

УДК 535.3

**AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ В РАМКАХ
КВАЗИГАРМОНИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ**

Савин А.В. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук)

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Рогинский Е.М.

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук)

Введение. В сфере развития возобновляемой энергетики самым проблемным является вопрос эффективного накопления энергии и использования её по мере необходимости. Однако проблема выбора оптимального материала для катода до сих пор остаётся нерешенной. Оксиды ванадия демонстрируют ряд интересных свойств таких как каталитическая активность, переход металл-диэлектрик и высокая электрическая емкость [1]. Относительно невысокая стоимость, простота синтеза и высокая стойкость делают пентоксид ванадия перспективным материалом для использования в качестве катодного элемента в аккумуляторах [2]. При этом изучение фононных состояний, определяющих коэффициент диффузии является важной задачей для понимания на микроскопическом уровне ключевых процессов влияющих на фундаментальные свойства этого материала.

Основная часть. В результате ab initio расчетов оптимизации структурных параметров альфа фазы пентоксида ванадия с последующим расчетом динамической матрицы были получены частоты и векторы нормальных мод в гармоническом приближении. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с учетом поправок Хаббарда (с целью учета корреляций электронов d-орбиталей атомов ванадия) и дисперсионных поправок Грина (учитывающих дальнедействующее Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие). Методом расширенной ячейки рассчитаны дисперсии фононных ветвей для структур с различным объемом элементарной ячейки. В результате была получена компонента полной энергии структуры отвечающая за фононные состояния и зависящая от температуры, что позволило применить квазигармоническое приближение из которого получена температурная зависимость коэффициента температурного расширения, путем минимизации энергии Гиббса, как функции температуры и объема. Расчет показал устойчивость альфа фазы в широком температурном интервале, а также аномальное поведение параметра решетки с отрицательным коэффициентом линейного температурного расширения в узком температурном интервале. Также получены основные термодинамические величины хорошо коррелирующие с экспериментальными данными.

Выводы. Расчеты динамических свойств альфа фазы пентоксида ванадия в квазигармоническом приближении показали устойчивость кристаллической структуры в широком температурном интервале. Получены температурные зависимости параметров решетки, в которых обнаружено аномальное поведение с отрицательным температурным расширением. В результате расчетов показана важность учета дисперсионных дальнедействующих поправок и корреляционных поправок Хаббарда к функционалу плотности при изучении оксидов ванадия в рамках теории функционала плотности. Из полученных результатов следует, что квазигармоническое приближение хорошо воспроизводит термодинамические величины, измеренные экспериментально; следовательно можно сделать вывод, что влияние ангармонизма на фундаментальные свойства пентоксида ванадия пренебрежимо мало.

Список использованных источников:

1. Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. 2001. № 6861 (414). С. 359–367.
2. Millet P. [и др.]. MgV_2O_5 and $\delta\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$: A Comparative Structural Investigation // Journal of Solid State Chemistry. 1998. № 1 (136). С. 56–62.