

УДК 54.022

РАСЧЕТ АТОМНЫХ РАДИУСОВ МЕТАЛЛОВ ИСХОДЯ ИЗ ИХ ПЛОТНОСТИ

Неверов А. С.

УО БелГУТ Учреждение образования Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, e-mail: nev.aleksander2013@yandex.by

АННОТАЦИЯ

В статье предлагается метод расчета атомных радиусов металлов и других простых веществ и их соединений, характеризующихся плотнейшей упаковкой атомов. Метод основан на том, что для большинства металлов реализуются структуры плотнейших или близких к плотнейшим упаковок, которые характеризуются примерно одинаковой степенью заполнения атомами объема кристаллической решетки. Это позволяет рассчитать плотность простого вещества, зная основные характеристики его атомов и представляя их в виде упругих сфер. Учитывая, что рассчитанная таким образом плотность вещества может значительно отличаться от экспериментальной вводится коэффициент K , связывающий расчетные и экспериментальные значения плотности. Расчет K показал, что для большинства металлов он находится в пределах 1,16 – 1,26. Аппроксимация полученных результатов по методу наименьших квадратов дала значение $K = 1,225$. Отличие расчетных значений атомных радиусов от экспериментальных в абсолютном большинстве случаев не превышает различия между значениями атомных радиусов одного и того же металла, приведенных в используемых литературных источниках. Полученные результаты могут найти применение в исследованиях атомной структуры веществ, а также позволяют в некоторых случаях уточнить экспериментально полученные значения плотности металлов и величины их атомных радиусов.

Ключевые слова: радиусы атомов металлов, плотность металлов, сплавы металлов, плотнейшая упаковка, сингонии, кристаллические структуры, инертные газы

CALCULATION OF ATOMIC RADII OF METALS BASED ON THEIR DENSITY

ANNOTATION

The article proposes a method for calculating the atomic radii of metals and other simple substances and their compounds characterized by the densest packing of atoms. The method is based on that for most metals, the structures of dense or close to the densest packages are realized, which are characterized by approximately the same degree of filling with atoms of the volume of the crystal lattice. This makes it possible to calculate the density of a simple substance, knowing the basic characteristics of its atoms and representing them as elastic spheres. Considering that the density of a substance calculated in this way may differ significantly from the experimental one, a coefficient K is introduced, linking the calculated and experimental density values. The calculation of K showed that for most metals it is in the range of 1.16 – 1.26. Approximation of the results obtained by the least squares method gave a value of $K = 1.225$. The difference between the calculated values of atomic radii from experimental ones in the absolute majority of cases does not exceed the difference between the values of atomic radii of the same metal given in the literature sources used. The obtained results can be used in studies of the atomic structure of substances, and also allow in some cases to refine the experimentally obtained values of the density of metals and the values of their atomic radii.

Keywords: radii of metal atoms, density of metals, metal alloys, densest packing, syngonies, crystal structures, inert gases

Введение. Исходя из принципа плотной упаковки атомов в кристаллах [1], теоретически несложно рассчитать плотность простого вещества, зная основные характеристики его атомов и представляя их в виде упругих сфер. На первый взгляд в этом нет практического смысла, поскольку в зависимости от условий кристаллизации вещество

может существовать в различных кристаллических формах, плотность которых неодинакова [2, 3]. К тому же, понятие атомного радиуса, величина которого лежит в основе расчета, является весьма неопределенным. Эти соображения позволяют заключить, что рассчитанная таким образом плотность вещества может значительно отличаться от экспериментальной. Разумеется, может быть введен поправочный коэффициент K : $\rho_s = K\rho_p$. Однако это имеет смысл только в том случае, если K является величиной постоянной для всех простых веществ или хотя бы для какой-либо группы веществ, на что трудно рассчитывать.

Приведенные доводы являются, по-видимому, одной из причин отсутствия интереса к проблеме корреляции значений плотности веществ, рассчитанных исходя из геометрических характеристик их атомов и полученных экспериментально. В то же время известно, что для большинства металлов реализуются структуры плотнейших или близких к плотнейшим упаковок, которые характеризуются примерно одинаковой степенью заполнения атомами объема кристаллической решетки [4]. Атомы в кристаллических решетках металлов связаны между собой химическими связями одинаковой природы, что обуславливает однотипный характер экспериментального определения их атомных радиусов и получение при этом сравнимых результатов. Это дает основание предположить, что для металлов коэффициент K при определенных условиях может приближаться к некоторому постоянному значению.

Цель исследования. Целью данной работы является обоснование предложенной методики расчета атомных радиусов металлов и других простых веществ и их соединений, обладающих плотнейшей или близкой к ней упаковкой атомов.

Материал и методы исследования. Результаты работы получены обработкой экспериментальных данных о плотности и атомных радиусах металлов, приведенных в литературных источниках, представленных в списке литературы.

Обсуждение результатов. Для всех металлов, для которых известны величины атомных радиусов, было рассчитано соотношение:

$$K = \frac{\rho_s \cdot 4,189r^3}{A} \quad (1).$$

Здесь A – масса атома металла в атомных единицах массы, $4,189r^3$ – объем атома, представленного в виде сферы радиуса r . Используемые в расчетах значения плотности (в $\text{кг}/\text{м}^3$) и атомного радиуса (в нанометрах) взяты из работ [5, 6]. Полученные результаты приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что большинство значений K находится в пределах 1,16 – 1,26. Более существенные отклонения наблюдаются только для металлов в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре (Hg, Ga), металлов,

кристаллическая структура которых не характеризуется плотнейшей упаковкой (Sn, Ge, Po, Sb) и некоторых радиоактивных металлов (Pu, Am), определение плотности и атомных радиусов которых представляет существенные трудности. Коэффициент K связан с плотностью упаковки атомов и возрастает при ее увеличении. Это подтверждается тем, что среднее значение K практически одинаково для структур типа А1 и А3, имеющих плотнейшую упаковку (74,1%) и составляет, соответственно, 1,224 и 1,227. Для структур типа А2, плотность упаковки которых ниже (68%), среднее значение меньше - 1,204. Еще меньшее значение $K \sim 0,8$ наблюдается для структур типа А4, плотность упаковки которых составляет 34%.

Анализ выборки, представленный на рисунке, свидетельствует, что между величиной K и атомным номером элемента не наблюдается корреляция. Около 90% всех значений K для металлов заключено в пределах $\Delta K = 1,16...1,26$. Аппроксимация приведенных на рисунке результатов по методу наименьших квадратов дает значение $K = 1,225$ (из рассмотрения исключены металлы, значение K для которых выходит за пределы 1,1—1,3). Используя полученное значение K из соотношения (1), можно вывести простые формулы (2) и (3), расчет по которым атомного радиуса и плотности более удобен, чем приведенный в [7] метод расчета через число Авогадро и мольный объем:

$$r = 0,664 \sqrt[3]{\frac{A}{\rho}}; \quad (2) \quad \rho = 0,2924 \frac{A}{r^3}, \quad (3)$$

единицы измерения те же, что в формуле (1).

В табл. 2 приведены расчетные значения атомных радиусов металлов, полученные по формуле (2) в сравнении с экспериментально определенными значениями атомных радиусов, которые приведены в работах [5—7]. Анализ данных табл. 2 показывает, что отличие расчетных значений атомных радиусов от экспериментальных в абсолютном большинстве случаев не превышает различия между значениями атомных радиусов одного и того же металла, приведенных в используемых литературных источниках. Более того, средняя величина относительной ошибки расчетных значений атомных радиусов металлов по отношению к экспериментальным результатам (1,314%), рассчитанная по формуле:

$$\Delta r_4 = \frac{\left| \sum_{n=1}^n \left(r_4 - \frac{r_1 + r_2 + r_3}{3} \right) / r_4 \right|}{n}, \quad (4)$$

где величины r_1 , r_2 и r_3 — экспериментальные значения атомного радиуса (взяты из работ [2], [6], [5]); r_4 — расчетное значение атомного радиуса, оказалась меньшим по сравнению с относительной ошибкой экспериментальных значений радиусов для каждого из трех используемых литературных источников по отношению к двум остальным (5,160%, 2,375%,

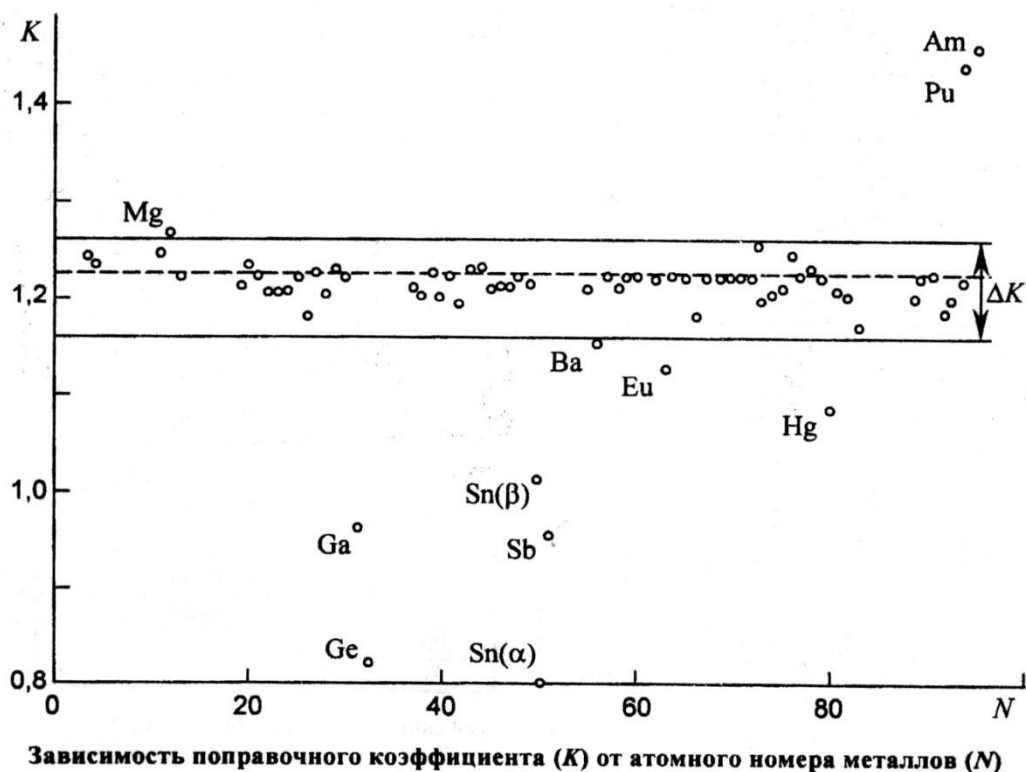
и 1,507% для источников [5], [6] и [7] соответственно).

Таблица 1. Значения K для металлов

Элемент	Атомный номер	K	Структура [5]	Элемент	Атомный номер	K	Структура
Li	3	1,247	A2	La	57	1,229	A3
Be	4	1,240	A3	Ce	58	1,219	A3
Na	11	1,252	A2	Pr	59	1,229	A3
Mg	12	1,273	A3	Nd	60	1,229	A3
Al	13	1,225	A1	Pm	61	-	-
K	19	1,214	A2	Sm	62	1,230	Tr
Ca	20	1,238	A1	Eu	63	1,129	A2
Sc	21	1,228	A3	Gd	64	1,229	A3
Ti	22	1,211	A3	Tb	65	1,229	A3
V	23	1,209	A2	Dy	66	1,189	A3
Cr	24	1,214	A2	Ho	67	1,230	A3
Mn	25	1,227	A1	Er	68	1,231	A3
Fe	26	1,181	A2	Tm	69	1,230	A3
Co	27	1,236	A3	Yb	70	1,229	A1
Ni	28	1,211	A1	Lu	71	1,230	A3
Cu	29	1,239	A1	Hf	72	1,257	A3
Zn	30	1,227	A3	Ta	73	1,200	A2
Ga	31	0,962	P	W	74	1,207	A2
Ge	32	0,825	A4	Re	75	1,216	A3
Rb	37	1,216	A2	Os	76	1,250	A3
Sr	38	1,207	A1	Ir	77	1,229	A1
Y	39	1,230	A3	Pt	78	1,237	A1
Zr	40	1,201	A3	Au	79	1,226	A1
Nb	41	1,227	A2	Hg	80	1,095	-
Mo	42	1,198	A2	Tl	81	1,214	A3
Tc	43	1,236	A3	Pb	82	1,209	A1
Ru	44	1,238	A3	Bi	83	1,178	Tr
Rh	45	1,215	A1	Po	84	0,669	K
Pd	46	1,217	A1	Fr	87	-	-
Ag	47	1,218	A1	Ra	88	1,203	A2
Cd	48	1,224	A3	Ac	89	1,225	A1
In	49	1,220	T	Th	90	1,230	A1
Sn(α)	50	0,800	A4	Pa	91	1,185	A3
Sn(β)	50	1,018	T	U	92	1,200	M
Sb	51	0,961	Tr	Np	93	1,220	P
Cs	55	1,214	A2	Pu	94	1,450	M
Ba	56	1,152	A2	Am	95	1,468	A3

Примечание. Все структуры стабильны при комнатной температуре: A1 — гранецентрированная кубическая; A2 — объемноцентрированная кубическая; A3 — гексагональная; A4 — алмазоподобная. Сингонии: K — кубическая; T — тетрагональная; Tr — тригональная; P — ромбоэдрическая; M — моноклиная. Для металлов с атомными номерами 96-105 расчеты не проведены из-за недостатка данных, входящих в формулу (1).

С помощью формулы (2) были рассчитаны значения атомных радиусов берклия, кюрия и прометия (табл. 2), данные об экспериментально определенных значениях атомных радиусов которых отсутствуют. Формула (3) позволила рассчитать плотность франция ($r_f = 0,28$ нм; $\rho_{Fr} = 2970,35$ кг/м³), сведения о которой отсутствуют в приведенных литературных источниках, и уточнить плотность радия, которая согласно работе [5] ≈ 5000 кг/м³, а расчетное значение составило 5092,5 кг/м³.



Известно из работ [4, 5], что структуры плотнейшей упаковки характерны также для кристаллов инертных газов. Это позволило предположить, что расчетные формулы (2) и (3) применимы и в этих случаях. Данные табл. 3 подтверждают это предположение, за исключением гелия, определение атомного радиуса и плотности которого представляет значительные экспериментальные трудности, что делает весьма вероятной возможность ошибки. Расчетные значения атомных радиусов остальных инертных газов отличаются от экспериментальных [7] не более, чем на 0,004 нм. Экспериментальные значения плотности кристаллов инертных газов, используемые в расчетах, взяты из работы [8]. С помощью формулы (3) рассчитана плотность твердого радона ($\rho_{Rn} = 4681,69 \text{ кг/м}^3$), сведения о которой отсутствуют в литературе.

Полученные зависимости можно использовать также для расчета плотности некоторых сплавов, если входящие в их состав металлы имеют близкие значения атомных радиусов. Так для сплавов типа твердых растворов замещения может быть предложена следующая формула для расчета плотности:

$$\rho = \frac{100 \cdot 1,225}{4,189r^3 \left(\frac{C_1}{A_1} \eta_1 + \frac{C_2}{A_2} \eta_2 + \dots + \frac{C_i}{A_i} \eta_i \right)}. \quad (5)$$

Таблица 2. Экспериментальные (r_1, r_2, r_3) и расчетные (r_4) значения атомного радиуса металлов

Атомный номер	Элемент	$r_1, \text{нм} \times 10^2$	$r_2, \text{нм} \times 10^2$	$r_3, \text{нм} \times 10^2$	$r_4, \text{нм} \times 10^2$
3	Li	15,70	15,50	15,20	15,61
4	Be	11,30	11,30	11,13	11,26
11	Na	19,20	18,90	18,58	19,07
12	Mg	16,20	16,00	15,98	16,00
13	Al	14,30	14,30	14,32	14,30
19	K	23,60	23,60	22,72	23,68
20	Ca	19,70	19,70	19,74	19,64
21	Sc	16,40	16,40	16,06	16,39
22	Ti	14,50	14,60	14,48	14,56
23	V	13,40	13,40	13,11	13,46
24	Cr	12,80	12,70	12,49	12,83-12,85*
25	Mn	13,00	13,00	13,66	12,93-13,07*
26	Fe	12,60	12,60	12,41	12,76
27	Co	12,50	12,50	12,53	12,47
28	Ni	12,40	12,40	12,47	12,45
29	Cu	12,80	12,80	12,78	12,76
30	Zn	13,90	13,90	13,32	13,90
31	Ga	13,80	-	12,20	14,50
32	Ge	13,90	-	13,70	15,86
37	Rb	25,30	24,80	24,57	25,37
38	Sr	12,50	21,50	21,52	21,61
39	Y	18,01	18,10	17,76	17,99
40	Zr	15,90	16,00	15,89	16,01
41	Nb	14,70	14,50	14,29	14,70
42	Mo	13,90	13,90	13,63	14,01
43	Tc	13,60	13,60	13,52	13,56
44	Ru	13,40	13,40	13,25	13,36
45	Rh	13,40	13,40	13,45	13,44
46	Pd	13,70	13,70	13,76	13,74
47	Ag	14,40	14,40	14,45	14,43
48	Cd	15,60	15,60	14,89	15,61
49	In	16,60	16,60	16,20	16,63
50	Sn	15,80	-	16,20	16,81-18,21*
51	Sb	16,10	-	14,50	17,46
52	Te	17,00	-	14,30	18,16
55	Cs	27,40	26,80	26,55	27,49
56	Ba	22,10	22,10	21,73	22,54

Атомный номер	Элемент	$r_1, \text{нм} \times 10^2$	$r_2, \text{нм} \times 10^2$	$r_3, \text{нм} \times 10^2$	$r_4, \text{нм} \times 10^2$
57	La	18,79	18,70	18,69	18,77
58	Ce	18,20	-	-	18,23-18,33*
59	Pr	18,28	18,20	18,20	18,38
60	Nd	18,21	-	18,14	18,20-18,38*
61	Pm	-	-	-	18,04
62	Sm	18,04	-	-	18,02
63	Eu	19,84	20,20	19,95	20,40
64	Gd	18,01	17,90	17,86	17,99
65	Tb	17,83	17,70	17,63	17,81
66	Dy	17,74	17,70	17,52	17,72
67	Ho	17,66	17,60	14,43	17,64
68	Er	17,57	17,50	17,34	17,55
69	Tm	17,46	17,40	17,24	17,44
70	Yb	19,39	19,30	19,40	19,38
71	Lu	17,35	17,40	17,17	17,33
72	Hf	15,90	15,90	15,64	15,78
73	Ta	14,60	14,60	14,30	14,71
74	W	14,00	14,00	13,70	14,08
75	Re	13,70	13,70	13,70	13,74
76	Os	13,60	13,50	13,38	13,51
77	Ir	13,60	13,50	13,58	13,58
78	Pt	13,90	13,80	13,87	13,86
79	Au	14,40	14,40	14,44	14,40
80	Hg	15,70	16,00	15,02	16,31
81	Tl	17,10	17,10	17,04	17,16
82	Pb	17,40	17,50	17,50	17,48
83	Bi	18,20	-	15,43	18,45
84	Po	15,30	-	16,70	18,43-18,72*
88	Ra	23,50	-	-	23,65
89	Ac	20,30	-	18,78	18,76
90	Th	35,90	18,00	17,97	17,96
91	Pa	16,20	16,20	16,06	16,39
92	U	15,30	15,30	13,90	15,41
93	Np	15,00	15,00	13,10	15,03
94	Pu	16,20	-	15,13	16,47
96	Cm	-	-	-	17,49
97	Bk	-	-	-	17,28

Примечание. * – Значения атомного радиуса, полученные при использовании в расчетах двух значений плотности – максимального и минимального

Таблица 3. Экспериментальные (r_s, ρ_s) и расчетные (r_p, ρ_p) значения атомных радиусов и плотности инертных газов в кристаллическом состоянии

Элемент	$r_s, \text{нм} \times 10^2$ [7]	$r_p, \text{нм} \times 10^2$	$\rho_s, \text{г/см}^3$ [8]	$\rho_p, \text{г/см}^3$
He	12,2	17,8	0,194	0,644
Ne	16,0	15,8	1,444	1,441
Ar	19,1	18,8	1,623	1,676
Kr	20,1	20,3	2,826	3,017
Xe	21,8	21,4	3,540	3,706
Rn	22,2	-	-	4,682

Для основного металла и растворенных металлов, радиус атомов которых совпадает с радиусом атомов основного металла $\eta = 1$. В табл. 4 приведены результаты расчетов плотности некоторых латуней. Для цинка в расчетах принято значение коэффициента $\eta = 1,12$. Сравнение полученных данных с экспериментальными свидетельствует о незначительном их различии.

Таблица 4. Экспериментальные (ρ_s) и расчетные (ρ_p) значения плотности некоторых латуней

Марка	Состав, %		$\rho_{\text{э}}, \text{г/см}^3$ [9]	$\rho_{\text{р}}, \text{г/см}^3$
	Cu	Zn		
Л96	96	4	8,85	8,85
Л90	90	10	8,78	8,77
Л85	85	15	8,75	8,75
Л80	80	20	8,66	8,70
Л70	70	30	8,61	8,63
Л68	68	32	8,60	8,60
Л63	63	37	8,40	8,57

Выводы. Полученные результаты могут найти применение в исследованиях атомной структуры веществ, а также позволяют в некоторых случаях уточнить экспериментально полученные значения плотности металлов и величины их атомных радиусов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\rho_{\text{э}}, \rho_{\text{р}}$ – экспериментальная и расчетная плотность вещества; A – атомная масса металла; K – поправочный коэффициент; r – атомный радиус металла, кристаллическая решетка которого сохраняется в сплаве (растворитель); C_1, C_2, \dots, C_i – концентрация металлов, входящих в состав сплава; A_1, A_2, \dots, A_i – атомные массы металлов; $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i$ – поправочные коэффициенты, учитывающие искажение кристаллической решетки за счет различия радиусов атомов растворенного металла и растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов С.К., Кривовичко С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллография: учебник. СПб. Изд-во С.- Петерб.ун-та, 2018. 276 с.
2. Черкасова Т.Ю. Основы кристаллографии и минералогии: учебное пособи. Томск. Томский политехнический университет. Изд-во Томского Политехнического е университета, 2014. 207 с.
3. Кристаллография и минералогия : лабораторный практикум для студентов специальности 1-52 02 01 «Технология и оборудование ювелирного производства» / сост. : М. Г. Киселев, А. В. Дроздов. – Минск : БНТУ, 2013. – 129 с.
4. Семенова О. Р. Кристаллофизика: учеб. Пособие. Пермь. Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2019. 179 с.
5. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М. Мир, 1982. 320с.
6. Металловедение и термическая обработка стали. Справ, изд. / Под ред. М. Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. Т. 1. Методы испытаний и исследования. Кн. 2. М.: Metallurgia, 1991. 462 с.

7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. 6-е изд. URSS, 2018. 600 с.

8. Конденсированное состояние вещества. Структурные особенности кристаллов благородных газов // Студенческие реферативные статьи и материалы. 2022. [Электронный ресурс]. URL

https://studref.com/463013/matematika_himiya_fizik/kondensirovannoe_sostoyanie_veschestva

(дата обращения 03.09.2022)

9. Черепахин, Александр Александрович. Технология конструкционных материалов : учебник / А.А. Черепахин. — М. : КНОРУС, 2018. — 406 с.