

Как характеризуют размеры атома

Размеры атомов, ионов и молекул характеризуются системой величин радиусов, которые определяются теоретически (из квантово-химических или термодинамических расчетов) и экспериментально (из рентгеноструктурных исследований). Значения радиусов атомов зависят от метода их определения, свойств самого атома, характера его окружения (координационное число, влияние кристаллического поля) и типа химической связи в кристаллической структуре. Существует несколько систем радиусов атомов и ионов. При проведении расчетов следует пользоваться радиусами, определенными в одной системе. Различия в значениях величин радиусов разных систем вносят методики их построения. Следует также принимать во внимание условность как рассмотрения атомов и ионов в соединении в виде правильных четко очерченных сфер, так и деления кристаллических структур на атомные (с ковалентной или металлической связью) и ионные (с ионной связью).

Ионный радиус — это величина, которая вычисляется из межъядерного расстояния между катионом и ближайшим к нему анионом в кристалле, принимая, что ионы являются сферическими и касаются друг друга. Значения ионных радиусов зависят от координационного числа иона и выбранного метода измерения.

Вандерваальсов радиус — это радиус, характеризующий минимальные допустимые контакты атомов, принадлежащих разным молекулам. Используется для характеристики эффективных размеров атомов в кристаллах благородных газов и анализа конформации молекул. Определяется как половина

наименьшего расстояния между атомами, связь между которыми осуществляется за счет вандерваальсовского взаимодействия. Находится, согласно принципу аддитивности, из расстояний между соприкасающимися атомами соседних молекул в кристалле, считая, что молекулы образуют плотную упаковку.

Ковалентный радиус — половина расстояния между одинаковыми атомами, связанными неполярной ковалентной химической связью в молекулe или кристалле. Например, ковалентный радиус углерода равен половине межатомного расстояния в алмазе. Ковалентный радиус не является неизменным свойством атома, а зависит от гибридизации орбиталей и порядка связи.

Металлический радиус — радиус атома металла, рассчитанный как половина межатомного расстояния в его кристаллических структурах металлов с координационным числом 12.

Орбитальный радиус атома или иона — теоретически рассчитанный радиус, определяемый как расстояние от ядра до последнего максимума на кривой радиального распределения электронной плотности в атоме или ионе. Системы значений величин орбитальных радиусов в разных квантово-химических расчетах могут отличаться.

Эффективный радиус атома или иона — это радиус сферы действия атома или иона в соединении, «кажущийся» по проявлению своего действия. Определяется из рентгенографических данных либо из межъядерных расстояний, либо по картам распределения электронной плотности как расстояние от центра атома до минимума электрон-

ной плотности по линии связи. Рассмотренные выше радиусы являются эффективными (кроме орбитального). Следует иметь в виду, что системы значений орбитальных и эффективных радиусов атомов и ионов основаны на двух принципиально разных подходах к определению размеров атомов и ионов: орбитальные радиусы — это характеристика размеров свободных атомов и ионов, эффективные радиусы — это характеристика атомов, ионов, молекул, связанных в структуру кристалла, их значение зависит от особенностей окружения и взаимодействий атома, от состояния атома в структуре кристалла. Существует около 20 систем значений эффективных радиусов атомов и ионов, в основе определения которых лежат два исторически сложившихся подхода. Первый подход характеризуется тем, что радиус иона кислорода принимается больше радиуса главных катионов. Предложена А. Ланде в 20-х гг. XX века. Основана на принципах аддитивности (межъядерное расстояние есть сумма радиусов атомов или ионов) и плотнейшей упаковки атомов в кристаллах (шары-анионы касаются друг друга). Радиус аниона определяется как половина кратчайшего расстояния между анионами. С учетом межъядерных расстояний в некоторых селенидах и сульфидах были рассчитаны значения радиусов для S^{2-} (0,183 нм), Se^{2-} (0,193 нм), Mg^{2+} (0,076 нм). Позже В. М. Гольдшмидт (1926 г.) создал систему радиусов для ионов всех химических элементов, приняв за «опорные» величины радиусы анионов фтора (0,133 нм) и кислорода (0,132 нм), которые были определены в работе Д. А. Вазашерна (1923 г.) рефрактометрически (из значений показателей преломления водных растворов фторидов). В дальней-

шем эта система радиусов уточнялась в работах Н. В. Белова, Г. Б. Бокия, Л. Полинга, Р. Шанона, К. Превитта и др. В системе Полинга радиус O^{2-} равен 0,140 нм, в системе Бокия—Белова — 0,136 нм. Второй подход возник в рамках рентгенометрических работ В. Брэгга (1920 г.). В нем за исходный принят радиус сульфид-иона (0,103 нм), который определен из межъядерного расстояния S—S (0,205 нм) в пирите (FeS_2), измеренного рентгенографически. Принципы расчета радиусов ионов всех остальных элементов те же, что и в первом подходе. Отличаются тем, что радиусы анионов кислорода и серы считаются меньше радиусов катионов, т.е. предполагается, что плотнейшая упаковка образована катионами, в пустотах которой располагаются анионы.

Системы радиусов постоянно уточняются и пересматриваются.

На 3-й странице обложки журнала приведена периодическая система химических элементов с указанием значений орбитальных радиусов атомов химических элементов. Они получены на основе теоретических вычислений распределения электронной плотности в изолированных атомах. Именно эти значения могут использоваться как установление закономерностей изменения размеров атомов у элементов по группам и периодам в периодической системе химических элементов.

Для наглядного представления этих закономерностей в таблице изображены атомы в виде шаров, относительные размеры которых пропорциональны их орбитальным радиусам.

Данные по значениям атомных радиусов взяты из «Большого химического справочника» А. И. Волкова и И. М. Жарского (Минск : Современная школа, 2005. — 608 с.).

Д. И. Мычко