

Э. С. САРКИСОВ

**МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ФОРМУЛА
ЮМ-РОЗЕРИ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 10 XII 1946)

После того как были определены с большой точностью постоянные решетки и межатомные расстояния в кристаллах для большинства элементов, следующим шагом вперед в кристаллохимии явилось блестящее обобщение, сделанное Юм-Розери⁽¹⁾. Этот автор при рассмотрении межатомных расстояний в кристаллах отмечает их периодический характер. Беря для сравнения величину, представляющую отношение межатомного расстояния d к главному квантовому числу внешней оболочки электронов в ионе элемента n , Юм-Розери выразил $\lg(d/n)$ как функцию $\lg Z$ (где Z — атомный номер). При этом он устанавливает, что точки для большинства элементов каждой группы периодической системы укладываются на прямые линии и межатомные расстояния в кристаллах элементов подгруппы A подчиняются соотношению

$$\frac{d}{n} = \frac{a}{Z^x},$$

где a — константа, связанная с группой периодической системы, и x — константа, одинаковая для элементов нескольких первых групп и приблизительно равная $1/3$.

Характерно, что для элементов подгруппы A точки и в начале каждого периода лежат на прямых линиях. Отличие заключается в том, что для элементов каждого периода величина x изменяется. Межатомные расстояния в кристаллах элементов подгруппы A в начале первого периода меняются приблизительно как $1/Z$, во втором — как $1/Z^2$, в третьем, как $1/Z^3$, и в четвертом, как $1/Z^4$, причем, как отмечает Юм-Розери, значение этих интересных соотношений до сих пор неизвестно.

Автор не приводит ни одного выражения, которому подчинялись бы межатомные расстояния в кристаллах элементов подгруппы B , вероятно из-за недостаточно закономерного распределения точек в данном случае. При попытке выразить аналогичную зависимость между $\ln(d/n)$ и $\ln Z$ для металлов подгрупп B выяснилось, что в этом случае указанная закономерность нарушалась.

Согласно формуле Юм-Розери, межатомное расстояние в кристалле элемента функционально зависит не от валентных или свободных электронов, как этого следовало бы ожидать, исходя из современной электронной теории металлов, но одновременно от двух других величин: порядкового номера Z и главного квантового числа n .

Обобщение указанных закономерностей было найдено нами при анализе кристаллохимического материала в связи с данными о поряд-

ковом числе и о главном квантовом числе. При этом обнаружилась фундаментальная роль величины $Z_{эфф} = Z^{2/3}$.

Идя этим путем, мы сможем выявить в формуле Юм-Розери значения соотношений $1/Z$, $1/Z^2$, $1/Z^3$, $1/Z^7$ и др. не только для элементов подгруппы А, но также для элементов подгруппы В, до сих пор не выявленных.

В самом деле, если за абсциссы принять $\ln Z_{эфф}$, а за ординаты соответствующее данному элементу подгруппы А значение $\ln d$, то

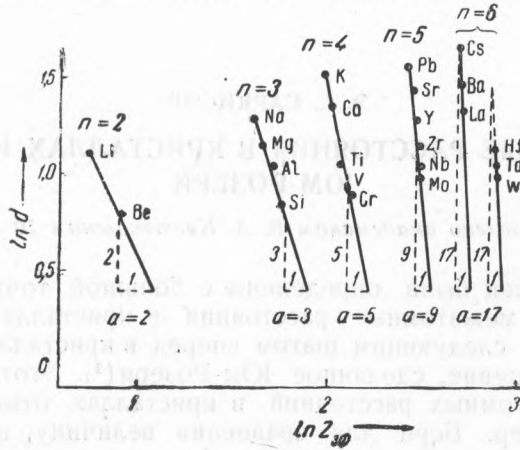


Рис. 1. Зависимость $\ln d$ от $\ln Z_{эфф}$ в кристаллах элементов подгруппы А; $a = 2^{n-2} + 1$

связь между значениями логарифмов d и $Z_{эфф} = Z^{2/3}$, как можно видеть из рис. 1, выражается прямыми.

В нашем случае точки для металлов II короткого, I длинного и II длинного периодов укладываются на прямые линии. Характерно, что тангенсы углов наклона этих прямых выражаются с большой точностью целыми числами: для II короткого периода $a = 3$, для I длинного периода $a = 5$ и для II длинного периода $a = 9$.

Углы наклона аналогичных прямых у Юм-Розери весьма отличаются от углов наклона наших прямых.

Величина наклонов a прямых находится в простой зависимости от главного квантового числа n , а именно:

$$a = 2^{n-2} + 1.$$

В самом деле, для II короткого периода $n = 3$, $a = 3 = 2^{n-2} + 1$; для I длинного периода $n = 4$, $a = 5 = 2^{n-2} + 1$ и для II длинного периода $n = 5$, $a = 9 = 2^{n-2} + 1$.

Для этих элементов получаем уравнение:

$$\ln d = -a \ln Z_{эфф} + \ln C_A,$$

откуда $d = C_A Z_{эфф}^{-a}$, где $a = 2^{n-2} + 1$, или

$$d = \frac{C_A}{Z_{эфф}^{2^{n-2} + 1}}, \quad (1)$$

где C_A — величина, постоянная в пределах одного периода.

Весьма существенным представляется тот факт, что точки для элементов III длинного периода, хотя и лежат на двух различных линиях (рис. 1), но, несмотря на это, углы наклонов их, как и следовало ожидать, имеют одинаковую величину: $n = 6$, $a = 17 = 2^{n-2} + 1$.

Аналогичным образом можно считать уравнение (1) действительным и для металлов подгруппы А I короткого и последнего периодов.

Обратимся теперь к металлам подгруппы В, в отношении которых в работе Юм-Розери почти ничего не сказано.

На рис. 2 приводится изображение $\ln d$ как функции $\ln Z_{эфф}$ для металлов подгруппы В. Как видно из рис. 2, точки для значитель-

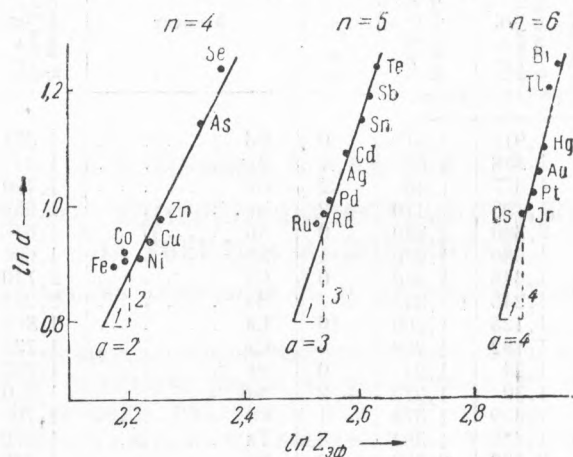


Рис. 2. Зависимость $\ln d$ от $\ln Z_{эфф}$ в кристаллах элементов подгруппы В; $a = n - 2$

ного большинства элементов каждого периода лежат на прямых линиях, углы наклона которых выражаются целыми числами, что выполняется с большой точностью.

В данном случае углы наклона прямых могут быть выражены также в зависимости от главного квантового числа, которая определяется простой формулой:

$$a = n - 2.$$

Так для I длинного периода $n = 4$, $a = 2 = n - 2$; для II длинного периода $n = 5$, $a = 3 = n - 2$; для III длинного периода $n = 6$, $a = 4 = n - 2$.

Отсюда для металлов подгруппы В получаем:

$$\ln d = a \ln Z_{эфф} + \ln C_B,$$

или $d = C_B Z_{эфф}^a$, т. е.

$$d = C_B Z_{эфф}^{n-2}, \quad (2)$$

где C_B — величина постоянная в пределах одного периода.

Очевидно, установленные закономерности распространяются и на характерные атомные радиусы по Гольдшмидту⁽²⁾, рентгенографически определенные для случаев координационного числа 12. Действительно, зависимость $\ln R$ от $\ln Z_{эфф}$ хорошо выражается уравнениями типа (1) и (2).

В таблице представлена сводка атомных радиусов большинства металлических элементов в кристаллах по Гольдшмидту и вычисленных по нашим формулам (1) и (2) для координационного числа 12. Из таблицы видно, что для большинства элементов наблюдается хорошее совпадение величин атомных радиусов, данных Гольдшмидтом и вычисленных нами.

Таким образом, полученные нами закономерные связи межатомных расстояний d и R , величины $Z^{2/3}$ и главных квантовых чисел n , прове-

ренные на большом экспериментальном материале и распространяющиеся на все элементы периодической системы Менделеева, приводят к заключению о том, что величина $Z^{2/3}$ измеряет собой эффективное число зарядов ядра, в поле которых находятся свободные электроны,

Элемент	R вычисл. по Ф-лам. ¹ и (2) в Å	R по Гольдшмидту в Å	Δ в %	Элемент	R вычисл. по Ф-лам. ¹ и (2) в Å	R по Гольдшмидту в Å	Δ в %
Na	1,915	1,915	0	Pd	1,371	1,372	0
Mg	1,618	1,60	+ 1	Ag	1,442	1,442	0
Al	1,377	1,40	- 2	Cd	1,490	1,521	- 2
Si	1,193	1,170	+ 2	In	1,563	1,569	0
K	2,380	2,380	0	Sn	1,616	1,582	+ 2
Ca	1,986	1,970	+ 1	Sb	1,696	1,614	+ 5
Ti	1,448	1,450	0	Cs	2,740	2,740	0
V	1,246	1,345	- 7	Ba	2,221	2,240	- 1
Fe	1,125	1,260	-10	La	1,805	1,860	- 3
Co	1,182	1,253	- 5	Ce	1,732	1,810	- 4
Ni	1,24	1,24	0	Pr	1,785	1,825	- 2
Cu	1,30	1,275	+ 2	Nd	1,820	1,820	0
Zn	1,359	1,374	- 1	Hf	1,70	1,590	+ 7
Ge	1,473	1,394	+ 6	Ta	1,470	1,470	0
Rb	2,530	2,530	0	W	1,240	1,410	-12
Sr	2,153	2,160	0	Os	1,310	1,340	- 2
Y	1,857	1,810	+ 3	Ir	1,348	1,354	0
Zr	1,578	1,595	- 1	Pt	1,387	1,384	0
Ru	1,259	1,320	- 5	Au	1,438	1,438	0
Rh	1,324	1,342	- 1	Hg	1,490	1,550	- 4

обуславливающие связь атомов друг с другом. То обстоятельство, что число $Z^{2/3}$ равно также числу электронов, не экранирующих поле ядра (^{3,4}), и, вместе с тем, — по соображениям размерностей — относится к порядковому номеру как поверхность к объему, привело нас к чрезвычайно простому представлению о статистически среднем (во времени и пространстве) распределении электронной плотности внутри остова атома, при котором все „внутренние“ электроны (т. е. $Z - Z^{2/3}$) приводят к эффекту экранирования поля ядра, а „поверхностные“ (т. е. $Z^{2/3}$ электронов) в этом эффекте не участвуют. Такое представление оказывается полезным при рассмотрении и других кристаллохимических вопросов, так как величина $Z^{2/3}$ и для них сохраняет свое универсальное значение.

Поступило
28 V 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Hume-Rothery, The Metallic State. ² V. M. Goldschmidt, Z. techn. Phys. 8, 250 (1927). ³ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927); Z. Kristallogr., 81, 1 (1932). ⁴ J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930).