

Аналитическая оптимизация параметра кристаллической решетки на основе квазиклассически рассчитанной энергии связывания

© Л.С. Чхартишвили

Грузинский технический университет,
0175 Тбилиси, Грузия

E-mail: chkharti2003@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.)

Показано, что форма зависимости статической энергии связывания кристалла от его структуры, получаемая в начальном квазиклассическом приближении, допускает аналитическое нахождение равновесной величины параметра решетки. Опробование метода на модификациях нитрида бора приводит к значениям, которые в пределах нескольких процентов совпадают с экспериментальными. Этим путем параметры решеток гексагонального слоя BN, кубического *c*-BN и „идеального“ вюрцитоподобного *w*-BN кристаллов найдены равными 2.66, 3.49 и 2.44 Å. Соответствующие энергии связывания оценены как 23.2, 14.1 и 13.6 eV/mole.

PACS: 71.10.-w, 71.15.-m

1. Введение

Благодаря диффузности атомных потенциалов полиатомные структуры и, в частности кристаллы, являются квазиклассическими электронными системами в смысле критерия Маслова. Это означает близость квазиклассического и точного электронных спектров вещества, несмотря на сингулярность в узлах расположения ядер и наличие электронных оболочек, которые нарушают плавность пространственного распределения внутреннего потенциала.

На данной основе разработан квазиклассический метод расчета структурных и энергетических параметров вещества (изложение физической теории дано в [1], а ее ключевые математические аспекты представлены в [2,3]). Его реализации [4–11] для ряда молекулярных и кристаллических систем подтверждают (вытекающий из анализа модельной электронной системы) вывод, что относительные погрешности подобных оценок не должны превосходить нескольких процентов. При этом равновесные значения структурных параметров определялись численно. Однако оказывается, что форма статической энергии связывания (ЭС) (binding energy (BE)) молекулы или кристалла в рамках начального квазиклассического приближения позволяет аналитически находить равновесную величину структурного параметра при пренебрежении колебательной энергией.

В настоящей работе сформулирован этот подход и применен для нитрида бора. Такой выбор объекта тестирования помимо его практического значения обусловлен и тем, что нитрид бора существует во многих структурных модификациях. Кроме того, важно, что оба составляющих атома легкие, следовательно, электронные состояния в них характеризуются низкими значениями квантовых чисел, а это, по традиционному представлению, считалось критичным для квазиклассических методов.

2. Максимизация квазиклассической статической энергии связывания кристалла

В рамках начального квазиклассического приближения распределения плотности электрического заряда и потенциала электрического поля в атомах аппроксимируются радиальными ступенчатыми функциями. В результате молярная статическая ЭС кристалла представляется линейной комбинацией объемов $V_{(ik)jl}(r_{(ik)t})$ областей пересечения радиальных слоев „однородности“ плотности заряда и потенциала в составляющих атомах

$$E = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{t}}' \sum_{(i)=1}^N \sum_{(k)=1}^N \sum_{j=1}^{q(i)} \sum_{l=1}^{q(k)} \rho_{(i)j} \varphi_{(k)l} V_{(ik)jl}(r_{(ik)t}). \quad (1)$$

Здесь через i и k обозначены номера атомов соответственно в центральной и смещенной на \mathbf{t} -вектор трансляции элементарных ячеек. N является числом атомов в каждой ячейке. Штрих у знака суммирования по \mathbf{t} указывает, что изъяты слагаемые с $\mathbf{t} = 0$ и $i = k$, т.е. члены, описывающие энергию внутриатомных взаимодействий в центральной элементарной ячейке. Дело в том, что эта энергия (существенно превосходящая энергию межатомных взаимодействий) сравнительно слабо меняется при объединении атомов в кристалл и поэтому приближенно сокращается в молярной статической ЭС, которая определяется как разность суммы энергий атомов элементарной ячейки в своих изолированных состояниях и молярной статической энергии кристалла. Индексы j и l нумеруют радиальные слои „однородности“ в составляющих атомах i и k , $q(i)$ и $q(k)$ — их количества, а $\rho_{(i)j}$ и $\varphi_{(i)j}$ — значения плотности заряда и потенциала в указанных слоях.

Для простоты будем рассматривать такие кристаллы, решетки которых полностью характеризуются единственной постоянной a . В таком случае все межузловые расстояния пропорциональны ей, $r_{(ik)t} = f_{(ik)t}a$, где

$f_{(ik)t}$ — известные безразмерные структурные факторы, зависящие от симметрии элементарной ячейки, но не от ее размеров.

В свою очередь объемы $V_{(ik)jl}(r_{(ik)t})$ выражаются алгебраической суммой четверок объемов областей пересечения пар сфер, чьи поверхности или изнутри или снаружи ограничивают слои однородности во взаимодействующих атомах

$$V_{(ik)jl}(r_{(ik)t}) = V(r_{(i)j}, r_{(k)l}, r_{(ik)t}) + V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l-1}, r_{(ik)t}) - V(r_{(i)j}, r_{(k)l-1}, r_{(ik)t}) - V(r_{(i)j-1}, r_{(k)l}, r_{(ik)t}). \quad (2)$$

Здесь $r_{(i)j}$ является внешним радиусом i -го слоя в атоме i , а через $V = V(R_1, R_2, D_{12})$ обозначена универсальная геометрическая функция, определяющая объем области пересечения двух сфер с радиусами R_1 и R_2 , центры которых друг от друга удалены на расстояние D_{12} , $V = V(R_1, R_2, D_{12})$ является непрерывно-дифференцируемой кусочно-аналитической алгебраической функцией [12]:

$$V(R_1, R_2, D_{12}) = \begin{cases} \frac{4\pi R_1^3}{3}, & D_{12} \leq R_2 - R_1; \\ \frac{4\pi R_2^3}{3}, & D_{12} \leq R_1 - R_2; \\ \frac{\pi(R_1+R_2-D_{12})^2((R_1+R_2+D_{12})^2 - 4(R_1^2 - R_1R_2 + R_2^2))}{12D_{12}}, & |R_1 - R_2| \leq D_{12} \leq R_1 + R_2; \\ 0, & D_{12} \geq R_1 + R_2. \end{cases} \quad (3)$$

Подобный объем изменяется с межцентровым расстоянием лишь при частичном пересечении сфер, когда оно превосходит разность радиусов сфер, но меньше их суммы. Выделим вклады различных степеней по D_{12} для такого случая

$$V(R_1, R_2, D_{12}) = \frac{\pi D_{12}^3}{12} - \frac{\pi(R_1^2 + R_2^2)D_{12}}{2} + \frac{2\pi(R_1^3 + R_2^3)}{3} - \frac{\pi(R_1^2 - R_2^2)^2}{4D_{12}}. \quad (4)$$

Из этой формы ясно, что в начальном квазиклассическом приближении зависимость статической ЭС кристалла с единственным структурным параметром a от этого параметра будет выражаться как

$$E(a) = C_3 a^3 - C_1 a + C_0 - \frac{C_{-1}}{a}. \quad (5)$$

Здесь C_3, C_1, C_0 и C_{-1} — известные коэффициенты, определяемые квазиклассической параметризацией распределений плотности заряда и потенциала в составляющих кристалл атомах. Знаки слагаемых в правой части формулы (3) выбраны таким образом, чтобы для связанной системы атомов (т.е. при $E(a) > 0$) указанные коэффициенты принимали положительные значения. Обратите внимание, что в квазиклассическую статиче-

скую ЭС вклады вносят слагаемые степеней 3, 1, 0 и -1 по a , но среди них нет квадратного члена. Именно благодаря этому обстоятельству получается условие равновесия структуры

$$\frac{dE(a)}{da} = 3C_3 a^2 - C_1 + \frac{C_{-1}}{a^2} = 0, \quad (6)$$

эквивалентное биквадратному уравнению и тем самым точно разрешаемое относительно структурного параметра

$$a = \pm \sqrt{\frac{C_1}{6C_3} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{12C_{-1}C_3}{C_1^2}} \right)}. \quad (7)$$

Необходимо подчеркнуть, что в выражении (7) знаки перед внутренним и внешним радикалами независимы друг от друга.

С целью выбора корня, который соотносится с равновесной конфигурацией кристалла, прежде всего с помощью выражения (4) для геометрической функции $V = V(R_1, R_2, D_{12})$ оценим величину и знак входящих сюда комбинаций коэффициентов: $12C_{-1}C_3/C_1^2 \sim (R_1^2 - R_2^2)^2/(R_1^2 + R_2^2)^2 < 1$ и $C_1/6C_3 \sim R_1^2 + R_2^2 > 0$. Таким образом под внутренним радикалом стоит положительно определенное выражение, а значение самого радикала меньше 1. Следовательно, все четыре корня уравнения (6) должно быть действительными. Но лишь два из них, с положительным знаком перед внешним радикалом, могут иметь физический смысл, так как a является расстоянием. Исследование знака второй производной функции (5) приводит к заключению, что максимуму соответствует тот корень, у которого перед внутренним радикалом стоит отрицательный знак. Окончательно равновесное значение структурного параметра кристалла в начальном квазиклассическом приближении определится как

$$a_{\max} = \sqrt{\frac{C_1}{6C_3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{12C_{-1}C_3}{C_1^2}} \right)}. \quad (8)$$

Таким образом, a_{\max} находится аналитически через отношения параметров, которые в свою очередь аналитически вычисляемы.

Предварительно упростив выражение (5) для статической ЭС кристалла при $a = a_{\max}$ с помощью уравнения (6), определяющего a_{\max} , а потом подставив значение a_{\max} по (8), также в аналитической форме получим равновесную статическую ЭС

$$E(a_{\max}) = -\frac{C_1}{3} \sqrt{\frac{2C_1}{3C_3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{12C_{-1}C_3}{C_1^2}} \right)} + C_0 - \frac{4C_{-1}}{\sqrt{\frac{3C_1}{2C_3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{12C_{-1}C_3}{C_1^2}} \right)}}, \quad (9)$$

хотя оценивать численное значение $E(a_{\max})$ непосредственно по этой формуле нецелесообразно. Дело в том,

что она определяет ЭС как малую разность больших величин (подобная ситуация вообще типична для задач расчета ЭС). Предпочтительнее сначала по найденному из формулы (8) значению a_{\max} вычислить равновесные межузловые расстояния $r_{(ik)t}$ в кристалле, а по ним при помощи выражений (1)–(3) (т.е. по существу также аналитически) — и равновесное значение статической ЭС.

Учет влияния решеточных колебаний на ЭС кристалла делает уже невозможной аналитическую максимизацию квазиклассического выражения этой величины. Но поскольку энергия нулевых колебаний и тем более ее ангармоническая составляющая, способная влиять на размеры элементарной ячейки, обычно пренебрежимо малы по сравнению со статической ЭС, можно надеяться, что формула (8) в любом случае даст достаточно хорошее приближение для равновесного значения параметра структуры.

При практической реализации изложенной процедуры аналитической максимизации квазиклассической статической ЭС кристалла следует учитывать, что, поскольку объемы областей перекрывания слоев „однородности“ плотности заряда и потенциала в атомах структуры выражаются непрерывными кусочно-аналитическими функциями межузловых расстояний, коэффициенты C_3 , C_1 , C_0 и C_{-1} в действительности являются не постоянными величинами, а кусочно-постоянными (ступенчатыми) функциями параметра a . По этой причине требуется предварительно задать вероятную картину суперпозиций плотностей заряда и потенциалов атомов, локализованных в узлах анализируемой структуры, а по завершении вычислений сопоставить найденную равновесную конфигурацию с предполагаемой. В случае обнаружения расхождений нужно подобающим образом видоизменить „затраченную“ картину и повторить расчет и т.д. до достижения согласованности. Иными словами, необходимо удостовериться, что вычисленная равновесная величина структурного параметра попадает именно в тот интервал значений, которому соответствует использованный набор коэффициентов.

3. Аналитические оценки квазиклассических значений структурного параметра и статической энергии связывания для нитридов бора

Применение описанного подхода особенно удобно при сравнении различных структурных модификаций одного и того же вещества. Мы его реализовали для нитрида бора с химической формулой BN, который в состоянии существовать во множестве одно-, двух- и трехмерных структур в виде диатомической молекулы, нанотрубочных и фуллеренных поверхностей, слоистых гексагонального (h -BN) и ромбэдрического (r -BN) и плотных кубического (c -BN) и вюрцитоподобного (w -BN) кристаллов, а также турбостратных и аморфных пленок,

представляющих собой смеси фрагментов указанных периодических модификаций.

Использованные в расчетах квазиклассические параметры $r_{(ij)}$, $\rho_{(ij)}$ и $\varphi_{(ij)}$ атомов В и N приводились в [10]. Они были найдены при помощи кулоноподобного представления действующих на электроны в атомах эффективных потенциалов, для которых значения эффективных зарядов определялись по хартри-фоковским (ХФ) значениям энергий электронных состояний. В частности, квазиклассические атомные радиусы были оценены равными $R_{(B)} = 2.30 \text{ \AA}$ и $R_{(N)} = 1.70 \text{ \AA}$. Поэтому в рамках начального квазиклассического приближения В–В, N–N и В–N (или N–В) взаимодействия имеют место, если соответствующие межузловые расстояния не превосходят $2R_{(B)} = 4.60 \text{ \AA}$, $2R_{(N)} = 3.40 \text{ \AA}$ и $R_{(B)} + R_{(N)} = 4.00 \text{ \AA}$. Разумеется, межатомное взаимодействие в диатомической молекуле характеризуется наличием В–N взаимодействий. Что же касается кристаллов (двумерного или трехмерных), то для этой цели следует использовать наличие В–В взаимодействия, так как $R_{(B)} > R_{(N)}$.

Для диатомической молекулы BN в качестве структурного параметра a будет служить длина В–N связи. Для эмпирического значения этой величины начальное квазиклассическое приближение действительно предполагает наличие связывания. В этом подходе соответствующее межатомное взаимодействие должно отсутствовать, когда $a > R_{(B)} + R_{(N)}$, т.е. при $a > 4.00 \text{ \AA}$.

Для многооболочечных фуллеренов и многостеночных нанотрубок BN, равно как и для слоистых кристаллов h -BN и r -BN, основными строительными блоками служат плоские или искривленные фрагменты гексагонального слоя нитрида бора. При этом сильное химическое связывание осуществляется лишь внутри таких слоев: так связь ковалентного типа с долей ионности. Межслоевое взаимодействие гораздо слабее и, по всей видимости, преимущественно обусловлено силами ван дер Ваальса (в пользу такого предположения свидетельствуют, с одной стороны, возможность существования слоистых политипов нитрида бора, в которых одноименные атомы соседних слоев располагаются прямо друг над другом, а с другой — тот факт, что межслоевое расстояние в ~ 2.5 раза превосходит длину внутрислоевых В–N связей). Поэтому ряд главных особенностей электронного строения реальных слоистых структур нитрида бора удаётся уяснить, моделируя их гипотетическим объектом — уединенным гексагональным слоем („листом“) нитрида бора. Для такого двумерного кристалла параметром структуры a является длина кратчайших В–В или N–N связей. Его эмпирические значения в слоистых модификациях таковы, что в начальном квазиклассическом приближении отсутствие взаимодействия между атомами бора ожидается за координационной окружностью радиусом $2a$. Отсюда вытекает условие $2a > 2R_{(B)}$ или $a > 2.30 \text{ \AA}$.

Структура кристалла c -BN описывается единственной постоянной решетки, которая и играет роль параметра a .

Таблица 1. Длины и числа связей в нитридах бора, осуществляемых в начальном квазиклассическом приближении

Модификация	Связь	Длина связи	Число связей
Молекула BN	B–N	a	1
	N–B	a	1
		a	6
Слой BN	B–B	$a\sqrt{3}$	6
		$a/\sqrt{3}$	3
	B–N	$2a/\sqrt{3}$	3
		$a\sqrt{7/3}$	6
	N–N	a	6
		$a/\sqrt{3}$	3
	N–B	$2a/\sqrt{3}$	3
		$a/\sqrt{7/3}$	6
		$a/\sqrt{2}$	12
		a	6
Кристалл <i>c</i> -BN		$a/\sqrt{3/2}$	24
		$a\sqrt{3}/4$	4
	B–N	$a\sqrt{11}/4$	12
		$a\sqrt{19}/4$	12
		$a/\sqrt{2}$	12
	N–N	a	6
		$a\sqrt{3}/4$	4
	N–B	$a\sqrt{11}/4$	12
		$a\sqrt{19}/4$	12
		a	12
		$a\sqrt{2}$	6
	B–B	$2a\sqrt{2/3}$	2
		$a\sqrt{3}$	18
		$(a/2)\sqrt{3/2}$	4
		$5a/2\sqrt{6}$	1
Кристалл <i>w</i> -BN	B–N	$(a/2)\sqrt{11/2}$	9
		$7a/2\sqrt{6}$	6
		$(a/2)\sqrt{19/2}$	9
		a	12
	N–N	$a\sqrt{2}$	6
		$(a/2)\sqrt{3/2}$	4
		$5a/2\sqrt{6}$	1
	N–B	$(a/2)\sqrt{11/2}$	9
		$7a/2\sqrt{6}$	6
		$(a/2)\sqrt{19/2}$	9

В начальном квазиклассическом приближении взаимодействие между атомами бора должно отсутствовать, если расстояние между ними превосходит $a\sqrt{2}$. Это эквивалентно условию $a\sqrt{2} > 2R_{(B)}$ или $a > 3.25 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Коэффициенты в квазиклассическом выражении статической энергии связывания и равновесные значения этой энергии и структурного параметра для нитридов бора

Модификация	$C_3, \text{ eV/\AA}^3$	$C_1, \text{ eV/\AA}$	$C_0, \text{ eV}$	$C_{-1}, \text{ eV} \cdot \text{ \AA}$	$a_{\text{max}}, \text{ \AA}$	$E(a_{\text{max}}), \text{ eV}$
Молекула BN	$3.700 \cdot 10^5$	$5.313 \cdot 10^6$	$1.096 \cdot 10^7$	$6.356 \cdot 10^6$	1.53	4.7
Слой BN	$5.283 \cdot 10^5$	$2.245 \cdot 10^7$	$7.966 \cdot 10^7$	$7.950 \cdot 10^7$	2.66	23.2
Кристалл <i>c</i> -BN	$9.119 \cdot 10^4$	$6.760 \cdot 10^6$	$3.168 \cdot 10^7$	$4.175 \cdot 10^7$	3.49	14.1
Кристалл <i>w</i> -BN	$4.721 \cdot 10^5$	$1.705 \cdot 10^7$	$5.577 \cdot 10^7$	$5.131 \cdot 10^7$	2.44	13.6

Для представления структуры кристалла *w*-BN помимо a требуются другая постоянная решетки c и внутренний параметр u , характеризующий расположение атомов в элементарной ячейке. Однако структуры стабильных вюрцитоподобных кристаллов обычно близки к „идеальной“, для которой отношение постоянных решетки и внутреннего параметр фиксированы специальным образом: $(a/c)^2 = u = 3/8$ (это означает равенство длин всех связей между ближайшими соседними атомам, несмотря на различие валентных узлов). По этой причине приближенно и кристалл *w*-BN можно описывать единственным структурным параметром a . В таком случае в начальном квазиклассическом приближении B–B взаимодействие должно отсутствовать, если атомы будут удалены друг от друга на расстояние, превосходящее $a\sqrt{11/3}$. Соответствующее неравенство $a\sqrt{11/3} > 2R_{(B)}$ равносильно условию $a > 2.40 \text{ \AA}$.

Длины и числа связей реализуемых, согласно начальному квазиклассическому приближению, в структурных модификациях нитрида бора при сформулированных для них условиях представлены в табл. 1. Значения коэффициентов C_3, C_1, C_0 и C_{-1} , вычисленных при этих предположениях, приведены в табл. 2. Найденные в результате равновесные значения соответствующих параметров a_{max} post factum подтверждают те ограничения, которые налагались на величины a при построении предполагаемой картины суперпозиций атомных плотностей зарядов и потенциалов в рассмотренных структурах. Кроме них в табл. 2 даны и рассчитанные значения статических ЭС.

4. Точность метода

Исследуем точность предложенного аналитического метода, сравнивая вычисленные здесь параметры основного состояния нитридов бора с известными экспериментальными и теоретическими данными.

Экспериментальное значение равновесного расстояния между центрами атомов бора и азота в диатомической молекуле составляет 1.281 \AA [13]. Что касается экспериментальной энергии диссоциации молекулы BN, то в этом качестве рекомендован интервал значений $(4.0 \pm 0.5) \text{ eV/mole}$ [14]. Теоретические же результаты таковы. Расчеты молекулярных орбиталей в подходе самосогласованного поля (ССП) (self-consistent field (SCF)), имеющие целью минимизацию полной энергии молекулы, совместно с доступными спектроско-

пическими данными для энергии диссоциации молекулы BN в основном состоянии дали 4.6 eV/mole [15]. Другим методом типа ХФ длина связи и ЭС этой молекулы были определены как 1.307 Å и 5.05 eV/mole [16], тогда как моделирование, осуществляемое при помощи классического силового поля и основанное на результатах *ab initio* расчетов и экспериментальных данных, позволило взаимодействию в системе В–N представить потенциалом Морзе, из которого для указанных параметров следовали значения 1.32523 Å и 5.0007 eV/mole [17]. Получаемый методом внедренного атома потенциал, который годится для воспроизведения взаимодействия между атомами В и N в слоистых структурах нитрида бора и в точке отсечки удовлетворяет условию плавности окончания, содержал указанные параметры, равные соответственно 1.4457 Å и 4.00 eV/mole [18]. Для сравнения следует здесь же привести величины, найденные нами ранее также квазиклассически, но численно с учетом относительных колебаний составляющих молекулу атомов: 1.55 Å и 4.5 eV/mole [11], и при использовании другой схемы параметризации их электронного строения: 1.58 Å и 4.8 eV/mole [5]. На основе этих данных можно прийти к выводу о том, что как для полуэмпирических, так и чисто теоретических подходов характерно завышение оценок равновесной длины связи и ЭС молекулярного нитрида бора.

Поскольку уединенный слой нитрида бора — гипотетический объект, для него отсутствуют какие-либо экспериментальные данные. О соответствующих параметрах можно судить лишь косвенно, по результатам измерений, проведенных для реальных слоистых модификаций. Значение постоянной решетки, измеряемое в слоях трехмерного кристалла *h*-BN, составляет 2.5040 Å [19]. По сути та же самая величина (с точностью четырех значащих цифр) получается и для постоянной решетки слоев кристалла *r*-BN, а также В–В или N–N расстояний в шестичленных кольцах, содержащихся в многостеночных нанотрубках и многооболочечных фуллеренах нитрида бора. Термодинамически определенным стандартным значением ЭС кристалла *h*-BN принято 13.0 eV/mole [20]. Из теоретических работ в первую очередь следует отметить расчеты $V_{12}N_{12}$ фрагмента „листа“ нитрида бора, которые были осуществлены посредством нескольких вариантов *ab initio* методов ХФ и теории функционала плотности (ТФП) (density-functional theory (DFT)) [21]: постоянные решетки, соответствующие длине В–N связи, исходящим из центрального шестиугольника (для которых наименьшими являются искажения валентных углов, вызванные конечностью фрагмента), оцениваются как 2.633–2.660 Å и 2.688–2.730 Å. Величины постоянной решетки и статической ЭС слоя нитрида бора, найденные в настоящей работе, не сильно отличаются от прежних квазиклассических результатов — 2.64 Å и 23.0 eV/mole — полученных путем численной максимизации полной ЭС [10]. Мы уже указывали в [10], что, поскольку каждый атом слоистых модификаций нитрида бора участвует в пяти связях, из которых только

три являются внутрислоевыми, а межслоевое взаимодействие слабое, их молярную ЭС приближенно можно считать равной 3/5 части от молярной ЭС уединенного слоя. Проводя такой пересчет значения статической ЭС слоя нитрида бора, которое было получено в настоящей работе, будем иметь $23.2 \text{ eV/mole} \cdot 3/5 \approx 13.9 \text{ eV/mole}$, что неплохо согласуется с указанной выше экспериментальной ЭС для *h*-BN и, кроме того, располагается вблизи средней точки интервала 11.5–16.0 eV/mole, предсказываемого для ЭС этой структуры рядом полуэмпирических и *ab initio* расчетов [17,22–24].

Экспериментальное значение постоянной решетки кубического нитрида бора составляет 3.6143 Å [25]. Оценивая ширину запрещенной зоны кристалла *c*-BN полуэмпирически — по его энергии атомизации, автор работы [26] в качестве экспериментального значения последней получил 13.65 eV/mole. С другой стороны, согласно [27], приходящая на одну связь в кубической структуре нитрида бора энергия, определяемая как сумма теплот образования и диссоциации, оценивается как 3.34 eV/mole. Отсюда для ЭС получается $3.34 \text{ eV/mole} \cdot 4 \cdot 2 \cdot 1/2 \approx 13.4 \text{ eV/mole}$ (так как каждый из двух атомов формульной единицы образует по четыре связи, но в каждой связи участвуют по два атома). Что же касается расчетных результатов, известных для постоянной решетки и ЭС *c*-BN, то они таковы. Полуэмпирически на базе близкодействующих потенциалов классического силового поля, построенных с помощью эмпирических и *ab initio* параметров, указанные в [17] величины были определены как 3.560 Å и 10.70 eV/mole. Совместный с деформационным потенциалом расчет постоянной решетки кубического кристалла нитрида бора, проведенный методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) (linear combination of atomic orbitals (LCAO)), дал значение в 3.615 Å [28]. При помощи версии метода присоединенных плоских волн (ППВ) (augmented plane wave (APW)), основанной на варьировании составляющих волн, может быть показано, что увеличение внешнего давления на кристалл вплоть до 14 GPa в состоянии уменьшить эту постоянную до 3.575 Å [29]. В работе [30] линейным методом ППВ полная потенциальная энергия кристалла *c*-BN была рассчитана в нескольких дискретных точках, а потом подогнана к полиномиальной кривой. Это для постоянной решетки дало значение в 3.59 Å. Анализ зависимости полной энергии кристалла от постоянной решетки, построенной в рамках приближения локальной плотности (ЛПД) (local density approximation (LDA)) с использованием сохраняющего норму *ab initio* нелокального псевдопотенциала (ПП) (pseudo-potential (PP)) в одноэлектронных уравнениях Кона–Шэма (КШ) (Kohn–Sham (KS)), дало 3.6492 Å [31]. В дальнейшем аналогичные кривые были рассчитаны для нескольких значений внешнего давления и подогнаны к экспериментальному уравнению состояния кубического нитрида бора [32]. Уравнение состояния этой модификации чисто теоретически — на основе использующих *ab initio* ПП

расчетов — было построено в [33], откуда для двух различных базисов ЛКАО постоянная решетка была найдена как 3.625 и 3.616 Å. В обоих случаях ЭС получилась равной 13.5 eV/mole. Самосогласованный расчет, проведенный методом ПП в базе гауссовых орбиталей для ЭС кристалла *c*-BN, дает 12.6 eV/mole (относительно низкое значение связывается с тем, что орбитали этого типа не могут хорошо описать корреляции в той части межузлового пространства, где нельзя полностью пренебречь электронной плотностью) [34]. Полная энергия этого кристалла как функция занимаемого объема в [35] была вычислена методом ортогонализированных ЛКАО в рамках ПЛП. Отсюда постоянная решетки и ЭС получаются равными 3.615 Å и 12.7122 eV/mole. Аналогичными расчетами, проведенными линейным методом МТ-орбиталей, постоянная решетки оценена как 3.62 Å [36]. Для этого же параметра в рамках ПЛП в базе гауссовых орбиталей при использовании ПП без поправки и с поправками на самодействие и релаксацию соответственно получены 3.68 и 3.57 Å [37]. Когезионные свойства кубического нитрида бора были также исследованы в квантово-вариационном подходе Монте-Карло [38]. Расчеты проводились на области элементарных ячеек $3 \times 3 \times 3$ и учитывали поправки на конечность кристалла. ЭС получилась равной 12.85 eV/mole, чему соответствует постоянная решетки 3.58 Å. При исследовании решеточной динамики *c*-BN в рамках ТФП методом ПП плоских волн минимизация полной энергии относительно объема элементарной ячейки для постоянной решетки дала значение 3.591 Å [39]. В [24] когезионные свойства кубического нитрида бора были изучены при помощи функционала полной энергии. Оптимизация размеров элементарной ячейки для искомых параметров дали 3.593 Å и 12.94 eV/mole. И в случае *c*-BN аналитически определенные параметры не сильно отличаются от прежних квазиклассических результатов 3.59 Å и 13.8 eV/mole, полученных численно при учете решеточных колебаний [9].

Экспериментальное значение постоянной решетки *a* кристалла *w*-BN составляет 2.550 Å [40]. Что же касается ЭС, эта величина для указанной модификации видимо не измерялась, хотя ее меньшую стабильность относительно *c*-BN, видимо, можно считать установленным фактом. Имеющиеся теоретические результаты таковы. Впервые энергия кристалла *w*-BN была рассчитана линейным методом ППВ полного потенциала для дискретных значений параметра *a* [30]. Подгонка параболы к полученным точкам позволила определить его равновесное значение как 2.55 Å. Полная энергия кристалла *w*-BN в рамках ПЛП, но методом ортогонализированных ЛКАО, была также рассчитана в [35,41]. Ее оптимизация, как функция объема, привела к оценке ЭС в 12.70107 eV/mole. Также в ПЛП, но теперь методом линейных МТ-орбиталей, в [36] была определена так называемая эффективная постоянная решетка *w*-BN (ее куб совпадает с удвоенным объемом элементарной ячейки, $a_{\text{эф}}^3 = \sqrt{3}a^2c$): $a_{\text{эф}} = 3.619$ Å. Отсюда можно пересчи-

тать постоянную решетки для „идеальной“ вюрцитоподобной структуры нитрида бора, $a \approx a_{\text{эф}}/\sqrt{2} = 2.559$ Å. Свойства основного состояния кристалла *w*-BN также были рассчитаны в [39] в ТФП методом ПП плоских волн. Минимизация полной энергии относительно объема элементарной ячейки осуществлялась в два этапа: относительно отношения постоянных решеток *a/c* и внутреннего параметра *u*, а затем подгонкой к уравнению состояния. Для параметра *a* это дало 2.531 Å. Когезионные свойства *w*-BN и, в том числе, ЭС как функция объема, были вычислены методом ПП посредством системной оптимизации параметров элементарной ячейки и расположения атомов в ней [24,42]. Для этой цели были построены классические межатомные потенциалы, основанные на концепции порядка связи, чьи параметры подгонялись к результатам *ab initio* расчетов. Для постоянной решетки и ЭС это дало 2.532 Å и 12.962 eV/mole. На основе экспериментальных и *ab initio* теоретических результатов, существующих для диатомической и твердых структур нитрида бора в [17], полуэмпирически был построен близкодействующий потенциал классического силового поля. Данные для вюрцитоподобной структуры не использовались в качестве подгоночных параметров, но эта модификация была протестирована. Для постоянной структуры и ЭС были получены 2.567 Å и 10.83 eV/mole. Постоянная решетки и ЭС кристалла *w*-BN, если их определять также квазиклассически, но при учете колебательной энергии (т.е. численно), составляют 2.54 Å и 13.2 eV/mole [8].

Сопоставляя приведенные данные с результатами настоящей работы, можно прийти к заключению, что основанный на начальном квазиклассическом приближении аналитический метод позволяет получить физически разумные значения как для структурного параметра, так и ЭС различных модификаций нитрида бора. Однако судить о точности подобных оценок по ЭС затруднительно, так как экспериментальные значения этой величины или вовсе недоступны или же определены с заметной погрешностью. Для данной цели лучше подходит параметр структуры, который поддается высокоточному измерению.

Значение длины уединенной В—N связи, определенное посредством аналитической максимизации квазиклассической статической ЭС, правильно передает порядок величины измеренного равновесного расстояния между центрами атомов в диатомической молекуле BN, но расхождение между ними все же заметное, $\sim 16.3\%$. Совпадение не улучшается при смене схемы квазиклассической параметризации электронных состояний в составляющих молекулу атомов или при численной максимизации квазиклассической ЭС, учитывающей их относительные колебания. Значение постоянной решетки гипотетического двумерного кристалла BN, найденное аналитически, на $\sim 5.9\%$ отличается от длин В—В и N—N связей, наблюдаемых в слоях реальных слоистых модификаций этого вещества. Оцененная таким образом погрешность лишь не намного (до $\sim 5.2\%$)

снижается при применении численной максимизации квазиклассической ЭС, что говорит о слабости влияния нулевых колебаний на длины внутрислоевых связей в слоистых структурах нитрида бора. В действительности же погрешность метода в случае слоя нитрида бора должна быть еще меньшей, остающиеся расхождения с параметрами реальных слоистых структур нитрида бора, видимо, не полностью обусловлены собственно начальным квазиклассическим приближением или пренебрежением нулевыми колебаниями. Определенный вклад в них может вносить и наличие межслоевого взаимодействия. В пользу этого говорит тот факт, что аналитически определенная величина постоянной решетки уединенного бесконечного слоя нитрида бора попадает внутрь обоих интервалов значений, которые следуют из серии *ab initio* расчетов фрагмента такого слоя. Погрешности аналитически вычисленных структурных параметров кристалла *c*-BN и *w*-BN составляют ~ 3.4 и $\sim 4.4\%$. Для этих плотных модификаций учет решеточных колебаний в рамках квазиклассического подхода и соответствующая численная максимизация ЭС заметно уменьшает указанные погрешности: до ~ 0.7 и $\sim 0.4\%$. Обратим внимание, что в диатомической молекуле BN каждый из атомов связан одним атомом, в гексагональном слое BN у атомов имеются по три ближайших соседа, тогда как в кристаллах *c*-BN и *w*-BN любой атом осуществляет по четыре связи с разноименными атомами, так что налицо повышение точности метода с ростом координированности структуры. Возможное объяснение заключается в том, что квазиклассическая параметризация электронных состояний основывается на атомных потенциалах с центральной симметрией.

В любом случае метод аналитической максимизации квазиклассической ЭС позволит с погрешностью в пределах нескольких процентов предсказать значения структурных параметров кристаллов. Такая точность (которая в общем характерна для квазиклассического подхода к проблеме вещества) вполне достаточна для приложений в материаловедении.

Список литературы

- [1] Л. Чхартишвили. Квазиклассическая теория основного состояния вещества. Изд. Техн. ун-т, Тбилиси (2004).
- [2] L. Chkhartishvili. *Math. Notes* **69**, 3, 421 (2001).
- [3] L. Chkhartishvili. *Math. Notes* **77**, 1, 273 (2005).
- [4] Л. Чхартишвили. *Тр. Грузин. техн. ун-та* **3** (427), 13 (1999).
- [5] Л. Чхартишвили, Д. Лежава, О. Цагарейшвили, Д. Гулуа. *Тр. Акад. МВД Грузии* **1**, 295 (1999).
- [6] L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. *J. Solid State Chem.* **154**, 1, 148 (2000).
- [7] Л. Чхартишвили, Д. Лежава. *Тр. Грузин. техн. ун-та* **6** (439), 87 (1999).
- [8] L. Chkhartishvili. *Proc. of the 1st Int. Boron Symp. Dumlupinar Univ., Kütahya* (2002). P. 139.
- [9] L. Chkhartishvili. *J. Solid State Chem.* **177**, 2, 395 (2004).
- [10] Л. Чхартишвили, *ФТТ* **46**, 2056 (2004).
- [11] L. Chkhartishvili. *Proc. of the 2nd Int. Boron Symp. Osmangazi Univ., Eskişehir* (2004). P. 255.
- [12] Л. Чхартишвили. *Тр. Грузин. техн. ун-та* **3** (411), 45 (1996).
- [13] K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules.* Van Nostrand Reinhold Co, N.Y. (1979). [К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг. Константы двухатомных молекул. Часть 1: Молекулы Ag₂–MoO. Мир, М. (1984).]
- [14] A. Gaydon. *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules.* Chapman & Hall, London (1947). [А. Гейдон. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ, М. (1949).]
- [15] J.L. Masse, M. Bärlocher. *Helv. Chim. Acta* **47**, 1, 314 (1964).
- [16] Ю.Г. Хайт, В.И. Барановский. *ЖСХ* **21**, 1, 153 (1980).
- [17] Ch.M. Marian, M. Gastreich, J.D. Gale. *Phys. Rev. B* **62**, 5, 3117 (2000).
- [18] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdiumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.M. Sheichenko. *J. Solid State Chem.* **154**, 1, 214 (2000).
- [19] Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор.* Справочник. Металлургия, М. (1990).
- [20] *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (Series I)* / Eds D.D. Wagmann, W.H. Evans, V.B. Parker, J. Halow, S.M. Bairly, R.H. Shumn. US Department of Commerce: National Bureau of Standards, Washington (1968).
- [21] D.L. Strout. *J. Phys. Chem. A* **104**, 15, 3364 (2000).
- [22] A. Zunger. *J. Phys. C* **7**, 76 (1974).
- [23] A. Zunger. *J. Phys. C* **7**, 96 (1974).
- [24] K. Albe. *Phys. Rev. B* **55**, 6203 (1997).
- [25] Н.П. Бежеран, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркин. *Сверхтвердые материалы* **4**, 15 (1999).
- [26] Б.Ф. Ормонт. *Неорган. матер.* **4**, 4, 611 (1968).
- [27] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Том 1.* Мир, М. (1983) [W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond.* W.H. Freeman & Co, San Francisco (1980)].
- [28] A. Blacha, H. Presting, M. Cardona. *Phys. Stat. Sol. B* **126**, 1, 11 (1984).
- [29] C. Prasad, J.D. Dubey. *Phys. Stat. Sol. B* **125**, 629 (1984).
- [30] K.T. Park, K. Terakura, N. Hamada. *J. Phys. C.* **20**, 1241 (1987).
- [31] P.E. van Camp, V.E. van Doren, J.T. Devreese. *Phys. Stat. Sol. B* **146**, 2, 573 (1988).
- [32] P.E. van Camp, V.E. van Doren, J.T. Devreese. *Solid State Comm.* **71**, 12, 1055 (1989).
- [33] E. Knitte, R.M. Wentzcovich, R. Janloz, M.L. Cohen. *Nature* **337**, 1, 349 (1989).
- [34] M.V. Ganduglia Pirovano, G. Stollhoff. *Phys. Rev. B* **44–I**, 8, 3526 (1991).
- [35] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **44–I**, 7784 (1991).
- [36] N.E. Christensen, I. Gorczya. *Phys. Rev. B* **50–I**, 4397 (1994).
- [37] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollman. *Phys. Rev. B* **55–I**, 12 836 (1997).
- [38] A. Malatesta, S. Fahy, G.B. Bachelet. *Phys. Rev. B* **56–I**, 12 201 (1997).
- [39] K. Karch, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **56–II**, 7404 (1997).
- [40] *Химическая энциклопедия. Том 1 / Гл. ред. И.Л. Кнунянц.* СЭ, М. (1988).
- [41] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **48–I**, 4335 (1993).
- [42] K. Albe. *Forschungezent Rossendorf (FZR)* **228**, 1 (1998).