

## РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. МЕДВИНСКИЙ

### Введение

Рассмотрение бесконечного кристалла оказывается неприменимой идеализацией при исследовании многих физико-химических явлений в реальных кристаллах. В то же время, если кристалл имеет не очень малые размеры, так, что влиянием ребер и вершин можно пренебречь, то достаточно учитывать изменение свойств лишь на гранях и в непосредственно прилегающих к ним областях, по сравнению с объемом кристалла. При этом важным оказывается учет энергетической неравноценности граней, имеющих различную кристаллографическую ориентацию. Рассмотрение энергетической неэквивалентности плоскостей огранки разной кристаллографической ориентации проводится на основе понятия об удельной поверхностной энергии; к определению этой физической величины можно подойти следующим образом. Выделим в бесконечном кристалле некоторую кристаллографическую плоскость  $(l, m, n)$ , где  $l, m, n$  — индексы Миллера, и представим себе, что осуществляется разделение кристалла вдоль этой плоскости с последующим таким разнесением полученных полубесконечных кристаллов, которое исключило бы их взаимодействие. Чтобы совершить указанное разделение, надо затратить некоторую работу, которая определяет отличие энергии двух полубесконечных кристаллов от энергии бесконечного кристалла. Разность между энергией двух полубесконечных кристаллов и энергией бесконечного кристалла, отнесенная к единице площади образованной поверхности, называется удельной поверхностной энергией грани  $(lmn)$ , ее величина определяется кристаллографической ориентацией рассматриваемой плоскости. Изменение энергии кристалла при рассмотренном его разделении проявляется в изменении собственной энергии и энергии взаимодействия в основном для образующих кристалла в поверхностном слое, непосредственно прилегающем к плоскости огранки.

Удельная поверхностная энергия является важной характеристикой ограниченного кристалла [1], так что актуальной является задача определения ее численных значений для разных граней различных кристаллов. Трудности экспериментального определения поверхностной энергии [2] повышают интерес к теоретическим расчетам, но



последние наталкиваются на свои значительные затруднения, анализируемые ниже.

В дальнейшем будем рассматривать лишь ионные кристаллы щелочно-галогидных соединений, так что в качестве образующих кристалла выступают ионы. Условия равновесия для поверхностных ионов отличаются от соответствующих условий для ионов внутренних: поверхностные ионы находятся в резко асимметричном поле, имея соседей лишь с одной стороны (или, вообще говоря, неодинаковое число соседей сверху и снизу). Поверхностные ионы должны расположиться так, чтобы силы, действующие на них вследствие неодинакового окружения, оказались скомпенсированными, — возникающие смещения ионных сеток (узлов решетки) распространяются на некоторую глубину внутрь кристалла. Резко асимметричное поле вызывает внутренние изменения поверхностных ионов — их деформацию. Оба указанных эффекта, т. е. изменения равновесного расположения ядер, а также плотности электронного распределения ионов, в поверхностной области, по сравнению с внутренними областями кристалла, будем называть поверхностными искажениями.  $\sigma_{(lmn)}$  — удельную поверхностную энергию грани  $(lmn)$  можно представить в виде

$$\sigma_{(lmn)} = \sigma_{(lmn)}^{(1)} + \sigma_{(lmn)}^{(2)}, \quad (1.0)$$

где  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  — удельная поверхностная энергия, определяемая без учета искажений в поверхностной области кристалла;  $\sigma_{(lmn)}^{(2)}$  есть та часть удельной поверхностной энергии, которая обусловлена поверхностными искажениями. В соответствии с принципом минимума энергии возникновение искажений в поверхностной области должно сопровождаться понижением полной энергии кристалла, так что

$$\sigma_{(lmn)} < \sigma_{(lmn)}^{(1)}. \quad (1.1)$$

Естественно, что расчет поверхностной энергии без учета поверхностных искажений следует рассматривать лишь как первое приближение, которое может оказываться довольно грубым.

Отметим, что везде ниже предполагается исследование кристалла при температуре абсолютного нуля, так что не учитывается вклад колебаний ионов в поверхностную энергию, в том числе вклад нулевых колебаний. Рассматривается идеальная решетка кристалла.

#### Расчет $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$ при определенной аппроксимации сил связи в кристалле

Обширные расчеты  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  для нейтральных граней кристаллов щелочногалогидных соединений провели Зегерен и Бенсон [3, 4], а также Шутлеворт [5], используя Борн-Майеровскую аппроксимацию сил связи в кристалле. При этом межионные силы предполагались центральными и аддитивными, а энергия взаимодействия ионов с зарядами  $Z_i$  и  $Z_k$ , находящихся на расстоянии  $R_{ik}$  друг от друга, задавалась выражением

$$\varepsilon_{ik}(R_{ik}) = \frac{Z_i Z_k}{R_{ik}} e^2 - \frac{c_{ik}}{R_{ik}^6} - \frac{d_{ik}}{R_{ik}^8} + bb_i b_k f_{ik} e^{-\frac{R_{ik}}{\rho}}; \quad (2.0)$$

коэффициенты  $c_{ik}$  и  $d_{ik}$  в двухчленной аппроксимации вандерваальсовых сил были заимствованы из [6], а константы сил отталкивания из [7].



Известно [8, 9], что если пренебречь поверхностными искажениями, то удельная поверхностная энергия выражается в виде

$$\sigma_{(lmn)}^{(1)} = - \frac{U_{12}}{S}, \quad (2.1)$$

где  $S$  — площадь поверхности, приходящаяся в плоскости огранки на пару ионов;  $U_{12}$  — энергия взаимодействия между двумя частями бесконечного кристалла, разделенными воображаемой границей раздела, совпадающей по ориентации с рассматриваемой плоскостью; при этом

$$U_{12} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1, l_2 = -\infty \\ (l_1 + l_2 + l_3) \text{ чётн}}}^{\infty} \sum_{l_3=1}^{\infty} l_3 \cdot [\varepsilon_{++}(R_l) + \varepsilon_{--}(R_l)] + \sum_{\substack{l_1, l_2 = -\infty \\ (l_1 + l_2 + l_3) \text{ нечётн}}}^{\infty} \sum_{l_3=1}^{\infty} l_3 \cdot \varepsilon_{+-}(R_l); \quad (2.2)$$

$$S = 2 \cdot |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|; \dots \quad (2.3)$$

$$\vec{R}_l = l_1 \cdot \vec{a}_1 + l_2 \cdot \vec{a}_2 + l_3 \cdot \vec{a}_3. \quad (2.4)$$

Используя аппроксимацию (2.0), для  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  получаем

$$\sigma_{(lmn)}^{(1)} = S^{-1} \cdot \left\{ \frac{e^2}{a_0} \cdot B + \frac{1}{a_0^6} \cdot \left[ B'_6 \cdot c_{+-} + B''_6 \cdot \left( \frac{c_{++} + c_{--}}{2} \right) \right] + \frac{1}{a_0^8} \cdot \left[ B'_8 \cdot d_{+-} + B''_8 \cdot \left( \frac{d_{++} + d_{--}}{2} \right) \right] - R \right\}, \quad (2.5)$$

где  $a_0$  — расстояние между ближайшими соседями в кристалле;  $B$ ,  $B'_6$ ,  $B''_6$ ,  $B'_8$  и  $B''_8$  выражаются через две основные суммы по узлам решетки  $S_{2v}$  и  $T_{2v}$  соотношениями

$$B = -T_1; \quad B'_6 = \frac{1}{2}(S_6 - T_6); \quad B''_6 = \frac{1}{2}(S_6 + T_6);$$

$$B'_8 = \frac{1}{2}(S_8 - T_8); \quad B''_8 = \frac{1}{2}(S_8 + T_8); \quad (2.6)$$

$$S_{2v} = a_0^{2v} \cdot \sum_{l_1, l_2 = -\infty}^{\infty} \sum_{l_3=1}^{\infty} l_3 \cdot R_l^{-2v}; \quad T_{2v} = a_0^{2v} \cdot \sum_{l_1, l_2 = -\infty}^{\infty} \sum_{l_3=1}^{\infty} (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cdot l_3 \cdot R_l^{-2v}. \quad (2.7)$$

В [3, 4] рассматривается „обобщенный кристалл типа NaCl“ — структура, которая может быть получена из структуры NaCl деформацией углов между главными осями совместно с различными изменениями параметра решетки в направлениях трех осей, и получается общее выражение, из которого как частные случаи следуют расчетные формулы для  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  и  $\sigma_{(110)}^{(1)}$  структуры типа NaCl и  $\sigma_{(110)}^{(1)}$  структуры типа CsCl. При этом суммы (2.7) преобразуются в быстро сходящиеся ряды на основе метода, изложенного в [10]; численные значения сумм  $S_6, S_8, T_1, T_6, T_8$  табулированы в [3]. При вычислении  $R$  — члена, обусловленного силами отталкивания, учитывается взаимодействие ионов лишь с двумя слоями ближайших соседей. Зегереном и Бенсоном [3, 4] проведены вычисления для граней (100) и (110) структуры NaCl и грани (110) структуры CsCl, причем рассмотрены соединения  $Zi, Na, K, Rb, Ss$  с  $F, Cl, Br, I$ ; при получении численных



значений использовались теоретические значения постоянной решетки, соответствующие минимуму энергии связи при данной аппроксимации межионного взаимодействия. Табулированные в [3,4] значения поверхностной энергии по существу совпадают с данными Шутлеворса [5], осуществившего подсчет  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  и  $\sigma_{(110)}^{(1)}$  для галоидных соединений Na и K и применявшего другой метод вычисления сумм по узлам решетки. В таблицах, приводимых в [3—5], представлены вклады в  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  отдельно: электростатических кулоновских сил (1); диполь-дипольного (2) и диполь-квадрольного (3) вандерваальсовых взаимодействий; сил отталкивания (4). В качестве иллюстрации приведем некоторые результаты.

Таблица 1

|       |      | 1     | 2    | 3    | 4      | $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  |
|-------|------|-------|------|------|--------|-------------------------|
| (100) | NaCl | 345,5 | 79,5 | 8,6  | —245,3 | 188 эрг/см <sup>2</sup> |
| (110) | NaCl | 672,1 | 88,7 | 10,0 | —325,9 | 445 эрг/см <sup>2</sup> |
| (100) | RbBr | 190,5 | 66,2 | 6,8  | —119,9 | 144 эрг/см <sup>2</sup> |
| (110) | RbBr | 370,7 | 78,6 | 8,7  | —166,6 | 291 эрг/см <sup>2</sup> |

Если при подсчете энергии связи преобладающим является электростатический член, а члены, связанные с силами отталкивания и вандерваальсовыми силами, составляют примерно 1/10 и 1/30 от электростатического члена соответственно, то в случае  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  некулоновский вклад весьма существен. В частности, при аппроксимации (2.0) очень существенным является вклад вандерваальсовых сил. Был произведен расчет с целью проверки: не является ли большая величина некулоновского вклада следствием несогласованности в выборе параметров в аппроксимационной формуле. При этом, используя уравнения равновесия, параметры для сил отталкивания выражали через экспериментальные значения модулей упругости и значения вандерваальсовых постоянных  $c_{ik}$  и  $d_{ik}$ . Было установлено, что вариация значений вандерваальсовых постоянных ведет к сильным изменениям значений поверхностной энергии (рассматривалась  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ ), общий же некулоновский вклад в поверхностную энергию является значительным.

Существенность некулоновского вклада в  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  и соответствующая сильная чувствительность ее численных значений к аппроксимации взаимодействия в кристалле создают неприятную ситуацию при использовании аппроксимационного метода. Действительно, вопрос о силах связи в современной теории твердого тела рассматривается лишь приближенно, используемые аппроксимационные формулы несовершенны как в отношении своей теоретической обоснованности, так и в отношении согласия получаемых с их помощью результатов с экспериментальными данными [11]; усложнение аппроксимационных выражений сопровождается увеличением вычислительной работы, но не ведет к надежному улучшению получаемых численных значений [11]. В свете этого вряд ли можно отдать предпочтение данными



[3—5] по сравнению с вычислениями, основанными на аппроксимации сил связи с помощью простой двучленной формулы Борна

$$\varepsilon_{ik}(R_{ik}) = \frac{Z_i Z_k}{R_{ik}} \cdot e^2 + \frac{b_{ik}}{R_{ik}^{n_{ik}}}, \quad (2.8)$$

как это сделано, например, в [9] и [12]. Вместе с тем сильная чувствительность  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$  к аппроксимации некулоновского взаимодействия определяет различие численных значений этой величины, полученных разными авторами, использовавшими различные законы взаимодействия. Так, в отличие от значения  $188 \text{ эрг/см}^2$ , полученного для  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  кристалла NaCl в [3—5], в [9] указывается значение  $150,2 \text{ эрг/см}^2$ , а в [12] приводится  $96 \text{ эрг/см}^2$  в качестве численного значения этой величины. При этом в [9] показатели  $n_{ik}$  брались одинаковыми ( $n=10$ ) для всех взаимодействий, тогда как в [12]  $n=9$  в случае взаимодействия аргоноподобных ионов,  $n=11$  в случае взаимодействия неоноподобных ионов и  $n=10$  для взаимодействия ионов одного типа с ионами другого типа. Непреодолимые затруднения, возникающие при аппроксимации некулоновского взаимодействия в ионном кристалле, понижают ценность количественных результатов работ по подсчету при использовании аппроксимационного метода.

#### Рассмотрение поверхностных искажений и $\sigma_{(lmn)}^{(2)}$ на основе аппроксимационного метода

Весьма важно определить поверхностные искажения и их вклад в поверхностную энергию. Искажениями в поверхностной области в значительной степени определяются особые физико-химические свойства поверхности по сравнению с объемом кристалла.

Впервые поверхностные искажения были рассмотрены Маделунгом [13], исследовавшим смещения образующих кристалла в поверхностной области без учета деформаций образующих. Была рассмотрена структура NaCl и плоскость (100) в качестве поверхностной; закон взаимодействия не конкретизировался, накладывалось лишь требование центральности действующих сил. Маделунг рассмотрел смещения, перпендикулярные поверхностной плоскости кристалла; смещения предполагались настолько малыми, чтобы можно было пренебречь их квадратичными величинами. Результат исследования: на поверхности ионы одного сорта смещаются вертикально к поверхности в направлении, обратном ионам другого сорта—возникает двойной электрический слой. Попытки Маделунга экспериментально обнаружить наличие двойного слоя не увенчались успехом, что Борн [8] объясняет малостью эффекта. Итак, во-первых, Маделунг выдвигает положение о малости поверхностных смещений (ни на чем, по существу не основываясь); во-вторых, он приходит к заключению о противоположном характере смещений ионов разных знаков. В решении Маделунга имеется существенный изъян: он ограничивается рассмотрением взаимодействия иона лишь с двумя слоями ближайших соседей, что не допустимо, поскольку составной частью взаимодействия являясь дальнедействующие кулоновские силы.

Поверхностные искажения лишь в виде смещений поверхностных ионов были рассмотрены Глауберманом [14], использовавшим аппроксимацию (2.8) сил связи в кристалле. Для сил отталкивания учитывалось взаимодействие иона лишь с первым слоем ближайших соседей, для кулоновского взаимодействия рассматривалось действие на



данный ион всех остальных. Исследовались смещения в цепочке, нормальной к поверхности (100) кристалла NaCl. При смещении иона устанавливается равновесие между изменением сил отталкивания и электростатической силой  $E_z$  ( $z \geq 0$ ), действующей на поверхностный ион, из условия равновесия сил определялась величина смещения. Было найдено, что смещение первой поверхностной плоскости равно  $+0,008 \cdot a_0$ , второй же плоскости равно  $-0,000097 \cdot a_0$  (положительными считаются смещения, направленные внутрь кристалла). В приближении, использованном Глауберманом, различные смещения ионов разных знаков, принадлежащих одной поверхностной плоскости, в принципе не могут быть получены. Вычисленные смещения использовались для определения  $\sigma_{(100)}^{(2)}$ , было получено значение  $-20,4 \text{ эрг/см}^2$ , что составляет 13,3% от величины  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ .

Еще в 1928 году Леннард-Джонс и Дент [15] рассмотрели смещения поверхностных ионов при учете их деформации. Оказалось, что эффект поляризации является определяющим по отношению к величине поверхностных смещений. В [15] исследованы (в приближении независимых эффектов) изменение межплоскостных расстояний в поверхностной области и изменение расстояний между ионами в плоскости огранки. Путем рассмотрения изолированной плоскости (100) структуры NaCl было найдено предельное значение для последнего эффекта: сокращение на 6% в случае NaCl (поляризация ионов не рассматривалась); действительное сокращение должно быть, конечно, значительно меньшим вследствие компенсирующего влияния нижних слоев. При подсчете изменения расстояния между поверхностной и нижележащей плоскостью пренебрегали изменением расстояний между другими плоскостями. Потенциал взаимодействия также аппроксимировался двучленной формулой Борна (2.8), причем константы  $b_{ik}$  и  $n_{ik}$  сил отталкивания брались разными для взаимодействия плюс—плюс, плюс—минус и минус—минус ионов, а суммирование осуществлялось по всему кристаллу. Определялось среднее смещение расположенной в плоскости огранки ячейки, содержащей положительный и отрицательный ионы. Поляризация ионов исследовалась в дипольном приближении, однако при вычислении электростатической силы, действующей на поверхностные ионы и обусловленной точечными зарядами и диполями, была допущена ошибка, на что впервые обращено внимание в работе [16], — сила завышена вдвое. Величина полученных Леннард-Джонсом и Дентом смещений должна быть поэтому уменьшена примерно вдвое. Были рассмотрены галоидные соединения Na и K. Для NaCl без учета поляризации поверхностных ионов было получено сокращение межплоскостного расстояния на 0,1%; при учете поляризации это сокращение составило 5%, причем для рассмотренных соединений оно варьируется в пределах от 5 до 8%. Результаты [15] были использованы Дентом [17] для определения  $\sigma_{(100)}^{(2)}$ , причем для указанных соединений  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  составляет от 10 до 26% от  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ , в частности, для NaCl  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  составляет 17% от  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  (Дент использует для NaCl значение  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 93 \text{ эрг/см}^2$ ).

Из более ранних исследований можно отметить работу Бимюллера [18], который рассмотрел поверхностные искажения в виде поляризации ионов поверхностной плоскости при отсутствии их смещения; силы связи аппроксимировались выражением (2.8). В соответствии с расчетами  $\sigma_{(lmn)}^{(2)}$  выражается как определенная,  $k$ -тая часть от электростатического вклада в  $\sigma_{(lmn)}^{(1)}$ ,



причем

$$k = \gamma \cdot \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{a_0^3}; \quad (3.1)$$

$\alpha_+$  и  $\alpha_-$  — есть коэффициенты поляризуемости катиона и аниона, заимствованные из [19]; численные значения  $\gamma$  для структуры NaCl равны 0,671 в случае плоскости (100) и 1,386 в случае плоскости (110), для плоскости (110) структуры CsCl  $\gamma = 0,755$ . Для NaCl  $\sigma_{(100)} = \sigma_{(100)}^{(1)} + \sigma_{(100)}^{(2)} = 86,7 \text{ эрг/см}^2$ .

Возможность не только нормальных, но и тангенциальных смещений поверхностных ионов, допущенная в [15], более полно была исследована в (20). Применялась аппроксимация (2.8), поляризация рассматривалась в дипольном приближении, но параметры сил отталкивания и поляризуемости брались равными для ионов разных знаков. При этом было установлено, что почти для половины щелочных галогенидов в поверхностной плоскости нормальная координационная структура оказывается нестабильной: ионы противоположных знаков группируются парами и образуется решетка молекулярных комплексов; группировке ионов и нестабильности координационной структуры благоприятствуют большая величина аниона и малая величина катиона. Искаженная поверхностная плоскость смещается по направлению к кристаллу. Результаты (20) были проанализированы Паттерсоном (21), показавшим, что грубые упрощения, использованные в (20), в целом имеют следствием уменьшение стабильности структуры в поверхностной плоскости, однако и Паттерсон не отрицает возможности тангенциальных искажений.

В 1946 году Вервей [22] рассмотрел ряд щелочно-галогидных соединений, для которых коэффициенты поляризуемости катиона и аниона сильно разнятся между собой, и предложил следующую модель искажений поверхностной плоскости: поляризуются лишь анионы, смещения ионов разных знаков различны, но происходят лишь в нормальном к плоскости направлении. Исследовалась плоскость (100) структуры NaCl. Некулоновское взаимодействие сводилось к силам отталкивания:

$$\epsilon_{ik}(R_{ik}) = b \cdot e^{-\frac{R_{ik} - (r_i + r_k)}{\rho}}; \quad (3.2)$$

здесь  $r_i$  и  $r_k$  есть радиусы  $i$ -го и  $k$ -го ионов,  $b$  и  $\rho$  — константы; для расстояния, меньших суммы ионных радиусов, (3.2) заменялось на

$$\epsilon_{ik}(R_{ik}) = \frac{B}{R_{ik}^{12}}. \text{ Взаимодействие силами отталкивания учитывалось}$$

в пределах двух слоев ближайших соседей. Расчет показал, что во всех случаях положительные ионы смещаются по направлению к кристаллу, смещения отрицательных поляризованных ионов всегда меньше смещения катионов и в большинстве соединений происходят в противоположном направлении. Таким образом, на поверхности образуется электрический двойной слой с отрицательным ионом снаружи. Как и в других работах, в [22] для определения численных значений поверхностных искажений использовался метод равновесия сил как более чувствительный, чем метод минимума энергии. Рассчитанные значения искажений использовались для оценки  $\sigma_{(100)}^{(2)}$ . Вычисления были проведены для NaBr: смещение катиона на поверхности  $z_+ = 0,070 \cdot a_0$ , смещение аниона  $z_- = -0,021 \cdot a_0$ ;  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 122 \text{ эрг/см}^2$  (в [9] указывается  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 118,7 \text{ эрг/см}^2$ );  $\sigma_{(100)}^{(2)} = -84 \text{ эрг/см}^2$ , так что  $\sigma_{(100)} =$



$= \sigma_{(100)}^{(1)} + \sigma_{(100)}^{(2)} = 38 \text{ эрг/см}^2$ , т. е. модель Вервея ведет к очень сильному уменьшению поверхностной энергии.

Сложность подсчета поверхностных искажений и  $\sigma_{(lmn)}^{(2)}$  быстро нарастает при увеличении числа переменных, используемых для определения равновесной конфигурации, так что, как видно из изложенного, различные авторы для упрощения расчетов выдвигают разные модели поверхностных искажений. Проблема моделирования искажений в поверхностной области была исследована в интересных работах [23, 24]. В [23] использовалась аппроксимация (3.2) сил отталкивания, заменявшаяся на  $A + B/R_{ik}^{12}$  при  $R_{ik} < r_i + r_k$ . Для NaCl были рассмотрены 7 различных поверхностных конфигураций, результаты представлены в табл. 2 ( $\mu$  — измеренный в дебаевских единицах дипольный момент,  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  даны в  $\text{эрг/см}^2$ ).

Таблица 2

|   | $z_+/a_0$ | $z_-/a_0$ | $\mu_-$ | $\mu_+$ | $\sigma_{(100)}^{(2)}$ |
|---|-----------|-----------|---------|---------|------------------------|
| 1 | 0,0052    | 0,0052    | 0       | 0       | 0                      |
| 2 | 0,0193    | 0,0022    | 0       | 0       | —4                     |
| 3 | 0         | 0         | 0,385   | 0       | —22                    |
| 4 | 0         | 0         | 0,414   | —0,051  | —24                    |
| 5 | 0,030     | 0,030     | 0,440   | 0       | —26                    |
| 6 | 0,0355    | 0,0355    | 0,484   | —0,059  | —27                    |
| 7 | 0,1105    | 0,0164    | 1,131   | 0       | —96                    |

Модель Вервея (7) ведет к значительно большему изменению поверхностной энергии, чем другие модели, т. е. определяющими по отношению к величине  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  являются поляризация аниона и различие в смещениях поверхностных катионов и анионов. Величина  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  возрастает при увеличении различия между катионом и анионом, так что в случае LiF и LiJ расчет  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  по модели Вервея обуславливает отрицательные значения  $\sigma_{(100)}$ . Хотя априорно и нельзя отвергать отрицательные значения полной поверхностной энергии, но меньшие нуля значения, так же, как и очень малые положительные значения, представляются неправдоподобными.

Работу [24] следует рассматривать как продолжение исследования [23]. В [24] осуществляется сравнение различных моделей при аппроксимации (2.0) сил связи, т. е. при учете вандерваальсова взаимодействия; при этом величины  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  можно сравнивать со значениями  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  из [3—5]. Результаты расчета восьми различных моделей для грани (100) кристалла NaCl представлены в табл. 3, заимствованной из [24]. Для сравнения в [24] приводятся численные значения параметров, определяющих поверхностную конфигурацию, и  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  для NaCl, рассчитанные в рамках модели 8 ( $z_+ \neq z_- \neq 0$ ;  $\mu_+ \neq \mu_- \neq 0$ ), при аппроксимации (3.2) для сил отталкивания и пренебрежении вандерваальсовым взаимодействием:  $z_+ = 0,1194 \cdot a_0$ ;  $z_- = 0,0295 \cdot a_0$ ;  $\mu_+ = 0,0711$ ;  $\mu_- = 1,1294$ ;  $\sigma_{(100)}^{(2)} = -102,7 \text{ эрг/см}^2$ . Таким образом, расчет при включении вандерваальсова взаимодействия также ведет к заключению о том, что определяющими для величины  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  являются поляризация аниона и разные смещения катионов и анионов на поверхности. Наи-



Таблица 3

|    | Модель                     | $z_+/a_0$ | $z_-/a_0$ | $\mu_+$ | $\mu_-$ | $\sigma_{(100)}^{(2)}$ |
|----|----------------------------|-----------|-----------|---------|---------|------------------------|
| 1. | $z_+ = z_-; \mu_{\pm} = 0$ | 0,0008    | 0,0008    | 0       | 0       | 0,0                    |
| 2  | $\mu_+ = \mu_- = 0$        | 0,0040    | 0,0014    | 0       | 0       | -0,4                   |
| 3  | $z_+ = z_- = \mu_+ = 0$    | 0         | 0         | 0       | 0,3751  | -22,1                  |
| 4  | $z_+ = z_- = 0$            | 0         | 0         | -0,0724 | 0,4157  | -28,7                  |
| 5  | $z_+ = z_-; \mu_+ = 0$     | 0,0193    | 0,0199    | 0       | 0,4102  | -24,2                  |
| 6  | $z_+ = z_-$                | 0,0262    | 0,0262    | -0,0815 | 0,4676  | -32,4                  |
| 7  | $\mu_+ = 0$                | 0,0680    | 0,0012    | 0       | 0,8710  | -59,0                  |
| 8  |                            | 0,0710    | 0,0074    | -0,0643 | 0,8943  | -64,1                  |

большей стабильностью обладает поверхностная конфигурация, описываемая восьмой моделью; это совершенно естественно, поскольку в этой модели допускается наибольшее, по сравнению с другими, число варьируемых параметров. Однако численные значения  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  для восьмой модели и модели Вервея близки как при учете вандерваальсова взаимодействия, так и в случае пренебрежения этим взаимодействием. Учет вандерваальсова взаимодействия ведет к ощутимо меньшим численным значениям поверхностных искажений, а в случае модели Вервея и восьмой модели дает в полтора раза меньшие численные значения для  $\sigma_{(100)}^{(2)}$ . Расчет поверхностных искажений, описываемых моделью 8, и  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  был осуществлен в [24] для всех щелочных галогенидов, за исключением LiF при аппроксимации (2.0)) сил связи, а также для всех соединений, кроме LiF и LiCl—без учета вандерваальсова взаимодействия. В этих трех случаях используемые аппроксимации сил связи не ведут к стабильной поверхностной конфигурации, соответствующей минимуму энергии полубесконечного кристалла. По-видимому, не следует серьезно воспринимать численные значения и для рассчитанных галогенидов Li. Как видно из таблицы, приводимой в [24], численные различия поверхностных искажений и  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  (при расчете на основе аппроксимации (2.0) или (3.2) очень велики для галогенидов Li и велики для галогенидов Na, в случае же соединений с более тяжелыми катионами (K, Rb, Cs) различия в величине искажений и  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  невелики. Во всех случаях поверхностные катионы смещаются внутрь кристалла, поверхностные анионы испытывают гораздо меньшие смещения внутрь кристалла, а в случае NaJ и KJ смещения анионов происходят наружу.

Поверхностные искажения и  $\sigma_{(lmn)}^{(2)}$  чувствительны к аппроксимации сил связи в кристалле, так что сохраняется отмеченное в § 2 затруднение. Однако возникает новая трудность: остается открытым вопрос о применимости аппроксимации, справедливой во внутренних областях, к описанию межионного взаимодействия в поверхностном слое, поскольку деформация поверхностных ионов может привести к существенному изменению характера взаимодействия. Как мы видели, все авторы сохраняют не только форму аппроксимации сил связи, но даже численные значения параметров взаимодействия, в лучшем случае просто добавляя члены, описывающие взаимодействие, обусловленное тем, что поверхностный ион обладает не только



определенным зарядом (который предполагается равным заряду соответствующего иона в объеме кристалла), но и определенным дипольным моментом:

$$U_{ik}(R_{ik}) = \varepsilon_{ik}(R_{ik}) - \frac{e_i \cdot (\vec{R}_{ik} \cdot \vec{p}_k)}{R_{ik}^3} + \frac{e_k \cdot (\vec{R}_{ik} \cdot \vec{p}_i)}{R_{ik}^3} + \frac{(\vec{p}_i \cdot \vec{p}_k)}{R_{ik}^3} - 3 \cdot \frac{(\vec{R}_{ik} \cdot \vec{p}_i) \cdot (\vec{R}_{ik} \cdot \vec{p}_k)}{R_{ik}^5}; \quad (3.3)$$

$\varepsilon_{ik}(R_{ik})$  — аппроксимация в объеме кристалла;  $U_{ik}(R_{ik})$  — аппроксимация в поверхностной области;  $p_i, p_k$  — дипольные моменты  $e_i, e_k$  — заряды  $i$ -го и  $k$ -го ионов. Однако это является грубым упрощением существа проблемы: во-первых, ионная деформация может быть сведена к дипольной поляризации лишь в случае, если поле в пределах ионов можно считать однородным, — очевидно, что это условие не выполняется для поверхностной области кристалла; во-вторых, некулоновское взаимодействие (т. е. „силы отталкивания“ и „вандерваальсовы силы“ как отдельные части этого взаимодействия) должно модифицироваться с учетом состояния поляризации ионов, на важность такой модификации указывают ряд авторов, в частности [25]. Очень большая величина  $\sigma_{(100)}^{(2)}$  в случае LiF и LiJ, по-видимому, свидетельствует о неприменимости к этим соединениям классического (аппроксимационного) метода в той простой форме, что была использована [22, 23]. В свете изложенного должно быть ясно, что количественные результаты работ по рассмотрению поверхностных искажений и их вклада в поверхностную энергию при использовании метода аппроксимации сил связи ненадежны. Эти работы важны лишь как предварительные исследования, указывающие на возможность значительных искажений в поверхностной области кристалла и определяющую роль этих искажений при оценке энергетической неэквивалентности образующих кристалла в различных точках поверхности между собой и по сравнению с ионами внутри кристалла.

### Квантовомеханическое рассмотрение удельной поверхностной энергии

Необходимость в определенной аппроксимации взаимодействия между образующими отпадает при квантовомеханическом рассмотрении кристалла, поскольку при таком рассмотрении характер сил связи определяется электронной структурой образующих, т. е. характером состояний (волновых функций) электронов внешних оболочек образующих. При последовательном квантовомеханическом исследовании нет необходимости в привлечении экспериментальных данных для нахождения констант взаимодействия, так что возможно чисто теоретическое определение физических характеристик кристалла. Актуальность безаппроксимационного рассмотрения возрастает в связи с отмеченными выше затруднениями аппроксимационного метода при расчете поверхностной энергии. Однако квантовомеханическое исследование ограниченного кристалла приводит к проблеме значительно более сложной, чем и без того сложная задача о неограниченном кристалле, а последняя допускает решение лишь после грубых упрощений [26]. Применение к ограниченному кристаллу даже весьма упрощенных квантовомеханических моделей ведет к необходимости



выполнения громадной вычислительной работы, поэтому неудивительно, что попытка квантовомеханического расчета поверхностной энергии ионных кристаллов исчерпывается, насколько нам известно, тремя работами [27—29].

Упрощенное квантовомеханическое исследование щелочных галогенидов было проведено в работе [27] — осуществлялся расчет энергии связи, упругих постоянных и  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ . При этом меньший ион соединения рассматривался в качестве точечного заряда, а состояния валентных электронов большого иона описывались слэтеровскими функциями:

$$\varphi_{n,l,m} = g \cdot r^{n^x-1} \cdot l^{-\frac{z-s}{n^x} \cdot r} \cdot \Phi_{l,m}(\Theta, \varphi). \quad (4.0)$$

здесь  $g$  — нормирующий множитель,  $n^x$  — эффективное главное квантовое число,  $z$  — заряд ядра иона,  $s$  — постоянная экранирования. Взаимодействие рассматривалось в парном приближении, вводился параметр взаимодействия  $\delta = (z - s)/n^x$ , численное значение которого находилось по экспериментальному значению постоянной решетки. Некулоновское взаимодействие в кристалле, обусловленное неточечностью больших ионов, описывалось при этом произведением экспоненты на полином от  $\delta$  и постоянной решетки. Рассчитанные значения  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  оказались почти в полтора раза превышающими данные [9], так, например, для NaCl  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 210 \text{ эрг/см}^2$ .

Квантовомеханический расчет поверхностной энергии без учета искажений в поверхностной области для грани (100) структуры NaCl провели Зегерен и Бенсон [28]. При этом использовались модель и численный метод Левдина [30]: применялось одноэлектронное приближение, а в качестве одноэлектронных волновых функций для электронов внешних оболочек образующих кристалла использовались функции Хартри—Фока для свободных ионов; не учитывались релятивистские эффекты и тепловые колебания атомных остовов; взаимная деформация ионов пренебрегалась, что соответствует рассмотрению энергетических величин в первом приближении теории возмущений. Не привлекалось никаких экспериментальных данных, за исключением структуры кристалла и численных значений фундаментальных атомных постоянных —  $e$ ,  $\hbar$  и т. п. Из энергий взаимодействия  $i$ -го и  $k$ -го ионов в кристалле  $E_{ik}$ , полученной с учетом электронной структуры ионов, легко выделяется часть, соответствующая взаимодействию этих ионов, рассматриваемых как точечные заряды, а оставшаяся энергия некулоновского взаимодействия условно может быть разделена на определенные части — поправку к энергии Маделунга, обусловленную чисто электростатическим взаимодействием распределенных в пространстве зарядов; обменную энергию и так называемую  $S$ -энергию, величина которой зависит от состояний электронов не только взаимодействующих ионов, но и всех других ионов кристалла. При расчете некулоновского взаимодействия учитывалось перекрытие волновых функций для ионов, являющихся лишь ближайшими соседями. Значения  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  были определены для 5 щелочных галогенидов — NaCl, ZrCl, KCl, NaF, ZrF и оказались равными 187, 177, 184, 219, 145  $\text{эрг/см}^2$  соответственно. В случае LiF теоретическая модель явно неудовлетворительна, поскольку ведет к сильно отличному от экспериментального значению постоянной решетки (2,4 Å вместо экспериментального значения 2,0 Å). Следовательно, численное значение  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  для LiF особенно ненадежно.



Специальная модель, развитая в работах [31, 32] для расчета энергии связи молекулы и кристалла LiF, была применена в [29] к рассмотрению поверхностных искажений и полной поверхностной энергии  $\sigma_{(100)}$ . Ион  $\text{Li}^+$  рассматривался как точечный заряд, ион  $\text{F}^-$  представлялся в виде атомного остова с зарядом  $+5$  и электронной оболочки, содержащей 6 электронов. Шесть электронов  $\text{F}^-$  рассаживались попарно по орбитам, представляющим собой  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  — орбиты свободного иона  $\text{F}^-$ , приближенным образом ортогонализированные относительно  $1s$  — орбит ионов  $\text{Li}^+$ , являющихся ближайшими соседями. Таким образом, электронная структура  $\text{Li}^+$  учитывалась непоследовательно и лишь косвенным образом — через соотношения ортогональности.  $2p$  — орбиты свободного иона  $\text{F}^-$ ,  $1s$  — орбита свободного иона  $\text{Li}^+$ , а также  $3s$  — орбита свободного иона  $\text{F}^-$  и  $2s$  — орбита свободного иона  $\text{Li}$  брались в виде простых аналитических аппроксимаций орбит, рассчитанных методом самосогласованного поля без учета обмена. Поверхностные искажения моделировались следующим образом: во-первых, допускалось изменение расстояния между поверхностной и следующей плоскостью; во-вторых, рассматривалась деформация электронных распределений анионов, находящихся в поверхностной плоскости. Поляризованная электронная оболочка поверхностных ионов  $\text{F}^-$  теряет сферическую симметрию за счет гибридизации  $2p$  — состояний с возбужденным,  $3s$  — состоянием свободного иона  $\text{F}^-$  и  $2s$  — состоянием иона  $\text{Li}^+$ , при этом на поверхности химическая связь приобретает частично ковалентный характер, в отличие от чисто ионной связи в объеме кристалла. Электрическое поле, действующее на поверхностные ионы, описывается своей предельной классической формой, поляризация рассматривается в дипольном приближении. Рассчитанное значение  $\sigma_{(100)} = 557 \text{ эрг/см}^2$ , т. е. значительно больше значения  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  для этой соли, полученного классическим методом (в [3] указывается  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 169 \text{ эрг/см}^2$ ). Авторы, анализируя экспериментальные данные, считают квантовомеханическое значение более приемлемым, чем полученное с помощью аппроксимационного метода. Поверхностные искажения состоят в увеличении межплоскостного расстояния на 0,5% и возникновении  $\mu_- = 0,079$ .

### Применение статистической теории к ограниченному ионному кристаллу

Представляется целесообразным попытаться применить статистическую теорию к исследованию ограниченного ионного кристалла и создать такую модель, которая позволила бы провести анализ искажений в поверхностной области. Статистическая теория, как некоторое приближение квантовомеханической теории многоэлектронных систем, позволяет достаточно просто рассмотреть ряд явлений и успешно применялась в теории атомов, молекул и кристаллов [33]. Статистическое рассмотрение предполагает дополнительные упрощения, по сравнению с одноэлектронным методом самосогласованного поля, однако достигаемое при этом упрощение математической задачи зачастую позволяет избежать ряда дальнейших грубых приближений, связанных с практическим применением метода самосогласованного поля к кристаллу, и значительно упрощает расчеты. Естественно, что при статистическом рассмотрении, когда не учитываются индивидуальные особенности электронных состояний в кристалле, не могут быть получены точные количественные значения рассматриваемых физических величин. Но, указывая на целесообразность применения



статистической теории при изучении ограниченного кристалла, мы имеем в виду, что теоретическое рассмотрение без привлечения каких-либо эмпирических констант интересно само по себе и приобретает особый интерес в данном случае вследствие затруднений классического аппроксимационного метода; в то же время строгое квантовомеханическое рассмотрение поверхностных искажений и увеличения энергии кристалла, обусловленного его огранкой, неосуществимо. Изложенные квантовомеханические работы [27—29] основываются на очень грубых упрощениях задачи. Грубые приближения, с необходимостью вводимые при квантовомеханическом исследовании, ведут к численным значениям, точность которых трудно поддается анализу; дело осложняется отсутствием надежных экспериментальных данных. В условиях, когда получение точных абсолютных количественных значений неосуществимо ни экспериментально, ни теоретически, а именно так по существу обстоит дело в настоящее время, значительный интерес представляют качественные исследования и приближенные количественные оценки абсолютных и относительных значений поверхностной энергии для различных граней. Статистическое рассмотрение, сохраняя преимущества безаппроксимационного метода, может служить целям качественного анализа и приближенных количественных оценок, позволяя при этом значительно упростить необходимые вычисления. В то же время выбором надлежащей модели и объекта исследования можно добиться того, что точность статистического рассмотрения не будет значительным образом уступать точности исследования, основанного на использовании приближенных электронных орбит.

Ниже описывается статистическая модель ионного кристалла и ее применение к расчету энергии связи и  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  кристалла со структурой NaCl. Осуществляемый при этом расчете учет деформации электронного распределения, обусловленный переходом от свободных ионов к ионам в кристалле, сам по себе представляет значительный интерес [33, стр. 296—297] и иллюстрирует возможности статистической теории.

Полная энергия неограниченного кристалла с известной кристаллической структурой при температуре абсолютного нуля в рамках статистической теории задается [33] следующим выражением:

$$E_n = \kappa \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{v} + \frac{1}{2} e^2 \cdot \sum_{\substack{i, \kappa \\ i \neq \kappa}} \frac{Z_i Z_\kappa}{r_{i\kappa}} - e \int \left[ V_\kappa(\vec{r}) + \frac{1}{2} V^e(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) d\vec{v} - \kappa_a \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{v}; \quad (5.0)$$

Здесь  $\rho(\vec{r})$  — плотность электронного распределения в кристалле;  $r_{i\kappa}$  — расстояние между ядрами с зарядами  $Z_i$  и  $Z_\kappa$ , расположенными в  $i$ -м и  $\kappa$ -м узлах кристаллической решетки соответственно;  $\kappa$  и  $\kappa_a$  — константы; здесь и в дальнейшем суммирование осуществляется по всем узлам кристаллической решетки, а интегрирование — по всему бесконечному пространству.

$$V_\kappa(\vec{r}) = e \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}; \quad V^e(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{v}' \quad (5.1)$$

есть электростатические потенциалы, создаваемые в точке  $\vec{r}$  всеми ядрами и электронным распределением  $\rho(\vec{r})$  соответственно.



В соответствии с принципом минимума энергии плотность электронного распределения  $\rho(\vec{r})$  и постоянная решетки  $\delta$  должны быть таковы, чтобы доставлять минимум выражению (5.0). При отыскании минимума для (5.0) вариация  $\rho(\vec{r})$  должна осуществляться с выполнением дополнительного условия

$$\int \rho(\vec{r}) d\tau = N, \quad (5.2)$$

где  $N$  — полное число электронов в кристалле.

Сложность возникающей вариационной задачи требует определенных упрощений. Первое основное упрощение состоит в том, что  $\rho(\vec{r})$  представляется в виде

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k \rho_k(|\vec{r} - \vec{r}_k|). \quad (5.3)$$

Отдельные слагаемые суммы  $\rho_k$  предполагаются сферически симметричными относительно  $k$ -го узла решетки и допускают очевидную интерпретацию:  $\rho_k$  есть плотность электронного распределения  $k$ -го образующего кристалла. При этом электронные распределения образующих кристалла отличаются, вообще говоря, от электронных распределений соответствующих свободных атомов (ионов). В случае щелочных галогенидов упрощение (5.3) имеет хорошее физическое обоснование, поскольку, как известно, представление об этих кристаллах как образованных сферически симметричными ионами металла (А) и галоида (В) широко используется и в хорошем приближении находит подтверждение во всей совокупности физико-химических свойств этих соединений. В то же время рассмотрение ионов, обладающих заполненными электронными оболочками, представляет особенно благоприятный случай для применения статистической теории, поскольку при этом ее недостатки проявляются в наименьшей степени.

При решении вариационной задачи для выражения (5.0) при дополнительном условии (5.2) не будем сводить ее к уравнению Томаса-Ферми-Дирака для кристалла, а воспользуемся прямым методом Ритца. При этом, отказываясь от строгого решения вариационной задачи, мы получаем возможность некоторого улучшения хода электронного распределения сравнительно с точным математическим решением для статистического выражения (5.0). Успех зависит от удачного выбора функций, аппроксимирующих  $\rho(\vec{r})$ . К очень хорошим результатам привела аппроксимация Иенсена [34], которая, будучи применена к свободным атомам и ионам, дает хорошее приближение к квантовомеханическому ходу электронного распределения. Следующее основное упрощение состоит в том, что форма аппроксимации, предложенной Иенсеном для свободных атомов (ионов), была использована для аппроксимации электронного распределения ионов в кристалле. В соответствии с первым приближением аппроксимации Иенсена имеем

$$\rho_a(y_a) = \frac{N_a}{4\pi \cdot A_a} \cdot \frac{e^{-y_a}}{y_a^3} \cdot (1 + c_a \cdot y_a)^3; \quad (5.4)$$

$$\rho_b(y_b) = \frac{N_b}{4\pi \cdot A_b} \cdot \frac{e^{-y_b}}{y_b^3} \cdot (1 + c_b \cdot y_b)^3.$$



Здесь  $\rho_a$  и  $\rho_b$  — есть электронные распределения катиона  $A$  и аниона  $B$  в кристалле; безразмерные переменные  $Y_a$  и  $Y_b$  связаны с  $r_a$  и  $r_b$  следующим образом:

$$r_a = \lambda_a \cdot y_a^2; \quad r_b = \lambda_b \cdot y_b^2. \quad (5.5)$$

Константы  $A_a$  и  $A_b$  находятся из дополнительного условия (5.2), которое в данном случае приводится к виду:

$$\int \rho_a(r_a) dv = N_a; \quad \int \rho_b(r_b) dv = N_b, \quad (5.6)$$

где  $N_a$  и  $N_b$  задают „число электронов“ в ионах  $A$  и  $B$  соответственно. Если будем рассматривать чисто ионную связь между однозарядными ионами, то

$$N_a = Z_a - 1; \quad N_b = Z_b + 1. \quad (5.7)$$

Однако вместо (5.7) введем

$$N_a = Z_a - (1 + n); \quad N_b = Z_b + (1 + n), \quad (5.8)$$

где  $n$  — варьируемый параметр, численное значение которого находится из минимума (5.0); при этом оказывается возможным учесть неионную составляющую в химической связи, осуществляемой в кристалле.

Выражение для полной энергии кристалла запишем в виде

$$\begin{aligned} E_n = & \sum_i \left\{ \frac{1}{2} e^2 \cdot Z_i \sum_{\kappa \neq i} \frac{Z_\kappa}{r_{i\kappa}} - e^2 \cdot Z_i \sum_\kappa \int \frac{1}{r_i} \rho_\kappa(r_\kappa) dv - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} e \sum_\kappa \int V_i^e(r_i) \rho_\kappa(r_\kappa) dv \right\} + \kappa_\kappa \int \left[ \left\{ \sum_i \rho_i(r_i) \right\}^{5/3} - \right. \\ & \left. - \sum_i \rho_i^{5/3}(r_i) \right] dv + \kappa_\kappa \cdot \sum_i \int \rho_i^{5/3}(r_i) dv - \kappa_a \sum_i \int \rho_i^{4/3}(r_i) dv. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Вследствие экспоненциального спада плотности электронного распределения иона в кристалле по мере удаления от ядра наиболее существенными являются области в основном парного перекрытия. В парном приближении  $I_\kappa$  — изменение кинетической энергии, обусловленное перекрытием электронных распределений образующих кристалл ионов (четвертый член в (5.9)), — равно

$$I_\kappa \cong \frac{1}{2} \kappa_\kappa \cdot \sum_{\substack{i, \kappa \\ i \neq \kappa}} \int [\{\rho_i(r_i) + \rho_\kappa(r_\kappa)\}^{5/3} - \rho_i^{5/3}(r_i) - \rho_\kappa^{5/3}(r_\kappa)] dv. \quad (5.10)$$

Метод расчета интегралов в (5.10) строится таким образом, чтобы учитывать область в основном лишь парного перекрытия. В приближении парного взаимодействия мы занижаем значение  $I_\kappa$ ; это занижение определенным образом компенсируется допускаемым нами в (5.9) пренебрежением изменением обменной энергии, обусловленным перекрытием электронных распределений, т. е. пренебрежением величиной

$$- \kappa_a \int \left[ \left\{ \sum_i \rho_i(r_i) \right\}^{4/3} - \sum_i \rho_i^{4/3}(r_i) \right] dv, \quad (5.11)$$

см. в связи с этим [33, стр. 290—291].



Учитывая (5.10) и проводя симметризацию члена, описывающего взаимодействие электронных облаков с ядрами, полную энергию кристалла можно записать в виде

$$E_n = \sum_i U_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, \kappa \\ i \neq \kappa}} \Phi_{i, \kappa}, \quad (5.12)$$

где полная энергия  $i$ -го иона в кристалле

$$U_i = \kappa_{\kappa} \int \rho_i^{5/3}(r_i) dv - \kappa_a \int \rho_i^{4/3}(r_i) dv - \\ - e^2 Z_i \int \frac{1}{r_i} \rho_i(r_i) dv - \frac{1}{2} e \int V_i^e(r_i) \rho_i(r_i) dv, \quad (5.13)$$

а энергия взаимодействия  $i$ -го и  $k$ -го образующих

$$\Phi_{i, \kappa} = e^2 \cdot \frac{Z_i Z_{\kappa}}{r_{i\kappa}} + \kappa_{\kappa} \int [\{\rho_i(r_i) + \rho_{\kappa}(r_{\kappa})\}^{5/3} - \\ - \rho_i^{5/3}(r_i) - \rho_{\kappa}^{5/3}(r_{\kappa})] dv - e^2 \cdot Z_i \int \frac{1}{r_i} \rho_{\kappa}(r_{\kappa}) dv - \\ - e^2 \cdot Z_{\kappa} \int \frac{1}{r_{\kappa}} \rho_i(r_i) dv - e \int V_i^e(r_i) \rho_{\kappa}(r_{\kappa}) dv. \quad (5.14)$$

При учете перекрытия лишь в пределах двух слоев ближайших соседей для структуры типа NaCl полная энергия в расчете на пару ионов

$$U_n = U_a + U_b + 6 \cdot (U_{a,b} + U_{a,a} + U_{b,b}) - M \cdot \frac{(1+n)^2}{\delta} \cdot e^2, \quad (5.15)$$

где  $U_{a,b}$ ,  $U_{a,a}$ ,  $U_{b,b}$  есть энергии взаимодействия ионов  $A$  и  $B$  за вычетом энергии кулоновского взаимодействия;  $M$  — постоянная Маделунга. Энергия связи, приходящаяся на пару ионов, равна:

$$U_{\text{связи}} = (U_a - U_{a, \text{своб.}}) + (U_b - U_{b, \text{своб.}}) + 6(U_{a,b} + U_{a,a} + \\ + U_{b,b}) - M \cdot \frac{(1+n)^2}{\delta} \cdot e^2, \quad (5.16)$$

где  $U_{a, \text{своб.}}$  и  $U_{b, \text{своб.}}$  есть энергии свободных ионов  $A$  и  $B$ .

Производилась линеаризация системы уравнений, возникающей при минимизации полной энергии, или все равно — энергии связи, относительно 6 варьируемых параметров —  $\lambda_a, \lambda_b, c_a, c_b, n, \delta$ .

Числовые расчеты были проведены для RbBr, который был взят, чтобы иметь возможность сравнения с расчетами Иенсена [34], а также потому, что это соединение представляет наиболее благоприятный случай для применения изложенной модели, поскольку оно образовано богатыми электронами ионами примерно „одинаковых размеров“. Были рассмотрены свободные ионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Br}^-$  и установлено, что учет обменного взаимодействия ведет к небольшому сжатию, особенно во внешних областях, их электронных распределений. Используя значения параметров  $c$  и  $\lambda$  для свободных ионов и производя минимизацию энергии связи относительно  $\delta$ , получили

$$U_{\text{связи}} = -142,8 \text{ ккал/моль}, \quad \delta = 3,74 \text{ \AA}.$$



Оба значения примерно на 9% отличаются от соответствующих экспериментальных значений, если в качестве последних рассматривать [35]  $U_{\text{связи}} = -157,6 \text{ ккал/моль}$ ;  $\delta = 3,445 \text{ \AA}$ . При учете деформации электронных распределений, обусловленной переходом от свободных ионов к ионам в кристалле, были получены значения

$$U_{\text{связи}} = -149 \text{ ккал/моль}; \quad \delta = 3,61 \text{ \AA}.$$

Деформация, обусловленная переходом от свободного состояния к состоянию в кристалле, состоит в небольшом расширении положительного иона и несколько большем сжатии отрицательного. Для  $(1+n)$  найдено значение 0,96. Хорошее соответствие рассчитанных значений энергии связи и постоянной решетки экспериментальным данным, а также разумное отличие эффективного заряда ионов в кристалле от единичного, служат критерием применимости изложенной модели. Что же касается вычисления  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ , то можно показать, что

$$\sigma_{(100)}^{(1)} = \frac{1}{2\delta^2} \cdot \left\{ \frac{(1+n)^2}{\delta} \cdot e^2 \cdot B - [U_{a,b} + 2 \cdot (U_{a,a} + U_{b,b})] \right\} \quad (5.17)$$

где  $B$  задается соотношениями (2.6) — (2.7).

$\sigma_{(100)}^{(1)}$  была рассчитана в нулевом приближении для электронных распределений ионов в кристалле, когда в качестве таковых брались электронные распределения свободных ионов. При этом  $\sigma_{(100)}^{(1)} = 83,7 \text{ эрг/см}^2$  при кулоновском вкладе, равном  $143,8 \text{ эрг/см}^2$ . Значительно большая роль некулоновского взаимодействия в случае расчета  $\sigma_{(100)}^{(1)}$ , по сравнению с вкладом в энергию связи, непосредственно видна из сравнения (5.16) в рассматриваемом приближении с (5.17). При учете деформации электронных распределений ионов, обусловленной переходом от свободных ионов к ионам в кристалле, для  $\sigma_{(100)}^{(1)}$  получено значение  $112,5 \text{ эрг/см}^2$  (кулоновский вклад равен  $147,5 \text{ эрг/см}^2$ ); имеется в виду RbBr. Таким образом, определена исходная теоретическая модель, относительно которой должны рассматриваться искажения в поверхностной области кристалла. Эта работа осуществляется в настоящее время.

### Заключение

Достаточно надежные значения удельной поверхностной энергии ионных кристаллов не могут быть получены с помощью классического (аппроксимационного) метода, ненадежными являются и результаты исследования поверхностных искажений с помощью этого метода. В то же время строго поставленная квантовомеханическая задача об ограниченном кристалле оказывается неразрешимой, так что проблема теоретического определения точных абсолютных значений поверхностной энергии для щелочно-галогенидных соединений остается нерешенной. Наряду с поисками решения этой проблемы полезны дальнейшие приближенные безаппроксимационные исследования ограниченного ионного кристалла, именно в свете этого рассматривается целесообразность применения статистической теории при данном исследовании.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Кузнецов. Поверхностная энергия твердых тел, ГИТТЛ, Москва, 1954.
2. Л. А. Кудрявцева. К вопросу об экспериментальном определении поверхностной энергии кристаллов галогенидов щелочных металлов — диссертация, Томск, 1958.



3. F. van Zeggeren and G. C. Benson, J. Chem. Phys., **26**, 1077, 1957.
  4. F. van Zeggeren, Surface Energies of Alkali Halides, Thesis, Amsterdam, 1956.
  5. R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc. **A62**, 167, 1949.
  6. J. E. Mayer, J. Chem. Phys., **1**, 270, 1933.
  7. M. L. Huggins and J. E. Mayer, J. Chem. Phys., **1**, 643, 1933.
  8. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923.
  9. M. Born and O. Stern, Physik—math. Kl. Sitzber. preuss. Akad. Wiss., **48**, 901, 1919.
  10. B. M. E. van der Hoff and G. C. Benson, Can. J. Phys., **31**, 1087, 1953.
  11. Г. К. Привалова. К теории механических свойств ионных кристаллов, диссертация, Томск, 1952.
  12. J. E. Lennard-Jones and P. A. Taylor, Proc. Roy. Soc., **109A**, 476, 1925.
  13. E. Madelung, Phys. Z., **20**, 494, 1919.
  14. А. Е. Глауберман, ЖФХ, **23**, 124, 1949.
  15. J. E. Lennard-Jones and B. Dent, Proc. Roy. Soc. A, **121**, 247, 1928.
  16. K. Molière, J. N. Stranski, Z. Physik, **124**, 429, 1948.
  17. B. Dent, Phil. Mag., **8**, 530, 1929.
  18. J. Biemüller, Z. Phys., **38**, 759, 1926.
  19. M. Born und W. Heisenberg, Zs. f. Phys., **23**, 388, 1924.
  20. K. Molière, W. Rathje and J. N. Stranski, Disc. Farad. Soc. **5**, 21, 1949.
  21. D. Patterson, Trans. Farad. Soc., **48**, 877, 1952.
  22. E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim. **65**, 521, 1946.
  23. G. C. Benson, Schreiber, Patterson, Can. J. Phys., **34**, 265, 1956.
  24. G. C. Benson, P. Balk, P. White, J. Chem. Phys., **31**, 109, 1959.
  25. R. Gomer and C. S. Smith, Structure and properties of solid surfaces, Chicago, p. 181, 1953.
  26. Per-Olov Löwdin, Quantum theory of cohesive properties of solids, Adv. in physics, **5**, № 17, 1956.
  27. В. А. Жданов, Ершов, Галахов, Zs. für Phys., **94**, 241, 1935.
  28. F. van Zeggeren, G. C. Benson, Can. J. Phys. **34**, 985, 1956.
  29. Van der Hoff, G. C. Benson, J. Chem. Phys. **22**, 475, 1954.
  30. Per-Olov Löwdin, A theoretical investigation into some properties of ionic crystals, Thesis, Uppsala, 1948.
  31. G. C. Benson and G. Wyllie, Proc. Phys. Soc. **A64**, 276, 1951.
  32. G. C. Benson, van der Hoff, J. Chem. Phys., **22**, 469, 1954.
  33. П. Гомба-ш. Статистическая теория атома и ее применения, ИЛ, Москва, 1951.
  34. H. Jensen, Zs. für Phys., **77**, 722, 1932.
  35. D. Cubbiccioiti, J. Chem. Phys., **31**, 1646, 1959.
-