

10,04

Структура и колебательные свойства гидратов оксианионных кристаллов из первых принципов

© Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2018 г.
В окончательной редакции 6 апреля 2018 г.)

На основе теории функционала плотности из первых принципов вычислены структурные параметры, а также ИК-спектры гидратов перхлоратов лития и натрия, гидрата сульфата кальция (гипса) и гидрата нитрата лития. Вычислены зависимости длин связей внутри молекул воды от длин и энергий водородных связей. Рассмотрена взаимосвязь между длинами внутрианионных и водородных связей. Показано расщепление полос внутримолекулярных колебаний воды. Вычислены зависимости частоты валентных колебаний воды от длин и энергий водородных связей. Возможны комбинированные (смешанные) колебания анионов и молекул воды с частотами, меньшими 1400 cm^{-1} .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 15.3487.2017/ПЧ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46533.072

1. Введение

Оксианионные кристаллы имеют молекулярный кислородсодержащий анион, что определяет особенности их свойств и применение. Нитраты и перхлораты используются в качестве энергетических окислителей в твердых ракетных топливах, во взрывчатых и пиротехнических системах, а также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах [1–3]. Перхлорат лития является одним из наиболее перспективных кандидатов для окислителей в композитных ракетных топливах из-за таких свойств, как низкий атомный вес лития и очень высокое содержание кислорода (60% [1]). Также перхлорат лития используется как компонент электролитов для твердотельных литиевых батарей [4]. Нитрат лития представляет собой бесцветную соль, которая находит применение в производстве фейерверков красного цвета, сигнальных ракетах, подводных лодках и космических летательных аппаратах для поглощения избытка CO_2 в воздухе [2]. Небольшой катион лития обладает высокой поляризующей силой, которая объясняет легкость гидратации. Таким образом, соли лития, как правило, хорошо растворимы и образуют гидраты. Оксианионные соединения LiClO_4 и LiNO_3 сильно гигроскопичны и обычно образуют тригидраты $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Перхлорат натрия имеет меньшее содержание кислорода (52% [3]), менее гигроскопичен и при нормальных условиях образует моногидрат $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Интересно отметить, что сравнительно недавно перхлораты были открыты на Марсе [5] и могут быть полезны для его будущих исследований. Перхлораты можно будет использовать в качестве местного топливного ресурса для возвращения с Марса и важного источника кислорода для поддержа-

ния жизни [6]. При условиях марсианской поверхности, моно- и дигидрат перхлората натрия являются наиболее релевантными фазами [7]. Нитрат магния представляет собой бесцветный кристалл, который используется в пиротехнике и керамике. Нитрат магния в воздухе быстро образует гексагидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, встречающийся в природе в виде минерала нитромагнезита. Он используется как теплоаккумулирующий материал. Сульфат кальция используется как в теплоаккумулирующих материалах, так и в пиротехнике в качестве окислителя в осветительных составах. Сульфат кальция менее гигроскопичен и образует дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, более известный как минерал гипс. Гипс применяется в строительстве и медицине, в целлюлозно-бумажной промышленности и как огнеупорный материал. Интересно отметить, что гипс является минеральным компонентом углей [8].

Кристаллическая структура тригидрата перхлората лития (LPH), моногидрата перхлората натрия (SPH), дигидрата сульфата кальция (CSH), тригидрата нитрата лития (LNH) и гексагидрата нитрата магния (MNH) была определена из данных рентгеновской и нейтронной дифракции [9–18]. При нормальных условиях LPH кристаллизуется в гексагональную структуру $P6_3mc$ (рис. 1, *a*) с двумя формульными единицами ($Z = 2$). Перхлорат анион содержит два неэквивалентных атома кислорода (O1, O2). LPH имеет один тип молекул воды, которые лежат в плоскости ab .

При нормальных условиях SPH кристаллизуется в моноклинную структуру $C2/c$ (рис. 1, *b*) с восемью формульными единицами ($Z = 8$). Элементарная ячейка содержит два неэквивалентных катиона натрия, перхлорат анионы с четырьмя неэквивалентными атомами кислоро-

кристаллической воды и водородной связи на структуру и колебательные свойства оксианионных кристаллов. При этом весьма интересно изучить возможность комбинарованных (смешанных) колебаний анионов и молекул воды, которые в гидратах связаны водородной связью.

Экспериментальное определение точного расположения атомов водорода является известной проблемой [28,29]. Для гидратов даже нейтронографические измерения не позволяют получить достоверную структурную информацию ввиду эффекта тепловой либрации, вызванного большой либрационной свободой молекул воды [15,30]. Более точное изучение атомной структуры водородосодержащих соединений достигается с помощью первопринципных вычислений [31]. Теория функционала плотности (DFT) является эффективным инструментом в моделировании и прогнозировании физических и химических свойств широкого спектра материалов [32]. Во многих случаях результаты, полученные через DFT-расчеты, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными. Расчеты позволяют проводить детальную интерпретацию колебательных спектров на атомном уровне. В настоящей работе на основе теории функционала плотности проведено первопринципное исследование структуры и колебательных свойств гидратов оксианионных кристаллов.

2. Метод расчета

В настоящей работе DFT-расчеты геометрии и частот колебаний выполнены с помощью программы CRYSTAL [33]. В вычислениях использовались базисные наборы атомных орбиталей [34–39] и обменно-корреляционный функционал в градиентном приближении PBE [40]. Первопринципное определение кристаллической структуры было проведено путем минимизации полной энергии, межатомных сил и смещений. Допускалась релаксация всех атомов и параметров решетки согласно алгоритму Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [41]. Сходимость по энергии была лучше чем 10^{-7} eV. Энергия водородной связи $E_{\text{НВ}}$ определялась согласно выражению $E_{\text{НВ}} = 25000 \exp(-3.6R_{\text{H}\dots\text{O}})$ [42], где $R_{\text{H}\dots\text{O}}$ — длина водородной связи.

С помощью программы CRYSTAL частоты колебаний определялись из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе вторых производных энергии E по атомным смещениям u

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}, \quad H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right), \quad (1)$$

где атомы a и b с атомными массами M_a и M_b смещались в элементарной ячейке (индекс 0), вдоль i -го и j -го декартовых направлений, соответственно. ИК интенсивность I_{ν} для ν -й моды рассчитывалась с помощью масс-взвешенного вектора эффективного модового заряда Борна Z_{ν} ($I_{\nu} \sim |Z_{\nu}|^2$). Тензор эффективного заряда Борна $Z_{ij,a}^{\nu}$ определяется соотношением

между поляризацией P и смещением атома u , или между силой F , действующей на атом a , и электрическим полем E

$$Z_{ij,a}^{\nu} = V_0 \frac{\partial P_{ia}^{\nu}}{\partial u_{ja}} = \frac{\partial F_{ia}^{\nu}}{\partial E_j}. \quad (2)$$

Для спектров использовалось лоренцево уширение.

3. Структурные свойства

В таблице для гидратов LPH, SPH, CSH и LNH приведены рассчитанные структурные параметры и для сравнения имеющиеся экспериментальные данные [9–12]. Рассчитанные величины постоянных решетки (a , b , c), углы β и объемы V отличаются от экспериментальных значений менее чем на 2.5%.

Интересной особенностью гидратов являются водородные связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, которые можно характеризовать длиной $R_{\text{H}\dots\text{O}}$ и энергией $E_{\text{НВ}}$. Что касается LPH, то все атомы водорода вовлечены в эквивалентные водородные связи $\text{O3}-\text{H}\dots\text{O2}$ (обозначения атомов согласно рис. 1) между молекулами воды и перхлорат анионами ($R_{\text{H}\dots\text{O2}} = 1.996 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 18.9 \text{ kJ/mol}$). В SPH молекула воды связана с перхлорат анионами водородными связями, одна из которых является относительно сильной ($R_{\text{H2}\dots\text{O1}} = 1.906 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 26.2 \text{ kJ/mol}$), тогда как другая относительно слабой ($R_{\text{H1}\dots\text{O3}} = 2.024 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 17.1 \text{ kJ/mol}$). В гипсе (CSH) можно выделить двойные слои катионов кальция и сульфат анионов, между которыми располагаются молекулы воды. Молекулы воды соединяют эти слои водородными связями $\text{O3}-\text{H1}\dots\text{O2}$ ($R_{\text{H1}\dots\text{O2}} = 1.795 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 39.0 \text{ kJ/mol}$) и $\text{O3}-\text{H2}\dots\text{O2}$ ($R_{\text{H2}\dots\text{O2}} = 1.883 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 28.4 \text{ kJ/mol}$). Поскольку водородная связь является относительно слабым типом связи, для гипса характерна спайность (легкое расщепление вдоль (010) плоскостей). Кратчайшей и самой сильной вычисленной водородной связью для LNH является связь $\text{O3}-\text{H2}\dots\text{O4}$ между молекулами воды ($R_{\text{H2}\dots\text{O4}} = 1.726 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 50.1 \text{ kJ/mol}$). Относительно слабой водородной связью является связь $\text{O3}-\text{H1}\dots\text{O2}$ между молекулой воды и нитрат анионом ($R_{\text{H1}\dots\text{O2}} = 1.912 \text{ \AA}$; $E_{\text{НВ}} = 25.6 \text{ kJ/mol}$). В LNH наибольшие длины соответствуют бифуркационным водородным связям $\text{O4}-\text{H3}\dots\text{O1(2)}$ ($R_{\text{H3}\dots\text{O1}} = 2.087 \text{ \AA}$;

Рассчитанные и экспериментальные параметры элементарной ячейки для LPH, SPH, CSH и LNH

Гидрат	Метод	a , Å	b , Å	c , Å	β , deg.	V , Å ³
LPH	расчет	7.699	7.699	5.395	120	276.97
	эксп. [9]	7.719	7.719	5.453	120	281.38
SPH	расчет	15.614	5.632	10.860	112.41	882.99
	эксп. [10]	15.542	5.540	11.046	110.67	889.87
CSH	расчет	6.346	15.283	5.696	115.32	499.38
	эксп. [11]	6.277	15.181	5.672	114.11	493.34
LNH	расчет	6.897	12.512	5.872	90	506.73
	эксп. [12]	6.802	12.713	5.999	90	518.75

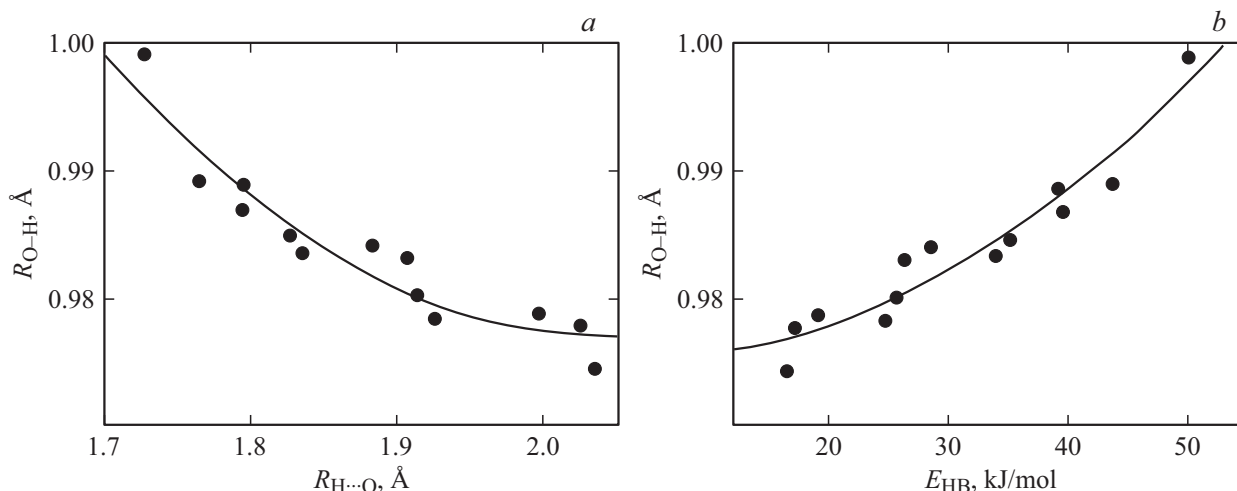


Рис. 2. Зависимости длин связей внутри молекул воды от длин (а) и энергий (б) водородных связей в гидратах.

$R_{H_3...O_2} = 2.133 \text{ \AA}$). Для MNH характерно наличие большого числа различных водородных связей с длинами и энергиями, равными 1.764, 1.792, 1.825, 1.835, 1.924, 2.034 \AA (согласно [26]) и 43.7, 39.5, 35.0, 33.8, 24.5, 16.5 kJ/mol, соответственно. Таким образом, в среднем длины водородных связей для гидратов перхлоратов больше, чем для гипса и гидратов нитратов.

На рис. 2 можно видеть вычисленную корреляцию между длиной водородной связи $R_{H...O}$ (рис. 2, а) (или энергией E_{HB} , рис. 2, б) и длиной ковалентной связи внутри молекул воды R_{O-H} в гидратах. Для рассматриваемых гидратов такая корреляция обозначена точками. Вычисленные зависимости аппроксимировались квадратичными функциями $R_{O-H} = 1.766 - 0.772R_{H...O} + 0.189R_{H...O}^2$ и $R_{O-H} = 0.975 - 7.24 \cdot 10^{-5}E_{HB} + 1.01 \cdot 10^{-5}E_{HB}^2$ (жирные линии на рисунке).

Из рис. 2 видно, что длины связей в молекулах воды (R_{O-H}) уменьшаются с ростом длин водородных связей, в которые вовлечены атомы водорода соответствующих гидроксильных групп ($R_{H...O}$). Так, например, в гидрате нитрата лития длина связи $R_{O_3-H_2}$ (0.999 \AA) больше, чем $R_{O_3-H_1}$ (0.980 \AA), тогда как $R_{H_2...O_4} < R_{H_1...O_2}$. Кроме того, из рис. 2 видно, что увеличение энергий водородных связей E_{HB} приводит к росту соответствующих длин связей внутри молекул воды R_{O-H} .

В LPH длина внутрианионной связи R_{Cl-O_2} (1.512 \AA) для атомов кислорода O2, участвующих в водородных связях, больше, чем длина связи R_{Cl-O_1} (1.497 \AA). Что касается SPH, то длина связи в перхлорат анионе R_{Cl-O_1} (1.524 \AA) для атомов кислорода O1, вовлеченных в наиболее сильные водородные связи, больше, чем R_{Cl-O_3} (1.501 \AA). В сульфат анионе гипса только атомы кислорода O2 вовлечены в водородные связи и соответствующие длины связей R_{S-O_2} (1.526 \AA) являются наибольшими. Для LNH длина связи в нитрат анионе R_{N-O_2} (1.290 \AA) больше, чем R_{N-O_1} (1.261 \AA), в то

время как водородная связь для O2 сильнее, чем для O1 ($R_{H_1...O_2} < R_{H_3...O_1}$). В MNH длины внутрианионной связи R_{N-O_1} (1.270 \AA) отвечают длины водородных связей 1.764, 1.835 \AA , длине связи R_{N-O_2} (1.266 \AA) отвечают длины $R_{H...O} = 1.792, 1.825 \text{ \AA}$, тогда как наименьшей длине внутрианионной связи R_{N-O_3} (1.258 \AA) отвечают наибольшие длины водородных связей 1.924, 2.034 \AA . Таким образом, неэквивалентные атомы кислорода, участвующие в образовании наиболее сильных водородных связей, имеют наибольшие длины внутрианионных связей.

Вычисленные длины внутрианионных связей отличаются от экспериментальных значений [9–18] не более чем на 5%. Среднеквадратичное (стандартное) отклонение расчетных и рентгеновских [9–12] длин водородных связей равны 12.8, 23.4, 10.1 и 12.5% для LPH, SPH, CSH и LNH, соответственно. Эти отличия связаны с известной проблемой определения точного расположения атомов водорода в рамках рентгеновской дифракции [28,29]. Соответствующие среднеквадратичные отклонения для расчетных и нейтронографических [14–17] длин водородных связей составляют меньшие величины — 3.6, 13.5, 3.1 и 4.2%. Среднеквадратичное отклонение уменьшается от 35.8, 57.1, 22.8 и 29.0% (дифракция рентгеновских лучей) до 3.1, 6.8, 3.9 и 2.7% (нейтронная дифракция) для длин ковалентных связей R_{O-H} в LPH, SPH, CSH и LNH, соответственно. Как было отмечено выше, некоторые отличия между расчетными и нейтронографическими данными связаны с эффектом тепловой либрации [15,30].

4. Колебательные свойства

На рис. 3 приведены вычисленные ИК-спектры гидратов. Эти спектры для удобства разделены на две части, на одной из которых (3000–3900 cm^{-1}) показана

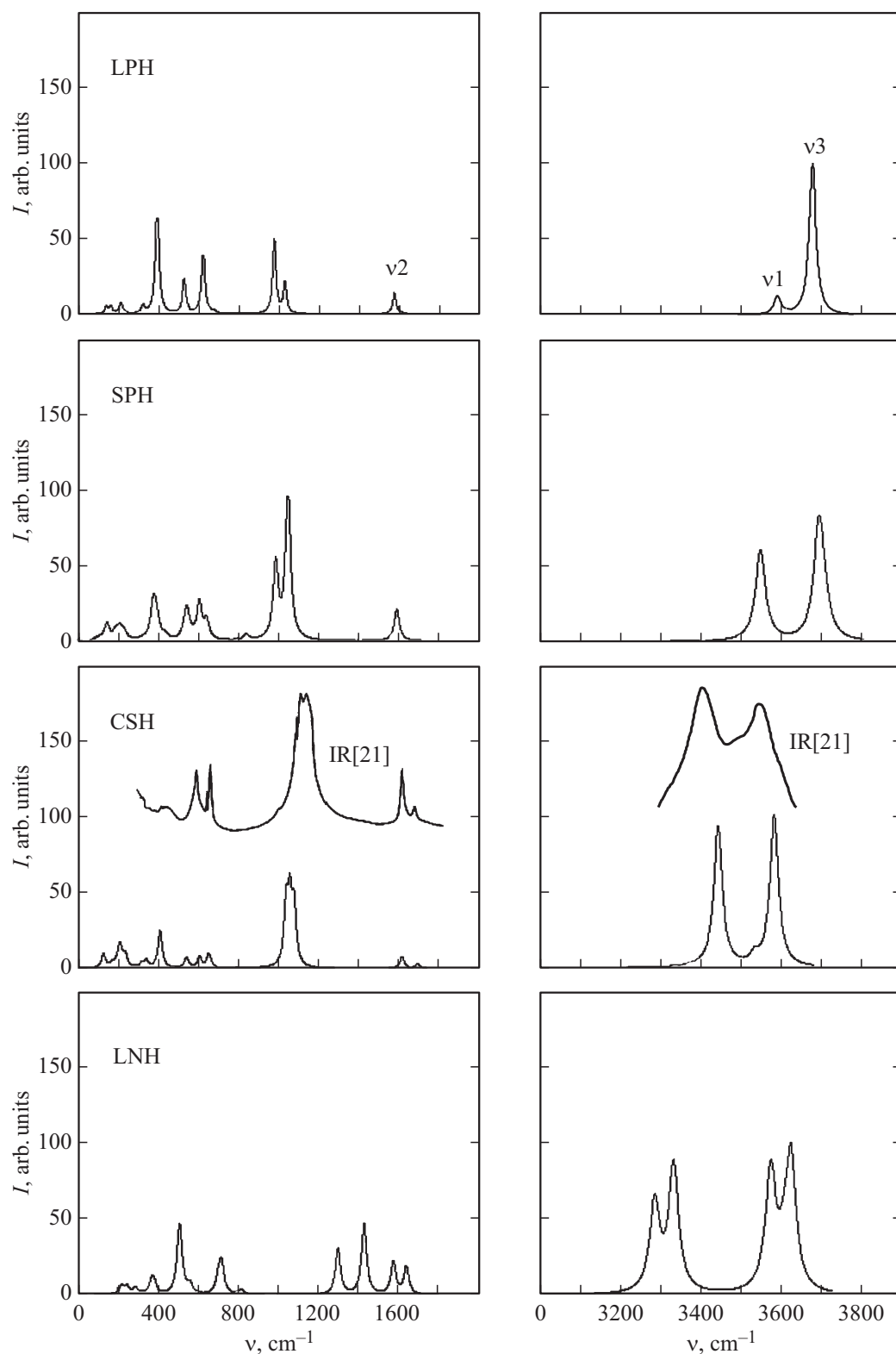


Рис. 3. Вычисленные ИК-спектры гидратов LPH, SPH, CSH, LNH и экспериментальный спектр [21].

область высокочастотных колебаний молекул воды. Также для сравнения приведен экспериментальный спектр гипса [21]. Видно, что структуры теоретического и экспериментального спектров в целом согласуются.

Свободная молекула воды имеет симметрию C_{2v} и три фундаментальных колебания ν_1 , ν_2 , ν_3 . При валентных колебаниях ν_1 (симметричных) и ν_3 (антисимметричных) происходит изменение длин валент-

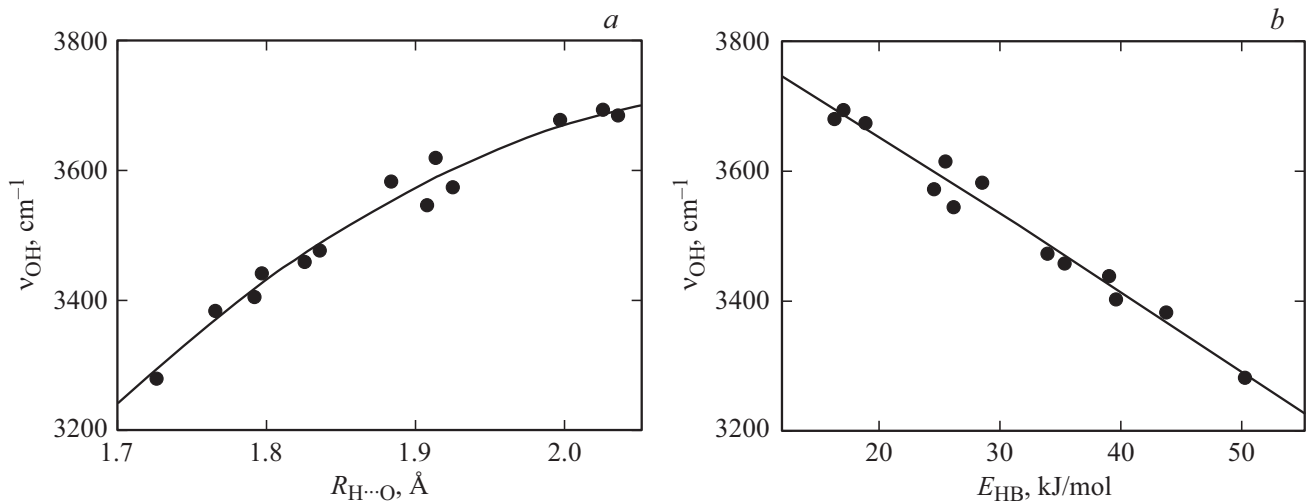


Рис. 4. Зависимости частоты колебаний OH групп от длин (а) и энергий (б) водородных связей в гидратах оксианионных кристаллов.

ных O–H связей, тогда как при деформационных (изгибных) колебаниях типа „ножницы“ ν_2 происходит изменение валентного угла между связями. Области $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ соответствуют моды валентных колебаний молекул воды в гидратах (рис. 3). Для LPH в этой области выделяется интенсивная полоса ν_3 при 3678 cm^{-1} и слабоинтенсивная полоса ν_1 , соответствующая симметричным колебаниям. Следует отметить, что для LPH атомы водорода и O–H связи в молекулах воды эквивалентны. Что касается SPH, то атомы водорода молекул воды и O–H связи неэквивалентны, поэтому валентные колебания уже не являются симметричными или антисимметричными. Колебания гидроксильных групп в молекуле воды становятся индивидуальными. Так, пик при 3547 cm^{-1} обусловлен колебаниями групп O5H2, тогда как пик при 3693 cm^{-1} соответствует колебаниям групп O5H1. Для ИК-спектра гипса (CSH) в области валентных колебаний молекул воды также выделяются два интенсивных пика (дублет) при 3444 и 3584 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям групп O3H1 и O3H2, соответственно. В ИК-спектре тригидрата нитрата лития (LNH) имеется четыре максимума. Низкочастотный максимум при 3280 cm^{-1} обусловлен колебаниями гидроксильных групп O3H2, тогда как высокочастотный максимум при 3620 cm^{-1} соответствует колебаниям групп O3H1. Промежуточный максимум при 3570 cm^{-1} связан с колебаниями групп O4H3. Промежуточный максимум при 3326 cm^{-1} относится к комбинации колебаний групп O3H2 и O4H3. В ИК-спектре MNH [26] также выделяется несколько максимумов, соответствующих валентным колебаниям различных OH групп молекул воды. На рис. 4 можно видеть корреляцию между характеристиками водородной связи (длиной $R_{H...O}$ или энергией E_{HB}) гидратов и частотой валентных колебаний гидроксильных групп ν_{OH} . Для MNH колебательные частоты приведены согласно [26].

Следует отметить, что несмотря на то что структурные и колебательные свойства MNH ранее изучались в работах [19,26], их корреляция с водородной связью не рассматривалась. Вычисленные зависимости (точки на рисунке) аппроксимировались квадратичными функциями $\nu_{OH} = -7407 + 1.04 \cdot 10^4 R_{H...O} - 2.41 \cdot 10^3 R_{H...O}^2$ и $\nu_{OH} = 3884 - 11.27 E_{HB} - 0.01 E_{HB}^2$ (жирные линии на рисунке). Из рис. 4 видно, что частоты валентных колебаний OH групп (ν_{OH}) нелинейно увеличиваются с ростом длин водородных связей ($R_{H...O}$), в которые вовлечены атомы водорода соответствующих гидроксильных групп. Так, например, в гидрате нитрата лития $\nu_{O3H1} > \nu_{O3H2}$ и $R_{H1...O2} > R_{H2...O4}$. Кроме того, из рис. 4 видно, что при увеличении энергий водородных связей E_{HB} частоты колебаний гидроксильных групп ν_{OH} практически линейно уменьшаются. В линейной аппроксимации $\nu_{OH} = 3890 - 12.08 E_{HB}$. С учетом экспоненциальной корреляции E_{HB} и $R_{H...O}$ [42] это выражение также может быть переписано как $\nu_{OH} = 3890 - 3.02 \cdot 10^5 \exp(-3.6 R_{H...O})$. Следует отметить, что подобная зависимость ($\nu_{OH} = 3720 - 2.6 \cdot 10^5 \exp(-3.4 R_{H...O})$) была установлена для ряда минералов экспериментально [43]. Деформационным колебаниям молекул воды (ν_2) в гидратах отвечают ИК-полосы при $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3). В ИК-спектре LNH максимум при 1575 cm^{-1} обусловлен деформационными колебаниями молекул воды в плоскости bc (угол H3–O4–H3), тогда как максимум при 1640 cm^{-1} соответствует колебаниям молекул воды в плоскости ab (угол H1–O3–H2).

ИК-область $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ относится не только к колебаниям воды, но и к внутрианионным колебаниям. Так, полосы при 1060 и 1430 cm^{-1} обусловлены внутренними колебаниями сульфат и нитрат анионов, соответственно. Кроме того, интересной особенностью гидратов оксианионных кристаллов является возможность комбиниро-

ванных (смешанных) колебаний анионов и молекул воды. Так, для гидратов перхлоратов (LPH и SPH) полоса при $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ соответствует комбинации внутренних колебаний перхлорат анионов, либрационных (вращательных) и деформационных колебаний молекул воды. В ИК-спектре гипса максимум при 550 cm^{-1} связан с либрационными колебаниями воды и внутренними колебаниями сульфат анионов. В ИК-спектре LNH пик при 1300 cm^{-1} относится к комбинации внутренних колебаний нитрат анионов и деформационных колебаний молекул воды в плоскости bc (угол N3-O4-N3). Таким образом, для частот, меньших 1400 cm^{-1} , возможны комбинированные (смешанные) колебания анионов и молекул воды. Следует отметить, что области $400\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют не только либрационные колебания воды и внутрианионные колебания, но и катионные колебания. Области $0\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ отвечают трансляционные колебания структурных единиц.

5. Заключение

С помощью программного пакета CRYSTAL рассчитаны параметры решетки, длины связей, энергии водородных связей и ИК колебательные спектры гидратов оксианионных кристаллов. Исследование структуры и колебательных свойств гидратов проведено в рамках теории функционала плотности. В результате проведенных расчетов установлено, что величины параметров решетки и длин внутрианионных связей отличаются от экспериментальных значений менее чем на 2.5% и 5%, соответственно. Вычисленные длины водородосодержащих связей (O-H , $\text{H}\cdots\text{O}$) отличны от рентгенографических на $\sim 10\text{--}57\%$, тогда как отличия от нейтронографических составляют меньшие величины $\sim 3\text{--}14\%$. Показано, что длины ковалентных связей в молекулах воды увеличиваются при уменьшении длин и увеличении энергий соответствующих водородных связей. Установлено, что неэквивалентные атомы кислорода, участвующие в образовании наиболее сильных водородных связей, имеют наибольшие длины внутрианионных связей. В области $3200\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ ИК-спектров гидратов выделяются максимумы, соответствующие валентным колебаниям различных ОН групп молекул воды, вовлеченных в неэквивалентные водородные связи. Показано, что частоты валентных колебаний ОН групп нелинейно (экспоненциально) увеличиваются с ростом длин соответствующих водородных связей. Кроме того, установлено, что при увеличении энергий водородных связей частоты колебаний гидроксильных групп практически линейно уменьшаются. Для частот, меньших 1400 cm^{-1} , возможны комбинированные (смешанные) колебания анионов и молекул воды. Катионные колебания проявляются при частотах, меньших 700 cm^{-1} . Частотам, меньшим 300 cm^{-1} , отвечают трансляционные колебания.

Список литературы

- [1] E.C. Koch. *Propell. Explos. Pyrotech.* **29**, 67 (2004).
- [2] N. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran. *Mater. Chem. Phys.* **181**, 54 (2016).
- [3] G.P. Sutton, O. Biblarz. *Rocket Propulsion Elements*. John Wiley Sons Inc., New Jersey (2010).
- [4] S.U. Patil, S.S. Yawale, S.P. Yawale. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 1403 (2014).
- [5] M.H. Hecht, S.P. Kounaves, R.C. Qurinn, S.J. West, S.M. Young, D.W. Ming, D.C. Catling, B.C. Clark, W.V. Boynton, J. Hoffman, L.P. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit, P.H. Smith. *Science* **325**, 64 (2009).
- [6] M. Smith, M. Claire, D. Catling, K. Zahnle. *Icarus* **231**, 51 (2014).
- [7] V.F. Chevrier, J. Hanley, T.S. Altheide. *Geophys. Res. Lett.* **36**, L10202 (2009).
- [8] S.V. Vassileva, C.G. Vassileva, D. Baxter, L.K. Andersen. *Geologica Balcanica* **39**, 21 (2010).
- [9] S. Chomnilpan, R. Liminga, R. Tellgren. *Acta. Cryst. B* **33**, 3954 (1977).
- [10] B. Berglund, J.O. Thomas, R. Tellgren. *Acta. Cryst. B* **31**, 1842 (1975).
- [11] P. Comodi, S. Nazzareni, P. Zanazzi, S. Speziale. *Am. Mineralog.* **93**, 1530 (2008).
- [12] K. Hermansson, J.O. Thomas, I. Olovsson. *Acta. Cryst. B* **33**, 2857 (1977).
- [13] E.M. Witko, W.D. Buchanan, T.M. Korter. *Inorg. Chim. Acta.* **389**, 176 (2012).
- [14] J. Lundgren, R. Liminga, R. Tellgren. *Acta. Cryst. B* **38**, 15 (1982).
- [15] B. Berglund, R. Tellgren, J.O. Thomas. *Acta. Cryst. B* **32**, 2444 (1976).
- [16] B.F. Pedersen, D. Semmingsen. *Acta. Cryst. B* **38**, 1074 (1982).
- [17] K. Hermansson, J.O. Thomas, I. Olovsson. *Acta. Cryst. B* **36**, 1032 (1980).
- [18] J. Schefer, M. Grube. *Mater. Res. Bull.* **30**, 1235 (1995).
- [19] Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников. *Журн. структур. химии* **58**, 675 (2017).
- [20] Y.H. Zhang, C.K. Chan. *J. Phys. Chem. A* **107**, 5956 (2003).
- [21] V. Seidl, O. Knop, M. Falk. *Can. J. Chem.* **47**, 1361 (1969).
- [22] S. Pandelov, J.C. Werhahn, B.M. Pilles, S.S. Xantheas, H. Igliev. *J. Phys. Chem. A* **114**, 10454 (2010).
- [23] Д.В. Корабельников. *ФТТ* **60**, 565 (2018).
- [24] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **55**, 1651 (2013).
- [25] L. Giacomazzi, S. Scandolo. *Phys. Rev. B* **81**, 064103 (2010).
- [26] Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников. *Оптика и спектроскопия* **122**, 972 (2017).
- [27] A. Novak. *Struct. Bonding* **18**, 177 (1974).
- [28] K. Fucke, J. Steed. *Water* **2**, 333 (2010).
- [29] C.J. Pickard, R.J. Needs. *Nature Phys.* **3**, 473 (2007).
- [30] J.W. Steed, J.L. Atwood. *Supramol. Chem. Wiley*, Chichester (2009).
- [31] I. Ortega, R. Escibano, D. Fernandez, V. Herrero, B. Mate, A. Medialdea, M. Moreno. *Chem. Phys. Lett.* **378**, 218 (2003).
- [32] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- [33] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. Saunders, C. Zicovich-Wilson. *Z. Kristallogr.* **220**, 571 (2005).
- [34] L. Ojamae, K. Hermansson, C. Pisani, M. Causa, C. Roetti. *Acta. Cryst. B* **50**, 268 (1994).

- [35] R. Dovesi, C. Roetti, C. Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. Chem. Phys. **156**, 11 (1991).
- [36] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Z. Phys. Chem. **220**, 893 (2006).
- [37] R. Dovesi, M. Causa, R. Orlando, C. Roetti, V. Saunders. J. Chem. Phys. **92**, 7402 (1990).
- [38] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre. J. Am. Chem. Soc. **104**, 2797 (1982).
- [39] C. Gatti, V. Saunders, C. Roetti. J. Chem. Phys. **101**, 10686 (1994).
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [41] C.G. Broyden. J. Appl. Math. **6**, 222 (1970).
- [42] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Chem. Phys. Lett. **285**, 170 (1998).
- [43] E. Libowitzky. Monatsh. Chem. **130**, 1047 (1999).

Редактор Ю.Э. Кутяев