ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LIV 1980 № 3

УДК 541.20

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НА ЭВМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С БОЛЬШИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА

С. А. Кутолин, В. И. Котюков, Н. Л. Котлевская

На основании результатов расчета упрощенной зонной структуры атомов элементов в конденсированном состоянии и использования статистического регрессионного метода анализа показана возможность вычисления на основании электронного строения физико-химических свойств элементов периодической системы.

Применение метода модельно-статистического подхода [1—4] к описанию области существования химических соединений, их физико-химических свойств, области гомогенности, типа кристаллической структуры образуемого соединения как функции электронного строения компонентов позволяло надеяться на использование данного метода для прогнозирования свойств простых элементов и области их существования при больших значениях порядкового номера. Физические представления [5—7] позволяют надеяться на существование «островков стабильности» для ряда элементов с большими значениями порядковых номеров. Более того, в литературе [8, 9] приведены результаты простого регрессионного прогноза физико-химических свойств отдельных элементов (104, 113, 114, 117—120), а в работах [10, 11] индуктивным методом показаны преимущества и недостатки различных представлений периодической системы, включающей 218 элементов.

В работе [9] для расчета первого потенциала ионизации элементов использована программа расчета волновых функций атомов в рамках метода Хартри — Фока — Слейтера, при этом оценка первого потенциала ионизации отличалась от экспериментальной величины в ряду элементов германий — олово — свинец соответственно на 1,44; 1,20 и 0,96 эВ. Используемая нами программа расчета электронных полос атомов элементов в конденсированном состоянии [12] позволила получить для атомов элементов в конденсированном состоянии карты энергии распределения электронов по их уровням, подуровням при определенных значениях магнитных квантовых чисел (0, 1, 2) как функции величины квазиимпульса для первой, второй и третьей зон Бриллюэна, определить положение уровня энергии Ферми (рис. 1).

Распределение энергии валентных электронов по уровням, подуровням при определенных значениях магнитных квантовых чисел представлялось полиномами Чебышева, коэффициенты которых (с x_1 по x_{12}, x_{13} — положение уровня энергии Ферми) служили аргументами для построения линейных регрессий типа: свойство — «информативные» коэффициенты Чебышева, энергия Ферми, т. е. те коэффициенты, которые однозначно в рамках полученной функции описывают искомое свойство. В табл. 1, 2 приведены некоторые «информативные» коэффициенты, вид кусочно-линейной регрессии и результаты расчета значений первого потенциала ионизации для отдельных элементов. Наблюдается удовлетворительное совпа-

Таблица 1

«Информационные» коэффициенты Чебышева для элементов

Элемент	x_1	x_5	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{13}
C	−0,343	−0,029	0,253	−0,047	0,011	0,000	4,349
Si	−0,293	−0,002	0,085	−0,015	0,003	0,000	1,629
V	−0,133	−0,014	0,109	−0,014	0,000	0,028	2,040
Ge	−0,523	0,030	−0,094	0,015	−0,002	0,000	−4,349
Nb	−0,161	−0,003	0,029	0,081	0,000	−0,062	−0,540
Sn	−0,354	−0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	−1,900
Hf	−0,386	0,040	−0,247	0,046	−0,092	−0,292	−7,900

Примечание. Линейные регрессии: если $x_9 \leqslant 0{,}0$, то $I=408{,}6x_9-7{,}44x_{10}-2{,}94x_1+5{,}98$, если $x_{10} \leqslant -0{,}05$, то $I=15{,}82x_5+6{,}86$ или $I=-13{,}67x_7+0{,}22x_{13}+103{,}4x_{10}+7{,}9$.

Таблица 2

Элемент	I (расчет), эВ	I [13], эВ	Элемент	I (расчет), эВ	I [13], эВ
C	11,483	11,260	Ge	8,254	7,899
Si	8,067	8,151	Y	6,477	6,38
Sc	6,710	6,54	Zr	6,332	6,84
Ti	6,796	6,82	Nb	6,516	6,88
V	6,574	6,74	Mo	6,903	7,09
Cr	6,660	6,766	Ag	7,615	7,576
Mn	7,014	7,435	Sn	7,020	7,344
Fe	7,235	7,870	La	5,882	5,577
Co	7,552	7,86	Yb	6,712	6,254
Ni	7,884	7,635	Hf	7,488	7,0

дение расчета с экспериментом, а величина максимальной ошибки составляет не более 10—12 отн.%.

Аналогичные зависимости физико-химических свойств элементов от их электронного строения были получены для величин плотности и температур плавления. Однако отсутствие коэффициентов Чебышева для элементов с большими порядковыми номерами ограничивало поставленную задачу. На основании результатов статистического расчета энергии распределения электронов по уровням и подуровням элементов (карты распределения электронных полос, рис. 1) представлялось возможным (без использования аналоговой вычислительной техники) в качестве аргументов использовать аналогичное распределение электронов для элементов с большими порядковыми номерами так, как это сделано для периодической системы элементов на рис. 2 [11]. Затем на ЭВМ М-220 для элементов периодической системы (рис. 2), взятых в вертикальных, горизонтальных и диагональных рядах (всего 30 группировок элементов), отыскивались по известной методике [14] нелинейные регрессии, удовлетворительно описывающие свойства известных элементов (атомную массу, плотность, первый потенциал ионизации) таким образом, чтобы свойства элементов с одним и тем же порядковым номером для различных регрессий оказывались близкими. Такие регрессии, для которых максимальная ошибка не превышала 15 отн.% при расчете свойств известных элементов, использовались для предсказания свойств (атомная масса, плотность, температура плавления) элементов с большими порядковыми номерами.

Таким образом, могут быть вычислены свойства всех элементов, представленных на рис. 2. Однако остается открытым вопрос, какие из приведенных элементов стабильны. Видимо, если первый потенциал ионизации имеет отрицательное значение или близок к нулю, то это может служить критерием отсутствия стабильности атома элемента, превращающегося в

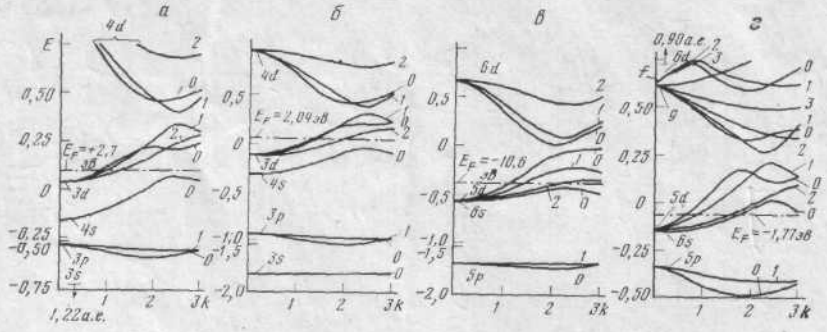

Рис. 1. Карты распределения энергии электронных полос $E(k)$ от величины квазиимпульса k; $0{,}1E=2{,}72$ эВ, штрихпунктирной линией показано положение уровня энергии Ферми для элементов:

а — Sc $(4s^2 3d_0^{0,1} d_1^{0,25} d_2^{0,85})$, *б* — V $(4s^2 3d_0^{0,25} d_1^{0,75} d_2^{2,0})$, *в* — W $(6s^2 5d_0^{0,22} d_1^{0,78} d_2^{3,0})$, *г* — α-Nd × × $(6s^{0,70}\, 5d_0^{0,04} d_1^{0,17} d_2^{1,00})$. С увеличением порядкового номера расстояние между *s*- и *d*-полосами уменьшается

ион; в противном случае, если эта величина по крайней мере близка к первому потенциалу ионизации атома цезия, имеющему наименьшее значение среди всех известных элементов (3,894 эВ), то элемент является стабильным. Следовательно, критерий стабильности элемента может быть представлен соотношением:

$$y=I(z)/3{,}894=0{,}2568\cdot I(z),$$

где $I(z)$ — первый потенциал ионизации прогнозируемого элемента с большим порядковым номером. По крайней мере при $y\gg1$ элемент устойчив, при $y\leqslant0$ элемент не существует, превращаясь в ион; при $0<y<1$ элемент малоустойчив.

Проведенные расчеты показывают, что периодическая зависимость атомной массы, плотности от электронного строения атомов сохраняется для всех элементов периодической системы, представленных на рис. 2. Однако большинство элементов с порядковыми номерами от 100 до 200 или не существует или малоустойчиво по данным критерия y, а число стабильных элементов (не более 30) лежит в основном в рамках известных островков стабильности. Сопоставление результатов прогноза свойств элементов по изложенному методу с данными прогноза, например работы [9], вполне удовлетворительное: для 104 элемента атомная масса 268, плотность 17,996 г·см$^{-3}$, температура плавления 2123° С (272; 18; 2100 [9]). Совпадает и тенденция изменения атомных масс для элементов с различными порядковыми номерами: z=113, 114, 117, 120 имеют значения атомной массы 293, 298, 308, 314 соответственно, а по данным [9]: 297, 298, 311, 316.

Группа (12-я) регрессионных уравнений, полученная для расчета физико-химических свойств элементов в подгруппах гафния, тантала, вольфрама, имеет вид:

$$A=2{,}72342x_1-0{,}54246x_7x_9+0{,}02348x_1x_4-0{,}15188x_9^2-7{,}88662,$$

$$d=0{,}20851x_1+0{,}04046x_1x_4+0{,}51908,$$

$$I=-0{,}04309x_1+0{,}10581x_{13}x_{15}+0{,}15778x_{10}x_{15}+0{,}13708x_7x_{13}+6{,}28970,$$

$$t_{пл.}=0{,}80726x_1+130{,}5505x_{13}x_{15}+144{,}28273x_7x_9-42{,}68037x_4x_{15}-299{,}86699.$$

Здесь A — атомная масса, а.е.; d — плотность, г/см^3; I — первый потенциал ионизации, эВ; $t_{пл.}$ — температура плавления, °С; x_1 — номер элемента z;

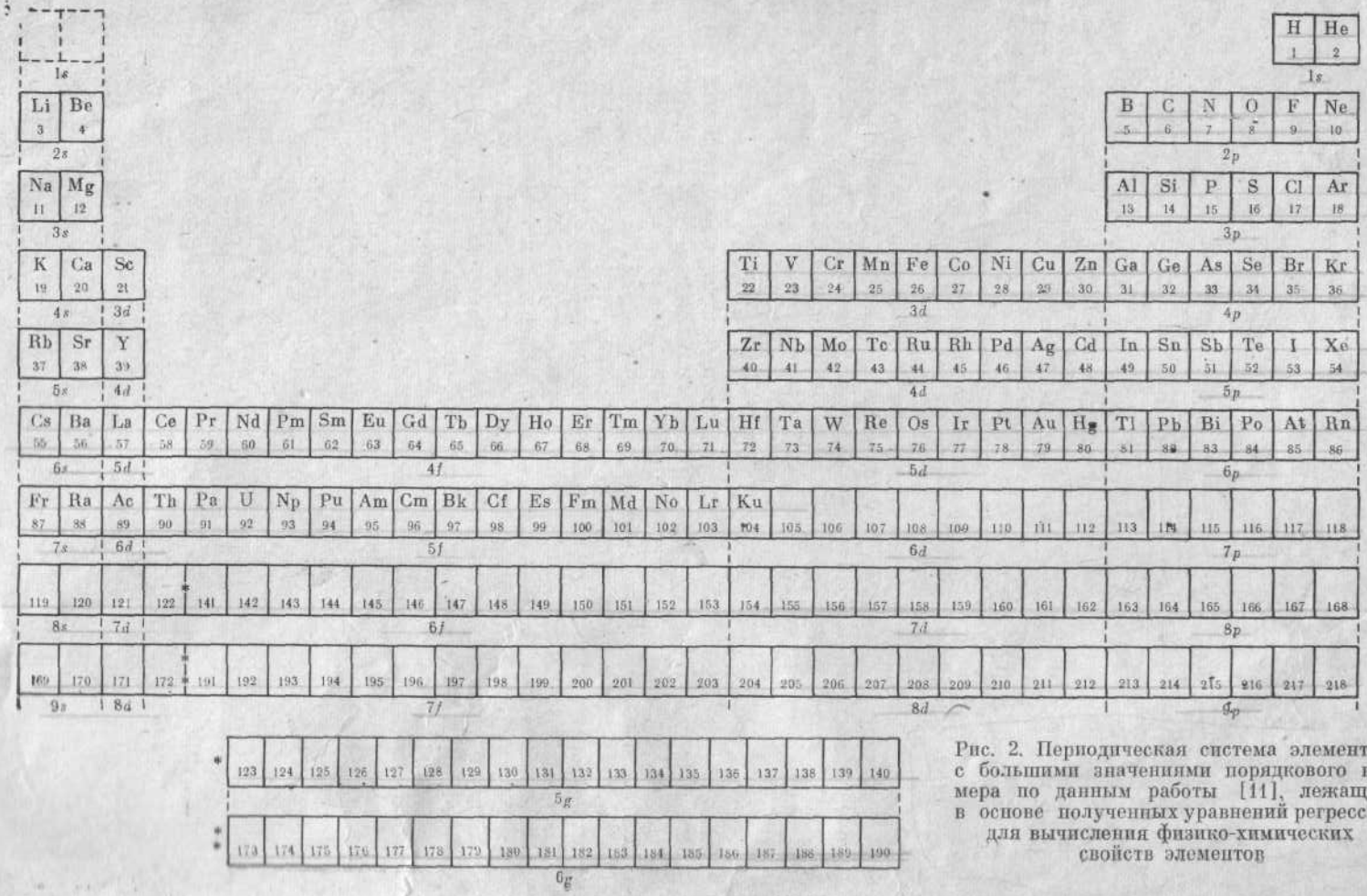

Рис. 2. Периодическая система элементов с большими значениями порядкового номера по данным работы [11], лежащая в основе полученных уравнений регрессии для вычисления физико-химических свойств элементов

Таблица 3

z	A	I	d	$t_{пл}$	z	A	I	d	$t_{пл}$
104	268	–	17,996	2123	120	314	3,70	–	720
105	269	7,89	26,27	2212	122	316	3,34	10,5	1053
106	271	8,01	24,55	2494	129	328	5,23	11,6	1033
107	274	7,65	24,91	2566	130	330	5,70	15,5	1030
108	274	7,81	11,51	3589	138	354	4,69	13,4	1007
109	277	5,92	19,13	2814	156	405	7,88	38,4	4352
110	280	9,65	28,98	2829	157	410	7,66	32,1	3832
113	293	3,44	17,57	9,30	160	417	10,90	37,1	3577

x_2, x_3, x_4, x_5 — квантовые числа n, l, m_l и m_s соответственно; x_6 — номер периода; x_7 — номер группы; x_8 — тип элемента (s, p, d, ...); x_9, x_{10}, x_{11} и x_{12} — число подуровней, заполненные в уровне (M, N, O и P соответственно); x_{13}, x_{14}, x_{15}, ... — число электронов подуровня внешнего уровня (s, p, d, ...).

Результаты расчета свойств некоторых малоустойчивых или стабильных элементов по этим формулам приведены в табл. 3.

Новосибирский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила
12.VI.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Кутолин, В. И. Котюков*, Ж. физ. химии, *52*, 918, 1978.
2. *С. А. Кутолин, В. И. Котюков*, Ж. физ. химии, *53*, 337, 1979.
3. *С. А. Кутолин, В. И. Котюков*, Ж. физ. химии, *53*, 1083, 1979.
4. *С. А. Кутолин, В. И. Котюков*, Ж. физ. химии, *53*, 2446, 1979.
5. *J. Mann, J. Waber*, J. Chem. Phys., *53*, 2397, 1970.
6. *B. Fricke, W. Greiner*, Phys. Lett., *30B*, 317, 1969.
7. *R. Penneman, J. Mann, C. J. Ergensen*, Chem. Phys. Lett., *8*, 321, 1971.
8. *Г. Т. Сиборг*, 100 лет периодического закона химических элементов, 1869–1969, «Наука», М., 1971, стр. 22–39.
9. *O. L. Keller, J. L. Burnett, T. A. Karlson, C. W. Nestor*, J. Phys. Chem., *74*, 1127, 1970.
10. *Д. Н. Трифонов*, О количественной интерпретации периодичности, «Наука», М., 1971, стр. 126–154.
11. *В. И. Семишин*, Химия (сб. научно-методических статей), «Высшая школа», М., 1974, стр. 17.
12. *С. А. Кутолин, Г. И. Храмцов, Г. К. Храмцова*, Электронная техника, Сер. 14, вып. 4, 66, 1968.
13. *Ch. E. Moore*, Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra. NSRDS-NBS, *34*, 1970, p. 22.
14. *Е. И. Пустыльник*, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, «Наука», М., 1968.