

Э. С. САРКИСОВ

РАСЧЕТ АТОМНЫХ РАДИУСОВ В КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 20 VI 1947)

Нами были получены ⁽¹⁾ два типа соотношений для определения характерных атомных радиусов элементов подгрупп А и В в зависимости от величины $Z_{эф} = Z^{1/2}$ (где Z — общее число электронов в атоме) и главного квантового числа n :

$$R_A = C_A / Z_{эф}^{2n-2} + 1 \quad (1)$$

и

$$R_B = C_B Z_{эф}^{n-2}, \quad (2)$$

где R_A — атомный радиус элементов подгрупп А, R_B — атомный радиус элементов подгрупп В.

Детальное рассмотрение указанных закономерностей привело нас к заключению о том, что величина $Z_{эф} = Z^{1/2}$ измеряет собой эффективное число зарядов ядра, в поле которых находятся свободные электроны, обуславливающие связь атомов друг с другом. То обстоятельство, что это число равно также числу электронов, не экранирующих поле ядра ^(2,3), и вместе с тем — по соображениям размерностей — относится к порядковому номеру как поверхность к объему; привело нас к представлению о статистически среднем (во времени и пространстве) распределении электронной плотности внутри остова атома, при котором все „внутренние“ электроны (т. е. $Z - Z^{1/2}$) приводят к эффекту экранирования поля ядра, а „поверхностные“ (т. е. $F = Z^{1/2}$) в этом эффекте не участвуют.

Основной недостаток формул (1) и (2) заключается в том, что коэффициенты C_A и C_B являются постоянными величинами исключительно в пределах одного периода.

Как известно, время от времени делались попытки вычислять атомные радиусы (межатомные расстояния), исходя из теории электронного газа в форме атомный газ = валентные электроны ⁽⁴⁾. Такие попытки приводили к неудовлетворительным результатам вроде постоянства радиуса для всех одновалентных металлов и т. п.

На основе теории электронного газа и при анализе кристаллохимического материала в связи с данными о порядковом номере Z и о числе валентных электронов N нами было получено универсальное уравнение для расчета атомных радиусов всех элементов в кристаллах (за исключением благородных газов):

$$R = \left[C \left(\frac{F}{f} \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

Таблица 1

f	1		2		3		4		5		6		7		8	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
II	Li 2,08	F 3,32	Be 2,52	O 4,00	B 2,92	N 3,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Na 4,95	Cl 6,61	Mg 5,24	S 6,35	Al 5,53	P 6,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K 7,12	—	Ca 7,37	—	Sc 7,61	As 10,30	Ti 7,85	Ge 10,05	V 8,09	Ga 9,87	Cr 8,32	Zn 9,65	Mn 8,55	Cu 9,44	Fe 8,78	Co 9,00
IV	—	Br 10,70	—	Se 10,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Kb 11,10	—	Sr 11,30	—	Y 11,49	—	Zr 11,70	—	Nb 11,90	—	Mo 12,10	—	Ma 12,28	—	Ru 12,46	Rh 12,67
	—	J 14,11	—	Te 13,91	—	Sb 13,76	—	Sn 13,54	—	In 13,39	—	Cd 13,18	—	Ag 13,09	—	Pd 12,82
V	Cs 14,46	—	Ba 14,64	—	La 14,31 и лантаниды	—	Hf 17,31	—	Ta 17,47	—	W 17,63	—	Re 17,78	—	Os 17,94	Ir 18,10
	—	—	—	—	—	Bi 19,03	—	Pb 18,87	—	Pt 18,72	—	Hg 18,57	—	Au 18,41	—	Pt 18,26
	—	—	Ra 19,79	—	Ac 19,93	—	Th 20,08	—	Pa 20,23	—	U 20,38	—	—	—	—	—
VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Цифры, стоящие в клетках, выражают значения $Z^{1/2}$, соответствующего элемента.

где R — радиус атома в элементарной ячейке кристаллической решетки; F — число электронов, не участвующих в эффекте экранирования поля ядра, равное $Z^{1/2}$; f — общее число свободных электронов.

Число свободных электронов, обозначаемое нами через f , в случае элементов подгрупп А, кристаллизующихся в пространственно-центрированную кубическую, гранецентрированную кубическую и гексагональную компактную структуры, мы приравниваем максимальному числу валентных электронов N , т. е. $f = N$. Для всех элементов подгрупп В число свободных электронов принимаем $f = 8 - N$.

Это предположение находит подтверждение в том, что большинство элементов подгрупп В, в том числе и металлоиды, кристаллизуются так, что каждый атом имеет $8 - N$ близких соседей. Даже в решетках цинка и кадмия, кристаллизующихся в особую модификацию гексагональной компактной структуры, каждый атом имеет шесть близких соседей. Следовательно, структуры Zn , Cd и Hg с шестью сильными связями просты и стабильны. Юм-Розери⁽⁵⁾ распространяет правило $8 - N$ и на металлы Cu , Ag и Au , хотя в этом случае относительно трудно расположить атомы в решетке так, чтобы каждый атом образовывал семь сильных связей. В связи с этим Паулинг⁽⁶⁾ считает, что указанные металлы, возможно, кристаллизуются в плотной упаковке с семью ковалентными связями, резонирующими между двенадцатью положениями.

В уравнении (3) коэффициент пропорциональности C численно равен R_H , т. е. атомному радиусу водорода при $f = 1$ и $F = 1$; тогда

$$R = R_H \left(\frac{F}{f} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Мы сочли более подходящим получить числовое значение константы C по гольдшмидтовской величине атомного радиуса металла Al с координационным числом 12.

Было найдено, что константа $C = 1,16$.

Подставляя в уравнение (3) значения f , F и численное значение C , получаем для элементов подгруппы А:

$$R = 1,16 \frac{Z^{1/2}}{N^{1/2}}, \quad (5)$$

а для элементов подгруппы В:

$$R = 1,16 \frac{Z^{1/2}}{(8 - N)^{1/2}}. \quad (6)$$

По уравнениям (5) и (6) нами были вычислены атомные радиусы всех элементов за исключением благородных газов. Сопоставление этих величин с экспериментальными величинами, полученными Гольдшмидтом для металлических атомов с координационным числом $k = 12$, показало, что совпадение обоих рядов чисел отличное (свыше 70% случаев дает расхождение, не превышающее 10%). Исключение составляют только несколько металлоидов, для которых наблюдается отклонение от 10 до 20%.

Уравнения (5) и (6) дали нам возможность вычислить неизвестные до сих пор величины R для редкоземельных и других элементов.

Прекрасной иллюстрацией зависимости атомных радиусов элементов в кристаллических телах от функции $Z^{1/2}$ является рис. 1. Представленная на этом рисунке кривая отчетливо выражает периодическое изменение атомных радиусов, вычисленных по уравнению (3), в зависимости от изменения величины F .

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что для составления таблицы периодической системы элементов, отвечающей их природе и свойствам в твердых телах, необходимо элементы расположить в последовательности величины $Z^{1/3}$ (Z) таким образом, чтобы элементы, обладающие одинаковыми значениями f , образовали вертикальные столбцы. Следовательно, номер группы совпадает с числом свободных электронов элементов данной группы (для элементов подгрупп А $f=N$ и для элементов подгрупп В $f=8-N$).

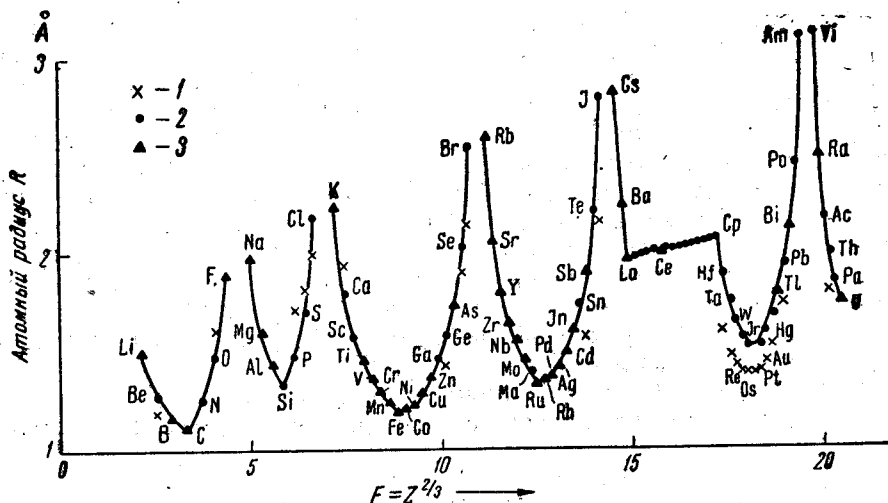


Рис. 1. 1 — эксперим., 2 — вычисл. R, 3 — значения R, совпадающие в пределах $\pm 5\%$

Такое расположение элементов (см. табл. 1) является наиболее приемлемым в соответствии с уравнением (3).

Поступило
20 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. С. Саркисов, ДАН, 55, № 8, 737 (1947). ² L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927); Z. Kristallogr., 81, 1 (1932). ³ J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930). ⁴ O. Rice, J. Chem. Phys., 1, 649 (1933); E. L. Feinberg, Phys. Z. Sowjetunion, 8, 407 (1935). ⁵ W. Hume-Rothery, Phil. Mag., 9, 65 (1930). ⁶ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Oxford, Cornell, 1939.