

На правах рукописи



Корабельников Дмитрий Васильевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕЖАТОМНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Кемерово 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Научный консультант: **Журавлев Юрий Николаевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Козлова Светлана Геннадьевна**, доктор физико-математических наук, ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» СО РАН, г. Новосибирск, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред
Кулькова Светлана Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН, г. Томск, главный научный сотрудник лаборатории физики нелинейных сред
Сидельников Анатолий Анатольевич, доктор химических наук, ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии» СО РАН, г. Новосибирск, старший научный сотрудник лаборатории химии твердого тела

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Защита диссертации состоится «5» апреля 2024 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.315.09 при ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» по адресу: 650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6, ауд. 1118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» и на сайте

<https://kemsu.ru/science/dissertation-councils/diss-24-2-315-09/protects/55972/>

Автореферат разослан « » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., доцент



Звеков Александр Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы определяется отсутствием системного исследования атомной структуры, межатомных взаимодействий и физико-химических свойств оксианионных кристаллов, необходимого для выявления закономерностей и разработки стратегии управления свойствами. Особенностью оксианионных кристаллов является наличие молекулярных оксианионов AO_n^{m-} , в которых атомы кислорода химически связаны с центральным атомом А. Поэтому их исследование требует перехода на уровень, где рассматриваются как внешние (катион-анион), так и внутрианионные структурные параметры и взаимодействия. Макроскопическое поведение кристаллов, в конечном счете, определяется их микроскопическими характеристиками, такими как структура и межатомные взаимодействия. Изучение свойств соединений на основе понимания особенностей их структуры и межатомных взаимодействий – фундаментальная проблема кристаллохимии и материаловедения. Между тем, детальная информация о межатомных взаимодействиях и их закономерностях необходима для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Представляет интерес установить, как будут меняться особенности атомной структуры, межатомных взаимодействий и свойств оксианионных кристаллов в зависимости от размерности кристаллов, типа и химического состава катиона, наличия молекул воды и сорта лигандов.

Важно, что оксианионные кристаллы находят широкое и разнообразное практическое применение. Нитраты, хлораты и перхлораты используются в качестве окислителей в ракетном топливе, во взрывчатых, пиротехнических и теплоаккумулирующих составах, а также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах. В последние годы, энергетические соли, к числу которых относятся и некоторые оксианионные кристаллы с органическими катионами, привлекают значительное внимание ввиду многих преимуществ их свойств по сравнению с традиционными молекулярными кристаллами. Известно, что сильная анизотропия сжимаемости может приводить к появлению микротрещин. Контроль качества топлив осуществляется методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Поэтому, актуально изучение упругих, колебательных и тепловых свойств энергетических окислителей, входящих в состав топлив. Особый интерес в последние годы вызывает исследование наноструктурированных материалов, включая энергетические наноматериалы. Перхлорат гуанидиния в частности является нелинейным оптическим и сегнетоэлектрическим материалом, а также привлекателен для обеспечения контроля температуры. Перхлораты обнаружены на Марсе, следовательно, они могут быть полезны для дальнейших исследований этой планеты. При марсианских условиях существуют моно- и дигидрат перхлораты натрия. Хлорат натрия применяется как нелинейный оптический материал, нитрат бария в лазерах на вынужденном комбинационном рассеянии (КР). Сульфаты используются для приготовления огнеупорных соединений, в качестве рентгеноконтрастного и твердого смазочного материала, в керамике. Кроме того, нитраты и сульфаты являются минеральными компонентами угля.

Квантово-механические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) - эффективный способ моделирования на атомном уровне и прогнозирования структуры и физико-химических свойств соединений. DFT обеспечивает компромисс между точностью моделирования и имеющимися вычислительными ресурсами, что особенно важно для исследования сложных кристаллов. Вычислительные процедуры все чаще применяются для поиска новых материалов.

Степень разработанности темы исследования. Атомная структура оксианионных кристаллов изучалась методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Однако рентгенография не дает точные атомные позиции и длины связей для водородсодержащих соединений, а нейтронография не всегда обеспечивает получение надежной структурной информации ввиду теплового движения молекулярных структурных единиц. Квантово-топологический анализ электронной плотности, который дает информацию о наличии и природе связывающих межатомных взаимодействий, выполнен лишь для некоторых оксианионных кристаллов. При этом экспериментальные исследования топологических характеристик электронной плотности осложняет проблема деконволюции теплового движения и электронной плотности даже при низких температурах. Таким образом, структура, электронная плотность и межатомные взаимодействия оксианионных кристаллов изучены недостаточно.

Далее, свойства поверхности оксианионных кристаллов, определяющие их взаимодействие с окружением, систематически не изучены. Также недостаточно изучено влияние на оксианионные кристаллы внешнего давления. Расчеты адекватно представляют свойства, при условии, что обменно-корреляционный функционал скорректирован для учета слабых дисперсионных взаимодействий. Однако имеющиеся результаты компьютерного моделирования для оксианионных кристаллов носят фрагментарный характер и их систематический анализ не проводился. Отсутствует системное исследование изменений атомной структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия молекул воды и органических лигандов.

Цель работы: систематическое исследование изменений атомной структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий, электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов в зависимости от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в них молекул воды и органических лигандов, размерности (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления на основе квантово-механического моделирования.

В соответствии с поставленной целью, для оксианионных кристаллов решались следующие задачи:

1) Проведение теоретических расчетов кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также характеристик электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств кристаллов.

2) Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от типа и химического состава катиона и аниона, наличия в кристаллах молекул воды и органических лигандов.

3) Установление зависимостей кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств от размерности кристалла (2D-поверхность, 3D-объем) и внешнего давления.

4) Выявление взаимосвязей атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий с электронными, упругими, колебательными и тепловыми свойствами.

Научная новизна работы заключается в том, что на основе расчетов впервые установлены взаимосвязи микроскопических характеристик и широкого набора макроскопических свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) различных типов кристаллических соединений с молекулярными оксианионами, что позволило провести интерпретацию природы этих свойств на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, выявить закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, а также выработать стратегию управления свойствами. В результате достигнут новый уровень знаний:

Установлены количественные закономерности изменений ширины запрещенной зоны оксианионных кристаллов в зависимости от электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в критических точках связей (КТС), а также колебательных, упругих и тепловых свойств в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона вдоль линий связей. Выявлены закономерности изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера катиона вдоль линии связи металл-кислород.

Проведена классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей на электростатические и частично ковалентные, а также установлены закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей. Выявлены корреляции электронной плотности в КТС с длиной и заселенностью Н-связей. На примере катионов серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ установлена возможность существования между катионами связывающих частично ковалентных взаимодействий.

Выявлена и интерпретирована на микроуровне существенная зависимость электронных и упругих свойств оксианионных кристаллов от типа катиона (катион металла или органический катион) и наличия молекул воды (безводный кристалл или гидрат). Для нитрата 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружена отрицательная линейная сжимаемость и установлены её микроскопические механизмы (сжимаемость водородных связей, деформация мотивов с водородными связями).

Выявлены закономерности изменения параметров атомной и электронной структуры для поверхности (2D-структура) по сравнению с их значениями в объеме (3D), и зависимости этих изменений от размера катиона. Показано, что

в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ взаимодействие нанослоя пероксида и оксида металла с поверхностью кристалла приводит к увеличению длины и ослаблению его внутрианионных связей, и это может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

Показано, что сжимаемость внутрианионных связей на порядок меньше, чем металл-кислородных, что обуславливает возможность анизотропии сжимаемости оксианионных солей металлов как проявление анизотропии химической связи. Установлено изменение характера зависимости ширины запрещенной зоны от давления при замене катион металла → органический катион, увеличении размера катиона и гидратации. Выявлено, что под давлением заряды катионов уменьшаются, электронная плотность в КТС увеличивается и происходит изменение характера водородных связей.

Предложен простой подход к полуэмпирическому вычислению уравнения состояния $P(V, T)$ и оценке влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании только одного экспериментального параметра – равновесного объема ячейки при заданной температуре, что является важным для изучения свойств при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

Показана роль внутрианионных колебаний в формировании температурной зависимости теплоемкости и проведена интерпретация последней на этой основе. Показано, что низкие величины высокотемпературной теплопроводности (меньше $2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) характерны для оксианионных кристаллов. Установлены закономерности изменения тепловых свойств кристаллов с давлением в зависимости от размера катиона и центрального атома аниона.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии микроскопического подхода к исследованию свойств кристаллов и закономерностей для них на основе комбинации расчетных методов теории функционала плотности и кристаллохимических представлений. Работа вносит вклад в развитие углубленных систематических знаний в области физической химии оксианионных кристаллов. Результаты исследования расширяют существующие представления о роли атомной структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий в формировании различных свойств кристаллов с молекулярными оксианионами. Проведенная интерпретация свойств оксианионных кристаллов на микроскопическом (атомном и субатомном) уровне, развитые представления о частично ковалентном характере связей, модификации свойств с помощью давления, а также об отрицательной линейной сжимаемости и её микроскопических механизмах позволяют понять микроскопическую природу и механизмы формирования свойств, закономерности их изменения в изоанионных и изокатионных рядах, влияние внешнего давления на свойства, а также достичь нового уровня знаний в отношении к бинарным соединениям. Изученное влияние гидратации и размерности (2D- поверхность, 3D- объем) на свойства позволяет понять роль молекул кристаллической воды и размерности

в их формировании. Предложенный подход для полуэмпирического расчета уравнения состояния и влияния давления на структуру при заданных температурах позволяет изучить свойства при заданных внешних условиях на основе корреляций «структура-свойство».

Практическая значимость работы состоит в том, что на основе расчетов предсказаны практически важные свойства (электронные, упругие, колебательные, тепловые) оксианионных кристаллов. Установленные закономерности изменения свойств оксианионных кристаллов позволяют выделить круг потенциальных объектов, для которых можно ожидать те или иные интересные свойства, что может помочь в поиске новых функциональных материалов. Даны рекомендации по стратегии управления свойствами и поиска кристаллов с заданными свойствами. Предсказана перспективная сфера применения оксианионных кристаллогидратов в качестве материалов с отрицательной линейной сжимаемостью, которые могут использоваться в датчиках давления и несжимаемых композитах. Детальная информация о различных межатомных взаимодействиях и их закономерных изменениях также важна для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Разработанный полуэмпирический расчетный подход применим для предсказания уравнения состояния и влияния давления на структуру кристаллов при заданных температурах. Полученные результаты могут быть использованы при обучении студентов и аспирантов физических и химических направлений, а также служить в качестве справочного материала.

Положения, выносимые на защиту:

1) Количественные закономерности изменений структурных параметров оксианионных кристаллов в зависимости от размера катиона. Классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей как электростатических и частично ковалентных, а также закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в КТС, электроотрицательностей атомов, длин и заселенностей связей, внешнего давления. Возможность существования между катионами частично ковалентных связей на примере катионов серебра в $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$.

2) Атомная структура поверхности оксианионных кристаллов. Закономерности изменения внутрианионных связей при переходе от объема (3D) к поверхности (2D) кристаллов. Изменения внутрианионных связей в результате взаимодействия нанослоя пероксида и оксида с поверхностью в системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$.

3) Корреляции электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов с размером и электроотрицательностью катиона и центрального атома аниона, электронной плотностью в КТС, типом катиона (катион металла $\rightarrow$ органический катион), наличием кристаллической воды (гидратацией), изменением размерности (3D $\rightarrow$ 2D), взаимодействием с поверхностью (адсорбцией) нанослоя оксида и пероксида, а также модификация свойств с помощью внешнего давления. Разработанная на их основе стратегия

управления свойствами и поиска кристаллов с заданными свойствами, в том числе уникальными (отрицательная линейная сжимаемость).

4) Анизотропия сжимаемости оксианионных кристаллов как проявление особенностей структуры и химической связи. Отрицательная линейная сжимаемость и её микроскопические механизмы для оксианионных кристаллов со сложными катионами, кристаллогидратов и нитрата с органическими лигандами.

5) Полуэмпирический подход к уравнению состояния $P(V, T)$ и изучению влияния давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании экспериментального равновесного объема ячейки при заданной температуре. Подход позволяет проследить модификацию свойств в зависимости от давления и температуры согласно взаимосвязи «структура-свойство».

6) Роль внутренних колебаний молекулярных анионов с сильными связями (внутрианионных колебаний) в формировании температурной зависимости молярной теплоемкости оксианионных кристаллов и интерпретация последней на этой основе.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя квантово-механические расчёты атомной и электронной структуры, а также физико-химических свойств оксианионных кристаллов на основе теории функционала плотности. Расчеты проведены в локализованном базисе с помощью программного пакета CRYSTAL. Межатомные взаимодействия изучены на основе квантово-топологического анализа электронной плотности по Бейдеру и анализа по Малликену. Использован микроскопический подход к исследованию свойств кристаллов и закономерностей для них на основе комбинации расчетов методом функционала плотности и кристаллохимических представлений. Поверхность моделировалась с помощью ультратонких 2D- пленок (слэбов). Уравнение состояния и влияние давления на структуру перхлората гуанидиния при заданной температуре оценивались на основе полуэмпирических вычислений.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов квантовой химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты находятся в разумном качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными, не противоречат фундаментальным представлениям физикохимии и могут быть интерпретированы на микроскопическом уровне. Полученные результаты согласуются с имеющимися расчетными данными других авторов, полученными в базисе плоских волн. Сформулированные выводы являются взаимно согласованными и не содержат внутренних противоречий. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора состоит в выполнении расчетов характеристик структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств оксианионных кристаллов. Результаты диссертационной работы, представленные в защищаемых положениях, получены лично автором. Автору принадлежат интерпретация полученных результатов, обобщение и формулировка научных положений, основных выводов. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, сформулированные в выводах и защищаемых положениях диссертации.

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены на Международных научных конференциях «Актуальные проблемы физики твёрдого тела» (Минск, 2009, 2011, 2013, 2018); на Российских конференциях с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013, 2018); на Международных научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2014, 2018); на Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); на Международной конференции «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2018); на Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); на Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019); на Международном научном семинаре «Структурные особенности модифицирования материалов» (Обнинск, 2021); на Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2021).

Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», № 2.1.1/1230; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2011-2013 годы)», № 16.740.11.0591 (руководитель); ГЗ Минобрнауки РФ (2014-2016 годы), № 3.1235.2014К/ПЧ; ГЗ Минобрнауки РФ (2017-2019 годы), № 15.3487.2017/ПЧ, РФФИ (2022-2023 годы), № 22-22-20026 (руководитель).

Публикации: по теме диссертации опубликованы 39 работ, в том числе 1 глава в зарубежной монографии (индексируется Scopus и Web of Science), 24 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК, из них 8 - в международных изданиях первого и второго квартиля (все индексируются Scopus и Web of Science) и 14 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 359 страниц, включая 150 рисунков, 85 таблиц и список литературы из 455 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены новизна и значимость работы, а также представлены научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор экспериментальных и теоретических исследований кристаллической структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов. Анализ литературы показал, что большинство работ посвящено 3D оксианионным кристаллам с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. В то же время недостаточно изучены изменения их структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств в зависимости от катиона и аниона, а также влияние давления на их свойства. Не установлены закономерности этих изменений, позволяющие разработать стратегию управления свойствами на микроскопическом уровне и поиска кристаллов с заданными свойствами. Систематически не изучены 2D поверхности оксианионных кристаллов, определяющие их взаимодействие с окружением. Мало изучены особенности водородной связи, электронные свойства и сжимаемость для кристаллов со сложными органическими катионами и кристаллогидратов. Экспериментальные данные по длинам водородных связей нуждаются в уточнении. Отсутствует системное исследование изменений структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и свойств в зависимости от типа катиона (металл $\rightarrow$ органический катион), наличия молекул воды (безводный кристалл $\rightarrow$ гидрат) и органических лигандов.

Во **второй главе** излагаются основные подходы и приближения, лежащие в основе расчётов характеристик структуры, электронной плотности, межатомных взаимодействий и электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств. В данной работе расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) и метода ЛКАО, реализованного в программном комплексе CRYSTAL. Дисперсионное взаимодействие учитывалось согласно схеме Гримма (DFT-D). Предложен подход для полуэмпирического вычисления уравнения состояния и полуэмпирической оценки влияния давления на структуру кристаллов при заданной температуре, позволяющий существенно упростить расчеты. В этом подходе для расчета изотермических зависимостей от давления используется только один экспериментальный параметр. Обсуждается, что зависимости давления от объема при фиксированных температурах T_0 (изотермы $P(V, T_0)$) могут быть получены посредством смещения на $P_{\text{TH}}(T_0)$ функции *ab initio* давления для статической решетки $P_{\text{ST}}(V)$. При этом тепловое давление $P_{\text{TH}}(T_0)$ должно соответствовать равновесному объему V_0 при фиксированной температуре T_0 . В предлагаемом полуэмпирическом подходе в отличие от *ab initio* расчетов, используются экспериментальные равновесные объемы (при атм. давлении $\sim 10^{-4}$ ГПа) для нахождения теплового давления P_{TH} без *ab initio* расчетов частот. Предлагается положить равновесные объемы V_0 для изотерм $P(V, T_0)$ равными экспериментальным $V_0(T_0)^{\text{expt}}$ (рисунок 1). Таким образом, $P_{\text{TH}}(T_0) = -P_{\text{ST}}(V_0^{\text{expt}})$.

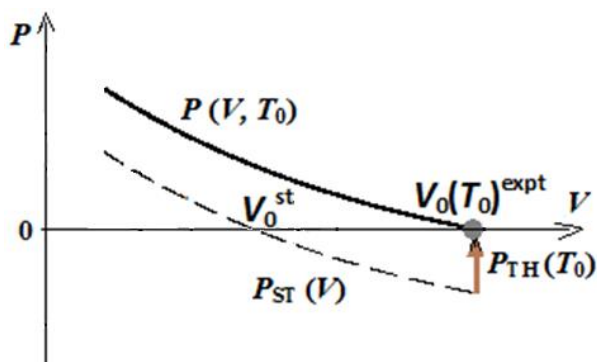


Рисунок 1 – Схема зависимости давления от объема для статической решетки ($P_{ST}(V)$) и для кристалла при фиксированной температуре ($P(V, T_0)$) согласно полуэмпирическому подходу

Межатомные взаимодействия исследованы на основе топологического анализа плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) Бейдера. Визуализация структур выполнена в CrystalExplorer. Поверхность моделировалась с помощью ультратонких 2D- пленок (слэбов).

Третья глава посвящена исследованию структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий оксианионных кристаллов. На рисунке 2 приведены оптимизированные структуры оксианионных кристаллов с катионами металлов. Для KNO_3 приведены структуры фаз нормального и высокого давления KNO_3 -II и KNO_3 -IV (при $P=0.3$ ГПа), соответственно. Величины параметров решетки нитратов щелочных металлов, рассчитанные в рамках метода DFT (функционал PBE), являются завышенными в сравнении с экспериментальными данными X. Wu и сотр., M. Ahtee и сотр. и J.K. Nimmo и B.W. Lucas. Что касается метода DFT-D, то с учетом дисперсионной поправки параметры решетки нитратов уменьшаются, и в результате отличия вычисленных объемов ячеек от экспериментальных становятся на ~ 3 % меньше, чем для метода DFT. В ряде случаев параметры ячейки становятся меньше экспериментальных величин, поскольку приведенные расчетные величины отвечают статической решетке ($T=0$ K). Также показано, что DFT-D метод приводит к лучшему согласию с экспериментом (на ~ 1 %) для длин связей. Таким образом, для нитратов учет дисперсионной поправки приводит к более разумным результатам. Аналогичные выводы были сделаны касаясь влияния дисперсионного взаимодействия Ван-дер-Ваальса на структурные параметры других оксианионных кристаллов.

В ряду нитратов щелочных металлов существует почти линейная зависимость между структурными параметрами и эффективным радиусом катиона R_M . В линейной аппроксимации корреляция с R_M для вычисленных объемов, приходящихся на формульную единицу V_1 , металл-кислородных расстояний R_{M-O} и внутрианионных длин связей R_{N-O} составляет 99.9, 98 и 91 %, соответственно. Показано, что V_1 , R_{M-O} и R_{N-O} увеличиваются с ростом R_M . Структурные параметры V_1 , R_{M-O} и R_{A-O} возрастают с ростом размера катиона и для кристаллов с другими анионами AO_n . Однако имеются количественные различия зависимостей от R_M .

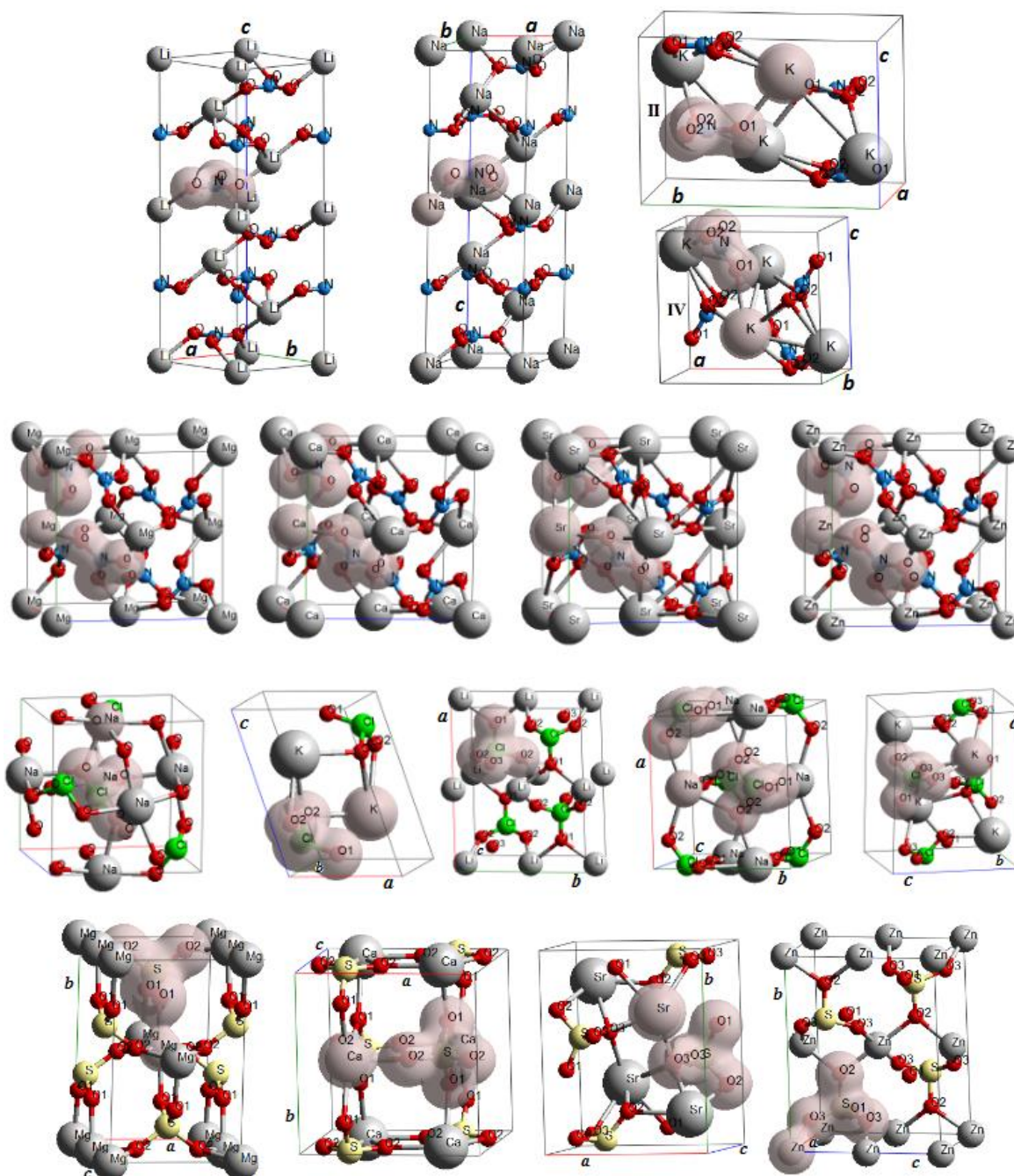


Рисунок 2 – Оптимизированные структуры и изоповерхности ($\rho=0.03$ а.е.) электронной плотности для оксианионных кристаллов с катионами металлов

Показано, что длины связей внутри анионов R_{A-O} имеют тенденцию увеличиваться с ростом эффективного радиуса центрального атома аниона R_A (в линейной аппроксимации $R_{A-O} = 0.712 + 0.783 \cdot R_A$). Отличие длины связи R_{A-O} от простой суммы ковалентных радиусов ($0.66 + R_A$) обусловлено полярностью внутрианионных связей. В отличие от таких ионных кристаллов как оксиды металлов, в оксианионных атомы кислорода не являются отдельными анионами, а входят в состав молекулярных оксианионов.

Топологический анализ электронной плотности весьма важен для исследования межатомных взаимодействий. При этом важной характеристикой яв-

ляется ρ_c - электронная плотность в критических точках связей (КТС), существование которых устанавливает наличие химических связей. Для разграничения между нековалентным взаимодействием типа замкнутых оболочек (ионным, и т. д.) и ковалентным используют плотность энергии H_c . Условие $H_c > 0$ (ρ_c дестабилизирует систему) отвечает нековалентному взаимодействию типа замкнутых оболочек (электростатическому, и т.д.), тогда как при $H_c < 0$ (ρ_c стабилизирует систему) связь имеет ковалентную компоненту.

Для металл-кислородных и внутрианионных связей оксианионных солей металлов в главе приведены вычисленные в критических точках электронная плотность ρ_c , Лапласиан $\Delta\rho_c$ и соответствующая плотность энергии H_c . В отличие от эффективного радиуса атома, характеризующего его эффективные размеры в произвольном направлении, расстояние R_c между ядром и критической точкой связи (радиус атома вдоль линии связи) характеризует реальные размеры атома вдоль линии связи (строго говоря, атомы в кристалле не являются сферическими). Для нитратов радиус катиона вдоль линии М-О связи (R_c) коррелирует с его эффективным радиусом как $R_c = 0.278 + 0.875 \cdot R_M$ ($R^2 = 99.7\%$). Аналогичные выводы по корреляции R_c и R_M были сделаны и для кристаллов с другими анионами. На рисунке 3 показаны вычисленные зависимости от R_c для объема V_1 , длин связей М-О и N-О нитратов MNO_3 . В линейной аппроксимации объемы V_1 , расстояния металл-кислород и внутрианионные длины связей изменяются как $V_1 = 11.45 + 46.65 \cdot R_c$ (корреляция 99.5 %), $R_{M-O} = 1.243 + 1.1 \cdot R_c$ (99.5 %) и $R_{N-O} = 1.264 + 0.008 \cdot R_c$ (94 %), соответственно. Для кристаллов с другими оксианионами также показано, что V_1 , R_{M-O} , длины связей в анионах увеличиваются с ростом размера катиона вдоль линии связи.

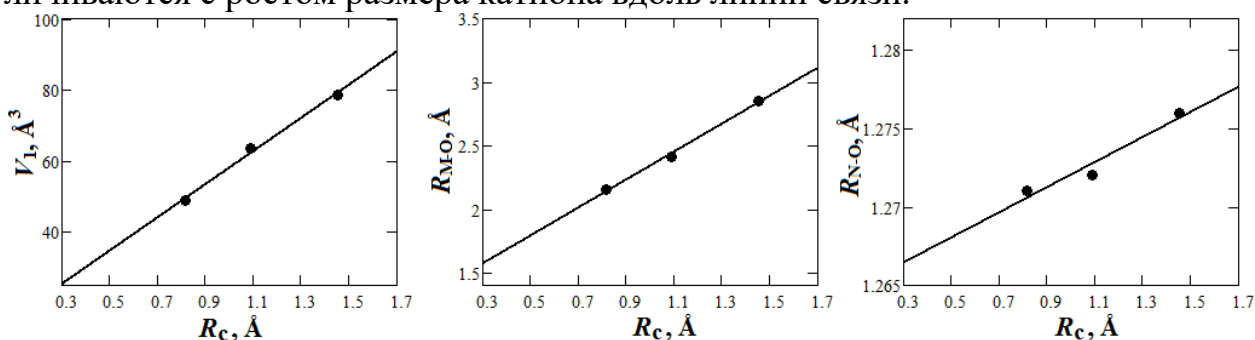


Рисунок 3 – Вычисленные зависимости объема V_1 , длин связей М-О и N-О от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c) для нитратов MNO_3 ($M = Li, Na, K$)

Показано, что для оксианионных солей щелочных металлов связи М-О имеют электростатическую природу, тогда как внутрианионные связи А-О являются ковалентными. При этом вычисленные электронные плотности ρ_c перхлората калия для Cl-O и K-O связей (~ 0.32 и 0.01 а.е., соответственно) согласуются с экспериментальными величинами (~ 0.37 и 0.01 а.е.). Также расчеты ρ_c для Cl-O и Na-O связей хлората натрия (0.287 и 0.014 а.е., соответственно) согласуются с экспериментальными значениями Yu.V. Nelyubina и сотр. (0.355 и 0.013 а.е.). Расчеты показали, что с ростом давления до 3 ГПа электронная плотность ρ_c увеличивается на $\sim 10-20\%$, однако электростатический характер

связи М-О сохраняется. С другой стороны, для оксианионных солей цинка и свинца связи М-О имеют частично ковалентную природу.

Показано, что для изоанионных рядов катионные заряды q_M , следовательно, и ионность, уменьшаются с увеличением электроотрицательности катиона χ_M . Заряд центрального атома с ростом его электроотрицательности χ_A имеет тенденцию убывать (в линейной аппроксимации $q_A = 4.905 - 1.343 \cdot \chi_A$). Также в главе рассмотрены зависимости зарядов и заселенностей от давления. Показано, что заряды катионов с давлением по абсолютной величине уменьшаются и, таким образом, степень ионности оксианионных кристаллов с давлением уменьшается.

Показано, что в оксианионных кристаллах существуют слабые связывающие анион-анионные взаимодействия и их энергии для оксианионных солей с катионами лития и натрия выше, чем с катионами калия. Рассчитанные для $Cl \cdots O$ взаимодействий $\rho_c = 0.009$ и $\Delta\rho_c = 0.033$ а.е. согласуются с экспериментальными значениями Yu.V. Nelyubina и сотр. $\rho_c = 0.010$ и $\Delta\rho_c = 0.042$ а.е. в $NaClO_3$.

Далее проводится обобщение результатов исследования электронной плотности, межатомных взаимодействий, и рассматриваются закономерности их изменения. С помощью степени связи (H_c/ρ_c = полная энергия на электрон в КТС) проводится классификация атомных взаимодействий. Для оксианионных кристаллов существует две области значений электронных плотностей ρ_c , которым отвечают различные по своей природе М-О. Это область с положительными значениями H_c/ρ_c и область, которой отвечают $H_c/\rho_c < 0$ (рисунок 4). При этом электростатические М-О связи ($H_c/\rho_c > 0$) имеют место при $\rho_c < 0.026$ а.е., тогда как частично ковалентные металл-кислородные взаимодействия ($H_c/\rho_c < 0$) характеризуются $\rho_c > 0.046$ а.е. Для М-О связей электронная плотность ρ_c с ростом заселенности перекрывания увеличивается как $0.015 + 0.389 \cdot P_{M-O}$ ($R^2=0.78$). При этом электростатические по своей природе металл-кислородные связи характеризуется $P_{M-O} < 0.023$ е, тогда как частично ковалентные удовлетворяют $P_{M-O} > 0.077$ е. С ростом электроотрицательности катиона χ_M электронная плотность ρ_c увеличивается (рисунок 4).

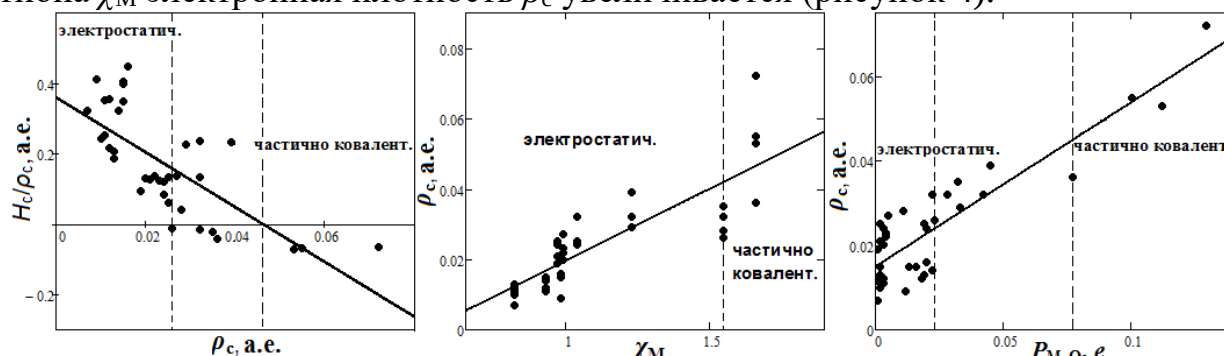


Рисунок 4 – Зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , заселенностью перекрывания P_{M-O} и катионной электроотрицательностью χ_M для металл-кислородных связей оксианионных кристаллов

Электростатические М-О связи отвечают сравнительно низким катионным электроотрицательностям $\chi_M < 1.55$, тогда как частично ковалентные М-О

связи соответствуют сравнительно высоким $\chi_M > 1.55$. Для внутрианионных связей абсолютная величина степени связи $|H_c/\rho_c|$ (степень ковалентности) увеличивается с увеличением электроотрицательности центрального атома χ_A как $-2.673 + 1.454 \cdot \chi_A$ ($R^2=0.98$). При этом $\rho_c = -0.512 + 0.302 \cdot \chi_A$ ($R^2=0.85$).

Более сложные структуры имеют оксианионные кристаллы со сложными (полиатомными) катионами (рисунок 5). Вычисленные и экспериментальные (нейтронографические) длины связей в целом согласуются. Имеющиеся различия $\sim 3-6\%$ обусловлены либрационными эффектами, которые вызывают проблему экспериментального определения длин связей. В отличие от оксианионных кристаллов с катионами металлов, особенностью нитрата и перхлората аммония является наличие водородных связей. Показано, что внутрианионные связи, соответствующие атомам кислорода, которые вовлечены в наиболее сильные Н-связи, имеют наибольшие длины. Для водородных связей в нитрате и перхлорате аммония ρ_c не превышает 0.03 а.е., $\Delta\rho_c > 0$ и $H_c > 0$, что свидетельствует об их электростатической природе. С ростом давления до 2 ГПа электронная плотность ρ_c увеличивается на $\sim 10-40\%$. Показано, что давление вызывает изменение природы водородных связей, которая для сжатых NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 становится частично ковалентной ($H_c < 0$). Заряды катионов аммония с давлением уменьшаются и, таким образом, степень ионности NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 с давлением уменьшается.

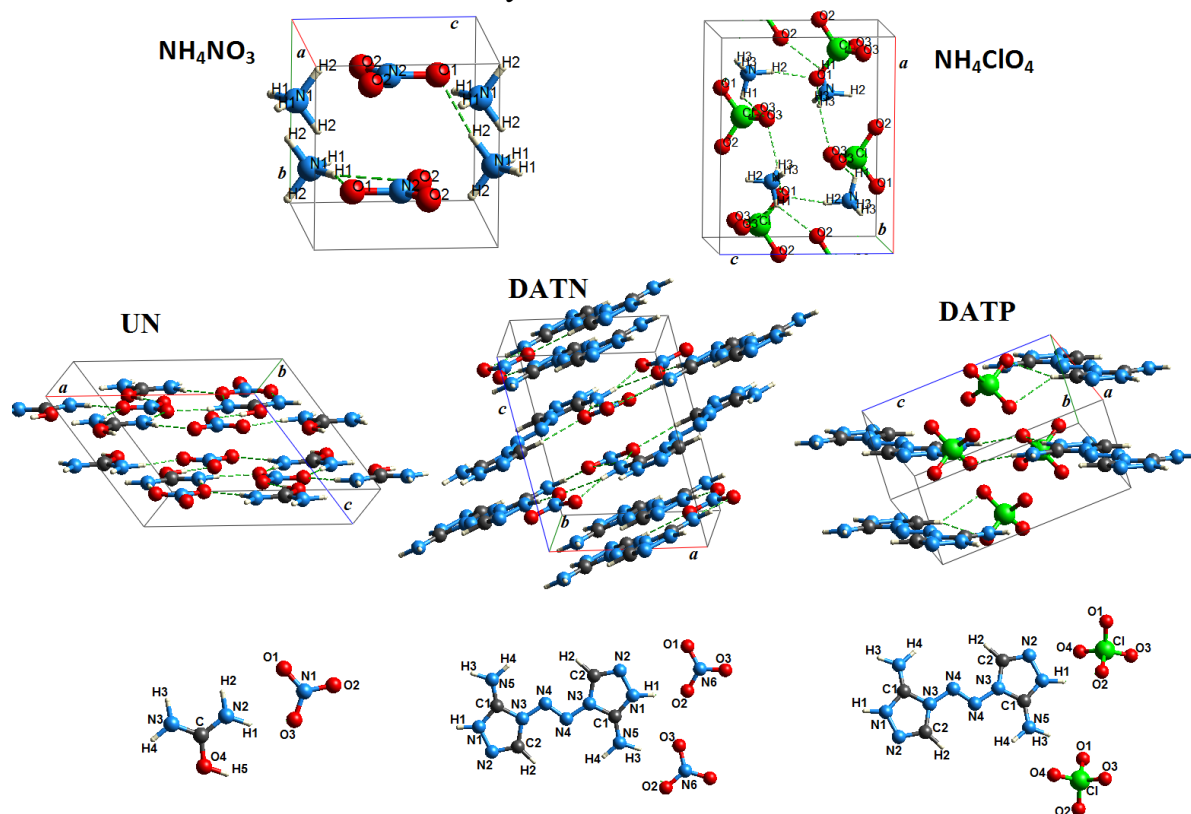


Рисунок 5 – Оптимизированные структуры для оксианионных кристаллов с полиатомными неорганическими и органическими катионами

К другим представителям оксианионных кристаллов со сложными катионами относятся нитраты и перхлорат с полиатомными органическими катионами. На рисунке 5 приведены оптимизированные структуры нитрата и перхлората 3,3'-диамино-4,4'-азо-1,2,4-триазола ($C_4H_8N_{10}(NO_3)_2$, DATN и $C_4H_8N_{10}(ClO_4)_2$, DATP), а также нитрата урония $((NH_2)_2COH \cdot NO_3$, UN). Рассчитанные величины параметров решетки отличаются от экспериментальных менее чем на 3 %. Отличия вычисленных и экспериментальных длин связей N-H, C-H, O-H, $H \cdots O$ обусловлены известной проблемой определения точного расположения атомов водорода в рамках рентгеновской дифракции.

На рисунке 6 представлены распределения полной электронной плотности для UN, DATN, DATP. Интервалы между изолиниями $0.01e \cdot \text{бор}^{-3}$.

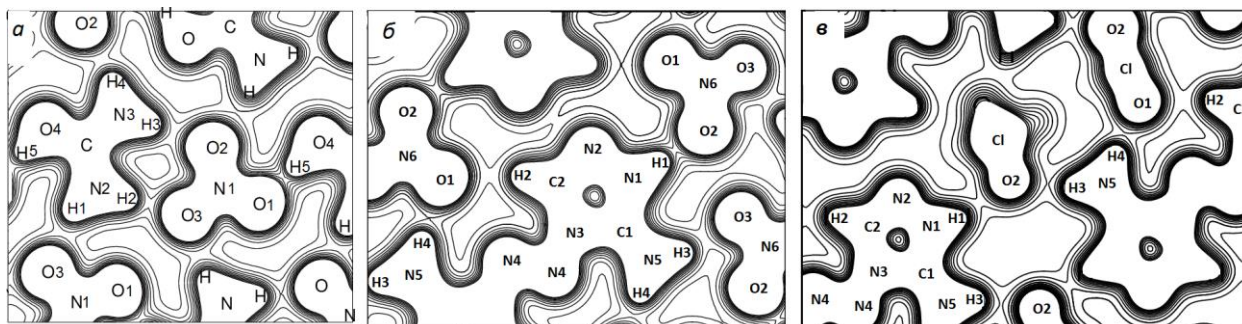


Рисунок 6 – Распределения электронной плотности для UN(a), DATN(б), DATP(в)

Для атомов кислорода анионов и водорода катионов видно наличие общих контуров. Наибольшие электронные плотности ρ_c (0.067 и 0.051 а.е.) отвечают водородным связям $H5 \cdots O1$ и $H1 \cdots O2$ нитратов UN и DATN. Эти связи имеют частично ковалентную природу ($\Delta\rho_c > 0$, $H_c < 0$).

В металлорганическом нитрате $[Ag(NH_2(CH_2)_2NH_2)]NO_3$ (рисунке 7), также обозначаемого как $[Ag(en)]N$, в качестве лигандов выступают молекулы этилендиамина, координированные к катионам серебра с помощью связей Ag-N.

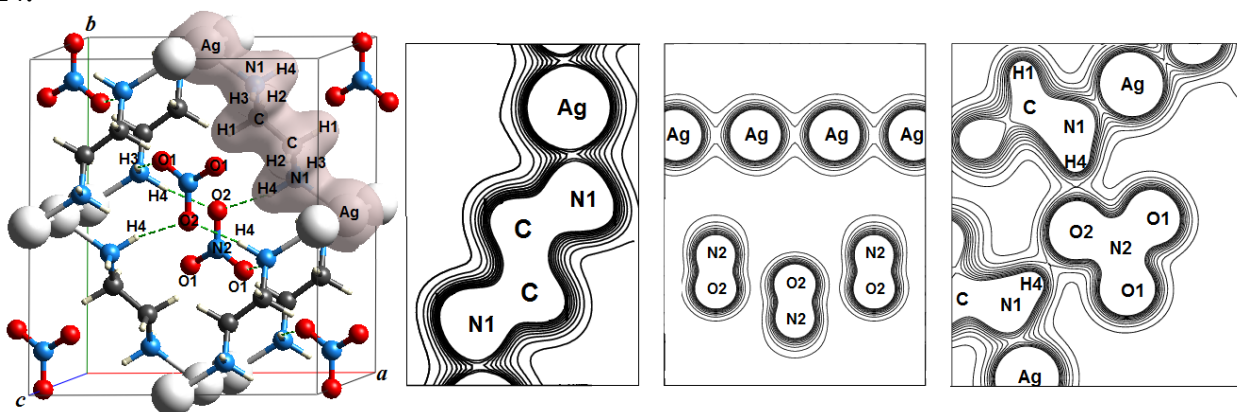


Рисунок 7 – Оптимизированная структура и распределения плотности $[Ag(NH_2(CH_2)_2NH_2)]NO_3$

Для металл-лигандных (Ag-N1) связей характерна сравнительно большая плотность $\rho_c > 0.08$ а.е. При этом $H_c < 0$, что указывает на наличие ковалентной

компоненты Ag-N1 связи. Электронная плотность ρ_c для аргентофильных связей $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ имеет сравнительно малую величину ~ 0.02 а.е., однако при этом $H_c < 0$, следовательно, имеется ковалентная компонента связи. Вычисленная энергия координационной связи Ag-N составляет 159 кДж/моль. Энергия связей $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ значительно меньше (~ 20 кДж/моль). Для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ вычисленный заряд катиона серебра равен $\sim +0.5 e$.

Далее рассматриваются оксианионные кристаллы с молекулами кристаллизационной воды (кристаллогидраты). На рисунке 8 приведены оптимизированные структуры $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LPH), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SPH), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH), $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LNH), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNH). Отличительной особенностью кристаллогидратов являются водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Показано как длины связей в молекулах воды ($R_{\text{O-H}}$) увеличиваются с уменьшением длин $R_{\text{H}\cdots\text{O}}$ и увеличением энергий $E_{\text{НВ}}$ соответствующих Н- связей. Установлено, что внутрианионные связи, соответствующие атомам кислорода, которые вовлечены в наиболее сильные Н- связи, имеют наибольшие длины.

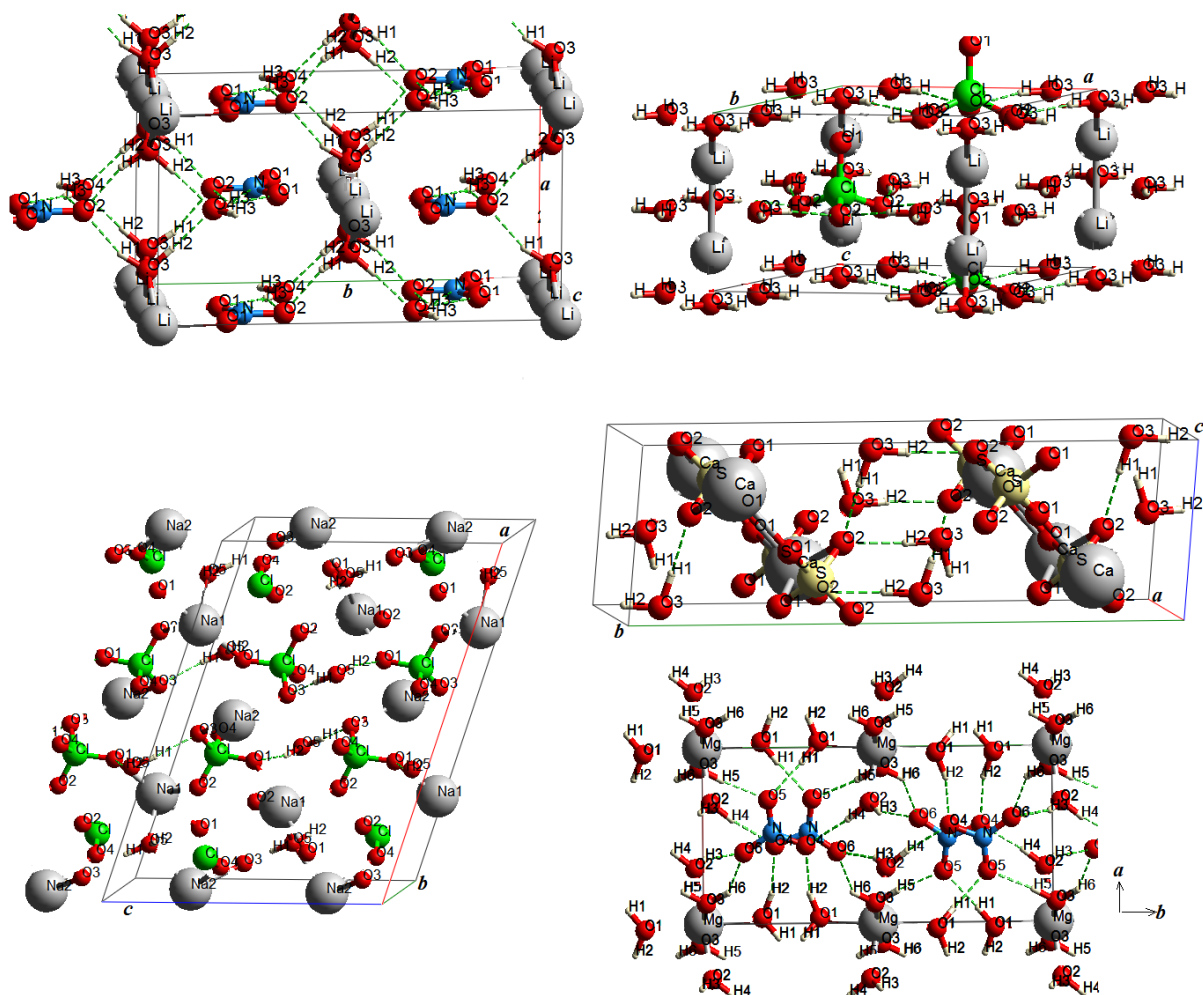


Рисунок 8 – Оптимизированные структуры для оксианионных кристаллогидратов LNH, LPH, SPH, CSH и MNH

На рисунке 9 показаны распределения электронной плотности для LNH, LPH и SPH. Интервал между кривыми равной плотности 0.01 e/бор^3 . Наибольшие электронные плотности ρ_c (0.039 а.е.) отвечают водородным связям $\text{H}_2\cdots\text{O}_4$ гидрата нитрата лития, для которых $H_c < 0$, что свидетельствует о наличии ковалентной компоненты для этих связей. Также частично ковалентную природу ($H_c < 0$) имеют водородные связи $\text{H}_2\cdots\text{O}_1$ гидрата перхлората натрия. Водородные связи гидрата перхлората лития имеют электростатическую природу ($\rho_c \sim 0.02 \text{ а.е.}$, $H_c > 0$).

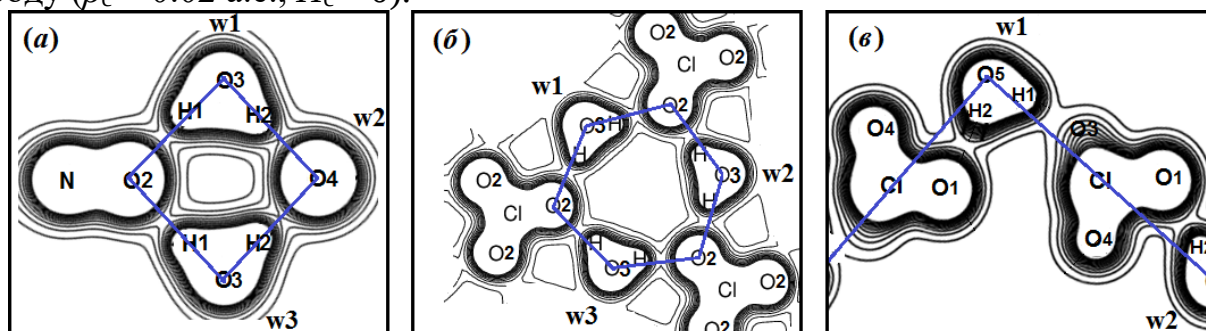


Рисунок 9 – Распределения электронной плотности для LNH (a), LPH (b), SPH (c)

Далее в главе проводится обобщение результатов исследования электронной плотности, водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$, и рассматриваются закономерности их изменения. С помощью H_c/ρ_c проводится классификация водородных связей. Для $\text{H}\cdots\text{O}$ связей на рисунке 10 представлены вычисленные зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , длиной $d_{\text{H}\cdots\text{O}}$ и энергией $E_{\text{HВ}}$ связи. Существует две области значений электронных плотностей ρ_c , которым отвечают различные по своей природе связи $\text{H}\cdots\text{O}$. При этом электростатические по своей природе водородные связи ($H_c/\rho_c > 0$) имеют место при $\rho_c < 0.026 \text{ а.е.}$, тогда как частично ковалентные ($H_c/\rho_c < 0$) характеризуются $\rho_c > 0.030 \text{ а.е.}$ Для $\text{H}\cdots\text{O}$ связей электронная плотность ρ_c с ростом заселенности перекрывания увеличивается как $0.009 + 0.459 \cdot P_{\text{H}\cdots\text{O}}$. Плотность ρ_c уменьшается как $0.433 - 0.356 \cdot d_{\text{H}\cdots\text{O}} + 0.075 \cdot d_{\text{H}\cdots\text{O}}^2$ с ростом длины $\text{H}\cdots\text{O}$ связи. Относительно короткие $\text{H}\cdots\text{O}$ связи ($d_{\text{H}\cdots\text{O}} < 1.87 \text{ \AA}$) являются частично ковалентными по своей природе, в то время как относительно длинные ($d_{\text{H}\cdots\text{O}} > 1.94 \text{ \AA}$) имеют электростатический характер. При этом электростатические связи

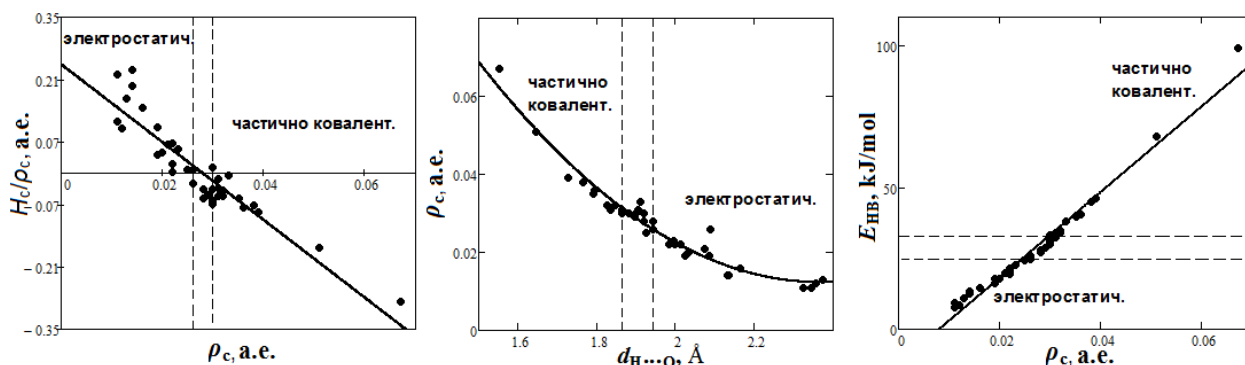


Рисунок 10 – Зависимости между степенью связи (H_c/ρ_c), электронной плотностью ρ_c , длиной $d_{\text{H}\cdots\text{O}}$ и энергией $E_{\text{HВ}}$ связи для $\text{H}\cdots\text{O}$ водородных связей оксианионных кристаллов

$\text{H}\cdots\text{O}$ имеют энергии ниже 25 кДж/моль, тогда как частично ковалентные – выше 33 кДж/моль. Рассчитанная энергия водородной связи $E_{\text{НВ}}$ с ростом электронной плотности ρ_c увеличивается как $-12.22 + 1515 \cdot \rho_c$. Также линейная корреляция между $E_{\text{НВ}}$ и ρ_c была ранее обнаружена Т.Ю. Nikolaienko и сотр. для внутримолекулярных водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$ в ДНК родственных молекулах.

В заключительной части главы рассмотрены двумерные оксианионные кристаллы (2D поверхности). На рисунке 11 показана оптимизированная структура чистых поверхностей для нитратов, хлоратов и перхлоратов. Верхний поверхностный слой отмечен штрихом. Атомы кислорода пронумерованы. Верхний поверхностный слой образован атомами кислорода, что обусловлено стабильностью такого типа поверхностей за счет отсутствия Z-дипольного момента. Поверхности представляют собой двумерные (2D) структуры, свойства которых отличны от свойств в объеме (таблица 1).

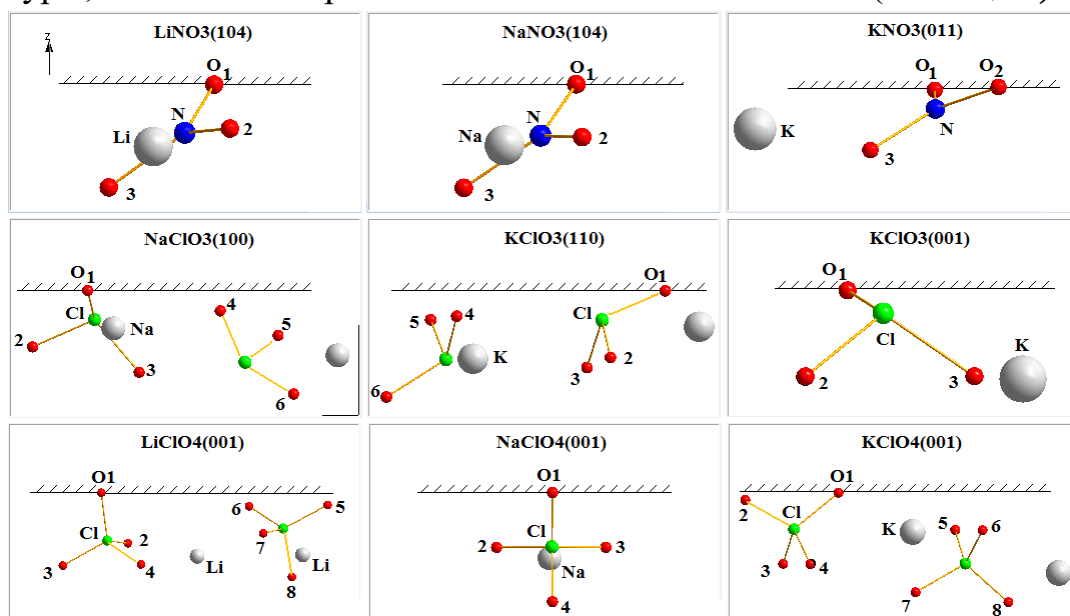


Рисунок 11 – Структуры (hkl)- поверхностей оксианионных кристаллов.

Общие закономерности для атомов кислорода верхнего слоя поверхности заключаются в следующем: длина внутрианионной связи $R_{\text{A-O}}$ и заряды $|Q_{\text{O}}|$ уменьшаются, а заселённости связей $P_{\text{A-O}}$ увеличиваются в сравнении с их значениями в объеме. Из таблицы 1 видно, что с ростом размера катиона изменения $\Delta R_{\text{A-O}}$, $\Delta P_{\text{A-O}}$, ΔQ_{O} становятся меньше. Далее в главе были рассмотрены 2D поверхности оксианионных кристаллов, взаимодействующие с адсорбированным нанослоем окислов. На рисунке 12 показаны вычисленные структуры систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$. Верхний слой (001)- поверхности перхлората и хлората, образованный атомами кислорода, отмечен штрихом. Для 2D-систем приведены фрагменты, которые периодически повторяются вдоль плоскости поверхности (XY плоскости).

Таблица 1 – Поверхностная энергия E_s , изменения длины связи ΔR_{A-O} , изменения электронной заселённости связи ΔP_{A-O} и заряда кислорода $\Delta|Q_O|$ для (hkl) - поверхностей оксианионных кристаллов

MAO_n (hkl)	$LiNO_3$ (104)	$NaNO_3$ (104)	KNO_3 (011)	$NaClO_3$ (100)	$KClO_3$ (110)	$KClO_3$ (001)	$LiClO_4$ (001)	$NaClO_4$ (001)	$KClO_4$ (001)
E_s , Дж/м ²	0.187	0.204	0.188	0.247	0.168	0.137	0.227	0.143	0.175
ΔR_{A-O} , пм	-1.64 +0.86 +1.62	-1.07 +0.90 +0.78	-0.53 -0.53 +1.08	-2.42 +1.14 +0.69	-0.75 +0.73 +0.33	-0.67 +1.14 +0.69	-3.52 +3.76 +0.97 +0.97	-1.05 +0.52 +0.52 +0.47	-0.20 -0.68 +0.76 +0.76
ΔP_{A-O} , ме	+39 -10 -10	+31 -8 -4	+10 +10 -11	+27 -15 -11	+18 -10 -4	+16 -4 -4	+50 -24 -17 -17	+27 -3 -3 -11	+14 +18 -11 -11
ΔQ_O , ме	-64 +6 +35	-54 +25 +26	-14 -14 +32	-56 +22 +9	-26 +19 0	-20 +12 +12	-125 +55 +18 +18	-67 +18 +18 +13	-19 -47 +19 +19

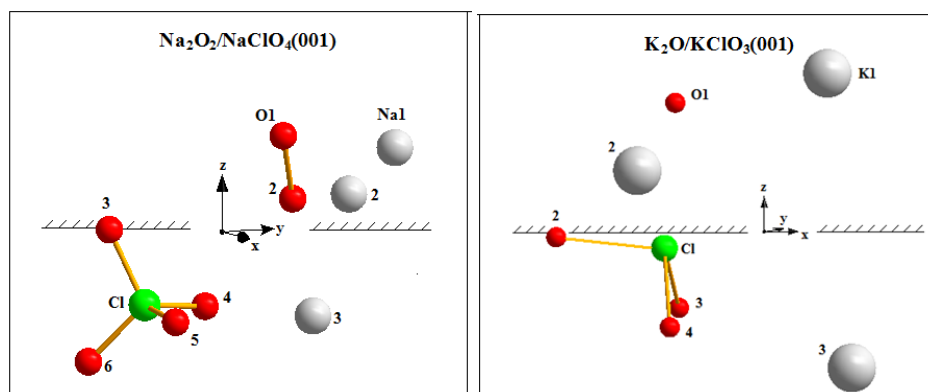


Рисунок 12 – Структуры систем $Na_2O_2/NaClO_4(001)$ и $K_2O/KClO_3(001)$

В результате взаимодействия на поверхности длина связи внутри перхлорат-аниона и хлорат-аниона увеличивается на $\Delta R_{Cl-O3}=0.03 \text{ \AA}$ (2 %) и $\Delta R_{Cl-O2}=0.06 \text{ \AA}$ (4 %), соответственно. При адсорбции нанослой пероксида (оксида) заселенность связи в перхлорат-анионе (хлорат-анионе) уменьшается на $\Delta P_{Cl-O3,4,5,6} = 0.08, 0.05, 0.05, 0.03 e$ ($\Delta P_{Cl-O2,3,4} = 0.04, 0.04, 0.08 e$). Таким образом, в присутствии пероксида (оксида) связь в перхлорат-ионе (хлорат-ионе) существенно ослабляется. Выявлено, что нанослой пероксида (оксида) имеет положительный заряд $+0.10 e$ ($+0.52 e$) на формульную единицу. В силу избыточного положительного заряда нанослой оксида может быть центром притяжения отрицательно заряженных атомов кислорода поверхности оксианионных кристаллов.

В четвертой главе описаны результаты исследования электронных свойств оксианионных кристаллов. Важной характеристикой электронных свойств кристаллов является плотность электронных состояний $N(E)$. На рисунке 13 представлены рассчитанные $N(E)$ для оксианионных кристаллов с катионами металлов. За нуль энергии принята энергия верхнего заполненного

состояния. Полосы валентных и незанятых состояний обозначены как v и c , соответственно. Рассчитанные $N(E)$ согласуются с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами. Внешнее давление приводит к уширению полос, уменьшению их интенсивностей и сдвигу по энергии.

Для солей лития и натрия валентные состояния, отвечающие полосам $v1-v4$, имеют анионную природу, поскольку вклад катионных состояний для них не превышает 1 %. Пики гибридных состояний $v1, v2$ образуются в результате пространственного перекрывания оболочек центрального атома и кислорода с образованием ковалентной связи А-О. Для нитратов щелочных металлов нижние незанятые состояния $c1$ имеют анионную природу.

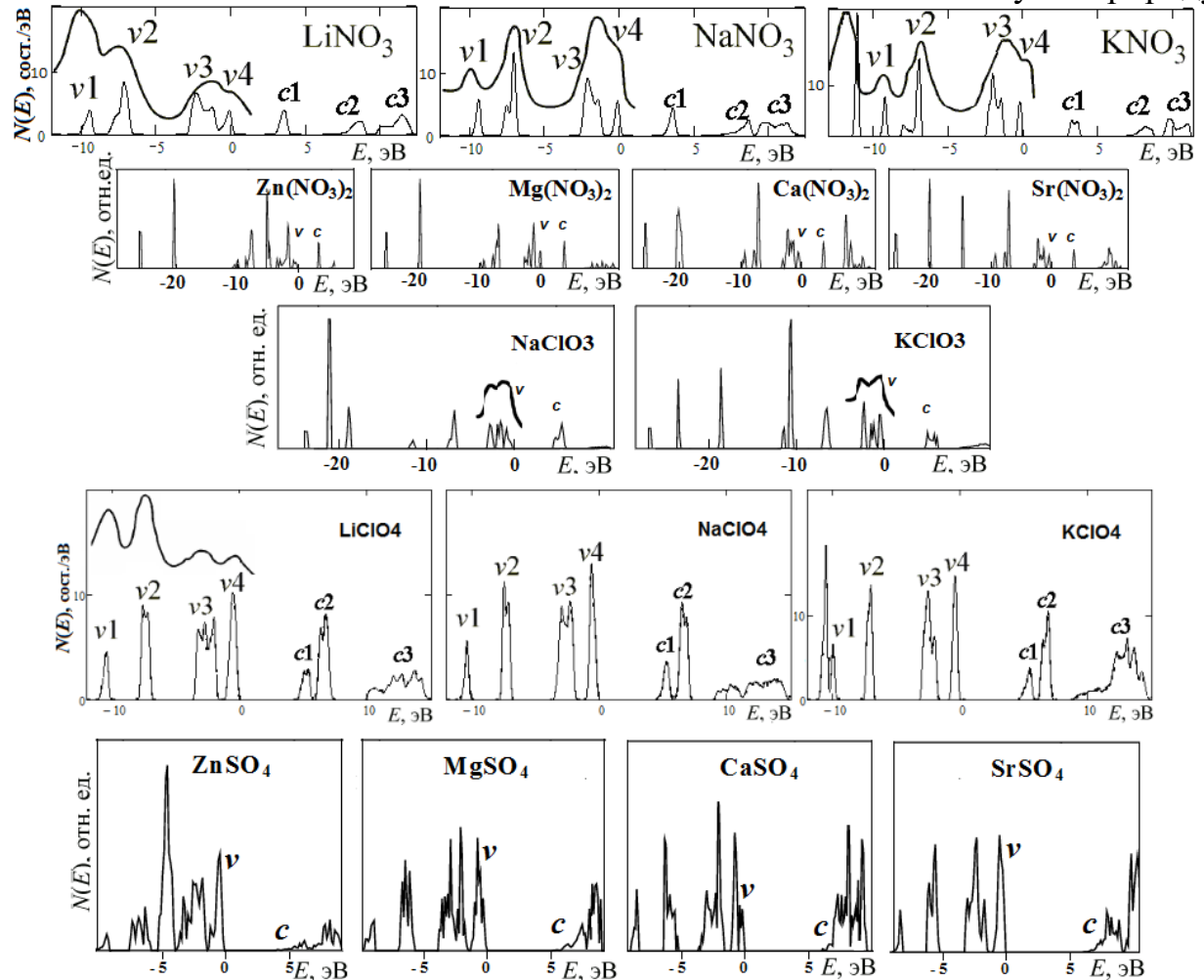


Рисунок 13 – Рассчитанные $N(E)$ для оксианионных кристаллов с катионами металлов в сравнении с фотоэмиссионными спектрами по данным А. Calabrese и сотр. и С. Bandis и сотр. (жирные)

Для верхних валентных и нижних незанятых состояний $v4$ и $c1$ перхлората лития катионный вклад (0.6 и 1.8 %) несколько больше, чем для перхлората калия (0.2 и 1.3 %). Наиболее заметно катионные состояния, в том числе гибридные с анионными, влияют на формирование спектров плотности верхних валентных и нижних незанятых состояний кристаллов с катионами металлов большой электроотрицательности. Так, пики катионных d - состояний нитрата

и сульфата цинка располагается при ~ -5 эВ. Имеет место гибридизация d - состояний цинка (80%) с p - состояниями кислорода (20 %). В верхней валентной области нитрата и сульфата свинца при -5.5 эВ и от -7.2 до -4.5 эВ имеют место s - катионные состояния (66 и 30 %), гибридизованные с анионными. Для нитратов ШЗ металлов катионный вклад в формирование v и s состояний $\sim 0.5-2$ %, тогда как для нитратов свинца и цинка $\sim 2-7$ %. Для сульфатов ШЗ катионный вклад в формирование v и s состояний $\sim 1-3$ и $7-22$ %, тогда как для сульфатов свинца и цинка $\sim 8-10$ и $50-70$ %.

Фундаментальной характеристикой электронной структуры является ширина запрещенной зоны E_g . Рассчитанные РВЕ ширины запрещенных зон нитратов щелочных металлов при нормальном давлении составляют ~ 3 эВ. Для нитрата калия экспериментально измеренная М. Hafez и сотр. E_g равна 3.8 эВ. Для нитратов лития, натрия и калия E_g для гибридного V3LYP метода, наоборот, имеет завышенные значения 5.38, 5.37 и 5.29 эВ, соответственно. Вычисленные E_g для нитратов щелочноземельных металлов ~ 3.8 эВ. По данным V. Anan'ev экспериментальные E_g нитратов щелочноземельных металлов $\sim 4.2-4.5$ эВ. Ширина запрещенной зоны E_g хлората натрия и калия составляет 4.91 и 4.98 эВ, соответственно, что согласуется с экспериментальным значением 5.4 эВ для хлората натрия (S.B. Sastry и сотр.). Вычисленные E_g перхлоратов (4.6-4.7 эВ) хорошо согласуются с экспериментальной величиной 5.2 эВ, полученной для $KClO_4$ из оптических измерений.

Далее в главе рассматриваются закономерности изменения E_g . Рисунок 14 демонстрирует, что ширина запрещенной зоны E_g имеет тенденцию уменьшаться с ростом электроотрицательности центрального атома аниона χ_A и с ростом электронной плотности ρ_c в критических точках А-О связей (в линейной аппроксимации $E_g = 11.61-2.588 \cdot \chi_A$, $E_g = 7.355-8.588 \cdot \rho_c$). Это согласуется с тем, что экспериментальная E_g хлоратов и перхлоратов больше чем нитратов, а E_g карбоната кальция и сульфата бария больше чем хлоратов.

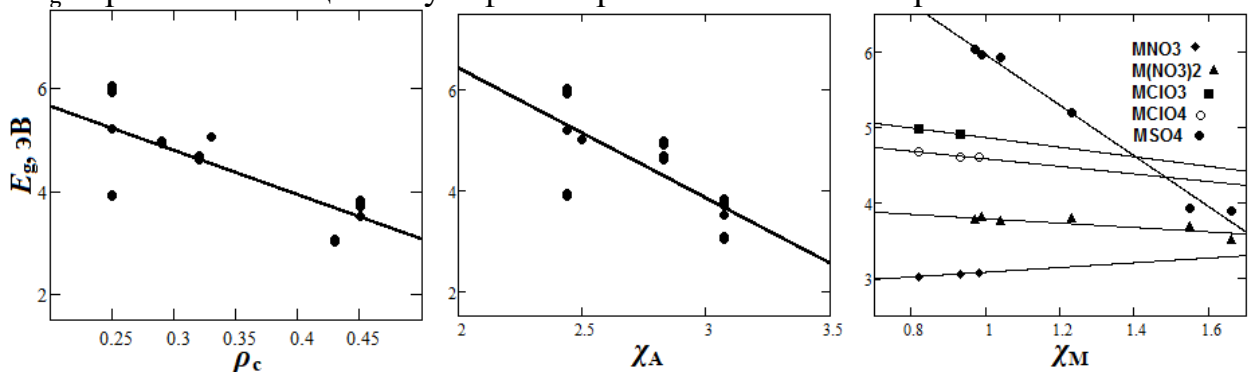


Рисунок 14 – Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости ширины запрещенной зоны E_g от электронной плотности ρ_c , электроотрицательности χ_A и χ_M

Однако, зависимость ширины запрещенной зоны от ρ_c и электроотрицательности χ_A не является однозначной, поскольку E_g кроме того зависит от электроотрицательности катиона χ_M . Это подтверждается экспериментом, согласно которому E_g солей свинца и цинка сравнительно малы. В главе 3 было показано, что с ростом электроотрицательности катиона и центрального атома

аниона степень ионности уменьшается, а электронная плотность в КТС и ковалентность химических связей увеличиваются. Таким образом, E_g уменьшается с уменьшением ионности и ростом ковалентности химических связей.

Особенности энергетических распределений электронных состояний кристаллов проявляются в оптических спектрах. Вычисленные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ в интервале энергий 5-11 эВ обусловлены преимущественно переходами электронов между состояниями анионной природы, и поэтому в изоанионных рядах имеют подобный вид. Для энергий свыше 11 эВ в интерпретации $\epsilon_2(E)$ заметную роль играют переходы с катионных состояний.

Установлено, что вклады катионных состояний для полос валентных и незанятых состояний нитрата и перхлората аммония более значительны, чем для оксианионных солей лития и натрия. Барические изменения плотности состояний и парциальных вкладов атомов в целом больше, чем для нитратов и перхлоратов щелочных металлов. В спектре полной $N(E)$ нитратов UN и DATN выделяются узкие полосы, которые имеют анионную, катионную, или смешанную природу (рисунок 15). Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю. Полосы смешанной природы образуются в результате гибридизации анионных состояний с катионными состояниями OH, NH, SH групп, вовлеченных в водородные связи. Катионные состояния, в том числе гибридизованные с анионными, существенно влияют на формирование плотности состояний. Для нитрата UN пик при -0.2 эВ, соответствующий верхним валентным состояниям, определяется гибридизованными анион-катионными состояниями. Нижние незанятые состояния UN имеют анионную природу.

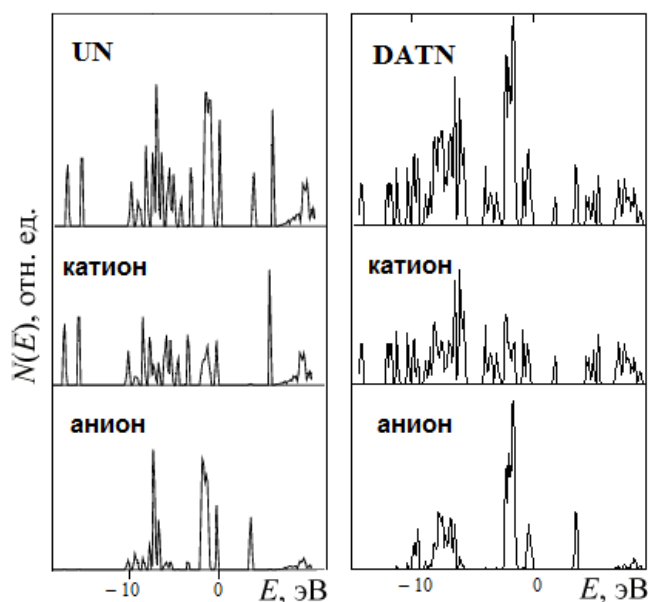


Рисунок 15 – Полная, анионная и катионная $N(E)$ для кристаллов UN и DATN

Как и в случае UN, для DATN полоса верхних занятых состояний имеет смешанную природу. Однако, в отличие от UN, нижние незанятые состояния DATN имеют катионную природу. Ширина запрещенной зоны для DATN (1.73 эВ) существенно меньше, чем для UN (3.74 эВ), что связано с отличием

природы нижних незанятых состояний, в которых определяющими являются N4- катионные состояния азогрупп. Энергетическое распределение катионных состояний перхлората DATP в целом подобно нитрату DATN. Ширина запрещенной зоны DATP сравнительно мала (1.8 эВ), что, как и для DATN, обусловлено электронными состояниями N4-N4 азогрупп катиона.

Известно, что ширина запрещенной зоны кристаллов может, как уменьшаться, так и увеличиваться с давлением. При сжатии изменение E_g обусловлено уширением разрешенных зон, вследствие усиления при этом межатомных взаимодействий, и их энергетическим смещением. Выявлено, что E_g для LiNO_3 и NaNO_3 практически линейно увеличиваются с давлением. С ростом давления ширины запрещенных зон перхлоратов практически линейно увеличиваются и тем меньше, чем больше размер катиона.

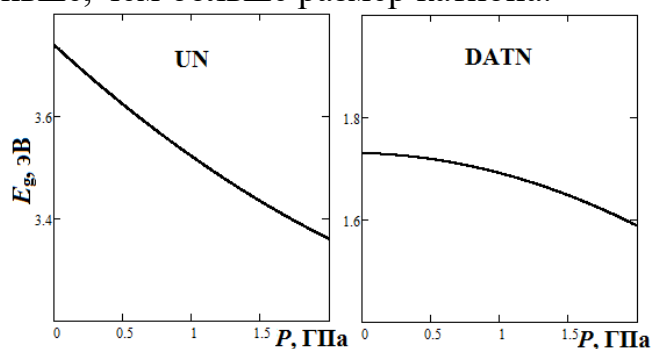


Рисунок 16 – Зависимости от давления ширин запрещенных зон UN и DATN

В отличие от нитратов лития и натрия, ширины запрещенных зон нитрата аммония, UN и DATN с давлением нелинейно уменьшаются (рисунок 15). E_g для нитрата $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ равна 2.91 эВ и с давлением уменьшается. На рисунке 17 представлены вычисленные плотности состояний, в том числе парциальные плотности состояний от анионов и молекул воды, для гидратов LNH, LPH и SPH. В спектре полной $N(E)$ выделяются узкие полосы, которые формируются состояниями аниона, воды, или их смешением (анион-вода). Для валентной области LNH - спектра полосы при энергиях -19.1 и -6.8 эВ отвечают преимущественно состояниям молекул воды. Пики при -7.3 и -1.5 эВ определяются гибридными состояниями анионов и воды.

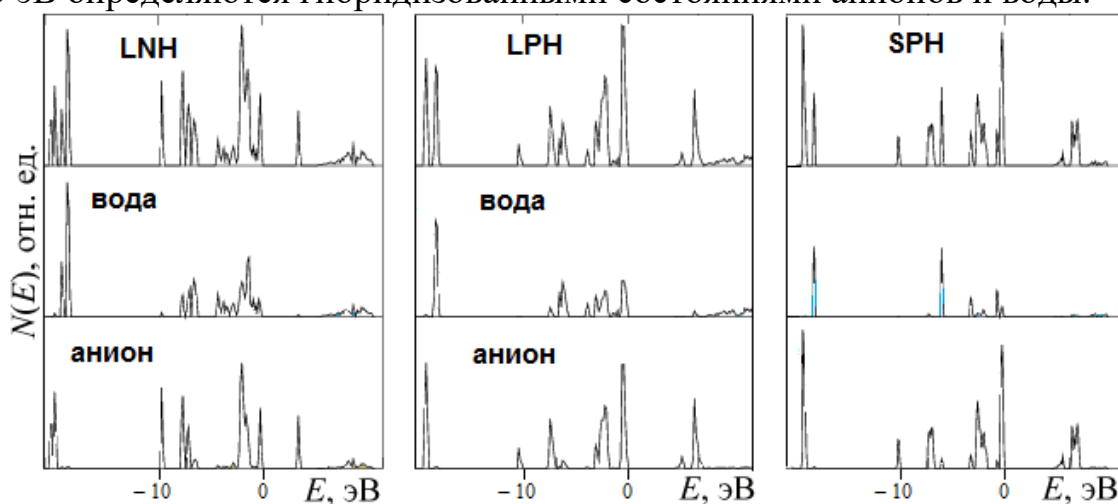


Рисунок 17 – Полная, анионная и водная плотность состояний $N(E)$ для оксианионных кристаллогидратов LNH, LPH, SPH

Как и в случае LNH, в интервале $-20 \div -5$ эВ для спектра плотности состояний в LPH и SPH характерны 2 пика, обусловленные состояниями молекул воды. Парциальный вклад состояний молекул воды для тригидратов LNH и LPH более значителен, чем для моногидрата SPH (рисунок 17). Для верхних валентных состояний LNH, LPH и SPH вклад состояний молекул воды составляет $\sim 17, 25$ и 6% , соответственно. В то же время ширины запрещенной зоны LNH, LPH и SPH отличаются от E_g ангидратов на $8, 3.3$ и 0.8% , соответственно. Таким образом, чем больше число молекул воды приходится на анион, тем больше E_g гидратов отличаются от E_g соответствующих безводных кристаллов. В отличие от LiNO_3 и LiClO_4 , ширины запрещенных зон тригидратов LNH и LPH с давлением уменьшаются. Наоборот, E_g моногидрата SPH увеличивается с давлением подобно E_g безводного NaClO_4 . Вклад катионных состояний для рассматриваемого энергетического интервала сравнительно мал. Наличие молекул воды также существенным образом влияет на энергетическое распределение электронных состояний в MNH и CSH.

Вычислены плотности состояний для поверхностей оксианионных кристаллов. Показано, что энергии анионных состояний смещаются в запрещенную для объема область больших энергий, тогда как энергии катионных состояний, наоборот, в область меньших энергий. Для LiNO_3 такие смещения ΔE лежат в интервале $0.5-0.8$ эВ, тогда как для нитратов натрия и калия $\Delta E = 0.2-0.5$ эВ. Смещения по энергиям состояний LiClO_4 составляют $\Delta E = 0.4-0.9$ эВ, а для NaClO_4 и KClO_4 имеют значения менее 0.2 эВ. Также с ростом размера катиона уменьшаются ΔE для хлоратов: для хлората натрия $\Delta E = 0.2-0.3$ эВ, тогда как для KClO_3 эти значения менее 0.2 эВ. Наибольшие изменения испытывает E_g для поверхностей солей лития. Так, для (104)- поверхности нитрата лития ΔE_g составляет -0.363 эВ (-11.8%). Для поверхностей хлората калия E_g уменьшается в ~ 2 раза менее значительно, чем для (100)- поверхности NaClO_3 . Кроме того, в главе представлены плотности электронных состояний для систем $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$.

В пятой главе рассмотрены упругие свойства оксианионных кристаллов. Упругие свойства кристаллов связаны с их откликом на те или иные внешние механические воздействия, приводящие к различного рода обратимым деформациям. Важным является поведение кристаллов при всестороннем сжатии. Сжимаемость нитратов анизотропна (рисунок 18). Анизотропия сжимаемости связана с различным характером химической связи. Для слоистых LiNO_3 и NaNO_3 в направлении оси a (в плоскости NO_3) структура намного жестче, чем вдоль направления c (перпендикулярно плоскости NO_3). Для того чтобы понять причину анизотропии макроскопической сжимаемости рассмотрена сжимаемость длин межионных и внутрианионных связей. Длины связей внутри групп NO_3 стабильны в сравнении с расстояниями $\text{M}-\text{O}$. Так, увеличение давления на 1 ГПа приводит к сжатию длин связей $\text{N}-\text{O}$ и $\text{Li}-\text{O}$ на $\sim 0.1\%$ и 1% , соответственно. Для нитратов натрия и калия различия в сжимаемостях связей даже больше, чем для LiNO_3 .

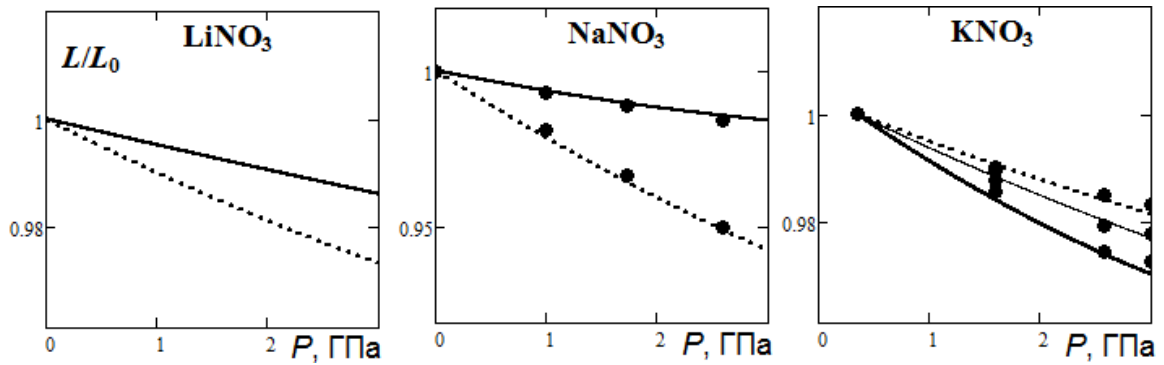


Рисунок 18 – Вычисленные для нитратов MNO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) зависимости от давления относительных параметров решетки L/L_0 (a/a_0 – жирные, b/b_0 – сплошные, c/c_0 – пунктирные) в сравнении с экспериментом (точки данные R. M. Hazen и сотр. и D.M. Adams)

Наиболее детальную информацию об упругих деформациях при внешних механических воздействиях несут упругие постоянные C_{ij} . Показано, что упругие постоянные, вычисленные для оксианионных кристаллов, в целом согласуются с имеющимся экспериментом (отклонения менее 15 %) и удовлетворяют условиям механической стабильности. Через постоянные C_{ij} были вычислены 3D- зависимости от направления для линейных модулей B_l . Показано, что для оксианионных кристаллов характерна упругая анизотропия сжатия. Анизотропия сжимаемости нитратов связана с их слоистой структурой и различной природой химических связей, следовательно, с анизотропией химической связи. Для моноклинного хлората калия экстремальные значения линейных модулей реализуются не вдоль кристаллографических осей, а между ними (между a и c). Это связано с тем, что в KClO_3 хлорат анионы образуют псевдослоистую структуру, для которой нормаль направлена между осями a и c (рисунок 2). При этом максимальные величины B_l отвечают плоскости кислорода хлорат анионов (с максимумом вдоль ковалентной Cl-O1 связи), тогда как минимум B_l соответствует нормали к этой плоскости. Анизотропия сжатия перхлоратов связана с различием параметров решетки и соответствующих длин связей M-O , а также с различной природой химических связей (с наличием сравнительно сильных ковалентных связей Cl-O , сжимаемость которых на порядок меньше, чем связей M-O). Сильная анизотропия сжатия LiClO_4 , для которого сжимаемость минимальна (B_l максимален) в направлении оси a ($B_a/B_b \sim 4$), обусловлена тем, что в перхлорате лития ось a расположена вдоль жестких ковалентных связей Cl-O1 (рисунок 2). Для NaClO_4 сжимаемость вдоль оси a больше, чем вдоль оси c ($B_c/B_a \sim 1.4$), поскольку связь Na-O2 вдоль оси a наиболее слабая ($R_{\text{Na-O2}} > R_{\text{Na-O1}}$). Максимальный линейный модуль B_l для MgSO_4 соответствует кратчайшему параметру решетки a . В отличие от MgSO_4 , линейный модуль для ZnSO_4 является максимальным вдоль самой длинной оси b ($B_b/B_c = 3.3$), поскольку ось b сульфата цинка ориентирована вдоль сильных ковалентных связей S-O2 (рисунок 2).

Далее проведено обобщение результатов исследования упругих свойств и установлены закономерности их изменения. С увеличением размера катиона металла модули упругости B , G и E имеют тенденцию уменьшаться, тогда как

коэффициент Пуассона σ увеличиваться (рисунок 19). Модули сжатия для нитратов и хлоратов щелочных металлов больше чем для перхлоратов. Модули сжатия нитратов двухвалентных металлов больше чем для нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов. Наибольшие упругие модули относятся к сульфатам и карбонатам, имеющим двухвалентные катионы и анионы. Таким образом, с ростом валентности катиона и аниона упругие модули сжатия увеличиваются, тогда как при переходе от плоских и пирамидальных анионов к тетраэдрическим модули уменьшаются.

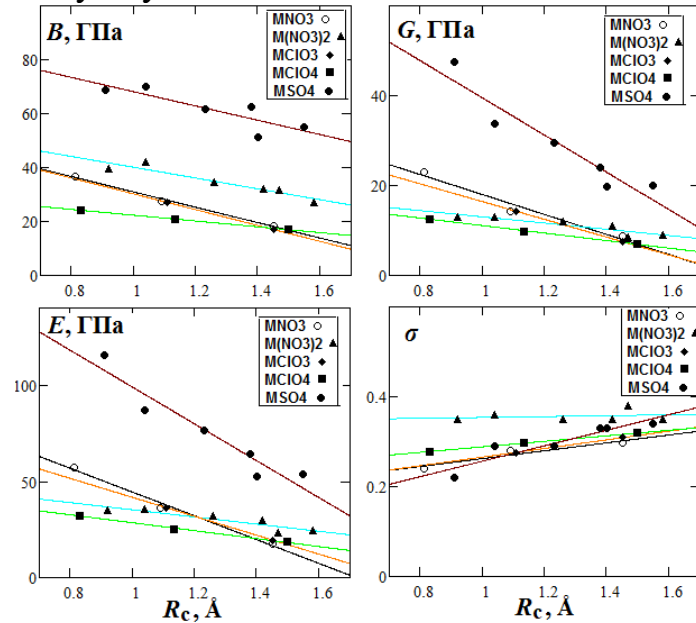


Рисунок 19 – Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости модулей упругости B , G , E и коэффициента Пуассона σ от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c)

Такая зависимость объемной сжимаемости оксианионных кристаллов от валентности ионов может быть обусловлена тем, что с ростом валентности ионные заряды и соответственно межионное взаимодействие увеличиваются.

Закономерности изменения модулей упругости проявляются для других, связанных с ними характеристик. Так, скорости звука v_T , v_L , $\langle v \rangle$ и коэффициент теплопроводности κ с ростом размера катиона металла имеют тенденцию убывать (рисунок 20). При этом зависимости от аниона аналогичны модулю сдвига и Юнга ($MSO_4 > MNO_3 > MClO_3 > M(NO_3)_2 > MClO_4$). Оксидные кристаллы имеют низкую теплопроводность ($\kappa < 2$ Вт/м·К), характерную для теплозащитных материалов.

На рисунке 21 приведены рассчитанные зависимости от давления параметров решетки и объема нитрата аммония в сравнении с экспериментальными данными R. Chellappa и сотр. В отличие от нитратов щелочных металлов, для нитрата аммония под давлением наблюдается нелинейное изменение параметров решетки. На рисунке 21 для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4 представлены вычисленные 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l . Нитрат аммония имеет слоистую структуру (рисунок 5) и его сжимаемость максимальна вдоль оси b , которая перпендикулярна плоскости анионов. Для нитрата

аммония анизотропия сжимаемости связана со слоистой структурой и различием сжимаемостей $\text{H}\cdots\text{O}$ и N-O связей. Постоянные C_{33} и C_{13} , характеризующие внутрислоевую связь, являются максимальными ($C_{33} > C_{11}$, $C_{13} > C_{12}$). Теплопроводность NH_4NO_3 мала ($0.93 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$).

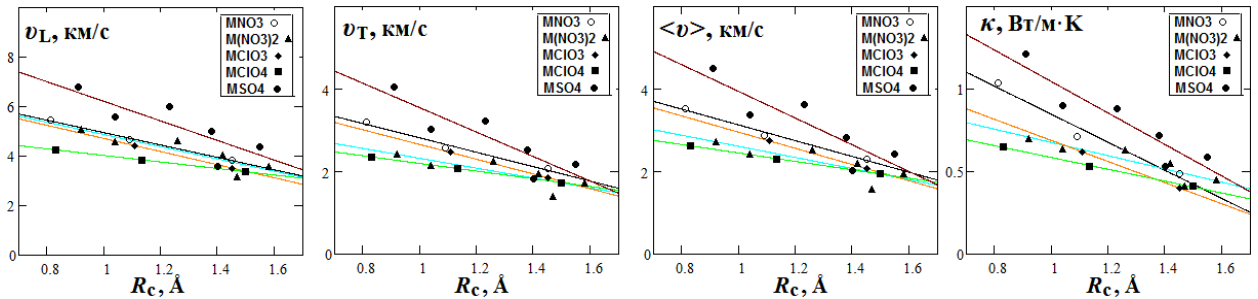


Рисунок 20 – Вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости поперечной и продольной составляющих скорости звука v_T и v_L , средней скорости звука $\langle v \rangle$ и коэффициента теплопроводности κ от радиуса катиона R_c

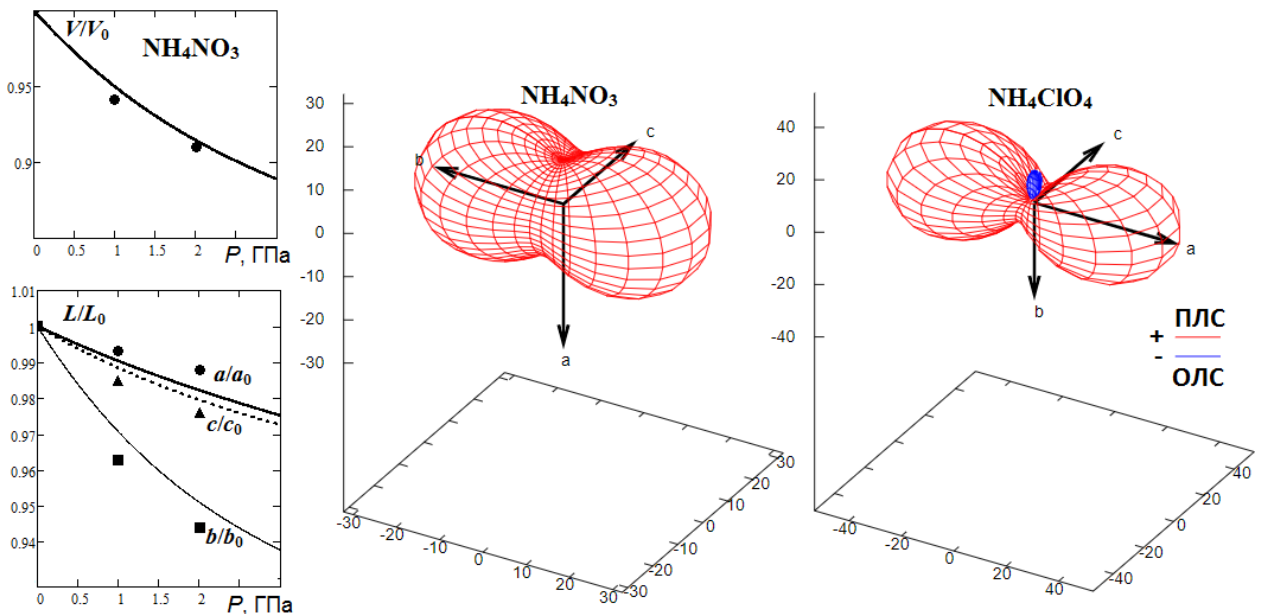


Рисунок 21 – Вычисленные зависимости от давления относительных параметров решетки a/a_0 (жирные), b/b_0 (сплошные), c/c_0 (пунктирные), V/V_0 для нитрата аммония в сравнении с экспериментом (точки данные R. Chellappa и сотр.), а также 3D- зависимости от направления линейных сжимаемостей K_I (ТПа^{-1}) для NH_4NO_3 и NH_4ClO_4

Для NH_4ClO_4 вычисленная сжимаемость вдоль оси b отрицательна (ОЛС - отрицательная линейная сжимаемость), то есть $K_b < 0$. Рассчитанные для молекулярных структурных единиц (NH_4 и ClO_4) зависимости углов поворота от давления показывают, что под давлением катион аммония поворачивается вокруг оси b на угол $\sim 9^\circ$ градусов, тогда как вращение перхлорат аниона значительно меньше ($\sim 1^\circ$ градус).

Далее рассмотрена сжимаемость оксианионных кристаллов со сложными органическими катионами. Линейная сжимаемость для UN вдоль кристаллографических осей анизотропна. Это обусловлено анизотропией связи в слои-

стом UN (рисунок 5), поскольку имеет место сильная внутрислоевая связь (ковалентная, водородная) в плоскости ab и более слабая межслоевая связь (взаимодействие ван-дер-Ваальса). Анизотропия сжатия для DATN (рисунок 22) даже более значительна, чем в случае UN. Линейная сжимаемость для оси c на порядок больше, чем для оси b . Это, как и для UN, обусловлено сильной внутрислоевой связью и более слабой межслоевой. Более того, редкой и интересной особенностью DATN является аномальное увеличение параметра a с давлением (рисунок 22). Для DATN длины водородных связей $H4\cdots O1$ и $H3\cdots O3$ значительно увеличиваются с ростом давления. В третьей главе было показано, что эти связи имеют частично ковалентную природу. Показано, что длина связи $H3\cdots O3$ нелинейно увеличивается под давлением подобно длине ячейки a . Таким образом, отрицательная линейная сжимаемость DATN коррелирует со сжимаемостью его водородных связей.

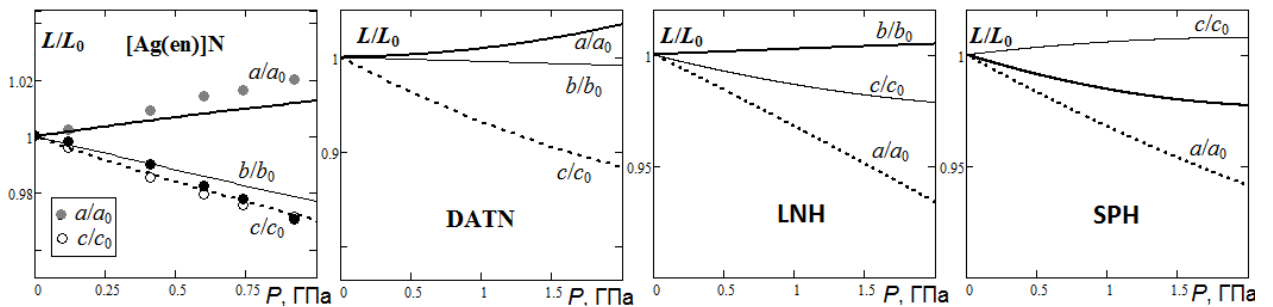


Рисунок 22 – Вычисленные зависимости от давления параметров решетки a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 для $[Ag(en)]N$ (точки - эксперимент W. Cai и A. Katrusiak), DATN, LNH и SPH

Объемные модули для UN и DATN (12.3 и 14.9 ГПа) меньше, чем для нитратов щелочных металлов и аммония. На рисунке 23 приведены зависимости от давления структурных параметров перхлората гуанидиния (GP), вычисленные из первых принципов и на основе полуэмпирического подхода для $T = 295$ К. Видно, что вычисленные зависимости, в особенности полуэмпирические, хорошо согласуются с экспериментальными данными при $T = 295$ К (M. Szafranski).

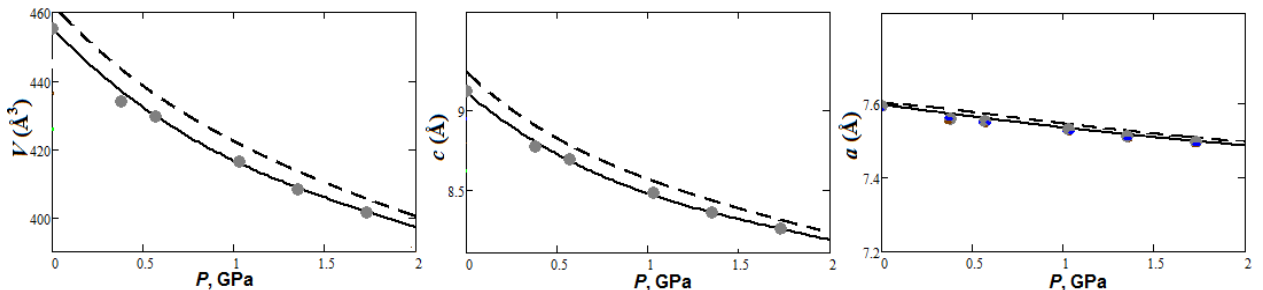


Рисунок 23 – Зависимости от давления структурных параметров перхлората гуанидиния при $T = 295$ К, вычисленные из первых принципов (штриховые) и на основе полуэмпирического подхода (сплошные) в сравнении с экспериментом (точки данные M. Szafranski)

Сжимаемость GP анизотропна, а объемный модуль (~ 7 ГПа) значительно меньше, чем для перхлоратов металлов и аммония.

Для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$, как и для DATN, интересной особенностью является аномальное увеличение параметра a с давлением (рисунке 22), что подтверждается экспериментально обнаруженной ОЛС (W. Cai и A. Katrusiak). Далее для $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ рассмотрены зависимости от давления a и b - проекций координационной связи Ag-N и соответствующего угла α с осью b . Абсолютная величина a - проекции (в Å) с давлением увеличивается, тогда как абсолютная величина b - проекции уменьшается. Такие зависимости от давления коррелируют с отрицательной и положительной линейной сжимаемостью вдоль a - и b - осей, соответственно (рисунок 22). При этом угол α между связью Ag-N и осью b под давлением 1 ГПа увеличивается на $\sim 2^\circ$. Таким образом, механизмом ОЛС в $[\text{Ag}(\text{en})]\text{N}$ является «шарнирное» вращение лигандов вокруг катионов серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N.

Также были рассмотрены особенности упругих свойств оксианионных кристаллогидратов. Линейная сжимаемость оксианионных кристаллогидратов вдоль кристаллографических осей анизотропна. Для LPH анизотропия обусловлена сильной внутрислойной связью (ковалентные O-H, водородные $\text{H}\cdots\text{O}$) в плоскости молекул воды ab и более слабой межслойной связью (Ван-дер-Ваальса). Для LPH анизотропия сжимаемости и её положительный знак согласуются с экспериментальными измерениями упругих постоянных, для которых выполняется $c_{11} = c_{22} > c_{33}$, $K_a = K_b = 12.9$, $K_c = 30.8$ ТПа $^{-1}$. Особенностью LNH и SPH является отрицательная линейная сжимаемость (ОЛС) параметров b и c , соответственно (рисунок 22). Объемные модули рассматриваемых гидратов до ~ 1.5 раз меньше, чем соответствующих ангидратов. Показано, что все длины связей $\text{H}\cdots\text{O}$ в гидратах уменьшаются с давлением, поэтому водородные связи становятся сильнее.

Для выяснения механизма отрицательной линейной сжимаемости (ОЛС) гидратов рассмотрено поведение комплексов (мотивов) с водородными связями $\text{H}\cdots\text{O}$ под давлением. На рисунке 24 показаны зависимости от давления межатомных расстояний для комплексов (мотивов) с водородными связями $\text{H}\cdots\text{O}$ в гидратах LNH, LPH и SPH.

Из рисунка 24 видно, что все межатомные расстояния в LPH (Ow1-O3, O1-O2, Ow2-Ow3) под давлением уменьшаются и комплекс (мотив) "медовые соты" сокращается во всех направлениях. Таким образом, LPH не проявляет ОЛС под давлением. В отличие от LPH, для LNH межатомное расстояние в направлении оси a (Ow1-Ow3) с ростом давления уменьшается, тогда как в направлении оси b (расстояние O1-Ow2) увеличивается. Таким образом, в LNH барическое поведение комплекса (мотива) с водородными связями "винная стойка" ("wine-rack") коррелирует с ОЛС вдоль оси b . Гидрат SPH имеет зигзагообразные цепи H- связанных молекул воды и анионов. Под давлением расстояние $L2$ уменьшается, в то время как расстояние $L1$ увеличивается. Это приводит к тому, что соответствующий комплекс (мотив) в SPH расширяется

в направлении оси c и сжимается в направлении оси b . Поэтому в SPH барическое поведение комплекса (мотива) с водородными связями "зигзаг" коррелирует с ОЛС в направлении оси c .

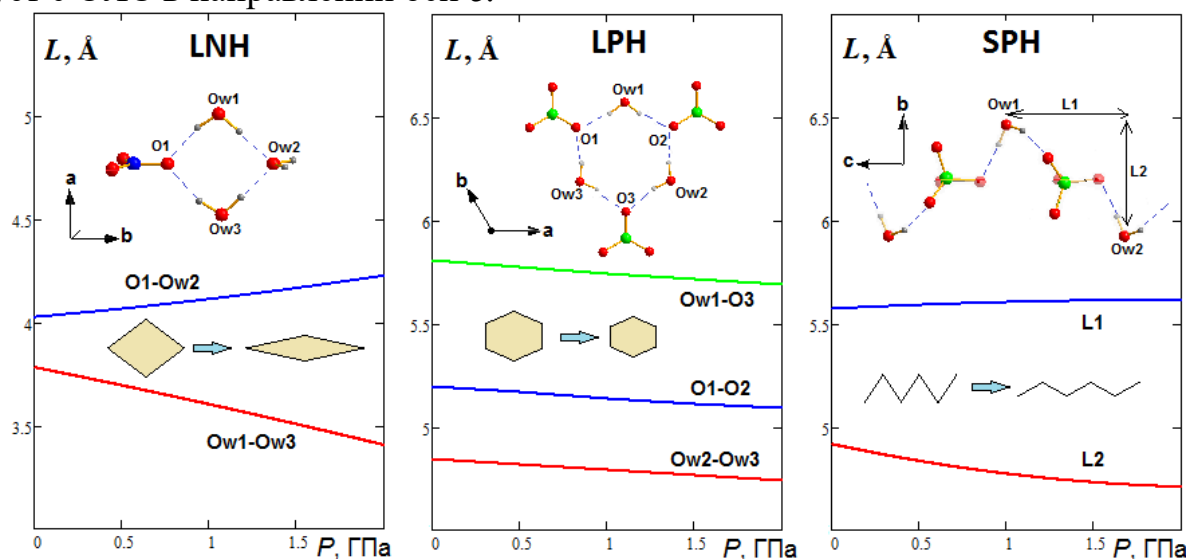


Рисунок 24 – Зависимости от давления межатомных расстояний L для комплексов (мотивов) с водородными связями $H\cdots O$ в LNH, LPH и SPH

Таким образом, механизмом ОЛС в оксианионных кристаллогидратах является деформация комплексов (мотивов) с водородными связями $H\cdots O$. При этом водородные связи в комплексах (мотивах) являются достаточно сильными, чтобы обеспечить их жесткость, достаточную для возникновения эффекта отрицательной линейной сжимаемости. Действительно, в третьей главе было показано, что в гидратах связи $H\cdots O$ могут иметь частично ковалентную природу и сравнительно большие энергии.

В шестой главе рассматриваются колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов. Колебательные свойства кристаллов характеризуются спектром частот колебательных мод. На рисунке 25 приведены рассчитанные инфракрасные (ИК-) и рамановские (КР-) спектры оксианионных кристаллов с катионами металлов в сравнении с экспериментальными. Структура вычисленных и экспериментальных спектров в целом согласуется, а отличия значений частот менее 10 %. Полосы, отвечающие внутренним колебаниям анионов, обозначены как ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 . В кристаллических хлоратах и перхлоратах локальная симметрия аниона понижается до C_{2h} и C_{2v} , соответственно, и наблюдается расщепление полос ИК и КР спектров. Частота КР-полосы ν_1 для нитрата калия меньше, чем для нитрата лития, а для $KClO_4$ меньше, чем для $NaClO_4$. Сдвиг КР-полосы ν_1 в область меньших частот с ростом катионного радиуса имеет место и в экспериментальных измерениях А.Р. Алиева и сотр. для сульфатов и перхлоратов щелочных металлов. В сульфатах полосы для мод ν_3 расщепляются на три пика.

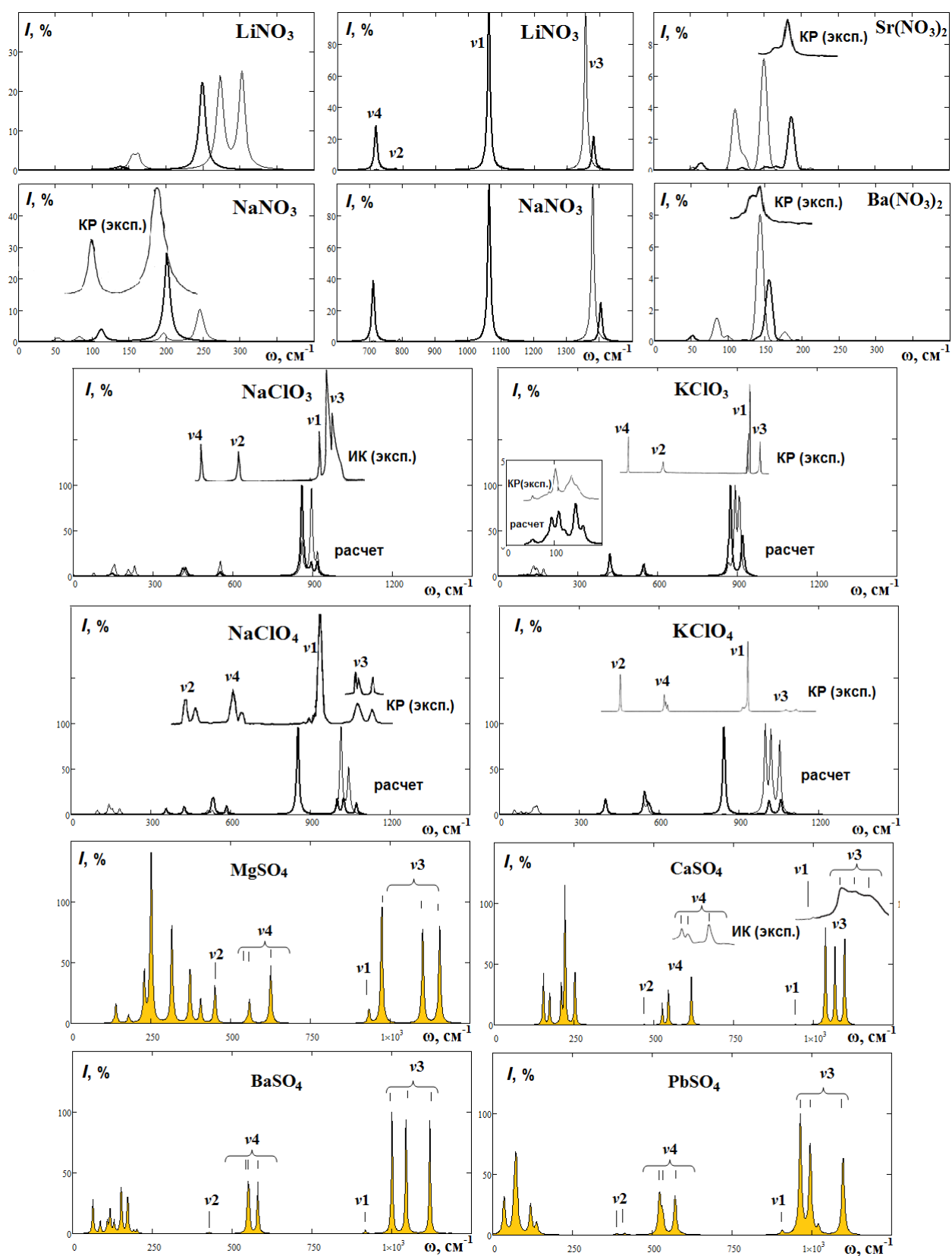


Рисунок 25 – Вычисленные ИК- спектры (тонкие линии), КР- спектры (жирные линии) оксианионных солей металлов и экспериментальные спектры К. Akiyama и сотр., R.R. Winters и W.S. Hammack, Y.H. Zhang и C.K. Chan, M. Pravica и сотр., S.E. Bradbury, и Q. Williams

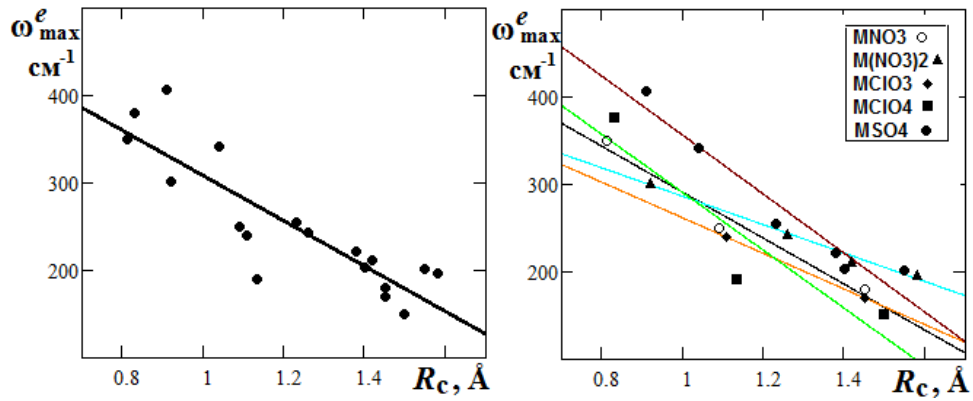


Рисунок 26 – Вычисленные для оксианионных кристаллов корреляции между максимальной частотой внешних колебательных мод $\omega_{\max}^e$ и радиусом R_c

Далее в главе проводится обобщение результатов исследования колебательных свойств, и устанавливаются закономерности их изменения. На рисунке 26 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости максимальных частот внешних (решеточных) колебательных мод $\omega_{\max}^e$ от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c). Видно, что с увеличением размера катиона частоты решеточных колебаний убывают. В линейной аппроксимации $\omega_{\max}^e = 565.9 - 258.9 \cdot R_c$. Зависимость $\omega_{\max}^e$ от размера катиона неявным образом включает в себя и зависимость от его массы m_M . Однако характер зависимости массы m_M от размера катиона неоднозначен и корреляция частоты $\omega_{\max}^e$ с массой m_M хуже, чем с R_c .

На рисунке 27 показана вычисленная для оксианионных кристаллов зависимость максимальных частот внутренних (внутрианионных) колебательных мод $\omega_{\max}^i$ от длины внутрианионной связи R_{A-O} . Видно, что с увеличением длины связи R_{A-O} частота внутренних колебаний $\omega_{\max}^i$ уменьшается. В линейной аппроксимации $\omega_{\max}^i = 3102 - 1312 \cdot R_{A-O}$. Существует корреляция между $\omega_{\max}^i$ и радиусом центрального атома аниона вдоль линий связей R_a (расстояние от ядра центрального атома до критических точек внутрианионных связей). В линейном приближении $\omega_{\max}^i = 3655 - 3605 \cdot R_a$. Масса центрального атома m_A с ростом его размера и длины связи R_{A-O} увеличивается и, таким образом, зависимость $\omega_{\max}^i$ от R_a и R_{A-O} неявным образом включает в себя и зависимость от массы m_A . Имеет место наличие некоторой зависимости $\omega_{\max}^i$ и от размера катиона. Внутрианионные колебательные частоты $\omega_{\max}^i$ с ростом R_c имеют тенденцию уменьшаться для кристаллов с двухвалентными катионами (рисунке 27). Увеличение R_c , следовательно, как было показано и длины связи R_{M-O} , влечет за собой уменьшение силы электростатического взаимодействия между анионами и катионами $F_{M-O} \sim 1/R_{M-O}^2$.

Далее были вычислены термодинамические потенциалы свободной энергии F_T и внутренней энергии E_T . Термодинамический потенциал F_T убывает с ростом температуры и возрастает при повышении давления, тогда как внутренняя энергия E_T возрастает в обоих случаях. Также были вычислены зависимости от температуры параметров уравнения состояния (V_0 , B_0 , dB_0/dP). С ро-

стом температуры объемы V_0 возрастают, объемные модули B_0 заметно уменьшаются, тогда как их производные по давлению могут как уменьшаться, так и увеличиваться. Так, при увеличении температуры от 100 К до 300 К, равновесный объём нитрата натрия возрастает на 2.1%, что согласуется с экспериментальным значением 1.8%. С ростом температуры до 300 К объемные модули оксианионных кристаллов уменьшается на ~ 10 -25 %.

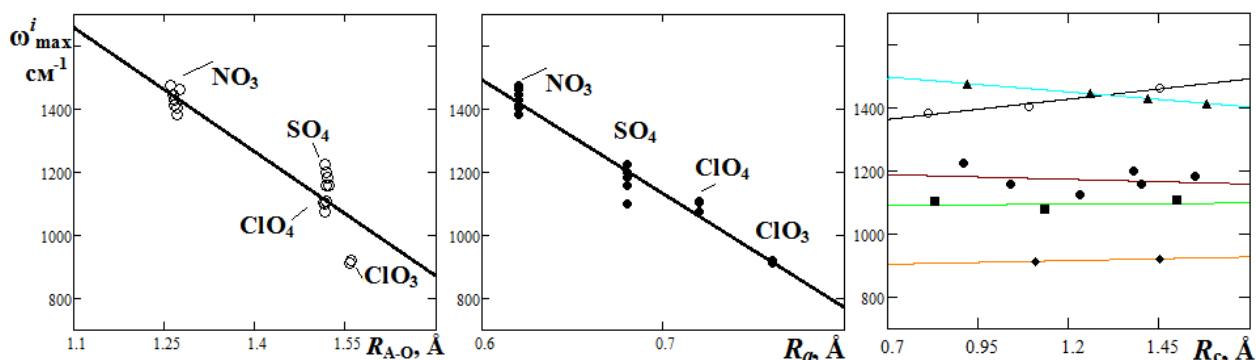


Рисунок 27 – Вычисленные для оксианионных кристаллов корреляции между максимальной частотой внутренних колебаний $\omega_{\max}^i$, длиной связи R_{A-O} , радиусом катиона (R_c) и центрального атома аниона (R_a) вдоль линий связей

Коэффициенты линейного расширения $\alpha_l = (\partial l / \partial T) / l$ были вычислены для осей a , b , c . Установлено, что для оксианионных кристаллов характерна анизотропия теплового расширения, которая коррелирует с анизотропией сжимаемости. Так, для нитратов расширение максимально вдоль оси перпендикулярной плоскости нитрат-анионов.

Рисунок 28 демонстрирует для нитратов рассчитанные зависимости от температуры для теплоёмкости C_p и энтропии S , а также экспериментальные данные. Из рисунка 28 видно, что внешние колебания практически полностью определяют поведение теплоёмкости нитратов при $T < 100$ К. С повышением температуры вклады внешних колебаний стремятся к постоянной величине. Для теплоёмкости, определяемой всем колебательным спектром, обобщенный закон Дюлонга-Пти (закон Джоуля-Коппа: $C_V = 3 \cdot R \cdot n_a$) существенно не выполняется даже при $300 < T < 400$ К. Отличия теплоёмкости C_V от предельного значения $3 \cdot R \cdot n_a$ для нитратов лития, натрия и калия при $T = 300$ К составляют 35, 33 и 31 %, соответственно. При $T > 200$ К температурная зависимость теплоёмкости определяется вкладами внутрианионных колебаний, которые почти линейно возрастают. Аналогичные выводы были сделаны и для кристаллов с другими анионами.

Расчеты показали, что для каждой температуры теплоёмкость C_V уменьшается с ростом давления P . При этом зависимость от давления для высоких температур менее заметна. Аналогично C_V , при увеличении давления коэффициент расширения α уменьшается, однако зависимость от давления для высоких температур становится более значительной, чем для низких.

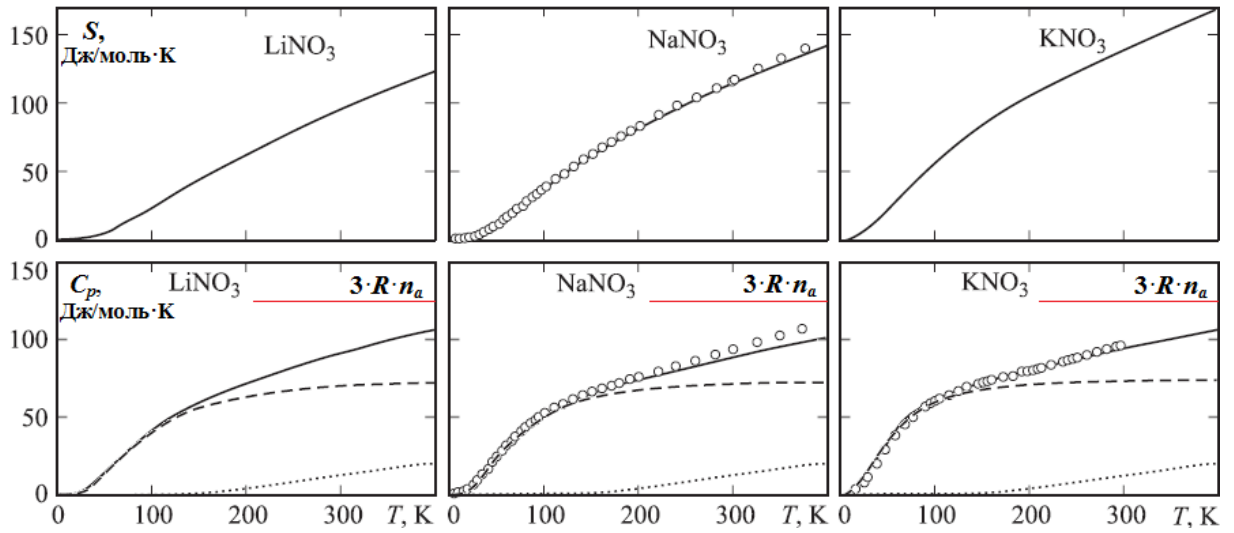


Рисунок 28 – Температурные зависимости теплоёмкости C_p и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии), экспериментальные данные J.C. Southard и R.A. Nelson (кружки), а также вклады внешних и внутрианионных колебаний в теплоёмкость C_V (штриховые и пунктирные линии) для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3

На рисунке 29 для свободной F_T и внутренней E_T энергии, энтропии S , теплоемкостей при постоянном объеме C_V и давлении C_P , коэффициента расширения α_v оксианионных кристаллов (при стандартных условиях) показаны вычисленные зависимости от радиуса катиона R_c .

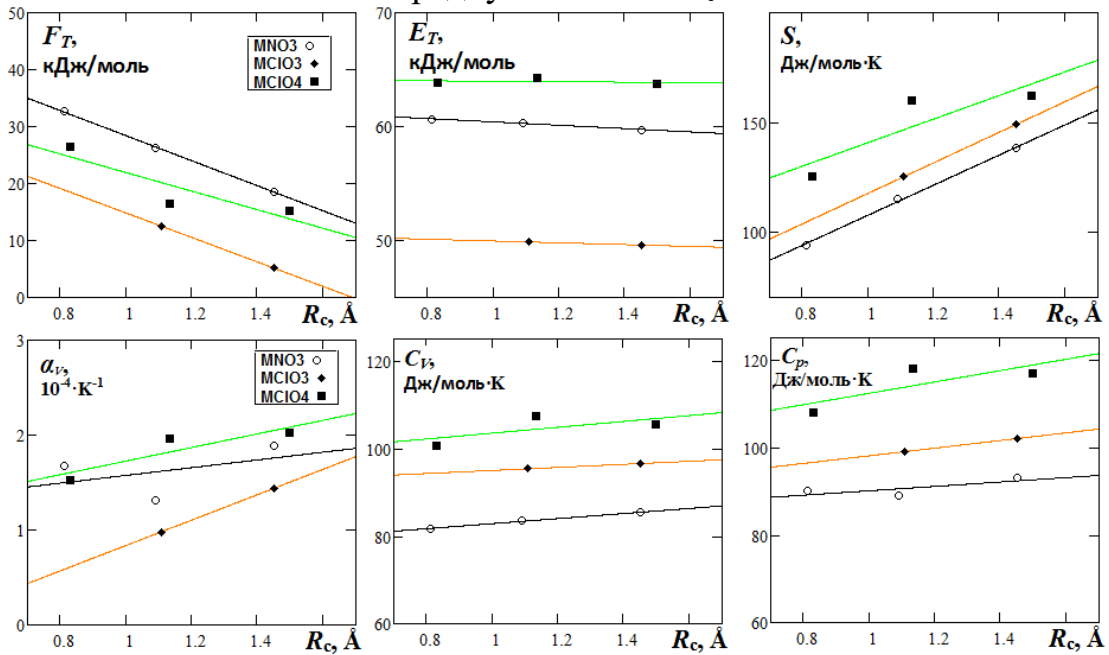


Рисунок 29 – Зависимости (при стандартных условиях) свободной F_T и внутренней E_T энергии, энтропии S , теплоемкостей C_V и C_P , коэффициента теплового расширения α_v от радиуса катиона вдоль линий М-О связей (R_c)

С увеличением размера катиона свободная и внутренняя энергия уменьшаются, тогда как энтропия, теплоемкость и коэффициент расширения α_v ($\sim 1/B$) возрастают. При низкой температуре $T=100$ К катионные зависимости теплоемкостей C_V и C_P становятся более значительны. Это связано с тем, что

при низких температурах теплоемкость в большей степени зависит от решеточных колебаний (рисунок 27), которые в свою очередь существенно зависят от размера катиона. Модовые вклады в теплоемкость с уменьшением частот увеличиваются. В линейной аппроксимации молярные теплоемкости C_V и C_P для оксианионных кристаллов (без разделения по аниону) при $T=100$ К увеличиваются как $24.5+26.9 \cdot R_c$ и $24.0+28.4 \cdot R_c$, соответственно.

На рисунке 30 показаны вычисленные для оксианионных кристаллов зависимости термодинамических величин от радиуса центрального атома вдоль линий А-О связей (R_a) и длины внутрианионной связи R_{A-O} . Видно, что с увеличением размера центрального атома и длины связи R_{A-O} свободная энергия F_T имеет тенденцию уменьшаться, тогда как энтропия S , теплоемкости при постоянном объеме C_V и давлении C_P увеличиваться.

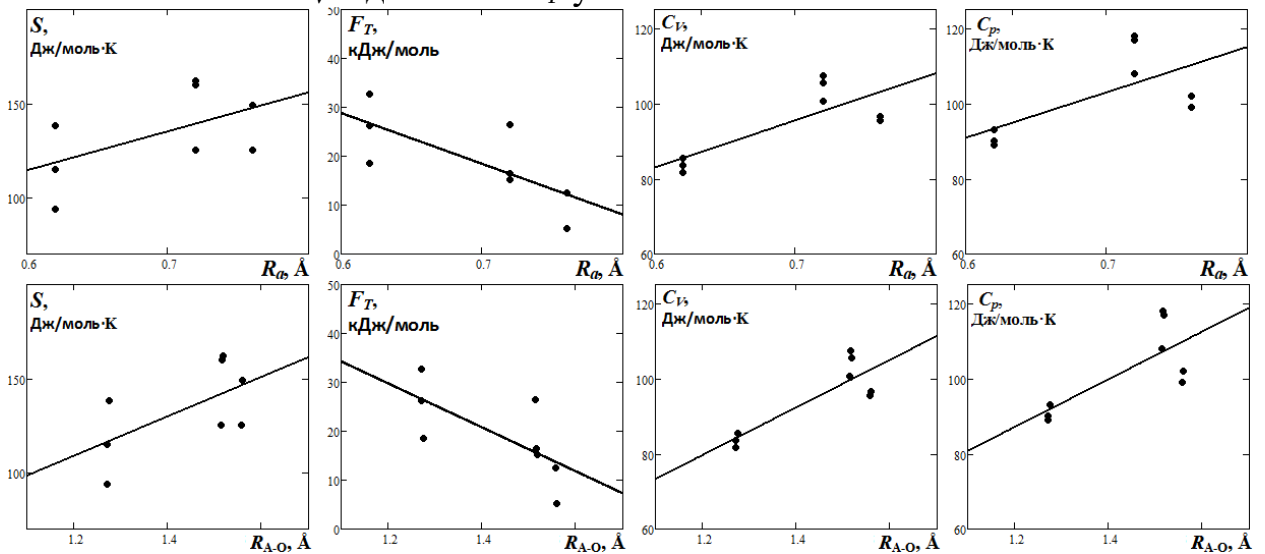


Рисунок 30 – Зависимости свободной энергии F_T , энтропии S , теплоемкостей C_V и C_P от радиуса центрального атома вдоль линий А-О связей (R_a) и длины внутрианионной связи R_{A-O}

Теплоемкость C_V для оксианионных кристаллов (без разделения по катиону) с ростом R_a и длины внутрианионной связи увеличивается как $7.51 + 125 \cdot R_a$ и $3.52 + 63.4 \cdot R_{A-O}$, соответственно. Эти закономерности обусловлены уменьшением частот внутрианионных колебаний с ростом R_a и R_{A-O} .

Кроме того, для оксианионных кристаллов были рассмотрены зависимости скоростей изменения с давлением (при стандартной температуре) свободной dF_T/dP и внутренней dE_T/dP энергии, а также теплоемкости $|dC_V/dP|$ от длины внутрианионной связи R_{A-O} , а также размера катиона и центрального атома аниона. Показано, что изменение с давлением свободной энергии dF_T/dP имеет тенденцию возрастать, тогда как изменения dE_T/dP и $|dC_V/dP|$ уменьшаются с ростом R_{A-O} , размера катиона и центрального атома аниона. При этом абсолютная величина скорости изменения теплоемкости $|dC_V/dP|$ с ростом R_c убывает как $1.044 - 0.388 \cdot R_c$ ($R^2 = 93\%$).

Далее рассмотрены колебательные и тепловые свойства кристаллов со сложными катионами. Вычисленные параметры уравнения состояния (V_0 , B_0 , $\partial B_0/\partial P$) для GP при различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры уравнения состояния (V_0 , B_0 , $\partial B_0/\partial P$) для перхлората гуанидиния при различных температурах

Температура	Метод	V_0	B_0	$\partial B_0/\partial P$
$T=295$ К	эксп. (М. Szaf-ranski)	455	6.93	11.4
	полуэмпирич.	455	7.35	10.0
	<i>ab-initio</i>	462	7.43	8.83
$T=210$ К	полуэмпирич.	446	9.14	9.51
	<i>ab-initio</i>	451	9.10	8.66
$T=100$ К	полуэмпирич.	437	11.1	9.06
	<i>ab-initio</i>	439	11.2	8.49

Из таблицы 2 видно, что вычисленные параметры, особенно полуэмпирические, хорошо согласуются с экспериментальными. При повышении температуры от 100 К до 295 К равновесный объем V_0 увеличивается на 4.1 и 5.2 % при полуэмпирическом и *ab initio* подходах, соответственно (таблица 2).

На рисунке 31 приведены вычисленные ИК спектры гидратов LPH, SPH и CSH. Также для сравнения приведен экспериментальный ИК- спектр гипса. Кроме того, были вычислены ИК спектры для гидратов нитратов LNH и MNH. Области 3200-3800 cm^{-1} соответствуют моды валентных колебаний (ν_1 и ν_3) молекул воды в гидратах. Деформационным колебаниям молекул воды (ν_2) в гидратах отвечают ИК полосы при ~ 1600 cm^{-1} .

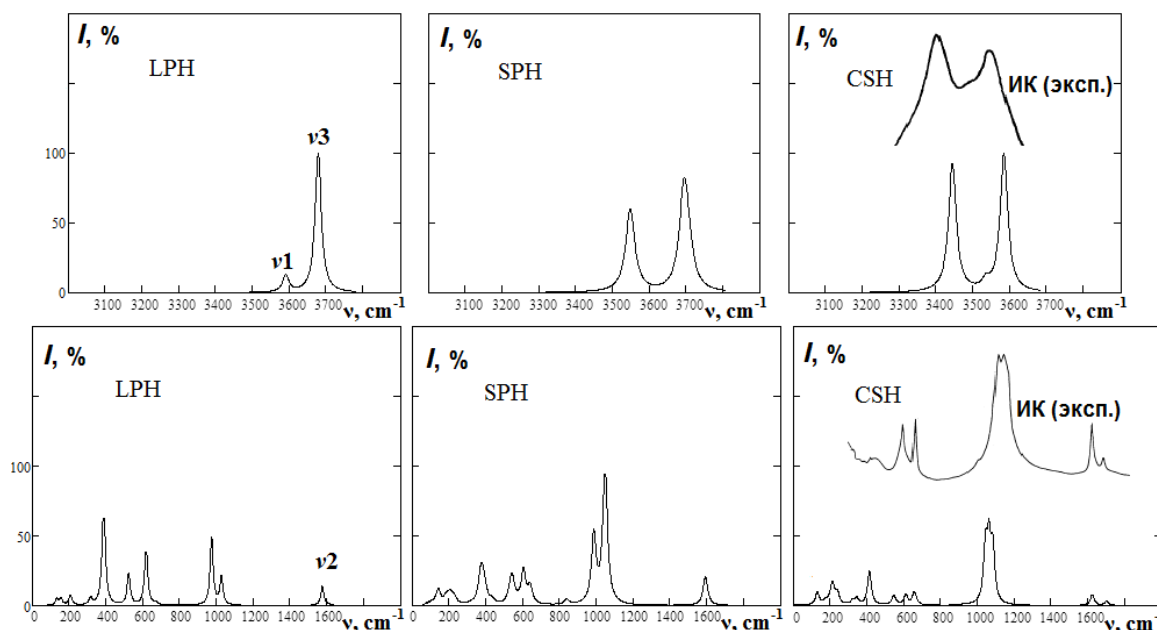


Рисунок 31 – Вычисленные ИК спектры гидратов LPH, SPH, CSH и экспериментальный спектр (V. Seidl и сотр.)

ИК область $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ относится не только к колебаниям молекул воды, но и к внутрианионным колебаниям. Кроме того, в оксианионных кристаллогидратах возможны комбинированные (смешанные) колебания анионов и молекул воды.

Рисунок 32 демонстрирует вычисленные корреляции между характеристиками Н-связи (длиной $R_{\text{H}\cdots\text{O}}$ или энергией $E_{\text{НВ}}$) оксианионных гидратов и частотой валентных колебаний гидроксильных групп молекул воды $\nu_{\text{ОН}}$. Видно, что частоты валентных колебаний $\nu_{\text{ОН}}$ нелинейно увеличиваются с ростом длин водородных связей, в которые вовлечены атомы водорода соответствующих гидроксильных групп. При увеличении энергий водородных связей частоты $\nu_{\text{ОН}}$ практически линейно уменьшаются. В линейной аппроксимации $\nu_{\text{ОН}} = 3890 - 12.08 \cdot E_{\text{НВ}}$. С учетом экспоненциальной корреляции $E_{\text{НВ}}$ и $R_{\text{H}\cdots\text{O}}$ это выражение может быть переписано как $\nu_{\text{ОН}} = 3890 - 3.02 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3.6 \cdot R_{\text{H}\cdots\text{O}})$. Подобная зависимость $\nu_{\text{ОН}} = 3720 - 2.6 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3.4 \cdot R_{\text{H}\cdots\text{O}})$ была установлена для ряда минералов экспериментально Е. Libowitzky.

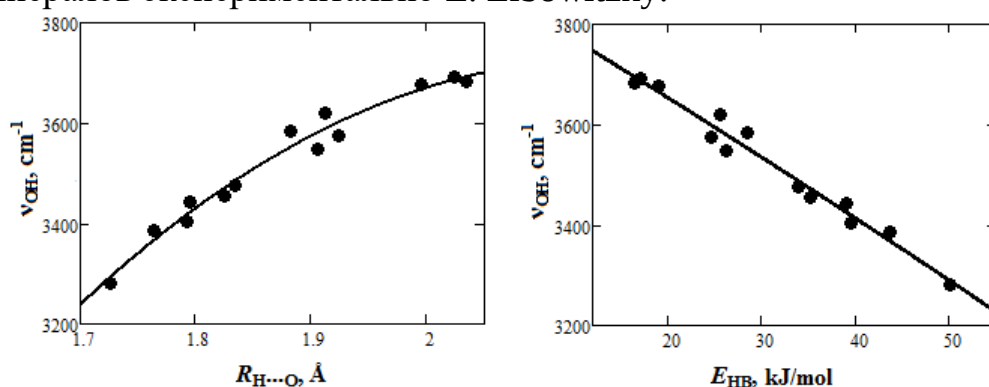


Рисунок 32 – Зависимости частоты колебаний ОН групп молекул воды от длин и энергий водородных связей в оксианионных кристаллогидратах

В заключение рассмотрены тепловые свойства оксианионных кристаллогидратов. Показано, что с увеличением степени гидратации (числа молекул воды) разность энтальпий, молярная теплоемкость и энтропия увеличиваются.

Заключение

На основе проведенного диссертационного исследования можно сформулировать следующие **основные результаты и выводы**:

1) Проведены расчеты и анализ кристаллической структуры, электронной плотности и межатомных взаимодействий, а также практически важных свойств (электронных, упругих, колебательных, тепловых) оксианионных кристаллов с различными катионами (металлы, сложные неорганические и органические) и анионами, в том числе, с учетом внешнего давления, размерности (2D- поверхность, 3D- объем), наличия органических лигандов и молекул воды (кристаллогидраты).

2) Установлены количественные закономерности изменений межатомных расстояний для связей металл-кислород М-О и длин внутрианионных связей (центральный атом - кислород) в оксианионных кристаллах в зависимости от

размера катиона вдоль линий М-О связей. Эти закономерности обусловлены линейной корреляцией размеров атомов кислорода с размерами катионов.

3) Проведена классификация металл-кислородных взаимодействий и водородных связей $\text{H}\cdots\text{O}$ по их природе на электростатические и частично ковалентные. Установлены закономерности изменений особенностей связывающих взаимодействий в зависимости от электронной плотности в критических точках связей (КТС), электроотрицательности атомов, длины и заселенности связей, а также внешнего давления. Электронная плотность в критических точках М-О и $\text{H}\cdots\text{O}$ связей с ростом электроотрицательности катиона металла и уменьшением длины водородной связи, соответственно, увеличивается. При этом характер связей М-О и $\text{H}\cdots\text{O}$ меняется от электростатического к частично ковалентному. Электронная плотность в КТС внутрианионных связей возрастает с ростом электроотрицательности центрального атома аниона, что сопровождается увеличением степени их ковалентности. С ростом давления электронная плотность в КТС увеличивается, а степень ионности катион-анионных связей в оксианионных кристаллах уменьшается, поскольку заряды катионов уменьшаются. При этом может происходить изменение природы водородных связей от электростатической до частично ковалентной. Показана возможность существования между катионами частично ковалентных связей на примере катионов серебра в $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$.

4) Выявлены закономерности изменения внутрианионных связей при переходе от объема (3D) к поверхности (2D) оксианионных кристаллов. На поверхности из-за отсутствия воздействия со стороны вакуума длины внутрианионных связей и заряды атомов кислорода уменьшаются, а электронные заселённости внутрианионных связей увеличиваются в сравнении с их значениями в объеме. С ростом размера катиона эти изменения становятся менее значимы, поскольку межионные расстояния возрастают, следовательно, взаимодействия ослабевают. В системах $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ взаимодействие нанослоя окисла с поверхностью оксианионного кристалла увеличивает длину его внутрианионной связи, уменьшает её электронную заселенность и ослабляет, что может являться механизмом известного катализа термического разложения с выделением кислорода.

5) Установлены закономерности изменения электронных, упругих, колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов в зависимости от размера и электроотрицательности катиона и центрального атома аниона, электронной плотности в КТС, типа катиона (катион металла $\rightarrow$ органический катион), наличия кристаллической воды (гидратацией), изменения размерности (3D $\rightarrow$ 2D), взаимодействия с поверхностью (адсорбции) нанослоя оксида и пероксида, а также модификация свойств с помощью внешнего давления. Эти закономерности являются проявлением найденных в работе закономерностей изменения электронной плотности в КТС и атомных зарядов в зависимости от электроотрицательности атомов; полной энергии на электрон в КТС в зависимости от электронной плотности в КТС; структурных параметров в зависимости от размера (вдоль линии связи) катиона и аниона. Для кристаллов со сложными катионами, содержащими азогруппы, ширина запрещенной зоны меньше, чем для оксианионных солей металлов, и нижние незанятые состояния имеют преимущественно катионную природу. Энергетические смещения

поверхностных состояний относительно состояний в объёме наиболее значительны для солей лития и с ростом размера катиона уменьшаются, что является проявлением аналогичных закономерностей изменения зарядов, длин и электронных заселенностей связей на поверхности. Поскольку сжимаемость оксианионных кристаллов с большими катионами относительно велика, то для них уширение разрешенных зон, обусловленное усилением взаимодействия при сжатии, более значительно и приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны с ростом давления. Характер зависимости ширины запрещенной зоны от давления для гидратов может быть противоположен таковому в безводных кристаллах, что можно связать с ростом вклада состояний молекул воды в плотность верхних валентных состояний при гидратации.

6) Разработана стратегия управления свойствами на микроуровне и поиска кристаллов с заданными свойствами, в том числе уникальными. Ширину запрещенной зоны оксианионных кристаллов можно уменьшить, выбирая катион и центральный атом аниона большей электроотрицательности и электронной плотности в КТС. Поиск кристаллов с малой шириной запрещенной зоны, характерной для полупроводников, рекомендуется проводить среди оксианионных кристаллов со сложными катионами. Уменьшить ширину запрещенной зоны кристаллов с большими катионами и увеличить с малыми можно с помощью внешнего давления. Поменять характер барической зависимости возможно с помощью их гидратации. Уменьшение размера кристалла, когда определяющую роль начинает играть его поверхность, приводит к энергетическому смещению электронных состояний и уменьшению ширины запрещенной зоны, в особенности для солей с малыми катионами. Достаточно малых модулей упругости можно добиться с помощью выбора катиона достаточно большого размера, в особенности сложного органического. Поиск кристаллов с отрицательной линейной сжимаемостью можно рекомендовать проводить среди оксианионных кристаллов с органическими лигандами, со сложными катионами и молекулами кристаллической воды, имеющих структурные мотивы типа «wine-rack» и «zig-zag», а также достаточно прочные координационные или водородные связи. Колебательные частоты можно уменьшить с помощью увеличения размера катиона и центрального атома аниона. Оксанионные кристаллы имеют низкую (< 2 Вт/м·К) высокотемпературную теплопроводность, которую можно уменьшить увеличивая размер катиона. Теплоемкость и коэффициент теплового расширения можно увеличить, выбирая катион и центральный атом аниона большего размера. Изменение с давлением теплоемкости уменьшается при увеличении размера катиона и центрального атома аниона.

7) Анизотропия сжимаемости оксанионных солей металлов является проявлением анизотропии химической связи. Для сильно анизотропных кристаллов с катионами металлов сжимаемость минимальна вдоль кратчайшего ребра ячейки, вдоль внутрианионных связей, либо для плоскости внутрианионных связей. Для слоистых кристаллов наибольшая сжимаемость перпендикулярна слоям и обусловлена ионной связью и слабым взаимодействием ван-дер-Ваальса. Отрицательная линейная сжимаемость (ОЛС) нитрата со сложным органическим катионом коррелирует со сжимаемостью водородных связей, то-

гда как ОЛС гидратов обусловлена деформацией комплексов (мотивов) с достаточно сильными водородными связями. ОЛС перхлората аммония сопровождается вращением катионов аммония. Механизмом ОЛС в нитрате с органическими лигандами является вращение лигандов вокруг катионов серебра, обусловленное достаточно прочными координационными связями Ag-N. Для $[\text{Ag}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]\text{NO}_3$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отрицательная линейная сжимаемость больше, чем для $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что делает эти кристаллы более привлекательными для потенциальных практических приложений.

8) Предложен подход к полуэмпирическому расчету уравнения состояния $P(V, T)$ и влияния давления на структуру при заданной температуре, основанный на стандартных *ab initio* расчетах энергии для статической решетки и знании экспериментального равновесного объема ячейки при заданной температуре, и позволяющий проследить модификацию свойств в зависимости от давления и температуры согласно взаимосвязи «структура-свойство». Применение подхода к перхлорату гуанидиния показало хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными.

9) Выявлен вклад колебаний внутри молекулярных анионов с сильными связями в формирование температурной зависимости молярной теплоемкости. Установлено невыполнение для неё закона Джоуля-Коппа (обобщенного закона Дюлонга-Пти) при комнатной температуре, что обусловлено наличием высокочастотных внутрианионных колебаний, которые определяют температурную зависимость теплоёмкости при $T > 200 \text{ K}$.

Установленные закономерности изменения свойств оксианионных кристаллов позволяют выделять круг потенциальных объектов, для которых можно ожидать те или иные интересующие свойства, что определяет перспективы их дальнейшего изучения. Так, например, исследование упругих свойств еще не изученных оксианионных гидратов является перспективным с точки зрения поиска новых материалов с отрицательной линейной сжимаемостью. Проведенные исследования свойств ряда оксианионных кристаллов со сложными катионами открывают перспективы для изучения других оксианонных соединений этого класса, поскольку для них можно ожидать как наличие ОЛС, так и малой ширины запрещенной зоны, характерной для полупроводников.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Монографии, индексируемые в Scopus и Web of Science:

1. Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov**, A.S. Poplavnoi. Electronic structure, chemical bonding, photoelectronic and optical properties of metal perchlorates, In Perchlorates: production, uses and health effects / Ed. by L.E. Matthews. - New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2011. Ch. 10. P. 277-294.

Статьи в рецензируемых журналах списка ВАК и приравненные к ним (индексируемых в Scopus и Web of Science):

2. Zhuravlev, Yu.N. The nature of the electronic states and photoelectron spectra of oxyanion crystals / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // J. Struct. Chem. - 2009. - V.50. - P. 1021-1028.

3. Zhuravlev, Yu.N. Electronic structure and optical spectra of oxyanion crystals / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Russ. Phys. J. -2009. -V.52. -P.965-970.
4. Zhuravlev, Yu.N. The electronic structure of an oxyanionic crystal surface / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Russ. Phys. J. -2009. -V.52. -P.881-883.
5. **Korabel'nikov, D.V.** Structure and electronic properties of oxyanionic crystal surfaces / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // J. Surf. Investig. - 2013. - V.7. - P. 1067-1071.
6. **Korabel'nikov, D.V.** Theoretical study of the thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium nitrates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Phys. Solid State. - 2013. - V.55. - P. 1765-1772.
7. **Korabel'nikov, D.V.** Structure and electronic properties of $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_4(001)$, $\text{K}_2\text{O}/\text{KClO}_3(001)$ systems / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // J. Struct. Chem. - 2015. - V.56. - P. 203-208.
8. **Korabel'nikov, D. V.** Structure and electronic properties of MNO_3 (M: Li, Na, K, NH_4) under pressure: DFT-D study / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev// J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 87. – P. 38-47.
9. **Korabel'nikov, D.V.** Structure and electronic properties of 3,3'-diamino-4,4'-azo-1,2,4-triazole nitrate and perchlorate / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // J. Struct. Chem. - 2016. - V.57. - P. 446-453.
10. **Korabel'nikov, D. V.** Positive and negative linear compressibility and electronic properties of energetic and porous hybrid crystals with nitrate anions / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 33126–33133.
11. **Korabel'nikov, D.V.** Ab initio investigations of the elastic properties of chlorates and perchlorates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Phys. Solid State. - 2016. - V.58. - P. 1166-1171.
12. **Korabel'nikov, D.V.** First-principles study of the elastic properties of nitrates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Russ. Phys. J. - 2017. - V.59. - P. 2122-2129.
13. Zhuravlev, Yu.N. An ab initio study of the vibrational properties of alkaline-earth metal nitrates and their crystallohydrates / Y.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Opt. Spectrosc. - 2017. - V.122. - P. 929-936.
14. **Korabel'nikov, D.V.** Compressibility anisotropy and electronic properties of oxyanionic hydrates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // J. Phys. Chem. A – 2017. – V. 121. – P. 6481-6490.
15. **Korabel'nikov, D.V.** Effect of pressure on the structure and the electronic properties of LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , and NH_4ClO_4 / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Phys. Solid State. - 2017. - V.59. - P. 254-261.
16. Zhuravlev, Yu.N. Ab initio study of the structure and electronic properties of magnesium and calcium nitrates and their crystal hydrates / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // J. Struct. Chem. - 2017. - V.58. - P. 641-649.
17. Zhuravlev, Yu.N. Elastic and Photoelastic Properties of $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Russ. Phys. J. - 2017. - V.60. - P. 149-156.
18. **Korabel'nikov, D.V.** Vibrational and thermal properties of oxyanionic crystals / D.V. Korabel'nikov // Phys. Solid State. - 2018. - V.60. - P. 571-580.
19. **Korabel'nikov, D.V.** Ab initio structure and vibration properties of oxyanionic crystalline hydrates / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Phys. Solid State. - 2018. - V.60. - P. 2058-2065.

20. **Korabel'nikov, D.V.** Structural, elastic, electronic and vibrational properties of a series of sulfates from first principles calculations / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // J. Phys. Chem. Solids. – 2018. – V. 119. – P. 114-121.
 21. **Korabel'nikov, D. V.** The nature of the chemical bond in oxyanionic crystals based on QTAIM topological analysis of electron densities / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P.12020-12033.
 22. **Korabel'nikov, D. V.** Semi-empirical and ab initio calculations for crystals under pressure at fixed temperatures: the case of guanidinium perchlorate / D. V. Korabel'nikov, Yu. N. Zhuravlev // RSC Advances. – 2020. – V. 10. – P. 42204-42211.
 23. Zhuravlev, Yu.N. Research of cation dependences of structural and elastic properties of metal carbonates series by density functional theory calculations / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Mater. Today Commun. – 2021. – V. 28. – P. 102509.
 24. Zhuravlev, Yu.N. First-principle studies of the pressure effect on metal carbonates elastic properties / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Solid State Commun. – 2022. – V. 346. – P. 114706.
 25. Zhuravlev, Yu.N. Theoretical study of the effect of pressure on the structure and electronic properties of metal carbonates / Yu.N. Zhuravlev, **D.V. Korabel'nikov** // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2022. – V. 86. – P. 1230-1241.
- Тезисы докладов научных конференций:*
26. Журавлёв, Ю.Н. Электронные свойства оксианионных кристаллов / Ю.Н. Журавлёв, **Д.В. Корабельников** // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2009)». – Минск, 2009. - Т.2. - с. 248-250.
 27. **Корабельников, Д.В.** Электронная структура и свойства йодата лития / Д.В. Корабельников, Д.А. Киямова // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2011)». – Минск, 2011. - Т.1. - с. 216-218.
 28. **Корабельников, Д.В.** Тепловые свойства оксианионных кристаллов из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2013)». – Минск, 2013. - Т.2. - с. 68-69.
 29. **Корабельников, Д.В.** Теоретическое исследование ионно-молекулярных кристаллов и их поверхности / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2013)». – Новосибирск, 2013. - с. 329-330.
 30. **Корабельников, Д.В.** Поверхностные свойства оксианионных кристаллов из первых принципов / Д.В. Корабельников // Сборник материалов Российской конференции с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2013. - с. 96-97.
 31. **Корабельников, Д.В.** Упругие свойства нитрата лития из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов международных научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одингса «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2014. - с. 154-155.
 32. **Корабельников, Д.В.** Каталитические свойства нанослоя пероксида натрия и оксида калия на поверхности ионно-молекулярных кристаллов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела - механизмы твердофазных процессов (НТSSC-2015)». – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. - с. 70.

33. **Корабельников, Д.В.** Структура и электронные свойства сульфатов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2018)». – Минск, 2018. - Т.2. - с. 62-63.
34. **Korabel'nikov, D.V.** Pressure effect on the structure and electronic properties of oxyanionic crystals from first principles / D.V. Korabel'nikov, Yu.N. Zhuravlev // Book of Abstracts V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (FBMT-2018)». – Novosibirsk: IPC NSU, 2018. - с. 20.
35. **Корабельников, Д.В.** Структура и электронные свойства оксианионных кристаллов с органическим катионом / Д.В. Корабельников // Сборник материалов Российской конференции с международным участием «Физико-химия и технология материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2018.- с.164-165.
36. **Корабельников, Д.В.** Упругие свойства оксидов и оксианионных солей магния и кальция из первых принципов / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник материалов международных научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одинг «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва: ИМЕТ РАН, 2018. - с. 68-69.
37. **Корабельников, Д.В.** Влияние давления и химическая связь в оксианионных кристаллах / Д.В. Корабельников // Сборник тезисов докладов III Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам (HTSSC-2019)». – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. - с. 208.
38. Журавлёв, Ю.Н. Теоретическое исследование влияния давления на структуру и электронные свойства карбонатов металлов / Ю.Н. Журавлёв, **Д.В. Корабельников** // Сборник тезисов докладов девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – Москва, 2021.- с. 71.
39. **Корабельников, Д.В.** Компьютерное моделирование изменения структуры перхлората гуанидиния под давлением при различных температурах / Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв // Сборник тезисов докладов XVI Международного научного семинара «Структурные особенности модифицирования материалов» (МНТ- XVI)». – Обнинск, 2021. - с. 23.

Автор выражает искреннюю благодарность научному консультанту, д.ф.-м.н., профессору Юрию Николаевичу Журавлёву за обсуждение результатов и ценные советы при подготовке диссертации, а также родителям Людмиле Георгиевне и Василию Петровичу за создание домашних условий без которых эта работа была бы невозможной. Автор глубоко благодарен д.ф.-м.н. профессору Цирельсону В.Г., д.ф.-м.н. профессору Басалаеву Ю.М., д.ф.-м.н. профессору Кригеру В.Г., д.ф.-м.н. профессору Крашенинину В.И., д.ф.-м.н. профессору Гордиенко А.Б., д.ф.-м.н. профессору Поплавному А.С. за конструктивную критику.