



XҒТАР 29.19.22  
Ғылыми мақала

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-149-4-178-198>

## Исследование упругих свойств кристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -V методом DFT

Ж.М. Салиходжа<sup>1</sup>, Т.Н. Нурахметов<sup>1</sup>, А.Ж. Кайнарбай<sup>1</sup>, Ф.У. Абуова\*<sup>1</sup>,  
А.С. Ахмедов<sup>1</sup>, Р.Н. Сулеймен<sup>1</sup>, Г.Б. Байрбаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан

(\*e-mail: Fatika\_82@mail.ru)

**Аннотация.** В данной статье исследуются упругие свойства кристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (тенардит, орторомбическая фаза V, группа симметрии FDDD) с примесями методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала HSE06. Основная цель работы – изучение механических характеристик  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  под воздействием различных давлений с акцентом на разработку более эффективных термолюминесцентных дозиметров (ТЛД). Проведённое моделирование позволяет лучше понять, как структурные изменения в кристалле под давлением влияют на его упругость и пластичность. Важным достижением является выявление критических точек при давлении около 12 ГПа, где происходит переход материала из пластичного состояния в хрупкое. Рассмотрены основные механизмы, управляющие деформацией кристалла, а также возможность фазовых переходов, влияющих на электронные и упругие свойства. Проведено детальное сравнение полученных данных с экспериментальными значениями ширины запрещённой зоны и упругих модулей, что подтвердило адекватность расчётной модели. Эти выводы имеют важное значение для дальнейшего использования  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в условиях экстремальных механических воздействий, что делает его перспективным для применения в дозиметрии радиационного излучения и других областях, где необходима высокая устойчивость материала к внешним нагрузкам.

**Ключевые слова:** сульфат натрия, Crystals, термолюминесценция, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности.

Поступила 05.11.2024 После доработки 25.11.2024. Принята к печати 26.11.2024. Доступно онлайн 25.12.2024

<sup>1</sup>\* автор для корреспонденции

## Введение

Сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – это кристалл с широкой областью применения, особенно в исследованиях, связанных с детектированием ионизирующим излучением. Одним из ключевых его применений является использование в качестве термолюминесцентного дозиметра (ТЛД). ТЛД имеют способность накапливать энергию и высвободить её в виде света при нагревании, что делает  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  перспективным материалом для измерения ионизирующего излучения в различных областях, таких, как медицинская диагностика и радиационная безопасность [1].

Фазовые переходы в кристаллах играют важную роль в изменении их физических и механических свойств. Эти переходы могут существенно изменить структурные параметры кристаллов и их отклик на внешние воздействия, такие, как давление и температура [2-5]. В случае  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  фазовые переходы между различными модификациями кристаллической решётки оказывают значительное влияние на его термолюминесцентные и упругие свойства, что важно для его применения в качестве дозиметра.

Кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (фаза V, орторомбическая группа симметрии FDDD) оказывает существенное влияние на его термолюминесцентные и механические свойства. Исследования показывают, что примеси в кристалле могут значительно влиять на его поведение как дозиметра, улучшая его чувствительность и стабильность сигнала [6-10]. Помимо термолюминесцентных характеристик, важными являются и упругие свойства  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , которые оказывают критическое влияние на устойчивость материала к механическим деформациям в условиях высоких температур и давления [11].

Данная работа направлена на исследование упругих свойств  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала HSE06, что позволяет учитывать тонкие электронные эффекты и межатомные взаимодействия. Важное внимание уделено влиянию гидростатического давления на структуру кристалла и его упругие модули, а также фазовым переходам при давлении до 15 ГПа. Проведены расчёты для определения критических точек, при которых материал изменяет своё поведение от пластичного до хрупкого состояния, что важно для приложений, требующих высокой механической устойчивости материала, таких, как термолюминесцентная дозиметрия.

## Методы исследования

В данном исследовании для моделирования и анализа физических свойств кристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  использовались методы функционала плотности (DFT), реализованные в программе CRYSTAL23. Расчёты проводились с использованием гибридного функционала HSE06 [12], который обеспечивает точное описание электронных и энергетических свойств материалов благодаря улучшенной обработке обменно-корреляционных взаимодействий.

DFT является мощным инструментом в области квантовой химии и физики твёрдого тела, используемым для вычисления электронных свойств многокомпонентных систем.

Основная идея DFT заключается в том, что свойства многоэлектронной системы могут быть описаны в терминах плотности электронов, а не волновых функций, что значительно упрощает вычисления.

HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 06) является гибридным функционалом, который сочетает в себе элементы DFT с коррекцией за счет обмена и корреляции. HSE06 улучшает предсказания свойств материалов, особенно в тех случаях, когда требуется учесть эффект экранирования и дальнедействующей взаимосвязи.

Расчеты проводились с использованием разбиения Бриллюэновой зоны на  $6 \times 6 \times 6$  k-точек, что гарантировало точность вычислений для орторомбической симметрии. Оптимизация геометрии кристалла была выполнена до сходимости сил менее  $0,001 \text{ эВ}/\text{Å}$ , а энергия расчёта достигалась с точностью  $10^{-6} \text{ эВ}$ . Это позволило адекватно описать структурные изменения кристалла под воздействием гидростатического давления.

Для расчёта упругих свойств кристалла была использована методология, основанная на вычислении упругих тензоров второго ранга. Это позволило определить такие важные характеристики, как модуль сдвига, объёмный модуль, модуль Юнга и Пуассонов коэффициент, которые описывают механическую устойчивость и пластичность материала. Эти параметры важны для описания механической стабильности материала и его поведения под воздействием внешних механических нагрузок. Для подтверждения точности расчётов упругих свойств использовался критерий Пью, который позволил предсказать хрупкость или пластичность материала при различных внешних давлениях.

## Результаты и обсуждения

Для проведения расчетов были использованы следующие начальные параметры для кристалла сульфата натрия [13]: постоянные решетки:  $a=5,85 \text{ Å}$ ,  $b=12,29 \text{ Å}$ ,  $c=9,75 \text{ Å}$ , угол:  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , объем:  $V=700,99 \text{ Å}^3$ , плотность:  $\rho=2,69 \text{ г/см}^3$ , количество атомов: 56. В результате оптимизации объем кристалла был увеличен до  $V=740,63 \text{ Å}^3$ , и, соответственно, постоянные решетки были увеличены до  $a=5,95$ ,  $b=12,49$ ,  $c=9,96$ . Это повлияло на плотность кристалла, которая была уменьшена до  $\rho=2,546 \text{ г/см}^3$ . Такие значения немного отличаются от экспериментальных данных [2], где  $a=5,8582$ ,  $b=12,299$ ,  $c=9,8138$ , при  $T=293 \text{ К}$ .

Что касается электронных свойств, то до оптимизации ширина запрещенной зоны составляла  $7,29 \text{ эВ}$ , что свидетельствует о значительном энергетическом разрыве между валентной зоной и зоной проводимости. Это типично для изоляторов и материалов, которые не проводят электрический ток при комнатной температуре. Полученное значение ширины запрещенной зоны отличаются от данных, полученных в работе [9], в которой значение ширины запрещенной зоны варьируется в пределах  $4,9-5,1 \text{ эВ}$ . Плотность состояний и зонную структуру до оптимизации можно увидеть на рисунке 1.

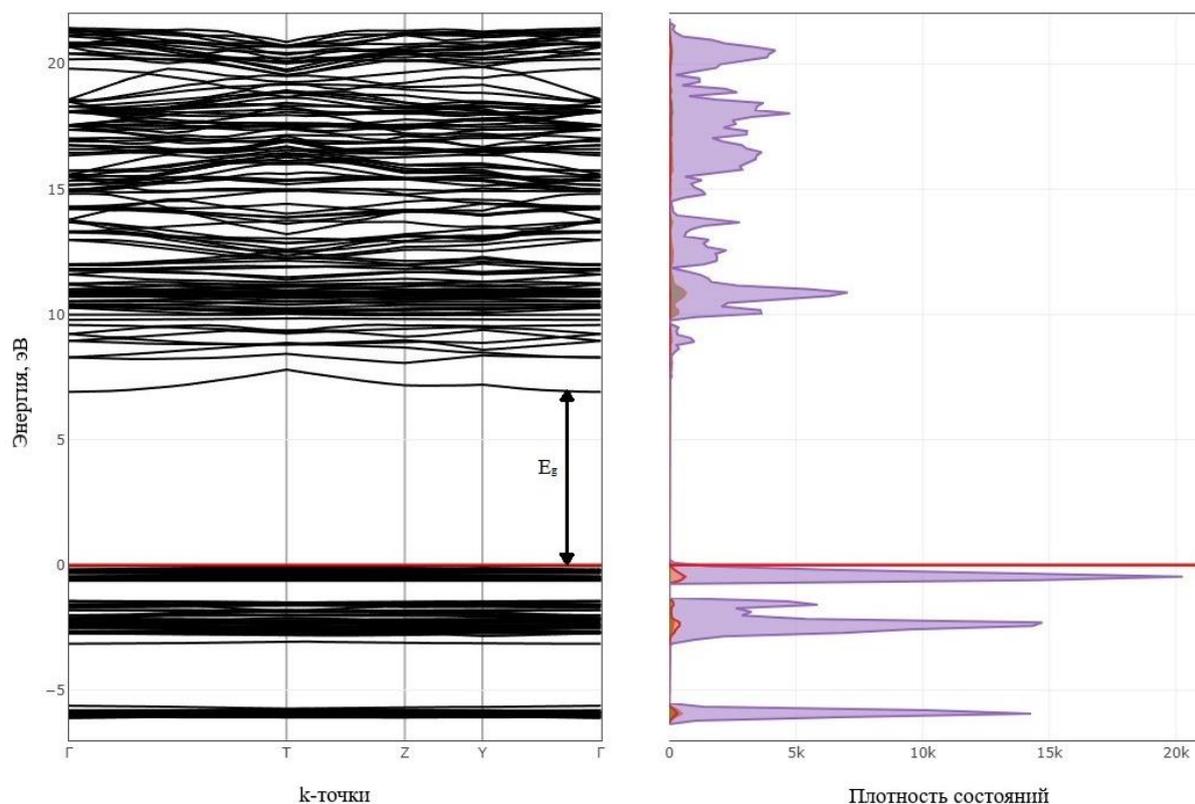


Рисунок 1. Плотность состояний и зонная структура до оптимизации.

Однако после геометрической оптимизации, когда структура кристалла адаптировалась к новым параметрам, ширина запрещенной зоны снизилась до 6,91 эВ, что тоже больше, чем значения в работе [9], но ближе на 0,38 эВ. Это уменьшение можно объяснить тем, что увеличившиеся межатомные расстояния и возросший объем кристалла привели к изменениям в энергетическом распределении валентных и проводящих электронов. Такие изменения ширины запрещенной зоны могут быть интерпретированы как результат перераспределения электронной плотности и перестройки энергетических зон вследствие давления или оптимизации геометрии. Увеличение объема (с 700,99 Å до 740,63 Å) и уменьшение плотности материала свидетельствуют о том, что межатомные взаимодействия стали слабее, что в свою очередь влияет на электронные переходы в кристалле. Меньшая ширина запрещенной зоны делает материал чуть более "податливым" для возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Плотность состояний и зонную структуру после оптимизации можно увидеть на рисунке 2.

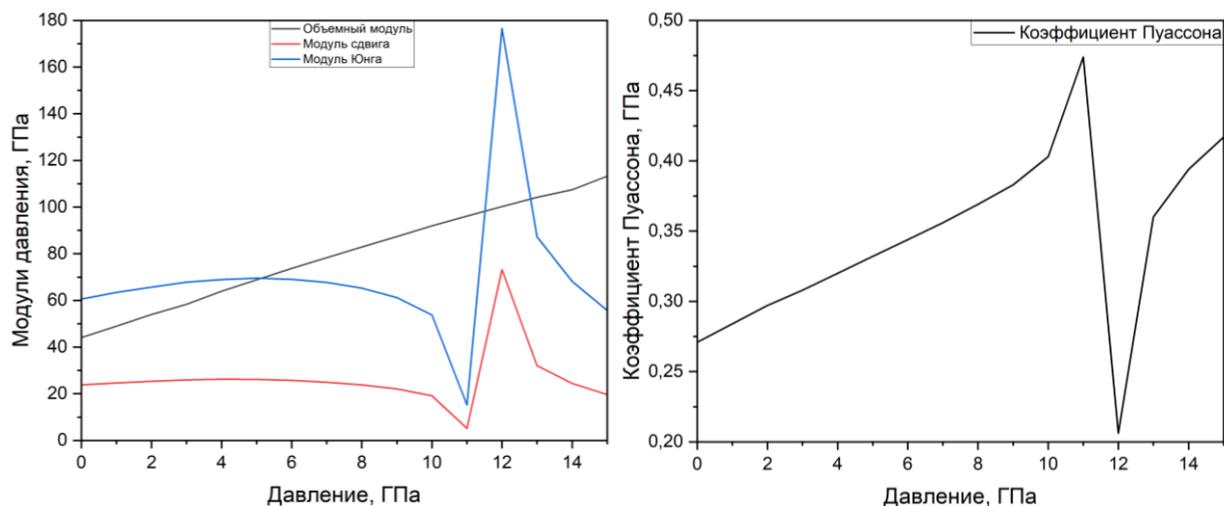


Рисунок 2. Плотность состояний и зонная структура после оптимизации.

1) Влияние гидростатического давления на упругие свойства до 15 ГПа.

Были проведены исследования упругих свойств кристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Вычисления модулей упругости, результаты которых показаны на графиках ниже, проводились при давлении от 0 до 15 ГПа.

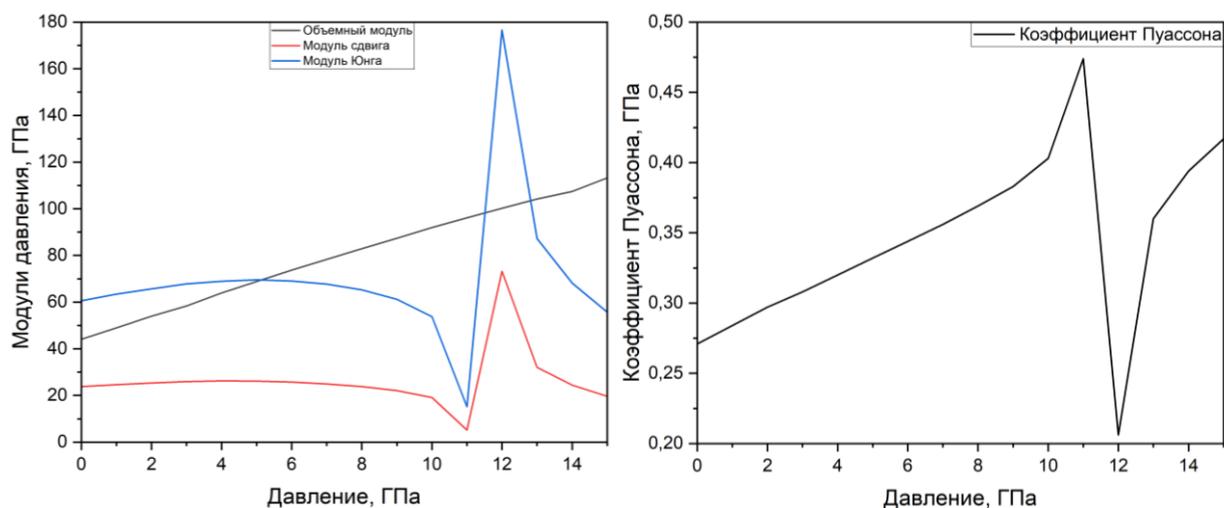


Рисунок 3. Зависимость модулей упругости от приложенного гидростатического давления.

Из рис.3 видно, что коэффициент Пуассона и все модули, кроме Объемного модуля упругости (модуль сдвига и модуль Юнга), с повышением давления доходят до критической точки при давлении 11 ГПа для коэффициента Пуассона, 4 ГПа для модуля сдвига и 5 ГПа для модуля Юнга.

Достижение критической точки может свидетельствовать о переходе в новый режим деформации. Это может быть связано с тем, что атомы в кристалле начинают перестраиваться или взаимодействовать по-другому при высоком давлении, что приводит к изменениям в упругих свойствах. Резкий спад коэффициента Пуассона при давлении 12 ГПа сопровождается изменением модулей Юнга и сдвига, что подтверждает начало фазового перехода. Это связано с перестройкой кристаллической решетки, при которой ослабевают связи между атомами, а материал утрачивает пластичность, переходя в хрупкое состояние.

Модуль сдвига отражает способность материала сопротивляться деформации при сдвиге. Его критическая точка при 4 ГПа указывает на то, что при этом давлении сдвиговые напряжения начинают вызывать значительные изменения в структуре кристалла. Модуль Юнга показывает жесткость материала. Критическая точка при 5 ГПа свидетельствует о том, что дальнейшее увеличение давления может привести к снижению жесткости.

Структура кристалла может становиться менее стабильной под действием повышенного давления, что может привести к смещению атомов и образованию дефектов в решетке. Понижение значений может сигнализировать о том, что кристалл переходит в другую фазу (например, аморфное состояние или другую кристаллическую решетку), где упругие свойства отличаются от начального состояния.

Видно, что после достижения определенной точки (второй критической точки) наблюдается резкий рост модулей. Это может указывать на то, что кристалл проходит через фазу, где его структура становится более упругой и жесткой. Кристаллические решетки могут упорядочиваться, что приводит к увеличению модуля сдвига и модуля Юнга. Увеличение упругих модулей после второй критической точки может указывать на повышение устойчивости к механическим деформациям. Из графика видно, что кристалл становится более прочным под высоким давлением, что может быть связано с образованием новых связей или изменением межатомных взаимодействий.

На рис.3 справа показано, как коэффициент Пуассона изменяется с увеличением давления. Его постепенный рост от 0,271 до 0,403 указывает на увеличение способности материала к боковому расширению при сжатии. Это явление характерно для материалов, демонстрирующих пластичное поведение на низких и средних давлениях. Однако резкий скачок коэффициента Пуассона до 0,474 при 11 ГПа может быть связан с критическим изменением структуры, после чего наблюдается резкое падение до 0,206 при 12 ГПа. Снижение коэффициента Пуассона, ниже значения 0,26[14], указывает на то, что ионные связи в кристалле ослабевают. Таким образом, данные коэффициента Пуассона отражают постепенное увеличение пластичности до 11 ГПа и её утрату при давлении выше 12 ГПа. Уже после 12 ГПа наблюдается восстановление пластичности материала, что совпадает с изменением коэффициента Пуассона и стабилизацией его значений на уровне 0,206. Эти изменения могут быть связаны с переходом кристалла в новое фазовое состояние, что подтверждается резкими изменениями упругих модулей, модификацией структуры кристаллической решетки и ослаблением межатомных взаимодействий.

Из полученных значений модулей упругости были получены данные, которые могут дать более углубленное понимание упругих свойств кристалла сульфата натрия. На рис.4 мы можем увидеть изменения твердости (Н) и критерия Пью (V/G) относительно приложенного давления.

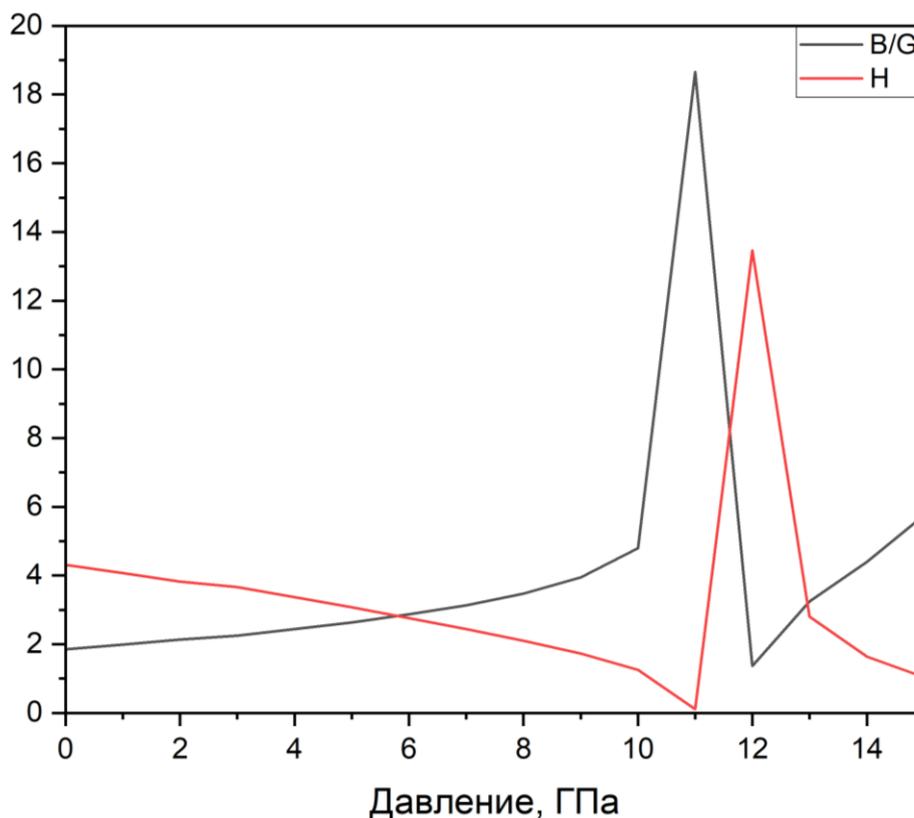


Рисунок 4. Влияние приложенного гидростатического давления на критерий Пью и твердость.

Нетрудно заметить, что при достижении 11 ГПа твердость материала очень близка к нулю, а именно 0,1053. После чего уже при значении в 12 ГПа видно резкое увеличение этого значения. Также из рис.4 видно, что отношение V/G, что описывает критерий Пью, для кристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеет значение 1,85 при 0 ГПа и 18,66 при 11 ГПа (самое высокое значение). При давлении 12 ГПа критерий Пью упал ниже 1,75, что сигнализирует о начале хрупкости материала [15]. Это указывает на то, что до 11 ГПа кристалл ведет себя как пластичный материал, но после достижения этого давления происходит существенное изменение его механических свойств, и материал становится хрупким. Дальнейшее повышение давления вызывает сложные структурные перестройки. Это подтверждается резкими изменениями в модуле сдвига и Юнга, а также критическим падением критерия Пью ниже 1,75.

Падение коэффициента Пуассона до 0,206 сопровождается резкими изменениями модулей Юнга и сдвига, а также критерием Пью (V/G), который падает ниже 1,75. Эти изменения подтверждают перестройку кристаллической структуры, приводящую к утрате пластичности и переходу материала в хрупкое состояние.

Было исследовано напряжение кристалла сульфата натрия и то, как значение напряжения реагирует на внешнее давление. Результаты вычисления можно видеть на рис.5. Из него видно, что напряжение постепенно растет до 2,38 при 9 ГПа, а это указывает на упругую деформацию материала – область, в которой кристалл подчиняется закону Гука (напряжение пропорционально деформации). Этот линейный рост продолжает до достижения пика, что может указывать на предел текучести, когда материал начинает переходить от упругой деформации к пластической.

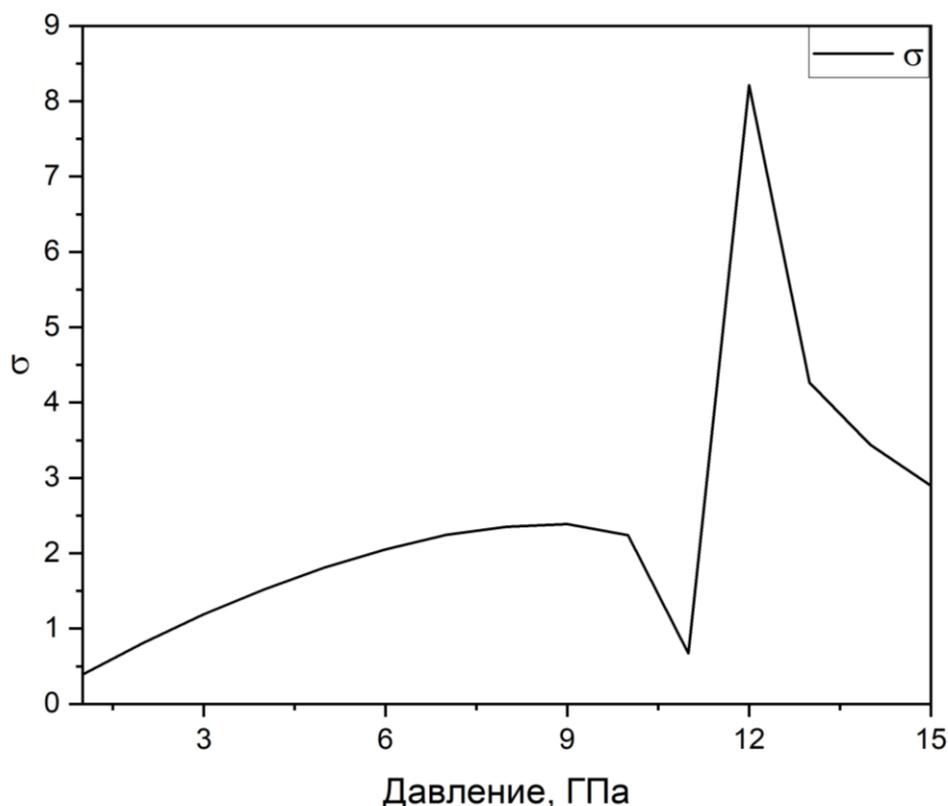


Рисунок 5. Зависимость напряжения кристалла сульфата натрия от приложенного гидростатического давления.

Резкое снижение до 0,67, при 11 ГПа, может свидетельствовать о структурном изменении материала, например, фазовом переходе или перестройке кристаллической решетки. Это может указывать на то, что после достижения критической точки кристалл больше не способен эффективно сопротивляться нагрузкам, и происходит временное ослабление напряжений. Далее нетрудно заметить, что сильный скачок до 8,214, при 12 ГПа, после падения может указывать на активизацию нового механизма деформации или на перестройку структуры. Это может свидетельствовать о начале новой фазы материала или усилении связей в кристалле под давлением, что позволяет ему снова выдерживать высокие напряжения. Дальнейшее постепенное снижение указывает на разрушение структуры или её неспособность сопротивляться дальнейшим нагрузкам. Это может быть связано с началом разрушения или дислокаций в материале.

Полученные в результате вычислений константы упругости представлены на графике ниже (рис. 6). На низких давлениях наблюдается рост констант упругости, что свидетельствует о высокой пластичности материала и его способности эффективно сопротивляться деформациям. Однако с увеличением давления и изменением значений упругих констант, особенно после достижения критического давления, можно ожидать снижение пластичности материала, сопровождающееся переходом в более хрупкое состояние.

Высокие значения нормальных модулей, таких как  $c_{11}$  и  $c_{22}$ , превышающие 100 ГПа, указывают на сильные ионные связи в кристалле, которые обеспечивают его устойчивость к нормальным нагрузкам [16]. В то же время значения сдвиговых модулей ( $c_{44}$ ,  $c_{55}$ ,  $c_{66}$ ) остаются на значительно более низком уровне. Это свидетельствует о том, что материал демонстрирует меньшую устойчивость к сдвиговым деформациям по сравнению с нормальными, что важно учитывать при прогнозировании механических свойств материала под различными нагрузками.

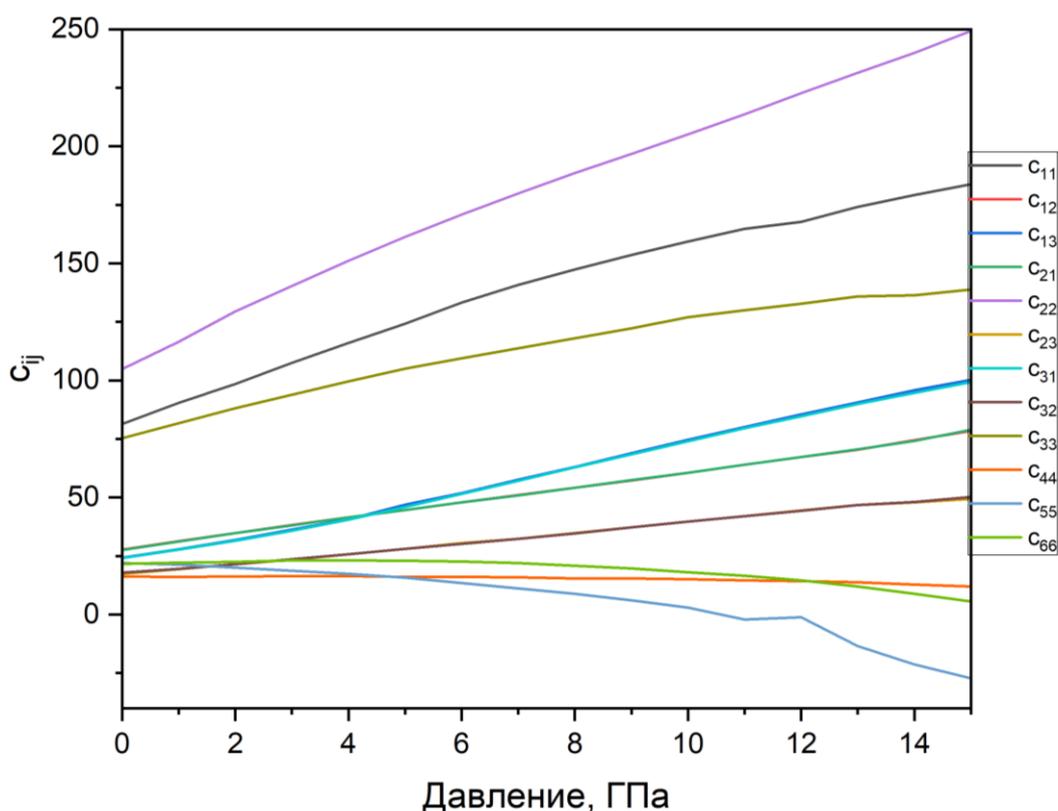


Рисунок 6. Зависимость констант упругости от приложенного гидростатического давления.

Из полученных данных о константах упругости были вычислены пьезоэластичные коэффициенты. Результаты вычислений предоставлены на таблице 1. Справа в таблице, для сравнения, указаны результаты работы [17].

Таблица 1. Пьезоэластичный коэффициент

$p_{ij}$	Полученные результаты	Результаты работы [17]	
		DFT	Experimental $T=298\text{K}$
$p_{11}$	7,0478	$8,5\pm 0,3$	$14,8\pm 1,6$
$p_{12}$	3,3911	$3,3\pm 0,1$	$2,1\pm 2,3$
$p_{13}$	4,8434	$4,7\pm 0,3$	$3,5\pm 1,6$
$p_{22}$	10,4703	$10,7\pm 0,2$	$14,6\pm 2,4$
$p_{23}$	2,1638	$1,8\pm 0,1$	$2,1\pm 1,7$
$p_{33}$	5,3277	$6\pm 0,1$	$9,3\pm 1,5$
$p_{44}$	-0,0929	$-0,3\pm 0,2$	$1\pm 0,3$
$p_{55}$	-1,6478	$-0,4\pm 0,3$	$0\pm 0,3$
$p_{66}$	-0,0834	$0,3\pm 0,1$	$1,9\pm 0,4$

Положительные значения основных пьезоэластичных коэффициентов ( $p_{11}$ ,  $p_{22}$ ,  $p_{33}$ ) указывают на наличие пьезоэлектрических свойств у кристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Отрицательные значения сдвиговых коэффициентов ( $p_{44}$ ,  $p_{55}$ ,  $p_{66}$ ) могут свидетельствовать о том, что материал более уязвим к сдвиговым деформациям и, возможно, не будет эффективно использоваться в приложениях, требующих устойчивости к сдвигам.

С повышением приложенного давления было обнаружено, что ширина запрещенной зоны начала расширяться до 7,65 эВ при 15 ГПа. Увеличение ширины запрещенной зоны,  $E_g$ , с повышением давления может указывать на более сильное связывание электронов в кристаллической решетке под давлением. Это может быть связано с повышением плотности атомов и изменением структуры кристалла, что делает электроны более "связанными" и, следовательно, требует большей энергии для перехода из валентной зоны в проводящую. Увеличение ширины запрещенной зоны с повышением прикладываемого давления можно увидеть на графике ниже (рис.7), а также справа график, на котором можно увидеть постепенное уменьшение объема кристалла.

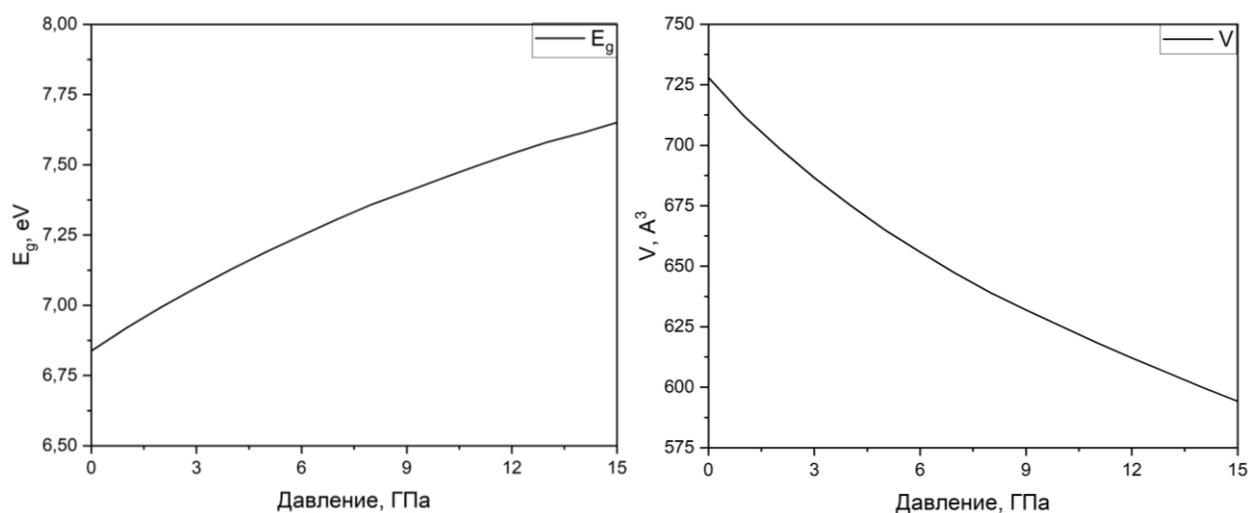


Рисунок 7. Зависимость  $E_g$  и объема от приложенного гидростатического давления.

2) Влияние прилагаемого давления, до 1 ГПа, на упругие свойства.

Также были проведены расчеты при приложенном давлении до 1 ГПа. На графике ниже (рис.8) представлены изменения значений модулей упругости и коэффициента Пуассона при давлениях от 0 до 1 ГПа.

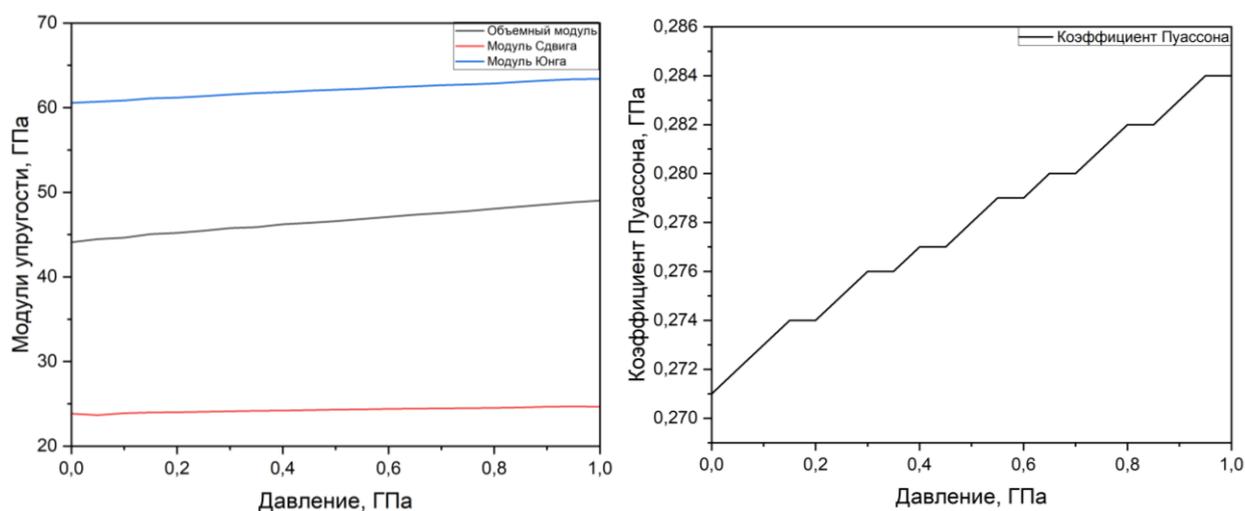


Рисунок 8. Изменение модулей упругости и коэффициента Пуассона относительно приложенного гидростатического давления.

Из рис.8 видно, что по мере увеличения прилагаемого давления значения модулей упругости и коэффициента Пуассона постепенно растут. Рост значений объемного модуля, модуля сдвига и Юнга указывают на устойчивость кристалла к деформациям при малых давлениях до 1 ГПа. Значение коэффициента Пуассона варьируется от 0,271 до 0,282, что указывает на его пластичность [14].

На основе полученных значений модулей упругости были сделаны выводы, которые помогают глубже понять механическое поведение кристалла сульфата натрия под воздействием давления. Представленные данные позволяют отследить изменения твердости (H) и критерия Пью (B/G) в зависимости от приложенного давления, что дает возможность оценить переходные процессы в кристалле при изменении условий. На графике ниже (рис.9) можно увидеть, как меняются вышеуказанные значения по мере увеличения давления.

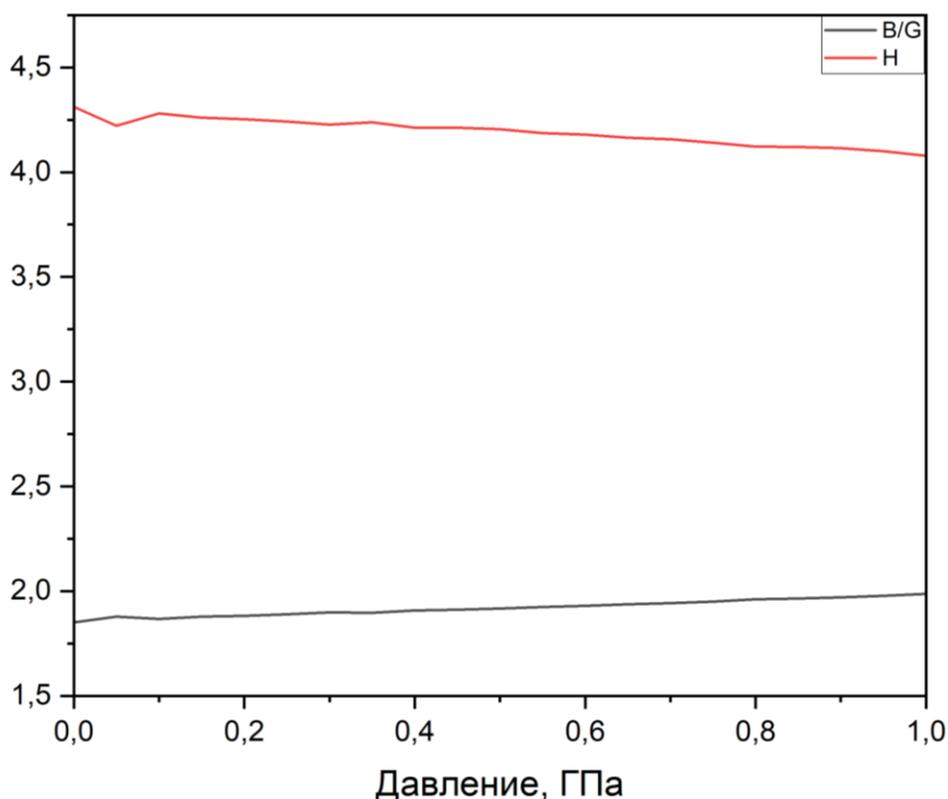


Рисунок 9. Изменение твердости и критерия Пью относительно приложенного гидростатического давления.

Из рис.9 видно, что соотношение B/G постепенно увеличивается с повышением давления от 0 ГПа до 1 ГПа, начиная с 1,85 и достигая значения 1,987 при 1 ГПа. Это указывает на постепенное увеличение пластичности кристалла с ростом давления. Значения  $B/G > 1,75$  во всём диапазоне показывают, что материал остаётся пластичным, но с повышением давления его пластичность возрастает, что может свидетельствовать о снижении хрупкости и большей устойчивости материала к деформациям. Также из графика выше видно, как значение твердости (H) кристалла постепенно уменьшается с повышением давления, что указывает на пластичность материала. Однако при давлениях от 0 до 0,1 ГПа можно заметить колебания твердости: с 4,31264 до 4,22239, при 0 и 0,05 ГПа, соответственно, и дальнейшим повышением до 4,27977 при 0,1 ГПа. Это может указывать на временное изменение механического поведения кристалла, возможно,

связанное с перестройкой кристаллической решётки или незначительной локальной нестабильностью. Такие колебания могут быть результатом малых структурных изменений под воздействием давления, что иногда приводит к кратковременной потере пластичности, прежде чем материал снова стабилизируется и становится более пластичным.

Так же, как и при давлениях от 0 до 15 ГПа, было исследовано напряжение при давлениях от 0 до 1 ГПа. Результаты вычислений представлены на графике ниже (рис.10). Из него можно видеть, как до прилагаемого давления в 0,75 ГПа напряжение кристалла постепенно растет до 0,32526, что указывает на подчинение закону Гука. При 0,8 ГПа напряжение падает до 0,30359, после чего снова растет при 0,85 ГПа до 0,32586 и продолжает расти с повышением прилагаемого давления.

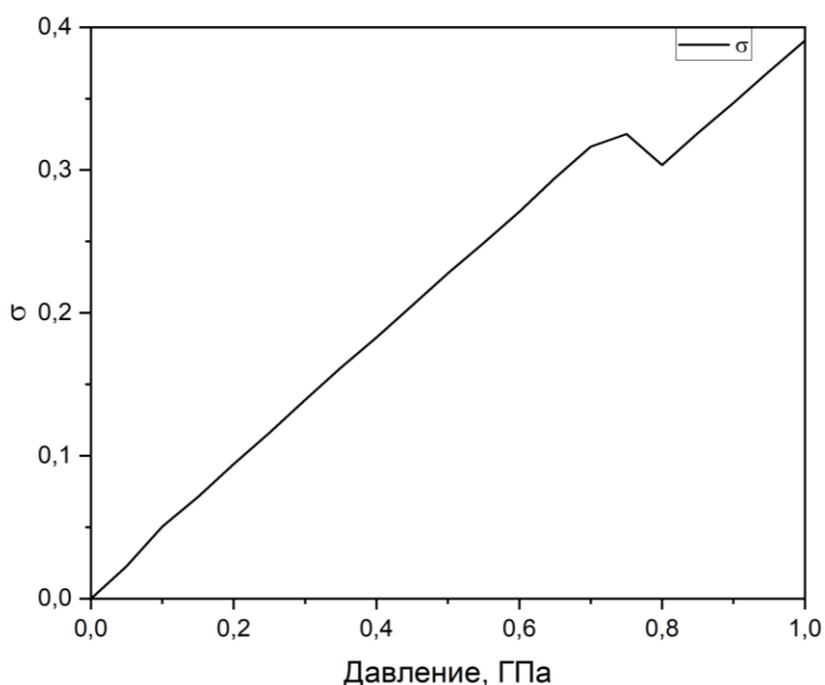


Рисунок 10. Зависимость напряжения кристалла сульфата натрия от приложенного гидростатического давления.

Такое поведение напряжения кристалла при давлениях от 0,75 до 0,85 ГПа может указывать на то, что кристаллу при достижении прилагаемого давления в 0,8 ГПа становится трудно эффективно сопротивляться нагрузкам, и происходит временное ослабление напряжения, после которого продолжается рост напряжения до 9 ГПа, что можно было видеть на рис.5.

При давлениях до 1 ГПа ширина запрещенной зоны и объем кристалла ведут себя так же, как и при давлениях до 15 ГПа, рис.7. Эту зависимость можно видеть на рис.11.

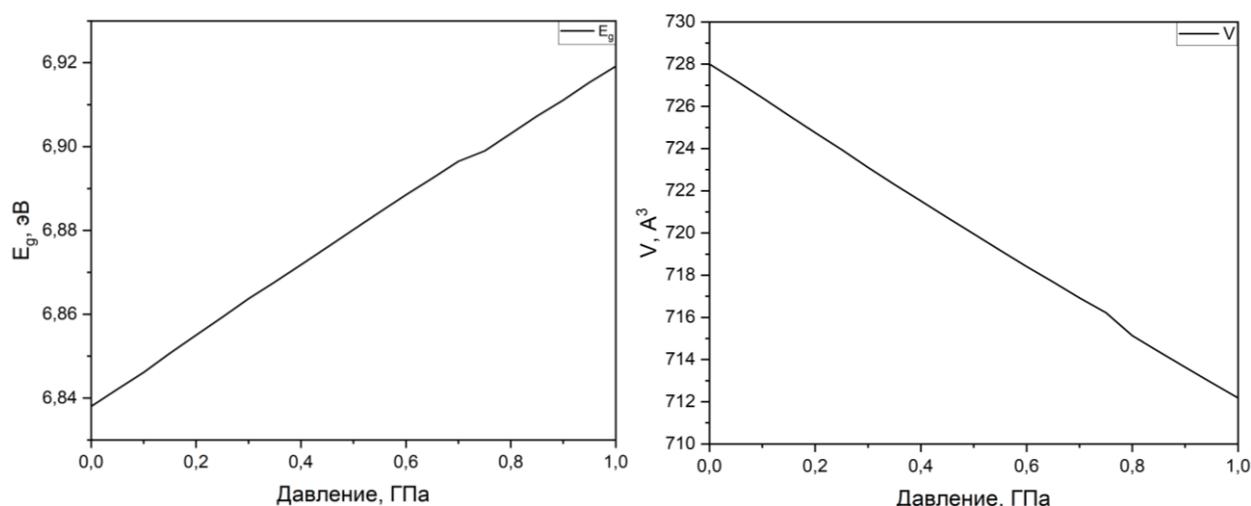


Рисунок 11. Изменение ширины запрещенной зоны (слева) и объема (справа) от приложенного гидростатического давления.

Как видно из рис.11, ширина запрещенной зоны постепенно растет по мере повышения прикладываемого давления с 6,838 до 6,9192 эВ, при 0 и 1 ГПа, соответственно. В то время как объем кристалла линейно уменьшается с 728,0051 до 712,1782Å<sup>3</sup>, при 0 и 1 ГПа, соответственно.

Ширина запрещенной зоны и её изменение под давлением (рис.7, рис.11) являются важными характеристиками, связанными с межатомными взаимодействиями в кристалле. Увеличение ширины запрещенной зоны с ростом давления отражает усиление связей между атомами, что сопровождается уменьшением объема кристалла. Эти изменения коррелируют с возрастанием модулей упругости, наблюдаемым на низких давлениях. Однако на более высоких давлениях резкие изменения ширины запрещенной зоны могут быть связаны с фазовыми переходами, что подтверждается снижением пластичности и изменением упругих констант. Таким образом, расчёт зонной структуры позволяет не только глубже понять механизмы структурной перестройки, но и связать их с изменениями механических свойств материала

Были вычислены константы упругости. Из полученных данных (рис.12) можно наблюдать некоторые важные изменения в зависимости от давления. При повышении давления от 0 до 1 ГПа значения модулей  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  и  $c_{33}$  (главные компоненты тензора) увеличиваются, что свидетельствует о возрастании сопротивления деформации в кристалле. Это говорит о том, что при повышении давления кристалл  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  становится более жестким, что типично для большинства кристаллов при сжатии.

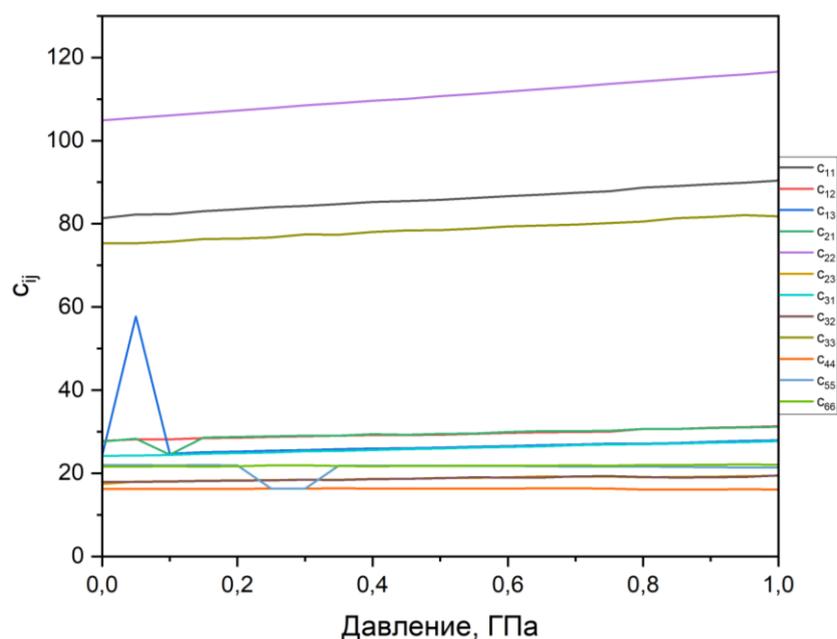


Рисунок 12. Зависимость констант упругости от приложенного гидростатического давления.

Однако были обнаружены некоторые аномалии, такие, как изменения в  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  и  $c_{23}$ , которые могут указывать на неравномерные изменения в межатомных связях или фазовые переходы. В статье [18] детально рассматриваются структуры и фазовые переходы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и было обнаружено, что фаза V стабильна при комнатной температуре и давлении ниже 0,07 ГПа.

В нашем исследовании у значений  $c_{12}$  и  $c_{13}$  наблюдаются резкие изменения (особенно скачки между значениями давления 0,05 ГПа и 0,15 ГПа). Это может указывать на локальные перестройки кристаллической структуры или аномальные изменения во взаимодействиях между атомами вдоль различных осей кристалла. Неравномерность в  $c_{23}$  может быть связана с различной реакцией кристалла на давление вдоль осей. Такое поведение может указывать на слабые межатомные силы в некоторых направлениях.

В работе [17] при повышении давления выше 0,07 ГПа (0,07-0,1 ГПа) был обнаружен фазовый переход V→III. Согласно данным из статьи, V проявляет исключительную медлительность переходов, что подтверждает сложность её трансформации.

## Заключение

В данном исследовании методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала HSE06 были проведены расчеты упругих свойств кристалла сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) при давлении от 0 до 15 ГПа. Были выявлены важные закономерности и аномалии в поведении упругих модулей и критериев пластичности.

Низкие давления (до 1 ГПа): Значения упругих констант постепенно возрастают, что свидетельствует об усилении межатомных взаимодействий с увеличением

давления. Заметны скачки в значениях констант  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{23}$ , что указывает на локальные перестройки в структуре вдоль осей. Несмотря на то, что значения большинства модулей изменяются относительно плавно, между 0,05 и 0,15 ГПа наблюдается уменьшение критерия Пью (B/G), что может сигнализировать о локальной пластичности в кристалле при определенных давлениях.

Средние и высокие давления (до 15 ГПа): Модули упругости увеличиваются, но на высоких давлениях начинается постепенный переход к более хрупкому поведению кристалла. Это можно видеть в снижении значений критерия Пью (B/G), который падает ниже 1,75 на давлениях около 12 ГПа, что свидетельствует о начале разрушения кристалла и его переходе к хрупкому состоянию.

Диаграммы упругости на рисунках 5 и 10 позволяют раскрыть физическую суть данного исследования. Наблюдаемая динамика изменения напряжения в зависимости от гидростатического давления соответствует известной диаграмме упругости. Таким образом, можно определить значения пределов пропорциональности, упругости, текучести и прочности.

Анализ показывает, что давление оказывает комплексное влияние на структуру кристалла: сначала упругость возрастает с некоторыми локальными аномалиями, но затем кристалл становится все более подвержен разрушению на высоких давлениях.

### **Благодарность**

Это исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19680240).

### **Вклад авторов**

**Салиходжа Ж.М.** – проведение основных экспериментов, написание текста статьи, интерпретация результатов исследования, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

**Нурахметов Т.Н.** – анализ результатов экспериментов, критический пересмотр его содержания, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

**Кайнарбай А.Ж.** – анализ результатов экспериментов, критический пересмотр содержания статьи, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

**Абуова Ф.У.** – проведение расчетов, анализ экспериментальных данных, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

**Ахмедов А.С.** – проведение основных квантово-химических расчетов, написание текста статьи, интерпретация результатов исследования.

**Сулеймен Р.Н.** – анализ результатов экспериментов, критический пересмотр содержания статьи, согласие нести ответственность за все аспекты работы.

**Байрбаева Г.Б.** – анализ полученных результатов в ходе проведения квантово-химического моделирования.

### Литература

1. Omer F, Abdulla Y, Noh A. M. Preparation and Thermoluminescence Properties of Polycrystalline  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  composite//Brazilian Journal of Radiation Sciences, 2024, 12(1), e2322-e2322. DOI: <https://doi.org/10.15392/2319-0612.2024.2322>. – журнал на англ языке
2. Rasmussen S. E., Jørgensen J. E., Lundtoft B. Structures and phase transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Journal of Applied Crystallography, 1996, 29(1), 42–47. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895008818>. – журнал на англ языке
3. Choi B. K., Lockwood D. J. "Peculiarities of the structural phase transitions in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (V): A Raman scattering study//Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(38), 6095. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/38/013>. – журнал на англ языке
4. Correcher V., et al. Luminescence emission spectra in the temperature range of the structural phase transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(7), 1431–1438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.08.008>. – журнал на англ языке
5. Proydakova V. Y., et al. Sodium sulfate polymorphism// Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 67(7), 970–977. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023622070208>. – Журнал на англ языке
6. Abul-Hail R. C., Abdallah M. K. Characterization of TL-D200 and TL-D100 for Thermoluminescent Radiation Dosimetry// International Journal of Engineering and Technical Research, 2018, 8(5), 264817. – журнал на англ языке
7. Pandey A., Sahare P. D. Thermoluminescence characteristics of  $\text{LiNaSO}_4$  doped with rare earths Eu and Dy//physica status solidi (a), 2003, 199(3), 533–540. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200306655>. – журнал на англ языке
8. Нурахметов Т.Н., Бахтизин Р.З., Салиходжа Ж.М., Жунусбеков А.М., Кайнарбай А.Ж., Дауренбеков Д.Х., Садыкова Б.М., Жанылысов К.Б., Юсупбекова Б.Н. Зонная структура сульфатов щелочных металлов//Вестник ЕНУ им. Л. Н. Гумилева. Сер.: Физика. Астрономия. 2019. 1(126). С. 56–66. – журнал на англ языке
9. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., Alibay T.T., Sadykova B.M., Zhangylyssov K.B., Yussupbekova B.N., Tolekov D.A. Intrinsic emission and electron-hole trapping centers in irradiated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Optik, 2021, 242, 167081. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167081>. – журнал на англ языке
10. Nurakhmetov T.N., Alibay T.T., Zhangylyssov K.B., Daurenbekov D.H., Salikhodzha Zh.M., Shamiyeva R.K., Sadykova B.M., Yussupbekova B.N., Tolekov D.A. Energy Transfer in the  $\text{CaSO}_4$ -Dy Thermoluminescent Dosimeter from the Excited State of the  $\text{SO}_4^{2-}$  Anionic Complex to the Impurities//Crystals, 2023, 13, 1596. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13111596>. – журнал на англ языке
11. Secco R.A., Secco E. A. Effect of pressure on the electrical conductivity,  $\text{Na}^+$ -ion transport, in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992, 53(6), 749–753. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90184-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90184-F). – журнал на англ языке
12. Krukau A.V., et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals//The Journal of Chemical Physics, 2006, 125(22). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2404663>. – журнал на англ языке
13. Zachariasen W.H., Ziegler G. E.//The crystal structure of anhydrous sodium sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ," Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1932, 81(1–6), 92–101. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.92>. – журнал на англ языке
14. Kishore N., Nagarajan V., Chandiramouli R. Mechanical and electronic properties under high pressure on ternary AlGaIn and InGaIn compounds – a first-principles perspective//Materials Research Express, 2018, 6(1), 015052. – журнал на англ языке

15. Pugh S. F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals//The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367), 823-843. – журнал на англ языке

16. Katsnelson M. I., et al. Structure, elastic moduli, and thermodynamics of sodium and potassium at ultrahigh pressures//Physical Review B, 2000, 61(21), 14420. – журнал на англ языке

17. Arbeck D., et al. Elastic stiffness coefficients of thenardite and their pressure and temperature dependence//Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2012, 227(8), 503-513. – журнал на англ языке

18. Pistorius C. W. F. T. Phase diagrams of sodium sulfate and sodium chromate to 45 kbar//The Journal of Chemical Physics, 1965, 43(8), 2895-2898. – журнал на англ языке

Дж.М. Салиходжа<sup>1</sup>, Т.Н.Нұрахметов<sup>1</sup>, А.Ж.Қайнарбай<sup>1</sup>, Ф.У.Абуова\*<sup>1</sup>, А.С. Ахмедов<sup>1</sup>,  
Р.Н. Сүлеймен<sup>1</sup>, Г.Б. Байырбаева<sup>1</sup>

*Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

### **$\text{Na}_2\text{SO}_4$ -V кристалының серпімділік қасиеттерін DFT әдісімен зерттеу**

**Аңдатпа.** Бұл мақала гибридті функционалды HSE06 көмегімен тығыздық функционалдық теориясы (DFT) бойынша легирленген  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  кристалының серпімділік қасиеттерін зерттейді. Жұмыс тиімдірек термолюминесцентті дозиметрлерді (ТЛД) жасау мақсатында әртүрлі қысымдардағы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  механикалық сипаттамаларын түсінуге бағытталған. Нәтижелер 15 ГПа дейінгі қысымда материалдың икемділігі мен серпімділігіне әсер ететін бірқатар құрылымдық өзгерістер орын алатынын көрсетеді. Кристалдың мінез-құлқын өзгертетін сыни нүктелерді анықтау маңызды жетістік болды: пластиктен сынғыш күйге өту шамамен 12 ГПа қысымда жүреді. Мақалада қысым астында кристалдық деформацияны басқаратын механизмдер егжей-тегжейлі сипатталған және фазалық ауысу мүмкіндігі қарастырылған. Бұл нәтижелер  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ды радиациялық дозиметрияда және материалдың механикалық кедергісі маңызды болып табылатын басқа қолданбаларда болашақта пайдалану үшін маңызды әсер етеді.

**Түйін сөздер:** Натрий сульфаты, кристаллдар, термолюминесценция, кванттық химиялық модельдеу, тығыздықтың функционалдық теориясы.

Zh.M. Salikhodja<sup>1</sup>, T.N. Nurakhmetov<sup>1</sup>, A.Zh. Kainarbay<sup>1</sup>, F.U. Abuova\*<sup>1</sup>,  
A.S. Akhmedov<sup>1</sup>, R.N. Suleimen<sup>1</sup>, G.B. Bairbayeva<sup>1</sup>

*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

### **Study of elastic properties of $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -V crystal by DFT method**

**Abstract.** This paper studies the elastic properties of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  crystal using the density functional theory (DFT) method with the HSE06 hybrid functional. The work aims to understand the mechanical characteristics of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at different pressures in order to develop more efficient thermoluminescent dosimeters (TLDs). The results show that at pressures up to 15 GPa, a number of structural changes occur that affect the plasticity and elasticity of the material. An important achievement was the identification

of critical points at which the crystal changes its behavior: the transition from a plastic to a brittle state occurs at a pressure of about 12 GPa. The paper details the mechanisms governing the deformation of the crystal under pressure and discusses the possibility of phase transitions. These findings have important implications for the future use of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in radiation dosimetry and other applications where the material's resistance to mechanical stress is critical.

**Keywords:** Sodium sulfate, crystals, thermoluminescence, quantum chemical modeling, density functional theory.

## References

1. Omer F., Abdulla Y., Noh A. M. Preparation and Thermoluminescence Properties of Polycrystalline  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  composite//Brazilian Journal of Radiation Sciences, 2024, 12(1), e2322-e2322. DOI: <https://doi.org/10.15392/2319-0612.2024.2322>.
2. Rasmussen S. E., Jørgensen J. E., Lundtoft B. Structures and phase transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Journal of Applied Crystallography, 1996, 29(1), 42–47. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895008818>.
3. Choi B. K., Lockwood D. J. "Peculiarities of the structural phase transitions in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (V): A Raman scattering study//Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(38), 6095. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/38/013>.
4. Correcher V., et al. Luminescence emission spectra in the temperature range of the structural phase transitions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(7), 1431–1438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.08.008>.
5. Proydakova V. Y., et al. Sodium sulfate polymorphism// Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 67(7), 970–977. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023622070208>.
6. Abul-Hail R. C., Abdallah M. K. Characterization of TL-D200 and TL-D100 for Thermoluminescent Radiation Dosimetry// International Journal of Engineering and Technical Research, 2018, 8(5), 264817.
7. Pandey A., Sahare P. D. Thermoluminescence characteristics of  $\text{LiNaSO}_4$  doped with rare earths Eu and Dy//physica status solidi (a), 2003, 199(3), 533–540. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200306655>.
8. Nurakhmetov T.N., Bakhtizin R.Z., Salikhjoja Zh.M., Zhunusbekov A.M., Kainarbai A.Zh., Daurenbekov D.Kh., Sadykova B.M., Zhanalysov K.B., Yusupbekova B.N. "Zonnaya struktura sul'fatov shchelochnykh metallov," [Band Structure of Alkali Metal Sulfates] Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics. Astronomy Series- 2019- №1(126)- p. 56–66. [In Russian]
9. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., Alibay T.T., Sadykova B.M., Zhangylyssov K.B., Yussupbekova B.N., Tolekov D.A. Intrinsic emission and electron-hole trapping centers in irradiated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ //Optik, 2021, 242, 167081. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167081>.
10. Nurakhmetov T.N., Alibay T.T., Zhangylyssov K.B., Daurenbekov D.H., Salikhodzha Zh.M., Shamiyeva R.K., Sadykova B.M., Yussupbekova B.N., Tolekov D.A. Energy Transfer in the  $\text{CaSO}_4$ -Dy Thermoluminescent Dosimeter from the Excited State of the  $\text{SO}_4^{2-}$  Anionic Complex to the Impurities//Crystals, 2023, 13, 1596. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13111596>.
11. Secco R. A., Secco E. A. Effect of pressure on the electrical conductivity,  $\text{Na}^+$ -ion transport, in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1992, 53(6), 749–753. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90184-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90184-F).

12. Krukau A. V., et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals//The Journal of Chemical Physics, 2006, 125(22). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2404663>.
13. Zachariassen W. H., Ziegler G. E.//The crystal structure of anhydrous sodium sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ," Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1932, 81(1–6), 92–101. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.92>.
14. Kishore N., Nagarajan V., Chandiramouli R. Mechanical and electronic properties under high pressure on ternary AlGaN and InGaN compounds—a first-principles perspective//Materials Research Express, 2018, 6(1), 015052.
15. Pugh S. F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals//The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367), 823–843.
16. Katsnelson M. I., et al. Structure, elastic moduli, and thermodynamics of sodium and potassium at ultrahigh pressures//Physical Review B, 2000, 61(21), 14420.
17. Arbeck D., et al. Elastic stiffness coefficients of thenardite and their pressure and temperature dependence//Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2012, 227(8), 503–513.
18. Pistorius C. W. F. T. Phase diagrams of sodium sulfate and sodium chromate to 45 kbar//The Journal of Chemical Physics, 1965, 43(8), 2895–2898.

#### **Сведения об авторах:**

**Салиходжа Ж.М.** – к.ф.-м.н., доцент кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Нурахметов Т.Н.** – д.ф.-м.н., профессор кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Кайнарбай А.Ж.** – к.ф.-м.н., заведующий кафедрой технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Абуова Ф.У.** – автор для корреспонденции, PhD, доцент кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Ахмедов А.С.** – магистрант 2 курса, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Сулеймен Р.Н.** – PhD, доцент кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

**Байрбаева Г.Б.** – преподаватель кафедры теплоэнергетики, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

#### **About the authors:**

**Salikhodzha Zh.M.** – PhD, Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Nurakhmetov T.N.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Kainarbay A.Zh.** – PhD, Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Abuova F.U.** – corresponding author, PhD, Associate Professor, Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Akhmedov A.S.** – 2nd year Master's student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Suleimen R.N.** – PhD, Associate Professor, Department of Technical Physics L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Bayrbaeva G.B.** – Lecturer, Department of Thermal Power Engineering, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Салиходжа Ж.М.** – ф.-м.ғ.к., техникалық физика кафедрасының доценті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

**Нұрахметов Т.Н.** – физика-математика ғылымдарының докторы, техникалық физика кафедрасының профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

**Қайнарбай А.Ж.** – ф.-м.ғ.к., техникалық физика кафедрасының меңгерушісі, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің техникалық физика кафедрасының доценті, Астана, Қазақстан

**Абуова Ф.У.** – хат-хабар авторы, PhD, «ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар» кафедрасының доценті, Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

**Ахмедов А.С.** – 2 курс магистранты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

**Сүлеймен Р.Н.** – PhD, техникалық физика кафедрасының доценті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

**Байырбаева Г.Б.** – Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің «жылу энергетикасы» кафедрасының оқытушысы, Астана, Қазақстан



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).