

Комплексное исследование механических и теплофизических свойств MgO методом функционала плотности

М. Е. Поварницын^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2,
Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: pasha@iht.ru

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2025 г.

Аннотация. В статье приводятся результаты расчетов ряда свойств кристаллического оксида магния методом функционала плотности. Для изучения температурных зависимостей упругих констант, модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия, коэффициентов Пуассона и теплового расширения, теплоемкости и коэффициента теплопроводности используется квазигармоническое приближение. Все перечисленные свойства рассчитаны до температуры 3000 К, близкой к температуре плавления. Хорошее согласие с экспериментальными данными при относительно низких температурах дает основания надеяться на надежность предсказания свойств в условиях, труднодоступных для измерений.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния — тугоплавкое оксидное соединение белого цвета, встречающееся в природе в виде минерала периклаза. Обладает рядом привлекательных свойств, в частности, гигроскопичностью, низкой электропроводностью и высокой теплопроводностью, благодаря которым широко используется в технике, строительстве и промышленности. Так, оксид магния применяется для производства огнеупоров, цементов, как наполнитель при производстве резины и в трубчатых электронагревателях, а также в медицине и пищевой промышленности. Для MgO доступно большое количество экспериментальных данных, что делает этот материал удобным кандидатом для проверки современных подходов к квантовому моделированию. В данной работе с помощью метода функционала электронной плотности и квазигармонического приближения выполнены расчеты механических свойств (упругих констант и упругих модулей), коэффициента теплового расширения, теплоемкости и фононной теплопроводности кристаллического оксида магния. Особое внимание уделено различным методам вычисления упругих констант в зависимости от температуры.

Упругие константы (УК) представляют собой важные характеристики, описывающие механическое поведение материалов. Например, зная упругие константы, можно рассчитать скорость звука. Вычисление УК из первых принципов [1] (*ab initio*) играет важную роль в интерпретации результатов экспериментов, и позволяет прогнозировать поведение веществ в условиях высоких температур и давлений, труднодоступных в лабораторных условиях.

Для оценки УК различных материалов уже несколько десятилетий применяется теория функционала плотности (ТФП), которая, как правило, обеспечивает точность в пределах 10% по сравнению с экспериментальными данными [2–7]. При этом практический интерес представляют зависимости УК в широком диапазоне температур, включая низкие температуры, где важны квантовые эффекты. Для решения этой задачи используют метод функционала плотности (МФП), который, тем не менее, требует значительных вычисли-

тельных ресурсов. В литературе выделяют два основных подхода, базирующихся на расчете динамики решетки и вычислении фононной дисперсии в твердых телах.

В квазистатическом приближении (КСП) температурно-зависимые УК рассчитываются в предположении, что изменение температуры влияет только на тепловое расширение вещества. При каждом значении температуры упругие константы вычисляются для геометрии, соответствующей минимуму свободной энергии Гельмгольца, а сами УК рассчитываются как вторые производные полной энергии (полученной из вычислений МФП) по отношению к деформации или производной напряжения по деформации при температуре 0 К.

Примеры таких расчетов содержатся в работе Wang и др. [8], где были вычислены температурно-зависимые упругие константы для семи кубических металлов, а также в исследовании Shang и др. [9] по вычислению упругих констант α - и θ -Al₂O₃ в рамках квазистатического приближения. Кроме того, в работе [10] применили аналогичное приближение для расчета температурно-зависимых УК α -бериллия, получив для него зависимость объема от температуры из модели Дебая.

В рамках второго подхода, основанного на квазигармоническом приближении (КГП), УК вычисляются из вторых производных свободной энергии Гельмгольца относительно деформации и могут быть рассчитаны при геометрии, зависящей от температуры. Этот подход успешно применяется, например, для расчета температурно-зависимых УК гексагональной плотноупакованной решетки бериллия и кубической алмазной решетки [11], α -железа в работе [12] и сплава Fe₃Ga в работе [13]. Недавние исследования включают вычисление температурно-зависимых УК для форстерита [14] и β -SiC [15] в КГП.

В нашем исследовании для анализа термодинамических свойств твердых тел применяется свободно распространяемый код `thermo_pw` [16], интегрированный с пакетом первопринципных расчетов Quantum ESPRESSO [17]. Ранее этот инструмент использовался для расчета УК бериллия при температуре $T = 0$ К [18],

а также для анализа термодинамических свойств металлов с гранецентрированной кубической решеткой, таких как рений, технеций, рутений и осмий [19]. Недавние исследования также включают анализ ангармонического вклада [20] в УК.

Код `thermo_pw` предоставляет возможность расчетов температурно-зависимых УК и в КСП, и КГП. С применением КГП можно осуществлять анализ, используя исходную геометрию или набор исходных геометрий, а затем интерполировать результаты в зависимости от температуры как функцию геометрии. Экспериментальные измерения обычно дают доступ к адиабатическим УК, полученным через термодинамические соотношения. Так же можно использовать производные свободной энергии Гельмгольца для расчета изотермических упругих констант. Примечательно, что результаты моделирования для адиабатических упругих констант оказываются в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Например, даже при низких температурах ($T = 77$ К для кремния, $T = 0$ К для алюминия и серебра) упругие константы оказались в пределах 10% от экспериментальных значений как при применении КСП, так и КГП. При повышении температуры КГП показало хорошее согласие с экспериментом, в то время как КСП дало немного меньшие значения.

КГП позволяет также вычислять термодинамические свойства путем вычисления производных свободной энергии Гельмгольца фоновой подсистемы. Расчеты температурной зависимости теплоемкости или коэффициента теплового расширения в этом приближении позволяют оценить вклад эффектов ангармонизма при температурах, близких к температуре плавления. Для вычисления фоновой теплопроводности КГП предоставляет информацию, необходимую для применения кинетических моделей в приближении времени релаксации [21].

2. МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Физические характеристики твердого тела могут быть описаны с помощью термодинамической модели упругого состояния [22, 23]. В этой модели предполагается, что свойства твердого тела зависят от его равновесной конфигурации, которая определяется температурой T и воздействующими внешними напряжениями σ , представляющими собой силы, приложенные к поверхности тела. Тогда состояние твердого тела будет описываться начальной конфигурацией, которая, например, может быть взята при $T = 0$ и $\sigma = 0$. Для описания отклонения от исходной конфигурации рассматривают деформацию ϵ . В рамках КГП, твердое тело обладает внутренней энергией, которая может быть записана следующим образом:

$$U = U_0 + U_{el} + U_{ph}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия основного состояния электронов в поле ядер, которые находятся в фиксированных положениях при заданной температуре и деформации, U_{el} — дополнительная электронная энергия, зависящая от температуры электронов, а U_{ph} — энергия фононов, описывающая колебательную энергию атомов. Зная фононный

спектр $\omega_{\mathbf{q},\nu}$ в твердом теле, эту энергию можно выразить следующим образом:

$$U_{ph} = \sum_{\mathbf{q},\nu} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{2} + \sum_{\mathbf{q},\nu} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{k_B T}\right)} - 1, \quad (2)$$

где k_B и $\hbar$ — постоянные Больцмана и Планка.

Для расчета энергии основного состояния U_0 используется МФП. Энергия фононных колебаний U_{ph} находится с помощью метода возмущений функционала плотности. Для расчета уравнения состояния используется свободная энергия Гельмгольца:

$$F = U_0 + F_{ph}, \quad (3)$$

где свободная энергия колебаний F_{ph} вычисляется следующим образом:

$$F_{ph} = k_B T \sum_{\mathbf{q},\nu} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},\nu}}{2k_B T} \right) \right], \quad (4)$$

из-за малости вклада конечной температуры электронов их роль не учитывается.

При известной внутренней энергии и свободной энергии Гельмгольца расчет энтропии производится по формуле $S = (U - F)/T$.

Первые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации позволяют определить напряжения, действующие на твердое тело, и, таким образом, получить уравнение состояния, связывающее деформацию, напряжение и температуру. Для нахождения равновесной конфигурации при заданной температуре, когда напряжение обращается в нуль, необходимо найти минимум свободной энергии Гельмгольца. Используя эту информацию, мы можем вычислить тепловое расширение твердого тела как функцию температуры. Кроме того, первая производная энтропии по температуре при фиксированной деформации, умноженная на температуру, представляет собой теплоемкость при постоянной деформации.

Вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации, вычисленные в равновесной геометрии, дают нам изотермические УК при заданной температуре и нулевом давлении. Из этих УК мы можем рассчитать изотермический модуль всестороннего сжатия как функцию температуры. Тепловые расширения и упругие постоянные позволяют нам рассчитать термические напряжения. Используя эти величины, мы можем получить теплоемкость при постоянном напряжении, адиабатические УК и объемные модули из соответствующих изотермических величин.

В рассматриваемом симметрично деформированном кристалле необходимо приложить силы для поддержания твердого тела в напряженном состоянии. Эти силы, действующие на единичную площадку, определяют тензор напряжений. В предположении малых деформаций этот тензор имеет следующий вид:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (5)$$

где i, j, k, l обозначают индексы декартовых координат, C_{ijkl} — компоненты тензора УК, записываемого в виде:

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}. \quad (6)$$

При $T = 0$ К УК связаны со вторыми производными энергии по отношению к деформации следующими соотношениями:

$$\tilde{C}_{ijkl} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}, \quad (7)$$

где Ω — объем системы, а U — полная энергия (вычисленная в рамках МФП). Если исходная геометрия соответствует условию равновесия, то значит достигается минимум энергии, и, следовательно, $\tilde{C}_{ijkl} = C_{ijkl}$, тогда как при наличии внешней силы, которая действует на твердое тело, напряженное состояние будет отличаться от равновесного и $C_{ijkl} \neq \tilde{C}_{ijkl}$. Поэтому можно записать:

$$C_{ijkl} = \tilde{C}_{ijkl} + \frac{1}{2} p (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}). \quad (8)$$

Уравнения (6) и (8) являются эквивалентными, и позволяют рассчитать УК при $T = 0$ К. В кубических кристаллах тензор УК (в обозначениях Фойгта) имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{11} & \tilde{C}_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{12} & \tilde{C}_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \tilde{C}_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \tilde{C}_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \tilde{C}_{44} \end{pmatrix} \quad (9)$$

с тремя независимыми упругими константами, C_{11} , C_{12} и C_{44} , а нулевые значения в матрице отмечены точками. Из уравнения (7) следует, что полная энергия (при $T = 0$ К) содержит член, квадратичный по деформации:

$$U = \frac{\Omega}{2} \sum_{ij} \varepsilon_j \tilde{C}_{ijkl} \varepsilon_j. \quad (10)$$

Чтобы получить три независимых УК, мы используем следующие деформации:

$$\varepsilon_A = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_E = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_F = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_4 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_4 & 0 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_4 & \varepsilon_4 & 0 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Деформация ε_A не изменяет форму кубической ячейки, ε_E превращает ее в тетрагональную ячейку, а ε_F — в ромбоэдрическую.

Поскольку тензор имеет вид, аналогичный (9), то, применяя уравнения (10), можно записать для каждой деформации:

$$U_A = \frac{3\Omega}{2} (\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12}) \varepsilon_1^2, \quad U_E = \frac{\Omega}{2} \tilde{C}_{11} \varepsilon_3^2, \\ U_F = \frac{3\Omega}{2} \tilde{C}_{44} \varepsilon_4^2. \quad (12)$$

Для вычисления УК, мы аппроксимируем эти уравнения полиномами и затем аналитически вычисляем их вторые производные. Чтобы учесть квантовые эффекты, мы можем применить ту же формулировку, заменив в уравнении (7) полную энергию U свободной энергией Гельмгольца F :

$$\tilde{C}_{ijkl}^T = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}. \quad (13)$$

Свободная энергия Гельмгольца — это сумма полной энергии U и колебательной свободной энергии (без учета электронного вклада): $F = U_0 + F_{ph}$. Последний член уравнения определяется следующим образом:

$$F_{ph}(\varepsilon, T) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, \varepsilon) + \\ + \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}, \varepsilon)}{k_B T} \right) \right], \quad (14)$$

где суммирование производится по фоновым модам, определяемым волновыми векторами $\mathbf{q}$ в первой зоне Бриллюэна и индексами мод λ , N — количество элементарных ячеек в твердом теле, $\omega(\mathbf{q}, \varepsilon)$ определяет фоновые частоты, Ω — объем элементарной ячейки, k_B — постоянная Больцмана, $\hbar$ — постоянная Планка, T — абсолютная температура.

Уравнение для свободной энергии включает два члена. Первый член учитывает вклад при нулевой температуре, а второй — влияние колебаний при конечной температуре. В методе КГП фоновые частоты зависят от приложенной деформации ε . При проведении расчетов в КГП с использованием фиксированной “эталонной” геометрии, где известны фоновые дисперсионные кривые, свободная энергия вычисляется при различных конфигурациях напряжений. Для каждой температуры строится функция свободной энергии относительно деформации, которая аппроксимируется полиномами. Вторые производные этих полиномов при нулевой деформации дают упругие константы согласно уравнению (13).

В некоторых случаях для данной конфигурации не удастся найти минимум свободной энергии Гельмгольца, что влечет за собой наличие ненулевого давления $P = -(\partial F/\partial \Omega)_T$. Уравнение (8) в таких ситуациях позволяет вычислить компоненты тензора упругих констант $\tilde{C}_{ijkl}^T$, зависящих от температуры. Кроме того, можно последовательно провести расчеты в КГП для нескольких геометрий с последующей интерполяцией УК для каждой температуры к состоянию с минимумом свободной энергии Гельмгольца. В начале этого процесса для каждого типа деформации свободная энергия Гельмгольца аппроксимируется полиномом на двумерной сетке постоянных решетки и значений деформации, а затем вычисляются упругие константы как вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации при зависящей от температуры постоянной решетки.

Упругие константы, зависящие от температуры в КГП, выводятся аналогичным образом с использованием вторых производных от U вместо производных от F . Это позволяет избежать необходимости вычисления фононных спектров для всего набора геометрий при различных напряжениях. Вместо этого рассчитываются дисперсии фононов в исходных геометриях для получения параметров кристалла, зависящих от температуры. Применяя этот подход, можно найти для каждой температуры изотермические УК C_{ijkl}^T . Однако многие экспериментальные установки, использующие технику ультразвуковых импульсов, позволяют измерить адиабатические УК C_{ijkl}^S . Последние легко получить, используя термические напряжения b_{ij} и изохорическую теплоемкость C_V :

$$C_{ijkl}^S = C_{ijkl}^T + \frac{T\Omega b_{ij}b_{kl}}{C_V}, \quad (15)$$

где b_{ij} вычисляется по формуле:

$$b_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl}^T \alpha_{kl}, \quad (16)$$

здесь α_{kl} — термоупругий тензор, который в случае кубической решетки является изотропным $\alpha_{kl} = \alpha \delta_{kl}$, а коэффициент термического расширения α определяется выражением:

$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}, \quad (17)$$

где $a(T)$ — зависящая от температуры постоянная кубической решетки.

Изотермический модуль сжатия B^T для кубической решетки может быть вычислен через изотермические упругие константы:

$$B^T = \frac{1}{3}(C_{11}^T + 2C_{12}^T). \quad (18)$$

Этот модуль объемного сжатия также можно связать с модулем объемного сжатия, полученным для каждой температуры из свободной энергии как функ-

ции объема с применением уравнения состояния Мурнана. Расчет теплового расширения с учетом зависящих от температуры коэффициентов упругости не всегда эффективен, так как предполагает предварительную оценку параметров кристалла, зависящих от температуры (и, следовательно, неявно самого теплового расширения). В литературе часто используется приближение без учета изменения коэффициентов упругости с температурой. Наконец, изотермический модуль объемного сжатия можно преобразовать в адиабатический с использованием следующей формулы

$$\frac{1}{B^T} - \frac{1}{B^S} = \frac{T\beta^2}{C_P}, \quad (19)$$

где $\beta = 3\alpha$ — коэффициент объемного расширения.

С использованием полученных выражений можно определить основные термомеханические характеристики рассматриваемого материала.

3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ MgO

Распространенной фазой оксида магния является кубическая фаза ($Fm\bar{3}m$), стабильная до температуры плавления примерно в 3098 К [24]. Параметры кристаллической решетки, полученные с помощью первопринципных расчетов и из экспериментов (приведены в скобках) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры кристаллической решетки MgO, в скобках указаны экспериментальные значения [25].

кристаллическая фаза	параметры решетки (Å)	плотность (г/см ³)
кубическая ($Fm\bar{3}m$)	$a = 4.19$ (4.21)	3.63 (3.58)

На рисунке 1 показана элементарная ячейка кристаллической фазы оксида магния, атомы магния показаны зеленым цветом, атомы кислорода — красным.

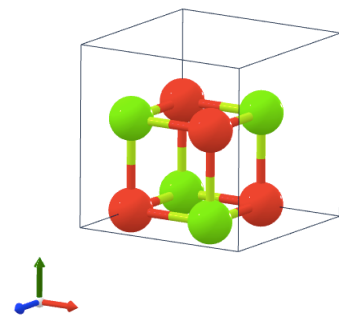


Рисунок 1. Элементарная ячейка кубической фазы MgO, соответствующая пространственной группе симметрии $Fm\bar{3}m$.

На рисунке 2 показана ячейка Вигнера–Зейца (первой зоны Бриллюэна) для кубической решетки; красными отрезками показаны основные направления симметрии.

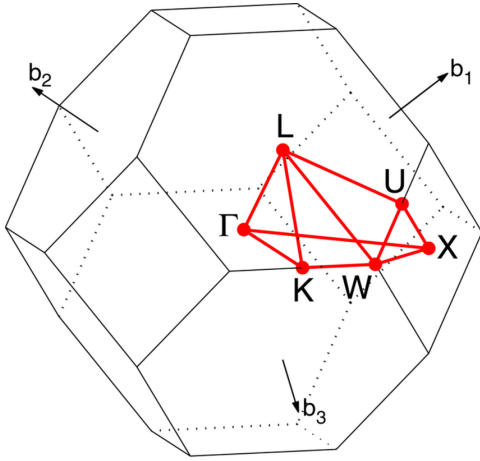


Рисунок 2. Ячейка Вигнера–Зейца кубической фазы MgO и основные направления симметрии, соответствующие группе симметрии $Fm\bar{3}m$.

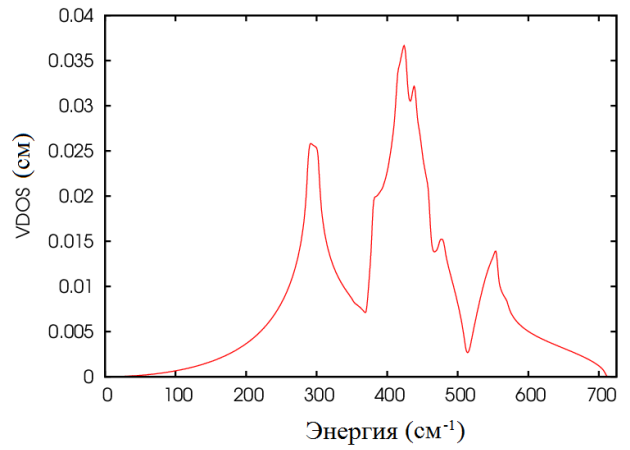


Рисунок 3. Фононная плотность состояний кубической фазы MgO ($Fm\bar{3}m$).

4. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Все вычисления были выполнены с применением теории возмущения функционала плотности (ТВФП) в плосковолновом базисе, реализованном в программном комплексе Quantum ESPRESSO [16, 17]. Для описания обменно-корреляционного функционала использовалось приближение аппроксимации локальной плотности (АЛП) [26] (известное как LDA в англоязычной литературе). В расчетах использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы [27] для магния (Mg.pz-n-vbc.UPF) с двумя валентными электронами и кислорода (O.pz-mt.UPF) с шестью валентными электронами из библиотеки Quantum ESPRESSO [28]. Параметры расчета, такие как критерии сходимости по энергии и силам, были подобраны таким образом, чтобы для всех исследуемых свойств, включая фононные спектры, достигалась сходимость. Для расчета дисперсионных кривых применялась сетка размером $8 \times 8 \times 8$. Значение 90 Ry было выбрано для ограничения кинетической энергии. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста–Пака размером $12 \times 12 \times 12$.

5. ПРОВЕДЕНИЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ MgO МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

С помощью МФП были рассчитаны фононная зонная структура вдоль основных направлений симметрии и соответствующая ей фононная плотность состояний. Результаты для фононной плотности состояний представлены ниже на рисунке 3.

Дисперсионные кривые вдоль основных направлений симметрии (см. рисунок 2) показаны на рисунке 4, где также представлено сравнение с экспериментальными данными, обозначенными черными кружками-маркерами.

Примечательно, что результаты моделирования колебательных спектров хорошо совпадают с имеющимися экспериментальными данными [29, 30]. Это особенно важно, поскольку рассчитанные колебательные спектры используются для вычисления упругопластических и термодинамических свойств.

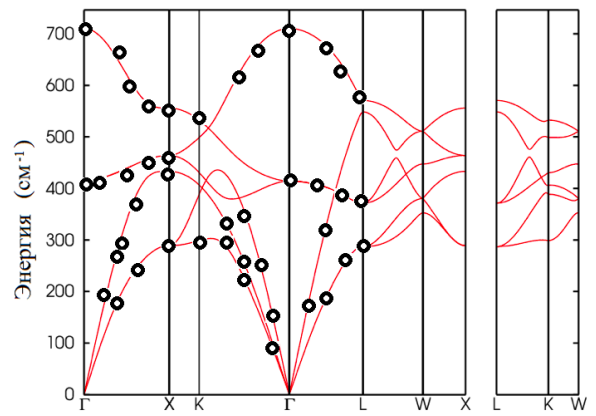


Рисунок 4. Дисперсионные кривые кубической фазы MgO ($Fm\bar{3}m$). Точки симметрии и направления соответствуют указанным на рисунке 2. Черные маркеры соответствуют данным измерений из работ [29, 30].

6. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ КОНСТАНТ, МОДУЛЕЙ ЮНГА, ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ, СДВИГА И КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА

На рисунке 5 показаны зависимости модулей всестороннего сжатия, сдвига и Юнга от температуры. При увеличении температуры значения упругих модулей уменьшаются, причем модуль Юнга уменьшается почти в два раза при достижении температуры в 3000 К. Видно, что результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [31, 32].

На рисунке 6 показана расчетная зависимость коэффициента Пуассона от температуры. Видно, что результаты моделирования находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [31] при температурах ниже 1000 К. При более высоких температурах моделирование предсказывает падение коэффициента Пуассона, тогда как в эксперименте зависимость от температуры не наблюдается.

Результаты расчетов зависимости упругих констант от температуры для твердой фазы MgO представлены на рисунке 7. Результаты моделирования

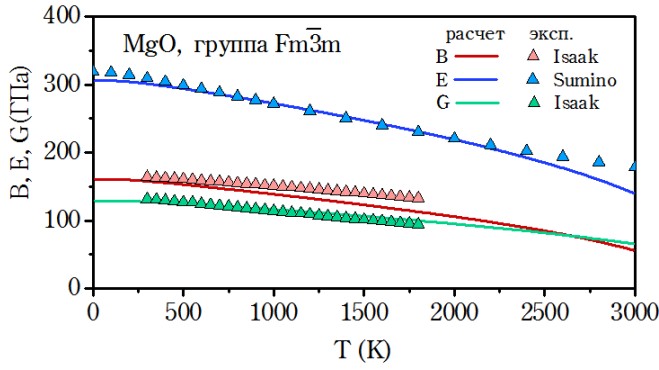


Рисунок 5. Зависимость модуля всестороннего сжатия B , модуля сдвига G , и модуля Юнга E от температуры. Данные расчетов для MgO в диапазоне от 0 до 3000 К: модуль сжатия (красная кривая), модуль Юнга (синяя кривая), модуль сдвига (зеленая кривая). Экспериментальные данные: красные треугольники — модуль сжатия [31]; синие треугольники — модуль Юнга [32]; зеленые треугольники — модуль сдвига [31].

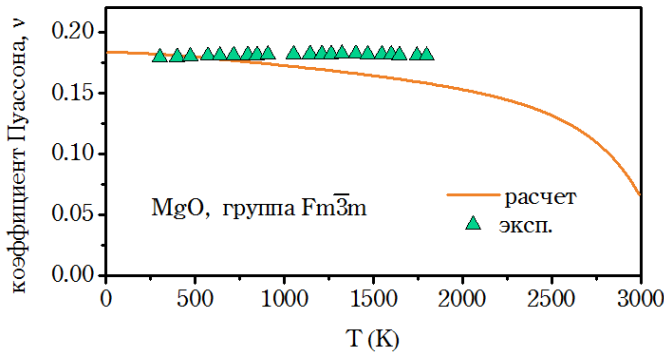


Рисунок 6. Зависимость коэффициента Пуассона от температуры. Линия — данные моделирования коэффициента Пуассона MgO в диапазоне от 0 до 3000 К, треугольники — эксперимент [31].

находятся в превосходном согласии с более ранними расчетами МФП [8, 9]. Значения упругих констант C_{11} , C_{12} и C_{44} в зависимости от температуры приведены в таблице 2.

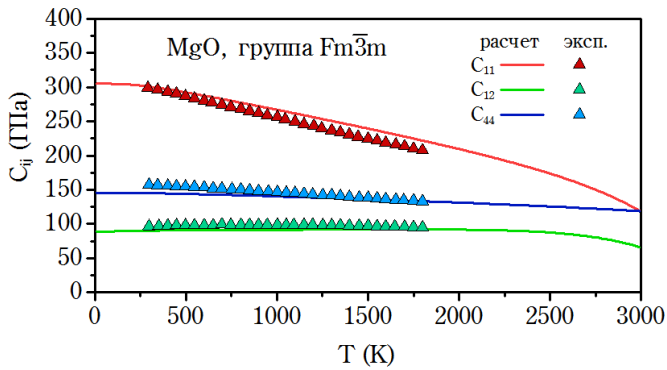


Рисунок 7. Температурная зависимость упругих констант кубической фазы MgO в диапазоне от 0 до 3000 К. Кривые: C_{11} (красная), C_{12} (зеленая), C_{44} (синяя). Символы — моделирование МФП [8, 9].

Таблица 2. Упругие константы кубической фазы MgO в зависимости от температуры.

T (K)	C_{11} (ГПа)	C_{12} (ГПа)	C_{44} (ГПа)
100	304.93	89.09	145.73
200	303.57	89.67	145.48
300	300.57	90.17	145.01
400	296.63	90.51	144.44
500	292.18	90.76	143.81
600	287.41	90.94	143.13
700	282.45	91.09	142.42
800	277.35	91.23	141.69
900	272.14	91.35	140.93
1000	266.85	91.47	140.15
1100	261.47	91.58	139.35
1200	256.03	91.69	138.52
1300	250.52	91.8	137.68
1400	244.93	91.9	136.81
1500	239.27	91.98	135.91
1600	233.52	92.04	134.99
1700	227.68	92.06	134.05
1800	221.71	92.03	133.08
1900	215.61	91.93	132.08
2000	209.34	91.73	131.05
2100	202.85	91.38	129.99
2200	196.1	90.85	128.89
2300	189.01	90.05	127.75
2400	181.5	88.92	126.58
2500	173.45	87.32	125.36
2600	164.7	85.11	124.1
2700	155.06	82.09	122.79
2800	144.27	78.02	121.42
2900	132.02	72.58	120
3000	124.4	65.6	118.8

7. КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

На рисунке 8 приведено сравнение результатов расчета коэффициента теплового расширения с экспериментальными данными в диапазоне температур от 0 до 3000 К. Наблюдается хорошее совпадение данных моделирования с экспериментом [25, 33] в диапазоне температур от 0 до 1000 К. При температурах выше 1000 К, где данные экспериментов отсутствуют, происходит рост коэффициента линейного расширения, связанный с нарастанием механических неустойчивостей при приближении к температуре плавления.

Для вычисления изохорической теплоемкости воспользуемся следующим выражением, полученным путем двойного дифференцирования выражения (14) по температуре:

$$C_V = k_B \sum_{\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\lambda}/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\lambda}/k_B T) - 1]^2}. \quad (20)$$

Разница между изобарической и изохорической теплоемкостями определяется выражением:

$$C_P - C_V = TV\beta^2 B_T. \quad (21)$$

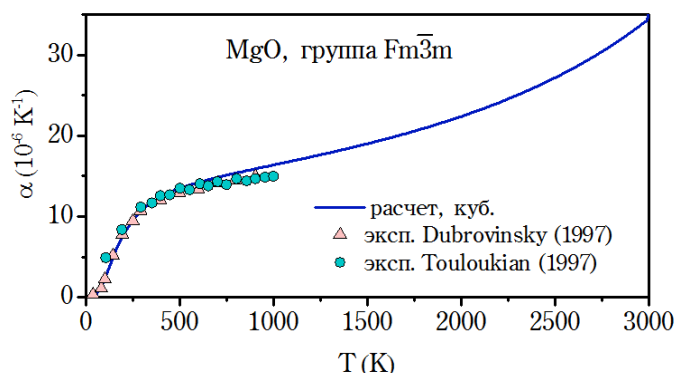


Рисунок 8. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. Линия — результаты расчета коэффициента линейного расширения для кубической фазы MgO в диапазоне от 0 до 3000 K, значки — экспериментальные данные [25, 33].

На рисунке 9 представлена рассчитанная зависимость изохорической и изобарической теплоемкости от температуры и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными [31, 34, 35]. Видно, что данные расчета и экспериментов находятся в превосходном согласии, что позволяет опираться на результаты расчетов в той области параметров, где данные экспериментов противоречивы или отсутствуют.

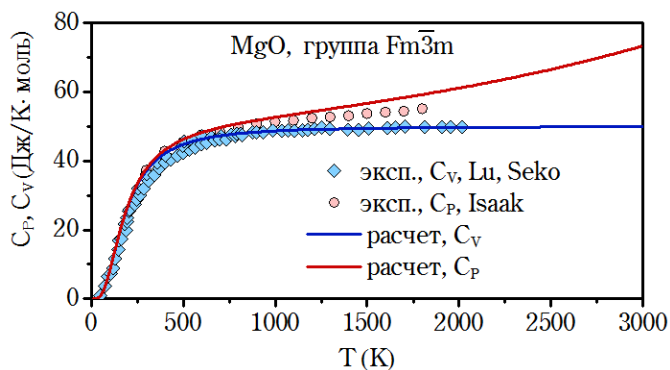


Рисунок 9. Расчетная изохорическая и изобарическая теплоемкости. Данные моделирования для MgO в диапазоне от 0 до 3000 K и сравнение с экспериментальными данными [31, 34, 35].

8. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Вычисление коэффициента теплопроводности требует решения кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации. Подробное описание метода расчета времени жизни фононов для заданной моды колебаний, групповой скорости фононов, а также формулы для фононного и электронного вклада в теплопроводность приведены в нашей предыдущей статье, посвященной нитриду титана [21]. Для MgO учитывался только фононный вклад в коэффициент теплопроводности. На рисунке 10 показана зависимость рассчитанной теплопроводности твердой кристаллической фазы MgO от температуры. Вычисленные значения коэффициента теплопроводности проходят по верх-

ней границе экспериментальных точек [36–38] и находятся в хорошем согласии во всем диапазоне температур. Поскольку MgO принадлежит к классу материалов со значительным ангармонизмом, то учет в разложении членов более высоких порядков (выше третьего) позволит добиться еще большего согласия с экспериментом. Однако такие подходы еще находятся в стадии разработки.

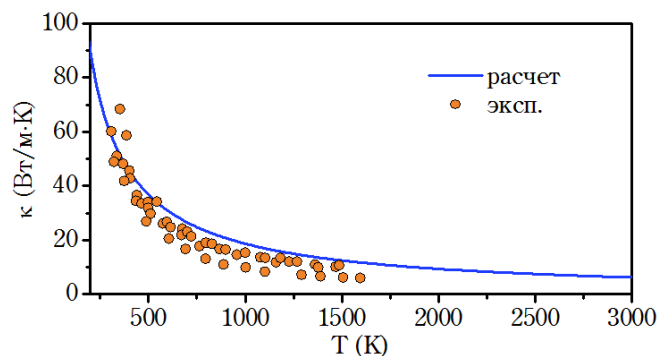


Рисунок 10. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности. Результаты расчетов фононной теплопроводности для MgO в диапазоне от 300 до 3000 K и сравнение с экспериментальными данными [36–38].

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено комплексное исследование механических и теплофизических свойств кубической фазы оксида магния, соответствующей пространственной группе симметрии Fm3m. С помощью метода функционала плотности и квазигармонического приближения выполнены первопринципные расчеты упругих констант, модулей сжатия, сдвига и Юнга, коэффициентов Пуассона и теплового расширения, изохорной и изобарной теплоемкостей и коэффициента фононной теплопроводности в диапазоне температур от 0 до 3000 K. Установлено, что результаты моделирования находятся, в основном, в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Отличия от эксперимента зафиксированы для коэффициента Пуассона (при температуре выше 1000 K расчет демонстрирует падение коэффициента, в то время как в эксперименте зависимость от температуры не проявляется), а также для коэффициента теплопроводности (расчет дает немного завышенные значения по сравнению с измерениями). Можно отметить, что современные подходы к квантовому моделированию свойств отличаются высокой точностью и могут использоваться для предсказания различных характеристик материалов в условиях, труднодоступных для экспериментального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen O and Martin R M 1985 *Physical Review B* **32** 3780
2. Wang H and Li M 2009 *Physical Review B* **79** 224102
3. Zhao J, Winey J and Gupta Y 2007 *Physical Review B* **75** 094105
4. Golezorkhtabar R, Pavone P, Spitaler J, Puschnig P and Draxl C 2013 *Computer Physics Communications* **184** 1861–1873

5. Perger W, Criswell J, Civalleri B and Dovesi R 2009 *Computer Physics Communications* **180** 1753–1759
6. Jamal M, Asadabadi S J, Ahmad I and Aliabad H R 2014 *Computational Materials Science* **95** 592–599
7. Jamal M, Bilal M, Ahmad I and Jalali-Asadabadi S 2018 *Journal of Alloys and Compounds* **735** 569–579
8. Wang Y, Wang J, Zhang H, Manga V, Shang S, Chen L and Liu Z 2010 *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** 225404
9. Shang S L, Zhang H, Wang Y and Liu Z K 2010 *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** 375403
10. Kádás K, Vitos L, Ahuja R, Johansson B and Kollar J 2007 *Physical Review B* **76** 235109
11. Shao T, Wen B, Melnik R, Yao S, Kawazoe Y and Tian Y 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 083525
12. Dragoni D, Ceresoli D and Marzari N 2015 *Physical Review B* **91** 104105
13. Yan X, Lin Y, Li L and Sun F 2016 *Physica status solidi (b)* **253** 2236–2244
14. Destefanis M, Ravoux C, Cossard A and Erba A 2018 *Minerals* **9** 16
15. Поварницын М Е и Левашов П Р 2024 *Вестник ОИВТ РАН* **7** 48–51
16. Giannozzi P *et al* 2009 *Journal of Physics: Condensed matter* **21** 395502
17. Giannozzi P *et al* 2017 *Journal of Physics: Condensed matter* **29** 465901
18. Dal Corso A 2016 *Journal of Physics: Condensed Matter* **28** 075401
19. Palumbo M and Dal Corso A 2017 *Journal of Physics: Condensed Matter* **29** 395401
20. Malica C and Dal Corso A 2019 *Foundations of Crystallography* **75** 624–632
21. Поварницын М Е и Левашов П Р 2024 *Вестник ОИВТ РАН* **15** 4–9
22. Nye J F 1985 *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford: Oxford university press)
23. Wallace D C and Callen H 1972 *American Journal of Physics* **40** 1718–1719
24. Григорьев И С и Мейлихов Е З (ред.) 1991 *Физические величины. Справочник* (Москва: Энергоатомиздат)
25. Touloukian Y S, Kirby R K, Taylor E R and Lee T Y R 1977 *Thermophysical properties of matter — the TPRC data series Volume 13. Thermal expansion — nonmetallic solids* (New York: IFI/Plenum)
26. Perdew J P and Zunger A 1981 *Physical review B* **23** 5048
27. Hamann D, Schlüter M and Chiang C 1979 *Physical Review Letters* **43** 1494
28. URL <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>
29. Sangster M, Peckham G and Saunderson D 1970 *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3** 1026
30. Smith H G and Glaeser W 1971 *Phonon spectra and superconductivity in some transition metal carbides Proceedings of the International Conference on Phonons, Rennes, France* ed Nusimovici M A (Paris: Flammaron Sciences) pp 145–149
31. Isaak D G, Anderson O L and Goto T 1989 *Physics and Chemistry of Minerals* **16** 704–713
32. Sumino Y, Anderson O L and Suzuki I 1988 *Elastic Properties and Equations of State* **26** 503–512
33. Dubrovinsky L S and Saxena S K 1997 *Physics and Chemistry of Minerals* **24** 547–550
34. Lu L Y, Cheng Y, Chen X R and Zhu J 2005 *Physica B: Condensed Matter* **370** 236–242
35. Seko A, Oba F, Kuwabara A and Tanaka I 2005 *Physical Review B* **72** 024107
36. Charvat F and Kingery W 1957 *Journal of the American Ceramic Society* **40** 306–315
37. Slack G A 1962 *Physical Review* **126** 427
38. Kanamori H, Fujii N and Mizutani H 1968 *Journal of Geophysical Research* **73** 595–605