

原子的边界半径

牛淑云 杨忠志*

(吉林大学化学系和理论化学研究所, 长春, 130023)

本文建议和讨论了原子大小的一种新量度—原子的边界半径, 给出了边界半径的周期表. 对于惰性气体原子和汞原子, 有实验测得的有效半径, 它们与边界半径符合得相当好. 原子的边界半径与实验的 van der Waals 半径有良好的线性关系. 因此, 由边界半径可以预言某些原子的有效半径以及 van der Waals 半径.

关键词: 原子半径, 边界半径, 有效半径, van der Waals 半径.

原子的半径是描写原子的基本常数. 科学家们通常用共价半径、离子半径和 van der Waals 半径等来描写不同环境下原子的尺度, 它们的尺度是由测量分子或固体中原子间的距离之后再进行适当的分配而决定的. 然而, 在理论上尚无简明的方法来讨论和估算孤立原子的半径.

在理论研究中, Slater^[1]注意到原子的径向电子密度达到最大值处的半径与原子的共价半径和离子半径有某种密切的关联, 原子的这种量度在文献中称为 Bragg-Slater 半径^[2]. Bragg-Slater 半径代表原子中电子内实的半径, 它作为对应共价半径的下限, 决定着两个原子结合时可以互相接近到何种程度.

使用电子密度等值线方法, Boyd^[3]探讨了原子的相对大小, 并且他还用拟合惰性气体原子 Pauling-价半径^[4]的方法给出了原子半径的标量数值. 从预分子 (promolecule) 的分析, Spackman 等^[5]提出了一种在分子中的原子半径. 在讨论分子中的化学势和静电势时, Politzer 等^[6]给出了原子的一种径向半径, 它接近原子的标准共价半径. 总之, 原子在不同场合下所表现出的半径是令人感兴趣的.

虽然某些科学家认为在原子中的束缚态的电子在空间上应有一个限度^[3,7], 原子应有一个有效的半径, 但尚无适合的理论定义. 在文献[8]中, 按照简单的模型和假设, 建议了 H 原子和碱金属原子的边界半径, 讨论了它们的合理性. 循此, 本文定义和估算了第 II 到第 VIII 族原子的边界半径, 给出了它们的周期表. 原子的边界半径代表着原子的有效半径, 与 van der Waals 半径有良好的线性关系.

多电子原子的边界半径

一个碱金属原子, 外层只有一个 s 轨道上的价电子. 这个电子平均离原子核最远, 最容易被电离. 假设碱金属原子的第一电离能的负值为这个 s 轨道上电子的能量, 且当其逗留于较远的边界附近时, 内层电子对它起到了完全的屏蔽作用, 它所受到作用的有效核电荷为 1. 完全类似于对 H 原子的讨论, 假设这个电子在外层边界某处时它的能量等于它的位能^[8].

$$-E_1 = \frac{1}{R} \quad (1)$$

其中, E_1 为某碱金属原子的第一电离能, R 定义为这个碱金属原子的边界半径. 原子的第一电离能有测得的精确实验值^[9], 按公式 (1) 计算的各个碱金属原子的边界半径 R , 列出在表 1 中.

按照简单的原子轨道模型, He 原子的两个具有相反自旋的电子绕原子核在同一个空间原子轨道上运动, 它们中的任何一个可以看作是独立地绕核电荷为 1.70 的原子核的运动, 也就是说, 另一个电子对原子核有 0.3 的屏蔽效应^[10]. 采用如对碱金属原子的同样假定, 即设 $-E_1 = 1.7/R$, 其中, E_1 为 He 原子的第一电离能, R 定义为 He 原子的边界半径, 可求得 $R = 99.6 \text{ pm}$. 对于其它惰性气体原子, 也假设它的外层电子逗留于边界附近时, 亦受到 1.70 有效核电荷的作用, 按照同样的假设和公式, 定义了它们的边界半径, 列出在表 1 中. 惰性气体原子的边界半径与某些实验测得的有效半径相当符合, 见表 2.

表 1 原子边界半径的周期表

H																He	
106																100	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
167	170											208	166	139	159	132	114
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
280	207											289	230	192	209	178	155
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
332	259	242	232	235	234	213	201	202	207	205	169	288	237	206	222	195	175
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
345	278	248	232	230	223	218	215	212	190	209	176	299	255	233	240	220	202
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
370	304	284	226	201	199	201	182	174	176	172	152	283	252	277	257		228
Fr	Ra	Ac															
	300	230															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		290	292	289	285	281	278	258	271	267	263	260	256	253	292		

注: 以 pm 为单位

现在探讨周期表中第Ⅱ到第Ⅶ主族原子的边界半径. 如上所述, 当我们定义边界半径只考察逗留于边界附近的一个电子时, 对碱金属原子和惰性气体原子, 其受到的有效核电荷分别取为 1.0 和 1.7. 应当强调指出, 除了 H 和 He 原子之外, 边界附近一个电子所受到的有效核电荷与通常所说的轨道上的电子受到的有效核电荷不同; 后者是指一个电子在一个轨道上运动受到的平均有效核电荷, 往往比前者大得多. 在同一周期中, 从第Ⅰ主族到第Ⅷ主族元素, 同类型轨道电子受到的平均有效核电荷非常接近于均匀地增长^[10]. 有鉴于此, 在考虑逗留于边界半径附近的电子时, 从第Ⅰ主族到第Ⅷ主族元素, 也假设受到的有效核电荷均匀地增长. 既然对碱金属原子和惰性气体原子, 它的取值分别为 1.0 和 1.7; 这意味着在考虑边界半径附近的电子时, 对第Ⅱ主族原子使用有效核电荷为 1.1 (包括所有的过渡金属和稀土金属原子, 由于它们比第Ⅱ主族原子只增加了内层电子), 对第Ⅲ主族为 1.2, 等等, 直到对第Ⅶ主族为 1.6. 有了边界半径附近电子所受到的有效核电荷, 以及原子的第一电离能的数值, 采用如同讨论碱金属原子和惰性气体原子一样的假设, 就可以定义和计算从第Ⅱ族到第Ⅶ族所有原子的边界半径, 至此完成了表 1 给出的元素的边界半径的周期表.

讨论与结论

以下讨论原子边界半径与其它原子半径间的关系,从中可以看出它具有原子的有效半径的实际物理意义.

原子的边界半径作为原子的有效半径 在气相,惰性气体原子和汞原子通常以单个原子的状态存在.粘度、热传导和 van der Waals 状态方程表述着气体的重要性质,它们与气体分子的有效半径有密切的联系,从它们的测量或研究中可以决定气体分子的有效半径.对惰性气体原子和汞原子,表 2 给出了它们的边界半径以及由这些测量而得到的有效半径的比较,其中 R_{vis} 表示由气体粘度测得的原子半径, R_{vdw} 表示由研究气体 van der Waals 方程而得出的原子半径, R_{hc} 表示由气体热传导而测得的原子半径^[11].可以看出,两者符合得相当好,这就给予原子的边界半径从理论上代表原子的有效半径的实际物理意义.

表 2 惰性气体原子和汞原子的边界半径和实测的有效半径^[11]

原 子	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Hg
R (pm)	99.6	114	155	175	202	228	152
R_{vis} (pm)	95		144				
R_{vdw} (pm)	133		147	(185)	201		151
R_{hc} (pm)	115		143	157	171		

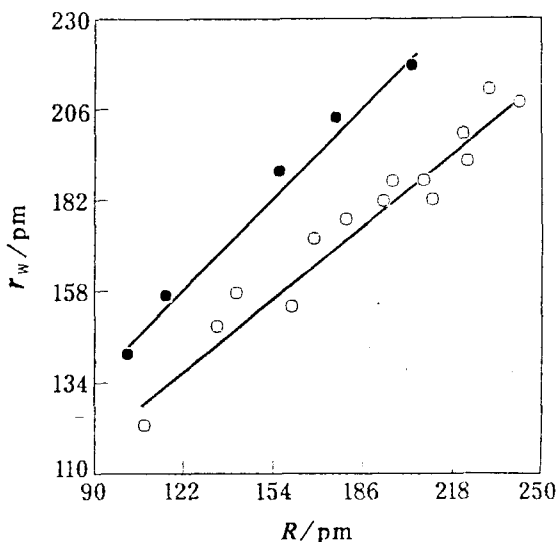
R 为边界半径, R_{vis} 为从气体粘度测量给出的有效半径, R_{vdw} 为气体状态方程测量得到的有效半径, R_{hc} 为从热传导测量给出的有效半径.

原子的边界半径和 van der Waals 半径的关系 在分子晶体里,惰性气体原子以单个原子聚集在一起,而其余元素则为多原子分子(如 N_2 , O_2 , Cl_2 , P_4 , S_8 , C_x 等)的聚集体.分子间以 London 色散力或 van der Waals 力作用而结合.实验测得的两个邻近分子中的两个同类原子间距离的一半,称为这个原子的非键原子半径或 van der Waals 半径.表 3 列出了非金属元素原子的边界半径和 van der Waals 半径的数值^[2],以资比较.

表 3 原子的边界半径和 van der Waals 半径^[2]

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
100	114	155	175	202	288
140	154	188	202	216	
H	B	C	N	O	F
106	208	166	139	159	132
120		170	155	152	147
	Al	Si	P	S	Cl
	289	230	192	209	178
		210	180	180	175
			As	Se	Br
			206	222	195
			185	190	185
				Te	I
				240	220
				206	198

边界半径作为原子的有效半径,自然与 van der Waals 半径应有某种关联.对于惰性气体原子,边界半径比 van der Waals 半径小,前者可以作为后者的下限,后者可以作为前者

图1 原子的 van der Waals 半径 r_w

对边界半径的作图

(上线为惰性气体原子, 下线为非金属原子)

碱金属原子的边界半径和共价金属半径的关联 对于碱金属原子, 我们尚无实测的有效半径作为参考, 但有实验测得的它们在金属中的共价金属半径^[2]. 表4列出了碱金属原子的边界半径和共价金属半径的比较; 两者有较好的线性关系, 示于图2中.

表4 碱金属原子的边界半径和共价金属半径^[2]

	Li	Na	K	Rb	Cs
R (pm)	267	280	332	345	370
r_{cm} (pm)	152	186	227	248	265

由以上的几点讨论可以看出, 原子的边界半径无论作为原子的有效半径, 还是与 van der Waals 半径以及共价金属半径的关联, 都是有实际意义的, 可以为后者作理论预测. 因为许多原子的有效半径和 van der Waals 半径是难于测定或没有实验数值的.

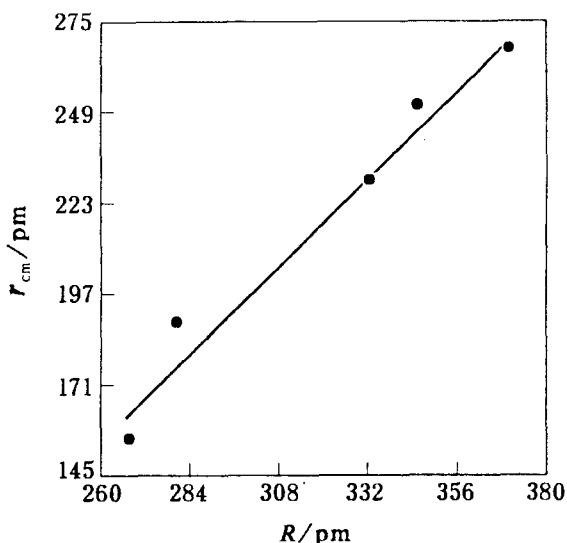
的上限. 对于其它原子, 两者的数值则有所交叉, 这是由于它们在晶体里以多原子分子的形式存在, 分子内的成键情况以及分子间的作用力不尽相同, 对 van der Waals 半径有不同的影响而造成的. 图1展示了原子的 van der Waals 半径对边界半径的作图. 可以看出, 两者有相当好的线性关系; 其中上面的直线为惰性气体原子相关线, 下面的线为其余原子的相关线. 对于惰性气体原子, 原子的 van der Waals 半径 r_w 与边界半径 R 的相关直线为

$$r_w = 0.755R + 67.3 \quad (2)$$

其相关系数为 0.995, 相对标准偏差为 3.78pm; 对于其余的原子, 两者的关系为

$$r_w = 0.596R + 64.8 \quad (3)$$

相关系数为 0.969, 相对标准偏差为 6.31pm.

图2 碱金属原子的共价金属半径 r_{cm} 对边界半径作图

参 考 文 献

- [1] Slater, J. C., *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 3199.
- [2] Moeller, T., "*Inorganic Chemistry (A Modern Introduction)*", John Wiley, Sons, New York, **1982**, p. 70.
- [3] Boyd, R. J., *J. Phys. B.*, **1977**, *10*, 2283.
- [4] Pauling, L., "*The Nature of the Chemical Bond*", 3rd Edn, Cornell University Press, Ithaca, **1960**, p. 501.
- [5] Spackman, M. A.; Maslen, E. N., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 2020.

- [6] Politzer, P.; Parr, R. G.; Mulphy, D. R., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 3859.
- [7] Messiah, A., "*Quantum Mechanics*", Vol. I, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1961**, p. 419.
- [8] Yang, Z. Z.; Niu, S. Y., *Chinese Sci. Bull.*, **1991**, 36, 964.
- [9] "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", ed by Robert, C. W., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1983~1984**, pE-63.
- [10] Atkins, P. W., "*Molecular Quantum Mechanics*", 2nd Edn., Oxford University Press, Oxford, New York, **1983**, p. 235.
- [11] "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", ed by Robert, C. W., **1983~1984**, pF-162.

A New Scale of Atomic Size — Atomic Boundary Radius

Niu, Shu-Yun Yang, Zhong-Zhi *

(Department of Chemistry and Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

According to the suggested assumption, atomic boundary radii are proposed and their periodic table for most of elements is given. The atomic boundary radii defined and evaluated for noble gas atoms and Hg atom are in fair agreement with those effective radii measured in various experiments. The atomic van der Waals radii has a good relation with the atomic boundary radii.