

СИСТЕМА ЭФФЕКТИВНЫХ ИОННЫХ РАДИУСОВ

Рябухин А.Г.

Физико-металлургический факультет, ЮУрГУ,
Просп. Ленина, 76, 454080, Челябинск, Россия
E-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Для корректных расчетов в поле сил необходимо знание размеров (радиусов) ионов с точностью, соответствующей точности рентгеновского определения параметров кристаллических решеток. Все системы ионных радиусов от Лешмида до Шеннона не отвечают этому требованию.

Основой модели является проверенное на многих примерах из разных областей физики, физической химии положение: обратная величина свойства является линейной комбинацией обратных величин этого свойства компонентов.

Принято межъядерное расстояние (из параметра решетки d и геометрического фактора структуры α)

$$r_p = \alpha d = r_K + r_A \quad (1)$$

r_K – постоянный в любой структуре и агрегатном состоянии вещества радиус катиона; r_A – деформируемый радиус аниона от его минимального значения r_A^0 . r_A зависит от r_K , его зарядности z и введенного мной дебаевского радиуса экранирования в кристалле r_D .

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{r_p - r_K} = \frac{1}{r_A^0} - \frac{r_A^0}{r_K r_D} \quad (2)$$

$$r_D = \left(\frac{\frac{3}{2} kT}{4\pi \cdot 2\pi \epsilon^2} \cdot \frac{V_M}{N_A} \cdot \frac{hc}{2\pi \epsilon^2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{A_M} \cdot f(z), \text{ см} \quad (3)$$

A_M – число Маделунга; $f(z)$ – зависит от кристаллической структуры: $\text{NaCl } 1 + (z^2 - 1)^{1/2}$, $\text{ZnS}_{\text{сф}} z\sqrt{2}$, $\text{CaF}_2 z \left(z^2 + \frac{1}{2} \right)^{1/2}$ и т.д. Константы имеют общепринятые значения.¹

Для нахождения эффективных r_K , минимальных r_A^0 и реальных r_A необходимо и достаточно совместного решения четырех уравнений (2) с четырьмя радиусами ионов (например, хлориды и бромиды натрия и калия или сульфиды и селениды кальция и стронция и т.д.). Известно более 40 соединений, для которых параметр решетки d измерен с точностью $\pm 0,000001$ нм. С такой же точностью определены радиусы ионов всех элементов, которые расположены в форме таблицы Менделеева (156 простых ионов в характерных степенях окисления). Кроме того, определены радиусы 8 сложных аммиактных катионов, 61 сложных анионов, параметры решеток 40 нормальных и обращенных оксид-шпинелей, 20 сульфид-шпинелей типа (2–3), 21 оксид-шпинели типа (2–4), 7 смешанных оксид-шпинели (2–3), 35 перовскитов (2–4).

Полученные радиусы ионов успешно использованы мной в моделях сольватации ионов и электрохимической термодинамике.

¹ Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2000, 115с.