

УДК 544.15

PACS: 62.20 DC

Потенциал отталкивания, изотермическая сжимаемость и эффективный заряд ионов в бинарных ионных кристаллах

Е. П. Пахомов, И. М. Ярцев

С использованием ионной модели химической связи и известных равновесных межъядерных расстояний в кристаллах и в соответствующих им молекулах определены параметры потенциала «некулоновского» (борновского) отталкивания ионов для 128 кристаллов с решеткой типа NaCl. Эти параметры используются для получения новых данных об эффективных зарядах ионов в кристаллах и о сжимаемости кристаллов.

Ключевые слова: электроотрицательность, ионные соединения, потенциал борновского отталкивания, сжимаемость кристаллов, межъядерные расстояния, эффективный заряд ионов.

Ссылка: Пахомов Е. П., Ярцев И. М. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 5.

Reference: E. P. Pakhomov and I. M. Yartsev, Applied Physics, No. 2, 5 (2020).

Введение

Ионные кристаллы, реализующиеся при большой разности электроотрицательностей исходных атомов – ΔX , имеют уникальный комплекс физических свойств, обуславливающий их широкое техническое использование. Так, сочетание высокой температуры плавления оксидов Be, Mg, Th и других металлов с относительно малой теплопроводностью позволили создать промышленные огнеупоры с высшей огнеупорностью (> 2000 °C) [1]. А из-за рекордно низкого поглощения инфракрасного излучения на основе кристаллов галогенидов серебра и таллия в настоящее время создается новый класс материалов для инфракрасной оптики, в частности, световодов для волоконно-оптической связи [2].

Поскольку во всех случаях важны не только локальные преимущества, но и весь

комплекс физико-химических свойств, то для дальнейшего успешного развития технологических приложений требуется более глубокое знание базовых величин, определяющих свойства ионных кристаллов. К таким величинам относятся параметры потенциала «некулоновского» или борновского отталкивания ионов, возникающего при заметном перекрытии их электронных оболочек. В известной модели ионной химической связи именно этот потенциал, дополненный хорошо известным потенциалом кулоновского взаимодействия ионов, определяет равновесные расстояния между ядрами ионов в кристалле – r_{0cr} , а следовательно, энергию химической связи и другие важные для технологических приложений свойства кристаллов [3].

Параметры потенциала отталкивания (ПО) можно рассчитать современными квантовомеханическими методами [3]. Однако, из-за сложности и не всегда достаточной точности таких расчетов на практике, в особенности, для прикладных целей до сих пор успешно используют простые экспоненциальное или степенное описание потенциала отталкивания вида $E_p = be^{-r/\rho}$ или $E_m = b_n/r_n$ [3, 5–7]. Сами же параметры потенциала (b и ρ или b_n и n) определяют обычно из экспериментальных данных о свойствах кристаллов, чаще

Пахомов Евгений Пантелеевич, в.н.с., д.т.н.

Ярцев Иван Михайлович, вед. инженер, к.т.н.

Объединенный институт высоких температур

Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

E-mail: evg-pakhomov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2020 г.

© Пахомов Е. П., Ярцев И. М., 2020

всего, из сжимаемости – χ [3]. Эти данные могут содержать большую погрешность, не всегда однозначны в интерпретации и, главное, ограничены по числу соединений.

Ранее нами был предложен метод определения параметров ПО для ионных кристаллов бинарных соединений, основанный на одинаковом виде этого потенциала в кристаллах и в соответствующих им молекулах [8]. В отличие от известных в этом методе используются более точные и многочисленные данные о равновесных межъядерных расстояниях в ионных соединениях, что позволяет существенно расширить базу данных о параметрах ПО.

В [8] были получены данные о параметрах степенного ПО. Основными задачами данной работы стало совершенствование методики и получение данных о параметрах физически более адекватного экспоненциального ПО с существенным увеличением числа технически важных кристаллов, а также использование найденных параметров потенциала для получения новых данных об эффективных зарядах ионов и сжимаемости кристаллов.

Методика расчета параметров потенциала

Записав потенциальную энергию взаимодействия ионов в бинарной молекуле с чисто ионной связью в виде суммы энергии кулоновского притяжения $E_k = -Z^2 e^2 / r$ и энергии отталкивания $E_p = b_p \exp(-r/\rho)$, после дифференцирования по r получим выражение для равновесного расстояния между ионами в молекуле r_{0m} , соответствующее минимуму суммарной потенциальной энергии:

$$Z^2 e^2 / r_{0m}^2 - (b/\rho) \exp(-r_{0m}/\rho) = 0, \quad (1)$$

где Z – целочисленный заряд иона, выраженный в единицах заряда электрона, численно равный валентности исходных атомов – ν .

Для равновесного расстояния между ионами в соответствующем кристалле – r_{0cr} аналогично (1) можно получить

$$AZ^2 e^2 / r_{0cr}^2 - (Bb/\rho) \exp(-r_{0cr}/\rho) = 0, \quad (2)$$

где A – решетчатая сумма или постоянная Маделунга для кулоновского взаимодействия ионов, B – аналогичная сумма для «некулоновского» отталкивания ионов. Из уравнений (1) и (2) получаем искомое, не зависящее от Z , значение ρ :

$$\rho = (r_{0cr} - r_{0m}) / \ln[B/A(r_{0cr}/r_{0m})^2]. \quad (3)$$

Из-за большой крутизны ПО или величины r_{0cr}/ρ (больше 7) при вычислении суммы B достаточно учитывать «некулоновское» отталкивание ионов в первых трех координационных сферах. В этом случае для рассматриваемых в работе кристаллов с решеткой типа NaCl можно записать

$$B = 6 + 12 \exp[-r_{0cr}(\sqrt{2} - 1)/\rho] + 8 \exp[-r_{0cr}(\sqrt{3} - 1)/\rho]. \quad (4)$$

Искомые значения ρ определялись из совместного решения (3) и (4). В соответствии с (2) для энергетического параметра аппроксимации можно записать $b = Z^2 b_0$, где b_0 удельный энергетический параметр

$$b_0 = \rho(A/B) e^2 / r_{0cr}^2 \exp(r_{0cr}/\rho). \quad (5)$$

Для степенной аппроксимации потенциала использовались полученные в [8] выражения для $n = 1 + [\lg(B_n/A)] / [\lg(r_{0cr}/r_{0m})]$ и для решетчатой суммы $B_n = 6 + 12/(\sqrt{2})^n + 8/(\sqrt{3})^n$.

В работе рассматривались представленные в табл. 1 и 2 приложения кристаллы бинарных соединений с валентностью ν от 1 до 4, образующие при нормальных условиях кристаллы с решеткой типа NaCl. Параметры решетки кристаллов $d = 2r_{0cr}$ брались из [9], значения r_{0m} для молекул – из [10–12].

Таблица 1

Данные для кристаллов с известными значениями сжимаемости. Отношение равновесного межъядерного расстояния в кристалле по данным [10] к расстоянию в молекуле по данным [11, 12] – (r_{oc}/r_{om}), показатель степени для степенного описания потенциала отталкивания (n), параметр для экспоненциального описания потенциала (ρ), удельный энергетический параметр потенциала (b_0), экспериментальные данные о сжимаемости кристаллов из [17-21] – (χ), эффективный заряд ионов в единицах заряда электрона (Z_{eff}), энергия решетки (E)

Соед.	r_{oc}/r_{om}	n	$\rho \times 10^8$, см	$b_0 \times 10^{-4}$, кДж/моль	$\chi \times 10^{11}$, Па ⁻¹	Z_{eff}	E , кДж/моль
LiF	1,29	6,72	0,25	7,727	1,43	0,92	894
NaF	1,20	8,47	0,24	30,062	2,15	0,88	728
KF	1,23	7,70	0,30	13,423	3,18	1,01	822
RbF	1,24	7,45	0,32	10,003	3,66	1,07	870
AgF	1,24	7,47	0,28	11,754	1,64	1,22	□
LiCl	1,27	6,95	0,31	7,435	3,17	0,98	797
NaCl	1,19	8,69	0,28	29,529	3,95	0,95	698
KCl	1,18	9,25	0,30	43,593	5,56	0,96	643
TiCl	1,18	9,37	0,29	94,356	5,42	0,96	644
RbCl	1,18	9,34	0,31	45,685	6,17	0,99	657
AgCl	1,23	7,82	0,31	14,099	2,27	1,30	□
LiBr	1,27	7,02	0,33	7,392	3,9	1,01	792
NaBr	1,19	8,72	0,30	28,530	4,75	0,97	687
KBr	1,17	9,58	0,30	57,112	6,45	0,96	615
RbBr	1,17	9,72	0,31	61,085	7,24	0,98	616
AgBr	1,21	8,30	0,30	20,690	2,46	1,29	□
LiI	1,26	7,21	0,35	7,758	5,31	1,02	741
NaI	1,19	8,96	0,31	33,452	6,67	0,93	588
KI	1,16	10,03	0,31	79,579	8,08	0,96	576
RbI	1,16	10,22	0,32	90,908	9,52	0,95	544
LiH	1,28	6,78	0,25	8,104	3,09	0,64	426
NaH	1,30	6,60	0,31	5,808	4,55	0,76	501
KH	1,27	6,92	0,34	6,442	6,76	0,84	527
RbH	1,26	7,14	0,36	7,272	7,94	0,85	511
CsH	1,28	6,81	0,39	5,212	8,93	0,92	564
MgO	1,20	8,41	0,22	31,206	0,52	1,48	2262
CaO	1,32	6,29	0,31	4,558	0,88	1,72	2598
SrO	1,34	6,03	0,34	3,434	1,14	1,78	2582
BaO	1,43	5,31	0,40	1,869	1,46	1,91	2733
NiO	1,28	6,77	0,26	7,743	0,5	1,66	2806
CoO	1,29	6,70	0,26	7,184	0,52	1,70	2883
FeO	1,30	6,52	0,27	6,329	0,62	1,56	2439
MnO	1,26	7,22	0,26	10,640	0,64	1,61	2499
MgS	1,21	8,15	0,28	20,123	1,27	1,47	1802
CaS	1,23	7,80	0,31	13,553	1,56	1,62	1991
SrS	1,20	8,37	0,30	21,729	1,72	1,59	1869

Окончание табл. 1

Соед.	r_{oc}/r_{om}	n	$\rho \times 10^8$, см	$b_0 \times 10^{-4}$, кДж/моль	$\chi \times 10^{11}$, Па ⁻¹	Z_{eff}	E , кДж/моль
BaS	1,27	7,00	0,38	6,168	2,09	1,85	2296
PbS	1,30	6,56	0,37	4,623	1,89	1,75	2188
MnS	1,26	7,01	0,31	7,686	1,39	1,53	1914
MgSe	1,26	7,12	0,32	7,923	1,55	1,57	1930
CaSe	1,25	7,35	0,34	8,879	1,96	1,65	1950
SrSe	1,25	7,36	0,35	8,982	2,22	1,57	1757
BaSe	1,24	7,60	0,37	9,892	2,41	1,80	2103
PbSe	1,28	6,81	0,38	5,465	2	1,80	2242
CaTe	1,24	7,50	0,36	9,340	2,38	1,68	1909
SrTe	1,24	7,55	0,37	9,597	2,46	1,71	1941
PbTe	1,22	7,88	0,35	13,171	2,49	1,59	1720
TiN	1,34	6,05	0,28	4,289	0,29	2,38	5612
ZrN	1,36	5,84	0,31	3,384	0,37	2,53	5805
UN	1,25	7,40	0,28	11,427	0,49	2,20	4252
UP	1,22	7,98	0,30	16,271	0,98	1,96	2969
ThP	1,21	8,16	0,31	18,108	0,73	2,43	4392
UAs	1,22	8,11	0,31	17,658	1,11	1,94	2828
USb	1,20	8,43	0,32	21,831	1,39	1,95	2672
VC	1,28	6,74	0,26	7,730	0,23	2,42	5992
TaC	1,27	7,02	0,27	9,056	0,34	2,24	4813
HfC	1,27	7,03	0,27	8,985	0,19	2,90	8040
TiC	1,27	6,90	0,26	8,442	0,22	2,70	7180
NbC	1,30	6,72	0,27	8,730	0,29	2,40	5564
ZrC	1,30	6,73	0,29	10,267	0,28	2,70	6611

Таблица 2

Данные для кристаллов, для которых сжимаемость χ_1 рассчитана.
Остальные обозначения, как в табл. 1

Соед.	r_{ocr}/r_{om}	n	$\rho \times 10^8$, см	$b_0 \times 10^{-4}$, кДж/моль	Z_{eff}	$\chi_1 \times 10^{11}$, Па ⁻¹	E_p , кДж/моль
PbCl	1,18	9,33	0,31	45,616	0,90	7,35	464
NpO	1,26	7,16	0,29	9,002	1,76	0,87	2213
AmO	1,26	7,14	0,29	8,946	1,76	0,84	2236
PuO	1,26	7,14	0,29	8,944	1,76	0,84	2236
TiO	1,28	6,85	0,26	8,174	1,73	0,48	2540
VO	1,29	6,63	0,26	7,090	1,72	0,44	2584
CdO	1,27	7,04	0,28	8,668	1,72	0,73	2268
UO	1,26	7,13	0,29	8,901	1,71	0,86	2145
LaS	1,24	7,47	0,33	10,037	1,68	1,69	1764
PrS	1,25	7,41	0,33	9,733	1,68	1,58	1797
LaSe	1,25	7,33	0,35	8,564	1,68	1,99	1698

Продолжение табл. 2

Соед.	r_{0cr}/r_{0m}	n	$\rho \times 10^8$, см	$b_0 \times 10^{-4}$, кДж/моль	Z_{eff}	$\chi_1 \times 10^{11}$, Па ⁻¹	E_p , кДж/моль
YbSe	1,25	7,46	0,33	9,872	1,68	1,74	1752
PrSe	1,24	7,48	0,34	9,921	1,67	1,81	1708
EuSe	1,21	8,29	0,32	19,129	1,67	1,94	1655
CeSe	1,24	7,49	0,34	9,960	1,66	1,89	1696
PuS	1,25	7,35	0,32	9,550	1,65	1,43	1797
ThSe	1,24	7,45	0,33	9,857	1,65	1,78	1699
BaTe	1,23	7,76	0,39	10,738	1,64	3,50	1403
MnSe	1,25	7,32	0,32	9,475	1,61	1,44	1713
YbTe	1,24	7,60	0,36	10,271	1,61	2,54	1478
LaTe	1,24	7,61	0,36	10,315	1,61	2,63	1466
CeTe	1,36	5,89	0,43	2,528	1,60	3,27	1441
PrTe	1,24	7,58	0,35	10,236	1,60	2,49	1488
EuTe	1,32	6,28	0,43	3,324	1,59	3,62	1364
US	1,25	7,33	0,32	9,499	1,58	1,51	1665
USe	1,25	7,42	0,33	9,744	1,58	1,80	1593
PuTe	1,24	7,55	0,35	10,133	1,57	2,42	1441
BISe	1,22	7,88	0,32	14,147	1,53	2,01	1471
LuN	1,27	7,06	0,28	8,717	2,50	0,36	4711
NdN	1,26	7,21	0,30	9,156	2,50	0,48	4363
YbN	1,27	7,07	0,28	8,747	2,48	0,37	4631
CeN	1,26	7,16	0,29	9,004	2,48	0,44	4427
PrN	1,26	7,22	0,30	9,161	2,48	0,49	4306
LaN	1,25	7,26	0,31	9,298	2,48	0,54	4203
EuN	1,26	7,19	0,30	9,100	2,47	0,47	4353
TbN	1,26	7,13	0,29	8,912	2,47	0,42	4443
HoN	1,26	7,11	0,29	8,844	2,46	0,40	4497
TmN	1,26	7,08	0,28	8,763	2,46	0,38	4560
HfN	1,34	6,08	0,30	4,130	2,45	0,35	4703
NpN	1,26	7,12	0,29	8,876	2,45	0,41	4411
PuN	1,26	7,12	0,29	8,885	2,45	0,41	4405
ThN	1,25	7,24	0,30	9,218	2,45	0,52	4155
ScN	1,23	7,67	0,25	15,647	2,44	0,26	4894
NbN	1,28	6,91	0,27	8,303	2,40	0,29	4660
VN	1,33	6,17	0,27	4,821	2,39	0,25	4918
CrN	1,33	6,19	0,27	4,901	2,39	0,26	4906
GdN	1,26	7,15	0,29	8,979	2,38	0,47	4142
NdP	1,24	7,45	0,33	9,834	2,35	0,87	3430
LaP	1,24	7,50	0,34	10,000	2,32	1,00	3259
LaAs	1,24	7,54	0,35	10,095	2,32	1,07	3201
CeP	1,24	7,46	0,33	9,881	2,32	0,92	3333
PrP	1,24	7,46	0,33	9,865	2,32	0,91	3342
CeAs	1,24	7,52	0,34	10,039	2,32	1,03	3235

Окончание табл. 2

Соед.	r_{0cr}/r_{0m}	n	$\rho \times 10^8$, см	$b_0 \times 10^{-4}$, кДж/моль	Z_{eff}	$\chi_1 \times 10^{11}$, Па ⁻¹	E_p , кДж/моль
PrAs	1,24	7,50	0,34	9,986	2,31	1,00	3268
NdAs	1,24	7,49	0,34	9,951	2,31	0,97	3217
LaSb	1,23	7,63	0,36	10,375	2,29	1,36	2966
CeSb	1,24	7,61	0,36	10,299	2,28	1,29	2938
PrSb	1,24	7,60	0,36	10,280	2,28	1,27	2949
PuP	1,25	7,39	0,32	9,673	2,27	0,83	3305
PuAs	1,25	7,45	0,33	9,850	2,27	0,94	3199
ThAs	1,24	7,48	0,34	9,943	2,27	1,00	3144
ZrP	1,25	7,26	0,31	9,292	2,26	0,64	3539
LaBi	1,23	7,66	0,37	10,443	2,24	1,49	2779
CeBi	1,24	7,64	0,36	10,384	2,23	1,43	2812
PrBi	1,23	7,63	0,36	10,355	2,23	1,40	2827
ThSb	1,24	7,58	0,35	10,233	2,22	1,29	2896
NpC	1,26	7,16	0,29	8,995	2,90	0,32	6065
PuC	1,26	7,13	0,29	8,901	2,90	0,30	6163
UC	1,25	6,74	0,26	7,730	2,31	0,25	4625

Оказалось, что почти для половины молекул, соответствующих выбранным кристаллам, нет данных о расстояниях r_{0m} . Для получения недостающих данных использовался тот факт, что между межъядерными расстояниями в ионных кристаллах и в соответствующих им молекулах существует достаточно четкая почти линейная связь [13, 14]. Для рассматриваемых соединений эта связь с разбросом менее 5 % была аппроксимирована двумя зависимостями: $r_{0m} = 0,965r_{0cr} - 0,417$ для $\nu = 1$ и $r_{0m} = 0,862r_{0cr} - 0,171$ для $\nu = 2, 3$ и 4 (r_{0m} и r_{0cr} выражены в Å°).

Результаты

Параметры потенциала и сжимаемость кристаллов

При малом изменении сумм B и B_n для разных кристаллов величина n определяется в основном отношением r_{0cr}/r_{0m} , а эффективный радиус взаимодействия ρ – величинами r_{0cr}/r_{0m} и $(r_{0cr} - r_{0m})$. Полученные значения ρ , b_0 и n представлены в табл. 1 и 2. В целом, для величин $n = (5-10)$ и $\rho = (0,2-0,4) \times 10^{-8}$ см получен почти весь известный диапазон их изменения для ионных кристаллов [3]. При этом пара-

метры аппроксимации для конкретных соединений при достаточно большой ионности связи ($\Delta X > 1,5$) соответствуют имеющимся данным [3–7, 13]. Для кристаллов с $\nu = 1, 2, 3$ и 4 средние значения ρ составили соответственно 0,31, 0,33, 0,31 и $0,27 \times 10^{-8}$ см, а средние значения n равны 8,1, 7,2, 7,3 и 7,0.

Отметим, что между параметрами, характеризующими жесткость ПО при двух видах его аппроксимации наблюдается практически линейная связь: $r_{0cr}/\rho = 0,940n + 1,804$. Таким образом, величина r_{0cr}/ρ , также как и n , определяется в основном отношением r_{0cr}/r_{0m} . В дальнейшем, как физически более обоснованная, используется экспоненциальная аппроксимация потенциала.

Одним из свойств кристаллов, наиболее чувствительных к параметрам ПО является изотермическая сжимаемость – χ . Поэтому полученные значения параметров использовались для анализа известных и получения новых данных о сжимаемости.

В чисто ионном приближении, т. е. при условии $Z = \nu$, для кристаллов с решеткой типа NaCl можно записать [16]

$$\chi(\rho) = 18r_{0cr}/[AZ^2e^2(r_{0cr}/\rho - 2)]. \quad (6)$$

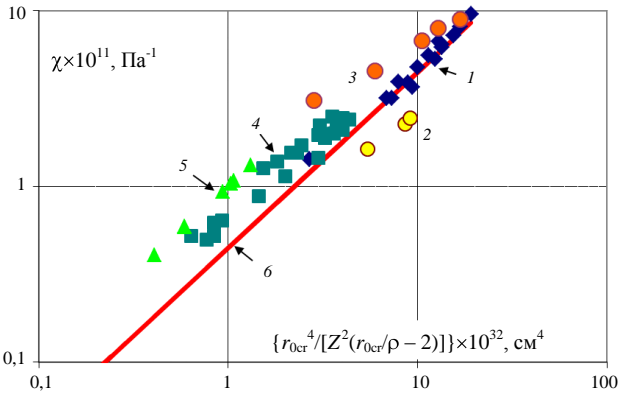


Рис. 1. Экспериментальные данные о сжимаемости кристаллов χ в зависимости от параметра $L = r_{ocr}^4/[Z^2(r_{ocr}/\rho - 2)]$ для галогенидов щелочных металлов – 1, галогенидов серебра – 2, гидридов щелочных металлов – 3, соединений с $v = 2$ и 3 – 4 и 5, соответственно, 6 – расчет сжимаемости по чисто ионной модели – $\chi(\rho)$.

Сравнение расчетных величин $\chi(\rho)$ с экспериментальными данными по сжимаемости – χ из [17–21] дано на рис. 1. Оказалось, что для наиболее ионных кристаллов галогенидов щелочных металлов сжимаемость $\chi(\rho)$ близка к χ (среднее отношение $\chi/\chi(\rho) = 1,07$). Это не превышает суммы погрешностей $\chi(\rho)$ и χ и указывает на достоверность используемого метода определения ρ .

Однако, для других, менее ионных соединений величина χ , за исключением галогенидов серебра, заметно превышает $\chi(\rho)$. Это превышение возрастает с ростом величины v и с уменьшением разности ΔX . Так, среднее отношение $\chi/\chi(\rho)$ составляет 1,5 и 1,9 для кристаллов с $v = 2$, и 3 соответственно.

Эффективные заряды ионов

Анализ показал, что основная причина расхождения сжимаемостей χ и $\chi(\rho)$ состоит в том, что при вычислении $\chi(\rho)$ в (6) использовались целочисленные заряды $Z = v$. Однако, в реальности, полного перехода электронной плотности валентных электронов от катиона к аниону не происходит, что учитывается введением эффективных зарядов ионов – $Z_{eff} < v$ [1, 17]. С учетом этого из уравнения (6) были найдены величины Z_{eff} , которые соответствуют опытными данным по χ

$$Z_{eff} = \{18r_{ocr}^4/[\chi Ae^2(r_{ocr}/\rho - 2)]\}^{0,5}. \quad (7)$$

Оказалось, что при большой ионности связи (при $\Delta X > 1,5$) найденные по (7) и представленные в табл. 1 величины Z_{eff} , в целом согласуются с известными значениями, полученными другими методами [3, 17], в том числе – с оценками по Полингу $\{Z_{eff} = v[1 - (v/6)\exp(-\Delta X^2/4)]\}$ из [3], а также с оценками Z_{eff} по измеренным распределениям электронной плотности в кристаллах из [17]. Последнее иллюстрируется данными на рис. 2, на котором для повышения корректности сопоставления данных при разных v использовались относительные значения Z_{eff}/v и $\Delta X/v$.

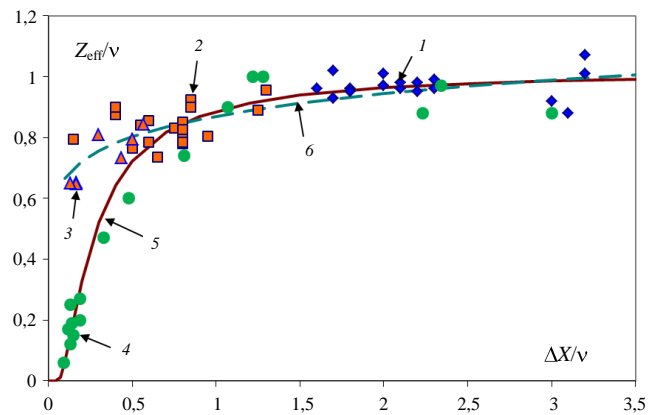


Рис. 2. Зависимость относительных значений заряда Z_{eff}/v или ионности связи $I = Z_{eff}/v$ от отношения разности электроотрицательностей атомов кристалла к их валентности – $\Delta X/v$: 1 – наши данные из сжимаемости для кристаллов с $\Delta X > 1,5$ и $v = 1, 2$ и 3 – для $\Delta X < 1,5$ с $v = 2$ и 3, соответственно; 3 – данные рентгеноструктурных измерений; 4 – аппроксимация $I = 1,02\exp[-0,14(\Delta X/v)^{-1,3}]$; 5 – аппроксимация наших данных $I = 0,871(\Delta X/v)^{0,116}$.

Отметим, что использование Z_{eff} вместо Z фактически корректирует потенциал кулоновского взаимодействия ионов в кристалле, и что представленные на рис. 2 данные по величине $I = Z_{eff}/v$, являющейся по [3] оценкой ионности связи в кристалле I , в том числе и наши данные при $\Delta X > 1,5$, неплохо аппроксимируются зависимостью:

$$I = 1,02\exp - 0,14(\Delta X/v)^{-1,3}. \quad (8)$$

Отметим также, что величины ρ и n для ПО нередко оценивают из опытных значений χ по чисто ионному уравнению (6) с целочисленными зарядами ионов $Z = v$ или аналогичному уравнению для n . В этом случае неучет

Z_{eff} должен приводить к завышенным значениям ρ и заниженным n .

В области $\Delta X < 1,5$, в которой заметно снижается степень ионности связи и достоверность самой ионной модели [3], величины Z_{eff} , полученные из сжимаемости, как это видно из данных на рис. 2, превышают рентгеновские физически более надежные значения. Это превышение, увеличивающее расчетную кулоновскую составляющую энергии связи ионов в кристалле $-A(Z_{\text{eff}})^2/r_{0\text{cr}}$, приближенно учитывает отсутствующее в ионной модели ковалентное притяжение ионов.

Новые данные о сжимаемости кристаллов

В табл. 2 представлена сжимаемость кристаллов $-\chi_1$, определенная по уравнению (6) с использованием вместо целочисленных эффективных зарядов ионов, которые определялись по аппроксимации полученных нами значений Z_{eff} на рис. 2: $Z_{\text{eff}} = 0,871\nu(\Delta X/\nu)^{0,116}$.

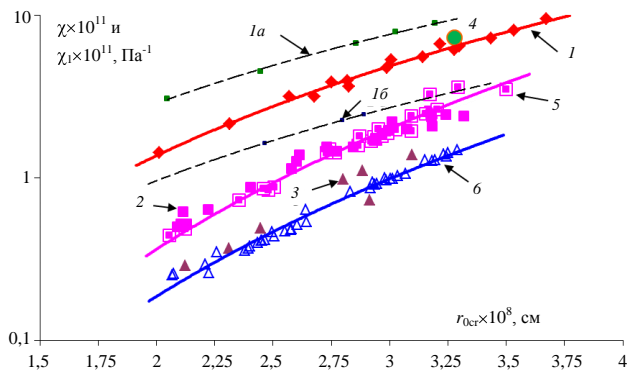


Рис. 3. Экспериментальные данные по сжимаемости кристаллов χ в зависимости от межъядерного расстояния $r_{0\text{cr}}$ для: галогенидов щелочных металлов – 1, гидридов щелочных металлов – 1а, галогенидов серебра – 1б, соединений с валентностью $\nu = 2$ и 3 – 2 и 3, соответственно. Рассчитанные сжимаемости χ_1 для $\nu = 1, 2$ и 3 – 4, 5 и 6, соответственно. Кривые соответствуют приведенным в тексте аппроксимациям.

Как видно из рис. 3, рассчитанные и измеренные сжимаемости (χ_1 и χ) неплохо соответствуют друг другу. Общий массив величин χ и χ_1 , в представленных на рис. 3 единицах измерения χ и $r_{0\text{cr}}$, можно аппроксимировать следующими зависимостями: $\chi = 0,152r_{0\text{cr}}^{3,16}$, $\chi = 0,0196r_{0\text{cr}}^{4,22}$ и $\chi = 0,0108r_{0\text{cr}}^{4,11}$ для кристаллов с $\nu = 1, 2$ и 3, соответственно. Макси-

мальное расхождение экспериментальной сжимаемости от этих аппроксимаций (за исключением CeTe, EuTe и ThP) не превышает 20 %, что позволяет использовать последние для оценки сжимаемости кристаллов.

Сжимаемость χ для гидридов щелочных металлов и галогенидов серебра, существенно отклоняются от данных для галогенидов щелочных металлов той же валентности. При этом малые значения χ для галогенидов серебра приводят к значениям Z_{eaa} , которые на (20–30) % выше их стандартной валентности $\nu = 1$. Это подчеркивает уникальность свойств этих кристаллов, что может быть связано с большим вкладом неучтенного ковалентного взаимодействия ионов. На это указывают большие значения параметра Коши для компонент тензора упругости этих кристаллов (около 5), что нетипично для кристаллов с большой ионностью связи [19].

С использованием найденных величин ρ и Z_{eff} были определены также представленные в табл. 1 и 2 значения энергии решетки $E = AZ_{\text{eff}}^2 e^2 / r_{0\text{cr}} (1 - \rho / r_{0\text{cr}})$, которые по ионной модели соответствуют затратам энергии, необходимым для распада решетки на составляющие ее ионы, и которые в $(Z_{\text{eff}}/\nu)^2$ раз меньше, чем в чисто ионном приближении, т. е. при $Z = \nu$.

Заключение

Таким образом, используя ионную модель химической связи и равновесные межъядерные расстояния в кристаллах $r_{0\text{cr}}$ и в соответствующих им молекулах $r_{0\text{m}}$, найдены параметры потенциала борновского отталкивания ионов для его экспоненциального $b\exp(-r/\rho)$ и степенного b_n/r^n описания для большого числа кристаллов с решеткой типа NaCl (>100) с валентностью атомов ν от 1 до 4. Показано, что крутизна потенциалов отталкивания, характеризуемая величинами $-n$ и $r_{0\text{cr}}/\rho$, в значительной степени определяется отношением $r_{0\text{cr}}/r_{0\text{m}}$. Для величин $n = (5-10)$ и $\rho = (0,2-0,4) \times 10^{-8}$ см получен почти весь известный диапазон их изменения для кристаллов. При этом для кристаллов с $\nu = 1, 2, 3$ и 4 средние значения ρ составили соответственно $0,31, 0,33, 0,31$ и $0,27 \times 10^{-8}$ см, а средние значения n – соответственно 8.1, 7.2, 7.3 и 7.0.

Используя найденные параметры и известные данные о сжимаемости, определены эффективные заряды ионов в кристаллах – Z_{eff} . При большой ионности связи найденные параметры потенциалов и заряды ионов соответствуют литературным данным, охватывающих значительно меньшее число соединений. Выполнены оценки сжимаемости для 68 кристаллов, для которых не найдено литературных данных. Приведена простая аппроксимация зависимости степени ионности химической связи в кристаллах от отношения разности электроотрицательностей исходных атомов кристалла к их валентности.

Полученные результаты существенно расширяют известную базу данных о параметрах потенциала отталкивания и об эффективных зарядах ионов и могут быть использованы для анализа и прогнозирования технологически важных свойств большого числа ионных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кащеев И. Д.* Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание. – М.: Теплотехника, 2004.
2. *Жукова Л. В., Корсаков А. С., Врублевский Д. С.* Новые инфракрасные материалы. Кристаллы и световоды. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2014.
3. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
4. *Максимов Е. Г., Зинченко Н. Г., Замкова Н. Г.* // УФН. 2004. Т. 174. № 1. С. 1145.
5. *Atkinson K. J. W., Robin W. et al.* // J. of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 3059.
6. *Allen M. P., Tildesley D. J.* Computer Simulation of Liquids. – Oxford: ClanderPress, 1991.
7. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. Спр. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
8. *Пахомов Е. П., Ярцев И. М.* // ТВТ. 2016. Т. 54. № 1. С. 154.
9. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: ГИФМЛ, 1961.
10. Свойства неорганических соединений. Спр. Ефимов А. И. и др. – Л.: Химия, 1983.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Спр. под ред. Краснова К. С. – Ленинград: Химия, Лен. отд., 1979.
12. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. В 2-х частях. – М.: Мир, 1984.
13. *Ларин А. В., Кислов А. Н., Никифоров А. Е., Попов С. Э.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1687.
14. *Brown I. D., Altermat D.* // Acta Crystallog. 1985. Vol. B4. P. 244.
15. *Бацанов С. С.* // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51. № 2. С. 295.
16. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
17. *Бацанов С. С.* Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог МГУ, 2000.
18. Физические величины. Спр. под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
19. *Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / под ред. Францевича И. Н. – Киев: Наукова Думка, 1982.
20. *Андривеский А. П., Спивак И. И.* Прочность тугоплавких соединений. – Челябинск: Металлургия, Челяб. отд., 1989.
21. *Магомедов М. Н.* // ТВТ. 1994. Т. 32. № 5. С. 686.

PACS: 62.20 DC

Repulsion potential, isothermal compressibility and effective ion charge in binary ion crystals

E. P. Pakhomov and I. M. Yartsev

Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia
E-mail: evg-pakhomov@yandex.ru

Received February 17, 2020

Using the ionic model of chemical bond and the known equilibrium internuclear distances in crystals and in their corresponding molecules, the parameters of the potential of “non-coulomb” (Born) ion repulsion for 128 crystals with a NaCl type lattice are determined. These

parameters are used to obtain new data on the effective charges of ions in crystals and on the compressibility of crystals.

Keywords: electronegativity, ionic compounds, repulsion potential, compressibility of crystals, internuclear distances, effective charge of ions.

REFERENCES

1. I. D. Kashcheev, *Properties and use of refractories. Reference edition* (Heat engineering, Moscow, 2004) [in Russian].
2. L. V. Zhukova, A. S. Korsakov, and D. S. Vrublevsky, *New infrared materials. Crystals and fibers* (Publishing House of UrFu, Ekaterinburg, 2014) [in Russian].
3. G. B. Boki, *Crystal chemistry* (Nauka, Moscow, 1971) [in Russian].
4. E. G. Maximov, N. G. Zinchenko, and N. G. Zamkova, *UFN* **174** (1), 1145 (2004).
5. K. J. W. Atkinson, W. Robin et al., *J. of the European Ceramic Society* **23**, 3059 (2003).
6. M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford, Clarendon Press, 1991).
7. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Parameters of atoms and atomic ions. Sp.* (Energoatomizdat, Moscow, 1986) [in Russian].
8. E. P. Pakhomov and I. M. Yartsev, *HT*, **54** (1), 154 (2016).
9. L. I. Mirkin, *Handbook of X-ray diffraction analysis of polycrystals* (GIFFL, Moscow, 1961) [in Russian].
10. *Properties of inorganic compounds*. Ref. Efimov A. I. et al. (Chemistry, Leningrad, 1983) [in Russian].
11. *Molecular constants of inorganic compounds*. Ref. under the editorship of Krasnov K. S. (Chemistry, Len. Dep., Leningrad, 1979) [in Russian].
12. K.-P. Huber and G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*. In 2 parts. (World, Moscow, 1984) [in Russian].
13. A. V. Larin, A. N. Kislov, A. E. Nikiforov, and S. E. Popov, *Solid state physics* **50** (9), 1687 (2008).
14. I. D. Brown and D. Altermat, *Acta Crystallogr* **B4**, 244 (1985).
15. S. S. Batsanov, *Journal of structural chemistry* **51** (2), 295 (2010).
16. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Nauka, Moscow, 1978) [in Russian].
17. S. S. Batsanov, *Structural Chemistry. Facts and Dependencies* (Dialogue of Moscow State University, Moscow, 2000) [in Russian].
18. *Physical quantities*. Ref. under the editorship of Grigoryeva I. S., Meilikhova E. Z. (Energoatomizdat, Moscow, 1991) [in Russian].
19. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, and S. A. Bakuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals*. Ed. Frantsevich I. N. (Naukova Dumka, Kiev, 1982).
20. A. P. Andrievsky and I. I. Spivak, *The strength of refractory compounds* (Metallurgy, Chelyab. Dep., Chelyabinsk, 1989) [in Russian].
21. M. N. Magomedov, *HT* **32** (5), 686 (1994).