

УДК 548.3
ББК В372.3

Александр Александрович Сидоров
кандидат физико-математических наук, доцент,
Брянский государственный университет
(Брянск, Россия), e-mail: a-a-sidorov@yandex.ru
Елена Васильевна Старченко
аспирант,
Брянский государственный университет
(Брянск, Россия), e-mail: elena19191911@yandex.ru
Александр Александрович Матюта
аспирант,
Брянский государственный университет
(Брянск, Россия) e-mail: amatyta@gmail.com
Евгений Александрович Кульченков
старший преподаватель
Брянский государственный технический университет
(Брянск, Россия), e-mail: phbgu@yandex.ru

Зависимость радиусов атомов в бинарных ионных кристаллах с кубической решёткой от заряда ядра¹

Исследованы зависимости радиусов атомов в бинарных ионных кристаллах с кубической решёткой от заряда их ядра. Используя постулат об устойчивости кристаллической решётки, определены соотношения между радиусами ионов и параметром кристаллической решётки в бинарных кубических кристаллах со структурой NaCl, CsCl и флюорита.

Ключевые слова: ион, кристаллическая решётка, электронная плотность.

Aleksandr Alekseevich Sidorov
Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor,
Bryansk State University
(Bryansk, Russia), e-mail: a-a-sidorov@yandex.ru
Elena Vasil'evna Starchenko
Postgraduate Student,
Bryansk State University
(Bryansk, Russia), e-mail: elena19191911@yandex.ru
Aleksandr Aleksandrovich Matyuta
Postgraduate Student,
Bryansk State University
(Bryansk, Russia), e-mail: amatyta@gmail.com
Evgeniy Aleksandrovich Kul'chenkov
Senior Lecturer,
Bryansk State Technical University
(Bryansk, Russia), e-mail: phbgu@yandex.ru

The Dependence of the Radii of the Atoms in Binary Ionic Crystals with Cubic Lattice on the Nuclear Charge

The dependence of the radii of the atoms in binary ionic crystals with cubic lattice on the charge of the nucleus is investigated. Using the postulate of the stability of the crystal lattice, we determine the ratio between the radii of the ions and the lattice parameter in binary cubic crystals with the structure of NaCl, CsCl, and fluorite.

Keywords: ion, crystal lattice, electron density.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Минобрнауки РФ по теме «Тепловые свойства новых термоэлектрических, полупроводниковых и оптических материалов».

Введение. Размеры атомов играют важную роль как в кристаллохимии, физической химии, так и в геохимии. Располагая набором величин радиусов атомов порядка сотни элементов, можно приближенно предсказать многие тысячи значений межатомных расстояний, их разностей или отношений в различных химических соединениях [9]. За более чем 90-летнюю историю изучения кристаллических структур создано много систем радиусов атомов и ионов. Их можно подразделить на две главные группы: системы аддитивных и неаддитивных радиусов [4].

Непосредственное измерение радиусов изолированных атомов или ионов практически невозможно. Обычно с помощью физико-химических методов измеряют межъядерные расстояния в кристаллах или в газовых молекулах, из которых полумпирическим методом вычисляют аддитивные значения радиусов атомов [3]. Сумма аддитивных радиусов очень близка к величине наикратчайшего расстояния между соответствующими атомами в химическом соединении. Неаддитивные радиусы свободных атомов или ионов получаются путём квантовомеханического расчёта радиального распределения электронной плотности. Получаемые таким образом радиусы удовлетворительно коррелируют со свойствами атомов и ионов [4]. В любом случае все значения радиусов являются расчётными. На них влияют порядок связи, степень ионности, тип связи, окислительное состояние химически связанных атомов и кристаллическая или молекулярная структура. Из-за различного состояния атомов в молекуле или кристалле не может быть единого типа атомных радиусов. По типу химической связи аддитивные радиусы разделяются на металлические, ионные, ковалентные и ван-дер-ваальсовы [3].

Определение радиусов ионов в бинарных соединениях. Способ определения радиусов атомов в монокристаллических веществах, например в металлах, ковалентных и ван-дер-ваальсовых достаточно прост: достаточно разделить пополам кратчайшее межатомное расстояние, которое определяется из параметра кристаллической решётки для данной структуры [10].

Иная ситуация возникает в бинарных соединениях. Знание только типа структуры и наикратчайших межатомных расстояний d недостаточно для установления размеров отдельных ионов, так как сумма $r_a + r_k = d$ удовлетворяет бесконечному числу значений радиусов анионов и катионов. Если даже составить систему уравнений, в которой бинарные соединения имеют, например, r_a – одно значение, а r_k – количество значений, равное числу уравнений, то всё равно единственное решение определить нельзя, т. е. остаётся неизвестным отношение r_a/r_k .

При переходе от одного элемента к другому внутри одной подгруппы периодической системы элементов будет иметь место увеличение размеров ионов с возрастанием атомного номера [2]. Отметим, что развитие понятия радиуса иона, к сожалению, не обошлось без путаницы в терминах и определениях. Для упрощения и внесения ясности в этот вопрос Слейтер предложил для сильно электроположительных элементов считать ионный радиус меньше атомного радиуса примерно на $0,85 \text{ \AA}$, а для сильно электроотрицательных элементов больше атомного радиуса на $0,85 \text{ \AA}$. В результате этого сумма ионных радиусов даёт тот же результат, что и сумма атомных радиусов. Таким образом, Слейтер предложил брать единственный радиус для каждого типа атомов в любом виде соединений [3].

Несмотря на изложенное выше, опубликовано много работ, авторы которых оперируют величинами r_k , r_a для самых разнообразных целей, вплоть до далеко не всегда оправданных суждений о характере химической связи в кристаллах. Лишь некоторые из этих выводов справедливы хотя бы в первом приближении [6].

В решении проблемы определения ионных радиусов, по нашим представлениям, большую роль сыграл постулат Магнуса-Гольдшмидта, согласно которому кристаллическая решётка является наиболее устойчивой тогда, когда имеет место касание шарообразных ионов [6].

В настоящей работе исследованы радиусы ионов бинарных соединений с кристаллическими структурами типа NaCl, CsI и флюорита с использованием указанного постулата. При этом используются некоторые дополнения, введенные нами:

1. Согласно теореме Ирншоу, устойчивое распределение электрических зарядов ионов на определённых расстояниях друг от друга возможно только при их динамическом (колебательном) характере взаимодействий, обусловленных одновременным действием сил притяжения и отталкивания.
2. Кристаллические структуры исследованных соединений имеют геометрически правильные формы, в которых среднее расстояние между ядрами атомов определяется современными физическими методами с точностью 10^{-5} \AA .
3. Как показали исследования динамики ионов кристаллической решётки рассматриваемых соединений [7], средние смещения атомов из положения равновесия не превышают 8 % от их наи-

кратчайшего расстояния. Это позволяет определять радиусы ионов до тысячных долей ангстремма.

Исходя из вышеизложенных предпосылок, были получены простые геометрические соотношения для определения радиусов атомов в исследованных соединениях. Для структуры NaCl $r_a = a/\sqrt{8}$ и $r_k = a(\sqrt{2} - 1)/\sqrt{8}$; для структуры CsCl $r_a = a/2$, $r_k = a(\sqrt{3} - 1)/2$, а для структуры флюорита $r_a = a/4$, $r_k = a(\sqrt{3} - 1)/4$.

В табл. 1 приведены значения параметров кристаллических решёток, радиусов ионов и характеристические температуры Θ_d , которые определяют жёсткость связи между атомами. Из приведённых данных видно, что при одном из анионов (F, Cl, Br, I, O) в рассматриваемых кристаллах с увеличением заряда ядра катиона происходит периодическое увеличение параметра кристаллической решётки, радиусов ионов и уменьшение характеристической температуры.

Аналогичная ситуация происходит при одном из выбранных катионов (Li, Na, K, Rb, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Cs, Zr, Ce, Th) в этих кристаллах с увеличением заряда ядра анионов.

На рис. 1–3 представлены графики зависимостей радиусов анионов и катионов в исследуемых соединениях от зарядового числа Z. Для сравнения в табл. 1 приведены усреднённые значения радиусов атомов и ионов из справочных данных. Отметим, что их усреднённые значения не зависят от параметров кристаллической решётки кристалла. Здесь наблюдается как хорошее совпадение величин радиусов ионов, рассчитанных нами, так и значительное различие с литературными усреднёнными данными. Это связано с отсутствием единого метода определения радиусов ионов.

Большинство авторов, которые исследовали радиусы ионов, придерживаются мнения о том, что наиболее достоверными являются значения, определяемые по рентгенографическим измерениям распределения электронной плотности (РЭП). Однако для многих веществ карты распределения электронной плотности отсутствуют, а их построение достаточно сложно [3].

В качестве примера на рис. 4, 5 показаны распределения электронной плотности в соединениях LiF и NaF по рентгенографическим данным, полученным в нашей лаборатории [8]. Проведённые исследования показали соответствие радиусов катионов и анионов, определённых из геометрических соотношений, и карт РЭП.

Таблица 1

Радиусы анионов и катионов

Структура типа NaCl						
Соединение	Θ_d [1, 5]	Параметр решётки a, Å [1, 5]	r_k , Å	r_a Å	Средние значения радиусов [1, 5]	
					r_k , Å	r_a Å
LiF	743	4,02620	0,604	1,410	0,68	1,34
NaF	496	4,62344	0,695	1,621	0,97	1,34
KF	283	5,347	0,799	1,866	1,33	1,34
RbF	232	5,640	0,845	1,971	1,48	1,34
LiCl	425	5,1398	0,771	1,799	0,68	1,81
NaCl	322	5,64009	0,846	1,974	0,97	1,81
KCl	235	6,29294	0,944	2,202	1,33	1,81
RbCl	168	6,590	0,989	2,307	1,48	1,81
LiBr	244	5,501	0,825	1,925	0,68	1,95
NaBr	225	5,970	0,896	2,090	0,97	1,95
KBr	180	6,59828	0,987	2,302	1,33	1,95
RbBr	136	6,890	1,034	2,412	1,48	1,95
LiI	201	6,012	0,902	2,104	0,68	2,20
NaI	180	6,4728	0,971	2,265	0,97	2,20
KI	129	7,06555	1,058	2,468	1,33	2,20
RbI	105	7,325	1,099	2,564	1,48	2,20
AgCl	165	5,5491	0,832	1,942	1,17	1,81
AgBr	140	5,7745	0,866	2,021	1,17	1,95
MgO	949	4,2113	0,619	1,489	0,69	1,38
CaO	648	4,812	0,705	1,701	1,01	1,38
SrO	306	5,083	0,744	1,797	1,15	1,38
BaO	272	5,542	0,812	1,959	1,33	1,38

Структура типа CsCl

CsCl	165	4,1200	1,508	2,060	1,67	1,81
CsBr	142	4,2953	1,572	2,148	1,67	1,95
CsI	128	4,5667	1,671	2,283	1,67	2,20
Структура типа флюорита						
CaF ₂	514	5,46295	0,999	1,366	1,01	1,34
SrF ₂	380	5,810	1,061	1,450	1,15	1,34
BaF ₂	288	6,196	1,134	1,549	1,36	1,34
ZrO ₂	780	5,110	0,935	1,278	0,81	1,38
CeO ₂	—	5,410	0,990	1,353	0,84	1,38
ThO ₂	660	5,5859	1,022	1,396	0,90	1,38

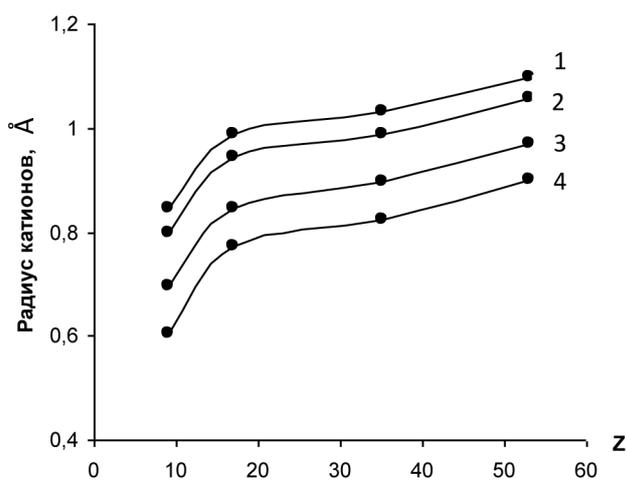


Рис. 1. Зависимость радиусов катионов от порядкового номера Z анионов F, Cl, Br, I в соединениях со структурой NaCl: 1 – Rb; 2 – K; 3 – Na; 4 – Li

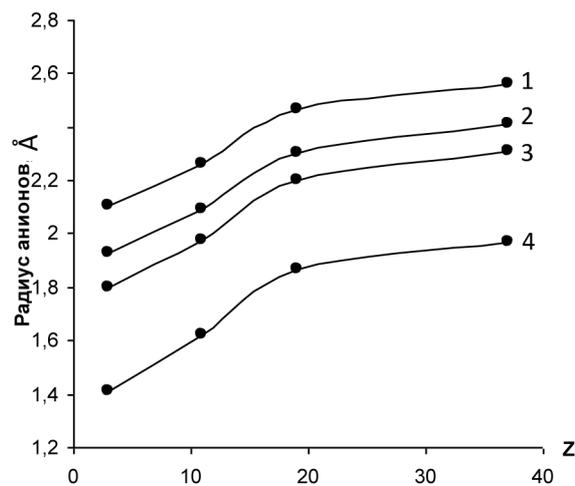


Рис. 2. Зависимость радиусов анионов от порядкового номера Z катионов Li, Na, K, Rb в соединениях со структурой NaCl: 1 – I; 2 – Br; 3 – Cl; 4 – F

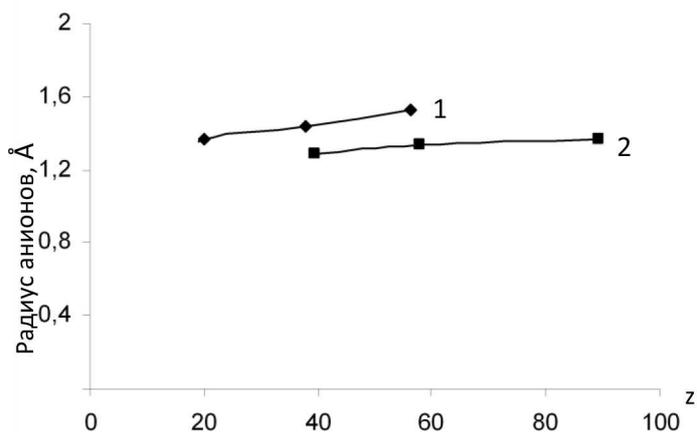


Рис. 3: 1 – зависимость радиусов анионов фтора от порядкового номера Z катионов Ca, Sr, Ba; 2 – зависимость радиусов анионов кислорода от порядкового номера Z катионов Zr, Ce, Th в структуре флюорита

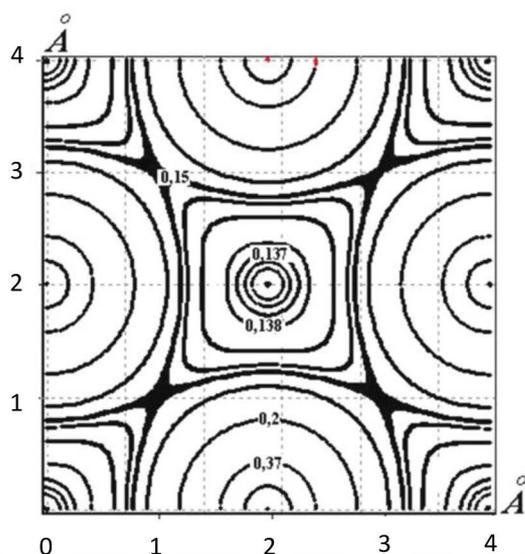


Рис. 4. Карта распределения электронной плотности LiF

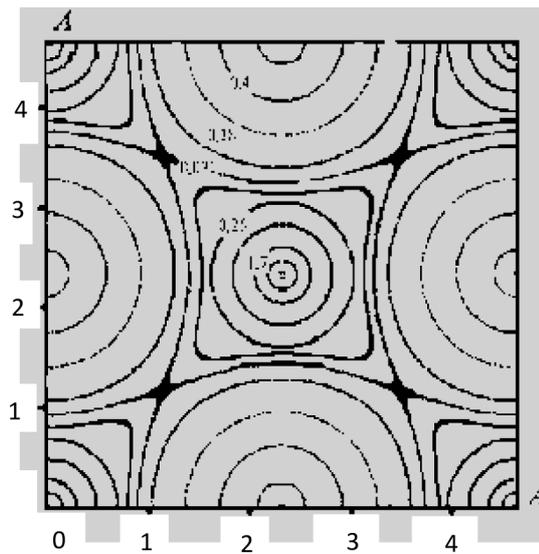


Рис. 5. Карта распределения электронной плотности NaF

Список литературы

1. Блистанов А. А. Акустические кристаллы: Справочник /А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова [и др.] М.: Наука, 1982. 632 с.
2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
3. Дей К. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 568 с.
4. Игнатьев В. Д. Размеры атомов и ионов и ковалентность связи в молекулах и кристаллах // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. № 4. С. 764–771
5. Мищенко К. П., Равделя А. А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974. 200 с.
6. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 528 с.
7. Сидоров А. А. Распределение электронной плотности и динамика кристаллической решетки фторида лития по рентгенографическим данным / А. А. Сидоров, В. Е. Холодовский, Е. А. Кульченков [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. (принято к печати)
8. Сидоров А. А. Распределение электронной плотности и динамика кристаллической решетки фторида лития по рентгенографическим данным / А. А. Сидоров, В. Е. Холодовский, Е. А. Кульченков [и др.] // Ученые записки Забайкальского государственного гуманитарно-педагогического университета им. Н. Г. Чернышевского № 3 (38). 2011. Чита. 2011. С. 145–148.
9. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
10. Урусов В.С. Кристаллохимия. Часть 1. Изд-во МГУ. 2004.

References

1. Blistanov A. A. Akusticheskiye kristally: spravochnik /A. A. Blistanov, V. S. Bondarenko, N. V. Perelomova [и др.]. М.: Nauka, 1982. 632 s.
2. Boky G. B. Kristallokhimiya. М.: Nauka, 1971. 400 s.
3. Dey K. Teoreticheskaya neorganicheskaya khimiya. М.: Khimiya, 1976. 568 s.

4. Ignatyev V. D. Razmery atomov i ionov i kovalentnost svyazi v molekulakh i kristallakh // Zhurnal strukturnoy khimii. 2005. T. 46. № 4. S. 764–771.
5. Mishchenko K. P., Ravdelya A. A. Kratky spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin. L.: Khimiya, 1974. 200 s.
6. Ormont B. F. Vvedeniye v fizicheskuyu khimiyu i kristallokhimiyu poluprovodnikov. M.: Vyssh. shkola, 1982. 528 s.
7. Sidorov A. A. Raspredeleniye elektronnoy plotnosti i dinamika kristallicheskoy reshetki ftorida litiya po rentgenograficheskim dannym / A. A. Sidorov, V. E. Kholodovsky, Ye. A. Kulchenkov [i dr.] // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. (prinyato k pechati).
8. Sidorov A. A. Raspredeleniye elektronnoy plotnosti i dinamika kristallicheskoy reshetki ftorida litiya po rentgenograficheskim dannym / A. A. Sidorov, V. E. Kholodovsky, Ye. A. Kulchenkov [i dr.] // Uchenye zapiski Zabaykalskogo gosudarstvennogo gumanitarno-pedagogicheskogo universiteta im. N.G. Chernyshevskogo №3 (38). Chita. 2011. S. 145–148.
9. Urusov V. S. Teoreticheskaya kristallokhimiya. M.: Izd-vo MGU, 1987. 275 s.
10. Urusov V. S. Kristallokhimiya. Ch. 1. Izd-vo MGU. 2004.

Статья поступила в редакцию 15.05.2013