№ 8

ФИЗИКА

2010

УДК 538.915: 538.951

Ю.Н. ЖУРАВЛЕВ, О.С. ОБОЛОНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

В локальном и градиентном приближении теории функционала электронной плотности в базисе линейной комбинации атомных орбиталей с помощью пакета CRYSTAL06 вычислены упругие постоянные, модули одноосного сжатия, другие анизотропные факторы монокристаллов оксидов, пероксидов, надпероксидов и озонидов лития, натрия, калия, рубидия в равновесной геометрии и упругие модули: всестороннего сжатия, сдвига, Юнга, коэффициент Пуассона их агрегатных комплексов – поликристаллов. Упругие модули используются для оценки скорости звука, температуры Дебая и температуры плавления. Результаты расчетов сопоставляются с данными других авторов и устанавливаются рядовые закономерности упругих свойств окислов.

Ключевые слова: функционал плотности, оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды, упругие постоянные, модули упругости, поликристаллы, скорость звука, температура Дебая.

Введение

Щелочные металлы активно взаимодействуют с кислородом, в результате чего в определенных условиях образуются богатые кислородом соединения. Кристаллические решетки неорганических перекисных соединений состоят из ионов металлов и молекулярных анионов кислорода O^{2^-} , $O_2^{2^-}$, O_2^- , O_3^- . Соответственно по наличию этих групп различают оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды. Все они являются различной силы окислителями, а при слабых термических или химических воздействиях разлагаются с выделением кислорода. Именно это обстоятельство определяет широкий круг их практического применения.

Физико-химические свойства окислов ранее изучались в прикладном к реакционной способности аспекте [1]. Фундаментальные свойства ограничиваются в основном исследованиями электронных свойств [2]. Механические же свойства изучены недостаточно, и они в основном ограничиваются оксидами. Так, в [3] проведено исследование влияния давления на электронный спектр и оптические функции всего ряда оксидов, вычислены объемные модули упругости, их производные и равновесные параметры кристаллической решетки. Методами молекулярной динамики в [4] выполнен расчет колебательного спектра и упругих постоянных оксида лития. В [5] изучены механические анизотропные свойства и равновесная структура Li₂O₂.

Высокая термодинамическая лабильность твердых окислов затрудняет их прямое экспериментальное исследование и в этой связи возрастает роль теоретических методов. Поэтому в настоящей работе на основе теории функционала электронной плотности проводится систематическое исследование упругих свойств моно- и поликристаллических оксидов, пероксидов, надоксидов и озонидов щелочных металлов.

1. Метод вычислений

Кристаллическая структура окислов отличается разнообразием [1] как по типам решёток, так и по числу формульных единиц (*Z*). Большинство кристаллов имеет орторомбическую структуру с простой NaO₂ (D_{2h}^{12} , *Z* = 2), гранецентрированной K₂O₂ (D_{2h}^{18} , *Z* = 2) и объёмоцентрированной Rb₂O₂ (D_{2h}^{25} , *Z* = 2), NaO₃ ($C_{2\nu}^{20}$, *Z* = 4) типами решётки. KO₂ (D_{4h}^{17} , *Z* = 2), KO₃ (D_{4h}^{17} , *Z* = 4) относятся к тетрагональной, а Li₂O₂ (C_{3h}^{1} , *Z* = 2), Na₂O₂ (D_{3h}^{3} , *Z* = 3) – к гексагональной сингониям. Оксиды кристаллизуются в структуру антифлюорита [6]. Надпероксид лития имеет ромбическую решетку с параметрами *a* = 5,91, *b* = 4,94, *c* = 4,38 Å, однако достоверных сведений о координатах атомов нет, как и нет информации о кристаллической структуре озонида лития. Поэтому в наших расчетах LiO₂ рассматривался в симметрии D_{2h}^{12} , a LiO₃ – $C_{2\nu}^{20}$.

Упругие свойства кристаллов можно оценить по значениям упругих постоянных и модулей упругости. Они также несут важную информацию о связывающих характеристиках между погра-

ничными атомными плоскостями и анизотропном характере химической связи. Упругие постоянные C_{ijkl} получаются при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла $E(V, \varepsilon)$ по малой величине деформации ε

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

где $E(V_0)$ – полная энергия недеформируемого кристалла с объемом ячейки V_0 ; ε_{ij} (i, j = x, y, z) – тензор деформации. Упругие постоянные определяются как вторые производные от энергии по соответствующим деформациям:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V,\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \bigg|_{\varepsilon=0}.$$
 (2)

Поскольку тензор деформации симметричен, то в обозначениях Фойгта $C_{ijkl} - C_{JK}$, где индексы *ij* связаны с индексами *J* таким образом: 11 \leftrightarrow 1, 22 \leftrightarrow 2, 33 \leftrightarrow 3, 23 \leftrightarrow 4, 31 \leftrightarrow 5, 12 \leftrightarrow 6. В общем виде тензор деформации может быть записан в виде

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{pmatrix}.$$
(3)

В дальнейшем для краткости будем использовать обозначения для компонент тензора деформации в виде $\varepsilon = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$.

В кубических кристаллах тензор упругих постоянных имеет три независимые компоненты, в гексагональных – пять, тетрагональных – шесть и орторомбических – девять. Это означает, что необходимо провести расчеты $E(V,\varepsilon)$ при трех различных деформациях в кубических кристаллах:

$$C1 = (\delta, \delta, -2\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E / V_0 = 3(C_{11} - C_{12})\delta^2, \quad C2 = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E / V_0 = 3/2(C_{11} + 2C_{12})\delta^2,$$
$$C3 = (0, 0, 0, 0, 0, \delta), \quad \Delta E / V_0 = 1/2C_{44}\delta^2;$$

пяти в гексагональных:

$$H1 = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = (C_{11} + C_{12})\delta^2, \quad H2 = (\delta, -\delta, 0, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = (C_{11} - C_{12})\delta^2,$$

$$H3 = (0, 0, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2C_{33}\delta^2, \quad H4 = (0, 0, 0, 0, \delta, 0), \quad \Delta E/V_0 = 2C_{55}\delta^2,$$

$$H5 = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})\delta^2, \quad C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12});$$

шести в тетрагональных:

$$T1 = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{11}\delta^2, \quad T2 = (0, 0, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{33}\delta^2,$$

$$T3 = (0, 0, 0, 2\delta, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 2C_{44}\delta^2,$$

$$T4 = (2\delta, -\delta, -\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2(5C_{11} - 4C_{12} - 2C_{13} + C_{33})\delta^2,$$

$$T5 = (-\delta, -\delta, 2\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})\delta^2,$$

$$T6 = (\delta, \delta, -2\delta, 0, 0, 2\delta), \quad \Delta E/V_0 = (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 2C_{66})\delta^2;$$

девяти в орторомбических:

$$O1 = (\delta, 0, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{11} \delta^2, \quad O2 = (0, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{22} \delta^2, \\O3 = (0, 0, \delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{33} \delta^2, \\O4 = (0, 0, 0, 0, 0, \delta), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{66} \delta^2, \quad O5 = (0, 0, 0, \delta, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2 C_{44} \delta^2,$$

$$O6 = (0,0,0,\delta,0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2C_{55}\delta^2,$$

$$O7 = (2\delta, -\delta, -\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2(4C_{11} - 4C_{12} - 4C_{13} + C_{22} + 2C_{23} + C_{33})\delta^2,$$

$$O8 = (-\delta, 2\delta, -\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2(C_{11} - 4C_{12} + 2C_{13} + 4C_{22} - 4C_{23} + C_{33})\delta^2,$$

$$O9 = (-\delta, -\delta, 2\delta, 0, 0, 0), \quad \Delta E/V_0 = 1/2(C_{11} + 2C_{12} - 4C_{13} + C_{22} - 4C_{23} + 4C_{33})\delta^2.$$

Для каждой деформации выбирались семь значений δ в интервале от -0,02 до +0,02, а энергетическая зависимость (1) интерполировалась полином второй – четвертой степени.

Расчёты полной энергии кристаллов в (1) выполнены с помощью пакета CRYSTAL06 [7] на основе теории функционала электронной плотности в приближении локальной плотности с Dirac-Slater обменом и Perdew-Zunger корреляцией [8] (LDA PZ) и градиентном приближении к обмену и корреляции в варианте GGA, предложенном Perdew и Wang в [9] (PWGGA). Волновые функции выбирались в виде линейной комбинации гауссовых орбиталей из числа предложенных в [10].

Для выбора оптимального сочетания метода расчета и базисного набора использовалась процедура оптимизации геометрии кристаллических решеток по условиям минимума полной энергии и сил, действующих на атомы, с последующим сопоставлением с известными экспериментальными данными. Полученные в результате расчетов параметры кристаллических решеток – их постоянные и координаты атомов – находятся в хорошем согласии, так что отклонения в объемах элементарных ячеек не превышают 7 %. Постоянные решетки, определенные методом PWGGA для LiO₂, равны 3,992, 4,877 и 2,961 Å, координаты атомов: Li (0, 0, 0,5139), O (0, 0, 0,0221), (0, 0,2303, 0,8721). Для LiO₃ a = 3,053, b = 4,931 и c = 5,197 Å, координаты атомов: Li (0, 0, 0), O (0,1330, 0,4156, 0). LDA-приближение дает во всех соединениях заниженные значения постоянных решеток с отклонениями в объемах вплоть до 18 %. Исключение составляет Rb₂O₂, для которого в дальнейшем приведены результаты, полученные методом LDA PZ, для остальных – PWGGA.

Для лития использовались базисы [10]: Li_61-1G (Li₂O), Li_6-11G (Li₂O₂), Li_5-11G^{*} (LiO₂, LiO₃); натрия – Na_8-511G; калия – K_86-511G; рубидия – Rb_SC_HAYWSC-31 (Rb₂O), Rb_SC_schoenes (Rb₂O₂). Для атомов кислорода: O_8-411G^{*} (M₂O, M: Li,Na,K), O_8-411 (Li₂O₂, Na₂O₂), O 8-411d1 (K₂O₂), O 6-31d1 (Rb₂O₂, NaO₃, KO₃, LiO₃), O 8-411d11G (MO₂, M: Li,Na,K)).

Известно [1], что надперекиси парамагнитны, что обусловлено наличием однозарядного иона кислорода с одним неспаренным электроном. Аналогичными свойствами обладает и озонид калия, поэтому для этих соединений расчеты выполнены в варианте с открытой электронной оболочкой.

2. Анизотропия упругих свойств

В табл. 1 приведены объемные модули упругости B_0 , рассчитанные как вторая производная от полной энергии по объему и упругие постоянные C_{ij} для всех окислов щелочных металлов. Все вычисления проведены для оптимизированных параметров кристаллической структуры.

Таблица 1

Окислы щелочных металлов	B_0	<i>C</i> ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	<i>C</i> ₁₂	C_{13}	C ₂₃	C_{44}	C ₅₅	C_{66}	
Li ₂ O	84,1	212,0			20,1			65,7			
Na ₂ O	58,3	120,4			27,3			32,3			
K ₂ O	43,1	89,0			20,2			13,1			
Rb ₂ O	36,3	75,6			16,6			17,1			
Li ₂ O ₂	93,9	183,9		322,4	49,5	13,9		42,7		67,2	
Na ₂ O ₂	70,0	120,1		217,2	36,6	24,9		29,4		41,7	
K_2O_2	46,7	91,5	95,5	62,7	28,5	29,1	38,3	38,3	50,0	23,3	
Rb_2O_2	54,3	84,4	88,0	143,7	37,1	21,6	24,8	31,6	25,0	33,8	
LiO ₂	87,2	253,3	130,9	73,5	120,3	22,8	20,1	26,2	29,5	25,0	
NaO ₂	59,0	181,6	99,8	63,2	88,0	14,7	1,1	-64,4	30,4	41,4	
KO ₂	41,3	100,5		232,8	122,0	36,7		6,6		25,6	
LiO ₃	109,3	93,5	470,0	186,7	19,2	44,7	99,6	56,8	26,6	18,3	
NaO ₃	71,9	48,2	349,9	160,6	4,7	15,2	89,9	60,3	20,8	27,6	
KO ₃	65,2	165,1 39,5		,5	86,0	86,0 15,5		16,3		52,7	

Объемный модуль упругости B₀ (ГПа) и упругие постоянные C_{ii} (ГПа) окислов металлов

Объемный модуль упругости измерен экспериментально только для LiO₂, где он равен 89 ГПа. Рассчитанные в [11] методом LDA значения B_0 составляют для Li₂O 88 ГПа, Na₂O 62 ГПа, K₂O 30 ГПа. В [3] для LDA (GGA)-приближения получены B_0 в ГПа: Li₂O – 101,4 (80,25), Na₂O – 57,79 (47,11), K₂O – 38,92 (26,29), Rb₂O – 34,50 (22,73). Аналогичное значение для Li₂O₂ составляет по данным [5] 98,0 ГПа.

Упругие постоянные ранее рассчитаны только для оксида и пероксида лития. В Li₂O по данным [4] (в скобках – эксперимент) $C_{11} = 213$ (202,0) ГПа, $C_{12} = 56$ (21,5) ГПа, $C_{44} = 52$ (58,7) ГПа, $C_{11}-C_{12} = 157$ (180,5) ГПа; в Li₂O₂ [5] C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} равны соответственно 207,3, 33,8, 21,5, 358,1, 46,4 и 86,8 ГПа. Как видно из табл. 1, наши значения модулей упругости и упругих постоянных разумно коррелируют с данными, полученными другими авторами.

Условия механической стабильности кристаллов определены через упругие постоянные для всех типов симметрии кристаллов в [12]. Им не удовлетворяет NaO₂, где упругая постоянная C_{44} , отвечающая сдвиговой деформации, является отрицательной, и KO₂, где C_{12} оказалась больше, чем C_{11} .

Об анизотропии упругих свойств принято судить по простым соотношениям C_{33}/C_{11} , C_{13}/C_{12} , C_{66}/C_{44} , которые в кубических кристаллах равны 1. Табл. 1 показывает, что в гексагональных и тетрагональных окислах эти величины заметно отличаются, поэтому эффекты анизотропии в них оказываются весьма велики.

Для всех кристаллов можно вычислить объемные модули упругости вдоль осей *a*, *b* и *c*: $B_a = a dP/da = \Delta/(1 + \alpha + \beta)$, $B_b = b dP/db = B_a/\alpha$, $B_c = c dP/dc = B_a/\beta$, где [15]

$$\Delta = C_{11} + 2C_{12}\alpha + C_{22}\alpha^2 + 2C_{13}\beta + C_{33}\beta^2 + 2C_{23}\alpha\beta,$$

$$\alpha = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{32})(C_{22} - C_{12}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})},$$

$$\beta = \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{123} - C_{23})(C_{13} - C_{23})}.$$
(4)

Для тетрагональных и гексагональных кристаллов $\alpha = 1$ и для кубических кристаллов $\alpha = \beta = 1$. Кроме того, можно определить объемный модуль упругости для случая, когда деформация перпендикулярна направлению нагружения $B_{\rm rel} = \Delta / (1 + \alpha + \beta)^2$.

Вычисленные с помощью формул (4) модули упругости приведены для орторомбических кристаллов в табл. 2, а для гексагональных Li_2O_2 равны: $B_a = 242,7$ ГПа, $B_c = 364,3$ ГПа, $B_{rel} = 91,0$ ГПа; Na_2O_2 : $B_a = 170,6$ ГПа, $B_c = 306,8$ ГПа, $B_{rel} = 66,7$ ГПа. Заметим, что большее значение модуля B_c означает, что межатомные взаимодействия вдоль оси c сильнее, чем связи вдоль осей a, b. Для тетрагональных кристаллов KO_2 : $B_a = 250,5$ ГПа, $B_c = 329,5$ ГПа, $B_{rel} = 90,7$ ГПа; KO_3 : $B_a = 189,7$ ГПа, $B_c = 53,7$ ГПа, $B_{rel} = 34,3$ ГПа. Здесь выделяется озонид калия, сжимаемость которого в направлении выделенной оси больше, чем в перпендикулярном направлении.

Таблица 2

Объемные модули упругости (ГПа) вдоль кристаллографических осей *a*, *b*, *c* и сдвиговые анизотропные факторы в ромбических окислах щелочных металлов

Модули упругости	K_2O_2	Rb ₂ O ₂	LiO ₂	NaO ₂	LiO ₃	NaO ₃
B_a	160,5	130,6	4079	-1057	108,0	51,3
B_b	225,3	146,5	178,9	93,7	817,9	581,5
B_c	96,6	215,9	83,2	63,1	402,2	292,7
$B_{\rm rel}$	47,6	52,3	56,1	39,1	77,1	40,6
A_1	1,598	0,685	0,372	-1,196	1,190	1,352
A_2	2,453	0,549	0,718	0,757	0,232	0,252
A_3	0,720	1,376	0,695	1,570	0,139	0,284

Упругую анизотропию в кубических кристаллах можно характеризовать параметром $A = (2C_{44} + C_{12})/C_{11} - 1$, связывающим скорости звуковых волн вдоль различных направлений

 $v^{2}[111]/v^{2}[100]-1=\beta A$, где β принимает значение 2/3 для продольных волн и -1/2 или -3/8 для двух поперечных волн [13]. Для оксидов лития – рубидия параметр A отрицателен и равен соответственно -0,285, -0,237, -0,479, -0,328 (0,36 в MgO, -0,07 в CaO [13]).

Для тетрагональных кристаллов упругая анизотропия характеризуется анизотропными факторами $\alpha_1 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$, $\alpha_2 = C_{66}/C_{44}$ и отношением коэффициентов линейной сжимаемости вдоль осей *а* и *с* – *K_a/K_c*. Коэффициенты сжимаемости определяются как *K_i* = 1/*B_i* (*i* = *a*, *b*, *c*). Как это следует из табл. 1, для надпероксида калия отношение сжимаемостей равно 1,31, $\alpha_1 = -0,62$, $\alpha_2 = 3,87$; для озонида калия *K_a/K_c* = 0,11, $\alpha_1 = 0,41$, $\alpha_2 = 3,23$. Таким образом, эти кристаллы проявляют различные упругие свойства в одних и тех же кристаллографических направлениях.

Для гексагональных кристаллов анизотропными характеристиками будут модули Юнга, которые при одноосном нагружении определяются как отношение напряжения к относительной деформации вдоль оси нагружения, и их компоненты обратно пропорциональны диагональным элементам матрицы упругой податливости ($S = C^{-1}$): $E_1 = E_2 = 1/S_{11}$, $E_3 = 1/S_{33}$, а также двумя коэффициентами Пуассона (в случаях приложения деформаций вдоль осей x, y и оси z): $v_{12} = -S_{12}/S_{11}$, $v_{13} = -S_{13}/S_{33}$ [14]. Для пероксидов лития $E_1 = 170,2$ ГПа, $E_3 = 320,7$ ГПа, а коэффициенты Пуассона $v_{12} = 0,267$, $v_{13} = 0,060$. В пероксиде натрия E_1 =107,6 ГПа, $E_3 = 209,3$ ГПа, коэффициенты Пуассона $v_{12} = 0,288$, $v_{13} = 0,159$. Обратим внимание на то обстоятельство, что модуль Юнга для направления вдоль оси *с* почти в два раза больше, чем в перпендикулярном.

Для орторомбических кристаллов анизотропные свойства можно описать сдвиговыми анизотропными факторами, которые определяют степень анизотропии в химической связи между атомами в различных плоскостях, и они равны [15]:

- для {100} плоскости между <011> и <010> направлениями $A_1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} 2C_{13})$,
- для {010} плоскости между <101> и <001> направлениями $A_2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} 2C_{23})$,
- для {001} плоскости между <110> и <010> направлениями $A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} 2C_{12})$.

Соответствующие значения этих величин для исследуемых орторомбических кристаллов приведены в табл. 2.

Для изотропных кристаллов A_i , B_i равны между собой и наиболее близким к ним является пероксид рубидия. В озониде натрия отношение B_b/B_a больше 10. В гипотетических озониде лития и надпероксиде лития одноосные модули B_b и B_a принимают неоправданно большие значения. Как уже отмечалось, надпероксид натрия не обладает свойствами механической стабильности и это проявляется в отрицательном значении линейного объемного модуля B_a и анизотропного фактора A_1 . Известно, что сильная анизотропия упругих свойств может приводить к образованию микротрещин и, как следствие, к механическому разрушению кристалла.

3. Упругие свойства поликристаллов

Для описания упругого поведения кристаллов наряду с упругими постоянными используются такие параметры, как модуль всестороннего сжатия B (характеризует способность материала сопротивляться изменению его объема при сохранении его формы), сдвига G (определяет способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объема), Юнга E (способность материала сопротивляться растяжению), коэффициент Пуассона v (равен отношению относительного поперечного сжатия к относительному продольному удлинению). Для изотропных монокристаллов их можно рассчитать с помощью упругих констант C_{ij} . Реальные материалы являются поликристаллическими системами, представляющими собой агрегированную смесь микрокристаллов со случайной взаимной ориентацией. Одним из распространенных способов оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является усреднение величин, получаемых при расчетах монокристаллов, известное как процедура Фойгта (V) – Реусса (R) – Хилла (H) [16–18]. Фойгт отдал предпочтение предположению об однородной локальной деформации, тогда как Реусс – 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. На основании рас-

смотрения плотности энергии Хилл показал, что $B_{\rm H} = \frac{1}{2} (B_{\rm V} + B_{\rm R}), \quad G_{\rm H} = \frac{1}{2} (G_{\rm V} + G_{\rm R}).$ С помощью

этих величин легко определить модуль Юнга и коэффициент Пуассона:

$$E = \frac{9B_{\rm H}G_{\rm H}}{3B_{\rm H} + G_{\rm H}}, \quad v = \frac{3B_{\rm H} - 2G_{\rm H}}{2(3B_{\rm H} + G_{\rm H})}.$$

Аппроксимация упругих констант дает асимптотически максимальные (метод Фойгта) и минимальные (метод Реусса) значения модулей. Для их расчета можно воспользоваться упругими постоянными табл. 1 и формулами, которые для всех типов кристаллов приведены в [13].

Полученный набор упругих модулей оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств поликристаллических материалов. Так, согласно [19], можно определить поперечные v_s и продольные v_L компоненты скорости звука:

$$v_S = \left(\frac{G_H}{\rho}\right)^{1/2}, \quad v_L = \left(\frac{B_H + 4/3G_H}{\rho}\right)^{1/2}$$

Усредненную скорость звука можно записать в виде

$$v = \left(\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_S^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\right)^{-1/3},$$

тогда температура Дебая получается как

$$\Theta_{\rm D} = \frac{\hbar}{k_{\rm B}} \left(6\pi^2 n \left(\frac{N_{\rm A} \rho}{M} \right) \right)^{1/3} v$$

Здесь ρ – плотность кристалла; n – число атомов в формульной единице; N_A – число Авогадро; k_B – константа Больцмана; M – молекулярный вес. Заметим, что величина Θ_D при абсолютном нуле зависит только от упругих постоянных и не зависит никоим образом от констант атомных сил.

В [20] для большой группы полупроводниковых соединений со структурой сфалерита и вюртцита установлена линейная функциональная зависимость между упругими постоянными и температурой плавления. В настоящей работе установлено, что известные из литературы [1] температуры плавления окислов щелочных металлов лучше коррелируют с модулем Юнга для поликристаллов, и зависимость может быть записана в виде $T_M = a + bE$, где a и b определены как 4,05 K, 9,78 К/ГПа соответственно. Коэффициент корреляции при этом составил 0,806, а максимальная ошибка ±320 К. В табл. 3 приведены упругие модули, коэффициент Пуассона, скорости звука, температура Дебая и температура плавления T_M для окислов щелочных металлов.

Таблица З

Модуль всестороннего сжатия $B_{\rm H}$, модуль сдвига $G_{\rm H}$, модуль Юнга E (все в ГПа), анизотропные факторы сжимаемости и сдвига (%), соотношение Пуассона, продольная v_L , поперечная v_S , средняя <v> скорости звука (м/с), температура Дебая $\Theta_{\rm D}$ (K), температура плавления T_M (K) в поликристаллических окислах щелочных металлов

Окислы											
щелочных	$B_{ m H}$	$G_{ m H}$	A_B	A_G	E	ν	v_L	v_S	$<_{V}>$	Θ_{D}	T_M
металлов											
Li ₂ O	84,1	82,8	0	1,7	187,0	0,129	8499	6397	6866	1014,7	1833
Na ₂ O	58,3	49,7	0	1,6	116,1	0,168	6220	4484	4847	600,5	1138
K ₂ O	43,1	27,2	0	10,8	67,3	0,239	5077	3320	3638	391,6	662
Rb ₂ O	36,3	28,4	0	3,5	67,5	0,189	3910	2744	2979	293,9	664
Li ₂ O ₂	92,7	65,4	1,3	9,1	158,9	0,214	8876	5352	5919	689,6	1558
Na ₂ O ₂	69,5	41,9	0,7	7,0	104,7	0,249	6976	4032	4476	397,2	1028
K ₂ O ₂	48,4	36,9	1,6	22,9	88,3	0,196	6339	3900	4303	382,1	868
Rb ₂ O ₂	53,0	37,9	1,2	18,1	91,8	0,211	5217	3156	3488	293,5	902
LiO ₂	71,6	43,4	21,6	32,4	108,4	0,248	7593	4396	4879	474,1	1064
NaO ₂	50,2	38,0	22,1	-17,4	91,0	0,198	6727	4128	4556	393,5	894
KO ₂	91,2	21,5	0,5	10,0	59,9	0,391	6861	3073	3466	348,9	590
LiO ₃	98,4	58,0	21,6	40,0	145,5	0,254	8678	4986	5537	612,0	1427
NaO ₃	63,5	49,9	36,1	32,8	118,7	0,188	7527	4663	5142	519,0	1165
KO ₃	51,1	28,9	31,1	17,4	73,0	0,262	6399	3632	4038	374,8	718

Для всех окислов модуль всестороннего сжатия $B_{\rm H}$ больше модуля сдвига $G_{\rm H}$. Известно, что по отношению этих величин можно судить о пластичности или хрупкости материала. Если $G_{\rm H}/B_{\rm H} < 0,5$, то материал скорее пластичный, в противном случае – хрупкий. Из табл. 3 видно, что все окислы являются скорее хрупкими материалами, за исключением KO₂, который, как мы установили выше, относится к механически неустойчивым кристаллам. Кроме того, известно, что для ковалентных кристаллов отношение $G_{\rm H}/B_{\rm H}$ примерно равно 1,1, тогда как для ионных ~ 0,6. В нашем случае отношение модулей сдвига и сжатия равно 0,6 в K₂O, Li₂O, Na₂O₂, LiO₂, KO₃, и оно растет при переходе к другим соединениям. Отношение G/B может также характеризовать твердость материала [21]. Так, в алмазе, где твердость равна 96 ГПа, отношение G/B = 1,208, в гексагональном BN (50–60 ГПа) – 0,846, в корунде Al₂O₃ (20–27 ГПа) – 0,65. В нашем случае наиболее твердыми будут оксиды лития и натрия.

Значение коэффициента Пуассона v = 0,5 соответствует механически несжимаемому материалу. Относительно малая величина v для кристаллов означает большую стабильность по отношению к сдвиговым деформациям. Кроме того, соотношение Пуассона дает информацию о характеристиках сил связи. Так, v = 0,25 есть нижний предел для центральных сил в твердых телах и при v существенно меньших межатомные силы являются нецентральными.

В процентном отношении анизотропию сжимаемости и сдвига можно выразить как $A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R)$, $A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R)$. Нулевое значение этих коэффициентов означает её отсутствие. В данном случае речь идет не о каком-то выделенном направлении, а о сравнительных характеристиках деформаций сжатия и сдвига. Наибольшая степень анизотропии наблюдается в озонидах, причем для NaO₃, KO₃ она проявляется в сжимаемости, а для гипотетического LiO₃ – в сдвиге.

Экспериментальные измерения скорости звука и температуры Дебая в окислах отсутствуют, поэтому результаты табл. З являются прогнозными. Они указывают на большую в сравнении с поперечной продольную составляющую скорости и значительную величину температуры Θ_D .

Заключение

В LDA- и GGA-приближениях теории функционала локальной электронной плотности в базисе линейных комбинаций атомных орбиталей с помощью пакета CRYSTAL06 вычислены упругие постоянные, анизотропные факторы монокристаллов оксидов, пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных металлов в равновесной геометрии и упругие модули их агрегатных комплексов – поликристаллов.

В кристаллических окислах объемный модуль упругости B_0 и усредненная по Фойгту упругая постоянная C_{11}^* убывают в рядах окислов с ростом атомного номера катиона. Отношения C_{33}/C_{11} , C_{13}/C_{12} , C_{66}/C_{44} , которые равны 1 в кубических оксидах, соответственно больше 1,75, меньше 0,68, больше 1,6 в гексагональных пероксидах лития, натрия и тетрагональных надпероксиде и озониде калия. Они также заметно отличаются от единицы для орторомбических кристаллов. Модули упругости одноосного сжатия во всех кристаллах, кроме оксидов, также оказываются различными для разных кристаллографических осей. Так, в озониде натрия сжимаемость вдоль оси *a* на порядок больше, чем вдоль оси *b*.

Для оценки модулей упругости поликристаллов использовалась процедура усреднения упругих постоянных Фойгта – Реусса – Хилла. Отношение модуля сдвига к модулю всестороннего сжатия $G_{\rm H}/B_{\rm H}$ меньше, чем 0,5, что предполагает хрупкость окислов. Вместе с коэффициентом Пуассона этот показатель можно отнести к ионным кристаллам, с одной стороны, и ковалентным по связи О–О – с другой. Установлена корреляция температуры плавления и модуля Юнга, что позволило связать их эмпирической линейной зависимостью с коэффициентом корреляции 0,806. Показано, что продольная составляющая скорости звука превышает поперечную, а рассчитанная с их помощью температура Дебая уменьшается в рядах всех окислов с ростом атомного номера катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Вольнов Н.К. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 164 с.
- 2. Журавлев Ю.Н., Кравченко Н.Г., Оболонская О.С. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 1. С. 11.
- 3. Moakafi M., Khenata R., Bouhemadou A., et al. // Eur. Phys. J. B. 2008. V. 64. P. 35.

- 4. Goel P., Choudhury N., and Chaplot S.L. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 174307.
- Wu H., Zhang H., Cheng X., and Cai L. // Philosophical Magazine. 2007. V. 87. No. 23. -5. P. 3373.
- Wyckoff R. Crystal Structure. New York: Interscience, 1963. 778 p.
- 6. Wyckoff R. Crystal Structure. New York: Interscience, 1963. 778 p.
 7. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., et al. // CRYSTAL 06 User's Manual. Torino: University of Torino, 2006. – 239 p.
- Perdew J.P. and Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 5048. 8.
- 9. Perdew J.P. and Wang Y. // Ibid. 1992. V. 45. P. 13244.
- 10. Интернет-ресурс www.crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
- 11. Baumeier B., Kruger P., Pollmann J., and Vajenine G.V. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. -P. 125111.
- 12. Wu Z., Zhao E., Xiang H., et al. // Ibid. 2007. V. 76. P. 054115.
- 13. Tsuchiya T. and Kawamura K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. No. 22. P. 10086.
- 14. Шеин И.Р., Кийко В.С., Макурин Ю.Н. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 6. С. 1015.
- 15. Ravindran P., Fast L., Korzhavyi P.A., and Johansson B. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. -P. 4891.
- 16. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik Teubner. Leipzig, 1928. 716 p.
- 17. Reuss A. // Z. Angew. Math. Mech. 1929. V. 9. P. 49.
- 18. Hill R. // Proc. Phys. Soc. (London). 1952. V. A65. P. 349.
- 19. Ravindran P., Fast L., Korzhvyi P.A., et al.// J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 4891.
- 20. Derby B. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054126.
- 21. Gao F. // Ibid. 2006. V. 73. P. 132104.

Кемеровский госуниверситет, г. Кемерово, Россия E-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 25.01.10.

Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н., профессор каф. теоретической физики; Оболонская Оксана Сергеевна, аспирант каф. теоретической физики.