

СВЯЗЬ МЕЖДУ МОДУЛЕМ СДВИГА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Н.Беломестных, Ю.Н.Сухушин

Аннотация

С использованием экспериментальных данных по температурной зависимости упругих постоянных монокристаллов щелочногалоидного ряда (исключая CsF) рассмотрена применимость формулы Качинского [1] для определения температурной зависимости поверхностной энергии граней (100), (110) и (111) этих кристаллов. Результаты расчета привлекаются для понимания анизотропии физико-механических свойств.

Поверхностная энергия является одним из важнейших физико-механических свойств твердого тела и основной характеристикой его поверхности. Представление о поверхностной энергии и использование ее значений широко дается в ряде важных физико-химических теорий (топохимии, теории адсорбции, энергетической теории гетерогенного катализа и др.). Однако надежных экспериментальных методов ее измерения для твердых кристаллических тел в настоящее время не существует. Поэтому несомненный интерес представляют исследования связи поверхностной энергии с некоторыми характеристиками твердых веществ для определения ее значений косвенными методами.

Было показано [1,2], что модуль сдвига определяется объемной плотностью энергии взаимодействия частиц, а с поверхностной энергией металлов связан соотношением

$$\sigma = \beta G \gamma, \quad (1)$$

где β — постоянный коэффициент, G — модуль сдвига, γ — межатомное расстояние.

Подобного рода соотношения между энергетическими характеристиками твердых веществ и их упругими свойствами (например, [2,3])

были подвергнуты проверке нами для щелочногалоидных соединений и некоторых твердых растворов на их основе; расчеты показали, что получающиеся значения энергии решетки и энергии связи имеют хорошее соответствие с табличными [4]. Как дальнейшее расширение указанных корреляций имеет смысл распространение (I) на другие классы соединений для различных кристаллографических направлений как функцию температуры:

$$\sigma_{(hke)}(T) = \beta G_{[hke]}(T) z_{[hke]}(T), \quad (2)$$

где $\sigma_{(hke)}(T)$ – температурная зависимость поверхностной энергии для различных граней кристалла;

$G_{[hke]}(T)$ – температурная зависимость модуля сдвига по кристаллографическому направлению;

$z_{[hke]}(T)$ – температурная зависимость кратчайшего межатомного расстояния в этом направлении.

Проверка (2) для кристаллов щелочногалоидного ряда облегчается тем, что с одной стороны для них имеются экспериментальные данные по упругим постоянным в зависимости от температуры, а с другой – довольно значительное число работ, посвященных теоретическому вычислению поверхностной энергии. Имеющиеся экспериментальные данные по поверхностной энергии, как правило, находятся в плохом соответствии с теоретическими [5,6].

Модули сдвига при данной температуре определялись через коэффициенты упругости по известным соотношениям [7].

Зависимость межатомного расстояния от температуры рассчитывалась с использованием коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$:

$$z(T) = z_0 (1 + \alpha(T) T), \quad (3)$$

где z_0 – межатомное расстояние при 0°K.

Величина β была принята 0,06, как и в [8].

Соотношения между кратчайшими межатомными расстояниями по различным кристаллографическим направлениям, как известно, составляют:

$$z_{[110]} = \sqrt{2} z_{[100]}, \quad z_{[111]} = \sqrt{3} z_{[100]} \quad \text{и}$$

$$z_{[110]} = \sqrt{2} z_{[100]}, \quad z_{[111]} = \frac{\sqrt{3}}{2} z_{[100]}$$

для соединений со структурой типа $NaCl$ и $CsCl$, соответственно.

В табл. I приведены результаты расчета поверхностной энергии граней (100) и (110) кристаллов щелочногалогидного ряда при 0°K, грани (100) при температуре плавления^{I)} и температурного коэффициента поверхностной энергии, грани (100) по расчетам Задумкина С.Н. [9] и экспериментально полученного для расплава [10] .

Расчеты этих же величин по (2) для граней куба, ромбического додекаэдра и октаэдра при температуре 0°K, 293°K и $T_{пл}$ представлены в таблице 2. Для определения модуля сдвига при 0°K и $T_{пл}$ использовались экстраполированные к этим температурам экспериментальные данные температурных зависимостей упругих постоянных (коэффициентов упругости), за исключением LiJ , для которого были взяты оценочные значения упругих постоянных при 0°K и температурный коэффициент из [11] . Данные по γ_0 , $\alpha(T)$ и $T_{пл}$ были взяты из [12 - 14] .

Сравнение результатов двух таблиц показывает в целом, что расчет по (2) дает правильное распределение по величинам поверхностных энергий соединений щелочногалогидного ряда, а получающиеся значения поверхностной энергии и температурных коэффициентов ее приемлемы.

По теории М.Борна [15] и Я.И.Френкеля [16] для галогидных солей щелочных металлов $\frac{\sigma_0(110)}{\sigma_0(100)} = 2,5$; $\frac{\sigma_0(111)}{\sigma_0(100)} = 5,81$, а экспериментальные данные по В.Д.Кузнецову [5,6] $\frac{\sigma(110)}{\sigma(100)} = \sqrt{2}$;

$$\frac{\sigma(111)}{\sigma(100)} = \sqrt{3}.$$

Расчет по (2) показывает, что отношения поверхностных энергий граней кристаллов меняются с изменением температуры и состава соединения, оставаясь приблизительно постоянными при данной температуре для ряда соединений с одинаковым металлическим ионом.

Хотя температурная зависимость поверхностной энергии кристаллов вида (2) не является вполне корректной, тем не менее выводы из результатов табл. 2 для рассмотренных соединений не противоречат известным фактам. Для всех соединений при 0°K поверхностная энергия граней (100) оказалась наименьшей, что согласуется с наличием плоскостей спайности для них по граням куба. Однако с изменением температуры минимальное значение поверхностной энергии грани (100) для некоторых соединений не сохраняется. Так, например, для

I) В работе под $T_{пл}$ понимается температура, численная величина которой сколь угодно близка к истинной.

литиевых соединений уже при комнатной температуре поверхностные энергии граней (100) и (110) примерно совпадают. Из простейших экспериментов известно, что при сверлении грани (100) монокристалла LiF возникают трещины под углом 45° , т.е. по направлениям плоскостей (110). О наблюдении вторичных плоскостей скола (110) при определенных условиях указано, к примеру, в обзоре Гилмана Л. [17]. Для кристаллов $NaCl$, $NaBr$, NaI $\sigma(100)$ и $\sigma(110)$ выравниваются вблизи температуры плавления. В опытах М.А.Большаниной [6] с ударами шариков для кристаллов каменной соли действительно наблюдалась инверсия направления развития трещин, правда, при $200^\circ C$.

Температурную зависимость поверхностной энергии граней кристаллов, согласно (2) можно считать линейной. Действительно, модули сдвига от температуры имеют линейную зависимость (за исключением небольшого диапазона температуры вблизи $0^\circ K$) и монотонно убывают с ее ростом, а нелинейность $\alpha(T)$ и его вклад в общую температурную зависимость $\sigma(T)$ весьма невелики. Из табл. 2 видно, что $\frac{d\sigma}{dT} = const$ для одноименных граней кристаллов с одинаковым катионом, что, впрочем, и следовало ожидать при расчете по (2), так как изменение упругой анизотропии с температурой щелочно-галогидных соединений определяется в первую очередь типом металлического иона [18].

При температуре плавления поверхностная энергия грани (100) для большинства соединений оказалась в удовлетворительном согласии с вычисленной Бимоллером [19] и экспериментально определенной Егером [10].

При сравнении с экспериментальными значениями поверхностной энергии можно отметить, как удовлетворительное согласие ($\sigma(100) = 300 \text{ эрг. см}^{-2}$ для $NaCl$ при комнатной температуре [5]), так и плохое ($\sigma(100) = 340 \text{ эрг. см}^{-2}$ для LiF при $196^\circ C$) [17].

Необходимо отметить, что расчет по (2) с наибольшей точностью выполнен для $\sigma(100)$ при комнатной температуре, так как в этом случае $G(100)$ дается непосредственно экспериментом и отсутствует экстраполяция упругих постоянных к предельным температурам.

Таким образом, имеется вполне реальная возможность определения поверхностной энергии из упругих постоянных косвенными методами, например, ультразвуковыми. При этом не требуется разрушения поверхности образца либо его внутренних частей, на чем основано большинство экспериментальных методов определения поверхностной энергии.

Т а б л и ц а I

Поверхностная энергия граней (110), (100) галогенидов щелочных металлов по расчетам ряда авторов для 0°K и $T_{\text{пл}}$ в эрг.см⁻² и ее температурный коэффициент в эрг.см⁻².град⁻¹

Соль	LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	CsCl	CsBr	CsJ	Автор
	-	-	-	-	-	150	119	96	-	107	92	75	-	-	-	-	-	-	-	[15]
						164	140	107		121	118	83								[16]
						210	174	-	-	-	115	113								[20]
	255 140				202	114	106	88	143	97	89	78	132	98	91	80				[10]
(100)	532 226				314	172	150	117	203	127	106	120								[9]
0°K	237 216	227	205		227	213	186	175	217	167	157	141								[21]
	205 212	200	176		205	184	173	155	207	155	146	132	197	150	140	122				[22]
	289 251	226	200		266	211	192	170	226	175	159	141	213	166	150	133				[23]
	142 107	86	73		221	158	138	118	188	145	130	113	176	140	125	110				[24]
	962 599	515	280		712	470	413	349	528	367	362	279	473	337	301	259	257	234	207	[23]
(110)	588 340	425	226		555	354	304	252	423	298	262	222	380	277	246	210	219	200	175	[24]
T _{пл.}	(100) 255 138	-	87		203	114	106	85	145	100	89	82	135	92	96	74	92	-	-	74 [19]
dσ/dT	(100) 014 008	-	-		011	007	007	-	008	006	005	005	-	-	-	-	-	-	-	[9]
	012 007	-	-		010	007	007	-	009	007	007	006	-	-	-	-	-	-	-	[10]

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета по (2) σ в эрг.см⁻² для трех температур и $-\frac{d\sigma}{dT}$ в эрг.см⁻² . град⁻¹

Соли	LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	CsCl	CsBr	CsJ	
Источник C _{ij}	[25]	[26]	[27]	[11]	[25]	[25]	[26]	[28]	[26]	[25]	[25]	[25]	[11]	[29]	[26]	[30]	[31]	[25]	[25]	
0°K	(100)	885	428	349	285	453	332	197	160	214	128	113	88	180	102	87	73	224	229	213
	(110)	994	504	430	347	880	425	362	296	426	280	247	186	383	224	199	182	382	332	350
	(111)	1128	580	501	403	574	484	401	602	426	394	285	574	328	304	244	250	206	224	
293°K	(100)	786	399	323	354	406	223	181	149	209	122	105	84	162	99	84	68	178	172	155
	(110)	794	396	322	252	652	375	308	252	394	252	223	179	358	213	185	158	320	294	259
	(111)	848	441	356	278	819	458	405	372	538	364	324	262	535	314	277	204	213	195	168
T _m	(100)	664	300	268	212	324	163	154	118	178	110	88	72	118	86	71	59	69	56	65
	(110)	430	466	556	85	423	193	115	127	292	169	142	112	285	158	120	72	159	123	133
	(111)	446	122	53	102	502	198	88	144	362	213	182	142	420	163	141	95	122	91	96
$\frac{d\sigma}{dT}$	(100)	017	017	011	010	009	007	004	005	003	002	003	002	006	002	002	002	018	019	015
	(110)	050	039	051	040	025	025	027	021	012	011	012	010	010	008	010	014	026	028	021
	(111)	038	045	048	042	030	031	033	030	017	017	017	014	015	018	012	015	015	017	012

Это особенно важно при последующем распространении описанного метода на соединения, испытывающие разложение при механическом разрушении, для которых к тому же неприменим и метод теплоты растворения. Определение поверхностной энергии через модуль сдвига позволяет сравнительно просто рассмотреть ее зависимость от различных внешних условий, например, температуры. Учитывая возможность определения энергии решетки и энергии связи через упругие характеристики вещества, можно заключить, что энергетика некоторых твердых веществ может быть определена в рамках одного экспериментального метода.

Л и т е р а т у р а

1. G.C.Kuczynski. J. Appl. Phys., 24, 1250, 1953.
2. С.В.Немилов. ЖФХ, 12, 1391, 1968; ДАН СССР, 181, 1427, 1968.
3. E.R.Fitzgerald, T.W.Wright. Phys. stat. Solidi, 24, 37, 1967.
4. В.Н.Беломестных, Ю.Н.Сухушин. Изв. ТПИ, 251, 362, 1970.
5. В.Д.Кузнецов. Физика твердого тела. I, "Красное Знамя", Томск, 1937.
6. В.Д.Кузнецов. Поверхностная энергия твердых тел. ГИТТЛ, М., 1954.
7. W.Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1928.
8. A.N.Stroh. Proc. Roy. Soc., A223, 404, 1954.
9. С.Н.Задумкин. Изв. вузов, "Физика", 2, 151, 1958.
10. M.Eher. Z. f. Anorg. und All. Chem., 101, 1, 1917.
11. Г.Лейбфрид, В.Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М., 1963.
12. А.А.Воробьев. Механические и тепловые свойства щелочногалоидных монокристаллов. "Высшая школа", М., 1968.
13. А.А.Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Книга I, ТГУ, Томск, 1960.
14. Справочник химика. I, ГХИ, 1963.
15. M.Born, P.W.Stern. Ber. d. Preus. Akad., 48, 901, 1919.
16. Я.И.Френкель. Электрическая теория твердых тел, 1924.
17. D.Gilman. J. Appl. Phys., 31, 2208, 1960.
Д.Гилман. УФН, 80, 455, 1963.
18. С.П.Никаноров, А.В.Степанов. ФТТ, 6, 1989, 1964.
19. J.Beimiller. Z. f. Phys., 38, 759, 1926.
20. V.Zdanov, A.Erchow, G.Galachow. Zs. f. Phys., 94, 241, 1935.
21. С.Н.Задумкин, В.Х.Хуламханов. ФТТ, 5, 48, 1963.
22. С.Н.Задумкин, А.И.Темроков. Изв. вузов, "Физика", 9, 406, 1968.

23. G.C.Benson, P.Balk, J.Chem. Phys., 31, 109, 1959.
24. G.C.Benson, J. Chem. Phys., 35, 2113, 1961.
25. С.П.Никаноров, А.А. Нранъян, А.В.Степанов. ФТТ, 6, 1996, 1964.
26. J.T.Lewis, A.Lehoszky, C.V.Briscol. Phys. Rev., 161, 877, 1967.
27. B.J.Marchall, C.R.Cleavelin. J.Phys.Chem.Sol., 30, 1905, 1969.
28. B.J.Marchall, R.W.Claytor. Phys. Rev., 120, 332, 1960.
29. B.J.Marchall, R.E.Miller. J.Appl.Phys. 38, 4779, 1967.
30. П.И.Антонов, В.К.Кардашев, С.П.Никаноров. ФТТ, 9, 676, 1967.
31. O.D.Slagle, H.A.Mckinstry. J. Appl. Phys., 38, 451, 1967.