

УДК 548.312.5:544.032.3

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА****Ю.Н. Журавлев, И.А. Федоров, М.Ю. Киямов***Кемеровский государственный университет, e-mail: zhur@kemsu.ru**Статья поступила 25 апреля 2011 г.*

Первопринципным методом теории функционала электронной плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала в форме PBE программой PWscf пакета Quantum ESPRESSO с использованием схемы Grimme'06 проведен расчет кристаллической структуры нафталина и антрацена при гидростатическом давлении в интервале 0—2 и 0—20 ГПа соответственно и исследованы их уравнения состояния. Показано, что под давлением объем уменьшается за счет пустот, а сами молекулы практически не деформируются. В модели Слэтера—Дугдейла—Макдональда—Зубарева—Вашенко рассчитан параметр Грюнайзена, который с ростом давления уменьшается от равновесного значения 2,356 (антрацен), 3,226 (нафталин). С использованием уравнения Ми—Грюнайзена при дополнительном условии Ренкина—Гюгонно рассчитано ударное давление, которое повышается по сравнению с холодным при относительном сжатии  $V/V_0$ , меньшем чем 0,7.

**Ключевые слова:** нафталин, антрацен, кристаллическая структура, давление, уравнение состояния, модуль объемного сжатия, параметр Грюнайзена.

**ВВЕДЕНИЕ**

Для исследования межмолекулярных взаимодействий в твердом теле наиболее удобным оказывается изучение структурных изменений, вызванных гидростатическим давлением, поскольку сжатие приводит к изменению межмолекулярного окружения, межатомных и межмолекулярных расстояний. Техника высокого давления является мощным инструментом, позволяющим зондировать межмолекулярные свойства без изменения химического состава материала. Так, в [1] обнаружена димеризация кристаллического антрацена при высоком давлении и сдвиге, и она может служить модельным процессом для исследования реакций присоединения при механическом воздействии [2, 3].

Интерес к исследованию свойств нафталина под высоким давлением вызван обсуждением возможности фазового перехода, который якобы наблюдался в экспериментах по флюоресценции, оптической микроскопии, КР спектроскопии, но в последствии не нашел подтверждения. В [4] показано, что перекристаллизация нафталина под давлением 0,2—0,6 ГПа не привела к формированию новой полиморфной фазы, а прямое сжатие монокристалла до 2,1 ГПа не обнаружило фазового перехода — наблюдается лишь увеличение плотности.

Исследованию влияния давления на кристаллическое строение антрацена посвящено большее количество экспериментальных и теоретических работ. В [5] методом угловой рентгеновской дифракции на синхротронном излучении исследуются структурные параметры антрацена под давлением до 10,2 ГПа. Эти результаты сравниваются в [6] с расчетами зависимостей структурных параметров, выполненными в локальном приближении теории функционала

плотности полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн. Тем же методом, но с расширением базиса за счет включения локализованных орбиталей, исследовано в [7] влияние давления до 10,2 ГПа на межмолекулярную ориентацию, электронные и оптические свойства антрацена.

Кристаллическую структуру антрацена под давлением вплоть до 27,8 ГПа исследовали аналогичным [5] методом с использованием алмазных наковален в [8]. Авторы [9] изучали структуру антрацена под давлением до 9 ГПа с помощью энергодисперсионной рентгеновской дифракции и квазигармонических расчетов динамики решетки и установили между ними превосходное соответствие. В работе [10] моделированием Монте-Карло в изотермически-изобарическом ансамбле молекулярный кристалл антрацена исследуется при комнатной температуре и давлении до 10,5 ГПа. Многие структурные данные суммируются в работе [11], где методами молекулярной динамики с использованием полноатомного силового поля изучается твердое и жидкое состояние нафталина, антрацена и устанавливаются механизмы плавления в широком диапазоне температур и давлений.

Зависимость давления от объема принято записывать в виде изотермического уравнения состояния твердого тела (EOS), различные формы которого можно найти в [12—21]. Параметрами этого уравнения являются равновесный объем  $V_0$ , изотермический модуль объемного сжатия  $B_0$  и его производная  $B'_0$ , определенные при нулевом давлении. Зная эти величины, можно с помощью соответствующей аналитической формулы рассчитывать давления в широком диапазоне изменений объема. В [7—10] применялись различные EOS и  $B_0$ ,  $B'_0$  для антрацена определены (для нафталина эти данные отсутствуют). Однако, как для экспериментальных, так и теоретических исследований наблюдается их большой разброс. Так, для EOS [21] в [8] получены значения модуля и производной — 11,49 ГПа, 5,77, а в [9] 8,4 ГПа и 6,3 соответственно. Для EOS [13] в [5] они равны 6,08 ГПа, 9,78, а в [8] 8,097 ГПа, 8,642. Еще большие различия обнаруживает EOS [12]: 5,539 ГПа, 12,91 в [8] и 4,24 ГПа, 15,97 в [7]. Таким образом, проблема определения оптимального уравнения состояния для ароматических углеводородов, по-видимому, еще не разрешена и в настоящей работе исследуется их новый набор.

Как показывают исследования [11], температура оказывает заметное влияние на структуру изучаемых кристаллов. Одновременный учет зависимости давления от объема и температуры является весьма сложной задачей, и она обычно решается с помощью уравнений Ми—Грюнайзена [22], где ударное давление разделяется на тепловые и холодные составляющие, а связь между ними осуществляется через параметр Грюнайзена. Определение этого параметра в зависимости от объема также является целью настоящей работы.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет кристаллической структуры выполнен в рамках теории функционала плотности с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [23] методом псевдопотенциала [24] с использованием программы PWscf [25], которая является частью пакета Quantum ESPRESSO [26]. Использовали  $3 \times 4 \times 2$   $k$ -точек в зоне Бриллюэна по схеме Монкхорста—Пака. Энергия обрезки плоских волн равна 55 Ry. Для учета дисперсионных сил применяли схему Grimme'06 [27], а радиусы Ван-дер-Ваальса взяты из работы [28].

Феноменологические формы для изотермических уравнений состояния твердых тел используются для изучения отношения между давлением  $P$  и сжатием  $V/V_0$  при данной температуре. Сами уравнения состояния получены с использованием различных моделей потенциалов межатомных взаимодействий, которые, как правило, представляют собой степенные или экспоненциальные функции расстояний. В качестве критерия применимости того или иного EOS можно использовать предельные для  $P \rightarrow \infty$  ( $V \rightarrow 0$ ) значения производной  $B'_\infty$ , для которой в [29] установлено значение, не меньшее чем  $5/3$ . В свою очередь,  $B'$  определяет параметр Грюнайзена, предельное значение  $\gamma_\infty$  которого также должно быть ограниченным:  $1/2$  или  $2/3$

для параметра первого порядка, 0 для второго и 1/3 для третьего [29—31]. Исходя из этого, мы остановились на нескольких уравнениях, которые удобно записать через безразмерную величину  $x = (V/V_0)^{1/3}$  следующим образом:

$$P = \frac{3B_0}{2} [x^{-7} - x^{-5}] \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4)(x^{-2} - 1) \right] \quad [12], \quad (1)$$

$$P = 3B_0 \frac{1-x}{x^2} \exp \left\{ \frac{3}{2} (B'_0 - 1)(1-x) \right\} \quad [13], \quad (2)$$

$$P = 3B_0 x^{-5} (1-x) \exp(3(B'_0 - 3)(1-x)/2) \quad [14], \quad (3)$$

$$P = \frac{3B_0 x^{-4}}{3B'_0 - 5} \left( \exp \left( \frac{3B'_0 - 5}{3} (1-x^3) \right) - 1 \right) \quad [15], \quad (4)$$

$$P = \frac{3B_0 x^{-4}}{3B'_0 - 8} \left[ \left( 1 - \frac{1}{t} + \frac{2}{t^2} \right) (\exp(t \cdot y) - 1) + y \left( 1 + y - \frac{2}{t} \right) \exp(t \cdot y) \right], \quad y = 1 - x^3, \quad t = B'_0 - \frac{8}{3} \quad [16]. \quad (5)$$

Анализ этих и других EOS можно найти, например, в [17—20].

Зависимость параметра Грюнайзена от объема определяется соотношением

$$\gamma = \frac{B'(x)}{2} - \frac{t(B(x) - B'(x)P(x))}{3B(x) - 2tP(x)} - \frac{1}{6}, \quad (6)$$

где  $P(x)$  задается формулами (1)—(5), а объемный модуль  $B(x) = -V \left( \frac{dP}{dV} \right) = -\frac{x}{3} \left( \frac{dP}{dx} \right)$  и его пер-

вая производная  $B'(x) = -\frac{x}{3B} \left( -\frac{x}{3} \left( \frac{d^2P}{dx^2} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{dP}{dx} \right) \right)$  могут быть рассчитаны численно или по

аналитическим формулам [19, 20, 30]. Выражение (6) применимо для различных типов твердых тел, поскольку получено из фундаментальных соотношений между тепловым давлением и тепловой энергией.

Параметр  $t = 0$  в (6) соответствует теории Слэтера [32],  $t = 1$  — Дугдейла—Макдональда [33],  $t = 2$  — теории свободного объема Зубарева—Ващенко [34]. Теория [32] дает лучшие значения для небольших сжатий, а [33], наоборот, больших. В [31] полагается, что параметр  $t$  изменяется с объемом в пределах от 0 ( $P = 0$ ) до 2,5 ( $P \rightarrow \infty$ ). Равновесное значение параметра Грюнайзена  $\gamma_0$  получается из (6), если  $P$  положить равным нулю.

Полагаем, что к рассматриваемым материалам применимо уравнение состояния Ми—Грюнайзена в форме, связывающей давление  $P$ , удельную внутреннюю энергию  $E$  и удельный объем  $V$  по формуле

$$P = P_C + \gamma \frac{(E - E_C)}{V}, \quad (7)$$

где  $E_C, P_C$  — упругие составляющие внутренней энергии и давления, связанные исключительно с силами взаимодействия, действующими между атомами тела, и равные давлению и удельной внутренней энергии при абсолютном нуле температуры, почему их называют "холодными". Ударное давление  $P$  и энергия  $E$  связаны между собой дополненным условием Ренкина—Гюгонио  $E = \frac{1}{2} P(V_0 - V)$ , и это позволяет записать выражение

$$P_H(x) = \frac{P_C(x) - \gamma(x) \cdot 3x^{-3} \int_x^1 x^2 P_C(x) dx}{1 - \gamma(x)(x^{-3} - 1)/2}, \quad (8)$$

для расчета которого надо знать зависимость давления от объема (1)—(5) и зависимость параметра Грюнайзена  $\gamma(x)$  (6).

Т а б л и ц а 1

Постоянные кристаллической решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), угол  $\beta$  (град.) и объем элементарной ячейки  $V$  (Å<sup>3</sup>)

Параметр	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$V$
Нафталин					
Наст. работа	8,1904	5,9993	8,5840	124,002	349,67
[ 35 ], 239 К	8,213	5,9727	8,6745	123,388	355,30
[ 36 ]	7,68	5,76	8,35	125,7	300,0
Антрацен					
Наст. работа	8,5494	6,0151	11,0647	125,120	465,42
[ 37 ], 297 К	8,553	6,016	11,172	124,6	473,2
[ 37 ], 94 К	8,4144	5,9903	11,0953	125,293	456,47
[ 9 ], 293 К	8,557	6,012	11,186	124,24	477,3
[ 10 ], 298 К	8,16	5,93	11,18	121,2	462,74
[ 36 ]	8,18	5,90	11,11	122,5	452,2

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов в элементарной ячейке

Атом	Нафталин			Антрацен		
	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C1	0,0836	0,0205	0,3312	0,0880	0,0317	0,3703
C2	0,1108	0,1638	0,2224	0,1172	0,1595	0,2824
C3	0,0465	0,1058	0,0365	0,0589	0,0836	0,1402
C4	0,0714	0,2501	-0,0794	0,0858	0,2106	0,0477
C5	0,0085	0,1881	-0,2591	0,0297	0,1326	-0,0911
C6				0,0568	0,2598	-0,1859
C7				0,0008	0,1799	-0,3213
H1	0,1332	0,0687	0,4736	0,1339	0,0925	0,4788
H2	0,1813	0,3251	0,2773	0,1848	0,3222	0,3195
H3	0,1422	0,4109	-0,0234	0,1536	0,3736	0,0849
H4	0,0302	0,3004	-0,3458	0,1239	0,4226	-0,1486
H5				0,0235	0,2800	-0,3920

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нафталин (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) и антрацен (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) кристаллизуются в моноклинную структуру с пространственной группой симметрии  $P2_1/a$  и двумя молекулами в элементарной ячейке, занимающими положения (0,0,0) и (0,1/2,1/2). Молекулы располагаются послойно вдоль оси  $a$  и их оси наклонены по отношению друг к другу так, что образуется структура, которую называют "елочка". Полученные в результате полной оптимизации геометрии кристалла постоянные решетки приведены в табл. 1, а координаты атомов в элементарной ячейке — в табл. 2. В табл. 1 также для сравнения записаны литературные данные.

Сопоставление наших и экспериментальных данных показывает удовлетворительное совпадение с учетом температуры, от которой структурные параметры сильно зависят. Имеющиеся теоретические данные [ 36 ] уступают по точности нашим, особенно это касается угла  $\beta$ . Вместе с тем значения равновесного объема элементарной ячейки всегда меньше, чем экспериментальное, и это обусловлено недооценкой параметров решетки  $b$  и  $c$ .

Гидростатическое сжатие кристаллов приводит к уменьшению объема и межатомных расстояний. Постоянные  $a$ ,  $b$ ,  $c$  убывают с ростом давления, причем  $a$  довольно быстро, тогда как

Т а б л и ц а 3

Параметры уравнений состояния (1)—(5)  $V_0$  (Å<sup>3</sup>),  $B_0$  (ГПа),  $B'_0$

Тип уравнения	Нафталин			Антрацен		
	$V_0$	$B_0$	$B'_0$	$V_0$	$B_0$	$B'_0$
Murnaghan [21]	349,728	9,462	7,39	464,171	13,25	4,797
Birch EOS (1)	349,512	9,457	8,397	464,805	11,672	6,328
Vinet EOS (2)	349,561	9,458	8,162	464,712	11,448	6,613
Holzappel EOS(3)	349,571	9,457	8,119	464,64	11,665	6,378
Brennan-Stacey (4)	349,595	9,456	8,008	464,853	11,359	6,586
Shanker EOS (5)	349,646	9,469	7,949	464,304	11,653	6,408

моноклинный угол  $\beta$  растет. Известно, что в интервале 0—3 ГПа параметры структуры ароматических углеводородов изменяются довольно быстро, а в последующем плавно. Параметр  $a$  уменьшается быстрее, чем  $b$  и  $c$ , примерно в 2 раза; в свою очередь,  $c$  опережает  $b$ . Изменение угла  $\beta$  в нафталине имеет сложный характер и это не находит подтверждения в эксперименте [4]. Наоборот, в антрацене угол увеличивается по закону, близкому к линейному.

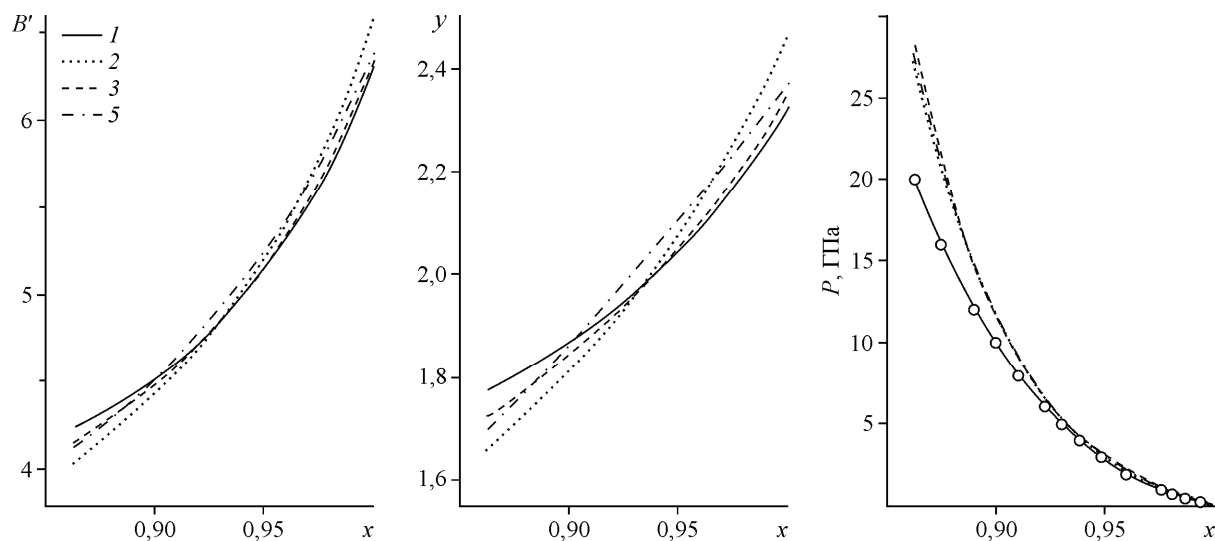
Изменения постоянных решетки антрацена следующие: при давлении 10,2 ГПа  $a$  уменьшается на 13,6 % (13,9 % в [5]); для  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  использовались данные [37]),  $b$  на 8,9 % (8,8 % [5]),  $c$  на 5,33 % (6,1 % [5]), моноклинный угол  $\beta$  на 1,1 % (2 % [5]),  $V$  на 26,8 % (28 % [5]); при давлении 22,7 ГПа  $a$  ~20,5 % (18,1 % в [8]); также использовались данные [37]),  $b$  ~14,1 % (12,3 % [8]),  $c$  ~8,3 % (8,1 % [8]), моноклинный угол  $\beta$  2,0 % (3,1 % [8]),  $V$  ~40,5 % (36,8 % [8]).

Межатомные расстояния в молекулах нафталина и антрацена практически не изменяются с ростом давления, и их уменьшение носит линейный характер с коэффициентом для C—C ~ -0,002, C—H ~ -0,001. Наоборот, кратчайшие расстояния между атомами углерода соседних молекул убывают со скоростью порядка 0,18 в нафталине и 0,08 в антрацене и для расстояний H—H на 0,12 и 0,05 соответственно. Разные значения коэффициентов в C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> и C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> обусловлены различными интервалами изменений давления: 0—2 и 0—20 ГПа соответственно. Таким образом, всестороннее сжатие нафталина и антрацена приводит к относительно быстрому уменьшению объема элементарной ячейки, которое происходит за счет сокращения пустот, тогда как сами молекулы практически не деформируются.

Перейдем теперь к исследованию уравнения состояния. В табл. 3 приведены значения  $V_0$ ,  $B_0$ ,  $B'_0$ , полученные из уравнений состояния (1)—(5) подгонкой под наши расчетные зависимости  $P(V)$ . Murnaghan EOS [21] приводится исключительно для сравнения с литературными данными.

Все уравнения состояния дают близкие значения равновесного объема  $V_0$ , модуля сжатия  $B_0$ , но различные для  $B'_0$ . Кривые  $P(V)$  воспроизводятся уравнениями (1)—(5) с коэффициентом корреляции, близким к 1. Сравнение с литературными данными показывает, что в нашем случае значение модуля  $B_0$  несколько больше, а производной  $B'_0$  меньше.

Рассмотрим предельные при  $P \rightarrow \infty$  значения производной модуля всестороннего сжатия  $B'_\infty$  и рассчитанного по формуле (6) параметра Грюнайзена  $\gamma_\infty$ . Для уравнений (1)—(5)  $B'_\infty$  принимает значения: 3, 2/3, 5/3, 4/3, 2,0 соответственно и, таким образом, требованиям [29] удовлетворяют уравнения (1), (3) и (5). Параметр  $\gamma_\infty$  принимает значения 4/3, 1/6, 2/3, 1/2 и 1/2 и условиями [29—31] удовлетворяют уравнения (4) и (5). Рассчитанные в соответствии с [29] параметры Грюнайзена второго порядка дают предельные нулевые значения для всех EOS и для третьего порядка соответственно 2/3, 1/3, 1/3, 0, 1. Таким образом, анализ предельных значений параметров показывает, что всем условиям удовлетворяет уравнение (3).



Зависимости производной модуля объемного сжатия  $B'(x)$ , параметра Грюнайзена  $\gamma(x)$  и ударного давления  $P_H(x)$  от относительного сжатия (кружками обозначено расчетное холодное давление, а линия, которая через них проходит, — подогнанные уравнения состояния (1)—(5))

Модуль  $B$  увеличивается с ростом давления одинаково для всех EOS, так что в антрацене при  $P = 20$  ГПа его значение равно 106 ГПа. На рисунке приведены зависимости производной  $B'(x)$ , параметра Грюнайзена  $\gamma(x)$  и ударного давления  $P_H(x)$ . Видно, что  $B'$  и  $\gamma$  убывают с ростом давления (уменьшения объема). Если для  $B'$  равновесное значение максимально для EOS (2) и минимально для (1), то при  $x < 0,9$  ситуация является обратной. Аналогичным образом меняется и параметр Грюнайзена ( $t = 2$ ). При этом для  $x = 0,928$  для всех EOS, кроме (5),  $\gamma$  и  $B'$  принимают одинаковые значения. Аналогично рисунку изменяются параметры в нафталине.

Ударное давление (8) для приведенного на рисунке интервала  $x$  для всех EOS имеет практически одинаковое значение. Оно совпадает с холодным при малом сжатии и начинает опережать его при  $x < 0,9$ . Формально это связано с тем, что знаменатель (8) стремится к нулю при  $x$ , равных для (1)—(5) 0,76, 0,72, 0,75, 0,81, 0,72 соответственно, и это означает ограниченность (8) малыми сжатиями. Фактически такое поведение  $P_H(V)$  означает рост при сжатии тепловой энергии  $E_T = E - E_C$ , т.е. разогрев материала, и, прежде всего, за счет увеличения частот внутримолекулярных колебаний. Как показывают наши расчеты, это могут быть высокоэнергетические моды симметрии  $b_{3g}$  (3151, 3232  $\text{см}^{-1}$ ),  $a_g$  (3176, 3244  $\text{см}^{-1}$ ),  $b_{1u}$  (3130, 3231  $\text{см}^{-1}$ ) и  $b_{2u}$  (3151, 3220  $\text{см}^{-1}$ ), которые характеризуются крайне незначительными смещениями атомов углерода и большими амплитудами атомов водорода. В этой связи отметим работу [38], где на примере полупроводникового селена показано, что при ударном сжатии происходит его металлизация, обусловленная значительным повышением температуры вплоть до плавления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный расчет кристаллической структуры молекулярных кристаллов нафталина и антрацена под давлением  $P$  в интервалах 0—2 и 0—20 ГПа показал, что постоянные решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  уменьшаются с ростом  $P$ , а моноклинный угол  $\beta$  увеличивается, и это приводит к относительно быстрому уменьшению объема элементарной ячейки  $V$  за счет пустот, тогда как сами молекулы практически не деформируются. Установленные зависимости параметров решетки от давления хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Рассчитанные зависимости  $P(V)$  подгонялись под известные уравнения состояния Birch, Vinet, Holzapfel, Brennan-Stacey, Shanker и определялись их параметры, с помощью которых в модели Слэтера—Дугдейла—Макдональда—Зубарева—Ващенко вычислены параметры Грюнайзена. Показано, что предельным  $P \rightarrow \infty$  условиям удовлетворяет Holzapfel EOS, и параметр



Грюнайзена для него уменьшается от равновесного значения 2,356 (антрацен), 3,226 (нафталин) с ростом давления. Ударное давление превышает холодное, что связано с увеличением тепловой составляющей, которая оценивается по уравнению Ми—Грюнайзена.

Работа поддержана проектом № 2.1.1/1230 АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В. // Докл. АН. – 2000. – **371**, № 1. – С. 59.
2. Таплин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **49**, № 4. – С. 609.
3. Таплин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А., Друганов А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 664.
4. Fabbiani F.P.A., Allan D.R., Parsons S., Pulham C.R. // Acta Crystallogr. – 2006. – **B62**. – P. 826.
5. Oehzelt M., Resel R., Nakayama A. // Phys. Rev. B. – 2002. – **66**. – N 174104.
6. Oehzelt M., Weinmeier K., Heimela G. et al. // High Pressure Research. – 2002. – **22**. – P. 343.
7. Hummer K., Puschig P., Ambrosch-Draxl C. // Phys. Rev. B. – 2003. – **67**. – N 184105.
8. Oehzelt M., Heimel G., Resel R. et al. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 2. – P. 1078.
9. Oehzelt M., Aichholzer A., Resel R. et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – **74**. – N 104103.
10. Murugan N.A., Jha P.C. // Mol. Phys. – 2009. – **107**, N 16. – P. 1689.
11. Bordat P., Brown R. // J. Chem. Phys. – 2009. – **130**. – N 124501.
12. Birch F. // J. Geophys. Res. – 1978. – **83**. – P. 1257.
13. Vinet P., Rose J.H., Ferrante J., Smith J.R. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – **1**. – P. 1941.
14. Holzappel W.B. // Rep. Prog. Phys. – 1996. – **59**. – P. 29.
15. Stacey F.D., Brennan B.J., Irvine R.D. // Geophys. Surveys. – 1981. – **4**. – P. 189.
16. Shanker J., Kushwah S.S., Kumar P. // Physica B. – 1997. – **239**. – P. 337.
17. Cohen R.E., Gülsersen O., Hemley R.J. // Amer. Mineralogist. – 2000. – **85**. – P. 338.
18. Alchagirov A.B., Perdew J.P., Boettger J.C. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – N 224115.
19. Kushwah S.S., Shanker J. // Physica B. – 1998. – **253**. – P. 90.
20. Pandey A.K. // Der Pharma Chemica. – 2009. – **1**, N 1. – P. 78.
21. Murnaghan F.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1944. – **30**. – P. 244.
22. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1968.
23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
24. Rappe A.M., Rabe K.M., Kaxiras E., Joannopoulos J.D. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**. – P. 1227.
25. Barone V., Casarin M., Forrer D. et al. // Comput. Chem. – 2009. – **30**. – P. 934.
26. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – N 395502.
27. Grimme S. // J. Comput. Chem. – 2006. – **27**. – P. 1787.
28. Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 7384.
29. Shanker J., Singh B.P., Jitendra K. // Cond. Matter Physics. – 2009. – **12**, N 2. – P. 205.
30. Singh P.K. // Indian J. Pure and Applied Physics. – 2010. – **48**. – P. 403.
31. Burakovsky L., Preston D.L. // J. Phys. Chem. Sol. – 2004. – **65**, N 8-9. – P. 1581.
32. Slater I.C. Introduction in the chemical physics. – N. Y.; L.: McGraw Book company, Inc., 1935.
33. Dugdale J.S., McDonald D. // Phys. Rev. – 1953. – **89**. – P. 832.
34. Зубарев В.Н., Ващенко В.Я. // Физика твердого тела. – 1963. – **5**. – С. 886.
35. Brock C.P., Dunitz J.D. // Acta Crystallogr. – 1982. – **B38**. – P. 2218.
36. Hannewald K., Stojanovic V.M., Schellekens T.J.M., Bobbert P.A. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**. – N 075211.
37. Brock C.P., Dunitz J.D. // Acta Crystallogr. – 1990. – **B46**. – P. 795.
38. Гилев С.Д. // Журн. техн. физики. – 2006. – **76**, N 7. – P. 41.