

Zur Berechnung der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien an kleinen Kristallen

Von

I. N. STRANSKI

Aus dem Uralischen phys.-techn. Inst. in Swerdlowsk, U. S. S. R.

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 31. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

1. Die Bedeutung, welche die Abtrennungsarbeiten einzelner Gitterbausteine und die Mittelwerte solcher Abtrennungsarbeiten (berechnet auf Grund der Verdampfung ganzer Netzebenen oder Nétzreihen) durch deren Anwendung bei der exakten Behandlung der Probleme des Gleichgewichts, des Wachstums und der Keimbildung von Kristallen erhalten haben, darf hier als bekannt vorausgesetzt werden¹. Wegen des nur indirekten Zusammenhanges mit den molekularen Vorgängen selbst sind andererseits Größen, wie die spezifische Oberflächenenergie (σ), Kantenenergie (κ) und Eckenenergie (ϵ), bei der Behandlung derartiger Fragen ziemlich in den Hintergrund geraten. Die mit Hilfe der Einzel- und Mittelwerte der Abtrennungsarbeiten erzielten Erfolge tragen selbstverständlich ebenfalls viel dazu bei.

Eine völlige Außerachtlassung der Größen σ , κ und ϵ ist indessen ebensowenig zweckmäßig, wie dies früher deren alleinige Berücksichtigung war. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß man gezwungen sein wird, die Möglichkeit einer Anwendung dieser Größen zur genaueren rechnerischen Erfassung der Vorgänge bei solchen Kristallen von neuem zu erwägen, wo die Beschränkung auf nächste Gitternachbarn beim Berechnen der Einzel- und Mittelwerte der Abtrennungsarbeiten nicht gestattet ist und wo daher die Berechnung solcher Werte bei kleinen Kristallen sich als viel zu umständlich oder gar praktisch unausführbar erweist. Bei solchen Kristallen, die eben durch eine größere Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte ausgezeichnet sind,

¹ Vgl. hierüber insbesondere I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, *Physik. Z.* **36** (1935) 393; *Ann. Physik* **23** (1935) 330; R. BECKER u. W. DÖRING, *Ann. Physik* **24** (1935) 719. Im ersten Artikel findet man ausführlichere Literaturangaben.

wird es aber dann von besonderer Wichtigkeit sein, den funktionalen Zusammenhang zwischen σ , κ und ε und der Kristallgröße genauer zu kennen.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie die von BORN und STERN² angegebene Methode zu erweitern ist, damit mit ihrer Hilfe die Größen σ , κ und ε auch bei kleinen und kleinsten Kristallen (wenigstens für den wichtigen Sonderfall, wo dies möglich ist) formal angegeben werden können. Damit wird gleichzeitig auch der Zusammenhang dieser Größen mit der Kristallgröße gegeben und bei bekanntem Kraftgesetz rechnerisch zu ermitteln sein. Eine weitere Frage ist es dann, inwieweit oder ob überhaupt bei veränderlichen σ , κ und ε eine THOMSON-GIBBSsche Gleichung aufgestellt werden kann.

2. Um das Wesentliche zunächst in möglichst klarer und einfacher Form zu bringen, soll im folgenden als Kristall ein solcher mit der einfachen Gleichgewichtsform des Würfels behandelt werden. Atom- und Gitterdeformationen sollen vorerst ausgeschlossen sein.

Von Bedeutung ist dann hauptsächlich die Differenz der freien Energie eines endlichen Kristalls gegenüber dieser einer gleich großen Kristallmasse als Bestandteil des unendlich großen Kristalls. Diese Differenz, die mit Φ_a (in unserem Falle ist a die Kantenlänge des einzelnen Kristallwürfels) bezeichnet sei, kann genauer und ganz allgemein definiert werden als die Arbeit, die geleistet werden muß, um einen sehr großen Kristall in seine elementaren Bausteine zu zerlegen und um dann aus diesen Bausteinen viele einzelne Kriställchen von der gewünschten Größe und Form aufzubauen, dividiert durch die Anzahl der neuentstandenen Kriställchen. Ein wichtiger Spezialfall ist derjenige, bei dem die neuentstandenen Kriställchen durch direkte Zerlegung des großen Kristalls gewonnen werden können und auf den zunächst allein die BORN-STERNsche Methode ausgedehnt werden kann. Hierher gehört auch unser Fall der würfelförmigen Gleichgewichtsform.

3. Einer besseren Übersicht wegen sei hier die Methode von BORN und STERN vorerst selbst kurz geschildert.

Die spezifische Oberflächenenergie der Würfelfläche am unendlich großen Kristall, die hier mit σ_∞ bezeichnet sei, berechnen

² M. BORN u. O. STERN, S.-B. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 48 (1919) 901.

BORN und STERN unter Vernachlässigung der Gitter- und Atomdeformationen folgendermaßen: Sie teilen den unendlichen Kristall durch eine 100-Ebene in zwei Stücke, die sie mit den Ziffern 1 und 2 indizieren, und zerlegen die gesamte Kristallenergie entsprechend in drei Teile:

$$U = U_{11} + U_{22} + U_{12}.$$

Entfernt man nun die zwei Kristallstücke, unendlich weit voneinander, so verschwindet die wechselseitige Energie dieser Stücke U_{12} , wofür aber die zur Trennung geleistete Arbeit auftritt. Setzt man letztere gleich der Oberflächenenergie $2F\sigma_\infty$ ($2F$ ist die gesamte neugeschaffene Oberfläche), so ergibt sich

$$\sigma_\infty = -\frac{U_{12}}{2F}.$$

Die spezifische Würfelmantelenergie am unendlichen Kristall, die entsprechend mit κ_∞ bezeichnet sei, berechnen BORN und STERN in analoger Weise. Sie teilen den Kristall durch zwei senkrecht zueinander stehenden Würfelflächen in vier Stücke und erhalten entsprechend

$$U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} = U + 4F\sigma_\infty + 4L\kappa_\infty.$$

$4L$ ist hierbei die Gesamtlänge der erzeugten Kanten. Einfachheitshalber nehmen wir noch die vier Kristallstücke gleich groß an. Da weiter

$$U = U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} + U_{12} + U_{13} + U_{14} + U_{23} + U_{24} + U_{34}$$

und

$$-2F\sigma_\infty = U_{13} + U_{14} + U_{23} + U_{24} = U_{12} + U_{13} + U_{24} + U_{34}$$

ist, so erhalten sie schließlich

$$\kappa_\infty = \frac{U_{13}}{2L} = \frac{U_{24}}{2L}.$$

D. h. κ_∞ ist gleich dem negativen Betrag der Arbeit, die geleistet werden muß, um das Kristallstück 1 von dem ihm diagonal gegenüber liegenden Stück 3 (bzw. 2 von 4) zu trennen, dividiert durch die erzeugte Kantenlänge³.

³ Fügen wir darnach die Kristallstücke paarweise so aneinander, daß sie sich nur längs den Kanten berühren, so erhalten wir ein System mit doppelt so

An dieser Stelle wollen wir noch kurz den Ausdruck für die spezifische Eckenenergie am unendlich großen Würfelkristall (ϵ_∞) nach der Methode von BORN und STERN ableiten, da dieser im folgenden verwendet werden soll. (Bei BORN und STERN ist die Ableitung angedeutet, aber nicht durchgeführt.)

Wir teilen den unendlich großen Kristall, wie dies in Fig. 1 dargestellt ist, durch 3 Würfelflächen (die eine davon liegt in der Papierebene) in acht (gleich große) Oktanten, von welchen 1 bis 4 oberhalb und 5 bis 8 unterhalb der Papierebene zu denken sind.

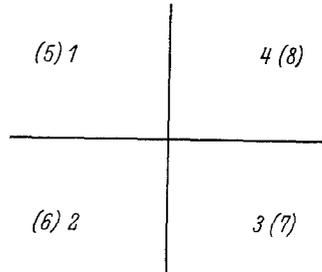


Fig. 1.

Die Gesamtenergie des Kristalls vor der Auseinandertrennung der Stücke ist entsprechend

$$U = U_{11} + U_{22} + \dots + U_{88} \\ + U_{12} + \dots + U_{18} \\ \dots \dots \dots \\ + U_{78}.$$

Wir setzen noch

$$-2 F \sigma_\infty = U_{13} + U_{14} + U_{17} + U_{18} + U_{23} + U_{24} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{45} + U_{46} + U_{57} + U_{58} + U_{67} + U_{68} \\ = U_{12} + U_{13} + U_{16} + U_{17} + U_{24} + U_{25} + U_{28} + U_{34} + U_{35} + U_{38} + U_{46} + U_{47} + U_{56} + U_{57} + U_{68} + U_{78} \\ = U_{15} + U_{16} + U_{17} + U_{18} + U_{25} + U_{26} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{37} + U_{38} + U_{45} + U_{46} + U_{47} + U_{48}$$

und

$$4 L \kappa_\infty = U_{13} + U_{17} + U_{24} + U_{28} + U_{35} + U_{46} + U_{57} + U_{68} \\ = U_{17} + U_{18} + U_{27} + U_{28} + U_{35} + U_{36} + U_{45} + U_{46} \\ = U_{16} + U_{17} + U_{25} + U_{26} + U_{35} + U_{38} + U_{46} + U_{47}.$$

Entfernen wir nun die acht Kristallstücke unendlich weit voneinander und bezeichnen die der einzelnen Ecke zukommende Energie mit ϵ_∞ , so erhalten wir die Gleichung

$$8 \epsilon_\infty = U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{44} + U_{55} + U_{66} + U_{77} + U_{88} - 6 F \sigma_\infty - 12 L \kappa_\infty$$

und daraus, durch Einsetzung der Werte für $F \sigma_\infty$ und $L \kappa_\infty$,

$$\epsilon_\infty = -\frac{U_{17}}{2} = -\frac{U_{28}}{2} = -\frac{U_{35}}{2} = -\frac{U_{46}}{2}$$

d. h. ϵ_∞ ist gleich der Arbeit, die zur Trennung zweier raum-

großer Kantenenergie. Beim NaCl-Gitter besteht noch folgende Möglichkeit: Fügen wir die Kristallstücke ebenfalls paarweise so aneinander, daß sie sich nur längs den Kanten berühren, ordnen die Stücke aber noch derart, daß ein Kantentation des einen Stückes stets einem Kantenanion des anderen Stückes gegenüber zu liegen kommt, so erhalten wir ein System mit Kantenenergie gleich null.

diagonal gegenüberliegender Kristalloktanten nötig ist, dividiert durch 2^4 .

4. Es soll nun der Fall behandelt werden, daß der unendlich große Kristall in lauter gleichgroße Kristallwürfelchen zerteilt wird. Wir denken uns dabei den unendlichen Kristall zunächst in sehr viele gleich dicke Schichten (von der Dicke a) zerteilt, dann die Schichten in Prismen und schließlich die Prismen in kleine Kriställchen. Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächenenergie genügt es, allein den ersten Schritt zu betrachten, zur Ermittlung der spezifischen Kantenenergie muß noch der zweite Schritt mitberücksichtigt werden und erst bei der Ermittlung der spezifischen Eckenenergie müssen alle drei Schritte in Betracht gezogen werden. Aus dem vorangehenden Abschnitt ist es außerdem hinreichend klar, auf welche Energieanteile es bei einer jeden dieser drei Bestimmungen ankommt.

Um den Ausdruck für die spezifische Oberflächenenergie bei gegebener Kantenlänge a der Kriställchen — sie sei mit σ_a bezeichnet — zu erhalten, verfahren wir folgendermaßen. Wir betrachten ein kleines Gebiet innerhalb des großen Kristalls, z. B. das Gebiet in unmittelbarer Nachbarschaft der (senkrecht zur Papierebene und zur y -Achse stehenden) Ebenen y_k und y_l (Fig. 2).

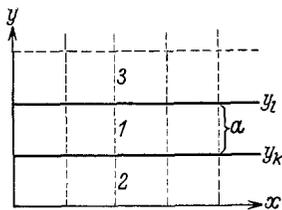


Fig. 2.

Wir bezeichnen noch passend das Gebiet zwischen diesen Ebenen mit der Ziffer 1, das Gebiet unterhalb y_k mit 2 und das Gebiet oberhalb y_l mit 3. Es ergibt sich dann, daß zur Erzeugung der Flächen zwischen 1 und 2 nur die Arbeit $-U_{12}$ zu leisten ist. Entfernen wir nämlich das ganze Gebiet 1, ohne daß irgend eine andere Veränderung stattfindet, so leisten wir die Arbeit $-(U_{12} + U_{13}) = -2 U_{12}$.

Führen wir diese Operation an allen anderen parallel gelagerten Gebieten durch, indem wir stets die schon entfernte Gebiete weiter mitzählen, so haben wir jede dieser Arbeiten zweimal

⁴ Fügen wir auch hier die Kristallstücke paarweise derart zusammen, daß sie sich nur an den Ecken berühren, so erhalten wir diesmal ein System mit Eckenenergie gleich null. Beim NaCl-Gitter existiert außerdem noch die Möglichkeit, ein System mit doppelter Eckenenergie zu erhalten: Wenn nämlich die Kristallstücke so geordnet werden, daß die sich berührenden Eckenionen stets geladungen sind.

Weise, daß die der Erzeugung der Ecken, mit welchen die Gebiete 1 und 2 gegeneinander stoßen, zugeordnete Energie sich zu $-U_{12}$ ergibt, und daraus

$$\varepsilon_a = -\frac{U_{12}}{2} = \varepsilon_\infty + \frac{U_{1'2}}{2}.$$

5. Anschließend möge noch eine Betrachtungsweise angegeben werden, die sehr anschaulich die Verhältnisse bei den soeben behandelten Vorgängen wiedergibt. Eine solche erhalten wir durch Übertragung der Betrachtungsweise, die bisher nur zur Behandlung der molekularen Vorgänge beim Wachstum und Auflösen von Kristallen Verwendung gefunden hatte⁵, nunmehr auch auf der Abtrennung der Kristalle von gegebener Größe vom unendlichen Kristall selbst. In Fig. 5 soll der in der „Halbkristall-Lage“ gezeichnete Würfel selbst

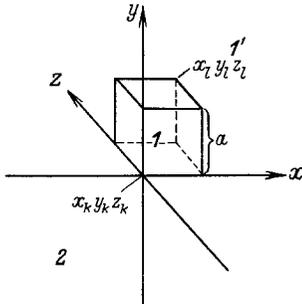


Fig. 4.

noch einen Kristall darstellen. Anstatt den unendlich großen Kristall in den vielen einzelnen Kriställchen in der reichlich abstrakten Weise aufzuteilen, wie es im vorigen ausgeführt

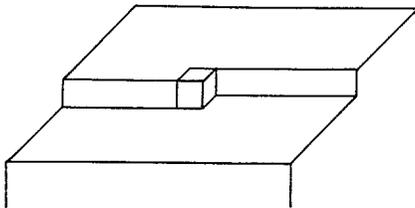


Fig. 5.

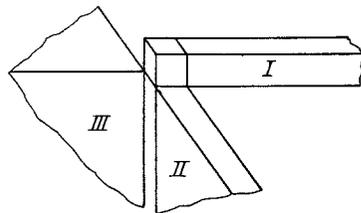


Fig. 6.

wurde, kann man ihn nämlich auch hier schrittweise, durch Entfernung einzelner Kriställchen von der Halbkristall-Lage, abbauen. Φ_a läßt sich dann auch einfach als Abtrennungsarbeit des Kriställchens von einer kristallinen Halbkristall-Lage am unendlichen Kristall definieren.

Wir teilen noch die Abtrennungsarbeit des Kriställchens von der „kristallinen Halbkristall-Lage“ am unendlichen Kristall

⁵ Vgl. z. B. W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928, 1; Naturwiss. 18 (1930) 901; I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. 136 (1928) 259; B 11 (1931) 342; B 17 (1932) 127; I. N. STRANSKI u. R. KAISCHW, Physik. Z. 36 (1935) 393.

in die drei Arten ein, wie sie in Fig. 6 dargestellt sind, und bezeichnen die Abtrennungsarbeit von dem Stück *I* mit Φ_{Ia} , die von dem Stück *II* mit Φ_{IIa} und die von dem Stück *III* mit Φ_{IIIa} . Es ist dann leicht zu ersehen, daß

$$\begin{aligned}\Phi_a &= 3 \Phi_{Ia} + 6 \Phi_{IIa} + 4 \Phi_{IIIa}, \\ 2 a^2 \sigma_a &= \Phi_{Ia} + 4 \Phi_{IIa} + 4 \Phi_{IIIa}, \\ -2 a \kappa_a &= \Phi_{IIa} + 2 \Phi_{IIIa}\end{aligned}$$

und

$$2 \varepsilon_a = \Phi_{IIIa}$$

zu setzen ist.

Verfährt man nämlich, wie üblich, daß man in erster Näherung

$$\Phi_a = 6 a^2 \sigma_a = 3 \Phi_{Ia} + 12 \Phi_{IIa} + 12 \Phi_{IIIa}$$

setzt, so begeht man den Fehler, den Betrag $6 \Phi_{IIa} + 8 \Phi_{IIIa}$ zu viel gezählt zu haben.

Macht man die zweite Näherung, indem man auch die Kantenenergie in Betracht zieht, d. h. den Betrag derselben

$$12 a \kappa_a = -6 \Phi_{IIa} - 12 \Phi_{IIIa}$$

hinzuaddiert, so begeht man wiederum einen Fehler, indem man diesmal den Betrag $4 \Phi_{IIIa}$ zu wenig gezählt hat.

Den richtigen Wert für Φ_a erhält man erst durch Berücksichtigung der Eckenenergie, indem man den Betrag derselben

$$8 \varepsilon_a = 4 \Phi_{IIIa}$$

hinzuaddiert.

Es sei ausdrücklich betont, daß diese Betrachtungsweise, wie auch die erweiterte BORN-STERNsche Methode, nur dann anwendbar ist, wenn die Kriställchen von der gewünschten Größe durch direkte Zerteilung des großen Kristalls gewonnen werden können⁶.

6. Zum Schluß sei auch die Frage der Möglichkeit einer THOMSON-GIBBSschen Gleichung bei veränderlichem σ , κ und ε kurz behandelt.

Für den Fall einfacher Gleichgewichtsformen muß diese Gleichung in folgender Form geschrieben werden

$$\frac{dm}{M} R T \ln \frac{P_a}{P_\infty} = \sigma \cdot \frac{\partial F}{\partial a} da + F \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a} da + \kappa \cdot \frac{\partial L}{\partial a} da + L \cdot \frac{\partial \kappa}{\partial a} da + E \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} da,$$

⁶ Will man noch Gitter- und Atomdeformationen mitberücksichtigen, so kann man dies entweder in der Form einzelner Korrekturen an σ , κ und ε tun, oder aber als summarische Korrektur an Φ_a . Es läßt sich nicht allgemein aussagen, welche von diesen Möglichkeiten die leichtere sein wird.

worin F den gesamten Flächeninhalt, L die gesamte Kantenlänge und E die gesamte Eckenanzahl des betreffenden Kriställchens bedeutet. Es muß dann von Fall zu Fall besonders untersucht werden, ob die Größen σ , \varkappa und ε durch differenzierbare Funktionen von a darstellbar sind⁷.

Es sei noch ganz kurz die Sachlage beim NaCl-Gitter geschildert. Genauere Angaben und die sich daraus ergebenden Folgerungen sollen im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit mitgeteilt werden.

Bei einem Ionenkristall vom NaCl-Typ ergeben sich alle drei Größen σ_a , \varkappa_a und ε_a als oszillierende Punktreihen, die bei Zunahme von a verschieden stark gegen die entsprechenden Werte des unendlichen Kristalls konvergieren. Am langsamsten konvergiert ε_a , während σ_a bis auf geringste a praktisch konstant gleich σ_∞ bleibt. Dies hängt auch damit zusammen, daß man die MADE-LUNGsche Methode nur zur Bestimmung von σ_a und \varkappa_a , aber nicht mehr zur Bestimmung von ε_a verwenden kann.

Zur Bestimmung von ε_a ergibt sich folgender Weg als verhältnismäßig bequem (bei nicht zu großem a). Man geht von den folgenden zwei Gleichungen für Φ_a aus:

$$\Phi_a = 6a^2\sigma_a + 12a\varkappa_a + 8\varepsilon_a$$

und

$$\Phi_a = n_a \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_a} \varphi_i.$$

Hierin bedeutet $n_a = a^3/(\delta/2)^3$ die Anzahl der Ionen im Kriställchen, $\varphi_{1/2}$ die Abtrennungsarbeit eines Ions von der elementaren Halbkristall-Lage und $\sum_1^{n_a} \varphi_i$ die Arbeit, die beim Aufbau des Kriställchens aus einzelnen Ionen gewonnen wird. Hieraus folgt

$$8\varepsilon_a = n_a \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_a} \varphi_i - 6a^2\sigma_a - 12a\varkappa_a.$$

Die linke Seite der Gleichung enthält lauter Größen, die sehr genau und (einschließlich des Gliedes $\sum \varphi_i$ für nicht zu große Kriställchen) verhältnismäßig leicht berechnet werden können.

⁷ Ob die THOMSON-GIBBSsche Gleichung mit Hilfe dieser Größen das Gleichgewicht kleiner und kleinster Kristalle wiedergeben kann, läßt sich selbstverständlich nur durch eine statistisch-kinetische Untersuchung kontrollieren, wie etwa dies beim vereinfachten homöopolaren Kristallmodell mit einfachem kubischen Gitter ausgeführt worden ist [vgl. Physik. Z. **36** (1935) 393].