

УДК 539.216

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛОВ

М. Я. Гамарник

Получено выражение для средней удельной энергии (УЭ) кристалла конечных размеров. Рассчитаны размерные зависимости ионной энергии каменной соли (NaCl), куприта (Cu_2O), двуокиси церия (CeO_2), шпинели (MgAl_2O_4) и полиморфных модификаций ZnS — сфалерита и вюрцита, свидетельствующие о монотонном увеличении УЭ (уменьшении по абсолютной величине) при уменьшении размеров кристаллов. Установлены две области размеров, в каждой из которых энергетически выгодней существование одной из модификаций ZnS.

Уменьшение размеров кристаллов может приводить к смещению температур фазовых переходов [1-5]: плавления, полиморфных превращений, переходов кристаллической фазы в аморфную. Для интерпретации и количественной оценки этих эффектов, именуемых в литературе фазовыми размерными эффектами, необходимо иметь информацию об УЭ кристаллов малых размеров и, в частности, о ее составляющей — потенциальной энергии. При этом для анализа полиморфных превращений расчеты энергии желательнее производить с высокой точностью, поскольку, как известно [6], разница УЭ полиморфных модификаций составляет десятки доли процента. Необходимость в расчетах размерных зависимостей УЭ полиморфных модификаций вызвана тем, что их пересечение определяет критический размер, являющийся границей областей стабильности этих модификаций.

В настоящее время в литературе такие данные, т. е. размерные зависимости УЭ в широком интервале размеров, практически отсутствуют из-за отсутствия пригодных методов расчета УЭ кристаллов конечных размеров. Имеются сведения об энергии связи кластеров некоторых соединений с размерами, не превосходящими 1—2 нм [4]. А традиционные методы расчета энергии кристаллов больших размеров [7-9] сводятся к расчету энергии связи атома, окруженного последовательностью координационных сфер других атомов, т. е. атома, расположенного в центре кристалла, что можно оправдать лишь при расчете УЭ массивного кристалла.

Понятно, что приближение к поверхности должно приводить к изменению энергии взаимодействия, поскольку часть координационных сфер, окружающих атом, оказывается неполной. В малых частицах доля приповерхностных атомов велика. Поэтому при расчетах необходимо производить усреднение по всем атомам кристалла. Однако в известных методах расчета энергии [7-10] такое усреднение отсутствует.

В связи с этим настоящая работа посвящена получению аналитического выражения для средней УЭ как функции размеров, удобного для расчетов УЭ кристаллов любых размеров: от ультрадисперсных до массивных, и расчету размерных зависимостей ионной энергии ряда веществ: каменной соли (NaCl), куприта (Cu_2O), двуокиси церия (CeO_2), шпинели (MgAl_2O_4), а также полиморфных модификаций ZnS — сфалерита и вюрцита.

Рассмотрим кристалл ромбической сингонии, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $l_1 a_1$, $l_2 a_2$, $l_3 a_3$, ребра которого совпадают по направлению с ребрами элементарной ячейки; a_1 , a_2 , a_3 — параметры элементарной ячейки; l_1 , l_2 , l_3 — целые числа. Энергия кристалла E , определяемая суммой парных потенциалов взаимодействия всех атомов (ионов), равна

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i_1=1}^{l_1} \sum_{i_2=1}^{l_2} \sum_{i_3=1}^{l_3} \sum_{j_1=1}^{l_1} \sum_{j_2=1}^{l_2} \sum_{j_3=1}^{l_3} \sum_{m, n=1}^N \varphi_{mn}(r_{mn}), \quad r_{mn} \neq 0, \quad (1)$$

где $\varphi_{mn}(r_{mn})$ — парный потенциал взаимодействия m -го и n -го атомов, расположенных на расстоянии

$$r_{mn} = [(j_1 - i_1 + \varepsilon_{mn, 1})^2 a_1^2 + (j_2 - i_2 + \varepsilon_{mn, 2})^2 a_2^2 + (j_3 - i_3 + \varepsilon_{mn, 3})^2 a_3^2]^{1/2},$$

$$\varepsilon_{mn, p} = u_{n, p} - u_{m, p}, \quad p = 1, 2, 3.$$

Здесь i_1, i_2, i_3 и j_1, j_2, j_3 — целочисленные координаты (в числах параметров ячейки a_1, a_2, a_3), определяющие положение элементарных ячеек, которым принадлежат соответственно m -й и n -й атомы; $u_{m, 1}, u_{m, 2}, u_{m, 3}$ и $u_{n, 1}, u_{n, 2}, u_{n, 3}$ — координаты m -го и n -го атомов в системах их элементарных ячеек; N — число атомов в ячейке.

Среднее значение УЭ кристалла, т. е. средняя энергия, приходящаяся на один моль вещества, равна

$$E_0 = \frac{N_0}{n_0 l_1 l_2 l_3} E, \quad (2)$$

где n_0 — число формульных единиц в элементарной ячейке, N_0 — число Авогадро.

Выражение для энергии в виде (1) непригодно для расчетов из-за больших затрат машинного времени при суммировании по 8 переменным. Его можно упростить. Для этого воспользуемся соотношением, полученным в [11]

$$\sum_{i_1=1}^{l_1} \sum_{j_1=1}^{l_1} f(j_1 - i_1 + \varepsilon_{mn, 1}) = \sum_{k_1=-(l_1-1)}^{l_1-1} (l_1 - |k_1|) f(k_1 + \varepsilon_{mn, 1}). \quad (3)$$

Применив (3) для преобразования (1) при суммировании по каждой из трех пар переменных i_1, j_1 ; i_2, j_2 и i_3, j_3 , получаем с учетом (2) искомое выражение для УЭ кристалла

$$E_0 = \frac{N_0}{2n_0} \frac{1}{l_1 l_2 l_3} \sum_{m, n=1}^N \sum_{k_1=-(l_1-1)}^{l_1-1} \sum_{k_2=-(l_2-1)}^{l_2-1} \sum_{k_3=-(l_3-1)}^{l_3-1} (l_1 - |k_1|) \times$$

$$\times (l_2 - |k_2|) (l_3 - |k_3|) \varphi_{mn}(r_{mn}), \quad (4)$$

$$r_{mn} = [(k_1 + \varepsilon_{mn, 1})^2 a_1^2 + (k_2 + \varepsilon_{mn, 2})^2 a_2^2 + (k_3 + \varepsilon_{mn, 3})^2 a_3^2]^{1/2}, \quad r_{mn} \neq 0.$$

Выражение (4) удобно для расчетов энергии кристаллов с размерами l_1, l_2, l_3 до величин порядка 10—20, т. е. до размеров 5—10 нм. При больших размерах частиц, в том числе и для массивных кристаллов, с целью сокращения затрат машинного времени суммы в (4) по k_1, k_2, k_3 заменяем интегралами по этим переменным [12].

Следует отметить, что полученное выражение (4) свидетельствует о более сложной зависимости энергии от размеров, чем традиционное представление энергии в виде суммы объемной и поверхностной ее частей [3, 13].

Для расчетов ионной энергии подставляем в (4) потенциал типа Борна—Ланде, который для равновесного положения атомов в кристалле, как известно, имеет вид

$$\varphi_{mn}(r_{mn}) = \frac{e_0^2 e_m e_n}{r_{mn}} \left(1 - \frac{1}{q}\right),$$

где e_m , e_n — заряды ионов в числеа заряда электрона e_0 ; q — показатель степени потенциала отталкивания.

Результаты расчетов относительного изменения ионной энергии $\Delta E_0/E_{0m} = (E_0 - E_{0m})/E_{0m}$, где E_{0m} — УЭ массивного кристалла, для изометричных кристаллов, т. е. при $l_1 = l_2 = l_3 = l$, в зависимости от размеров $\Lambda = la$ (a — параметр ячейки) для каменной соли (NaCl), куприта (Cu_2O), двуокиси церия (CeO_2) и шпинели (MgAl_2O_4) представлены на рис. 1. Они свидетельствуют о монотонном увеличении УЭ (уменьшении по абсолютной величине) кристаллов при уменьшении размеров. Причем изменение УЭ ультрадисперсных кристаллов в сравнении с массивными может составлять десятки процентов.

Приведем рассчитанные для массивных кристаллов значения ионной энергии: для NaCl $E_{0m} = -754$ кДж/моль = -180 ккал/моль, для CeO_2 -8960 кДж/моль = -2139 ккал/моль, для Cu_2O -2555 кДж/моль = -610 ккал/моль, для MgAl_2O_4 $-15\,515$ кДж/моль = -3704 ккал/моль. Для иллюстрации корректности использованной методики расчета УЭ приведем рассчитанную с ее помощью константу Маделунга k_M для NaCl. Для массивного кристалла $k_M = 1.747564594633958$ и с точностью до тринадцатого знака после запятой совпадает с литературными данными [8],

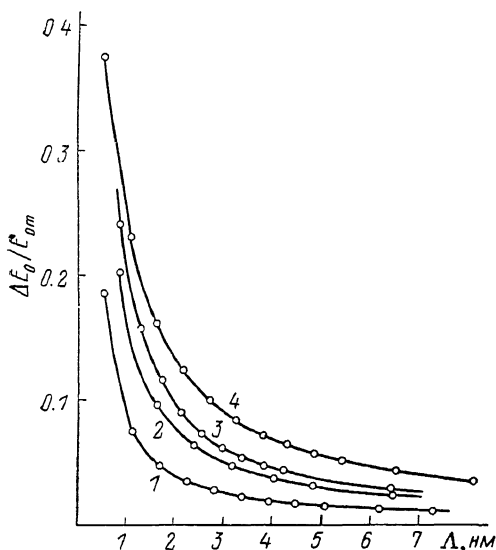


Рис. 1. Размерные зависимости относительного изменения ионной энергии $\Delta E_0/E_{0m}$ ультрадисперсных кристаллов в сравнении с массивными для каменной соли NaCl (1), шпинели MgAl_2O_4 (2), куприта Cu_2O (3) и двуокиси церия CeO_2 (4).

Заметим, что выражение для энергии (4) получено для целых l_1, l_2, l_3 , т. е. для кристаллов с целым числом элементарных ячеек. Нецелое число ячеек может, как известно [4], приводить к заметным осцилляциям удельной энергии, но при очень малых размерах кристаллов — содержащих до 10—15 атомов. При увеличении размеров кристаллов осцилляции энергии практически исчезают. Поэтому для приведенных в данной работе размерных зависимостей уже при $l_i > 1, i=1, 2, 3$ осцилляции энергии для кристаллов с нецелым числом элементарных ячеек должны быть весьма малыми.

На рис. 2, 3 приведены размерные зависимости ионной энергии полиморфных модификаций ZnS: низкотемпературной — сфалерита (кубическая ячейка) и высокотемпературной — вюртцита (гексагональная ячейка) для кристаллов различной формы. При отношении размеров кристаллов $k = l_3/l = 1$ и 5 ($l_1 = l_2 = l$) (рис. 2) размерные зависимости пересекаются.

Поскольку расчетная ионная энергия кристаллов ряда соединений с ионным типом связи атомов, в том числе и ZnS, близка к значениям УЭ, определенным экспериментально [7], несмотря на вклад других типов связи: ковалентной, ван-дер-ваальсовой и др., размерные зависимости ионной энергии сфалерита и вюртцита по характеру и взаимному расположению, по-видимому, должны быть близки к размерным зависимостям полной (удельной) потенциальной энергии. К тому же непосредственный расчет энергии ковалентной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия, выполненный с помощью (4) соответственно для парных потенциалов $\varphi_{mn}(r_{ml}) \sim 1/r_{ml}^4$ и $\varphi_{mn}(r_{mn}) \sim 1/r_{mn}^6$, показал, что вклад удельной энергии этих типов взаимодействий в полную (удельную) энергию практически

одинаков для обеих модификаций ZnS — сфалерита и вюртцита. Об этом свидетельствует близость к единице рассчитанного отношения удельных энергий $\eta = E_{0в}/E_{0с}$, где $E_{0в}$, $E_{0с}$ — удельные энергии вюртцита и сфалерита. Таким образом, хотя в размерные зависимости полной энергии и вносится вклад энергии ковалентной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия, он одинаков для сфалерита и вюртцита, и поэтому относительное положение размерных зависимостей для полной энергии, определяющее их точку пересечения, близко к таковому для ионной энергии.

Поэтому пересечение полученных размерных зависимостей ионной энергии сфалерита и вюртцита можно рассматривать как указание на существование двух областей размеров, в каждой из которых стабильна одна модификация ZnS, т. е. указание на фазовый размерный эффект.

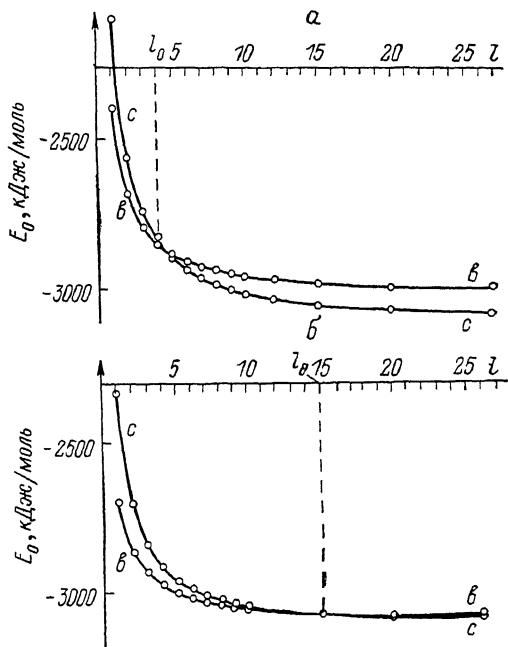


Рис. 2. Зависимости ионной энергии E_0 полиморфных модификаций ZnS — сфалерита (с) и вюртцита (в) от размеров l ($l_1=l_2=l$) при $k=l_3/l=1$ (а) и 5 (б).

Это согласуется с экспериментальными данными [14], обнаружившими в тонкодисперсной части образцов ZnS высокотемпературную модификацию — вюртцит при комнатной температуре, в то время как фазовый переход массивного сфалерита в вюртцит наблюдают при температуре около 1000 °С.

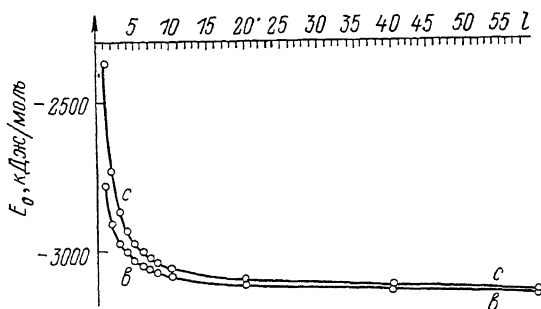


Рис. 3. Зависимости ионной энергии E_0 полиморфных модификаций ZnS — сфалерита (с) и вюртцита (в) от размеров l ($l_1=l_2=l$) при $k=l_3/l=20$.

Увеличение коэффициента k , определяющего форму кристаллов, приводит, как видно из рис. 2, 3, к смещению точки пересечения размерных зависимостей энергии в сторону больших значений l , т. е. к увеличению области (размеров) стабильности высокотемпературной модификации ZnS. При $k=20$ (рис. 3) размерные зависимости не пересекаются для всех l , причем кривая для вюртцита расположена ниже размерной зависимости УЭ для сфалерита. Последнее означает, что при столь вытянутой вдоль оси c форме кристаллов, когда $k=20$, энергетически выгодней существование вюртцита для всей области размеров.

Кривые на рис. 2, 3 представляют потенциальную энергию, т. е. свободную энергию при $T=0$ К. Учет энтропийного члена $-TS$ будет приводить к смещению точки пересечения размерных зависимостей УЭ в сторону больших l , т. е. к увеличению критического размера l_0 — границы областей стабильности сфалерита и вюртцита, хотя при комнатной температуре это смещение будет невелико из-за малости вклада в свободную энергию энтропийного члена в сравнении с потенциальной энергией [7].

Совокупность размеров $l=l_0$ и $l_3=kl_0$ при различных k , определя-

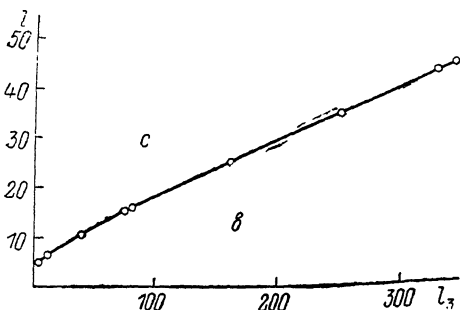


Рис. 4. Области стабильности полиморфных модификаций ZnS — сфалерита (с) и вюртцита (в) для кристаллов с размерами $l_1=l_2=l$, l_3 .

ющих форму частиц, нанесенная на плоскость размеров l , l_3 , образует линию раздела областей стабильности сфалерита и вюртцита (рис. 4). Таким образом, вся плоскость размеров $l_1=l_2=l$, l_3 разделена на две области стабильности. Выше (или левее) линии раздела стабилен сфалерит, ниже (или правее) стабильной модификацией является вюртцит. При этом область стабильности вюртцита включает в себя, помимо малых размеров, как угодно большие размеры, т. е. массивные частицы.

Следует отметить, что, поскольку расчетная формула (4) выведена для ромбической элементарной ячейки, при расчете энергии вюртцита пришлось вместо гексагональной выбрать ромбическую ячейку, включающую 2 гексагональные ячейки [15]. При этом ромбическая ячейка вюртцита содержит 4 формульные единицы ZnS — такое же число, как и элементарная ячейка сфалерита, т. е. при одинаковых размерах l_1 , l_2 , l_3 кристаллы обеих модификаций содержат одинаковое число формульных единиц ZnS.

В заключение отметим, что, поскольку в ультрадисперсных системах изменение размеров кристаллов может приводить к изменению параметров элементарной ячейки, при расчете УЭ вводилась поправка в параметры ячейки a_1 , a_2 , a_3 , входящие в (4), малой частицы в сравнении с массивной по методике, приведенной в работах [12, 15].

Л и т е р а т у р а

- [1] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М., 1979. 264 с.
- [2] Ахизер И. А., Давыдов Л. Н., Черняева Т. П. // ВАНТ. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловед. 1987. № 2/40. С. 3—8.
- [3] Морозов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653—692.
- [4] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1986. 367 с.
- [5] Гамарник М. Я., Федоренко Ю. Г. // ДАН УССР. 1983. № 1. С. 3—6.
- [6] Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., 1961. 501 с.
- [7] Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М., 1979. 359 с.
- [8] Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М., 1975. 335 с.
- [9] Дубровинский Л. С., Пилоян Г. О., Урусов В. С. // Кристаллография. 1988. Т. 31. № 6. С. 1214—1216.
- [10] Olives J. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 138. N 2. P. 457—464.
- [11] Гамарник М. Я. // Препринт ИГФМ. Киев. 1986. 42 с.
- [12] Гамарник М. Я. // Препринт ИГФМ. Киев. 1987. 60 с.
- [13] Гладких Н. Т., Хоткевич В. И. // Укр. физ. журн. 1971. Т. 16. № 9. С. 1429—1436.
- [14] Таусон В. Л., Абрамович М. Г. // Минералогич. журн. 1982. Т. 4. № 3. С. 35—43.
- [15] Гамарник М. Я. // Препринт ИГФМ. Киев. 1986. 57 с.