

УДК 541.21

UDC 541.21

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

**РАЗРАБОТКА НОВОЙ МОДЕЛИ РАСЧЕТОВ
ЗНАЧЕНИЙ АТОМНЫХ РАДИУСОВ****DEVELOPMENT OF A NEW MODEL OF
CALCULATIONS OF VALUES OF ATOMIC
RADIUMS**

Казаченко Александр Сергеевич
к.х.н., Младший научный сотрудник
ORCID: 0000-0002-3121-1666
*Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук», Институт
химии и химических технологий СО РАН,
Красноярск, Россия*

Kazachenko Alexander Sergeevich
Cand.Chem.Sci., Junior Researcher
ORCID: 0000-0002-3121-1666
*Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center
of the Siberian Branch of the Russian Academy of
Sciences, Institute of Chemistry and Chemical
Technology SB RAS», Krasnoyarsk, Russia*

Шилов Павел Николаевич
ORCID: 0000-0003-0824-1338
Технолог
*АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод
Восточной нефтяной компании», Ачинск, Россия*

Shilov Pavel Nikolaevich
Technologist
ORCID: 0000-0003-0824-1338
*JSC Achinsk Oil Refinery East Oil Company, Achinsk,
Russia*

В статье представлены результаты исследований изменения значений атомных радиусов элементов Периодической таблицы в зависимости от их атомных масс. Показано, что существенный вклад в значение атомного радиуса вносит появление p-, d-орбиталей, а появление f-орбиталей вносит существенно меньший вклад в данное значение. Разработана радиально-массовая модель расчетов атомных радиусов для элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Подобраны оптимальные условия проведения расчетов. Впервые рассчитаны значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 103 – 120. Показано, что значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 103-120 лежат в пределах от 140 до 335 пм и закономерно изменяются в периоде

The article presents the results of studies of changes in the atomic radii of the elements of the periodic table, depending on their atomic masses. It is shown that the appearance of p- and d-orbitals introduces a significant contribution to the value of the atomic radius, and the appearance of f-orbitals makes a significantly smaller contribution to the given value. A radial-mass model of calculations of atomic radii for the elements of the Periodic Table was developed. Optimal conditions for making calculations were chosen. For the first time the values of atomic radii for elements with the order number 103-120 are calculated. It is shown that the values of atomic radii for elements with the order number 103-120 are in the range from 140 to 335 picometers and regularly change in the period

Ключевые слова: МАССА АТОМА, РАДИУС АТОМА, ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА, МОДЕЛЬ РАСЧЕТОВ

Keywords: ATOM MASS, ATOM RADIUS, MENDELEEV TABLE, PAYMENT MODEL

Doi: 10.21515/1990-4665-131-047

1. Введение

Периодическая система химических элементов - табличное расположение химических элементов, упорядоченных по их автономным номерам, электронным конфигурациям, и повторяющимся химическим

свойствам. Это упорядочение показывает периодические тенденции, такие как элементы с аналогичными свойствами в одном столбце [1].

Строки таблицы называются периодами, а столбцы - группами. Периодическую таблицу можно использовать для установления отношений между свойствами элементов и прогнозирования свойств новых элементов, которые еще предстоит обнаружить или синтезировать. Периодическая таблица представляет собой ценную основу для анализа химического поведения и широко используется в химии и других науках [2].

Группа или семья представляет собой вертикальный столбец в периодической таблице. Группы обычно имеют более значительные периодические свойства, чем периоды и блоки. Современные квантово-механические теории атомной структуры объясняют групповые тенденции, предполагая, что элементы внутри одной группы обычно имеют одинаковые конфигурации электронов в их валентной оболочке [3], вследствие чего, элементы, принадлежащие к одной группе, обладают подобными химическими свойствами и выявляют явную закономерность изменения свойств с увеличением атомного числа [4]. Однако в некоторых частях периодической таблицы, таких как d-блок и f-блок, горизонтальные сходства могут быть столь же важны, как или более выраженные, чем вертикальные сходства [5].

В одном периоде элементы имеют достаточно близкие величины атомных масс, но различные физическо-химические свойства. С повышением заряда ядра в периоде идет уменьшение радиуса атома и увеличения количества валентных электронов, благодаря этому идет ослабление металлических и усиление неметаллических свойств [6].

Важнейшим понятием в общей химии является «атом». Под «атомом» понимают наименьшую часть химического элемента, являющуюся носителем

его свойств [7, 8]. Каждый атом обусловлен массой (M) и радиусом (R) [9]. Атомным радиусом называют расстояние между ядром атома и дальней из стабильных электронных орбит в оболочке данного атома [10].

В литературных источниках [3, 11] приводятся модели расчетов атомных радиусов, однако основными недостатками данных методов являются длительность расчетов и расхождение с экспериментальными данными (от 3 до 22%). Таким образом, актуальным становится разработка новой, более эффективной модели экспресс расчетов атомных радиусов.

Цель работы – разработка новой модели экспресс расчётов значений радиусов атомов.

2. Исследование зависимости изменения значений атомных радиусов от их масс в периодической системе химических элементов

На основании данных по значениям радиусам атомов [3] и молярным массам [9] были построены зависимости R от M . Полученные данные приведены на рисунках 1-5. Исследовано изменение радиуса атомов в зависимости от их массы в группах Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (рисунок 1).

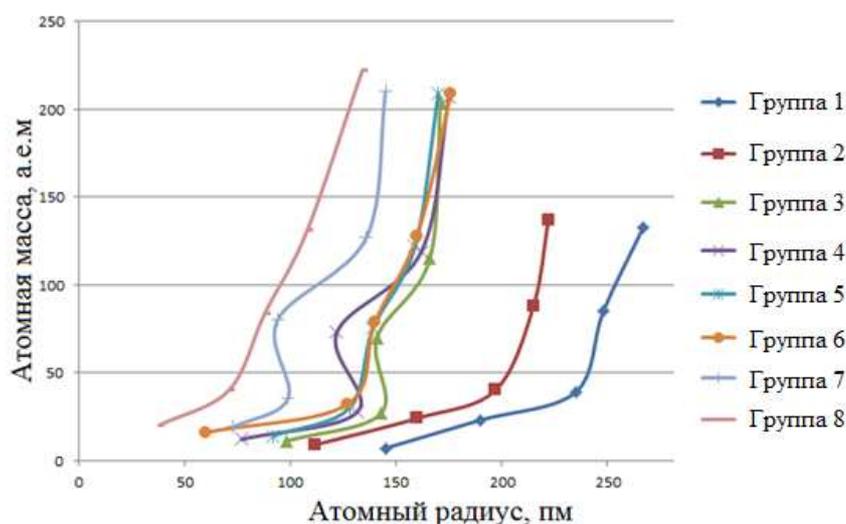


Рисунок 1 - Изменение радиусов атомов в зависимости от их массы в группах Периодической таблицы химических элементов

Согласно рисунку 1, элементы 4 периода вносят сильный вклад в изменение форм кривых во всех группах Периодической таблицы, для элементов 1 и 2 групп – смещение идет в сторону больших радиусов атомов, а для элементов 3-8 групп – наблюдается смещение в сторону меньших радиусов атомов. Наличие данного эффекта можно связать с заполнением d-подуровня в 4 периоде.

Кривые, описывающие изменение радиуса атомов элементов 1 и 2 групп Периодической таблицы имеют форму существенно отличающуюся от формы кривых для остальных групп атомов. Аналогичная картина наблюдается и для значения тангенса угла наклона (таблица 1). Данный эффект может быть связан с отличием в электронной конфигурации s и p-элементов и, соответственно, с отличием форм электронных облаков на данных подуровнях.

По форме кривых можно разделить группы элементов Периодической таблицы на несколько классов:

1 – 1 и 2 группы, s-элементы;

2 – 3, 4 и 7 группы;

3 – 5 и 6 группы;

4 – 8 группа, полностью заполненные s и p-подуровни.

Таблица 1.

Значения тангенсов угла наклона для кривых зависимости R от M для групп Периодической таблицы

Группа	tg α	α , °
1	0,9138	42
2	0,9722	44
3	2,2105	65
4	1,7707	61
5	2,3256	67
6	1,4793	56
7	2,3487	67
8	2,1210	65

Анализ значений углов касательных к кривым, описанным выше, (рисунок 1) показал также отличие 1 и 2 группы (значения 42-44°) от 3-8 группы (значения от 56 до 67). Что также может быть обусловлено появлением и заполнением р-подуровня и, вследствие этого, появлением атомных орбиталей соответствующих форм и размеров. Таким образом, появление р-подуровня приводит к увеличению угла наклона к кривой (рисунок 1) в среднем на 21°.

Исследовано изменение радиуса атомов в зависимости от их массы в периодах Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (рисунок 2).

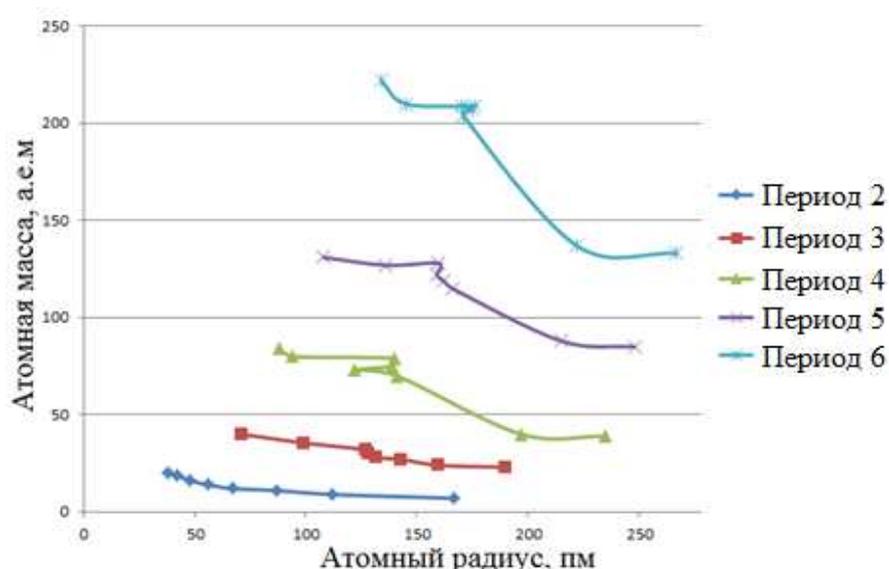


Рисунок 2 - Изменение радиусов атомов в зависимости от их массы в периодах Периодической таблицы химических элементов

Исследование изменения радиусов атомов в зависимости от их массы в периодах Периодической таблицы химических элементов показало, что кривые, описывающие IV, V, VI периоды по форме отличаются от кривых, описывающих II и III периоды. Так в области 3-4 группы (рисунок 2) для IV, V, VI периодов, наблюдается сильный изгиб кривой, отсутствующий для II и III периода, который можно связать с заполнением d-подуровня. Для III периода в данной области наблюдается близкое расположение точек, что обусловлено появлением d-подуровня, который заполняется только на IV периоде. Также наблюдается изменение формы кривых для VI периода (рисунок 2), на что может оказывать влияние f-подуровня. В таблице 2 приведены значения тангенсов угла наклона для кривых зависимости R от M для периодов Периодической таблицы.

Таблица 2.

Значения тангенсов угла наклона для кривых зависимости R от M для периодов Периодической таблицы

Период	$\text{tg } \alpha$	$\alpha, ^\circ$
2	0,0946	6
3	0,1546	9
4	0,3368	18
5	0,3877	21
6	0,7677	37

Для всех периодов наблюдается увеличение значения тангенса угла наклона при переходе от II периода к VI, и, соответственно, значения угла наклона касательной к кривой (таблица 2). Для II и III периода значение угла наклона касательной к кривой $\alpha=6-9^\circ$, для IV и V - $\alpha=18-21^\circ$, а для VI $\alpha=37^\circ$. Таким образом, появление d-подуровня в электронной конфигурации элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева приводит к увеличению значения угла наклона касательной к кривой (в зависимости R от M) в среднем на 10° , а дальнейшее появление f-подуровня увеличивает данный угол на 16° .

Исследовано изменение радиуса атомов в зависимости от их массы для d-элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева (рисунок 3).

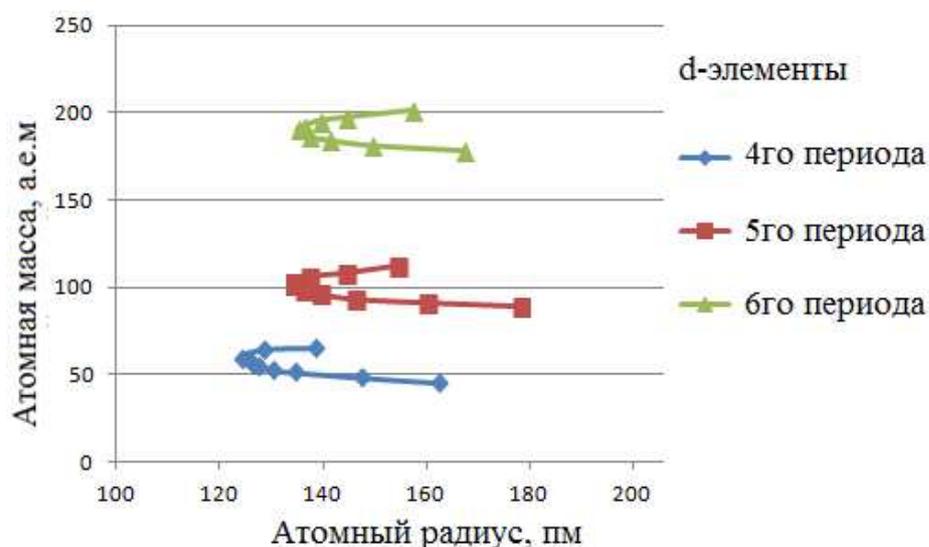


Рисунок 3 - Изменение радиусов атомов в зависимости от их массы для d-элементов Периодической таблицы химических элементов

Для d-элементов Периодической системы химических элементов наблюдается идентичная форма кривых, как для IV, V, так и для VI периода (рисунок 3). Однако кривая, описывающая зависимость R от M для VI периода, существенно смещена в сторону больших масс атомов, имея практически идентичные значения радиусов атомов. Данное явление наблюдается благодаря заполнению f-подуровня в VI периоде.

Исследовано изменение радиуса атомов в зависимости от их массы f-элементов Периодической таблицы Д.И.Менделеева (рисунок 4, 5).

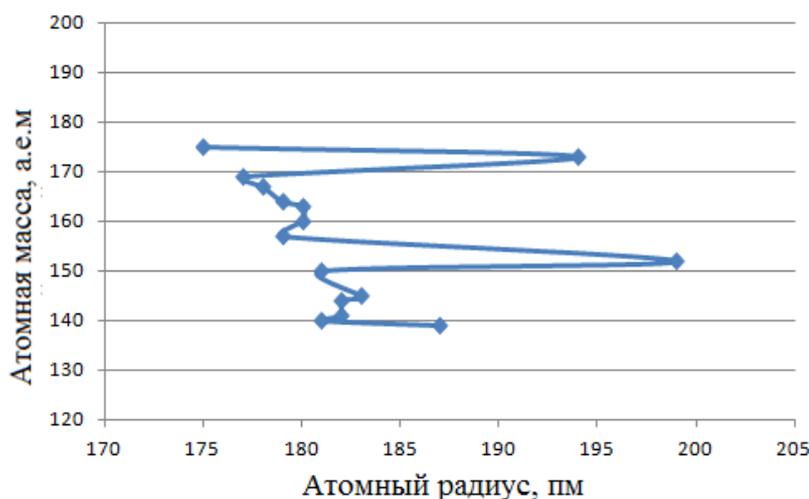


Рисунок 4 - Изменение радиусов атомов в зависимости от их массы для f-элементов (лантаноидов) Периодической таблицы химических элементов

Как видно из рисунка 4 на кривой, описывающей зависимость радиуса атомов от массы атомов, имеются 2 точки лежащие за пределами кривой, которые относятся к Yb и Eu. Данный эффект, вероятно, связан с наличием сходства в их электронной конфигурации (Eu - $4f^76s^2$, Yb - $4f^{14}6s^2$). По наблюдаемому эффекту условно их можно объединить в один подкласс. Наблюдаемое явление, вероятно, связано с тем, что конфигурация с наполовину или полностью заполненными d и f-орбиталями представляет собой энергетически выгодную конструкцию. Поэтому, у них выше энергия связи и отсутствует межэлектронное отталкивание. Таким образом, можно предположить, что чем выше энергия связи, тем выше атомный радиус.

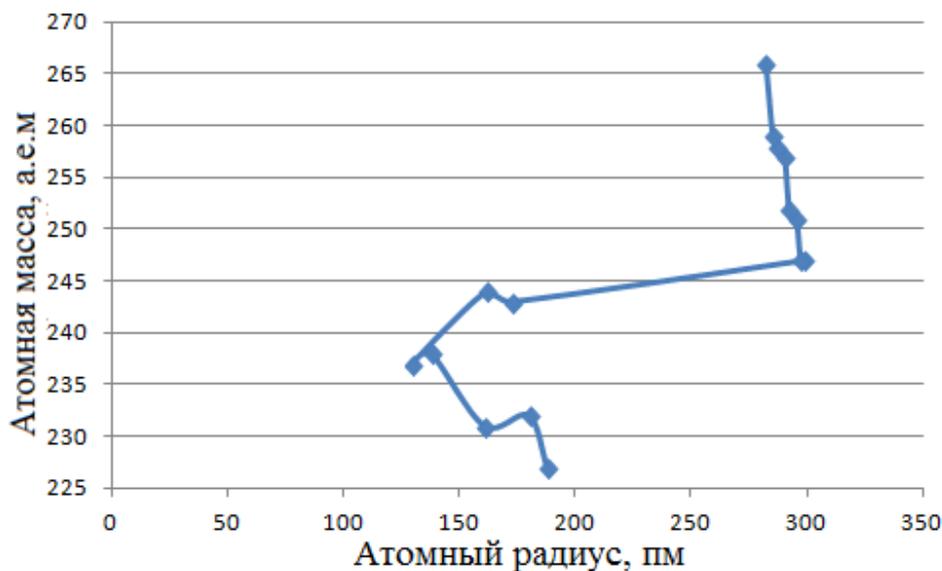


Рисунок 5 - Изменение радиусов атомов в зависимости от их массы для f-элементов (актиноидов) Периодической таблицы химических элементов

Из анализа кривой зависимости изменения радиусов атомов в зависимости от их массы для актиноидов Периодической таблицы Д.И.Менделеева можно выделить несколько классов элементов:

- 1 – Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr;
- 2 – Am, Pu;
- 3 – Np, U;
- 4 – Pa, Th, Ac.

Таким образом, существенное влияние на величину значения атомного радиуса у актиноидов оказывает влияние заполнение 6d-подуровня 1 электроном, при наличии на 7f-подуровне, как минимум, 7 электронов. Значения радиусов элементов при конфигурации от $5f^7 6d^1 7s^2$ (Cm) до $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (Lr) изменяются незначительно.

3. Подбор оптимальной модели расчетов

На основании данных по массам атомов [9] и атомным радиусам [3, 11] были построены зависимости $\ln R = f(\ln M)$, где R и M – радиус атома в пм и его масса (а.е.м.), соответственно.

Изучена зависимость радиуса атома от его массы в периодах Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (рисунок 6).

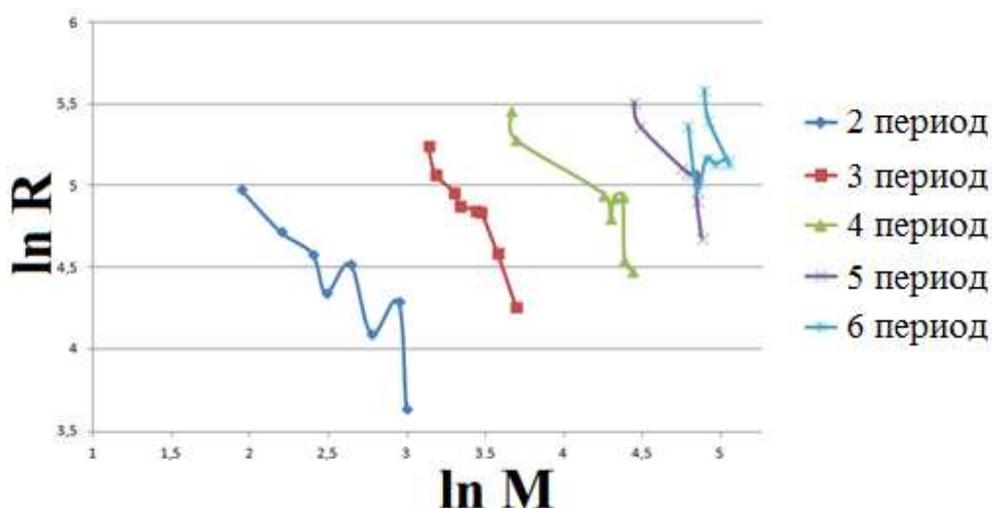


Рисунок 6 - Зависимость $\ln R = f(\ln M)$ для элементов периодов Периодической системы Д.И. Менделеева

Как показано на рисунке 6, в периодах Периодической системы химических элементов зависимость $\ln R = f(\ln M)$ относительно линейна во 2, 3 периодах; в 4 и 5 периоде наблюдается изменение формы кривых в сторону отклонения от линейности, наблюдается аналогичная форма кривых для данных периодов, что обусловлено d-сжатием; в 6 периоде наблюдается большее смещение в сторону нелинейности, что, вероятно, связано с f-сжатием.

Данные по коэффициентам уравнения касательной приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Значения коэффициентов k , b уравнения касательной для каждого периода

Период	Значение коэффициента		
	k	b	R^2
2	-0,9969	6,9354	0,7867
3	-1,5259	10,009	0,9261
4	-0,9491	11,491	0,8153
5	-1,3512	8,886	0,7941
6	-0,5681	8,0407	0,0694

Согласно данным, представленным в таблице 3, наибольшее значение R^2 достигается в 3 периоде, а наименьшее – в 6. Таким образом, для последующих расчетов целесообразно использовать значения, полученные для 2-5 периодов, однако, для них уже известны значения атомных радиусов [3, 11]. Поэтому необходим дальнейший поиск подходящей модели.

С целью поиска подходящей модели расчетов атомных радиусов была изучена зависимость радиуса атома от его массы в группах Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева (рисунок 7, 8).

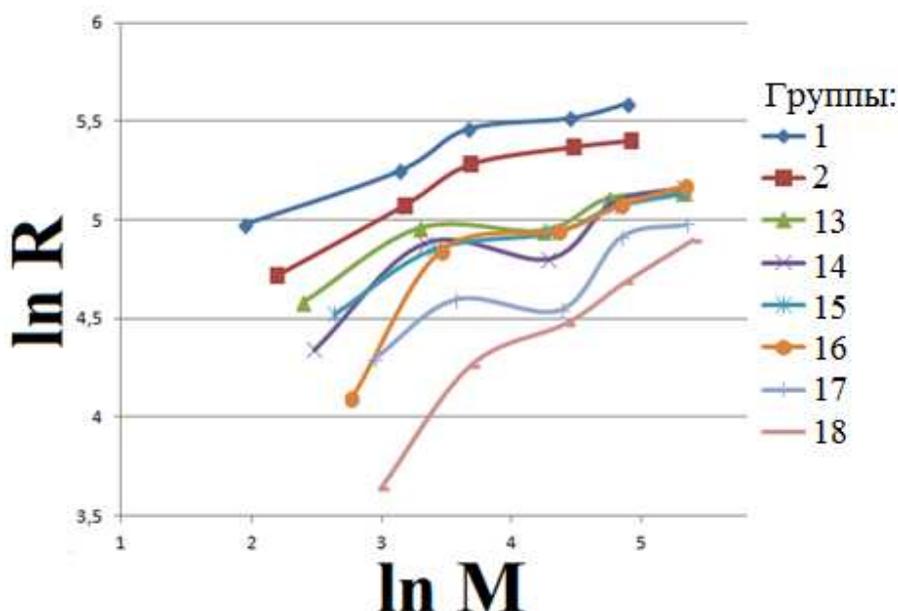


Рисунок 7 - Зависимость $\ln R=f(\ln M)$ для элементов групп 1,2, 13-18 Периодической системы Д.И. Менделеева

Как показано на рисунках 7, 8 кривые, описывающие зависимость $\ln R=f(\ln M)$ для различных групп имеют аналогичные формы и размеры, но отличаются тангенсом угла наклона. В области элементов 4 периода наблюдается закономерное изменение кривых, что связано с заполнением d-подуровня.

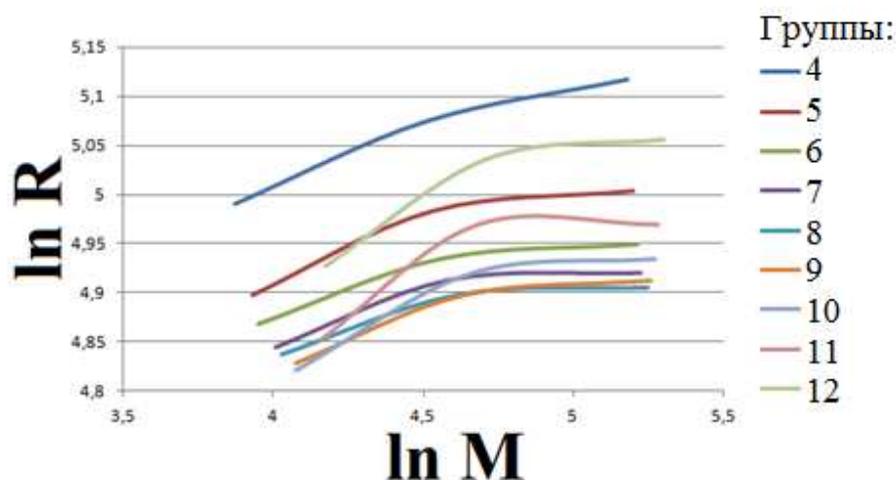


Рисунок 8 - Зависимость $\ln R=f(\ln M)$ для элементов групп 4-12 Периодической системы Д.И. Менделеева

На основании полученных кривых, была выведена формула (1, 2) зависимости радиуса атома от атомной массы:

$$\ln R = k * \ln M + b \quad (1)$$

где R – Радиус атома (пм),

M – Масса атома (а.е.м.),

k – Угловой коэффициент,

b – Свободный член уравнения.

Из чего следует:

$$R = e^{k * \ln M + b} \quad (2)$$

Определены значения коэффициентов k, b уравнения касательной, а также значения средней относительной погрешности для каждой группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева (таблица 4). Расчет относительной погрешности проводили по методике [12].

Таблица 4.

Значения коэффициентов из уравнения (2) для каждой группы

Группа	k	b	Средняя относительная погрешность*, %
1	0,2093	4,6000	3,6
2	0,2523	4,2384	5,8
3	0,253	4,0647	10,3
4	0,0971	4,6224	1,0
5	0,0828	4,5847	1,5
6	0,0638	4,6247	1,2
7	0,0613	4,6100	1,4
8	0,0559	4,6208	1,2
9	0,0705	4,5511	1,2
10	0,095	4,4476	1,8
11	0,1022	4,4495	2,6
12	0,1133	4,4709	2,0
13	0,1752	4,2492	6,4
14	0,2567	3,8184	9,4
15	0,2135	4,0270	4,4
16	0,3712	3,2808	10,4
17	0,2702	3,5243	7,3
18	0,4947	2,2749	6,5

* - значение средней относительной погрешности по таблице составило 4,4%

Из данных, приведенных в таблице 4 следует, значения массово-радиальной константы (k) имеет значения от 0,09 до 0,50, а значения массово-радиального коэффициента находятся в пределах от 2,27 до 4,63. Значения средней относительной погрешности не превышают 10,4 %, но, в среднем, находятся в районе 6-7%. Что является удовлетворительным результатом.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что данную модель можно использовать, как экспресс-метод расчетов радиусов атомов

для элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева (с относительной погрешностью не выше 10%).

4. Расчет радиусов атомов для трансактиноидных элементов

Впервые был проведен расчет атомных радиусов по представленной выше модели для трансактиноидных элементов. Данные приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Рассчитанные значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 87, 88, 104-120

Порядковый номер	Символ элемента	Атомная масса [2], а.е.м.	Рассчитанный атомный радиус, пм
87	Fr	223	308
88	Ra	226	272
104	Rf	267	165
105	Db	268	156
106	Sg	271	146
107	Bh	267	142
108	Hs	269	139
109	Mt	278	141
110	Ds	281	146
111	Rg	281	152
112	Cn	285	166
113	Nh	286	189
114	Fl	289	195
115	Mc	288	188
116	Lv	293	213
117	Ts	294	158
118	Og	294	162
119	Uue	316	332
120	Ubn	320	297

Как видно из таблицы 5, значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 104-120 лежат в пределах от 140 до 335 пм и закономерно изменяются в периоде.

5. Выводы:

Исследована зависимость значений радиусов атомов от их массы для элементов Периодической таблицы.

Для d-элементов можно наблюдать идентичные формы кривых для IV, V, VI периодов. Кривая значений для VI периода, существенно смещена в сторону больших масс атомов, имея практически идентичные значения радиусов атомов, что связано с заполнением f-подуровня в VI периоде.

Показано, что существенный вклад в значение атомного радиуса вносит появление p, d-орбиталей. Появление f-орбиталей вносит вклад ниже, чем вышеописанные.

Показано, что появление d-подуровня в электронной конфигурации элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева приводит к увеличению значения угла наклона касательной к кривой (в зависимости R от M) в среднем на 10° , а дальнейшее появление f-подуровня увеличивает данный угол на 16° .

Показано, что на кривой, описывающей зависимость радиуса атомов от массы атомов для лантаноидов, имеются 2 точки лежащие за пределами кривой, которые относятся к Yb и Eu, у них наблюдается более высокая энергия связи и отсутствует межэлектронное отталкивание. Таким образом, можно предположить, что чем выше энергия связи, тем выше атомный радиус.

Показано, что существенное влияние на величину значения атомного радиуса у актиноидов оказывает влияние заполнение 6d-подуровня 1 электроном, при наличии на 7f-подуровне, как минимум, 7 электронов.

Значения радиусов элементов при конфигурации от $5f^7 6d^1 7s^2$ (Cm) до $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (Lr) изменяются незначительно.

Разработана радиально-массовая модель расчетов атомных радиусов для элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Значения средней относительной погрешности для данной модели составило ниже 10%. Подобраны оптимальные условия проведения расчетов.

Впервые рассчитаны значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 104 – 120. Показано, что значения атомных радиусов для элементов с порядковым номером 104-120 лежат в пределах от 140 до 335 пм и закономерно изменяются в периоде.

Авторы выражают благодарность Шилову Н.Н. за ценные дискуссии в период работы над публикацией.

Литература:

1. Потапов В.М. Химия // М.: Высшая школа, 1982. 367 с.
2. Крицман В.А. Энциклопедический словарь юного химика // М.: Педагогика, 1990. С. 185.
3. Clementi E. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons // Journal of Chemical Physics, 1967. V.47 (4). P.1300–1307.
4. Messler R.W. The essence of materials for engineers // Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2010. P. 32.
5. Bagnall K.W. Recent advances in actinide and lanthanide chemistry, in Fields, PR & Moeller, T, Advances in chemistry, Lanthanide/Actinide chemistry // American Chemical Society, 1967. Vol. 71. P.1–12.
6. Stoker S.H. General, organic, and biological chemistry // New York: Houghton Mifflin, 2007. P. 68.
7. Прохоров А.М. Большой энциклопедический словарь. Физика // М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 944 с.
8. Ельяшевич М.А. Атом // М.: Советская Энциклопедия, 1970. Т. 2. С. 389—394.
9. Wieser M.E. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2013. V. 85 (5). P. 1047—1078.
10. Рабинович В.А. Краткий химический справочник // Л.: Химия, 1978. 392 с.
11. Slater J.C.. Atomic Radii in Crystals // Journal of Chemical Physics, 1964. V.41 (10). P.3199–3205.

12. Назаров Н.Г. Метрология. Основные понятия и математические модели // М.: Высшая школа, 2002. 348 с.

References

1. Potapov V.M. Himija // М.: Vysshaja shkola, 1982. 367 s.
2. Kricman V.A. Jenciklopedicheskij slovar' junogo himika // М.: Pedagogika, 1990. S. 185.
3. Clementi E. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons // Journal of Chemical Physics, 1967. V.47 (4). P.1300–1307.
4. Messler R.W. The essence of materials for engineers // Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2010. P. 32.
5. Bagnall K.W. Recent advances in actinide and lanthanide chemistry, in Fields, PR & Moeller, T, Advances in chemistry, Lanthanide/Actinide chemistry // American Chemical Society, 1967. Vol. 71. P.1–12.
6. Stoker S.H. General, organic, and biological chemistry // New York: Houghton Mifflin, 2007. P. 68.
7. Prohorov A.M. Bol'shoj jenciklopedicheskij slovar'. Fizika // М.: Bol'shaja Rossijskaja jenciklopedija, 1998. 944 s.
8. El'jashevich M.A. Atom // М.: Sovetskaja Jenciklopedija, 1970. T. 2. S. 389—394.
9. Wieser M.E. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2013. V. 85 (5). P. 1047—1078.
10. Rabinovich V.A. Kratkij himicheskij spravocnik // L.: Himija, 1978. 392 s.
11. Slater J.C.. Atomic Radii in Crystals // Journal of Chemical Physics, 1964. V.41 (10). P.3199–3205.
12. Nazarov N.G. Metrologija. Osnovnye ponjatija i matematicheskie modeli // М.: Vysshaja shkola, 2002. 348 s.