

УДК 535.3

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ И КАЛИЕВОЙ БРОНЗЫ

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]. В настоящее время ищется компромисс между высокой эффективностью материала и стоимостью катода. Большой интерес вызывает задача поиска замены в аккумуляторах атомов лития более дешевым щелочным металлом, в частности калием.

Основная часть. В результате *ab initio* расчетов оптимизации структурных параметров различных фаз пентоксида ванадия интеркалированного калием с последующим расчетом динамической матрицы были получены фононные спектры для каждой структуры. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0. Для ряда таких структур в дисперсии фононных ветвей были обнаружены моды с мнимой частотой, что указывает на неустойчивость этих фаз. Далее, путем сдвига атомов из равновесных положений в направлении нормальных координат неустойчивых мод был получен ряд структур с более низкой симметрией для которых также была выполнена оптимизация структурных параметров и рассчитан фононный спектр. В результате была найдена наиболее устойчивая фаза для которой выполнен расчет основных оптических свойств KV_2O_5 , в том числе спектр комбинационного рассеяния света в котором пики соответствуют частотам колебательных мод.

Выводы. Расчеты структурных и динамических свойств пентоксида ванадия интеркалированного калием методом рекурсивного понижения симметрии вдоль нестабильных мод показали устойчивость кристаллической структуры с пространственной группой *Pnma* (№62). Получены параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке. В результате расчетов спектров комбинационного рассеяния света было получено отнесение спектральных особенностей к колебательным модам. Полученные результаты позволяют однозначно идентифицировать структурные особенности ванадиевой бронзы используя неразрушающий оптический метод. Расчеты коэффициента решеточной теплопроводности были выполнены в рамках кинетической теории через решение уравнения Пьерльса-Больцмана. В данном подходе был установлен вклад каждой колебательной моды в общую теплопроводность кристалла и получены значения времен жизни фононов. Полученные значения коэффициента теплопроводности показали высокую анизотропию термодинамических свойств кристалла.

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.