициент сдвиговой анизотропии A_1 в ряду карбонатов со структурой арагонита увеличивается с ростом радиуса катиона: $A_1 = -0.59 + 1.116 \cdot R_M$ ($R = 0.859$), $A_2 = -2.917 + 2.95 \cdot R_M$ (0.797). Наибольшая сдвиговая анизотропия наблюдается в $BaCO_3$, где все A_i принимают максимальные значения. Минимальной сдвиговой анизотропией обладает арагонит.

Другими показателями анизотропии являются линейный модуль упругости V_i и модуль Юнга E_i для i -оси ($i=a, b, c$). Все указанные модули приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Линейные модули упругости B_a, B_b, B_c (ГПа), объёмный модуль B_R (ГПа) и модули Юнга E_a, E_b, E_c (ГПа) для осей a, b, c карбонатов металлов

карбонаты	B_a	B_b	B_c	B_R	E_a	E_b	E_c
MgCO ₃	454.9	454.9	196.2	105.3	208.1	208.1	126.4
ZnCO ₃	609.9	609.9	205.0	122.6	116.4	116.4	116.4
CdCO ₃	752.8	752.8	129.6	96.4	106.4	106.4	58.7
кальцит	450.2	450.2	120.2	78.3	96.0	96.0	54.6
CdMg(CO ₃) ₂	510.5	510.5	157.6	97.4	155.6	155.6	86.7
CaMg(CO ₃) ₂	451.1	451.1	151.2	90.5	144.5	144.5	86.4
CaZn(CO ₃) ₂	510.0	510.0	151.1	94.9	123.3	123.3	77.7
арагонит	333.3	248.3	145.5	71.9	147.6	80.7	83.4
SrCO ₃	367.3	266.8	107.9	63.5	118.4	63.7	55.1
PbCO ₃	301.0	396.2	79.1	54.1	78.2	49.7	39.4
BaCO ₃	453.7	284.1	78.5	54.1	82.1	47.1	35.2

В карбонатах выполняется условие $B_a > B_b > B_c$. Аналогичные соотношения наблюдаются и для линейных модулей Юнга: $E_a > E_b > E_c$. Наибольшая сжимаемость карбонатов имеет место в направлении оси c , что согласуется с тем, что более сильные С - О связи присутствуют в плоскости ab , а более слабые М - О связи - в направлении оси c . Данные таблицы 5.8 допускают линейную зависимость для осевой сжимаемости, объемного модуля и модуля Юнга от размера катиона (табл. 5.9, рис. 5.7). Линейные модули уменьшаются с увеличением размера катиона. Для всех монокристаллов хорошие линейные зависимости можно получить для объемного модуля упругости B_R от радиуса катиона: $B_R(\text{GPa}) = 168.9 - 82.7 \cdot R_M$ ($R = 0.949$).

Таблица 5.9 - Зависимости линейных модулей Юнга E_i , упругости B_i ($i = a, b, c$), объемного модуля упругости B_R (все в ГПа) для монокристаллов со структурой кальцита, доломита (CD) и арагонита (A) от радиуса катиона R_M .

В скобках записаны коэффициенты корреляции R

CD	A
$B_c = 417.86 - 303.64 \cdot R_M$ (0.978)	$B_c = 424.25 - 242.18 \cdot R_M$ (0.915)
$B_R = 192.63 - 110.95 \cdot R_M$ (0.829)	$B_R = 147.31 - 65.02 \cdot R_M$ (0.907)
$E_a = 489.51 - 402.79 \cdot R_M$ (0.974)	$E_a = 428.11 - 242.22 \cdot R_M$ (0.883)
$E_b = 489.51 - 402.79 \cdot R_M$ (0.974)	$E_b = 220.93 - 121.00 \cdot R_M$ (0.937)
$E_c = 309.62 - 261.16 \cdot R_M$ (0.987)	$E_c = 281.25 - 171.74 \cdot R_M$ (0.94)

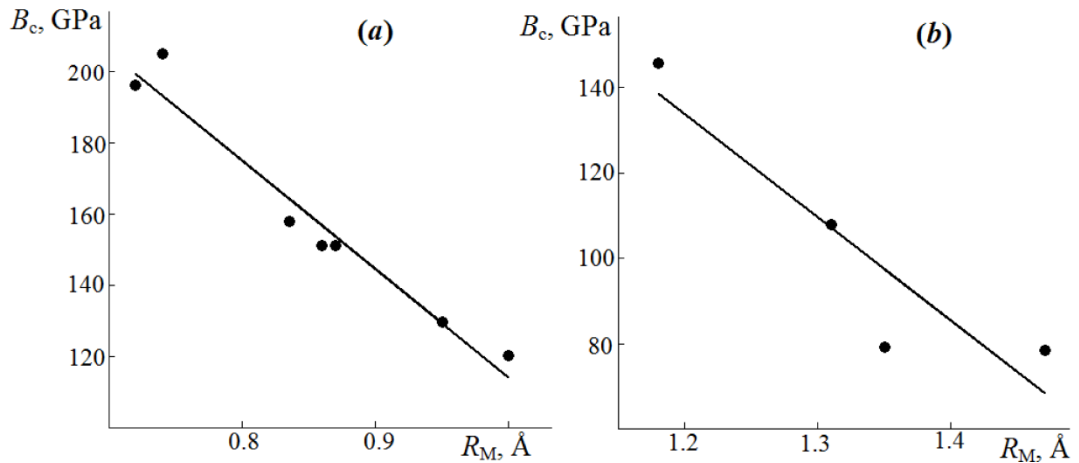


Рисунок 5.7 - Зависимости от радиуса катиона R_M для вычисленных линейных модулей B_c карбонатов со структурой кальцита и доломита (а), арагонита (б)

Вычисленные B , G , E и σ поликристаллических карбонатов приведены в табл. 5.10. Среднеквадратичное отклонение вычисленных B и G карбоната магния, кальцита, арагонита и SrCO_3 от экспериментальных значений [190-193] равно 4.6 %. Вычисленные для карбоната магния производные по давлению модулей сжатия и сдвига согласуются с экспериментальными $dB/dP = 4.82$ и $dG/dP = 1.75$ [193]. Для MgCO_3 значения B/G равно 1.67, а для остальных карбонатов больше 2, что классифицирует их как пластичные материалы. Самым пластичным является PbCO_3 , для которого отношение B/G равно 2.84.

Таблица 5.10 - Объемный модуль B , модуль сдвига G , модуль Юнга E (ГПа), коэффициент Пуассона σ поликристаллических карбонатов и коэффициенты анизотропии A_B , A_G , A_U монокристаллических карбонатов металлов

карбонаты	B	dB/dP	G	dG/dP	E	σ	A_B	A_G	A_U
MgCO_3	109.33	4.39	67.05	1.39	167.02	0.25	3.66	6.39	0.76
ZnCO_3	128.76	4.62	56.05	1.30	146.84	0.31	4.79	5.12	0.64
CdCO_3	103.84	4.10	34.77	0.63	93.83	0.35	7.18	8.06	1.03
кальцит	82.28	4.62	33.48	0.23	88.44	0.32	4.79	13.01	1.6
$\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$	102.78	4.54	48.73	1.04	126.24	0.30	5.19	8.40	1.03
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	95.15	4.44	47.22	0.76	121.54	0.29	4.86	13.31	1.64
$\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$	99.84	4.61	40.64	0.78	107.36	0.32	4.99	10.39	1.26
арагонит	74.07	4.29	37.24	0.90	95.69	0.29	2.89	5.07	0.59
SrCO_3	66.81	3.72	32.05	0.61	82.88	0.29	4.91	4.18	0.54
PbCO_3	57.91	4.08	20.38	0.80	54.71	0.34	6.6	3.96	0.55
BaCO_3	58.02	3.24	23.43	0.09	61.95	0.32	6.69	4.83	0.65

Рассчитанное отношение Пуассона для всех карбонатов не превышает 0.34, что означает отсутствие большого изменения объема связанного с деформацией.

Изучение анизотропных свойств имеет большое значение для кристаллофизики и инженерной науки. В тригональных карбонатах $A_G > A_B$, т.е. анизотропия к сдвиговым деформациям является преобладающей. В таблице 5.10 приведены универсальные индексы анизотропии A_u для всех карбонатов. Наибольшая упругая анизотропия наблюдается для кальцита и доломита, для которых определяющим фактором является анизотропия сдвига A_G . Вообще для карбонатов со структурой кальцита и доломита универсальный индекс анизотропии A_u выше по сравнению с карбонатами арагонитового типа. Для структур кальцита-доломита: $A_u = -1.794 + 3.493 \cdot R_M$ ($R = 0.876$).

Максимальная твердость в модели H_1 и H_2 [323, 410] наблюдается для $MgCO_3$ (табл. 5.11), который имеет наименьший размера катиона и является наиболее стабильным карбонатом в условиях нижней мантии Земли. Экспериментально скорость звука v_L и v_T измерена для магнезита в [193] (8.28 и 4.82 км/с) и для стронцианита в [192] (5.3 и 2.8 км/с). Среднеквадратичное отклонение по четырем измеренным и рассчитанным величинам равно 2.3%.

Таблица 5.11 - Продольная v_L , поперечная v_T и средняя $\langle v \rangle$ скорости звука (в км/с), твердость по Викерсу в модели H_1 и в модели H_2 (в ГПа), температура Дебая Θ_D (К), высокотемпературная теплопроводность решетки k (Вт/м·К) для карбонатов металлов

карбонат	v_T	v_L	$\langle v \rangle$	H_1	H_2	Θ_D	k
$MgCO_3$	4.759	8.192	5.28	10.22	10.36	590.8	2.02
$ZnCO_3$	3.604	6.867	4.031	4.97	6.18	449.1	1.56
$CdCO_3$	2.653	5.514	2.982	1.43	3.27	310.5	1.02
кальцит	3.538	6.888	3.962	2.45	3.97	404.4	1.29
$CdMg(CO_3)_2$	3.455	6.410	3.857	5.11	6.17	416.3	1.39
$CaMg(CO_3)_2$	4.085	7.474	4.555	5.4	6.35	487.1	1.61
$CaZn(CO_3)_2$	3.446	6.709	3.86	3.1	4.56	408.7	1.37
арагонит	3.57	6.506	3.979	4.43	5.45	418.4	1.36
$SrCO_3$	2.912	5.383	3.249	3.44	4.65	326.6	1.02
$PbCO_3$	1.802	3.682	2.024	0.44	2.37	197.6	0.61
$BaCO_3$	2.345	4.578	2.627	1.38	3.06	294.4	0.74

Температура Дебая является важным фундаментальным параметром, тесно связанным со многими физическими свойствами, такими как упругие константы, удельная теплоемкость и температура плавления. Рассчитанная для всех карбонатов температура Дебая приведена в таблице 5.11. Температура Дебая карбонатов определена из измерений частот внутримолекулярных колебаний в [411]. Среднеквадратичное отклонение измеренных и рассчитанных в настоящей работе значений Θ_D равно 13.8 %. Для рассчитанных значений температуры Дебая зависимость от радиуса катиона выражается формулой $\Theta_D = 897.8 - 407.9 \cdot R_M$ ($R = 0.807$).

Одной из важных задач, связанных с исследованием механизма теплопереноса в минералах, является изучение влияния изовалентного катионного замещения на тепловые свойства вещества. Карбонаты входят в группу основных породообразующих минералов верхней части литосферы Земли. Таким образом, знание теплофизических свойств минералов карбонатного ряда не только представляется важным для изучения теплового поля Земли, решения экологических проблем, но и прикладных задач, например, поиска возможных термоизоляционных покрытий. В последнем случае одной из трудностей является необходимость выбора материалов, обладающих потенциально низкой теплопроводностью. Наиболее высокой теплопроводностью обладает магнезит (~ 2 Вт/м·К), тогда как наименьшей карбонаты свинца и бария (таблица 5.11). Экспериментальные величины [412] для высокотемпературной теплопроводности кальцита (~ 1.5 Вт/м·К) и доломита (~ 1.7 Вт/м·К) согласуются с расчетными значениями.

Рис. 5.8 демонстрирует вычисленные зависимости от давления параметров решетки и объема MClO_4 , а также экспериментальные данные [111].

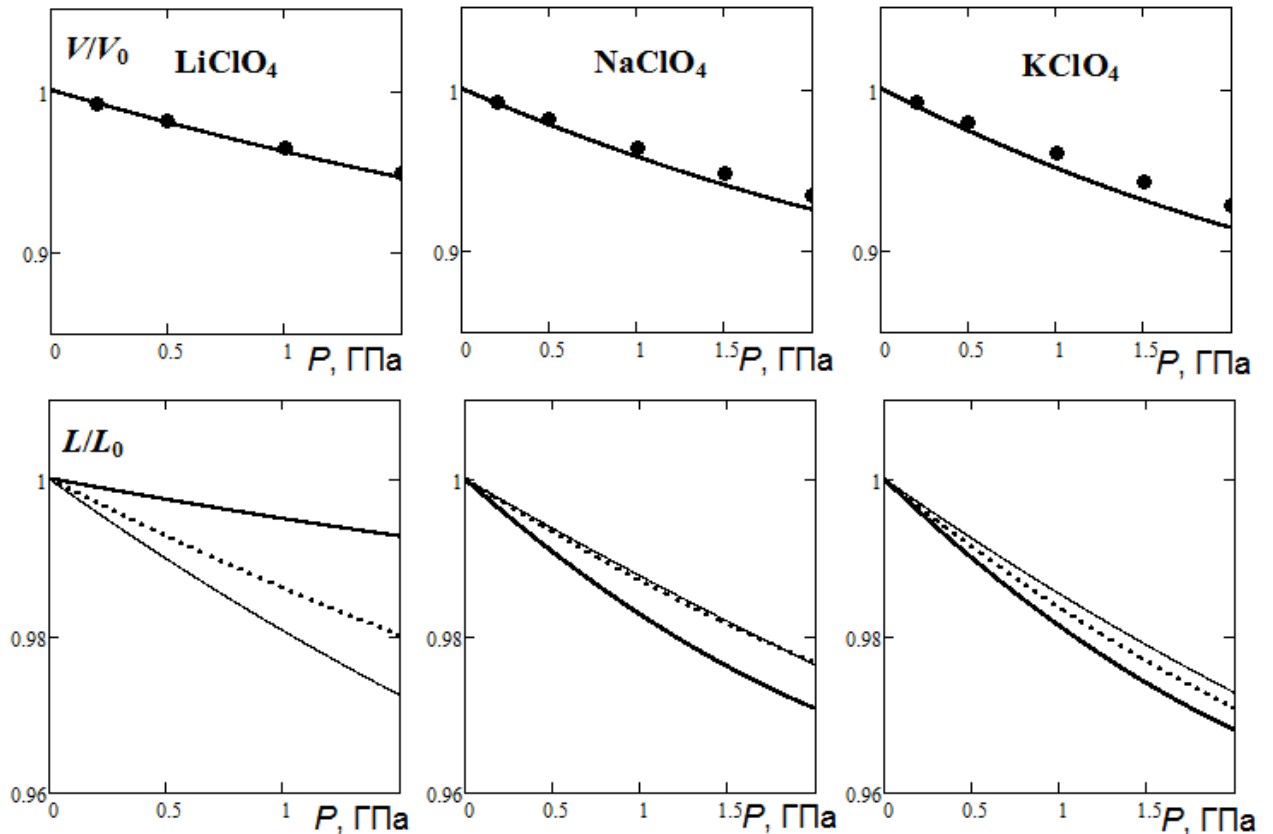


Рисунок 5.8 - Рассчитанные зависимости от давления относительных параметров решетки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 для перхлоратов $MClO_4$ ($M = Li, Na, K$) в сравнении с экспериментом (точки [111])

Линейная сжимаемость $MClO_4$ ($M = Li, Na, K$) анизотропна (рис. 5.8). Она коррелирует с параметрами решетки (рис. 3.15), и с их увеличением возрастает. Исключением является ось a перхлората лития, вдоль которой сжимаемость минимальна, тогда как параметр a максимален. Из рис. 3.14 видно, что для $LiClO_4$ ось a расположена вдоль жестких ковалентных связей $Cl-O1$. Также следует отметить, что для перхлората натрия сжимаемость вдоль оси a больше, чем вдоль оси c , поскольку связь $M-O$ вдоль оси a ($Na-O2$) наиболее слабая ($R_{Na-O2} > R_{Na-O1}$).

Высокая анизотропия сжимаемости может быть связана с различием между $M-O$ и $Cl-O$ связями. В таблице 5.12 приведены рассчитанные в квадратичной аппроксимации коэффициенты зависимости от давления (3.1) для длин связей между катионами и анионами (R_{M-O}) и внутри перхлорат-анионов

($R_{\text{Cl-O}}$) в перхлоратах MClO_4 ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$). Как и для нитратов, внутрианионные длины связей перхлоратов весьма стабильны в сравнении с расстояниями M-O между щелочным металлом и кислородом.

Таблица 5.12 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для длин связей (\AA) перхлоратов щелочных металлов

MClO_4	Длины связей	f_0	f_110^3	f_210^3
LiClO₄	$R_{\text{Cl-O1}}$	1.5313	-1.5886	0.1143
	$R_{\text{Cl-O2}}$	1.5022	-1.7971	0.0286
	$R_{\text{Cl-O3}}$	1.5202	-1.0086	-0.0857
	$R_{\text{Li-O1}}$	2.1407	-26.100	1.4571
	$R_{\text{Li-O2}}$	2.0824	-11.300	0.8000
	$R_{\text{Li-O3}}$	2.3298	-39.500	1.9429
NaClO₄	$R_{\text{Cl-O1}}$	1.5127	-2.1514	0.0811
	$R_{\text{Cl-O2}}$	1.5174	-1.9543	0.0570
	$R_{\text{Na-O1}}$	2.4631	-37.800	3.0000
	$R_{\text{Na-O2}}$	2.5304	-45.900	2.5143
KClO₄	$R_{\text{Cl-O1}}$	1.5061	-0.8743	0.0532
	$R_{\text{Cl-O2}}$	1.5167	-1.1200	0.0000
	$R_{\text{Cl-O3}}$	1.5233	-2.3114	0.0675
	$R_{\text{K-O1}}$	2.9739	-99.800	3.0857
	$R_{\text{K-O2}}$	2.9031	-55.500	3.7143
	$R_{\text{K-O3}}$	2.8503	-71.200	3.1714

Для LiClO_4 увеличение давления на 1 ГПа приводит к сжатию длин связей Cl-O1 и Li-O1 на $\sim 0.1\%$ и 1.2% , соответственно. Для NaClO_4 и KClO_4 различия в сжимаемостях M-O и Cl-O связей еще больше (рис. 5.9). Стабильность перхлорат групп (ClO_4) по отношению к давлению обусловлена сильными ковалентными Cl-O связями, тогда как относительно большая сжимаемость M-O связей объясняется тем, что ионная связь является менее жесткой.

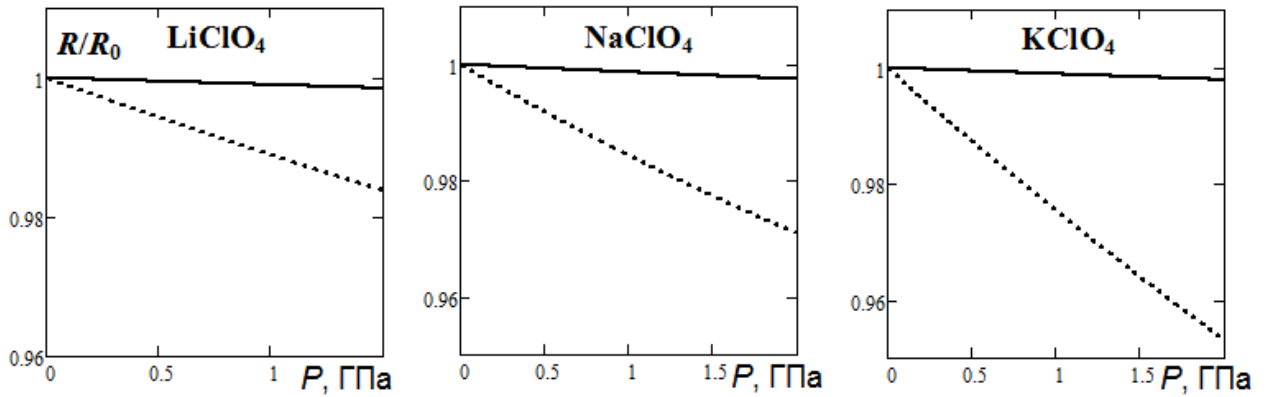


Рисунок 5.9 - Вычисленные зависимости от давления относительных средних длин связей $R_{\text{Cl-O}}$ (жирные) и $R_{\text{M-O}}$ (пунктирные) для перхлоратов металлов

Как и для нитратов, различие сжимаемостей М-О и Cl-О связей перхлоратов обусловлено различным характером межионных и внутрианионных связей. Длины связей для неэквивалентных атомов под давлением изменяются в разной мере (таблица 5.12). Так, градиент по давлению для $R_{\text{Cl-O}_2}$ ($-1.797 \cdot 10^{-3}$ Å/ГПа) больше чем для $R_{\text{Cl-O}_1}$, тогда как градиент для $R_{\text{Li-O}_2}$ (-0.023 Å/ГПа) меньше чем для $R_{\text{Li-O}_1}$. Различия в барическом поведении длин связей для неэквивалентных атомов перхлоратов натрия и калия могут быть даже более значительны (таблица 5.12).

Для наиболее полного описания упругих свойств хлоркислородных солей щелочных металлов (хлоратов и перхлоратов) в настоящей работе были вычислены упругие постоянные C_{ij} , которые в обозначениях Фойгта представлены на рис. 5.10. Также для сравнения приведены экспериментальные [198-200] и расчетные [201, 202] величины C_{ij} . Для всех констант NaClO₃ и C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} перхлората калия отклонения от эксперимента составляют менее 15 %. C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{55} , C_{66} , рассчитанные в настоящей работе для KClO₃, согласуются с вычислениями [201]. Для KClO₃ на рисунке не представлены C_{15} , C_{25} , C_{35} , C_{46} , величины которых составляют -1.7 (-6.3 [201]), -1.6 (-4.8), -4.7 (-2.8), -3.3 (-3.9) ГПа, соответственно.

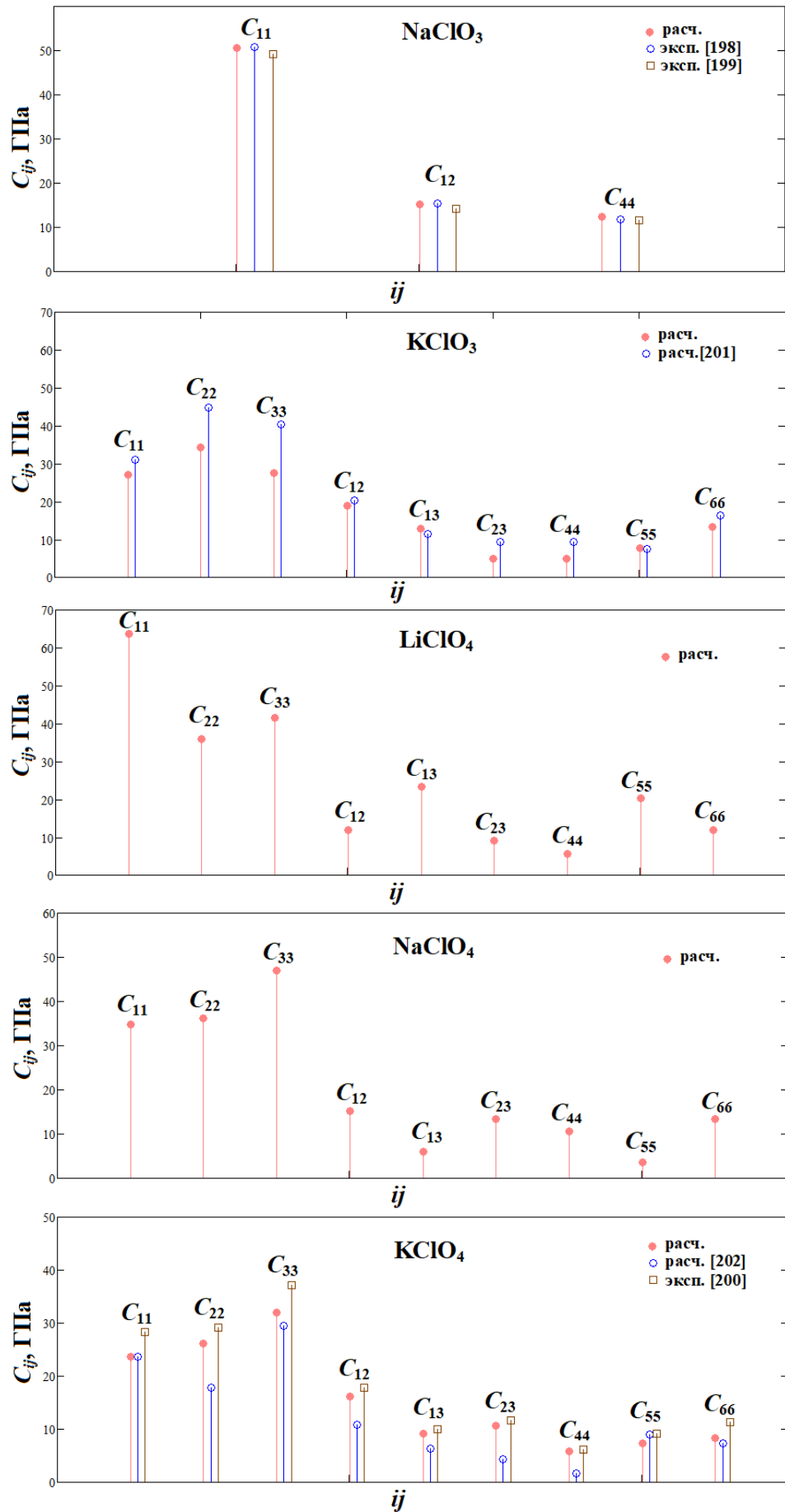


Рисунок 5.10 - Упругие постоянные C_{ij} для $MClO_3$ и $MClO_4$

Постоянные C_{11} , C_{33} , C_{55} , рассчитанные в [202] для KClO_4 , сопоставимы с рассчитанными в настоящей работе и экспериментальными. Однако, остальные постоянные перхлората калия из [202] в 1.5-4 раза меньше экспериментальных [200]. Отметим, что условия механической стабильности выполняются для всех соединений.

Рис. 5.11 демонстрирует для MClO_3 и MClO_4 вычисленные в настоящей работе 3D- зависимости от направления линейных модулей B_l .

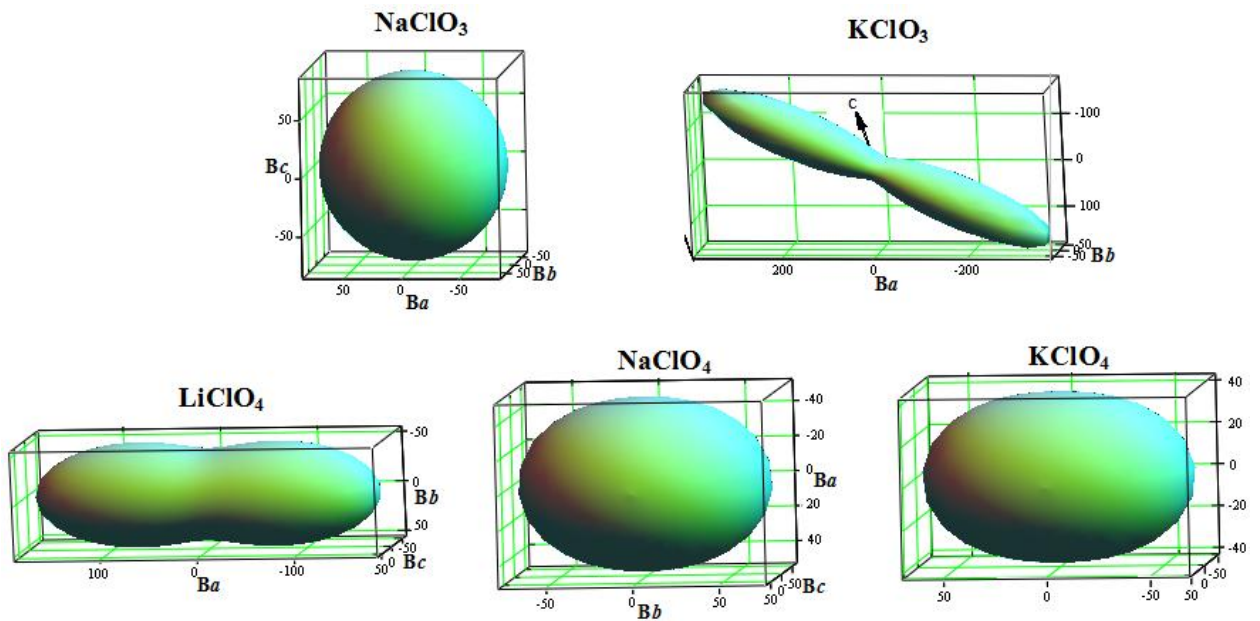


Рисунок 5.11 - Вычисленные 3D- зависимости от направления для линейных модулей B_l (ГПа) хлоратов и перхлоратов щелочных металлов

Видно, что сжимаемость хлората натрия изотропна и поверхность, представляющая (отображающая, показывающая) 3D- зависимость от направления линейного модуля, является сферической. Однако для NaClO_3 имеет место анизотропия сдвига, при которой параметр Зенера ($A_Z = G_{\max}/G_{\min}$) равен 0.701. В отличие от NaClO_3 , сжимаемость KClO_3 сильно анизотропна (рис. 5.11). Вдоль a , b и c осей линейные модули составляют 121, 142 и 51 ГПа, соответственно. Интересно отметить, что для моноклинного хлората калия экстремальные значения (минимальное и максимальное) линейной сжимаемости и линейных модулей реализуются не вдоль кристаллографических осей, а между ними (между a и c). Это связано с тем, что в KClO_3 хлорат анионы об-

разуют псевдослоистую структуру, для которой нормаль направлена между осей a и c (рис. 3.12). При этом максимальные величины B_l отвечают плоскости кислородов хлорат анионов (с максимумом вдоль ковалентной Cl-O1 связи), тогда минимум B_l соответствует нормали к этой плоскости.

В таблице 5.13 показаны параметры анизотропии сжатия и сдвига MClO_4 . Анизотропия сдвига в плоскостях (100), (010) и (001) является максимальной (по отличию A_i от 1) для перхлоратов лития, натрия и калия, соответственно. Анизотропия сжатия наиболее существенна для перхлората лития.

Таблица 5.13 - Параметры анизотропии MClO_4

Кристалл	A_1	A_2	A_3	A_{Ba}	A_{Bc}
LiClO_4	0.381	1.378	0.636	3.885	1.362
NaClO_4	0.604	0.265	1.329	0.678	0.926
KClO_4	0.629	0.799	1.922	0.616	0.790

Следует отметить, что анизотропия сжатия перхлоратов, выявленная из упругих постоянных, согласуется с непосредственным расчетом влияния давления на структуру перхлоратов (рис. 5.8). Анизотропия сжимаемости связана с различием параметров решетки и соответствующих длин связей М-О, а также с наличием сравнительно сильных ковалентных Cl-O связей, сжимаемость которых на порядок меньше, чем связей М-О.

Параметры анизотропии A_B (A_G) составляют 0.00 (0.02), 0.06 (0.17), 0.05 (0.11), 0.01 (0.14), 0.00 (0.05) для NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , соответственно. Для рассматриваемых соединений индекс анизотропии A_U равен 0.15, 2.14, 1.38, 1.64, 0.53. Таким образом, в целом наибольшая упругая анизотропия отвечает KClO_3 и NaClO_4 .

Расчетные модули объемного сжатия NaClO_3 и KClO_3 составляют ~ 27 и 17 ГПа, соответственно, и хорошо согласуются с экспериментальными (~ 23 - 29 и 19 ГПа [111, 198, 199]). Экспериментальные данные по объемной сжимаемости перхлоратов лития и натрия [111] дают объемные модули сжатия (B_R), равные 25.3 и 24.9 ГПа, соответственно, которые сопоставимы с расчетными 22.9 и 20.6 ГПа. Вычисленные для KClO_4 модули сжатия B_V , B_R , B (~ 17 ГПа) хорошо согласуются с экспериментальными (~ 19 ГПа), полученными из экспериментальных упругих постоянных [200]. Наибольшую пластичность ($G/B = 0.41$) имеет KClO_4 , тогда как наименьшая ($G/B = 0.53$) отвечает хлорату натрия. Аналогично нитратам, хлораты и перхлораты имеют низкую твердость ~ 1 - 3 ГПа, которая, однако больше твердости галогенидов щелочных металлов (< 1 ГПа [323]). Для хлоратов и перхлоратов $\sigma \sim 0.3$, что указывает на наличие центральных сил и ионной связи.

Скорости звука максимальны для хлората натрия и минимальны для перхлората калия (табл. 5.14).

Таблица 5.14 - Продольная v_L (м/с), поперечная v_T (м/с), средняя $\langle v \rangle$ (м/с) скорости звука, температура Дебая Θ_D (К), теплопроводность k (Вт/м·К) и параметр Грюнайзена γ_a для хлоратов и перхлоратов щелочных металлов

Кристалл	v_L	v_T	$\langle v \rangle$	Θ_D	k	γ_a
NaClO_3	4430	2465	2745	331	0.62	1.63
KClO_3	3519	1851	2070	232	0.40	1.83
LiClO_4	4254	2358	2626	332	0.65	1.65
NaClO_4	3847	2069	2310	280	0.53	1.75
KClO_4	3373	1737	1946	227	0.41	1.90

Аналогичные закономерности имеют место для Θ_D . Увеличение Θ_D при уменьшении размера катиона установлено и для хлоридов [414]. MClO_3 и MClO_4 имеют низкую теплопроводность. Экспериментальная величина k для

хлората натрия при комнатной температуре также мала (~ 1 Вт/м·К) [230]. Параметр Грюнайзена γ_a , в отличие от $\langle v \rangle$, Θ_D , k с ростом размера катиона увеличивается.

Таблица 5.15 содержит вычисленные упругие постоянные C_{ij} сульфатов металлов в сравнении с имеющимися экспериментальными данными [200, 203, 204]. Вычисленные упругие постоянные находятся в удовлетворительном согласии с существующими экспериментальными данными (Табл. 5.15).

Таблица 5.15 - Вычисленные и экспериментальные упругие постоянные C_{ij} (ГПа) сульфатов MSO_4 (M: Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Pb)

Сульфат	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
MgSO ₄ расч.	206.6	120.9	93.8	49.5	42.9	27.8	51.0	50.9	40.8
CaSO ₄ расч. эксп.[203]	146.1 186.0	113.9 93.8	129.5 113.0	14.0 16.4	35.6 31.8	36.1 15.2	27.5 26.6	39.7 32.8	9.1 9.2
ZnSO ₄ расч.	106.3	158.9	103.8	60.3	34.2	46.3	33.2	23.0	41.1
SrSO ₄ расч. эксп.[204]	110.7 128.6	103.0 104.4	91.4 106.1	48.8 60.5	36.3 61.9	44.6 77.3	20.2 26.6	12.7 13.5	37.4 27.9
BaSO ₄ расч. эксп.[200]	102.8 110.6	92.2 95.1	78.4 83.7	34.1 33.6	29.8 32.8	46.9 51.3	24.6 27.7	7.9 11.8	26.4 29.0
PbSO ₄ расч.	80.6	87.1	82.4	34.1	25.4	48.4	15.0	15.4	24.7

Условия механической стабильности выполняются для всех сульфатов как следует из Таблицы 5.15. Таким образом, сульфаты механически стабильны. Продольные упругие постоянные C_{ii} ($i=1, 2, 3$) больше чем сдвиговые C_{jj} ($j=4, 5, 6$) для всех сульфатов, что указывает на более высокое сопротивление (стабильность) к сжатию, чем к сдвигу.

В Таблице 5.16 представлены вычисленные упругие свойства сульфатов: линейные модули вдоль осей a , b , c , объемные модули (монокристаллический B_0 и поликристаллический B), модули сдвига и Юнга, коэффициенты Пуассона и твердости Викерса. Как видно из Таблицы 5.16 и Рисунка 5.12, линейные модули сульфатов анизотропны. Наиболее сильная анизотропия сжимаемости отвечает сульфатам магния и цинка. Минимальная линейная сжимаемость ($1/B_l$) и максимальный линейный модуль $MgSO_4$ (Таблица 5.16) соответствует кратчайшему параметру решетки a . Сульфат магния вдоль оси c примерно в 4.5 раза более сжимаем, чем вдоль оси a . Линейный модуль вдоль b -оси (B_b) больше чем B_c . Это может быть обусловлено тем, что связи Mg-O вдоль направления b короче и, следовательно, сильнее. В отличие от $MgSO_4$, линейный модуль для $ZnSO_4$ является максимальным вдоль самой длинной оси b ($B_b/B_c = 3.3$), поскольку ось b сульфата цинка ориентирована вдоль сильных ковалентных связей S-O2 (Рис. 3.18).

Таблица 5.16 - Линейные модули B_a , B_b , B_c (ГПа), объемные модули B_0 , B (ГПа), модули сдвига G (ГПа), модули Юнга E (ГПа), коэффициенты Пуассона σ , твердости H (ГПа), скорости звука v_t , v_l , v_m (м/с), теплопроводности κ (Вт/м·К)

Свойства	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$PbSO_4$	$BaSO_4$
B_a	558.9	163.9	195.4	207.4	119.4	168.6
B_b	176.6	495.9	148.2	224.2	232.8	209.9
B_c	122.6	148.7	225.5	146.0	142.2	130.8
B_0	64.1	67.4	61.3	62.0	50.8	54.5
B	68.8	69.8	61.8	62.3	51.3	54.8
G	47.4	33.7	29.5	24.0	19.8	20.0
E	115.7	87.1	76.3	63.9	52.5	53.5
σ	0.22	0.29	0.29	0.33	0.33	0.34
H	9.3	4.8	4.4	3.0	2.6	2.4
v_t	4062	3017	3237	2514	1815	2171
v_l	6777	5568	5996	4982	3597	4379
v_m	4494	3367	3613	2818	2035	2437
κ	1.21	0.90	0.88	0.72	0.53	0.59

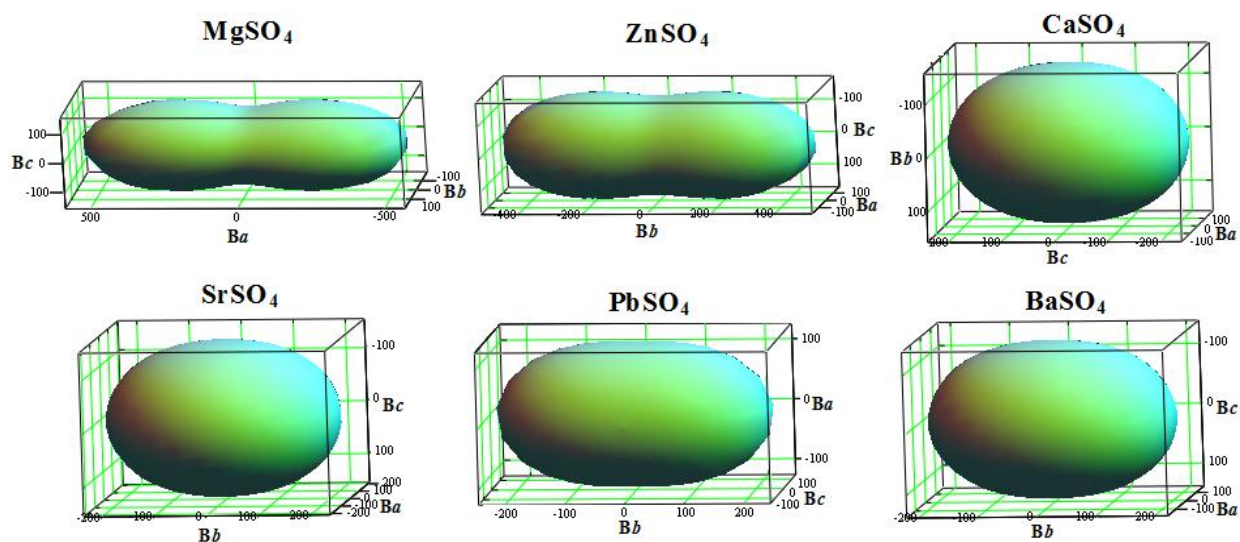


Рисунок 5.12 - Вычисленные 3D- зависимости от направления линейных модулей B_l (ГПа) для сульфатов металлов

Линейная сжимаемость ($1/B_l$) вдоль направлений a и c коррелирует с длиной ячейки ($c > a$). Подобно сульфату магния, максимальный линейный модуль (B_c) CaSO_4 соответствует кратчайшему параметру решетки (Таблица 3.20). Линейная сжимаемость CaSO_4 вдоль направления b больше чем вдоль направления a , поскольку связи Ca-O вдоль оси b длиннее, чем вдоль оси a .

Хотя параметры решетки b самые большие, максимальные линейные модули целестина, барита и англезита отвечают направлениям b , что может быть обусловлено кратчайшими расстояниями S-S и M-O вдоль оси b . С другой стороны, линейная сжимаемость изоструктурных барита и целестина максимальна вдоль кратчайшей оси c , что согласуется с экспериментальными данными для барита [121]. Экспериментальные данные [121] дают величины 205, 221 и 154 ГПа для B_a , B_b и B_c , соответственно. Соотношение между величинами линейного модуля сульфата свинца (PbSO_4) вдоль осей c и a есть (имеет вид) $B_c > B_a$. Таким образом, значения линейной сжимаемости вдоль направлений c и a коррелируют с длинами ячейки ($a > c$).

С помощью линейных модулей были вычислены монокристаллические объемные модули B_0 (Таблица. 5.16). Согласно [122, 123], экспериментальные объемные модули B_0 ангидрита, целестина и барита составляют 54 ГПа,

62 и 55 ГПа, соответственно. Недавние экспериментальные измерения B_0 дали 64, 59 и 58 ГПа [415], соответственно. Таким образом, вычисленные в настоящем исследовании объемные модули, хорошо согласуются с экспериментальными. Объемные модули B_0 , полученные из первопринципных расчетов и приведенные в литературе составляют 70, 64 и 62 ГПа для MgSO_4 , CaSO_4 и BaSO_4 , соответственно [117, 118, 120]. Из таблицы 5.16 видно, что вычисленные упругие модули (объемные модули сжатия, модули сдвига и Юнга) имеют тенденцию убывать с увеличением катионного размера ($\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Ba}$). Таким образом, максимальные модули B , G , E имеют сульфаты магния и цинка, тогда как минимальные величины соответствуют PbSO_4 и BaSO_4 . Из таблицы 5.16 следует, что за исключением MgSO_4 ($G/B=0.69$), сульфаты являются пластичными материалами. Наибольшая пластичность отвечает целестину, англезиту и бариту, для которых G/B составляет 0.39, 0.39 и 0.37, соответственно. Материалы с небольшим отношением G/B можно использовать при изготовлении тонкопленочного поглотителя, работающего при комнатной температуре [416]. Из табл. 5.16 также видно, что твердость сульфатов имеет тренд как для объемного модуля, модулей сдвига и Юнга. Так, максимальную твердость имеют сульфаты магния и цинка, тогда как минимальная H отвечает англезиту и бариту.

В отличие от модулей объемного сжатия, сдвига и Юнга, коэффициент Пуассона σ с ростом размера катиона увеличивается (табл. 5.16). Таким образом, среди сульфатов, наиболее твердым и стабильным по отношению к сдвиговым деформациям является сульфат магния. Для большинства сульфатов σ имеет значения близкие 0.3 (табл. 5.16), что указывает на наличие центральных сил. Для сульфата магния относительно малый коэффициент Пуассона (0.22) указывает на некоторые нецентральные эффекты.

Кроме того, таблица 5.16 выявляет, что для сульфатов поперечная, продольная и средняя скорости звука v_t , v_l и v_m , соответственно, с ростом размера катиона имеют тенденцию уменьшаться. Таким образом, максимальные ско-

рости звука соответствуют сульфату магния, тогда как минимальные имеют PbSO_4 и BaSO_4 . Также из табл. 5.16 видно, что сульфаты имеют низкую теплопроводность ($\sim 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), которая с ростом размера катиона имеет тенденцию уменьшаться. Материалы с низкой теплопроводностью ($< 3 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) могут использоваться в качестве термобарьерных (ТБ) материалов [417].

В заключение, интерес представляет обобщить результаты исследования упругих свойств и установить закономерности их изменения. На Рис. 5.13 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости модулей всестороннего сжатия (монокристаллический B_0 и поликристаллический B), модулей сдвига (G) и Юнга (E), коэффициента Пуассона (σ) и твердости Викерса (H) от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_C). В таблице 5.17 приведены параметры соответствующих катионных зависимостей в линейной аппроксимации $a+b\cdot R_M$ (корреляция R^2).

Из рисунка видно, что с увеличением размера катиона металла модули упругости B , G , E и твердость H имеют тенденцию уменьшаться, тогда как коэффициент Пуассона σ увеличивается. При этом модуль всестороннего сжатия больше модуля сдвига (большая устойчивость к сжатию, чем к сдвигу). Также из рисунка 5.13 видно, что модули сжатия для нитратов и хлоратов щелочных металлов больше чем для перхлоратов. Модули сжатия нитратов двухвалентных металлов больше чем для нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов. Наибольшие упругие модули относятся к сульфатам и карбонатам, имеющим двухвалентные катионы и анионы. Для модулей сдвига, Юнга и твердости оксианионных кристаллов может наблюдаться обратная тенденция (при переходе от одновалентных к двухвалентным нитратам они уменьшаются).

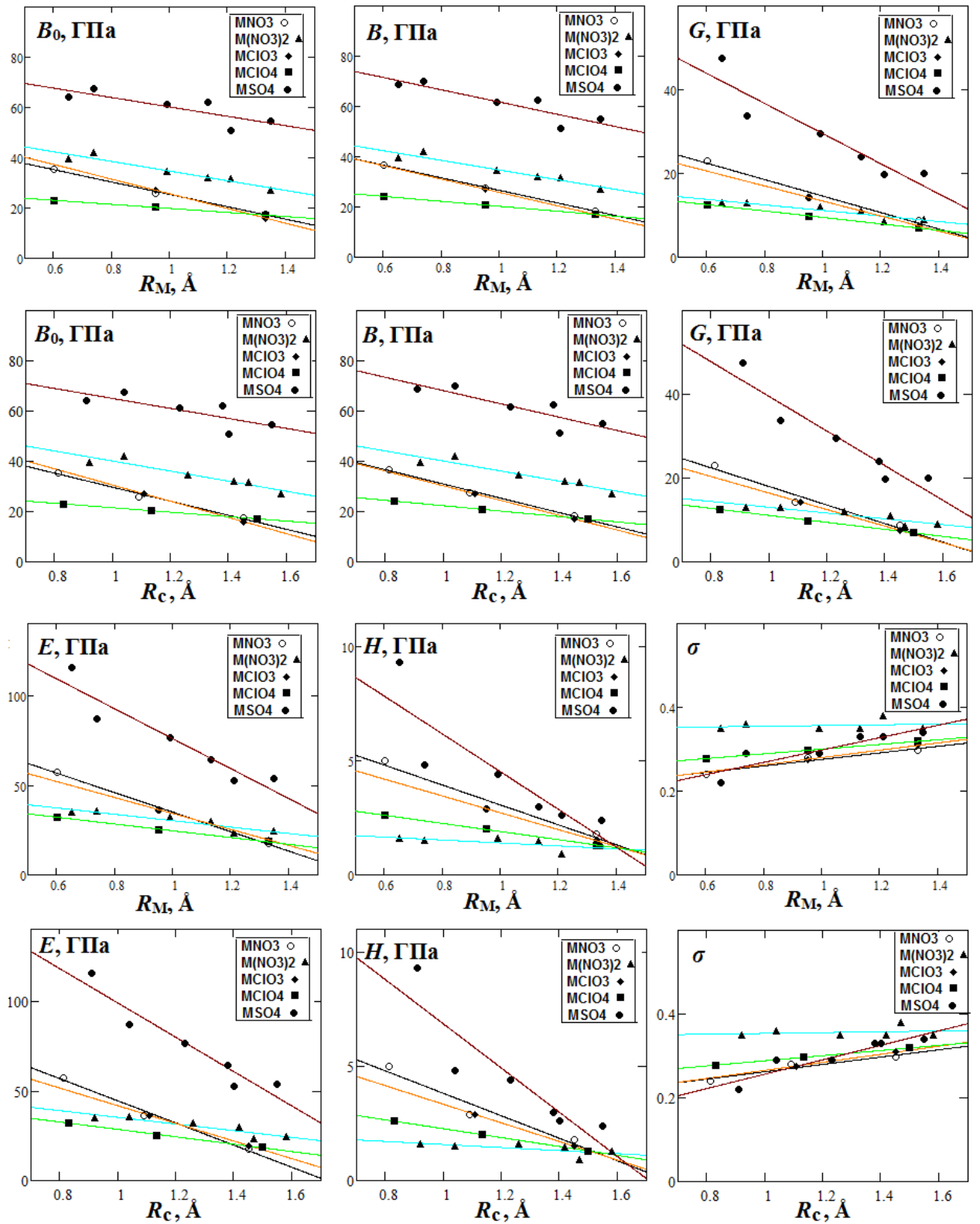


Рисунок 5.13 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости модулей упругости B_0 , B , G и E , коэффициента Пуассона σ и твердости H от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_C)

Таблица 5.17 - Параметры катионных зависимостей $a+b \cdot R_M$ ($a+b \cdot R_c$) для упругих свойств оксианионных кристаллов с катионами металлов М

Упругие характеристики	Кристаллы	a	b	R^2
B_0 , ГПа	MNO ₃	50.04 (57.67)	-24.62 (-27.97)	0.996 (0.987)
	M(NO ₃) ₂	53.96 (60.15)	-19.27 (-20.04)	0.922 (0.891)
	MClO ₃	54.85 (62.82)	-29.21 (-32.27)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	27.95 (30.40)	-8.10 (-8.87)	0.989 (0.994)
	MSO ₄	78.93 (84.85)	-18.69 (-19.84)	0.678 (0.693)
B , ГПа	MNO ₃	51.65 (59.46)	-25.05 (-28.5)	0.999 (0.993)
	M(NO ₃) ₂	53.96 (60.15)	-19.27 (-20.04)	0.922 (0.891)
	MClO ₃	52.35 (59.60)	-26.58 (-29.36)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	30.14 (33.10)	-9.87 (-10.77)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	86.15 (94.62)	-24.40 (-26.48)	0.816 (0.774)
G , ГПа	MNO ₃	34.24 (40.21)	-19.66 (-22.22)	0.977 (0.959)
	M(NO ₃) ₂	17.79 (19.95)	-6.63 (-6.92)	0.838 (0.817)
	MClO ₃	31.30 (36.18)	-17.90 (-19.77)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	17.16 (19.45)	-7.67 (-8.36)	0.999 (0.997)
	MSO ₄	65.43 (80.88)	-35.95 (-41.40)	0.874 (0.899)
E , ГПа	MNO ₃	89.24 (106.1)	-54.31 (-61.72)	0.997 (0.989)
	M(NO ₃) ₂	47.97 (53.80)	-17.80 (-18.59)	0.860 (0.839)
	MClO ₃	78.65 (90.78)	-44.47 (-49.13)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	43.44 (49.09)	-18.89 (-20.61)	0.999 (0.997)
	MSO ₄	159.2 (194.5)	-83.37 (-95.59)	0.895 (0.913)
H , ГПа	MNO ₃	7.42 (8.73)	-4.36 (-4.92)	0.960 (0.937)
	M(NO ₃) ₂	2.04 (2.25)	-0.64 (-0.67)	0.527 (0.521)
	MClO ₃	6.41 (7.41)	-3.68 (-4.07)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	3.68 (4.21)	-1.78 (-1.95)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	12.77 (16.53)	-8.26 (-9.68)	0.763 (0.813)
σ	MNO ₃	0.198 (0.175)	0.078 (0.088)	0.955 (0.931)
	M(NO ₃) ₂	0.348 (0.344)	0.009 (0.010)	0.381 (0.431)
	MClO ₃	0.193 (0.170)	0.087 (0.096)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	0.244 (0.227)	0.056 (0.061)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	0.151 (0.084)	0.147 (0.172)	0.808 (0.860)

Аналогичные закономерности имеют место для карбонатов: с ростом радиуса катиона R_M модули упругости B и G уменьшаются (рис. 5.14). Модуль Юнга E также линейно уменьшается в зависимости от R_M как $224.36 - 103.59 \cdot R_M$ ($R=0.894$).

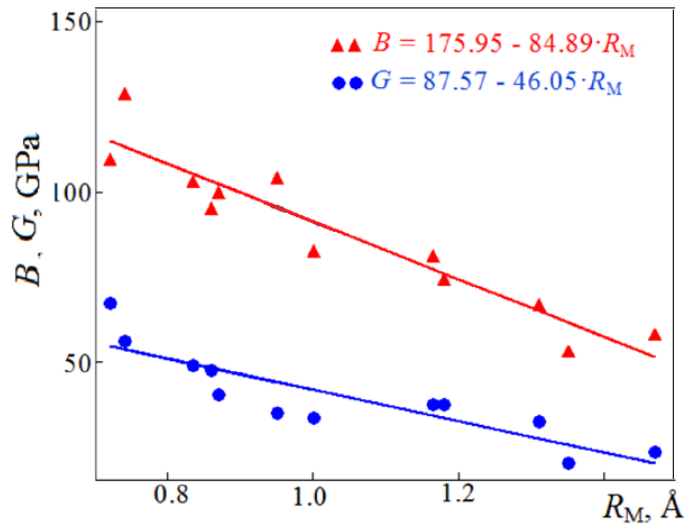


Рисунок 5.14 - Вычисленные для карбонатов зависимости модулей упругости B (треугольники) и G (кружки) от радиуса катиона R_M

Линейная зависимость твердости от радиуса катиона для всех карбонатов выражается формулой $H = 13.08 - 8.135 \cdot R_M$ ($R=0.81$) и она показывает, что твердость уменьшается с увеличением R_M . Для структуры арагонита корреляция несколько выше: $H = 17.26 - 10.81 \cdot R_M$ ($R=0.98$).

С ростом валентности катиона металла и аниона упругие модули сжатия увеличиваются, тогда как при переходе от плоских и пирамидальных анионов к тетраэдрическим модули уменьшаются. Такая зависимость объемной сжимаемости оксианионных кристаллов от валентности ионов может быть обусловлена тем, что с ростом валентности ионные заряды и соответственно межионное взаимодействие увеличиваются. Этим же можно объяснить сравнительно большие значения модулей сжатия для соответствующих оксидов металлов [418-420].

С ростом валентности катиона и при переходе от плоских и пирамидальных анионов к тетраэдрическим коэффициент Пуассона и, следовательно, пластичность увеличиваются, тогда как с ростом валентности аниона уменьшаются. Большинство кристаллов являются пластичными материалами ($\sigma > 0.26$) и с ростом размера катиона металла их пластичность увеличивается.

Закономерности изменения модулей упругости проявляются для других, связанных с ними характеристик. Так, скорости звука v_T , v_L , $\langle v \rangle$ и коэффициент теплопроводности κ с ростом размера катиона металла имеют тенденцию убывать (рис. 5.15). При этом зависимости от аниона аналогичны модулю сдвига и Юнга ($\text{MSO}_4 > \text{MNO}_3 > \text{MClO}_3 > \text{M}(\text{NO}_3)_2 > \text{MClO}_4$).

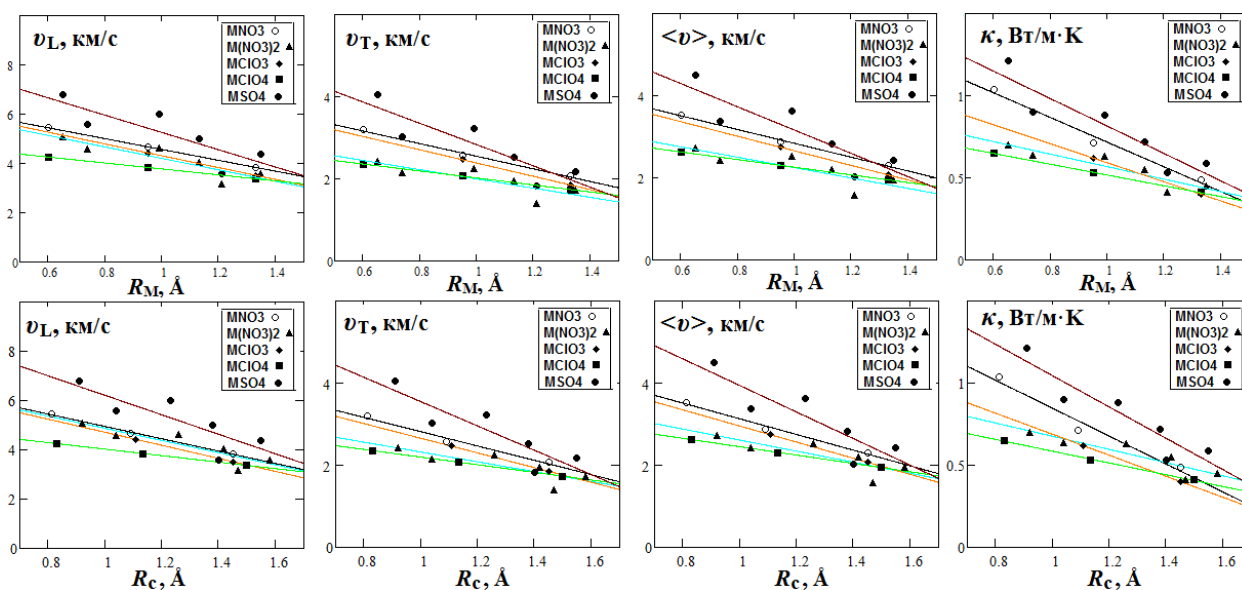


Рисунок 5.15 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости поперечной и продольной составляющих скорости звука v_T и v_L , средней скорости звука $\langle v \rangle$ и коэффициента теплопроводности κ от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_C)

В таблице 5.18 представлены параметры соответствующих катионных зависимостей в линейной аппроксимации $a+b \cdot R_M$ ($a+b \cdot R_C$). Корреляция R^2 . Скорости звука во всех карбонатах убывает с увеличением радиуса катиона как $v_L = 10.509 - 4.197 \cdot R_M$ ($R = 0.824$) и $v_T = 5.778 - 2.418 \cdot R_M$ ($R = 0.769$). Аналогичным образом ведет себя средняя скорость звука $\langle v \rangle = 6.437 - 2.685 \cdot R_M$ ($R = 0.773$).

Таблица 5.18 - Параметры катионных зависимостей $a+b \cdot R_M$ ($a+b \cdot R_c$) для акустических свойств и теплопроводности оксианионных кристаллов

Свойства	Кристаллы	a	b	R^2
v_L , км/с	MNO ₃	6.766 (7.454)	-2.200 (-2.504)	0.999 (0.994)
	M(NO ₃) ₂	6.530 (7.344)	-2.324 (-2.470)	0.781 (0.788)
	MClO ₃	6.707 (7.362)	-2.397 (-2.648)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	4.984 (5.347)	-1.207 (-1.318)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	8.768 (10.17)	-3.511 (-3.954)	0.702 (0.691)
v_T , км/с	MNO ₃	4.086 (4.562)	-1.537 (-1.745)	0.994 (0.984)
	M(NO ₃) ₂	3.122 (3.517)	-1.124 (-1.195)	0.668 (0.675)
	MClO ₃	4.000 (4.441)	-1.616 (-1.785)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	2.872 (3.127)	-0.851 (-0.929)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	5.426 (6.508)	-2.593 (-2.961)	0.765 (0.774)
$\langle v \rangle$, км/с	MNO ₃	4.520 (5.040)	-1.682 (-1.910)	0.995 (0.985)
	M(NO ₃) ₂	3.512 (3.956)	-1.264 (-1.345)	0.673 (0.681)
	MClO ₃	4.432 (4.917)	-1.776 (-1.962)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	3.189 (3.469)	-0.932 (-1.017)	1.000 (1.000)
	MSO ₄	5.994 (7.174)	-2.834 (-3.233)	0.763 (0.771)
κ , Вт/м·К	MNO ₃	1.468 (1.697)	-0.751 (-0.850)	0.981 (0.964)
	M(NO ₃) ₂	0.949 (1.078)	-0.381 (-0.402)	0.826 (0.821)
	MClO ₃	1.170 (1.328)	-0.579 (-0.640)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	0.845 (0.944)	-0.329 (-0.358)	0.999 (0.997)
	MSO ₄	1.649 (1.998)	-0.835 (-0.953)	0.844 (0.855)

Закономерность изменения высокотемпературной теплопроводности в зависимости от R_M для карбонатов определяется выражением $k = 2.627 - 1.318 \cdot R_M$ ($R = 0.849$). Оксианионные кристаллы имеют низкую теплопроводность ($\kappa < 2$ Вт/м·К), характерную для теплозащитных материалов ($\kappa < 3$ Вт/м·К [417]).

Для оксианионных кристаллов характерна анизотропия сжимаемости, обусловленная особенностями структуры и химической связи. На Рис. 5.16 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости параметров анизотропии сжатия B_{\max}/B_{\min} и A_B от радиуса катиона R_M . В таблице 5.19 приведены параметры соответствующих катионных зависимостей в линейной аппроксимации $a+b \cdot R_M$ (корреляция R^2). Из этой таблицы и рис. 5.16 следует, что в рядах с плоским и пирамидальным анионом (нитраты, хлораты)

анизотропия сжимаемости с ростом радиуса катиона металла имеет тенденцию увеличиваться, тогда как в рядах с тетраэдрическим (перхлораты, сульфаты) - уменьшаться. Исключение составляют нитраты двухвалентных металлов, сжимаемость которых изотропна ($B_{\max}/B_{\min}=1, A_B=0$).

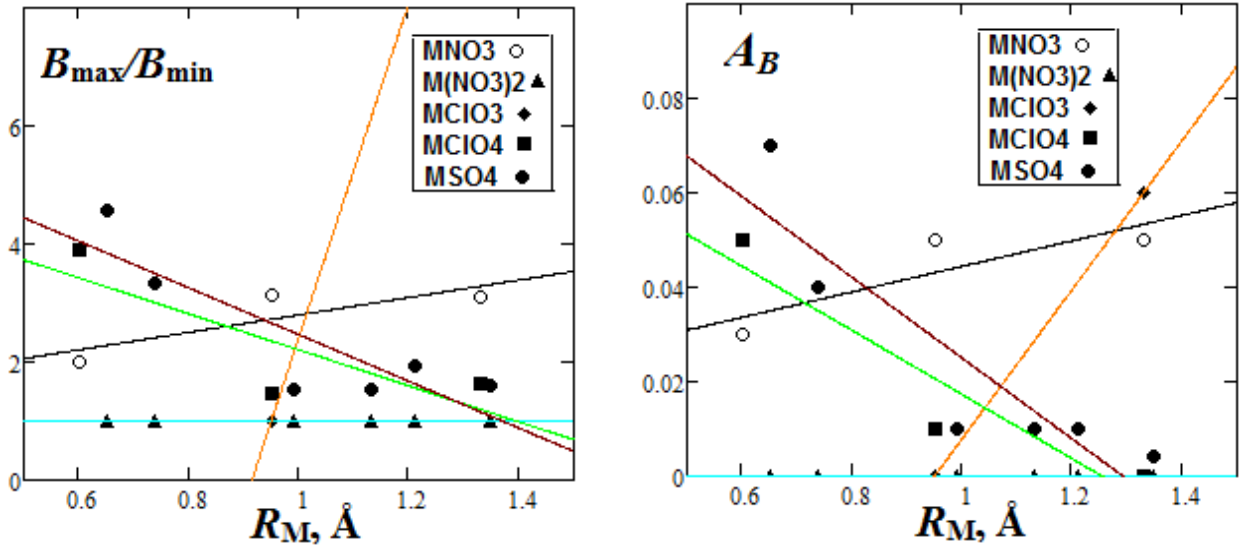


Рисунок 5.16 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости параметров анизотропии сжатия B_{\max}/B_{\min} и A_B от радиуса катиона R_M

Таблица 5.19 - Параметры катионных зависимостей $a+b \cdot R_M$ (корреляция R^2) для характеристик анизотропии B_{\max}/B_{\min} и A_B оксианионных кристаллов

Анизотропия	Кристаллы	a	b	R^2
B_{\max}/B_{\min}	MNO ₃	1.319	1.477	0.707
	M(NO ₃) ₂	1.000	0.000	1.000
	MClO ₃	-25.93	28.342	1.000
	MClO ₄	5.256	-3.050	0.680
	MSO ₄	6.423	-3.960	0.741
A_B	MNO ₃	0.017	0.027	0.729
	M(NO ₃) ₂	0.000	0.000	1.000
	MClO ₃	-0.150	0.158	1.000
	MClO ₄	0.085	-0.068	0.878
	MSO ₄	0.110	-0.085	0.811

На Рис. 5.17 приведены вычисленные параметры анизотропии сжатия ($B_{\max}/B_{\min}, A_B$), сдвига ($G_{\max}/G_{\min}, A_G$), модуля Юнга (E_{\max}/E_{\min}) и полной (A_U) для оксианионных кристаллов в зависимости от электроотрицательности χ_A и ковалентного радиуса R_A центрального атома аниона.

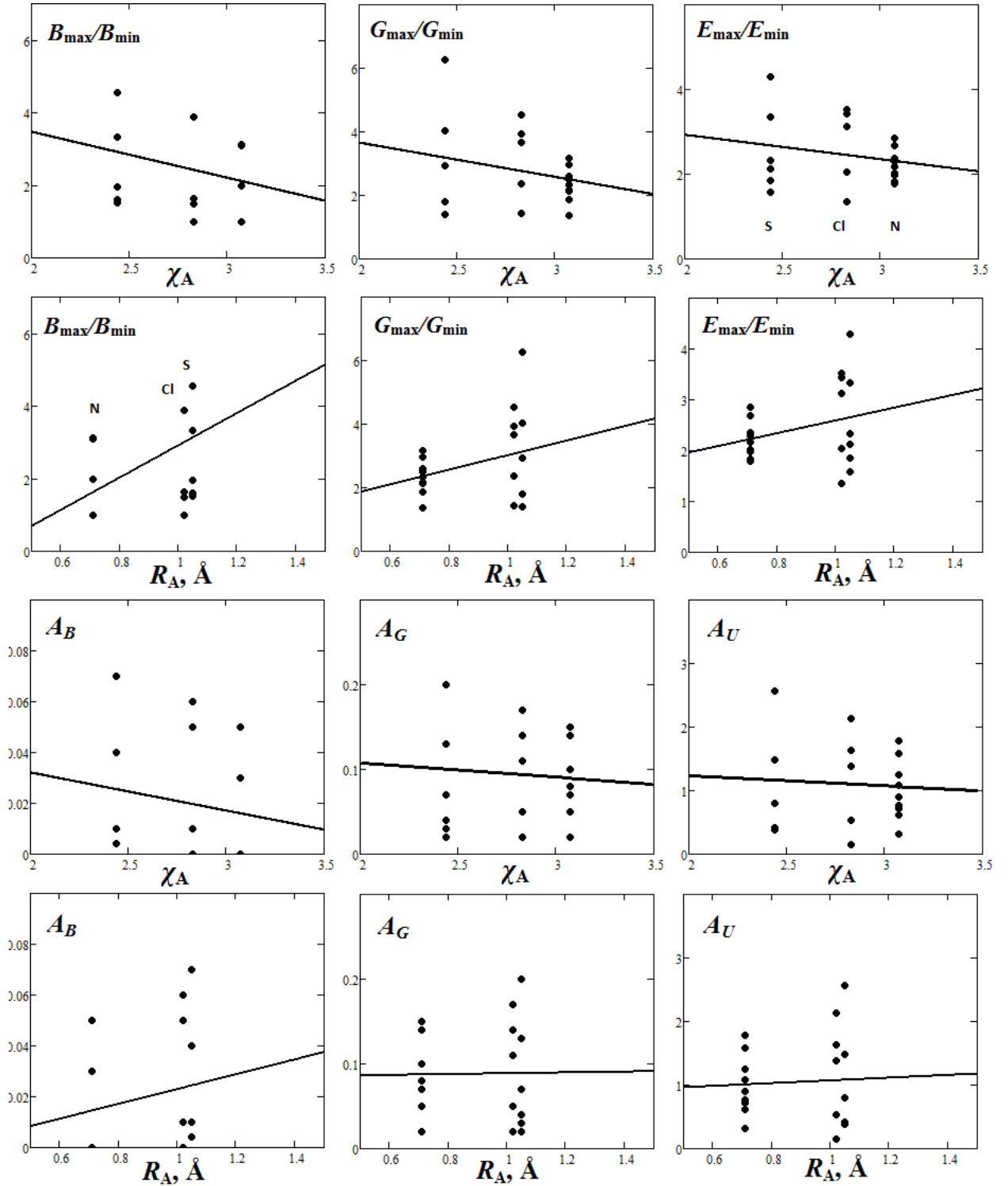


Рисунок 5.17 - Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости параметров анизотропии B_{\max}/B_{\min} , G_{\max}/G_{\min} , E_{\max}/E_{\min} и A_B , A_G , A_U от электроотрицательности χ_A и ковалентного радиуса R_A

Из рисунка 5.17 видно, что имеет место существенная анизотропия упругих свойств оксианионных кристаллов, которая с ростом электроотрицательности χ_A имеет тенденцию уменьшаться, в то время как с ростом ковалентного радиуса R_A - увеличиваться. В третьей главе настоящего диссертационного исследования было показано, что с ростом электроотрицательности центрального атома аниона χ_A межатомная электронная плотность и ковалентность внутрианионных А-О связей увеличиваются. Таким образом, анизотропия упругих свойств оксианионных кристаллов уменьшается с ростом ковалентности внутрианионных А-О связей.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [360-363, 421-424] рецензируемых журналов из списка ВАК.

5.2 Упругие свойства безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными неорганическим и органическим катионами

Представляет интерес исследовать упругие свойства оксианионных кристаллов со сложными катионами и выявить их отличие от упругих свойств выше рассмотренных кристаллов с катионами металлов.

Сжимаемость является фундаментальной характеристикой упругих свойств кристаллов. Рассчитанные барические зависимости объёма и параметров решетки нитрата аммония (рис. 5.18) согласуются с экспериментальными данными [74]. Вычисленный параметр b с давлением уменьшается как 0.164 \AA/ГПа , что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $\sim 0.2 \text{ \AA/ГПа}$. Некоторые отличия от экспериментальных зависимостей обусловлены тем, что расчеты относятся к $T = 0 \text{ К}$.

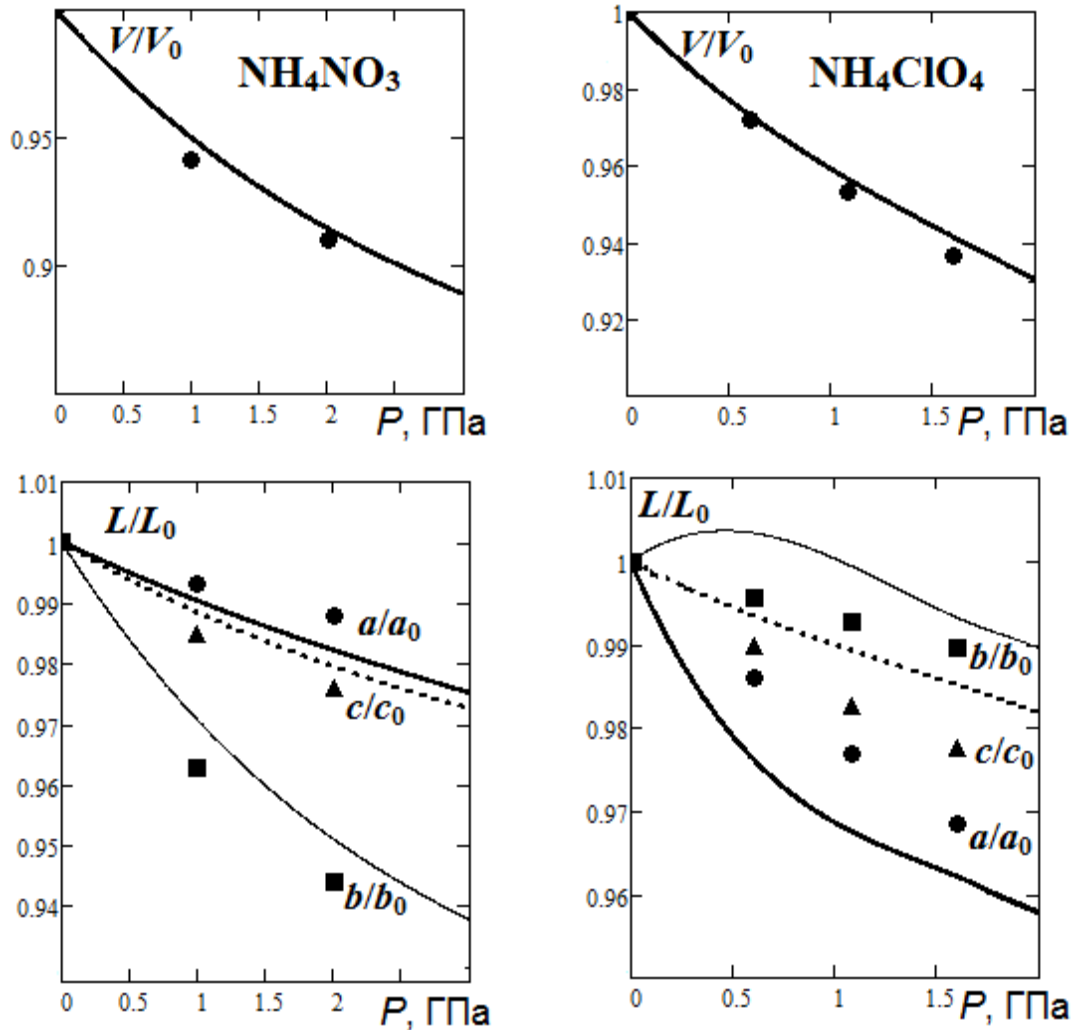


Рисунок 5.18 - Вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 для нитрата и перхлората аммония в сравнении с экспериментом (точки) [74, 105]

Линейная сжимаемость нитрата и перхлората аммония анизотропна (рис. 5.18). На рис. 5.19 для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 представлены вычисленные в настоящей работе 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (согласно рис. 5.18), а в табл. 5.20 приведены соответствующие линейные сжимаемости и линейные модули B_l вдоль осей a , b , c ($l=a, b, c$).

Анизотропии сжатия NH_4NO_3 значительна как в ab , так и bc плоскостях. Нитрат аммония имеет слоистую структуру (рис. 3.27) и его сжимаемость максимальна вдоль оси b , которая перпендикулярна плоскости анионов.

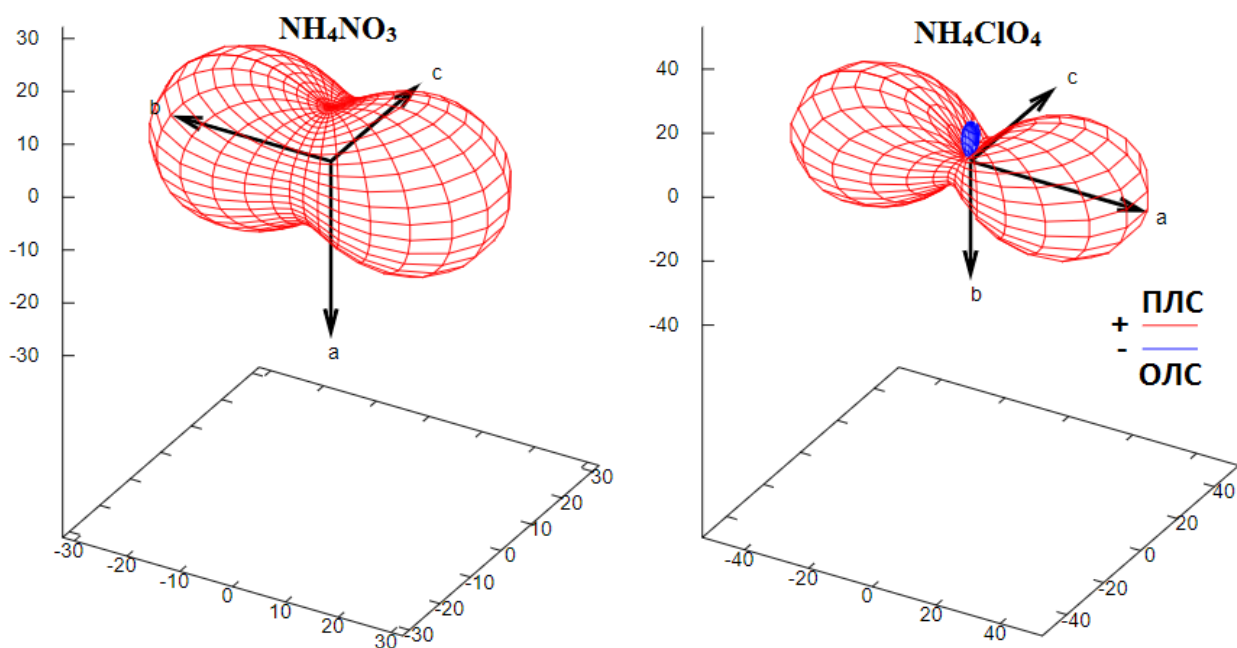


Рисунок 5.19 - Вычисленные 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (ГПа⁻¹) для нитрата и перхлората аммония

Таблица 5.20 - Вычисленные линейные и объемные сжимаемости K_a , K_b , K_c и K (ГПа⁻¹), линейные и объемные модули сжатия B_a , B_b , B_c и B (ГПа) для нитрата и перхлората аммония

NH_4AO_n	K_a	K_b	K_c	K	B_a	B_b	B_c	B
NH_4NO_3	9.85	33.0	14.0	55.9	101.5	30.3	71.6	17.9
NH_4ClO_4	53.2	-12.3	11.5	52.4	18.8	-81.1	87.3	19.1

При этом сжимаемости вдоль кристаллографических осей соотносятся как $K_b > K_c > K_a$, что согласуется с экспериментом. Для нитрата аммония анизотропия сжимаемости связана со слоистой структурой и различием сжимаемостей $\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{O}$ связей. Более жесткая кристаллическая решетка может быть менее чувствительна к детонации от механического ударного инициирования [31, 425]. Поскольку для нитрата аммония максимальной является сжимаемость K_b , то он должен быть более чувствителен к удару для b направления и менее чувствителен для направлений a и c .

Для перхлората аммония сжимаемость максимальна вдоль оси a , для которой период решетки максимален. При этом имеет место $K_a > K_c > K_b$, что согласуется с экспериментом. Интересно отметить, что для NH_4ClO_4 вычисленный параметр b при относительно малых давлениях увеличивается (ОЛС - отрицательная линейная сжимаемость, $K_b < 0$), тогда как параметр a и объем нелинейно уменьшаются (рис. 5.18, табл. 5.20). Это согласуется с экспериментально установленным увеличением параметра b и нелинейным уменьшением параметра a перхлората аммония при понижении температуры от значений меньших ста Кельвин [109, 110]. Под давлением катион аммония поворачивается вокруг оси b на угол $\sim 9^\circ$ (рис. 5.20), тогда как вращение перхлорат аниона значительно меньше ($\sim 1^\circ$ градус).

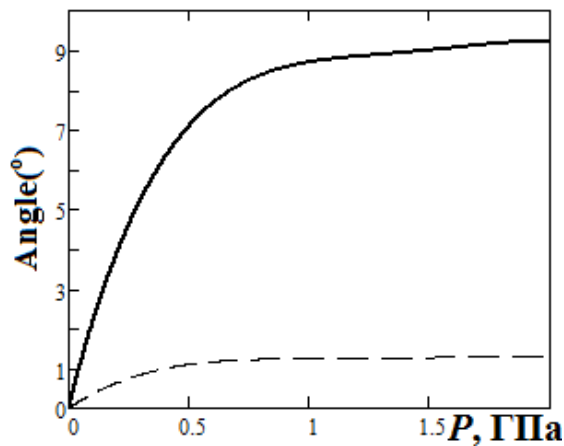


Рисунок 5.20 - Вычисленные углы поворота как функции давления для катиона аммония (жирная линия) и перхлорат аниона (штриховая линия) в NH_4ClO_4

Позднее, в эксперименте [112] для параметров решетки перхлората аммония были получены зависимости от давления, которые указывают на возможность (при малых давлениях) отрицательной линейной сжимаемости (ОЛС), предсказанной настоящими расчетами для b параметра (рис. 5.21).

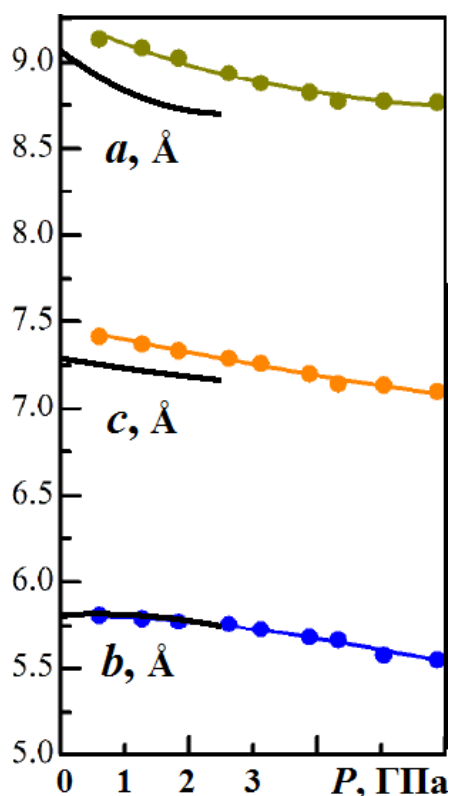


Рисунок 5.21 - Вычисленные зависимости от давления параметров решетки a , b , c (жирные) перхлората аммония в сравнении с экспериментом (точки) [112]

Для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 вычисленные значения объемных модулей сжатия (табл. 5.20) хорошо согласуются с экспериментальными 15.7 и 16.0 ГПа [74, 105], соответственно. Некоторые отличия связаны с тем, что расчеты не учитывают тепловое расширение и относятся к $T=0$ К.

В таблице 5.21 приведены рассчитанные в квадратичной аппроксимации коэффициенты зависимости от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для длин водородных связей ($R_{\text{H}\dots\text{O}}$), связей внутри молекулярных анионов ($R_{\text{N-O}}$, $R_{\text{Cl-O}}$) и катионов аммония ($R_{\text{N-H}}$) в нитрате и перхлорате аммония. Нумерация атомов ведется согласно рис. 3.27. Из таблицы 5.21 видно, что длины связей внутри анионов и катионов очень стабильны в сравнении с длинами водородных связей (величина $|f_1|$ для $R_{\text{N-O}}$, $R_{\text{Cl-O}}$, $R_{\text{N-H}}$ много меньше, чем для $R_{\text{H}\dots\text{O}}$). Стабильность нитрат (NO_3), перхлорат (ClO_4) и аммониевых (NH_4) групп по отношению к давлению обусловлена сильными ковалентными N–O, Cl–O и N–H связями.

Таблица 5.21 - Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления $f_0 + f_1P + f_2P^2$ для длин связей (Å) нитрата и перхлората аммония

MNO_3	Длины	f_0	$f_1 10^3$	$f_2 10^3$
NH_4NO_3	$R_{N_2-O_1}$	1.3125	-2.2243	0.1286
	$R_{N_2-O_2}$	1.2611	-0.9905	0.0476
	$R_{N_1-H_1}$	1.0419	-1.6490	0.1476
	$R_{N_1-H_2}$	1.0417	-0.2852	-0.0331
	$R_{H_1-O_1}$	2.0727	-28.600	1.4143
	$R_{H_1-O_2}$	2.3436	-9.2529	-0.7285
	$R_{H_2-O_1}$	1.9972	-68.500	9.3143
NH_4ClO_4	R_{Cl-O_1}	1.5265	-3.0743	0.4571
	R_{Cl-O_2}	1.5070	-0.5257	0.0582
	R_{Cl-O_3}	1.5186	-2.5371	0.2286
	R_{N-H_1}	1.0323	-1.9714	0.2857
	R_{N-H_2}	1.0444	-0.0428	-0.4286
	R_{N-H_3}	1.0327	3.8086	-1.5143
	$R_{H_1-O_2}$	2.1339	-152.40	40.100
	$R_{H_1-O_3}$	2.3748	105.30	-44.700
	$R_{H_2-O_1}$	1.8646	-37.900	8.5714
$R_{H_3-O_3}$	2.1655	-176.60	49.000	

Различия в барическом поведении длин связей для неэквивалентных атомов NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 весьма значительны (табл. 5.21), и даже более существенны, чем в нитратах и перхлоратах щелочных металлов (табл. 5.1, 5.12).

Степень нелинейности изменения с давлением (f_2/f_1) для нитрата и перхлората аммония больше, чем для MNO_3 и $MClO_4$. В нитрате аммония наибольшая степень нелинейности наблюдается для длин связей N1-H2 и H2-O1 (табл. 5.21). В перхлорате аммония наибольшая степень нелинейности имеет место для N-H и H-O длин связей, особенно для длин связей N-H2, N-H3 и H1-O3.

Из таблицы 5.22 следует, что условия механической стабильности [313] для нитрата аммония выполняются. Постоянные C_{33} и C_{13} , характеризующие внутрислоевую связь, являются максимальными, поскольку для NH_4NO_3 силы связей между атомами внутри слоя превышают таковые между атомами соседних слоев.

Таблица 5.22 - Упругие постоянные C_{ij} (ГПа) для NH_4NO_3

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
41.9	30.4	50.7	12.6	20.4	4.6	8.3	15.6	6.8

Параметры анизотропии $A_1=0.643$, $A_2=0.867$, $A_3=0.576$ показывают, что для NH_4NO_3 сдвиговая анизотропия в плоскостях (100) и (001) является максимальной.

Модуль сжатия, модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона σ и твердость H для поликристаллического нитрата аммония имеют значения 21.0, 11.0, 28.1, 0.277 и 2.4 ГПа. Параметры анизотропии сжатия и сдвига, рассчитанные в настоящей работе для NH_4NO_3 , составляют $A_B = 0.05$ и $A_G = 0.07$, соответственно. Универсальный индекс анизотропии $A_U = 0.90$.

Для NH_4NO_3 соотношения $G/B = 0.52$ и $G < 12$ ГПа указывают на пластичность нитрата аммония и его нестабильность по отношению к сдвиговым деформациям. Твердость NH_4NO_3 меньше чем у нитратов лития и натрия. Скорости звука v_L , v_T , $\langle v \rangle$, температура Дебая Θ_D , теплопроводность k и параметр Грюнайзена γ_a для нитрата аммония составляют 4561 м/с, 2532 м/с, 2820 м/с, 410 К, 0.93 Вт/м·К и 1.64. Теплопроводность нитрата аммония мала, как и твердость.

Далее рассмотрим сжимаемость оксианионных кристаллов со сложными органическими катионами. На рис. 5.22 представлены вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки (a/a_0 , b/b_0 , c/c_0) и относительных объемов (V/V_0) для кристаллов UN и DATN в сравнении с экспериментальными данными [126]. Вычисленная для UN зависимость относительного параметра решетки c/c_0 от давления хорошо согласуется с экспериментом. Барическая зависимость для b/b_0 нитрата мочевины не приведена на рис. 5.22, поскольку $b/b_0 \approx a/a_0$ как в расчетах, так и эксперименте.

Из рис. 5.22 видно, что линейная сжимаемость нитрата мочевины (UN) и нитрата 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола (DATN) вдоль кристаллографических осей анизотропна. На рис. 5.23 для UN и DATN представлены вычисленные в настоящей работе 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (согласно рис. 5.22), а в табл. 5.23 приведены соответствующие линейные сжимаемости и линейные модули B_l вдоль осей a, b, c ($l=a, b, c$).

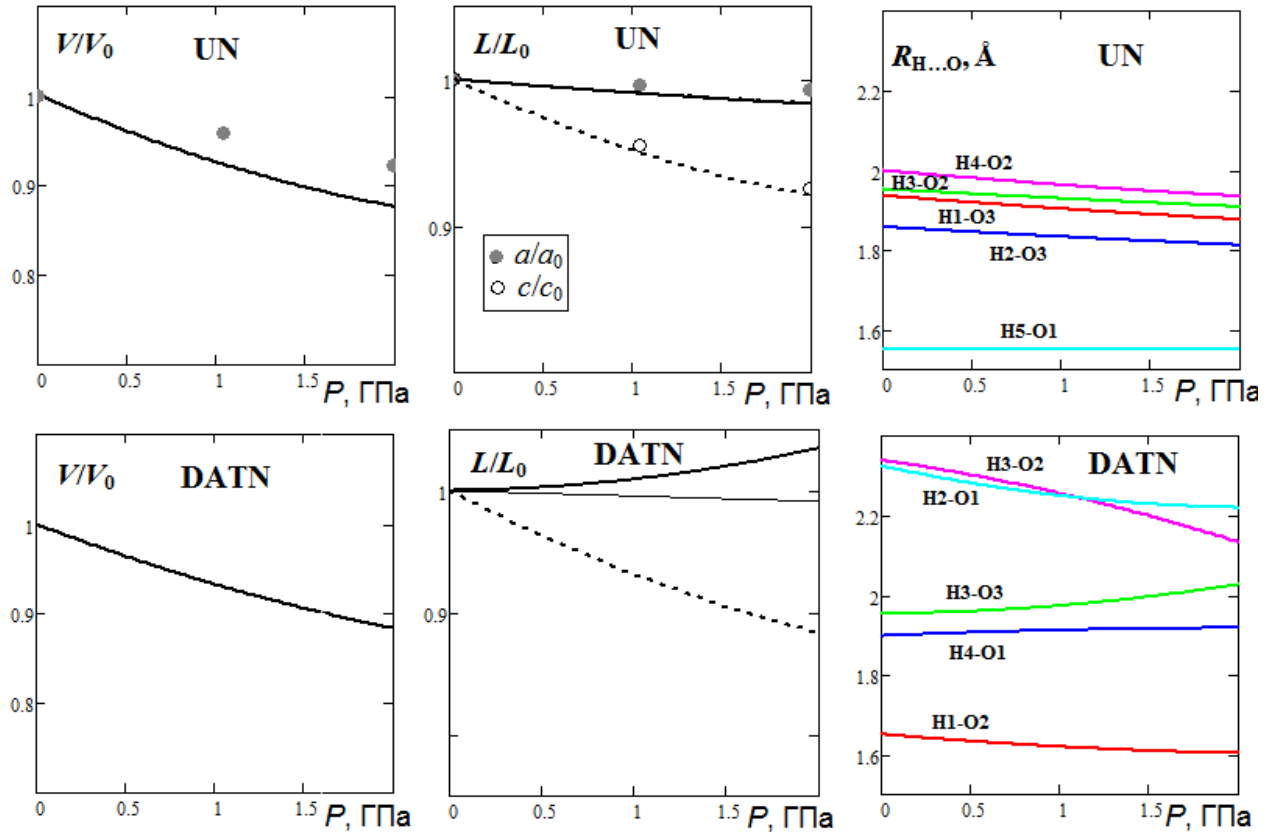


Рисунок 5.22 - Вычисленные зависимости от давления относительных размеров элементарной ячейки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 и длин водородных связей $R_{H...O}$ (жирные линии) для UN и DATN в сравнении с экспериментом (точки [126])

Линейная сжимаемость UN максимальна для оси c и минимальна для оси a , что согласуется с экспериментом [126]. Анизотропия сжимаемости связана с анизотропией связи в слоистом UN (рис. 3.32). Она обусловлена сильной внутрислоевой связью (ковалентная, водородная) в плоскости ab и более слабой межслоевой связью (взаимодействие ван-дер-Ваальса).

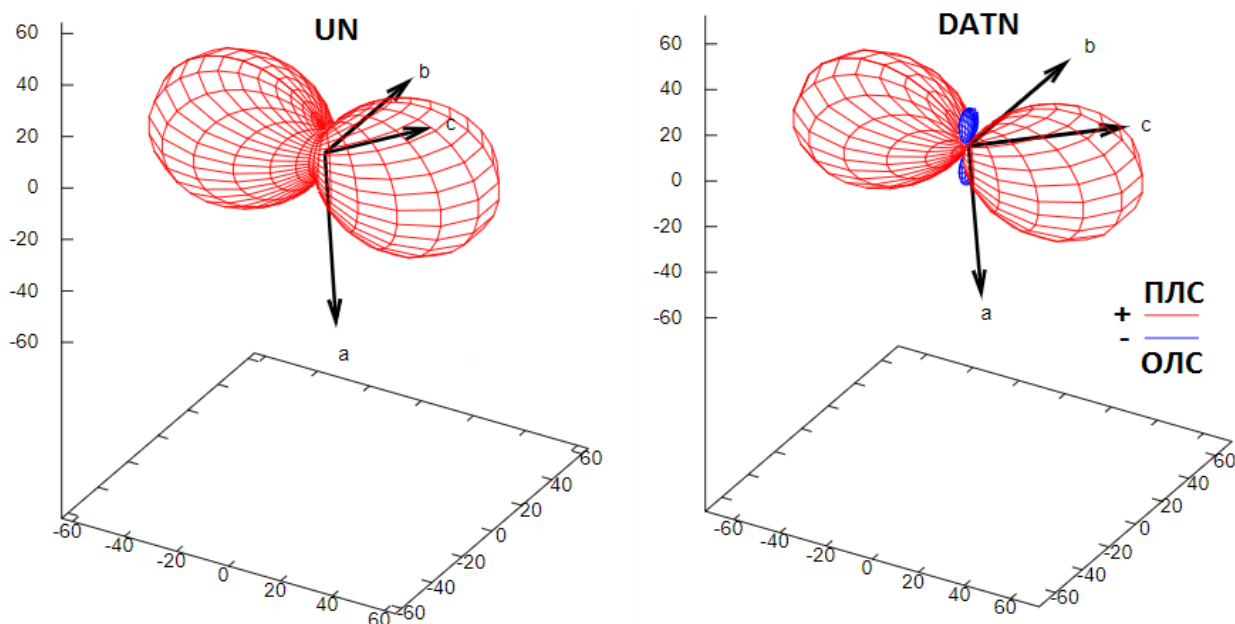


Рисунок 5.23 - Вычисленные 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (ТПа⁻¹) для нитратов UN и DATN со сложными катионами

Таблица 5.23 - Вычисленные линейные и объемные сжимаемости K_a , K_b , K_c и K (ТПа⁻¹), линейные и объемные модули сжатия B_a , B_b , B_c и B (ГПа) для нитратов UN и DATN со сложными органическими катионами

кристалл	K_a	K_b	K_c	K	B_a	B_b	B_c	B
UN	9.72	9.70	52.14	81.21	102.9	103.1	19.2	12.3
DATN	-14.7	4.11	65.5	67.1	-68.0	244	15.3	14.9

Следует отметить, что для слоистых MNO_3 также установлена анизотропия (рис. 5.1, 5.4), которую можно связать с тем, что короткие ковалентные связи внутри слоя менее сжимаемы, чем длинные межслоевые. Взаимосвязь между жесткостью решетки и ориентационной зависимостью чувствительности к удару наблюдалась для PETN [426]. Линейные сжимаемости указывают, что UN должен быть наиболее чувствителен к удару вдоль оси c и наименее чувствителен вдоль осей a и b .

Анизотропия сжатия для DATN даже более значительна, чем в случае UN (рис. 5.22). Линейная сжимаемость для оси c (почти перпендикулярна

плоскости слоев (рис. 3.32)) на порядок больше, чем для оси b . Это, как и для UN, обусловлено сильной внутрислоевой связью и более слабой межслоевой. Следовательно, DATN должен быть наиболее чувствителен к удару вдоль оси c и менее чувствителен вдоль оси b . Более того, редкой и интересной особенностью DATN является аномальное увеличение параметра a с давлением (ОЛС). При этом расширение в направлении оси a под давлением происходит немонотонно и при 2 ГПа составляет $\sim 4\%$. Поскольку термодинамика требует чтобы (dV/dP) была отрицательной [427], ОЛС связана с большой положительной сжимаемостью, по меньшей мере, в одном из направлений. Так, в случае DATN, компенсирующий эффект оказывает положительная сжимаемость вдоль оси c (уменьшение $\sim 12\%$ для 2 ГПа).

Объемная сжимаемость для UN больше чем для DATN (таблица 5.23). Следует отметить, что объемные модули для UN и DATN меньше, чем для нитратов щелочных металлов и аммония (табл. 5.20), и сопоставимы с модулями молекулярных энергетических материалов TATB, PETN, ETN [264,428].

Преобразования водородных связей, индуцированные (вызванные) давлением, представляют особый интерес в связи с поиском заменителей керамических сегнетоэлектриков, сегнетоэлектрических релаксоров и других материалов для электронных и оптоэлектронных применений. Такие материалы могут быть дешевле, экологически более благоприятными и выгодными по сравнению с традиционными перовскита керамиками с примесью свинца.

На рис. 5.22 приведены барические зависимости длин водородных связей $R_{H...O}$ для UN и DATN. Нумерация атомов в соответствии с рис. 3.32. Интересно отметить, что для DATN длины водородных связей $H4 \cdots O1$ и $H3 \cdots O3$ значительно увеличиваются с ростом давления. Как было ранее показано (рис. 3.34), эти связи имеют частично ковалентную природу. Более того, из рисунка 5.22 видно, что длина связи $H3 \cdots O3$ нелинейно увеличивается под давлением подобно длине ячейки a . Таким образом, отрицательная линейная сжимаемость DATN коррелирует со сжимаемостью его водородных связей.

Видно (рис. 5.24), что для перхлората гуанидиния (GP) вычисленные зависимости, в особенности полуэмпирические, хорошо согласуются с экспериментальными данными при $T=295$ К [137]. Тепловое давление для GP при комнатной температуре, полученное в рамках полуэмпирического подхода (0.71 ГПа), сопоставимо со своим *ab initio* значением (0.81 ГПа).

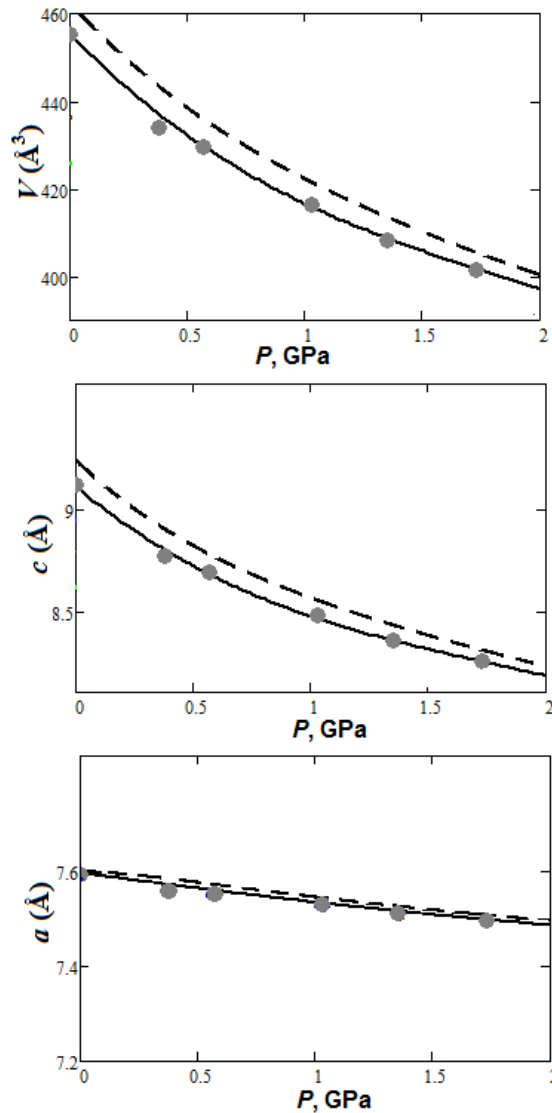


Рисунок 5.24 - Зависимости от давления параметров решетки и объема перхлората гуанидиния при $T=295$ К, вычисленные из первых принципов (штриховые) и на основе полуэмпирического подхода (сплошные) в сравнении с экспериментом (точки [137])

Сжимаемость GP вдоль оси a намного меньше, чем по оси c (рис. 5.24), что может иметь место из-за слоистой структуры GP с сильными ковалентными и водородными связями в плоскости ab (рис. 1.7). Перхлорат гуанидиния характеризуется относительно небольшим объемным модулем ~ 7 ГПа

при $T = 295$ К, который значительно меньше, чем для перхлоратов металлов и аммония, и некоторых молекулярных кристаллов [266].

Рис. 5.25 показывает, что межслоевое расстояние $N \cdots O2$ уменьшается с давлением более значительно, чем внутрислоевое расстояние $N \cdots O1$, аналогично параметрам c и a , соответственно (рис. 5.24).

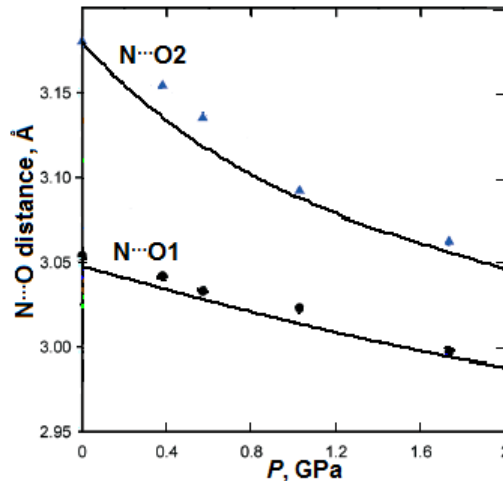


Рисунок 5.25 - Рассчитанные полуэмпирические зависимости расстояний $N \cdots O$ от давления для GP при $T = 295$ К (сплошные линии).

Экспериментальные точки и треугольники соответствуют $T = 295$ К [137]

Условия упругой стабильности (критерии Борна) для перхлората GP удовлетворяются. Независимые упругие постоянные C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} и C_{44} при нормальных условиях составляют 43.3, 29.3, 3.4, -0.5, 6.9 и 0.6 ГПа, соответственно. C_{11} значительно больше (~ 4 -6 раз), чем C_{33} , что связано со слоистой структурой GP (рис. 1.7) с жесткими внутрислойными взаимодействиями (ковалентными и водородными связями) в плоскости ab . Упругая постоянная C_{44} имеет относительно небольшую величину (0.63 ГПа). Зависимости упругих постоянных GP от давления были рассчитаны в соответствии с полуэмпирическими зависимостями объема от давления. При повышении давления до 2 ГПа упругие постоянные C_{11} и C_{12} увеличиваются на 72 и 58%, тогда как C_{13} , C_{14} , C_{33} и C_{44} в 1.4, 4.4, 3.5 и 9.1 раз, соответственно.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [290, 362, 363, 373, 421] рецензируемых журналов из списка ВАК.

5.3 Упругие свойства металлорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$

Отдельный интерес представляет исследование упругих свойств металлорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ с органическими лигандами. На рис. 5.26 для кристалла $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ представлены вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки (a/a_0 , b/b_0 , c/c_0) и относительных объемов (V/V_0) в сравнении с экспериментальными данными [31].

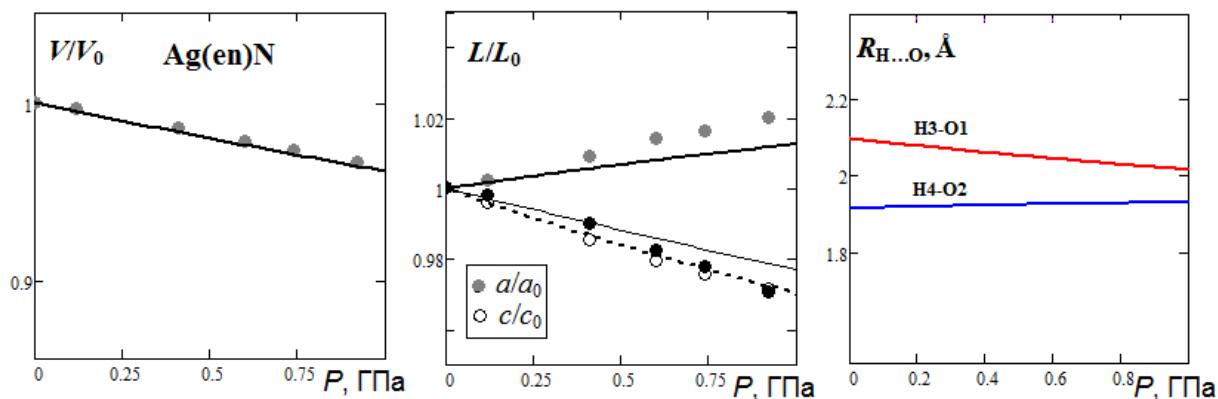


Рисунок 5.26 - Вычисленные зависимости от давления относительных размеров элементарной ячейки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 и длин водородных связей $R_{\text{H}\dots\text{O}}$ (жирные линии) для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ в сравнении с экспериментом (точки [31])

Видно, что вычисленная для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ зависимость V/V_0 от давления хорошо согласуется с экспериментом. Для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ различия в барическом поведении b/b_0 и c/c_0 относительных длин ячейки меньше, чем для UN и DATN (рис. 5.22). С другой стороны, как и для DATN, интересной особенностью согласно расчетам является аномальное увеличение параметра a с давлением, что подтверждается экспериментально обнаруженной ОЛС в $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ [31]. Однако, в отличие от DATN, расширение в направлении оси a под давлением происходит практически линейно. Следует отметить, что также в согласии с экспериментальными результатами, первопринципные расчеты позволили обнаружить ОЛС в другом (не оксианионном) каркасном кристалле [62].

На рис. 5.27 для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ представлена вычисленная в настоящей работе 3D- зависимость от направления линейной сжимаемости K_l (согласно рис.

5.26), а в табл. 5.24 приведены соответствующие линейные сжимаемости и линейные модули B_l вдоль осей a, b, c ($l=a, b, c$).

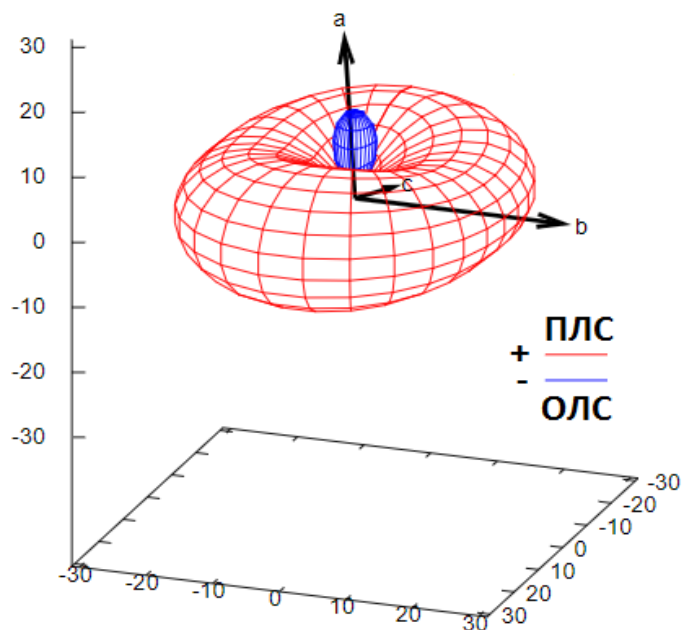


Рисунок 5.27 - Вычисленная 3D- зависимость от направления линейной сжимаемости K_l (ТПа^{-1}) для металлорганического нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$

Таблица 5.24 - Вычисленные линейные и объемные сжимаемости K_a, K_b, K_c и K (ТПа^{-1}), линейные и объемные модули сжатия B_a, B_b, B_c и B (ТПа) для нитрата $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ с органическими лигандами

K_a	K_b	K_c	K	B_a	B_b	B_c	B
-12.47	24.15	29.87	41.60	80.2	41.4	33.5	24.0

Из таблицы 5.24 видно, что объемная сжимаемость металлорганического нитрата меньше (объемный модуль больше), чем нитратов AN, UN, DATN со сложными катионами. На рис. 5.26 приведены барические зависимости длин водородных связей $R_{\text{H} \dots \text{O}}$ для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$. Нумерация атомов в соответствии с рис. 3.36. Видно, что длина связи $\text{H4} \dots \text{O2}$ увеличивается под давлением.

Далее рассмотрим барическое поведение лигандов с координационными связями Ag-N в металлорганическом нитрате $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$. На рис. 5.28 показаны вычисленные для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ зависимости от давления a и b - проекций координационной связи Ag-N и соответствующего угла α с осью b .

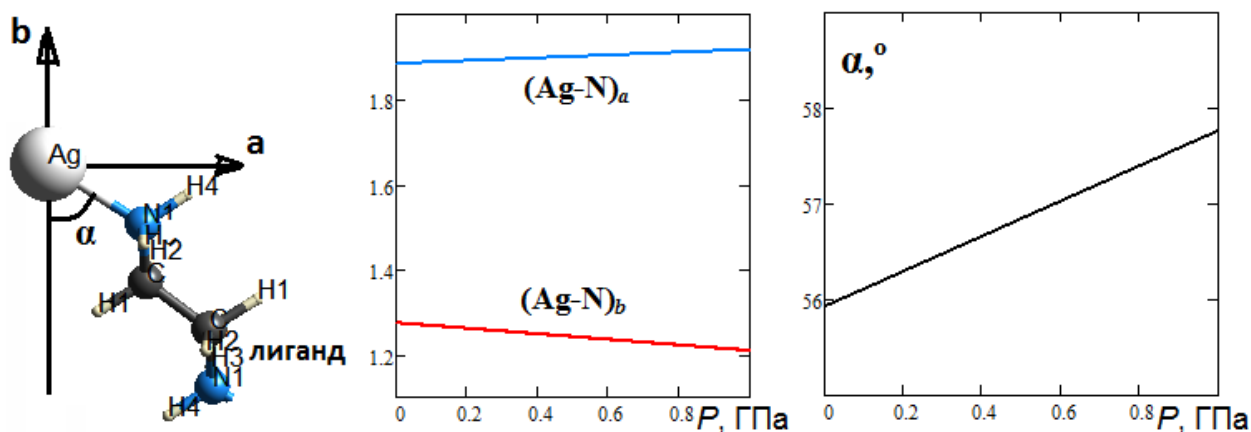


Рисунок 5.28 - Вычисленные для $[Ag(en)]N$ зависимости от давления a и b -проекций координационной связи Ag-N и соответствующего угла α с осью b

Абсолютная величина a - проекции (в Å) с давлением увеличивается как $1.883 + 0.033 \cdot P$ ($R^2=0.92$), тогда как абсолютная величина b - проекции уменьшается с давлением как $1.274 - 0.065 \cdot P$ ($R^2=0.97$). Такие зависимости от давления коррелируют с отрицательной и положительной линейной сжимаемостью вдоль a - и b - осей, соответственно (рис. 5.26, 5.27). При этом угол α между связью Ag-N и осью b под давлением 1 ГПа увеличивается на $\sim 2^\circ$ (рис. 5.28). Таким образом, механизм ОЛС в $[Ag(en)]N$ – «шарнирное» вращение лигандов вокруг катионов серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N (ГЛАВА 3).

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [359, 373] рецензируемых журналов из списка ВАК.

5.4 Упругие свойства оксианионных кристаллогидратов

Также интерес представляет выявить влияние молекул кристаллической воды и водородной связи на особенности упругих свойств оксианионных кристаллогидратов. На рис. 5.29 представлены вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки (a/a_0 , b/b_0 , c/c_0) и относительных объемов (V/V_0) для кристаллогидратов LNH, LPH, SPH и CSH. Для сравнения показаны имеющиеся экспериментальные данные [142].

Из рис. 5.29 видно, что линейная сжимаемость оксианионных кристаллогидратов вдоль кристаллографических осей анизотропна. На рис. 5.30 для LNH, LPH, SPH и CSH представлены вычисленные в настоящей работе 3D-зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (согласно рис. 5.29), а в табл. 5.25 приведены соответствующие линейные сжимаемости и линейные модули B_l вдоль осей a , b , c ($l=a, b, c$).

Сжимаемость тригидрата перхлората максимальна для оси c и минимальна для оси b . На рис. 5.29 барическая зависимость для a/a_0 тригидрата перхлората лития не приведена, поскольку $a=b$. Анизотропия сжимаемости связана с анизотропией связи. Как было выше отмечено, для безводных нитратов сильная анизотропия связана с тем, что короткие ковалентные связи внутри слоя менее сжимаемы, чем длинные межслоевые. Для LPH анизотропия обусловлена сильной внутрислоевой связью (ковалентные O-H, водородные H \cdots O) в плоскости молекул воды ab и более слабой межслоевой связью (Ван-дер-Ваальса). Следует отметить, что для LPH анизотропия сжимаемости согласуется с экспериментальными измерениями упругих постоянных, для которых $c_{11} = c_{22} > c_{33}$ [205]. При этом из упругих постоянных для LPH [205] следует что линейные сжимаемости положительны ($K_a=K_b= 12.9$, $K_c= 30.8$ ТПа $^{-1}$). Это согласуется с расчетами настоящего исследования.

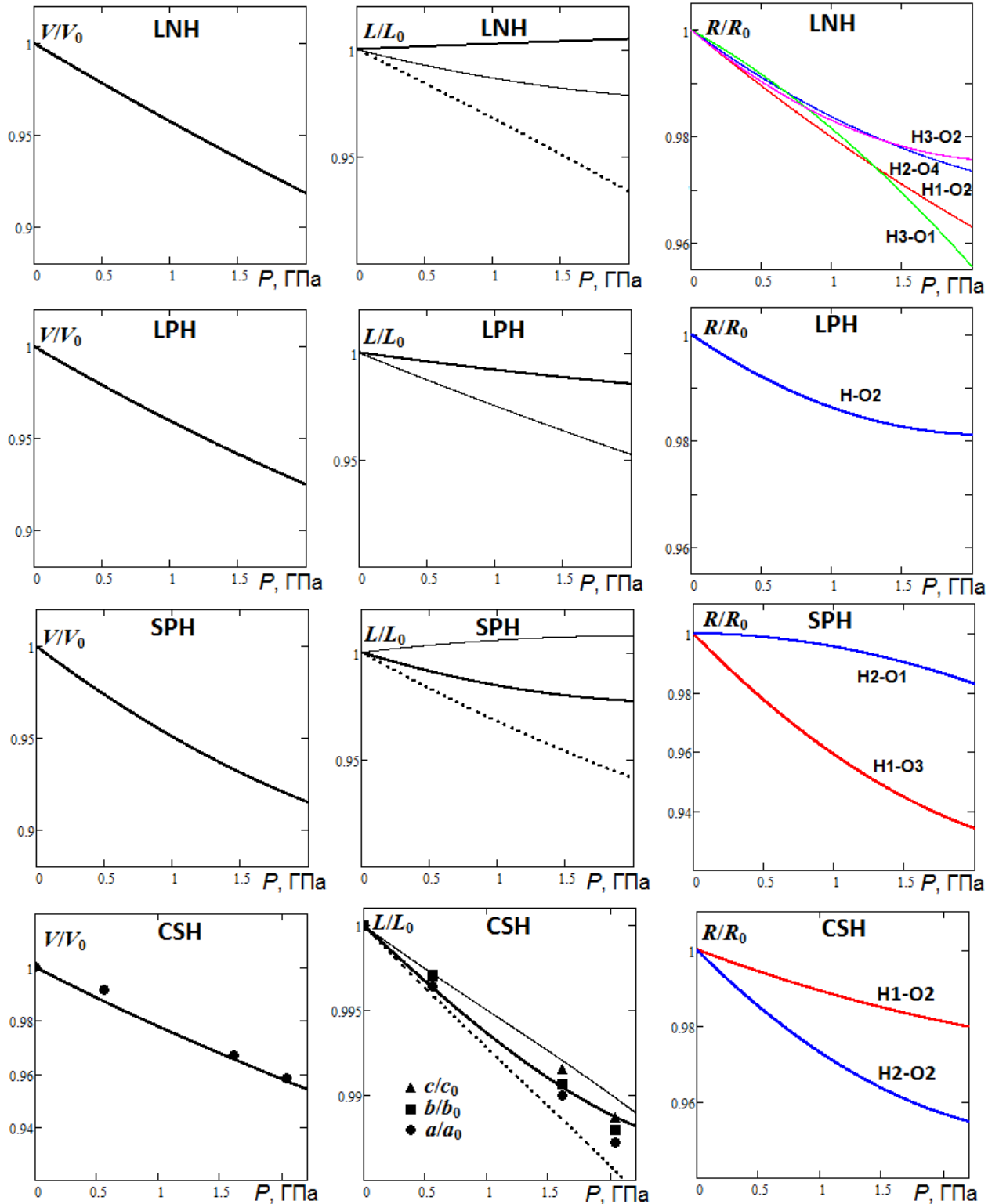


Рисунок 5.29 - Вычисленные зависимости от давления относительных размеров элементарной ячейки a/a_0 (пунктирные), b/b_0 (жирные), c/c_0 (сплошные), V/V_0 и длин Н \cdots О водородных связей R/R_0 (жирные линии) для LNH, LPH, SPH и CSH в сравнении с экспериментом (точки [142])

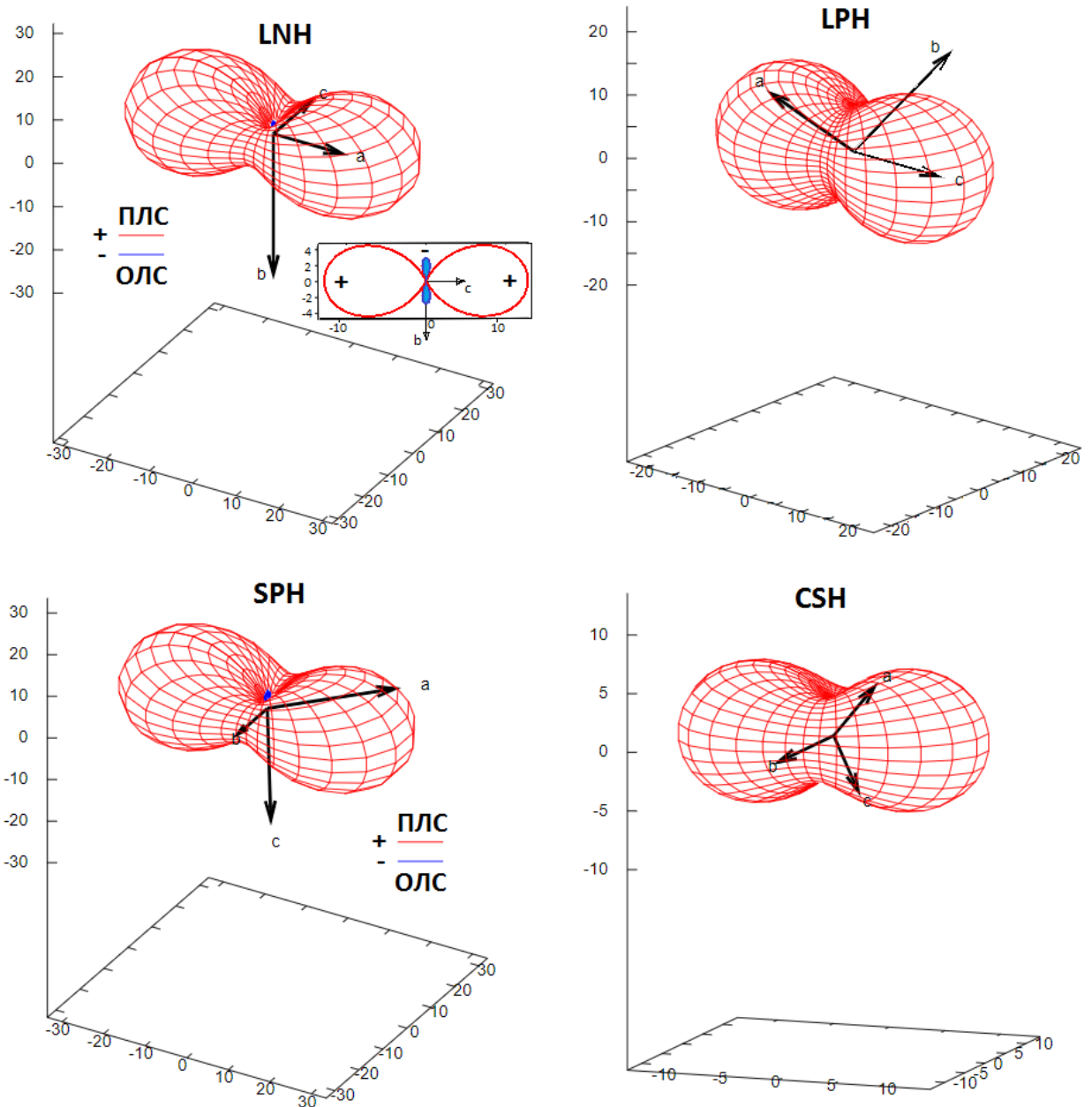


Рисунок 5.30 - Вычисленные 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (ТПа⁻¹) для оксианионных кристаллогидратов

Таблица 5.25 - Вычисленные линейные и объемные сжимаемости K_a , K_b , K_c и K (ТПа⁻¹), линейные и объемные модули сжатия B_a , B_b , B_c и B (ГПа) для оксианионных кристаллогидратов LNH, LPH, SPH и CSH

гидрат	K_a	K_b	K_c	K	B_a	B_b	B_c	B
LNH	33.29	-2.89	12.82	43.22	30.04	-346.0	78.0	23.1
LPH	8.10	8.10	25.06	41.26	123.5	123.5	39.9	24.2
SPH	31.46	14.11	-4.07	52.36	31.79	70.87	-245.7	19.1
CSH	7.47	7.08	5.22	23.64	133.9	141.2	191.7	42.3

Для LNH и SPH также наблюдается анизотропия сжимаемости (рис. 5.29, 5.30). При этом сжимаемость для оси a является максимальной (табл. 5.25). Более того, интересной особенностью LNH и SPH является аномальное увеличение с давлением (ОЛС) параметров b и c , соответственно. Линейное расширение под давлением для LNH и SPH при 2 ГПа составляет ~ 0.5 и 0.8 %, соответственно. Как уже было отмечено, объемная сжимаемость должна быть положительной [427], поэтому ОЛС связана с большой положительной сжимаемостью, по меньшей мере, в одном направлении. Так, для LNH и SPH компенсирующий эффект оказывает положительная сжимаемость вдоль оси a (уменьшение ~ 6 % для 2 ГПа).

Следует отметить, что ранее в согласии с экспериментальными результатами, первопринципные расчеты позволили обнаружить ОЛС в других кристаллах (не оксианионных) [62, 315, 429]. Особенно примечательно, что Ортис и др. [315] на основе квантово-химических DFT-D вычислений предсказали ОЛС для гибкого пористого кристалла MIL-53(Al), которое позднее было подтверждено экспериментально Гасконом и др. [430]. Есть надежда, что теоретические предсказания отрицательной линейной сжимаемости для оксианионных кристаллогидратов LNH и SPH также будут подтверждены экспериментальными измерениями в будущем.

Что касается гипса (CSH), то сжимаемость вдоль оси c меньше чем вдоль b . Это может быть обусловлено тем, что водородные связи (ГЛАВА 3) вдоль оси c ($\text{H1}\cdots\text{O2}$) сильнее, чем вдоль b ($\text{H2}\cdots\text{O2}$). Наибольшая сжимаемость отвечает оси a , вдоль которой водородные связи отсутствуют. Квадратичная (линейная) аппроксимация экспериментальных данных для гипса [142] дает $K_a=6.8(6.1)$, $K_b=6.6(6.2)$, $K_c=5.5(5.6)$, $K=23.5(22.7)$ ТПа⁻¹, что согласуется с расчетными результатами.

Из таблицы 5.25 видно, что объемные модули для рассматриваемых гидратов до ~ 1.5 раз меньше, чем для соответствующих ангидратов (рис. 5.13). Вычисленные объемные модули гидратированных перхлоратов с ростом размера катиона уменьшаются.

Как было выше отмечено, преобразования водородных связей под давлением представляют особый интерес в связи с поиском заменителей традиционных керамических сегнетоэлектриков и сегнетоэлектрических релаксоров (перовскита керамик с примесью свинца). На рис. 5.29 приведены барические зависимости относительных длин водородных связей $H\cdots O$ (R/R_0) для LNH, LPH, SPH и CSH. Нумерация атомов в соответствии с рис. 3.38. Можно видеть, что все длины связей $H\cdots O$ в гидратах уменьшаются с давлением, поэтому водородные связи становятся сильнее. В то же время, рис. 5.29 указывает на различие сжимаемостей разных водородных связей. При этом с ростом давления эти отличия в LNH увеличиваются. Все это приводит к тому, что для LNH и SPH различия между абсолютными длинами связей $H1\cdots O2$ и $H2\cdots O4$, $H1\cdots O3$ и $H2\cdots O1$, соответственно, становятся меньше. Также различие сжимаемостей связей $H1\cdots O2$ и $H2\cdots O2$ в CSH приводит к выравниванию их жесткостей с ростом давления. В результате, если $K_b > K_c$ при малых давлениях, то $K_b \approx K_c$ при $P \sim 1.5$ ГПа (рис. 5.29). Для CSH нелинейное барическое поведение водородной связи $H2\cdots O2$ проявляется в нелинейной зависимости параметра b от давления (рис. 5.29).

Для выяснения механизма отрицательной линейной сжимаемости (ОЛС) гидратов рассмотрим поведение комплексов (мотивов) с водородными связями $H\cdots O$ под давлением. На рис. 5.31 показаны вычисленные зависимости от давления межатомных расстояний для комплексов (мотивов) с водородными связями $H\cdots O$ в гидратах LNH, LPH и SPH.

Из рисунка 5.31 можно видеть, что все межатомные расстояния в LPH ($Ow1-O3$, $O1-O2$, $Ow2-Ow3$) под давлением уменьшаются и комплекс (мотив) "медовые соты" сокращается во всех направлениях. Таким образом, LPH не проявляет ОЛС под давлением.

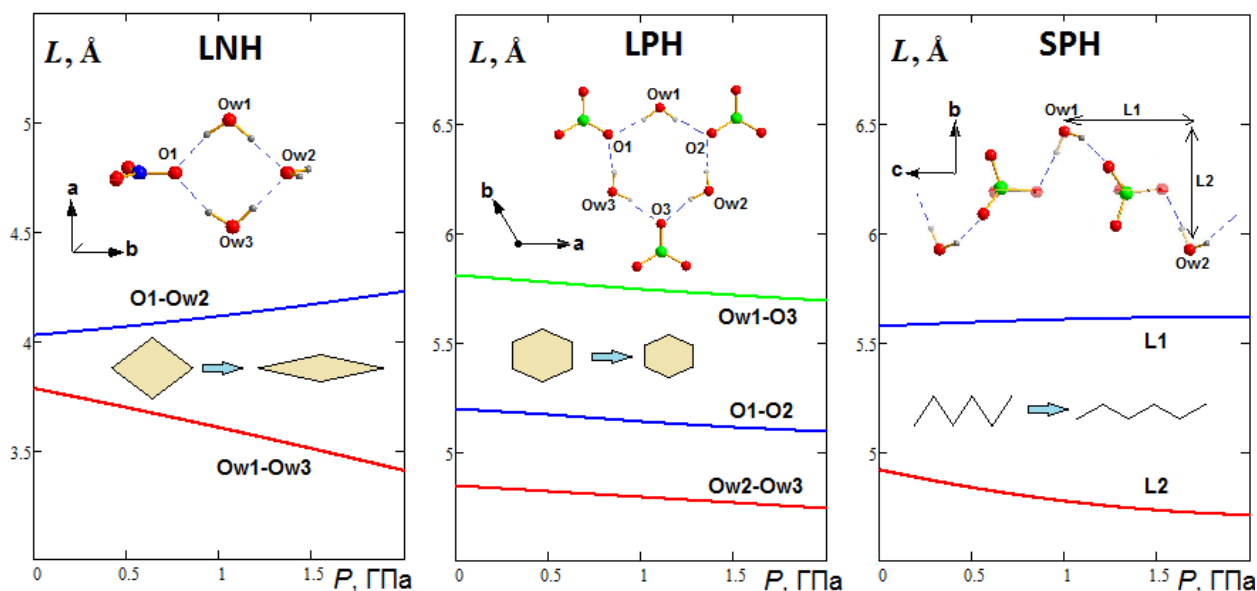


Рисунок 5.31 - Зависимости от давления межатомных расстояний L для комплексов (мотивов) с водородными связями $H\cdots O$ в LNH, LPH и SPH

В отличие от LPH, для LNH межатомное расстояние в направлении оси a (Ow1-Ow3) с ростом давления уменьшается, тогда как в направлении оси b (расстояние O1-Ow2) увеличивается. Таким образом, барическое поведение комплекса (мотива) с водородными связями в LNH подобно поведению "винная стойка" (расширяется в одном направлении и сжимается в другом) и коррелирует с ОЛС вдоль оси b . Следует отметить, что вообще структуры, содержащие топологию "винная стойка" ("wine-rack") находятся среди тех потенциальных структур, которые по прогнозам могут проявлять отрицательную линейную сжимаемость [431].

Гидрат SPH имеет зигзагообразные цепи H- связанных молекул воды и анионов. Из рисунка 5.31 можно видеть, что под давлением расстояние $L2$ уменьшается, в то время как расстояние $L1$ увеличивается. Это приводит к тому, что соответствующий комплекс (мотив) в SPH расширяется в направлении оси c и сжимается в направлении оси b . Поэтому барическое поведение комплекса (мотива) с водородными связями в SPH подобно поведению жесткой цепи "зигзаг" (удлинится в одном направлении и сокращается в другом) и коррелирует с ОЛС в направлении оси c .

Таким образом, механизмом ОЛС в оксианионных кристаллогидратах является деформация комплексов (мотивов) с водородными связями $\text{H}\cdots\text{O}$. При этом водородные связи в комплексах (мотивах) являются достаточно сильными, чтобы обеспечить их жесткость, достаточную для возникновения эффекта отрицательной линейной сжимаемости. Действительно, в ГЛАВЕ 3 было показано, что в гидратах связи $\text{H}\cdots\text{O}$ могут иметь частично ковалентную природу и сравнительно большие энергии.

Следует отметить, что вообще материалы с отрицательной линейной сжимаемостью являются весьма привлекательными для применения в сверхчувствительных датчиках давления и несжимаемых композитах [62, 431].

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статье [381] рецензируемого журнала из списка ВАК.

Выводы к главе 5

Вычисленные упругие постоянные согласуются с экспериментальными (отклонения менее 15 %). Модули всестороннего сжатия больше модулей сдвига (большая устойчивость к сжатию, чем к сдвигу). С ростом валентности катиона металла и аниона модули сжатия увеличиваются, тогда как при переходе от плоских и пирамидальных анионов к тетраэдрическим модули уменьшаются. С ростом валентности катиона и при переходе от плоских и пирамидальных анионов к тетраэдрическим коэффициент Пуассона и пластичность увеличиваются, тогда как с ростом валентности аниона уменьшаются. Упругие модули сжатия гидратов меньше, чем для ангидратов, а наименьшие модули имеют кристаллы со сложным катионом.

С увеличением размера катиона модули всестороннего сжатия, модули сдвига, модули Юнга и твердость уменьшаются, что вызвано ростом при этом длин как межионных, так и внутрианионных связей, следовательно, ослаблением взаимодействий. Коэффициент Пуассона увеличивается с ростом размера катиона.

Оксианионные кристаллы имеют низкие теплопроводности (меньше 2 Вт/м·К при высоких температурах), которые с ростом размера катиона убывают, поскольку для них скорости звука сравнительно малы и при увеличении размера катиона уменьшаются, тогда как средние объемы в расчете на атом относительно велики и с ростом размера катиона увеличиваются. Вычисленная высокотемпературная теплопроводность хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными.

Для оксианионных кристаллов характерна сильная анизотропия сжимаемости, что обусловлено различным характером химической связи и её анизотропией. При этом для сильно анизотропных кристаллов с катионами металлов сжимаемость минимальна вдоль кратчайшего ребра ячейки, вдоль внутрианионных связей, либо для плоскости внутрианионных связей. Для слоистых кристаллов наибольшая сжимаемость перпендикулярна слоям и обусловлена ионной связью и слабым взаимодействием ван-дер-Ваальса. При этом сжимаемость внутрианионных связей на порядок ниже, чем межионных М-О, что обусловлено различным характером этих связей. В рядах с плоским

и пирамидальным анионом анизотропия сжимаемости с ростом размера катиона металла имеет тенденцию увеличиваться, тогда как в рядах с тетраэдрическим - уменьшаться. Анизотропия упругих свойств оксианионных кристаллов с ростом электроотрицательности центрального атома имеет тенденцию уменьшаться.

Для оксианионных кристаллов с водородными и координационными связями имеет место отрицательная линейная сжимаемость (ОЛС). ОЛС нитрата со сложным органическим катионом коррелирует со сжимаемостью водородных связей, тогда как ОЛС гидратов обусловлена деформацией комплексов (мотивов) с достаточно сильными водородными связями, при которой линейные размеры мотивов в направлении ОЛС увеличиваются, тогда как в направлении положительной сжимаемости уменьшаются. ОЛС перхлората аммония сопровождается вращением катионов аммония. Механизмом ОЛС в нитрате с органическими лигандами является вращение лигандов вокруг катиона серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N. Для $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отрицательная линейная сжимаемость больше, чем для $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что делает их более привлекательными для потенциальных практических приложений.

Зависимости структурных параметров перхлората гуанидиния от давления, вычисленные с помощью предложенного в настоящей диссертационной работе полуэмпирического подхода, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Перхлорат гуанидиния имеет высокую объемную сжимаемость и низкий объемный модуль упругости (модуль объемного сжатия). Зависимости от давления для межслоевых и внутрислоевых расстояний $\text{N}^{\cdots}\text{O}$ коррелируют с параметрами решетки перхлората гуанидиния.

Таким образом, достаточно малых модулей упругости можно добиться с помощью выбора катиона достаточно большого размера, в особенности сложного органического. Поиск кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью можно рекомендовать проводить среди оксианионных кристаллов с органическими лигандами, со сложными катионами и молекулами кристаллической воды, имеющих структурные мотивы типа «wine-rack» и «zig-zag», а также достаточно прочные координационные или водородные связи.

ГЛАВА 6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

6.1 Колебательные свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов

Колебательные свойства кристаллов связаны с периодическими смещениями атомов из положения равновесия и характеризуются спектром частот колебательных мод. Методы компьютерного моделирования, наряду с экспериментальными методами ИК и КР спектроскопии, представляют мощный инструмент исследования колебательных свойств. На рис. 6.1 приведены рассчитанные инфракрасные (ИК-) и рамановские (КР-) спектры нитратов щелочных металлов в сравнении с экспериментальными КР- спектрами [208].

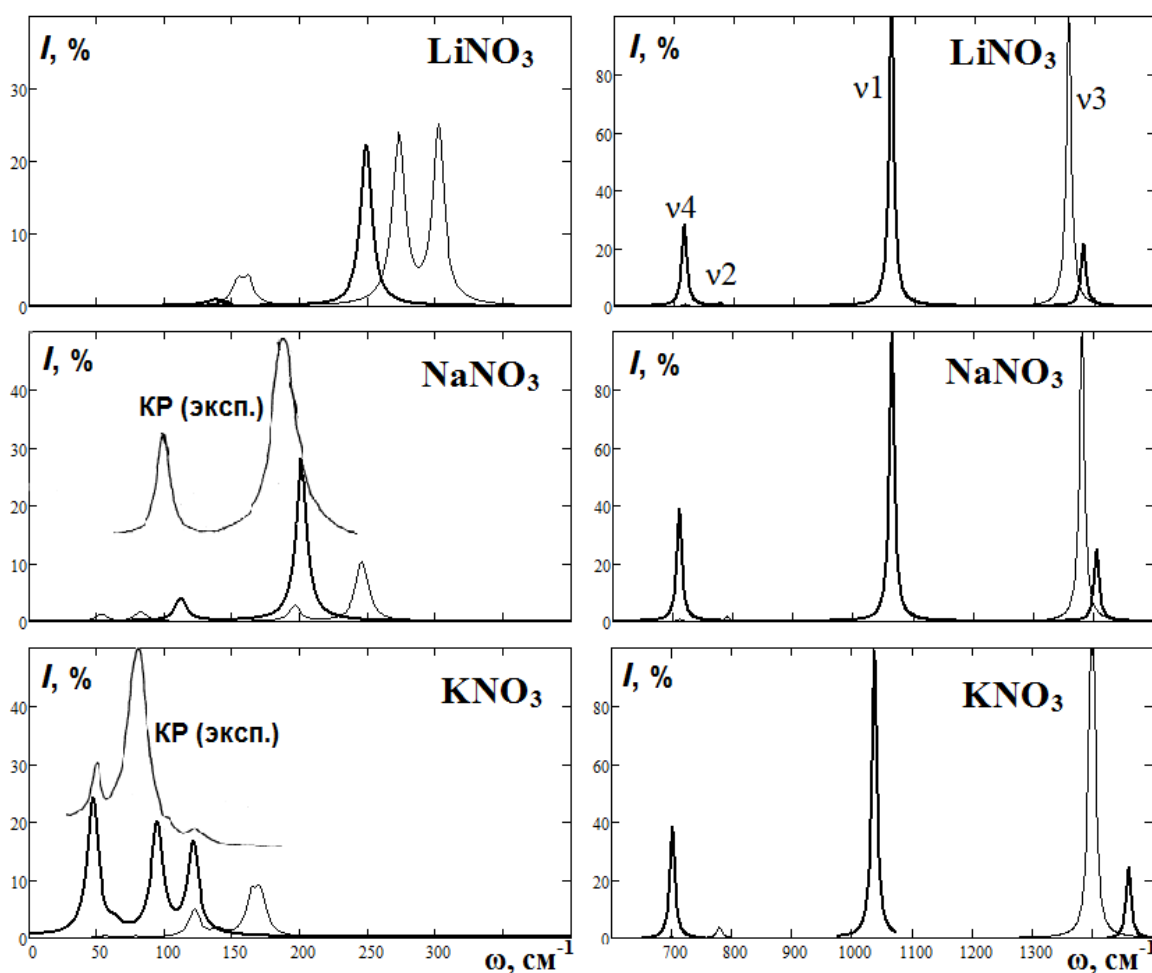


Рисунок 6.1 - Вычисленные ИК- спектры (тонкие линии), КР- спектры (жирные линии) и экспериментальные спектры [208] для MNO_3

Видно, что структура рассчитанных и экспериментальных КР- спектров в целом согласуется. Отличия вычисленных и экспериментальных [206-208] значений ИК- и КР- частот составляют менее 10 %. Для свободного нитрат аниона существует 4 внутренние колебательные моды, из которых ν_1 – КР активная, ν_2 – ИК активная, ν_3 и ν_4 – дважды вырожденные ИК и КР активные. Интересно, отметить, что в кристаллических нитратах вырождение для ν_3 мод снимается.

На рис. 6.2 для MNO_3 представлены зависимости модовых параметров Грюнайзена γ_j от частот ω_j . Параметр Грюнайзена характеризует ангармонизм колебаний и изменение частоты с увеличением объема или давления

$$\left(\gamma_j = -\frac{V_0}{\omega} \frac{d\omega}{dV} = \frac{B_0}{\omega} \frac{d\omega}{dP}\right)$$

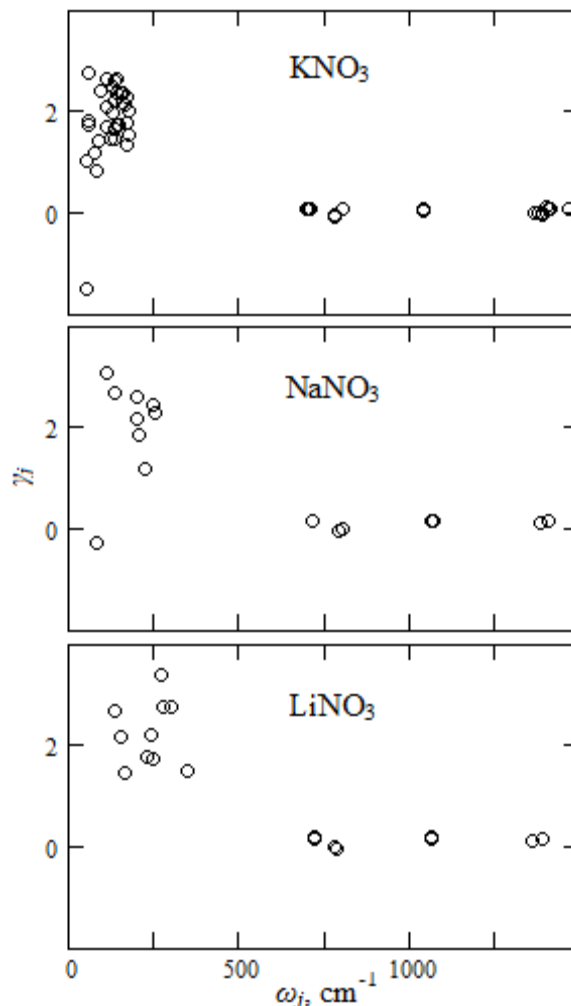


Рисунок 6.2 - Рассчитанные зависимости модовых параметров Грюнайзена γ_j от частоты ω_j для MNO_3

Из экспериментальных зависимостей частот от давления [209] получается, что для внутренних КР мод нитрата натрия γ_j не превышают 0.2, тогда как для внешних КР мод γ_j достигают 3.0. Это хорошо согласуется с результатами диссертационного исследования, полученными на основе вычисленных частот.

Рис. 6.3 демонстрирует рассчитанные ИК- и КР- спектры $M(NO_3)_2$ в сравнении с экспериментальными КР- спектрами [210]. В области решеточных колебаний (0-300 cm^{-1}) в КР- спектре $Ba(NO_3)_2$ выделяется полоса при 154 cm^{-1} . Для $Sr(NO_3)_2$ она смещается к 186 cm^{-1} , что хорошо согласуется с экспериментом [210]. Для $Ca(NO_3)_2$ эта КР- полоса приходится на 206 cm^{-1} .

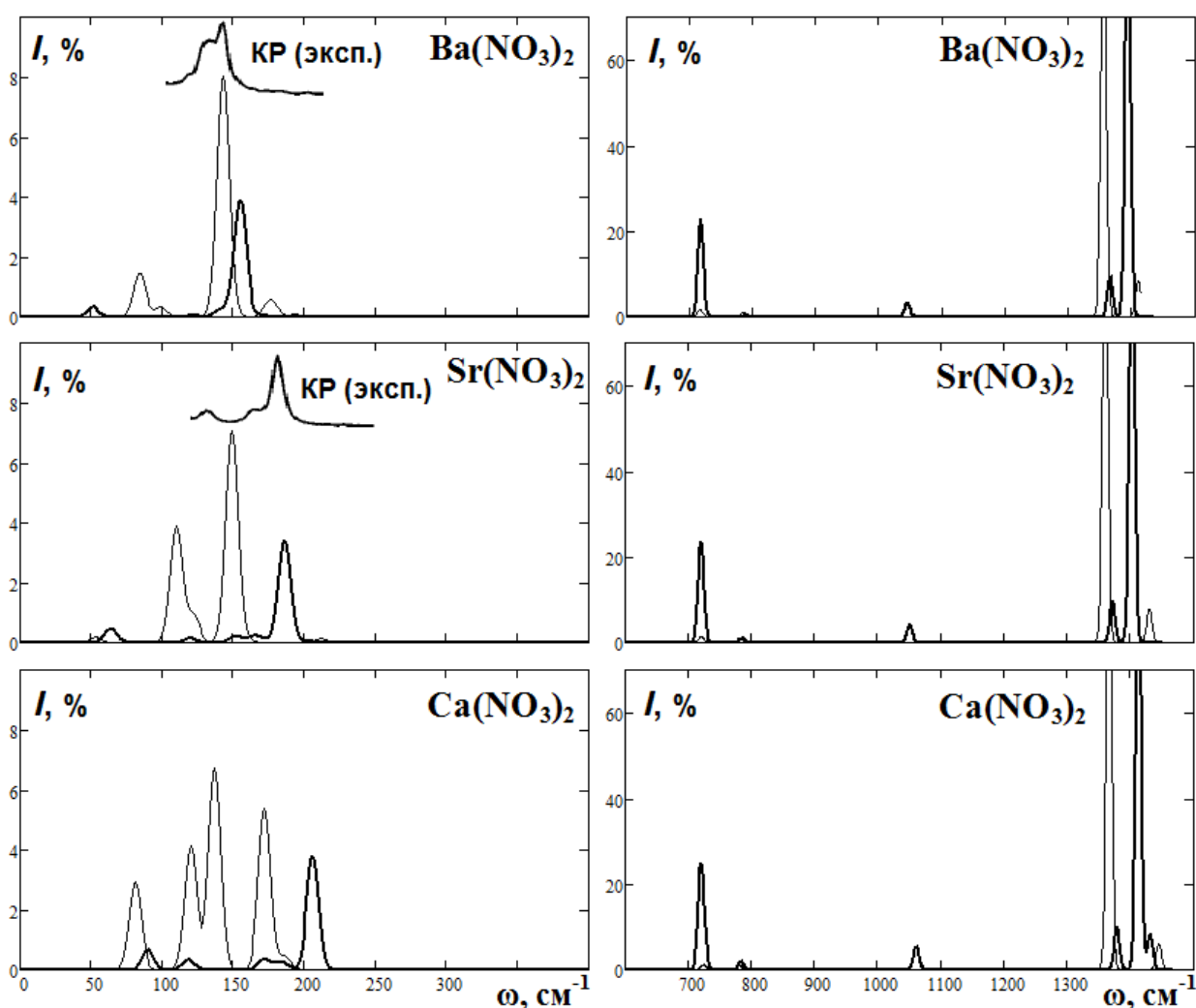


Рисунок 6.3 - Вычисленные ИК- спектры (тонкие линии), КР- спектры (жирные линии) нитратов щелочноземельных металлов и экспериментальные КР спектры [210]

Для $M(NO_3)_2$ частота колебания A_g убывает с ростом размера и массы катиона от значения 1079 см^{-1} в нитрате магния до 1045 см^{-1} в $Ba(NO_3)_2$ (табл. 6.1). Вместе с тем, как было показано в ГЛАВЕ 3, длина связи в нитрат анионе увеличивается с ростом размера катиона. Мода ν_3 в $M(NO_3)_2$ становится трехкратно вырожденной. Её интенсивность остается самой высокой, а частота уменьшается с ростом размера катиона.

Таблица 6.1 - Рассчитанные частоты ω_ν (см^{-1}), их относительные интенсивности I (%), активных в ИК и КР- спектрах колебаний, а также экспериментальные данные для $M(NO_3)_2$

Объект	Метод	ω_{ν_1}	ω_{ν_2}	ω_{ν_3}	ω_{ν_4}
NO_3	РВЕ, ИК КР	1034 (100)	811 (8.3)	1390 (100) 1390 (20.8)	691 (1.1) 691 (51.1)
$Mg(NO_3)_2$	эксп. [211], КР	1065		1342, 1432	739
	расч., ИК	1073 (0.0)	768 (1.3)	1377 (100), 1476 (9.0)	715 (0.0), 725 (0.8)
	расч., КР	1073, 1079	773, 773	1419, 1443	719, 724
$Ca(NO_3)_2$	эксп. [211], КР	1072		1360, 1400	733, 745
	расч., ИК	1060 (0.0)	780 (1.1)	1366 (100), 1445 (6.0)	719 (0.0), 724 (1.2)
	расч., КР	1059 (1.2), 1062 (4.6)	784 (1.5), 782 (0.5)	1379 (10.0), 1413 (100.0), 1432 (8.3)	719 (14.4), 721 (8.6), 725 (6.9)
$Sr(NO_3)_2$	эксп. [212], ИК	1055	817	1364	741
	эксп. [212], КР	1055	812	1369, 1403	715, 736
	расч., ИК	1051 (0.0)	782 (1.1)	1359 (100) 1429 (7.8)	718 (0.1), 720 (1.2)
	расч., КР	1051 (0.8), 1051 (3.3)	784 (0.3), 785 (0.8)	1372 (9.8), 1403 (100)	719 (12.4), 721 (7.8), 724 (5.7)
$Ba(NO_3)_2$	эксп. [212], ИК	1046	818	1354	729
	эксп. [212], КР	1048	817	1357, 1387	703, 731
	расч., ИК	1044 (0.0)	785 (1.2)	1355 (100), 1410 (8.2)	715 (0.5), 716 (1.1)
	расч., КР	1044 (0.7), 1045 (2.5)	787 (0.0), 787 (0.2)	1366 (9.5), 1393 (100)	717 (11.2), 718 (10.1), 721 (2.3)

Рассчитанные и экспериментально измеренные для ИК- и КР- спектров значения частот хорошо согласуются. Среднеквадратичные отклонения для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ составляют 2.0 (ИК), 1.8 (КР) % и 2.3 (ИК), 1.6 (КР) %, соответственно. Результаты для нитратов магния и кальция несколько хуже, но отличия не превышают 3 %. Вычисленные спектры и колебательные частоты нитратов также хорошо согласуются с измеренными в [11, 44].

Рассмотрим далее колебательные свойства кристаллов с пирамидальным и тетраэдрическим анионами. Свободный хлорат- анион имеет симметрию C_{3v} и колебательные моды $\nu_4 < \nu_2 < \nu_1 < \nu_3$ [214], тогда как свободный перхлорат- анион имеет симметрию T_d и колебательные моды $\nu_2 < \nu_4 < \nu_1 < \nu_3$ [218]. В кристаллических хлоратах и перхлоратах локальная симметрия аниона понижается до C_{2h} и C_{2v} , соответственно.

Видно, что структура рассчитанных и экспериментальных спектров MClO_3 и MClO_4 в целом согласуется (рис. 6.4), а соответствующие значения частот отличаются менее чем на 10 %. В кристаллических хлоратах и перхлоратах наблюдается расщепление полос ИК и КР спектров. В КР- спектрах MClO_4 выделяется четыре области внутренних колебаний, в отличие от нитратов (рис. 6.1). Для перхлората калия эти области более узкие, чем для LiClO_4 и NaClO_4 , что согласуется с экспериментом [216-218]. Следует отметить, что частота КР- полосы ν_1 для нитрата калия меньше, чем для нитрата лития, а для KClO_4 меньше, чем для NaClO_4 . Сдвиг КР- полосы ν_1 в область меньших частот с ростом катионного радиуса имеет место и в экспериментальных измерениях для сульфатов и перхлоратов щелочных металлов [219, 432, 433].

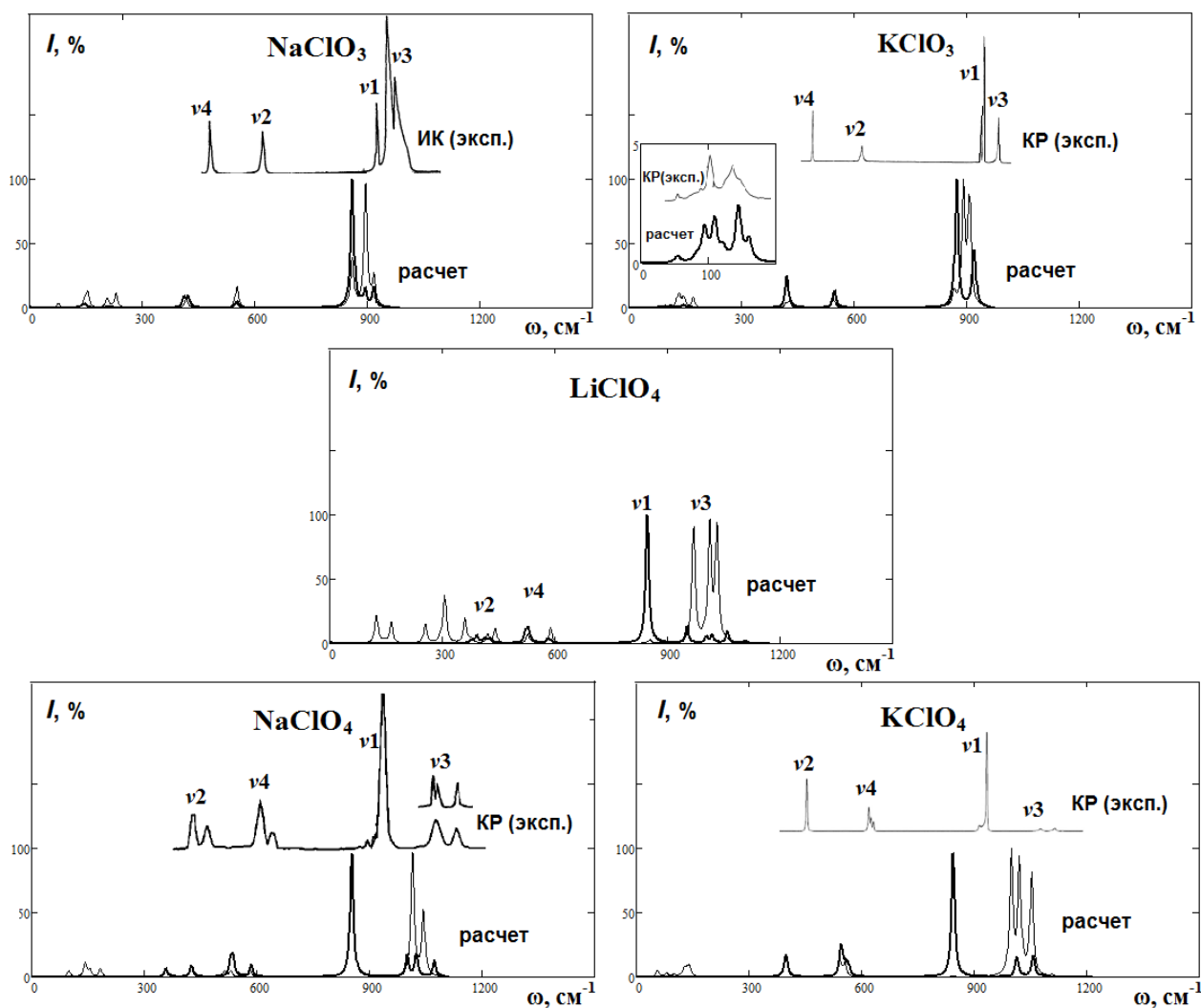


Рисунок 6.4 - Вычисленные ИК- спектры (тонкие линии), КР- спектры (жирные линии) и экспериментальные спектры [213-218] для MClO_3 и MClO_4

Рис. 6.5 демонстрирует для MClO_3 и MClO_4 зависимости модовых параметров Грюнайзена γ_j от частот ω_j . Величины γ_j для решеточных мод MClO_3 и MClO_4 достигают $\sim 3-5$, тогда как γ_j для внутрианионных мод менее 0.4.

Как и перхлорат-анион, сульфат-анион имеет тетраэдрическую структуру. На рис. 6.6 показаны вычисленные в настоящей работе инфракрасные (ИК) спектры для внешних (решеточных) и внутренних (внутрианионных) мод сульфатов.

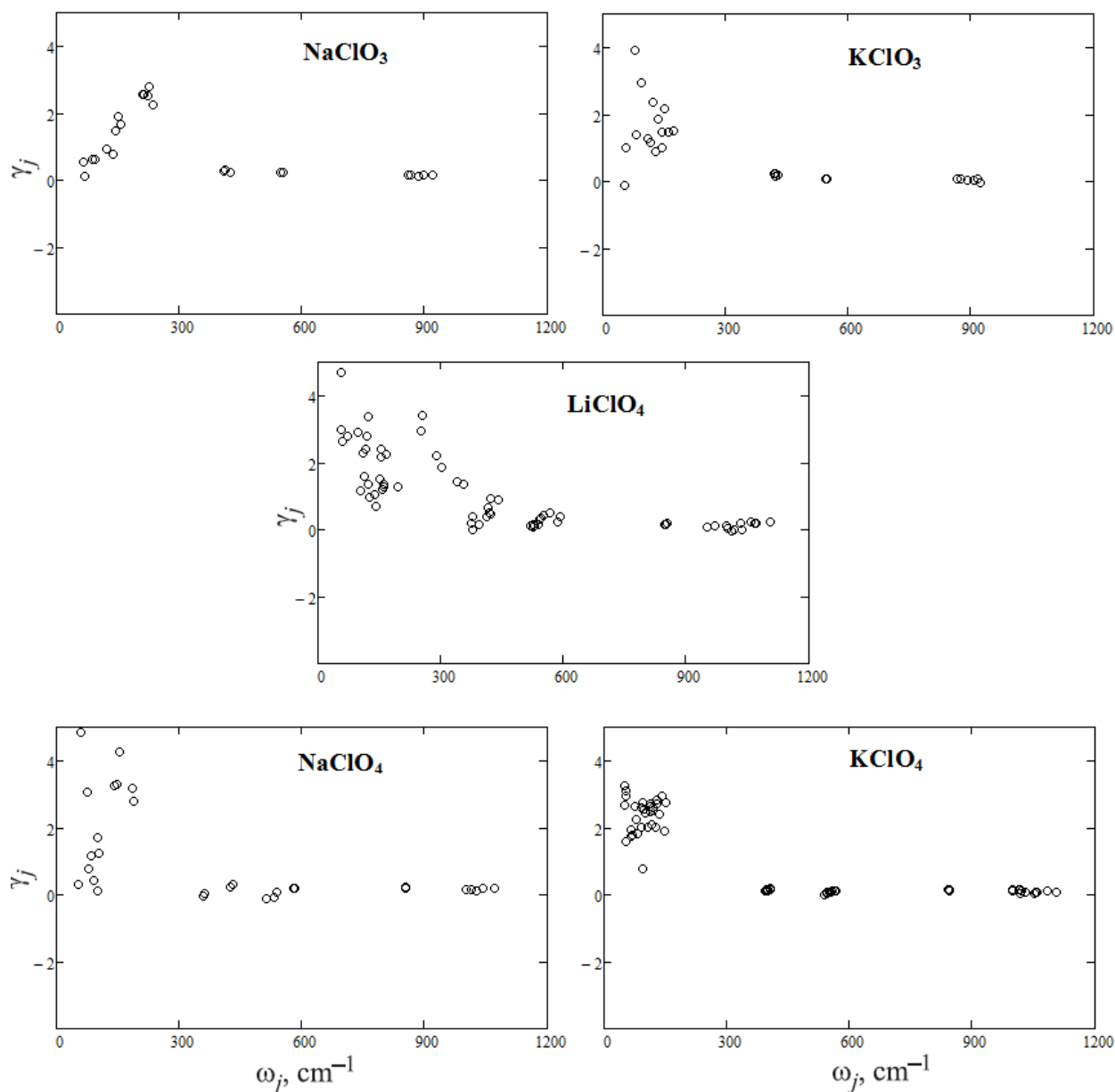


Рисунок 6.5 - Рассчитанные зависимости параметров Грюнайзена γ_j от частоты ω_j для решеточных и внутрианионных мод хлоратов и перхлоратов

Внутренние моды сульфатов, возникшие из четырех фундаментальных колебаний тетраэдрических сульфат анионов, обозначены как $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$. Интенсивности мод с частотами меньшими 700 см^{-1} увеличены в три раза для удобства. Видно, что максимальные частоты решеточных мод сульфатов имеют тенденцию уменьшаться с увеличением катионного размера ($\text{Mg} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Ba}$). Таким образом, верхний предел частот решеточных мод (самая высокая частота) для сульфата магния составляет 406 см^{-1} , в то время как для сульфата бария он уменьшается до 202 см^{-1} .

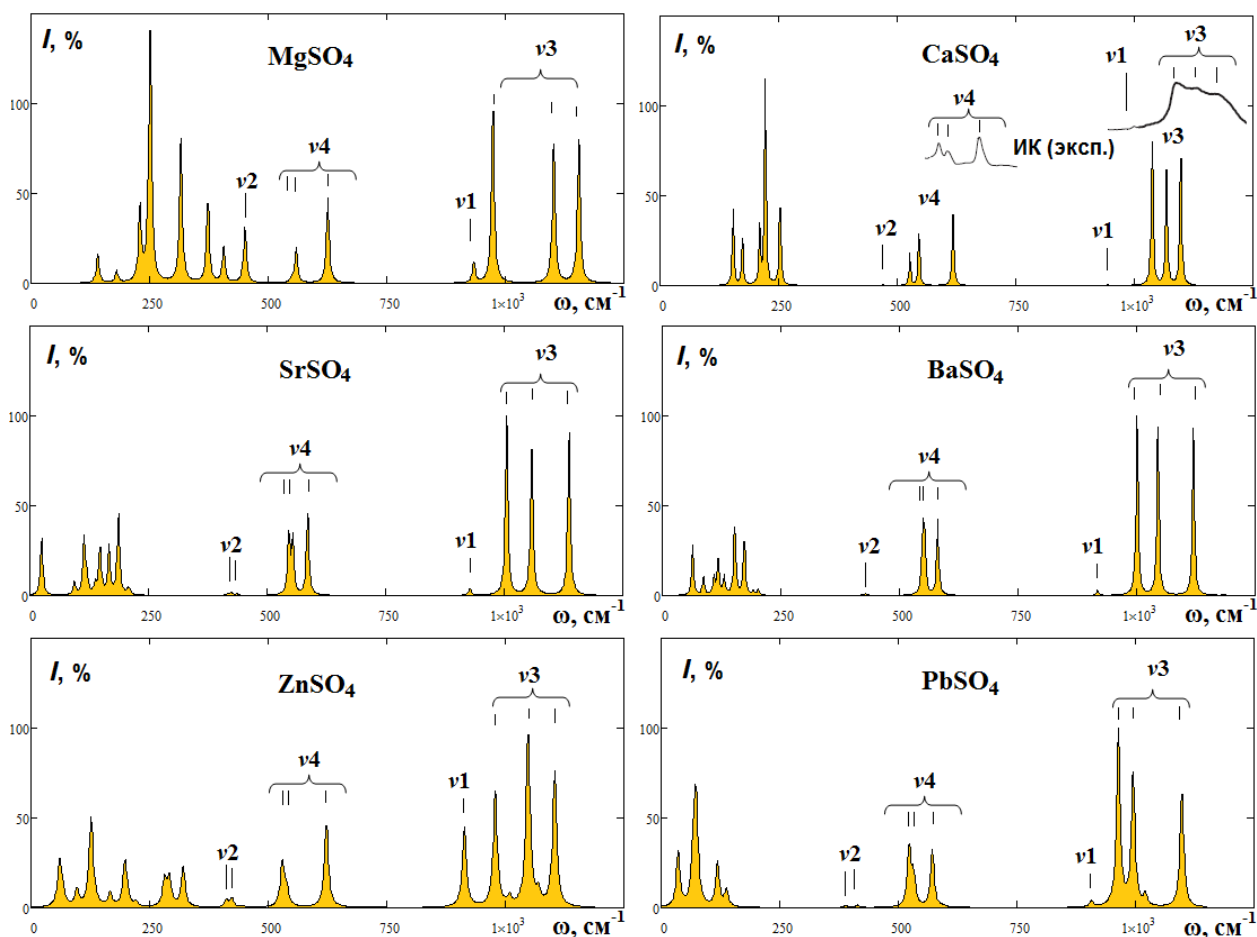


Рисунок 6.6 - Вычисленные ИК спектры для решеточных и внутренних (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4) мод сульфатов в сравнении с экспериментальным спектром [220]

Свободный сульфат анион имеет тетраэдрическую симметрию T_d и девять мод соответствующих невырожденным валентным (растягивающим) колебаниям ν_1 , дважды вырожденным изгибным колебаниям ν_2 , трижды вырожденным валентным (растягивающим) колебаниям ν_3 и трижды вырожденным изгибным колебаниям ν_4 [221]. В сульфатах полосы для мод ν_3 расщепляются на три пика. Расщепление полосы ν_3 наиболее значительно для сульфата магния (Рис. 6.6). Расщепление полос для мод ν_4 также можно видеть на рис. 6.6 как в вычисленных спектрах, так и экспериментальном ИК спектре [220]. Согласно расчетам полосы ν_2 расщепляются на два пика в сульфатах стронция, цинка и свинца, тогда как сульфатные полосы ν_1 остаются единичными (одинарными). Наиболее активными в ИК спектрах являются моды ν_3 .

Интересно отметить, что в ИК спектрах кристаллических сульфатов появляются моды ν_1 и ν_2 , которые являются ИК неактивными для свободного сульфат аниона. Это может быть связано с понижением локальной симметрии сульфат аниона в кристалле от T_d к C_{2v} (или C_s) и деформацией тетраэдрического сульфат аниона. Таким образом, эти моды являются наиболее активными в ИК спектре сульфатов магния и цинка, которые имеют максимальные различия в длинах S-O для неэквивалентных атомов кислорода (~ 0.05 Å). В свободном сульфат анионе все длины S-O эквивалентны (равны). Для ангидрита интенсивности мод ν_1 и ν_2 практически равны нулю и разница длин S-O меньше чем 0.003 Å.

Частоты внутренних ИК мод ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 представлены в Таблице 6.2. Вычисленные значения разумно согласуются (в рамках 10 %) с экспериментальными [221, 222]. Таблица 6.2 показывает, что расчетные результаты диссертационного исследования лучше согласуются с экспериментом, чем первопринципные частоты сульфата кальция, доложенные в работе [118] (в Таблице 6.2 они указаны в скобках). Силовые постоянные растяжения и изгиба K и H , соответственно, полуэмпирически вычисленные в работе [221], также приведены в Таблице 6.2. Эти силовые постоянные были получены из экспериментальных длин связей и частот инфракрасного поглощения. Для интерпретации катионных зависимостей силовых постоянных K и H были вычислены электростатические силы между металлами и кислородами $F_{M-O} = q_M \cdot q_O / R_{M-O}^2$ (R_{M-O} - средние металл-кислородные расстояния). Силы F_{M-O} в настоящей работе были вычислены с учетом зависимости заряда от катиона и также представлены в Таблице 6.2. Видно, что для сульфатов, включая сульфат свинца, силовые постоянные K и H увеличиваются с увеличением F_{M-O} (Таблица 6.2).

Таблица 6.2 - Частоты ИК активных мод ω_{v1} , ω_{v2} , ω_{v3} , ω_{v4} (см^{-1}), электростатические силы между металлами и кислородами $F_{\text{M-O}}$ ($e^2/\text{\AA}^2$), силовые постоянные растяжения и изгиба K и H (мдин/\text{\AA}) кристаллических сульфатов

свойство	метод	MgSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄	ZnSO ₄	PbSO ₄
ω_{v1}	расч.	934	944(886 [118])	928	918	914	907
	эксп. [221, 222]	1019	1012	990	980	-	960
ω_{v2}	расч.	- 451	- 470(458)	424 437	- 429	412 424	389 414
	эксп. [221, 222]	- 500	- 515	- 491	439 470	- -	- -
ω_{v3}	расч.	974	1038(981)	1005	1000	979	964
		1102	1068(1008)	1058	1045	1048	995
		1155	1098(1044)	1137	1120	1103	1098
	эксп. [221, 222]	1095 1166 1180	1121 1155 1185	1085 1125 1190	1075 1110 1170	- - -	- 1040 1110
ω_{v4}	расч.	549	527(489)	546	548	530	523
		559	546(514)	554	552	540	532
		626	618(600)	586	581	623	572
	эксп. [221, 222]	613 624 700	596 614 678	- 605 635	- 600 625	- - -	- 590 615
$F_{\text{M-O}}$	расч.	0.292	0.220	0.207	0.181	0.176	0.120
K	эксп.[221]	6.48	6.41	6.34	6.27	-	5.98
H	эксп.[221]	0.51	0.48	0.47	0.46	-	0.42

Более того, вычисленные и экспериментальные частоты ИК- внутренних мод имеют тенденцию увеличиваться с увеличением электростатических сил $F_{\text{M-O}}$ в ряду сульфатов. Вычисленные средние ИК- частоты $\langle\omega_{v3}\rangle$ и $\langle\omega_{v4}\rangle$ могут быть представлены как линейные функции $986.9 + 340.7 \cdot F_{\text{M-O}}$ (корреляция 84.3 %) и $523.6 + 190.8 \cdot F_{\text{M-O}}$ (88.7 %), соответственно. При этом, как было показано в ГЛАВЕ 3, с ростом силы взаимодействия $F_{\text{M-O}}$ длина связи в сульфат анионе почти линейно уменьшается.

В заключение, интерес представляет обобщить результаты исследования колебательных свойств и установить закономерности их изменения. На Рис. 6.7 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости максимальных частот внешних (решеточных) колебательных мод ω_{\max}^e от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линии М-О связи (R_c). В таблице 6.3 приведены параметры соответствующих катионных зависимостей в линейной аппроксимации $a+b \cdot R_M$ и $a+b \cdot R_c$ (корреляция R^2). Из рисунка 6.7 видно, что с увеличением размера катиона частоты решеточных колебаний уменьшается. В линейной аппроксимации максимальная внешняя частота ω_{\max}^e для оксианионных кристаллов (в целом, без разделения по аниону) уменьшается как $502.1-249.4 \cdot R_M$ (корреляция 83 %) и $565.9-258.9 \cdot R_c$ (78 %). Зависимость ω_{\max}^e от размера катиона неявным образом включает в себя и зависимость от его массы m_M . Однако характер зависимости массы m_M от размера катиона неоднозначен и корреляция частоты ω_{\max}^e с массой m_M хуже, чем с R_M и R_c (рис. 6.7).

На Рис. 6.8 показана вычисленная для оксианионных кристаллов зависимость максимальных частот внутренних (внутрианионных) колебательных мод ω_{\max}^i от длины внутрианионной связи R_{A-O} . Из рисунка 6.8 видно, что с увеличением длины связи R_{A-O} частота внутренних колебаний ω_{\max}^i уменьшается. В линейной аппроксимации максимальная внутренняя частота ω_{\max}^i для оксианионных кристаллов (в целом, без разделения по катиону) уменьшается как $3102 - 1312 \cdot R_{A-O}$ (корреляция 86 %). Вообще, внутрианионные частоты ω_{\max}^i значительно больше решеточных ω_{\max}^e , поскольку определяются сравнительно сильными (жесткими) и короткими ковалентными связями внутри аниона ($R_{A-O} < R_{M-O}$).

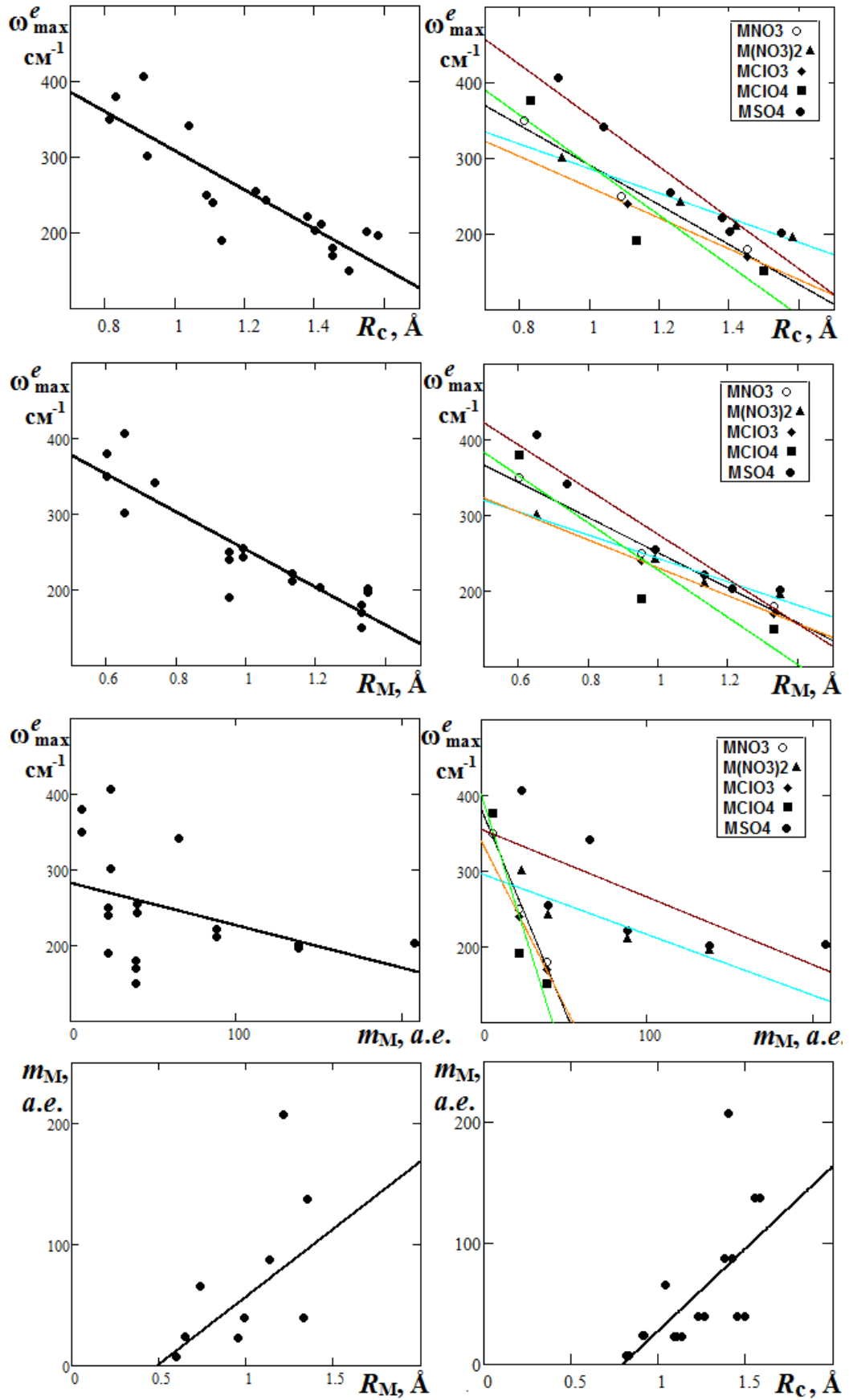


Рисунок 6.7 - Вычисленные для оксианионных кристаллов корреляции между максимальной частотой внешних колебательных мод ω_{\max}^e , эффективным радиусом катиона R_M , радиусом катиона вдоль линии М-О связи (R_c) и массой m_M катиона

Таблица 6.3 - Параметры катионных зависимостей $a+b \cdot R_M$ и $a+b \cdot R_c$ (в скобках) для колебательных свойств оксианионных кристаллов с катионами металлов М

Колебательные характеристики	Кристаллы	a	b	R^2
$\omega_{\max}^e, \text{см}^{-1}$	MNO ₃	482.9 (553.9)	-232.2 (-262.9)	0.984 (0.969)
	M(NO ₃) ₂	397.5 (448.8)	-154.4 (-162.4)	0.969 (0.990)
	MClO ₃	415.0 (465.3)	-184.2 (-203.5)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	534.1 (621.9)	-306.7 (-331.2)	0.862 (0.843)
	MSO ₄	570.4 (693.7)	-295.7 (-337.4)	0.924 (0.935)
$\omega_{\max}^i, \text{см}^{-1}$	MNO ₃	1310 (1273)	111.6 (128.7)	0.946 (0.967)
	M(NO ₃) ₂	1535 (1565)	-91.25 (-95.14)	0.996 (1.000)
	MClO ₃	894.0 (888.3)	21.05 (23.26)	1.000 (1.000)
	MClO ₄	1089 (1086)	5.326 (7.289)	0.636 (0.783)
	MSO ₄	1197 (1210)	-25.05 (-29.92)	0.711 (0.791)

Более того, интересной представляется корреляция между внутренней частотой ω_{\max}^i и радиусом центрального атома аниона вдоль линий связей R_a (расстояние от ядра центрального атома до критических точек внутрианионных связей). Так, в линейном приближении максимальная внутренняя частота ω_{\max}^i для оксианионных кристаллов (в целом, без разделения по катиону) уменьшается как $3655 - 3605 \cdot R_a$ (корреляция 95 %). Длина связи R_{A-O} коррелирует с ковалентным радиусом центрального атома R_A , поэтому, как и при увеличении R_{A-O} , с ростом R_A внутренняя частота ω_{\max}^i уменьшается (рис. 6.8). Масса центрального атома m_A с ростом его размера и длины связи R_{A-O} увеличивается (рис. 6.8) и, таким образом, зависимость ω_{\max}^i от R_a и R_{A-O} неявным образом включает в себя и зависимость от массы m_A . На рис. 6.8 также показана зависимость ω_{\max}^i от массы m_A . Видно, что эта зависимость убывающая. Следует отметить наличие некоторой зависимости ω_{\max}^i и от размера катиона. Из рис. 6.8 видно, что внутрианионные колебательные частоты ω_{\max}^i с ростом R_M и R_c имеют тенденцию уменьшаться для кристаллов с двухвалентными катионами, тогда как верхняя граница частот увеличивается для кристаллов с одновалентными катионами.

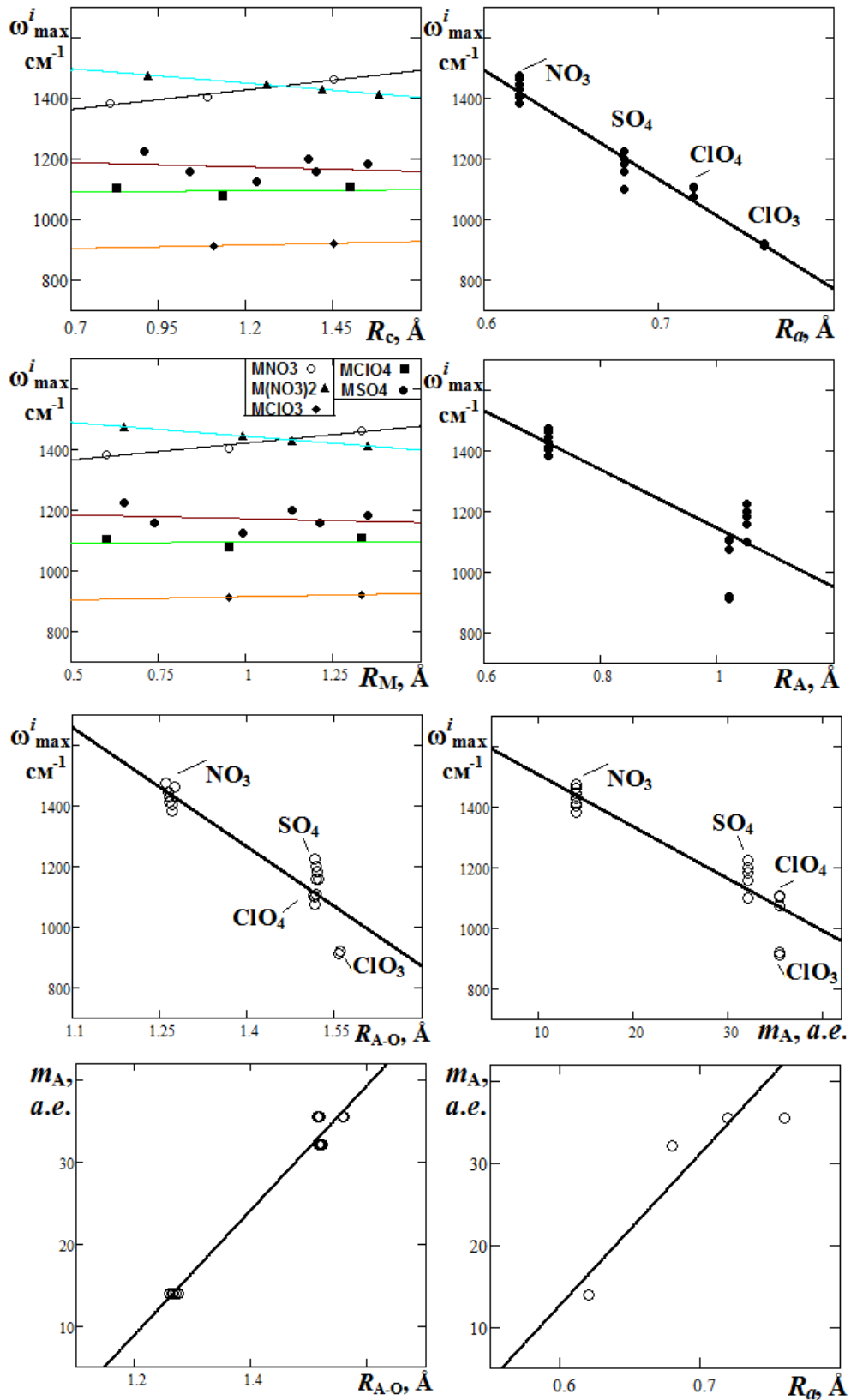


Рисунок 6.8 - Вычисленные для оксианионных кристаллов корреляции между максимальной частотой внутренних колебаний ω^i_{\max} , длиной внутрианионной связи R_{A-O} , массой центрального атома m_A , эффективным радиусом катиона R_M , ковалентным радиусом центрального атома R_A , радиусом катиона (R_c) и центрального атома аниона (R_a) вдоль линий связей

Увеличение размера катиона, следовательно, длины R_{M-O} (ГЛАВА3), влечет за собой уменьшение силы электростатического взаимодействия между анионами и катионами $F_{M-O} \sim 1/R_{M-O}^2$. Соответственно, закономерности изменения ω_{\max}^i относительно F_{M-O} (рис. 6.9) будут обратными зависимостям от R_M .

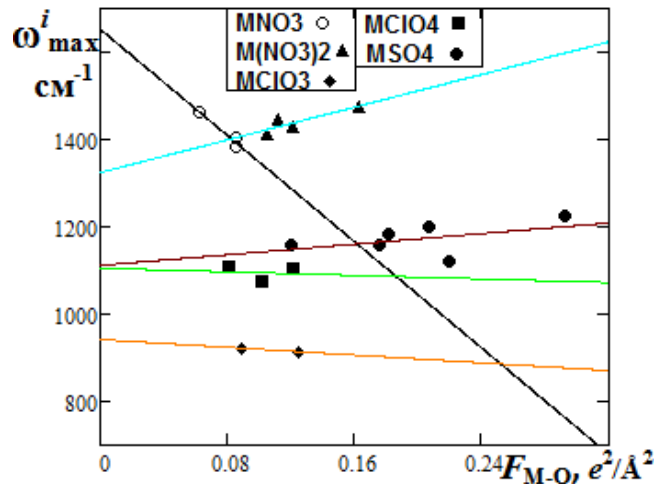


Рисунок 6.9 - Вычисленные для оксианионных кристаллов корреляции между максимальной частотой внутренних колебаний ω_{\max}^i и электростатической силой F_{M-O}

Рис. 6.9 показывает, что внутрианионные колебательные частоты ω_{\max}^i с ростом силы электростатического взаимодействия F_{M-O} имеют тенденцию увеличиваться для кристаллов с двухвалентными катионами, тогда как уменьшаться для кристаллов с одновалентными катионами.

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [360, 434-436] рецензируемых журналов из списка ВАК.

6.2 Тепловые свойства безводных 3D оксианионных кристаллов с катионами металлов

В таблице 6.4 для MNO_3 приведены коэффициенты зависимостей термодинамических потенциалов от давления и температуры

$$\begin{aligned} f(P) &= f_0 + a_1 P + a_2 P^2 \\ f(T) &= f_0 + b_1 (T - T_0) + b_2 (T - T_0)^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

где T_0 – стандартная температура.

Таблица 6.4 - Коэффициенты a_i, b_j полиномиальной интерполяции (6.1) термодинамических потенциалов свободной F_T и внутренней E_T энергии

Нитрат	Функция f , кДж/моль	f_0	a_1	$a_2 \cdot 10^2$	b_1	$b_2 \cdot 10^3$
LiNO ₃	$F_T(P, T)$	32.623	1.700	-7.921	-0.101	-0.168
	$E_T(P, T)$	60.653	0.297	0.209	0.081	0.134
NaNO ₃	$F_T(P, T)$	26.235	1.785	-13.31	-0.118	-0.177
	$E_T(P, T)$	60.338	0.296	-0.132	0.084	0.118
KNO ₃	$F_T(P, T)$	18.576	3.001	-26.94	-0.145	-0.205
	$E_T(P, T)$	59.727	0.200	-0.772	0.087	0.105

Изменение энтальпии $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ в нитратах лития, натрия и калия составляет 15.3 (12.8 - эксперимент [226]), 16.8 (17.2) и 18.9 (18.8) кДж/моль, соответственно.

Вычисленные параметры уравнения состояния нитратов $V_0(T)/V_0$, $B_0(T)/B_0$, $B'_0(T)/B'_0$ в зависимости от температуры приведены на рис. 6.10.

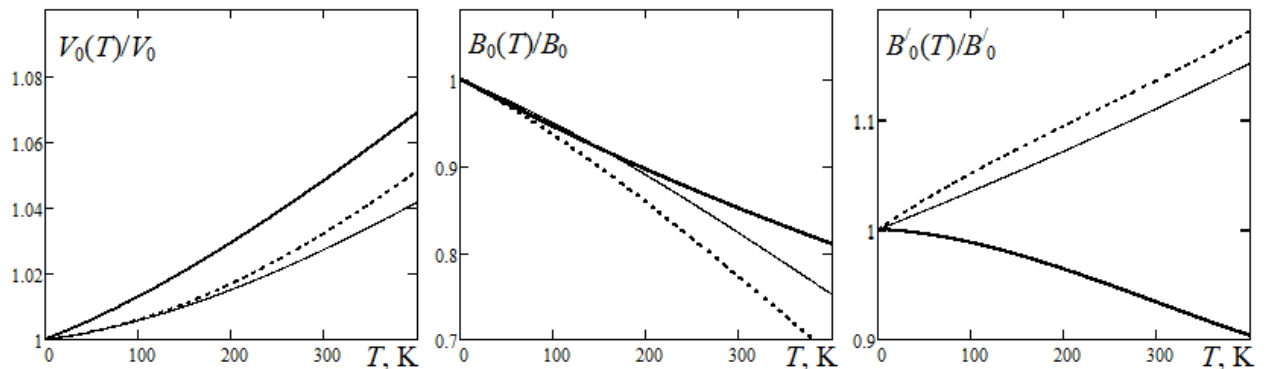


Рисунок 6.10 - Вычисленные зависимости от температуры параметров уравнения состояния $V_0(T)/V_0$, $B_0(T)/B_0$, $B'_0(T)/B'_0$ для нитратов лития (пунктир), натрия (сплошная), калия (жирная)

При увеличении температуры от 100 К до 300 К, объём NaNO₃ увеличивается на 2.1%, что согласуется с экспериментальным значением 1.8% [66, 69]. При увеличении температуры от 300 К до 373 К, объём для KNO₃ по расчётам возрастает на 1.4% (экспериментальное значение 1.7% [67]). С ростом температуры на 100 К, плотность NaNO₃ уменьшается на 0.031 (0.034 [437]) г/см³. Что касается объёмного модуля B_0 , то при нагревании его значе-

ние заметно уменьшается (рис. 6.10). Производная по давлению $B' = dB_0/dP$ для нитратов лития и натрия с ростом температуры увеличивается, тогда как для нитрата калия B' уменьшается (рис. 6.10).

Рис. 6.11 демонстрирует для MNO_3 рассчитанные в настоящей диссертационной работе зависимости от температуры для C_p и S , а также экспериментальные данные [223, 224]. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными.

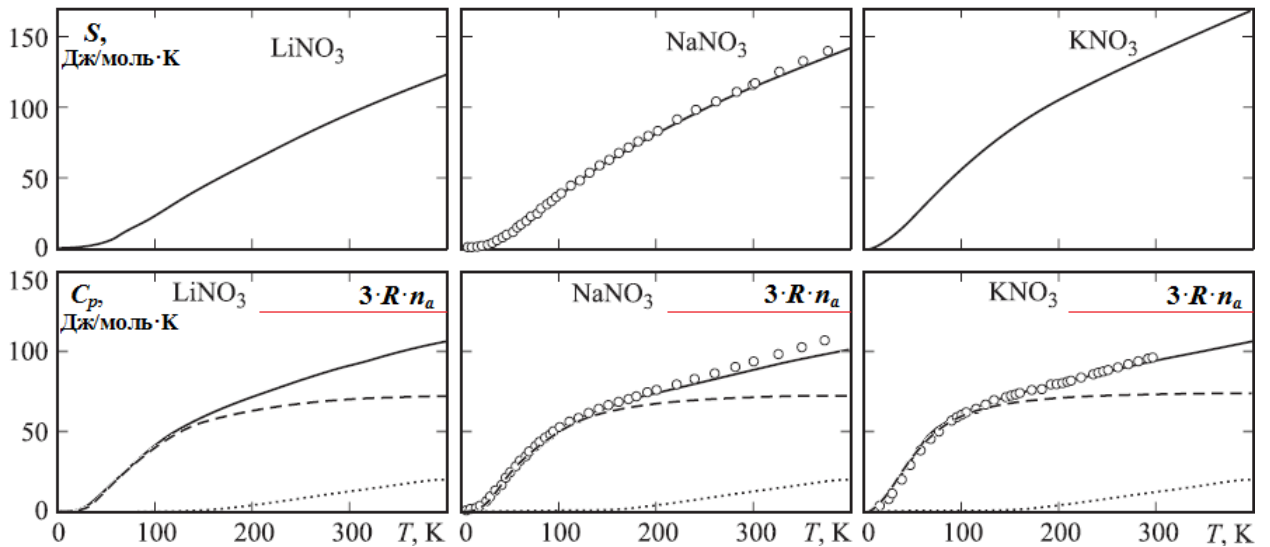


Рисунок 6.11 - Температурные зависимости теплоёмкости C_p и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии), экспериментальные данные [223, 224] (кружки), а также вклады внешних и внутрианионных колебаний в теплоёмкость C_V (штриховые и пунктирные линии) для MNO_3

Также на рис. 6.11 приведены вычисленные вклады в теплоёмкость, обусловленные решеточными (штриховые линии) и внутримолекулярными (пунктирные линии) колебаниями.

Энтропия при стандартной температуре достигает значений 94(104), 115(116), 138(133) Дж/моль·К. Здесь и далее значения приводятся в последовательности $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 . В скобках приведены экспериментальные данные [226]. Поскольку в ряду нитратов S минимальна для $LiNO_3$, то нитрат лития имеет более упорядоченную структуру. Рассчитанные значения C_p при стандартной температуре равны 90(89), 89(93), 93(95) Дж/моль·К.

Из рис. 6.11 видно, что внешние колебания практически полностью определяют поведение теплоёмкости нитратов при $T < 100$ К. С повышением температуры вклады внешних колебаний стремятся к постоянной величине. Для теплоёмкости, определяемой всем колебательным спектром, обобщенный закон Дюлонга-Пти (закон Джоуля-Коппа [438]: $C_V = 3 \cdot R \cdot n_a$) существенно не выполняется даже при $300 < T < 400$ К. Отличия теплоемкости C_V от предельного значения $3 \cdot R \cdot n_a$ для нитратов лития, натрия и калия при $T = 300$ К составляют 35, 33 и 31 %, соответственно. Этот результат не противоречит статистической термодинамике (статистике Бозе-Эйнштейна), согласно которой закон Джоуля-Коппа справедлив только при $\hbar \omega_i / k_B T \ll 1$ (чем выше частоты, тем большие требуются температуры). При $T > 200$ К температурная зависимость теплоемкости определяется вкладами внутрианионных колебаний, которые почти линейно возрастают.

Для каждой температуры C_V и α уменьшаются с ростом давления (рис. 6.12). При этом изменение C_V с давлением для высоких температур менее заметно, тогда как изменение α более значительно, чем для низких. Для NaNO_3 (KNO_3) при стандартных условиях экспериментальные значения α и γ равны $1.25 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ ($2.29 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$) [183, 228] и 1.31 (1.95) [229], соответственно.

Коэффициенты линейного расширения нитратов $\alpha_i = (\partial l / \partial T) / l$ были вычислены для осей a , b , c при стандартных условиях (табл. 6.5). Расчет и эксперимент [228] свидетельствуют о сильной анизотропии теплового расширения MNO_3 , которая коррелирует с анизотропией сжимаемости. Расширение максимально вдоль оси c , перпендикулярной плоскости нитрат-анионов.

Далее рассмотрим тепловые свойства MClO_3 и MClO_4 . Вычисленная свободная энергия убывает с ростом температуры и возрастает при повышении давления, тогда как внутренняя энергия возрастает в обоих случаях (табл. 6.6).

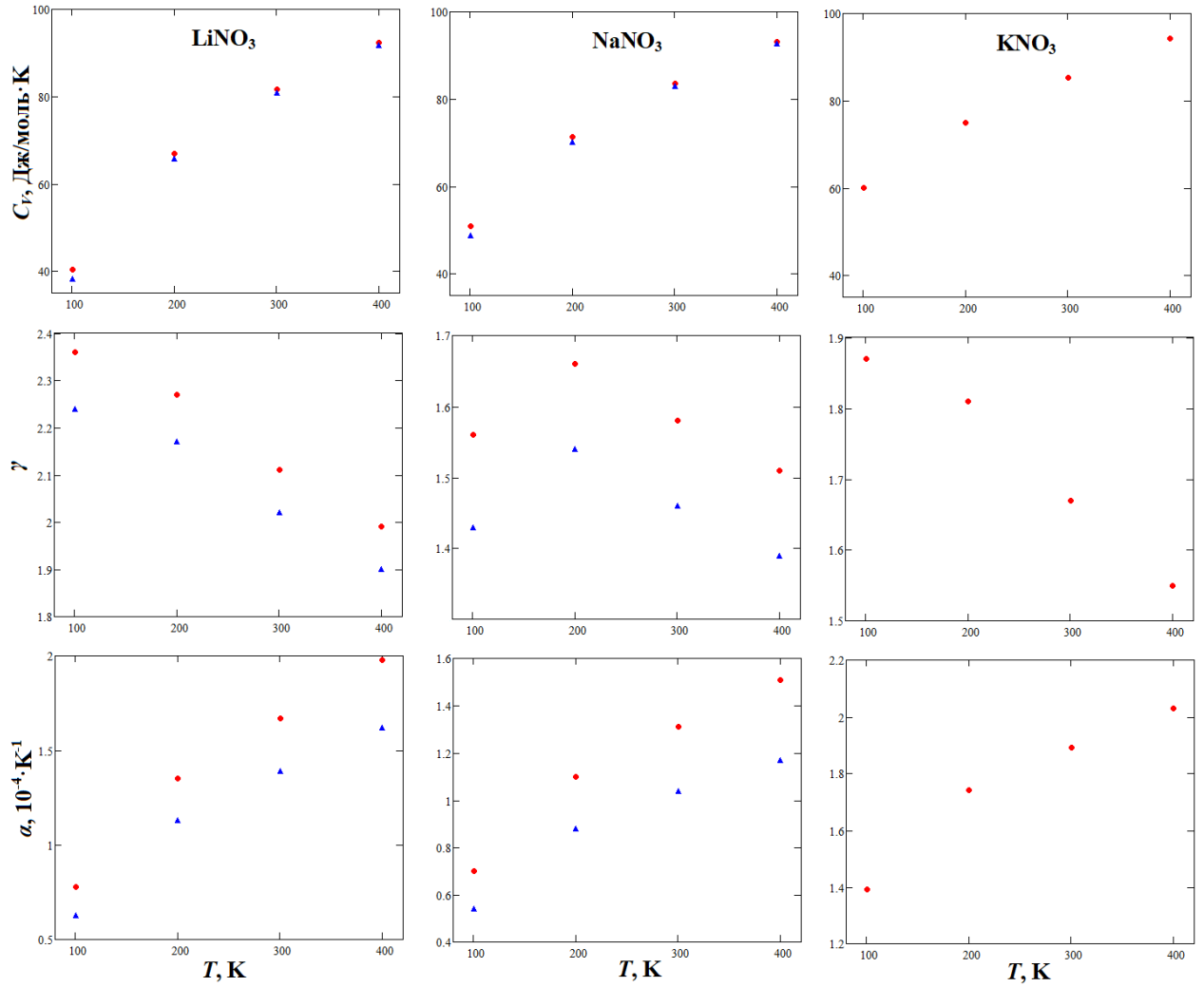


Рисунок 6.12 - Теплоёмкость при постоянном объёме C_V , параметр Грюнайна γ , коэффициент объёмного расширения α нитратов MNO_3 , вычисленные для ряда температур и давлений 0 ГПа (кружки), 1 ГПа (треугольники).

Таблица 6.5 - Коэффициенты линейного расширения нитратов щелочных металлов

Нитрат	α_l ($10^{-4} \cdot K^{-1}$)	расчет	эксп. [228]
LiNO ₃	α_a	0.37	-
	α_b	0.37	-
	α_c	0.94	-
NaNO ₃	α_a	0.18	0.11
	α_b	0.18	0.11
	α_c	0.95	1.20
KNO ₃	α_a	0.16	0.22
	α_b	0.24	0.24
	α_c	1.49	1.83

Таблица 6.6 - Коэффициенты a_i , b_j полиномиальной аппроксимации (6.1) термодинамических потенциалов свободной F_T и внутренней E_T энергии

кристалл	Функция f , кДж/моль	f_0	a_1	$a_2 \cdot 10^2$	b_1	$b_2 \cdot 10^3$
NaClO ₃	$F_T(P, T)$	12.53	1.570	-12.53	-0.128	-0.201
	$E_T(P, T)$	49.87	0.254	-0.991	0.095	0.127
KClO ₃	$F_T(P, T)$	5.139	2.454	-7.731	-0.154	-0.234
	$E_T(P, T)$	49.60	0.152	0.765	0.096	0.098
LiClO ₄	$F_T(P, T)$	26.46	2.347	-16.74	-0.131	-0.204
	$E_T(P, T)$	63.85	0.246	2.950	0.100	0.157
NaClO ₄	$F_T(P, T)$	16.49	3.161	-31.12	-0.169	-0.251
	$E_T(P, T)$	64.26	0.257	3.210	0.107	0.143
KClO ₄	$F_T(P, T)$	15.29	3.363	-28.31	-0.171	-0.246
	$E_T(P, T)$	63.74	0.205	0.960	0.106	0.138

На рис. 6.13 для хлоратов и перхлоратов щелочных металлов приведены вычисленные параметры уравнения состояния $V_0(T)/V_0$, $B_0(T)/B_0$, $B'_0(T)/B'_0$ в зависимости от температуры.

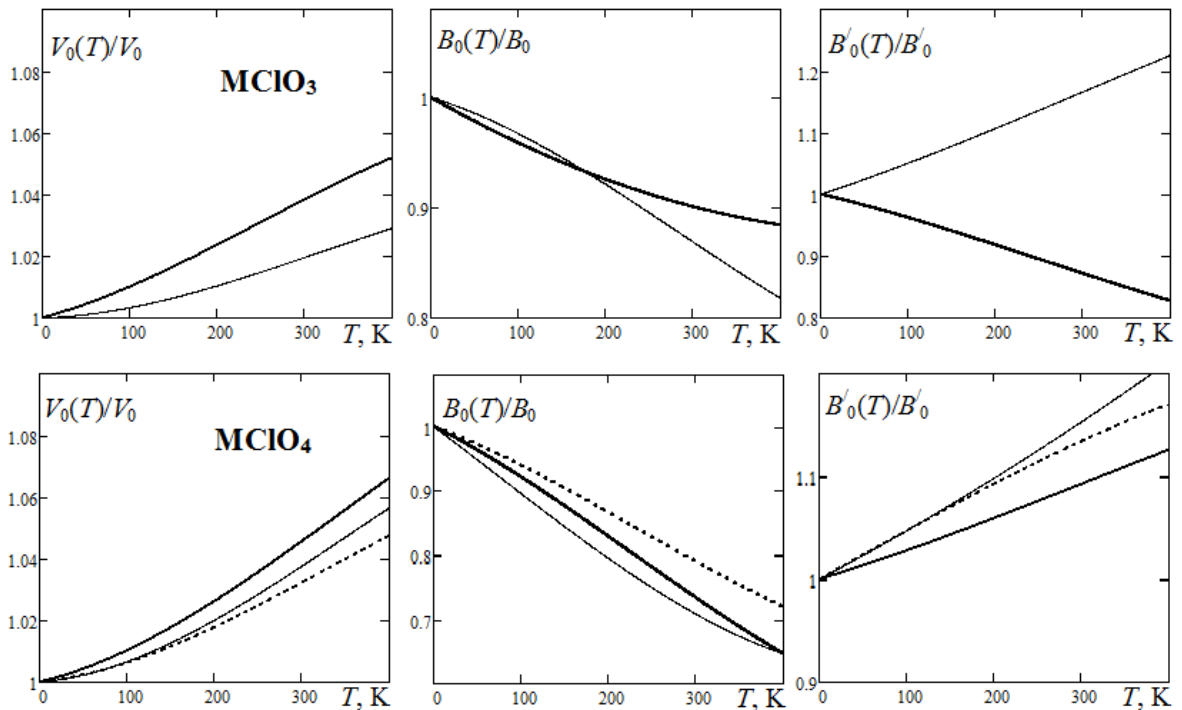


Рисунок 6.13 - Вычисленные зависимости от температуры параметров уравнения состояния $V_0(T)/V_0$, $B_0(T)/B_0$, $B'_0(T)/B'_0$ для хлоратов и перхлоратов лития (пунктир), натрия (сплошная), калия (жирная)

При увеличении температуры от 100 К до 300 К, объём KClO_3 увеличивается на 2.8 % (экспериментальное значение 2.1 % [98]). Для KClO_4 это изменение объема составляет 3.5 % (2.7 % [103, 106]). При нагревании до 400 К значение V_0 уменьшается на $\sim 10\text{-}30\%$.

Рис. 6.14 демонстрирует для MClO_3 и MClO_4 вычисленные температурные зависимости S и C_p , а также экспериментальные данные [230-232]. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными.

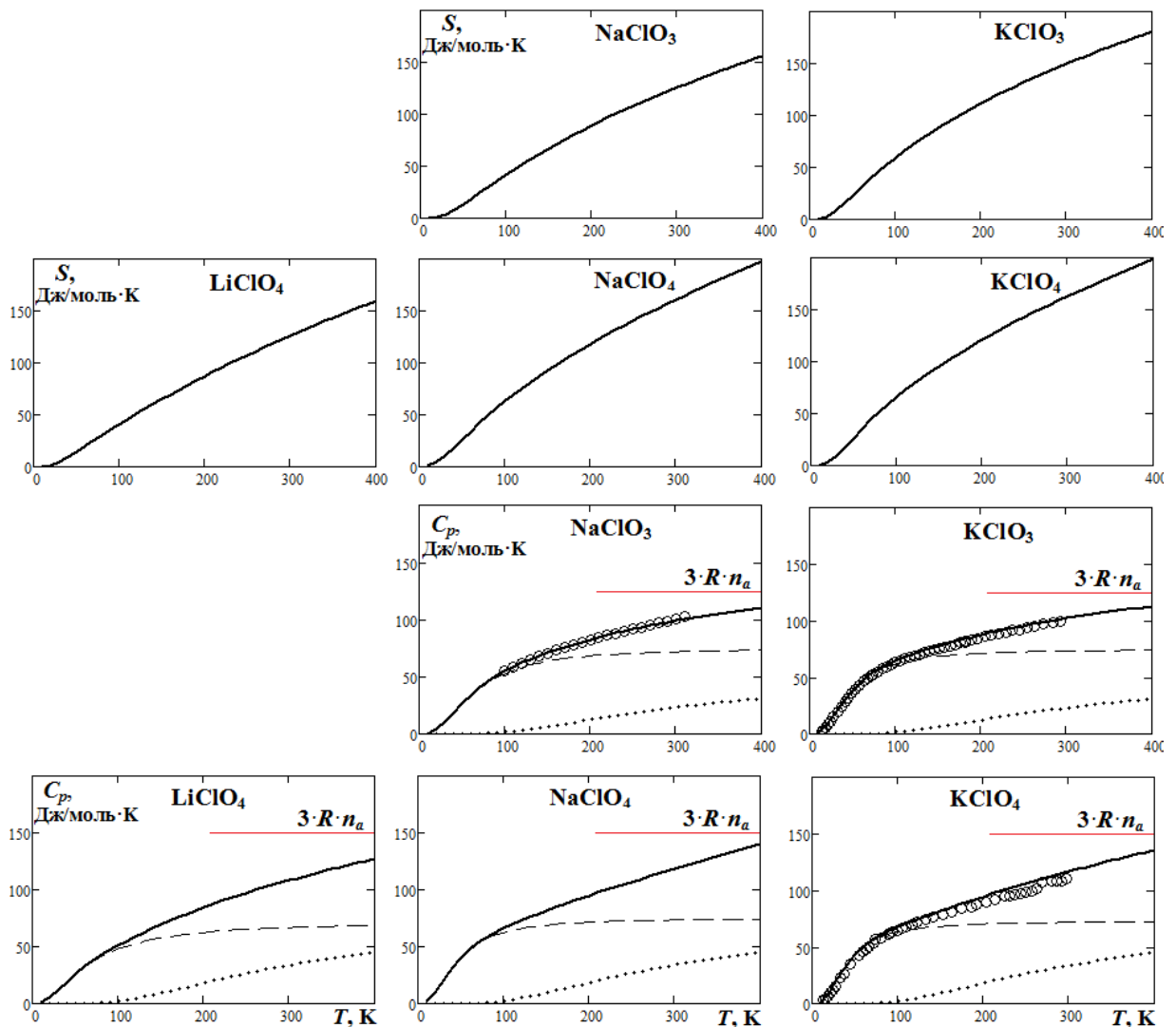


Рисунок 6.14 - Температурные зависимости теплоёмкости C_p и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии), экспериментальные данные [230-232] (кружки), а также вклады внешних (штриховые линии) и внутрианионных (пунктирные линии) колебаний в теплоёмкость C_V для MClO_3 и MClO_4

Также на рис. 6.14 приведены вычисленные вклады в теплоёмкость решеточных (штриховые линии) и внутрианионных (пунктирные линии) колебаний.

Энтропия при стандартной температуре достигает значений 125, 149, 125, 160, 162 Дж/моль·К. Здесь и далее значения приводятся в последовательности: NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 . Поскольку энтропия NaClO_3 и LiClO_4 является наименьшей, то эти кристаллы имеют наиболее упорядоченную структуру. Рассчитанные значения C_p при стандартной температуре равны 99 (100), 102 (101), 108, 118, 117 (110) Дж/моль·К. В скобках приведены экспериментальные данные [230-232].

Из рис. 6.14 видно, что решеточные колебания практически полностью определяют поведение теплоёмкости при $T < 100$ К. С повышением температуры вклады решеточных колебаний стремятся к постоянной величине, и температурная зависимость теплоёмкости определяется вкладами внутрианионных колебаний, которые почти линейно возрастают. Для теплоёмкости обобщенный закон Дюлонга-Пти (закон Джоуля-Коппа [438]: $C_V = 3 \cdot R \cdot n_a$) существенно не выполняется даже при $300 < T < 400$ К. При $T = 300$ К отличия теплоёмкости C_V от предельного значения $3 \cdot R \cdot n_a$ составляют 24, 23, 33, 28, 30 %.

Теплоемкость и α уменьшаются с ростом давления (табл. 6.7). Изменение C_V с давлением для высоких температур менее значимо, тогда как изменение α более значительно, чем для низких (за исключением KClO_3). Для NaClO_3 , NaClO_4 , KClO_4 при стандартных условиях экспериментальные γ (1.37, 1.56, 1.64 [229]) хорошо согласуются с вычисленными (табл. 6.7). Для NaClO_3 , KClO_3 и KClO_4 при стандартных условиях экспериментальные α равны $1.21 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ [233], $1.34 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ [234] и $1.53 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ [200], соответственно.

Коэффициенты линейного расширения хлоратов и перхлоратов $\alpha_i = (\partial l / \partial T) / l$, вычисленные вдоль осей a , b , c при стандартных условиях, в сравнении с экспериментальными данными [200, 233, 234] приведены в таблице 6.8. Тепловое расширение хлората калия, перхлората лития и калия существенно анизотропно. Анизотропия теплового расширения коррелирует с анизотропией сжимаемости.

Таблица 6.7 - Теплоёмкость при постоянном объёме C_V (Дж/моль·К), параметр Грюнайзена γ , коэффициент объёмного расширения α ($10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$) вычисленные для ряда температур и давлений 0 ГПа, 1 ГПа (в скобках)

T, К	Параметр	NaClO ₃	KClO ₃	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄
100	C_V	54.37 (52.47)	63.07 (60.78)	49.82 (47.88)	64.62 (62.16)	65.32 (63.08)
	γ	1.40 (1.27)	1.83 (1.88)	2.35 (2.27)	1.97 (1.45)	2.34 (2.18)
	α	0.53 (0.43)	1.22 (1.00)	0.92 (0.74)	1.05 (0.63)	1.39 (1.00)
200	C_V	80.71 (79.71)	83.67 (82.83)	80.62 (79.44)	89.83 (88.79)	88.37 (87.54)
	γ	1.40 (1.28)	1.57 (1.64)	1.87 (1.80)	1.83 (1.44)	1.99 (1.86)
	α	0.83 (0.68)	1.41 (1.23)	1.27 (1.02)	1.52 (0.98)	1.74 (1.26)
300	C_V	95.36 (94.75)	96.56 (96.13)	100.73 (100.02)	107.42 (106.78)	105.46 (104.97)
	γ	1.33 (1.21)	1.37 (1.46)	1.62 (1.56)	1.71 (1.37)	1.75 (1.64)
	α	0.98 (0.80)	1.44 (1.30)	1.53 (1.17)	1.96 (1.25)	2.02 (1.43)
400	C_V	104.58 (104.16)	105.11 (104.85)	113.97 (113.52)	119.62 (119.16)	117.46 (117.14)
	γ	1.3 (1.17)	1.24 (1.34)	1.51 (1.43)	1.68 (1.36)	1.63 (1.52)
	α	1.11 (0.89)	1.42 (1.32)	1.93 (1.29)	2.59 (1.55)	2.37 (1.61)

Таблица 6.8 - Коэффициенты линейного расширения хлоратов и перхлоратов

Нитрат	α_l ($10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$)	расчет	эксп.[200,233,234]
NaClO ₃	α_a	0.33	0.40
	α_b	0.33	0.40
	α_c	0.33	0.40
KClO ₃	α_a	0.37	0.55
	α_b	0.33	0.39
	α_c	0.83	0.74
LiClO ₄	α_a	0.18	-
	α_b	0.78	-
	α_c	0.56	-
NaClO ₄	α_a	0.69	-
	α_b	0.62	-
	α_c	0.65	-
KClO ₄	α_a	0.98	0.71
	α_b	0.38	0.39
	α_c	0.66	0.43

В заключение, интерес представляет наглядно отобразить рядовые закономерности изменения тепловых свойств. На Рис. 6.15 для свободной F_T и внутренней E_T энергии, энтропии S , теплоемкостей при постоянном объеме C_V и давлении C_P , коэффициента расширения α_V оксианионных кристаллов показаны вычисленные зависимости (при стандартных условиях) от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c).

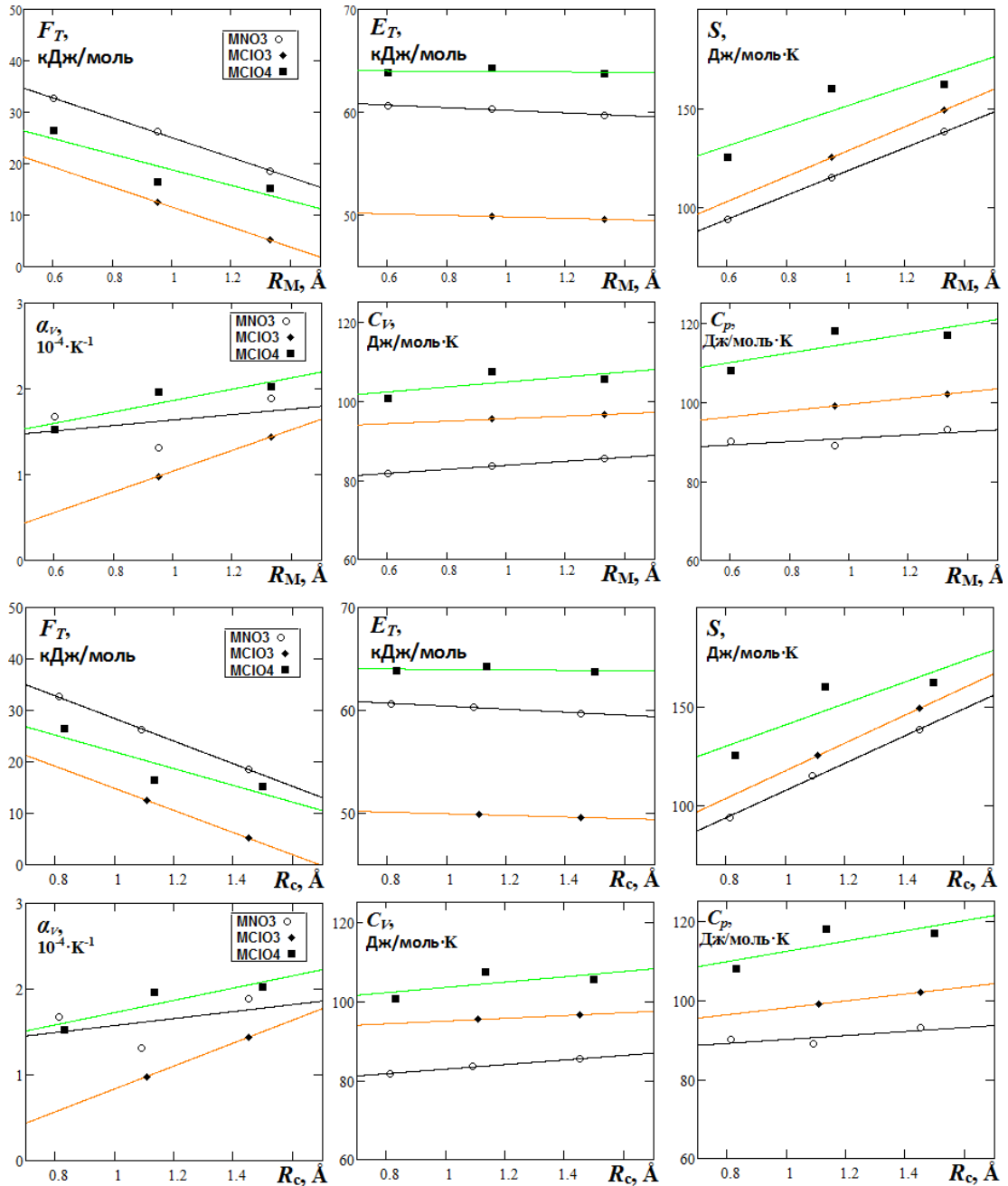


Рисунок 6.15 - Зависимости (при стандартных условиях) свободной F_T и внутренней E_T энергии, энтропии S , теплоемкостей C_V и C_P , коэффициента расширения α_V от эффективного радиуса катиона R_M и радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c)

В таблице 6.9 приведены параметры соответствующих катионных зависимостей в линейной аппроксимации $a+b \cdot R_M$ и $a+b \cdot R_c$ (корреляция R^2).

Из рисунка 6.15 видно, что с увеличением размера катиона свободная и внутренняя энергия уменьшаются, тогда как энтропия, теплоемкость и коэффициент теплового расширения α_v ($\sim 1/B$) имеют тенденцию возрастать. При низкой температуре $T=100$ К катионные зависимости теплоемкостей C_V и C_P становятся более значительны (рис. 6.16). Это связано с тем, что, как было показано выше, при низких температурах теплоемкость в большей степени зависит от решеточных колебаний (рис. 6.11, 6.14), которые в свою очередь существенно зависят от размера катиона (рис. 6.7).

Таблица 6.9 - Параметры катионных зависимостей $a+b \cdot R_M$ и $a+b \cdot R_c$ (в скобках) для тепловых свойств оксианионных кристаллов с катионами металлов М

Тепловые свойства	Кристаллы	a	b	R^2
F_T , кДж/моль	MNO ₃	44.297 (50.382)	-19.255 (-21.978)	0.999 (0.999)
	MCIO ₃	31.007 (36.314)	-19.450 (-21.485)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	33.936 (38.230)	-15.128 (-16.301)	0.811 (0.791)
E_T , кДж/моль	MNO ₃	61.462 (61.875)	-1.273 (-1.463)	0.975 (0.989)
	MCIO ₃	50.545 (50.739)	-0.711 (-0.785)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	64.111 (64.186)	-0.168 (-0.204)	0.651 (0.671)
S , Дж/моль·К	MNO ₃	57.811 (38.853)	60.278 (68.706)	1.000 (0.998)
	MCIO ₃	65.017 (47.767)	63.158 (69.767)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	100.96 (86.869)	50.038 (53.824)	0.771 (0.748)
C_V , Дж/моль·К	MNO ₃	78.655 (77.073)	5.078 (5.775)	0.999 (0.992)
	MCIO ₃	92.36 (91.498)	3.158 (3.488)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	98.476 (96.815)	6.314 (6.689)	0.649 (0.623)
C_P , Дж/моль·К	MNO ₃	86.634 (85.057)	4.201 (5.017)	0.743 (0.795)
	MCIO ₃	91.511 (89.346)	7.895 (8.721)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	102.71 (99.369)	12.116 (12.964)	0.645 (0.621)
α_v , $10^{-4} \cdot K^{-1}$	MNO ₃	1.317 (1.168)	0.319 (0.407)	0.558 (0.598)
	MCIO ₃	-0.171 (-0.501)	1.211 (1.337)	1.000 (1.000)
	MCIO ₄	1.199 (1.011)	0.664 (0.716)	0.823 (0.802)

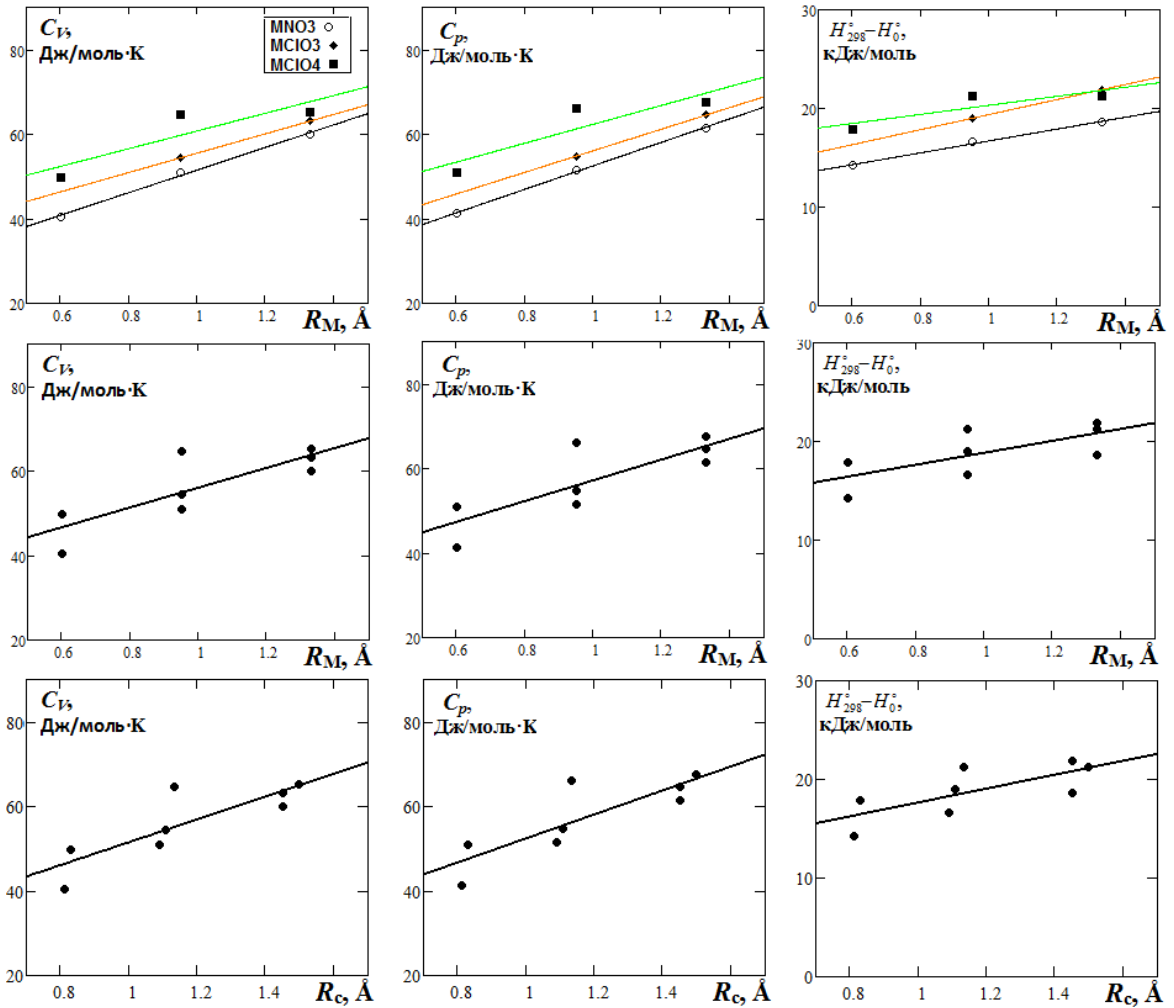


Рисунок 6.16 - Зависимости теплоемкостей C_V и C_P (при $T=100$ К), и разности энтальпий $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ от радиуса катиона R_M и R_C

Модовые вклады в теплоемкость с уменьшением частот увеличиваются. В линейной аппроксимации молярные теплоемкости C_V и C_P для оксианионных кристаллов (в целом, без разделения по аниону) увеличиваются как $24.5+26.9 \cdot R_C$ (корреляция 71.0 %) и $24.0+28.4 \cdot R_C$ (корреляция 71.3 %), соответственно. Разность молярных энтальпий $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ (рис. 6.16) с ростом размера катиона также становится больше как $10.6+7.04 \cdot R_C$.

На Рис. 6.17 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости термодинамических величин от длины внутрианионной связи R_{A-O} , эффективного ковалентного радиуса центрального атома (R_A) и радиуса цен-

трального атома вдоль линий А-О связей (R_a). Из рисунка 6.17 видно, что с увеличением длины связи R_{A-O} свободная энергия F_T , внутренняя энергия E_T и коэффициент расширения α_v имеют тенденцию уменьшаться, тогда как энтропия S , теплоемкости при постоянном объеме C_V и давлении C_P увеличиваться. Аналогичны зависимости тепловых свойств от R_A и R_a . Теплоемкость C_V для оксианионных кристаллов (без разделения по катиону) с ростом R_a и длины внутрианионной связи увеличивается как $7.51 + 125 \cdot R_a$ ($R^2=71\%$) и $3.52 + 63.4 \cdot R_{A-O}$ ($R^2=74\%$), соответственно. Отклонения от однозначности в корреляциях между тепловыми свойствами и геометрическими характеристиками аниона (рис. 6.17) обусловлены как вышепоказанными катионными зависимостями (рис. 6.15), так и зависимостью числа колебательных мод от количества атомов кислорода в анионе AO_n (в перхлорат анионе их больше, чем в хлорат анионе).

На рис. 6.18 и 6.19 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости скоростей изменения с давлением (при стандартной температуре) свободной dF_T/dP и внутренней dE_T/dP энергии, а также теплоемкости $|dC_V/dP|$ от эффективного радиуса катиона R_M и ковалентного радиуса центрального атома (R_A), длины связи R_{A-O} , а также радиуса катиона (R_C) и центрального атома аниона (R_a) вдоль линий связей. Видно, что с ростом R_M , R_{A-O} , R_A , R_a и R_C изменение с давлением свободной энергии dF_T/dP имеет тенденцию возрастать, тогда как dE_T/dP и $|dC_V/dP|$ имеют тенденцию убывать. При этом абсолютная величина скорости изменения теплоемкости $|dC_V/dP|$ с ростом R_M и R_C убывает как $0.941 - 0.351 \cdot R_M$ ($R^2 = 94\%$) и $1.044 - 0.388 \cdot R_C$ ($R^2 = 93\%$).

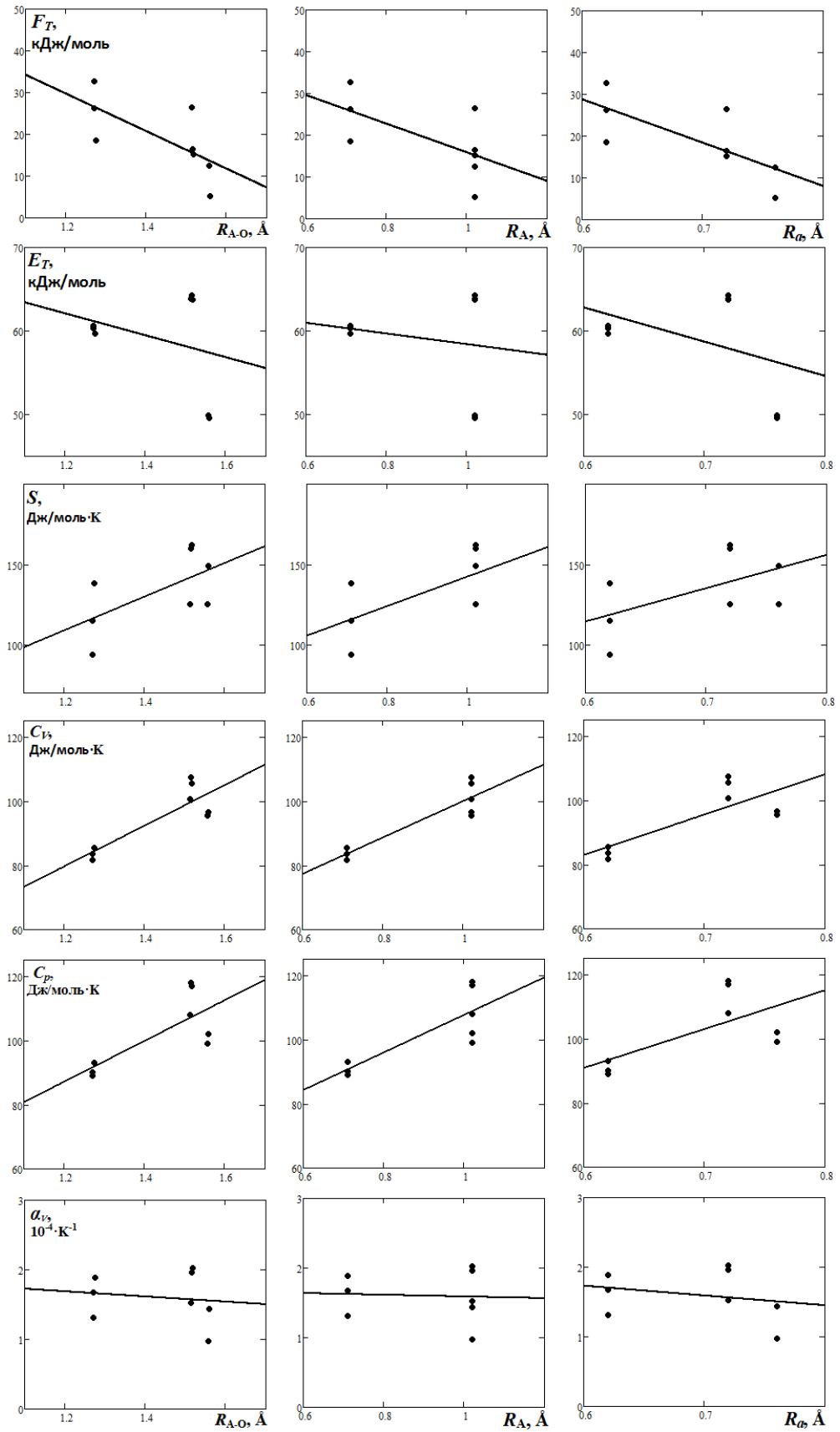


Рисунок 6.17 - Зависимости свободной F_T и внутренней E_T энергии, энтропии S , теплоемкостей C_V и C_P , коэффициента теплового расширения α_v от длины внутрианионной связи R_{A-O} , эффективного ковалентного радиуса центрального атома (R_A) и радиуса центрального атома вдоль линий А-О связями (R_{Aa})

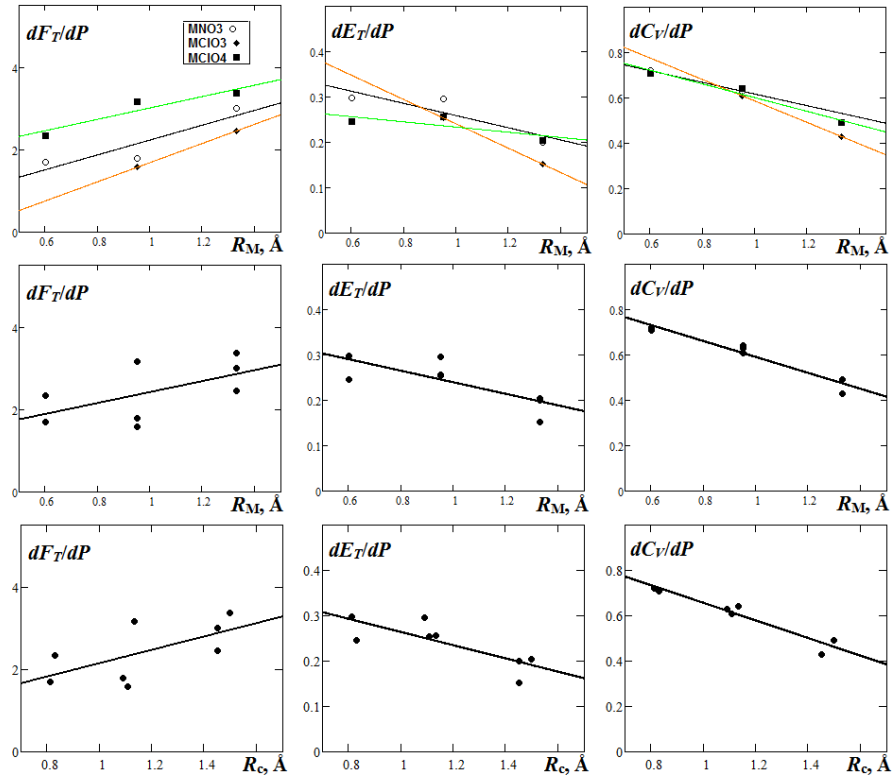


Рисунок 6.18 - Зависимости от радиуса катиона R_M и R_C скорости изменения с давлением свободной dF_T/dP и внутренней dE_T/dP энергии, теплоемкости $|dC_V/dP|$

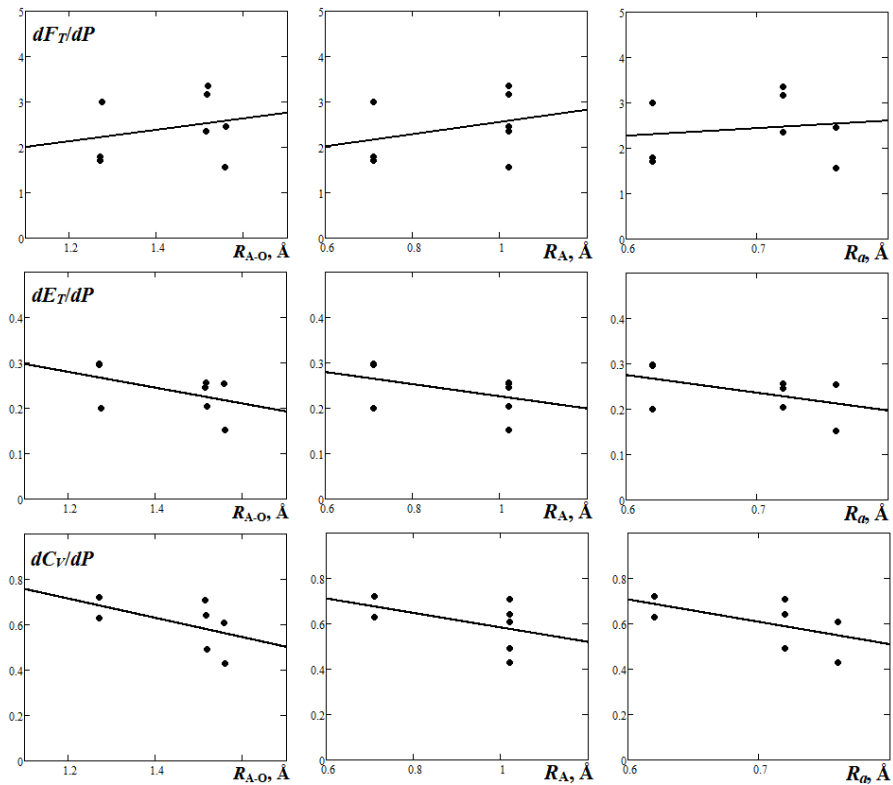


Рисунок 6.19 - Зависимости скорости изменения с давлением свободной dF_T/dP и внутренней dE_T/dP энергии, теплоемкости $|dC_V/dP|$ от длины внутрианонной связи R_{A-O} , эффективного ковалентного радиуса центрального атома (R_A) и радиуса центрального атома вдоль линий А-О связей (R_a)

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [434, 436] рецензируемых журналов из списка ВАК.

6.3 Колебательные и тепловые свойства безводных 3D оксианионных кристаллов со сложными катионами

Далее рассмотрим особенности колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов с полиатомным катионом. На рис. 6.20 приведены рассчитанные инфракрасные (ИК-) и рамановские (КР-) спектры нитрата и перхлората аммония в сравнении с экспериментальными спектрами [29, 74, 110, 112, 235-238].

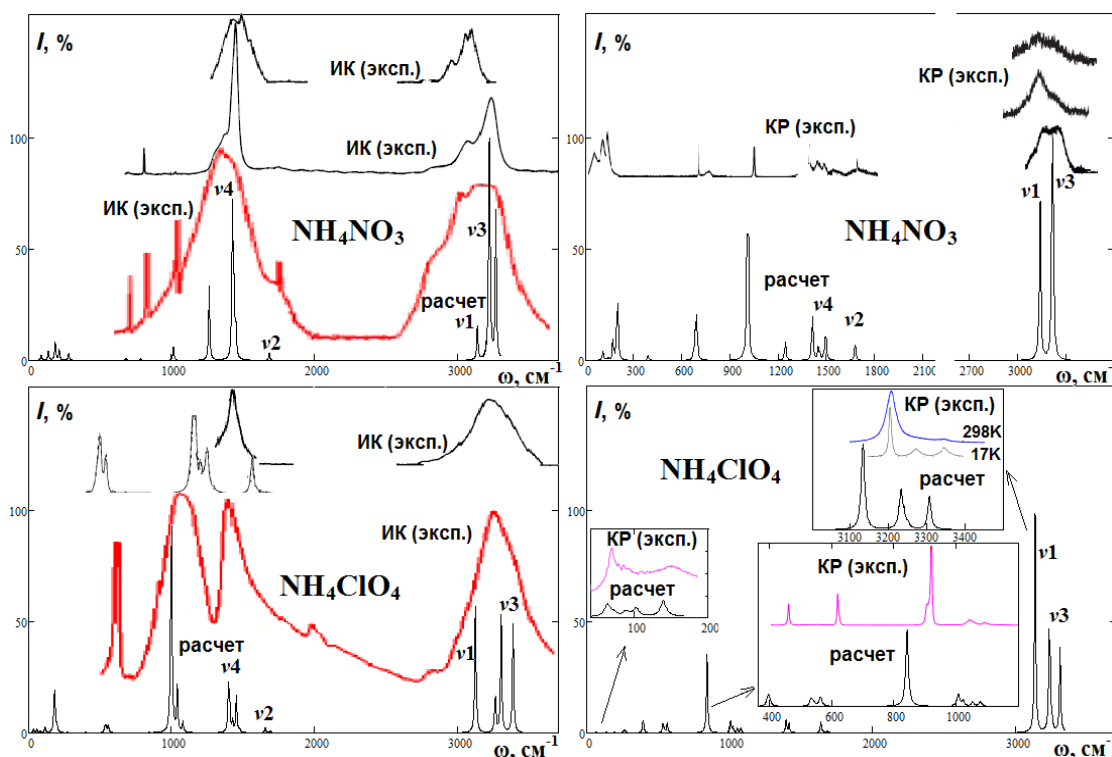


Рисунок 6.20 - Вычисленные (тонкие линии) и экспериментальные (жирные) ИК- и КР- спектры для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4

Вычисленные и экспериментальные спектры в целом согласуются. Некоторые отличия связаны, в частности, с тепловым уширением экспериментальных полос. В сравнении с нитратами и перхлоратами металлов, отличительной особенностью колебательных спектров нитрата и перхлората аммония является наличие высокочастотных полос. Эти полосы отвечают внутренним

колебательным модам катиона аммония $\nu_4 < \nu_2 < \nu_1 < \nu_3$ (ν_4, ν_2 - деформационные, ν_1, ν_3 - валентные моды). В ИК- спектре нитрата аммония наиболее интенсивны полосы, отвечающие ассиметричному валентному и деформационному колебаниям ν_3 и ν_4 , соответственно. В ИК- спектре NH_4ClO_4 также интенсивна полоса ν_1 . Моды ν_2 слабо интенсивны в ИК- спектрах нитрата и перхлората аммония. Моды ν_1 и ν_2 в кристаллах становятся активны за счет понижения симметрии катиона аммония при образовании водородных связей анион-катион. Кроме того, дополнительные пики в области внутрианионных колебаний (например, при 680, 780 и 1010 см^{-1} в NH_4NO_3) могут иметь место в результате искажения симметрии нитрат и перхлорат анионов при анион-катионных взаимодействиях. Наличие неэквивалентных Н- связей (следовательно неэквивалентных связей N-H) приводит к снятию вырождения и расщеплению соответствующих полос ИК- спектров. В КР- спектрах оксианионных солей аммония наиболее активны моды ν_1 и ν_3 , тогда как сравнительно малую интенсивность имеют полосы ν_2 и ν_4 . С понижением температуры до 17 К в области ν_3 валентных колебаний экспериментального КР- спектра перхлората аммония выделяется два пика, что согласуется с расчетом.

Далее рассмотрим тепловые свойства оксианионных солей аммония в гармоническом приближении (без учета теплового расширения). На рисунке 6.21 показаны зависимости от температуры для свободной F_T и внутренней E_T энергии нитрата и перхлората аммония. При низких температурах эти величины представляют собой, так называемую энергию нулевых колебаний (сумма $h\omega_i/2$). Из-за наличия высокочастотных колебаний молекулярных катионов аммония эти энергии значительно больше, чем для нитратов и перхлоратов металлов. Из рисунка видно, что температурные изменения F_T и E_T для перхлората аммония больше, чем для NH_4NO_3 .

На рисунке 6.22 показаны вычисленные зависимости от температуры (в сравнении с экспериментальными [239,240]) для теплоёмкости C_V и энтропии S нитрата и перхлората аммония. Также для анализа показаны вклады в теплоемкость от решеточных, внутрианионных и внутрикатионных колебаний.

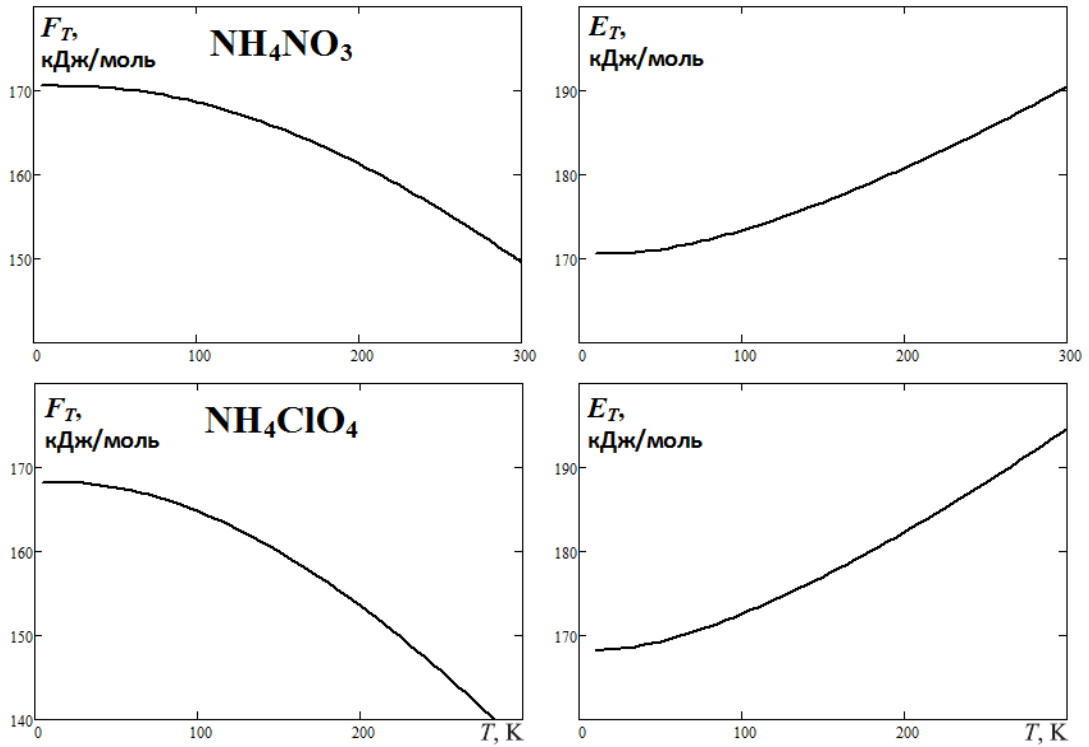


Рисунок 6.21 - Рассчитанные температурные зависимости свободной F_T и внутренней E_T энергии для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4

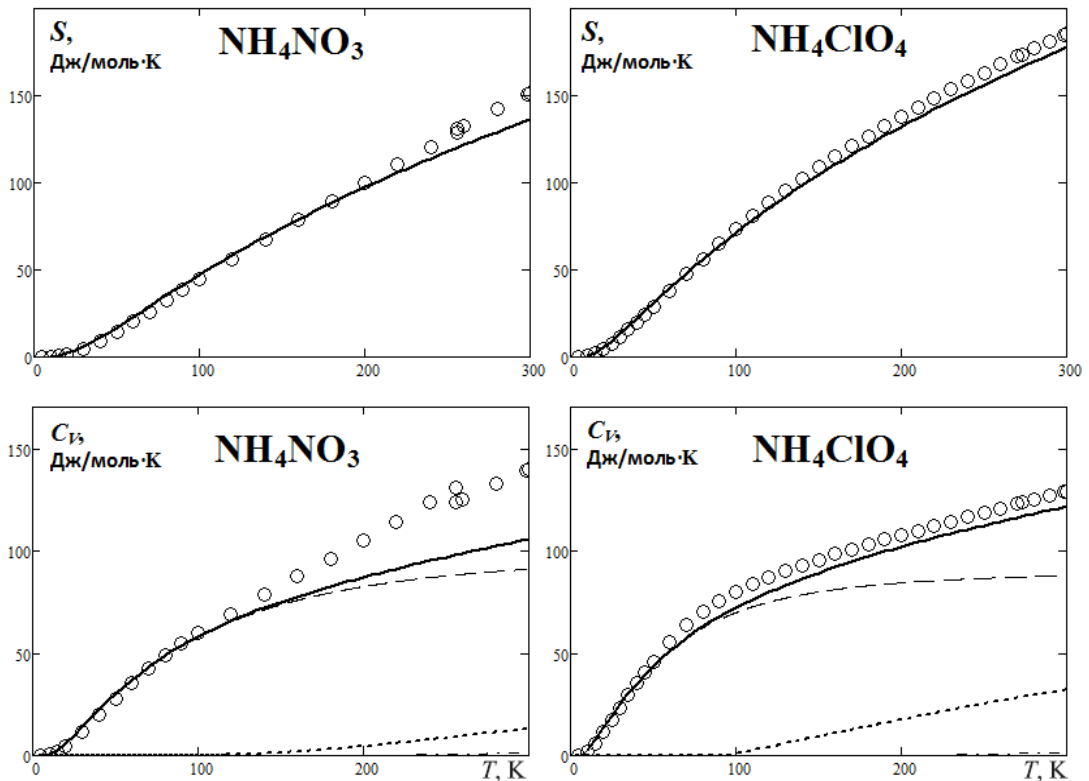


Рисунок 6.22 - Температурные зависимости теплоёмкости C_V и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошная линия), экспериментальные данные [239, 240] (кружки), а также вклады внешних (штриховые линии), внутрианионных (пунктирные линии) и внутрикатионных (штрихпунктирные линии) колебаний в теплоёмкость C_V для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4

Заметные отличия рассчитанной C_V от экспериментальной C_P (точки) нитрата аммония связаны с тепловым расширением и фазовым переходом при $T < 256$ К. Для нитрата аммония коэффициент теплового расширения α_v ($3.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) в 2-3 раза больше, чем для нитратов щелочных металлов и перхлората аммония [241, 242]. Вычисленная в настоящей работе теплоемкость NH_4ClO_4 , в отличие от вычисленной в [174], хорошо согласуется с экспериментом.

Из рис. 6.22 видно, что при температурах меньших 100 К поведение теплоемкости солей аммония определяется решеточными колебаниями, тогда как в интервале $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ температурная зависимость их C_V обусловлена преимущественно внутрианионными колебаниями. С другой стороны, при высоких температурах $T > 300 \text{ K}$ играют роль не только внутрианионные колебания, и температурная зависимость теплоемкости определяется также внутренними колебаниями катионов аммония (рис. 6.23).

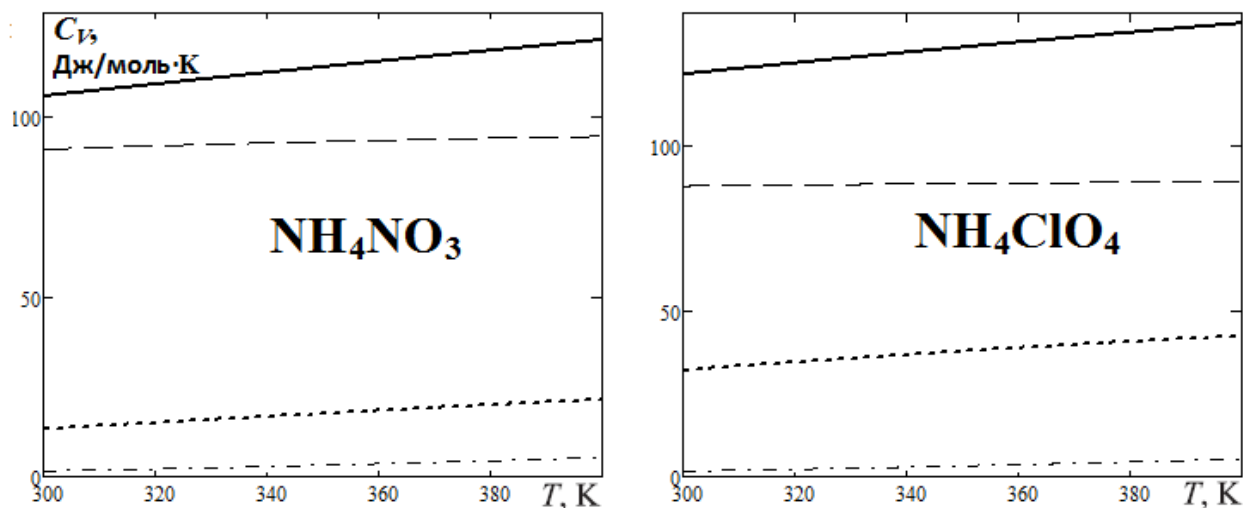


Рисунок 6.23 - Вычисленные температурные зависимости теплоёмкости C_V (сплошные линии), а также вклады внешних (штриховые линии), внутрианионных (пунктирные линии) и внутрикатионных (штрихпунктирные линии) колебаний в теплоёмкость C_V для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 при $T > 300 \text{ K}$

Рассчитанный спектр комбинационного рассеяния КР для валентных мод NH_2 в сравнении с экспериментальным спектром приведен на рис. 6.24. Он показывает три максимума при 3371 , 3419 и 3493 см^{-1} , которые согласуются с экспериментальными с точностью до 2%.

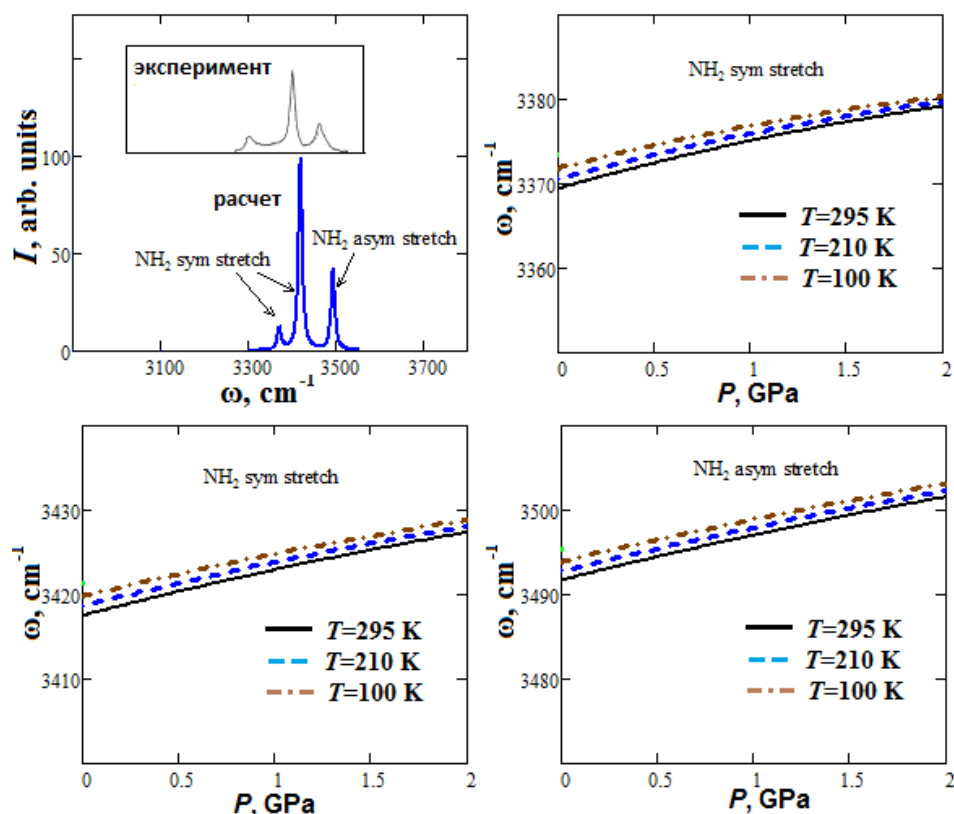


Рисунок 6.24 - Рассчитанный КР спектр (в сравнении с экспериментом [136]) и зависимости частот ω валентных мод NH_2 от давления для перхлората гуанидина при $T = 295 \text{ K}$ (сплошные), 210 K (штриховые) и 100 K (штрихпунктирные)

Известно, что при уменьшении длины H -связи может иметь место синее или красное смещение [439, 440]. Рассчитанные частоты валентных мод аминогрупп (рис. 6.24) увеличиваются с ростом давления, что согласуется с экспериментом [136]. Рассчитанные частоты уменьшаются при повышении температуры от $T = 100 \text{ K}$ до $T = 295 \text{ K}$ (рис. 6.24).

Рис. 6.25 демонстрирует зависимости объема и параметров решетки от давления для перхлората гуанидина при температурах 295 K , 210 K и 100 K .

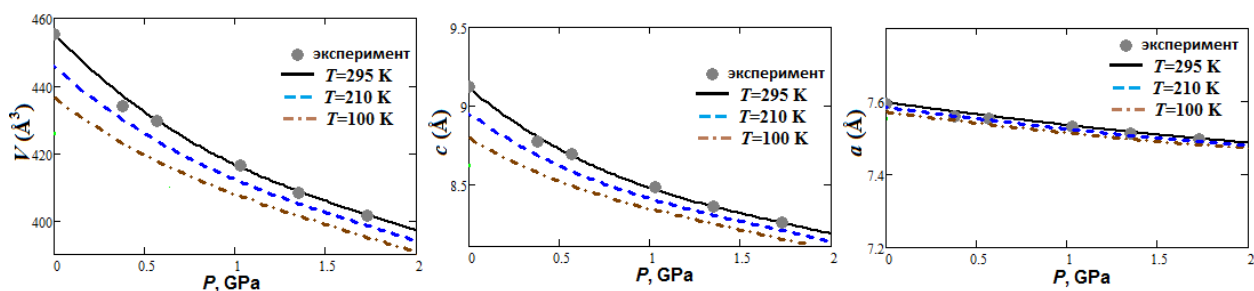


Рисунок 6.25 - Рассчитанные полуэмпирические зависимости параметров решетки и объема от давления для GP при $T = 295$ К (сплошные), 210 К (штриховые) и 100 К (штрихпунктирные). Экспериментальные точки для $T = 295$ К [137]

Из таблицы 6.10 видно, что для GP вычисленные параметры уравнения состояния (V_0 , B_0 , $\partial B_0/\partial P$), особенно полуэмпирические, хорошо согласуются с экспериментальными.

Таблица 6.10 - Параметры уравнения состояния (V_0 , B_0 , $\partial B_0/\partial P$) для перхлората гуанидиния при различных температурах

Температура	Метод	V_0	B_0	$\partial B_0/\partial P$
$T=295$ К	эксп. [137]	455	6.93	11.4
	полуэмпирич.	455	7.35	10.0
	<i>ab-initio</i>	462	7.43	8.83
$T=210$ К	полуэмпирич.	446	9.14	9.51
	<i>ab-initio</i>	451	9.10	8.66
$T=100$ К	полуэмпирич.	437	11.1	9.06
	<i>ab-initio</i>	439	11.2	8.49

При повышении температуры от 100 К до 295 К равновесный объем V_0 увеличивается на 4.1 и 5.2 % при полуэмпирическом и *ab initio* подходах, соответственно (таблица 6.10).

На рис. 6.26 показаны вычисленные из первых принципов зависимости от температуры для объема и коэффициента объемного теплового расширения перхлората гуанидиния при различных давлениях.

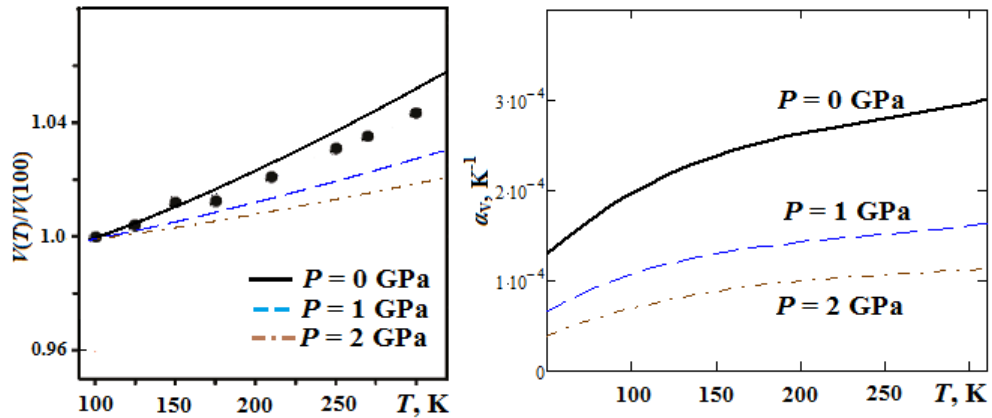


Рисунок 6.26 - Рассчитанные зависимости от температуры для объема и α_v при давлениях 0, 1 и 2 ГПа. Экспериментальные точки при атм. давлении [39]

Видно, что вычисленное тепловое расширение $V(T)/V(100)$ согласуется с экспериментом [39]. Расчетный коэффициент α_v существенно уменьшается при повышении давления.

На рис. 6.27 показаны рассчитанные из первых принципов температурные зависимости теплоемкости и энтропии. Теплоемкость находится в разумном согласии с экспериментальными данными [39].

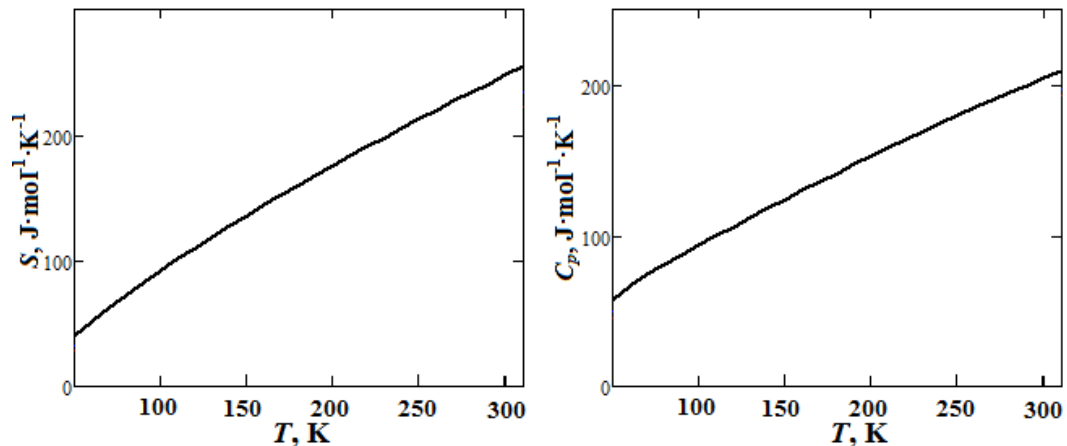


Рисунок 6.27 - Рассчитанные зависимости от температуры для S и C_p перхлората гуанидиния при атмосферном давлении

Тепловое расширение, энтропия и теплоемкость для GP намного больше ($\sim 1.5-2$ раза), чем для MClO_4 . Это возможно из-за больших молекулярных многоатомных катионов гуанидиния в GP.

Результаты опубликованы в статье [290] рецензируемого журнала из списка ВАК.

6.4 Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллогидратов

Представляет интерес исследование влияния наличия молекул воды и водородной связи в оксианионных кристаллах на их колебательные свойства. Области $3200-3800\text{ см}^{-1}$ соответствуют моды валентных колебаний (ν_1 и ν_3) молекул воды (рис. 6.28).

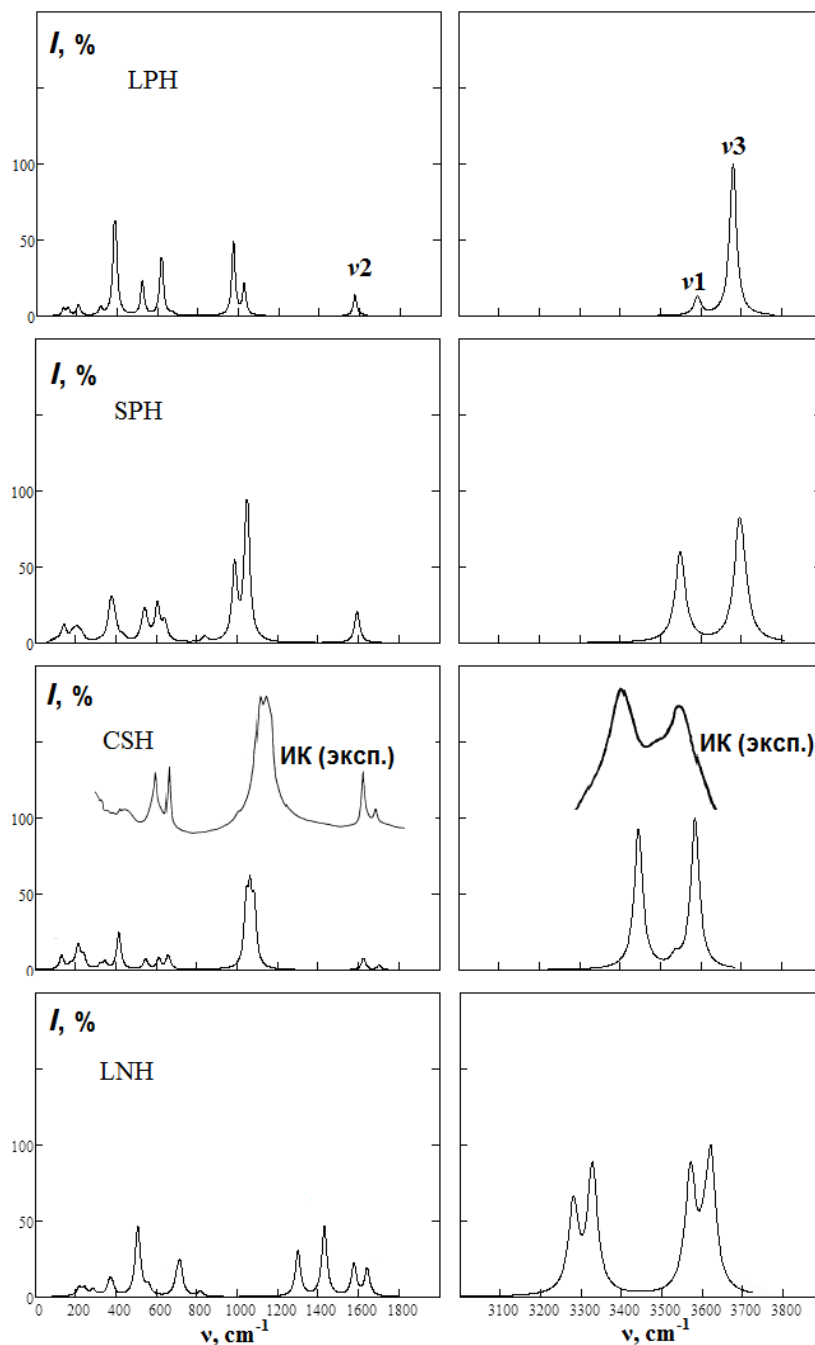


Рисунок 6.28 - Вычисленные ИК спектры гидратов LPH, SPH, CSH, LNH и экспериментальный спектр [243]

Деформационным колебаниям молекул воды (ν_2) в гидратах отвечают ИК полосы при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. ИК область $400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ относится не только к колебаниям молекул воды, но и к внутрианионным колебаниям. Возможны комбинированные (смешанные) колебания анионов и молекул воды с частотами меньшими 1400 см^{-1} . Частотам $400\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ соответствуют не только либрационные колебания воды и внутрианионные колебания, но и катионные колебания. Частотам $0\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ отвечают трансляционные колебания структурных единиц.

Наличие четырех полос в высокочастотной области вычисленного ИК-спектра MNH (рис. 6.29) согласуется с экспериментом [245], для которого в интервале $3250\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ обнаруживаются четыре ИК-активные частоты.

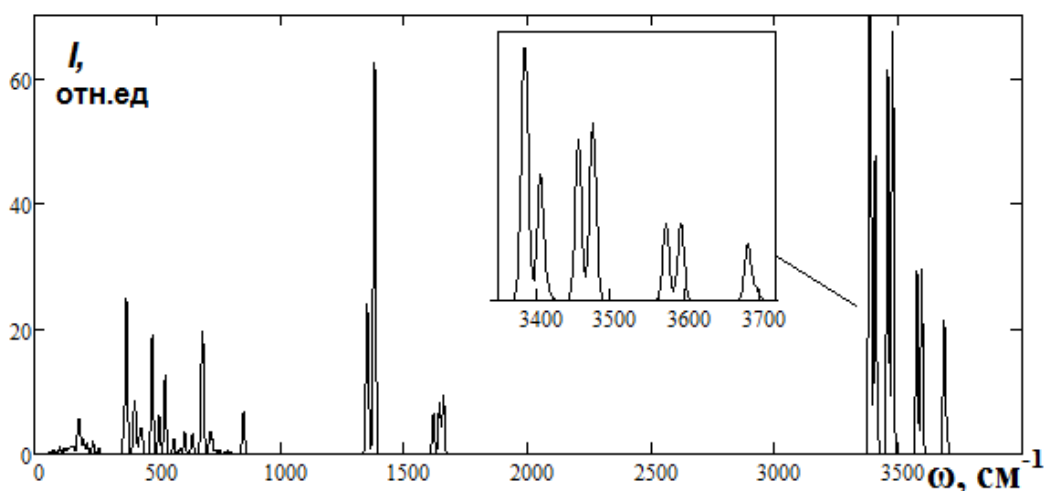


Рисунок 6.29 - Вычисленный ИК-спектр MNH

В высокочастотной области ИК спектра MNH ($3400\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$) выделяется несколько интенсивных максимумов, соответствующих валентным колебаниям различных OH групп молекул воды. Наименьшая из частот отвечает колебаниям групп O1H2, вовлеченных в наиболее сильные H-связи H2 \cdots O4. Наибольшая из частот соответствует колебаниям групп O3H6, вовлеченных в наиболее слабые H-связи H6 \cdots O6. Низкочастотный пик в области 500 см^{-1} обусловлен колебаниями, в которых смещаются атомы металла, кислорода и водорода. В интервале $0\text{-}100 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре наблюдается два пика, для которых вычисленные в настоящей работе значения частот составляют 60.7 см^{-1} и 79.8 см^{-1} .

Обобщим полученные результаты. Рис. 6.30 демонстрирует вычисленные корреляции между характеристиками Н-связи (длиной $R_{\text{H}\dots\text{O}}$ или энергией $E_{\text{НВ}}$) и частотой валентных колебаний гидроксильных групп молекул воды ν_{OH} . Вычисленные зависимости (точки на рис. 6.30) аппроксимировались квадратичными функциями $\nu_{\text{OH}} = -7407 + 1.04 \cdot 10^4 \cdot R_{\text{H}\dots\text{O}} - 2.41 \cdot 10^3 \cdot R_{\text{H}\dots\text{O}}^2$ и $\nu_{\text{OH}} = 3884 - 11.27 \cdot E_{\text{НВ}} - 0.01 \cdot E_{\text{НВ}}^2$ (жирные линии).

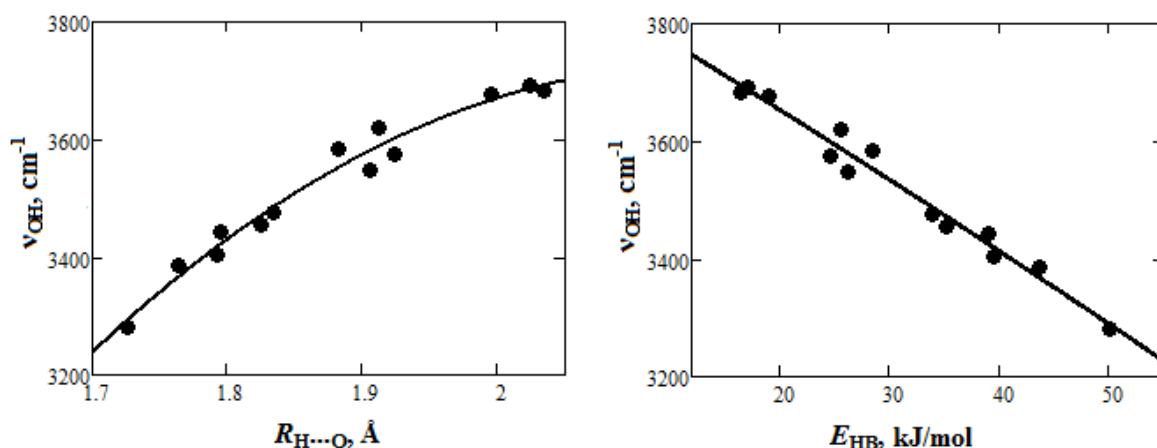


Рисунок 6.30 - Зависимости частоты колебаний ОН групп от длин и энергий водородных связей в гидратах оксианионных кристаллов

Частоты ν_{OH} нелинейно увеличиваются с ростом длин Н-связей, в которые вовлечены атомы водорода соответствующих гидроксильных групп. При увеличении энергий Н-связей частоты ν_{OH} практически линейно уменьшаются. В линейной аппроксимации $\nu_{\text{OH}} = 3890 - 12.08 \cdot E_{\text{НВ}}$. С учетом экспоненциальной корреляции $E_{\text{НВ}}$ и $R_{\text{H}\dots\text{O}}$ [305] это выражение может быть переписано как $\nu_{\text{OH}} = 3890 - 3.02 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3.6 \cdot R_{\text{H}\dots\text{O}})$. Подобная зависимость ($\nu_{\text{OH}} = 3720 - 2.6 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3.4 \cdot R_{\text{H}\dots\text{O}})$) была установлена для ряда минералов экспериментально [441].

Интересно отметить, что ИК- спектры дейтерированных гидратов ($\text{D}=\text{}^2\text{H}$) могут заметно отличаться от спектров гидратов, которые содержат только атомы протия ($\text{}^1\text{H}$). На рис. 6.31 приведен ИК спектр дейтерированного гидрата нитрата лития $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$ в сравнении с экспериментом [244].

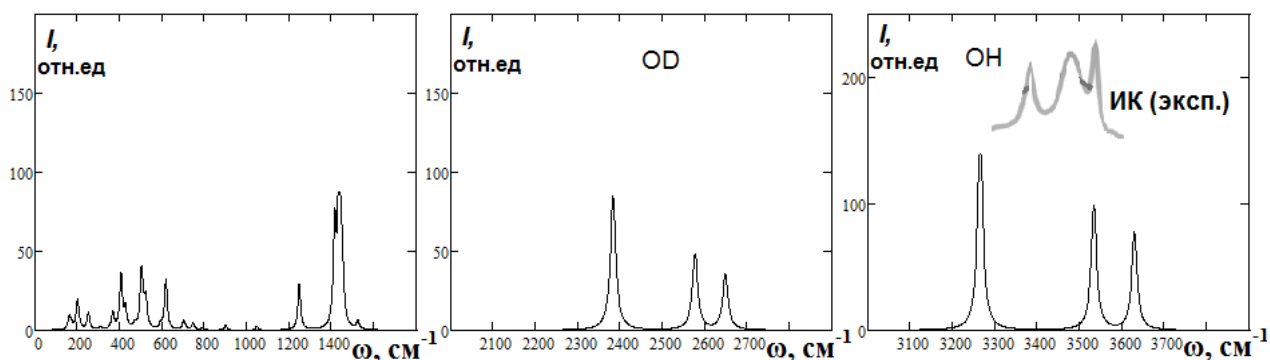


Рисунок 6.31 - Вычисленный ИК спектр дейтерированного гидрата $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$ и экспериментальный спектр [244]

Рис. 6.31 демонстрирует три максимума в области валентных ОН колебаний для вычисленного и экспериментального ИК спектра дейтерированного гидрата $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$. Как и для LNH, низкочастотный максимум обусловлен колебаниями гидроксильных групп O_3H_2 , вовлеченных в наиболее сильные водородные связи $\text{H}_2 \cdots \text{O}_4$. В то же время высокочастотный максимум соответствует колебаниям групп O_3H_1 и относительно слабым водородным связям $\text{H}_1 \cdots \text{O}_2$. Промежуточный максимум связан с колебаниями групп O_4H_3 и бифуркационными связями $\text{H}_3 \cdots \text{O}_1(2)$. В отличие от недейтерированного $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6.28), максимум, отвечающий комбинации колебаний групп O_3H_2 и O_4H_3 отсутствует. Таким образом, в отличие от LNH, для ИК спектра $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$ в области валентных ОН колебаний выделяется не четыре максимума, а три. Кроме того, в интервале $2400\text{-}2700 \text{ см}^{-1}$ появляются пики, отвечающие валентным колебаниям OD групп. Аналогично ИК полосе ОН валентных колебаний (рис. 6.31), происходит расщепление ИК полосы OD валентных колебаний на три пика вследствие неэквивалентности водородных связей в $\text{LiNO}_3 \cdot (\text{HDO})_3$.

В заключение рассмотрим тепловые свойства оксианионных кристаллогидратов в гармоническом приближении (без учета теплового расширения). На рисунке 6.32 показаны зависимости от температуры для F_T и E_T гидратов LPH, SPH, CSH, LNH.

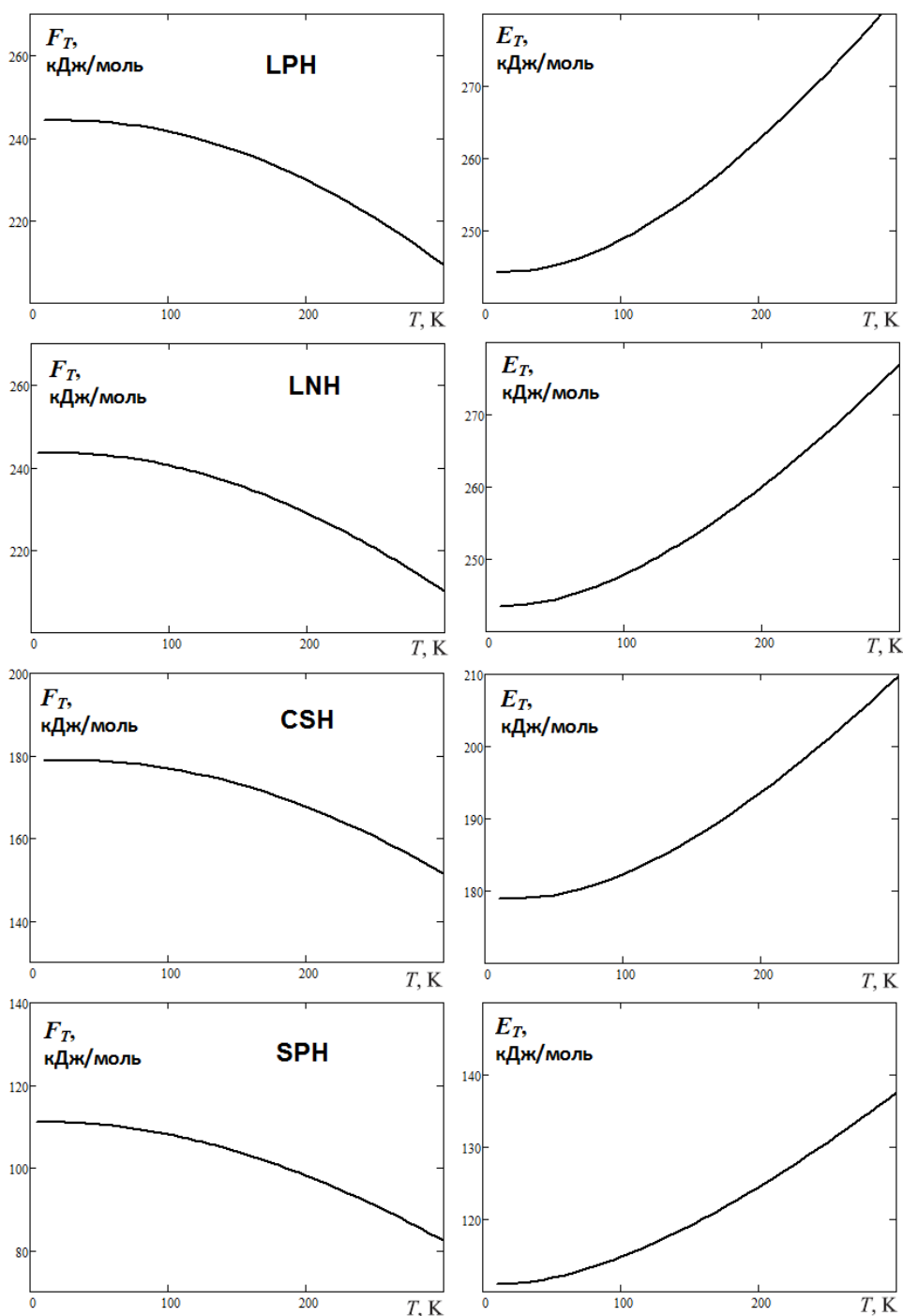


Рисунок 6.32 - Рассчитанные температурные зависимости свободной F_T и внутренней E_T энергии для гидратов LPH, SPH, CSH, LNH

При низких температурах эти величины представляют собой, так называемую энергию нулевых колебаний (сумма $h\omega_i/2$). Из-за наличия высокочастотных колебаний молекул воды эти энергии значительно больше, чем для соответствующих безводных кристаллов. Видно, что с увеличением степени гидратации (числа молекул воды) энергия нулевых колебаний возрастает.

Так, для $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH) она максимальна, тогда как для $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SPH) имеет наименьшее значение. Аналогично, изменение с ростом температуры для F_T и E_T тригидрата перхлората больше, чем для моногидрата.

На рисунке 6.33 показаны вычисленные зависимости от температуры (в сравнении с экспериментальными [246-248]) для теплоёмкости C_V и энтропии S гидратов LPH, SPH, CSH, LNH. Для гидратов LPH, LNH, CSH и SPH при стандартной температуре вычисленные теплоемкости (энтропии) больше чем для безводных кристаллов и принимают значения 218 (242), 191 (222), 177 (193) и 143 (183) Дж/моль·К, соответственно. Таким образом, с увеличением степени гидратации (числа молекул воды) теплоемкость и энтропия гидратов увеличиваются. Из рис. 6.33 видно, что вычисленные теплоемкости C_V хорошо согласуются с экспериментальными C_P . Некоторые отличия между C_V и C_P при $T > 200$ К обусловлены ролью теплового расширения, поскольку $C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T)$.

При вычислении термодинамических величин акустические моды учитывались с использованием температуры Дебая (ГЛАВА 2), выражение для которой содержит слабую зависимость от коэффициента Пуассона ν . Для преимущественно ионных соединений коэффициент ν имеет значение ~ 0.25 [322], которое может использоваться и для гидратов. Действительно, для $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH) экспериментальный коэффициент ν составляет 0.27. Рассчитанные температуры Дебая для LPH, SPH, CSH, LNH составили 422, 322, 503, 459 К, соответственно. Это больше, чем для безводных кристаллов.

На рис. 6.34 представлены вычисленные зависимости от температуры для F_T и E_T , теплоёмкости C_V и энтропии S гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNH). Видно, что для MNH энергия нулевых колебаний (483 кДж/моль·К), стандартная теплоемкость (355 Дж/моль·К) и энтропия (420 Дж/моль·К), в сравнении с LPH, SPH, CSH, LNH, имеют большие значения. Это обусловлено как наличием двух анионов на формульную единицу, так и большим числом молекул воды (шести) в MNH. Вычисленная при T_0 теплоемкость C_V согласуется с экспериментальной C_P , которая составляет ~ 400 Дж/моль·К [249].

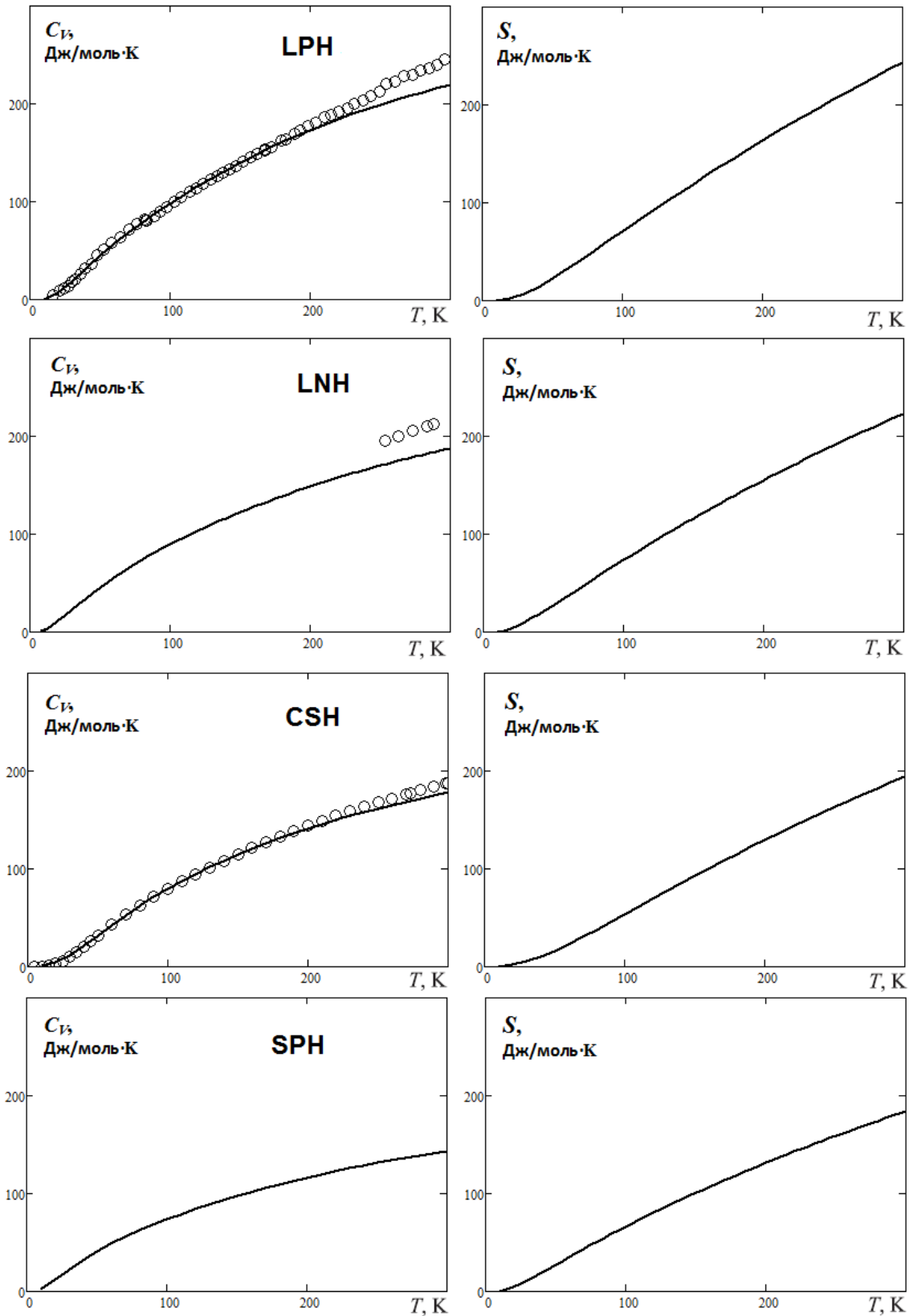


Рисунок 6.33 - Рассчитанные зависимости от температуры для теплоёмкости C_V , энтропии S (сплошные линии) и экспериментальные данные [246-248] (кружки) гидратов LPH, SPH, CSH, LNH

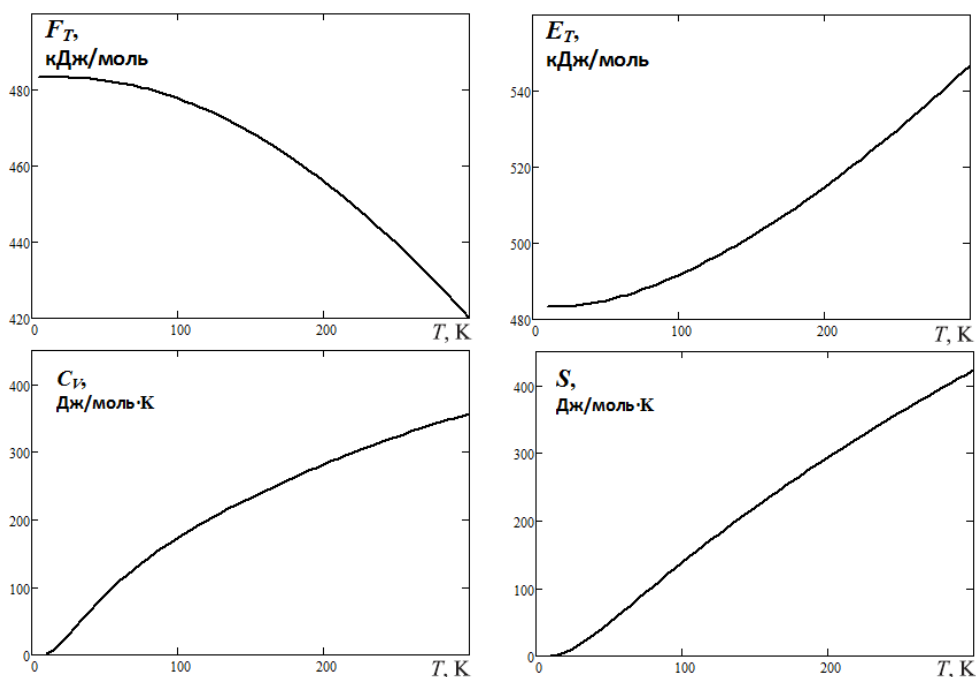


Рисунок 6.34 - Рассчитанные температурные зависимости свободной F_T и внутренней E_T энергии, теплоёмкости C_V и энтропии S для гидрата MNH

Для наглядности вышеуказанные закономерности (без разделения по аниону) для тепловых свойств гидратов показаны на рис. 6.35.

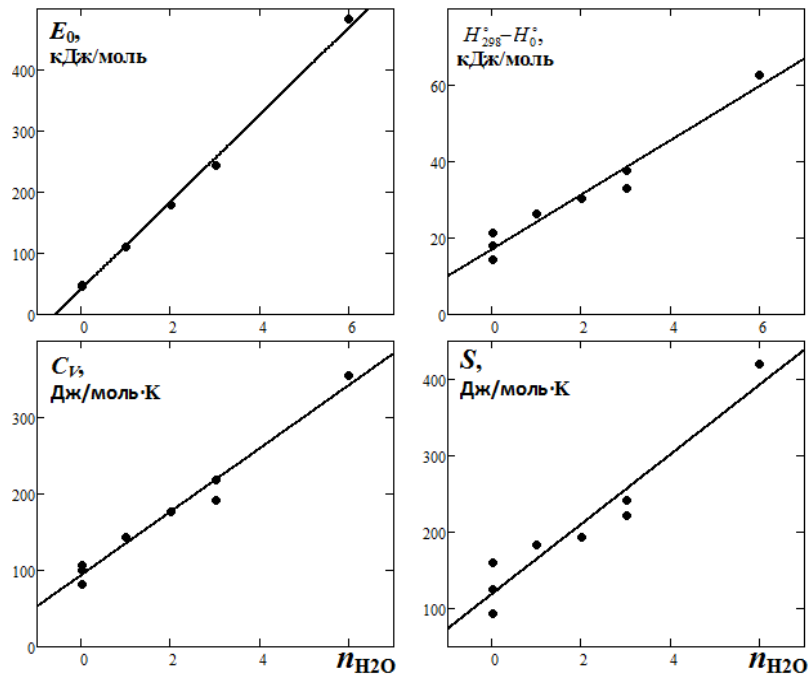


Рисунок 6.35 - Рассчитанные зависимости энергии нулевых колебаний E_0 , $H_{298}^* - H_0^*$, теплоёмкости C_V и энтропии S от числа молекул воды n_{H_2O} для гидратов

Основные результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в статьях [382, 435] рецензируемых журналов из списка ВАК.

Выводы к главе 6

Колебательный спектр оксианионных кристаллов определяется не только внешними колебаниями решетки, но и высокочастотными внутренними колебаниями молекулярных структурных единиц. В кристаллах снимается вырождение внутрианионных мод и наблюдается расщепление полос ИК и КР спектров. В колебательных ИК и КР спектрах могут проявляться моды, которые являются неактивными для свободного аниона, что может быть связано с понижением локальной симметрии аниона в кристалле и деформацией аниона.

Частоты решеточных колебаний убывают с ростом размера катиона и длин анион-катионных связей, тогда как частоты внутрианионных колебаний уменьшаются с увеличением размера центрального атома аниона и длины внутрианионной связи. Эти изменения частот связаны не только с изменением массы катиона и центрального атома, но и с важной ролью межанионных и внутрианионных взаимодействий, которые с ростом длин связей ослабевают. Верхняя граница частот внутрианионных колебаний с ростом размера двухвалентного катиона уменьшается, поскольку длина внутрианионной связи при этом увеличивается, что уменьшает жесткость связи. Увеличение размера катиона, следовательно, и расстояний анион-катион, влечет за собой уменьшение силы электростатического взаимодействия между анионами и катионами, а также увеличение длины внутрианионной связи. Внутрианионные частоты значительно больше решеточных, поскольку определяются сравнительно сильными (жесткими) ковалентными связями. Вычисленные значения частот и их тренды согласуются с имеющимися экспериментальными данными по ИК и КР спектрам (отличия менее 10 %).

Наличие неэквивалентных водородных связей приводит к расщеплению соответствующих полос ИК спектров в области внутренних колебаний молекулярных структурных единиц. При этом частоты валентных колебаний молекул воды в гидратах с ростом энергии водородной связи почти линейно уменьшаются, что обусловлено увеличением при этом длин связей О-Н в молекулах воды. При частотах меньших 1400 см^{-1} возможны комбинации внутренних колебаний анионов с деформационными колебаниями молекул воды.

При увеличении температуры параметры уравнения состояния оксианионных кристаллов (объемы, объемные модули и их производные по давлению) меняются. Объемные модули уменьшаются с ростом температуры, поскольку при этом объемы и, следовательно, межанионные расстояния увеличиваются, а взаимодействия ослабевают. Их производные по давлению могут как уменьшаться, так и увеличиваться.

ся. Имеет место сильная анизотропия теплового расширения, при которой коэффициенты расширения для различных направлений отличаются в несколько раз.

Поведение теплоемкости при $T < 100$ К обусловлено решеточными колебаниями. Для теплоемкости оксианионных кристаллов при комнатной температуре закон Джоуля-Коппа (обобщенный закон Дюлонга-Пти) не выполняется, что обусловлено наличием высокочастотных внутрианионных колебаний, которые определяют температурную зависимость теплоёмкости при $T > 200$ К. Как показал расчет, парциальные вклады внешних (решеточных) колебаний в теплоемкость практически не меняются при $T > 200$ К, тогда как вклады внутрианионных колебаний почти линейно возрастают даже при комнатной температуре. Вычисленные теплоемкости хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В кристаллах со сложными катионами при высоких температурах $T > 300$ К играют роль не только внутрианионные колебания, и температурная зависимость теплоемкости определяется также внутренними колебаниями молекулярных катионов.

С увеличением размера катиона свободная и внутренняя энергия убывают, тогда как энтропия и теплоемкость возрастают, что обусловлено уменьшением при этом частот решеточных колебаний. С ростом размера центрального атома и длины внутрианионной связи свободная энергия уменьшается, тогда как энтропия и теплоемкость увеличиваются, что обусловлено уменьшением при этом частот внутрианионных колебаний. Коэффициент теплового расширения при увеличении размера катиона возрастает, поскольку при этом модули сжатия достаточно сильно убывают, следовательно, сжимаемости возрастают (известно, что коэффициент объемного теплового расширения пропорционален объемной сжимаемости). С ростом давления коэффициент теплового расширения и теплоёмкость уменьшаются. Показано, что с ростом размера катиона, размера центрального атома и длины внутрианионной связи изменение с давлением внутренней энергии и теплоемкости уменьшается. С увеличением степени гидратации энергия нулевых колебаний, теплоемкость и энтропия гидратов увеличиваются. Вычисленные термодинамические величины согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Таким образом, колебательные частоты можно уменьшить с помощью увеличения размера катиона и центрального атома аниона. Теплоемкость и коэффициент теплового расширения можно увеличить, выбирая катион и центральный атом аниона большего размера. Изменение с давлением теплоемкости уменьшается при увеличении размера катиона и центрального атома аниона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного диссертационного исследования можно сформулировать следующие основные результаты и выводы:

1) Проведены расчеты и анализ кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также практически важных свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) оксианионных кристаллов с различными катионами (металлы, сложные неорганические и органические) и анионами, в том числе, с учетом внешнего давления, размерности (2D- поверхность, 3D- объем), наличия органических лигандов и молекул воды (кристаллогидраты).

2) Установлены количественные закономерности изменений межатомных расстояний для связей металл-кислород М-О и длин внутрианионных связей (центральный атом - кислород) в оксианионных кристаллах в зависимости от размера катиона вдоль линии М-О связи. Эти закономерности обусловлены линейной корреляцией размеров атомов кислорода с размерами катионов.

3) Проведена классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$ по их природе на электростатические и частично ковалентные. Установлены закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в критических точках связей (КТС), электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей, а также внешнего давления. Электронная плотность в критических точках М-О и $\text{H}\cdots\text{O}$ связей с ростом электроотрицательности катиона металла и уменьшением длины водородной связи, соответственно, увеличивается. При этом характер связей М-О и $\text{H}\cdots\text{O}$ меняется от электростатического к частично ковалентному. Электронная плотность в КТС внутрианионных связей возрастает с ростом электроотрицательности центрального атома аниона, что сопровождается увеличением степени их ковалентности. С ростом давления электронная плотность в КТС увеличивается, а степень ионности катион-анионных связей в оксианионных кристаллах уменьшается, поскольку заряды катионов уменьшаются. При этом может происходить изменение природы водородных связей от электростатической до частично ковалентной. Показана возможность существования между катионами частично ковалентных связей на примере катионов серебра в $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$.

4) Выявлены закономерности изменения внутрианионных связей при переходе от объема (3D) к поверхности (2D) оксианионных кристаллов. На поверхности из-за отсутствия воздействия со стороны вакуума длины внутрианионных связей и заряды атомов кислорода уменьшаются, а электронные заселённости внутрианионных связей увеличиваются в сравнении с их значениями в объеме. С ростом размера катиона эти изменения становятся менее значимы, поскольку межанионные расстояния возрастают, следовательно, взаимодействия ослабевают. В системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ взаимодействие нанослоя окисла с поверхностью оксианионного кристалла увеличивает длину его внутрианионной связи, уменьшает её электронную заселенность и ослабляет, что может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

5) Установлены закономерности изменения электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов в зависимости от размера и электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в КТС, типа катиона (катион металла → органический катион), наличия кристаллической воды (гидратацией), изменения размерности (3D → 2D), взаимодействия с поверхностью (адсорбции) нанослоя оксида и пероксида, а также модификация свойств с помощью внешнего давления. Эти закономерности являются проявлением найденных в работе закономерностей изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера (вдоль линии связи) катиона и аниона. Для кристаллов со сложными катионами, содержащими азогруппы, ширина запрещенной зоны меньше, чем для оксианионных солей металлов, и нижние незанятые состояния имеют преимущественно катионную природу. Энергетические смещения поверхностных состояний относительно состояний в объеме наиболее значительны для солей лития и с ростом размера катиона уменьшаются, что является проявлением аналогичных закономерностей изменения зарядов, длин и электронных заселенностей связей на поверхности. Поскольку сжимаемость оксианионных кристаллов с большими катионами относительно велика, то для них уширение разрешенных зон, обусловленное

усилением взаимодействия при сжатии, более значительно и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с ростом давления. Характер зависимости ширины запрещенной зоны от давления для гидратов может быть противоположен таковому в безводных кристаллах, что можно связать с ростом вклада состояний молекул воды в плотность верхних валентных состояний при гидратации.

б) Разработана стратегия управления свойствами на микроуровне и поиска кристаллов с заданными свойствами, в том числе уникальными. Ширину запрещенной зоны оксианионных кристаллов можно уменьшить, выбирая катион и центральный атом аниона большей электроотрицательности и электронной плотности в КТС. Поиск кристаллов с малой шириной запрещенной зоны, характерной для полупроводников, рекомендуется проводить среди оксианионных кристаллов со сложными катионами. Уменьшить ширину запрещенной зоны кристаллов с большими катионами и увеличить с малыми можно с помощью внешнего давления. Поменять характер барической зависимости возможно с помощью их гидратации. Уменьшение размера кристалла, когда определяющую роль начинает играть его поверхность, приводит к энергетическому смещению электронных состояний и уменьшению ширины запрещенной зоны, в особенности для солей с малыми катионами. Достаточно малых модулей упругости можно добиться с помощью выбора катиона достаточно большого размера, в особенности сложного органического. Поиск кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью можно рекомендовать проводить среди оксианионных кристаллов с органическими лигандами, со сложными катионами и молекулами кристаллической воды, имеющих структурные мотивы типа «wine-rack» и «zig-zag», а также достаточно прочные координационные или водородные связи. Колебательные частоты можно уменьшить с помощью увеличения размера катиона и центрального атома аниона. Оксанионные кристаллы имеют низкую (< 2 Вт/м·К) высокотемпературную теплопроводность, которую можно уменьшить увеличивая размер катиона. Теплоемкость и коэффициент теплового расширения можно увеличить, выбирая катион и центральный атом аниона большего размера. Изменение с давлением теплоемкости уменьшается при увеличении размера катиона и центрального атома аниона.

7) Анизотропия сжимаемости оксианионных солей металлов является проявлением анизотропии химической связи. Для сильно анизотропных кристаллов с катионами металлов сжимаемость минимальна вдоль кратчайшего ребра ячейки, вдоль внутрианионных связей, либо для плоскости внутрианионных связей. Для слоистых кристаллов наибольшая сжимаемость перпендикулярна слоям и обусловлена ионной связью и слабым взаимодействием вандер-Ваальса. Отрицательная линейная сжимаемость (ОЛС) нитрата со сложным органическим катионом коррелирует со сжимаемостью водородных связей, тогда как ОЛС гидратов обусловлена деформацией комплексов (мотивов) с достаточно сильными водородными связями. ОЛС перхлората аммония сопровождается вращением катионов аммония. Механизмом ОЛС в нитрате с органическими лигандами является вращение лигандов вокруг катионов серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N. Для $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отрицательная линейная сжимаемость больше, чем для $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что делает эти кристаллы более привлекательными для потенциальных практических приложений.

8) Предложен подход к полуэмпирическому расчету уравнения состояния $P(V, T)$ и влияния давления на структуру при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании экспериментального равновесного объема ячейки при заданной температуре, и позволяющий проследить модификацию свойств в зависимости от давления и температуры согласно взаимосвязи «структура-свойство». Применение подхода к перхлорату гуанидиния показало хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными.

9) Выявлен вклад колебаний внутри молекулярных анионов с сильными связями в формирование температурной зависимости молярной теплоемкости. Установлено невыполнение для неё закона Джоуля-Коппа (обобщенного закона Дюлонга-Пти) при комнатной температуре, что обусловлено наличием высокочастотных внутрианионных колебаний, которые определяют температурную зависимость теплоёмкости при $T > 200 \text{ K}$.

По теме диссертационного исследования опубликованы работы [290, 359-366, 372, 373, 381, 382, 390, 392, 403-405, 421-424, 434-436] в научных изданиях списка ВАК и тезисы докладов конференций [442-455].

Установленные закономерности изменения свойств оксианионных кристаллов позволяют выделять круг потенциальных объектов, для которых можно ожидать те или иные интересующие свойства, что определяет перспективы их дальнейшего изучения. Так, например, исследование упругих свойств еще не изученных оксианионных гидратов является перспективным с точки зрения поиска новых материалов с отрицательной линейной сжимаемостью. Проведенные исследования свойств ряда оксианионных кристаллов со сложными катионами открывают перспективы для изучения других оксианионных соединений этого класса, поскольку для них можно ожидать как наличие ОЛС, так и малой ширины запрещенной зоны, характерной для полупроводников.

Автор выражает искреннюю благодарность научному консультанту, д.ф.-м.н., профессору Юрию Николаевичу Журавлёву за обсуждение результатов и ценные советы при подготовке диссертации, а также родителям Людмиле Георгиевне и Василию Петровичу за создание домашних условий без которых эта работа была бы невозможной.

Автор глубоко благодарен д.ф.-м.н. профессору Цирельсону В.Г., д.ф.-м.н. профессору Басалаеву Ю.М., д.ф.-м.н. профессору Кригеру В.Г., д.ф.-м.н. профессору Крашенинину В.И., д.ф.-м.н. профессору Гордиенко А.Б., д.ф.-м.н. профессору Поплавному А.С. за конструктивную критику. Также автор благодарен всем коллегам за вдохновение на занятия научной работой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барташевич, Е.В. Моделирование сжимаемости изоструктурных галогенсодержащих кристаллов на макро- и микроуровнях / Е.В. Барташевич, С.А. Собалев, Ю.В. Матвейчук, В.Г. Цирельсон // Журн. структ. химии. – 2021. – Т. 62, № 10. – С. 1710.
2. Boldyreva, E.V. Effect of high pressure on the polymorphs of paracetamol / E.V. Boldyreva, T.P. Shakhtsneider, H. Ahsbahs // J. Therm. Anal. Calorim. – 2002. – V. 68. – P. 437-452.
3. Boldyreva, E.V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals / E.V. Boldyreva // J. Mol. Struct. – 2003. – V. 647. – P. 159-179.
4. Ma, Y. Crystal Packing of Low-Sensitivity and High-Energy Explosives / Y. Ma, A. Zhang, C. Zhang // Cryst. Grow. Des. – 2014. – V. 14. – P. 4703–4713.
5. Nelyubina, Yu.V. The dark side of H-bonds in design of optical materials: a charge density perspective / Yu.V. Nelyubina, L.N. Puntus, K.A. Lyssenko // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 2860-2865.
6. Matveychuk, Yu.V. How the H-Bond Layout Determines Mechanical Properties of Crystalline Amino Acid Hydrogen Maleates / Yu.V. Matveychuk, E.V. Bartashevich, V.G. Tsirelson // Cryst. Grow. Des. – 2018. – V. 18. – P. 3366-3375.
7. Khrenova, M.G. The QM/MM-QTAIM approach reveals the nature of the different reactivity of cephalosporins in the active site of L1 metallo- β -lactamase / M.G. Khrenova, A.V. Krivitskaya, V.G. Tsirelson // New J. Chem. – 2019. – V. 43. – P. 7329-7338.
8. Filatov, S.K. Thermal expansion and structural complexity of strontium borates / S.K. Filatov, M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova // Struct. Chem. – 2016. – V. 27. – P. 1663-1671.
9. Габуда, С.П. Ядерный магнитный резонанс в ванн-флековских магнетиках и межмолекулярные взаимодействия в молекулярных кристаллах и фазах

- Шевреля / С.П. Габуда, С.Г. Козлова, А.Г. Лундин // УФН. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 521-541.
10. Kozlova, S.G. Interatomic interactions in $M_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2$ (M = Zn, Cu, Co, Ni) metalorganic framework polymers: X-ray photoelectron spectroscopy, QTAIM and ELF study / S.G. Kozlova, M.R. Ryzhikov, D.G. Samsonenko // J. Mol. Struct. – 2017. – V. 1150. – P. 268-273.
11. Gafurov, M.M. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of a solid–liquid phase transition / M.M. Gafurov, A.R. Aliev, I.R. Akhmedov // Spectrochim. Acta. A. – 2002. - V. 58. - P. 2683-2692.
12. Алиев, А.Р. Предпереходные явления в области структурного фазового перехода в сульфате натрия / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев // Хим. физ. мезос. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 234-243.
13. Sutton, G.P. Rocket Propulsion Elements / G.P. Sutton, O. Biblarz. – New Jersey: John Wiley Sons Inc, 2010. – 768 p.
14. Koch, E.C. Special Materials in Pyrotechnics / E.C. Koch // Propell. Explos. Pyrotech. – 2004. – V. 29. – P. 67-80.
15. Rehwoldt, M.C. Ignition of Nano-Scale Titanium/Potassium Perchlorate Pyrotechnic Powder / M.C. Rehwoldt, Y. Yang, H. Wang, et al. // J. Phys. Chem. C. – 2018. – V. 122. – P. 10792-10800.
16. Liu, W. Structures and properties of energetic cations in energetic salts / W. Liu, W.L. Liu, S.P. Pang // RSC. Adv. – 2017. – V. 7. – P. 3617-3627.
17. Gao, H. Azole-based energetic salts / H. Gao, J.M. Shreeve // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – P. 7377-7436.
18. Xu, F. Constitutive modeling of solid propellant materials with evolving microstructural damage / F. Xu, N. Aravas, P. Sofronis // J. Mech. Phys. Solids. – 2008. - V. 56. - P. 2050–2073.
19. Tvergaard, V. Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy / V. Tvergaard, J.W. Hutchinson // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. - V. 71. - P. 157–166.

20. Rahoui, N. Spectroscopy strategy for solid propellants quality control / N. Rahoui, B. Jiang, H.T. Pan, Y.D. Huang // *Appl. Spect. Rev.* – 2016. – V. 51. – P. 431-450.
21. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
22. Haycraft, J. The elastic constants and related properties of the energetic material cyclotrimethylene trinitramine (RDX) determined by Brillouin scattering / J. Haycraft, L. Stevens, C. Eckhardt // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V.124. – P. 024712.
23. Zhu, W. First-principles band gap criterion for impact sensitivity of energetic crystals / W. Zhu, H. Xiao // *Struct. Chem.* – 2010 – V. 21. – P. 657–665.
24. Tsyshevsky, R.V. Energies of Electronic Transitions of Pentaerythritol Tetranitrate Molecules and Crystals / R.V. Tsyshevsky, O. Sharia, M.M. Kuklja // *J. Phys. Chem. C.* – 2014 – V. 118. – P. 9324–9335.
25. Lapshin, O.V. Theory of Combustion of Thin Film Structures / O.V. Lapshin, V.K. Smolyakov // *Comb. Explos. Shock Wav.* – 2013. – V. 49. – P. 662–667.
26. Beznosyuk, S.A. Computer simulation of nanotechnologies based on quantum NEMS in materials / S.A. Beznosyuk, M.S. Zhukovsky, O.A. Maslova // *Int. J. Nanotechnol.* – 2017. – V. 14. – P. 590–603.
27. Berner, O.V. Nanoparticles of Energetic Materials: Synthesis and Properties (Review) / M.K. Berner, V.E. Zarko, M.B. Talawar // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* – 2013. – V. 49. – P. 625–647.
28. Liu, J. Study of nano-nitramine explosives: preparation, sensitivity and application / J. Liu, W. Jiang, Q. Yang, et al. // *Defence Technology.* – 2014. – V. 10. – P. 184-189.
29. Sivashankar, S. Synthesis, growth, structural, optical and thermal properties of a new semiorganic nonlinear optical guanidinium perchlorate single crystal / S. Sivashankar, R. Siddheswaran, P. Murugakoothan // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 130. – P. 323-326.

- 30.Szafranski, M. Simple Guanidinium Salts Revisited: Room–Temperature Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Structures / M. Szafranski // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 8755-8762.
- 31.Cai, W. Giant negative linear compression positively coupled to massive thermal expansion in a metal–organic framework / W. Cai, A. Katrusiak // *Nature Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 4337-4344.
- 32.Hecht, M.H. Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site / M.H. Hecht, S.P. Kounaves, R.C. Qurinn, et al. // *Science.* – 2009. - V. 325. - P. 64-67.
- 33.Patil, S.U. Conductivity study of PEO–LiClO₄ polymer electrolyte doped with ZnO nanocomposite ceramic filler / S.U. Patil, S.S. Yawale, S. P. Yawale // *Bull. Mater. Sci.* – 2014. – V. 37. – P. 1403-1409.
- 34.Ortiz, R.P. High-*k* Organic, Inorganic, and Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors / R.P. Ortiz, A. Facchetti, T.J. Marks // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 205-239.
- 35.Xue, D.F. Calculations of nonlinear optical responses of isomorphous crystals NaClO₃ and NaBrO₃ with natural optical activity / D.F. Xue, S.Y. Zhang // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 287. – P. 503-508.
- 36.Gorelik, V.S. Parametric stimulated Raman scattering in barium nitrate crystals / V.S. Gorelik, A.V. Skrabatun, V.A. Orlovich, et al. // *Quant. Electron.* – 2019. - V. 49. - P. 231-236.
- 37.Yan, Z. Lead sulfate precursor to positive active material in lead/acid batteries / Z. Yan, X. Hu // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. - V. 77. - P. 402-405.
- 38.Peng, J. Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid / J. Peng, X. Li, C. Tang, W. Bai // *Green Chem.* – 2014. - V. 16. - P. 108-111.
- 39.Castro, M.N.I. The effect of SrSO₄ and BaSO₄ on the corrosion and wetting by molten aluminum alloys of mullite ceramics / M.N.I. Castro, J.M.A. Robles, D.A.C. Hernandez, et al. // *Ceram. Int.* – 2010. - V. 36. - P. 1205-1210.

40. Wang, A. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates / A. Wang, J.J. Freeman, B.L. Jolliff, I. Chou // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. - V. 70. - P. 6118-6135.
41. Radenovic, A. Inorganic Constituents in Coal / A. Radenovic // *Kem. Ind.* – 2006. - V. 55. - P. 65–71.
42. Becke, A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – P. 18A301.
43. Корлюков, А.А. Исследование строения кристаллов органических и элементорганических соединений с помощью современных квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности / А.А. Корлюков, М.Ю. Антипин // *Успехи химии.* – 2012. – Т. 81, № 2. – С. 105-129.
44. Медведева, Н.И. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 / Н.И. Медведева, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский // *Журн. структ. химии.* – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 806-822.
45. Medvedeva, N.I. First-principles study of elastic and slip properties of non-canonical β -based Al–Cu–Fe approximants / N.I. Medvedeva, E.V. Shalaeva // *Philos. Mag.* – 2018. – V. 98. – P. 2135-2150.
46. Beznosyuk, S.A. Density Functional Calculation of Transition Metal Cluster Energy Surfaces / S.A. Beznosyuk, R.D. Dajanov, A.T. Kuldjanov // *Int. J. Quant. Chem.* – 1990. – V. 38. – P. 691-698.
47. Bakulin, A.V. First-Principle Investigation of the (001) Surface Reconstructions of GaSb and InSb Semiconductors / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova // *Semiconductors.* - 2020. - V. 54. – P.742.
48. Porsev, V.V. Ab initio modeling of helically periodic nanostructures using CRYSTAL17: A general algorithm first applied to nanohelices / V.V. Porsev, A.V. Bandura, R.A. Evarestov // *Computational Materials Science.* - 2022. - V. 203. – P.111063.

49. Кон, В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности (Нобелевская лекция) / В. Кон // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 336-348.
50. Oganov, A.R. Evolutionary crystal structure prediction as a tool in materials design / A.R. Oganov, C.W. Glass // J. Phys. Condens. Matter. — 2008. — V. 20. — P. 064210.
51. Busing, W.R. The effect of thermal motion on the estimation of bond lengths from diffraction measurements / W.R. Busing, H.A. Levy // Acta. Cryst. — 1964. — V. 17. — P. 142-146.
52. Pickard, C.J. Structure of phase III of solid hydrogen / C.J. Pickard, R.J. Needs // Nature Phys. — 2007. — V. 3. — P. 473-476.
53. Berglund, B. Hydrogen bond studies. Neutron diffraction study of the structure of sodium perchlorate monohydrate, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, at 298 K / B. Berglund, R. Tellgren, J.O. Thomas // Acta. Cryst. B. — 1976. — V. 32. — P. 2444-2449.
54. Steed, J.W. Supramolecular Chemistry / J.W. Steed, J.L. Atwood. — Wiley: Chichester, 2009.
55. Bader, R.F. Atoms in Molecules - A Quantum Theory / R.F. Bader. — Oxford: Oxford University Press, 1990. — 458 p.
56. Nelyubina, Yu.V. $\text{ClO}_3 \cdots \text{ClO}_3$ interactions in crystalline sodium chlorate / Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, R.G. Kostyanovsky // Mendeleev Commun. — 2008. — V. 18. — P. 29-31.
57. Herbst-Irmer, R. Anharmonic Motion in Experimental Charge Density Investigations / R. Herbst-Irmer, J. Henn, J.J. Holstein, et al. // J. Phys. Chem. A. — 2013. — V. 117. — P. 633-641.
58. Kovalenko, A.A. The truth is out there: the metal- π interactions in crystal of $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{pcp})$ as revealed by the study of vibrational smearing of electron density / A.A. Kovalenko, Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, et al. // Z. Kristallogr. — 2018. — V. 233. — P. 317-336.
59. Tsirelson, V.G. Recent Advances in Quantum Theory of Atoms in Molecules / V.G. Tsirelson. — Wiley-VCH: Weinheim, 2007. — 259 p.

60. Sorescu, D.C. Theoretical Predictions of Energetic Molecular Crystals at Ambient and Hydrostatic Compression Conditions Using Dispersion Corrections to Conventional Density Functionals (DFT-D) / D. C. Sorescu, B.M. Rice // *J. Phys. Chem. C.* –2010. – V. 114. – P. 6734-6748.
61. Yedukondalu, N. Pressure induced structural phase transition in solid oxidizer KClO_3 : A first-principles study / N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran // *J. Chem. Phys.* –2013. – V. 138. – P. 174701(1-8).
62. Duyker, S. Extreme compressibility in $\text{LnFe}(\text{CN})_6$ coordination framework materials via molecular gears and torsion springs / S. Duyker, V. Peterson, G. Kearley, et al. // *Nature Chem.* – 2016. – V. 8. – P. 270-275.
63. Appalakondaiah, S. Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus / S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 035105.
64. Babu, K. Structural and vibrational properties of nitrogen-rich energetic material guanidinium 2-methyl-5-nitraminotetrazolate / K. Babu, G. Vaitheeswaran // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 592 – P. 132-137.
65. Wu, X. Structure of LiNO_3 : Point charge model and sign of the ^7Li quadrupole coupling constant / X. Wu, F.R. Fronczek, L.G. Butler // *Inorganic Chemistry.* – 1994. – V. 33. – P. 1363-1365.
66. Ahtee, M. Correction for preferred orientation in Rietveld refinement / M. Ahtee, M. Nurmela, P. Suortti, M. Jaedvimen // *J. Appl. Cryst.* – 1989. – V. 22.- P. 261-268.
67. Nimmo, J.K. A neutron diffraction determination of the crystal structure of α -phase potassium nitrate at 25 degrees C and 100 degrees C / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* –1973. – V. 6. – P. 201-211.
68. Choi, C. S. The structure of ammonium nitrate (IV) / C. S. Choi, J. E. Mapes, E. Prince // *Acta Crystallogr. B* –1972. – V. 28. – P. 1357-1361.
69. Gonschorek, G. The crystal structures of NaNO_3 at 100 K, 120 K and 563 K / G. Gonschorek, H. Weitzel, G. Miehe, et al. // *Z. Kristallogr.* – 2000. – V. 215. – P. 752-756.

70. Hazen, R. M. Linear compressibilities of NaNO_2 and NaNO_3 / R. M. Hazen, L.W. Finger // *J. Appl. Phys.* – 1979. – V. 50. – P. 6826-6828.
71. Rapoport, E. The phase diagram of KNO_3 to 40 kbars / E. Rapoport, G.C. Kennedy // *J. Phys Chem. Solid.* – 1965. – V. 26. – P. 1995-1997.
72. Rapoport, E. Polymorphism and melting in the alkali nitrates to 40kb with some comments on the alkaline earth carbonates / E. Rapoport // *J. Phys Chem. Solid.* – 1966. – V. 27. – P. 1349-1363.
73. Adams, D.M. X-ray diffraction measurements on potassium nitrate under high pressure using synchrotron radiation / D.M. Adams, P.D. Hatton, A.E. Heath, D.R. Russell // *J. Phys. C: Solid. State Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 505-515.
74. Chellappa, R. The phase diagram of ammonium nitrate / R. Chellappa, D. Dattelbaum, N. Velisavljevic, S. Sheffield // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137. – P. 064504.
75. Vaitheeswaran, G. Structural properties of solid energetic materials: A van der waals density functional study / G. Vaitheeswaran, K. Ramesh Babu, N. Yedukondalu // *Current Science.* – 2014. – V. 106. – P. 1219-1223.
76. Sorescu, D. C. Classical and Quantum Mechanical Studies of Crystalline Ammonium Nitrate / D. C. Sorescu, D. L. Thompson // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 720-733.
77. Журавлев, Ю.Н. Роль подрешеток в формировании химической связи ионно-молекулярных кристаллов / Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *Журн. структур. химии.* - 2001. - Т.42, №6. - С. 1056-1063.
78. Журавлев, Ю.Н. Химическая связь в термодинамически лабильных оксианионных кристаллах / Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *Журн. структур. химии.* – 2003. – Т. 44, № 2. – С. 214-220.
79. Weigel, D. Preparation et determination des structures des nitrates anhydres de metaux bivalents / D. Weigel, B. Imelik, M. Prettre // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1964. – V. 79. – P. 2600-2602; Giester, G. Investigation of anhydrous metal(II) nitrates. I. Syntheses and crystal structures of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and

- Ni(NO₃)₂, with a stereochemical discussion / G. Giester, C. L. Lengauer, M. Wildner, J. Zemann // *Z. Kristallog.* – 2008. – V. 223. – P. 408-417.
80. Vegard, L. Struktur der isomorphen Gruppe Pb(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ / L. Vegard // *Z. Phys.* – 1922. – V. 9. – P. 395-410; Vegard, L. Structure of nitrates of divalent metals / L. Vegard, L. Bilberg // *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse.* – 1931. – V. 31. – P. 1-22.
81. El-Bali, B. Sr(NO₃)₂ at 173 K / B. El-Bali, M. Bolte // *Acta. Cryst. C* – 1998. – V. 54. – P. IUC9800046- IUC9800046.
82. Nowotny, H. Structure refinement of strontium nitrate, Sr(NO₃)₂, and barium nitrate, Ba(NO₃)₂ / H. Nowotny, G. Heger // *Acta. Cryst. C* – 1983. – V. 39. – P. 952-956.
83. Nowotny, H. Structure refinement of lead nitrate / H. Nowotny, G. Heger // *Acta. Cryst. C* – 1986. – V. 42. – P. 133-135
84. Трунов, В.А. Влияние центрифугирования на кристаллическую структуру нитрата бария / В.А. Трунов, Е.А. Церковная, В.Н. Гурин, и др. // *Письма в ЖТФ.* – 2002. – Т.28, №8. – С. 89-94.
85. Ross, N.L. The equation of state and high-pressure behaviour of magnesite / N.L. Ross // *American Mineralogist* – 1997. – V. 82. – P. 682-688.
86. Gao, J. Compressibility of a natural smithsonite ZnCO₃ up to 50 GPa / J. Gao, F. Zhu, X. Lai, et al. // *High Pressure Research.* – 2014. – V. 34. – P. 89–99.
87. Bromiley, F.A. Order and miscibility in the otavite - magnesite solid solution Locality: synthetic / F.A. Bromiley, T. Boffa Ballaran, F. Langenhorst, F. Seifert // *American Mineralogist.* – 2007. – V. 92. – P. 829-836.
88. Zolotoyabko, E. Differences between bond lengths in biogenic and geological calcite / E. Zolotoyabko, E. N. Caspi, J. S. Fieramosca, et al. // *Crystal Growth & Design.* – 2010. – V. 10. – P. 1207-1214.
89. Zucchini, A. The effect of cation ordering and temperature on the high-pressure behaviour of dolomite / A. Zucchini, P. Comodi, S. Nazzareni, M. Hanfland // *Phys Chem Minerals.* – 2014. – V. 41. – P. 783–793.

90. Ye, Y. Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction / Y. Ye, J.R. Smyth, P. Boni // *American Mineralogist*. – 2012. – V. 97. – P. 707–712; S. M. Antao, I. Hassan. The orthorhombic structure of CaCO_3 , SrCO_3 , PbCO_3 and BaCO_3 // *The Canadian Mineralogist*. 2009. V. 47. P. 1245-1255.
91. Brik, M.G. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO_3 and calcite CaCO_3 / M.G. Brik // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2011. – V. 406. – P. 1004–1012.
92. Ayoub, A. High-pressure structural phase transitions and mechanical properties of calcite rock / A. Ayoub, A. Zaoui, A. Berghout // *Computational Materials Science*. – 2011. – V. 50. – P. 852–857.
93. Binck, J. Phase stabilities of MgCO_3 and MgCO_3 -II studied by Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and density functional theory calculations / J. Binck, L. Bayarjargal, S.S. Lobanov, et al. // *Physical Review Materials*. – 2020. – V. 4. – P. 055001.
94. Bouibes, A. Bonds, bands and elasticity of smithsonite rock / A. Bouibes, A. Zaoui, D. Tunega // *Solid State Commun.* – 2013. – V. 166. – P. 76–82.
95. Arapan, A. High-pressure phase transformations in carbonates / S. Arapan, R. Ahuja // *Phys Rev B*. – 2010. – V. 82. – P. 184115.
96. Oganov, A.R. High-pressure phase transformations in carbonates / A.R. Oganov, C.W. Glass, S. Ono // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – V. 241. – P. 95–103.
97. Abrahams, S.C. Remeasurement of optically active NaClO_3 and NaBrO_3 / S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *Acta Cryst. B*. – 1977. – V. 33. – P. 3601-3604.
98. Danielsen, J. The Structure of Potassium chlorate at 77 and 298 K / J. Danielsen, A. Hazell, F.K. Larsen // *Acta Cryst. B* – 1981. – V. 37. - P. 913-915
99. Yedukondalu, N. Pressure induced structural phase transition in solid oxidizer KClO_3 : A first-principles study / N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – P. 174701(1-8).

100. Nelyubina, Yu.V. $\text{ClO}_3^{\cdots}\text{ClO}_3$ interactions in crystalline sodium chlorate / Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, R.G. Kostyanovsky, et al. // *Mendeleev Commun.* – 2008. – V. 18. – P. 29-31; Nelyubina, Yu.V. From “loose” to “dense” crystalline phases of calcium carbonate through “repulsive” interactions: an experimental charge-density study / Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko // *Chemistry – A European Journal.* – 2012. – V. 18. – P. 12633; Gottlicher, S. Electron-Density Distribution in Magnesite (MgCO_3) / S. Gottlicher, A. Vegas // *Acta Cryst. B.* – 1988. – V. 44. – P. 362 – 367.
101. Wickleder, M.S. Crystal structure of LiClO_4 / M.S. Wickleder // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – V.629. – P. 1466-1468.
102. Wartchow, R. Verfeinerung der Kristallstruktur des Natriumperchlorats NaClO_4 / R. Wartchow, H.J. Berthold // *Z. Krist.* – 1978. – V. 147. – P. 307-317.
103. Johansson, G. Potassium Perchlorate / G. Johansson, O. Lindqvist // *Acta Cryst. B* – 1977. – V. 33. – P. 2918-2919.
104. Choi, C.S. Ammonium perchlorate: reinvestigation of the crystal structure at 298 K / C.S. Choi, H.J. Prask, E. Prince // *Acta Cryst. B.* – 1976. – V. 32. – P. 2919-2920.
105. Hunter, S. Combined Experimental and Computational Hydrostatic Compression Study of Crystalline Ammonium Perchlorate / S. Hunter, A. J. Davidson, C.A. Morrison, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 18782-18788.
106. Marabello, D. An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KClO_4 / D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni // *Acta Cryst. A* – 2004. – V. 60. – P. 494-501.
107. Pistorius, C.W. Phase diagrams of NaBF_4 and NaClO_4 to 40 kbar / C.W. Pistorius, J.C. Boeyens, J.B. Clark // *High Temp. High Press.* – 1969. – V. 1. – P. 41-52.
108. Pistorius, C.W. Phase relations of KClO_4 and KBF_4 to high pressures / C.W. Pistorius // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1970. – V. 31. – P. 385-389.

109. Choi, C. S. Crystal structure of NH_4ClO_4 at 298, 78, and 10 °K by neutron diffraction / C.S. Choi, H.J. Prask, E. Prince // *J. Chem. Phys.* – 1974. – V. 61. – P. 3523-3529.
110. Prask, H.J. Ammonium perchlorate structure and dynamics at low temperatures / H.J. Prask, C.S. Choi, N.J. Chesser, G.J. Rosasco // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88. – P. 5106-5122.
111. Bridgman, P.W. The Compression of Sixty-One Solid Substances to 25,000 kg/cm^2 , Determined by a New Rapid Method / P.W. Bridgman // *Proc. Amer. Acad. Art Sci.* – 1945. – V. 76. – P. 9-24.
112. Kang, L. Exploration of the Energetic Material Ammonium Perchlorate at High Pressures: Combined Raman Spectroscopy and X - ray Diffraction Study / L. Kang, S. Li, B. Wang, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122. – P. 15937-15944.
113. Fortes, A. D. Crystal structures of $\alpha\text{-MgSO}_4$ and $\beta\text{-MgSO}_4$ from 4.2 to 300 K by neutron powder diffraction / A. D. Fortes, I. G. Wood, L. Vocadlo, et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2007. – V. 40. – P. 761–770.
114. Antao, S. M. Crystal-structure analysis of four mineral samples of anhydrite, CaSO_4 , using synchrotron high-resolution powder X-ray diffraction data / S. M. Antao // *Powder Diffr.* – 2011. – V. 26. – P. 326-330.
115. Miyake, M. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesit / M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S. Iwai // *Amer. Mineral.* – 1978. - V. 63. - P. 506–510.
116. Wildner, M. Crystal Structure Refinements of Chalcocyanite (CuSO_4) and Zincosite (ZnSO_4) / M. Wildner, G. Giester // *Mineral. Petrol.* – 1988. – V. 39. – P. 201–209.
117. Benmakhlouf, A. New pressure-induced polymorphic transitions of anhydrous magnesium sulfate / A. Benmakhlouf, D. Errandonea, M. Bouchenafa, et al. // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 5058-5068.

118. Gracia, L. CaSO_4 and Its Pressure-Induced Phase Transitions. A Density Functional Theory Study / L. Gracia, A. Beltran, D. Errandonea, J. Andres // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 1751–1759.
119. Hu, Z. First-principles study of structural, electronic, optical and bonding properties of celestine, SrSO_4 / Z. Hu, C. Zhang, Y. Li, B. Ao // *Sol. St. Commun.* – 2013. – V. 158. – P. 5–8.
120. Santamaria-Perez, D. High-pressure study of the behavior of mineral barite by x-ray diffraction / D. Santamaria-Perez, L. Gracia, G. Garbarino, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 054102.
121. Lee, P. High-pressure Raman and X-ray studies of barite, BaSO_4 / P. Lee, E. Huang, S. Yu // *High Pressure Res.* – 2003. – V. 23. – P. 439-450.
122. Stephens, D.R. The hydrostatic compression of eight rocks / D.R. Stephens // *J. Geophys. Res.* – 1964. – V. 69. – P. 2967-2978.
123. Adams, A. H. Compressibility of crystalline compounds, minerals and rocks // Washburn, E. W., Ed.; National Research Council and McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1928, Vol. III, p. 49.
124. Harkema, S. The crystal structure of urea nitrate / S. Harkema, D. Feil // *Acta Cryst. B.* – 1969. – V. 25. – P. 589–591.
125. Worsham, J.E. The Crystal Structure of Uronium Nitrate (Urea Nitrate) by Neutron Diffraction / J.E. Worsham, W. R. Busing // *Acta. Cryst. B.* – 1969. – V. 25. – P. 572-578.
126. Li, S. Pressure-Induced Irreversible Phase Transition in the Energetic Material Urea Nitrate: Combined Raman Scattering and X-ray Diffraction Study / S. Li, Q. Li, K. Wang, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P.152-159.
127. Nelyubina, Yu.V. $\text{NO}_3^-\cdots\text{NO}_3$ interactions in the crystal of urea nitrate / Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, D.G. Golovanov, M.Yu. Antipin // *CrystEngComm.* – 2007. – V. 9. – P. 991-996.
128. Zhao, X. Amination of Nitroazoles — A Comparative Study of Structural and Energetic Properties / X. Zhao, C. Qi, L. Zhang // *Molecules.* – 2014. – V. 19. – P. 896-910.

129. Qi, C. Synthesis and Promising Properties of a New Family High-Nitrogen Compounds: Polyazido- and Polyamino-Substituted *N,N'*-Azo-1,2,4-triazoles / C. Qi, S. Li, Y. Li // Chem. -Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 16562-16570.
130. Huynh, M. Synthesis, Characterization, and Energetic Properties of Diazido Heteroaromatic High-Nitrogen C–N Compound / M. Huynh, M. Hiskey, M. Chavez // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 12537-12543.
131. Thottempudi, V. Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Energetic Salts of 5-Nitro-3-trinitromethyl-1*H*-1,2,4-triazole / V. Thottempudi, J.M. Shreeve // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 19982-19992.
132. Lin, Q. Energetic salts based on 1-amino-1,2,3-triazole and 3-methyl-1-amino-1,2,3-triazole / Q. Lin, Y.C. Li, Y.Y. Li, et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 666-674.
133. Xiang, F. Theoretical studies of energetic nitrogen-rich ionic salts composed of substituted 5-nitroiminotetrazolate anions and various cation / F. Xiang, W. Zhu, H. Xiao // J. Mol. Model. – 2013. – V. 19. – P. 3103-3118.
134. Liu, W. Nitrogen-rich salts based on polyamino substituted *N,N'*-azo-1,2,4-triazole: a new family of high-performance energetic materials / W. Liu, S. Li, Y. Li, et al. // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 15978–15986.
135. Koziol, A.E. Guanidinium perchlorate: a refinement in the space group R3m / A.E. Koziol // Z. Kristallogr. – 1984. – V. 168. – P. 313-315.
136. Li, S. Pressure-Induced Phase Transition in Guanidinium Perchlorate: A Supramolecular Structure Directed by Hydrogen Bonding and Electrostatic Interactions / S. Li, Q. Li, K. Wang, et al. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – V. 115. – P. 11816-11822.
137. Szafranski, M. Effect of high pressure on the supramolecular structures of guanidinium based ferroelectrics / M. Szafranski // CrystEngComm. – 2014. – V. 16. – P. 6250-6256.

138. Butova, V.V. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, et al. // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – V. 85. – P. 280-307.
139. Hermansson, K. Hydrogen bond studies. Neutron diffraction studies of $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / K. Hermansson, J. O. Thomas, I. Olovsson // *Acta. Cryst. B.* – 1980. – V. 36. – P. 1032–1040.
140. Lundgren, J. Neutron diffraction refinement of pyroelectric lithium perchlorate trihydrate / J. Lundgren, R. Liminga, R. Tellgren // *Acta. Cryst. B.* – 1982. – V. 38. – P. 15-20.
141. Berglund, B. Hydrogen bond studies. Neutron diffraction study of the structure of sodium perchlorate monohydrate, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, at 298 K / B. Berglund, R. Tellgren, J.O. Thomas // *Acta. Cryst. B.* – 1976. – V. 32. – P. 2444-2449.
142. Comodi, P. High-pressure behavior of gypsum: A single-crystal X-ray study / P. Comodi, S. Nazzareni, P. Zanazzi, S. Speziale // *Americ. Mineralog.* – 2008. – V. 93. – P. 1530-1537.
143. Schefer, J. Structure of magnesium nitrate hexahydrate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: a neutron diffraction study at 173 K / J. Schefer, M. Grube // *Mater. Res. Bull.* – 1995. – V. 30. – P. 1235-1241.
144. Pedersen, B.F. Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / B.F. Pedersen, D. Semmingsen // *Acta. Cryst. B.* – 1982. – V. 38. – P. 1074-1077.
145. Hermansson, K. Hydrogen bond studies. An X-ray determination of the crystal structure of $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / K. Hermansson, J. O. Thomas, I. Olovsson // *Acta. Cryst. B.* – 1977. – V. 33. – P. 2857-2861.
146. Chomnilpan, S. Refinement of pyroelectric lithium perchlorate trihydrate / S. Chomnilpan, R. Liminga, R. Tellgren // *Acta. Cryst. B.* – 1977. – V. 33. – P. 3954-3957.
147. Berglund, B. Hydrogen bond studies. An X-ray determination of the crystal structure of sodium perchlorate monohydrate, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / B. Berglund, J.O. Thomas, R. Tellgren // *Acta. Cryst. B.* – 1975. – V. 31. – P. 1842-1846.

148. Fucke, K. X-ray and Neutron Diffraction in the Study of Organic Crystalline Hydrates / K. Fucke, J. Steed // *Water*. – 2010. – V. 2. – P. 333-350.
149. Calabrese, A. Valence-level studies of some first and second row oxyanions by x-ray photoelectron spectroscopy / A. Calabrese, R.G. Hayes // *J. Electron. Spectr. and Related Phen.* – 1975. - V. 6, N 1. - P. 1-16.
150. Bandis, C. Photoelectron emission studies of cleaved and excimer laser irradiated single-crystal surfaces of NaNO_3 and NaNO_2 / C. Bandis, L. Scudiero, S.C. Langford, J.T. Dickinson // *Surf. Sci.* – 1999. - V. 442. - P. 413-419.
151. Considine, M. Low-energy photoelectron spectroscopy of solids. Electronic structure of the Cyanide, Nitrite, and Nitrate Ions / M. Considine, J.A. Connor, I.H. Hillier // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16, N 6. – P. 1392-1396.
152. Preobrajenski, A.B. Molecular nature of resonant x-ray scattering in solid LiNO_3 / A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, S.K. Krasnikov, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69, N 11. – P. 115116(1-7).
153. Preobrajenski, A.B. Molecular effects in solid NaNO_3 observed by x-ray absorption and resonant Auger spectroscopy / A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, S.L. Molodtsov, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, N 20. – P. 205116(1-10).
154. Дзюбенко, Ф.А. Исследование электронно-энергетических состояний нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов: автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. - Кемерово, 1986. - 24 с.
155. Pak, V.K. The Formation and Decay of Radicals in Potassium Nitrate / V.K. Pak, V.A. Nevostruev // *High Energy Chem.* – 2000. – V. 34. – P. 246-250.
156. Anan'ev, V. The optical properties of alkali nitrate single crystals / V. Anan'ev, M. Miklin // *Optic. Mater.* – 2000. – V. 14. – P. 303-311.
157. Hafez, M. Study of the Diffused Reflectance and Microstructure for the Phase Transformation of KNO_3 / M. Hafez, I.S. Yahia, S. Taha // *Acta. Phys. Polon. A.* – 2015. – V. 127. – P. 734-740.
158. Hess, W.P. Laser ablation of sodium nitrate: NO desorption following excitation of the $\pi^* - \pi$ band of nitrate anion / W.P. Hess, K.A.H. German,

- R.A. Bradley, M.I. McCarthy // *Applied Surface Science*. – 1996. - V. 96-98. - P. 321-325.
159. McCarthy, M.I. Electronic structure of sodium nitrate: Investigation of laser desorption mechanisms / M.I. McCarthy, K. Peterson, W.P. Hess // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – N 20. – P. 6708-6714.
160. Гордиенко, А.Б. Зонная структура нитрата натрия / А.Б Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *ФТТ*. - 1996. – Т. 38, № 5. – С. 1610-1612.
161. Журавлев, Ю.Н. Электронная структура ромбоэдрических оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *Известия ВУЗов. Сер. Физика*. - 2001. – № 4. – С. 51-55.
162. Jain, P. Ab-initio electronic structure calculations of KNO_3 energetic materials / P. Jain, B.L. Ahuja // *J. Inter. Acad. Phys. Sci.* – 2011. – V. 15. – P. 337-344.
163. Басалаев, Ю.М. Температурная зависимость зонной структуры нитрата натрия / Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *Известия ВУЗов. Сер. Физика*. - 1995. – № 4. – С. 122-123.
164. Басалаев, Ю.М. Влияние структурных особенностей на электронный энергетический спектр нитрата натрия / Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной // *Журн. структ. хим.* - 1996. – Т. 37, № 3. – С. 583-585.
165. Hossain, F.M. Electronic, optical and bonding properties of MgCO_3 / F.M. Hossain, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, et al. // *Solid State Communications*. – 2010. – V. 150. – P. 848-851.
166. Mohammed, S.F. Electronic structure of CaCO_3 : a Compton scattering study / S.F. Mohammed, F.M. Mohammad, J. Sahariya, et al. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2013. – V. 72. – P. 64–67.
167. Hossain, F.M. Electronic, optical and bonding properties of CaCO_3 calcite / F.M. Hossain, G.E. Murch, I.V. Belova, B.D. Turner // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 1201–1203.

168. Medeiros, S.K. Structural, electronic, and optical properties of CaCO_3 aragonite / S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 430. – P. 293–296.
169. Hu, Z. Structural, electronic, optical and bonding properties of strontianite, SrCO_3 : First-principles calculations / Z. Hu, Y. Li, C. Zhang, B. Ao // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2016. – V. 98. – P. 65–70.
170. Sastry, B.S. Perturbation of fundamental band edge absorption of NaClO_3 crystals at high temperatures / S.B. Sastry, R.B. Tripathi, C. Ramasasstry // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1970. – V. 31. – P. 2765-2771.
171. Sastry, B.S. Indirect electronic transitions in alkali halate crystals / S.B. Sastry, R.B. Tripathi, C. Ramasasstry // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1973. – V. 34. – P. 473-479.
172. Anan'ev, V. Reactions of atomic oxygen with the chlorate ion and the perchlorate ion / V. Anan'ev, M. Miklin, L. Kriger // *Chem. Phys. Lett.* – 2014. – V. 607. – P. 39-42.
173. Журавлев, Ю.Н. Электронное строение и реакционная способность NaClO_n ($n = 3, 4$) / Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной, В.А. Тарасов // *Химическая физика.* - 2006. – Т. 25, № 5. – С. 8-12.
174. Zhu, W. Comparative DFT Study of Crystalline Ammonium Perchlorate and Ammonium Dinitramide / W. Zhu, T. Wei, H. Xiao // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 4688-4693.
175. Anan'ev, V. The mechanism of radiolysis of alkaline-earth nitrates / V. Anan'ev, L. Kriger, M. Miklin // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2015. – V. 80. – P. 012023.
176. Beaven, H. J. A model for thermoluminescence and related phenomena in PbSO_4 / H. J. Beaven // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 181–188.
177. Amiryan, A. M. Recombination processes and emission spectrum of terbium in oxysulfides / A. M. Amiryan, A. M. Gurvich, R. V. Katomina, et al. // *J. Appl. Spectrosc.* – 1977. – V. 27. – P. 1159–1162.

178. Nagabhushana, N. Hydrothermal synthesis and characterization of CaSO_4 pseudomicrorods / N. Nagabhushana, G. Nagaraju, B.M. Nagabhushana, et al. // *Phil. Mag. Lett.*–2010 –V. 90.–P. 289-298.
179. Munoz-Garcia, A.B. *Ab initio* study of $\text{PbCr}_{(1-x)}\text{S}_x\text{O}_4$ solid solution: an inside look at Van Gogh Yellow degradation / A.B. Munoz-Garcia, A. Massaro, M. Pavone // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 4197-4203.
180. Weck, P.F. First-principles study of anhydrite, polyhalite and carnallite / P.F. Weck, E. Kim, C.F. Jove-Colon, D.C. Sassani // *Chem. Phys. Lett.*– 2014 – V. 594. – P. 1-5.
181. Haussuhl, S. Elastic properties of the nitrates of lithium, sodium, potassium, cesium / S. Haussuhl // *Z. Kristallogr.* –1990. – V. 190. – P. 111-126.
182. Ramachandran, V. Elastic constants of sodium nitrate / V. Ramachandran, M.M. Ibrahim, V.C. Padaki, E.S.R. Gopal // *Phys. Stat. Sol. A.* –1981. – V. 67. – P. 49-52.
183. Беломестных, В.Н. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок-беспорядок. Азотосодержащие ионно-молекулярные кристаллы натрия / В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева // *Изв. ТПУ.* –2004. – Т.307. - №6. – С. 11-17.
184. Mort, K.A. Computer modelling of ammonium nitrate: I. Development of potentials and calculation of lattice properties / K.A. Mort, P.J. Wilde, R.A. Jackson // *J. Phys.: Condens. Matter.* –1999. – V.11. - P. 3967-3972.
185. Gerlich, D. Pressure derivatives of the elastic moduli of strontium, barium and lead nitrate / D. Gerlich, M. Wolf, S. J. Haussuhl // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1978. – V. 39. – P. 1089-1093.
186. Rabman, A. // *Bhagarantam Commem. Vol.* – Bangalore Print. and Publ, 1969. – 173 p.
187. Chen, C-C. Elasticity of single-crystal calcite and rhodochrosite by Brillouin spectroscopy / C-C. Chen, C-C. Lin, L-G. Liu, et al. // *American Mineralogist.* – 2001. – V. 86. – P. 1525–1529.

188. Chen, P-F. Elasticity of magnesite and dolomite from a genetic algorithm for inverting Brillouin spectroscopy measurements / P-F. Chen, L-Y. Chiao, P-H. Huang // *Phys. Earth Planet. Interiors.* – 2006. – V. 155. – P. 73–86.
189. Sanchez-Valle, C. Sound velocities of ferromagnesian carbonates and the seismic detection of carbonates in eclogites and the mantle / C. Sanchez-Valle, S. Ghosh, A. Rosa // *Geophys Res Lett.* – 2011. – V. 38. – P. L24315.
190. Lin, C-C. Elasticity of calcite: thermal evolution / C-C. Lin // *Phys Chem Minerals.* – 2013. – V. 40. – P. 157–166.
191. Liu, L-G. Elasticity of single-crystal aragonite by Brillouin spectroscopy / L-G. Liu, C-C. Chen, C-C. Lin, Y-J. Yang // *Phys Chem Minerals.* – 2005. – V. 32. – P. 97–102.
192. Biedermann, N. Single-crystal elasticity of SrCO₃ by Brillouin spectroscopy / N. Biedermann, B. Winkler, S. Speziale, et al. // *High Pressure Research.* – 2017. – V. 37. – P. 181–192.
193. Yang, J. Single-crystal elasticity of the deep-mantle magnesite at high pressure and temperature / J. Yang, Z. Mao, J-F. Lin, V.B. Prakapenka // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2014. – V. 392. – P. 292-299.
194. Yao, C. Thermodynamic and Elastic Properties of Magnesite at Mantle Conditions: First-Principles Calculations / C. Yao, Z. Wu, F. Zou, W. Sun // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* – 2018. – V. 19. – P. 2719–2731.
195. Feng, X. Iodate in calcite, aragonite and vaterite CaCO₃: Insights from first-principles calculations and implications for the I/Ca geochemical proxy / X. Feng, S.A.T. Redfern // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2018. – V. 236. – P. 351-360.
196. Bakri, Z. Structural and mechanical properties of dolomite rock under high pressure conditions: A first-principles study / Z. Bakri, A. Zaoui // *Phys. Status Solidi B.* – 2011. – V. 248. – P. 1894–1900.
197. Nguyen-Thanh, T. Lattice dynamics and elasticity of SrCO₃ / T. Nguyen-Thanh, A. Bosak, J. D. Bauer, et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2016. – V. 49. – P. 1982–1990.

198. Bhagavantam, S. The Elastic Constants of Sodium Chlorate / S. Bhagavantam, D. Suryanarayan // *Phys. Rev.* –1947. – V. 71. – P. 553.
199. Viswanathan, R. Elastic Constants of Sodium Chlorate Single Crystals by Pulse-Echo Method / S. Bhagavantam, D. Suryanarayan // *J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 37. – P. 884-886.
200. Haussuhl, S. Elastic and thermoelastic properties of isotypic KClO_4 , RbClO_4 , NH_4ClO_4 and BaSO_4 / S. Haussuhl // *Z. Krist.* –1990. – V. 192. – P. 137-145.
201. Yedukondalu, N. Pressure induced structural phase transition in solid oxidizer KClO_3 : A first-principles study / N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran // *J. Chem. Phys.* –2013. – V. 138. – P. 174701.
202. Jackson, R.A. Deriving empirical potentials for molecular ionic materials / R.A. Jackson, P.A. Meenan, G.D. Price, et al. // *Mineralog. Magaz.* –1995. – V. 59. – P. 617-622.
203. Schwerdt, W.M. Elastic properties of single crystals of anhydrite / W.M. Schwerdt, J.C. Tou, P.B. Hertz // *Canad. J. Earth Sci.* –1965. – V. 2. – P. 673-683.
204. Hearmon, R.F. The elastic constants of anisotropic materials / R.F. Hearmon // *Adv. Phys.* –1956. – V. 5. – P. 323-382.
205. Haussuhl, S. Piezoelectric, electro-optic, dielectric, elastic and thermoelastic properties of hexagonal $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ / S. Haussuhl // *Acta. Cryst. A.* – 1978. – V. 34. – P. 547-550.
206. Miller, R.E. Raman Spectrum of Crystalline Lithium Nitrate / R.E. Miller, R. R. Getty, K.L. Treuil, G. E. Leroi // *J. Chem. Phys.* – 1969. - V. 51. - P. 1385-1389.
207. Кондиленко, И.И. Колебательные спектры нитрата натрия / И.И. Кондиленко, П.А. Коротков, Н.Г. Голубева, А.И. Писанский // *УФЖ.* – 1976. – Т. 21, № 9. – С. 1485-1495.

208. Akiyama, K. Raman and Infrared Spectra and Lattice Vibrations of KNO_3 Crystal / K. Akiyama, Y. Morioka, I. Nakagawa // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1980. - V. 48, № 3. - P. 898-905.
209. Adams, D.M. Spectroscopy at very high pressures: Part 27. Raman study of the second-order phase transitions in sodium nitrite and sodium nitrate / D.M. Adams, S.K. Sharma // *J. Mol. Struct.* – 1981. - V. 71. - P. 121-129.
210. Winters, R.R. Pressure-induced distortions of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ isomorphs / R.R. Winters, W.S. Hammack // *Phys. Rev. B.* – 1996. - V. 53. - P. 14089-14096.
211. Kondilenko, I.I. Effect of water of crystallization on spontaneous Raman spectrum of calcium and magnesium nitrates / I.I. Kondilenko, P.A. Korotkov, N.G. Golubeva // *J. Appl. Spect.* – 1974. - V. 20. - P. 775-779.
212. Schutte, C.J.H. The crystal structures and infra-red spectra of barium and strontium nitrates / C.J.H. Schutte // *Zeitschr. Kristallogr.* – 1968. - V. 126. - P. 397-402.
213. Andermann, G. Infrared reflectance spectrum and optical constants of sodium chlorate / G. Andermann, D. A. Dows // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1967. - V. 28. - P. 1307-1315.
214. Bates, J. Vibrational Spectra of Potassium Chlorate / J. Bates // *J. Chem. Phys.* – 1971. - V. 55. - P. 494-503.
215. Brooker, M.H. Raman studies of the phase transition in KClO_3 / M.H. Brooker, J.G. Shapter // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1989. - V. 50. - P. 1087-1094.
216. Zhang, Y.H. Observations of Water Monomers in Supersaturated NaClO_4 , LiClO_4 , and $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ Droplets Using Raman Spectroscopy / Y.H. Zhang, C.K. Chan // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. - V. 107. - P. 5956-5962.
217. Lutz, H. Raman-, IR- und FIR-Messungen an wasserfreiem Natriumperchlorat NaClO_4 im Temperaturbereich zwischen 90 und 600 K / H. Lutz, R. Becker, B.G. Kruska, H.J. Berthold // *Spectrochim. Acta. A.* – 1979. - V. 35. - P. 797-806.
218. Pravica, M. High pressure studies of potassium perchlorate / M. Pravica, Y. Wang, D. Sneed, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. - V. 660. - P. 37-42.

219. Алиев, А.Р. Исследование процессов молекулярной релаксации в перхлоратах лития и натрия методом комбинационного рассеяния / А.Р. Алиев, А.И. Акаева, А.З. Гаджиев // Известия ВУЗов. Физика. – 2000. - № 12. – С. 48-50.
220. Bradbury, S.E. X-ray diffraction and infrared spectroscopy of monazite-structured CaSO_4 at high pressures: Implications for shocked anhydrite / S.E. Bradbury, Q. Williams // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. - V. 70. - P. 134–141.
221. Miyake, M. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesit / M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S. Iwai // Amer. Mineral. – 1978. - V. 63. - P. 506–510.
222. Smith, D.H. Infrared spectra of $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , hexagonal CaSO_4 , and orthorhombic CaSO_4 / D.H. Smith, K.S. Seshadri // Spectrochim. Acta A. – 1999. - V. 55. - P. 795–805.
223. Southard, J.C. The Heat Capacities of Potassium Chloride, Potassium Nitrate and Sodium Nitrate / J.C. Southard, R.A. Nelson // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – V. 55. – P. 4865-4869.
224. Archer, D.G. Thermodynamic Properties of the $\text{NaNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ System / D.G. Archer // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2000. – V. 29. – P. 1141-1156.
225. Takahashi, Y. Heat Capacities and Latent Heats of LiNO_3 , NaNO_3 , and KNO_3 / Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto // Int. J. Thermophys. – 1988. – V. 9. – P. 1081-1090.
226. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Наука, М. (1982). 623 с.
227. Беломестных, В.Н. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок-беспорядок. Азотосодержащие ионно-молекулярные кристаллы натрия / В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева // Изв. ТПУ. –2004. – Т.307. - №6. – С. 11-17.
228. Lonappan, M.A. Thermal expansion of potassium nitrate / M.A. Lonappan // Proc. Indian Acad. Sci. A. – 1955. – V. 41. – P. 239-244.

229. Беломестных, В.Н. Взаимосвязь анизотропии и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел / В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева // ЖТФ. - 2004. – Т. 74, № 8. – С. 140-142.
230. Fransson, A. Thermal conductivity, heat capacity and phase stability of solid sodium chlorate (NaClO_3) under pressure / A. Fransson, R.G. Ross // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1983. – V. 16. – P. 2861-2869.
231. Latimer, W. The Heat Capacity and Entropy of Potassium Chlorate from 13 to 300°K. The Entropy of Chlorate Ion / W. Latimer, P. Schutz, J. Hicks // J. Am. Chem. Soc. – 1934. – V. 56. – P. 88-89.
232. Latimer, W. The Heat Capacity and Entropy of Potassium Perchlorate from 12 to 298° absolute. The Entropy and Free energy of perchlorate Ion / W. Latimer, J. Ahlberg // J. Am. Chem. Soc. – 1930. – V. 52. – P. 549-553.
233. Ganesan, S. Thermal expansion of sodium chlorate and bromate / S. Ganesan // J. Ind. Inst. Sci. – 1959. – V. 41. – P. 9-15.
234. Lonappan, M.A. Thermal Expansion of Potassium Chlorate / M.A. Lonappan // Proc. Phys. Soc. B. – 1955. – V. 68. – P. 75-80.
235. Waddington, T.C. Infrared spectra, structure, and hydrogen-bonding in ammonium salts / T.C. Waddington // J. Chem. Soc. – 1958. – V. 0. – P. 4340-4344.
236. Koch, T.G. Low-Temperature Photochemistry of Submicrometer Nitric Acid and Ammonium Nitrate / T.G. Koch, N.S. Holmes, T.B. Roddis, J.R. Sodeau // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 11402-11407.
237. Dunuwille, M. Phase diagram of ammonium nitrate / M. Dunuwille, C.-S. Yoo // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – P. 214503.
238. Isbell, R.A. Optical Properties of Energetic Materials: RDX, HMX, AP, NCyNG, and HTPB / R.A. Isbell, M.Q. Brewster // Propell. Explos. Pyrotech. – 1998. – V. 23. – P. 218-224.
239. Nagatani, M. Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal: phase transitions between stable and metastable phases / M. Nagatani, T. Seiyama, M. Sakiyama, et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1967. – V. 40. – P. 1833-1844.

240. Westrum, E.F. Molecular Freedom of the Ammonium Ion. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Ammonium Perchlorate from 5°–350°K / E.F. Westrum, B.H. Justice // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50. – P. 5083-5087.
241. Herrmann, M. Temperature Resolved X-Ray Diffraction of Ammonium Nitrate Evaluated with Rietveld Analysis / M. Herrmann, W. Engel // *Mater. Sci. Forum.* – 1996. – V. 228. – P. 359-362.
242. Bolotina, N.B. Temperature dependence of thermal expansion tensors of energetic materials / N.B. Bolotina, A.A. Pinkerton // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – V. 48. – P. 1364-1380.
243. Seidl, V. Infrared studies of water in crystalline hydrates: gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / V. Seidl, O. Knop, M. Falk // *Can. J. Chem.* – 1969. – V. 47. – P. 1361-1368.
244. Pandelov, S. An Empirical Correlation between the Enthalpy of Solution of Aqueous Salts and Their Ability to Form Hydrates / S. Pandelov, J.C. Werhahn, B.M. Pilles, et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. - V. 114. - P. 10454-10457.
245. Chang, T.G. Raman and Infrared Studies of Hexa-, Tetra-, and Dihydrates of Crystalline Magnesium Nitrate / T.G. Chang, D.E. Irish // *Can. J. Chem.* – 1973. – V. 51. – P. 118-125.
246. White, M.A. A Calorimetric study of $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / M.A. White, K. Nightingale // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1985. - V. 46. - P. 321-324.
247. Shamberger, P.J. Thermophysical Properties of Lithium Nitrate Trihydrate from 253 to 353 K / P.J. Shamberger, T. Reid // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. - V. 57. - P. 1404-1411.
248. Robie, R.A. Heat capacities and entropies from 8 to 1000 K of langbeinite ($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$), anhydrite (CaSO_4) and of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) to 325 K / R.A. Robie, S. Russel-Robinson, B.C. Hemingway // *Thermochim. Acta.* – 1989. - V. 139. - P. 67-81.
249. Sadovska, G. Calorimetric study of calcium nitrate tetrahydrate and magnesium nitrate hexahydrate / G. Sadovska, P. Honcova, R. Pilar, et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 124. – P. 539-546.

250. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev. B. Solid State.* – 1964. – V. 136, № 3. – P. 864-871.
251. Kohn, W. Self-consistent equation including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev. A – Gen. Phys.* – 1965. – V. 140, № 4. – P. 1133-1137.
252. Gunnarsson, O. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model / O. Gunnarsson, K. Schonhammer // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56, № 18. – P. 1968-1971.
253. Jones, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects / R.O. Jones, O. Gunnarsson // *Reviews of Modern Physics.* – 1989. – V. 61, № 3. – P. 689-746.
254. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
255. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648.
256. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158.
257. Tran, F. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi-local Exchange-Correlation Potential / F. Tran, P. Blaha // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 226401.
258. Marsman, M. Hybrid functionals applied to extended systems / M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, G Kresse // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 064201.
259. Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method / V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1997. – V. 9. – P. 767-808.

260. Onida, G. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches / G. Onida, L. Reining, A. Rubio // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. – V. 74. – P. 601.
261. Shishkin, M. Implementation and performance of the frequency-dependent *GW* method within the PAW framework / M. Shishkin, G. Kresse // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 035101.
262. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – P. 1787-1799.
263. Yedukondalu, N. Computational Study of Structural, Electronic, and Optical Properties of Crystalline NH_4N_3 / N. Yedukondalu, V. D. Ghule, G. Vaitheeswaran // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 16910-16917.
264. Fedorov, I. A. Hydrostatic pressure effects on structural and electronic properties of TATB from first principles calculations / I.A. Fedorov, Yu.N. Zhuravlev // *Chem. Phys.* – 2014. – V. 436. – P. 1-7.
265. Hunter, S. High-Pressure Experimental and DFT-D Structural Studies of the Energetic Material FOX-7 / S. Hunter, P. Coster, A. Davidson, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 2322-2334.
266. Landerville, A.C. Equations of state for energetic materials from density functional theory with van der Waals, thermal, and zero-point energy corrections / A.C. Landerville, M.W. Conroy, M.M. Budzevich, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97. – P. 251908.
267. Корабельников, Д.В. Природа электронных состояний, фотоэлектронные и оптические свойства оксианионных кристаллов / Д.В. Корабельников. – дисс. канд. – Кемерово, 2009. – 127 с.
268. Dovesi, R. CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids / R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, et al. // *Int. J. Quant. Chem.* – 2014. – V. 114. – P. 1287-1317.
269. Herring, C. A new method for calculating wave functions in crystals / C. Herring // *Phys. Rev.* – 1940. – V. 57, № 12. P. 1169-1178.

270. Phillips, J.C. New method for calculating wave function in crystals and molecules / J.C. Phillips, L. Kleinman // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 116, N 2. – P. 287-294.
271. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, N 3. – P. 1993-2006.
272. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41. – P. 7892-7895.
273. Blochl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blochl // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 17953-19979.
274. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, № 16. – P. 11169 – 11186.
275. The ABINIT code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning, Incorporated, and other contributors (www.abinit.org).
276. S. Baroni, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Balabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, QUANTUM-ESPRESSO (www.pwscf.org)
277. Slater, J.C. Wave functions in a periodic potential / J.C. Slater // *Phys. Rev.* – 1937. – V. 51, N 10. – P. 846-851.
278. Andersen, O.K. Linear methods in band theory / O.K. Andersen // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V.12, N 8. – P. 864-871.
279. Blaha, P. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems / P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey // *Comput. Phys. Commun.* – 1990. – V. 59. – P. 399-415 (www.wien2k.at).
280. Бассани Ф., Пастори Паравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах // М. Наука. 1982. - 391 с.
281. Lehmann, G. On the numerical calculation of the density of states and related properties / G. Lehmann, M. Taut // *Phys. status solidi B.* – 1972. – V. 54, N 2. – P. 469-476.

282. Blochl, P.E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations / P.E. Blochl // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49, N 23. – P. 16223-16233.
283. Chadi, D.J. Special points in Brillouin zone / D.J. Chadi, M.L. Cohen // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, N 12. – P. 5747-5753.
284. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, N 12. – P. 5188-5192.
285. Broyden, C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms / C.G. Broyden // *J. Appl. Math.* –1970. – V. 6. – P. 222-231.
286. Baroni, S. Thermal Properties of Materials from *Ab Initio* Quasi-Harmonic Phonons / S. Baroni, P. Giannozzi, E. Isaev // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* – 2010. - V. 71. - P. 39-57.
287. Ungureanu, C.G. An Ab-initio assessment of thermo-elastic properties of CaCO₃ polymorphs: Calcite case / C.G. Ungureanu, R. Cossio, M. Prencipe // *Calphad.* – 2012. - V. 37. - P. 25-33.
288. Vinet, P. Temperature effects on the universal equation of state of solids / P. Vinet, J.R. Smith, J. Ferrante, J.H. Rose // *Phys. Rev. B.* – 1987. - V. 35. - P. 1945-1953.
289. Wang, Y. Thermal equation of state of CaSiO₃ perovskite / Y. Wang, D.J. Weidner, F. Guyot // *J. Geophys. Res.* – 1996. - V. 101. - P. 661-672.
290. Korabel'nikov, D. V. Semi-empirical and *ab initio* calculations for crystals under pressure at fixed temperatures: the case of guanidinium perchlorate / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // *RSC Advances.* – 2020. – V. 10. – P. 42204-42211.
291. Pennington, W.T. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System / W.T. Pennington // *J. Appl. Cryst.* –1999. – V. 32. – P. 1028-1029.
292. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer*, University of Western Australia, Australia, 2012. (<http://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au>)
293. Bader, R.F. A quantum theory of molecular structure and its applications / R.F. Bader // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 893-928.

294. Pendas, A.M. The topology of the electron density in ionic materials / A.M. Pendas, A. Costales, V. Luana // *Phys. Rev. B.* - 1997. – V. 55 – P. 4275-4284.
295. В.Г. Цирельсон // *Квантовая химия: учебное пособие.* – М.: БИНОМ, 2010. – 496 с.
296. Coppens, P. Accurate X-Ray Diffraction and Quantum Chemistry: The Study of Charge Density Distributions / P. Coppens, E.D. Stevens // *Adv. Quantum Chem.* - 1977. – V. 10 – P. 1-35.
297. Cremer, D. Chemical Bonds without Bonding Electron Density - Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? / D. Cremer, E. Kraka // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1984. – V. 23. – P. 627-628.
298. Cremer, D. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy / D. Cremer, E. Kraka // *Croat. Chem. Acta.* – 1984. – V. 57. – P. 1259-1281.
299. Abramov, Yu. A. On the possibility of kinetic energy density evaluation from the experimental electron-density distribution / Yu. A. Abramov // *Acta Cryst. A.* – 1997. – V. 53. – P. 264-272.
300. Espinosa, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H \cdots F-Y systems / E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 5529-5542.
301. Grabowski, S.J. What is the Covalency of Hydrogen Bonding / S.J. Grabowski // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 2597–2625.
302. Bader, R. F. *Encyclopedia of Computational Chemistry* / R. F. Bader. – John Wiley Sons Inc.: La Jolla, 1998. – 233 p.
303. Gatti, C. Chemical bonding in crystals: new directions / C. Gatti // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V. 220. – P. 399-457.
304. Gervasio, G. About the topological classification of the metal–metal bond / G. Gervasio, R. Bianchi, D. Marabello // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 387. – P. 481-484.

305. Espinosa, E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 285. – P. 170-173.
306. Borissova, A. O. Estimation of Dissociation Energy in Donor–Acceptor Complex $\text{AuCl}\cdot\text{PPh}_3$ via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function / A. O. Borissova, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipin, K.A. Lyssenko // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 11519.
307. Lyssenko, K.A. Electron density analysis in (tetramethylcyclobutadiene) cobalt complex with charge-compensated dicarbollide $[\text{9-SMe}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ ligand / K.A. Lyssenko, I.L. Eremenko // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 867. – P. 284-289.
308. Zhurova, E.A. Atoms-in-Molecules Study of Intra- and Intermolecular Bonding in the Pentaerythritol Tetranitrate Crystal / E.A. Zhurova, A.I. Stash, V.G. Tsirelson, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 14728-14734.
309. Vener, M.V. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions / M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov, V. G. Tsirelson // *J. Comp. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 2303-2309.
310. Mulliken, R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions / R.S. Mulliken // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23, № 10. – P. 1833-1840.
311. Тупицын, И.И. Техника проектирования для анализа заселенностей атомных орбиталей в кристаллах / И.И. Тупицын, Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов // *ФТТ.* - 2005. – Т. 47, № 10. – С. 1768-1775.
312. Wu, Z. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles / Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76 – P. 054115.
313. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F. Coudert // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. - P. 224104.

314. Gomis, O. Elastic and thermodynamic properties of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ at high pressures: Study of mechanical and dynamical stability / O. Gomis, F.J. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz // *J. Phys. Chem. Solid.* – 2019. – V. 124. – P. 111-120.
315. Ortiz, A.U. Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal-Organic Frameworks: How Soft are Soft Porous Crystals / A.U. Ortiz, A. Boutin, A.H. Fuchs, F.-X. Coudert // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 195502.
316. Yan, H. Ab initio studies of ternary semiconductor / H. Yan, M. Zhang, Q. Wei, P. Guo // *Comp. Mat. Sci.* – 2013. – V. 68. – P. 174-180.
317. Ravindran, P. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals / P. Ravindran, L. Fast, P. Korzhavyi, et al. // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. - P. 4891-4904.
318. Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik* / W. Voigt. – Teubner.: Leipzig, 1928.
319. Reuss, A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / A. Reuss // *Z. Angew. Math. Mech.* – 1929. – V. 9. - P. 49-58.
320. Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate / R. Hill // *Proc. Phys. Soc. A.* – 1952. – V. 65. - P. 349-58.
321. Teter, D.M. Computational Alchemy: The Search for New Superhard Materials / D.M. Teter // *MRS. Bull.* – 1998. – V. 23. – P. 22-27.
322. Brazhkin, V.V. Harder than diamond: Dreams and reality / V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, R.J. Hemley // *Philos. Mag. A.* – 2002. – V. 82. – P. 231-253.
323. Tian, Y. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals / Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. – V. 33. – P. 93-106.
324. Бернер, Р. Пластическая деформация монокристаллов / Р. Бернер, Г. Кронмюллер. – М: Мир, 1969. – 272 с.

325. V. Vitek. Dislocation Cores and Unconventional Properties of Plastic Behavior, In Handbook of Materials Modeling / Ed. by S. Yip. - Dordrecht: Springer, 2005. Ch. 32., P. 2883-2896.
326. Mattesini, M. Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study / M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Hoglund // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 125122.
327. Masys, S. Elastic properties of rhombohedral, cubic, and monoclinic phases of LaNiO₃ by first principles calculations / S. Masys, V. Jonauskas // Comput. Mater. Sci. – 2015. – V. 108. – P. 153-159.
328. Pugh, S.F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline metals / S.F. Pugh // Philos. Mag. – 1954. – V. 45. – P. 823-843.
329. D.H. Chung, W.R. Buessem. Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds. / Plenum Press, New York (1968). V. 2. – P. 217.
330. Ranganathan, S.I. Universal Elastic Anisotropy Index / S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 055504.
331. Anderson, O.L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants / O.L. Anderson // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 24. – P. 909-917.
332. Clarke, D.R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings / D.R. Clarke // Surf. Coat. Tech. – 2003. – V. 163. – P. 67-74.
333. Беломестных, В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел / В.Н. Беломестных // Письма в ЖТФ. - 2004. – Т. 30, № 3. – С. 14-19.
334. Maschio, L. *Ab initio* analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method / L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerat // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 137. – P. 204113.
335. Maschio, L. *Ab initio* analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic or-

- bital basis / L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, et al. // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 139. – P. 164102.
336. Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71 – P. 809.
337. Birch, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior // *J. Geophys. Res.* – 1952. – V. 57 – P. 227.
338. Vinet, P. Universal features of the equation of state of solids / P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, J. R. Smith // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – V. 1. – P. 1941-1963.
339. Francisco, E. Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF_2 / E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. - V. 102. - P. 1595-1601.
340. Otero-de-la-Rosa, A. Gibbs: A new version of the quasiharmonic model code. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation / A. Otero-de-la-Rosa, D. Abbasi-Perez, V. Luana // *Comput. Phys. Commun.* – 2011. - V. 182. - P. 2232-2248.
341. Интернет ресурс: <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
342. Ugliengo, P. Moldraw: Molecular graphics on a personal computer / P. Ugliengo, D. Viterbo, G. Chiari // *Z. Kristallog.* – 1993. - V. 207. - P. 9-23.
343. Cliffe, M. J. PASCAL: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination / M. J. Cliffe, A. L. Goodwin // *J. Appl. Cryst.* – 2012. - V. 45. - P. 1321–1329.
344. Benages-Vilau, R. Polymorphism, crystal growth, crystal morphology and solid-state miscibility of alkali nitrates / R. Benages-Vilau, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte // *Crystallogr. Rev.* –2014. – V. 20. – P. 25-55.
345. Pauling, L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals / L. Pauling // *J. Am. Chem. Soc.* – 1927. – V. 49. – P. 765-790.
346. Bletskan, M.M. Influence of intrinsic point defects and antimony impurity on the electronic structure and photoelectric properties of tin monosulfide /

- M.M. Bletskan, D.I. Bletskan, A.A. Grabar // *Appl. Phys. A* – 2015. – V. 120. – P. 321-333.
347. Bletskan, M.M. Electronic structure of PbSnS₃ and PbGeS₃ semiconductor compounds with the mixed cation coordination / M.M. Bletskan, D.I. Bletskan, V.M. Kabatsii // *Semic. Phys., Quant. Elect. & Optoelect.* – 2015. – V. 18. – P. 12-19.
348. Tsirelson, V. Critical Points in a Crystal and Procrystal / V. Tsirelson, Yu. Abramov, V. Zavodnik, et al. // *Struct. Chem.* – 1998. – V. 9. – P. 249-254.
349. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, et al. // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 0. – P. 2832-2838.
350. Nelyubina, Yu. V. Anion–anion interactions: their nature, energy and role in crystal formation / Yu. V. Nelyubina, M. Yu. Antipin, K. A. Lyssenko // *Russ. Chem. Rev.* – 2010. – V. 79. – P. 167-187.
351. Jackson, R.A. Computer modelling of complex molecular ionic materials / R.A. Jackson, K.A. Mort // *Comput. Mater. Science.* – 2000. – V. 17. – P. 230-233.
352. Allred, A. L. A scale of electronegativity based on electrostatic force / A. L. Allred, E. G. Rochow // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – V. 5. – P. 264-268.
353. Little, E. J. A complete table of electronegativities / E. J. Little, M. M. Jones // *J. Chem. Educ.* – 1960. – V. 37. – P. 231-233.
354. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
355. Borodin, V.L. The isomorphous series calcite - otavite / V.L. Borodin, V.I. Lyutin, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* – 1979. – V. 245. – P. 1099-1101.
356. Karppinen, M. Charge density in pyroelectric lithium sulfate monohydrate at 80 and 298 K / M. Karppinen, A. Kvick, S.C. Abrahams // *J. Chem. Phys.* – 1986. – V. 85, № 9. – P. 5221-5227.

357. Allred, A. L. Electronegativity values from thermochemical data / A.L. Allred // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. - V. 17. - P. 215-221.
358. Tantardini, C. Thermochemical electronegativities of the elements / C. Tantardini, A. R. Oganov // Nature. Commun. – 2021. - V. 12. - P. 2087.
359. Korabel'nikov, D. V. The nature of the chemical bond in oxyanionic crystals based on QTAIM topological analysis of electron densities / D.V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 12020-12033.
360. Korabel'nikov, D. V. Structural, elastic, electronic and vibrational properties of a series of sulfates from first principles calculations / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // J. Phys. Chem. Solids. – 2018. – V. 119. – P. 114-121.
361. Zhuravlev, Yu.N. Research of cation dependences of structural and elastic properties of metal carbonates series by density functional theory calculations / Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov // Materials Today Communications. – 2021. – V. 28. – P. 102509.
362. Korabel'nikov, D. V. Structure and electronic properties of MNO_3 (M: Li, Na, K, NH_4) under pressure: DFT-D study / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 87. – P. 38-47.
363. Корабельников, Д.В. Влияние давления на структуру и электронные свойства $LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$, NH_4ClO_4 / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // ФТТ. - 2017. – Т. 59, № 2. – С. 248-254 (в переводной версии: Phys. Solid State. - 2017. - V.59. - P. 254-261).
364. Журавлев, Ю.Н. Теоретическое исследование влияния давления на структуру и электронные свойства карбонатов металлов / Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников // Известия РАН. Серия Физическая. - 2022. – Т. 86, № 10. – С. 1486-1499 (в переводной версии: Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2022. – V. 86. – P. 1230-1241).
365. Журавлев, Ю.Н. Структура и электронные свойства нитратов магния и кальция и их кристаллогидратов из первых принципов / Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников // Журн. структ. химии. - 2017. – Т. 58, № 4. – С. 699-708 (в переводной версии: J. Struct. Chem. - 2017. - V.58. - P. 641-649).

366. Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov, A.S. Poplavnoi. Electronic structure, chemical bonding, photoelectronic and optical properties of metal perchlorates, In Perchlorates: production, uses and health effects / Ed. by L.E. Matthews. - New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2011. Ch. 10.
367. Valenzano, L. Accurate prediction of second-order elastic constants from first principles: PETN and TATB / L. Valenzano, W.J. Slough, W. Perger // AIP Conf. Proc. A. -2012. - V. 1426. - P. 1191-1194.
368. Cruickshank, D.W. Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules / D.W. Cruickshank // Acta. Cryst. - 1956. - V. 9. - P. 757-758.
369. Cady, H.H. The Crystal Structure of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene / H.H. Cady, A.C. Larson // Acta. Cryst. - 1965. - V. 18. - P. 485-496.
370. Nishiyama, Y. Synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction studies of cellulose polymorphs / Y. Nishiyama, H. Chanzy, M. Wada, et al. // Adv. X-Ray. Anal. - 2002. - V. 45. - P. 385-390.
371. Guthrie, M. Future directions in high-pressure neutron diffraction / M. Guthrie // J. Phys.: Condens. Matt. - 2015. - V. 27. - P. 153201.
372. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства нитрата и перхлората 3,3-диамино-4,4-азо-1,2,4-триазола / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // Журн. структ. химии. - 2016. - Т. 57, № 3. - С. 475-483 (*в неперводной версии*: J. Struct. Chem. - 2016. - V.57. - P. 446-453).
373. Korabel'nikov, D. V. Positive and negative linear compressibility and electronic properties of energetic and porous hybrid crystals with nitrate anions / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2016. - V. 18. - P. 33126-33133.
374. M. Sittig. Metal-Organic Compounds, In Advances in Chemistry / Washington: Am. Chem. Soc., 1959. (doi: 10.1021/ba-1959-0023.pr001)
375. Kooijman, H. Bis[bis(2-pyridylcarbonyl)aminato]iron(III) perchlorate acetonitrile disolvate / H. Kooijman, S. Tanase, E. Bouwman, et al. // Acta Cryst. C. - 2006. - V. 62. - P. m510- m512.

376. Ivanova, B. On the nature of the coordination bonding of metal–organics for ions with the d^{10} electronic configuration – Experimental and theoretical analyses / B. Ivanova, M. Spittler // *Polyhedron*. – 2017. – V. 137. – P. 256- 264.
377. Borissova, A. O. Chemical bonding in complexes with high coordination numbers: a charge density study / A. O. Borissova, K.A. Lyssenko // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 21. – P. 160- 162.
378. Lepetit, C. Pentacoordinated, square pyramidal cationic PCP Ni(II) pincer complexes: ELF and QTAIM topological analyses of nickel–triflate interactions / C. Lepetit, B. Vabre, Y. Canac, et al. // *Theor. Chem. Acc.* – 2018. – V. 137. – P. 141.
379. Carvajal, M. A. The nature of the $Au^I \cdots Au^I$ interactions between cationic $[AuL_2]^+$ complexes in the solid state / M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa // *Theor. Chem. Acc.* – 2006. – V. 116. – P. 472-479.
380. Nikolaienko, T.Yu. Bridging QTAIM with vibrational spectroscopy: the energy of intramolecular hydrogen bonds in DNA-related biomolecules / T.Yu. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 7441-7447.
381. Korabel'nikov, D.V. Compressibility Anisotropy and Electronic Properties of Oxyanionic Hydrates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // *J. Phys. Chem. A*. – 2017. – V. 121. – P. 6481-6490.
382. Корабельников, Д.В. Структура и колебательные свойства гидратов оксианионных кристаллов из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // *Физ. тв. тела*. - 2018. – Т. 60, № 10. – С. 2014-2021 (*в переводной версии: Phys. Solid State*. - 2018. - V.60. - P. 2058-2065).
383. Tasker, P.W. The stability of ionic crystal surfaces / P.W. Tasker // *J. Phys. C. Solid State*. – 1979. – V. 12. – P. 4977-4984.
384. Никитина, З.К. Каталитический распад перхлората лития под действием кислородных соединений лития / З.К. Никитина, В.Я. Росоловский // *Журн. неорган. химии*. – 1997. – Т. 42, № 8. – С. 1252-1257.
385. Никитина, З.К. Особенности каталитического разложения хлората и перхлората натрия под действием кислородных соединений натрия / З.К.

- Никитина, В.Я. Росоловский // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 3. – С. 396 – 401.
386. Hebenstreit, W. Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations / W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid // Surf. Sci. – 1999. – V. 424. – P. L321-L328.
387. Schintke, S. Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001) / S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 276801.
388. Olsson, F. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of NaCl overlayers on the stepped Cu(311) surface: Experimental and theoretical study / F. Olsson, M. Persson, J. Repp // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 075419.
389. Bennewitz, R. Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study / R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin // Surf. Sci. – 1999. – V. 438. – P. 289-296.
390. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства поверхности оксианионных кристаллов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. - 2013. – № 11. – С. 55-59 (в переводной версии: J. Surf. Investig. - 2013. - V.7. - P. 1067-1071).
391. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства поверхности LiNO_3 / Д.В. Корабельников // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2012. – Т. 9, № 3. – С. 328-331.
392. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // Журн. структ. химии. - 2015. – Т. 56, № 2. – С. 219-224 (в переводной версии: J. Struct. Chem. - 2015. - V.56. - P. 203-208).
393. Belen'kii, G. L. Deformation effects in layer crystals / G. L. Belen'kii, E.Y. Salaev, R.A. Suleimanov // Sov. Phys. Usp. – 1988. – V. 31. – P. 434-455.
394. Khachai, H. FP-APW+lo calculations of the electronic and optical properties of alkali metal sulfides under pressure / H. Khachai, R. Khenata, A. Bouhemadou // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 095404.

395. Kalpana, G. Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure / G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 4-11.
396. Kanchana, V. Structural phase stability of CaF_2 and SrF_2 under pressure / V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Rajagopalan // *Physica B.* – 2003. – V. 328. – P. 283-290.
397. Baer, D.R. Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation / D.R. Baer, D.L. Blanchard // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 72. – P. 295-300.
398. Gonzalez, V. Revealing the Origin and History of Lead-White Pigments by Their Photoluminescence Properties / V. Gonzalez, D. Gourier, T. Calligaro, K. Tousaint // *Anal. Chem.* – 2017. – V. 89. – P. 2909-2918.
399. Kitaura, M. Origin of photocarrier traps in photorefractive a - LiIO_3 crystals by optical measurement and cluster calculation / M. Kitaura, N. Fujita, M. Itoh, H. Nakagawa // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 115110.
400. Chen, C.T. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 / C.T. Chen, Y.C. Wu, A.D. Jiang, B.C. Wu // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1989. – V. 6. – P. 616-621.
401. Batsanov, S. S. Dielectric methods of studying the chemical bond and the concept of electronegativity / S. S. Batsanov // *Russian Chem. Rev.* – 1982. – V. 51. – P. 684–697.
402. Yamashita, H. Vacuum ultraviolet absorption in Alkali-Nitrites and Alkali-Nitrates / H. Yamashita, R. Kato // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1970. - V. 29, № 6. - P. 1557-1561.
403. Журавлёв, Ю.Н. Природа электронных состояний и фотоэлектронные спектры оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников // *Журнал структурной химии.* – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 1070-1077 (в переводной версии: *J. Struct. Chem.* - 2009. - V.50. - P. 1021-1028).
404. Журавлёв, Ю.Н. Электронная структура и оптические спектры оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников // *Известия вузов. Физика.* – 2009. - № 9. – С. 70-74 (в переводной версии: *Russ. Phys. J.* - 2009. -V.52. -P.965-970).

405. Журавлёв, Ю.Н. Электронная структура поверхности оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников // Известия вузов. Физика. – 2009. - № 8. – С. 97-99 (*в переводной версии: Russ. Phys. J. -2009. - V.52. -P.881-883*).
406. Беломестных, В.Н. Полиморфизм нитратов одновалентных металлов и аммония по акустическим данным. Нитраты натрия и калия / В.Н. Беломестных, А.А. Ботаки // ФТТ. - 1992. – Т. 34, № 1. – С. 261-270.
407. Pettifor, D.G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics / D.G. Pettifor // Mater. Sci. Technol. – 1992. – V. 8. – P. 345-349.
408. Hussain, K.A. Thermal properties of $Ba_xSr_{1-x}(NO_3)_2$ mixed crystals / K.A. Hussain, P.M. Kumar, A. Saritha // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Tech. – 2015. – V. 4. – P. 11146-11155.
409. Lau, K. Elastic anisotropy factors for orthorhombic, tetragonal, and hexagonal crystals / K. Lau, A.K. McCurdy // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 8980–8984.
410. Chen, X.Q. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses / X.Q. Chen, H.Y. Niu, D.Z. Li, Y.Y. Li // Intermetallics. – 2011. – V. 19. – P. 1275–1281.
411. Deines, P. Carbon isotope effects in carbonate systems / P. Deines // Geochim. Cosmochim. Acta – 2004. – V. 68. – P. 2659–2679.
412. Mirkovich, V.V. Experimental study relating thermal conductivity to thermal piercing of rocks / V.V. Mirkovich // Int. J. Rock Mech. Min. Sci. – 1968. – V. 5. – P. 205-218.
413. Zener, C. Elasticity and Anelasticity of Metals // Chicago: University of Chicago Press, 1948. – p. 16.
414. Karo, A.M. Lattice Dynamics and Specific-Heat Data for Rocksalt-Structure Alkali Halides / A.M. Karo, J.R. Hardy // Phys. Rev. –1963. – V. 129. – P. 2024-2036.

415. Ye, Z. Phase transition and thermoelastic behavior of barite-group minerals at high-pressure and high-temperature conditions / Z. Ye, B. Li, W. Chen, et al. // *Phys. Chem. Miner.* – 2019. – V. 46. – P. 607-621.
416. Feng, J. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$ (B = Sn, Pb; X = Br, I) perovskites for solar cell absorbers / J. Feng // *APL. Mater.* – 2014. – V. 2. – P. 081801.
417. Clarke, D.R. Thermal barrier coating materials / D.R. Clarke, S.R. Phillpot // *Mater. Today.* – 2005. – V. 8. – P. 22-29.
418. Алейникова, М.В. Первопринципные исследования влияния давления на структуру и электронные свойства оксидов и пероксидов щелочных металлов / М.В. Алейникова, Ю. Н. Журавлёв, Д. В. Корабельников // *Известия вузов. Физика.* – 2012. – № 5. – С. 19 – 24.
419. Журавлёв, Ю.Н. Расчёты *ab initio* термодинамических параметров оксидов лития, натрия, калия под давлением / Ю. Н. Журавлёв, Д. В. Корабельников, М.В. Алейникова // *Физика твёрдого тела.* – 2012. – Т. 54. № 7. – С. 1427 – 1434.
420. Алейникова, М.В. Поверхность, влияние давления на структуру, электронные и тепловые свойства оксидов, пероксидов щелочных металлов / М.В. Алейникова. – дисс. канд. – Кемерово, 2013. – 112 с (научный руководитель: Корабельников Д.В.).
421. Корабельников, Д.В. Первопринципное исследование упругих свойств нитратов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // *Известия вузов. Физика.* – 2016. - Т.59, № 12. – С. 126-132 (в переводной версии: *Russ. Phys. J.* - 2017. - V.59. - P. 2122-2129).
422. Журавлёв, Ю.Н. Упругие и фотоупругие свойства $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba) / Ю. Н. Журавлёв, Д. В. Корабельников // *Известия вузов. Физика.* – 2017. - Т.60, № 1. – С. 127-133 (в переводной версии: *Russ. Phys. J.* - 2017. - V.60. - P. 149-156).
423. Корабельников, Д.В. *Ab initio* исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // *ФТТ.* - 2016. – Т. 58,

- № 6. – С. 1129-1134 (в переводной версии: Phys. Solid State. - 2016. - V.58. - P. 1166-1171).
424. Zhuravlev, Yu.N. First-principle studies of the pressure effect on metal carbonates elastic properties / Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov // Solid State Communications. – 2022. – V. 346. – P. 114706.
425. Rykounov, A.A. Investigation of the pressure dependent thermodynamic and elastic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene using dispersion corrected density functional theory / A.A. Rykounov // J. Appl. Phys. – 2015. – V.117. – P. 215901.
426. Yoo, C.S. Anisotropic shock sensitivity and detonation temperature of pentaerythritol tetranitrate single crystal / C.S. Yoo, N.C. Holmes, P.C. Souers, et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – P. 70-75.
427. Coudert, F.X. Metal–organic frameworks: the pressure is on / F.X. Coudert // Acta. Cryst. B. – 2015. – V. 71. – P. 585-586.
428. Fedorov, I.A. Hydrostatic Pressure Effects on Structural and Electronic Properties of ETN and PETN from First-Principles Calculations / I.A. Fedorov, T.P. Fedorova, Yu.N. Zhuravlev // J. Phys. Chem. A. – 2016. – V. 120. – P. 3710-3717.
429. Wang, H. H_3O^+ tetrahedron induction in large negative linear compressibility / H. Wang, M. Feng, Y. Wang, Z. Gu // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 26015.
430. Serra-Crespo, P. Experimental evidence of negative linear compressibility in the MIL-53 metal–organic framework family / P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, et al. // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 276-280.
431. Baughman, R.H. Materials with Negative Compressibilities in One or More Dimensions / R.H. Baughman, S. Stafstrom, C. Cui, S.O. Dantas // Science. – 1998. – V. 279. – P. 1522-1524.
432. Алиев, А.Р. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов / А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, и др. // ФТТ. - 2018. - Т.60, №6. - С. 1191-1201.
433. Алиев, А.Р. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических сульфатов лития, натрия и калия в предпереходной температурной облас-

- ти ниже структурного фазового перехода / А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев // ФТТ. - 2019. - Т.61, №8. - С. 1513-1518.
434. Корабельников, Д.В. Теоретическое исследование термодинамических свойств нитратов лития, натрия, калия / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев // ФТТ. - 2013. - Т. 55, № 8. - С. 1651-1658 (*в переводной версии: Phys. Solid State.* - 2013. - V.55. - P. 1765-1772).
435. Журавлев, Ю.Н. Колебательные свойства нитратов щелочно-земельных металлов и их кристаллогидратов из первых принципов / Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников // Оптика и спектр. - 2017. - Т. 122, № 6. - С. 972-979 (*в переводной версии: Opt. Spectrosc.* - 2017. - V.122. - P. 929-936).
436. Корабельников, Д.В. Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов / Д.В. Корабельников // ФТТ. - 2018. - Т. 60, № 3. - С. 565-573 (*в переводной версии: Phys. Solid State.* - 2018. - V.60. - P. 571-580).
437. Bauer, T. Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material / T. Bauer, D. Laing, R. Tamme // Int. J. Thermophys. - 2012. - V. 33. - P. 91-104.
438. Д.В. Сивухин // Термодинамика и молекулярная физика. - Москва: Физматлит, 2005.
439. Joseph, J. Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation / J. Joseph, E.D. Jemmis // J. Am. Chem. Soc. - 2007. - V. 129. - P. 4620-4632.
440. Kryachko, E.S. Theoretical Study of the CH \cdots O Interaction in Fluoromethanes \cdot H $_2$ O and Chloromethanes \cdot H $_2$ O Complexes / E.S. Kryachko, T. Zeegers-Huyskens // J. Phys. Chem. A. - 2001. - V. 105. - P. 7118-7125.
441. Libowitzky, E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H \cdots O Hydrogen Bond Lengths in Minerals / E. Libowitzky // Monatsh. Chem. - 1999. - V. 130. - P. 1047-1059.
442. Журавлёв, Ю.Н. Электронные свойства оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2009)». - Минск, 2009. - Т.2. - с. 248-250.

443. Корабельников, Д.В. Электронная структура и свойства йодата лития / Д.В. Корабельников, Д.А. Киямова // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2011)». – Минск, 2011. - Т.1. - с. 216-218.
444. Корабельников, Д.В. Тепловые свойства оксианионных кристаллов из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2013)». – Минск, 2013. - Т.2. - с. 68-69.
445. Корабельников, Д.В. Теоретическое исследование ионно-молекулярных кристаллов и их поверхности / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2013)». – Новосибирск, 2013. - с. 329-330.
446. Корабельников, Д.В. Поверхностные свойства оксианионных кристаллов из первых принципов / Д.В. Корабельников // Сборник материалов Российской конференции с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2013. - с. 96-97.
447. Корабельников, Д.В. Упругие свойства нитрата лития из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов международных научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2014. - с. 154-155.
448. Корабельников, Д.В. Каталитические свойства нанослоя пероксида натрия и оксида калия на поверхности ионно-молекулярных кристаллов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твёрдого тела - механизмы твердофазных процессов (НТSSC-2015)». – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. - с. 70.
449. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства сульфатов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // сб. докл. Междунар. науч. конф.

- «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2018)». – Минск, 2018. - Т.2. - с. 62-63.
450. Korabel'nikov, D.V. Pressure effect on the structure and electronic properties of oxyanionic crystals from first principles / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Book of Abstracts V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (FBMT-2018)». – Novosibirsk: IPC NSU, 2018. - с. 20.
451. Корабельников, Д.В. Структура и электронные свойства оксианионных кристаллов с органическим катионом / Д.В. Корабельников // Сборник материалов Российской конференции с международным участием «Физико-химия и технология материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2018.- с.164-165.
452. Корабельников, Д.В. Упругие свойства оксидов и оксианионных солей магния и кальция из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов международных научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2018. - с. 68-69.
453. Корабельников, Д.В. Влияние давления и химическая связь в оксианионных кристаллах / Д.В. Корабельников // Сборник тезисов докладов III Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам (HTSSC-2019)». – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. - с. 208.
454. Корабельников, Д.В. Компьютерное моделирование изменения структуры перхлората гуанидиния под давлением при различных температурах / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник тезисов докладов XVI Международного научного семинара «Структурные особенности модифицирования материалов» (МНТ- XVI)». – Обнинск, 2021. - с. 23.
455. Журавлёв, Ю.Н. Теоретическое исследование влияния давления на структуру и электронные свойства карбонатов металлов / Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников // Сборник тезисов докладов девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – Москва, 2021.- с. 71.