

07,04

Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов

© Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2015 г.)

В градиентном приближении теории функционала плотности методом линейной комбинации атомных орбиталей с использованием программного пакета CRYSTAL из первых принципов исследованы упругие свойства NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 . Вычислены упругие постоянные и модули, твердость, коэффициент Пуассона, параметры анизотропии. Проведена оценка скоростей звука, температуры Дебая, теплопроводности и параметра Грюнайсена. Установлено, что рассматриваемые соединения являются механически стабильными, анизотропными и пластичными материалами. Определены зависимости их упругих параметров от атомного номера катиона. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

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

1. Введение

Хлораты и перхлораты щелочных металлов — кислородсодержащие ионно-молекулярные соединения, обладающие разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, что определяет широкий круг их практического применения. Они используются в качестве окислителей в твердотопливных установках (для ракетных топлив), во взрывчатых и пиротехнических системах (в энергетических смесях). Твердые топлива — композиты с высокой объемной долей частиц энергетических материалов, внедренных в полимерный связующий материал. Удельная поверхность (площадь интерфейса на единицу объема твердого топлива) очень велика, так что свойства границы раздела частица/связующее вещество могут существенно влиять на макроскопическое поведение композиционных материалов. Дело в том, что нарушения сцепления вблизи границ, близких к поверхности горения, могут привести к внезапному переходу от поверхностного к объемному горению, вызывая таким образом переход от дефлаграции к детонации. Межфазовое нарушение сцепления в твердом топливе регулируется поведением повреждений, таких как трещины [1]. Поэтому изучение механических свойств частиц энергетических материалов является очень важным. Перхлорат лития LiClO_4 широко используется как компонент электролитов для твердотельных литиевых батарей [2]. Хлоркислородные соли щелочных металлов применяются также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах, в системах жизнеобеспечения на летательных и подводных аппаратах, в спасательных средствах защиты органов дыхания, медицине. В работе [3] было установлено влияние хлората калия на термическое разложение RDX (гексогена), которое заключается в увеличении выделяющейся энергии и газовых продуктов. Интересно

отметить, что сравнительно недавно перхлораты были открыты на Марсе [4].

При нормальных условиях NaClO_3 и KClO_3 кристаллизуются в кубическую и моноклинную структуры с пространственными группами симметрии $P2_13$ и $P2_1/m$ соответственно [5,6], тогда как перхлораты щелочных металлов относятся к ромбической сингонии (группы $Pnma$, $Cmcm$) [7–9]. Элементарная ячейка NaClO_3 , перхлоратов лития и калия содержит четыре формульные единицы (Z). Для KClO_3 и перхлората натрия $Z = 2$. Упругие свойства хлоратов и перхлоратов щелочных металлов изучались экспериментально пьезоэлектрическим и акустическими (ультразвуковыми) методами в работах [10–12]. Упругие постоянные хлората натрия приведены в работах [10,11]. Упругие свойства KClO_4 изучены в [12], где для продольных, сдвиговых и поперечных упругих постоянных установлено, что $C_{33} > C_{11}$, $C_{66} > C_{55} > C_{44}$ и $C_{12} > C_{23} > C_{13}$ соответственно.

Электронные свойства хлоратов и перхлоратов щелочных металлов неоднократно рассчитывались из первых принципов [13–17], тогда как *ab initio* расчеты упругих постоянных и модулей для большинства соединений отсутствуют. Из первых принципов на основе теории функционала плотности (DFT) упругие постоянные вычислены только для хлората калия [18]. Упругие постоянные KClO_4 были рассчитаны методом эмпирического потенциала в [19], однако их величины оказались значительно меньше экспериментальных. Основная проблема *ab initio* оценки упругих констант заключается не только в требуемой высокой точности вычисления полной энергии, но и в сложности самой вычислительной процедуры. Кроме того, если кристаллическая симметрия снижается, количество независимых упругих постоянных увеличивается, и, следовательно, большее число деформаций требуется для расчета их

полного набора. Поэтому количество имеющихся *ab initio* расчетов упругих постоянных низкосимметричных систем (с моноклинной, орторомбической и триклинной структурами) весьма ограничено, в особенности для сложных соединений. Таким образом, изучение упругих свойств хлоратов и перхлоратов является актуальной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты *ab initio* исследования упругих свойств хлоратов и перхлоратов лития, натрия, калия, которые затем анализируются и сопоставляются с известными экспериментальными данными.

2. Метод расчета

В настоящей работе расчеты упругих постоянных выполнены с помощью пакета CRYSTAL [20]. В вычислениях методом DFT использовался базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и градиентное приближение (GGA) к обмену и корреляции в варианте PBE [21]. Для атома кислорода был выбран базис ЛКАО 8-411G*, для хлора — 6-21G*, а для катионов — 6-11G (для Li), 8-511G (для Na) и 86-511G (для K) [22].

При расчетах упругих постоянных использовалась стандартная процедура ELASTCON [23] с параметрами по умолчанию. *Ab initio* определение кристаллической структуры для каждой деформации проводилось с помощью минимизации полной энергии, межатомных сил и смещений по известной схеме BFGS [24]. Сходимость по энергии была не хуже 10^{-7} eV.

Упругие постоянные C_{ijkl} для $T = 0$ К получаются при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла $E(V, \varepsilon)$ по малой величине деформации

$$E(V, \varepsilon) = E_0 + \frac{V_0}{2} \sum C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad (1)$$

где $E_0(V_0)$ — полная энергия недеформированного кристалла с равновесным объемом ячейки V_0 ; $\varepsilon_{ij}(i, j = 1, 2, 3)$ — тензор деформации. Поскольку тензор деформации симметричен, в обозначениях Фойгта $C_{ijkl} = C_{\alpha\beta}$, где индексы ij и kl связаны с индексами α и β следующим образом: 11 \leftrightarrow 1, 22 \leftrightarrow 2, 33 \leftrightarrow 3, 23 \leftrightarrow 4, 31 \leftrightarrow 5, 12 \leftrightarrow 6. В кубических кристаллах тензор упругих постоянных имеет три независимые компоненты, в орторомбических — девять, в моноклинных — тринадцать.

Одним из распространенных способов оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является усреднение величин, получаемых при расчетах монокристаллов, известное как процедура Фойгта (V)—Реусса (R)—Хилла. Фойгт отдал предпочтение предположению об однородной локальной деформации, тогда как Реусс — предположению об однородном локальном напряжении. Первое приводит в случае произвольной ориентации к усреднению по телесному углу выражений для модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига, а

второе — к такому же усреднению выражений для постоянных упругости. Аппроксимация дает асимптотически максимальные (метод Фойгта [25]) и минимальные (метод Реусса [26]) значения модулей всестороннего сжатия B_V, B_R и сдвига G_V, G_R . Для их расчета можно воспользоваться упругими постоянными и формулами, которые для всех типов кристаллов суммированы в [27]. Приближения Фойгта и Реусса являются двумя крайними предельными условиями. Хилл [28] на основании рассмотрения плотности энергии предложил в качестве величины модулей поликристаллических материалов использовать их средние значения

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (2)$$

С помощью этих величин легко определить модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \mu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (3)$$

Твердость по Виккерсу можно определить согласно выражению, недавно предложенному в [29]:

$$H = 0.92(G/B)^{1.137} G^{0.708}. \quad (4)$$

Полученный набор упругих модулей B, G оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств поликристаллических материалов. Так, согласно [30], можно определить поперечные v_T и продольные v_L компоненты скорости звука

$$v_T = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}, \quad v_L = \left(\frac{B + 4/3G}{\rho}\right)^{1/2}. \quad (5)$$

Усредненную скорость звука можно записать в виде

$$\langle v \rangle = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\right)^{-1/3}. \quad (6)$$

Тогда температура Дебая получается как

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(6\pi^2 n \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right)^{1/3} \langle v \rangle. \quad (7)$$

Здесь ρ — плотность кристалла, n — число атомов в формульной единице, N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, M — молекулярный вес.

Высокотемпературную (минимальную) теплопроводность можно оценить согласно [31]

$$k = 0.257 k_B^2 \hbar^{-1} \langle M \rangle^{-1/3} \rho^{2/6} \Theta_D = k_B \langle v \rangle (\langle M \rangle / \rho)^{-2/3}, \quad (8)$$

где $\langle M \rangle$ — средняя атомная масса, равная $M/N_A n_a$ (n_a — число атомов в молекуле).

Кроме того, v_T и v_L позволяют рассчитать так называемый акустический параметр Грюнайзена [32]

$$\gamma_a = \frac{9(v_L^2 - 4v_T^2/3)}{2(v_L^2 + 2v_T^2)}. \quad (9)$$

Таблица 1. Упругие постоянные C_{ij} (в GPa) хлоратов и перхлоратов

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
NaClO ₃									
Наст. раб.		50.6			15.3			12.4	
Эксп. [10]		50.9			15.5			11.8	
Эксп. [11]		49.2			14.2			11.6	
KClO ₃									
Наст. раб.	27.0	34.4	27.5	18.8	12.9	4.8	4.8	7.8	13.4
Расчет [18]	31.0	44.7	40.3	20.3	11.4	9.4	9.3	7.4	16.4
LiClO ₄									
Наст. раб.	63.6	35.9	41.6	12.0	23.4	9.1	5.6	20.4	12.0
NaClO ₄									
Наст. раб.	34.9	36.3	47.1	15.2	6.1	13.5	10.6	3.7	13.5
KClO ₄									
Наст. раб.	23.6	26.1	32.0	16.2	9.1	10.7	5.9	7.3	8.3
Расчет [19]	23.6	17.9	29.5	10.8	6.3	4.3	1.6	9.0	7.4
Эксп. [12]	28.4	29.2	37.2	17.9	10.0	11.7	6.2	9.1	11.4

3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 для хлоркислородных солей щелочных металлов представлены упругие постоянные C_{ij} (продольные ($i = j < 3$), сдвиговые ($i = j > 3$) и поперечные ($i \neq j$)), рассчитанные в настоящей работе. Также для сравнения приведены экспериментальные [10–12] и расчетные [18,19] величины упругих постоянных. Диагональные элементы C_{ii} ($i = 1–6$) представляют жесткость одноосного сжатия и сдвига, тогда как недиагональные элементы C_{ij} ($i \neq j$) описывают двухосное сжатие и искажение кристалла.

В целом наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными. Для всех констант хлората натрия и констант C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} перхлората калия отклонение от эксперимента составляет менее 15%. Упругие постоянные C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{13} , C_{55} , C_{66} , рассчитанные в настоящей работе для KClO₃, согласуются с вычислениями из первых принципов [18]. Отметим, что для KClO₃ в таблице не представлены константы C_{15} , C_{25} , C_{35} , C_{46} , величины которых составляют -1.7 (-6.3 [18]), -1.6 (-4.8), -4.7 (-2.8), -3.3 (-3.9) соответственно. Что касается упругих постоянных, рассчитанных методом эмпирического потенциала в [19] для перхлората калия, то сопоставимыми с нашими и экспериментальными данными оказываются лишь константы C_{11} , C_{33} , C_{55} . Остальные постоянные [19] в 1.5–4 раза меньше экспериментальных величин [12].

Важным показателем стабильности кристаллической структуры является механическая устойчивость, критерии которой определяются упругими постоянными. Условия механической стабильности кристаллов [33] (критерии Борна) суммированы для всех типов симметрии в [27]. Для кубических кристаллов это $C_{11} > |C_{12}|$,

$C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$; для моноклинных — $(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0$, $(C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$, $C_{ii} > 0$ ($i = 1 \dots 6$), $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) > 0$; для орторомбических — $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$, $C_{ii} > 0$ ($i = 1 \dots 6$), $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) > 0$. Из табл. 1 следует, что эти условия выполняются для всех соединений.

Для всех соединений имеет место соотношение $C_{11} > C_{12} > C_{44}$, что свидетельствует о большем сопротивлении (устойчивости) по отношению к сжатию, чем к сдвигу. Для кубического NaClO₃ соотношения C_{33}/C_{11} , C_{13}/C_{12} , C_{66}/C_{44} равны единице, однако для остальных кристаллов соответствующие упругие постоянные могут заметно отличаться (табл. 1). Так, $C_{33}/C_{11} = 1.02, 0.65, 1.35, 1.36$ (для KClO₃, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ соответственно), $C_{13}/C_{12} = 0.69, 1.95, 0.40, 0.56$, $C_{66}/C_{44} = 2.79, 2.14, 1.27, 1.41$. Это свидетельствует о том, что LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ не проявляют псевдокубических упругих свойств, а также об анизотропии скорости распространения упругих волн.

Для кубических кристаллов параметр анизотропии определяется как $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ [34]; для NaClO₃ он равен 0.701. Упругая анизотропия орторомбических кристаллов может быть оценена тремя параметрами сдвиговой анизотропии: $A_1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})$, $A_2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})$, $A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})$ для плоскостей (100), (010), (001) соответственно [35]. Кроме того, для характеристики анизотропии сжатия используются величины $A_{Ba} = B_a/B_b = \alpha$ и $A_{Bc} = B_c/B_b = \alpha/\beta$, где B_i ($i = a, b, c$) — линейные модули, а коэффициенты α и β выражаются через упругие постоянные [35]. Эти параметры анизотропии приведены для орторомбических перхлоратов в табл. 2.

Таблица 2. Параметры анизотропии перхлоратов

Кристалл	A_1	A_2	A_3	A_{Ba}	A_{Bc}
LiClO ₄	0.381	1.378	0.636	3.885	1.362
NaClO ₄	0.604	0.265	1.329	0.678	0.926
KClO ₄	0.629	0.799	1.922	0.616	0.790

Таблица 3. Модули всестороннего сжатия B_V, B_R, B , модули сдвига G_V, G_R, G , модуль Юнга E и твердость H (в GPa), а также коэффициент Пуассона μ для поликристаллических хлоратов и перхлоратов

Кристалл	B_V	B_R	G_V	G_R	B	G	E	μ	H
NaClO ₃	27.1	27.1	14.5	14.1	27.1	14.3	36.4	0.276	2.9
KClO ₃	18.0	16.0	8.7	6.2	17.0	7.5	19.5	0.309	1.5
LiClO ₄	25.6	22.9	14.0	11.2	24.2	12.6	32.2	0.278	2.6
NaClO ₄	20.9	20.6	11.1	8.4	20.8	9.8	25.3	0.297	2.0
KClO ₄	17.1	17.0	7.3	6.6	17.0	7.0	18.4	0.319	1.3

Видно, что параметр сдвиговой анизотропии A_1 составляет ~ 0.4 для LiClO₄, а для перхлоратов натрия и калия увеличивается до ~ 0.6 . Сдвиговая анизотропия в плоскости (001) является максимальной для KClO₄, тогда как для NaClO₄ она минимальна ($A_3 \sim 1.3$). Наоборот, сдвиговая анизотропия в плоскости (010) максимальна для NaClO₄ и минимальна для KClO₄. При этом параметр A_2 перхлората натрия почти в 4 раза меньше единицы. Что касается анизотропии сжатия, то для NaClO₄ она является наименьшей, тогда как для LiClO₄ весьма существенна ($A_{Ba} \sim 4$).

Для описания упругого поведения кристаллов наряду с упругими постоянными используются такие параметры, как модули всестороннего сжатия B , сдвига G , Юнга E , коэффициент Пуассона μ . Реальные материалы являются поликристаллическими системами, представляющими собой агрегированную смесь микрокристаллов со случайной взаимной ориентацией. В табл. 3 приведены упругие параметры поликристаллических хлоратов и перхлоратов, рассчитанные в настоящей работе согласно (2)–(4).

Для поликристаллических материалов упругую анизотропию сжатия и сдвига оценивают величинами $A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R)$ и $A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R)$ соответственно [36]. Параметры анизотропии A_B (A_G), рассчитанные в настоящей работе, составляют 0.00 (0.02), 0.06 (0.17), 0.05 (0.11), 0.01 (0.14), 0.00 (0.05) для NaClO₃, KClO₃, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ соответственно. Интересно отметить, что в отличие от случая монокристаллического перхлората калия анизотропия сжатия для поликристаллического KClO₄ практически отсутствует ($A_B = 0.00$). В последние годы распространение получил так называемый универсальный индекс анизотропии $A_U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$ [37], который наиболее полно учитывает упругую анизотро-

пию и одинаково применим для всех типов кристаллов (симметрий). По нашим данным для рассматриваемых соединений (в порядке упоминания в табл. 3) этот индекс равен 0.15, 2.14, 1.38, 1.64, 0.53. Таким образом, наибольшая упругая анизотропия наблюдается в KClO₃ и NaClO₄. При этом определяющей является анизотропия сдвига A_G . Известно, что сильная анизотропия упругих свойств может приводить к появлению микротрещин [38].

Видно, что модули сжатия имеют сравнительно небольшие величины (~ 20 – 30 GPa), характерные для соединений с преимущественно ионной связью. В изоанионных рядах с ростом атомного радиуса катиона (Li \rightarrow Na \rightarrow K) величины B, G и E уменьшаются. Для всех рассматриваемых кристаллов модуль всестороннего сжатия B больше модуля сдвига G . Известно, что по отношению этих величин можно судить о пластичности или хрупкости материала. Если $G/B < 0.57$ [39,40], то материал скорее пластичный, в противном случае — хрупкий. Так, хрупкий алмаз имеет $G/B \sim 1.2$. Из табл. 3 следует, что хлораты и перхлораты щелочных металлов являются пластичными материалами, и с ростом атомного радиуса катиона их пластичность увеличивается. Наибольшую пластичность ($G/B = 0.41$) имеет KClO₄, тогда как наименьшей ($G/B = 0.53$) характеризуется хлорат натрия. К преимуществам пластичных материалов следует отнести малую чувствительность к тепловым ударам, поскольку материал может эффективно рассеивать тепловые напряжения с помощью пластических деформаций.

Отношение G/B также связано с твердостью материала H . Так, в алмазе, где твердость равна 96 GPa, отношение $G/B = 1.21$, в кубическом BN (63 GPa) — 1.02, в корунде Al₂O₃ (22 GPa) — 0.66 [41]. Из табл. 3 видно, что рассматриваемые в настоящей работе хлораты и перхлораты имеют низкую твердость, для которой рядовые зависимости такие же, как для B, G, E . Тем не менее отметим, что твердость хлоркислородных соединений превышает твердость галогенидов щелочных металлов (< 1 GPa) [29].

В отличие от B, G, E, H коэффициент Пуассона μ с ростом атомного радиуса катиона увеличивается (табл. 3). Коэффициент Пуассона μ может формально принимать значения от -1 до 0.5 , где нижний предел отвечает материалу, который не изменяет своей формы (либо хорошо сжимаем), а верхний соответствует материалу нестабильному по отношению к сдвиговым деформациям (либо механически несжимаемому). Как правило, относительно малая величина μ означает для кристаллов большую стабильность по отношению к сдвиговым деформациям, большую твердость и несжимаемость. Например, для твердого алмаза $\mu = 0.07$, $G = 535$ GPa, $B = 443$ GPa [37]. Из (3) следует, что при $\mu > 0.26$ материалы являются пластичными, тогда как при $\mu < 0.26$ — хрупкими. Данные табл. 3 показывают, что хлораты и перхлораты являются пластичными и нестабильными по отношению к сдвиговым деформациям ($\mu > 0.26, G < 15$ GPa).

Таблица 4. Продольная v_L , поперечная v_T и средняя $\langle v \rangle$ скорости звука, температура Дебая Θ_D , теплопроводность k и параметр Грюнайзена γ_a для поликристаллических хлоратов и перхлоратов

Кристалл	$v_L, \text{m/s}$	$v_T, \text{m/s}$	$\langle v \rangle, \text{m/s}$	Θ_D, K	$k, \text{W/m}\cdot\text{K}$	γ_a
NaClO ₃	4430	2465	2745	331	0.62	1.63
KClO ₃	3519	1851	2070	232	0.40	1.83
LiClO ₄	4254	2358	2626	332	0.65	1.65
NaClO ₄	3847	2069	2310	280	0.53	1.75
KClO ₄	3373	1737	1946	227	0.41	1.90

Кроме того, соотношение Пуассона дает информацию о характеристиках сил связи. Так, для центральных сил в твердых телах (ионные кристаллы) величина $\mu = 0.25$ ($G/B = 0.6$) есть нижний предел, а 0.5 ($G/B = 0$) — верхний предел [35,42]. При μ существенно меньших 0.25 ($G/B > 0.6$), межатомные силы являются нецентральными, что свидетельствует о ковалентной составляющей связи [35,42]. Таким образом, уменьшение μ указывает на то, что связь становится более направленной. Лишь немногие вещества имеют сдвиговые модули, превышающие объемные: $G > B$ ($\mu < 0.125$). Среди них C, *c*-BN, BP, BC₂N, TiB₂ [41]. Высокие значения соотношения G/B и G в ковалентных кристаллах связаны с высокой угловой жесткостью направленных ковалентных связей [42]. Для хлоратов и перхлоратов (табл. 3) $\mu \sim 0.3$, что указывает на наличие центральных сил и ионной связи. Это согласуется с исследованиями электронных свойств [13–15].

Что касается акустических характеристик, то средняя скорость звука $\langle v \rangle$, а также продольная v_L и поперечная v_T составляющие скорости звука с ростом атомного номера катиона уменьшаются (табл. 4). При этом максимальные величины характеристик отвечают NaClO₃, а минимальные — KClO₄.

Аналогичные закономерности прослеживаются для температуры Дебая Θ_D . Отметим, что увеличение Θ_D с уменьшением атомного радиуса катиона было также установлено для нитратов щелочных металлов [43] и хлоридов [44]. При этом значения Θ_D для хлората и перхлората калия близки к Θ_D для нитрата и хлорида калия (~ 230 K). Как правило, высокие значения Θ_D предполагают большую теплопроводность, что имеет важное значение для разработки и производства электронных устройств. Наоборот, материалы с низкой теплопроводностью являются потенциальными кандидатами для применения в качестве термобарьерных покрытий. Из табл. 4 видно, что рассматриваемые соединения имеют низкую теплопроводность и наименьшая ее величина (0.40 W/m·K) относится к KClO₃. Также Θ_D дает информацию о колебаниях решетки. Ангармонизм колебаний характеризует параметр Грюнайзена γ_a , который в отличие от $\langle v \rangle$, Θ_D и k с ростом атомного номера катиона увеличивается (рядовые зависимости такие же, как для μ).

4. Заключение

В градиентном приближении теории функционала плотности в базисе локализованных атомных орбиталей с использованием программного комплекса CRYSTAL исследованы упругие свойства хлоратов натрия, калия и перхлоратов лития, натрия, калия.

Полученные из первых принципов упругие постоянные находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Для всех соединений выполняются условия механической стабильности. Определены параметры упругой анизотропии орторомбических перхлоратов и показано, что анизотропия сжатия в NaClO₄ является наименьшей, тогда как в LiClO₄ она весьма существенна.

В модели Фойгта–Реусса–Хилла рассчитаны модули всестороннего сжатия B , сдвига G , Юнга E , коэффициент Пуассона μ . С ростом атомного радиуса величины B , G и E уменьшаются, тогда как μ увеличивается. Модули сжатия имеют сравнительно небольшие величины ~ 20 – 30 GPa, характерные для соединений с преимущественно ионной связью. Для всех рассматриваемых кристаллов модуль всестороннего сжатия B больше модуля сдвига G . Из отношения G/B следует, что хлораты и перхлораты щелочных металлов являются пластичными материалами, пластичность которых с ростом атомного радиуса катиона увеличивается. Наибольшую пластичность имеет перхлорат калия, тогда как наименьшую — хлорат натрия. Для хлоратов и перхлоратов $\mu \sim 0.3$, что указывает на наличие центральных сил и ионной связи. Установлено, что для поликристаллов упругая анизотропия максимальна в KClO₃, NaClO₄, LiClO₄ и менее существенна в NaClO₃, KClO₄.

Поперечная и продольная составляющие скорости звука, средняя скорость звука и определяемые через нее температура Дебая и коэффициент теплопроводности с ростом атомного радиуса катиона уменьшаются, тогда как параметр Грюнайзена увеличивается.

Список литературы

- [1] F. Xu, N. Aravas, P. Sofronis. *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 2050 (2008).
- [2] S.U. Patil, S.S. Yawale, S.P. Yawale. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 1403 (2014).
- [3] X.F. Dong, Q.L. Yan, X.H. Zhang, D.L. Cao, C.L. Xuan. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **93**, 160 (2012).
- [4] R.V. Gough, V.F. Chevrier, K.J. Baustian, M.E. Wise, M.A. Tolbert. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **312**, 371 (2011).
- [5] S.C. Abrahams, J. L. Bernstein. *Acta. Cryst. B* **33**, 3601 (1977).
- [6] J. Danielsen, A. Hazel, F. Larsen. *Acta. Cryst. B* **37**, 913 (1981).
- [7] M.S. Wickleder. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1466 (2003).
- [8] R. Wartchow, H.J. Berthold. *Z. Krist.* **147**, 307 (1978).
- [9] J.W. Bats, H. Fuess. *Acta. Cryst. B* **38**, 2116 (1982).
- [10] S. Bhagavantam, D. Suryanarayan. *Phys. Rev.* **71**, 553 (1947).
- [11] R. Viswanathan. *J. Appl. Phys.* **37**, 884 (1966).

- [12] S. Haussuhl. *Z. Krist.* **192**, 137 (1990).
- [13] Ю.Н. Журавлев, Д. В. Корабельников. *ЖСХ* **50**, 6, 1070 (2009).
- [14] Ю.Н. Журавлев, Д. В. Корабельников. *ФТТ* **51**, 1, 65 (2009).
- [15] Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov, A.S. Poplavnoi. In: *Perchlorates: production, uses and health effects/* Ed. L.E. Matthews. Nova Sci. Publ. Inc., N. Y. (2011). Ch. 10.
- [16] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования* **11**, 55 (2013).
- [17] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ЖСХ* **56**, 2, 219 (2015).
- [18] N. Yedukondalu, V.D. Ghule, G. Vaitheeswaran. *J. Chem. Phys.* **138**, 174 701 (2013).
- [19] R.A. Jackson, P.A. Meenan, G.D. Price, K.J. Roberts, G.B. Telfer, P.J. Wilde. *Mineralog. Mag.* **59**, 617 (1995).
- [20] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël. *CRYSTAL14 User's Manual*. University of Torino, Torino (2014). 382 p.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] www.crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
- [23] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi. *Comp. Phys. Commun.* **180**, 1753 (2009).
- [24] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [25] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig (1928). 978 p.
- [26] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [27] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng. *Phys. Rev. B* **76**, 054 115 (2007).
- [28] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
- [29] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33**, 93 (2012).
- [30] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [31] D.R. Clarke. *Surf. Coat. Technol.* **163–164**, 67 (2003).
- [32] В.Н. Беломестных. *Письма в ЖТФ* **30**, 3, 14 (2004)
- [33] M. Born, K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, Oxford (1954). 420 p.
- [34] C. Zener. *Elasticity and anelasticity of metals*. University of Chicago, Chicago (1948). 170 p.
- [35] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).
- [36] D.H. Chung, W.R. Buessem. In: *Anisotropy in single-crystal refractory compounds/* Eds F.W. Vahldiek, S.A. Mersol. Plenum Press, N. Y. (1968). V. 2. P. 217.
- [37] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewshi. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055 504 (2008).
- [38] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 157 (1988).
- [39] S.F. Pugh. *Phil. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [40] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Hoglund, I.A. Abrikosov, L. Hultman. *Phys. Rev. B* **79**, 125 122 (2009).
- [41] D.M. Teter. *MRS Bull.* **23**, 22 (1998).
- [42] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, R.J. Hemley. *Phil. Mag. A* **82**, 231 (1992).
- [43] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **55**, 8, 1651 (2013).
- [44] A.M. Karo, J.R. Hardy. *Phys. Rev.* **129**, 2024 (1963).