

нентных решеток A может иметь существенно более высокие значения.

Понимая кулоновского взаимодействия понов необходимо ввести отталкивание на коротких расстояниях, обусловленное силами отталкивания, возникающими при взаимном проникновении электронных оболочек соседних понов. Обычно для него принимается экспоненциальный закон $E_{ij} = a \exp(-r_{ij}/b)$ или степенной закон $E_{ij} = ar_{ij}^{-n}$, каждый — с двумя свободными параметрами. Если вернуться к примеру бинарной решетки, имеющей N положительно и N отрицательно заряженных понов, то полная энергия связи есть (так как каждое парное взаимодействие в сумме по всем понам решетки должно учитываться только один раз)

$$E = NE_i = N[za \exp(-R/b) - Ae^2/R]. \quad (1.23)$$

Здесь z — снова число ближайших соседей иона решетки. Параметр a определяется из факта минимальности энергии связи для равновесного значения расстояния R , т. е. должно выполняться условие $dE/dR = 0$. Тогда

$$E = -\frac{NAe^2}{R} \left(1 - \frac{b}{R}\right). \quad (1.24)$$

Параметр b может быть выражен через известную из эксперимента сжимаемость. Она пропорциональна второй производной E по объему, и, следовательно, по R , т. е. $\kappa = V(d^2E/dV^2)$ или, поскольку $V = 2NR^3$, $dE/dR = 0$, после коротких выкладок получаем: $\kappa = (d^2E/dR^2)(18NR)^{-1}$.

Труднее оценить полную энергию связи твердых тел с ковалентной связью. Вследствие однозначного упорядочения каждой пары электронов в валентной структуре следует суммировать энергии связи всех пар. Для пары электронов, принадлежащей атомам A и B , энергия связи определяется выражением (1.20).

Это выражение можно упростить, если перекрытие орбиталей этих двух электронов настолько мало, что интегралом S в (1.20) можно пренебречь. Тогда для рассматриваемой пары электронов получаем

$$E_{\pm}(A-B) = E_A + E_B + C_{AB} \pm A_{AB}. \quad (1.25)$$

Суммирование по всем связям приводит к полной энергии связи кристалла вида

$$E = E_0 + C + \sum_{\text{по парам}} A_{ij}, \quad (1.26)$$

т. е. к сумме полного вклада всех атомов решетки E_i , всех энергий кулоновского взаимодействия (сюда должно быть включено и ион-ионное взаимодействие полных остовов) и обменных энергий всех связанных электронных пар. Это соотношение можно улучшить по-