

钢系元素单键半径 $R(1)$ 公式

——固体与分子经验电子理论扩展到周期表 第七周期应用所需参数

陈 秀 芳 余 瑞 璜 左 秀 忠
(东北工学院物理系, 沈阳) (吉林大学物理系, 长春) (东北工学院物理系, 沈阳)

著名的鲍林金属电子理论建立了周期表四、五、六周期中过渡元素单键半径 $R(1)$ 的普遍公式。本文作者之一(余瑞璜)首先利用鲍林公式的形式,但对公式中的 δ 改变了物理含义,从而改革了内在本质。第二,将原子外壳的共价 $nd(n=3,4,5)$ 电子分成三种:(1)正宗的真正 d 电子;(2)算原子间距等效于 s-p,但波函数 ϕ 仍是 d 电子形态的 d 电子;(3)原子受高温剧烈振荡使得两原子间有的共价 d 电子的电子云的重叠程度大为减少,因而共价结合能力大为减弱使得不仅计算原子间距而且计算结合强度因子 f 也等效于 s-p,但波函数 ϕ 仍然保持 d 电子形式。因此计算 δ 时,只第一种算在 d 电子数目内。第三,鲍林形式的 $R(1)$ 公式只应用到杂化态电子如 $sp, sp^2, \dots, spd$, 纯 $s^2, p, p^2, \dots, d^n$ 鲍林所给的 $R(1)$ 值都未用。第四, $R(1)$ 公式的应用范围扩展到由 AI, AII 族通过 B 族元素一直到 AVI, AVII (稀有气体 AVIII 尚未应用)。这些改革加上四个假定一个方法,就使得经验电子理论应用到除稀有气体 AVIII 族外的所有六周期及以上各周期的元素,它们的化合物、固溶体的价电子结构,大多数都能从它们的晶体结构直接推算出来,特别是联合着三个相应的物理量,在上述价电子基础上能算出的理论值而又和相应的实验值得到比较和验证。这三个量是原子磁子数、结合能和熔点。现在兴趣又扩展到:金属成相、相变、电导率、电子导热率、体弹性模量等等。

到现在为止余瑞璜已建立六周期及以上各周期的 30 个 B 族元素的结合能、熔点的普遍方程,算出它们的理论值,又算出分子 UV 中至少有部分 B 族元素的 CsCl B2 型金属间有序化合物, A2 型金属间无序化合物和 NaCl 型部分离子,部分共价的无机化合物的结合能和熔点,其计算值和实验值比较,误差都在一级近似范围之内。现在 $\alpha\text{-Mn} \rightarrow \beta\text{-Mn} \rightarrow \gamma\text{-Mn} \rightarrow \delta\text{-Mn}$ 和 $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$ 等等的相变温度也已算出。成相和相变的电子理论规律由 AI 族金属包括 30 个 B 族元素到 A 3 族 Ga, In, Tl 的相都已总结出,再补上已应用到 AIV, AV, AVI, AVII 和 AVIII 的著名的 (8-N) 规律就将六周期及以上的全部元素的成相规律都已总结出。到这个时刻,发展第七周期单键半径 $R(1)$ 的方程使得将经验电子理论推广到第七周期钢系元素,从而使得放射性元素及其化合物的探索进入到电子理论的深度来为原子能工业材料的发展提供较深的参考,看来就很自然。

1. 钢系元素三价的单键半径 $R(1)$ 的普遍方程的发展和计算: 和镧系稀土三价一样,钢系元素三价的单键半径也是随着原子序数的增加而作直线形增加。这是从下面的观察而得

文文 1985 年 5 月 16 日收到。

的: 首先, 铜系和镧系大多数都有相似的晶体结构。第二, 它们的物理和化学性能相似。第三, 从鲍林以及其他作者所得的经验曲线, 它们的金属半径和单键半径都近似地随原子序数的增加而作近似于直线形的增加。

由于对鲍林和余瑞璜的电子理论, 联合研究了第六周期及以上的元素, 因而得出结论, 有下列方程:

$$2R = 2R(1) - 0.600 \log n, \quad (1)$$

式中 R 可称为折合金属半径, $R(1)$ 是单键半径, $n = v/12$, v 是原子价数, 12 是配位数。对三价的镧系和铜系, Al 型面心立方结构在 R 和 $R(12)$ 之间有下列关系:

$$R = R(12) - R(12) \times 4.7\%, \quad (2)$$

对双六方密集结构有

$$R = R(12) - R(12) \times 4.5\%, \quad (3)$$

方程(1)、(2)、(3)的形成和所含意义将在另一文章中说明。元素 Ac、Cm、Bk 的上述几个量列在表 1。

现在镧系稀土的 3 价的单键半径有下列普遍方程:

表 1 经验公式(1)所得 $R(1)$ 的表

元 素	金属半径	折合半径	结 构	$n = \frac{v}{12}$	$R(1)$
Ac	1.878	1.790	Al	$\frac{3}{12}$	1.609
Cm	1.744	1.665	A3 ¹	$\frac{3}{12}$	1.484
Bk	1.704	1.627	A3 ¹	$\frac{3}{12}$	1.446

$$R(1) = 1.850 - 0.030z + 0.00805z'' - (1.276 - 0.070z)\delta, \quad (4)$$

其中 $z = 3$, $z'' = 14, 13, \dots, 0$ 相应于 La, Ce, $\dots$, Lu^[7]。

由于 $z = 3$ 是常数, 方程(4)可写成下式:

$$R(1) = A + Bz'' + c\delta, \quad (4')$$

代入 $R(1)$ 、 z'' 和 δ 值, δ 值和镧系一样, z'' 相应于 Ac、Cm、Bk 的值由相应 La 系元素的值给出, (4') 式只有 A 、 B 、 C 三个未知数, 因为 $R(1)$ 值已由表 1 给出。解(4')的三个直线联立方程求得 A 、 B 、 C , 然后再代入(4'), 就得到:

$$R(1) = 1.816 - 0.030z + 0.018z'' - (2.368 - 0.070z)\delta, \quad (5)$$

式中 $z = 3$, $z'' = 14, 13, \dots, 0$ 相应于 Ac、Th、 $\dots$, Lw。 δ 值同上, 已在文献[7]中指出。从方程(5)算出的铜系 $R(1)$ 值, 得出 3 价铜系杂阶表列在附录表 1 A。金属半径, 单键半径和原

子序数的关系如图 1。

2. 价电子结构分析和结论: 根据附录表 1 A 进行了五个纯金属和几个氧化, 氢化, 氯化物的价电子结构的分析。由此算出的最短理论键距 $\bar{D}(n_A)$ 和实验键距 $D(n_A)$ 以及误差 $\Delta D(n_A)$ 见表 2。

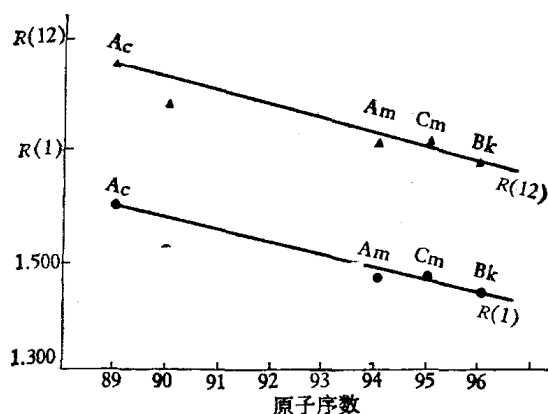


图 1 金属半径、单键半径同原子序数的关系
原子半径 $R(12)$ 见文献[5,6]

从表 2 结果可以看出, 锕系 3 价单键半径是符合实际, 在一级近似下是正确可用的。

详细结果以及其它化合物分析结果见另文。上述计算所用参数见文献[1,3,4]。

3. 讨论: 所分析的化合物的电子结构是无机化合物的共价键部分。读者自然会想到它们是否是离子结构。是的, 它们是部分离子部分共价的晶体。这里算的只是共价部分。其次, 锕系元素还有 4,5,6,7 价部分, 这部分正在建立之中。

表 2 理论键距 $\bar{D}(n_A)$ 和实验 $D(n_A)$ 比较

金属	实验键距	理论键距	键距差	化合物	实验键距	理论键距	键距差
Ac	3.756	3.757	0.001	NpH_3	1.92	1.92	0.00
Th	3.597	3.604	0.007	PuH_3	1.93	1.94	0.01
Am	3.451	3.471	0.020	Ac_2O_3	2.485	2.490	0.005
Cm	3.478	3.471	0.007	Pu_2O_3	2.353	2.358	0.005
Bk	3.398	3.395	0.003	Am_2O_3	2.346	2.360	0.014

参 考 文 献

- [1] Kell, C., 超级元素化学, 原子能出版社, 1979, 131—147.
- [2] Pauling, L., 化学键的本质(卢嘉锡等译), 上海科技出版社, 1966, 391—394.
- [3] Utrecht, N. V. N., *Structure Reports*, **11**(1947—1948), 276—278.
- [4] Coffinberry, A. S. and Miner, W. N., *The Metal Plutonium*, The Univ. of Chicago Press, 1961, 291—298.
- [5] Cunningham and Wallan, J. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**(1941), 271—275.
- [6] 顾庆超等编, 化学用表, 江苏科技出版社, 1979, 1.9—1.16.
- [7] 余瑞璜, 科学通报, **23**(1978), 4: 217—224; **26**(1981), 8: 506—516.

附录

表 1A 三价镧系元素杂阶表

		$\overbrace{6d}^{7s}$			$\overbrace{7p}^{7s}$						
h 态		• 0 0 0 0			ϕ		• 0 0				
t 态		0 0 0 0 0			•		• • • 0				
σ		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_{ho}		1	0.9636	0.9042	0.8235	0.7078	0.6248	0.2996	0.2086	0.0444	0
C_{te}		0	0.0364	0.0958	0.1765	0.2922	0.3752	0.7004	0.7914	0.9556	1
n_{Te}		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
n_{lo}		1	0.9636	0.9042	0.8235	0.7078	0.6248	0.2996	0.2086	0.0444	0
n_{ce}		2	2.0364	2.0958	2.1765	2.2922	2.3752	2.7004	2.7914	2.9556	3
$R(1)(\text{\AA})$	Ac	1.540	1.566	1.608	1.667	1.750	1.809	2.043	2.108	2.226	2.258
	Th	1.502	1.528	1.571	1.629	1.712	1.771	2.005	2.070	2.188	2.220
	Pa	1.464	1.490	1.533	1.591	1.674	1.734	1.967	2.032	2.150	2.182
	U	1.426	1.452	1.494	1.552	1.635	1.695	1.929	1.994	2.112	2.144
	Np	1.388	1.414	1.457	1.515	1.598	1.657	1.891	1.957	2.075	2.106
	Pu	1.350	1.376	1.419	1.477	1.560	1.619	1.852	1.919	2.036	2.068
	Am	1.312	1.338	1.380	1.438	1.522	1.582	1.815	1.881	1.998	2.030
	Cm	1.274	1.301	1.343	1.401	1.484	1.543	1.777	1.842	1.961	1.992
	Bk	1.236	1.262	1.305	1.363	1.446	1.505	1.739	1.804	1.922	1.954
	Cf	1.198	1.224	1.267	1.325	1.408	1.468	1.701	1.766	1.884	1.916
	Es	1.160	1.186	1.229	1.286	1.370	1.430	1.663	1.728	1.847	1.878
	Fm	1.122	1.148	1.191	1.249	1.332	1.391	1.625	1.690	1.808	1.840
	Md	1.084	1.111	1.153	1.211	1.294	1.353	1.587	1.651	1.770	1.802
	No	1.046	1.072	1.115	1.172	1.255	1.316	1.549	1.614	1.732	1.764
	Lw	1.008	1.034	1.076	1.135	1.217	1.278	1.511	1.576	1.694	1.726