

## Andrzej Stokłosa i Barbara Laskowska

Instytut Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków  
e-mail: astoklos@chemia.pk.edu.pl

# KORELACJE POMIĘDZY PROMIENIAMI ATOMOWYMI METALI, ENERGIĄ WIĄZANIA ELEKTRONÓW A ICH WŁAŚCIWOŚCIAMI

## CORRELATIONS BETWEEN ATOMIC RADII OF METALS, ELECTRON BONDING ENERGY AND THEIR PROPERTIES

**Streszczenie:** Przedstawiono korelacje pomiędzy odwrotnością promieni atomowych metali a energią wiązania oraz wielkościami z nią związanymi (temperaturą topnienia, entalpią sublimacji, energią wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce). Uzyskane liniowe zależności pomiędzy powyższymi wielkościami w pełni korelują z położeniem metali w układzie okresowym oraz ich strukturą pasmową i wskazują, że promienie metaliczne oraz energia elektronów rdzeni jonowych może posłużyć do charakterystyki i różnicowania atomów metali pod względem ich właściwości.

**Słowa kluczowe:** promienie atomowe metali, temperatura topnienia, energia kohezji, entalpia topnienia i sublimacji, energia wiązania elektronów w metalach

**Summary:** Correlations between the reciprocal atomic radii of metals, bonding energy and related values (melting points, enthalpy of sublimation, bonding energy of electrons in the outermost shell) are presented in the work. The obtained linear relationships between the above values fully correlate with the position of the metals in the Periodic Table and their band structure. These correlations demonstrate that the metallic radii and electron energy of ionic cores can be employed to characterise and differentiate the metal atoms with respect to their properties.

**Keywords:** atomic radii of metals, melting point, cohesion energy, enthalpy of sublimation, electron bonding energy in metals

### Wprowadzenie

Rozwój fizyki ciała stałego spowodował, że obecnie znana jest struktura elektronowa większości metali. Rozwiązując bowiem równanie Schrödingera, możemy uzyskać informacje o właściwościach fizycznych poszczególnych metali, a otrzymane wyniki są na ogół zgodne w wartościami uzyskanymi doświadczalnie. Jednak już Wigner i Seitz [1] stwierdzili, iż „(...) ważniejszym zagadnieniem nie jest posiadanie jasnego obrazu zachowania funkcji falowej, lecz dokładne poznanie istoty współczynników określających spójność kryształu i zrozumienie źródeł zmian właściwości przechodzących od metalu do metalu”. Z tymi trudnościami nadal się borykamy. Omawiając np. w kursie chemii ciała stałego wiązanie metaliczne i właściwości metali, mimo wielu bardzo dobrych podręczników, stajemy przed problemem znalezienia prostego wyjaśnienia przyczyn tak bardzo różnych temperatur topnienia, szerokiego zakresu zmian twardości, zróżnicowanej aktywności katalitycznej czy odporności na korozję [2, 3].

Jednym z parametrów określających atom w kryształach metalu jest jego promień atomowy (metaliczny), stanowiący połowę odległości pomiędzy sąsiednimi atomami. Dzięki

dokładnym metodom wyznaczania parametrów sieciowych wartości promieni atomowych są dobrze określone. Promień atomowy jest zatem wielkością charakterystyczną dla danego atomu w kryształach (w danej fazie, istniejącej w określonym zakresie temperatur), a jego wartość wynika z oddziaływania pomiędzy atomami, a więc jest uzależniona od energii wiązania. Przedstawiane w pracach zależności wartości promieni atomowych od położenia w układzie okresowym pierwiastków (liczby atomowej) wskazują, że długość wiązania w złożony sposób zależy od rodzaju metalu.

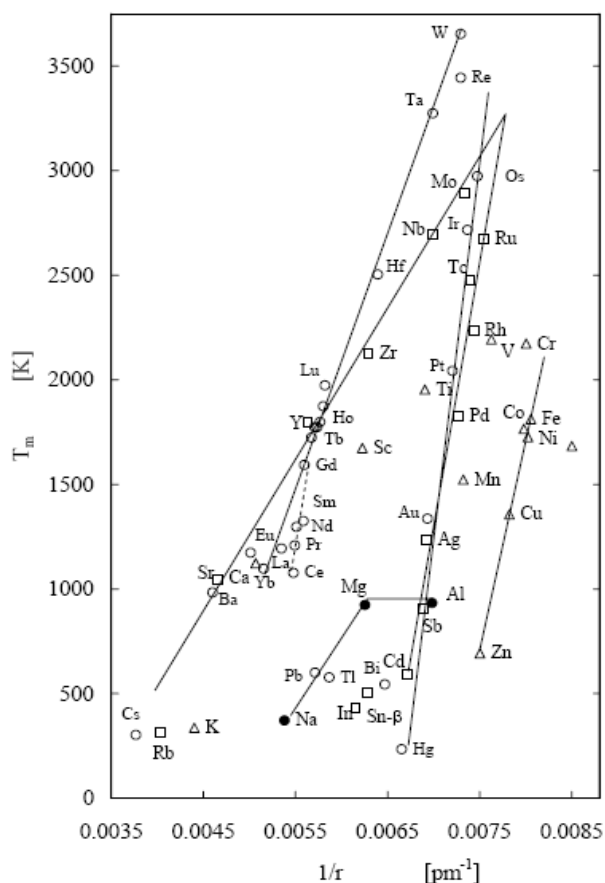
Oprócz promienia atomowego, wspomnianej energii wiązania, parametrem charakteryzującym atom w kryształach metalu jest objętość jego rdzenia metalicznego (jonowego), którą można oszacować np. na podstawie mapy gęstości elektronowej czy scharakteryzować przez stosunkowo łatwo wyznaczaną energię wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce elektronowej atomów tworzących dany kryształ. Parametr ten pośrednio związany jest również z energią wiązania.

W niniejszej pracy postanowiono powrócić do dyskusji nad powyższymi parametrami i przeanalizować korelacje pomiędzy promieniami atomowymi, energią wiązania

i wielkościami z nią związanymi oraz energią wiązania elektronów na ostatniej zajętej powłoce a liczbą atomową (położeniem w układzie okresowym) oraz porównać ich struktury pasmowe.

### Temperatura topnienia a promienie metaliczne

Jedną z wielkości powszechnie dostępnych i dostarczających informacji o energii sieciowej jest temperatura topnienia metalu. Zależność temperatury topnienia od położenia w układzie okresowym pierwiastków jest powszechnie znana, gdyż była omawiana w wielu podręcznikach. Przeanalizujemy zmianę temperatury topnienia metali od odwrotności ich promieni atomowych. Jako źródło danych wykorzystano wartości promieni metalicznych wyznaczonych z danych krystalograficznych [4, 5].



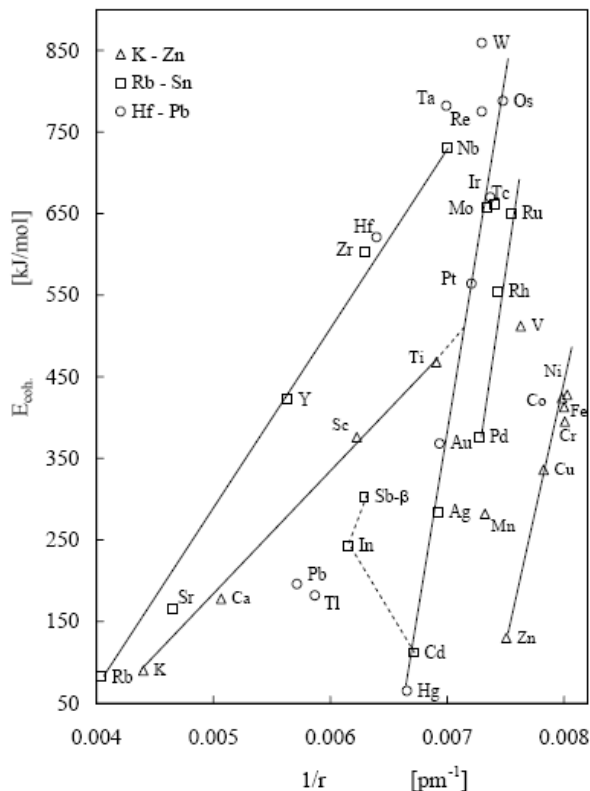
Rys. 1. Korelacja pomiędzy temperaturą topnienia metali ( $T_m$ ) [6, 7, 9] a odwrotnością promieni atomowych metali trzeciego okresu, punkty ( $\bullet$ ), czwartego okresu, punkty ( $\Delta$ ), piątego okresu, punkty ( $\square$ ), szóstego okresu, punkty ( $\circ$ ) [4, 5]

Na rysunku 1 zebrano wartości temperatur topnienia od odwrotności promieni atomowych poszczególnych metali. Wartości temperatur topnienia zaczerpnięto z prac [6, 7]. W przypadku pierwiastków trzeciego okresu temperatury topnienia kolejnych pierwiastków są coraz wyższe, natomiast ich promienie atomowe są coraz mniejsze. Natomiast dla metali leżących w czwartym oraz wyższych okresach punkty

odpowiadające poszczególnym metalom układają się wzdłuż dwóch wzajemnie przecinających się prostych. Jak widać z rysunku 1, następuje liniowy wzrost temperatur topnienia metali w zależności od odwrotności ich promieni atomowych, aż do osiągnięcia przez metale wysoko topliwe maksymalnych temperatur topnienia. Po czym temperatura topnienia kolejnych metali jest coraz niższa, również zmniejsza się wartość  $1/r$ . Bardziej złożona sytuacja występuje w przypadku atomów pierwiastków ziem rzadkich. Widzimy zatem, że temperatury topnienia metali, które są ściśle związane z energią wiązania metalicznego, dla znacznej grupy metali wykazują praktycznie liniową zależność temperatury topnienia od odwrotności promienia atomowego, przy czym kolejność punktów jest zgodna z położeniem metalu w okresie układu okresowego pierwiastków.

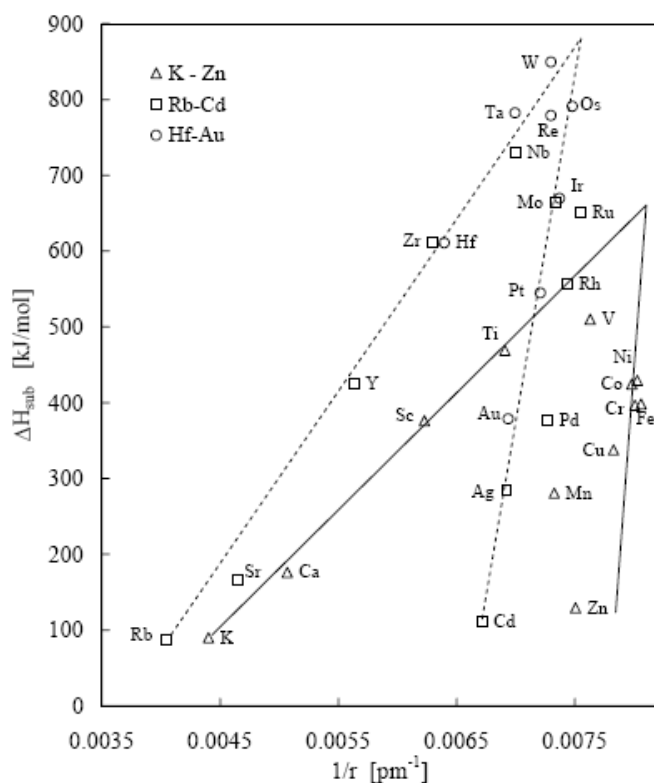
### Promienie atomowe a funkcje termodynamiczne związane z energią wiązania

Na rysunku 2 przedstawiono wartości energii kohezji w zależności od odwrotności promieni atomowych poszczególnych metali. Do analizy wykorzystano wartości energii zebrane przez Brewera [8]. Odpowiadają one energii potrzebnej do rozdzielenia ciała stałego w temperaturze 0 K, pod ciśnieniem 1 atm na pojedyncze obojętne atomy, będące w podstawowym stanie energetycznym. Jak widać z rysunku 2, uzyskana zależność ma podobny charakter jak na rysunku 1.



Rys. 2. Korelacja pomiędzy energią kohezji metali ( $E_{coh}$ ) [8] a odwrotnością ich promieni atomowych: czwartego okresu, punkty ( $\Delta$ ), piątego okresu, punkty ( $\square$ ), oraz szóstego okresu, punkty ( $\circ$ )

Z kolei na rysunku 3 porównano zależność energii sublimacji od odwrotności promienia atomowego dla metali czwartego, piątego i szóstego okresu, korzystając z danych zawartych w pracy [10]. Ponieważ energia sublimacji w temperaturze 298 K niewiele różni się od energii kohezji, stąd wartości i charakter przebiegu uzyskanej zależności są prawie identyczne jak na rysunku 2. Dla przejrzystości rysunku nie naniesiono wartości dla metali drugiego i trzeciego okresu oraz metali ziem rzadkich. Jak widać z przedstawionego rysunku, punkty odpowiadające metalom piątego i szóstego okresu układają się praktycznie na dwóch prostych przecinających się, natomiast punkty dla metali przejściowych 3d leżą na prostych przesuniętych w kierunku większych wartości  $1/r$ . Podobny charakter mają zbiorcze wykresy zależności temperatury topnienia metali, energii kohezji, ciepła topnienia metali od odwrotności ich promieni atomowych. Wyznaczone bezpośrednio lub pośrednio wielkości prezentowane na rysunkach 2 i 3, ze względu na trudności doświadczalne, obarczone są błędami, co może być przyczyną występowania odstępstw od uzyskanych prostych. Obserwowane odstępstwa od wyznaczonych linii prostych w przypadku metali wysoko topliwych mogą wynikać ze złożonego charakteru wiązania w tych metalach. Również wyraźne odstępstwo od wyznaczonych linii prostych wykazują metale ziem rzadkich, metale o gorszych właściwościach metalicznych (Ga, In, Tl, Sn- $\beta$  itp.), półmetale (As, Sb, Bi) oraz bardzo wyraźnie pierwiastki o właściwościach półprzewodnikowych (Si, Ge, Sn- $\alpha$ ).



Rys. 3. Korelacja pomiędzy entalpią sublimacji ( $\Delta H_{\text{sub}}$ ) metali [10] w temperaturze 298 K a odwrotnością ich promieni atomowych [4, 5]. Punkty ( $\Delta$ ) oznaczają metale okresu czwartego, ( $\square$ ) - okresu piątego, ( $\circ$ ) - okresu szóstego

Uzyskane zależności w pełni potwierdzają fakt, że promienie atomowe pierwiastków metalicznych dostarczają nie tylko informacji o długości wiązania, ale są również ściśle związane z energią wiązania w metalach. Dla poszczególnych grup metali można określić prostą liniową zależność omawianych wielkości od odwrotności promienia atomowego. W obrębie okresu układu okresowego pierwiastków zależność ta sprowadza się do dwóch przecinających się prostych. Przy czym, jak już wspomniano dla metali mających do 4-5 elektronów w paśmie (d), obserwuje się liniowy wzrost energii wiązania metalicznego ze wzrostem  $1/r$  (ze zmniejszaniem się promienia metalicznego). Natomiast dalszy wzrost elektronów w paśmie d powoduje niewielki wzrost promienia atomowego, a więc odwrotną zależność, przy czym widoczne jest obniżanie się energii wiązania (patrz rys. 2). Obserwowana zależność jest jednak znacznie silniejsza od analogicznej zależności dla metali leżących w początkowej części okresu.

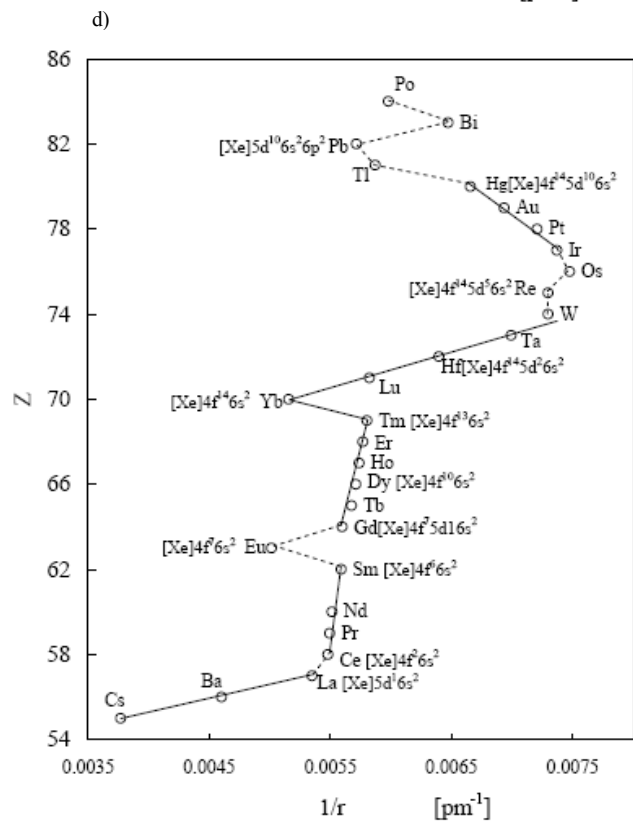
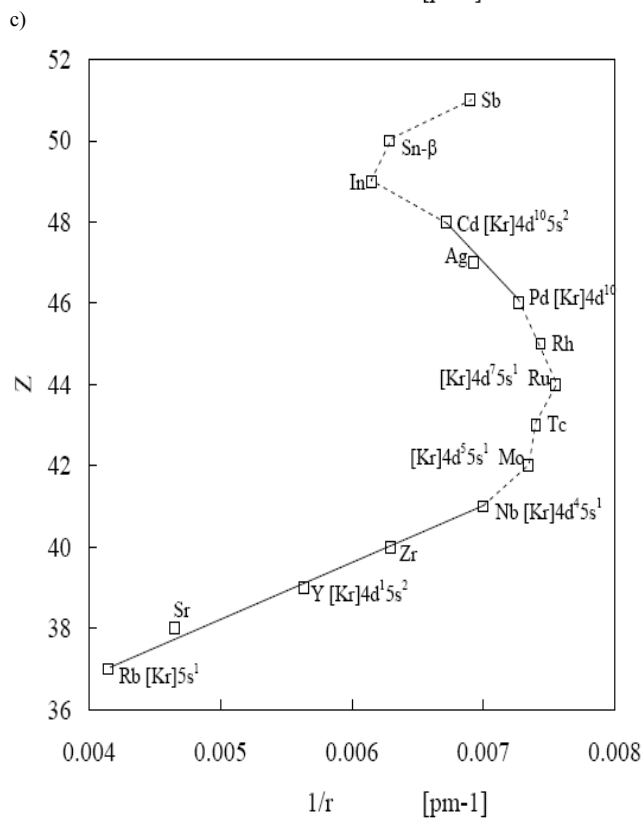
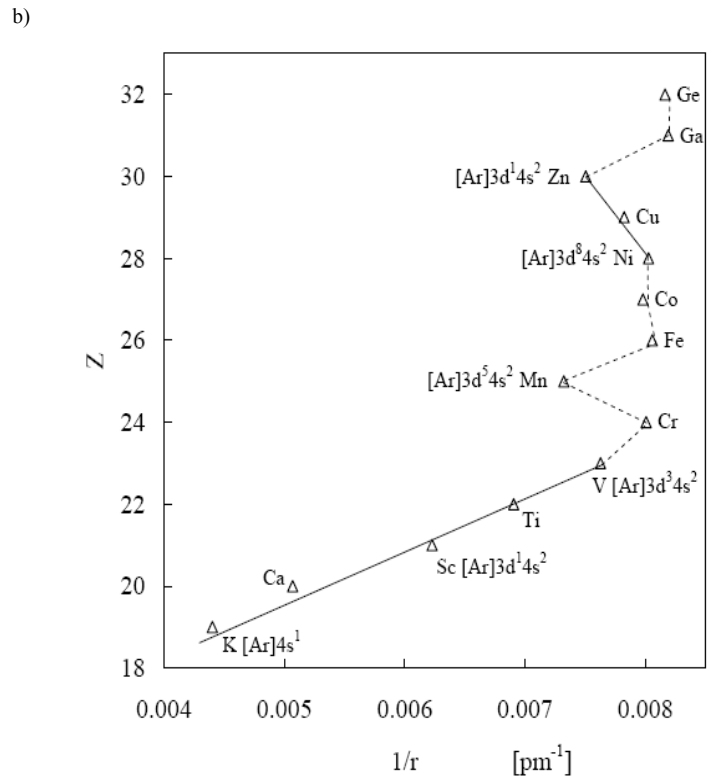
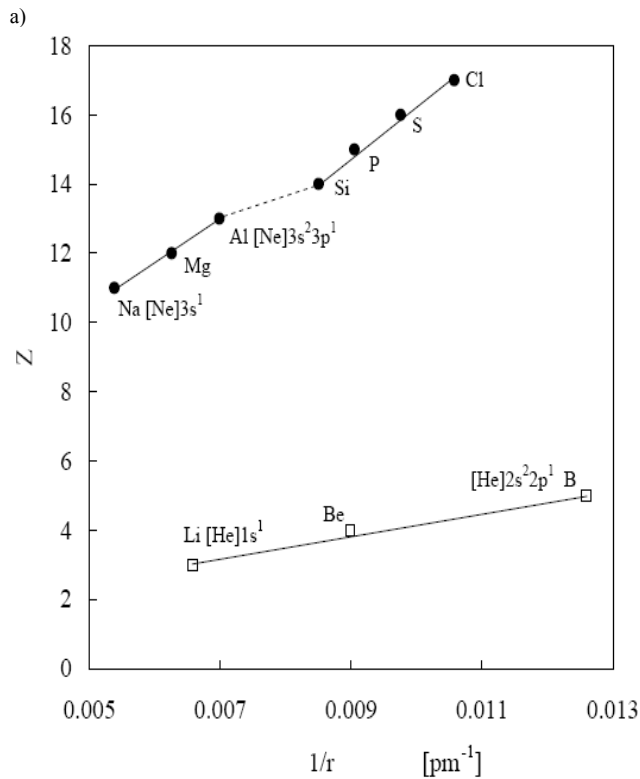
### Promień atomowe a położenie atomu w układzie okresowym

Uzyskane powyżej zależności wielkości termodynamicznych związanych z energią wiązania od wartości promienia metalicznego ściśle korelują z położeniem pierwiastków w układzie okresowym. Przeanalizujemy zatem dokładniej zależność odwrotności promienia metalicznego od liczby atomowej. Podobne wykresy, ale w zależności od promienia atomowego można znaleźć w wielu podręcznikach.

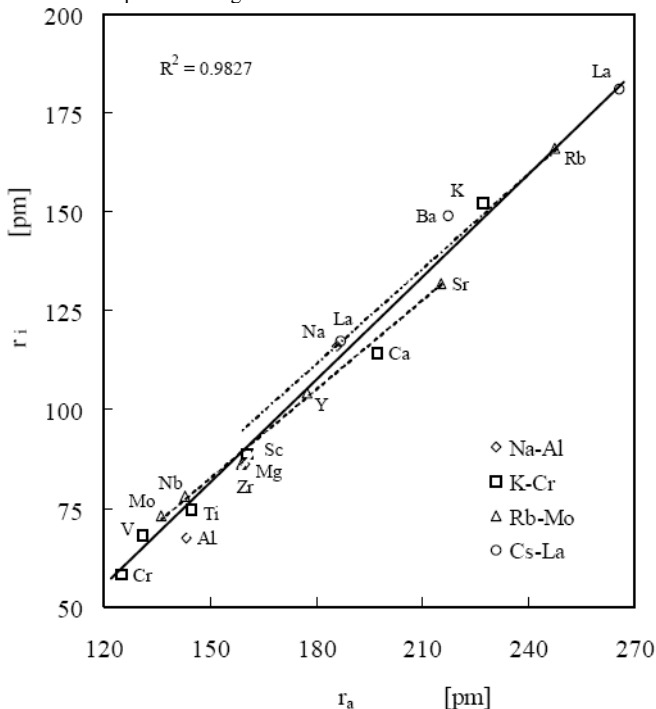
Na rysunku 4 przedstawiono zależność odwrotności promieni atomowych od liczby atomowej. Analizując położenie i rodzaj pierwiastków w układzie okresowym, można zauważyć, że dla pierwiastków drugiego okresu (rys. 4a) uwidacznia się dość dobra zależność liniowa ( $1/r$ ) od  $Z$ . Wykazują ją pierwiastki od litu do boru, mimo że każdy z nich znacznie różni się charakterem tworzonego wiązania. Podobna zależność występuje w przypadku pierwiastków trzeciego okresu, z tym że wyznaczona linia prosta dla pierwiastków metalicznych Na-Al jest niewiele przesunięta w stosunku do pierwiastków Si-Cl, tworzących w stanie stałym lub gazowym wiązanie kowalencyjne. W przypadku pierwiastków leżących w okresie czwartym i piątym (rys. 4b, c) liniowość funkcji można zaobserwować począwszy od pierwiastków alkalicznych do wanadu i niobu. Natomiast praktycznie od Cr do Ni oraz od Mo do Rh obserwuje się bardzo małą zmianę promienia atomowego. Jedynie znaczne odstępstwo wykazuje mangan. Natomiast począwszy od pierwiastków Ni, Rh, których atomy mają prawie zapełnione powłoki d, obserwuje się wzrost ich promienia metalicznego, przy czym można przyjąć, iż dla metali: Ni, Cu, Zn; Pd, Ag, Cd i In wzrost ten jest w powyższym układzie współrzędnych w przybliżeniu liniowy. Odstępstwa od uzyskanej liniowej zależności obserwuje się w przypadku dalszych pierwiastków o gorszych właściwościach metalicznych (Ga, Sn- $\beta$ , Sb) lub półprzewodnikowych (Ge, Sn- $\alpha$ ). W przypadku

pierwiastków szóstego okresu (rys. 4d), przebieg funkcji jest podobny, poza lantanowcami (f-elektronowymi), których promienie atomów w miarę wzrostu ładunku niewiele się

zmniejszają (znaczące odstępstwo wykazuje Eu i Yb). Począwszy od iterbu (rys. 4d), przebieg funkcji jest analogiczny jak w przypadku metali przejściowych 4d.



Rys. 4. Korelacja pomiędzy ładunkiem jądra metalu ( $Z$ ) a odwrotnością promienia atomowego ( $1/r$ ) [4, 5] dla metali: a) okresu drugiego ( $\square$ ) i trzeciego układu okresowego pierwiastków ( $\bullet$ ), b) czwartego ( $\Delta$ ), c) piątego ( $\square$ ), d) szóstego ( $\circ$ ). Na rysunku zaznaczono przy symbolach pierwiastków konfigurację stanu podstawowego



Rys. 5. Zależność odwrotności promieni jonów metali ( $r_i$ ) o zapełnionej ostatniej powłoce elektronowej (sp) [20-23] od odwrotności promienia atomowego ( $r_a$ ) tych metali [4, 5]

Podobnie jak na rysunkach 1-3, również i na tych rysunkach, trzy do pięciu pierwiastków o początkowych liczbach atomowych, w danym okresie układu okresowego pierwiastków, wykazują liniową zależność odwrotności promienia od ładunku jądra (ze wzrostem liczby atomowej następuje zmniejszanie się promienia atomowego). Dla dalszych pierwiastków występuje zasadnicza zmiana charakteru zależności.

### Struktura pasmowa metali a położenie w układzie okresowym pierwiastków

Jak już wspomniano poprzednio, wartość promienia atomowego jest wynikiem wzajemnych oddziaływań atomów w kryształach. Uzyskane złożone zależności promieni atomowych od rodzaju atomów metalu wskazują, iż zmiany te muszą być związane z energią wiązania metalicznego, która uzależniona jest od struktury pasmowej metali. Ogólnie struktura pasmowa różnych metali jest podobna, niemniej jednak pomiędzy poszczególnymi grupami metali istnieją zasadnicze różnice [11-13]. Prosty model kryształu metalicznego zakłada, że atomy pozbawione kilku elektronów zanurzone są w jednorodnym gazie swobodnych elektronów, które są równocześnie elektronami odpowiedzialnymi za przewodnictwo metali. Energia wiązania może pochodzić z oddziaływania dodatnich rdzeni jonowych ze „swobodnymi elektronami”, jednak najbardziej charakterystyczną cechą wiązania metalicznego jest obniżenie energii elektronów walencyjnych atomu

w kryształach metali w porównaniu do energii, jaką mają elektrony w swobodnym atomie. W wyniku kondensacji swobodnych atomów metalu wydziela się energia, związana ze zmianą energii kinetycznej i potencjalnej elektronów walencyjnych. Występują tutaj dwa przeciwne efekty. Ograniczenie przestrzeni dla elektronów w kryształach, zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, zwiększa nieoznaczoność pędu, co powoduje wzrost średniego pędu i średniej energii kinetycznej elektronów (w stosunku do swobodnego atomu). Efekt ten nie sprzyja kondensacji. Z drugiej strony w wyniku zbliżenia atomów i utworzenia kryształu zwiększa się prawdopodobieństwo przebywania elektronów bliżej rdzenia jonowego, w wyniku czego średnia energia potencjalna elektronów walencyjnych zmniejsza się. Powoduje to obniżenie energii elektronów walencyjnych atomów w kryształach w porównaniu do energii elektronów walencyjnych w swobodnym atomie. Ta obniżka energii jest odpowiedzialna za energię wiązania w metalach. Model powyższy zakłada równomierny rozkład elektronów walencyjnych w metalu. Przybliżeniem dającym dobre wyniki obliczeń jest opis oddziaływań za pomocą quasi--swobodnych elektronów (przybliżenie swobodnych lub prawie swobodnych elektronów). Na przykład w metalach alkalicznych oddziaływanie rdzeni jonowych z elektronami przewodnictwa jest głównie odpowiedzialne za energię wiązania. W kryształach tych metali odległości pomiędzy atomami są duże, gdyż w tych warunkach jest mała energia kinetyczna elektronów, co powoduje, że wiązanie w tych kryształach jest słabe. Natomiast w przypadku metali przejściowych znaczny wkład do energii wiązania wnoszą elektrony znajdujące się w niezapełnionym paśmie d. Metale te charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i znacznie wyróżniają się w grupie metali. Tak duży wzrost energii wiązania wyjaśniała już rezonansowa teoria wiązania metalicznego zaproponowana przez Engela [15] i Paulinga [16], a rozwinięta przez Brewera [17, 18]. Teoria ta zakłada tworzenie przez elektrony wspólne w metalu „szczególnego” wiązania kowalencyjnego. Ponieważ jednak ilość elektronów nie jest wystarczająca na wytworzenie z każdym z sąsiadów wiązania dwuelektronowego, dochodzi do zjawiska rezonansu. W tworzeniu tych wiązań dochodzi do przekrywania się orbitali d, a w większości przypadków do wytworzenia wiążących orbitali zhybrydowanych dsp ( $d^{n-2}sp$  lub  $d^{n-3}sp^2$ ) odpowiedzialnych zarówno za wysoką energię kohezji, jak i określony typ struktury krystalograficznej. Opis powyższego stosunkowo prostego modelu oddziaływań atomów w kryształach metali sprowadza się jednak do bardzo złożonych układów równań uwzględniających różnego typu oddziaływania [14]. Efektem tego opisu jest model pasmowy, który w sposób zasadniczy różnicuje właściwości metali, zwłaszcza właściwości elektryczne.

Przeanalizujmy zatem bardzo ogólnie struktury pasmowe poszczególnych metali. Literatura na ten temat jest

bogata i jest również omówiona w szeregu podręczników fizyki ciała stałego [11-13]. Najprostszą strukturę pasmową mają metale alkaliczne, których atomy można traktować jako trwałe rdzenie jonowe o strukturze gazów szlachetnych, posiadające w paśmie przewodnictwa jeden elektron na atom prymitywnej komórki o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej. Elektrony te na ogół traktowane są jako elektrony swobodne. Natomiast elektrony rdzeni jonowych tworzą silnie związaną konfigurację typu gazu szlachetnego o głęboko leżących i wąskich pasmach. Szerokie pasmo przewodnictwa jest częściowo wypełnione. Poziomy energetyczne znajdują się w pierwszej strefie Brillouina, a powierzchnia Fermiego ma kształt prawie dokładnie sferyczny. Gęstość stanów w tych metalach jest w przybliżeniu określona przez pierwiastek kwadratowy z energii, a masa efektywna na poziomie Fermiego jest prawie równa masie spoczynkowej elektronu, np. dla sodu średnia masa dla całego pasma wynosi 1,2; a dla potasu 1,1. Elektrony te można faktycznie traktować jako swobodne.

Metale ziem alkalicznych (Ca, Sr, Ba), mające strukturę regularną, można by uważać za nietypowe, gdyż w paśmie przewodnictwa znajdują się dwa elektrony (na prymitywną komórkę elementarną), co przy prostej strukturze elektronowej powodowałoby, że pierwiastki te miałyby właściwości dielektryczne. W wyniku nakładania się pasm s i p powierzchnia Fermiego ma bardziej złożoną budowę w pierwszej strefie Brillouina i elektronowe kieszonki w drugiej, co powoduje, że kryształy tych metali są dobrymi przewodnikami. Podobna, choć bardziej złożona sytuacja jest w przypadku berylu i magnezu, które to metale krystalizują w strukturze heksagonalnej najgęstszego upakowania. W atomach tych sfera elektronów swobodnych zawiera cztery poziomy elektrony na prymitywną komórkę elementarną sieci heksagonalnej i w wyniku oddziaływania spiniowo-orbitalnego dochodzi do rozszczepienia poziomów.

Odmierna sytuacja występuje w przypadku metali przejściowych, które mają elektrony d na ostatniej powłoce. W wyniku oddziaływania w kryształach dochodzi do utworzenia pasma przewodnictwa składającego się z pięciu wąskich pasm, leżących w przedziale energii 2÷5 eV, nazywanym pasmem d, które nakrywa się z szerokim pasmem s, przy czym poziom Fermiego leży wewnątrz pasma d. Masa efektywna elektronów w paśmie s jest bliska masie efektywnej swobodnych elektronów, natomiast w paśmie d jest znacznie większa. Na właściwości metali przejściowych znacznie zatem wpływają elektrony d. Z przebiegu funkcji przedstawionej na rysunkach 4b-d widać, iż przy niewielkiej liczbie elektronów w paśmie d uzyskujemy liniowy wzrost odwrotności promienia metalicznego od ładunku jądra, jak również wzrasta energia wiązania (patrz rys. 2). Przy liczbie elektronów d około 4-5 promień atomowy osiąga wartość najmniejszą, a energia wiązania największą, po czym dla kolejnych metali promień metaliczny niewiele się zwiększa, a energia wiązania znacznie się obniża.

Odmienne przebiegi omawianej zależności wykazują metale ziem rzadkich (rys. 5d), w których konfiguracja elektronowa charakteryzuje się częściowo zapełnioną

powłoką 4f o typowej konfiguracji  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{(1 \text{ lub } 0)} 6s^2$ . Przyjmuje się, że elektrony na powłoce 4f, mimo częściowego jej zapełnienia, wchodzą do rdzenia atomowego (jonowego), co powoduje, że promienie atomowe tych metali niewiele się zmieniają (odstępstwo wykazuje Eu i Yb). Liczba elektronów w paśmie przewodnictwa jest taka jak nominalna wartościowość jonów tych pierwiastków, a więc 3 lub 2. Począwszy od iterbu, zapełniane jest podpasmo (d) i uzyskujemy typowy przebieg jak dla metali przejściowych.

Z kolei struktura pasmowa metali szlachetnych (Cu, Ag, Au), w stosunku do metali przejściowych, ulega zmianie i mimo dalszego przekrywania się pasm s i d poziom Fermiego leży już w paśmie s, a poziomy d tworzą wąskie pasmo leżące w przedziale od 2-5 eV poniżej poziomu Fermiego. Pasma d, mimo że leży poniżej poziomu Fermiego, nadal jednak wpływa na właściwości metali szlachetnych.

W przypadku metali 12 grupy (IIb) (Zn, Cd) obliczenia wskazują, że pasmo d leży w całości poniżej dna pasma przewodnictwa, stąd elektrony d są względnie mało aktywne, w efekcie czego następuje zbliżenie właściwości tych metali do Be i Mg (metale te posiadają również ten sam typ sieci krystalicznej).

W przypadku pierwiastków grupy 13 (IIIa) bor jest półprzewodnikiem, natomiast glin jest metalem, który posiada w paśmie przewodnictwa trzy elektrony na atom komórki elementarnej sieci regularnej płasko centrowanej. Właściwości glinu, jak np. efekt Halla, wskazują, że zamiast trzech elektronów walencyjnych występuje jedna dziura na atom, a więc istnieje podpasmo dwuelektronowe i podpasmo dziurowo-elektronowe. Podobną strukturę pasmową mają dalsze pierwiastki Ga, In i Tl, w których dodatkowo dochodzi do coraz silniejszych sprzężeń spinowo-orbitalnych.

Z kolei właściwości pierwiastków grupy 14 (IVa) zmieniają się od pierwiastków o właściwościach dielektrycznych (C-diaament) poprzez półprzewodnikowe (Si, Ge, Sn- $\alpha$  (szara)) do metalicznych (Sn- $\beta$  (biała), Pb). Ołów, podobnie jak glin, ma sieć regularną płasko centrowaną, a powierzchnia Fermiego zbliżona jest do powierzchni dla elektronów swobodnych. W paśmie przewodnictwa ołowiu, w odróżnieniu od glinu, przypadają cztery elektrony na atom i mimo parzystej liczby elektronów właściwości metaliczne wynikają z istnienia poziomów dziurowych i elektronowych.

Pierwiastki grupy 15 (Va), takie jak: As, Sb, Bi, zaliczane są do półmetali. Krystalizują one w romboedrycznej sieci Bravaisego, w której przypadają dwa atomy na prymitywną komórkę elementarną, co mogłoby powodować, że byłyby one dielektrykami. Nakrywanie się pasm powoduje pojawienie się bardzo niewielkiej liczby nośników. Całkowita gęstość elektronów równa gęstości dziur elektronowych (są to półmetale skompensowane) wynosi od  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  dla As, do  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  dla Bi [11].

Z przedstawionej analizy wynika, że zarówno wartości promieni atomowych, jak i ich zmiany ze wzrostem liczby elektronów w atomie i ładunkiem jądra korelują z powyższymi przedstawionymi zmianami struktury pasmowej

poszczególnych metali i zależą od obsadzenia oraz charakteru pasma przewodnictwa.

### Promienie atomowe a jonowe

Tabela 1. Parametry równania  $\left( Z = \frac{a}{r/a_0} + S \right)$  zależności promienia  $r$  od ładunku jądra  $Z$  dla jonów metali o tej samej konfiguracji elektronowej (NEC) [19] oraz dla promieni atomowych metali [4, 5]

| Konfig. elektr. | Liczba elektr. konf. NEC | Szeregi jonów                     | Parametry równań |         | Szeregi jonów                     | Parametry równań |         | Szeregi atomów | Parametry równań |       |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|---------|-----------------------------------|------------------|---------|----------------|------------------|-------|
|                 |                          |                                   | $a_i^P$          | $S_i^P$ |                                   | $a_i^6$          | $S_i^6$ |                | $a_m$            | $S_m$ |
| 1s <sup>2</sup> | 2                        | Li <sup>+</sup> -C <sup>4+</sup>  | 1,13             | 2,03    | Li <sup>+</sup> -N <sup>5+</sup>  | 2,74             | 1,45    | Li-B           | 1,32             | 0,92  |
| 2(sp)           | 10                       | Na <sup>+</sup> -Cl <sup>7+</sup> | 4,02             | 8,75    | Na <sup>+</sup> -Si <sup>4+</sup> | 5,73             | 8,44    | Na-Al          | 2,57             | 4,73  |
| 3(sp)           | 18                       | K <sup>+</sup> -Mn <sup>7+</sup>  | 8,07             | 15,74   | K <sup>+</sup> -Ti <sup>4+</sup>  | 8,97             | 15,80   | K-V            | 2,51             | 13,77 |
| 4(sp)           | 36                       | Rb <sup>+</sup> -Mo <sup>6+</sup> | 10,18            | 33,28   | Rb <sup>+</sup> -Nb <sup>5+</sup> | 9,99             | 33,90   | Rb-Nb          | 2,64             | 31,73 |
| 5(sp)           | 54                       | Cs <sup>+</sup> -Ce <sup>4+</sup> | 14,24            | 50,49   | Cs <sup>+</sup> -La <sup>3+</sup> | 12,57            | 51,40   | Cs-La          | 2,59             | 50,23 |

indeks dolny: i - oznacza jony, m - atomy metalu; indeks górny: P - promień Paulinga, 6 - promień Shannona o liczbie koordynacyjnej 6; a<sub>0</sub> - promień pierwszej orbity Bohra atomu wodoru

Na wstępie porównajmy promienie atomowe z promieniami jonów o tej samej strukturze elektronowej. W pracy [19] omawiano zależność odwrotności promieni jonowych od ładunku jądra jonu, dla poszczególnych grup jonów o tej samej konfiguracji elektronowej od liczby atomowej i dla stosunkowo znacznej liczby jonów o tej samej konfiguracji elektronowej uzyskano zależności liniowe typu:

$$Z = \frac{a_i}{r/a_0} + S \quad (1)$$

a więc analogiczne proste jak przedstawione na rysunku 5. W tabeli 1 zestawiono parametry otrzymanych funkcji liniowych dla szeregu jonów o tej samej konfiguracji elektronowej (uzyskane w pracy [19]), stosując promienie Paulinga (indeks P) [20, 21] oraz Shannona o liczbie koordynacyjnej 6 (indeks 6) [21-23], oraz parametry funkcji liniowych przedstawionych na rysunku 5 (indeks m). Porównanie było możliwe tylko dla jonu o zapełnionych ostatnich powłokach (sp), gdyż charakter funkcji dla jonów o zapełnionych podpowłokach (d) [19] i analogicznych atomów metali zasadniczo się różnią. Jak widać z tabeli 1, występują dość znaczne różnice w wartościach stałych  $a_i$  (dla promieni jonowych) i  $a_m$  (dla promieni metalicznych), natomiast stosunkowo małe różnice występują w przypadku stałych  $S$ . W przypadku jonów stała  $S$  interpretowana była jako tzw. doświadczalna stała ekranowania [19], gdyż jej wartość niewiele odbiegała od stałej ekranowania określonej przez Slatera [24]. Jest rzeczą oczywistą, że powyższe zależności dla promieni jonowych i atomowych muszą być różne, gdyż występuje zasadnicza różnica pomiędzy charakterem wiązania jonowego a metalicznego. Fakt uzyskania liniowej zależności odwrotności promieni atomowych od ładunku jądra dla poszczególnych grup metali wskazuje jednak, że podobnie jak w przypadku jonów ze wzrostem ładunku jądra atomów metalu powinien zmniejszać się promień rdzenia jonowego (promień zapełnionej ostatniej powłoki (p)).

Uzyskane funkcje liniowe dla promieni jonowych i atomowych wskazują, iż promienie atomowe są proporcjonalne do promieni jonowych jonów metali

Drugim parametrem, na który warto zwrócić uwagę, jest objętość rdzenia jonowego tworzonego przez zapełnione powłoki elektronowe.

o zapełnionych ostatnich powłokach (sp). Na rysunku 5 przedstawiono zależność promieni jonowych Shannona o liczbie koordynacji  $LK = 6$  [21, 22] dla jonów o zapełnionych powłokach elektronowych od promieni atomowych [4, 5]. Jak widać (rys. 5), istnieje stosunkowo dobra liniowa zależność pomiędzy promieniami jonowymi a atomowymi dla metali i ich jonów o zapełnionych powłokach elektronowych, leżących w tym samym okresie układu okresowego pierwiastków. Mimo zasadniczych różnic w charakterze wiązania jonowego i metalicznego można jednak mówić o korelacji pomiędzy promieniami atomów i ich jonów dla całej rozważanej powyżej grupy metali. Współczynnik regresji dla tej prostej (linia ciągła) wynosi  $R^2 = 0,9827$ .

Warto zwrócić uwagę na fakt, że promienie atomowe metali tej grupy są od 45 do 90% większe od promieni jonowych, a zatem atomy metali są bardziej elastyczne niż jony w kryształach jonowych. Powyższy wniosek potwierdza fakt tworzenia przez metale roztworów stałych (stopów) w dość szerokim zakresie stężeń, czego nie obserwuje się w przypadku roztworów stałych kryształów jonowych (chlorków, tlenków), w których występują jony tych samych metali.

### Energia wiązania elektronu na ostatniej zapełnionej powłoce atomu metalu

Parametrem charakteryzującym atom w strukturze metalu, a dokładniej rdzeń metaliczny, jest energia wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce elektronowej. Na rysunkach 6a i b przedstawiono zależność pierwiastka kwadratowego z energii wiązania elektronu na ostatniej zapełnionej powłoce atomu metalu w kryształach, podzieloną przez stałą Rydberga, od ładunku jądra atomu (liczby atomowej). Jako źródło danych wykorzystano wyniki badań szeregu autorów [25-27], zebrane i zweryfikowane przez G. Williama [28]. Jak widać na rysunkach 6a i b, znaczna liczba punktów odpowiadająca poszczególnym metalom układu się praktycznie na linii prostej, występują jedynie niewielkie odstępstwa dla metali o większych liczbach atomowych w danym okresie układu okresowego

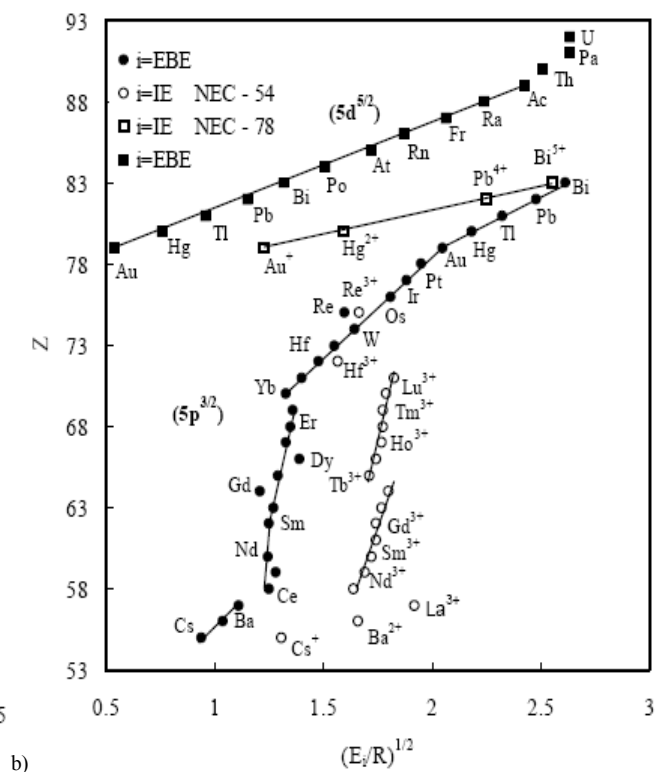
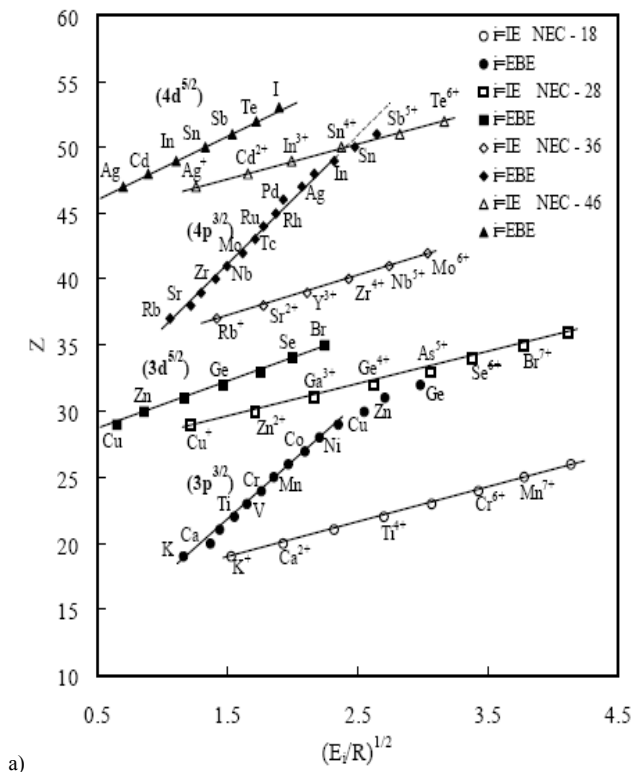
pierwiastków. Dla porównania, na tych samych rysunkach przedstawiono zależność energii jonizacji izolowanych jonów (w tych samych jednostkach) [29-31], które mają ostatnie powłoki analogiczne jak rozważane powyżej rdzenie atomowe (jonowe) w kryształach metalu. Jak widać z powyższych rysunków, energia wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce w atomach metalu jest znacznie mniejsza niż w przypadku swobodnych jonów, co wskazuje że elektrony na tych powłokach są słabiej związane, a zatem rdzenie jonowe pierwiastków metalicznych powinny być większe, gdyż ze zmniejszeniem energii elektronów rośnie "promień" powłoki w atomie. Większe różnice energii elektronów występują w przypadku wypełnionych powłok p niż d, odpowiednich rdzeni metalicznych i jonów. W przypadku lantanowców (rys. 6b) ze wzrostem elektronów na powłoce 4f następuje bardzo niewielki wzrost energii elektronów na powłoce 5p, podobnie jak niewiele zmienia się energia jonizacji jonów lantanowców 3+ (czwarty potencjał jonizacji) [29-31].

Powyższy fakt niższej energii elektronów rdzeni jonowych w porównaniu do energii elektronów na powłokach jonów izolowanych wskazuje na ich „elastyczność” i możliwość modyfikacji w wyniku np. domieszkowania innymi atomami. Na taką możliwość zwrócono uwagę w poprzednim paragrafie, porównując promienie atomów i jonów. Atomy metali nie powinno się zatem traktować jako sztywne kule, zwłaszcza przy rozważaniu właściwości ich stopów (roztworów).

Rozważmy z kolei zależność energii wiązania elektronu na ostatniej zapełnionej powłoce w atomie metalu od jego promienia. Na rysunku 7 przedstawiono zależność odwrotności promienia atomowego od pierwiastka

kwadratowego z energii wiązania elektronów na ostatnich powłokach p i d, podzieloną przez stałą Rydberga. Porównując rysunki 4 i 7, można zauważyć, że dla rdzeni jonowych o zapełnionej ostatniej powłoce p uzyskano analogiczne przebiegi dyskusowanych wielkości. W miarę zmniejszania się promieni atomów zwiększa się energia wiązania elektronu na powłoce p.

Dla atomów, których liczba elektronów d jest większa od 4, rośnie energia wiązania elektronu w zapełnionej powłoce p, natomiast promień atomu niewiele się zmienia. Po wypełnieniu podpasma d, przy dalszym wzroście liczby elektronów w atomie, wzrosła energia elektronów w wewnętrznej powłoce p mimo zwiększenia się promienia atomu. Wzrost promienia atomowego rozpoczyna się już od pierwiastków Rh, Ir, które jeszcze nie mają całkowicie zapełnionego pasma d. Jak widać na rysunku 7, energia elektronów w zapełnionej powłoce d w atomach pierwiastków: Zn, Cd, In, Hg, Tl jest niższa, niż w zapełnionej ostatniej powłoce p rdzeni atomów pierwiastków alkalicznych. Można by zatem wnioskować, iż za wzrost promieni atomów metali: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Tl mogą być odpowiedzialne elektrony na powłoce d, gdyż obniżenie energii wiązania elektronów wskazuje na wzrost „promienia” powłoki. Wzrost promienia atomowego metalu może zatem wynikać z faktu odpychania się zapełnionych ostatnich powłok d. Obliczenia kwantowe wskazują, iż powłoki d tych metali są stosunkowo duże i ich promienie są niewiele mniejsze od promieni atomowych [13]. Zapełnione lub częściowo zapełnione powłoki d mogą zatem oddziaływać odpychająco i efekt ten będzie wносił określony wkład do energii wiązania. W zależności zatem,



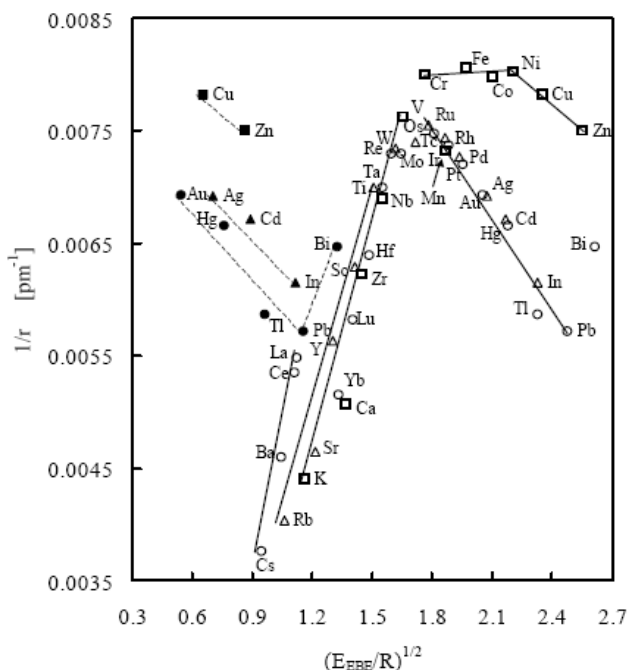
a)

b)



**Rys. 6.** Korelacja pomiędzy ładunkiem jądra metali ( $Z$ ) a pierwiastkiem z energii wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce ( $E_{\text{EBE}}$ ) (punkty pełne) [25-28] oraz pierwiastka kwadratowego z energii jonizacji jonów  $E_{\text{IE}}$  [29-31] o analogicznych zewnętrznych powłokach (punkty otwarte) w jednostkach Rydberga: a) dla metali o ostatniej powłoce ( $3p^{3/2}$ ) (●), ( $3d^{5/2}$ ) (■), ( $4p^{3/2}$ ) (◊), ( $4d^{5/2}$ ) (▲) oraz dla jonów o konfiguracji NEC-18 (○), NEC-28 (□), NEC-36 (◇), NEC-46 (△), b) o ostatniej powłoce ( $5p^{3/2}$ ) (●), i ( $5d^{5/2}$ ) (■) oraz jonów o konfiguracji NEC-54 (○), NEC-78 (□) oraz lantanowców o ładunku  $3+(\circ)$

jak zmienia się energia elektronów odpowiadających za siłę wiążącą, efekt siły odpychania może być bardziej widoczny, jak w przypadku omawianej grupy metali, lub mniej widoczny jak w przypadku metali alkalicznych, których promień powłoki rdzenia jonowego (utworzony przez elektrony  $sp$ ) jest znacznie mniejszy od promienia atomowego. Wniosek ten potwierdzają zmiany objętości atomowej w zależności od ciśnienia, czy zmiany współczynników ściśliwości tych metali, które dla metali alkalicznych zmieniają się od  $14,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  dla Na,  $30 \cdot 10^{-11}$  dla K i Rb, do  $50 \cdot 10^{-11}$  dla Cs, natomiast dla metali przejściowych zmiana jest znacznie mniejsza i wynosi od około  $2,5 \cdot 10^{-11}$  dla Sc i Y, do  $0,35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  dla pozostałych metali przejściowych [32, 33]. W przypadku jonów sytuacja była odwrotna [19]. Po zapełnieniu powłoki d jony  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  itp. miały mniejsze promienie jonowe niż analogiczne jony jedno- lub dwuwartościowe leżące w tym samym okresie. Stosunkowo niewielki wzrost promieni atomowych metali przejściowych może wynikać z faktu tworzenia się wiążących zhybrydizowanych orbitali  $dsp$ , przeciwdziałających wspomnianemu efektowi odpychania.



**Rys. 7.** Zależność odwrotności promienia atomowego od pierwiastka kwadratowego z energii wiązania elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce (p) atomu metalu. Punkty oznaczają energię wiązania elektronów na powłokach ( $3p^{3/2}$ ) atomów metali K-Zn (Δ), ( $4p^{3/2}$ ) atomów metali Rb-In (□), ( $5p^{3/2}$ ) metali Cs-Ce (○) oraz Yb-Hg (●)

Warto zwrócić uwagę na wzajemne położenie względem siebie poszczególnych linii prostych uzyskanych na rysunku 7. Jak widać, proste, na których leżą punkty odpowiadające atomom pierwiastków o początkowych liczbach atomowych

w danym okresie, układają się na prostych równoległych, praktycznie pokrywających się (lewa gałąź krzywej). Punkty dla metali o większych liczbach atomowych, znajdujące się w okresie czwartym, leżą na prostej przesuniętej w stosunku do pierwiastków okresu piątego i szóstego, które z kolei układają się również praktycznie na jednej linii prostej (prawa gałąź).

Obserwowane zmiany promienia atomowego i wzrost energii wiązania elektronów rdzeni metalicznych (jonowych) powinny wpływać na zdolności polaryzujące atomów powierzchniowych. W przypadku jonów silne właściwości polaryzujące związane są z ich małą objętością (promieniem) i dużym ładunkiem elektrycznym jonu, który powoduje powstanie silnego pola elektrostatycznego. Mimo iż atomy powyższych pierwiastków tworzą kryształ o wiązaniu metalicznym, to atomy na powierzchni będą miały zdolności polaryzujące, które w zasadniczy sposób wpływają na właściwości adsorpcyjne. Z otrzymanych zależności zarówno na rysunku 4, jak i 8 wynika, że silną zdolność polaryzacyjną będą wykazywać atomy o najmniejszym promieniu, a więc metale wysokotopliwe. Stosunkowo mały wzrost promieni atomowych metali szlachetnych przy wzroście energii elektronów na powłoce  $p$  wskazuje, że również i te atomy metali powinny mieć jeszcze silne zdolności polaryzujące, co pozostaje w zgodności np. z ich właściwościami katalitycznymi.

Praktyczną korzyścią z uzyskania liniowej zależności energii elektronów na ostatniej zapełnionej powłoce elektronowej od odwrotności promienia atomu jest możliwość wzajemnego obliczania powyższych wielkości. Dla określonej grupy metali ze zmiany parametrów sieciowych na skutek np. domieszkowania można próbować podać wnioski o zmianie energii wiązania i odwrotnie, jeżeli doświadczalnie zostanie stwierdzona zmiana energii elektronów (np. przesunięcie energetyczne dla atomów będących na powierzchni), to można próbować oszacować zmianę promienia sfery oddziaływania atomu (zmianę promienia atomowego).

## Wnioski

Uzyskane liniowe zależności temperatury topnienia metali, ich energii wiązania i innych wielkości z nią związanych od odwrotności promieni metalicznych w pełni korelują zarówno z położeniem pierwiastków w układzie okresowym, liczbą i konfiguracją elektronów, jak również ich strukturą pasmową. Począwszy od pierwiastków alkalicznych, które mają największe promienie, następuje liniowy wzrost powyższych wielkości od odwrotności promieni metalicznych, aż do zapełnienia w połowie podpowłoki ( $d$ ). Przy dalszym wzroście elektronów w atomie następuje również liniowe, ale obniżanie się omawianych wielkości (od odwrotności promienia atomowego), przy czym zależności są znacznie silniejsze niż dla metali

leżących w początkowej części okresu. Powyższy charakter funkcji niewątpliwie związany jest ze wzrostem ładunku jądra i elektronów w paśmie d (powyżej 5 elektronów), co powoduje wzrost sił odpychania pomiędzy atomami metalu

Wysoka energia wiązania elektronów rdzeni jonowych w przypadku metali wysokotopliwych i ich mały promień atomowy (czy niewiele zwiększający się w przypadku metali zawierających więcej jak 5 elektronów w paśmie d), odpowiedzialne są za silne zdolności polaryzujące atomów powierzchniowych tej grupy metali. Metale te, jak wiadomo, należą do aktywnych katalizatorów w odróżnieniu od metali leżących w początkowej części okresu, a mających zbliżoną energię wiązania.

## Literatura

- [1] Wigner E.P. i Seitz F.: *Solid State Phys.*, 1955, **1**, 97.
- [2] West A.R.: *Basic Solid State Chemistry*. J. Wiley, Chichester, New York 1996.
- [3] Engels S.: [w:] *Anorganische Chemie*, Kolditz L. (ed.). WN PWN, Warszawa 1994.
- [4] Sutton L.E. (ed.) [w:] *Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions Supplement 1956-1959*. Spec. Publ. No.18, Chemical Soc. London 1965.
- [5] *International Tables for X-ray Crystallography*. Kynoch Press, Birmingham 1952-62.
- [6] Emsley J.: *Oxford Chemistry Guides. The Elements*. Clarendon Press, Oxford 1991.
- [7] Lamoreaux R.H.: Lawrence Berkeley Laboratory. Raport No LBL-4995 Rev. 1977.
- [8] Brewer L.: The cohesive energies of the elements. Lawrence Berkeley Laboratory, Raport No. LBL-3720 Rev. 1977.
- [9] Pankratz L.B.: *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides*. Bulletin 672. US. Bureau of Mines, Washington 1982.
- [10] Kubaschewski O. i Alcock C.B.: *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, Oxford, New York 1977.
- [11] Achorof N.W. i Mermin N.D.: *Solid State Physics*. PWN, Warszawa 1986.
- [12] Kittel Ch.: *Introduction to Solid State Physics*. PWN, Warszawa 1999.
- [13] Wert Ch.A. i Tomson R.M.: *Physics of Solids*. PWN, Warszawa 1974.
- [14] Pettifor D.G.: *Electron Theory of Metals* [w:] *Physical Metallurgy*, R.W. Cahn, P. Haasen (eds.). Elsevier 1983.
- [15] Engel N.: Some New Viewpoints on the Metallic Bond, *Ingenioeren* N 101, 1939, M1, 1940.
- [16] Pauling L.: *Proc. Roy. Soc.* 1949, A **196**, 343.
- [17] Brewer L.: Prediction of High Temperature Metallic Phase Diagrams, [w:] *High-Strength Materials*, V.F. Zackay (ed.). Wiley J., New York 1965.
- [18] Brewer L.: The Role and Significance of Empirical and Semiempirical Correlations, [w:] *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. I, M. O'Keefe, A. Navrotsky (eds.). Academic Press, New York 1981.
- [19] Stokłosa A. i Zajęcki J.: *Chem. Dydak. Ekol. Metrol.*, 2001, **6**, 89-95.
- [20] Pauling L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1927, **49**, 765.
- [21] Winter M.: *WebElements*, University of Sheffield, England ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).
- [22] Shannon R.D.: *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751.
- [23] Shannon R.D. i Prewitt C.T.: *Acta Cryst.*, 1969, **B 25**, 925, 1970, **B 26**, 1046.
- [24] Slater J.C.: *Quantum Theory of Atomic Structure*. PWN, Warszawa 1986.
- [25] Bearden J.A. i Burr A.F.: *Rev. Mod. Phys.* 1967, **39**, 125.
- [26] Cardona M. i Ley L. (Eds.): *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [27] Fuggle J.C. i Mortensson N.: *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 1980, **21**, 275.
- [28] Williams G.: <http://pubweb.bnl.gov/people/gwyn/ebindene.html> ([www.webelements.com](http://www.webelements.com)).
- [29] Huheey J.E., Keiter E.A. i Keiter R.L.: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> edition. Harper Collins, New York 1993.
- [30] Lide D.R. (ed.) [w:] *Chemical Rubber Company Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 79<sup>th</sup> Edition 1998.
- [31] Dean J.A. (ed.) [w:] *Lange's Handbook of Chemistry* McGraw-Hill, 14<sup>th</sup> Edition, New York 1992.
- [32] Gschneidner K.: *Solid State Physics*, 1964, **16**, 275.
- [33] Birch F. [w:] *Handbook of Physical Constants*, Geological Society of America Memoir, 1966, **97**, 107.