格能 (U) 可表示为阳离子的晶格能 (U_+) 与阴离子的晶格能(U_-)之积，即

$$U = (\nu_+ U_+)(\nu_- U_-). \quad (1)$$

我们发现，离子的晶格能(U_i)与离子的离子势 ($\phi_i = Z_i/r_i$)、离子电荷(Z_i)之间存在下面的经验关系

$$U_+ = 4.248\phi_+ + 4.194Z_+ + 9.366, \quad (2a)$$

$$U_- = 8.732\phi_- + 12.83Z_- - 7.724. \quad (2b)$$

式(2)代入式(1)得

$$U = (\nu_+\nu_-)(4.248\phi_+ + 4.194Z_+ + 9.366)(8.732\phi_- + 12.83Z_- - 7.724). \quad (3)$$

式(3)即为我们提出的估算离子晶体晶格能(U)的新经验公式，式中晶格能(U)的单位为 $k \cdot J \cdot cm^{-1}$.

利用式(3)，我们估算了碱金属、碱土金属卤化物、氢氧化物、氧化物、硫化物的晶格能. 结果表明，本文的估算结果与实验值的符合程度较好. 在估算的50多种化合物中，误差小于5%的计算结果占94%，平均相对误差为2.01%.

梅 平

(江汉石油学院应用化学系，沙市 434102)

一种描绘原子大小尺寸的半径

Slater 曾考察原子径向电子密度最大值处的半径[1]，发展成为文献中所称的原子 Bragg-Slater 半径[2]；这个半径接近原子共价半径，描述两个原子成键时可以走到多么近.

我们探讨原子大小的另一种量度，称为边界半径，描写两个原子分开多远时化学键实际已经断裂. 以H原子为例，它的电子基态 ϕ_{1s} 有确定的能量 $E_{1s} = -\frac{1}{2}$ a.u.. 电子的能量等于其位能处是电子运动的经典转折点，它的数值 R_{1s} 满足 $-\frac{1}{2} = -1/R_{1s}$，其中左边为能量，右边为电子位能. 显然，$R_{1s} = 2$a.u. $= 1.06$ Å. 我们建议，用 R_{1s} 作为基态H原子大小的一种量度，称为边界半径. R_{1s} 大于H原子中电子运动的经典半径 (1a. u.) 和H原子共价半径(0.37 Å)，小于其 Van der Waals 半径(1.20 Å). 对H原子的各个电子状态 ϕ_{nl}，做类似的假设，其对应边界半径为 $R_{nl} = 2n^2$.

关于多电子原子，也可以进行探索. 这里用一个简单的模型和假设来讨论碱金属原子. 按原子轨道模型，碱金属原子除内部的封闭电子壳层外，外层只有一个 s 轨道上的价电子. 这个电子平均说来离核最远，也最容易被电离. 假设其第一电离能 E_1 的负值为这个 s 电子的能量，并且在原子边界附近，内层电子起到了完全的屏蔽作用. 类似于H原子的讨论，定义它的边界半径 R 满足 $-E_1 = -\frac{1}{R}$，得到的数值列于表1，它与共价金属半径有较好的线性关系.

表1 第一主族原子的边界半径 R 和共价金属半径 r_{CM}[2]

原子	H	Li	Na	K	Rb	Cs
R(Å)	1.06	2.67	2.80	3.32	3.45	3.70
r_{CM}(Å)	0.37	1.52	1.86	2.27	2.48	2.65

参 考 文 献

[1] Slater, J. C., *J. Chem. Phys.*, **41**(1964), 3199.

[2] Moeller, T., *Inorganic Chemistry* (A Modern Introduction), John Willey & Sons, New York, 1982, 70.

杨忠志 牛淑云

(吉林大学理论化学研究所、化学系，长春 130023)