

УДК 538.911:538.915

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА
3,3'-ДИАМИНО-4,4'-АЗО-1,2,4-ТРИАЗОЛА****Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Статья поступила 21 марта 2015 г.

На основе теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия проведено исследование кристаллической структуры и электронных свойств $C_4H_8N_{12}O_6$ и $C_4H_8N_{10}Cl_2O_8$. Вычислены параметры атомной структуры, заселенности связей, атомные заряды, энергетические и пространственные распределения электронов. Показаны различия в исследуемых характеристиках, связанные с неэквивалентностью атомов. Выявлена частично ковалентная природа анион-катионных связей. Установлена катионная природа нижних незанятых состояний, что приводит к малой по сравнению с другими нитратами и перхлоратами ширине запрещенной зоны $\sim 1,7$ эВ.

DOI: 10.15372/JSC20160304

Ключевые слова: нитрат, перхлорат, комплексный катион, кристаллическая структура, химическая связь, электронные состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Азотосодержащие соединения на основе C/N гетероароматических колец относятся к классу энергетических материалов и в последние годы интенсивно исследуются [1—7]. Одним из способов улучшить их энергетические свойства является ионизация гетероароматических колец, поскольку ионные соединения более привлекательны, чем их атомноподобные нейонные аналоги [8—12]. Недавно были синтезированы новые энергетические соли — нитрат и перхлорат 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола (DATN $C_4H_8N_{12}O_6$ и DATP $C_4H_8N_{10}Cl_2O_8$) [13]. Эти соли имеют хорошие термические и детонационные свойства, которые в ряде случаев превосходят аналогичные для TNT, TATB, HMX [14—16] и представляют оптимальный баланс между энергией и стабильностью.

При нормальных условиях DATN кристаллизуется в моноклинную структуру $P2_1/c$ с двумя формульными единицами ($Z = 2$), тогда как DATP относится к триклинной сингонии $P\bar{1}$, $Z = 1$ [13]. На рис. 1 представлены элементарные ячейки DATN (а), DATP (б) и соответствующие формульные единицы (в и г). Формульные единицы состоят из комплексного катиона 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола и нитрат- (перхлорат)-аниона. Комплексный DAT катион имеет 11 неэквивалентных атомов: два углерода (C1, C2), четыре водорода (H1, H2, H3, H4), пять азота (N1, N2, N3, N4, N5). Нитрат-анион содержит три неэквивалентных атома кислорода (O1, O2, O3), тогда как перхлорат-анион — четыре (см. рис. 1). Кристаллические структуры DATN и DATP были определены методом рентгенодифракционного анализа. Однако определение точного расположения атомов водорода является известной проблемой рентгенографии [17], поэтому более точное изучение атомной структуры водородосодержащих соединений требует либо нейтронографических измерений [18], либо первопринципных вычислений [19].

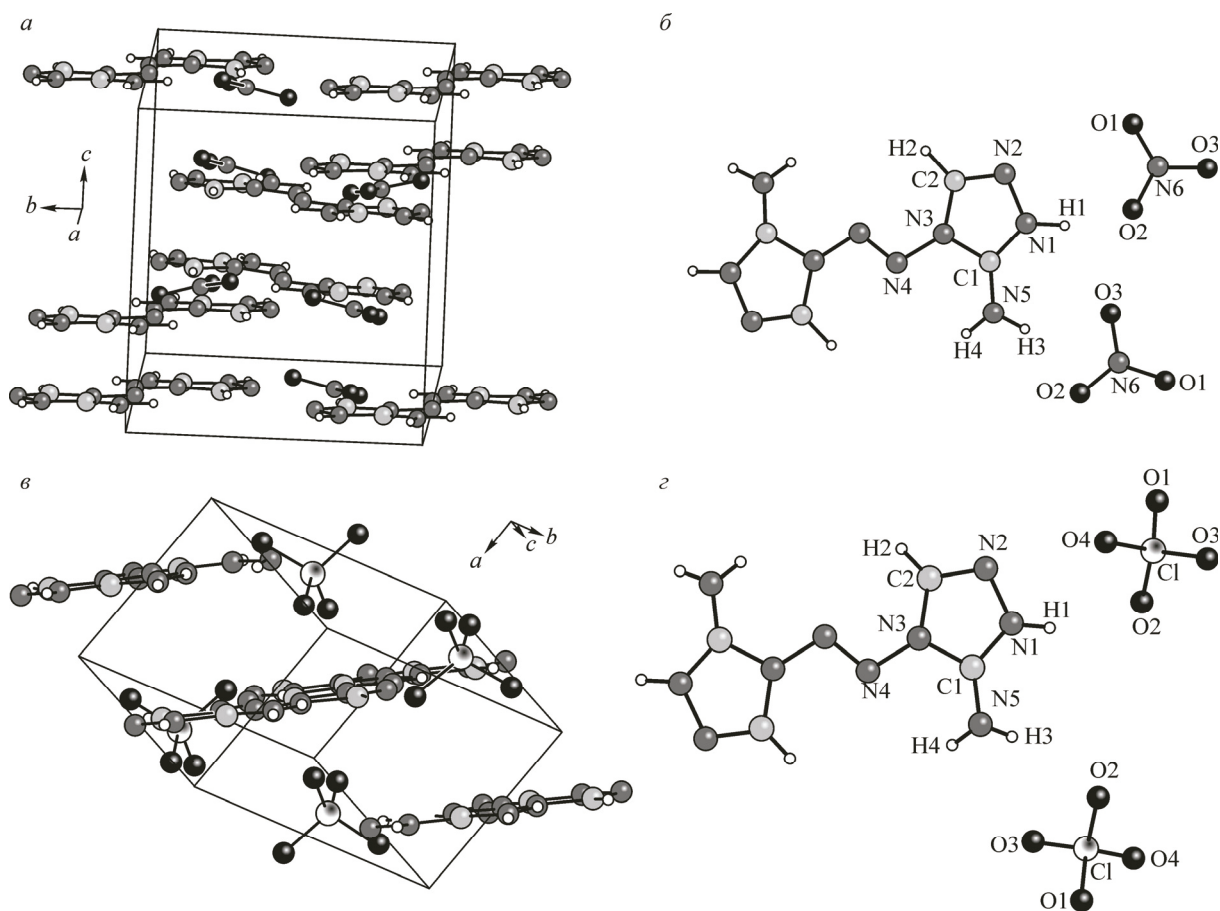


Рис. 1. Структуры DATN и DATP — элементарные ячейки (а и в), формульные единицы (б и г)

Электронные структуры DATN и DATP к настоящему времени не изучены. Электронные свойства нитратов и перхлоратов с более простыми катионами (АТА (3-азидо-1,2,4-триазол), Li, Na, K, NH₄) изучались как экспериментальными [20—23], так и теоретическими методами [24—33].

Отмечено, что для их зонной структуры характерно наличие практически плоских валентных зон и незанятых зон локализованных анионных возбуждений. Эти анионные зоны молекулярного характера отделены энергетическим промежутком от последующих незанятых зон. Из первых принципов установлено, что внутримолекулярные возбуждения играют существенную роль в интерпретации оптических свойств. Установлена ковалентная связь внутри нитрат-, перхлорат-анионов и ионная связь между катионами и анионами. В отличие от нитратов щелочных металлов, АТАН, нитрат и перхлорат аммония имеют комплексные катионы с внутренней ковалентной связью, т.е. они имеют как молекулярный анион, так и молекулярный катион. Кроме того, интересной особенностью NH₄NO₃, NH₄ClO₄ и АТАН является водородная связь, которая наряду с ионной соединяет анионы с катионами.

Теория функционала плотности (DFT) является эффективным инструментом в моделировании и прогнозировании физических и химических свойств широкого спектра материалов [34]. Во многих случаях результаты, полученные через DFT-расчеты, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными. Поскольку нитраты и перхлораты содержат молекулярные комплексы, важным является учет слабого межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Для энергетических материалов DFT может предсказать свойства, которые будут находиться в хорошем согласии с экспериментом, если обменно-корреляционный функционал скорректирован для описания слабых межмолекулярных взаимодействий [35—43]. В настоя-

щей работе на основе теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки проведено первое теоретическое исследование структуры и электронных свойств нитрата и перхлората 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола (DATN и DATP).

МЕТОД РАСЧЕТА

В настоящей работе геометрия и электронная структура для DATN и DATP были изучены с помощью пакета CRYSTAL09 [44], который использует базисный набор линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) в рамках теории функционала плотности. Достоинством ЛКАО-базиса является возможность непосредственного анализа локальных характеристик распределения электронной плотности (заселенности связей, атомные заряды). В DFT вычислениях использовали стандартный базис 6-31G* и градиентное приближение к обмену и корреляции в варианте PBE [45].

Для того чтобы учесть межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка, используются полуэмпирические схемы дисперсионной коррекции, которые включены в стандартное DFT-описание. В настоящем исследовании использовали наиболее хорошо известную схему Гримма [46], учитывающую дисперсионное взаимодействие на основе демпфированных атом-атомных потенциалов. Полную энергию систем определяли выражением $E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}$, где E_{DFT} — обычная энергия Кона—Шэма, а E_{disp} — дисперсионная поправка. Для DATN и DATP энергии E_{disp} составляют заметные величины: $-1,9$ и $-2,3$ эВ/формул. ед. соответственно.

Расчет атомной структуры был проведен минимизацией полной энергии, межатомных сил и смещений. Поскольку экспериментальные структурные параметры отвечают температуре отличной от нуля ($T \neq 0$ K), необходим учет теплового расширения. Поэтому согласно алгоритму Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno [47] допускали релаксацию всех атомов и параметров решетки при фиксированном объеме, равном экспериментальному. Таким же образом тепловые эффекты учитывались при оптимизации структуры PETN [48].

Заселенность электронных оболочек атомов и заселенность перекрывания оболочек соседних атомов (заселенность связи P_{AB} между атомами А и В) рассчитывали по схеме Малликена. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали схему Монкхорста—Пака с сеткой $4 \times 4 \times 4$. Сходимость по энергии не хуже 10^{-7} эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 для DATN и DATP представлены рассчитанные геометрические параметры (параметры решетки a , b , c , α , β , γ и длины связей $R_{\text{A—B}}$) и для сравнения имеющиеся экспериментальные рентгеноструктурные данные [13]. Рассчитанные величины параметров решетки и длин связей N—C (N1—C1, N2—C2, N3—C1, N3—C2, N5—C1), N—N (N1—N2, N3—N4, N4—N4), N6—O1,2,3, Cl—O1,2,3,4 отличаются от экспериментальных менее чем на 3 и 5 % для DATN и DATP соответственно. Нумерация атомов ведется согласно рис. 1. Что касается рассчитанных длин связей N—H (N1—H1, N5—H3, N5—H4) и C2—H2, то они оказываются меньше экспериментальных значений на $\sim 20 \div 30$ %. Рассчитанные длины водородных связей H—O (H1—O2, H2—O1, H3—O2, H3—O3, H4—O1, H4—O3) нитрата и H—O (H1—O2, H1—O4, H2—O1, H2—O4, H3—O2, H3—O4, H4—O1) перхлората также существенно отличны от экспериментальных. Эти отличия для длин связей N—H, C2—H2 и H—O связаны с известной проблемой определения точного расположения атомов водорода в рамках рентгеновской дифракции [17]. Также расчетные значения длин связей N—H, заниженные на ~ 20 % в сравнении с рентгенографическими, были получены для ATAN [28, 49] и TATB [39, 50]. Более точное экспериментальное изучение атомной структуры водородосодержащих соединений требует нейтронографических измерений, для которых согласие с расчетными результатами может быть не хуже 1 % [51].

Кристаллические решетки DATN и DATP анизотропны и c/a для них составляет 1,3 и 1,9 соответственно (см. табл. 1). Для нитрата в сравнении с перхлоратом длины связей внутри комплексного DAT катиона незначительно отличаются. Так, длины связей N—C и N—N стабильны

Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки a, b, c (Å), α, β, γ (град.)
и длины связей R_{A-B} (Å) для DATN, DATP

Геометрические параметры		a, b, c	α, β, γ	R_{N-C}	R_{N-N}	$R_{N6(Cl)-O}$	R_{N-H}, R_{C2-H2}	R_{H-O}
DATN	Расчет	7,405	90,00	1,353	1,378	1,270	1,056	1,645
		8,732	103,89	1,303	1,363	1,274	1,036	2,324
		9,600	90,00	1,390	1,267	1,265	1,037	2,344
				1,402			1,090	1,943
				1,320				1,898
								2,551
	Эксперимент [13]	7,256	90,00	1,327	1,389	1,243	0,891	1,958
		8,827	105,70	1,283	1,371	1,242	0,874	2,364
		9,796	90,00	1,369	1,239	1,241	0,869	2,160
				1,397			0,931	2,262
				1,302				2,123
								2,506
DATP	Расчет	4,952	97,19	1,348	1,377	1,519	1,036	1,896
		7,169	94,50	1,306	1,363	1,528	1,027	2,469
		9,383	96,34	1,388	1,265	1,491	1,031	2,356
				1,402		1,497	1,088	2,427
				1,316				2,013
								2,487
								1,865
	Эксперимент [13]	4,946	97,49	1,331	1,383	1,448	0,869	2,172
		7,152	94,12	1,288	1,374	1,445	0,769	2,575
		9,503	99,29	1,372	1,245	1,426	0,803	2,488
				1,390		1,432	0,935	2,552
				1,300				2,433
								2,609
								2,136

в рамках 1 % относительно перехода от кристаллического пространства DATN к кристаллическому пространству DATP. При этом изменения длин связей N—H достигают ~2 %. Наименьшие длины связей N—C отвечают связи N2—C2 и N5—C1, с помощью которой реализуется соединение аминогруппы с гетероароматическим кольцом. Наибольшие длины имеют связи N3—C1 и N3—C2. Атом N3 связан также с атомом N4 и длина N3—N4 значительно (~8 %) больше длины связки N4—N4 гетероароматических колец.

Различия $R_{N6(Cl)-O}$, R_{N-H} , рассчитанных для неэквивалентных атомов, составляют менее 2 %, тогда как экспериментальные R_{N-H} для перхлората отличаются на ~10 %. Как видно из таблицы, кратчайшая длина водородной связи для DATN и DATP составляет $R_{H1-O2} = 1,645$ и $R_{H4-O1} = 1,865$ Å соответственно, что на 16 и 13 % меньше их экспериментальных значений [13].

Энергии сублимации DATN и DATP, вычисленные как энергии кристаллов за вычетом энергий газа катионов и анионов, составили 1753 и 1558 КДж/моль соответственно, что больше энергий сублимации ряда других энергетических солей [52]. Характер химической связи можно определить, исследуя распределение электронной плотности. На рис. 2 представлены распределения полной электронной плотности для DATN (а), DATP (б). Интервалы между изолиниями составляют $0,01 e/\text{Å}^{-3}$. Видно, что внутри комплексного DAT-катиона и нитрат(перхлорат)-

увеличение заряда Q_{C2} в результате электронного перетока $C2 \rightarrow N2, N3$. Заряд Q_{H2} меньше зарядов атомов $N1, N3, N4$, связанных с $N1, N5$, поскольку электроотрицательность углерода меньше, чем азота. Вследствие электронных переносов $H1 \rightarrow N1$ и $H3, H4 \rightarrow N5$, заряды $N1$ и $N5$ существенно больше заряда атома $N2$. Поскольку $N4$ связан только с атомами азота, его заряд практически отсутствует. Заряды атомов нитрат(перхлорат)-анионов Q_{N6}, Q_{Cl}, Q_O согласуются с соответствующими величинами для нитратов и перхлоратов щелочных металлов [29].

Полный заряд DAT-катиона составил $+1,3 |e|$ и $+1,5 |e|$ для DATN и DATP соответственно, что указывает на ионную составляющую химической связи между DAT и нитрат(перхлорат)-комплексами. Заселенности связей комплексного DAT-катиона нитрата имеют значения, близкие соответствующим величинам для перхлората, особенно P_{N-C} и P_{N-N} . При этом наибольшие заселенности отвечают ковалентным связям $N2-C2, N5-C1$ и $C2-H2$, тогда как наименее прочными оказываются связи $N3-N4$. Заселенности водородных связей имеют заметные величины, в особенности для $H1-O2$ и $H4-O1$. Для DATP заселенности анионных и водородных связей меньше, чем для DATN. Для заселенностей водородных связей нитрата DATN имеет место следующее соотношение $P_{H1-O2} > P_{H4-O1} > P_{H3-O3}$, что коррелирует с $R_{N6-O2} > R_{N6-O1} > R_{N6-O3}$. Аналогично для DATP порядок величин заселенностей водородных связей $P_{H1-O2} > P_{H4-O1} > P_{H3-O4}$ соотносится с длинами связей $Cl-O$ как $R_{Cl-O2} > R_{Cl-O1} > R_{Cl-O4}$. Таким образом, длина связи $N-O$ ($Cl-O$) для атома кислорода, участвующего в образовании наиболее сильной водородной связи, является максимальной. Заселенности водородных связей с участием $H4$ больше, чем с участием $H3$, и имеет место $R_{N5-H4} > R_{N5-H3}$. Отметим, что заселенности связей $H-O$ в качестве квантово-механического критерия для анализа водородных связей использовались также в работе [53].

Различия зарядовых состояний неэквивалентных атомов приводит к различиям их энергетических спектров. Так, для DATN химический сдвиг C_{1s} -остовных уровней для атомов углерода $C1$ и $C2$ составляет $\Delta E(C_{1s}) = 1,9$ эВ (табл. 3). Энергетические смещения N_{1s} -состояний $N1$ относительно $N2$ равны 0,8, для $N4$ и $N5$ $\Delta E(N_{1s}) = 2,1$ эВ, однако максимальным ($\Delta E(N_{1s}) = 5,5$ эВ) химический сдвиг оказывается для атомов $N5$ и $N6$, поскольку их зарядовые состояния различаются более чем на $1 |e|$. Различия в энергиях O_{1s} -остовных состояний для неэквивалентных атомов кислорода составляют $\sim 0,1$ эВ. Что касается химических сдвигов для остовных состояний DATP, то они близки соответствующим сдвигам для DATN с точностью до 0,1 эВ.

На рис. 3 представлены полная и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для нитрата DATN и перхлората DATP. Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю, нумерация неэквивалентных атомов ведется согласно рис. 1.

Энергетические распределения состояний для неэквивалентных атомов различны. В спектре полной $N(E)$ выделяются узкие полосы молекулярного характера, которые имеют анионную и катионную природу. Так, для валентной области спектра DATN максимумы полос при энергиях $-10,4, -8,6, -6,0, -4,0, -3,5, -3,1, -0,9$ эВ отвечают преимущественно катионным состояниям. При этом пик при $-10,4$ эВ отвечает преимущественно C, N -состояниям, а максимум

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные энергии $1s$ -уровней неэквивалентных атомов для DATN, DATP

$E, \text{эВ}$	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}	$E, \text{эВ}$	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}
DATN	-272,86	-382,74	-510,66	DATP	-272,73	-382,77	-510,63
	-270,97	-381,93	-510,63		-270,94	-381,95	-510,65
		-383,92	-510,57			-383,85	-510,60
		-383,65				-383,58	-510,57
		-381,51				-381,41	
		-387,05					

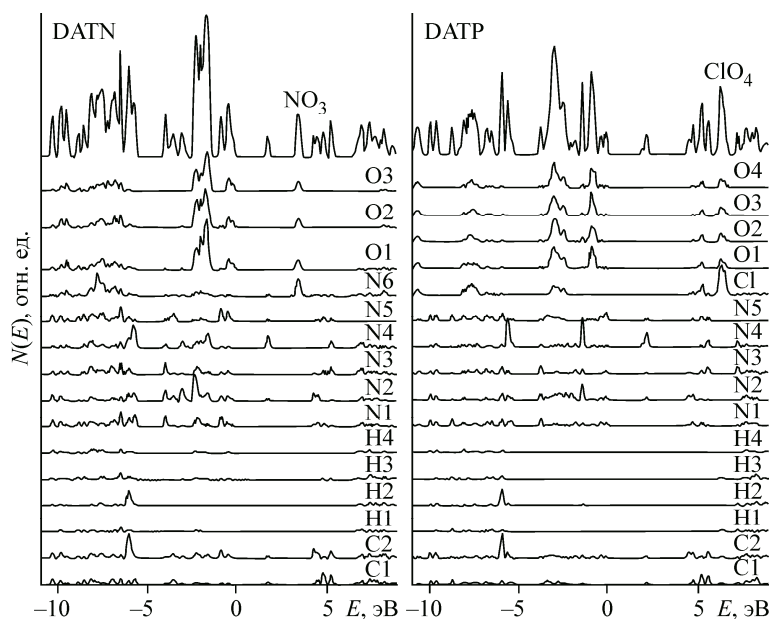


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для DATN и DATP

при $-8,6$ эВ состояниям азота. Для пика при -6 эВ определяющим является парциальный вклад состояний N, C2 и H2. Состояния с энергиями $-4,0$ и $-3,1$ эВ формируются состояниями азота N1, N2, N3 и N2, N4 соответственно, тогда как пик при $-3,5$ эВ отвечает состояниям C и N5. Природа пика при $-0,9$ эВ в основном определяется состояниями атомов C2, N1, N5. Область гибридных анион-катионных состояний лежит в интервале $-8,4 \div -6,4$ эВ. Максимумы полос при $-0,4$ и $-1,7$ эВ отвечают преимущественно анионным состояниям O1,2,3. Что касается природы незанятых состояний, то анионную природу имеют только состояния, отвечающие полосе при $3,5$ эВ. В формировании нижних незанятых состояний определяющими являются катионные состояния N4 и ширина запрещенной зоны E_g составляет $1,7$ эВ.

Следует отметить, что E_g для нитратов щелочных металлов, нитрата аммония и ATAN составляет значительно большие величины $\sim 3-4$ эВ [28, 32, 33], что связано с отсутствием у нитратов с более простыми катионами связи N4—N4, которая характерна для комплексного DAT-катиона. Максимум полосы при $4,4$ эВ отвечает преимущественно катионным состояниям C2 и N2, максимум при $4,9$ эВ соответствует состояниям C1, N1, N3 и N5, тогда как максимум при $5,4$ эВ происходит из состояний C1, C2, N3 и N4. Область катионных состояний лежит в интервале $6,6 \div 9,0$ эВ и формируется как состояниями C и N, так и состояниями атомов водорода.

Энергетическое распределение катионных состояний перхлората DATP в целом качественно подобно нитрату DATN. В валентной области энергетического спектра DATP выделяются полосы анионных состояний O1,2,3,4 с максимумами при $-3,1$ и $-0,9$ эВ. В области незанятых состояний при $6,3$ эВ выделяется пик анионной природы, отвечающий состояниям C1 и O перхлорат-аниона. Ширина запрещенной зоны $1,8$ эВ существенно меньше $E_g \sim 5-6$ эВ [25, 32, 33] перхлоратов щелочных металлов и аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры и электронных свойств нитрата и перхлората 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола проведено посредством программного пакета CRYSTAL09 в рамках метода DFT-D. Рассчитаны геометрические параметры, энергии сублимации, зарядовые распределения, заселенности связей, атомные заряды, химические сдвиги и плотности состояний. В результате проведенных расчетов установлено, что величины параметров решетки и длин связей

N—C, N—O, Cl—O отличаются от экспериментальных значений для DATN и DATP менее чем на 3 и 5 % соответственно, тогда как длины связей с участием водорода меньше рентгенографических на ~20÷30 %. Длины связей N—C и N—N стабильны в рамках 1 % относительно перехода от кристаллического пространства DATN к кристаллическому пространству DATP. При этом изменения длин связей N—H достигают ~2 %. Кратчайшая длина водородной связи для DATN и DATP составляет 1,645 и 1,865 Å соответственно. Энергии сублимации имеют значительные величины. Внутри комплексного DAT-катиона и нитрат(перхлорат)-аниона химическая связь является существенно ковалентной и имеется ковалентная составляющая анион-катионной связи. Заряды атомов комплексного DAT-катиона нитрата отличаются от соответствующих зарядов перхлората незначительно. Зарядовые состояния неэквивалентных атомов существенно различны, что приводит к значительным химическим сдвигам до ~5,5 эВ. Заселенности связей комплексного DAT-катиона нитрата имеют значения, близкие соответствующим величинам для перхлората, особенно P_{N-C} и P_{N-N} . Заселенности водородных связей имеют заметные величины. Для DATP заселенности анионных и водородных связей меньше, чем для DATN. Имеет место корреляция между заселенностями водородных связей и длинами связей. Длина связи N—O (Cl—O) для атома кислорода, участвующего в образовании наиболее сильной водородной связи, является максимальной. Энергетические распределения состояний для неэквивалентных атомов различны. В спектре плотности состояний выделяются узкие полосы молекулярного характера, которые имеют анионную и катионную природу. Энергетическое распределение катионных состояний перхлората DATP в целом качественно подобно нитрату DATN. В формировании нижних незанятых состояний определяющими являются N-катионные состояния и ширина запрещенной зоны составляет ~1,7 эВ, что значительно меньше, чем для других нитратов и перхлоратов с более простыми катионами без связки N—N, которая характерна для комплексного DAT-катиона. Для нитрата и перхлората в области незанятых состояний анионную природу имеют только состояния, отвечающие полосам при 3,5 и 6,3 эВ соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 3.1235.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qi C., Li S., Li Y. et al. // Chem.-Eur. J. – 2012. – **18**. – P. 16562.
2. Lin Q., Li Y., Qi C. et al. // Mater. Chem. A. – 2013. – **1**. – P. 6776.
3. Liu W., Lin Q., Yang Y. et al. // Chem.-Asian. J. – 2014. – **9**. – P. 479.
4. Li S., Shi H., Sun C. et al. // J. Chem. Crystallogr. – 2009. – **39**. – P. 13.
5. Hirshberg B., Denekamp C. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 17681.
6. Zhao X., Qi C., Zhang L. et al. // Molecules. – 2014. – **19**. – P. 896.
7. Huynh M., Hiskey M., Chavez M. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 12537.
8. Xiang F., Zhu W., Xiao H. // J. Mol. Model. – 2013. – **19**. – P. 3103.
9. Klapotke T.M., Sabate C.M. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – **34**. – P. 5350.
10. Lin Q., Li Y., Wang Z. et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**. – P. 666.
11. Thottampudi V., Shreeve J.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**. – P. 19982.
12. Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Rev. – 2011. – **111**. – P. 7377.
13. Liu W., Li S., Li Y. et al. // J. Mater. Chem. A. – 2014. – **2**. – P. 15978.
14. Zhang Y., Guo Y., Joo Y. et al. // Chem.-Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 10778.
15. Nandi A., Kasar S., Thanigaivelan U. et al. // Org. Process Res. Dev. – 2012. – **16**. – P. 2036.
16. Wang R., Xu H., Guo Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 11904.
17. Fucke K., Steed J. // Water. – 2010. – **2**. – P. 333.
18. Nishiyama Y., Chanzy H., Wada M. et al. // Advances in X-ray. Anal. – 2002. – **45**. – P. 385.
19. Ortega I., Escribano R., Fernandez D. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **378**. – P. 218.
20. Calabrese A., Hayes R. // J. Electron. Spectr. Related Phen. – 1975. – **1**. – P. 1.
21. Connor J., Hiller L., Saunders V. et al. // Mol. Phys. – 1972. – **23**. – P. 81.
22. Considine M., Connor J., Hiller I. // Inorg. Chem. – 1977. – **16**. – P. 1392.
23. Preobrajenski A., Vinogradov A., Krasnikov S. et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**. – P. 115116.

24. McCarthy M.I., Peterson K.A., Hess W.P. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 6708.
25. Zhu W., Wei T., Xiao H. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**. – P. 4688.
26. Aydinol M., Mantese J., Alpay S. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – **19**. – P. 496210.
27. Sorescu D.C., Thompson D.L. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 720.
28. Liu Y., Zhang L., Wang G. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**. – P. 16153.
29. Журавлёв Ю.Н., Корабельников Д.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1070.
30. Журавлёв Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 216.
31. Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V., Poplavnoi A.S. Perchlorates: Production, Uses and Health Effects. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2011.
32. Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V. // Phys. Solid. State. – 2009. – **51**. – P. 69.
33. Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V. // Rus. Phys. J. – 2009. – **52**. – P. 965.
34. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**. – P. 18A301.
35. Sorescu D.C., Rice B.M. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**. – P. 6734.
36. Vaitheeswaran G., Babu K., Yedukondalu N. // Current. Sci. – 2014. – **106**. – P. 1219.
37. Yedukondalu N., Ghule V.D., Vaitheeswaran G. // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**. – P. 174701.
38. Landerville A.C., Conroy M.W., Budzevich M.M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – **97**. – P. 251908.
39. Fedorov I.A., Zhuravlev Yu.N. // Chem. Phys. – 2014. – **436**. – P. 1.
40. Hunter S., Coster P., Davidson A. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – **119**. – P. 2322.
41. Babu K., Vaitheeswaran G. // Chem. Phys. Lett. – 2014. – **592**. – P. 132.
42. Appalakondaiah S., Vaitheeswaran G., Lebegue S. // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**. – P. 184705.
43. Appalakondaiah S., Vaitheeswaran G., Lebegue S. // Chem. Phys. Lett. – 2014. – **605**. – P. 10.
44. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. CRYSTAL09 User's Manual. – Torino: University of Torino, 2009.
45. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
46. Grimme A.D. // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**. – P. 18A301.
47. Broyden C.G. // J. Appl. Math. – 1970. – **6**. – P. 222.
48. Valenzano L., Slough W., Perger W. // AIP. Conf. Proc. – 2012. – **1426**. – P. 1191.
49. Xue H., Gao Y., Twamley B. et al. // J. Mater. Chem. – 2005. – **17**. – P. 191.
50. Cady H., Larson A. // Acta Cryst. – 1965. – **18**. – P. 485.
51. Fortes A., Wood I., Alfe D. et al. // Acta Cryst. – 2014. – **B70**. – P. 948.
52. Joo Y.H., Shreeve J.M. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**. – P. 8431.
53. Bendic C., Enache M., Volanschi E. // J. Molec. Graph. Modell. – 2005. – **24**. – P. 10.