

04,07

Влияние давления на структуру и электронные свойства LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , NH_4ClO_4

© Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2016 г.)

Влияние давления на структурные и электронные свойства перхлоратов лития, натрия, калия и аммония исследовано в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Вычислены барические зависимости геометрических параметров, ширины запрещенных зон, плотностей состояний, зарядовых распределений, атомных зарядов. Установлено, что сжимаемость перхлоратов анизотропная, что связано с различием параметров решетки и природы межатомных связей. Под давлением катион аммония поворачивается вокруг оси b на угол $\sim 9^\circ$. Ширины запрещенных зон перхлоратов составляют $\sim 4.5\text{--}4.7\text{ eV}$ и с давлением увеличиваются.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44043.264

1. Введение

MClO_4 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) являются кислородсодержащими соединениями и используются в качестве энергетических окислителей в твердых ракетных топливах [1], во взрывчатых и пиротехнических системах, а также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах. Перхлорат лития используется как компонент электролитов для твердотельных литиевых батарей [2]. Ракетные топлива и взрывчатые вещества содержат сильно связанные группы атомов, которые сохраняют их молекулярный характер до применения воздействия, достаточного, чтобы вызвать экзотермическую диссоциацию, что в свою очередь приводит к инициации или зажиганию. Макроскопическое поведение таких материалов в конечном итоге контролируется микроскопическими свойствами, такими как электронная структура и межатомные силы.

Перхлораты сравнительно недавно были обнаружены на Марсе и могут быть полезны для его будущих исследований [3,4]. Они кинетически стабильны при типичных планетарных температурах поверхности, а при высоких температурах могут являться мощными окислителями, подходящим для ракетных двигателей. Это позволит использовать перхлораты в качестве местного топливного ресурса для возвращения с Марса и его возможного исследования. Они могут быть важным источником кислорода как для поддержания жизни, так и для выполнения операций на поверхности Марса.

При нормальных условиях перхлораты щелочных металлов принадлежат к орторомбической кристаллической системе [5–7]. Хотя авторы работы [8] определили для перхлората аммония пространственную группу $Pna2_1$, большинство исследователей пришли к выводу, что NH_4ClO_4 имеет структуру типа сульфата бария с пространственной группой $Pnma$ [9–13]. В недавнем

исследовании [13] с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции также подтверждена $Pnma$ -структура. Структура NH_4ClO_4 также была исследована в [13] с помощью *ab initio* расчетов на основе теории функционала плотности (DFT) и метода псевдопотенциала.

На рис. 1 показаны структуры перхлоратов щелочных металлов и аммония при нормальных условиях. Элементарные ячейки перхлоратов лития, калия и аммония содержат 4 формульные единицы (Z) и три неэквивалентных атома кислорода ($O1, O2, O3$). Для перхлората лития ось a направлена вдоль связей $\text{Cl}-O1$. Перхлорат натрия содержит только два неэквивалентных атома кислорода ($O1, O2$). Перхлорат аммония также имеет три неэквивалентных атома водорода ($H1, H2, H3$).

Электронная структура тесно связана с фундаментальными физическими и химическими свойствами кристаллов. Электронная структура перхлоратов при нормальных условиях исследовалась как экспериментальными, так и теоретическими методами [14–17]. Структура и электронные свойства поверхности перхлоратов щелочных металлов в модели пластины представлены в [18,19]. Химическая связь для перхлоратов натрия и калия методом псевдопотенциала изучалась в [20,21]. Распределение электронной плотности экспериментально исследовалось для перхлоратов аммония и калия в [22,23]. Водородная связь является интересной особенностью NH_4ClO_4 [9,13,24].

Изучение поведения перхлоратов в экстремальных условиях представляет особый интерес. Хотя детальный механизм разложения, с помощью которого перхлорат аммония выделяет энергию при механическом ударе, до сих пор не полностью понят, было предложено, что его разложение может быть результатом перехода механической энергии во внутренние степени свободы сильно связанных групп атомов в твердом теле [25,26]. Следовательно, знание структурных

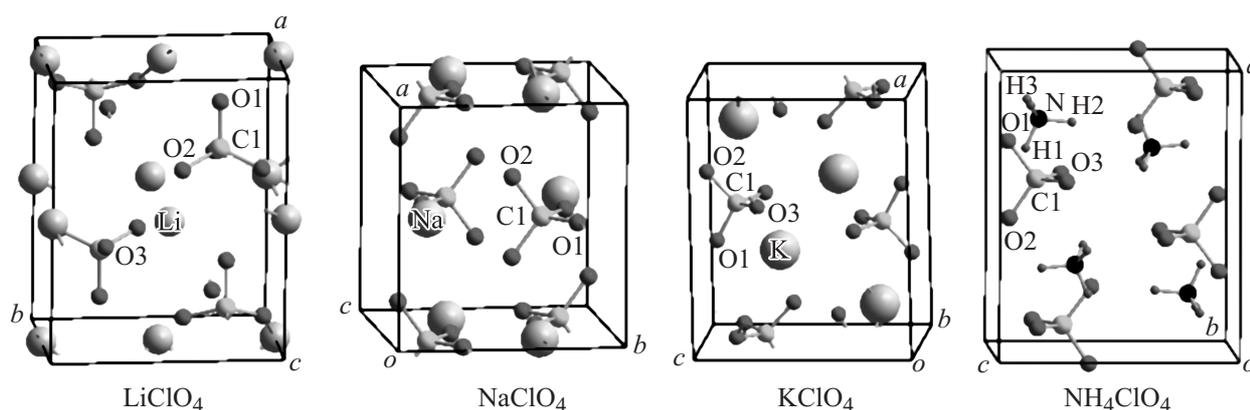


Рис. 1. Структуры перхлоратов щелочных металлов и аммония.

свойств NH_4ClO_4 под высоким давлением представляется очень важным в понимании его разложения и горения.

Бриджман [27] первый экспериментально определил сжимаемость перхлоратов в интервале давлений до 2.5 GPa. В перхлорате лития имеет место полиморфный (фазовый) переход при давлении ~ 1.6 GPa [27]. Недавно Хантер и др. [13] для NH_4ClO_4 на основе комбинации рентгеновской и нейтронной дифракции получили детальную структурную информацию при давлениях до ~ 8 GPa. В работе [26] на основе DFT-расчетов изучена кристаллическая и электронная структура NH_4ClO_4 в широком диапазоне давлений. Однако авторы использовали некорректную кристаллическую структуру $Pna2_1$ для своей вычислительной модели. Теоретические исследования влияния давления на перхлораты щелочных металлов отсутствуют.

Поскольку перхлораты содержат молекулярные комплексы (перхлорат-анионы, NH_4 -катионы), важным является учет слабого межмолекулярного взаимодействия Ван-Дер-Ваальса. Для этого обменно-корреляционный функционал должен быть скорректирован для описания слабых межмолекулярных взаимодействий [28–35]. Так, в [28–30] установлено, что кристаллическая структура хлората калия и нитратов щелочных металлов описывается таким скорректированным функционалом DFT-D [36] значительно лучше по сравнению с LDA и GGA [37].

Исследование микроскопических свойств энергетических материалов, обладающих сложным химическим поведением, остается сложной задачей. Теоретические расчеты являются эффективным способом моделирования физических и химических свойств твердых тел на атомном уровне в качестве дополнения к экспериментальной работе. В настоящей работе мы систематически исследовали влияние давления (до 2 GPa) на кристаллическую структуру и электронные свойства перхлоратов лития, натрия, калия и аммония посредством расчетов с использованием функционала плотности и дисперсионной поправки.

2. Метод расчета

Структура и электронные свойства перхлоратов MClO_4 в настоящей работе исследованы теоретическими методами, основанными на теории функционала плотности, реализованными в программном пакете CRYSTAL09 [38]. В вычислениях использовались базисные наборы линейных комбинаций атомных орбиталей [39–44] и градиентный функционал PBE-GGA [37].

Для того чтобы учесть межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка, используются полумпирические схемы дисперсионной коррекции, которые включены в стандартное DFT-описание. В настоящем исследовании применялась хорошо известная схема Гримма [36], учитывающая дисперсионное взаимодействие на основе демпфированных атом-атомных потенциалов. Полная энергия систем определялась выражением

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}, \quad (1)$$

где E_{DFT} — обычная Кон-Шэмовская энергия, а E_{disp} — дисперсионная поправка. Энергии дисперсионного взаимодействия составляют заметные величины (по абсолютной величине), которые с давлением увеличиваются. С ростом радиуса катиона ($\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{NH}_4$) дисперсионная энергия уменьшается как 0.77, 0.71, 0.65 eV/f.u. Исключение составляет LiClO_4 , для которого дисперсионная поправка (0.72 eV/f.u.) не является максимальной и при $P = 0$ GPa практически равна E_{disp} для KClO_4 .

Первопринципное определение кристаллической структуры было проведено минимизацией полной энергии, межатомных сил и смещений. Допускалась релаксация всех атомов и параметров решетки согласно алгоритму Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [45]. Барические зависимости параметров кристаллической и электронной структуры вычислялись в диапазоне давлений 0–2 GPa с интервалом (шагом) 0.5 GPa и затем аппроксимировались квадратичной функцией:

$$f(P) = f_0 + f_1P + f_2P^2, \quad (2)$$

где коэффициент f_0 — значение величины при $P = 0$ GPa, линейный коэффициент f_1 показывает гра-

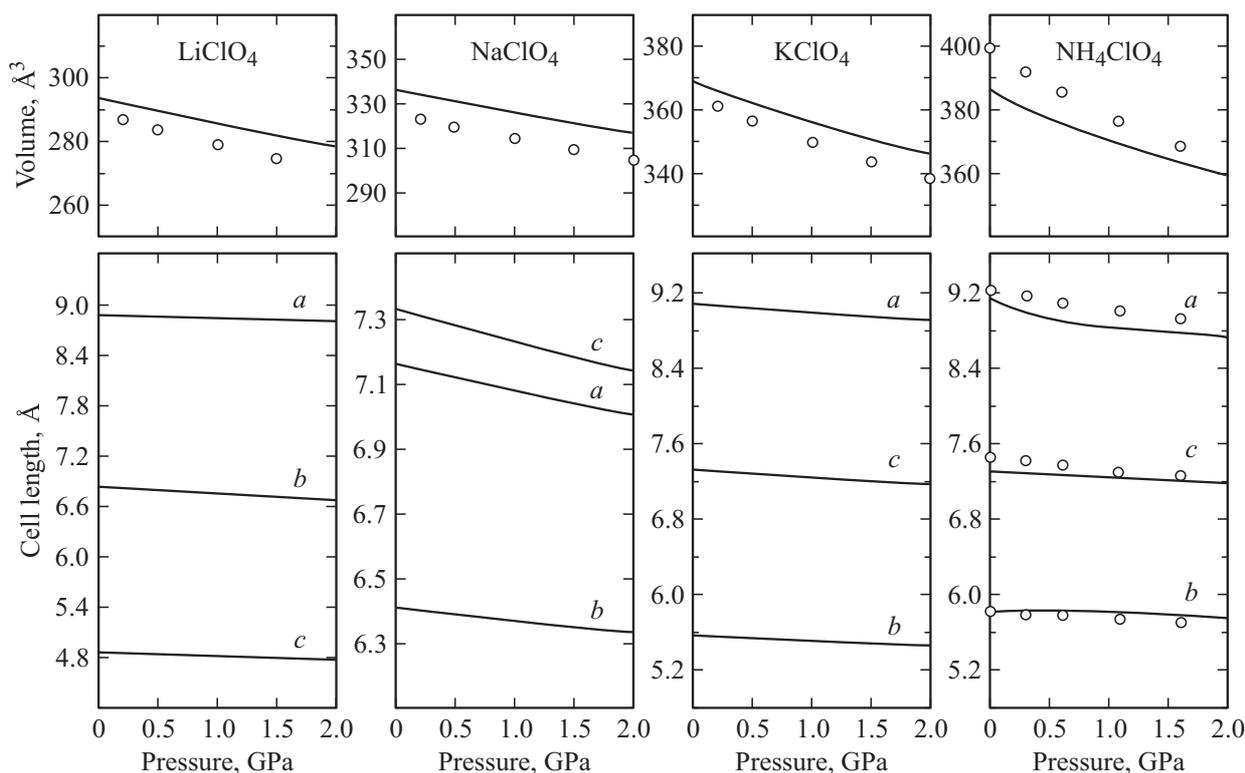


Рис. 2. Рассчитанные (сплошные линии) и экспериментальные (точки [13,27]) зависимости от давления параметров решетки для перхлоратов.

диент, а квадратичный коэффициент f_2 характеризует нелинейность.

Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась схема Монкхорста–Пака с сетками $4 \times 6 \times 8$, $8 \times 8 \times 5$, $5 \times 8 \times 6$ и $5 \times 8 \times 6$ для перхлоратов лития, натрия, калия и аммония соответственно. Сходимость по энергии лучше, чем 10^{-7} eV.

3. Структурные свойства

В табл. 1 для перхлоратов при нормальном давлении приведены равновесные структурные параметры, рассчитанные методами DFT и DFT-D с использованием PBE-функционала [37]. Также для сравнения приведены имеющиеся экспериментальные [5–7,13] и расчетные [13] данные. Видно, что для перхлоратов учет дисперсионной поправки приводит к более разумным результатам.

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости от давления параметров решетки и объема перхлоратов в сравнении с экспериментальными данными [13,27]. Вычисленные объемные модули для LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , NH_4ClO_4 равны 32.9, 29.5, 25.6, 19.1 GPa соответственно, и больше экспериментальных (25.3, 24.9, 22.4, 15.9 GPa) на 15–30%, поскольку расчеты не учитывают тепловое расширение и относятся к $T = 0$ K. Объемные модули перхлоратов с ростом радиуса катиона уменьшаются.

Линейная сжимаемость перхлоратов лития, натрия, калия вдоль кристаллографических осей анизотропна с градиентами a : 0.045, 0.107, 0.114; b : 0.096, 0.088, 0.098; c : 0.055, 0.046, 0.067 Å/GPa соответственно. Она коррелирует с параметрами решетки, и с их увеличением возрастает. Исключением является ось a LiClO_4 ,

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для MClO_4 (M: Li, Na, K, NH_4) при нормальном давлении

MClO_4	Метод	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å
LiClO_4	DFT	8.846	7.036	4.985	310.27
	DFT-D	8.877	6.829	4.845	293.71
	Exp.[5]	8.657	6.913	4.832	289.18
NaClO_4	DFT	7.280	6.640	7.342	354.91
	DFT-D	7.161	6.408	7.331	336.40
	Exp.[6]	7.085	6.526	7.048	325.88
KClO_4	DFT	9.190	5.756	7.481	395.73
	DFT-D	9.084	5.554	7.315	369.06
	Exp.[7]	8.866	5.666	7.254	364.40
NH_4ClO_4	DFT	9.116	6.190	7.476	421.86
	DFT-D	9.111	5.802	7.305	386.16
	DFT [13]	8.956	6.391	7.457	426.82
	DFT-D [13]	8.696	6.089	7.218	382.19
	Exp.[13]	9.218	5.811	7.450	399.07

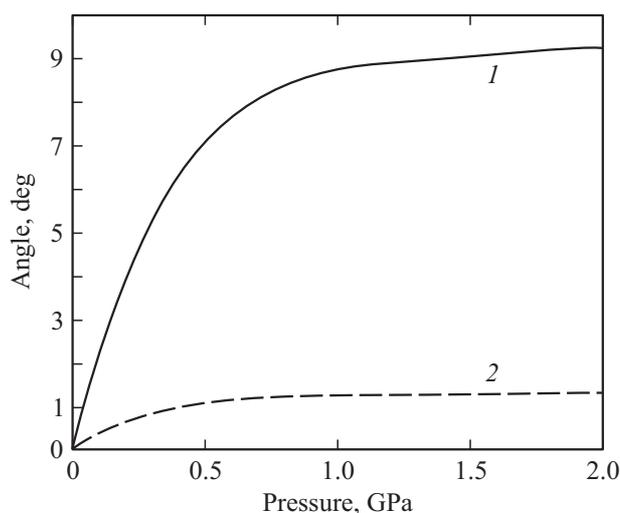


Рис. 3. Углы поворота как функции давления для катиона аммония (1) и перхлорат-аниона (2).

для которой сжимаемость минимальна, притом что она имеет максимальную длину в ячейке. Это связано со сложным характером химической связи для перхлоратов, где имеет место ионная связь между катионом и анионом ClO_4 и сильная ковалентная связь внутри аниона между Cl и O. Из рис. 1 видно, что для перхлората лития ось a расположена вдоль к прочной ковалентной связи Cl–O1.

Линейная сжимаемость перхлората аммония сильно анизотропна. С ростом давления она становится менее выраженной, поскольку в перхлорате аммония молекулярный катион имеет ковалентные связи N–H, лежащие в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом атомы водорода вовлечены в водородную связь с атомами кислорода перхлорат-анионов. Одни пары N–H_{1,2} связей (рис. 1) лежат в ac плоскости, тогда как другие пары N–H₃ связей соответствуют различным плоскостям, проходящим через ось b . Таким образом, катионы аммония дезориентированы. Интересно отметить, что вычисленный нами b -параметр при относительно малых давлениях увеличивается, тогда как a -параметр и объем нелинейно уменьшаются (рис. 2). Такая ситуация согласуется с экспериментальным наблюдением аномального увеличения b -параметра (отрицательное линейное тепловое расширение) NH_4ClO_4 с термическим уменьшением объема при низких температурах $< 100\text{ K}$ [24,46]. В то же время a -параметр NH_4ClO_4 нелинейно уменьшается, но структурный фазовый переход не наблюдается [24,46–48].

Под давлением комплексы NH_4 и ClO_4 вращаются вокруг оси b . Мы рассчитали зависимости углов поворота от давления для катиона аммония и перхлорат-аниона NH_4ClO_4 (рис. 3). Видно, что под давлением катион аммония значительно поворачивается вокруг оси b на угол $\sim 9^\circ$, тогда как вращение перхлорат-аниона значительно меньше ($\sim 1^\circ$).

Изменения постоянных решетки приводят к изменениям межуатомных расстояний. Для перхлората лития длина связи $R_{\text{Cl-O1}}$ с давлением уменьшается с градиентом -0.0016 \AA/GPa , тогда как изменение с давлением расстояния $R_{\text{Li-O1}}$ намного больше (-0.026 \AA/GPa). Таким образом, увеличение давления на 1 ГПа приводит к сжатию длин связей Cl–O1 и Li–O1 на $\sim 0.1\%$ и 1.2% соответственно. Для перхлоратов натрия, калия и аммония различия в сжимаемостях M–O, Cl–O, N–H связей даже больше, чем для LiClO_4 . Длины связей $R_{\text{N-H3}}$ и $R_{\text{H1-O3}}$ под давлением увеличиваются как 0.004 и 0.105 \AA/GPa , соответственно. Стабильность перхлорат (ClO_4) и аммониевых (NH_4) групп по отношению к давлению свидетельствует о сильных ковалентных Cl–O и N–H связях.

4. Электронные свойства

Распределения электронных плотностей $\text{Li}(\text{Na})\text{ClO}_4$ и $\text{K}(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$ соответственно в ab - и ac -плоскостях, приведены на рис. 4: $P = 0\text{ GPa}$ (a, b, c, d), $P = 1.5\text{ GPa}$ (e), $P = 2\text{ GPa}$ (f, g, h). Разделение между изолиниями 0.01 e/\AA^3 . Видно, что существует ковалентная связь между хлором и кислородом внутри ClO_4 молекулярных комплексов и преимущественно ионная связь M–O. Так, в плоскости, проходящей через кислород и хлор молекулярной группы, имеются общие замкнутые контуры, что характерно для ковалентной связи. Зарядовая плотность сильно локализована на ClO_4 и M в соответствии с ионным характером химической связи между этими ионами.

В перхлорате аммония имеется не только молекулярный анион ClO_4 , но и молекулярный катион NH_4 с ковалентными связями N–H. Контурная карта показывает скопление электронной плотности вдоль H2–O1 и H1–O2 направлений, что указывает на ковалентный вклад в связь. Таким образом, водородная связь для NH_4ClO_4 имеет как электростатическую, так и ковалентную природу. Следует отметить, что водородные связи с малыми длинами ($< 1.5\text{ \AA}$) являются сильно ковалентными [49,50].

Влияние давления на зарядовое распределение можно видеть на рис. 4 как распространение заряда вокруг отдельных ионов, то есть натекание заряда в межионное пространство. Для перхлората аммония наблюдается уширение (увеличение) области локализации заряда на водородных связях H2–O1, H1–O2. При этом вдоль H1–O2 связи практически происходит образование второго контура, общего для анионов и катионов (показан стрелкой на рис. 4 (h)). Таким образом, под давлением происходит усиление водородных связей и вращение катионов аммония, в результате чего H–O связи становятся более направленными. Следует отметить, что направленность связи — характерная особенность ковалентной связи. Таким образом, с ростом давления ковалентная составляющая водородных связей увеличивается.

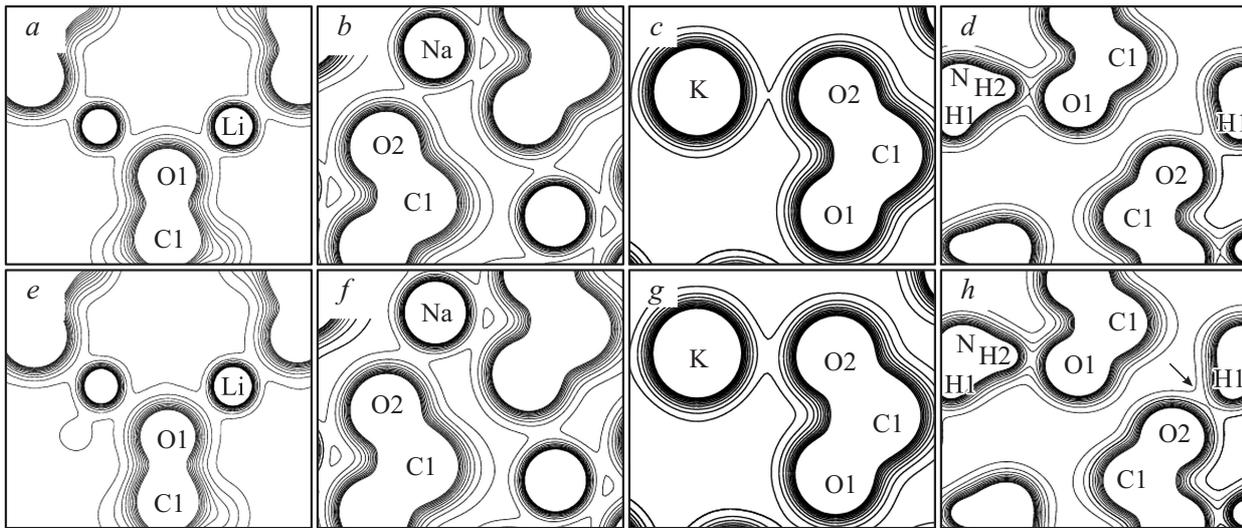


Рис. 4. Карты электронной плотности $MClO_4$ (M : Li, Na, K, NH_4) при давлениях $P = 0$ ГПа (a, b, c, d), $P = 1.5$ ГПа (e), $P = 2$ ГПа (f, g, h).

Количественным подтверждением эффекта зарядового перераспределения, вызванного сжатием решетки, является оценка Малликовских зарядов различных атомов. В табл. 2 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (2) для атомных зарядов Q_A перхлоратов $MClO_4$. При нормальном давлении величины зарядов атомов лития, натрия и калия равны

Таблица 2. Рассчитанные коэффициенты зависимостей от давления (2) для атомных зарядов Q_A ($|e|$) перхлоратов

$MClO_4$	Заряды	f_0	$f_1 10^3$	$f_2 10^3$
$LiClO_4$	Q_{Li}	+0.8540	-2.0052	0.1409
	Q_{C1}	+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
$NaClO_4$	Q_{Na}	+0.9511	-0.4626	-0.0393
	Q_{C1}	+1.8413	8.7577	-0.0734
	Q_{O1}	-0.6911	-2.06552	0.0395
	Q_{O2}	-0.7051	-2.0823	0.0168
$KClO_4$	Q_K	+0.9649	-1.5429	0.1714
	Q_{C1}	+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
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_{C1}	+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

соответственно 0.854, 0.951 и 0.965 $|e|$, и ионность с ростом атомного номера катиона увеличивается. Полный заряд NH_4 ионов (0.872 $|e|$) хорошо согласуется с экспериментальной величиной 0.9 $|e|$ [23]. Заряды на атомах хлора перхлоратов меньше, чем формальная степень окисления +7, и составляют $\sim +2 |e|$, что хорошо согласуется с экспериментальным зарядом хлора (+2.2 $|e|$ [22]), определенным путем интегрирования по топологическим атомным бассейнам [51] для перхлората калия.

Заряды катионов лития, натрия, калия и аммония с давлением по абсолютной величине уменьшаются, в то время как атомные заряды перхлорат-анионов (за исключением Q_{O3} для NH_4ClO_4) увеличиваются. Заряды щелочных металлов стабильны, особенно в сравнении с зарядами хлора перхлорат-анионов. Так, для перхлората лития увеличение давления на 1 ГПа приводит к изменению зарядов Li и Cl на $\sim 0.2\%$ и 0.6% соответственно. Для $NaClO_4$, $KClO_4$ различия в зависимости от давления зарядов M и Cl больше, чем для $LiClO_4$. Полный заряд NH_4 ионов с увеличением давления уменьшается как $-0.011 |e|/\text{ГПа}$. Таким образом, так же как и в случае перхлоратов щелочных металлов, ионность NH_4ClO_4 с давлением уменьшается. Изменения атомных Малликовских зарядов как функции давления для неэквивалентных атомов различны (табл. 2).

На рис. 5 представлены рассчитанные нами плотности состояний (DOS) для перхлоратов $MClO_4$ при нормальном давлении и $P = 2$ ГПа (1.5 ГПа для $LiClO_4$). Энергии самых верхних занятых состояний приняты за нуль энергии. Полосы валентных и незанятых состояний обозначены как v_1, v_2, v_3, v_4 и c_1, c_2, c_3 соответственно. Вычисленная DOS перхлората лития хорошо согласуется с экспериментальным фотоэмиссионным спектром [14]. С увеличением ионного радиуса

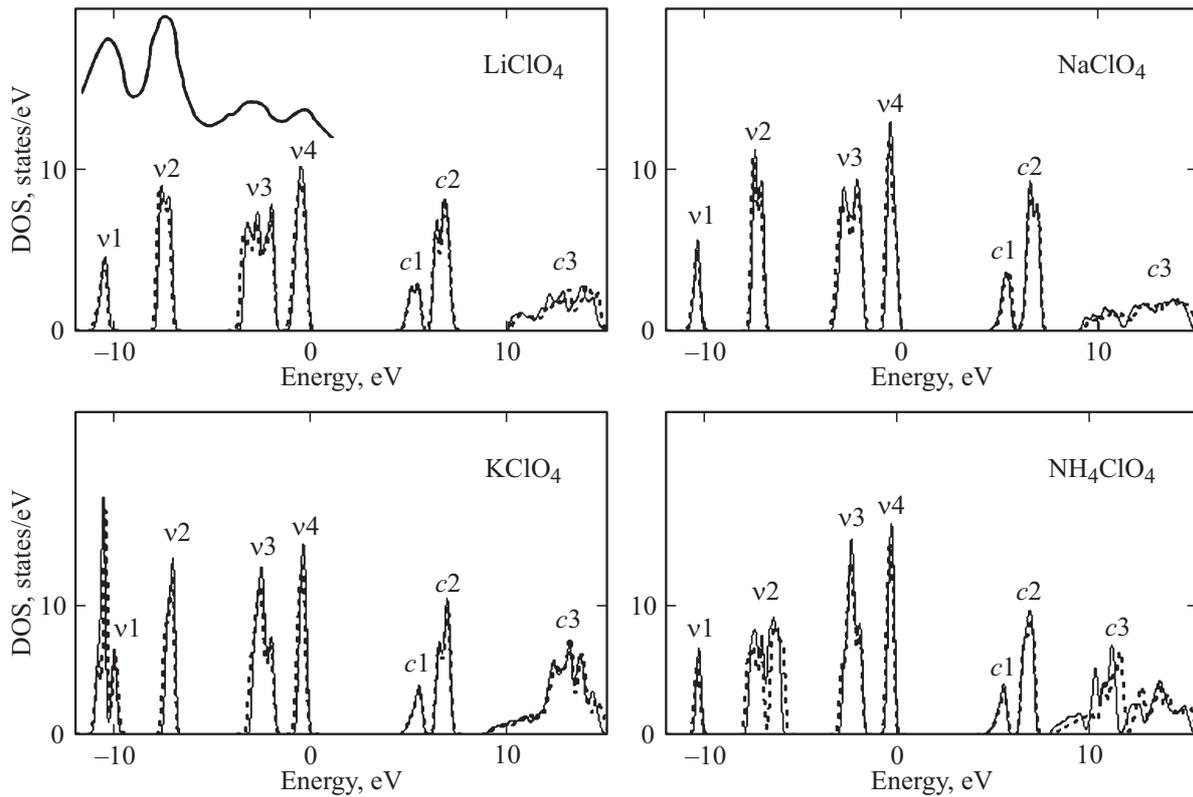


Рис. 5. Рассчитанные DOS для перхлоратов при давлении $P = 0$ GPa (сплошные) и $P = 2$ (1.5 для LiClO_4) GPa (штриховые) в сравнении с фотоэмиссионным спектром [14] (жирная линия).

катиона полосы перхлоратов сужаются и их интенсивности возрастают. С другой стороны, энергетическая щель между $c2$ и $c3$ уменьшается.

Под давлением происходит уширение полос и уменьшение их интенсивностей. Полосы $c3$ перхлоратов заметным образом смещаются в сторону больших энергий. Видно, что под давлением в целом наибольшие изменения DOS спектра соответствуют кристаллам LiClO_4 и NH_4ClO_4 . В табл. 3 приведены рассчитанные коэффициенты зависимости от давления (2) для ширины запрещенной зоны E_g перхлоратов. E_g перхлоратов щелочных металлов при нормальном давлении с ростом ионного радиуса катиона увеличиваются как 4.60, 4.61, 4.68 eV. Вычисленные нами ширины запрещенных зон хорошо согласуются с экспериментальными величинами (~ 5 eV), полученными из оптических изме-

Таблица 3. Рассчитанные коэффициенты барических зависимостей (2) для ширины запрещенных зон E_g , eV перхлоратов

MClO_4	f_0	$f_1 10^2$	$f_2 10^2$
LiClO_4	4.604	4.400	-0.201
NaClO_4	4.605	2.680	-0.003
KClO_4	4.679	1.600	0.041
NH_4ClO_4	4.540	1.790	0.427

рений [52]. Ширина запрещенной зоны NH_4ClO_4 равна 4.54 eV, что меньше, чем для перхлоратов щелочных металлов.

С ростом давления ширины запрещенных зон перхлоратов увеличиваются. Для перхлоратов щелочных металлов увеличение происходит практически линейно, в то время как для перхлората аммония имеется нелинейная зависимость E_g от давления. Градиенты по давлению для ширины запрещенных зон перхлоратов щелочных металлов уменьшаются с увеличением ионного радиуса катиона.

5. Заключение

Структура и электронные свойства перхлоратов лития, натрия, калия и аммония исследованы при давлениях от 0 до 2 GPa с помощью первопринципных расчетов теории функционала плотности с дисперсионной поправкой. Вычислены барические зависимости параметров решетки, длин связей, атомных зарядов, ширины запрещенных зон, энергетических и зарядовых распределений.

Установлено, что сжимаемость перхлоратов анизотропна, что связано с различием параметров решетки и природой химической связи в этих соединениях. Параметр a и объем под давлением нелинейно уменьшаются,

тогда как параметр b при малых давлениях увеличивается. Под давлением катион аммония поворачивается вокруг оси b на угол $\sim 9^\circ$ и максимальные повороты отвечают давлениям диапазона увеличения параметра b . Влияние давления приводит к перераспределению заряда и модификации природы связи. Для перхлората аммония наблюдается увеличение области локализации заряда на водородных связях, что свидетельствует об увеличении ковалентной компоненты водородных связей. Заряды катионов лития, натрия, калия и аммония с давлением по абсолютной величине уменьшаются, тогда как заряды атомов перхлорат-анионов увеличиваются. С увеличением ионного радиуса катиона полосы энергетических состояний сужаются, а их интенсивности увеличиваются. Ширина запрещенной зоны перхлоратов щелочных металлов с ростом ионного радиуса катиона увеличивается. Ширина запрещенной зоны NH_4ClO_4 меньше, чем для перхлоратов щелочных металлов. С давлением ширины запрещенных зон перхлоратов щелочных металлов увеличиваются практически линейно, тогда как ширина запрещенной зоны перхлората аммония зависит от давления нелинейно. Барические коэффициенты ширины запрещенных зон перхлоратов щелочных металлов уменьшаются с увеличением ионного радиуса катиона.

Список литературы

- [1] T.V. Brill, B.T. Budenz. *Progr. Astronaut. Aeronaut.* **185**, 3 (2000).
- [2] S.U. Patil, S.S. Yawale, S.P. Yawale. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 1403 (2014).
- [3] R.V. Gough, V.F. Chevrier, K.J. Baustian, M.E. Wise, M.A. Tolbert. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **312**, 371 (2011).
- [4] M. Smith, M. Claire, D. Catling, K. Zahnle. *Icarus* **231**, 51 (2014).
- [5] M.S. Wickleder. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1466 (2003).
- [6] R. Wartchow, H.J. Berthold. *Z. Krist.* **147**, 307 (1978).
- [7] G. Johansson, O. Lindqvist. *Acta Crystallogr. B* **33**, 2918 (1977).
- [8] G. Peyronel, A. Pignedoli. *Acta Crystallogr. B* **31**, 2052 (1975).
- [9] K. Venkatesan. *Proc. Indian Acad. Sci. A* **46**, 134 (1957).
- [10] H.G. Smith, H.A. Levy. *Acta Cryst.* **15**, 1201 (1962).
- [11] C.S. Choi, H.J. Prask, E. Prince. *Acta Cryst. B* **32**, 2919 (1976).
- [12] J.O. Lundgren, R. Liminga. *Acta Cryst. B* **35**, 1023 (1979).
- [13] S. Hunter, A.J. Davidson, C.A. Morrison, C.R. Pulham, P. Richardson, M.J. Farrow, W.G. Marshall, A.R. Lennie, P.J. Gould. *J. Phys. Chem. C* **115**, 18 782 (2011).
- [14] A. Calabrese, R.G. Hayes. *J. Electron. Spectr. Rel. Phen.* **6**, 1 (1975).
- [15] Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников. *ФТТ* **51**, 1, 65 (2009).
- [16] Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников. *ЖСХ* **50**, 6, 1070 (2009).
- [17] W. Zhu, T. Wei, W. Zhu, H. Xiao. *J. Phys. Chem. A* **112**, 4688 (2008).
- [18] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Surf. Invest.* **7**, 1067 (2013).
- [19] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Struct. Chem.* **56**, 203 (2015).
- [20] Yu.N. Zhuravlev, A.S. Poplavnoi. *J. Struct. Chem.* **44**, 187 (2003).
- [21] Yu.N. Zhuravlev, A.S. Poplavnoi. *Crystallography Rep.* **50**, 27 (2005).
- [22] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni. *Acta Cryst. A* **60**, 494 (2004).
- [23] J.O. Lundgren. *Acta Cryst. B* **35**, 1027 (1979).
- [24] C.S. Choi, H.J. Prask, E. Prince. *J. Chem. Phys.* **61**, 3523 (1974).
- [25] A. Tokmakoff, M.D. Fayer, D.D. Dlott. *J. Phys. Chem.* **97**, 1901 (1993).
- [26] W. Zhu, X. Zhang, W. Zhu, H. Xiao. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7318 (2008).
- [27] P.W. Bridgman. *Proc. Amer. Acad. Art Sci.* **76**, 9 (1945).
- [28] N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran. *J. Chem. Phys.* **138**, 174 701 (2013).
- [29] G. Vaitheeswaran, K. Ramesh Babu, N. Yedukondalu, S. Appalakondaiah. *Current Sci.* **106**, 1219 (2014).
- [30] D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev. *J. Phys. Chem. Solids* **87**, 38 (2015).
- [31] D.C. Sorescu, B.M. Rice. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6734 (2010).
- [32] A.C. Landerville, M.W. Conroy, M.M. Budzevich, Y. Lin, C.T. White, I.I. Oleynik. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 251 908 (2010).
- [33] K. Ramesh Babu, G. Vaitheeswaran. *Chem. Phys. Lett.* **533**, 35 (2012).
- [34] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue. *J. Chem. Phys.* **138**, 184 705 (2013).
- [35] N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16 910 (2012).
- [36] S. Grimme. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [38] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison. *CRYSTAL09 User's Manual*. University of Torino, Torino (2009).
- [39] L. Ojamae, K. Hermansson, C. Pisani, M. Causa, C. Roetti. *Acta Cryst. B* **50**, 268 (1994).
- [40] R. Dovesi, C. Roetti, C. Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. *Chem. Phys.* **156**, 11 (1991).
- [41] R. Dovesi, E. Ermondi, E. Ferrero, C. Pisani, C. Roetti. *Phys. Rev. B* **29**, 3591 (1984).
- [42] R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, C. Roetti. *J. Chem. Phys.* **92**, 7402 (1990).
- [43] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
- [44] F. Cora. *Mol. Phys.* **103**, 2483 (2005).
- [45] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [46] H.J. Prask, C.S. Choi, N.J. Chesser, G.J. Rosasco. *J. Chem. Phys.* **88**, 5106 (1988).
- [47] E.F. Westrum, B.H. Justice. *J. Chem. Phys.* **50**, 5083 (1969).
- [48] R.J.C. Brown, R.D. Weir, E.F. Westrum. *J. Chem. Phys.* **91**, 399 (1989).
- [49] G.A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford (1997).
- [50] T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48 (2002).
- [51] R.F. Bader. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford (1990).
- [52] V. Anan'ev, M. Miklin, L. Kriger. *Chem. Phys. Lett.* **607**, 39 (2014).