

**МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИНИНГ D – ЭЛЕМЕНТЛАРИ
АТОМЛАРИНИНГ КВАЗИЭЛАСТИКЛИК КОЭФФИЦИЕНТИ ВА ИССИҚЛИК
ТЕБРАНИШЛАРИНИНГ ЎРТАЧА КВАДРАТИК АМПЛИТУДАСИНИНГ
ГУРУҲДАГИ ТАРТИБ РАҚАМИГА БОҒЛИҚЛИГИ**

Хидиров Ирисали,

физика-математика фанлари доктори, профессор;

Рахманов Сайфиддин Джурабоевич,

таянч докторантура талабаси;

Махмудов Шерзод Ахмадович,

физика-математика фанлари доктори, лаборатория мудири

ЎзР ФА Ядро физикаси институти

Аннотация. Элементларнинг Менделеев даврий системасининг $Ti \rightarrow Ni$ қаторидаги III а ва VIII а гуруҳларнинг тартиб сони ортиши билан d – элементлари атомларининг квазиэластиклик куч коэффициенти (f) ортиши, иссиқлик тебранишларининг ўртача квадратик амплитудасининг эса ($\sqrt{u^2}$) камайиши кўрсатилди. d – элементларга мансуб мис ва рух гуруҳларида олдинги гуруҳлардаги d – элементларга қараганда тескари боғланиш кузатилади, яъни гуруҳдаги атомларнинг тартиб сони ортиши билан атомларнинг квазиэластиклик куч коэффициенти камайди, иссиқлик тебранишларининг ўртача квадратик амплитудаси эса ортиб боради. Кузатилган қонуниятлар модда электрон тузилишининг конфигурациявий модели орқали қуйидагича тушунтирилди. Даврий системанинг $Ti \rightarrow Ni$ қаторидаги III а – VIII а гуруҳларнинг d – электрон орбиталлари s – электронларнинг орбиталлари билан кесишиб, уларнинг кесишув даражалари бош квант сони ортиши билан кучаяди. Натижада атомлараро кучлар ортади. Мис гуруҳидаги рангли металлларда боғланиш, асосан, s – валент электронлари орқали амалга ошади. Уларнинг бош квант сони ортиши билан атомларнинг боғланиш кучлари камайди. Рух гуруҳида d^{10} – валент электронларининг орбиталларига ғалаёнланган s^2 – электронлар юмшатувчи таъсир кўрсатиб, бу таъсир тартиб рақам ортиши билан кучаяди ва атомларнинг боғланиш кучлари сусаяди.

Калит сўзлар: элементларнинг даврий системаси, d – элементлар, мис ва рух гуруҳидаги металллар, квазиэластик куч коэффициенти, атомларнинг иссиқлик тебранишлари ўртача квадратик амплитудаси, элементнинг тартиб рақами.

**ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА КВАЗИУПРУГОЙ СИЛЫ И
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЙ АМПЛИТУДЫ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ
АТОМОВ В D – ЭЛЕМЕНТАХ ОТ АТОМНОГО НОМЕРА В ГРУППАХ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА**

Хидиров Ирисали,

доктор физико-математических наук, профессор;

Рахманов Сайфиддин Джурабоевич,

базовый докторант;

Махмудов Шерзод Ахмадович,

кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией

Институт ядерной физики АН РУз

Аннотация. Показано, что в d-элементах IIIa – VIIIa групп Периодической системы Менделеева в ряду $Ti \rightarrow Ni$ с увеличением порядкового номера элементов в группах коэффициент квазиупругой силы атомов увеличивается, а среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов ($\sqrt{u^2}$) уменьшается. В благородных металлах (в подгруппе меди) и подгруппе Zn в противоположность от предыдущих подгрупп d-элементов наблюдается уменьшение коэффициента квазиупругой силы и увеличение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов с увеличением порядкового номера элемента в группах. Обнаруженные закономерности объяснены конфигурационной моделью электронного строения вещества следующим образом. В подгруппах III a-VIII a групп

таблицы Менделеева в ряду $Ti \rightarrow Ni$ орбитали d -электронов образуют вместе с орбиталями s -электронов гибридные орбитали, степень пересечения которых растет с увеличением порядкового номера элементов, а также, соответственно, усиливается межатомная сила взаимодействия. В подгруппе меди силы связи в значительной мере обеспечиваются s -электронами. Понижение энергетической устойчивости s -электронов от меди к золоту из-за увеличения расстояния s -электронов от ядра и степени экранирования ядерного заряда внутренними электронами приводит к снижению межатомной силы взаимодействия. В металлах подгруппы цинка d^{10} -валентная подболочка в конденсированном состоянии нарушается за счет возбуждения s^2 -конфигураций с образованием высокой концентрации разрыхляющих нелокализованных электронов, степень разрыхления которых увеличивается с увеличением порядкового номера элемента в данной подгруппе. Это приводит к ослаблению силы взаимодействия атомов с увеличением главного квантового числа s -электронов.

Ключевые слова: Периодическая система химических элементов, d -элементы, коэффициент квазиупругой силы, среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов, температура Дебая, порядковый номер элементов.

DEPENDENCE OF THE QUASIELASTIC FORCE COEFFICIENT AND THE RMS AMPLITUDE OF THERMAL VIBRATIONS OF ATOMS IN D - ELEMENTS ON ATOMIC NUMBER IN GROUPS OF THE MENDLEEVE PERIODIC SYSTEM

Khidirov Irisali,

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Rakhmanov Sayfiddin Dzhuraboevich,

Basic Doctoral Student

Makhmudov Sherzod Akhmadovich,

PhD in Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory

Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Abstract. The discovered regularities are explained by the configurationally model of the electronic structure of matter as follows: in subgroups IIIa – VIIIa of groups of the periodic table in the series $Ti \rightarrow Ni$, the orbital of d - electrons form, together with the of s - electrons orbital, hybrid orbital, the degree of intersection of which increases with an increase in the ordinal number of elements and, accordingly, the interatomic force of interaction increases. In the copper subgroup, the bond strength is largely provided by s - electrons. A decrease in the energy stability of s - electrons in the transition from Cu (copper) to gold due to an increase in the distance of s - electrons from the nucleus and the degree of screening of the nuclear charge by internal electrons leads to a decrease in the interatomic force of interaction. In metals of the zinc subgroup d^{10} - the valence electrons in the condensed state is violated due to the excitation of s^2 - configurations with the formation of a high concentration of antibonding unlocalized electrons, the degree of loosening of which increases with an increase in the ordinal number of the element in this subgroup. This leads to a weakening of the force of interaction of atoms with an increase in the principal quantum number of s -electrons.

Keywords: the periodical table of chemical elements, d - elements, coefficient of quasi elastic force, root-mean-square amplitude of thermal vibrations of atoms, Debay temperature, number of elements.

Введение

В настоящее время сведения о закономерностях тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке элементов Периодической системы Менделеева (ПСМ) по группам отсутствуют. Тем не менее, такие сведения могли бы дать достоверное представление о межатомных силах взаимодействия в элементах.

В работе [1] показано, что температура Дебая во всех группах таблицы Менделеева (т.е. в элементах с одинаковой конфигурацией внешних электронных оболочек атомов) плавно уменьшается с

увеличением порядкового номера элементов Z по кривой, напоминающей гиперболу. Отметим, что такой же вывод был сделан и в работе [2] на основе экспериментальных данных исследований температуры Дебая редкоземельных элементов, входящих в состав сложного твердого раствора гексабаридов редкоземельных металлов. Считают, что температура Дебая кристалла θ может являться мерой силы взаимодействия атомов в решетке и прочности [1-4]. Если так, то с уменьшением температуры Дебая уменьшается прочность, и надо было бы ожидать

уменьшения температуры плавления в d -группе с увеличением порядкового номера. В самом деле, твердо установлено [3], что температура плавления в d -группе увеличивается с уменьшением температуры Дебая при увеличении порядкового номера элемента. Поскольку температура плавления зависит от прочности силы связи в кристалле, то можно сказать, что нет прямой зависимости между прочностью и температурой Дебая. Из выражения для коэффициента квазиупругой силы атомов f в решетке [4]:

$$f = \frac{k^2}{3\hbar^2} \times m\theta^2 \quad (1)$$

вытекает, что температура Дебая определяется как:

$$\theta = \sqrt{\frac{3\hbar^2}{k^2} \times \frac{f}{m}}, \quad (2)$$

где $\hbar = h/2\pi$,

h – постоянная Планка;

k – постоянная Больцмана;

m – масса атома.

Плавное изменение температуры Дебая, подобно гиперболической кривой, с увеличением порядкового номера элемента в группах свидетельствует о том, что на характер ее изменения преобладающее влияние оказывает увеличение массы атома по сравнению с изменением межатомной силы связи в группе. Это означает, что изменение массы атома в группе происходит сильнее, чем изменение межатомной силы связи. Таким образом, температура Дебая не передает истинного характера силы взаимодействия атомов в элементах и не может служить однозначной характеристикой межатомной силы связи. Очевидно, что межатомную силу взаимодействия в кристалле могут характеризовать коэффициент квазиупругой силы и среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов. Целью настоящей работы была изучение зависимости коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды

тепловых колебаний атомов в d -элементах IIIa-VIIIa групп Периодической системы Менделеева от порядкового номера элементов (от конфигурации внешних валентных электронов) в группах.

Методика расчета и обсуждение результатов

Величина среднеквадратичной амплитуды атомов в решетке определяется через спектр колебаний решетки, который в свою очередь определяется характером межатомной силы связи [4]. Согласно теории теплового колебания атомов в решетке, между температурой Дебая и среднеквадратичной амплитудой тепловых колебаний атомов в решетке имеется следующая связь [4]:

$$\overline{u^2} = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot \theta} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad (3)$$

где θ – температура Дебая;

$\overline{u^2}$ – среднеквадратичная амплитуда

тепловых колебаний атомов в элементе, обусловленная тепловыми колебаниями атомов;

$\hbar = h/2\pi$,

h – постоянная Планка;

k – постоянная Больцмана;

m – масса атома в элементе;

$x = \theta/T$ – отношение температуры Дебая к температуре измерения T (в К);

$\Phi(x)$ – протабулированная функция Дебая, равная:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}, \quad (4)$$

$$\text{где } \xi = \frac{h\omega}{kT}.$$

Для расчета коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов в элементах использовали формулу (1) и (3) соответственно. В качестве значений температуры Дебая для расчета в основном использовали данные [1], которые являются весьма близкими к данным, приведенным в [3, 5]. Отсутствующие данные в [1] брали из [3, 5] (табл. 1).

Таблица 1
Температура Дебая (в К) *d*-элементов Периодической системы Менделеева

Группы										
№	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	VIIIa	VIIIa	Ib	IIb
IV	21 Sc 3d ¹ 4s ² 360	22 Ti 3d ² 4s ² 410	23 V 3d ³ 4s ² 339	24 Cr 3d ⁵ 4s ¹ 357	25 Mn 3d ⁵ 4s ² 450	26 Fe 3d ⁶ 4s ² 478	27 Co 3d ⁷ 4s ² 454	28 Ni 3d ⁸ 4s ² 450	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹ 345	30 Zn 3d ¹⁰ 4s ² 313
V	39 Y 4d ¹ 5s ² 235	40 Zr 4d ² 5s ² 300	41 Nb 4d ⁴ 5s ¹ 276	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹ 380	43 Tc 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹ 580	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹ 450	46 Pd 4d ¹⁰ 264	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹ 225	48 Cd 4d ¹⁰ 5s ² 190
VI	57 La 5d ¹ 6s ² 135	72 Hf 5d ² 6s ² 178	73 Ta 5d ³ 6s ² 240	74 W 5d ⁴ 6s ² 380	75 Re 5d ⁵ 6s ² 415	76 Os 5d ⁶ 6s ² 500	77 Ir 5d ⁷ 6s ² 425	78 Pt 5d ⁹ 6s ¹ 210	79 Au 5d ¹⁰ 6s ¹ 162	80 Hg 5d ¹⁰ 6s ² 80.7

Источник: [1, 3, 5].

В этих работах различия в значениях температуры Дебая элементов лежат в пределах от 0,6 до 6 %. Для некоторых небольших чисел элементов не превышают 11 %. При выборе данных по температуре Дебая θ использовали правило нелинейного плавного уменьшения температуры Дебая элементов в группах с увеличением атомного номера Z , которое установлено в [1].

Результаты расчета коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атома в *d*-элементах IIIa–VIIIa групп представлены на рисунках 1-9. Как видно из рисунков 1-7, у ряда *d*-элементов IIIa–VIII a групп кроме подгрупп Cu и Zn коэффициент квазиупругой силы атома увеличивается, а среднеквадратичная амплитуда уменьшается с увеличением порядкового номера в группах. Обнаруженная закономерность объясняется тем, что согласно [6, 7] в этих группах орбитали *d*-электронов образуют вместе с орбиталями *s*-электронов гибридные *ds*-орбитали, которые определяют силу межатомного взаимодействия. Степень пересечения *ds*-орбиталей растет с увеличением порядкового номера элементов (главного квантового числа валентных электронов).

Следовательно, это приводит к увеличению силы межатомных взаимодействий, что обуславливает увеличение коэффициента квазиупругой силы атомов и уменьшение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов в *d*-элементах с увеличением порядкового номера элемента. Среди групп *d*-элементов подгруппа Sc (III a подгруппа) является единственной, имеющей один электрон во внешней *d* – оболочке ($nd^{1(n+1)s^2}$), то есть в элементах этой подгруппы преобладает количество *s* – электронов, чем *d* – электронов. Поэтому закономерности изменения силовой характеристики этой подгруппы схожи закономерностям *s*-элементов [8].

В благородных металлах (в подгруппе меди) (рис. 8) и подгруппе Zn (рис. 9) эта тенденция изменяется в противоположном направлении. Наблюдается уменьшение коэффициента квазиупругой силы и увеличение среднеквадратичного смещения атома с увеличением порядкового номера элемента (рис. 8, 9).

Атомы подгруппы Cu (меди) в изолированном состоянии имеют внешнюю $d^{10}s$ электронную конфигурацию. Силы связи при образовании кристаллов в этих металлах в значительной мере обеспечиваются *s* – электронами [7].

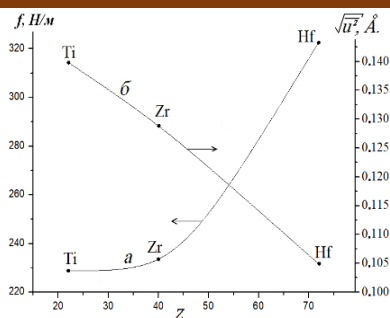


Рис. 1. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах IV а группы (Ti÷Hf)

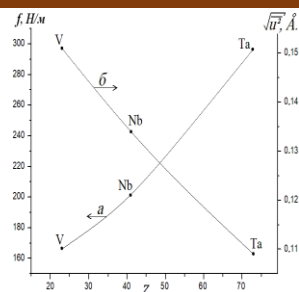


Рис. 2. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах V а группы (V÷Ta)

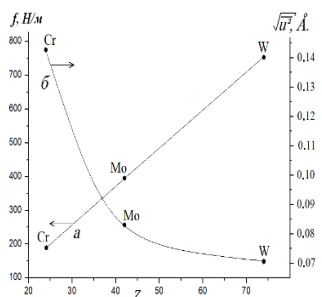


Рис. 3. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VI а группы (Cr÷W)

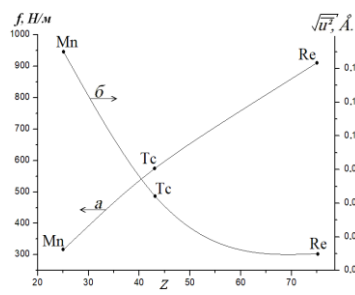


Рис. 4. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VII а группы (Mn÷Re)

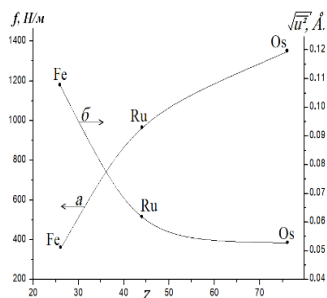


Рис.5. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VIII а группы (Fe÷Os)

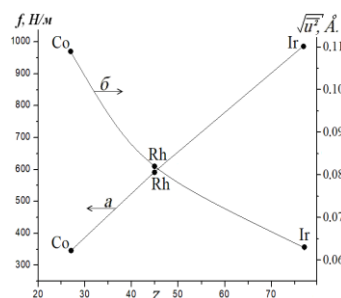


Рис.6. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VIII а группы (Co÷Ir)

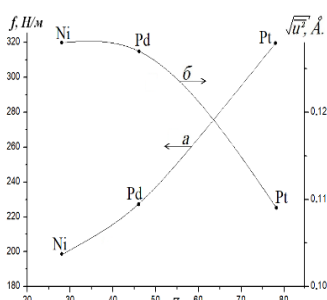


Рис. 7. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VIII а группы (Ni÷Pt)

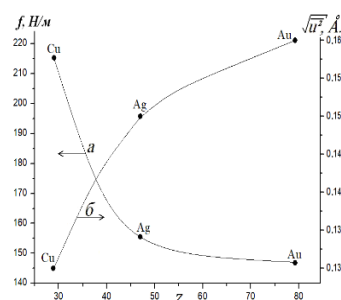


Рис. 8. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах VIII а группы (Cu÷Au)

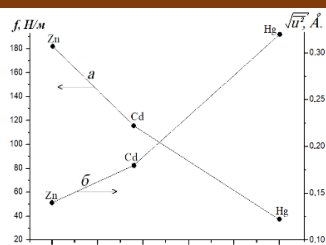


Рис. 9. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды атомов в d -элементах II b группы (Zn-Hg)

В этих металлах происходит понижение энергетической устойчивости s -электронов при переходе от меди к золоту из-за увеличения главного квантового числа. Это приводит к понижению энергетической устойчивости s -электронов при переходе от меди к золоту из-за увеличения расстояния s -электронов от ядра и степени экранирования ядерного заряда внутренними электронами, что приводит к снижению коэффициента квазиупругой силы атома и увеличению среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атома в d -элементах. Действительно, это приводит к снижению модуля нормальной упругости [7] и в том числе, как мы наблюдаем, и коэффициента квазиупругой силы атома. Очевидно, что это приводит к увеличению среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атома в d -элементах данного класса.

Металлы подгруппы цинка (рис. 9) также имеют d 10-валентную подоболочку, которая в конденсированном состоянии нарушается (главным образом за счет возбуждения s^2 -конфигураций) с образованием высокой концентрации разрыхляющих нелокализованных электронов [7], степень разрыхления которых увеличивается с увеличением порядкового номера элемента в данной подгруппе. Естественно, это приводит к ослаблению силы взаимодействия с увеличением порядкового номера элемента в данной подгруппе.

Нелинейный характер изменения силовых характеристик элементов в группах, по-видимому, обусловлен резким увеличением атомной массы элементов от ряда к ряду. Различный ход кривых в группах может быть обусловлен неопре-

деленностью в значениях температуры Дебая и различием кристаллической структуры некоторых элементов в одной группе.

Выводы

1. Вычислены коэффициент квазиупругой силы f и среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов ($\sqrt{u^2}$) через температуру Дебая в d -элементах IIIa–VIIIa подгрупп Периодической системы Менделеева. Показано, что в d -элементах Периодической системы Менделеева, кроме подгрупп Cu и Zn, коэффициент квазиупругой силы атомов увеличивается, а среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов ($\sqrt{u^2}$) с увеличением порядкового номера элементов в группах.

2. Обнаруженная закономерность объяснена конфигурационной моделью веществ, а именно, в этих подгруппах орбитали d -электронов образуют вместе с орбиталями s -электронов гибридные орбитали, степень пересечения которых растет с увеличением порядкового номера элементов и, соответственно, усиливается межатомная сила взаимодействия.

3. В благородных металлах (в группе меди) и подгруппе Zn в противоположность от предыдущих подгрупп d -элементов наблюдается уменьшение коэффициента квазиупругой силы и увеличение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов с увеличением порядкового номера элемента. Силы связи при образовании кристаллов в подгруппах меди в значительной мере обеспечиваются s -электронами. Понижение энергетической устойчивости s -электронов при переходе от меди к золоту

из-за увеличения главного квантового числа (из-за увеличения расстояния s -электронов от ядра) и степени экранирования ядерного заряда внутренними электронами приводит к снижению коэффициента квазиупругой силы атома и увеличению среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атома.

4. Металлы подгруппы цинка также имеют d^{10} -валентную подоболочку, которая в конденсированном состоянии нарушается (главным образом за счет возбуждения s^2 -конфигураций) с образованием высокой концентрации разрыхляющих нелокализованных электронов, степень

разрыхления которых увеличивается с увеличением порядкового номера элемента в данной подгруппе. Это приводит к ослаблению силы взаимодействия атомов с увеличением главного квантового числа s -электронов.

5. Показано, что величина коэффициента квазиупругой силы или среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов правильно отражает характер зависимости межатомных сил связи в d -элементах от конфигурации взаимосвязи орбиталей внешних валентных электронов (от порядкового номера элементов в подгруппах).

Источники и литература

1. Быстрова Т.Г., Федоров Ф.И. Зависимость температуры Дебая от атомного номера // ДАН СССР. – М., 1974. – Т. 215. – № 6. – С. 1333-1336.
2. Новиков В.В. Среднеквадратичные смещения атомов металла и бора в кристаллических решетках гексабаридов редкоземельных металлов // ФТТ. – М., 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 1469-1474.
3. Kittel Ch. Introduction to solid state physics. 8-th edition. – New York: Publ. Jhon Wiley, 2005. – 704 p.
4. Иверенова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 246 с.
5. Свойства элементов / Под. ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
6. Нестеров А.А., Бикяшев Э.А. Теория химического строения и свойства веществ: Учеб. для вузов. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2008. – 120 с.
7. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М.: Наука, 1976. – 319 с.
8. Хидиров И., Рахмонов С. Дж., Махмудов Ш. М. Зависимость коэффициента квазиупругой силы и среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов в s - и p - элементах периодической системы Менделеева от атомного номера в группах // Доклады АН РУ. – Т., 2020. – № 5. – С. 36-41.

Рецензент:

Пайзуллаханов М.С., доктор технических наук, заведующий лабораторией Института материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз.