

# NOWOCZESNE SPOJRZENIE NA KONFIGURACJE ELEKTRONOWE I UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW, CZYLI O EFEKTACH RELATYWISTYCZNYCH W CHEMII

## A MODERN LOOK AT ELECTRON CONFIGURATIONS AND THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS, OR RELATIVISTIC EFFECTS IN CHEMISTRY

**Marek Orlik**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,  
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej  
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Nierelatywistyczna mechanika kwantowa a konfiguracje elektronowe
  - 1.1. Energie orbitali w atomach wieloelektronowych
  - 1.2. Energie konfiguracji elektronowych atomów i jonów
2. Relatywistyczna mechanika kwantowa a konfiguracje elektronowe
  - 2.1. Wpływ sprzężeń spinowo-orbitalnych na energie orbitali
  - 2.2. Efekty relatywistyczne w atomach „ciężkich” pierwiastków
    - 2.2.1. Pierwotne i wtórne skalarne efekty relatywistyczne
    - 2.2.2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości chemiczne pierwiastków i ich związków
3. Perspektywy i granice rozwoju układu okresowego pierwiastków

Uwagi końcowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---



**Prof. dr hab. Marek Orlik**, absolwent i profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest fizykochemikiem, którego zainteresowania naukowe ewoluowały od badań mechanizmów reakcji elektrodowych związków kompleksowych (doktorat 1990 r, promotor: Prof. dr hab. Z. Galus), poprzez kinetykę szybkich reakcji elektrodowych, do dynamiki nieliniowej w układach chemicznych i elektrochemicznych (habilitacja 2001 r, tytuł nauk. profesora 2010 r). Przebywał na stypendiach na Uniwersytecie J. Keplera w Linzu (Austria) w zespole Prof. dr. G. Gritznera, był stypendystą (1996-1998 r.) Fundacji Humboldta w Instytucie Fritza Habera w Berlinie, w zespole Dr. K. Doblhofer i Prof. dr. G. Ertla. Poza kilkudziesięcioma oryginalnymi i przeglądowymi publikacjami naukowymi jest m. in. autorem monografii „*Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*” (WNT 1996) oraz dwutomowej monografii „*Self-organization in electrochemical systems*” (Springer 2012). Prowadzi wykłady z chemii ogólnej, nieorganicznej oraz z kinetyki chemicznej z dynamiką nieliniową. Zaangażowany w promowanie edukacji chemicznej, jest obecnie przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a także redaktorem naczelnym czasopisma „*Chemia w Szkole*”.



<https://orcid.org/0000-0002-1146-6573>

## ABSTRACT

The article describes in an accessible, conceptual way various types of relativistic effects, which are an important part of modern chemical education, practically absent in textbooks, however allowing for a better understanding of the properties of chemical elements and their compounds. This description was preceded by a concise non-relativistic characterization of electrons in multi-electron atoms, in terms of radial probability densities, in order to explain the dependence of electron energies on the principal ( $n$ ) and orbital ( $l$ ) quantum numbers. The results of recent quantum chemical calculations are discussed, which show the improved energy sequence of  $ns$  and  $(n-1)d$  orbitals in transition elements and explain the electron configurations of both neutral atoms and cations of the  $3d$  and  $4d$  block elements. The description of the relativistic effects begins with early Dirac concept of spin-orbit coupling as causing the splitting of the degenerate  $p$ ,  $d$  and  $f$  orbitals for two sets of spinors. The role of this splitting in the stability of the respective oxidation states of the cations is discussed. Another important type of relativistic effects, confirmed only in the 1970s, operates in atoms of high nuclear charge (starting from 6. period) in which electrons move at a speed close to the speed of light. The resulting relativistic increase in the mass of the moving electron causes the stabilization of  $s$  and  $p$  orbitals, and destabilization of  $d$  and  $f$  orbitals. Representative examples of the influence of all relativistic effects on the properties of elements and their compounds are given (including mercury liquidity or the color of gold). In particular, relativistic effects specific for blocks  $5d$ ,  $6p$ ,  $4f$ ,  $5f$ ,  $6d$ , and  $7p$  were discussed. The possibilities of predicting further expansion of the periodic table with elements up to the atomic number of about 170 are outlined, based on taking into account both the relativistic effects for electrons and the stability of superheavy atomic nuclei. The article is addressed to chemists of all branches of this discipline.

Keywords: periodicity law, Moseley's law, electronic configurations, spin-orbit couplings, relativistic effects, periodic table of the elements

Słowa kluczowe: prawo okresowości, prawo Moseleya, konfiguracje elektronowe, sprzężenia spin-orbita, efekty relatywistyczne, układ okresowy pierwiastków

---

---

### WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

Symbol	Znaczenie
$n$	główna liczba kwantowa
$l$	poboczna liczba kwantowa
$m$	magnetyczna liczba kwantowa
$s$	spinowa liczba kwantowa ( $\frac{1}{2}$ )
$m_s$	magnetyczna liczba spinowa ( $\pm \frac{1}{2}$ )
$e$	ładunek elementarny
$Z$	liczba atomowa pierwiastka
$Z_{ef} = Z - s$	efektywny ładunek jądra atomowego, mniejszy od $Z$ o stałą ekranowania $s$ (w jednostkach ładunku elementarnego $e$ ).
$h$	stała Plancka
$\hbar$	$h/2\pi$
$\nu$	częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego
$a, b$	empiryczne stałe w równaniu Moseleya $\nu^{1/2} = a(Z-b)$
$E, \varepsilon$	całkowita energia elektronu w atomie
$r$	odległość elektronu od jądra atomowego
$v$	prędkość ruchu elektronu w atomie
$c$	prędkość światła
$m_{e,0}$	masa spoczynkowa elektronu
$m_e$	masa relatywistyczna elektronu
$e$	ładunek elementarny
$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$	wektor $\mathbf{J}$ sprzężenia wektorów $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ typu Russella-Saundersa
$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$	wektor $\mathbf{j}$ sprzężenia spin-orbita wektorów $\mathbf{l}$ i $\mathbf{s}$ typu $j-j$
$j$	liczba kwantowa całkowitego momentu pędu elektronu
$s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}$	symbole spinorów (orbitali) powstających w wyniku sprzężeń spinowo-orbitalnych
$\varepsilon_0$	przenikalność elektryczna próżni

## WPROWADZENIE

Niniejsze opracowanie powstało na podstawie moich akademickich wykładów z „Chemii Nieorganicznej” oraz trzech prezentacji, wygłoszonych w latach 2019 i 2021 w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego oraz na Politechnice Warszawskiej, w ramach seminarium Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, pod tytułem „Triumf wiedzy i intuicji, czyli o ewolucji systemów klasyfikacji pierwiastków chemicznych”. Okazją do wzrostu zainteresowania tymi zagadnieniami były obchody 150. rocznicy opublikowania przez Dymitra Mendelejewa (1834-1907) jego pierwszej wersji układu okresowego, w ramach których Zgromadzenie Ogólne Narodów Zjednoczonych uznało rok 2019 za „Międzynarodowy Rok Układu Okresowego Pierwiastków”.

W szczególny sposób znaczenie prac Mendelejewa ujął Polski Komitet ds. UNESCO, pisząc: *„Układ okresowy pierwiastków chemicznych jest czymś więcej niż tylko katalogiem wszystkich znanych pierwiastków we wszechświecie. Stanowi on w istocie okno na wszechświat, pomagające ujrzeć go w pełnym wymiarze i zrozumieć sposób jego funkcjonowania.”* [1]. John Emsley, w swoim niezwykłym kompendium pierwiastków chemicznych [2] uznał, że układ okresowy będzie funkcjonować tak długo, jak długo będą trwały badania w dziedzinie chemii i – co więcej - jeśli pewnego dnia nawiążemy kontakt z inną częścią wszechświata, to z pewnością kwestią wspólną dla obu kultur będzie uporządkowany system pierwiastków jako natychmiast rozpoznawalny przez obie inteligentne formy życia.

Przytoczone wyżej sformułowania pokazują, iż układ okresowy pierwiastków jest jedną z tych kluczowych konstrukcji intelektualnych, które powinny być znane oraz w miarę możliwości rozumiane tak przez przyrodników różnych specjalności, jak i humanistów. Jednak trzeba zdawać sobie sprawę również z tego, że ta fundamentalna konstrukcja, nawet z uwzględnieniem wszystkich jej dotychczasowych korekt, wymaga ciągłej konfrontacji z nowymi osiągnięciami nauki, w szczególności – chemii teoretycznej. W ciągu ostatniego półwiecza nasza wiedza o konfiguracjach elektronowych i czynnikach na nią wpływających uległa bowiem pogłębieniu w tak istotnym stopniu, że tradycyjny układ okresowy, choć nadal bardzo użyteczny, jawi się już jako raczej uproszczony system klasyfikacji pierwiastków, nieujawniający wielu niuansów konfiguracji elektronowych. Ponadto, w związku z prawdopodobnym syntetyzowaniem kolejnych nowych pierwiastków układ okresowy będzie podlegał rozbudowie, której granic nie można przewidzieć bez odwołania się właśnie do najnowszych osiągnięć naukowych.

Zasadniczym celem tego opracowania jest zatem zaznajomienie chemików różnych specjalności z aktualnym stanem wiedzy na temat konfiguracji elektronowych, ze szczególnym uwzględnieniem **efektów relatywistycznych**, w tym takich, których potwierdzenie w latach 70-tych ubiegłego wieku powinno już dawno zrewolucjonizować treść podręczników chemii nieorganicznej, ale niestety dotychczas tak się nie stało. Pre-

zentowane opracowanie jest próbą wypełnienia tej istotnej luki w edukacji chemicznej w sposób postrzegany nie przez chemika-teoretyka, lecz fizykochemika-nieorganika.

W toku analizy niniejszego opracowania niejednokrotnie może pojawić się pytanie, czy postęp w rozwoju systemów klasyfikacji pierwiastków, przekładających się na analizę konfiguracji elektronowych, to domena tylko chemii, czy także fizyki. Podobno fizyk Ernest Rutherford (1871 – 1937) twierdził [3], iż „istnieją tylko dwa rodzaje nauki: fizyka i kolekcjonowanie znaczków”, co jednak nie przeszkodziło mu w roku 1908 w odebraniu Nagrody Nobla z... chemii. Myślę, że przedstawione poniżej opracowanie pokaże po raz kolejny skądinąd dość oczywistą tezę, że granica między tymi dwiema dziedzinami nauki jest nieostra.

## 1. NIERELATYWISTYCZNA MECHANIKA KWANTOWA A KONFIGURACJE ELEKTRONOWE

### 1.1. ENERGIE ORBITALI W ATOMACH WIELOELEKTRONOWYCH

Jak wiadomo, prawo okresowości D. Mendelejewa z 1869 r., choć w oryginalnej wersji postulowało nie do końca ściśle porządkowanie pierwiastków według ich rosnącej masy atomowej, pozwoliło jednak na skonstruowanie pierwszych wersji układu okresowego jeszcze przed powstaniem chemii kwantowej. Z kolei przełomowe eksperymenty Henry'ego Moseleya (1887 - 1915) z 1913 roku [4] stworzyły przesłanki do uszeregowania pierwiastków w kolejności odpowiadającej monotonicznej zmienności ich widm rentgenowskich. Nadały one tej sekwencji ścisły opis w postaci liniowej zależności między  $\nu^{1/2}$  ( $\nu$  - częstotliwość emitowanego przez pierwiastek promieniowania rentgenowskiego) a charakterystyką tego pierwiastka polegającą na przypisaniu mu odpowiedniej liczby porządkowej  $Z$ :  $\nu^{1/2} = a(Z-b)$ . Rychłe powstanie i rozwój chemii kwantowej, w tym sformułowanie równania Schrödingera (1926 r.), pozwoliło na zrozumienie źródła skorygowanego prawa okresowości jako konsekwencji periodycznej zmienności konfiguracji elektronowych atomów, uszeregowanych według liczby  $Z$  interpretowanej jako liczba protonów w jądrze atomowym. Oddajmy sprawiedliwość – było to zgodne z wcześniejszymi koncepcjami m. in. Antoniusa van den Broeka (1870 - 1926). Pozwoliło to opracować rozwinięte wersje układu okresowego z podziałem na bloki  $s$ ,  $p$ ,  $d$  i  $f$ , przy czym kolejność pierwiastków je tworzących odpowiadać miała tzw. regule Madelunga [3]:

$$ns, (n-2)f, (n-1)d, np \quad (1)$$

Ta prosta w formie sekwencja, odzwierciedlająca zasadniczą strukturę układu okresowego w jego dzisiejszej (rekomendowanej także przez IUPAC) formie, nie

uwzględnia jednak odbiegających od niej wyjątków w zapisie konfiguracji niektórych pierwiastków, a ponadto sugeruje nieprawidłową (w niektórych obszarach) kolejność energetyczną poszczególnych orbitali<sup>1</sup>. Pozostawiając na razie tę kwestię do wyjaśnienia w dalszej części tekstu, przypomnijmy, jak nierelatywistyczna mechanika kwantowa, oparta na rozwiązaniach równania Schrödingera (a nie na nieco późniejszych, opisanych w 1928 r., relatywistycznych równaniach Diraca), tłumaczy ogólną zależność energii elektronów w atomach wieloelektronowych od pobocznej liczby kwantowej, dla danej wartości głównej liczby  $n$ :  $ns < np < nd < nf$ .

Przeanalizujmy przykładowo przyczyny różnic między energiami orbitali  $3s$ ,  $3p$  i  $3d$ , przy czym analogiczny sposób rozumowania dotyczyłby orbitali  $2s$  i  $2p$  albo  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  i  $4f$ . Rozpatrzmy zatem atom wieloelektronowy z jądrem o ładunku  $Z$ , w którym elektrony walencyjne w stanie podstawowym opisane są główną liczbą kwantową  $n=3$ . Promienie orbitali  $1s$  i  $2s$  oraz  $2p$ , obliczone na podstawie przestrzennego rozkładu ich radialnych gęstości prawdopodobieństwa, są znacznie mniejsze niż dla  $n = 3$  i w tym sensie elektrony o  $n = 1$  i  $n = 2$  są geometrycznie wewnętrzne, stanowiąc istotną część tzw. rdzenia atomowego. Umowną geometryczną granicę tego rdzenia pokazują zacienione prostokąty na rys. 1. Elektrony, które nie znajdują się w bezpośredniej bliskości jądra atomowego, doznają więc przyciągania przez jądro o ładunku  $Z$  zmniejszonym przez odpychające oddziaływanie wewnętrznych elektronów, które w tym sensie ekranują jądro. Całkowita energia zewnętrznych elektronów może być formalnie wyrażona proporcją:

$$E \sim - \frac{Z_{ef}}{r} \quad (2)$$

gdzie  $r$  jest odległością elektronu od jądra atomowego o efektywnym ładunku  $Z_{ef}$ , będącym całkowitym ładunkiem  $Z$ , pomniejszonym o stałą ekranowania  $s$ :  $Z_{ef} = Z - s$ . zgodnie z formalizmem stosowanym m. in. w tzw. orbitalach Slater'a.

Dla ustalonej wartości  $r$  energia wybranego elektronu w atomie pozostawałaby stała. Jednak przestrzenny rozkład funkcji falowych Schrödingera jest bardziej złożony niż postulowała to teoria Bohra dla atomu wodoropodobnego. Jak pokazuje przebieg radialnych gęstości prawdopodobieństwa dla orbitali  $3s$ ,  $3p$  i  $3d$  (rys. 1),

<sup>1</sup> w tym opracowaniu konfiguracje elektronowe będą podawane, zgodnie z obecnie rekomendacjami, nie w wersji Madelunga (1), lecz w notacji „spektroskopowej”, w której orbitale łączone są w grupy o tej samej głównej liczbie kwantowej  $n$  i szeregowane zgodnie ze wzrostem tej liczby. Taki zapis odpowiada odwróconej kolejności odbierania elektronów od atomu w procesie jonizacji.

osiągają one niezerowe wartości także w pobliżu jądra atomowego. Decydujące jest to, że różny stopień penetracji rdzenia atomowego przekłada się na różną energię orbitali  $3s$ ,  $3p$  i  $3d$ . Szczególnie silne zbliżenie elektronu  $3s$  (ogólnie –  $ns$ ) do jądra, zilustrowane małym lokalnym maksimum  $P(r)$  w pobliżu praktycznie nieosłoniętego jądra atomowego, stanowi relatywnie największy wkład do obniżenia całkowitej energii elektronu, zarówno poprzez słabe ekranowanie jądra, czyli względnie wysoką wartość  $Z-s$ , jak i małą wtedy odległość  $r$  elektronu  $3s$  od niego. Orbital  $3p$  ma z analogicznych powodów nieco wyższą, a orbital  $3d$  – najwyższą energię<sup>2</sup>.

Ciekawostką o znaczeniu już dziś historycznym jest to, że w istocie analogiczne wyjaśnienie istnienia podpoziomów energetycznych, ujawniające się w widmach pierwiastków wieloelektronowych, proponował Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951). Rozwinął on model atomu Bohra o orbity eliptyczne, o różnym stopniu wyciągnięcia, tak aby elektrony, przypisywane podpoziomowi  $s$  mogły przejściowo przebywać najbliżej nieekranowanego jądra atomowego, a elektrony z podpoziomu  $d$  miały najmniejsze możliwości penetrowania wewnętrznych obszarów rdzenia atomowego (rys. 2).

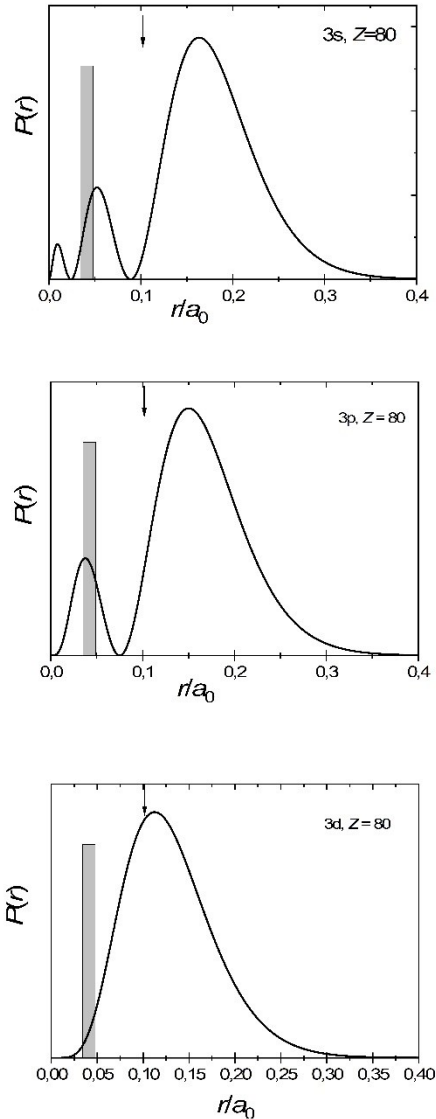
Interesujące może być także to, że właśnie z tych koncepcji wywodzi się późniejsze oznaczenie orbitali  $s$ ,  $p$ ,  $d$  i  $f$ , pochodzące od angielskich opisów prążków widmowych: *sharp* (ostry), *principal* (główny), *diffuse* (rozmyty) i *fundamental* (podstawowy) [3].

Trzeba zarazem przyznać, że Sommerfeld był także jednym z pionierów rozważań o roli efektów relatywistycznych w energiach elektronów w atomach. Starając się wyjaśnić subtelną strukturę widma najprostszego, jednoelektronowego atomu - wodoru, postulował, iż elektrony krążące po orbitach eliptycznych, w chwilach zbliżenia się do jądra atomowego będą ulegały największemu przyspieszeniu, prowadzącemu wtedy do relatywistycznego przyrostu ich masy, co najbardziej obniży ich energię, w porównaniu z orbitami kołowymi [6].

---

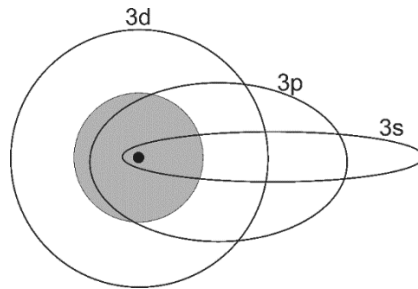
<sup>2</sup> Dla atomu *jednoelektronowego* (np. dla atomu wodoru o elektronie wzbudzonym do poziomu o  $n = 3$ ), który nie odczuwałby ekranowania jądra, wszystkim pokazanym na rys. 1 przebiegom radialnych gęstości prawdopodobieństwa, odpowiadałaby – w ramach koncepcji Schrödingera - dokładnie taka sama energia. Byłaby ona także zgodna z teorią Bohra i określona jednoznacznie przez jedyną w nim występującą główną liczbę kwantową  $n$ .





Rysunek 1. Zestawienie radialnych gęstości prawdopodobieństwa  $P(r)$  obliczonych dla przykładowych nierelatywistycznych wodoropodobnych orbitali  $3s$ ,  $3p_z$  i  $3d_{xz}$ , pokazujące różny stopień penetrowania przez nie strefy elektronów wewnętrznych (do  $n = 2$  włącznie), o granicy umownie symbolizowanej prostokątnymi zaciemnionymi obszarami. Pionowe strzałki wskazują wartości promieni orbity w wodoropodobnym atomie Bohra dla  $Z = 80$  i  $n = 3$  (na podst [3, 5] i obliczeń własnych autora)

Figure 1. List of radial probability densities calculated for the example  $3s$ ,  $3p_z$  and  $3d_{xz}$  non-relativistic hydrogenic orbitals, showing their different degree of penetration of the inner electron zone (up to  $n = 2$  inclusive), with the boundary conventionally symbolized by rectangular shaded areas. The vertical arrows indicate the values of the radii of the orbit in the hydrogenic Bohr atom for  $Z = 80$  and  $n = 3$  (based on [3, 5] and author's own calculations)



Rysunek 2. Zastosowanie historycznej koncepcji Sommerfelda kołowych i eliptycznych orbit elektronów walencyjnych, w różnym stopniu wnikających do warstwy wewnętrznych elektronów (rdzenia atomowego), do wyjaśnienia ujawnianych w widmach podpoziomów energetycznych, równoważne późniejszemu przypisaniu orbitalom  $s$ ,  $p$  i  $d$  różnych energii w wyniku różnego zakresu penetracji rdzenia atomowego (na podst. [3], por. rys. 1)

Figure 2. Application of Sommerfeld's historical concept of circular and elliptical electron orbits of valence electrons, entering to varying extent the zone of inner electrons (atomic core), for explanation of energetic sublevels revealed in electronic spectra, as equivalent to the subsequent assignment of different energies to the  $s$ ,  $p$ , and  $d$  orbitals as a result of various degrees of their penetration of the atomic core (based on [3], cf. Fig. 1)

## 1.2. ENERGIE KONFIGURACJI ELEKTRONOWYCH ATOMÓW I JONÓW

Tradycyjna sekwencja Madelunga (1) sugeruje, że np. w 4. okresie energia orbitali  $3d$  jest *zawsze* wyższa od energii orbitali  $4s$ . Jednak nowsze obliczenia kwantowochemiczne [7-10] pokazały, że ma to miejsce jedynie w bloku  $4s$  [9]:

$$\text{K: } 3p \ll 4s < 4p \ll \mathbf{3d} < \dots \quad (3)$$

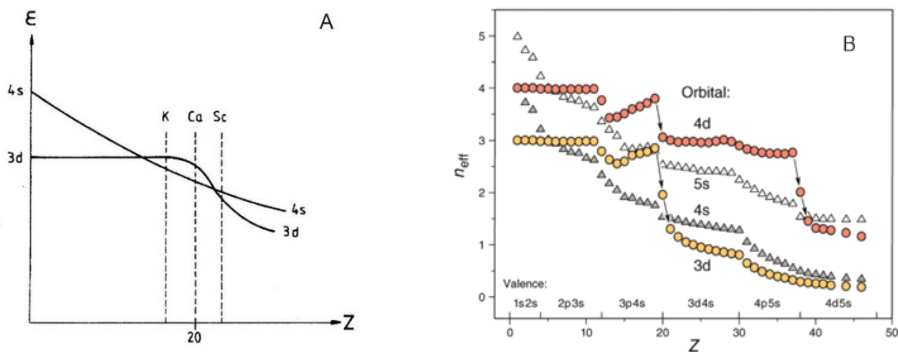
$$\text{Ca: } 3p \ll 4s < \mathbf{3d} < 4p \ll \dots \quad (4)$$

$$\text{Sc i następne: } 3p \ll \mathbf{3d} < 4s < 4p \ll \dots \quad (5)$$

Sekwencje te pozostają oczywiście w zgodzie z dotychczas akceptowanymi konfiguracjami stanu podstawowego  $4s^1$  dla K i  $4s^2$  dla Ca, ale począwszy od skandium następuje inwersja energii orbitali  $4s$  i  $3d$ , a co więcej - powstająca między nimi różnica energii narasta ze wzrostem  $Z$  (rys. 3-A). Istotne jest również znaczne obniżenie energii orbitali  $3d$  w porównaniu z  $4s$  już na początku bloku  $3d$ . Bardziej szczegółowy rys. 3-B pokazuje, że analogiczny efekt dotyczy także orbitali  $4d$  w zestawieniu z  $5s$ . Określany on jest mianem *kolapsu orbitali d*, którego źródłem jest gra czynników wynikających z: (1) przyciągania elektronów przez jądro atomowe, (2) nieidealnego ekranowania tego jądra przez wewnętrzne elektrony, a także z (3) wpływu na energię elektronów poprzez tzw. efektywny potencjał, wynikający ze współlistnienia sił elektrostatycznych i sił odśrodkowych działających

na poruszający się wokół jądra elektron (analogicznie do klasycznego opisu ruchu po okręgu ciała mającego moment pędu i podlegającego działaniu siły centralnej). W atomie wektor moment pędu elektronu  $L$  jest skwantowany poprzez relację opisującą kwadrat jego długości jako  $l(l+1)\hbar^2$ , z czego wynika, że dla elektronów  $d$  ( $l=2$ ) wartość  $L^2$  jest większa od zera, właściwie jedynie elektronom  $s$  ( $l=0$ ).

W świetle diagramów energii z rys. 3-A i 3-B kluczowe dla każdego chemika staje się pytanie, dlaczego konfiguracja stanu podstawowego skandu to  $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ , a nie np.  $[\text{Ar}] 3d^3$  lub  $[\text{Ar}] 3d^2 4s^1$ . Należy jednak odróżniać energię nieobsadzonych orbitali od całkowitej energii elektronów o danej konfiguracji (czyli od *energii konfiguracji*), w której należy uwzględnić także dodatni wkład od wzajemnego odpychania się elektronów. Zgodnie z obliczeniami [7] puste orbitale  $4s$  mają w bloku  $3d$  co prawda wyższą energię niż orbitale  $3d$ , ale mają też większe rozmiary przestrzenne (w przybliżeniu proporcjonalne do  $n^2$ ), co sprawia, że 2 elektrony  $4s^2$  odpychają się słabiej niż na poziomie  $3d$ .



Rysunek 3. (A) Schematyczny częściowy diagram energii orbitali ( $\varepsilon$ ) w funkcji ładunku jądra atomowego ( $Z$ ) dla atomów elektrobojętnych. Przedruk za zgodą z [7]. Copyright 1994 American Chemical Society. (B) Kolaps energetyczny orbitali  $d$  (wskazany strzałkami) swobodnych, elektrobojętnych atomów na początku szeregów pierwiastków przejściowych.  $Z$  oznacza ładunek jądra atomowego, symbole orbitali powyżej osi odciętych wskazują wypełnienie odpowiednich powłok ( $4s$  i  $5s$  są podwójnie zapełnione, przed i po częściowym zapełnieniu orbitali  $d$ ). Energie orbitali  $\varepsilon$  reprezentowane są przez efektywne liczby kwantowe  $n_{\text{eff}} = 1/(\sqrt{|\varepsilon|/13,606 \text{ eV}})$ . Komentarz: promienie orbitali zmieniają się w podobny sposób, szczególnie podane są w [10]. Przedruk za zgodą z [9]. Copyright 2010 American Chemical Society

Figure 3. (A) Schematic and partial orbital energy ( $\varepsilon$ )-diagram as a function of nuclear charge ( $Z$ ) for the neutral atoms. Reprinted with permission from [7]. Copyright 1994 American Chemical Society; (B) Energetic  $d$ -orbital collapse (indicated by arrows) of free neutral atoms at the beginning of the transition rows.  $Z$  is the nuclear charge; the orbital symbols above the abscissa indicate shell closing ( $4s$  and  $5s$  are filled up twice, before and after the intermediate  $d$  filling). The orbital energies  $\varepsilon$  are represented by the effective quantum numbers  $n_{\text{eff}} = 1/(\sqrt{|\varepsilon|/13,606 \text{ eV}})$ . The orbital radii vary similarly; for details, see ref. 10. Reprinted with permission from [9]. Copyright 2010 American Chemical Society

Z tego powodu wypadkowa energia konfiguracji elektronowej skandu  $3d^14s^2$  okazuje się niższa niż energia konfiguracji  $3d^3$  lub  $3d^24s^1$ , zgodnie z szeregiem rosnącego wkładu od energii odpychania międzyelektronowego [7]:

$$4s, 4s < 4s, 3d < 3d, 3d \quad (6)$$

W świetle takich rozważań „promocja” elektronu z orbitalu  $4s$  na  $3d$ , np. dla Cr lub Cu oznacza jego przejście na poziom o niższej energii. W przypadku tych dwóch w/w pierwiastków, w wyniku gry różnych czynników energetycznie bardziej korzystna jest konfiguracja  $3d$ , odpowiednio, w połowie zapełniona  $[Ar]3d^54s^1$  i zamkniętopowłokowa  $[Ar]3d^{10}4s^1$ . Podobnie, dla pierwiastków przejściowych 5. okresu dominuje (począwszy od niobu) konfiguracja typu  $[Kr]4d^n5s^1$ , co oznacza, iż odległość energetyczna między  $4d$  i  $5s$  zmieniła się w taki sposób, że wyniesienie drugiego (lub nawet tylko jednego dla Pd o konfiguracji  $[Kr]4d^{10}5s^0$ ) elektronu na poziom  $5s$ , o energii wyższej od  $4d$ , byłoby energetycznie niekorzystne. Powrót do konfiguracji typu  $[Xe]5d^n6s^2$  dla pierwszych pierwiastków 6. okresu to kwestia bardziej złożona, wymagająca uwzględnienia opisanych w dalszej części tekstu *efektów relatywistycznych*.

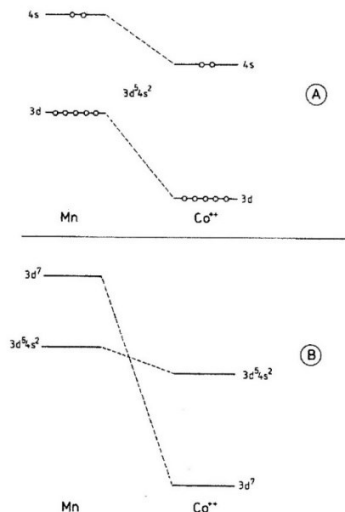
Jednocześnie ze skorygowaną relacją  $E(4s) > E(3d)$  w bloku  $3d$ , zmianie musiało ulec wyjaśnienie przyczyny przyjmowania przez kationy metali przejściowych konfiguracji stanu podstawowego  $(n-1)d^mns^0$  zamiast  $(n-1)d^{m-2}ns^2$ . W miejsce postulowanej wcześniej [11] inwersji energetycznej orbitali  $4s$  i  $3d$ , która miała nastąpić dopiero w miarę wzrostu stopnia utlenienia atomu metalu bloku  $d$ , obecnie [7] wskazuje się, iż poziom  $4s$  także w kationach ma zawsze wyższą energię niż  $3d$ . Jednak w wyniku jonizacji atomów, gdy rośnie efektywny ładunek ( $Z-s$ ) coraz słabiej wtedy ekranowanego jądra atomowego, energia elektronów na orbitalu zarówno  $4s$ , jak i  $3d$  się obniża, ale obniżenie to jest większe dla  $3d$ , ponieważ znaczna część opisującej go radialnej gęstości prawdopodobieństwa  $P(r)$  przypada znacznie bliżej jądra atomowego niż dla  $4s$ . Powyżej pewnej krytycznej różnicy energii 4s i 3d w kationie, przeniesienie elektronów na orbitale  $3d$  okazuje się więc energetycznie bardziej korzystne niż ich pozostawianie na orbitalach  $4s$ , nadal bardziej rozbudowanych przestrzennie, ale mających coraz wyższą (względem  $3d$ ) energię.

Podsumujmy powyższe rozważania konkretnymi przykładami. W elektroobojętym atomie manganu 7 elektronów przyjmuje konfigurację stanu podstawowego  $3d^54s^2$ , a konfiguracja  $3d^7$  odpowiada stanowi wzbudzonemu, mimo że puste orbitale  $3d$  mają niższą energię niż orbitale  $4s$ . Z kolei w kationie  $Co^{2+}$  o tej samej liczbie 7 elektronów walencyjnych różnica energii między orbitalami  $3d$  i  $4s$  jest na tyle powiększona na korzyść  $3d$ , że najniższą energię ma konfiguracja  $3d^7$ ,

a nie  $3d^5 4s^2$  lub  $3d^6 4s^1$  (rys. 4) [7]. Analogicznie, na podstawie powyższych rozważań można wskazać schemat procesu odwrotnego do jonizacji, np.:  $\text{Sc}^{3+} (3d^0 4s^0) \rightarrow \text{Sc}^{2+} 3d^1 4s^0 \rightarrow \text{Sc}^+ 3d^1 4s^1 \rightarrow \text{Sc}^0 3d^1 4s^2$ . Zatem tylko pierwszy elektron jest wprowadzany do  $\text{Sc}^{3+}$  na najniższy poziom energetyczny  $3d$ , ale już następny na podpoziom  $4s$  i kolejny także, dla zminimalizowania odpychania międzyelektronowego [9].

Należy zwrócić także uwagę na to, że konfiguracje elektronowe swobodnych atomów i jonów mogą różnić się od ich konfiguracji w realnym otoczeniu chemicznym. Przykładowo, jak podaje W. H. E. Schwarz [9], wolny atom niklu(0) w kryształ metalicznym Ni lub w cząsteczce karbonyliku niklu(0) powinien mieć konfigurację  $3d^{10}$ , a w postaci swobodnych atomów:  $3d^9 4s^1$ , podczas gdy tradycyjnie przyjmowana konfiguracja stanu podstawowego  $3d^8 4s^2$  miałaby energię wyższą o ok. 100 kJ/mol (ok. 1 eV)! Inny podawany przejaw zakłócenia sytuacji elektronów w atomie odwołuje się do chromu, z którego „trywialnej” konfiguracji Cr ( $3d^5 4s^1$ ) może wyłonić się spektrum 504 różnych stanów z 74 zdegenerowanymi poziomami, pokrywającymi zakres energetyczny kilkuset kJ/mol [9].

Powyższe rozważania stanowią istotną część dyskusowanej od wielu lat nietrywialnej problematyki konfiguracji elektronowych w atomach i jonach, ujmowanej często niemiecko-anglojęzycznym terminem *Aufbau principle* [7 - 13]. Tytułem podsumowania można zestawzić 5 zasadniczych czynników decydujących o konfiguracjach atomów metali przejściowych [9]:



Rysunek 4. (A) Porównanie orbitali  $3d$  i  $4s$  w konfiguracji  $3d^5 4s^2$  Mn (po lewej stronie) i  $\text{Co}^{2+}$  (po prawej). (B) Inwersja energii konfiguracji  $3d^5 4s^2$  i  $3d^7$  między Mn (po lewej stronie) i  $\text{Co}^{2+}$  (po prawej). Przedruk za zgodą z [7]. Copyright American Chemical Society 1994

Figure 4. (A) Comparison of the  $3d$  and  $4s$  orbitals in the  $3d^5 4s^2$  configuration of Mn (left) and  $\text{Co}^{2+}$  (right). (B) Inversion of the configuration energies of  $3d^5 4s^2$  and  $3d^7$  between Mn (left) and  $\text{Co}^{2+}$  (right). Reprinted with permission from [7]. Copyright 1994 American Chemical Society

- (1) kolaps energetyczny orbitali  $d$
- (2) odpychanie między elektronami  $ns$  i  $(n-1)d$
- (3) destabilizacja zewnętrznych przestrzennie orbitali (tzw. orbitali Rydberga) przy oddziaływaniu z innymi atomami, co powoduje przeniesienie elektronów np. z  $4s$  na  $3d$  w połączeniach;
- (4) zmiana konfiguracji elektronowej atomu w stanie związanym poprzez zakłócenie ruchu elektronów
- (5) wpływ **efektów relatywistycznych**, którym poświęcona będzie dalsza część tej pracy.

## 2. RELATYWISTYCZNA MECHANIKA KWANTOWA A KONFIGURACJE ELEKTRONOWE

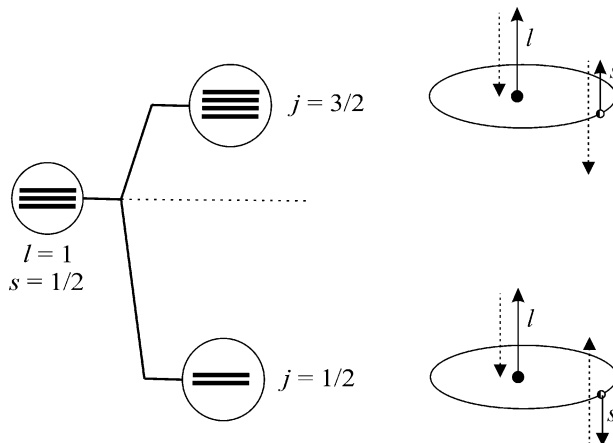
### 2.1. WPŁYW SPRĘŻEŃ SPINOWO-ORBITALNYCH NA ENERGIE ORBITALI

Kolejnym krokiem służącym zrozumieniu konfiguracji elektronowych atomów i jonów stało się uwzględnienie osiągnięć szczególnej teorii względności Einsteina, poprzez narzucenie ograniczenia na prędkość światła do wartości ok.  $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>. Rozszerzenia koncepcji Schrödingera o pierwszą grupę efektów relatywistycznej natury dokonał już w 1928 r. P. Dirac, tworząc podwaliny pod relatywistyczną mechanikę kwantową. Od strony empirycznej konieczność rozwijania oryginalnej idei Schrödingera, w której pierwotnie nie pojawiało się pojęcie spinu elektronu, wynikała z analizy subtelnej struktury elektronowych widm pierwiastków – np. żółta linia widmowa D sodu jest w istocie dubletem<sup>3</sup> odpowiadającym długościom fal 589,8 nm oraz 589,2 nm [14]. Odpowiadają one przejściom między termami:  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  oraz  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ .

Dla wyjaśnienia tego zjawiska konieczne okazało się przyjęcie koncepcji sprzężeń między wektorami orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronu poprzez momenty magnetyczne. Bardziej szczegółowe rozważania wykazały, że dla „lekkich” pierwiastków ( $Z \leq 40$ ) można stosować, bez popełnienia większego błędu tzw. sprzężenie Russella-Saundersa, polegające na oddziaływaniu sumarycznych orbitalnych ( $L$ ) i spinowych ( $S$ ) momentów pędu, z wytworzeniem wektorów całkowitego momentu pędu  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Z kolei dla „ciężkich” pierwiastków ( $Z > 40$ ), o których w dużym stopniu traktuje to opracowanie, właściwe okazało się przyjęcie najpierw sprzężenia spin-orbita dla pojedynczego elektronu, czyli wektorów  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ , z wytworzeniem następnie wypadkowych wektorów  $\mathbf{J}$ , co określane jest jako

<sup>3</sup> Ściśle rzecz ujmując, stosując spektrometry wysokiej rozdzielczości można wykryć nadsubtelną strukturę żółtej linii widmowej D sodu, złożoną z większej od 2 liczby linii, co wynika z rozszczepienia termu  $^2S_{1/2}$  na dwa poziomy energetyczne, a termu  $^2P_{3/2}$  na cztery poziomy.

sprężenie  $j-j$  [14, 15]. W odniesieniu do utworzonych w wyniku takich sprężeń nowych funkcji falowych stosuje się także pojęcie *spinorów*. W ramach tego ostatniego schematu sprężeń, orbitale  $s$  (ze względu na  $l = 0$ , czyli zerową wartość wektora orbitalnego momentu pędu) są tożsame ze spinorami  $s_{1/2}$ , ale orbitale  $p$  (a także  $d$  i  $f$ ) ulegają rozszczepieniu na dwa zespoły poziomów, odpowiadające sprężeniom  $j = l - s$  (antyrownoległa orientacja wektorów, 2 spinory  $p_{1/2}$  o niższej energii) i  $j = l + s$  (równoległa orientacja, 4 spinory  $p_{3/2}$  o wyższej energii), co pokazuje rys. 5.



Rysunek 5. Schemat sprężenia orbitalno-spinowego dla elektronu na orbitalu  $p$ , prowadzącego do rozszczepienia zdegenerowanych orbitali  $p$  na orbitale (spinory)  $p_{1/2}$  i  $p_{3/2}$ , z zachowaniem ich oryginalnego energetycznego „środka ciężkości”. Strzałki ciągłe – wektory orbitalnego ( $l$ ) i spinowego ( $s$ ) momentu pędu; strzałki przerywane – wektory momentów magnetycznych związanych z orbitalnymi i spinowymi momentami pędu (na podst. [15])

Figure 5. Scheme of the spin-orbital coupling for the electron on  $p$  orbital, leading to the splitting of the degenerate  $p$  orbitals into orbitals (spinors)  $p_{1/2}$  and  $p_{3/2}$ , preserving their original energetic center of gravity. Solid arrows - vectors of orbital ( $l$ ) and spin ( $s$ ) angular momentum; dashed arrows – vectors of magnetic moments related to orbital and spin angular momentum (based on [15])

Graficzna reprezentacja wektorów orbitalnego i spinowego momentu magnetycznego elektronu, przez analogię do zachowania dwóch zwykłych magnesów ustawianych względem siebie różnie skierowanymi polami magnetycznymi, pozwala zrozumieć, dlaczego równoległa orientacja wektorów momentów magnetycznych elektronu jest mniej korzystna energetycznie niż orientacja antyrównoległa.

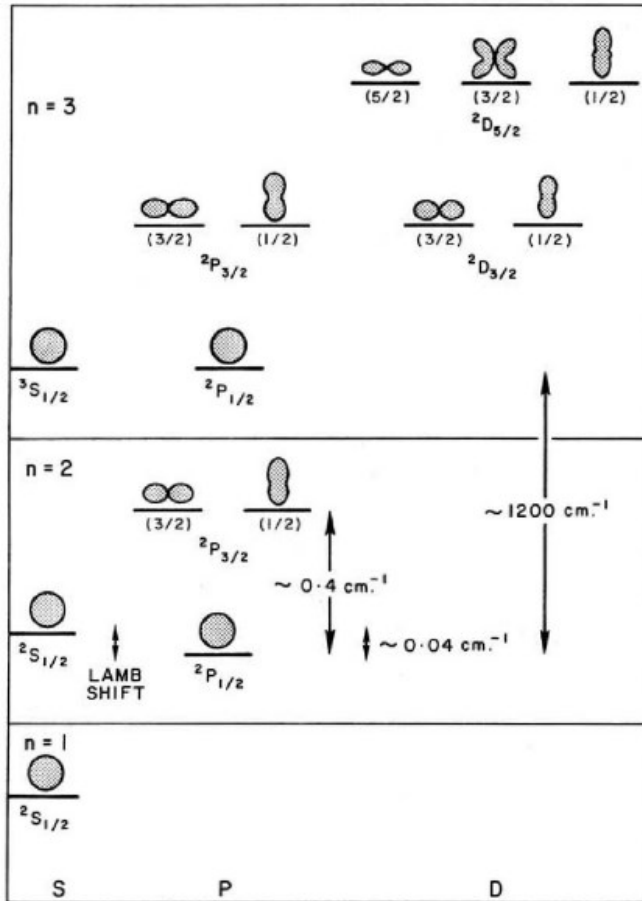
Ogólnie, wielkość tego rozszczepienia jest proporcjonalna do  $Z^4$ , a ponadto jego relatywistyczny charakter przejawia się w tym, iż jest ono odwrotnie proporcjonalne do kwadratu prędkości światła [15]. Zatem gdyby prędkość ta mogła teoretycznie

osiągać wartość nieskończoną, rozszczepienie nie miałyby miejsca. W istocie idea Diraca usuwa rozróżnienie na orbitalny i spinowy moment pędu elektronu, zastępując go pojedynczym całkowitym momentem pędu kwantowanym liczbą  $j$ . Spinory o takiej samej liczbie kwantowej  $j$  mają taką samą symetrię przestrzenną, a więc np.  $ns_{1/2}$  i  $np_{1/2}$  mają kształt sferyczny. Analogiczne podobieństwa, rozszerzające się na część zależną od kątów w przestrzeni (część kątową), dotyczą spinorów  $np_{3/2}$  i  $nd_{3/2}$  itd. [6]. Istotne jest to, że w przeciwieństwie do nierelatywistycznego orbitalu, zależnego od liczb kwantowych  $(n, l, m)$ , który może być zajęty maksymalnie przez 2 elektrony różniące się magnetyczną liczbą spinową  $m_s$ , relatywistyczny spinorbital opisany liczbami kwantowymi  $(n, l, m_l, m_s)$  może być zajęty tylko przez jeden elektron.

Zatem nawet w atomie jednoelektronowym energia elektronu nie jest już jednoznaczna funkcją liczb  $n$  i  $l$ , ponieważ tej samej wartości pobocznej liczbie kwantowej  $l$  odpowiadają dwie liczby  $j = l \pm 1/2$ , za to podpowłoki o tych samych wartościach  $n$  i  $j$  mają tę samą energię, czyli są w ujęciu Diraca zdegenerowane.

Jednak energie spinorów  $2s_{1/2}$  i  $2p_{1/2}$  różnią się o niewielką wartość (1,060 MHz) [6], oznaczającą tzw. przesunięcie Lamba (rys. 6). Efekt ten, którego Dirac nie przewidział w swojej oryginalnej teorii relatywistycznej, został opisany w 1947 przez W. E. Lamba (1913 – 2008) i jego studenta R. C. Retherforda na podstawie analizy mikrofalowego widma wodoru [17]. Wyjaśnienie tego zjawiska należy do zagadnień elektrodynamiki kwantowej i wiąże się ze specyficznymi dla orbitali  $s$  “drżącymi” ruchami elektronów (niem. “*Zitterbewegung*”, ang. “*jitter movement*”) [18] w pobliżu jąder atomowych, przez co energia spinorów  $2s_{1/2}$  ulega podwyższeniu (będzie o tym mowa także w dalszej części tego opracowania). Przesunięcie Lamba ma miejsce także dla liczb kwantowych  $n > 2$ , ale ze wzrostem  $n$  staje się coraz mniejsze. Warto pamiętać, że za rozwój elektrodynamiki kwantowej, związany z odkryciem przesunięcia Lamba, jego autor został uhonorowany Nagrodą Nobla z fizyki w 1955 roku.





Rysunek 6. Schematyczny diagram poziomów energetycznych atomu wodoru zgodny z teorią Diraca. Przesunięcie Lamba pokazane jest dla poziomów o  $n = 2$ . Wartość liczby kwantowej  $m$  ujęta jest w nawiasach. Przedruk za zgodą z [16]. Copyright 1969 American Chemical Society

Figure 6. Schematic diagram of the energy levels of hydrogen according to the Dirac theory. The Lamb shift is shown for the  $n = 2$  levels. The value of the quantum number  $m$  is bracketed. Reprinted with permission from [16]. Copyright 1969 American Chemical Society

W odróżnieniu od nierelatywistycznych orbitali Schrödingera, które (poza  $1s$ ) charakteryzują się powierzchniami węzłowymi (czyli powierzchniami, którym odpowiadają zerowe wartości funkcji falowej  $\Psi$ , przekładające się na miejsca zerowe odpowiadających im radialnych gęstości prawdopodobieństwa  $P(r)$ , por. rys. 1), spinory nie mają węzłów, lecz osiągają co najwyżej w analogicznych miejscach niewielkie wartości radialnej gęstości prawdopodobieństwa, rzędu  $(Z/137)^2 r^{2n-2} 2e^{-2r/n}$  [18]. W konsekwencji braku węzłów dla relatywistycznych funkcji falowych traci rację bytu niepokojące w ramach konstrukcji Schrödingera pytanie, w jaki sposób elektrony przechodzą przez miejsca o radialnej gęstości  $P(r) = 0$ . Jak pokazał P. G.

Nelson [19], na pytanie to próbowano znaleźć różne odpowiedzi, zanim nie skonstatowano, że węzły w konstrukcji mechaniki falowej Schrödingera są w pewnym sensie jej „artefaktami”, a mechanika nierelatywistyczna nie jest ostatecznym sposobem opisu sytuacji elektronów w atomie. Innymi słowy, gdyby formalnie zrezygnować z ograniczenia prędkości światła i przyjąć  $c \rightarrow \infty$  w konstrukcji Diraca, lokalna gęstość prawdopodobieństwa, w miejscach odpowiadających węzłom w ujęciu Schrödingera, w granicy osiągnęłaby wartość zerową.

Relatywistyczny, szczegółowy opis atomów *wieloelektronowych* jest bardziej złożony, podobnie jak w przypadku nierelatywistycznej mechaniki falowej Schrödingera, wykorzystującej przybliżenia oparte m. in. na orbitalach wodoropodobnych. Zarazem relatywistyczna modyfikacja kształtu (części kątowej) funkcji falowych elektronów może wpływać na tworzenie wiązań chemicznych nie tylko z powodu zmian energii, ale także ze względu na zmiany kształtu przestrzennego tych funkcji, co modyfikuje geometrię możliwych do utworzenia wiązań. Koncepcję rozszczepienia orbitali  $p$ ,  $d$  i  $f$  na spinory można zastosować także do wyjaśnienia trwałości pośrednich stopni utlenienia pierwiastków o atomach wieloelektronowych [20, 21] (por. rozdział 2.2.2).

## 2.2. EFEKTY RELATYWISTYCZNE W ATOMACH „CIĘŻKICH” PIERWIASTKÓW

### 2.2.1. Pierwotne i wtórne skalarne efekty relatywistyczne

Opisane w poprzednim rozdziale rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali  $p$ ,  $d$  i  $f$  na spinory to tylko część efektów relatywistycznych. Kolejna ich grupa jest **bardzo ważna** dla **nowoczesnego wykształcenia** każdego chemika. Niech za usprawiedliwienie do poniższych rozważań posłuży tytuł jednego z artykułów opublikowanych w *Journal of Chemical Education* w 1991 roku: „*Why Is Mercury Liquid? Or, Why Do Relativistic Effects Not Get into Chemistry Textbooks?*” [22].

Ogólnie mówiąc, omawiane tu efekty relatywistyczne wynikają z tego, że dla pierwiastków o stosunkowo dużym ładunku jądra atomowego, **szybkość ruchu elektronów w atomie staje się istotnym ułamkiem (sięgającym nawet połowy) prędkości światła**, co jest przyczyną istotnych zmian w geometrii rozkładu i energii elektronów, zarówno rdzeniowych, jak i walencyjnych. Ciekawostką jest historyczna opinia Diraca, który uważał, iż prędkość osiągnięta przez elektrony (dokładniej: tworzące wiązania chemiczne między atomami) może być jedynie niewielkim ułamkiem prędkości światła, nie podzielał więc opublikowanej kilka lat wcześniej

koncepcji Sommerfelda, opisującej relatywistyczne orbity elektronu w atomach na podstawie relatywistycznego przyrostu jego masy [23] (rozdz. 1.1). Jednak to Sommerfeld miał rację, co później wykazały już wstępne obliczenia, wykonane dla elektronów w atomie rtęci ( $Z = 80$ ). Uświadomienie sobie konsekwencji takich efektów relatywistycznych powoduje istotne pogłębienie zrozumienia różnych, także wcześniej uważanych za anomalne, właściwości pierwiastków i ich związków. Co więcej, uwzględnienie tego typu efektów relatywistycznych pozwala **przewidywać dalszą ewolucję układu okresowego, wraz z jej ograniczeniami**.

Omawiany tu typ skalarnych (dla odróżnienia od wektorowej natury sprzężeń spin-orbita) efektów relatywistycznych został potwierdzony odpowiednimi obliczeniami stosunkowo niedawno, bo w latach 70-tych XX stulecia. Od tej pory minęło już bez mała pół wieku, niełatwo więc zrozumieć, dlaczego opisu tych efektów trudno szukać nawet w renomowanych, polskich i zagranicznych podręcznikach chemii nieorganicznej. Chlubnym wyjątkiem pozostaje pionierskie na naszym rynku opracowanie Prof. S. Siekierskiego [20], wydane później w rozszerzonej wersji anglojęzycznej [21]). Czytelnik spragniony dalszej wiedzy na temat tego typu efektów relatywistycznych musi więc poszukiwać jej w oryginalnych i przeglądowych publikacjach naukowych, np. autorstwa P. Pyykkö [24, 25], K. B. Yatsimirskiego [26], H. Takewaki i in. [27] oraz N. C. Pypera [28] lub w naukowo-dydaktycznych artykułach w *Journal of Chemical Education* [6, 22, 29-31].

Wprowadzając od ponad 20 lat moich studentów w tę problematykę, porównuję promienie atomowe pierwiastków 4. 5. i 6. okresu i konfrontuję je z konfiguracjami elektronowymi<sup>4</sup>:

$$r(\text{Cr}) = 124,9 \text{ pm} < r(\text{Mo}) = 136,2 \text{ pm} \approx r(\text{W}) = 137,9 \text{ pm}$$

$$\text{Cr} [\text{Ar}]3d^5 4s^1 \quad \text{Mo} [\text{Kr}]4d^5 5s^1 \quad \text{W} [\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2 \quad (7)$$

W klasycznym kursie chemii nieorganicznej podobieństwo promieni molibdenu i wolframu tłumaczy się wpływem tzw. kontrakcji lantanowcowej, sprowadzającej się do kompresji rozmiarów atomu wskutek przewagi przyciągania zewnętrznych elektronów 6s przez słabo ekranowane jądro atomowe o rosnącym ładunku nad efektem jednoczesnej przestrzennej rozbudowy geometrycznie wewnętrznego poziomu 4f. Jednak podobieństwo promieni (i w konsekwencji – także właściwości chemicznych) molibdenu i wolframu nie przekłada się na podobieństwo konfiguracji elektronowych, ponieważ w atomie W nie zachodzi „promocja” elektronu:  $6s \rightarrow 5d$ , a zatem konfiguracja  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$  ma niższą energię niż  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^1$ . Oznacza to podwyższoną stabilność podpoziomu 6s, której wyjaśnienie okazało się możliwe dopiero po potwierdzeniu nowego typu efektów relatywistycznych.

<sup>4</sup> pomijamy tu rozszczepienie na spinory, ponieważ najważniejsze jest obecnie obsadzenie podpoziomu 6s

Cennym dydaktycznie modelem okazuje się na tym etapie wodoropodobny atom Bohra, w którym prędkość stacjonarnego ruchu elektronu, wyznaczona przez warunek kompensacji siły przyciągania elektrostatycznego przez jądro atomowe i siły odśrodkowej działającej na elektron, jest wprost proporcjonalna do liczby porządkowej  $Z$ :

$$v = \frac{Ze^2}{2n\epsilon_0 h} \quad (8)$$

a stacjonarna odległość elektronu od jądra („promień orbity”) jest odwrotnie proporcjonalna do  $Z$  i – w oryginalnej wersji - do **spoczynkowej masy elektronu**,  $m_{e,0}$ :

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_{e,0} e^2 Z} \quad (9)$$

W przypadku atomu wieloelektronowego, w odniesieniu do elektronów walencyjnych wartość  $Z$  oznacza ładunek jądra pomniejszony o odpowiednią stałą ekranowania ( $Z-s$ ), w zależności od przestrzennego rozkładu radialnej gęstości prawdopodobieństwa elektronów. Jak wspomniano wyżej, kluczowe dla zrozumienia pierwotnej przyczyny obecnie omawianych efektów relatywistycznych jest przyjęcie, iż dla pierwiastków o dostatecznie dużym ładunku jądra atomowego (praktycznie począwszy od 6. okresu, czyli od  $Z = 55$ ), ruch elektronów staje się tak szybki, że wywołuje niepomijalny wzrost masy elektronu ( $m_e$ ) w porównaniu z jego masą spoczynkową  $m_{e,0}$ , zgodnie z zależnością:

$$m_e = \frac{m_{e,0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (10)$$

W świetle relacji (9), po zamianie  $m_{e,0}$  na  $m_e$ , oznacza to *kompresję* promienia orbity takiego elektronu, a w przełożeniu na bardziej nowoczesne rozważania - elektron podlegający tego rodzaju efektowi relatywistycznemu będzie przebywał średnio bliżej jądra atomowego. Innymi słowy, wykres jego radialnej gęstości prawdopodobieństwa  $P(r)$  ulegnie przesunięciu w kierunku jądra atomowego, zmniejszając tym samym rozmiary atomu. Można sądzić, że tradycyjnie pojmowana kontrakcja lantanowcowa (a także aktynowcowa) jest przynajmniej po części wynikiem takiego efektu relatywistycznego.

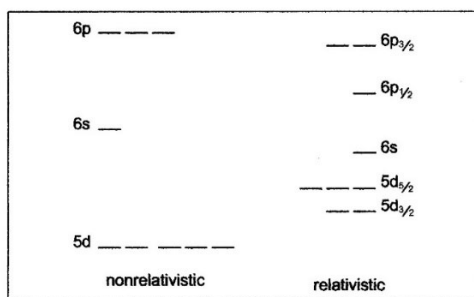
Głębsze zrozumienie specyficznego wpływu efektu relatywistycznego na walencyjne elektrony na orbitalach  $s$ ,  $p$ ,  $d$  i  $f$  wymaga ponownie odwołania się do różnego zakresu penetracji rdzenia atomowego (por. rys. 1). Najsilniejszy efekt penetracji, wykazywany przez orbitale  $s$ , powodujący, iż elektron opisany takim orbitalem doznaje oddziaływania z praktycznie nieekranowanym jądrem o ładunku  $Z$ , oznacza, że ulega on wtedy najsilniejszemu przyspieszeniu i związanemu z tym największemu relatywistycznemu wzrostowi masy (10), co powoduje jego większe zbliżenie się do jądra (9). To z kolei powoduje obniżenie energii potencjalnej i w konsekwencji - całkowitej energii elektronu, ponieważ jednoczesny wzrost ener-

gii kinetycznej elektronu nie kompensuje w pełni ujemnego wkładu energii potencjalnej. Można więc zrozumieć, dlaczego „promocja”, czyli przeniesienie elektronu z ustabilizowanego w ten sposób orbitalu  $6s$  na orbital  $5d$  w atomie wolframu jest utrudniona, co wyraża się podwyższoną pierwszą energią jonizacji tego i innych atomów pierwiastków 6. okresu. To, jak zarazem w nietrywialny sposób zmienia się energia orbitali  $5d$ , zostanie opisane poniżej.

Analogicznego co do kierunku, lecz ogólnie słabszego efektu relatywistycznego można oczekiwać dla elektronów opisanych orbitalami  $p$ , ze względu ich na mniejszy niż dla orbitali  $s$ , zakres penetracji rdzenia atomowego (rys. 1). Należy jednak zwrócić uwagę, że energia spinorów  $p_{1/2}$  (o symetrii analogicznej do  $s_{1/2}$ ) obniża się znacznie bardziej niż energia  $p_{3/2}$ . Zmiany energii dotyczące orbitali  $s$  i  $p$ , stabilizujące przede wszystkim elektrony opisane spinorami  $s_{1/2}$  i  $p_{1/2}$ , określa się mianem **pierwotnych** efektów relatywistycznych.

Z kolei rozszczepione na odpowiednie spinory  $d_{3/2}$  i  $d_{5/2}$  oraz  $f_{5/2}$  i  $f_{7/2}$  orbitale  $d$  i  $f$  ulegają **odwrotnemu** co do kierunku zmian energii i zasięgu przestrzennego, **wtórному** efektowi relatywistycznemu, tzn. ich energie ulegają podwyższeniu, *destabilizując* zatem opisywane nimi elektrony. Uważa się, że przyczyną jest omówiony wyżej pierwotny efekt relatywistyczny, stabilizujący i kompresujący orbitale  $s$  i  $p$  tak wydajnie, że opisane nimi elektrony dodatkowo ekranują jądro atomowe przed oddziaływaniami z elektronami  $d$  i  $f$  o relatywnie nikłym efekcie penetracji (por. rys. 1). Taka destabilizacja orbitali  $d$  i  $f$  sprzyja zatem jonizacji atomów w kierunku dodatnich, w tym także względnie wysokich stopni utlenienia.

Ujęty łącznie w rozdziałach 2.1 i 2.2 wpływ wszystkich efektów relatywistycznych pokazuje schematycznie rys. 7.



Rysunek 7. Diagramy relatywistycznych i nierelatywistycznych poziomów energetycznych orbitali  $5d$ ,  $6s$  i  $6p$ . Przedruk za zgodą z [29]. Copyright 2005 American Chemical Society.

*Komentarz:* w przeciwieństwie do rys. 6 nie jest tu pokazana liczba spinorów, równa  $2j+1$ , tzn. dwukrotnie większa od liczby nierelatywistycznych orbitali (relatywistyczny spinorbital może być zajęty tylko przez jeden elektron) (*przyp. autora*)

Figure 7. Relativistic and nonrelativistic energy level diagrams for  $5d$ ,  $6s$ , and  $6p$  orbitals.

Reprinted with permission from [29]. Copyright 2005 American Chemical Society. Comment: unlike Fig. 6, the number of spinors is not shown here, equal to  $2j+1$ , i.e. twice the number of non-relativistic orbitals (a relativistic spinorbital can only be occupied by one electron) (author's note)

### 2.2.2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości chemiczne pierwiastków i ich związków

Jak wspomniano wyżej, istotny wpływ efektów relatywistycznych związanych ze wzrostem prędkości elektronów w atomach obserwuje się ogólnie dla pierwiastków od 6. okresu począwszy, lecz w poszczególnych blokach układu okresowego wpływ ten może mieć odmienny nie tylko ilościowo, ale także jakościowo charakter. Warto więc omówić osobno szczególne właściwości uzyskane w ten sposób przez pierwiastki bloku *5d*, *6p*, *4f*, *5f*, *6d* i *7p*, a także wykorzystać efekty relatywistyczne do przewidywania właściwości najnowszych, syntetycznych pierwiastków o krótkich czasach połowicznego rozpadu, poczynając od rutherforda (Rf).

#### *Pierwiastki bloku 5d*

Reprezentatywne przykłady [20 – 31] spektakularnego wpływu efektów relatywistycznych na właściwości fizykochemiczne pierwiastków bloku *5d* i ich związków zestawione są w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości wybranych pierwiastków z bloku *5d* i ich związków

Table 1. Examples of the influence of relativistic effects on the properties of selected *5d* block elements and their chemical compounds

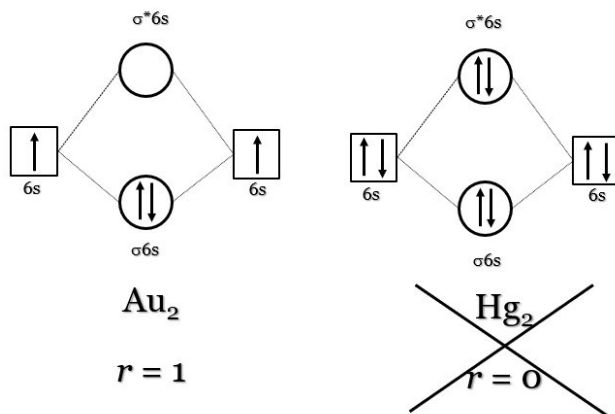
Efekt relatywistyczny	Przykład właściwości
Stabilizacja orbitali $6s$ ( $6s_{1/2}$ )	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Szlachetność i żółta barwa metalicznego złota (współdziałanie z destabilizacją orbitali <i>5d</i>)</li> <li>2) Niska temperatura topnienia i temperatura wrzenia rtęci</li> <li>3) Stopień utlenienia Au(-I)</li> <li>4) Trwałość izoelektronowych cząstek <math>Au_2</math> i <math>Hg_2^{2+}</math></li> </ol>
Destabilizacja orbitali $5d_{5/2}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Trwałość związków Au(III), np. <math>HAuCl_4</math>, w porównaniu ze związkami Cu(III) lub Ag(II); istnienie związków Au(V): <math>AuF_5</math> (<math>Au_2F_{10}</math>), <math>AuF_6</math></li> <li>2) Trwałość związków Pt(IV)</li> <li>3) „anomalnie” wysoki stopień Pt(VI) (<math>PtF_6</math>)</li> </ol>

W komentarzu do Tabeli 1 warto zwrócić uwagę, że istotny wpływ efektów relatywistycznych ujawnia się zarówno w porównaniu właściwości pierwiastków samego 6. okresu (ze szczególnym uwzględnieniem sąsiadujących ze sobą złota i rtęci), jak i w ich porównaniu z analogicznymi pierwiastkami 5. okresu. Mimo że teoretycznie natężenie efektów relatywistycznych powinno być monotonicznie rosnącą funkcją  $Z^2$ , w praktyce w bloku  $5d$  osiąga ono apogeum dla złota, zapewne z nie do końca jeszcze zrozumianych powodów. Ocenia się przy tym, że  $2/3$  energetycznej stabilizacji orbitalu  $6s$  w złocie wynika z pierwotnego efektu relatywistycznego, a pozostałe  $1/3$  można przypisać tradycyjnie pojmowanej kontrakcji lantanowcowej. Stabilizacja orbitalu  $6s$  przez efekt relatywistyczny powoduje obniżenie jego energii aż o  $1,93$  eV ( $186$  kJ mol<sup>-1</sup>) [28]. Szlachetność metalicznego złota tylko w pewnym stopniu wynika z umiarkowanej entalpii atomizacji jego kryształu (ok.  $370$  kJ mol<sup>-1</sup>, dla porównania z maksymalną dla metali wartością  $860$  kJ mol<sup>-1</sup> cechującą wolfram). Przede wszystkim jest ona wynikiem bardzo wysokiej energii jonizacji uwolnionych z sieci krystalicznej atomów Au ( $I_1 \approx 9,225$  eV;  $889$  kJ mol<sup>-1</sup>, w zestawieniu z zaledwie ok.  $7,576$  eV;  $730$  kJ mol<sup>-1</sup> dla Ag) [28]).

Z tej samej przyczyny relatywnie wysokie staje się powinowactwo elektronowe swobodnego atomu złota ( $2,307$  eV, ok.  $222$  kJ mol<sup>-1</sup>) zbliżone do analogicznej charakterystyki jodu (ok.  $3,1$  eV,  $299$  kJ mol<sup>-1</sup>), co tłumaczy względną trwałość jonu Au<sup>-</sup>. Przejawia się to we właściwościach połączenia CuAu, które nie jest połyskującym metalicznie, przewodzącym prąd elektryczny stopem, lecz czerwonym, przezroczystym półprzewodnikiem, krystalizującym w układzie CsCl. Jest to więc połączenie bliższe strukturze kryształu soli Cs<sup>+</sup>Au<sup>-</sup> [22, 28], które rozpuszcza się w ciekłym amoniaku z wytworzeniem niebieskiego adduktu z cząsteczką tego rozpuszczalnika [31]. Z kolei, wywołana przez wtórny efekt relatywistyczny destabilizacja orbitali  $5d_{5/2}$  ułatwia tworzenie jonu Au(III), w przeciwieństwie do Ag, dla którego utworzenie związków Ag(III) poprzez odebranie łącznie 3 elektronów z  $5s$  i  $4d$  jest znacznie trudniejsze. Od strony ilościowej tłumaczy to w pewnym stopniu porównanie drugiego i trzeciego potencjału jonizacji Au ( $20,5$  eV,  $30,0$  eV) w porównaniu z analogicznymi danymi dla Ag ( $21,49$  eV,  $34,83$  eV) i Cu ( $20,292$  eV,  $36,83$  eV) [28].

Wpływ efektów relatywistycznych na złoto i rtęć przejawia się także w formach i stanach skupienia występowania tych pierwiastków w różnych warunkach. W fazie gazowej, po odparowaniu metalu, istnieją cząsteczki Au<sub>2</sub>, podczas gdy dla rtęci dominują pojedyncze atomy Hg. Zatem wiązania Au-Au w cząsteczce Au<sub>2</sub> są szczególnie silne, ponieważ dokonują się z udziałem 2 orbitali  $6s$ , tworzących – analogicznie do cząsteczki wodoru – wypełniony molekularny orbital wiążący ( $\sigma 6s$ )<sup>2</sup>

oraz pusty antywiązący orbital  $\sigma^*6s$  (rys. 8). Efekty relatywistyczne nie są co prawda niezbędne dla powyższego rozumowania w jego jakościowym ujęciu, ale ocenia się, że to w ich wyniku energia dysocjacji  $\text{Au}_2$  na atomy (ok.  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) jest większa od energii dysocjacji jodu  $\text{I}_2$  (ok.  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dla porównania (rys. 8), podobny modelowy schemat dla cząsteczki  $\text{Hg}_2$  postuluje kompensację wiążącego działania elektronów  $(\sigma 6s)^2$  przez antywiązący wpływ konfiguracji  $(\sigma^* 6s)^2$ , analogicznie do zerowego rzędu wiązania dla hipotetycznej cząsteczki  $\text{He}_2$  i stąd w fazie gazowej dominują atomy rtęci.



Rysunek 8. Oparta na koncepcji LCAO MO modelowa reprezentacja wiązań w cząsteczkach  $\text{Au}_2$  i  $\text{Hg}_2$ , tłumacząca poprzez analogię do trwałej cząsteczki  $\text{H}_2$  (rzęd wiązania  $r = 1$ ) i nietrwałej cząsteczki  $\text{He}_2$  (rzęd wiązania  $r = 0$ ), dominujące istnienie lub ograniczone tworzenie, odpowiednio,  $\text{Au}_2$  i  $\text{Hg}_2$

Figure 8. Based on the LCAO MO concept, a model representation of bonds in  $\text{Au}_2$  and  $\text{Hg}_2$  molecules, explaining by analogy to the stable  $\text{H}_2$  molecule (bond order  $r = 1$ ) and unstable  $\text{He}_2$  molecule (bond order  $r = 0$ ), the predominant existence or limited formation of  $\text{Au}_2$  and  $\text{Hg}_2$ , respectively

Na drodze analogicznych rozważań można także zrozumieć trwałość jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$ , izoelektronowych z cząsteczką  $\text{Au}_2$ , czyli poniekąd także istnienie kalomelu jako trwałej substancji. Analogicznym efektem relatywistycznym przypisywana jest także tendencja złota do tworzenia superklastrów, np.  $\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}$  [26]. Biorąc pod uwagę rolę nanostruktur w procesach katalitycznych może okazać się konieczne uwzględnienie efektów relatywistycznych także dla zrozumienia działania tego typu katalizatorów i mechanizmów przebiegających z ich udziałem reakcji chemicznych [26].

Natura wiązań w *skondensowanych fazach* rtęci czy złota wymaga dodatkowego opisu, bowiem opisany wyżej modelowo brak oddziaływań kowalencyjnych Hg-Hg pozostawiałoby pole jedynie wiązaniom van der Waalsa (siłom dyspersyjnym), zbyt słabym, aby mogły one wyjaśnić ciekłość tego metalu w temperaturze pokojowej.



Ponadto, choć ciepło topnienia rtęci ( $2,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) jest znacznie mniejsze niż cynku ( $7,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) i kadmu ( $6,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [28], wszystkie te wartości są także zbyt duże, aby wynikały wyłącznie z samych sił dyspersyjnych przyciągania atomów w stanach podstawowych o konfiguracji  $ns^2$ . Istnienie faz skondensowanych Zn, Cd i Hg można jednak wyjaśnić, uwzględniając dodatkowy udział w tworzeniu wiązań międzyatomowych (pasm energetycznych) także orbitali  $np$ , czyli biorąc pod uwagę konfigurację  $ns^1np^1$ , której średnia energia nie powinna być zbyt duża w porównaniu z energią  $ns^2$ . Istota rozumowania polega na tym, że dla rtęci udział orbitalu  $6s$  w takich wiązaniach jest mniejszy niż dla Zn i Cd, ponieważ różnica energii między stanem podstawowym  $6s^2$  i średnią energią 12 poziomów  $6s^16p^1$  (wynosząca  $5,56 \text{ eV}$ ) jest znacznie większa niż dla Zn ( $4,39 \text{ eV}$ ) i Cd ( $4,26 \text{ eV}$ ) [28]. Zatem ciekłość rtęci w temperaturze pokojowej jest jakościową konsekwencją ilościowych, energetycznych różnic między orbitalami  $6s$  i  $6p$ , spowodowanych przez szczególnie silną relatywistyczną stabilizację podpoziomu  $6s$  [28]. Dla porównania, analogiczne dane eksperymentalne i obliczenia dla złota dowodzą, iż wiązania Au-Au w Au(s) tworzone są istotnie przez pojedyncze elektrony z orbitali  $6s$ , z pewnym udziałem orbitali  $5d$ , ale praktycznie bez wkładu od orbitali  $6p$  [22].

Wychodząc poza dwuatomowe cząsteczki, można dodać, że zaawansowane obliczenia struktury klastrow  $\text{Hg}_n$  dowodzą, iż oddziaływania międzyatomowe zmieniają się od wiązań van der Waalsa dla małych wartości stopnia agregacji  $n$ , poprzez wiązania kowalencyjne dla  $n \approx 13$ , aż do wiązania metalicznego dla  $n > 100$  [31]. Ponadto, silna stabilizacja w pełni obsadzonych orbitali  $6s$  rtęci może w pewnym stopniu tłumaczyć także jej nieco mniejsze (ok.  $1 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ ), w porównaniu ze złotem (ok.  $4 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ ) przewodnictwo elektryczne.

Przechodząc teraz do opisu powstawania barwy powierzchni metali, z wystarczająco dobrym przybliżeniem można je pólnościowo powiązać z przejściami elektronowymi z orbitali  $(n-1)d$  na orbitale  $ns$ . Bez uwzględniania efektów relatywistycznych dla miedziowców można by oczekiwać monotonicznego wzrostu różnicy energii  $E(ns) - E((n-1)d)$  w dół ich grupy, oznaczającego przesunięcie w tym kierunku zakresu absorpcji promieniowania do coraz bardziej krótkofalowych wartości. Tymczasem złoto okazuje się podobne do „czerwonej” miedzi, ponieważ efekty relatywistyczne powodują obniżenie odstępów energetycznego między orbitalami  $5d$  i mającymi od nich wyższą energię orbitalami  $6s$  - ze względu zarówno na stabilizację orbitali  $6s$ , jak i destabilizację orbitali  $5d$ . Obliczenia [28] pokazują, że energia przejścia elektronowego z  $5d$  do pasma przewodnictwa maleje z  $3,5 \text{ eV}$  (teoretycznej wartości nierelatywistycznej, zbliżonej do charakterystycznej dla Ag) do skorygowanej na efekty relatywistyczne wartości

ok. 2,3 eV, co oznacza absorpcję przez metaliczne złoto niebieskiego i fioletowego światła, a odbijanie żółtego i czerwonego.

Analogiczna argumentacja dotyczy osiągnięcia przez złoto wysokich stopni utlenienia w związkach chemicznych. W odniesieniu do wolnych atomów, biorąc pod uwagę rozszczepienie spinorów, oblicza się, iż destabilizacja orbitali  $5d$  w atomie złota przekłada się na podwyższenie ich teoretycznej nierelatywistycznej, zdegenerowanej energii, wynoszącej  $-14,177$  eV do relatywistycznej wartości  $-13,442$  eV dla  $5d_{3/2}$  i  $-11,674$  eV dla  $5d_{5/2}$  [28]. Dzięki temu zamkniętopowłokowa struktura  $5d^{10}$  może zostać naruszona i związki złota na stopniach utlenienia wyższych od jedności (por. Tab. 1) mogą być traktowane jako połączenia pierwiastka przejściowego. Na podstawie analogicznego rozumowania tłumaczymy możliwość przyjmowania wysokich stopni utlenienia przez platynę o relatywistycznej konfiguracji atomu  $[\text{Xe}]4f^{14}(5d_{3/2})^4(5d_{5/2})^56s^1$ . Wynikają z niej nie tylko niskie (Pt(II), analogiczne do Pd(II)), ale także wysokie stopnie utlenienia: Pt(IV) i wręcz anomalne w tym obszarze układu okresowego Pt(V) w  $\text{PtF}_6^-$  oraz Pt(VI) w  $\text{PtF}_6$ . Z kolei "srebrna" barwa metalicznej platyny świadczy o tym, że przejścia elektronowe  $5d \rightarrow 6s$ , mimo sąsiedztwa tego pierwiastka ze złotem, zachodzą tu w obszarze ultrafioletowym.

### Pierwiastki bloku 6p

Tabela 2 podaje reprezentatywne przejawy wpływu efektów relatywistycznych na właściwości pierwiastków bloku  $6p$ .

Tabela 2. Przykłady wpływu efektów relatywistycznych na właściwości wybranych pierwiastków z bloku  $6p$  i ich związków

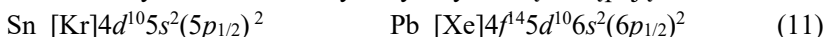
Table 2. Examples of the influence of relativistic effects on the properties of selected  $6p$  block elements and their chemical compounds

Efekt relatywistyczny	Przykład właściwości
Stabilizacja orbitali $6p_{1/2}$ i $6s_{1/2}$	1) Stopnie utlenienia Bi(I) i Po(II). 2) Większa trwałość stopnia utlenienia Pb(II), w porównaniu z Sn(II) jako silnym reduktorem 3) Mniejsza trwałość Pb(IV) w porównaniu z Sn(IV) 4) Większa trwałość Tl(I) w porównaniu z Tl(III)

Chociaż bizmut występuje w większości związków na III i V stopniu utlenienia, istnieją także połączenia Bi(I), do których należy m. in. zidentyfikowany w 1971 r. związek  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18} \equiv (\text{Bi}^+)(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3$ , a także gazowe formy  $\text{BiX}$  ( $\text{X} = \text{halogen}$ ) powstające nad ogrzewanymi mieszaninami Bi- $\text{BiX}_3$  [32].

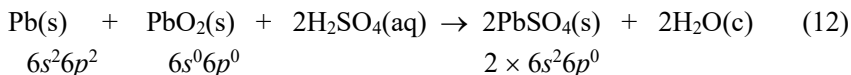
Odnosnie do polonu, jego konfiguracja elektronowa, zapisana jako  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2(6p_{1/2})^2(6p_{3/2})^2$  może wyjaśnić pewną trwałość kationu  $\text{Po}^{2+}$  o konfiguracji  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2(6p_{1/2})^2$  jako wynikającą z: (1) obniżonych dwóch pierwszych energii jonizacji z poziomu orbitali  $6p_{3/2}$ , o energii wyższej niż dla orbitali  $6p_{1/2}$  z powodu relatywistycznego sprzężenia spin-orbita (por. rys. 6) oraz (2) dodatkowej stabilizacji spinora  $6p_{1/2}$  przez pierwotny skalarny efekt relatywistyczny.

W odniesieniu do ołowiu, dla entuzjastów motoryzacji szczególnie interesująca może być poparta obliczeniami kwantowochemicznymi opinia, wyrażona już w tytule odnośnej pracy *Relativity and the Lead-Acid Battery* [33], iż przemysł samochodowy rozwinął się poniekąd także dzięki istotnym efektom relatywistycznym wykazywanym przez ołów. Konfiguracje stanu podstawowego Pb i Sn - o znacznie słabszych efektach relatywistycznych - są następujące:



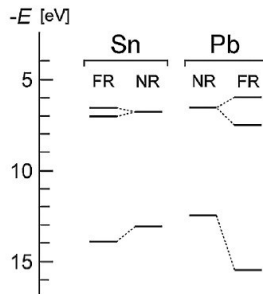
Jak wiadomo, jony cyny(II) w roztworach wodnych są silnymi reduktorami i łatwo przechodzą w bardziej trwałe połączenia Sn(IV), co oznacza utlenianie Sn(II) według schematu  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2 \rightarrow [\text{Kr}]4d^{10}$ . Związki ołowiu(II) są znacznie bardziej trwałe, a Pb(IV) wykazuje nawet pewne działanie utleniające, ponieważ odebranie 2 elektronów z Pb(II) w procesie  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 \rightarrow [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$  jest utrudnione przez stabilizujący orbital  $6s$  pierwotny skalarny efekt relatywistyczny. W tradycyjnych opracowaniach z zakresu chemii ogólnej i nieorganicznej, nawet w ich stosunkowo nowych wydaniach (np. [34]) wciąż ujmuje się tę w istocie relatywistyczną sytuację nieco magicznym terminem „efektu nieczynnej pary elektronowej”, zgodnie z historyczną już ideą Sidgwicka. Trzeba jednak oddać sprawiedliwość C. K. Jørgensenowi, który już w 1960 interpretował specyficzną charakterystykę roli elektronów  $6s^2$  jako mogącą wynikać z efektów relatywistycznych [26]. Wyniki obliczeń dla Sn i Pb, ilustrujące różny wpływ efektów relatywistycznych na energię kluczowych orbitali  $p$  ( $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ) i  $s$  w Sn i Pb pokazuje rys. 9.

W trakcie rozładowywania akumulatora ołowiowego, przebiegającego zgodnie z sumarycznym równaniem reakcji (pominięto nienaruszane, zamkniętopowłokowe struktury  $4f^{14}5d^{10}$ ):



ilość wydzielonej (wcześniej zakumulowanej w wyniku ładowania) energii wynika w dużym stopniu z przejścia elektronów ze względnie słabo stabilizowanych podpoziomów  $6p_{1/2}$  atomów Pb w metalicznej sieci krystalicznej na znacznie silniej stabilizowane orbitale  $6s$  jonu Pb(IV) w  $\text{PbO}_2$ . Autorzy pracy [33] pokazują, iż efekt relatywistyczny miał istotny wpływ na rozwój przemysłu motoryzacyjnego ze wzglę-

du na to, że ok. 1,74 V, tzn. 83% maksymalnego napięcia akumulatora ołowiowego  $U = 2,107$  V można przypisać efektom relatywistycznym.



Rysunek 9. Relatywistyczne (FR) i nierelatywistyczne (NR) energie orbitali, obliczone metodą Hartree-Focka dla atomów cyny i ołowiu w ich stanach podstawowych  $ns^2np^2$ . Należy zauważyć relatywistyczną stabilizację poziomu  $ns$  (najniższej położonego na rysunku), prowadzącą do większej siły utleniającej  $Pb^{IV}$  w porównaniu z  $Sn^{IV}$ . Dane zaczerpnięto z [35]. Przedruk za zgodą autora (R. Ahuja) i American Physical Society z [33]. Copyright 2011 American Physical Society. Komentarz: FR (*Fully Relativistic*) oznacza wyniki obliczeń uwzględniających wszystkie efekty relatywistyczne, tzn. z uwzględnieniem sprzężeń spin-orbita, które pominięto w uproszczonej wersji obliczeń, oznaczonej jako SR (*Scalar Relativistic*)

Figure 9. Relativistic (FR) and nonrelativistic (NR) Hartree-Fock orbital energies for the tin and lead atoms in their  $ns^2np^2$  ground state. Note the relativistic stabilization of the  $ns$  level (lowest in the Figure), leading to higher oxidative power for  $Pb^{IV}$  than for  $Sn^{IV}$ . Data from [33]. Reprinted with permission of the author (R. Ahuja) and American Physical Society from [35]. Copyright 2011 by the American Physical Society. Comment: FR (*Fully Relativistic*) means the results of calculations taking into account all relativistic effects, i.e., including spin-orbit couplings, which were omitted in the simplified version of the calculations, marked as SR (*Scalar Relativistic*)

Analogicznie, tzn. „efektem nieczynnej pary elektronowej” tłumaczono także większą trwałość jonów  $Tl^+$  w porównaniu z  $Tl^{3+}$ , choć jest to także wynik stabilizującego orbital  $6s$  pierwotnego efektu relatywistycznego. Jako kolejny przykład tego, że nie należy zapominać o wpływie otoczenia chemicznego na przyjmowane konfiguracje elektronowe atomów i jonów, warto przypomnieć, że jon  $Tl^{3+}$  co prawda wymaga znacznej energii jonizacji atomu talu, ale jest także znacznie silniej hydratowany niż  $Tl^+$ . Przesuwa to w prawo równowagę dysproporcjonowania, nietrwałych termodynamicznie w roztworach wodnych, jonów  $Tl^{2+}(aq)$  do  $Tl^+(aq)$  i  $Tl^{3+}(aq)$ , dzięki czemu istnieją także sole  $Tl^{3+}$  [20, 21].

Efekty relatywistyczne w różny sposób wpływają także na tworzenie wiązań metal-metal w bloku  $6p$  i  $5d$ . O ile, jak opisano wyżej, w cząsteczce  $Au_2$  istnieje pojedyncze wiązanie sigma z udziałem stabilizowanych orbitali  $6s$ , o tyle wiązanie  $Tl-Tl$ , w które zaangażowane są orbitale  $6p_{1/2}$  wydaje się mieć bardziej złożoną

naturę, będąc w 1/3 będąc antywiązącym typu  $\sigma$  i w 2/3 wiążącym typu  $\pi$  (lub na odwrót) [26].

### **Pierwiastki bloku 4f**

Wpływ różnych efektów, w tym relatywistycznych na orbitale 4f jest przyczyną podobieństwa chemicznych właściwości lantanowców (Ln), które przyjmują dzięki temu głównie stopień utlenienia III (z nielicznymi wyjątkami, dotyczącymi tworzenia *także* kationów  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Pr}^{4+}$ ). Tradycyjna koncepcja „kontrakcji lantanowcowej” obrazowana jest przez monotonicznie malejące wartości promieni jonów Ln(III) wzdłuż tej grupy, co przekłada się np. na stopniowe obniżenie zasadowości wodorotlenków  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ . W rozdziale 1.2 wspomniany został efekt energetycznego i przestrzennego kolapsu orbitali 3d i 4d. Analogiczne zjawisko przypisuje się również lantanowcom (a także aktynowcom), co oznacza w tym przypadku drastyczną kompresję przestrzenną orbitali 4f, zachodzącą przy przejściu od La ( $Z = 57$ ) do Ce ( $Z = 58$ ). Jak wspomniano wyżej, do efektywnego potencjału działającego na elektron wchodzi wkład od kwadratu jego orbitalnego momentu pędu,  $l(l+1)\hbar^2$ , który dla elektronów  $f$  ( $l = 3$ ) przyjmuje względnie wysoką wartość, w porównaniu z orbitalami  $s$ ,  $p$  i  $d$ . Można wykazać, że dla lantanowców zależność takiego efektywnego potencjału od odległości od jądra atomowego ma kształt przedzielonej barierą podwójnej studni potencjału [28, 36], przy czym dla pierwszej z nich potencjał przyjmuje wartości dodatnie od  $r = 1,96 \text{ \AA}$ , a druga, zewnętrzna studnia rozciąga się od  $3,18 \text{ \AA}$  do nieskończoności. Istotne jest to, że dla La ( $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ ) elektrony 4f znajdują się jeszcze w obrębie zewnętrznej studni potencjału, co oznacza także ich przestrzenną ekspansję, ale dla ceru ( $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ ) – sięgają już studni wewnętrznej, gdy staje się ona wtedy dostatecznie głęboka. W konsekwencji orbitale 4f w atomie ceru ulegają na tyle istotnej energetycznej stabilizacji, że przyjmują już jeden elektron, a ponadto ich promień ulega znacznej kompresji – od wartości  $6,35 \text{ \AA}$  w La do zaledwie  $0,552 \text{ \AA}$  i na tym polega kolaps energetyczny i przestrzenny orbitali 4f [28]. Należy jednak podkreślić, że zjawisko kolapsu - co do jego istoty, podobnie jak dla bloku  $d$  - opisywane jest zarówno przez nierelatywistyczną, jak i relatywistyczną mechanikę kwantową, a więc efekty relatywistyczne wpływają jedynie na jego ilościową charakterystykę. W miarę przesuwania się w prawo wzdłuż grupy lantanowców następuje dalszy wzrost głębokości wewnętrznej studni potencjału, sprzyjający utrzymywaniu się konfiguracji typu  $4f^n 6s^2$  (z wyjątkiem gadolinu o konfiguracji  $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$ , ilustrującej z kolei to, że bardziej korzystny energetycznie jest w połowie zapełniony poziom  $4f^7$ , w porównaniu z konfiguracją  $4f^8$ , zawierającą zmuszony do sparowania elektron. Efekty te, w połączeniu z kompresją rozmiarów orbitali 4f, tłumaczą, dla-

czego lantanowce z reguły tworzą kationy  $3+$ , nienaruszające w istotnym stopniu konfiguracji  $4f^n$ , energetycznie coraz silniej ustabilizowanej przez rosnący ładunek jądra atomowego i przestrzennie trudnodostępnej [28].

### ***Pierwiastki bloku 5f***

W grupie aktynowców, analogicznie do lantanowców, teoria *nierelatywistyczna* przewiduje, iż kolaps energetyczny i przestrzenny orbitali  $5f$  powinien nastąpić przy przejściu od Ac ( $Z = 89$ ,  $[\text{Rn}]6d^17s^2$ , tworzącego związku Ac(III)) do Th ( $Z = 90$ , tworzącego związku Th(IV)). Przeciwdziała temu jednak istotna, ze względu na wysokie dodatnie ładunki jąder atomowych, destabilizacja orbitali  $5f$  na drodze wtórnego efektu relatywistycznego. Dlatego kolaps ma miejsce dopiero dla  $Z > 90$ , czyli poczynając od Pa o konfiguracji  $[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$  (tworzącego związku Pa(IV) i Pa(V)), co wskazuje zarazem na rosnącą stabilizację poziomu  $5f$  [28]. Kolejne cztery pierwiastki: U ( $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ ), Np ( $[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$ ), Pu ( $[\text{Rn}]5f^67s^2$ ) i Am ( $[\text{Rn}]5f^77s^2$ ), w atomach których przejawia się stopniowe narastanie stabilizacji orbitali  $5f$ , wciąż wykazują w związkach wysokie, sięgające wartości VI, stopnie utlenienia. Jednak już dla następnego pierwiastka – kiuru ( $[\text{Rn}]5f^66d^17s^2$ ), stabilizacja poziomu  $5f$  o połówkowym obsadzeniu jest na tyle silna, że pierwiastek ten występuje tylko na III i maksymalnie IV stopniu utlenienia. Analogiczne stopnie utlenienia, III i IV, wykazują Bk ( $[\text{Rn}]5f^97s^2$ ) i Cf ( $[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$ ), podczas gdy pozostałe aktynowce: Es ( $[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$ ), Fm ( $[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$ ), Md ( $[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$ ), No ( $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$ ) i Lr ( $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p^1$ ) osiągają już najwyższy stopień utlenienia III, upodabniając się w ten sposób do lantanowców. Przyczyną jest więc coraz silniejsze przyciąganie elektronów przez jądro atomowe, kompensujące postępującą równoległe relatywistyczną destabilizację orbitali  $5f$ . Zauważmy, że wszystkie aktynowce wykazują konfigurację  $7s^2$  ze względu na bardzo silną relatywistyczną stabilizację tego orbitalu, podczas gdy orbital  $6d$  obsadzony jest tylko w niektórych pierwiastkach (Ac - Np, Cm). W bloku  $5f$  zaznacza się zatem wyraźny podział na **dwie podgrupy** – wczesnych aktynowców o różnorodnych stopniach utlenienia i przez to dużej różnorodności chemicznej ich związków oraz późniejszych – o głównym stopniu utlenienia III.

### ***Pierwiastki bloku 6d***

Omawiając pierwiastki 7. okresu, w tym dyskutowane powyżej aktynowce, należy jeszcze raz podkreślić bardzo silną relatywistyczną stabilizację orbitalu  $7s$ , która będzie coraz bardziej zaznaczać się wśród wszystkich pierwiastków tego okresu ze wzrostem numeru grupy. Następujące po aktynowcach pierwiastki o  $Z > 103$ , czyli począwszy od rutherforda, otrzymane sztucznie w ilości zaledwie kilku-kilkunastu

atomów, ulegają z reguły szybkiemu rozpadowi promieniotwórczym (na ogół  $\alpha$ ) z okresami półtrwania od ułamków sekund do najwyżej kilku minut. Wiedza o właściwościach chemicznych tych pierwiastków jest więc bardzo ograniczona i po części pozostaje przedmiotem hipotez. Uwzględniając efekty relatywistyczne, które dla tak „ciężkich” pierwiastków muszą odgrywać istotną rolę, można jednak te hipotezy uczynić bardziej prawdopodobnymi niż miałyby to miejsce w ramach klasycznego opisu struktury elektronowej, wynikającej z nierelatywistycznego równania Schrödingera.

Przykładowo, roentgen (Rg,  $Z = 111$ ) wykazuje bardzo silną relatywistyczną stabilizację orbitalu  $7s$ , przy jednoczesnej znaczącej destabilizacji orbitali  $6d_{3/2}$  i  $6d_{5/2}$ . Sugeruje się zatem [28], iż konfiguracja stanu podstawowego Rg powinna mieć raczej postać  $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^57s^2$ , zamiast alternatywnej, ale jednak występującej w literaturze (np. w układzie okresowym *Royal Society of Chemistry* na urządzeniu mobilne z systemem Android) wersji z promocją elektronu  $7s$  na  $6d_{5/2}$ , czyli  $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^67s^1$ . Ilustruje to utrzymujące się problemy z ustaleniem konfiguracji stanu podstawowego dla pierwiastków o dużych liczbach porządkowych.

Efekt stabilizacji  $7s$  powinien być jeszcze silniej zaznaczony dla następnego pierwiastka, Cn. Dla kopernika ( $Z = 112$ ) oba źródła: [28] i RSC są obecnie zgodne, postulując konfigurację  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2 \equiv [\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^67s^2$ . Ze względu na znaczną destabilizację orbitali  $6d$  uważa się [28], że kation  $\text{Cn}^+$  powinien mieć konfigurację  $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^57s^2$ , a więc inną niż dla analogicznych pierwiastków 4., 5. i 6. okresu, w tym dla rtęci ulegającej przecież także istotnym efektom relatywistycznym. Z kolei dla jonu  $\text{Cn}^{2+}$  przyjęto konfigurację  $[\text{Rn}]5f^{14}(6d_{3/2})^4(6d_{5/2})^47s^2$ , przewidując zarazem trwałość związku  $\text{CnF}_2$  (a także  $\text{CnF}_4$ ) [28]. Skoro więc Cn z początkowo zamkniętopowłokowej konfiguracji elektronowej  $6d$  przechodzi w kationy z niezapełnionym podpoziomem  $6d$ , oznacza to, iż w związkach chemicznych kopernik zachowuje się jak pierwiastek przejściowy. Wykazuje więc istotnie inne właściwości niż leżące nad nim Zn, Cd i Hg, tworzące jedynie kationy  $2+$  poprzez oddanie elektronów wyłącznie z podpoziomu  $ns$ . Innymi słowy, nie można w prosty sposób ekstrapolować właściwości Zn, Cd i Hg do Cn. Różnica między Hg i Cn polega także na znacznie większej energii wiązania Cn-Cn, która jest ok. 10 razy większa niż energia wiązania w zestalonych gazach szlachetnych, nie są więc uzasadnione hipotezy o tym, że kopernik może być traktowany jako taki gaz [28].

### **Pierwiastki bloku $7p$**

W bloku  $7p$ , poza wybitnie silną stabilizacją orbitalu  $7s$ , zaznacza się także szczególnie **duża różnica energii** między rozszczepionymi przez sprzężenie spin-

orbita spinorami  $7p_{1/2}$  i  $7p_{3/2}$ , znacznie większa niż między spinorami  $6p_{1/2}$  i  $6p_{3/2}$ , co ma istotne, nie tylko ilościowe konsekwencje. Orbitale  $7p_{1/2}$  stają się przez to bardzo silnie wiążące i przestrzennie skompresowane, podczas gdy orbitale  $7p_{3/2}$  stają się słabo wiążące, a ich rozmiary rosną. Konsekwencją są obniżone energie jonizacji z podpoziomu  $7p_{3/2}$ , a bardzo wysokie energie jonizacji - z obu poziomów  $7s$  i  $7p_{1/2}$ . Ilustruje to znacznie niższa energia jonizacji (5,57 eV) moskowu (Mc,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^2(7p_{3/2})^1$ ) niż flerowu (Fl,  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^2$ ), wynosząca aż 8,63 eV [28]. Dla pierwiastków położonych na prawo od Fl energia jonizacji  $7s$  staje się już tak duża, że elektrony te można uznać, razem z elektronami należącymi do podpoziomu  $6d$ , za należące praktycznie do **rdzenia atomowego**, a nie za elektrony walencyjne. Konsekwencją jest praktyczne ograniczenie stopni utlenienia możliwych do osiągnięcia przez pierwiastki bloku  $7p$ , mające zapełnione jedynie orbitale  $7p_{1/2}$ , wyłącznie do liczby elektronów na tym poziomie. Dlatego nihon o konfiguracji  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2(7p_{1/2})^1$  tworzy praktycznie tylko Nh(I), zarówno w związkach jonowych, jak i kowalencyjnych [28].

W rezultacie pierwiastki bloku  $7p$ , podobnie jak bloku  $5f$ , dzielą się na **dwie podgrupy**, w zależności od tego, czy elektrony walencyjne znajdują się jedynie na poziomie  $7p_{1/2}$  (dla Nh, Fl, które są zarazem mniej reaktywne od analogicznych pierwiastków 6. okresu), czy także na poziomie  $7p_{3/2}$  (od Mc do Og, które są bardziej reaktywne, z tworzeniem kationów  $\text{Mc}^+$ ,  $\text{Lv}^{2+}$ ,  $\text{Ts}^{3+}$ ). Ponadto dochodzi do sytuacji praktycznie nieobecnej w innych częściach układu okresowego – utrudnienia hybrydyzacji orbitali o tak bardzo różnych energiach i przez to do ograniczeń w tworzeniu wiązań kowalencyjnych, o kierunkach zgodnych z oryginalną geometrią, wzajemnie ortogonalnych orbitali  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ , przy praktycznie „chemicznie nieaktywnych” elektronach na orbitalach  $7s$  i  $6d$  [28].

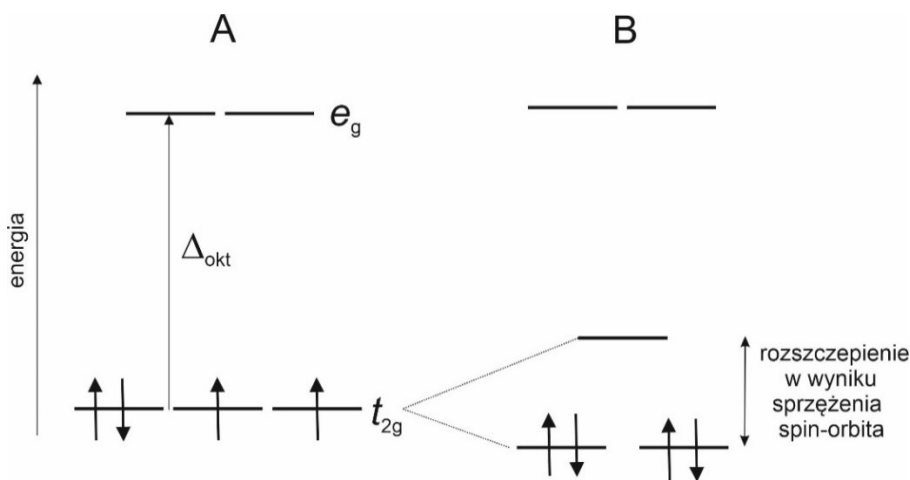
### ***Inne skutki efektów relatywistycznych***

***Solwatacja jonów.*** Opisane wyżej efekty relatywistyczne przekładają się także na oddziaływanie jonów ze środowiskiem, co powyżej zilustrowano rozważaniami o znacząco różnej entalpii hydratacji jonów talu(I) i talu(III). Zrozumiała już na poziomie oddziaływań kulombowskich (klasyczne równanie Born'a) względnie silna hydratacja kationów o małym promieniu i dużym ładunku może być dodatkowo wzmocniona, jeśli cząsteczki wody jako donory par elektronowych oddziałują z akceptorowymi, nieobsadzonymi, ale silnie stabilizowanymi orbitalami  $6s$  ( $6s_{1/2}$ ) lub  $7s$  ( $7s_{1/2}$ ) hydratowanego kationu. Oczywiście sama kompresja promieni jonowych z powodu efektów relatywistycznych stanowi dodatkowy wkład do podwyższenia energii hydratacji [26].

***Właściwości związków kompleksowych.*** Uwzględnienie efektów relatywistycznych wpływa także na tradycyjnie ujmowany w typowych podręczni-



kach schemat rozszczepienia orbitali  $d$  w jonach centralnych metali przejściowych, np. na poziomy  $t_{2g}$  i  $e_g$  w oktaedrycznym polu ligandów. W wyniku sprzężeń spin-orbita następuje częściowe zniesienie degeneracji tych poziomów. Przykładowo [38] dla konfiguracji  $d^4$ , odpowiadającej jonowi Pt(VI) w cząsteczce  $\text{PtF}_6$  oznacza to przejście od nierelatywistycznej paramagnetycznej konfiguracji elektronowej do relatywistycznej konfiguracji diamagnetycznej (rys. 10). Obie konfiguracje różnią się także charakterystyką widmową wynikającą z elektronowych przejść  $d-d$  oraz reaktywnością chemiczną. Można sądzić, że stabilizacja 4 elektronów  $d$  w wyniku efektu relatywistycznego jest jednym z czynników sprzyjających istnieniu  $\text{PtF}_6$ , który jednak pozostaje związkiem bardzo reaktywnym - silnym utleniaczem.



Rysunek 10. Ograniczone do obsadzonych orbitali  $t_{2g}$  porównanie konfiguracji elektronowej jonu Pt(VI) w oktaedrycznym polu ligandów  $\text{F}^-$  (cząsteczce  $\text{PtF}_6$ ): (A) bez uwzględnienia efektów relatywistycznych (paramagnetyk) oraz (B) z uwzględnieniem efektów relatywistycznych (związek diamagnetyczny) (na podst. [38]).

Figure 10. Limited to occupied  $t_{2g}$  orbitals comparison of the electron configuration of the Pt(VI) ion in the octahedral field of  $\text{F}^-$  ligands ( $\text{PtF}_6$  molecule): (A) without taking into account the relativistic effects (paramagnetic compound) and (B) taking into account the relativistic effects (diamagnetic compound) (based on [38]).

Relatywistyczna zmiana energii orbitali ujawnia się także w istotnym przesunięciu energii pasm widm elektronowych przejść CT (*charge transfer*) z ligandu na poziom  $ns$  jonu metalu, obserwowanego dla tetraedrycznego kompleksu  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$  ( $35500 \text{ cm}^{-1}$ ) w porównaniu z  $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$  i  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ( $48600 \text{ cm}^{-1}$ ). Przesunięcie to interpretuje się jako wynik zbliżenia energii stabilizowanych orbitali  $6s$  jonu Hg(II) do energii elektronów na niewiążących orbitalach  $4p$  jonu Br [26]. Z kolei przejścia CT z ligandu na niewypełniony orbital  $5d$  jonu centralnego wykazu-

ją przesunięcie ku wyższym częstościom, ze względu na rosnącą wtedy odległość energetyczną między niewiązującymi orbitalami ligandów i zdestabilizowanym wtórnym efektem relatywistycznym orbitalem  $5d$ . Przykładem jest porównanie energii przejść CT dla kompleksów o konfiguracji  $d^6$  jonu centralnego:  $29400\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{PdCl}_6^{2-}$  i  $37000\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [26]. Jak wiadomo, zgodnie z ideą Jorgensena [37] widma CT można wykorzystać do wyznaczenia wartości tzw. optycznej elektroujemności, która po odpowiednim przeskalowaniu zbliża się do skali Paulinga, a zatem wykazuje analogiczny wpływ stabilizacji orbitalu  $6s$  na wzrost elektroujemności. Z analogicznych powodów standardowe potencjały redukcji atomów/jonów przyjmujących elektrony na podpoziom  $6s$  ( $7s$ ) ulegają podwyższeniu. Przykładowo,  $E^0[\text{Pb(IV)/Pb(II)}] = +1,69\text{ V}$  jest o  $1,54\text{ V}$  wyższy od  $E^0[\text{Sn(IV)/Sn(II)}] = +0,15\text{ V}$ , co stanowi uzupełnienie opisanego wyżej porównania roli efektów relatywistycznych w tych pierwiastkach [26].

W odniesieniu do związków kompleksowych odpowiadających sobie pierwiastków 5. i 6. okresu można sądzić, że długości wiązań metal-ligand są w nich podobne, ze względu na zbliżone promienie jonowe kationów tych metali, ale przestrzenna ekspansja silniej niż  $4d$  zdestabilizowanych orbitali  $5d$  jonu centralnego będzie przyczyną silniejszych oddziaływań odpychających opisywanych nimi elektronów z elektronami ligandów, w porównaniu z brakiem tego efektu. W konsekwencji wartość  $10Dq$  rozszczepienia orbitali  $5d$  w polu elektrostatycznym ligandów jest dla kompleksów pierwiastków z 6. okresu podwyższona o wkład wynikający z efektu relatywistycznego. Odwołując się ponownie do przywołanych wyżej związków kompleksowych można to zilustrować porównaniem  $10Dq = 22000\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{PdCl}_6^{2-}$  i  $29000\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [26].

**Procesy fotochemiczne.** Istotny jest także wpływ efektów relatywistycznych na charakterystykę procesów fotochemicznych [38]. Sprzężenia spin-orbita umożliwiają przejścia interkombinacyjne, czyli zmianę orientacji spinów przy przejściu np. od stanu singletowego do trypletowego. Na tym polega działanie sensybilizatorów – na ogół barwników (np. układów porfiryńowych). Ich cząsteczki ulegają najpierw fotochemicznemu wzbudzeniu w ramach stanu singletowego, który ulega konwersji do stanu trypletowego, mogącego z kolei wzbudzać np. trypletowy tlen  $^3\text{O}_2$  do reaktywnego tlenu singletowego  $^1\text{O}_2$ . Możliwe jest także zjawisko fosforescencji, gdy wstępnie wzbudzony fotochemicznie stan singletowy ulega, dzięki sprzężeniom spinowo-orbitalnym, szybkiej konwersji do wzbudzonego stanu trypletowego. Powrót do singletowego stanu podstawowego, spowolniony z powodu zmiany orientacji spinów, zapewnia świecenie w nocy cyferblatu budzików czy widoczność naniesionych odpowiednią farbą napisów ostrzegawczych. Wreszcie, może najbardziej spektakularnym przejawem efektów relatywistycznych, choć obserwowanym głównie w pobliżu biegunów kuli ziemskiej, są zorze polarne [38],

świejące dzięki emisji promieniowania wzbudzonych przez oddziaływanie z wiatrem słonecznym atomów i cząsteczek, m. in. O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, a także C<sub>2</sub> i gazów szlachetnych w górnych warstwach atmosfery. W mechanizm wzbudzenia i emisji tego promieniowania, wymagającego także pokonania przejść spinowo wzbronionych, zaangażowane są sprzężenia spin-orbita.

Podsumowując powyższy opis efektów relatywistycznych należy podkreślić, że są one wciąż badane i dlatego niektóre z powyżej przedstawionych koncepcji mogą w przyszłości ulec modyfikacjom. Wcześniej wspomniany został efekt dotyczący oscylacyjnego („drżącego”) ruchu elektronu („*Zitterbewegung*”) wokół jego klasycznej trajektorii w pobliżu jądra atomowego, a prowadzącego do pewnej destabilizacji orbitali *s* i ich przestrzennej ekspansji, w pewnym stopniu kompensującej efekt ich stabilizacji i kontrakcji [28]. Efekt ten przewidywali G. Breit już w 1928 r. oraz E. Schrödinger w 1930 r. Należy podkreślić, że dotychczas nie zaobserwowano jednoznacznie efektu „*Zitterbewegung*” dla swobodnej cząstki relatywistycznej, choć w 2010 r. [39] i 2013 r. [40] opublikowano pewne dane, w tym obserwacje dokonane dla kondensatu Bosego-Einsteina utworzone przez tzw. ultrazimne atomy [40], co może świadczyć o istnieniu takiego efektu.

### 3. PERSPEKTYWY I GRANICE ROZWOJU UKŁADU OKRESOWEGO PIERWIASTKÓW

W świetle powyższych rozważań o efektach relatywistycznych naturalne staje się pytanie o możliwość nie tylko odkrycia (syntezy) pierwiastków o liczbach porządkowych  $Z > 118$ , ale wręcz o szanse ich zapewne skrajnie krótkożyciowego istnienia. Z punktu widzenia fizyki, bo ma ona w tym przypadku pierwszeństwo przed chemią, można wyobrazić sobie dwa zasadnicze ograniczenia rozbudowy listy pierwiastków o  $Z > 118$ . Jedno z nich dotyczy struktury elektronowej atomów, a drugie – trwałości jądra atomowego, przy czym te dwie kwestie są w pewnym stopniu ze sobą powiązane. Po pierwsze, kontynuując wątek skalarnych efektów relatywistycznych, można sądzić, że ze wzrostem liczby  $Z$  będzie miał miejsce sprzężony z nią dalszy wzrost szybkości ruchu elektronów w atomie, coraz bardziej zbliżający ją do prędkości światła, nasilający przez to kompresję rozmiarów atomowych i być może istotną zmianę właściwości elektronów w atomach. Powstaje pytanie, jak daleko może sięgać dokonywana przez nas dziś ekstrapolacja właściwości znanych nam pierwiastków do takiej ewoluującej nie tylko ilościowo, ale także jakościowo sytuacji – czy nie będą to znacząco inne pierwiastki, o niejako innej „chemii”. Drugie ograniczenie dotyczy stabilności jądra atomowego o coraz większej liczbie protonów, co - na podstawie znanych nam pierwiastków – sprzyja

niestabilności polegającej na emisji cząstek  $\alpha$  lub rozszczepieniu na fragmenty o porównywalnych masach atomowych, z jednoczesnym uwolnieniem nadmiarowych wtedy neutronów. Co prawda istnieją teoretyczne przewidywania dotyczące „wyspy” superciężkich trwałych jąder atomowych na mapie relacji między liczbą protonów i liczbą neutronów w stabilnych jądrach atomowych, ale nie zostały one jeszcze potwierdzone.

W 2011 r. cytowany już wyżej P. Pyykkö, uznany specjalista w dziedzinie efektów relatywistycznych w chemii, na podstawie obliczeń wykorzystujących relatywistyczną mechanikę kwantową, opracował i opisał futurystyczną wersję układu okresowego, uwzględniającą wpływ różnego rodzaju czynników na konfiguracje elektronowe pierwiastków o  $Z > 118$  [41]. W układzie tym 8. okres zawiera pierwiastki bloku  $s$  ( $Z=119, 120$ ), po których następuje przejście do zewnętrznego bloku  $5g$  o  $Z = 121 - 138$ . W przeciwieństwie do dotychczasowej formy układu, następujący dalej blok  $6f$  zawiera pierwiastki o  $Z$  od 156 do 164, po czym dopiero następuje blok  $8p$  z nieuwzględnionymi dotychczas pierwiastkami o  $Z = 139, 140$ , po których z kolei pojawiają się pierwiastki o  $Z$  od 169 do 172. Z kolei pierwiastki o  $Z = 165$  i  $166$  znajdują się dopiero w bloku  $9s$ , po którym następuje już tylko blok  $9p$ , zawierający jedynie 2 pierwiastki o  $Z = 167$  i  $168$ . Możliwe są też alternatywne w stosunku do [41] konstrukcje takiego futurystycznego układu. Niezależnie od tego, przewidywana **maksymalna możliwa** liczba porządkowa pierwiastka to **172**.

Obszerna i nowocześnie ujęta praca przeglądowa na temat rozwoju układu okresowego, zawierająca 305 odnośników literaturowych oraz propozycję tego samego, co omówiony wyżej, układu okresowego, została opublikowana w 2020 r. również przez Pyykkö i in., w *Nature Reviews/Chemistry*, pod znaczącym tytułem „*The Periodic Table and the physics that drives it*” [42] i jest to z pewnością lektura godna polecenia każdemu nowoczesnemu chemikowi. Ponadto, w dniu zamykania tego tekstu znalazłem w serwisie *arXiv* preprint zdeponowanej tam 6 stycznia br. imponującej, zawierającej 588 odnośników literaturowych, 92-stronicowej pracy przeglądowej [43], również skupionej na określeniu granic układu okresowego na podstawie relatywistycznej teorii struktur elektronowych i obliczeń dla superciężkich pierwiastków. Opracowanie to autorzy zadedykowali pamięci pionierów badań w tej dziedzinie – fizykom J. P. Desclaux i S. Hofmannowi.

## UWAGI KOŃCOWE

W tym opracowaniu starałem się zawrzeć kluczowe zagadnienia dotyczące współczesnego spojrzenia na konfiguracje elektronowe pierwiastków i wpływu na nie różnych efektów, ze szczególnym uwzględnieniem efektów relatywistycznych jako istotnie modyfikujących sytuację energetyczną elektronów, szczególnie w atomach „ciężkich” pierwiastków. Z tego punktu widzenia obecnie wykorzystywa-

ny układ okresowy wydaje się dość uproszczonym zestawieniem znanych pierwiastków, nieujawniającym wielu niuansów w ich właściwościach. Uwzględnienie efektów relatywistycznych jest niezbędne także przy przewidywaniu możliwości i ograniczeń w dalszej rozbudowie układu okresowego o nieodkryte jeszcze pierwiastki.

Nie ulega wątpliwości, że odkrycie i zrozumienie wpływu różnych efektów relatywistycznych na właściwości pierwiastków stanowi przełomowy etap w rozwoju chemii. Efekty relatywistyczne są obecnie intensywnie badane w różnośrodkiach, m.in. poprzez ich wpływ na widma NMR, czego przejawem jest jedna z najnowszych prac w tej dziedzinie [44]. Tym bardziej więc dziwi praktyczna nieobecność tych koncepcji w niemal wszystkich współczesnych podręcznikach chemii nieorganicznej.

Moją intencją było także podkreślenie nieostrej granicy między fizyką i chemią. Warto w tym miejscu przytoczyć zawarty w [42] skądinąd oczywisty punkt widzenia, zgodnie z którym układ okresowy pierwiastków jest ściśle powiązany z podstawowymi prawami fizyki w tym sensie, że istnienie pierwiastków we wszechświecie i na Ziemi wynika z czterech podstawowych oddziaływań:

4. - **elektromagnetycznych**, bez których nie istniałyby atomy
5. - **silnych**, bez których nie istniałyby jądra atomowe, złożone z protonów i neutronów
6. - **słabych**, bez których nie powstawałyby różne ciężkie pierwiastki na drodze kolejnych promieniotwórczych rozpadów  $\beta$
7. - **grawitacyjnych**, bez których nie powstałyby gwiazdy, a węgiel i tlen nie utworzyłyby się wtedy i nie nagromadziły na Ziemi i planetach

Do powyższego zestawienia różnych typów oddziaływań należy dodać jeszcze komentarz ściśle ilościowej natury – astrofizyczna nukleosynteza wymaga stosunkowo **wąskich przedziałów** wartości **fundamentalnych stałych fizycznych**. Nie jest więc całkowicie bezpodstawną cytowaną na początku tego opracowania opinia Rutherforda o roli fizyki w nauce, ale chemia dodaje do fizycznego obrazu świata coś niezwykle cennego i własnego – pojęcie oddziaływań/wiązań chemicznych oraz opisuje procesy ich zrywania/tworzenia, czyli reakcje chemiczne. W moim przekonaniu prawdziwe i pełne zrozumienie chemii wymaga opanowania przynajmniej podstawowych pojęć z dziedziny fizyki (a także elementarnych podstaw matematyki), którą to konkluzję polecam uwadze studentów i nauczycieli chemii na wszystkich etapach kształcenia.

## PODZIĘKOWANIA

Autor wyraża podziękowanie dla Prof. dr. hab. Wojciecha Grochali z Centrum Nowych Technologii UW, Dr. hab. inż. Pawła Horeglada z Oddziału Warszawskiego

PTChem i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz dla Prof. dr hab. Ewy Bulskiej z Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW za zaproszenie do wygłoszenia wykładów, m. in. na podstawie których powstało niniejsze opracowanie. Panu Dr. hab. Michałowi Barbasiewiczowi z Wydziału Chemii UW dziękuję za informację o publikacji [42].

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] <https://www.unesco.pl/716/>
- [2] J. Emsley, *Nature's Building Blocks. An Z-Z Guide to the Elements*. New Edition. Oxford University Press, New York, 2011, s. 651
- [3] R. E. Dickerson, H. B. Gray, G. P. Haight, Jr., *Chemical Principles*, 3<sup>rd</sup> Ed. Benjamin/Cummings Publ. Co, Menlo Park, 1979
- [4] P. A. Tipler, *Modern Physics*. Worth Publishers, Inc., New York, 1978
- [5] V. Gil, *Orbitals in Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [6] D. R. McKelvey, *J. Chem. Educ.* 1983, **60**, 112
- [7] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, D. Devoghel, *J. Chem. Educ.* 1994, **71**, 469
- [8] W. H. E. Schwarz, R. L. Rich, *J. Chem. Educ.* 2010, **87**, 435
- [9] W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Educ.* 2010, **87**, 444
- [10] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 3404
- [11] A. Gołębiowski, *Chemia kwantowa związków nieorganicznych*. PWN, Warszawa, 1969
- [12] J. L. Bills, *J. Chem. Educ.* 1997, **74**, 616
- [13] J. L. Bills, *J. Chem. Educ.* 1998, **75**, 589
- [14] W. Kolos, J. Sadlej, *Atom i cząsteczka*. WNT, Warszawa, 1998
- [15] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5<sup>th</sup> Ed.. Oxford University Press, Oxford, New York, 2011
- [16] A. Szabo, *J. Chem. Educ.* 1969, **46**, 678
- [17] W. E. Lamb, R. C. Retherford, *Phys. Rev.* 1947, **72**, 241
- [18] R. E. Powell, *J. Chem. Educ.* 1968, **45**, 558
- [19] P. G. Nelson, *J. Chem. Educ.* 1990, **67**, 643
- [20] S. Siekierski, *Chemia pierwiastków*. wyd. Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa, 1998
- [21] S. Siekierski, J. Burgess, *Concise Chemistry of the Elements*. Horwood Publishing, Chichester, 2002
- [22] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.*, 1991, **68**, 110
- [23] A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*. Vieweg, Braunschweig, 1919
- [24] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 1979, **12**, 277
- [25] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 1988, **88**, 563
- [26] K. B. Yatsimirskii, *Theor. Exper. Chem.* 1995, **31**, 153
- [27] H. Takewaki, S. Yamamoto, Y. Hatano, *ACS Omega* 2017, **2**, 6072
- [28] N. C. Pyper, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2020, **378**, 20190305
- [29] M. S. Banna, *J. Chem. Educ.* 1985, **62**, 197
- [30] L. Pisani, J.-M. André, M.- C. André, E. Clementi, *J. Chem. Educ.* 1993, **70**, 894
- [31] J. S. Thayer, *J. Chem. Educ.* 2005, **82**, 1721
- [32] N. S. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford 2002
- [33] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 018301; DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.018301
- [34] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed. Blackwell Science, Oxford, 1998, 2009
- [35] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables*. 1973, **12**, 311
- [36] D. C. Griffin, K. L. Andrew, *Phys. Rev.* 1969, **177**, 62
- [37] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 1963, **1**, 43
- [38] A. Gosh, K. Ruud, *Am. Sci.* 2023, **111**, 160

- 
- [39] R. Gerritsma, G. Kirchmair, F. Zahringer, E. Solano, R. Blatt, C. F. Roos, *Nature* 2010, **463**, 68
- [40] L. J. LeBlanc, M. C. Beeler, K. Jiménez-García, A. R. Perry, S. Sugawa, R. A. Williams, I. B. Spielman, *New J. Phys.* 2013, **15**, 073011
- [41] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 161
- [42] P. Schwerdtfeger, O. R. Smits, P. Pyykkö, *Nat. Rev. Chem.* 2020, **4**, 359
- [43] O. R. Smits, P. Indelicato, W. Nazarewicz, M. Piibeht, P. Schwerdtfeger, <https://arxiv.org/pdf/2301.02553.pdf>
- [44] K. Jakubowska, M. Pecul, *Theor. Chem. Acc.* 2021, **140**, 26

Praca wpłynęła do Redakcji 9 kwietnia 2023 r.

