

19,10

Теоретическое исследование термодинамических свойств нитратов лития, натрия, калия

© Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2013 г.

В окончательной редакции 30 января 2013 г.)

В градиентном приближении теории функционала плотности, методом линейной комбинации атомных орбиталей программного пакета CRYSTAL09 изучены тепловые свойства нитратов лития, натрия, калия. Вычислены частоты длинноволновых колебаний и соответствующие модовые параметры Грюнайзена. В квазигармонической модели Дебая–Эйнштейна определены параметры уравнения состояния, а также зависимости термодинамических потенциалов, энтропии, теплоемкости, коэффициента теплового расширения и параметра Грюнайзена от давления и температуры. Установлена роль внешних и внутримолекулярных колебаний в интерпретации термодинамических свойств. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

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

1. Введение

Нитраты щелочных металлов — кислородсодержащие ионно-молекулярные соединения, обладающие разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, что определяет широкий круг их практического применения [1]. Они используются в качестве конструкционных и технологических материалов, компонентов разнообразных составов, в том числе пиротехнических, тепло- и энергоаккумулирующих, применяются в качестве окислителей в твердотопливных установках, горючих смесях.

При нормальных условиях LiNO_3 , NaNO_3 кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру кальцита [2,3], тогда как KNO_3 относится к ромбической сингонии [4]. Колебательная структура и тепловые свойства нитратов щелочных металлов экспериментально изучались в работах [1,5–11]. Частоты колебательных мод, активных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) нитрата лития, приведены в [5]. Исследование внутримолекулярных и внешних (решеточных) колебаний в ИК- и КР-спектрах NaNO_3 представлено в [6]. В работе [7] КР-спектр частот нитрата калия измерен и рассчитан с использованием эмпирического потенциала. В [8] экспериментально изучались тепловые и упругие свойства нитрата натрия. По результатам экспериментальных измерений получены кривые температурной зависимости теплоемкости и энтропии для NaNO_3 в [9]. Показано, что значения теплоемкости существенно изменяются даже при температурах выше 300 К. Результаты экспериментальных измерений теплоемкости нитрата калия представлены в [10]. В [11] проведено исследование термического расширения KNO_3 , а также приведены

коэффициенты линейного расширения для нитрата натрия. Установлена сильная анизотропия их теплового расширения.

Электронные свойства нитратов щелочных металлов из первых принципов широко изучены [12–15], тогда как расчеты термодинамических функций отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического исследования термодинамических свойств нитратов лития, натрия, калия, которые затем анализируются с учетом природы колебательных состояний и сопоставляются с известными экспериментальными данными.

2. Метод расчета

В настоящей работе расчеты статической энергии, атомной и колебательной структуры нитратов щелочных металлов выполнены с помощью пакета CRYSTAL09 [16]. Одно из достоинств этой программы заключается в возможности проводить расчеты, как в рамках приближения Хартри–Фока, так и на основе теории функционала электронной плотности (DFT). В DFT-вычислениях использовались базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и градиентное приближение (GGA) для обмена и корреляции в варианте [17]. Базисные наборы и функционал энергии выбирались исходя из компромисса между вычислительными ресурсами и согласованием полученных данных с экспериментальными. Для атома кислорода был выбран ЛКАО-базис O: 6-31G*, для азота — N: 6-21G*, а для катионов — Li: 6-11G, Na: 8-511G, K: 86-511G [18].

Определение из первых принципов кристаллической структуры проводилось с помощью минимизации пол-

ной энергии, межатомных сил и смещений по известной схеме BFGS [19]. Использовалась стандартная процедура OPTGEOM с параметрами по умолчанию.

Вычисление частот нормальных длинноволновых колебаний ($\mathbf{k} = 0$) проводилось с помощью процедуры FREQCALC. Использовались предусмотренные по умолчанию вычислительные параметры. Точность вычисления частот составляла $\sim 5.0 \text{ cm}^{-1}$.

Термодинамическое состояние вещества характеризуется действующим давлением P , объемом V (или плотностью ρ), температурой T . Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью метода термодинамических потенциалов. Термодинамический потенциал свободной энергии F является наиболее подходящим для описания системы. Зная каноническое уравнение состояния $F(V, T)$ однородной системы при условиях термодинамического равновесия, можно определить частные производные, которые позволяют получить другие термодинамические величины.

Дифференцирование свободной энергии по объему определяет термическое уравнение состояния

$$P(V, T) = -\frac{\partial F(V, T)}{\partial V}. \quad (1)$$

Решением (1) 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

$$S(V(P, T), T) = -\frac{\partial F(V, T)}{\partial T}. \quad (2)$$

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

$$E(V(P, T), T) = F(V, T) + TS(V, T), \quad (3)$$

дифференцированием которого можно получить теплоемкость при постоянном объеме

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

Изотермический объемный модуль и параметр Грюнайзена $\gamma(V, T)$ можно получить на основе термического уравнения состояния

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

$$\gamma(V(P, T), T) = \frac{V}{C_V} \frac{\partial P(V, T)}{\partial T}. \quad (6)$$

Тогда коэффициент объемного расширения можно рассчитать следующим образом:

$$\alpha(V(P, T), T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} = \frac{\gamma(V, T)C_V(V, T)}{VB(V, T)}. \quad (7)$$

Коэффициент теплового расширения связан с теплоемкостью при постоянном давлении

$$C_p(V(P, T), T) = C_V(V, T)(1 + \alpha(V, T)\gamma(V, T)T). \quad (8)$$

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. Такой подход был предложен Берчем [20] 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, известное как уравнение Берча:

$$P(V, T) = \frac{3B_0}{2} [x^{-7} - x^{-5}] \left[1 + \frac{3}{4}(B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right]. \quad (9)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$. В равновесии $V_0 = V$, $B_0 = B$, $B_1 = \partial B / \partial P$.

Хорошо известное уравнение состояния Виньета (EOSV) [21,22] записывается следующим образом:

$$P(V, T) = 3B_0 \frac{1-x}{x^2} \exp \left\{ \frac{3}{2}(B_1 - 1)(1-x) \right\}. \quad (10)$$

Оно является универсальным, поскольку выполняется для большого класса соединений. Существуют и другие формы уравнения состояния, которые можно найти в [23–27].

В настоящее время теоретические модели вещества позволяют проводить расчет уравнений состояния лишь в ограниченных областях фазовой диаграммы. Наиболее разработаны простые модели твердого тела, основанные на квазигармоническом приближении (QHA), в рамках которого кристалл представляет собой совокупность независимых гармонических осцилляторов [28–30]. Смысл квазигармонического приближения состоит в том, что изменение объема тела приводит лишь к изменению спектра колебаний, тогда как сами колебания остаются гармоническими. Учет ангармонизма в этом приближении сводится к учету при каждой температуре теплового расширения кристалла и последующему пересчету фононных частот для увеличенного объема. Свободная энергия в QHA-приближении определяется следующим образом:

$$F(V, T) = E_{\text{stat}}(V) + \int_0^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right) \right] g(\omega, V) d\omega, \quad (11)$$

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

плотности, \hbar — приведенная постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана. Второе слагаемое в (11) 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.

Наибольшее распространение получило квазигармоническое приближение в модели Дебая, которое во многих случаях хорошо описывает тепловые свойства твердых тел во всем температурном диапазоне [31–33]. Ключевым параметром модели является температура Дебая, для которой в [34] предложена формула, включающая модуль B и коэффициент Пуассона μ ,

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

$$f(\mu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\mu}{1-\mu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (12)$$

Здесь N_a — число атомов в формульной единице, M — молярная масса. Коэффициент Пуассона μ выражается через модули объемного сжатия и сдвига, которые в свою очередь вычисляются с помощью упругих постоянных.

Для ионно-молекулярных соединений модель Дебая неприменима ко всему колебательному спектру, поскольку в ее рамках невозможно корректно описать высокочастотные внутримолекулярные колебания. Действительно, для нитратов лития, натрия, калия рассчитанная нами дебаевская частота „обрезки“ не превышает 350 cm^{-1} , тогда как максимальная частота внутримолекулярных колебаний составляет не менее 1380 cm^{-1} .

В настоящей работе мы использовали приближение Дебая–Эйнштейна [35] в котором акустические моды описываются в рамках приближения Дебая, а оптические — в приближении Эйнштейна. Действительно, строго говоря, модель Дебая адекватно описывает лишь низкочастотные акустические колебания, тогда как для оптических мод применение приближения Эйнштейна оправдано тем, что для ионно-молекулярных соединений дисперсия оптических фоновых ветвей мала [36,37]. Таким образом, вклады оптических и акустических мод определяются следующими выражениями соответственно:

$$F_{\text{opt}}(V, T) = \sum_{j=1}^{3N_a-3} \left[\frac{\hbar\omega_j(V)}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_j(V)}{k_B T} \right) \right) \right], \quad (13)$$

$$F_{\text{ac}}(V, T) = \frac{9}{8} N_a k_B \Theta_{\text{DE}}(V) + 3N_a k_B T \times \left[\ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{\text{DE}}(V)}{T} \right) \right) - \frac{1}{3} D \left(\frac{\Theta_{\text{DE}}(V)}{T} \right) \right], \quad (14)$$

где

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

3. Частоты длинноволновых колебаний

Частоты внешних колебательных мод, активных в ИК-спектре, для равновесного объема нитрата натрия составили 55.2 (63), 80.9 (90), 195.7 (175), 244.3 (218), 248.9 (218) cm^{-1} . В скобках для сравнения приведены экспериментальные значения частот [6]. Частоты внешних колебаний, активных в КР-спектре, составили 111.5 (105) и 200.3 (182) cm^{-1} . Что касается частот внутримолекулярных колебаний, то они имеют значительно бóльшие значения. Так,

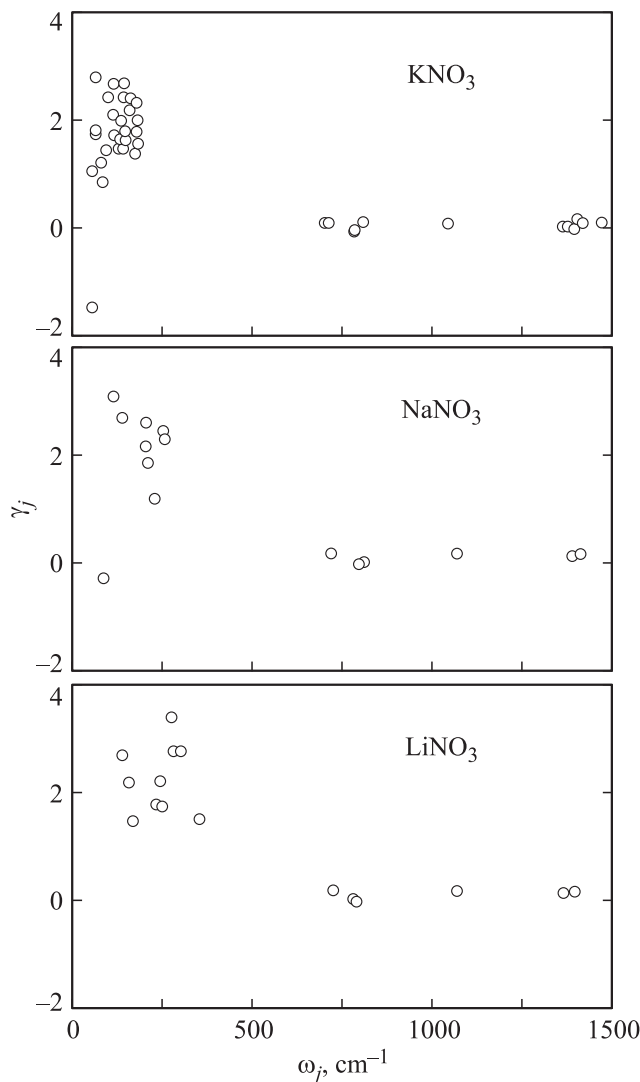


Рис. 1. Рассчитанные зависимости модовых параметров Грюнрайzena γ_j от частоты ω_j при равновесном объеме для нитратов лития, натрия, калия.

величины частот внутримолекулярных колебательных мод, активных в ИК-спектре, равны 711.7 (725), 789.1 (840), 1380.9 (1350) cm^{-1} . Частоты внутренних колебаний, активных в КР-спектре, составили 711.7 (725), 1063.3 (1067), 1404.8 (1382) cm^{-1} .

Частоты внешних колебаний нитрата лития заметно увеличиваются по сравнению с NaNO_3 . Так, КР-частоты имеют значения 135.9 (124 [5]) и 247.2 (237) cm^{-1} . Величины КР-частот внутримолекулярных колебательных мод равны 717.3 (735), 1063.0 (1071), 1382.7 (1384) cm^{-1} .

Верхняя граница внутримолекулярных колебаний нитрата калия отвечает частоте 1464.4 (1456 [7]) cm^{-1} , тогда как наименьшая частота внешних колебаний равна 48.2 (53) cm^{-1} . Таким образом, с ростом атомной массы катиона частоты внешних колебаний уменьшаются.

На рис. 1 для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 представлены зависимости модовых параметров Грюнайзена γ_j от частот ω_j , рассчитанные при равновесном объеме. Видно, что степень локализации частот внешних колебаний увеличивается с ростом атомной массы катиона. Так, частоты внешних колебаний LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 не превышают 350, 250, 180 cm^{-1} соответственно. Наибольшие величины γ_j для внешних колебаний ($\omega < 350 \text{ cm}^{-1}$) составляют 3.4, 3.1, 2.8 для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 соответственно, тогда как γ_j внутримолекулярных мод ($\omega_j > 700 \text{ cm}^{-1}$) не превышают 0.2. Кроме того, существуют низкочастотные моды с отрицательным параметром Грюнайзена. Отметим, что отрицательные величины параметра Грюнайзена низкочастотных мод были получены и для кальцита в недавней работе [37].

4. Уравнение состояния

В настоящей работе использовалось универсальное уравнение состояния EOSV [22]. Рассчитанные статическая энергия $E_{\text{stat}}(V)$ и частоты $\omega_j(V)$ позволяют в квазигармонической модели Дебая–Эйнштейна определить соответствующие значения EOSV-параметров для нитратов лития, натрия, калия (табл. 1). Данные табл. 1 позволяют определить аналитическую зависимость $P(V, T)$ для изотерм $T = 100, 200, 300, 400$ К. Из таблицы видно, что равновесные значения объема V_0 (для формульной единицы) при увеличении атомного радиуса катиона существенно изменяются. Кроме того, небольшие изменения происходят с ростом температуры. Так, при увеличении температуры от 100 до 300 К равновесный объем нитрата натрия увеличивается на 2.1%, что согласуется с экспериментальным значением 1.8% [38]. При увеличении температуры от 300 до 373 К, равновесный объем для KNO_3 по нашим расчетам возрастает на 1.4%, что также согласуется с экспериментальным значением 1.7% [4]. При этом происходит уменьшение плотности, как с ростом атомного номера катиона, так и с увеличением температуры. Расчетная плотность при $T = 300$ К в нитратах равна 2.276 (2.368 [2]),

Таблица 1. Параметры уравнения состояния

Нитрат	Параметр	100 К	200 К	300 К	400 К
LiNO_3	$V_0, \text{ \AA}^3$	49.057	49.596	50.346	51.265
	$B_0, \text{ GPa}$	41.50	38.06	34.23	30.22
	B_1	5.58	5.81	6.03	6.27
NaNO_3	$V_0, \text{ \AA}^3$	62.670	63.253	64.015	64.912
	$B_0, \text{ GPa}$	30.45	28.52	26.37	24.10
	B_1	4.78	4.95	5.13	5.32
KNO_3	$V_0, \text{ \AA}^3$	80.877	82.187	83.698	85.338
	$B_0, \text{ GPa}$	16.60	15.73	14.94	14.22
	B_1	3.27	3.19	3.09	2.99

2.204 (2.261 [39]), 2.003 (2.101 [40]) g/cm^3 . Здесь и далее численные значения приводятся в последовательности: LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , а экспериментальные данные записываются в скобках. При увеличении температуры на 100 градусов, массовая плотность нитрата натрия уменьшается на 0.031 (0.034 [1]) g/cm^3 . Что касается объемного модуля B_0 и его производной по давлению B_1 , то в ряду нитратов они уменьшаются (табл. 1). Кроме того, существенно уменьшается значение B_0 при нагревании. Рассчитанное для NaNO_3 при $T = 300$ К значение $B_0 = 26.37$ GPa хорошо согласуется с экспериментальным 26 GPa [8].

Упругие постоянные рассчитаны с использованием второй производной энергии по деформациям. С помощью упругих постоянных нами найдены коэффициент Пуассона $\mu = 0.263, 0.254$ (0.257 [41]), 0.316 (0.331 [41]) и температура Дебая, которая в ряду нитратов убывает как 446, 375 (367 К [8]), 230 К. Таким образом, полученные нами результаты находятся в разумном согласии с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

5. Термодинамические свойства

На рис. 2 для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 представлены рассчитанные нами температурные зависимости теплоемкости C_p и энтропии S (сплошные линии), а также для сравнения показаны экспериментальные данные [9,10] (точки). Также на рис. 2 приведена теплоемкость C_V , обусловленная внешними и внутримолекулярными колебаниями (штриховая и пунктирная линии). Видно, что имеет место хорошее согласие рассчитанных зависимостей с имеющимися экспериментальными данными. Таким образом, в достаточно простой модели Дебая–Эйнштейна удается получить в целом неплохие результаты.

Энтропия монотонно возрастает с ростом температуры и при стандартной температуре достигает значений 94 (104), 115 (116), 138 (133) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. В скобках приведены справочные данные [42]. Таким образом, увеличение радиуса катиона вызывает заметное

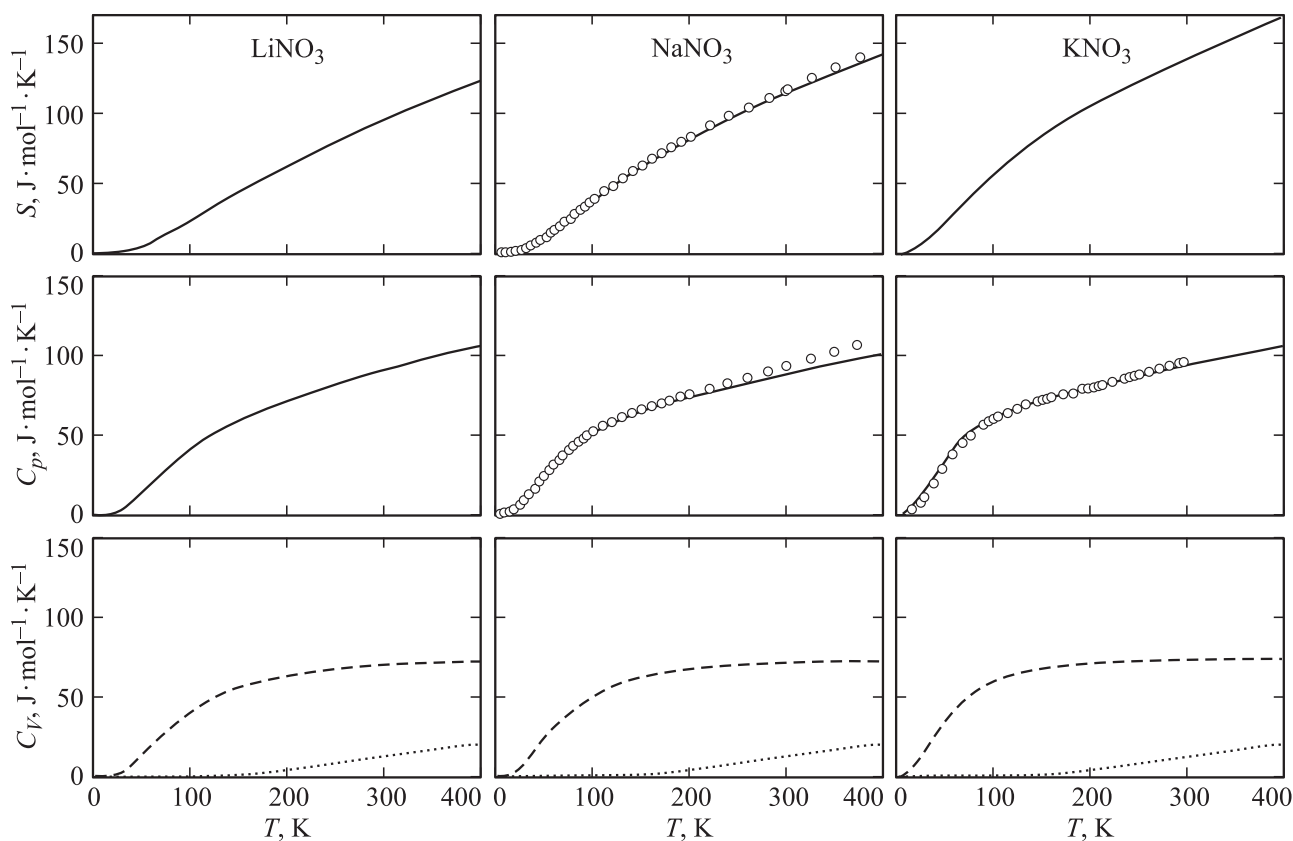


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости C_p и энтропии S , рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии), экспериментальные данные [9,10] (точки), а также вклады внешних и внутримолекулярных колебаний в теплоемкость C_V (штриховая и пунктирная линии) для LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 .

увеличение энтропии. По величинам стандартных молярных энтропий химических соединений можно судить об особенностях их внутренней структуры. Поскольку в ряду нитратов S возрастает с ростом атомного номера катиона, LiNO_3 имеет более упорядоченную структуру. Теплоемкость C_p быстро возрастает почти как T^3 в области малых температур, а при $T > 250, 200, 150$ К монотонно возрастает практически по линейному закону (рис. 2). Рассчитанные значения молярной теплоемкости C_p при стандартной температуре равны 90 (89), 89 (93), 93 (95) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. С ростом давления теплоемкость C_p и энтропия уменьшаются.

Из рис. 2 видно, что внешние колебания практически полностью определяют поведение теплоемкости C_V при $T < 150$ К. С повышением температуры вклады внешних колебаний в C_V стремятся к постоянной величине (закон Дюлонга–Пти). Температура, при которой вклады внешних колебаний отличаются от предельного значения не более чем на 7%, определена нами как 250, 200, 150 К, что связано с уменьшением частот внешних колебаний при увеличении атомного номера катиона. Таким образом, для теплоемкости, обусловленной внешними колебаниями, при $T > 250$ К практически выполняется закон Дюлонга–Пти. Однако для теплоемкости, опреде-

ляемой всем колебательным спектром, этот закон не выполняется даже при $T > 300$ К. Отклонение теплоемкости C_V от постоянной величины определяется вклады внутримолекулярных колебаний, которые практически не зависят от массы катиона и при $T > 150$ К почти линейно возрастают (рис. 2). Поведение теплоемкости C_V отражается в рассчитанной и экспериментальной теплоемкости C_p (рис. 2). Что касается энтропии, то роль внутримолекулярных колебаний для нее становится заметной лишь при $T > 150$ К.

Теплоемкость при постоянном объеме C_V , параметр Грюнайзена γ и коэффициент объемного расширения α , вычисленные для ряда давлений и температур, приведены в табл. 2. Отметим, что для KNO_3 величины при давлениях $P = 0.5, 1$ ГПа не представлены, поскольку при $P > 0.3$ ГПа нитрат калия находится уже в другой фазе [43].

Из табл. 2 видно, что теплоемкость C_V при увеличении массы катиона и температуры возрастает. Для каждой температуры C_V уменьшается с ростом P , при этом зависимость от давления для высоких температур менее заметна. Так, при $T = 100$ К увеличение давления до 1 ГПа вызывает уменьшение теплоемкости LiNO_3 на $2.24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, тогда для $T = 400$ К соответствующая величина составляет всего $0.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Таблица 2. Теплоемкость при постоянном объеме C_V ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), параметр Грюнайзена γ , коэффициент объемного расширения α ($10^{-4} K^{-1}$) для ряда давлений и температур

T, K	Параметр	0 GPa			0.5 GPa		1 GPa	
		LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	LiNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	NaNO ₃
100	C_V	40.41	50.96	59.97	39.26	49.79	38.17	48.69
	γ	2.36	1.56	1.87	2.30	1.50	2.24	1.43
	α	0.78	0.70	1.39	0.70	0.61	0.63	0.54
200	C_V	66.98	71.33	74.87	66.34	70.78	65.71	70.24
	γ	2.27	1.66	1.81	2.22	1.60	2.17	1.54
	α	1.35	1.10	1.74	1.23	0.98	1.13	0.88
300	C_V	81.66	83.56	85.37	81.3	83.24	80.94	82.93
	γ	2.11	1.58	1.67	2.06	1.52	2.02	1.46
	α	1.67	1.31	1.89	1.52	1.16	1.39	1.04
400	C_V	92.27	93.13	94.18	92.04	92.91	91.80	92.69
	γ	1.99	1.51	1.55	1.94	1.45	1.90	1.39
	α	1.98	1.51	2.03	1.78	1.32	1.62	1.17

Параметр Грюнайзена имеет наибольшее значение для LiNO₃. Для NaNO₃ при стандартных условиях экспериментальные значения $\gamma = 1.31$ [41], 1.54 [44], тогда как для нитрата калия $\gamma = 1.95$ [41]. С увеличением температуры от 200 К параметр Грюнайзена нитратов уменьшается. Также уменьшение γ вызывается ростом давления.

Коэффициент объемного расширения (табл. 2) является максимальным для KNO₃. Для NaNO₃, KNO₃ при стандартных условиях экспериментальные значения $\alpha = 1.25 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [8], $2.29 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ [11] соответственно. Температурная зависимость α подобна зависимости для C_V . При увеличении давления коэффициент α аналогично C_V уменьшается, однако зависимость от давления для высоких температур становится более значительной, чем для низких. Так, при $T = 100$ К увеличение давления до 1 GPa вызывает уменьшение α для LiNO₃ на $0.15 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, тогда как при $T = 400$ К соответствующая величина составляет уже $0.36 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Таблица 3. Коэффициенты a_i , b_j полиномиальной интерполяции (15) термодинамических потенциалов свободной F_T и внутренней E_T энергии

Нитрат	Функция f , kJ · mol ⁻¹	f_0	a_1	$a_2 \cdot 10^2$	b_1	$b_2 \cdot 10^3$
LiNO ₃	$F_T(P, T)$	32.623	1.700	-7.921	-0.101	-0.168
	$E_T(P, T)$	60.653	0.297	0.209	0.081	0.134
NaNO ₃	$F_T(P, T)$	26.235	1.785	-13.31	-0.118	-0.177
	$E_T(P, T)$	60.338	0.296	0.132	0.084	0.118
KNO ₃	$F_T(P, T)$	18.576	3.001	-26.94	-0.145	-0.205
	$E_T(P, T)$	59.727	0.200	-0.772	0.087	0.105

Коэффициент линейного расширения $\alpha_l = -(\partial l / \partial T) / l$ был нами вычислен для осей a , b , c (где ось c расположена перпендикулярно плоскости нитрат-анионов). При стандартных условиях коэффициенты линейного расширения вдоль кристаллографических осей имеют следующие значения в единицах $10^{-4} K^{-1}$ (в скобках указаны экспериментальные значения [11]): $\alpha_a = 0.37, 0.18 (0.11), 0.16 (0.22)$; $\alpha_b = 0.37, 0.18 (0.11), 0.24 (0.24)$; $\alpha_c = 0.94, 0.95 (1.2), 1.49 (1.83)$. Таким образом, для нитратов характерна сильная анизотропия теплового расширения.

Для количественных характеристик термодинамических потенциалов свободной энергии F_T и внутренней энергии E_T использовались следующие соотношения:

$$f(P) = f_0 + a_1 P + a_2 P^2,$$

$$f(T) = f_0 + b_1(T - T_0) + b_2(T - T_0)^2, \quad (15)$$

где T_0 — стандартная температура. Соответствующие коэффициенты полиномиальной зависимости приведены в табл. 3. Термодинамический потенциал F_T убывает с ростом температуры и возрастает при повышении давления. Внутренняя энергия E_T возрастает в обоих случаях. Скорость изменения F_T при сжатии максимальна для KNO₃ и минимальна для LiNO₃. Скорость убывания по температуре имеет такую же зависимость для данного ряда соединений. С ростом атомной массы катиона скорость изменения E_T при сжатии уменьшается, а повышении температуры увеличивается. При низких температурах величины F_T и E_T определяются внутримолекулярными колебаниями в значительно большей степени, чем внешними. Это связано с тем, что энергия нулевых колебаний определяется высокочастотными модами, которые являются внутримолекулярными. Термодинамические потенциалы Гиббса и энтальпии можно

определить, зная потенциалы свободной и внутренней энергии. Увеличение энтальпии $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ в нитратах равно 15.3 (12.8 [42]), 16.8 (17.2), 18.9 (18.8) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Заключение

С помощью многофункционального программного комплекса CRYSTAL09 исследованы тепловые свойства LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 . Результаты, полученные в квазигармонической модели Дебая–Эйнштейна, находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Колебательный спектр нитратов определяется не только внешними ($\omega < 350 \text{ cm}^{-1}$), но и высокочастотными внутримолекулярными колебаниями ($\omega > 700 \text{ cm}^{-1}$). Внутримолекулярные моды имеют на порядок меньшие величины параметра Грюнайзена, чем большинство мод внешних колебаний. Колебательный спектр зависит от атомной массы катиона и кристаллической структуры.

Вычислены параметры уравнения состояния. Равновесные значения объема при увеличении атомного радиуса катиона существенно изменяются. Кроме того, при нагревании существенно уменьшается равновесное значение объемного модуля.

В квазигармонической модели Дебая–Эйнштейна определены зависимости термодинамических потенциалов, энтропии, теплоемкости, коэффициента теплового расширения и параметра Грюнайзена от давления и температуры.

Увеличение радиуса катиона вызывает заметное увеличение энтропии. Теплоемкость быстро возрастает как T^3 в области малых температур, а при $T > 250 \text{ K}$ монотонно возрастает практически по линейному закону. С ростом давления теплоемкость и энтропия уменьшаются. Внешние колебания практически полностью определяют поведение теплоемкости при $T < 150 \text{ K}$. Для теплоемкости закон Дюлонга–Пти не выполняется даже при $T > 300 \text{ K}$. Отклонение теплоемкости C_V от постоянной величины определяется вкладами внутримолекулярных колебаний, которые при $T > 150 \text{ K}$ почти линейно возрастают. Теплоемкость C_V при увеличении массы катиона возрастает. Для каждой температуры C_V уменьшается с ростом P , при этом зависимость от давления для высоких температур менее заметна. Коэффициент объемного расширения является максимальным для KNO_3 . Значения коэффициентов линейного расширения указывают на сильную анизотропию теплового расширения нитратов. Термодинамический потенциал свободной энергии уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с ростом давления. Скорость изменения с давлением максимальна для KNO_3 и минимальна для LiNO_3 . Скорость убывания по температуре имеет такую же зависимость для данного ряда соединений. Увеличение энтальпии $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ с ростом атомного номера катиона становится больше.

Список литературы

- [1] T. Bauer, D. Laing, R. Tamme. *Int. J. Thermophys.* **33**, 91 (2012).
- [2] X. Wu, F.R. Fronczek, L.G. Butler. *Inorg. Chem.* **33**, 1363 (1994).
- [3] M. Ahtee, M. Nurmela, P. Suortti, M. Jaervinen. *J. Appl. Cryst.* **22**, 261 (1989).
- [4] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. *J. Phys. C* **6**, 201 (1973).
- [5] R.E. Miller, R.R. Getty, K.L. Treuil, G.E. Leroi. *J. Chem. Phys.* **51**, 1385 (1969).
- [6] И.И. Кондиленко, П.А. Коротков, Н.Г. Голубева, А.И. Писанский. *УФЖ* **21**, 9, 1485 (1976).
- [7] D. Liu, F.G. Ullman, J.R. Hardy. *Phys. Rev. B* **45**, 2142 (1992).
- [8] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. *Изв. ТПУ* **307**, 6, 11 (2004).
- [9] D.G. Archer. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **29**, 5, 1141 (2000).
- [10] Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto. *Int. J. Thermophys.* **9**, 6, 1081 (1988).
- [11] M.A. Lonappan. *Proc. Indian Acad. Sci. A.* **41**, 239 (1955).
- [12] P. Jain, B.L. Ahuja. *J. Int. Acad. Phys. Sci.* **15**, 3, 337 (2011).
- [13] Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников. *ЖСХ* **50**, 6, 1070 (2009).
- [14] Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников. *ФТТ* **51**, 1, 65 (2009).
- [15] M.I. McCarthy, K.A. Peterson, W.P. Hess. *J. Phys. Chem.* **100**, 16, 6708 (1996).
- [16] 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).
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [18] www.crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html
- [19] C.G. Broyden. *J. Appl. Math.* **6**, 222 (1970).
- [20] F.J. Birch. *Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [21] P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, J.H. Rose. *J. Phys. C* **19**, 467 (1986).
- [22] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 1941 (1989).
- [23] W.B. Holzapfel. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [24] S.S. Kushwah, J. Shanker. *Physica B* **253**, 90 (1998).
- [25] R.E. Cohen, O. Gulseren, R.J. Hemley. *Am. Mineralog.* **85**, 338 (2000).
- [26] A.B. Alchagirov, J.P. Perdew, J.C. Boettger, J.C. Albers, R.C. Fiolhais. *Phys. Rev. B.* **63**, 224 115 (2001).
- [27] A.K. Pandey. *Pharma Chem.* **1**, 78 (2009).
- [28] S. Baroni, P. Giannozzi, E. Isaev. *Rev. Mineral. Geochem.* **71**, 39 (2010).
- [29] A.A. Quong, A.Y. Liu. *Phys. Rev. B* **56**, 7767 (1997).
- [30] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schutt, D. Strauch. *Phys. Rev. B* **50**, 17 054 (1994).
- [31] Z.J. Fu, G.F. Ji, X.R. Chen, Q.Q. Gou. *Commun. Theor. Phys.* **51**, 1129 (2009).
- [32] H.Y. Wu, H. Zhang, X.L. Cheng, L.C. Cai. *Phys. Lett. A.* **360**, 352 (2006).
- [33] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price. *Phys. Earth Planetary Interiors* **122**, 277 (2000).
- [34] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendas, A. Costales. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 1595 (1998).

- [35] A. Otero-de-la-Rosa, D. Abbasi-Perez, V. Luana. *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011).
- [36] Y. Duan, D.C. Sorescu. *Phys. Rev. B*. **79**, 014 301 (2009).
- [37] C.G. Ungureanu, R. Cossio, M. Prencipe. *CALPHAD*. **37**, 25 (2012).
- [38] G. Gonschorek, H. Weitzel, G. Miehe, H. Fuess, W. Schmahl. *Z. Krist.* **215**, 752 (2000).
- [39] G. Gonschorek, W. Schmahl, H. Weitzel, G. Miehe, H. Fuess. *Z. Krist.* **210**, 843 (1995).
- [40] G. Adiwidjaja, D. Pohl. *Acta. Cryst. C*. **59**, 139 (2003).
- [41] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. *ЖТФ* **74**, 8, 140 (2004).
- [42] Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Бергман, В.С. Юнгман, Г.А. Хачкурузов, В.С. Иориш, О.В. Дорофеева, Е.Л. Осина, П.И. Толмач, И.Н. Пржевальский, И.И. Назаренко, Н.М. Аристова, Е.А. Шенявская, Л.Н. Горохов, А.Л. Рогацкий, М.Е. Ефимов, В.Я. Леонидов, Ю.Г. Хайт, А.Г. Ефимова, С.Э. Томберг, А.В. Гусаров, Н.Э. Хандамирова, Г.Н. Юрков, Л.Р. Фокин, Л.Ф. Куратова, В.Г. Рябова. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Наука, М. (1982). 623 с.
- [43] T.G. Worlton, D.L. Decker, J.D. Jorgensen, R. Kleb. *Physica B&C* **136**, 503 (1986).
- [44] Е.П. Теслева. Автореф. канд. дис. АлтГТУ, Барнаул (2006). 22 с.