

Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов

© Д.В. Корабельников

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2017 г.

В окончательной редакции 22 июля 2017 г.)

Колебательные и тепловые свойства доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов изучены в градиентном приближении теории функционала плотности, методом линейной комбинации атомных орбиталей. Вычислены частоты длинноволновых колебаний, ИК и КР-спектры, модовые параметры Грюнайзена. Также вычислены параметры уравнения состояния, термодинамические потенциалы, энтропия, теплоемкость, коэффициент теплового расширения. Установлено, что коэффициент теплового расширения для доломита значительно меньше, чем для хлоратов и перхлоратов. Показано, что при $T > 200$ К температурная зависимость теплоемкости определяется преимущественно внутримолекулярными колебаниями.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта № 15.3487.2017/ПЧ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45563.216

1. Введение

Оксианионные кристаллы — соединения с молекулярным кислородсодержащим анионом, обладающие разнообразными свойствами и имеющие широкое практическое применение. Карбонаты являются основными участниками углеродного цикла в мантии Земли [1,2]. В частности $MgCa(CO_3)_2$ (доломит) представляет собой одну из фаз, в которой углерод содержится в мантии и является минеральным компонентом углей [3,4]. Доломит используется при производстве цемента и стекол, огнеупорных материалов, строительных материалов, для контроля загрязнения промышленных объектов, использовался при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС. Его также используют в качестве добавки в фармацевтической промышленности [5].

Хлораты и перхлораты щелочных металлов используются в качестве энергетических окислителей в твердых ракетных топливах, во взрывчатых и пиротехнических системах, а также в качестве источников кислорода в дыхательных аппаратах [6–8]. Перхлорат лития является одним из наиболее перспективных кандидатов для окислителей в композитных ракетных топливах из-за низкого атомного веса лития и высокого содержания кислорода [8]. Также перхлорат лития применяется как компонент электролитов для твердотельных литиевых батарей [9]. Интересно отметить, что сравнительно недавно перхлораты были обнаружены на Марсе [10] и могут быть полезны для его будущих исследований.

Доломит $CaMg(CO_3)_2$ имеет гексагональную структуру с одной формульной единицей (Z) в элементарной ячейке [11]. Хлорат натрия и калия кристаллизуются в кубическую и моноклинную структуры соответственно [12,13], тогда как перхлораты щелочных металлов имеют ромбическую структуру [14–16]. Элементарная

ячейка хлората натрия, перхлоратов лития и калия содержит четыре формульные единицы. Для хлората калия и перхлората натрия $Z = 2$.

Колебательные и тепловые свойства доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов экспериментально изучались в работах [17–30]. Исследование внутримолекулярных и решеточных колебаний $CaMg(CO_3)_2$ методом рамановской (КР) спектроскопии проведено в [17–19]. Колебательные моды хлората натрия методом ИК-спектроскопии изучены в [20]. В работах [21–24] КР-спектры частот измерены для хлората калия и перхлоратов $NaClO_4$, $KClO_4$. Результаты экспериментальных измерений теплоемкости доломита, хлората натрия, хлората и перхлората калия представлены в [25–28]. Тепловое расширение доломита, хлоратов натрия и калия, а также перхлората калия экспериментально исследовано в [29–32]. Установлено, что с ростом температуры коэффициент теплового расширения $KClO_3$, в отличие от доломита и хлората натрия, уменьшается.

Колебательные спектры доломита и хлоратов щелочных металлов из первых принципов изучены в [33,34], однако параметры Грюнайзена, характеризующие ангармонизм колебаний и их барическую зависимость, вычислены не были. Колебательные свойства перхлоратов из первых принципов не исследованы. Электронные, оптические, поверхностные и упругие свойства хлоратов и перхлоратов щелочных металлов из первых принципов изучены в [35–38], тогда как расчеты термодинамических функций отсутствуют. Также на основе первопринципных вычислений частот колебаний не изучены тепловые свойства доломита.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование колебательных и тепловых свойств оксианионных кристаллов (доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов), которые проанализированы с уче-

том природы колебаний и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

2. Метод расчета

В настоящей работе расчеты статической энергии, атомной структуры и частот нормальных длинноволновых колебаний ($k = 0$) выполнены на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с помощью программы CRYSTAL [39]. В DFT-вычислениях использовались базисные наборы линейных комбинаций атомных орбиталей [33,40–45] и градиентное приближение к обмену и корреляции [46].

Первопринципное определение кристаллической структуры проводилось с помощью минимизации полной энергии, межатомных сил и смещений по известной схеме BFGS [47]. Гармонические частоты фононов в точке Γ получаются из диагонализации масс-взвешенной матрицы Гессе вторых производных энергии по атомным смещениям u [48]

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}, \quad H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right), \quad (1)$$

где атомы a и b с атомными массами M_a и M_b смещаются в элементарной ячейке (индекс 0), вдоль i -го и j -го декартовых направлений соответственно. Интенсивность КР-линии Стокса фононной моды Q_p , активной вследствие α_{ii} компоненты тензора поляризуемости, пропорциональна

$$I_{ii'}^p \propto \left(\frac{\partial \alpha_{ii'}}{\partial Q_p} \right)^2. \quad (2)$$

Относительные интенсивности пиков комбинационного рассеяния вычисляются аналитически путем использования схемы, которая представляет собой расширение аналитического расчета ИК-интенсивности [49,50]. Интенсивность для ИК-поглощения вычисляется с помощью тензора эффективного заряда Борна $Z_{ij,a}^v$, определяемого соотношением между поляризацией P и смещением атома u , или между силой F , действующей на атом a и электрическим полем E

$$Z_{ij,a}^v = V_0 \frac{\partial P_{ia}^v}{\partial u_{ja}} = \frac{\partial F_{ia}^v}{\partial E_j}, \quad (3)$$

где v — номер колебания.

Зная каноническое уравнение состояния $F(V, T)$ однородной системы при условиях термодинамического равновесия, можно определить ее частные производные, которые позволяют получить другие термодинамические величины. Дифференцирование свободной энергии по объему определяет термическое уравнение состояния

$$P(V, T) = - \frac{\partial F(V, T)}{\partial V}. \quad (4)$$

Решением (4) является физически эквивалентное ему термическое уравнение состояния $V(P, T)$, позволяющее перейти от переменных V, T к переменным P, T .

Дифференцирование свободной энергии по температуре определяет энтропию

$$S(V(P, T), T) = - \frac{\partial F(V, T)}{\partial T}. \quad (5)$$

Связь энергии системы $E(V, T)$ со свободной энергией и энтропией определяется выражением

$$E(V(P, T), T) = F(V, T) + TS(V, T), \quad (6)$$

дифференцированием которой можно получить теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V(V(P, T), T) = \frac{\partial E(V, T)}{\partial T}. \quad (7)$$

На основе термического уравнения состояния можно получить изотермический объемный модуль B и параметр Грюнайзена γ

$$B(V(P, T), T) = -V \frac{\partial P(V, T)}{\partial V}, \quad (8)$$

$$\gamma(V(P, T), T) = \frac{V}{C_V} \frac{\partial P(V, T)}{\partial T}. \quad (9)$$

Тогда коэффициент объемного расширения можно считать следующим образом:

$$\alpha(V(P, T), T) = - \frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} = \frac{\gamma(V, T) C_V(V, T)}{VB(V, T)}. \quad (10)$$

Коэффициент теплового расширения связан с теплоемкостью при постоянном давлении

$$C_p(V(P, T), T) = C_V(V, T) (1 + \alpha(V, T) \gamma(V, T) T). \quad (11)$$

Существует ряд общих выражений для определения $F(V, T)$ и $P(V, T)$ посредством равновесных значений ($P = 0$) для энергии, объема, упругого модуля и его производной.

Хорошо известное уравнение Виньета [51] записывается следующим образом:

$$P(V, T) = 3B_0 \frac{1-x}{x^2} \exp \left\{ \frac{3}{2} (B_1 - 1)(1-x) \right\}. \quad (12)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$. В равновесии $V_0 = V$, $B_0 = B$, $B_1 = \partial B / \partial P$. Оно является универсальным, поскольку выполняется для большого класса соединений.

Наиболее известны модели твердого тела, основанные на квазигармоническом приближении [52]. Смысл квазигармонического приближения состоит в том, что изменение объема тела приводит лишь к изменению спектра колебаний, тогда как сами колебания остаются гармоническими. Свободная энергия в этом приближении определяется следующим образом:

$$F(V, T) = E_{\text{stat}}(V) + \int_0^{\infty} \left(\frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \right) g(\omega, V) d\omega, \quad (13)$$

где $E_{\text{stat}}(V)$ — энергия статической решетки, рассчитываемая стандартными методами теории функционала

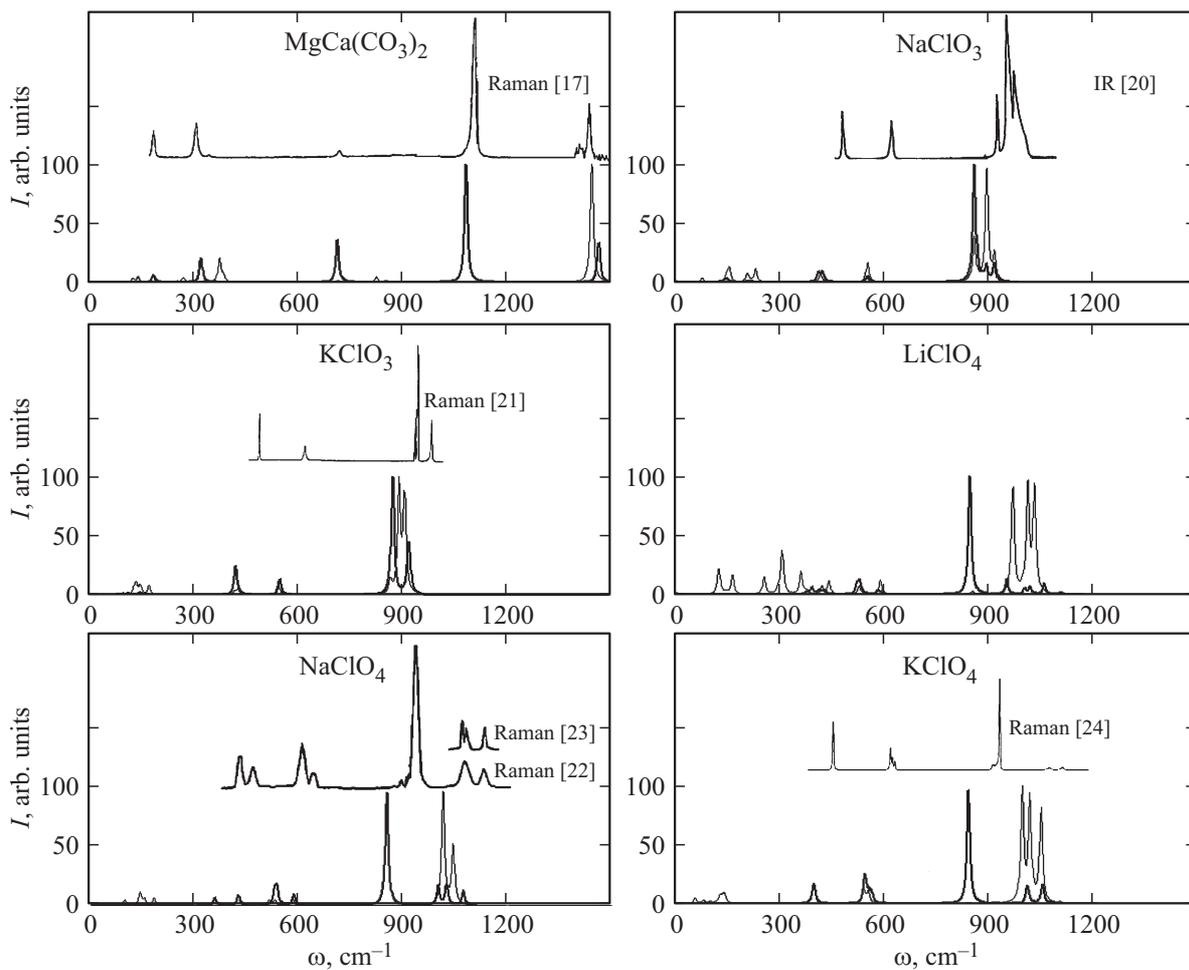


Рис. 1. Вычисленные ИК-спектры (тонкие линии), рамановские спектры (жирные линии) оксианионных кристаллов и экспериментальные спектры [17,20–24].

плотности, \hbar — приведенная постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана. Второе слагаемое в (13) соответствует тепловой части свободной энергии $F_T(V, T)$. Основная задача при этом состоит в определении конкретного распределения частот $g(\omega, V)$ в спектре колебаний. Реальный вид этого распределения достаточно сложен, поэтому часто используются модельные представления. В настоящей работе использовалось приближение Дебая–Эйнштейна [53], в котором акустические моды описываются в рамках приближения Дебая, тогда как оптические — в приближении Эйнштейна. В модели Дебая–Эйнштейна используется не температура Дебая Θ_D , а температура Дебая–Эйнштейна Θ_{DE} .

Температура Дебая может быть вычислена через модуль B и коэффициент Пуассона μ [54]

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} N_a)^{1/3} f(\mu) \sqrt{\frac{B}{M}},$$

$$f(\mu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\mu}{1-\mu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (14)$$

Здесь N_a — число атомов в формульной единице, M — молярная масса. Температура Дебая–Эйнштейна определяется как

$$\Theta_{DE} = \Theta_D / (N_a)^{1/3}. \quad (15)$$

3. Колебательные свойства

На рис. 1 представлены вычисленные ИК- и рамановские (КР) спектры доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов в сравнении с экспериментальными спектрами [17,20–24]. Видно, что структура теоретических и экспериментальных спектров в целом согласуется, а соответствующие значения частот отличаются менее чем на 10%.

В вычисленном рамановском спектре доломита выделяются три полосы при 715 (723 [33]), 1087 (1101), 1470 (1438) cm^{-1} , отвечающие внутримолекулярным колебаниям, и две полосы при 185 (177), 322 (296) cm^{-1} в области решеточных колебаний (рис. 1). В скобках для сравнения приведены рассчитанные значения [33]. Пик при $\sim 1100 \text{cm}^{-1}$ является самым интенсивным,

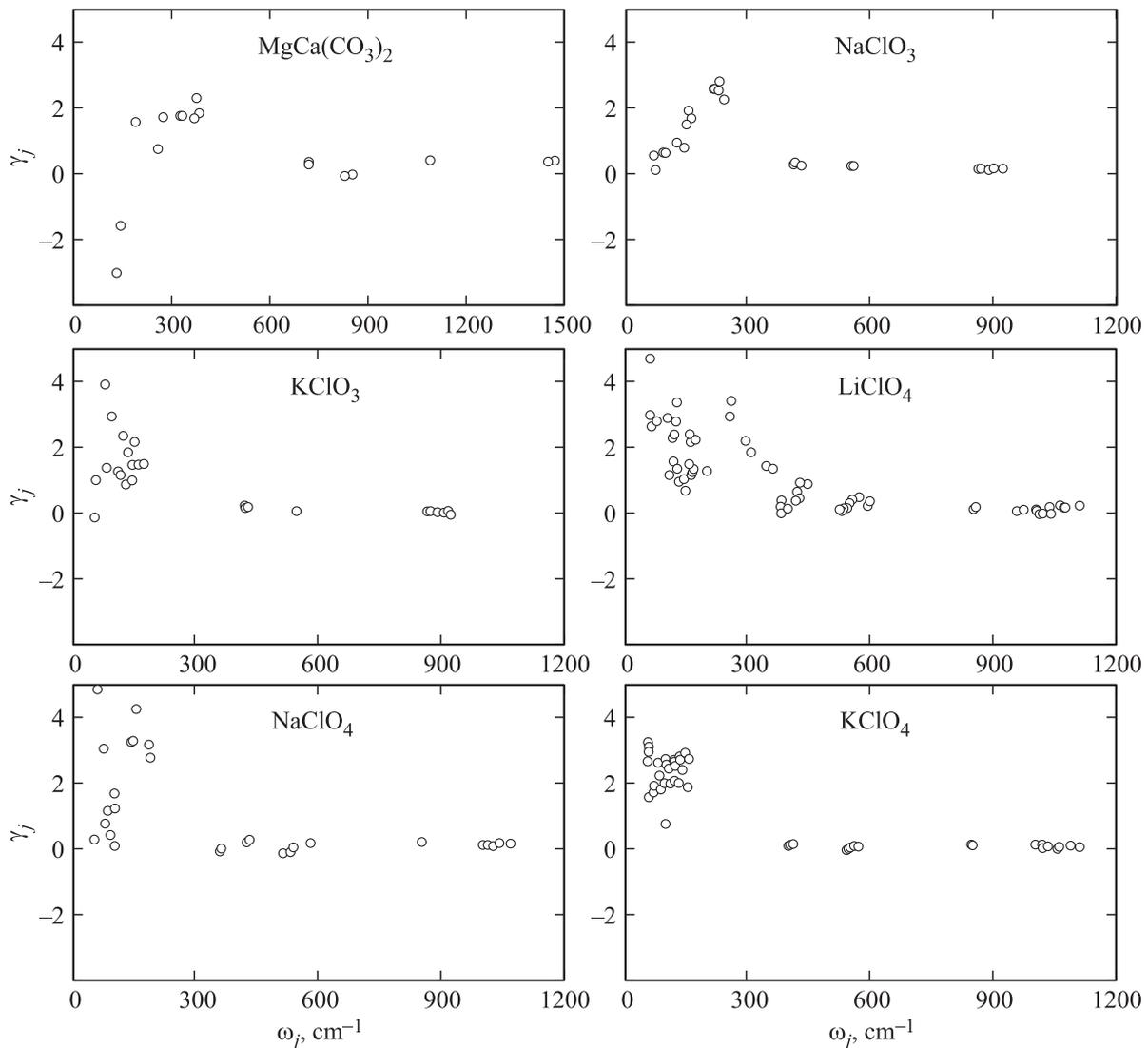


Рис. 2. Рассчитанные зависимости параметров Грюнайзена γ_j от частоты ω_j для решеточных и внутримолекулярных мод оксианионных кристаллов.

что согласуется с экспериментом [17]. В вычисленном ИК-спектре доломита самой активной является мода с частотой 1448 cm^{-1} . Максимумы ИК-спектра в области решеточных колебаний реализуются при $125, 140, 270, 375 \text{ cm}^{-1}$.

Внутримолекулярные моды, активные в ИК- и рамановских спектрах хлоратов и перхлоратов, имеют меньшие частоты. Так, частоты внутримолекулярных колебательных мод, активных в КР-спектре, для хлората натрия составили $412, 423, 553, 860, 895, 918 \text{ cm}^{-1}$. При этом полоса при $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ наиболее интенсивна, также как в теоретическом и экспериментальном рамановском спектрах хлората калия. Однако, если для NaClO_3 в этой полосе выделяются три максимума при $860, 895, 918 \text{ cm}^{-1}$, то для KClO_3 только два при $874, 921 \text{ cm}^{-1}$. Для ИК-спектра хлората натрия в области высокочастотных внутримолекулярных колебаний выделяется интенсивная полоса с тремя максимумами, что согласуется

с экспериментом [20]. Для ИК-спектра KClO_3 наиболее активными являются три моды внутримолекулярных колебаний с частотами $867, 892, 907 \text{ cm}^{-1}$. Что касается решеточных колебаний, то наиболее активными в КР-спектре NaClO_3 являются моды с частотами $146, 207 \text{ cm}^{-1}$, тогда как в ИК-спектре наиболее активны моды с частотами $153, 206, 230 \text{ cm}^{-1}$. Для KClO_3 наиболее активны КР-моды с частотами $94, 109, 144 \text{ cm}^{-1}$ и ИК-моды с частотами $133, 145, 171 \text{ cm}^{-1}$.

Если в КР-спектрах доломита и хлоратов выделяется три области активных внутримолекулярных колебаний, то в КР-спектрах перхлоратов их четыре ($\sim 400, 550, 850, 1000 \text{ cm}^{-1}$) и пики при $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ самые интенсивные. При этом для KClO_4 эти области более узкие, чем для перхлоратов лития и натрия, что согласуется с экспериментом [22–24]. Для LiClO_4 (NaClO_4) помимо основного максимума наблюдается сравнительно большое число менее интенсивных, которым отвеча-

ют частоты 392 (358), 414 (426), 529 (537), 581 (586), 953 (1000), 1020 (1025), 1060 (1074) cm^{-1} . В отличие от хлоратов интенсивности высокочастотных ИК-мод значительно больше интенсивностей рамановских мод. Так, для ИК-спектра LiClO_4 (KClO_4) в области высокочастотных внутримолекулярных колебаний выделяется область с тремя интенсивными максимумами при 969 (998), 1012 (1020), 1031 (1052) cm^{-1} . Соответствующая область ИК-спектра перхлората натрия имеет только два максимума (1015, 1044 cm^{-1}). Что касается решеточных колебаний, то наиболее активными в ИК-спектре NaClO_4 (KClO_4) являются моды с частотами 98 (57), 142 (81), 184 (140) cm^{-1} , тогда как в ИК-спектре LiClO_4 наиболее активны моды с частотами 125, 163, 254, 306, 361 cm^{-1} . Области решеточных и внутримолекулярных колебаний перхлората лития практически перекрываются. Для LiClO_4 (NaClO_4 , KClO_4) решеточные моды с частотами 115 (88, 68), 161 (150, 114), 192 (189, 152) cm^{-1} являются рамановскими, однако их интенсивности практически равны нулю. Интересно отметить, что частоты ИК- и рамановских мод решеточных колебаний хлоратов и перхлоратов с ростом радиуса катиона убывают.

На рис. 2 для $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, NaClO_3 , KClO_3 и перхлоратов щелочных металлов представлены зависимости модовых параметров Грюнайзена γ_j от частот ω_j , рассчитанные при равновесном объеме. Частоты решеточных колебаний $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 не превышают 390, 240, 170, 380, 190, 150 cm^{-1} соответственно, и, таким образом, убывают с ростом атомной массы катиона и аниона. Наибольшие величины γ_j для решеточных мод $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 составляют 2.3, 2.8, 3.9, 4.7, 4.9, 3.3 соответственно, тогда как γ_j для внутримолекулярных мод не превышают 0.4 (1.0 для LiClO_4). Для $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ интересно отметить существование низкочастотных ИК-мод с существенно отрицательными параметрами Грюнайзена -3.0 , -1.6 . Также отрицательные величины параметра Грюнайзена низкочастотных мод были получены для кальцита (CaCO_3) в сравнительно недавней работе [55].

4. Тепловые свойства

В табл. 1 приведены коэффициенты зависимостей термодинамических потенциалов свободной F_T и внутренней энергии E_T от давления и температуры

$$f(P) = f_0 + g_1P + g_2P^2,$$

$$f(T) = f_0 + \sigma_1(T - T_0) + \sigma_2(T - T_0)^2. \quad (16)$$

Здесь T_0 — стандартная температура, f_0 — значение величины при $P = 0 \text{ GPa}$ и $T = T_0$, линейные коэффициенты g_1 и σ_1 показывают градиент, а коэффициенты g_2 и σ_2 характеризуют нелинейность. Максимальные величины F_T и E_T имеет доломит, а минимальные потенциалы соответствуют хлорату калия. При

Таблица 1. Коэффициенты g_i , σ_j полиномиальной аппроксимации (16) термодинамических потенциалов свободной F_T и внутренней E_T энергии

| Кристалл | Функция f , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | f_0 | g_1 | $g_2 \cdot 10^2$ | σ_1 | $\sigma_2 \cdot 10^3$ |
|------------------------------|---|-------|-------|------------------|------------|-----------------------|
| $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ | $F_T(P, T)$ | 82.46 | 0.771 | -1.450 | -0.146 | -0.237 |
| | $E_T(P, T)$ | 127.0 | 0.368 | -0.244 | 0.155 | 0.284 |
| NaClO_3 | $F_T(P, T)$ | 12.53 | 1.570 | -12.53 | -0.128 | -0.201 |
| | $E_T(P, T)$ | 49.87 | 0.254 | -0.991 | 0.095 | 0.127 |
| KClO_3 | $F_T(P, T)$ | 5.139 | 2.454 | -7.731 | -0.154 | -0.234 |
| | $E_T(P, T)$ | 49.60 | 0.152 | 0.765 | 0.096 | 0.098 |
| LiClO_4 | $F_T(P, T)$ | 26.46 | 2.347 | -16.74 | -0.131 | -0.204 |
| | $E_T(P, T)$ | 63.85 | 0.246 | 2.950 | 0.100 | 0.157 |
| NaClO_4 | $F_T(P, T)$ | 16.49 | 3.161 | -31.12 | -0.169 | -0.251 |
| | $E_T(P, T)$ | 64.26 | 0.257 | 3.210 | 0.107 | 0.143 |
| KClO_4 | $F_T(P, T)$ | 15.29 | 3.363 | -28.31 | -0.171 | -0.246 |
| | $E_T(P, T)$ | 63.74 | 0.205 | 0.960 | 0.106 | 0.138 |

Таблица 2. Параметры уравнения состояния кристаллов для ряда температур

| Кристалл | T , К | 100 | 200 | 300 | 400 |
|------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ | $V_0, \text{Å}^3$ | 107.453 | 107.566 | 107.759 | 107.967 |
| | B_0, GPa | 107.82 | 106.68 | 105.36 | 104.14 |
| | B_1 | 3.18 | 3.19 | 3.21 | 3.21 |
| NaClO_3 | $V_0, \text{Å}^3$ | 72.21 | 72.721 | 73.381 | 74.066 |
| | B_0, GPa | 32.91 | 31.34 | 29.56 | 27.82 |
| | B_1 | 3.73 | 3.93 | 4.14 | 4.35 |
| KClO_3 | $V_0, \text{Å}^3$ | 91.135 | 92.36 | 93.688 | 94.909 |
| | B_0, GPa | 17.37 | 16.77 | 16.32 | 16.02 |
| | B_1 | 4.57 | 4.36 | 4.14 | 3.93 |
| LiClO_4 | $V_0, \text{Å}^3$ | 75.296 | 76.159 | 77.243 | 78.376 |
| | B_0, GPa | 27.96 | 25.78 | 23.50 | 21.40 |
| | B_1 | 5.54 | 5.78 | 6.00 | 6.19 |
| NaClO_4 | $V_0, \text{Å}^3$ | 84.782 | 85.914 | 87.39 | 88.981 |
| | B_0, GPa | 23.87 | 21.18 | 18.87 | 17.23 |
| | B_1 | 5.54 | 5.81 | 6.1 | 6.41 |
| KClO_4 | $V_0, \text{Å}^3$ | 97.451 | 98.99 | 100.857 | 102.837 |
| | B_0, GPa | 19.02 | 17.11 | 15.14 | 13.34 |
| | B_1 | 5.88 | 6.06 | 6.25 | 6.44 |

этом в изоанионных рядах с ростом атомного номера катиона ($\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$) потенциал F_T уменьшается. Термодинамический потенциал F_T убывает с ростом температуры и возрастает при повышении давления, тогда как внутренняя энергия E_T возрастает в обоих случаях. Градиент F_T по давлению максимален для перхлората калия ($3.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$) и минимален для доломита ($0.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$). Скорость убывания F_T с температурой минимальна для хлората натрия, перхлората лития и с ростом атомной массы катиона

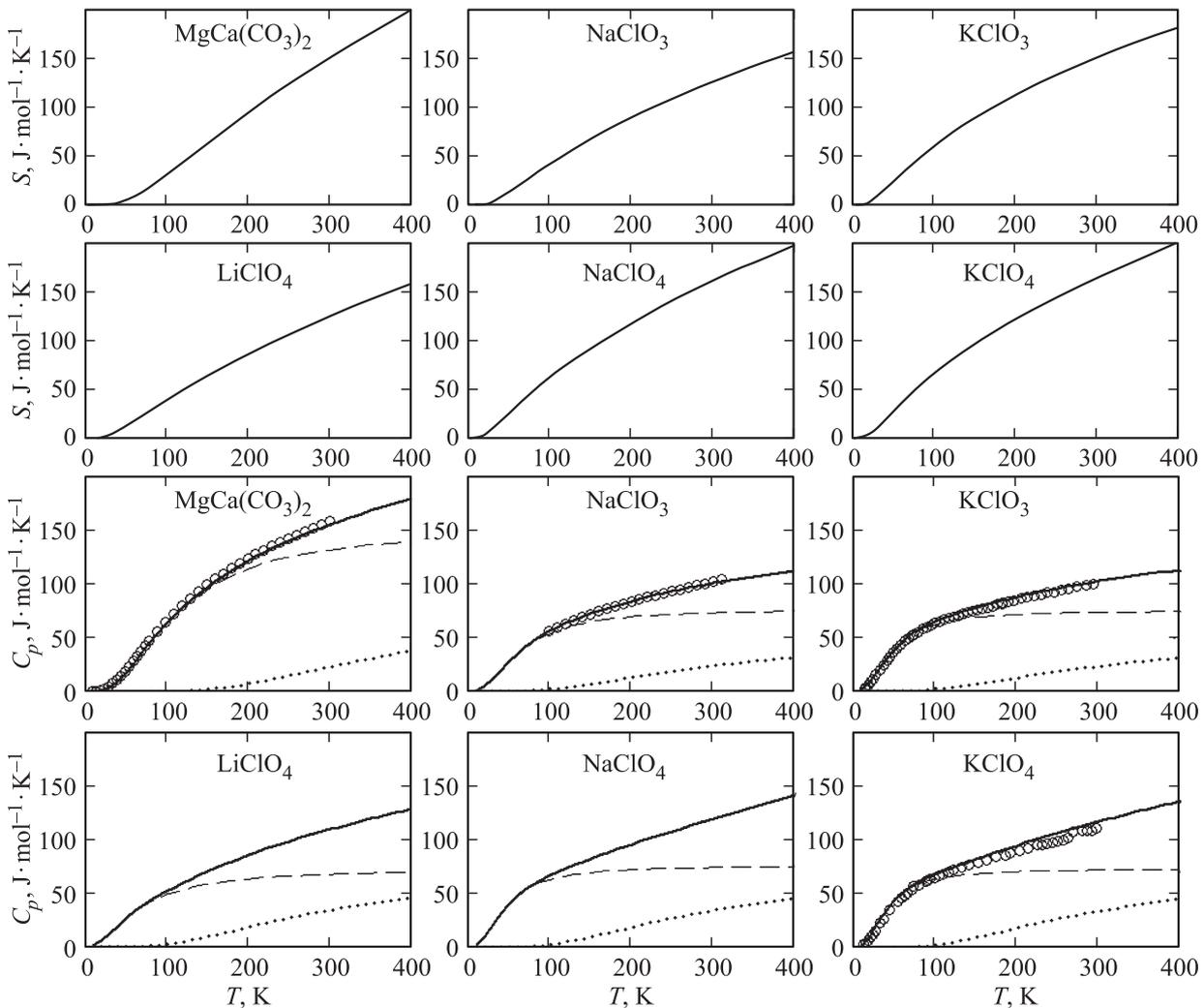


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости C_p и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошная линия), экспериментальные данные [25–28] (кружки), а также вклады решеточных колебаний (штриховые линии) и внутримолекулярных колебаний (пунктирные линии) в теплоемкость C_V для оксианионных кристаллов.

увеличивается (табл. 1). Что касается E_T , то скорость ее изменения с давлением максимальна для перхлората натрия ($0.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$) и минимальна для хлората калия ($0.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$). Наименьший градиент E_T по температуре соответствует доломиту и хлорату натрия.

В табл. 2 приведены вычисленные параметры уравнения состояния (12) для доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов. Данные табл. 2 позволяют определить аналитическую зависимость $P(V, T)$ для изотерм $T = 100, 200, 300, 400 \text{ K}$. Из таблицы видно, что в изоанионных рядах равновесные значения объема V_0 (для формульной единицы) при увеличении атомного радиуса катиона увеличиваются, тогда как объемные модули B_0 существенно уменьшаются. Объемы V_0 для перхлоратов и доломита больше, чем для хлоратов. Объемный модуль B_0 для доломита максимален. Кроме того, небольшие изменения происходят с ростом температуры. Так, при увеличении температуры от 100

до 300 K, равновесный объем хлората калия увеличивается на 2.8% (экспериментальное значение 2.1% [13]). Для перхлората калия это изменение объема составляет 3.5% (2.7% [16,56]), тогда как для доломита всего 0.3%. Существенно уменьшается при нагревании и значение B_0 , в особенности для перхлоратов. Так, при увеличении температуры от 100 до 300 K объемный модуль перхлората калия уменьшается на 20.4%. Отметим, что экспериментальные значения объемных модулей составляют 94.0, 27.9, 19.2, 24.3, 24.1, 21.3 GPa [57,58], и удовлетворительно согласуются с расчетными. Здесь и далее численные значения приводятся в последовательности: $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, NaClO_3 , KClO_3 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 . Коэффициенты Пуассона μ согласно [37,59] равны 0.269, 0.276, 0.309, 0.278, 0.297, 0.319. Таким образом, согласно (14) температура Дебая для рассматриваемых оксианионных кристаллов составляет 675, 344, 227, 308, 265, 215 K. Наибольшая температура Дебая отвечает доломиту, хлорату натрия, перхлорату лития и в изо-

Таблица 3. Теплоемкость при постоянном объеме C_V ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), параметр Грюнаизена γ , коэффициент объемного расширения α ($10^{-4} K^{-1}$) для ряда температур и давлений 0, 1 GPa (в скобках)

| T, K | Параметр | Оксианионные кристаллы | | | | | |
|------|----------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | MgCa (CO ₃) ₂ | NaClO ₃ | KClO ₃ | LiClO ₄ | NaClO ₄ | KClO ₄ |
| 100 | C_V | 62.03 (61.17) | 54.37 (52.47) | 63.07 (60.78) | 49.82 (47.88) | 64.62 (62.16) | 65.32 (63.08) |
| | γ | 0.53 (0.46) | 1.40 (1.27) | 1.83 (1.88) | 2.35 (2.27) | 1.97 (1.45) | 2.34 (2.18) |
| | α | 0.05 (0.04) | 0.53 (0.43) | 1.22 (1.00) | 0.92 (0.74) | 1.05 (0.63) | 1.39 (1.00) |
| 200 | C_V | 120.79 (119.92) | 80.71 (79.71) | 83.67 (82.83) | 80.62 (79.44) | 89.83 (88.79) | 88.37 (87.54) |
| | γ | 0.87 (0.83) | 1.40 (1.28) | 1.57 (1.64) | 1.87 (1.80) | 1.83 (1.44) | 1.99 (1.86) |
| | α | 0.15 (0.14) | 0.83 (0.68) | 1.41 (1.23) | 1.27 (1.02) | 1.52 (0.98) | 1.74 (1.26) |
| 300 | C_V | 154.25 (153.64) | 95.36 (94.75) | 96.56 (96.13) | 100.73 (100.02) | 107.42 (106.78) | 105.46 (104.97) |
| | γ | 0.89 (0.86) | 1.33 (1.21) | 1.37 (1.46) | 1.62 (1.56) | 1.71 (1.37) | 1.75 (1.64) |
| | α | 0.20 (0.19) | 0.98 (0.80) | 1.44 (1.30) | 1.53 (1.17) | 1.96 (1.25) | 2.02 (1.43) |
| 400 | C_V | 177.35 (176.89) | 104.58 (104.16) | 105.11 (104.85) | 113.97 (113.52) | 119.62 (119.16) | 117.46 (117.14) |
| | γ | 0.87 (0.84) | 1.3 (1.17) | 1.24 (1.34) | 1.51 (1.43) | 1.68 (1.36) | 1.63 (1.52) |
| | α | 0.23 (0.22) | 1.11 (0.89) | 1.42 (1.32) | 1.937 (1.29) | 2.59 (1.55) | 2.37 (1.61) |

анионных рядах с ростом атомного номера катиона она уменьшается.

На рис. 3 для доломита, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов представлены вычисленные температурные зависимости энтропии S и теплоемкости C_p (сплошные линии), а также экспериментальные данные [25–28] (кружки). Также на рис. 3 приведены вклады решеточных колебаний (штриховые линии) и внутримолекулярных колебаний (пунктирные линии) в теплоемкость C_V . Видно, что рассчитанные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными.

Энтропия монотонно возрастает с ростом температуры и при стандартной температуре достигает значений 149, 125, 149, 125, 160, 162 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Таким образом, в изокатионных рядах энтропия хлоратов меньше, чем перхлоратов, а при увеличении радиуса катиона энтропия увеличивается. По величинам стандартных молярных энтропий химических соединений можно судить об особенностях их внутренней струк-

туры. Поскольку энтропия хлората натрия и перхлората лития является наименьшей, то эти соединения имеют наиболее упорядоченную структуру. Хлораты натрия и калия более упорядочены, чем соответствующие перхлораты.

Теплоемкость C_p при температурах больших ~ 100 – 200 K монотонно возрастает практически по линейному закону (рис. 3). Рассчитанные значения молярной теплоемкости C_p при стандартной температуре равны 155 (158), 99 (100), 102 (101), 108, 118, 117 (110) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. В скобках приведены экспериментальные данные [25–28]. Таким образом, наибольшая теплоемкость отвечает доломиту, а теплоемкость хлоратов меньше, чем перхлоратов. Из рис. 3 видно, что решеточные колебания практически полностью определяют поведение теплоемкости при низких температурах (меньших 100 K). С повышением температуры вклады решеточных колебаний стремятся к постоянной величине и температурная зависимость теплоемкости определяется вкладами внутримолекулярных колебаний,

которые при температурах больших $\sim 100\text{--}200\text{ К}$ почти линейно возрастают.

В табл. 3 приведены теплоемкость при постоянном объеме C_V , параметр Грюнайзена γ и коэффициент объемного расширения α оксианионных кристаллов, вычисленные для ряда температур при давлениях 0 и 1 ГПа. Для температуры 100 К теплоемкость C_V при увеличении массы катиона возрастает (табл. 3). Кроме того, теплоемкость C_V возрастает с ростом температуры. Для каждой температуры C_V уменьшается с ростом P , причем для высоких температур и масс катиона менее значимо. Так, при температуре 200 К увеличение давления до 1 ГПа вызывает уменьшение теплоемкости перхлората лития (хлората калия) на $1.18 (0.84) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, тогда для температуры 400 К соответствующая величина составляет $0.45 (0.26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Наименьшее значение параметр Грюнайзена имеет для доломита, тогда как максимален для LiClO_4 (при 100 К), KClO_4 (при 300 К). С ростом температуры параметр Грюнайзена для хлоратов и перхлоратов уменьшается, а для доломита γ увеличивается. При $T = 300\text{ К}$ параметр в изоанионных рядах $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ увеличивается. Для NaClO_3 , NaClO_4 , KClO_4 при стандартных условиях экспериментальные значения γ равны 1.37, 1.56, 1.64 [60] соответственно и хорошо согласуются с вычисленными (табл. 3). В отличие от других оксианионных кристаллов, параметр Грюнайзена хлората калия под давлением увеличивается. Что касается коэффициента объемного расширения, то вычисленный α является минимальным для доломита и максимальным для перхлората калия. Для доломита, хлората натрия, хлората и перхлората калия при стандартных условиях экспериментальные значения коэффициента α равны $0.26 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [29], $1.21 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [30], $1.34 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [31] и $1.53 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [32] соответственно. С ростом температуры и массы катиона α увеличивается. Исключение составляет хлорат калия, для которого коэффициент объемного расширения при температуре 400 К меньше, чем при $T = 300\text{ К}$ (табл. 3). Это согласуется с экспериментальными измерениями [31]. Под давлением коэффициент объемного расширения уменьшается. Наибольший эффект давление оказывает на коэффициент α перхлората натрия, тогда как наименьший отвечает доломиту. В отличие от C_V , зависимость α от давления для высоких температур более значительна, чем для низких (за исключением KClO_3). Например, коэффициент α хлората натрия при температуре 100 К под давлением уменьшается как $0.10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}/\text{GPa}$, а при 400 К как $0.22 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}/\text{GPa}$. При стандартных условиях коэффициенты линейного расширения $\alpha_i = -(\partial l/\partial T)/l$, вычисленные вдоль кристаллографических осей a, b, c , имеют следующие значения (в скобках приведены экспериментальные данные [29–32]): $\alpha_a = 0.04 (0.04)$, $0.33 (0.40)$, $0.37 (0.55)$, 0.18 , 0.69 , $0.98 (0.71) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_b = 0.04 (0.04)$, $0.33 (0.40)$, $0.33 (0.39)$, 0.78 , 0.62 , $0.38 (0.39) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_c = 0.12 (0.18)$, $0.33 (0.40)$, $0.83 (0.74)$, 0.56 , 0.65 , $0.66 (0.43) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Таким

образом, тепловое расширение доломита, хлората калия, перхлората лития и калия существенно анизотропно.

5. Заключение

Колебательные и тепловые свойства оксианионных кристаллов изучены на основе теории функционала плотности и квазигармонической модели Дебая–Эйнштейна. Вычисленные величины находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В ИК- и КР-спектрах выделяются полосы, отвечающие решеточным колебаниям, и интенсивные пики высокочастотных внутримолекулярных колебаний. Внутримолекулярные моды, активные в ИК и КР-спектрах хлоратов и перхлоратов, имеют меньшие частоты, чем высокочастотные моды доломита. Если в рамановских спектрах доломита и хлоратов выделяется три области активных внутримолекулярных колебаний, то в рамановских спектрах перхлоратов их четыре и пики при $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ самые интенсивные. При этом для KClO_4 эти области более узкие, чем для перхлоратов лития и натрия. В отличие от хлоратов интенсивности высокочастотных ИК-мод перхлоратов значительно больше интенсивностей рамановских мод. Частоты мод решеточных колебаний убывают с ростом атомной массы катиона и аниона, а параметры Грюнайзена для большинства этих мод значительно больше, чем для внутримолекулярных. Для доломита имеются низкочастотные ИК-моды с существенно отрицательными параметрами Грюнайзена.

Максимальные величины свободной и внутренней энергии имеет доломит, а минимальные соответствуют хлорату калия. При этом градиент свободной энергии по давлению максимален для перхлората калия и минимален для доломита. Скорость изменения внутренней энергии с давлением максимальна для перхлората натрия и минимальна для хлората калия.

Существенно уменьшается при нагревании значение объемного модуля, в особенности для перхлоратов. Наибольшая температура Дебая отвечает доломиту, хлорату натрия, перхлорату лития и в изоанионных рядах с ростом атомного номера катиона она уменьшается.

В изокатионных рядах энтропия хлоратов меньше, чем перхлоратов, а при увеличении радиуса катиона она увеличивается. Наибольшая теплоемкость отвечает доломиту, а теплоемкость хлоратов меньше, чем перхлоратов. Решеточные колебания практически полностью определяют поведение теплоемкости при температурах меньших 100 К, тогда как внутримолекулярные колебания преимущественно определяют поведение теплоемкости при температурах больших 200 К.

Для температуры 100 К теплоемкость C_V при увеличении массы катиона возрастает. Для каждой температуры C_V уменьшается с ростом давления, причем для высоких температур и масс катиона менее значимо. Наименьшее значение параметр Грюнайзена имеет

для доломита, тогда как максимален для перхлоратов. С ростом температуры параметр Грюнайзена для хлоратов и перхлоратов уменьшается, а для доломита увеличивается. В отличие от других оксианионных кристаллов, параметр Грюнайзена хлората калия под давлением увеличивается. Коэффициент объемного расширения α является минимальным для доломита, максимальным для перхлората калия и с ростом температуры увеличивается. Исключение составляет хлорат калия, для которого коэффициент α при температуре 400 К меньше, чем при 300 К. Наибольший эффект давление оказывает на коэффициент α перхлората натрия, тогда как наименьший отвечает доломиту. В отличие от C_V , зависимость α от давления для высоких температур более значительна, чем для низких (за исключением $KClO_3$). Тепловое расширение доломита, хлората калия, перхлората лития и калия существенно анизотропно.

Список литературы

- [1] M. Javoy, F. Pineau, C. Allbregre. *Nature* **300**, 171 (1982).
- [2] Y. Zhang, A. Zindler. *Earth. Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 331 (1993).
- [3] N.V. Solomatova, P.D. Asimow. *Am. Mineral.* **102**, 210 (2017).
- [4] A. Radenovic. *Kem. Ind.* **55**, 65 (2006).
- [5] M. Samtami, D. Dollimore, F. Wilburn, K. Alexander. *Thermochim. Acta* **367**, 285 (2001).
- [6] G.P. Sutton, O. Biblarz. *Rocket Propulsion Elements*. John Wiley Sons Inc., New Jersey (2010).
- [7] G. Steinhauser, T.M. Klapotke. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3330 (2008).
- [8] E.C. Koch. *Prop. Exp. Pyrotech.* **29**, 67 (2004).
- [9] S.U. Patil, S.S. Yawale, S.P. Yawale. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 1403 (2014).
- [10] M.H. Hecht, S.P. Kounaves, R.C. Qurinn, S.J. West, S.M. Young, D.W. Ming, D.C. Catling, B.C. Clark, W.V. Boynton, J. Hoffman, L.P. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit, P.H. Smith. *Science* **325**, 64 (2009).
- [11] H. Effenberger, K. Mereiter, J. Zemann. *Z. Krist.* **156**, 233 (1981).
- [12] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *Acta. Cryst. B* **33**, 3601 (1977).
- [13] J. Danielsen, A. Hazel, F. Larsen. *Acta. Cryst. B* **37**, 913 (1981).
- [14] M.S. Wickleder. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1466 (2003).
- [15] R. Wartchow, H.J. Berthold. *Z. Krist.* **147**, 307 (1978).
- [16] J.W. Bats, H. Fuess. *Acta. Cryst. B* **38**, 2116 (1982).
- [17] P. Gillet, C. Biellmann, B. Reynard, P. McMillan. *Phys. Chem. Minerals* **20**, 1 (1993).
- [18] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi. *J. Raman Spectrosc.* **37**, 892 (2006).
- [19] J. Sun, Z. Wua, H. Cheng, Z. Zhang, R.L. Frost. *Spectrochim. Acta A* **117**, 158 (2014).
- [20] G. Andermann, D.A. Dows. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1307 (1967).
- [21] J. Bates. *J. Chem. Phys.* **55**, 494 (1971).
- [22] Y.H. Zhang, C.K. Chan. *J. Phys. Chem. A* **107**, 5956 (2003).
- [23] H. Lutz, R. Becker. *Spectrochim. Acta A* **35**, 797 (1979).
- [24] M. Pravica, Y. Wang, D. Sneed, S. Reiser, M. White. *Chem. Phys. Lett.* **660**, 37 (2016).
- [25] J.W. Zhang, R.A. Robie. *J. Phys. Chem.* **67**, 2248 (1963).
- [26] A. Fransson, R.G. Ross. *J. Phys. C* **16**, 2861 (1983).
- [27] W. Latimer, P. Schutz, J. Hicks. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 88 (1934).
- [28] W. Latimer, J. Ahlberg. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 549 (1930).
- [29] R. Reeder, S. Markgraf. *Am. Mineral.* **71**, 795 (1986).
- [30] S. Ganesan. *J. Ind. Inst. Sci.* **41**, 9 (1959).
- [31] M.A. Lonappan. *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 75 (1955).
- [32] S. Haussuhl. *Z. Krist.* **192**, 137 (1990).
- [33] L. Valenzano, Y. Noel, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, M. Ferrero, R. Dovesi. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 991 (2007).
- [34] Y. Yedukondalu, G. Vaitheeswaran. *Mater. Chem. Phys.* **181**, 54 (2016).
- [35] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлёв. *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* **11**, 55 (2013).
- [36] Ю.Н. Журавлёв, Д.В. Корабельников. *Изв. вузов. Физика* **9**, 70 (2009).
- [37] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **58**, 1129 (2016).
- [38] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. *ФТТ* **59**, 248 (2017).
- [39] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, Ph. D'Arco. *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1287 (2014).
- [40] M. Catti, R. Dovesi, A. Pavese, V. Saunders. *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 4151 (1991).
- [41] L. Ojamae, K. Hermansson, C. Pisani, M. Causa, C. Roetti. *Acta Cryst. B* **50**, 268 (1994).
- [42] R. Dovesi, C. Roetti, C. Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. *Chem. Phys.* **156**, 11 (1991).
- [43] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, V. Saunders. *Phys. Rev. B* **47**, 9189 (1993).
- [44] C. Gatti, V. Saunders, C. Roetti. *J. Chem. Phys.* **101**, 10686 (1994).
- [45] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
- [46] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [47] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [48] J. Maul, A. Erba, I. Santos, J. Sambrano, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **142**, 014505 (2015).
- [49] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rerat. *J. Chem. Phys.* **137**, 204113 (2012).
- [50] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rerat, R. Orlando, R. Dovesi. *J. Chem. Phys.* **139**, 164102 (2013).
- [51] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 1941 (1989).
- [52] S. Baroni, P. Giannozzi, E. Isaev. *Rev. Mineral. & Geochem.* **71**, 39 (2010).
- [53] A. Otero-de-la-Rosa, D. Abbasi-Perez, V. Luana. *Comp. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011).
- [54] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendas, A. Costales. *J. Phys. Chem. A* **102**, 1595 (1998).
- [55] C.G. Ungureanu, R. Cossio, M. Prencipe. *CALPHAD* **37**, 25 (2012).
- [56] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni. *Acta Cryst. A* **60**, 494 (2004).
- [57] N.L. Ross, R.J. Reeder. *Am. Mineral.* **77**, 412 (1992).
- [58] P.W. Bridgman. *Proc. Am. Acad. Art. Sci.* **76**, 9 (1945).
- [59] P.-F. Chen, L.-Y. Chiao, P.-H. Huang. *Phys. Earth Planet. Interiors* **155**, 73 (2006).
- [60] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. *ЖТФ* **74**, 8, 140 (2004).