

**W POSZUKIWANIU UKŁADU OKRESOWEGO
DLA MATERII W SKALI NANO**
IN QUEST OF PERIODIC TABLE
FOR MATTER IN NANOSCALE

Maria Cieślak-Golonka

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-300 Wrocław
e-mail: maria.golonka@pwr.edu.pl*

Profesorowi Antoniemu Grodzickiemu z okazji 80. rocznicy urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Tradycyjny układ okresowy
2. Od piko- do nanoperiodyczności
 - 2.1. Superatomy naśladują pierwiastki układu Mendelejewa. Liczenie atomów i elektronów
 - 2.2. Parametry krytyczne superatomów
 - 2.3. Budowa powłokowa klasterów. Model Jellium. Liczby magiczne
 - 2.4. Reaktywność superatomów
3. Próby klasyfikacji superatomów
 - 3.1. Klasterzy specjalne (wyjątkowe, proste)
 - 3.2. Superatomy ogólne (uogólnione, złożone)
 - 3.3. Superatomy twarde i miękkie
4. „Mapa drogowa” dla nowego układu okresowego (Tomalia i Khanna)

Zamiast zakończenia

Piśmiennictwo cytowane

prof. dr hab. Maria Cieślak-Golonka absolwentka Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (1966) jest emerytowanym profesorem Politechniki Wrocławskiej. W 1974 roku pod kierunkiem profesora Adama Barteckiego obroniła doktorat na temat chemii koordynacyjnej wolframu. Tematyka jej rozprawy habilitacyjnej (1993) dotyczyła właściwości fizykochemicznych sześciowartościowego chromu. Jest autorką i współautorką ponad 100 publikacji oraz jednego podręcznika pt „Wstęp do Chemii Koordynacyjnej” wydanego przez PWN (I-wyd, 2010, II-wyd, 2013). Przetłumaczyła także książkę Erica Scerri „Periodic Table. Its Story and Significance” wydaną w 2013 roku przez Oficynę Wydawniczą Politechniki Wrocławskiej.

ABSTRACT

The purpose of this article was a presentation of the state of the art in the search of the periodic system for matter in nanoscale. It was preceded by a history of the discovery of traditional periodic table of the elements just to bring out the possible analogies to help in the analysis. Finally, the „road map” by Tomalia and Khanna [D.A. Tomalia, S.N. Khanna, Chem. Rev., 2016, **116**, 2705] leading to a future periodic system unifying nanoscience was presented.

Keywords: periodic table, precursors and discoveres, matter in nanoscale, road map, clusters, hard matter, soft matter

Słowa kluczowe: układ okresowy pierwiastków, prekursorzy i odkrywcy, nanomateria, mapa drogowa, klastery, twarda materia, miękka materia

WPROWADZENIE

Prawo okresowości, którego odkrycie należy do najważniejszych osiągnięć w chemii, głosi, że właściwości chemiczne i fizyczne pierwiastków zmieniają się w systematyczny i przewidywalny sposób, kiedy ułożą się je według wzrastającej liczby atomowej. Wynika stąd, że okresowość – jako prawo przyrody – jest naturalną cechą Wszechświata. Najdobitniej można ją wyrazić w formie układu okresowego, który przedstawia w sposób uporządkowany fundamentalne zależności pomiędzy pierwiastkami. Jednak szybko rozwijająca się nauka o obiektach nanometrycznych także pilnie potrzebuje konsolidacji wokół jakiejś „ikony”, paradygmatu – po to, żeby nie stała się jedynie zbiorem danych rosnących w sposób lawinowy i chaotyczny, ale żeby miała pełny walor naukowy. Poszukuje się więc dla niej układu okresowego, który, podobnie jak tradycyjny układ okresowy, będzie miał atrybut przewidywalności. Materiałem budulcowym w skali nanometrycznej są formy złożone z kilku, kilkunastu aż do kilkuset atomów, które nazwano sztucznymi atomami albo superatomami. Ten dobrze zdefiniowany zbiór zachowuje się czasem jak system tradycyjnych atomów, przejawiając również właściwości kolektywne.

Aby zbudować nowy układ okresowy, pomocne może być sięgnięcie do genezy powstawania „klasycznego” układu i informacji, które ze sobą niesie.

1. TRADYCYJNY UKŁAD OKRESOWY

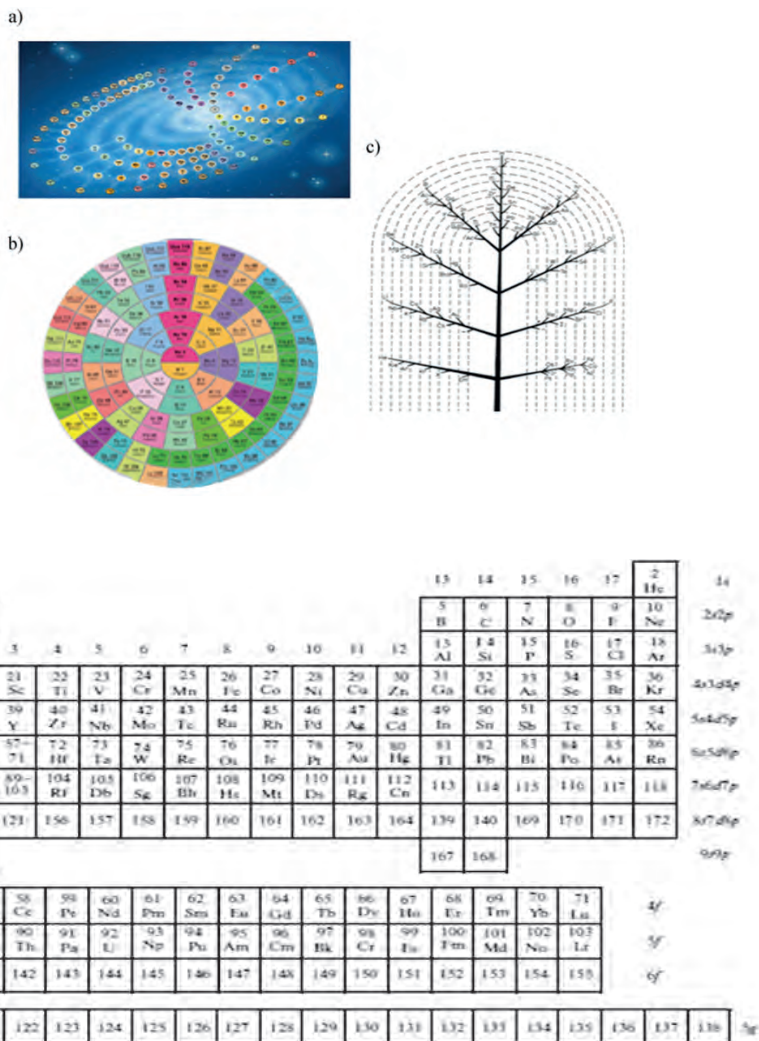
Istnieje wiele form graficznych ilustrujących prawo okresowości. Spośród różnych sposobów prezentacji tego prawa najpopularniejszym jest dwuwymiarowa tablica.

Należy podkreślić, że od powstania pełnego układu okresowego, czyli od prawie 150 lat, korzyści czerpie z niego nie tylko chemia czy fizyka, ale także inne nauki, jak na przykład kosmologia, biologia, medycyna czy geologia. Konsoliduje on zarówno całą wiedzę przyrodniczą, jak i nauki stosowane; znane są tablice mineralogów, biologów, a nawet artystów.

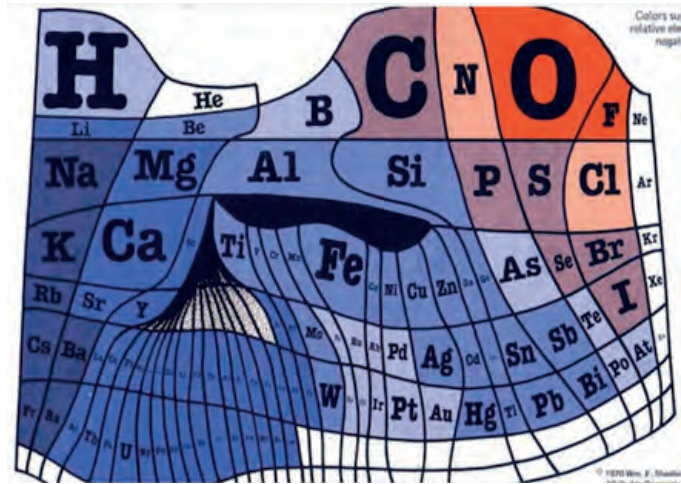
Co więcej, układ okresowy stał się inspiracją nie tylko dla przyrodników, ale został przejęty także przez popkulturę, co świadczy o jego atrakcyjności nie tylko naukowej. Znane są piosenki, wiersze a także różnego rodzaju gadżety związane z układem okresowym (Rys. 3).

Obecnie jedynie „wybrzeże południowe” tablicy układu okresowego opartego na liczbie porządkowej jako fundamencie jest dostępne dla nowych pierwiastków (Rys. 1d). Znanych jest 118 pierwiastków zajmujących 7 okresów; 90 z nich jest trwałych i stanowi podstawę funkcjonowania zarówno świata biologicznego, jak i aktywności człowieka (np. materiały). Ostatnie zsyntezowane i nazwane pierwiastki to: nihonium (Nh, $Z = 113$), flerow (Fl, $Z = 114$), moscovium (Mc, $Z = 115$), liwermor (Lv, $Z = 116$), tennesine (Ts, $Z = 117$) i oganesson (Og, $Z = 118$). Przewiduje się, że następny, czyli ósmy okres oprócz atomów pierwiastków o podpowłokach elektro-

nowych s, p i d, będzie posiadał również pierwiastki 6f, a także po raz pierwszy takie, które będą rozbudowywały podpowłokę 5g (Rys. 1d).



Rysunek 1. Przykłady form graficznych przedstawiających prawo okresowości: a) galaktyka chemiczna, b) tarcza, c) drzewo, d) tablica
 Figure 1. Examples of graphic forms illustrating the periodic law: a) chemical galaxy, b) target, c) tree, d) table

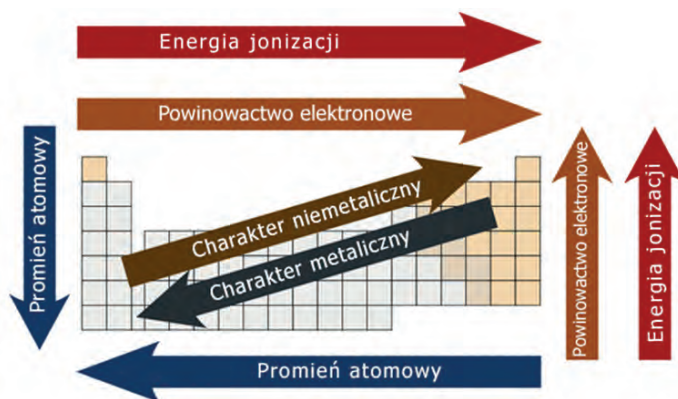


Rysunek 2. Tablica geologów. Obszar zajmowany przez pierwiastek odpowiada jego zawartości na powierzchni Ziemi [1]. Efekt przypomina architekturę Gaudiego
 Figure 2. Table of geologists. The area of an element is equivalent to its content in the surface of the earth [1]. The effect resembles Gaudi architecture



Rysunek 3. Przykłady obecności tablicy pierwiastków w popkulturze
 Figure 3. Examples of periodic table in popular culture

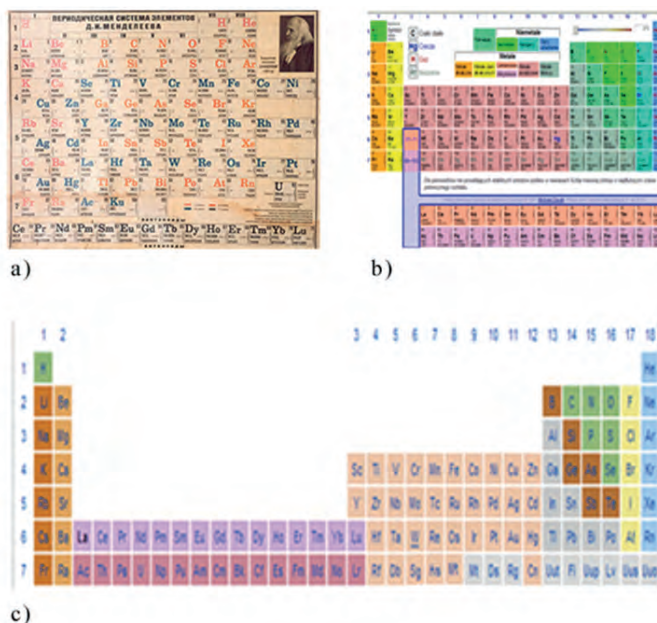
Przewidywalność jest najważniejszym atrybutem układu okresowego. To znaczy, że znając położenie pierwiastka w układzie okresowym i tendencje zmian w grupach i okresach, możemy określić jego właściwości (Rys. 4).



Rysunek 4. Zmiany różnych wielkości fizycznych i chemicznych w grupach i okresach układu Mendelejewa. Strzałki wskazują kierunki wzrostu

Figure 4. Changes of various physical and chemical data in groups and periods of Mendeleev's system. Arrows point to the growth direction

Znane są trzy główne formy tablicy układu okresowego (Rys. 5): krótka, średniodługa oraz długa. Każda z nich ma swoje zalety, ale również ograniczenia. Najstarsza, czyli tzw. tablica krótka, pamiętająca czasy odkrywców, ułożona według podziału na grupy i podgrupy, używana była do niedawna prawie wyłącznie, ale i dziś jest stosowana przez fizyków.

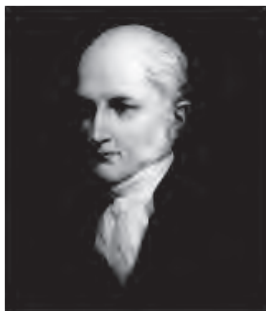


Rysunek 5. Trzy podstawowe formy tablicy układu okresowego: a) krótka, b) średniodługa, c) długa

Figure 5. Three basic forms of the periodic table: a) short, b) medium-long, c) long

Obecnie najpopularniejsza wśród chemików jest tzw. forma średniodługa (Rys. 5b).

Uważa się, że układ okresowy, którego pełna forma powstawała przez 10 lat (1860–1870), ma przynajmniej trzech prekursorów tego odkrycia i sześciu niezależnych odkrywców [2]. Pierwszym z nich był angielski lekarz William Prout, autor hipotezy, że masy atomowe pierwiastków są wielokrotnością masy atomu wodoru.



William Prout



Johann Döbereiner



Leopold Gmelin

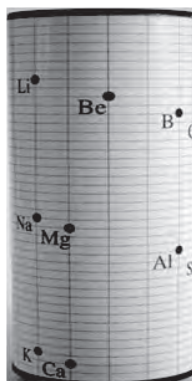
Rysunek 6. Prekursorzy układu okresowego
Figure 6. Precursors of the periodic system

Mimo iż ta hipoteza nie została przyjęta entuzjastycznie przez świat naukowy, to dzięki niej zaczęto bardzo dokładnie wyznaczać masy atomowe pierwiastków, żeby móc ją potwierdzić (lub jej zaprzeczyć). Innego ważnego odkrycia dokonał w latach dwudziestych XIX wieku niemiecki chemik Johann Döbereiner, który zauważył, że niektóre pierwiastki (na przykład Li, Na, K albo Cl, Br, I) tworzą tzw. triady, czyli układy, w których masa pierwiastka środkowego równa się średniej arytmetycznej dwóch sąsiednich. Co więcej, dotyczyło to także wielu innych właściwości; pierwiastek środkowy miał cechy pośrednie pomiędzy dwoma pozostałymi. Ostatni z prekursorów to Leopold Gmelin, który również poszukiwał triad i znalazł ich więcej, gdyż zbadał właściwości znacznie większej ilości pierwiastków aniżeli Döbereiner [2].



Rysunek 7. Odkrywcy układu okresowego
Figure 7. Discoverers of the periodic system

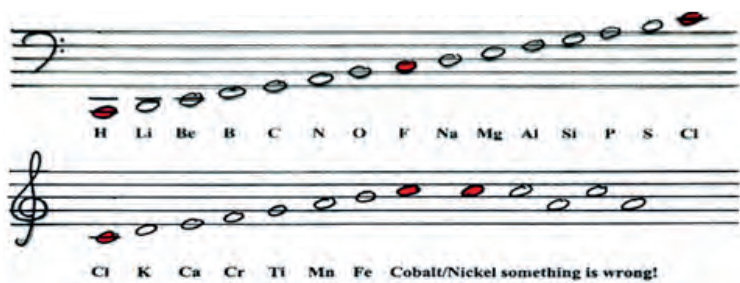
Jako pierwszy prawo okresowości odkrył francuski geolog, Alexandre de Chancourtois (Rys. 7). Ułożył on pierwiastki według wzrastającej masy atomowej w postać tzw. śruby tellurycznej w taki sposób, że te o podobnych właściwościach leżały na prostej (Rys. 8). Niestety, swoje odkrycie opublikował w czasopiśmie geologicznym, które czytało niewielu uczonych o innych specjalnościach, a ponadto wydawca nie zamieścił w artykule rysunku ze względu na problemy z jego reprodukcją. Z tych powodów niewielu pamięta o tym, że pierwszym odkrywcą układu okresowego był Alexandre de Chancourtois.



Rysunek 8. Śruba telluryczna de Chancourtois

Figure 8. Telluric Screw by de Chancourtois

Kolejnym uczonym zajmującym się okresowością właściwości pierwiastków był Anglik, John Newlands. Zaobserwował on, że pierwiastki można ułożyć w taki sposób, że co ósmy ma podobne właściwości. Jak wiemy, jest to prawdziwe w dwóch okresach: drugim i trzecim. W analogii do muzyki nazwał to odkrycie prawem oktaw. Ze względu na fakt, że nie był on zbyt dobrze znany w ówczesnym świecie naukowym, zignorowano tę informację, ironicznie sugerując ułożenie pierwiastków alfabetycznie.



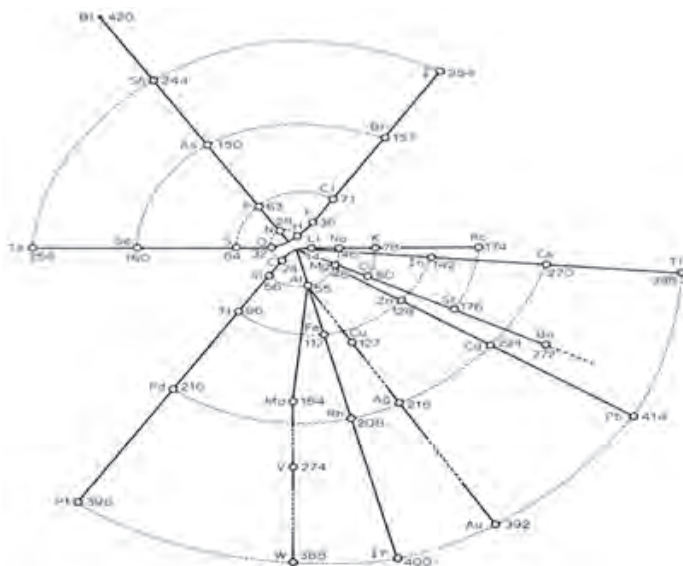
Rysunek 9. Prawo oktaw Newlandsa

Figure 9. The law of octaves by Newlands

Anglik William Olding zawarł w swojej tablicy aż 57 pierwiastków i pozostawił kilka pustych miejsc dla pierwiastków jeszcze nieodkrytych. Jak wiadomo, to ostatnie przypisuje się najczęściej jedynie Mendelejewowi [2].

Wśród odkrywców prawa okresowości niewątpliwie najbardziej ekstrawagancką wyobraźnią odznaczał się Gustavus Hinrichs, Duńczyk mieszkający w Stanach Zjednoczonych [2]. Ułożył on pierwiastki tworzące dzisiejsze grupy na prostych w postaci szprych koła. Należy podkreślić, że już Hinrichs zauważył, że chociaż tellur jest cięższy od jodu, należy ze względu na właściwości umieścić go

wśród tlenowców. Jednak to przedstawienie pierwiastków również przypisuje się Mendelejewowi.



Rysunek 10. Układ okresowy Hinrichsa
Figure 10. Periodic system by Hinrichs

Kolejnym odkrywcą był niemiecki chemik, Julius Lothar Meyer. Jego tablica bardzo przypomina układ Dymitra Mendelejewa, a pojawienie się obu układów dzieliło jedynie kilka miesięcy. Lothar Meyer oparł analizę pierwiastków na właściwościach fizykochemicznych, takich jak na przykład, objętość atomowa (iloraz masy i gęstości) czy temperatura topnienia. Pierwiastki podobne układały się na krzywych w miejscach ekstremalnych. Lothar Meyer pozostawił w swojej tablicy również puste miejsca dla pierwiastków nieodkrytych oraz zamienił położenie telluru i jodu.

Dlaczego wobec tego pamiętamy przede wszystkim układ okresowy jako dzieło Mendelejewa, ostatniego z odkrywców? Jak zauważył Eric Scerri, amerykański historyk i filozof chemii, układ okresowy, który zaproponował w 1869 roku Dymitr Mendelejew, miał największe znaczenie, gdyż wyróżniał się spośród pozostałych swoją głębią. Mendelejew nadał mu podstawy filozoficzne, nawiązując do pojęcia pierwiastka podanego przez Arystotelesa. Według tego ostatniego istota pierwiastków była abstrakcyjna. U Mendelejewa istota pierwiastka nie ulegała zatarciu nawet w jego połączeniach z innymi pierwiastkami a znakiem, „odciskiem” materialnym danego pierwiastka w związku była jego masa. Tak więc w HgO nie ma rtęci, bo jest to związek dwóch pierwiastków, ale pozostaje istota rtęci (pierwiastek abstrakcyjny, nieobserwowalny). Śladem materialnym jest masa atomowa rtęci w tym związku. Rozważania nad abstrakcyjnością pierwiastków były dla Mendelejewa ważniejsze

od dowodów eksperymentalnych, gdyż pozwoliły mu bez wahania uznać, że układ okresowy dotyczy pierwiastków abstrakcyjnych, a zatem można na przykład postawić tellur przed jodem.

Dzisiejszy układ oparty na liczbie porządkowej jako podstawie systematyki wyjaśnia m.in. przyczynę umieszczenia telluru przed jodem i kobaltu przed niklem. Jednak aby to się dokonało, potrzeba było wiele sukcesów fizyki i chemii z końca XIX i początku XX wieku, takich jak m.in. odkrycie elektronu czy złożoności (podzielności) atomu, izotopów, powstanie teorii kwantowej atomu oraz zakazu Pauliego. Do tej pory nie ma jednak zgody pomiędzy fizykami a chemikami m.in. w sprawie umieszczenia wodoru i helu. Wodór tworzy jony jednododatnie – tak jak litowce, ale i jednonujemne – jak chlorowce. Były również propozycje umieszczenia wodoru nad węglem ze względu na podobne (w połowie) zapełnienie powłoki. Hel ze względu na konfigurację $1s^2$ jest dla fizyków berylowcem (Rys. 11), co jest nie do przyjęcia dla chemików, gdyż jest to pierwiastek o właściwościach gazu szlachetnego. Z tego powodu często wybiera się dla tych pierwiastków miejsce ponad zwartą częścią układu.

The image shows a left-step periodic table where elements are arranged in a staircase pattern. Hydrogen (H) and Helium (He) are placed in the first column (alkali metals). Lithium (Li) and Beryllium (Be) are in the second column (alkaline earth metals). The rest of the elements follow the standard periodic table layout, with the f-block elements (lanthanides and actinides) placed below the main body of the table.

										H	He																				
										Li	Be																				
										B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg														
										Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca														
										Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr				
										Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba				
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cu	Nu	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		

Rysunek 11. Lewostopniowa tablica Janeta z umieszczonymi wodorem i helum w grupach odpowiednio litowców i berylowców

Figure 11. Left-step table by Janet with hydrogen and helium in the alkali metal and alkaline earth metal groups, respectively

Innym przykładem dyskusji nad umiejscowieniem pierwiastków w układzie okresowym jest grupa trzecia, w której w większości tablic kolejność jest zgodna z zaleceniami UPAC, czyli Sc, Y, La, Ac. Jednak, jak się okazuje, lutet (Lu) i lorens (Lr) posiadają konfigurację elektronową $nf^{14}nd^{1}ns^2$, czyli są *de facto* pierwiastkami d-elektronowymi. Jeśli konsekwentnie układ okresowy jest ułożony według konfiguracji elektronowej, lutet i lorens powinny być umieszczone w grupie trzeciej układu jako cięższe analogi skandiu i itru. Fragment dłuższej formy tablicy oraz tablicę średniodługą z prawidłowym umieszczeniem pierwiastków grupy trzeciej podano na Rysunku 12.

1	2																	
1 H 1.008																		2 He 4.002
3 Li 6.94	4 Be 9.0122																	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.79	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.2	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	* Lu 174.97	71 Yb 173.05	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [209]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	** Lr [262]	103 Th [232]	104 Pa [231]	105 U [238]	106 Np [237]	107 Pu [244]	108 Am [243]	109 Cm [247]	110 Bk [247]	111 Df [261]	112 Rf [261]	113 Db [262]	114 Sg [263]	115 Bh [264]	116 Hs [265]	117 Mt [268]	118 Ds [285]
*Lanthanoids		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05			
**Actinoids		89 Ac [227]	90 Th [232]	91 Pa [231]	92 U [238]	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]			

Rysunek 12. Forma średnioluga tablicy układu okresowego z prawidłowo umieszczonymi pierwiastkami grupy skandowców

Figure 12. Medium-long form of periodic table with correctly placed elements for scandium group

Czy wobec tego istnieje idealny układ okresowy akceptowany przez wszystkich? Jeśli prawo okresowości istnieje i wyraża się w obiektywnym usytuowaniu pierwiastków, to powinna być jedna klasyfikacja periodyczna. Jak dotąd takiej nie znaleziono, choć badania układu nadal trwają.

2. OD PIKO- DO NANOPERIODYCZNOŚCI

Utworzenie „starego” układu było efektem pracy wielu uczonych. Powstawał on stopniowo w ciągu kilkudziesięciu lat, przede wszystkim dzięki badaczom, których nazywamy dzisiaj prekursorami (Prout, Döbereiner, Gmelin) oraz sześciu rzeczywistym odkrywcom (Chancourtois, Newlands, Olding, Hinrichs, Lothar Meyer i Mendelejew) [2]. Choć minęło prawie 150 lat od jego powstania, dyskusja nad tradycyjnym układem okresowym wciąż trwa. Jednocześnie istnieje świadomość potrzeby uporządkowania lawinowo rosnącej ilości nowo zsyntezowanych form nanometrycznych (10^{-9} m). Obiekty te, chociaż powstałe z atomów, czyli form pikometrycznych (10^{-12} m), różnią się znacząco od nich właściwościami. Fulereny są dobitnym przykładem, że klastery węglowe to rzeczywiście coś innego niż diament czy grafit. Stąd niezbędne jest znalezienie nowego paradygmatu, czyli zbioru pojęć tworzących podstawy nauki dla form o rozmiarach nano. Będzie on uporządkowanym sposobem widzenia świata w skali nanometrycznej podobnie jak tablica

Mendelejewa dla wielkości atomowych. Taki paradygmat pozwoliłby działać celowo przez projektowanie związków dla konkretnych potrzeb.

W ostatnich dziesięcioleciach duży postęp nastąpił w dziedzinie nauki o klastrach, czyli grupach atomów o wielkościach nano połączonych bezpośrednio ze sobą i tworzących pewną formę zamkniętej materii (nazwę „klaster” zaproponował wybitny chemik amerykański, Albert Cotton). Czy istnieje szansa na układ okresowy dla takich klastrów, przewidujący a priori ich właściwości? Jak go poszukiwać i czy historia odkrycia układu okresowego dla atomów pierwiastków może nam w tym pomóc?

2.1. SUPERATOMY NAŚLADUJĄ PIERWIASTKI UKŁADU MENDELEJEWA. LICZENIE ATOMÓW I ELEKTRONÓW

Za pierwszy krok w tym kierunku można uznać fascynujące odkrycie podobieństwa właściwości pewnych klastrów do atomów pierwiastków tradycyjnej tablicy. Klaster zsyntezowany przez człowieka posiadający cechy atomów pierwiastków klasycznego układu okresowego, czyli mający właściwość ich naśladowania, nazwany został sztucznym atomem bądź superatomem. Nazwę tę zaproponowali Castleman i Khanna [3]. Superatomy to jednostkowe bloki budulcowe poszukiwanego nowego układu okresowego, podobnie jak atomy to bloki budulcowe pierwiastków tablicy Mendelejewa. Naśladowanie właściwości tradycyjnych atomów oznacza, że musi istnieć hierarchia przekazu informacji od poziomu pikoskali do nanoskali i dalej, czyli: jądro → poziom atomowy (elektrony) → cząsteczka → skala subnano → nano → mikro → makro.

Otrzymano już klaster o właściwościach helowców, chlorowców, berylowców czy litowców (tab. 1). To, co było marzeniem alchemików, czyli transformacje pierwiastków, realizowane jest we współczesnych laboratoriach.

Tabela 1. Przykłady cząsteczek dwuatomowych oraz klastrów naśladowujących właściwości pojedynczych atomów, jonów i prostych związków

Table 1. Examples of the diatomic molecules and clusters mimicking properties of single atoms, ions and simple compounds

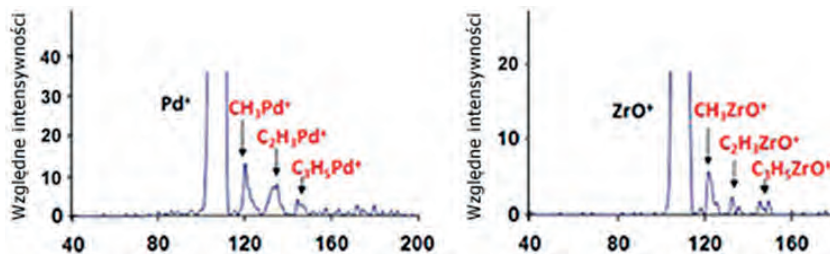
Forma dwuatomowa	Naśladowany atom (jon)	Klaster	Naśladowany atom (jon, grupa)
ZrO	Pd	Al ₇ C ⁻	SiC
ZrO ⁺	Pd ⁺	Al ₇ O ⁻	CO
ZrO ⁻	Pd ⁻	VNa ₈	Mn
WC	Pt	VNa ₇ ⁻	Mn
WC ⁻	Pt ⁻	Al ₁₄	berylowce
TiO ⁻	Ni ⁻	Al ₁₃	chlorowce
MoC ⁻	Ru ⁻	Al ₁₃ ⁻	gazy szlachetne

Forma dwuatomowa	Naśladowany atom (jon)	Klaster	Naśladowany atom (jon, grupa)
		Ag_8^-	metale alkaliczne
		Cu_8^-	metale alkaliczne

Jak się okazało, w poszukiwaniu układu okresowego dla świata nano, podobnie jak to miało miejsce w klasycznym układzie, ważne są małe kroki. Jednym z nich było znalezienie korelacji właściwości pomiędzy izoelektronowym atomem pierwiastka i cząsteczką innego pierwiastka (Tab. 1). Badania widm fotoelektronowych ujemnie naładowanych metali Ni^- , Pd^- , Pt^- oraz izoelektronowych form cząsteczek dwuatomowych wykazały, że cząsteczki otrzymane w plazmie mogą naśladować atomy pierwiastków. Przez wnikliwą analizę widm fotoelektronowych autorzy rozszerzyli ten wniosek na superatomy (klastery) [4].

Dwuatomowe cząsteczki ZrO , WC , TiO czy MoC są izowalencyjne odpowiednio z Pd , Pt , Ni i Ru (Tab. 1). Na przykład okazało się, że ilość energii potrzebna do usunięcia elektronu z TiO , związku o sumarycznej liczbie 10 elektronów walencyjnych (4 elektrony tytanu + 6 elektronów tlenu), jest taka sama jak ilość potrzebna do usunięcia elektronu z atomu niklu, który posiada również 10 elektronów walencyjnych (8 elektronów d i 2 elektrony s).

Kolejnym przykładem efektu naśladowania cech pierwiastków przez izowalencyjne formy dwuatomowe jest reakcja palladu oraz ZrO z propanem [5].



Rysunek 13. Fragment rysunku widm spektrometrii mas kationu palladowego i tlenku cyrkonu powstałych *in situ* w reakcjach z propanem. Oprac. na podstawie [5]

Figure 13. A fragment of the image of the mass spectrometry spectra of a palladium cation and zirconium oxide formed *in situ* in the reaction of propane; the drawing based on [5]

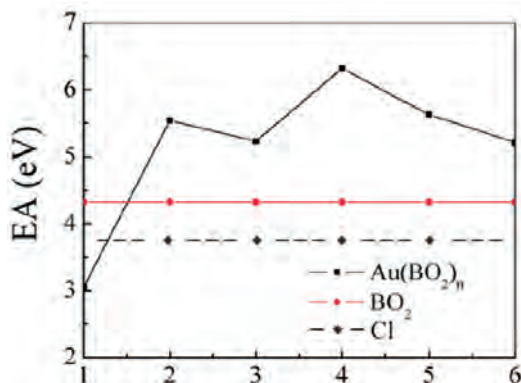
Powstałe formy ZrO^+ i Pd^+ utworzone *in situ* w fazie gazowej (mieszanka tlenu i helu) z odparowanego metalicznego cyrkonu i palladu reagują z propanem dając podobne widmo masowe. To sugeruje podobieństwo struktur elektronowych i właściwości katalitycznych [5]. Cyrkon ma konfigurację $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$, a pallad $[\text{Kr}] 5s^2 4d^8$. Temu pierwszemu brakuje do konfiguracji powłoki walencyjnej palladu 6 elektronów. Wprowadzenie w miejsce cyrkonu tlenku cyrkonu ZrO (konf. tlenu $[\text{He}] 2s^2 2p^4$), dostarcza brakujące 6 elektronów. W ten sposób zastąpimy pallad znacznie (500-krotnie) tańszym związkiem (naturalnie przy założeniu, że odpowiedni klaster złożony z ZrO rzeczywiście będzie naśladował pallad). Patrząc na

tradycyjny układ okresowy, można przewidzieć, jaka kombinacja atomów (elektronów) w klastrze będzie naśladować inne atomy pierwiastków. W ten sposób można zrobić krok w kierunku „przewidywalności”, czyli najważniejszego atrybutu starego układu. Obliczając ilości elektronów, można będzie zaprojektować klaster o konkretnych właściwościach pierwiastka z tablicy Mendelejewa przez wybór jego wielkości, składu i ładunku.

Jak wspomniano, licząc elektrony walencyjne, można przewidzieć, jakie ich kombinacje dadzą klaster o wybranych właściwościach. Platyna jest bardzo droga, a my jeździmy samochodami z katalizatorami platynowymi, które przyspieszają reakcje toksycznych spalin samochodowych (CO , C_xH_y czy NO_x) do produktów mniej uciążliwych dla środowiska (CO_2 , N_2 czy H_2O). Gdyby zamiast platyny można było zastosować klaster węgla wolframu (Tab. 1), oszczędności byłyby znaczne.

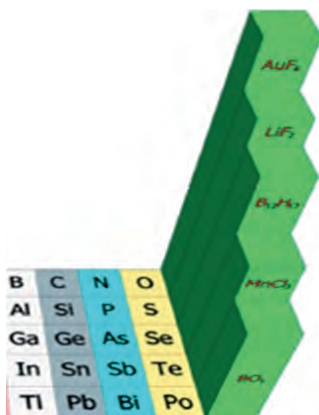
Metodą spektroskopii fotoelektronowej stwierdzono, że ilość energii wymagana do usunięcia elektronów z wspomnianej wcześniej cząsteczki TiO jest taka sama jak ta wymagana dla izowalencyjnego Ni . To samo dotyczy ZrO i Pd , WC i Pt . Tak więc przyszłe formy klasterowe złożone z TiO , ZrO i WC powinny być superatomami naśladującymi „tradycyjne” pierwiastki – odpowiednio Ni , Pd i Pt , czyli ich mimetykami. Jak wspomniano, odkrycie naśladowania właściwości tradycyjnych pierwiastków przez superatomy może w przyszłości prowadzić do znacznie tańszych materiałów mających wielorakie zastosowanie, np. jako nowe źródła energii, bardziej efektywne metody usuwania zanieczyszczeń środowiska czy jako katalizatory. Jak wykazano, klaster będą mógł zastępować bardzo drogie, a potrzebne pierwiastki tradycyjnego układu okresowego. Ta współczesna alchemia reprezentuje bardzo praktyczną ideę ekonomiczną, czyli zastąpienie drogiego materiału tanim.

Inną formą obliczania ilości elektronów w tradycyjnych atomach, prowadzącą do otrzymywania trwałych układów, jest funkcjonująca w nauce reguła oktetu [6]. Głosi ona, że atomy łączą się w związki w ten sposób, żeby każdy z nich dysponował 8 elektronami na ostatniej powłoce. W efekcie każdy z nich, na przykład NaCl o budowie jonowej (Na^+ i Cl^-), przybiera konfigurację gazu szlachetnego, którego – jak wiadomo – cechuje wyjątkowa trwałość. W ostatniej dekadzie okazało się, że można otrzymać superchlorowce, na przykład NaCl_2^- o powinowactwie elektronowym silniejszym niż chlor ($\text{Cl} = 3,7 \text{ J/mol}$), jeden z najbardziej elektroujemnych pierwiastków. Co więcej, przez zamianę sodu na metal przejściowy, a chloru na H , O , CN otrzymuje się formy chemiczne o jeszcze silniejszym powinowactwie elektronowym, np. MnO_4^- . Jak widać (Rys. 14), istnieją superhalogeny niezawierające metalu ani halogenków, na przykład BO_2 (powinowactwo elektronowe $4,3 \text{ J/mol}$). Dodając jon metalu np. złota do superchlorowca BO_2 otrzymuje się $\text{Au}(\text{BO}_2)_n^-$, czyli hiperhalogeny, formy nawet bardziej elektroujemne niż superhalogeny (Rys. 14).



Rysunek 14. Powinowactwo elektronowe [J/mol] hiperhalogenu $\text{Au}(\text{BO}_2)_n$ jako funkcja n . Dla porównania pokazano również powinowactwo superhalogenu (BO_2) oraz halogenu (Cl). Oprac. na podstawie [6]
 Figure 14. Electronic affinity [J/mole] of $[\text{Au}(\text{BO}_2)_n]$ hyperhalogen as a function of n . Affinity of (BO_2) superhalogen, and (Cl) halogen were shown for comparison. Based on [6]

Tak więc do rodziny superchlorowców mogą dołączyć klastry, których wzory chemiczne niewiele mają wspólnego z pierwiastkami grupy 17 (Rys. 14).



Rysunek 15. Fragment tablicy Mendelejewa z grupą superhalogenów. Oprac. na podstawie [6]
 Figure 15. Fragment of the Mendeleev table with a group of superhalogen. Based on [6]

Innym przykładem, w których obowiązuje obliczanie elektronów, jest tzw. reguła 18 elektronów. Według niej układy zawierające w sumie 18 elektronów walencyjnych są trwałe. Reguła ta zwana regułą gazu szlachetnego, sprawdza się przede wszystkim dla karbonylków metali, na przykład $\text{Mo}(\text{CO})_6$ i związków metaloorganicznych, czego przykładem jest $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Obowiązuje ona również w pewnych klastersach, na przykład TaAu_{12} , WAu_{12} , WSi_{12} , CrSi_{12} czy w formach powstałych poprzez zamknięcie metalu przejściowego w klastrze np. Ti@Si_{16} . Klastry krzemowe i germanowe zawierające metale przejściowe mogą znaleźć zastosowanie w elektronice.

W przewidywaniu struktur klastrów z niedoborem elektronów, takich jak borany, ale również glinowodory, znalazły zastosowanie reguły Wade'a-Mingosa [7]. Reguły te pozwalają przewidywać strukturę klastra przez obliczanie elektronów wiązań w jego „szkielecie” [7]. Na przykład Al_4H_6 – glinowodór spełniający te reguły tworzy bardzo trwały klastery i podejmowane są próby zastosowania tego związku jako materiału do przechowania wodoru [6].

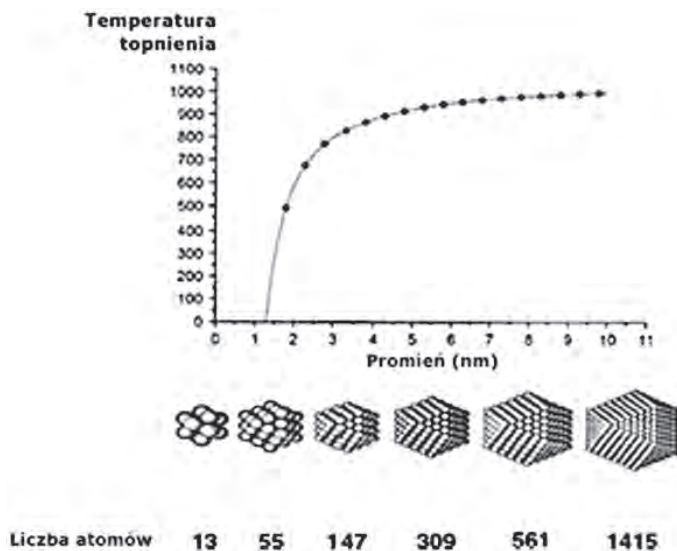
2.2. PARAMETRY KRYTYCZNE SUPERATOMÓW

Poszukiwanie nowego układu okresowego wiąże się ze znalezieniem tzw. parametrów krytycznych (zmiennych) określających superatomy. Na podstawie obszernego materiału doświadczalnego stwierdzono, że właściwości klastra zależą od sześciu zmiennych. Są to: 1) rozmiar, 2) kształt, 3) chemia powierzchni, 4) sztywność/giętkość, 5) architektura, 6) skład chemiczny [8].

Znaczy to, że właściwości klastra zmieniają się okresowo i są zależne od powyższych parametrów. Ponadto należy pamiętać, że klastery mają więcej parametrów zmiennych niż atomy, gdyż mają dwie skale długości: wewnątrzklasterową i międzyklasterową.

Tak więc superatomy jako znacznie bardziej skomplikowane układy niż atomy skali pikometrycznej mogą wykazywać zaskakujące właściwości. Przykładowo małe klastery złota z zewnętrzną warstwą metalu związaną z glutationem [$Au_{25}(GSH)_{18}$] wykazują interesujące właściwości emisyjne [9]. Być może najbardziej spektakularną cechą takich klastrów jest ta, że właściwości materiałów zależą od ich rozmiarów w nanoskali. Na przykład temperatura topnienia, fluorescencja, przewodnictwo elektryczne, magnetyzm czy reaktywność są funkcjami wielkości form nano.

Przykładem zależności właściwości od wielkości klastra jest temperatura topnienia klastrów złota (Rys. 16).

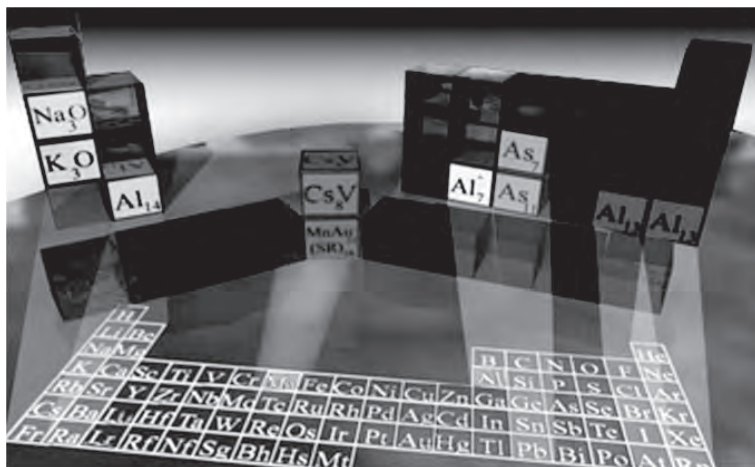


Rysunek 16. Temperatury topnienia klasterek złota jako funkcja ich wielkości. Oprac. na podstawie [8]
 Figure 16. Melting temperature of gold clusters as a function of their size. Based on [8]

Jak można zauważyć, w małych klasterek złota zależności są wyraźniej zaznaczone. Od wielkości klastera złota zależy również cytotoxycyżność – inna ważna właściwość materii. Jest ona duża dla małych klasterek złota, niewielka albo żadna dla klasterek większych [10]. W tym miejscu warto zacytować słowa A.S. Eddingtona: „Sądziłiśmy, że skoro znamy jeden, znamy i dwa, ponieważ jeden i jeden to dwa. Teraz widzimy, że musimy dowiedzieć się wiele na temat »i«”.

Reasumując, zaobserwowano, że materia w skali nanometrycznej może powielać zachowania atomów pierwiastków tradycyjnego układu okresowego, co doprowadziło do przyjęcia wniosku, że istnieje hierarchia informacji przekazywana począwszy od jądra atomowego przez powłoki elektronowe atomów aż do układów nanometrycznych i (prawdopodobnie) wyżej [8].

Wydawało się, że dobrym pomysłem ilustrującym owo naśladownictwo będzie utworzenie trzeciego wymiaru tablicy układu okresowego, w którym nowa oś będzie zawierać odpowiednie klastery (Rys. 15 i 17).



Rysunek 17. Układ okresowy, w którym trzeci wymiar ilustruje mimetyczne właściwości klastków w stosunku do tradycyjnych atomów pierwiastków

Figure 17. The periodic table in which the third dimension illustrates the mimetic properties of clusters towards traditional elements

Ponadto prócz naśladowania właściwości znaleziono sześć parametrów zmiennych (krytycznych) określających formy nano. Wiąże się to z faktem, że w klastkach, oprócz ich wewnętrznej budowy (konfiguracje elektronowe poszczególnych atomów), istnieją również oddziaływania międzyatomowe.

2.3. BUDOWA POWŁOKOWA KLASTERÓW. MODEL JELLIUM. LICZBY MAGICZNE

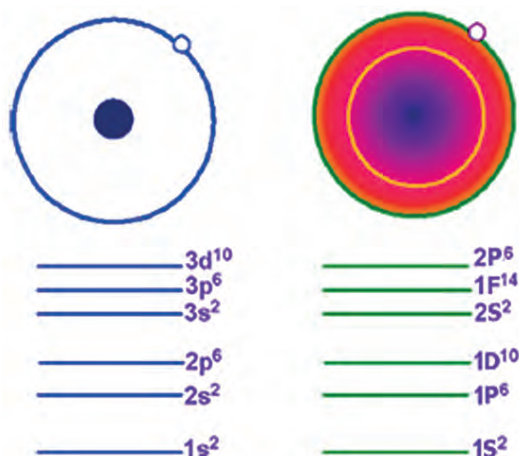
Kolejnym ważnym krokiem prowadzącym do konstrukcji układu okresowego dla form nanometrycznych jest obserwacja, że w analogii do powłok jądrowych czy elektronowych w atomach również klastery posiadają budowę powłokową. Jak można zauważyć, materia organizuje się w pewnym porządku, przez tworzenie tzw. bloków budulcowych – w przypadku materii subatomowej są to nukleony (protony i neutrony), natomiast w atomach organizacja przebiega przez dodanie kolejnych elektronów w powłocie aż do jej wypełnienia.

Atomy, czyli bloki budulcowe chemii ciała stałego, wpisują się w tradycyjny układ okresowy ilustrujący prawo okresowości. Klastery można uznać za formę pośrednią pomiędzy atomami a materiałem makroskopowym [8]. Jak się okazało, trwałość superatomów jest zróżnicowana. Pewne klastery są trwalsze, mniej reaktywne, trudniejsze do utlenienia niż inne klastery.

Okazuje się również, że podobnie jak dla skali atomowej, klastrom, czyli blokom budulcowym nanoskali, można przypisać tzw. liczby magiczne atomów czy elektronów. Jak wiadomo, liczby magiczne nukleonów w jądrze atomowym to 2, 8, 28, 50, 82, 126, a elektronów w powłokach to 2, 10, 18, 36, 54. Jak stwierdzono,

klastery o liczbach magicznych atomów i/lub elektronów **2, 8, 18, 20, 40...** posiadają wyjątkową trwałość [11]. Liczby te odpowiadają zamkniętym powłokom klastra. Tak więc „klastery magiczne” powstają przez wypełnienie powłok elektronowych, atomowych lub jednych i drugich w danym klastrze. W zrozumieniu właściwości klastrów pomogła obserwacja klastrów glinu. Okazało się, że klastery złożony z 13 atomów glinu (Al_{13} = ilość elektronów walencyjnych: $13 \times 3 = 39$) był reaktywny w stosunku do tlenu, natomiast klastery Al_{13}^- (liczba elektronów 40) był niereaktywny. Liczba elektronów walencyjnych jest więc ważną wskazówką w przewidywaniu trwałości klastra.

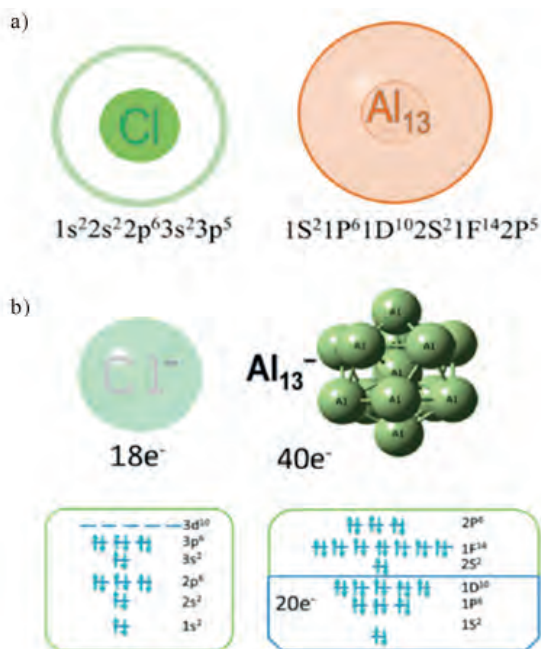
W celu opisu klastrów pod kątem wyjaśnienia ich zróżnicowanych właściwości Knight i współpracownicy [12] zaproponowali tzw. model „jellium” (żelka). Model ten dobrze opisuje właściwości małych klastrów złożonych z 2–100 atomów. Na podstawie tego modelu udało się wyjaśnić i zrozumieć wiele czynników, które rządzą właściwościami klastrów. W modelu „jellium” ładunek dodatni jonów jest równomiernie rozłożony, tzn. wykazuje jednakową gęstość, a elektrony obsadzają orbitale w kolejności podanej na Rysunku 18. Reguła „jellium” głosi, że warunkiem zwiększonej trwałości klastra są zamknięte powłoki elektronowe (liczby magiczne). Reguła ta bazująca na modelu „jellium”, potwierdzona zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie, dotyczy fazy gazowej małych klastrów. Ponadto zakłada istnienie sferycznych powłok elektronowych (Rys. 18).



Rysunek 18. Kolejność powłok w atomie (a) i klastrze (b) wg modelu „jellium”. Oprac. na podstawie [3]

Figure 18. The order of shells in an atom (a) and cluster (b) according to the „jellium” model. Based on [3]

Przykładem funkcjonowania modelu „jellium” jest porównanie chloru oraz jonu chlorkowego z klastrami odpowiednio Al_{13} oraz Al_{13}^- (Rys. 19).

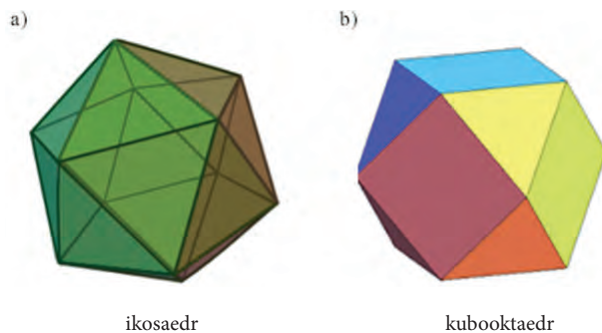


Rysunek 19. a) Atom chloru (17 elektronów) i naśladowujący jego właściwości klastery glinu Al_{13} (39 elektronów) oba o konfiguracji s^2p^5 ; b) bardzo trwałe formy chemiczne: jon chlorkowy Cl^- i anion klastera glinu Al_{13}^- o liczbach magicznych elektronów odpowiednio Cl^- (18-konfiguracja argonu) oraz klastera (39 elektronów + 1). Oprac. na podstawie [13]

Figure 19. a) Chlorine atom (17 electrons) and mimicking its properties aluminium cluster Al_{13} (39 electrons) both of s^2p^5 configuration; b) very stable chemical forms: chlorine anion Cl^- (18-argon atom configuration) and magic aluminium cluster anion (39 + 1 electrons). Based on [13]

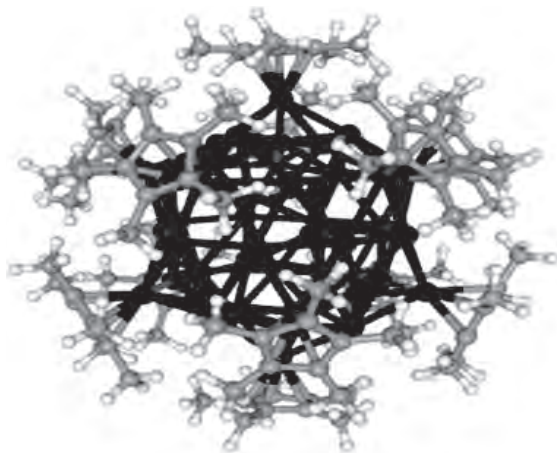
Zatem w modelu „jellium” („żelka”) – podobnie jak w przypadku atomu pierwiastka w tablicy Mendelejewa – nawiązuje się do konfiguracji i powłok elektronowych. Już od początku XX wieku wiadomo, że atom każdego pierwiastka ma unikatowy zestaw składników jądra (protonów i neutronów) oraz elektronów. Na zasadzie analogii przewiduje się, że każdy nanomateriał będzie miał swój zbiór parametrów krytycznych, a pewne układy o liczbach magicznych elektronów i/lub atomów będą trwalsze od innych.

Jak wspomniano wcześniej, model ten funkcjonuje dla małych klastery. Dla dużych klastery (1500–22 000) preferowany jest opis budowy związków modelem rdzeń-powłoka o symetrii ikosaedru i kubooktaedru (Rys. 20, zobacz także Rys. 16).



Rysunek 20. Budowa dużych klastrów nie opisywanych modelem „jellium”
 Figure 20. Structure of large clusters not described with „jellium” model

Świadczy to o tym, że wraz ze wzrostem klastra kolejny dodany atom powoduje dynamiczne zmiany prowadzące w efekcie do transformacji strukturalnej. Okazuje się, że klaster może być również stabilizowany przez ligandy (vide infra). Zależy to zarówno od liczby ligandów, jak i wielkości rdzenia metalicznego klastra. Może zdarzyć się również tak, że jeśli liczba elektronów walencyjnych nie odpowiada zamkniętej powłocy elektronowej, to część elektronów może być zużyta do tworzenia wiązań kowalencyjnych z ligandem i w ten sposób całość będzie miała magiczną liczbę elektronów. Na przykład w klastrze $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$ (gdzie Cp_{12}^* pentametylocyklopentadienyl) (Rys. 21) tylko 38 atomów glinu tworzy rdzeń, a zewnętrzna powłoka złożona jest z 12 atomów glinu związanych z ligandem organicznym. Tak więc $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^* = \text{Al}_{38}(\text{AlCp}^*)_{12}$ [14].

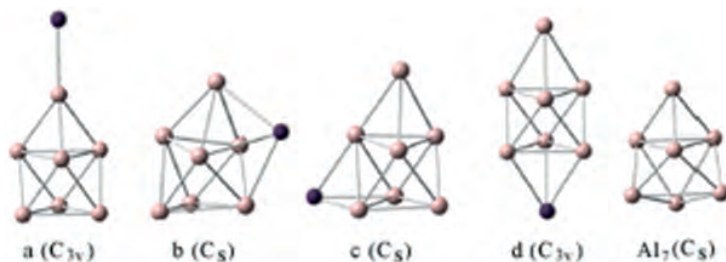


Rysunek 21. Struktura klastra $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$. Oprac. na podstawie [14]
 Figure 21. Structure of $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$ cluster (Cp^* – cyclopentadienyl). Based on [14]

Ilość elektronów glinu w całym klastrze $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ ($38 \times 3 + 12 \times 2$) = 138 jest liczbą magiczną. Także w innych klastrach np. Al_nH_m wartości n i m mogą się zmieniać aż do osiągnięcia trwałych układów. Jak podano wcześniej, większą trwałość klastrów zapewniają ligandy. Te „pokryte” ligandami klasterzy w większości przypadków zachowują strukturę taką jak w fazie gazowej. Ogólnie rzecz ujmując, wspólną cechą tych modeli jest zależność trwałości od liczb magicznych elektronów, atomów bądź jednych i drugich.

2.4. REAKTYWNOŚĆ SUPERATOMÓW

Su w 2013 roku badał teoretycznie serię superatomów o wzorze ogólnym $[\text{Al}_7\text{X}]^{0/-}$, gdzie X oznaczało kolejno badane wszystkie halogenki [15]. Natomiast Huang wraz z innymi [16], analizując układ Al_7 , odkrył, że można zsyntezować związki z pierwszą grupą pierwiastków klasycznego układu okresowego o wzorze ogólnym MAL_7 (M-Li, Na, K). Okazuje się, że wiązanie M-Al jest silne i ma charakter wiązania kowalencyjnego. Znalaziono, że najtrwalszy jest klastr NaAl_7 , gdyż inne mają tendencję do polimeryzacji. Ponadto stwierdzono, że NaAl_7 jest dobrym kandydatem na materiał w optyce nieliniowej. Al_7 posiada konfigurację $1\text{S}^21\text{P}^61\text{D}^{10}2\text{S}^22\text{P}^1$. W związkach MAL_7 najbardziej zewnętrzny elektron s potasowca może być przeniesiony do klastra. Przez umieszczanie metalu alkalicznego w różnych miejscach zbadano geometrię MAL_7 i otrzymano kilka wariantów geometrycznych (Rys. 22).



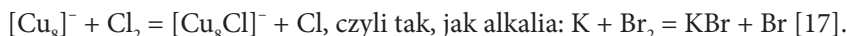
Rysunek 22. Modele struktur obliczonych teoretycznie dla układów MAL_7 (M- metal alkaliczny) (a-d) oraz dla porównania klastery Al_7 . Ciemna kulka przedstawia metal alkaliczny. Oprac. na podstawie ref. [16]
 Figure 22. Models of calculated MAL_7 (M-alkali metal) structures (a-d). Al_7 cluster for comparison. Dark ball represents alkali metal. Based on [16])

Wprawdzie różnice energetyczne tych wielościanów są niewielkie, jednak autorzy wybrali model a) jako najbardziej prawdopodobny. Wynika to stąd, że chociaż klasterzy glinowe mają tendencję do agregacji, to spośród pokazanych na Rysunku 22 najmniejszą taką tendencję wykazuje NaAl_7 . Poczynione obliczenia wykazały, że spośród badanych litowców orbital 3s sodu jest najbardziej podobny energetycznie do Al_7 , co prowadzi do ich lepszego nakładania, a przez to mniejszej agregacji klastrow. Co więcej, stwierdzono, że pierwsza hiperpolaryzowalność β_0 (wartość współczynnika beta zero) jest najniższa dla NaAl_7 , co wskazuje, że NaAl_7 może być

blokiem budulcowym do konstrukcji materiałów w optyce nieliniowej. Związki te są trwałe w temperaturze do 300 K.

Łatwo zauważyć, że podobnie jak w chemii atomów, które tworzą cząsteczki, tak i klastery reagują ze sobą, dając cząsteczki superatomowe. Co więcej, w analogii do tradycyjnych atomów reaktywność superatomów jest oparta na zdolności delokalizacji elektronów i tworzeniu tzw. orbitali superatomowych. Kolejność ich zapełniania wygląda następująco: $1S^2$, $1P^6$, $1D^{10}$, $2S^2$, $1F^{14}$...

Zbadano, że klastery superalkaliczne $[Cu_8]^-$ i $[Ag_8]^-$, naśladujące alkalia (Cu i Ag mają konfigurację $d^{10}4s^1$ czyli podobnie jak litowce posiadają jeden elektron więcej niż zamknięta powłoka), reagują w fazie gazowej z chlorem według mechanizmu harpunowego, czyli przerzucając elektron na chlor i tworząc inny klastery:



Reasumując, fascynujące w klastery jest to, że posiadając pewien określony skład chemiczny, zachowują się jak tradycyjne atomy pikoskali. W takim przypadku ich właściwości fizykochemiczne, chemia powierzchni i liczby magiczne mogą naśladować różne grupy tradycyjnego układu okresowego, np. gazy szlachetne, metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych, halogeny, fosfor. Należy dodać, że podobne właściwości zauważono dla określonych związków organicznych, na przykład nanodendrymerów (*vide infra*).

Jak to bywa w nauce, zaprojektowane metodami teoretycznymi i zrealizowane eksperymentalnie klastery spowodowały powstanie nowych pytań. Na przykład jak można wkomponować klastery naśladujące chlorowce w tradycyjny dwuwymiarowy układ okresowy, gdy jest ich znacznie więcej od tych ostatnich. Nie wiemy ponadto, gdzie w hierarchii superatomów postawić fulleren C_{60} . Jaki atom z klasycznego układu on naśladuje? W stanie stałym fullereny są słabo powiązane, tak jak gazy szlachetne, ale w przeciwieństwie do tych ostatnich – są reaktywne.

3. PRÓBY KLASYFIKACJI SUPERATOMÓW

Jedną z pierwszych prób uporządkowania lawinowo rosnącej liczby zsyntezowanych superatomów jest ich podział na **specjalne** oraz **ogólne** [13], co można określić również jako superatomy proste i złożone. Superatomy specjalne (proste) są to trwałe klastery metaliczne opisywane modelem „jellium”. Superatomy ogólne (złożone) to te dotowane niemetalem lub stabilizowane ligandem.

3.1. KLASTERY SPECJALNE (WYJĄTKOWE, PROSTE)

Superatomy specjalne to klastery atomów metali, które w zależności od liczby elektronów walencyjnych naśladują poszczególne grupy tradycyjnego układu okresowego: 1. superatomowe gazy szlachetne (gr. 18); 2. superhalogeny (gr. 17); 3. super-

alkalia (gr. 1); 4. supermetale ziem alkalicznych (gr. 2); 5. superatomy magnetyczne – grupy pierwiastków przejściowych.

Klaster specjalny naśladowujący grupę 18 (gazy szlachetne) to na przykład, wspomniane wcześniej formy klasterowe glinu Al_{13}^- ($13 \times 3 + 1$) o zamkniętej powłoce i liczbie magicznej 40, dobrze opisywane modelem jellium. Gazy szlachetne są naśladowane również przez klaster heterometaliczne na przykład te o liczbie magicznej 20: $Al_5Mg_2^-$ ($5 \times 3 + 2 \times 2 + 1$) i Al_5Bi ($5 \times 3 + 5$).

Superatomy, posiadające jeden elektron więcej niż ma zamknięta powłoka, nazywają się superalkaliami. Na przykład M_3O (gdzie $M = Li, Na, K; 3 \times 1 + 6$) mają właściwości metali alkalicznych. Klaster M_3O posiada 9 elektronów walencyjnych na orbitalach: $1S^2 1P^2 1P^4 2S^1$, czyli tak jak w alkaliach znajduje się tu „nadmiarowy” elektron na podpowłoce s. Jak wspomniano, także klaster Cu_8^- czy Ag_8^- (konfiguracja $Cu [Ar]3d^{10}4s^1$, a $Ag [Kr]4d^{10}5s^1; 1 \times 8 + 1$) naśladowują właściwości litowców.

Przykładem klastera naśladowującego metale ziem alkalicznych jest Al_{14} ($14 \times 3 = 42$). Preferuje on +2 stopień utlenienia (liczbę elektronów glinu 40) czyli także „magiczną”.

Do kategorii superatomów specjalnych należą również superatomy magnetyczne. Są to układy heterometaliczne zawierające we wzorze przynajmniej jeden atom metalu przejściowego. Można je również opisać w analogii do struktury elektronowej izolowanych atomów zarówno tej nisko- jak i wysokospinowej [8, 18].

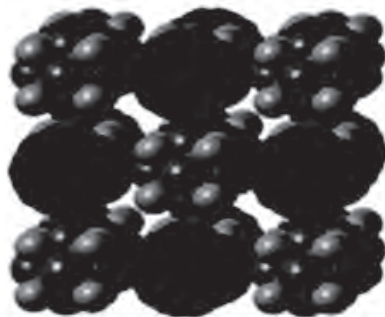
Stwierdzono, że klaster o wzorach Na_8V , (Cs_8V) i odpowiednio VNa_7 (VCs_7^-) są mimetyczne z manganem.

3.2. SUPERATOMY OGÓLNE (UOGÓLNIONE, ZŁOŻONE)

Do tej kategorii należą klaster metal–niemetal, metal–ligand oraz wspomniane wcześniej klaster izowalencyjne. Mogą one naśladować zarówno pierwiastek, jak i związek chemiczny (tab. 1). Na przykład klaster Al_7C naśladowuje SiC , a Al_7O – CO . Przykładami klasterów uogólnionych jest również rodzina Al_nH_m [13] czy Ti_8C_{12} . Ogólnie, grupa M_8C_{12} posiada strukturę dodekaedru (dwunastościanu). Formy te mają niski potencjał jonizacji, tak charakterystyczny dla metali alkalicznych. Ich trwałość jest wzmocniona dużą różnicą pomiędzy poziomami elektronowymi HOMO-LUMO oraz niskim powinowactwem elektronowym. Ponadto często zewnętrzną powierzchnię klastera tworzą formy kompleksowe M-L (Rys. 21). Szczególnie dużo przykładów tej stabilizacji znaleźć można dla klasterów złota, gdzie warstwę zewnętrzną stanowią kompleksy złota z pochodnymi tioli, np. $[Au_{38}(SR)_{24}]$, $[Au_{204}(SR)_{20}]$ [9, 19].

Wśród klasterów ogólnych spotyka się również bardziej skomplikowane przypadki, gdy zamiast pojedynczego atomu wprowadzona jest do sieci cała grupa atomów, np. klaster $[Ni_9Te_6(PEt_3)_8][C_{60}]$, PEt_3 -trietylofosfina. Klaster ten krystalizuje w sieci typu $NaCl$, w którym C_{60} przyjmuje rolę akceptora elektronu. Część „katio-

nowa”, bogata w elektrony, ma rozmiary i kształty porównywalne z fulerenem (anionem; Rys. 23) [19, 20]. Są to znane materiały stosowane w elektronice.



Rysunek 23. Budowa klastra molekularnego $[\text{Ni}_3\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8][\text{C}_{60}]$, (PEt_3 trójetylofosfina). Oprac. na podstawie [20]

Figure 23. Structure of $[\text{Ni}_3\text{Te}_6(\text{PEt}_3)_8][\text{C}_{60}]$, (PEt_3 triethylphosphine) molecular crystal. Based on [20]

Związki tego typu są dobrymi przewodnikami elektryczności. Co więcej, zmieniając część kationową, można stopniowo modyfikować ich właściwości elektryczne i magnetyczne i w ten sposób dostosowywać je do założonych celów.

Tak więc rodzina superatomów powiększa się i powstają nowe o coraz bardziej skomplikowanych wzorach. Jak wspomniano wcześniej, nowe klasterki być może zastąpią cenne, rzadkie metale, np. pallad. Inną ważną ścieżką zastosowań są materiały do optyki nieliniowej, która z kolei ma ogromne zastosowanie w elektronice. (Optyka nieliniowa to dział optyki obejmujący zjawiska spowodowane działaniami fal o natężeniu znacznie przekraczającym typowe źródła. Inaczej niż w optyce liniowej, tu właściwości optyczne ośrodka zależą od natężenia padającego światła. Efektem tego zjawiska jest np. generacja drugiej harmonicznej czy nieliniowa zmiana współczynnika załamania światła).

3.3. SUPERATOMY TWARDE I MIĘKKIE

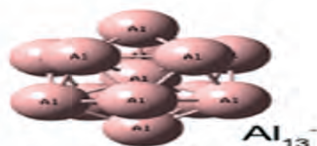
Tradycyjny układ okresowy obejmuje materię atomów, czyli jej bloków budulcowych. Poszukiwany układ okresowy dotyczy nanomateriałów, w którym blokami są klasterki. Same zbudowane z atomów tworzą trzeci wymiar tablicy Mendelejewa (Rys. 17). Jednakże z powodu dynamicznie rosnącego świata klasterów trudno jest fizycznie „upakować” je ponad powierzchnią tablicy. Ponadto wszystkie rysunki pokazują jedynie fakt, że klasterki naśladują pierwiastki starego układu. Jest to bardzo ważna cecha klasterów, ale nie jedyna.

Być może najbardziej interesujące jest to, że, budując nowy układ okresowy, można będzie również przewidywać właściwości, a właśnie przewidywalność jest najważniejszym atrybutem starego układu okresowego.

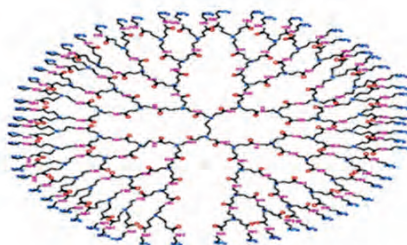
Czy można będzie zbudować podobny układ okresowy, czyli „konstrukcję” opartą na nanomateriałach systematyzującą wiedzę dotyczącą obiektów o rozmiarach nano?

W tym celu nanomateria podzielona została na dwa rodzaje: twardą, czyli złożoną z pierwiastków tradycyjnego układu okresowego, fulereny i nanorurki, oraz miękką, czyli związki organiczne [8].

a)



b)



Rysunek 24. Przykłady materii twardej T (klastery glinu) i miękkiej M (dendrymer). Oba rodzaje posiadają określone właściwości wynikające z 6 parametrów krytycznych

Figure 24. Examples of hard (aluminium cluster) and soft (dendrimer) matter. Both exhibit defined properties emerging from 6 critical parameters

Z kolei materię twardą i miękką podzielono na kategorie, czyli dyskretne (tzn. nieciągłe) zbiory zawierające klastery o podobnych właściwościach. Podziału tego dokonano według takich kryteriów, jak: dobrze zdefiniowana struktura i stechiometria, właściwości naśladowania atomów i okresowość występujących cech. Aktualnie znanych jest 12 takich zbiorów (kategorii), po sześć dla materii twardej i miękkiej, ale w miarę rozwoju nanonauki będzie ich przybywać [21]. Z grupy twardych superatomów (T) najdokładniej zbadane zostały następujących kategorie:

1. Klastery metali o właściwościach gazów szlachetnych i halogenów, metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych.
2. Nanokryształy chalcogenidów, czyli siarczków, selenków i tellurków metali.
3. Nanokryształy tlenków metali o właściwościach metali alkalicznych.
4. Nanocząstki krzemionki, SiO_2 .
5. Fulereny.
6. Nanorurki.

Wymieniona twarda materia ma już znaczące zastosowanie. Na przykład klastery metali o wielkościach nano mogą służyć jako supermagnesy, katalizatory

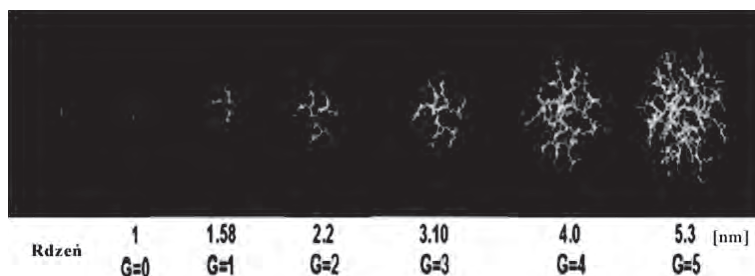
w fotonice oraz terapii fotodynamicznej. Chalkogenidy oraz tlenki metali wykorzystywane są jako materiały fluorescencyjne, SiO_2 w teranostyce, a fulereny i nanorurki odpowiednio do zamykania (enkapsulacji) leków, w teranostyce i w elektronice [8] (teranostyka to kombinacja słów „terapia” i „diagnostyka”, czyli zintegrowany system, który diagnozuje, leczy i monitoruje).

Znany także sześć kategorii materii miękkiej (M):

1. Dendrymery.
2. Nanolateksy.
3. Micelle polimerowe.
4. Białka.
5. Powłoki białkowe wirusa.
6. Kwasy nukleinowe.

Wszystkie znane kategorie superatomów miękkich także mają szerokie zastosowanie. Na przykład dendrymery stosowane są w enkapsulacji leków, obrazowaniu, katalizie, fotonice. Polimery nanolateksowe i micelle polimerowe stosuje się w nanomedycynie, białka i powłoki białkowe wirusa do zamykania leków w nanomedycynie i katalizie, a kwasy nukleinowe do terapii genowej.

Spośród materii miękkiej najlepiej zbadane zostały dendrymery (łac. *dendron* – drzewo). To polimery o regularnej, rozgałęzionej budowie, zbudowane z przyłączanych sekwencyjnie merów (Rys. 24b). Dendrymer to twór symetryczny organizujący się wokół tzw rdzenia czyli pojedynczej grupy oraz powłoki wewnętrznej i powierzchniowej (Rys. 25). Makrocząsteczki w formie dendrymeru posiadają strukturę rdzeń–powłoka, złożoną z monomerów (generacji).



Rysunek 25. Powstawanie kolejnych generacji (G od 0 do 5) w dendrymerze

Figure 25. The formation of the subsequent generations (G from 0 to 5) in dendrimer

Teoretycznie można przewidzieć wielkość a więc i masę dendrymeru. Ta ostatnia podwaja się przy powstawaniu kolejnej generacji. Dendrymery są zarówno elastyczne, jak i sztywne. Ich właściwości zmieniają się okresowo i są funkcją danej generacji. Czasem uważa się je za sztuczne białka. Już teraz stosuje się dendrymery w biomedycynie. Można zobaczyć analogię pomiędzy pikoskalową powłoką elektronową atomu i nanoskalowymi powłokami monomerów (generacje). Wypełnianie powłoki monomerowej w dendrymerze następuje tak samo, jak powłoki elektronowej w atomie. W obu przypadkach do całkowitego wypełnienia potrzeba elektro-

nów dla materii twardej (T) lub monomerów dla materii miękkiej (M) o liczbach odpowiadających liczbom magicznym. Dendrymery o niewypełnionej powłoce zewnętrznej są, podobnie jak tradycyjne atomy reaktywne, w przeciwieństwie do tych z wypełnioną powłoką zewnętrzną. W efekcie podobnie jak zbudowano klasyczny układ okresowy dla pierwiastków oparty na liczbie porządkowej i okresach, tak można zbudować układ okresowy dendrymerowy oparty na generacjach (powłokach monomerowych), od których zależą właściwości danego dendrymeru (lepkość, gęstość, powierzchnia etc.). Liczby atomowe, liczby elektronów i masy atomowe pierwiastków można odnieść do liczby dendrymeru, liczby jednostek monomerycznych i masy cząsteczkowej dendrymeru.

Z tego wynika, że dendrymery to superatomy naśladujące tradycyjne atomy. Należą do grupy **miękkich superatomów**, gdyż posiadają architekturę podobną do atomów tzn: rdzeń, powłoki oraz liczby magiczne do przewidywania wypełnienia poszczególnych powłok. Podobnie jak twarde superatomy także podlegają kontroli wymienionych 6 parametrów krytycznych. Co najciekawsze, mogą służyć jako wzorzec (templat) do otrzymania twardych superatomów (nanoklasterów metali), dla utworzenia zbioru „atom do atomu” [8,22]. Czyli miękki superatom jest matrycą (wzorcem) dla utworzenia twardego superatomu! [23]. Zamknięcie (enkapsulacja) soli metalu przez dendrymer i redukcja jonu metalu w jego wnętrzu daje zerowartościowe nanoklaster metali [8].

Tak więc podział twardych superatomów na kategorie, na podstawie ich podobieństwa do tradycyjnych pierwiastków (superhalogeny, supergazy szlachetne itd.), ma swoją analogię w miękkich superatomach [8].

4. „MAPA DROGOWA” DLA NOWEGO UKŁADU OKRESOWEGO (TOMALIA I KHANNA)

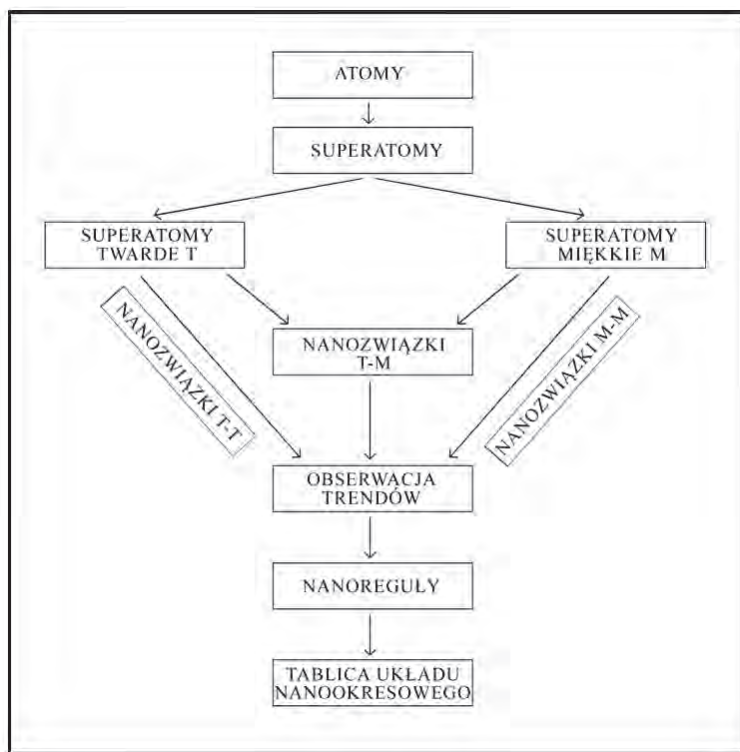
Z podanych kategorii twardych i miękkich superatomów można utworzyć trzy biblioteki w kombinacji reagentów twardy–twardy, twardy–miękki i miękki–miękki [8]. Dla wielu z tych kombinacji otrzymano już nowe formy (nanozwiązki) o dobrze zdefiniowanych stechiometriach, a bogactwo materiału eksperymentalnego pozwoliło ustalić pewne trendy we właściwościach tych form. Takie efekty pozwoliły w oparciu o znalezione reguły ustalić również „nanoperiodyczność” tych właściwości zarówno dla miękkich, jak i twardych nanopierwiastków i ich związków. Percec i in. [24] podali jako pierwszy przykład tablic nanoperiodycznych, które mogą służyć do przewidywania form dendrymerów, powstałych z nanopierwiastków typu pierwszego materii miękkiej, bazując na ich rozmiarach, kształtach i chemii powierzchni.

Reasumując: utworzono 12 kategorii form nano (superatomów), które podzielono na 6 twardych i 6 miękkich. Z nanopierwiastków powstają związki typu twardy–twardy, twardy–miękki i miękki–miękki. Bazując na znalezionych dyskretnych cechach nanopierwiastków i ich związków, zaobserwowano pewne trendy we właściwościach. Efektem jest pierwsza tablica Perceca, na podstawie której można

przewidzieć struktury powstałych dendrymerów dla pewnych dendronów w oparciu o ich rozmiar, kształt i chemię powierzchni. Przewidywania te wykazują dokładność 85–93% [8].

Tak więc wychodząc z tradycyjnego układu okresowego, idąc dalej przez kategorie nanopierwiastków, tworzone są nanozwiązki. Następnie badane są trendy w ich właściwościach, z których wyprowadzono pewne reguły i w ten sposób umiejscowione zostają w konkretnym miejscu budowanej tablicy. Prawdopodobnie aby wszystko ogarnąć, należy zbudować więcej niż jedną tablicę. Przeto stoi przed nami zadanie, które wymaga sporego nakładu pracy. Widać już zarysy całej konstrukcji, ale do końca jeszcze długa droga. Wydaje się, że najważniejsze to wśród wielu form zauważyć główne trendy i sformułować reguły.

Na podstawie wiedzy, która aktualnie istnieje, skonstruowano „mapę” powstania układu okresowego dla nanomaterii [8].



Rysunek 26. „Mapa drogowa” prowadząca do konstrukcji przyszłego układu okresowego dla materii w skali nano, wersja uproszczona. Oprac. na podstawie [8]

Figure 26. „Road map” leading to construction of the future periodic system for matter in nanoscale, simplified version [8]

Na przedstawionym rysunku łatwo zauważyć, że droga do powstania układu okresowego dla form nano jest jeszcze daleka. Podobnie jak to ma miejsce w kla-

sycznym układzie okresowym, który jak wykazano wcześniej, mimo 150-letniej historii nie jest jeszcze poznany do końca i w tym przypadku widać, jak daleko jesteśmy od celu. Co więcej, pomimo tego wielkiego zadania, które stoi przed nami, już zaczyna wyłaniać się kolejne – związane z tzw. metamateriałami [8]. Metamateriały, formy o wielkości rzędu 10^{-7} m nie występują w świecie naturalnym i wykazują specyficzne właściwości. W metamateriałach rolę atomów przejmują tzw. metakomórki. W materiałach tradycyjnych oddziaływanie atomów z polami elektrycznym i magnetycznym jak również z fotonami jest zależne od ich składu chemicznego, natomiast efekty oddziaływań metaatomów z promieniowaniem elektromagnetycznym nie mają związku z ich składem chemicznym. Ponadto metamateriały wykazują ujemny współczynnik załamania światła. Zaobserwowano, że pewne klasterki złota (ok. 100 nm) mogą zachowywać się jak metaatomy. Wydaje się, że superatomy mogą stać się prekursorami (blokami budulcowymi) dla metaatomów.

ZAMIAST ZAKOŃCZENIA

Potrzeba badań nad konstrukcją układu okresowego dla skali nano wynika z tych samych przesłanek, które towarzyszyły odkrywcom pierwszego układu okresowego – czyli poszukiwanie, poznawanie, wprowadzanie elementów porządku i próby konsolidacji zgromadzonej wiedzy prowadzące również do jej wykorzystania w praktyce. Zwięźle ujął to współczesny badacz kanadyjski, Fernando Dufour, który stwierdził: „Układ okresowy to ziarno piasku Archimedesza. Zrozumieć ziarno, to zrozumieć Wszechświat”. Wprawdzie nowy układ dotyczyć będzie materii wytworzonej przez człowieka, ale niewątpliwie będzie on również jej „ziarnem piasku Archimedesza”. Do konstrukcji układu dla klastrów potrzebnych jest wiele nowych przykładów form powstałych z materiałów typu: twardy–twardy, miękki–miękki oraz twardy–miękki. Problem w tym, że wciąż poszukuje się sprawnych technik syntezy klastrów, gdzie projektowanie oddolne (teoretyczne, *bottom-up*) spotka się z „odgórną” syntezą w fazie gazowej, a następnie w stałej (*top-down*). Tak właśnie zsyntezowano fulereny, gdy makroskopowe ilości C_{60} powstały w gazie obojętnym o niskim ciśnieniu po odparowaniu w łuku elektrycznym grafitu i dodaniu rozpuszczalnika. Wydaje się, że, jak pisze Puru Jena [6], synergia pomiędzy metodami teoretycznymi a eksperymentem powinna dać nam trwałe klasterki, a wraz z nimi nowe materiały potrzebne do budowy nanoukładu okresowego. Aktualnie powstają już układy okresowe dla konkretnych kategorii materii nanometrycznej (np. dendrymerów), ale nie można wykluczyć powstania w przyszłości jednego układu.

Istnieje przekonanie, że stan wiedzy na temat przyszłego układu okresowego dla form o rozmiarach nano sytuuje dzisiejszą naukę na etapie triad Döbereinera, czyli kilkadziesiąt lat przed powstaniem pełnego układu okresowego. Niemniej przedstawione w niniejszej pracy kroki, włącznie z wytyczoną mapą drogową, pozwalają patrzeć z (ostrożnym) optymizmem na zadanie, które przed nami stoi.

PODZIĘKOWANIA

Bardzo dziękuję pani mgr Hannie Chodak za opracowanie rysunków. Wdzięczna jestem dr Janowi Staroście za przeczytanie pracy oraz istotne uwagi. Składam serdeczne podziękowania recenzentom pracy za ich wnikliwą analizę tekstu i cenny komentarz. Dziękuję również autorom cytowanych publikacji, tak interesujących, że stały się inspiracją do powstania niniejszej pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W.F. Sheehan, *Chemistry*, 1976, **49** (3), 17.
- [2] E. Scerri, *Układ okresowy, historia i znaczenie*, tłum. M. Cieślak-Golonka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2013.
- [3] A.W. Castleman Jr, S.N. Khanna, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2664.
- [4] S.J. Peppernick, K.D. Gunaratne, A.W. Castleman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, **107**, 975.
- [5] E.C. Tyo, A.W. Castleman, A.C. Reber, S.N. Khanna, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16797.
- [6] P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1432.
- [7] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski, *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN, Warszawa 2010, II wydanie, 2013.
- [8] D.A. Tomalia, S.N. Khanna, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2705.
- [9] R. Ho-Wu, S. Hei Yau, T. Goodson, III, *ACS Nano*, 2016, **10**, 562.
- [10] W. Jahnen-Dechent, U. Simon, *Nanomedicine (London)*, 2008, **3**, 601.
- [11] D.L. Feldheim, C.A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications*, CRC press, 2002, str. 76.
- [12] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 2141.
- [13] Z. Luo, A.W. Castleman, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2931
- [14] P.A. Claybourne, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 2649.
- [15] W.M. Xiao, N.N. Ma, T.Y. Ma, T. Zhang, L.K. Yan, Z.M. Su, *J. Chin. Univ.*, 2013, **34**, 2184
- [16] S. Huang, K. Liao, B. Peng, Q. Luo, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4421.
- [17] Z. Luo, C. Berkdemir, J.C. Smith, A.W. Castleman, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **582**, 24.
- [18] E. Roduner, Ch. Jensen, *Magnetochemistry*, 2015, **1**, 28.
- [19] M. Zhu, H. Qian, R. Jin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(6), 1003.
- [20] X. Roy, C.-H. Lee, A.C. Crowter, C.L. Schenck, T. Besara, R.A. Lalancette, T. Siegrist, P.W. Stephens, L.E. Brus, P. Kim, M.L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Science*, 2013, **341**, 157.
- [21] D.A. Tomalia, *J. Part. Res.*, 2009, **11**, 1251.
- [22] L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 5301.
- [23] K. Yamamoto, T. Imaoka, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1127.
- [24] B.M. Rosen, D.A. Wilson, M. Peterca, B. Won, C. Huang, L.R. Lipski, X. Zeng, C. Ungar, P.A. Heiney, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17500.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 września 2016