

Расчеты *ab initio* термодинамических параметров оксидов лития, натрия, калия под давлением

© Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников, М.В. Алейникова

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2011 г.)

В градиентном приближении теории функционала плотности методом линейной комбинации атомных орбиталей программного пакета CRYSTAL09 для оксидов лития, натрия, калия рассчитаны параметры уравнения состояния и параметры Грюнайзена. Вычислены частоты нормальных длинноволновых колебаний и установлена их зависимость от давления. На основе упругих характеристик определена температура Дебая. В квазигармонической модели Дебая вычислены зависимости температуры Дебая, сжимаемости, термодинамических потенциалов, энтропии, теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и теплопроводности от давления в интервале $-3-15$ ГПа и температуры. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися справочными и экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

1. Введение

В последнее время число работ, посвященных изучению оксидов щелочных металлов, постоянно растет. Это связано с широким практическим применением этих соединений, особенно оксида лития. Его применяют в качестве добавки к смесям реагентов при твердофазном синтезе двойных и тройных оксидов для понижения температуры процесса, а также в качестве компонента при производстве специальных рентгенопрозрачных стекол с небольшим температурным коэффициентом линейного расширения. Благодаря высокой подвижности лития оксид обнаруживает высокую ионную проводимость и принадлежит к классу супериоников, который используется при создании миниатюрных литиевых аккумуляторов. Он также может использоваться при создании теплоаккумулирующих сплавов в реакторах. Оксиды щелочных металлов играют важную роль в изготовлении фотокатодов, усиливая каталитические реакции и окисление полупроводниковых поверхностей.

Термодинамические свойства оксидов щелочных металлов экспериментально изучались во многих работах; основные результаты суммированы в [1,2]. Оксид Li_2O тугоплавкий и при нагревании не разлагается. Это единственный оксид, который образуется путем нагревания металла на воздухе при температуре выше 473 К. Оксид и пероксид лития активно поглощают CO_2 из воздуха, что и используется в регенерационных установках. Оксид натрия термически устойчивый, тугоплавкий, разлагается при температуре выше 973 К. Оксид калия также термически устойчив и разлагается в интервале 623–703 К.

Упругие свойства и теплоемкость Li_2O изучались в [3] методом молекулярной динамики и динамики решетки в квазигармоническом приближении. Показано, что под

давлением в интервале 0–100 ГПа изменяется дисперсия фоновых ветвей, сжимаемость увеличивается с ростом температуры, также увеличивается изобарическая теплоемкость в согласии с экспериментальными данными [4,5]. Упругие и термодинамические свойства Li_2O при высоких температурах 0–1100 К и давлениях изучены в [6] *ab initio* методом Хартри–Фока (HF) в базе ЛКАО. Установлено, что упругий модуль и температура Дебая уменьшаются монотонно с ростом температуры. В работе [7] методами теории функционала плотности в квазигармонической модели Дебая показано, что теплоемкость при различных давлениях увеличивается с ростом температуры; температура Дебая возрастает с ростом давления; коэффициент теплового расширения возрастает очень быстро с ростом температуры, а затем слабо изменяется. Теоретические исследования термодинамических свойств оксидов натрия и калия отсутствуют.

2. Метод расчета

Термодинамическое состояние вещества характеризуется действующим давлением P , плотностью ρ или удельным объемом V , температурой T или удельной внутренней энергией E_T . Соотношение, определяющее связь между этими параметрами, называют уравнением состояния вещества. В настоящее время теоретические модели вещества позволяют проводить расчет уравнений состояния (EOS) лишь в ограниченных областях фазовой диаграммы. Наиболее разработаны простые модели твердого тела, основанные на квазигармоническом приближении, в рамках которого кристалл представляет собой совокупность независимых гармонических осцилляторов. Основная задача при этом состоит в определении

конкретного распределения частот в спектре колебаний. Реальный вид этого распределения достаточно сложен, поэтому часто используются модельные представления. Наибольшее распространение получила теория Дебая [8], которая достаточно хорошо описывает тепловые свойства твердых тел во всем температурном диапазоне. Из дебаевской модели следует, в частности, калорическое уравнение состояния в форме Ми–Грюнаизена $P(V, E) = P_C(V) + \gamma(V)(E - E_C)/V$, где $P_C(V)$ — кривая холодного сжатия, $E_C(V) = E(V) - E(V_0)$ — упругая энергия кристалла при $T = 0$ К, γ — коэффициент Грюнаизена.

Теоретически кривая холодного сжатия может быть определена в результате детального рассмотрения межатомных взаимодействий в кристаллах. Такой подход для определения кривой $P_C(V)$ был предложен Берчем [9] на основании феноменологической теории конечных деформаций Мурнагана. Используя разложение свободной энергии в ряд по степеням деформации с точностью до членов третьего порядка, можно получить следующее выражение для энергии, известное как уравнение Берча третьего порядка (EOSB):

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \{ (x^{-2} - 1)^3 B_1 + (x^{-2} - 1)^2 (6 - 4x^{-2}) \}. \quad (1)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$, $B = -V(dP/dV)_T$ — изотермический модуль объемного сжатия, $B' = dB/dP$ — его первая производная по давлению. В равновесии $E_0 = -E(x = 1) > 0$, $P_0 = P(x = 1) = 0$, $B_0 = B(x = 1)$, $B_1 = B'(x = 1)$.

Экспоненциальные зависимости давления от объема записываются в общей форме как [10]

$$P(V) = 3B_0 x^{-n} (1 - x) \exp\{\eta(1 - x)\}, \quad \eta = \frac{3}{2} B_1 + \frac{1}{2} - n. \quad (2)$$

При $n = 2$ имеем хорошо известное уравнение Виньета [11] (EOSV), которое получено исходя из аппроксимации энергии. Оно является универсальным, поскольку выполняется для большого класса соединений: аморфных, ионных, металлов и благородных газов. При $n = 5$ получается уравнение Хольцапфеля [12] (EOSH). Существуют и другие формы уравнения холодного состояния, которые можно найти в [13–16]. Четыре параметра, необходимые для задания уравнения состояния, имеют следующий смысл: V_0 есть объем при энергетическом минимуме, E_0 , определяет глубину кривой $E(V)$, а B_0 и B_1 — ее форму.

Безразмерный параметр Грюнаизена медленно меняется при изменении давления и температуры. Он имеет микроскопическое и макроскопическое определение. Первое связано с колебательными частотами атомов в кристалле, а второе — с термодинамическими свойствами, такими как теплоемкость и тепловое расширение. С помощью параметров Грюнаизена можно связать различные термодинамические величины.

Зависимость параметра Грюнаизена от объема определяется соотношением

$$\gamma(V) = \frac{B'(V)}{2} - \frac{t(B(V) - B'(V)P(V))}{3B(V) - 2tP(V)} - \frac{1}{6} + \delta. \quad (3)$$

Здесь δ — постоянная, нормирующая γ на термодинамическое значение при нормальных условиях. Параметр $t = 0$ в (3) соответствует теории Ландау [17]–Слэтера [18], $t = 1$ — теории Дугдейла–Макдональда [19], $t = 2$ — теории свободного объема Зубарева–Вашенко [20]. Величина и знак t определяются характером зависимости коэффициента Пуассона от давления.

Коэффициент Пуассона μ выражается через модули объемного сжатия и сдвига, которые в свою очередь вычисляются с помощью упругих постоянных [21]. Коэффициент Пуассона также связан с акустическим параметром Грюнаизена [22] $\gamma_{ac} = 1.5(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$.

При температуре $T \neq 0$ К атомы в твердом теле приобретают дополнительную кинетическую энергию, которая соответствует их колебательному движению около узлов кристаллической решетки. Энергия и амплитуда колебаний увеличиваются с повышением температуры. Спектр колебаний твердого тела также зависит от объема тела, и его уменьшение при постоянной T может привести к увеличению роли ангармонических эффектов. Однако здесь считается, что изменение объема тела приводит лишь к изменению спектра колебаний, тогда как сами колебания остаются гармоническими. В этом и состоит смысл квазигармонического приближения.

Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью метода термодинамических потенциалов. Основное уравнение термодинамики равновесных процессов $TdS = dE_T + PdV$, уравнение состояния $P = P(T, V)$ и выражение для внутренней энергии $E_T = E_T(T, V)$ образуют систему из трех уравнений, связывающую между собой пять функций состояния: T , P , V , E_T и энтропию S . Можно также ввести другие термодинамические потенциалы, дифференцирование которых дает возможность определить иные, неизвестные параметры состояния. В качестве последних используются свободная энергия $F(T, V)$, энтальпия $H(T, V)$ и потенциал Гиббса $G(T, V)$. Между термодинамическими потенциалами могут быть установлены соотношения, позволяющие выразить одни через другие: $F = E_T - TS$, $G = F + PV$, $H = E_T + PV$. Термодинамический потенциал свободной энергии является наиболее подходящим для описания системы. Зная свободную энергию однородной системы при условиях термодинамического равновесия, можно определить ее частные производные, которые позволят получить другие термодинамические функции [23,24].

Наиболее просто и вместе с тем корректно задача определения термодинамического уравнения состояния $P(T, V)$ решается в квазигармоническом приближении, где свободная энергия кристалла помимо упругой энергии $E_C(V)$ включает статическую фононную свобод-

ную энергию, рассчитываемую стандартными методами теории функционала плотности, а ангармоничность учитывается посредством зависимости фононных частот от объема. Квазигармоническое приближение в модели Дебая широко применяется в теории твердого тела, основные формулы и примеры приложения можно найти в [25–27].

Ключевым параметром модели является температура Дебая, для которой в [28] предложена формула, включающая адиабатический модуль B_S и коэффициент Пуассона μ ,

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

$$f(\mu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\mu}{1-\mu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь N_a — число атомов в формульной единице, \hbar — приведенная постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, M — молярная масса.

Зависимость Θ_D от объема и температуры определяется посредством дебаевского параметра Грюнайзена, который вычисляется через среднюю частоту колебаний

$$\gamma_D(V) = -\frac{d \ln \omega_{av}}{d \ln V}, \quad (5)$$

следующим образом [29,30]:

$$\Theta_D(V) = \Theta_D(V_0) \exp \left\{ - \int_{V_0}^V \frac{\gamma_D(V)}{V} dV \right\},$$

$$\Theta_D(T) = \Theta_D(0) \exp \left(- \int_{T_0}^T \gamma_D(V) \alpha(T) dT \right), \quad (6)$$

α — коэффициент объемного теплового расширения,

$$\alpha(V, T) = \frac{3N_a k_B \gamma_D}{B_T V} \left(4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \frac{\Theta_D/T}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \right),$$

$$D(x) = \frac{3}{x} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy. \quad (7)$$

В свою очередь коэффициент теплового расширения позволяет рассчитать зависимость объема от температуры

$$V(T) = V_0(0) \int_0^T \alpha(V, T) dT.$$

В квазигармонической модели Дебая свободная энергия определяется как

$$F(T, V) = E_C(V) + \frac{9}{8} N_a k_B \Theta_D(V) + 3N_a k_B T \times \left[\ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) \right) - \frac{1}{3} D \left(\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) \right]. \quad (8)$$

Подобным образом вычисляются внутренняя (тепловая) энергия, энтропия и теплоемкость при постоянном объеме C_V

$$E_T(T, V) = E_C(V) + \frac{9}{8} N_a k_B \Theta_D(V) + 3N_a k_B T D \left(\frac{\Theta_D(V)}{T} \right),$$

$$S(T, V) = 3N_a k_B \left\{ \frac{4}{3} D \left(\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) \right) \right\},$$

$$C_V(T, V) = 3N_a k_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D(V)}{T} \right) - \frac{3(\Theta_D(V)/T)}{\exp(\Theta_D(V)/T) - 1} \right]. \quad (9)$$

Теплоемкость при постоянном давлении тогда находится как $C_P = C_V + \alpha^2 T V B_T$.

Для определения термодинамического параметра Грюнайзена мы воспользовались полученной в [31] универсальной формулой, не связанной со свойствами конкретного материала,

$$\gamma_{th}(V, T) = \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - aV_0/V},$$

$$a = 1 + \frac{2}{\gamma_S - 2/3} + 2 \frac{E_T(V, T)}{B_S V}, \quad (10)$$

где $\gamma_S = \alpha B_S V / C_P$, адиабатический модуль упругости $B_S(V, T) = B_T + VT(\alpha B_T)^2 / C_V$. Выбор такой формы величины $\gamma_{th}(V, T)$ обусловлен ее стремлением к конечному значению $2/3$ при $P \rightarrow \infty$ ($V \rightarrow 0$) [32].

Фононная теплопроводность является основным механизмом теплопроводности. Как известно, при температурах выше температуры Дебая в кристаллических диэлектриках основным механизмом теплового сопротивления являются трехфононные процессы переброса акустических фононов. Фононная теплопроводность с температурой должна уменьшаться по закону T^{-1} и зависеть от упругих параметров решетки (параметр Грюнайзена, температура Дебая), а также от объема элементарной ячейки кристалла. Коэффициент теплопроводности мы определили формулой, подобной использованной в [33]

$$\chi = A \frac{M V^{1/3}}{\gamma_{th} N_a^2} \left(\frac{K_B}{h} \Theta_D \right)^3 \left(\frac{1}{T} \right),$$

где A — физическая константа $\sim 1.228 \cdot 10^{-4}$ (если χ измеряется в $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), которая получена из известного значения для оксида лития $11.29 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ при 373 К. Поскольку колебательные частоты увеличиваются при сжатии, групповая скорость (и скорость звука Дебая) также возрастает. Поэтому при относительно умеренном изменении времени жизни фонона решеточная теплопроводность, как ожидается [34], будет

увеличиваться с давлением

$$\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln \rho}\right)_T = g = 3\gamma_{\text{th}} + 2q - \frac{1}{3}, \quad q = -\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{th}}}{\partial \ln \rho}\right)_T. \quad (11)$$

Термическая диффузия выражается через коэффициент теплопроводности как $D = \chi/\rho \cdot C_p$.

В настоящей работе кристаллическая структура, механические и термодинамические свойства изучаются в рамках *ab initio* метода линейных комбинаций атомных орбиталей, основанного на приближении HF и реализованного в комплексе программ CRYSTAL09 [35]. Одно из достоинств этой программы заключается в возможности проводить расчеты как в рамках HF-приближения, так и на основе теории функционала электронной плотности (DFT). В DFT-вычислениях использовалось градиентное приближение (GGA) для обмена и корреляции в варианте [36].

Базисные наборы выбирались согласно [37] из соображений наилучшего согласования полученных из первых принципов кристаллографических данных и экспериментальных значений. Для кислорода использовался базис $(8s)^2(4sp)^6(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$; для лития — $(6s)^2(1sp)^0(1sp)^0$, для натрия — $(8s)^2(5sp)^8(1sp)^0(1sp)^0$, для калия — $(8s)^2(6sp)^8(5sp)^8(1sp)^0(1sp)^0(1d)^0$. Здесь цифра в скобках обозначает число локализованных атомных орбиталей гауссова типа, используемых для разложения *s*-, *sp*- и *d*-оболочек с числами заполнения, указанными в верхнем индексе.

Определение из первых принципов кристаллической структуры проводилось с помощью минимизации полной энергии (точность 10^{-8} а.е.) и межатомных сил по известной схеме BFGS [38]. Использовалась стандартная процедура OPTGEOM с параметрами по умолчанию. Зависимость структуры кристаллов от внешнего давления P определялась с помощью процедуры EXTSTRESS.

3. Уравнение состояния

Оксиды имеют структуру антифлюорита, пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$ [39]. При температуре выше 1023 К Na_2O переходит в другую кубическую фазу, а K_2O выше 645 К — в гексагональную. Влияние давления на структуру Li_2O изучалось в [40,41]; было показано, что при $50(\pm 5)$ GPa имеет место фазовый переход из структуры антифлюорита в орторомбическую ($Pnma$) β -фазу. Все возможные фазовые состояния оксидов под давлением изучены с помощью гибридного функционала B3LYP в [42], где было показано, что структуру антифлюорита оксиды имеют в следующих интервалах давлений: Li_2O — от -10 до 50 GPa; Na_2O — от -6.50 до 5.96 GPa; K_2O — от -5.366 до 0.17 GPa.

В структуре антифлюорита определены следующие значения параметра решетки a : для Li_2O — 4.620 Å (эксперимент 4.619 Å), для Na_2O — 5.502 (5.560) Å, для K_2O — 6.328 (6.449) Å. Равновесный объем эле-

Таблица 1. Параметры EOSB

Оксид	$V_0, \text{Å}^3$	$E_0, \text{а.е.}$	B_0, GPa	B_1
Li_2O	24.653	-90.4378	82.78	4.05
Na_2O	41.642	-399.8787	57.74	3.94
K_2O	63.198	-1275.0876	39.35	4.44

Таблица 2. Параметры трехпараметрической зависимости $P(V)$ и параметры Грюнайзена в модели Зубарева–Ващенко

Оксид	Тип EOS	$V_0, \text{Å}^3$	B_0, GPa	B_1	γ_{zv}
Li_2O	EOSB	24.645	82.39	4.03	1.181
	EOSV	24.644	82.34	4.11	1.223
	EOSH	24.645	82.37	4.06	1.197
Na_2O	EOSB	41.635	57.25	4.07	1.201
	EOSV	41.631	57.22	4.18	1.257
	EOSH	41.634	57.24	4.11	1.224
K_2O	EOSB	63.404	38.8	3.75	1.042
	EOSV	63.392	38.84	3.83	1.084
	EOSH	63.394	38.84	3.82	1.041

ментарной ячейки ($T = 0$ К) вычисляется как $V_0 = a^3/4$. Расчетная плотность в оксидах равна 2.023 (2.013), 2.471 (2.37), 2.463 (2.32) g/cm^3 . Здесь и далее численные значения приводятся в последовательности: Li_2O , Na_2O , K_2O . Справочные данные записываются в скобках.

Параметры EOS определялись по четырехпараметрической зависимости $E(V)$ (1) и трехпараметрической зависимости $P(V)$ (2). В первом случае использовалась стандартная процедура EOS пакета CRYSTAL09, а во втором зависимость $P(V)$ интерполировалась „вручную“. Соответствующие значения параметров оксидов вместе со параметром Грюнайзена в модели Зубарева–Ващенко приведены в табл. 1 и 2. Данные табл. 1 позволяют определить аналитическую зависимость $E_C(V)$, а табл. 2 — $P_C(V)$.

Объемный модуль $B(P)$ увеличивается с ростом давления, и при 15 GPa для EOSH он равен 139, 113.2, 88.6 GPa. Производная $B'(P)$ уменьшается и при 15 GPa равна 3.56, 3.49, 3.10; параметр Грюнайзена также уменьшается: 1.14, 1.14, 0.97.

Объемный модуль B_0 измерен экспериментально только для оксида лития, где он равен 89 GPa [5]. Экспериментальные значения параметров EOS для Li_2O по данным [40] равны $V_0 = 24.24 \text{Å}^3$, $B_0 = 90 \text{GPa}$, $B_1 = 3.51$. Рассчитанные в [43] в LDA¹ (GGA)-приближениях DFT значения равны: для Li_2O $V_0 = 23.117 (25.023) \text{Å}^3$, $B_0 = 101.4 (80.25) \text{GPa}$, $B_1 = 4.60 (5.03)$; для Na_2O $V_0 = 39.541 (43.716) \text{Å}^3$, $B_0 = 57.79 (47.1) \text{GPa}$, $B_1 = 4.20 (4.71)$; для K_2O $V_0 = 59.438 (68.182) \text{Å}^3$, $B_0 = 38.92 (26.29) \text{GPa}$, $B_1 = 4.85 (4.84)$. Таким образом, полученные нами результаты находятся в разумном согласии с имеющимися

¹ LDA — приближение локальной плотности.

в литературе экспериментальными и теоретическими данными.

Упругие постоянные рассчитаны стандартным способом с использованием второй производной полной энергии по объему. Получены следующие значения C_{11} , C_{12} , C_{44} соответственно: для Li_2O – 212.1, 20.4, 55.6 GPa; для Na_2O – 121.4, 26.8, 32.9 GPa; для K_2O – 90.2, 19.6, 14.1 GPa. Рассчитанный по ним объемный модуль в ряду оксидов убывает: 84.2, 58.3, 43.1 GPa. В Li_2O по данным [3] (в скобках — данные эксперимента) $C_{11} = 213$ (202.0) GPa, $C_{12} = 56$ (21.5) GPa, $C_{44} = 52$ (58.7) GPa. Согласно расчетам [44], объемный модуль равен 93.6 GPa, а упругие постоянные $C_{11} = 236.5$ GPa, $C_{12} = 27.5$ GPa, $C_{44} = 68.0$ GPa. С помощью упругих модулей нами найдены коэффициент Пуассона μ , который в ряду оксидов возрастает (0.168, 0.233, 0.295), акустический параметр Грюнайзена γ_{ac} (также возрастает: 1.173, 1.421, 1.739) и температура Дебая, которая убывает (969, 538, 347 K). Исследование упругих свойств Li_2O под давлением [44] свидетельствует о том, что упругие постоянные, объемный модуль и температура Дебая увеличиваются с ростом давления и температуры. При $T = 0$ K, $P = 0$ температура Дебая равна 1100 K, а при $T = 0$ K и $P = 15$ GPa она составляет уже 1532 K. При использовании экспериментальных значений упругих постоянных [5] температура Дебая равна 1080 K.

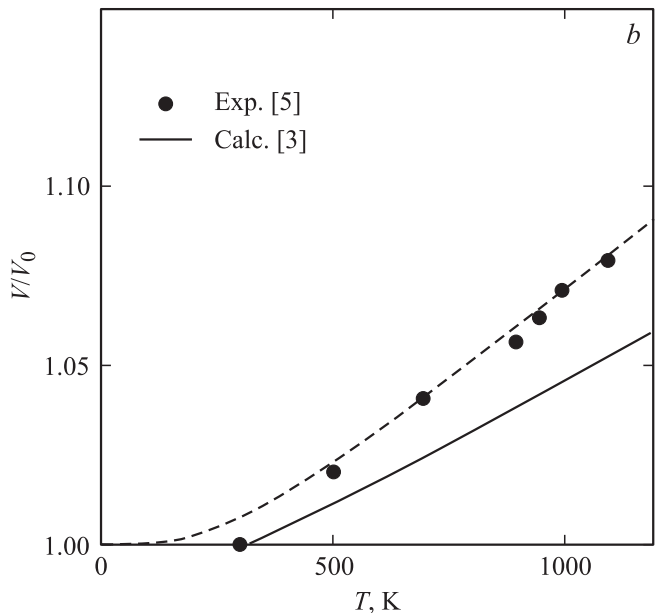
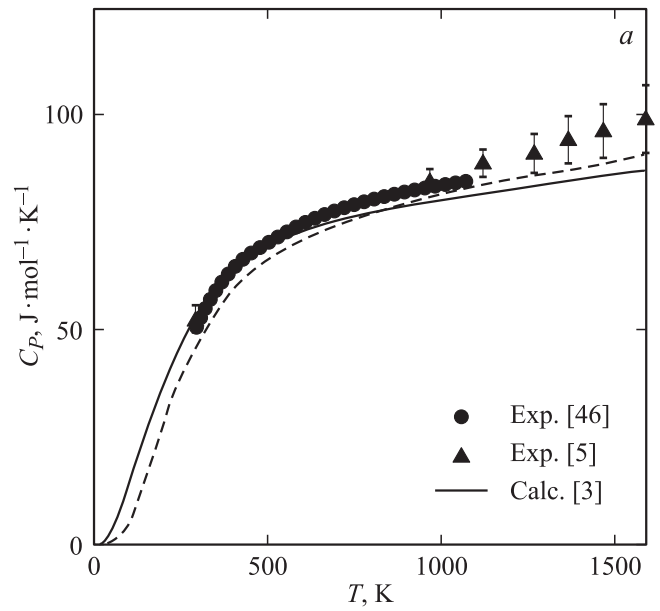
4. Частоты длинноволновых колебаний

Вычисление частот нормальных длинноволновых колебаний ($\mathbf{k} = 0$) проводилось с помощью процедуры FREQCALC программного пакета CRYSTAL09 [35]. Использовались предусмотренные по умолчанию вычислительные параметры. Точность вычисления для всех давлений в интервале от -3 до 15 GPa составляет $\sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$.

Элементарная ячейка оксидов содержит три атома, поэтому колебательный спектр состоит из девяти фундаментальных колебаний, три из которых являются акустическими (трехкратно вырожденная мода симметрии F_{1u}), а шесть — оптическими. Трехкратно вырожденная мода симметрии F_{1u} активна в спектре инфракрасного погло-

Таблица 3. Частоты колебаний атомов в кристаллической решетке, коэффициенты полинома (12) a_i и модовый параметр Грюнайзена γ_i

Оксид	Мода	$\omega_i(0), \text{cm}^{-1}$	a_1	a_2	$\gamma_i(V_0)$
Li_2O	F_{1u}	427.8	10.198	-0.159	1.978
	F_{2g}	527.1	7.058	-0.092	1.116
Na_2O	F_{1u}	298.4	10.255	-0.148	2.037
	F_{2g}	252.8	5.127	-0.067	1.188
K_2O	F_{1u}	228.4	12.547	-0.314	2.535
	F_{2g}	173.4	5.726	-0.103	1.460



Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении C_p (a) и сжимаемости V/V_0 (b) для Li_2O , полученные в настоящей работе (штриховая линия) и рассчитанные в [3] (сплошная линия), а также экспериментальные данные [5,46] (точки).

щения, трехкратно вырожденная мода симметрии F_{2g} активна в спектре комбинационного рассеяния. Она отвечает колебаниям атомов в металлической подрешетке.

В табл. 3 приведены рассчитанные в длинноволновом приближении частоты колебаний атомов в кристаллической решетке оксидов и коэффициенты полиномиальной зависимости

$$f(P) = f(0) + a_1P + a_2P^2, \quad (12)$$

а также определяемый формулой $\gamma_i = -d \ln \omega_i(V) / d \ln V$ модовый параметр Грюнайзена.

Таблица 4. Зависимость температуры Дебая $\Theta_D(K)$, сжимаемости V/V_0 и теплоемкости при постоянном объеме C_V ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) для ряда давлений и температур

T, K	Параметр	P = -3 GPa			P = 0 GPa			P = 10 GPa			P = 15 GPa		
		Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
100	Θ_D	908	485	289	969	537	345	1115	663	459	1174	716	504
	V/V_0	1.04	1.062	1.098	1.000	1.001	1.002	0.905	0.875	0.833	0.871	0.835	0.785
	C_V	7.4	28.9	50.9	6.2	24.4	43.8	4.2	16.1	31.4	3.6	13.5	27.2
300	Θ_D	872	472	288	958	527	330	1109	656	456	1169	710	499
	V/V_0	1.064	1.078	1.102	1.008	1.012	1.024	0.909	0.881	0.837	0.874	0.839	0.789
	C_V	49.2	65.9	71.5	46.7	64.1	70.1	40.9	59.3	66.7	38.6	57.2	65.2
500	Θ_D	807	455	287	936	514	314	1096	647	452	1157	700	494
	V/V_0	1.11	1.099	1.107	1.023	1.028	1.049	0.917	0.889	0.843	0.881	0.846	0.794
	C_V	63.8	71.4	73.6	62.5	70.7	73.1	59.1	68.6	71.8	57.7	67.7	71.2
700	Θ_D	738	438	285	912	500	298	1081	636	447	1142	689	4881
	V/V_0	1.165	1.122	1.112	1.041	1.045	1.075	0.927	0.898	0.849	0.89	0.854	0.799
	C_V	68.9	73.1	74.2	68.1	72.7	73.9	66.1	71.6	73.2	65.3	71.1	72.9

Частоты для равновесного объема тем больше, чем меньше масса катиона. С ростом давления (уменьшением объема) они увеличиваются. Их зависимость от давления близка к линейной, поскольку коэффициент a_1 больше, чем a_2 , почти на два порядка. Модуль параметр Грюнайзена для F_{2g} -моды меньше, чем для F_{1u} .

Вычисленные в [3] для Li₂O частоты мод T_{1u} (423 cm^{-1}) и T_{2g} (539 cm^{-1}) согласуются с экспериментальными [45]: 425 и 523 cm^{-1} . Значение частоты T_{2g} -моды при низких давлениях в [40] равно 575 cm^{-1} , а при давлении 50 GPa — уже 758 cm^{-1} . Коэффициент Грюнайзена для нее равен 1.3. Предсказываемое нами значение в соответствии с формулой (12) при 50 GPa дает 649 cm^{-1} .

5. Термодинамические параметры

Ключевым параметром модели является температура Дебая; определяемые ею теплоемкость и коэффициент объемного теплового расширения, с помощью которого вычисляется сжимаемость, — одни из немногих экспериментально измеряемых параметров. Соответствующие зависимости для ряда давлений и температур приведены в табл. 4.

Температура Дебая при каждой фиксированной температуре увеличивается с ростом давления и для каждого фиксированного P уменьшается с ростом T ; таким образом, ее максимальные значения приходятся на область низких температур и высоких давлений. Сжимаемость для каждой температуры уменьшается с ростом P , ее наименьшее значение приходится на низкие температуры и высокие давления. Теплоемкость резко возрастает с ростом температуры до определенного значения, а затем плавно увеличивается до предельного значения $9k_B$. Температура, при которой $C_V(C_P)$ отличается от предельного значения не

более чем на 5%, определена нами как 951 (846), 528 (380), 340 (237) K. С ростом давления теплоемкость $C_V(C_P)$ уменьшается по закону, близкому к линейному, со скоростью -0.718 (-1.119), -0.540 (-0.774), -0.415 (-0.486) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot GPa^{-1}$. Скорость убывания соответствующей величины определялась как коэффициент a_1 в формуле (12). Рассчитанные значения молярной теплоемкости при постоянном давлении и температуре 298.15 K C_P^0 в ряду оксидов равны 48.5 (справочное значение 54.1), 66.8 (69.1), 75.0 (72.0) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot GPa^{-1}$. На рисунке приведены для сравнения температурные зависимости сжимаемости и теплоемкости, полученные нами (штриховая линия) и рассчитанные в [3] (сплошная линия), а также экспериментальные данные [5,46] (точки). Заметим, что в [3] для расчета функций использовался в квазигармоническом приближении весь фонный спектр Li₂O, тогда как в нашем случае — только длинноволновая его часть. Таким образом, в достаточно простой модели Дебая удается получить в целом неплохие результаты.

Коэффициент теплового расширения при $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$ равен $6.297 \cdot 10^{-5}$, $7.261 \cdot 10^{-5}$, $1.17 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. В Li₂O, Na₂O он увеличивается при расширении ($P < 0$) и уменьшается при сжатии ($P > 0$) со скоростью $a_1 = 1.393 \cdot 10^{-5}$, $-5.318 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot GPa^{-1}$ при значении коэффициента $a_2 = 7.711 \cdot 10^{-7}$, $2.076 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1} \cdot GPa^{-2}$. В K₂O при 300 K кривая $\alpha(P)$ имеет максимум $1.19 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при $P = 1 \text{ GPa}$, положение которого не смещается с ростом температуры. Наличие особенности для $\alpha(P)$, $C_P(P)$ и сжимаемости свидетельствует о возможности фазового перехода второго рода в этом соединении.

Термодинамический потенциал свободной энергии F убывает с ростом температуры и возрастает при повышении давления. Внутренняя энергия E_T возрастает в обоих случаях. Энтропия увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом давления. Для

Таблица 5. Коэффициенты a_i, b_j полиномиальной интерполяции (12), (13) термодинамических потенциалов свободной F и внутренней E_T энергии

Оксид	Функция $f, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$f(P_0, T_0)$	a_1	a_2	b_1	$b_2 \cdot 10^5$	$b_3 \cdot 10^8$
Li ₂ O	$F(P, T)$	24.018	0.636	0.043	-0.03	-6.845	1.459
	$E_T(P, V)$	32.751	0.328	0.052	0.043	4.146	-1.752
Na ₂ O	$F(P, T)$	6.963	0.650	0.104	-0.060	-9.413	2.891
	$E_T(P, V)$	25.893	0.074	0.119	0.057	3.281	-1.837
K ₂ O	$F(P, T)$	-4.314	1.007	0.178	-0.087	-12.012	5.846
	$E_T(P, V)$	24.164	0.048	0.206	0.065	3.261	-3.135

количественных характеристик этих изменений для зависимости от давления мы использовали формулу (12), а для зависимости от температуры — следующее соотношение:

$$f(T) = f(T_0, P_0) + b_1(T - T_0) + b_2(T - T_0)^2 + b_3(T - T_0)^3, \quad (13)$$

где величину T_0 положили равной 300 К. Соответствующие коэффициенты полиномиальной зависимости приведены в табл. 5. Термодинамические потенциалы Гиббса и энтальпии можно получить из данных табл. 5 и теплового давления, найденного как производная потенциала свободной энергии $P(T, V) = -(dF/dV)_T$. Увеличение $H_{298}^0 - H_0^0$ в оксидах равно 5.66 (7.23), 10.71 (12.39), 14.06 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Рассчитанная нами по формуле (9) стандартная молярная энтропия S^0 при 298.15 К равна 28.8 (37.6), 62.7 (75.1), 94.4 (94.1) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Максимальное отклонение от справочных данных (значения в скобках) не превышает 23%. Исходя из экспериментальных значений энтропии можно, решая обратную задачу, определить температуру Дебая: 799, 437, 331 К. По величинам стандартной молярной энтропии химических соединений можно судить об особенностях их внутренней структуры. Поскольку в ряду оксидов значения S^0 возрастают с ростом атомного номера катиона, Li₂O имеет более упорядоченную структуру. Убывание энтропии с ростом давления при фиксированной температуре сопровождается упрочнением материала, о чем свидетельствует увеличение модулей упругости. Адиабатический модуль B_S , который при 300 К в оксидах равен 77.2, 60.0, 34.9 ГПа, при давлении 15 ГПа составляет уже 123.3, 120.3, 131.5 ГПа, а при температуре 700 К он уже больше исходного в 1.68, 2.11, 3.91 раза.

Под давлением вещество нагревается. В случае плавного адиабатического сжатия произвольного тела имеется квадратурная формула для вычисления его температуры [47], которая следует из уравнения Ми–Грюнайзена,

$$T_h = T_0 \exp \left[- \int_{V_0}^V \frac{\gamma_{\text{th}}(V)}{V} dV \right].$$

Здесь зависимость термодинамического параметра Грюнайзена от объема и температуры относительно слабая: коэффициенты формулы (12) равны $a_1 = -0.017$,

-0.028 , -0.067 GPa^{-1} ; $a_2 = 4.411 \cdot 10^{-4}$, $7.778 \cdot 10^{-4}$, $2.041 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-2}$ при равновесном (T_0, V_0) значении γ_{th} , равном 1.532, 1.707, 2.250. Скорость нагревания оксидов с давлением увеличивается с ростом атомного номера катиона (5.469, 8.661, 16.418 $\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$), и при давлении 15 ГПа величина T_h равна 366, 398, 477 К. В свою очередь возрастание температуры приводит к увеличению энтропии, и поэтому при давлении 15 ГПа она будет уже в 1.024, 1.012, 1.084 раза больше исходной.

Температуру плавления можно найти из термоупругих свойств по формуле $T_m = (2\alpha_0(B_1 + 1))^{-1}$ [48]. Для B_1 , согласно из EOSH, она равна 1573 (1726), 1348 (1405), 904 (1013) К, т.е. экспериментальные значения больше расчетных на 15.1, 5.6, 10.8%. Известный термодинамический метод [49] для оценки температуры плавления при высоких давлениях состоит в вычислении $d \ln T_m / d \ln V = f(\gamma)$, и наилучшим приближением для функции f в соответствии с правилом Гилвари является $f(\gamma) = -2(\gamma_{\text{th}} - 0.333)$. С повышением давления температура плавления возрастает со скоростью 45.0, 62.8, 84.9 $\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1}$, и при давлении 15 ГПа она равна 2138, 2104, 1947 К.

Коэффициент теплопроводности уменьшается с увеличением температуры и возрастает с ростом давления. Его значения при нормальных условиях (P_0, T_0) равны 14.04, 4.82, 1.35 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, а скорость возрастания с давлением составляет 0.446, 0.243, 0.131 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Коэффициент диффузии равен при нормальных условиях $1.732 \cdot 10^{-6}$, $3.531 \cdot 10^{-7}$, $8.747 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, скорость его возрастания с давлением составляет $7.339 \cdot 10^{-8}$, $1.579 \cdot 10^{-8}$, $7.127 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Тепловая диффузия тем больше, чем меньше ионный радиус катиона.

6. Заключение

Термодинамические потенциалы Гиббса и свободной энергии уменьшаются с увеличением температуры и увеличиваются с ростом давления. Скорость изменения этих величин с ростом давления максимальна для оксида калия и минимальна для оксида лития. Скорость убывания с увеличением температуры имеет такую же зависимость в ряду оксидов. Потенциалы внутренней энергии и энтальпии возрастают с ростом давления и

температуры. Энтропия монотонно возрастает с ростом температуры и убывает с ростом давления. Теплоемкость при постоянном объеме быстро возрастает как T^3 в области малых температур, а затем плавно увеличивается до предельного значения. С ростом давления она монотонно уменьшается практически по линейному закону. Скорость убывания в зависимости от давления и возрастания в зависимости от температуры максимальна для оксида лития и минимальна для оксида калия. В этом теплоемкость принципиально отличается от энтропии. Подобным образом ведет себя и изобарическая теплоемкость. Коэффициент теплового расширения также сначала резко возрастает в области малых температур, а затем стремится к некоторому постоянному значению, он уменьшается с ростом давления. Коэффициент убывания по давлению возрастает с ростом атомного номера катиона, а коэффициент возрастания по температуре убывает. Параметр Грюнайзена увеличивается с ростом температуры и убывает с ростом давлением.

Список литературы

- [1] И.И. Вольнов Перекисные соединения щелочных металлов. Наука, М. (1980). 160 с.
- [2] R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **13**, 151 (1984).
- [3] P. Goel, N. Choudhury, L. Chaplot. *Phys. Rev. B* **70**, 174 307 (2004).
- [4] T. Kurusawa, T. Takahashi, K. Noda, H. Takeshita, S. Nasu, H. Watanbe. *J. Nucl. Mater.* **107**, 334 (1982).
- [5] S. Hull, T.W.D. Farley, W. Hayes, M.T. Hutchings. *J. Nucl. Mater.* **160**, 125 (1988).
- [6] X.-F. Li, X.-R. Chen, C.-M. Meng, G.-F. Ji. *Solid State Commun.* **139**, 197 (2006).
- [7] R. Weiyi, W.F.Z. Zhou, X. Pingchuan, S. Weiguo. *J. Nucl. Mater.* **404**, 116 (2010).
- [8] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 314 с.
- [9] F. Birch. *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [10] K. Kunc, I. Loa, K. Syassen. *Phys. Rev. B* **68**, 094 107 (2003).
- [11] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 1941 (1989)
- [12] W.B. Holzapfel. *Rep. Progr. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [13] S.S. Kushwah1, J. Shanker. *Physica B* **253**, 90 (1998).
- [14] R.E. Cohen, O. Gülseren, R.J. Hemley. *Am. Mineralog.* **85**, 338 (2000).
- [15] A.B. Alchagirov, J.P. Perdew, J.C. Boettger, J.C. Albers, R.C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **63**, 224 115 (2001).
- [16] A.K. Pandey. *Pharma Chem.* **1**, 78 (2009).
- [17] Л.Д. Ландау, К.П. Станюкович. *ДАН СССР* **46**, 399 (1945).
- [18] I.C. Slater. *Introduction in the chemical physics.* McGraw Book Company, Inc., N.Y.-London (1935). 239 p.
- [19] J.S. Dugdale, D. McDonald. *Phys. Rev.* **89**, 832 (1953).
- [20] В.Н. Зубарев, В.Я. Ващенко. *ФТТ* **5**, 886 (1963).
- [21] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng. *Phys. Rev. B* **76**, 054 115 (2007).
- [22] В.Н. Беломестных. Письма в *ЖТФ* **30**, 3, 14 (2004).
- [23] В.Л. Панков. *Науки о Земле* **1**, 1, 11 (1998).
- [24] V.E. Fortov, I.V. Lomonosov. *Open Plasma Phys. J.* **3**, 122 (2010).
- [25] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price. *Phys. Earth Planetary Interiors* **122**, 277 (2000).
- [26] D. Chen, Q.-M. Xiao, Y.-L. Zhao, B.-K. Xiong, B.-H. Yu, D.-H. Shi. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 4352 (2008).
- [27] H. Fu, W. Liu, T. Gao. *Can. J. Phys.* **87**, 169 (2009).
- [28] M.A. Blanco, A.M. Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **368**, 245 (1996).
- [29] S.-N. Luo, T.J. Ahrens. *J. Geophys. Res.* **108**, 2421 (2003).
- [30] В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, О.Г. Зелюкова. *ФТТ* **40**, 1581 (1998).
- [31] А.М. Молодец. *Физика горения и взрыва* **31**, 5, 132 (1995).
- [32] L. Burakovsky, D.L. Preston, Y. Wang. *Solid State Commun.* **132**, 151 (2004).
- [33] D.T. Morelli, J.P. Heremans. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5126 (2002).
- [34] N. Koker. *Earth Planetary Sci. Lett.* **292**, 392 (2010).
- [35] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison. *CRYSTAL09 User's Manual.* University of Torino, Torino (2009).
- [36] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [37] www.crystal.initio.it/Basic_Set/ptable.html.
- [38] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [39] R. Wyckoff. *Crystal structure.* Interscience, N.Y. (1963). 420 p.
- [40] A. Lazicki, C.-S. Yoo, W.J. Evans, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **73**, 184 120 (2006).
- [41] Y. Duan, D.C. Soerescu. *Phys. Rev. B* **79**, 014 301 (2009).
- [42] Z. Cancarevic, J.C. Schon, M. Jansen. *Phys. Rev. B* **73**, 224 114 (2006).
- [43] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou. *Eur. Phys. J. B* **64**, 35 (2008).
- [44] X.-F. Li, X. Chen, G. Ji, C. Meng. *Chin. Phys. Lett.* **23**, 925 (2006).
- [45] M.M. Elcombe, W. Pryor. *J. Phys. C* **3**, 492 (1970).
- [46] T. Tanifugi, K. Shiozawa, S. Nasu. *J. Nucl. Mater.* **78**, 422 (1978).
- [47] М.Ф. Сарры. *ЖТФ*, **68**, 10, 1 (1998).
- [48] M. Kumar, M. Kumar. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **45**, 256 (2007).
- [49] Z.-Y. Zeng, C.-E. Hu, X.-R. Chen, X.-L. Zhang, L.-C. Cai, F.-Q. Jing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1669 (2011).