

УДК 538.915:548.312.5:544.032.3

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ
НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЗИДА ВОДОРОДА****И.А. Фёдоров, Ю.Н. Журавлёв, Е.А. Киселёва***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: ifedorov@kemsu.ru

Статья поступила 26 января 2015 г.

В рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия определены параметры кристаллической структуры азидов водорода. Исследовано влияние давления в интервале 0—10 ГПа на его структурные и электронные свойства. С помощью уравнения состояния Винета определен объемный модуль сжатия, равный 9,26 ГПа. Показано, что с ростом давления в молекулярных слоях происходит сближение молекул, и это сопровождается увеличением общих контуров электронной плотности, означающее принципиальную возможность для полимеризации. Внешнее давление 10 ГПа приводит к уширению верхних валентных энергетических зон и уменьшению ширины запрещенной зоны с 6,14 до 5,51 эВ.

DOI: 10.15372/JSC20160101

Ключевые слова: органические азиды, дисперсионные силы, теория функционала плотности, уравнение состояния, давление, электронное строение, химическая связь, скорость детонации.

ВВЕДЕНИЕ

Органические азиды представляют собой богатые энергией соединения, которые широко используются как источники химически чистого азота, взрывчатые вещества, компоненты ракетного топлива, в пиротехнике и биомедицине [1—4]. Наличие этих свойств привело к тому, что данные соединения начали исследовать более ста лет назад. Например, самый простой азид азотистоводородной кислоты (HN_3), содержащий 97,7 мас.% азота, впервые был синтезирован в 1890 г. [5]. В дальнейшем HN_3 исследовали с использованием ИК и микроволновой спектроскопии, а также методами электронной дифракции [6—8]. Исследовали также процесс разложения данного соединения [2, 3]. При комнатной температуре и давлении HN_3 представляет собой бесцветную, нестабильную и взрывоопасную жидкость. Твердый азид ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) также очень нестабилен. В силу того, что в этом соединении содержится только четыре атома, оно является идеальным модельным объектом для теоретических расчетов. Хотя молекулярная геометрия HN_3 в настоящее время установлена и экспериментально [8—11], и теоретически [12—14], структурные и физико-химические свойства конденсированной фазы HN_3 остаются неизвестными. Это связано с тем, что соответствующая кристаллическая структура была определена относительно недавно [15]. Азид водорода кристаллизуется в двухслойной структуре, в которой почти плоские слои, образованные межмолекулярными водородными связями между молекулами HN_3 , укладываются параллельно с (001) в последовательности *ABA* [15].

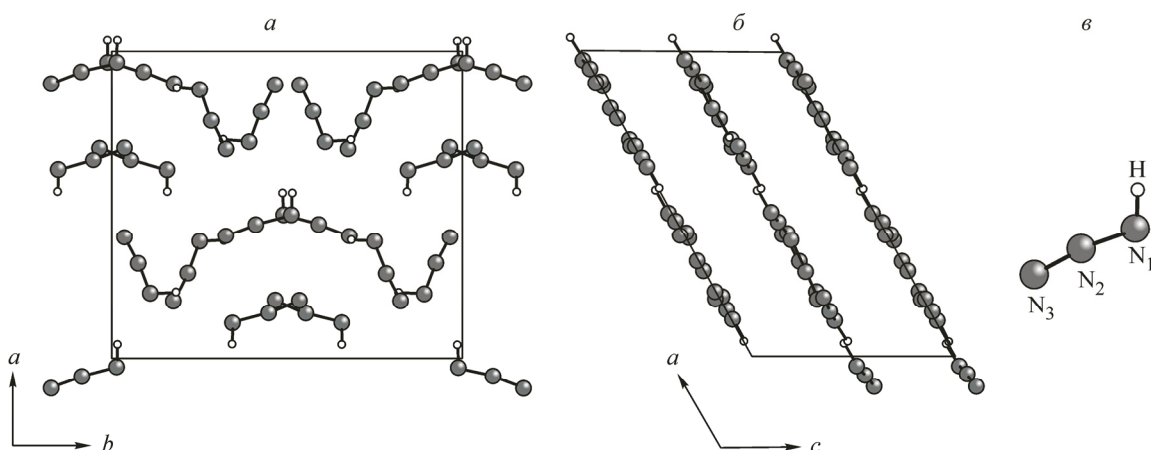


Рис. 1. Проекция кристаллической ячейки HN_3 на плоскости ab (а) и ac (б); молекула HN_3 (в)

Исследование влияния давления на физико-химические свойства азида водорода представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Первое связано с исследованием природы химической связи, которая в этом соединении имеет неординарный характер. Второе, с активными поисками полимерных форм азота, которые, как это показано в [16], могут возникать в азидовых металлов под давлением. Теоретические исследования предсказали полимеризацию азота в LiN_3 [17, 18] и NaN_3 [19]. Таким образом, изучение влияния высокого давления на структурные и электронные свойства HN_3 даст больше понимания механизма влияния давления на перестройку азид-анионов. Кроме того, из-за наличия кратных химических связей в азидной группе возникает вопрос о возможности применения очень высокого давления для получения полимерной формы азотоводородной кислоты и на конечной стадии — металлического материала.

Широкое применение компьютерного моделирования при исследовании взрывчатых веществ связано с тем фактом, что некоторые характеристики невозможно исследовать экспериментально из-за быстрого протекания процессов разложения. Так, например, в [20] установлено, что масштаб времени от начала и до полного разложения HN_3 составил всего 10 пс, что на порядки меньше, чем у вторичных взрывчатых веществ, и близко к фундаментальному пределу для химии.

На рис. 1 представлена кристаллическая ячейка кристалла HN_3 . В моноклинной элементарной ячейке (пр. группа симметрии Cc) содержатся четыре неэквивалентных молекулы, расстояния $R(\text{N}_3\text{—H})$ в которых изменяются в пределах 0,76—0,84 Å, $R(\text{N}_3\text{—N}_2)$ 1,227—1,236 Å, $R(\text{N}_2\text{—N}_1)$ 1,113—1,126 Å, углы $\angle\text{N}_1\text{—N}_2\text{—N}_3$ и $\angle\text{N}_2\text{—N}_3\text{—H}$ 172—173° и 103—113° соответственно. Детальному исследованию поведения этих параметров под давлением и посвящена настоящая работа.

МЕТОД РАСЧЕТА

Метод DFT-D3(BJ) позволяет учитывать дисперсионное взаимодействие в рамках теории функционала плотности. Основная идея заключается в добавлении эмпирического потенциала вида $C_n R^{-n}$ (R — расстояние между атомами различных молекул; C_n — коэффициенты мультипольного разложения ($n = 6, 8$)) к обменно-корреляционному потенциалу [21]. Полная энергия определяется следующим образом:

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

где $E_{\text{KS-DFT}}$ — энергия, полученная в результате самосогласованного решения уравнения Кона—Шэма с соответствующим функционалом плотности; E_{disp} — эмпирическая дисперсионная коррекция. Для того чтобы избежать особенностей на малых расстояниях, используется демпфирующая функция. Ранее мы использовали данную схему как при исследовании угле-

Т а б л и ц а 1

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений параметров ячейки a, b, c (Å), угла β (град.) и объема элементарной ячейки V (Å³) HN_3

Метод	a	b	c	β	V
Экспер. [15]	11,607	11,6091	6,7825	119,57	794,885
DFT-D3(BJ)	11,4896	11,4853	6,7867	119,33	780,803

водородов [22—24], так и взрывчатых материалов [25], а полученные результаты имели хорошее согласие с экспериментальными данными.

Оптимизацию параметров решетки выполняли с использованием пакета Quantum ESPRESSO [26]. Вычисления полной энергии провели в рамках теории функционала плотности в параметризации PBE [27] для обменно-корреляционной энергии методом псевдопотенциала. В качестве базиса использовали плоские волны с энергией не больше 55 Ry. Для представления зоны Бриллюэна использовали метод Монкхорста—Пака [28] с сеткой из $2 \times 2 \times 3$ \mathbf{K} -точек. В качестве начальной структуры при оптимизации геометрии задавались экспериментальные данные [15]. Ошибка в вычислении полной энергии составила меньше 5 мэВ/атом. Оптимизированные параметры использовали в дальнейшем для исследования электронной структуры кристалла в рамках гибридного функционала B3LYP пакета CRYSTAL09 [29] с базисом H_3-1p1G и N_6-31d1G [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены вычисленные и экспериментальные значения параметров кристаллической ячейки HN_3 , между которыми наблюдается хорошее согласие. Видно, что учет ван-дер-ваальсового взаимодействия позволяет предсказать корректные параметры кристаллической структуры.

Для кристалла HN_3 отсутствуют экспериментальные работы по исследованию влияния давления на структурные свойства. В недавней работе [31] выполнено систематическое исследование ряда соединений и определены условия фазовых переходов. В частности, предсказывается, что кристалл HN_3 не должен испытывать фазовые превращения в интервале 0 до 10 ГПа. На рис. 2 представлены зависимости объема и параметров ячейки азида водорода от давления. Хорошо видно, что в области малых давлений (0—3 ГПа) наблюдается быстрое уменьшение объема кристаллической ячейки. Данный факт характерен для большинства молекулярных кристаллов [22—25, 32], и он обусловлен слабостью сил Ван-дер-Ваальса, которые удерживают молекулы в кристалле. Последующее сжатие кристалла приводит к усилению отталкивания между молекулами, что связано со сближением атомов соседних молекул.

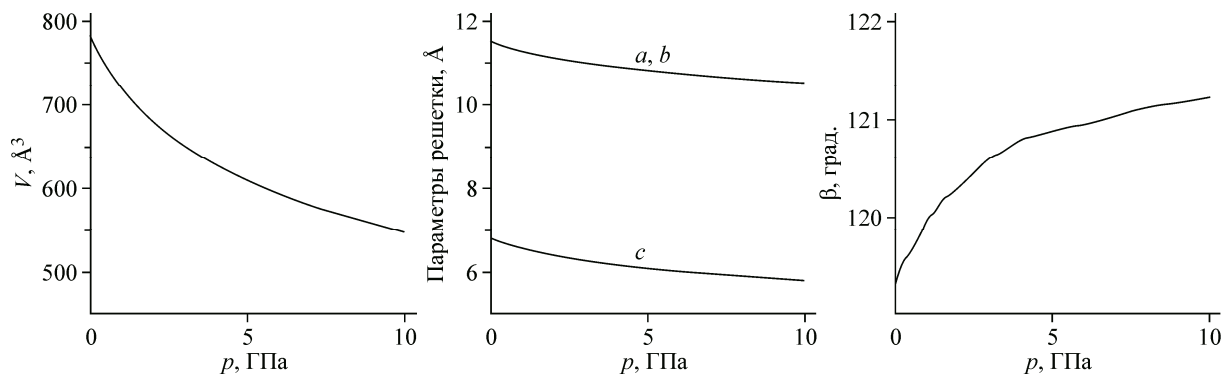


Рис. 2. Зависимость объема и параметров решетки HN_3 от давления

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å) и углы (град.) для молекулы HN_3

Молекула	$\text{N}_1\text{—H}$	$\text{N}_1\text{—N}_2$	$\text{N}_2\text{—N}_3$	$\angle\text{N}_1\text{—N}_2\text{—N}_3$	$\angle\text{N}_2\text{—N}_1\text{—H}$
Газ	1,022	1,243	1,139	171,1	111,2
Газ, эксп. [6]	1,012	1,241	1,128		111
Газ, эксп. [7]	1,015	1,243	1,134	171,3	108,8
Одна в кристалле*	1,049	1,223	1,144	173,2	115,2
	1,061	1,216	1,141	174,5	115,2
	1,070	1,210	1,138	175,5	115,3
Две в кристалле*	1,047	1,223	1,144	173,1	115,5
	1,057	1,215	1,142	174,6	115,6
	1,065	1,211	1,140	175,8	115,4
Три в кристалле*	1,047	1,224	1,143	172,9	115,1
	1,055	1,217	1,141	174,0	115,4
	1,062	1,211	1,139	174,5	115,7
Четыре в кристалле*	1,050	1,222	1,144	173,3	115,5
	1,061	1,214	1,142	175,4	115,4
	1,070	1,209	1,140	177,1	115,2

* Первая строка соответствует отсутствию давления, вторая $P = 5$ ГПа, третья $P = 10$ ГПа.

При исследовании влияния давления на структурные свойства кристаллов традиционно используют различные формы уравнения состояний, параметрами которых являются: равновесный объем кристалла V_0 , объемный модуль сжатия B_0 и его первая производная B'_0 . Для уравнения Винета [33] $B_0 = 9,26$ ГПа, $B'_0 = 6,6$, Берча-Мурнагана [34]: $B_0 = 9,55$ ГПа, $B'_0 = 6,24$. Равновесный объем кристалла $V_0 = 780,803 \text{ \AA}^3$. Под давлением 10 ГПа он уменьшается на 30 %. Определив структурные параметры кристалла HN_3 с учетом внешнего давления, становится возможным исследовать влияние деформаций на его электронные свойства.

Важной характеристикой химической связи является расстояние между атомами (табл. 2). Внешнее давление приводит к сокращению расстояния между атомами азота внутри азидной группы, тогда как расстояние $\text{N}_1\text{—H}$ увеличивается. Значение угла $\angle\text{N}_1\text{—N}_2\text{—N}_3$ увеличивается с ростом давления, и он стремится к 180° , как в линейном азид-ионе [35]. Угол $\angle\text{N}_2\text{—N}_1\text{—H}$ практически не изменяется.

На рис. 3 приведены карты распределения электронной плотности HN_3 в отсутствие и при давлении 10 ГПа. Здесь же приведены распределения деформационной плотности, полученные вычитанием из электронной плотности кристалла электронных плотностей свободных атомов. Положительные значения обозначены сплошными линиями, отрицательные — пунктирными, нулевые — точечными. Интервал между изолиниями равен $0,05 e/\text{Å}^3$. Видно, что заряд вытекает из π -областей атомов азота, расположенных под разными углами к плоскости рисунка. Избыточный заряд натекает на линии связи N—N и N—H ; также заряд натекает в антисвязывающие области. В случае атома N_3 данная область находится на продолжении линии связи $\text{N}_3\text{—N}_2$. Так как линия связи H—N_1 составляет угол с линией связи $\text{N}_1\text{—N}_2$, то антисвязывающая область находится под углом к данным связям, чтобы скомпенсировать силы, действующие на атом N_1 со стороны N_2 и H .

Расстояние между слоями в отсутствие давления равно $2,96 \text{ \AA}$. Давление 5 и 10 ГПа приводит к сближению слоев на расстояния 2,61 и $2,48 \text{ \AA}$ соответственно. Гидростатическое давление также увеличивает угол между осями a и c , что сопровождается смещением слоев относительно

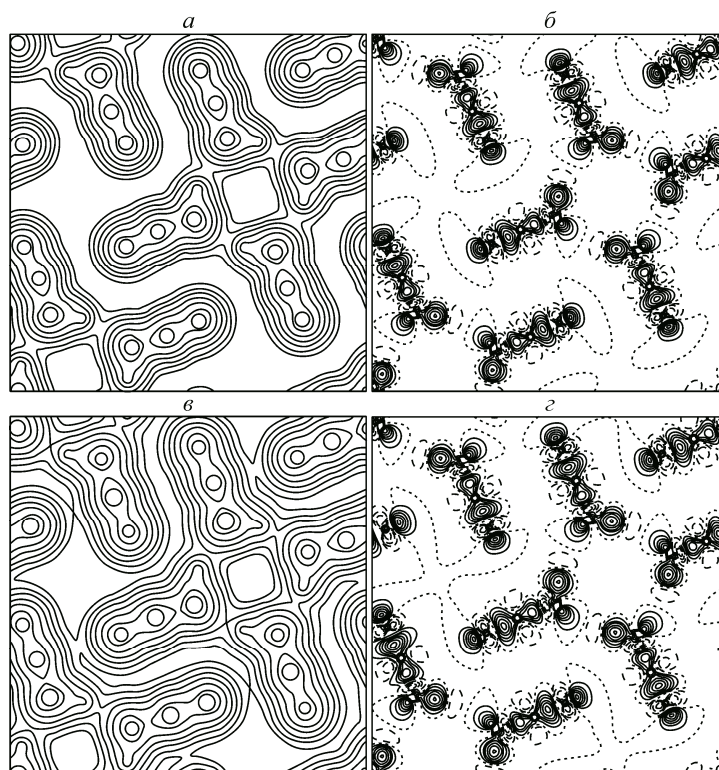


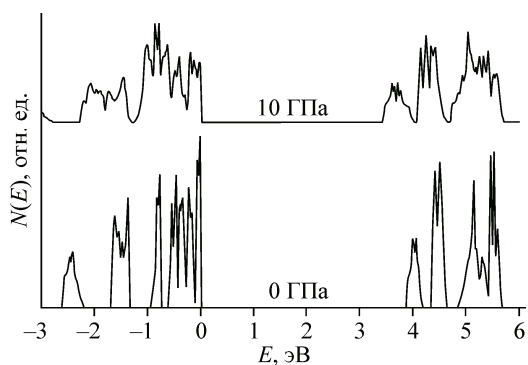
Рис. 3. Распределение электронной плотности для кристалла HN_3 в отсутствие давления (а) и при давлении 10 ГПа (в) (в логарифмической шкале). Распределение деформационной плотности в отсутствие давления (б) и при давлении 10 ГПа (г)

друг друга. В молекулярном слое наблюдается сближение молекул, но при этом сами они практически не деформируются. При обычных условиях кратчайшее расстояние между атомом азота одной молекулы и водорода другой равно $1,84 \text{ \AA}$. Под давлением 5 и 10 ГПа оно сокращается до 1,69 и $1,48 \text{ \AA}$ соответственно. Расстояние между крайним атомом азота одной молекулы и центральным атомом азота соседней молекулы также сокращается с 3,04 до 2,75 и $2,50 \text{ \AA}$. Сближение молекул хорошо наблюдается на рис. 3, где видно увеличение количества общих контуров электронной плотности между молекулами.

Расстояние между атомами N_1 одной молекулы и атомом водорода соседней молекулы уменьшается с $1,865$ до $1,646 \text{ \AA}$, и это сопровождается увеличением заселенности перекрытия с $0,052$ до $0,056 e$, что свидетельствует об усилении межмолекулярной азот-водородной связи. Заметим, что полученное значение заселенности совпадает с расчетным значением для тетрамера $(\text{NH}_3)_4$ [36].

Расстояние между центральным атомом азота N_2 и крайним N_3 в соседней молекуле также уменьшается с $3,077$ до $2,655 \text{ \AA}$. Такому сближению способствует тот факт, что атомы N_2 имеют положительный заряд, а атомы N_3 — отрицательный, и абсолютное значение этих зарядов увеличивается с ростом давления. Таким образом, давление создает предпосылки для полимеризации молекулярного слоя.

Для химической связи это означает, что заселенности перекрытия электронных оболочек атомов азота N_1 и водорода H уменьшается с $0,269$ ($P = 0$ ГПа) до $0,248 e$ ($P = 10$ ГПа), и химическая связь между ними ослабляется. Наоборот, $P_{\text{N}_2-\text{N}_3}$ увеличивается с $0,599$ до $0,636 e$, а $P_{\text{N}_1-\text{N}_2}$ уменьшается с $0,382$ до $0,371 e$, при том что длина этой связи уменьшается с $1,223$ до $1,210 \text{ \AA}$. Таким образом, давление стимулирует разрыв связи внутри молекулы HN_3 и образование N_2 .

Рис. 4. Плотность состояния HN_3

Качественные характеристики химической связи, представленные на картах электронной плотности, отражаются в количественных избыточных зарядах атомов. После определения заселенности атомов по схеме Малликена было установлено, что при переходе от молекулы к кристаллу, а также последующее увеличение давления приводит к увеличению всех модулей зарядов атомов. Например, заряд атома азота N_1 в изолированной молекуле равен

0,399 e . Этот же атом в кристалле имеет заряд 0,536 e (0 ГПа), 0,568 e (5 ГПа) и 0,586 e (10 ГПа).

Структурные изменения, вызванные гидростатическим давлением, должны отражаться и в электронном энергетическом спектре. Электронная структура HN_3 для остовных и валентных состояний методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии исследована в [37].

В энергетическом спектре остовных $\text{N}1s$ -электронов изолированной молекулы имеется три линии: $3a'$ (N_1) $-390,9$ эВ, $1a'$ (N_2) $-394,7$ эВ, $2a'$ (N_3) $-391,8$ эВ, что с учетом сдвижки на уровень вакуума 8,2 эВ совпадает с вертикальными ионизационными энергиями $\text{N}1s$ состояний рентгеновского спектра HN_3 [37]. Химический сдвиг $1s$ -уровней между атомами N_1 и N_2 составляет 3,8 эВ, между N_1 и N_3 0,9 эВ, N_2 — N_3 2,9 эВ. Аналогичные значения в [37]: 4,1, 0,9 и 3,6 эВ. Химический сдвиг $1s$ -уровней кристалла совпадает с результатами для молекулы. Внешнее давление 10 ГПа предсказуемо приводит к незначительному расщеплению, которое становится равным 3,9, 0,9 и 3,0 эВ соответственно.

Энергии валентных молекулярных состояний HN_3 : $-23,83$ эВ (симметрия молекулярной орбитали $4a'$), $-19,25$ эВ ($5a'$), $-9,48$ эВ ($6a'$), $-6,39$ эВ ($1a''$), $-6,38$ эВ ($7a'$), $-4,88$ эВ ($8a'$), $-1,38$ эВ ($9a'$). Энергия верхней заполненной молекулярной орбитали (МО) симметрии $2a''$ принята за нуль. Она образована π -орбиталями крайних в азиде атомов азота, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы, и является антисвязывающей. Нижняя незапятанная МО имеет s — p гибридный характер, и ее энергия в принятой системе отсчета равна 6,39 эВ.

На рис. 4 представлена плотность состояний азиды водорода в отсутствие и при давлении 10 ГПа. Вершина валентной зоны выбрана за точку отсчета. Ширина запрещенной зоны кристаллического HN_3 , определенная в рамках гибридного функционала, равна 6,14 эВ, что несколько меньше, чем в свободной молекуле. Минимальный межзонный переход имеет не прямой характер. Все зоны имеют слабую дисперсию, что является характерной особенностью молекулярных кристаллов.

Сжатие кристалла приводит к расщеплению и смещению энергетических уровней, а также увеличению их дисперсии. При этом происходит перекрывание энергетических зон, что проявляется в исчезновении некоторых запрещенных интервалов энергий в плотности состояний. Например, 8 верхних валентных зон имеют ширину 0,7 эВ. Давление 10 ГПа вызывает уширение данной связки зон до 1,2 эВ. При этом данные зоны начинают перекрываться с двумя зонами, которые расположены ниже, что приводит к появлению новой связки зон с шириной 1,4 эВ. Также давление приводит к уменьшению ширины энергетической щели для HN_3 . При давлении 3 ГПа она равна 5,90 эВ, 5 ГПа — 5,76 эВ и 10 ГПа — 5,51 эВ.

В целях обеспечения безопасных рабочих условий в процессе разработки или производства азидов нижний предел разложения HN_3 в атмосфере азота определялся в [38]. Разложения не наблюдали при концентрациях ниже 10 %. При этом, как показано в [20], масштаб времени от начала и до полного разложения составил всего 10 пс, что на порядки меньше, чем у вторичных взрывчатых веществ. Компьютерное моделирование [20] показало, что скорость детонации должна быть оптимальной при значении 6 км/с, а детонационное давление 20 ГПа при температуре 2300 К.

Для определения скорости детонации использовали полуэмпирическую формулу Камлета—Джекобса [39]:

$$D = 1,01(N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1+1,3\rho), \quad (2)$$

где D — скорость детонации (км/с); N — количество молей детонирующего газа на грамм взрывчатого вещества; \bar{M} — средний молекулярный вес данных газов; Q — теплота детонации (кал/г); ρ — плотность взрывчатого вещества (г/см³). Теплоту детонации определяли как разность энтальпий взрывчатого вещества и газообразных продуктов реакции. В настоящей работе использовали реакцию разложения [20]:



Энтальпию вычисляли как сумму полной электронной энергии системы и энергии нулевых колебаний атомов E_0 . Так, для кристаллического HN_3 в расчете на одну молекулу E_{DFT} равна $-164,710$, $E_{\text{disp}} -0,010$, $E_0 0,023$ ат. ед.

Полученное значение энергии разложения равно $5656,77$ кДж/кг, что согласуется с $5250,92$ (DFTB) и $5619,11$ кДж/кг (DFT, B3LYP/6-31G*) [20]. Для типичных взрывчатых веществ теплота детонации составляет ~ 4000 — 7000 кДж/кг. Полученное нами значение скорости детонации равно $7,6$ км/с, что хорошо согласуется с экспериментальным значением, в интервале от $7,1$ до $7,6$ км/с [40, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия (DFT-D3(BJ)) исследовано влияние давления на параметры ячейки и расстояния между атомами кристалла азиды водорода. С использованием уравнения состояния Винета установлено, что молекулярный кристалл HN_3 имеет объемный модуль сжатия, равный $9,26$ ГПа. Гидростатическое давление приводит к сближению плоскостей молекул HN_3 и их смещению относительно друг друга. Также происходит изменение расстояния между центральным атомом азота N_2 и крайним N_3 в соседней молекуле, которое уменьшается с $3,077$ до $2,655$ Å. Таким образом, в молекулярных слоях происходит сближение молекул, что приводит к росту общих контуров электронной плотности между соседними молекулами, что означает принципиальную возможность для полимеризации. Внешнее давление 10 ГПа приводит к уширению верхних валентных энергетических зон и уменьшению ширины запрещенной зоны с $6,14$ до $5,51$ эВ. На основании первопринципных расчетов также определена скорость детонации, которая равна $7,6$ км/с.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.1235.2014К.

Все расчеты были выполнены в центре коллективного пользования "Высокопроизводительные параллельные вычисления" КемГУ (icp.kemsu.ru).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарко В.Е. // Физика горения и взрыва. – 2010. – **46**, № 2. – С. 1 – 14. [Zarko V.E. // Combust., Expl., Shock Waves. – 2010. – **46**, N 2. – P. 121 – 131.]
2. Большова Т.А., Палецкий А.А., Коробейничев О.П., Князев В.Д. // Физика горения и взрыва. – 2014. – **50**, № 1. – С. 3 – 12. [Bolshova T.A., Paletsky A.A., Korobeinichev O.P., Knyazev V.D. // Combust., Expl., Shock Waves. – 2014. – **50**, N 1. – P. 10 – 24.]
3. Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Suntsova M. A. // J. Phys. Chem. A. – 2013. – **117**, N 31. – P. 6835 – 6845.
4. Zhou Y., Yao Y.-W., Qi Q., Fang Y., Li J.-Y., Yao C. // ChemComm. – 2013. – **49**, N 53. – P. 5924-6.
5. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – Netherlands, Amsterdam: Pergamon Press, 1984.
6. Eyster E.H. // J. Chem. Phys. – 1940. – **8**. – P. 135 – 142.
7. Amble E., Daley B.P. // J. Chem. Phys. – 1950. – **18**. – P. 1422 – 1422.
8. Schomaker V.R., Spurr A. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – **64**. – P. 1184 – 1187.
9. Winnewisser B.P. // J. Mol. Spectrosc. – 1980. – **82**. – P. 220 – 223.
10. Moore C.B., Rosengren K. // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**. – P. 4108 – 4115.
11. Nielsen C.J., Sjøgren C.E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1987. – **150**. – P. 361 – 379.

12. Sklenák S., Gatial A., Biskupic S. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 1997. – **397**. – P. 249 – 262.
13. Chen F.-F., Wang F. // Molecules. – 2009. – **14**. – P. 2656 – 2668.
14. Galvão B.R.L., Varandas A.J.C. // J. Phys. Chem. A. – 2013. – **117**, N 19. – P. 4044 – 4050.
15. Evers J., Göbel M., Krumm B. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**, N 31. – P. 12100 – 12105.
16. Eremets M.I., Popov M.Y., Trojan I.A. et al. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**. – P. 10618 – 10623.
17. Prasad D.L.V.K., Ashcroft N.W., Hoffmann R. // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**. – P. 20838 – 20846.
18. Wang X., Li J., Botana J. et al. // J. Chem. Phys. – 2013. – **139**. – P. 164710.
19. Zhang M., Yin K., Zhang X. et al. // Solid State Commun. – 2013. – **161**. – P. 13 – 18.
20. Reed E.J., Rodriguez A.W., Manaa M.R. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2012. – **109**. – P. 038301.
21. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. – 2010. – **132**. – P. 154104.
22. Журавлев Ю.Н., Федоров И.А., Куямов М.Ю. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 425 – 431. [Zhuravlev Yu.N., Fedorov I.A., Kiyamov M.Yu. // J. Struct. Chem. – 2012. – **53**, N 3. – P. 417 – 423.]
23. Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N., Berveno V.P. // Phys. Status Solidi B. – 2012. – **249**. – P. 1438.
24. Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N., Berveno V.P. // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**. – P. 094509.
25. Fedorov I.A., Zhuravlev Y.N. // Chem. Phys. – 2014. – **436-437**. – P. 1 – 7.
26. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
28. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**. – P. 5188 – 5192.
29. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R. et al. CRYSTAL09 (2009) CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Torino.
30. Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 10686 – 10696.
31. Yu S., Zeng Q., Oganov A.R. et al. <http://arxiv.org/abs/1411.1485>.
32. Sorescu D.C., Rice B.M. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**. – P. 6734.
33. Vinet P., Smith J.R., Ferrante J., Rose J.H. // J. Phys. C. – 1986. – **19**. – P. L467.
34. Birch F. // Phys. Rev. – 1947. – **71**. – P. 809.
35. Zhang P., Morokuma K., Wodtke A.M. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 014106.
36. Xia Q.Y., Xiao H.M., Ju X.H., Gong X.D. // Intern. J. Quant. Chem. – 2003. – **94**, N 5. – P. 279 – 286.
37. Lee T.H., Colton R.J., White M.G., Rabalais J.W. // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – **97**. – P. 4845 – 4851.
38. Wiss J., Fleury C., Heuberger C., Onken U. // Org. Process Res. Dev. – 2007. – **11**, N 3. – P. 1096 – 1103.
39. Kamlet M.J., Jacobs S.J. // J. Chem. Phys. – 1968. – **48**. – P. 23.
40. Курбангалина Р.Х., Пацков Е.А., Стесик Л.Н., Яковлева Г.С. // Прикл. мех. техн. физ. – 1970. – № 4. – С. 160 – 165. [Kurbangalina R.K., Patskova E.A., Stesik L.N., Yakovleva G.S. // J. Appl. Mechan. Technic. Phys. – 1970. – **11**, N 4. – P. 672 – 677.]
41. Яковлева Г.С., Курбангалина Р.Х. // Физика горения и взрыва. – 1976. – N 5. – С. 744 – 775. [Yakovleva G.S., Kurbangalina R.K. // Combust. Explos. Shock Waves. – 1976. – **12**. – P. 692.]