

temperatury wrzenia (1500–3500 K) od pierwiastków bloku *dsp*. Temperatury wrzenia wzrastają dopiero przy pojawieniu się elektronów *f* w kationach węzłów sieci metalicznej, co widać w szeregu: Cs(*f*<sup>0</sup>) 978 K, Ba(*f*<sup>0</sup>) 1913 K, La(*f*<sup>0</sup>) 3727 K, Ce(*f*<sup>1</sup>) 3530 K, Pr(*f*<sup>3</sup>) 3485 K, Nd(*f*<sup>4</sup>) 3400, Pm(*f*<sup>5</sup>) 2773 K, Sm(*f*<sup>6</sup>) 2051 K, Eu(*f*<sup>7</sup>) 1870 K, Gd(*f*<sup>8</sup>) 3506 K. Tutaj również obserwujemy obniżenie temperatur wrzenia faz metalicznych w wyniku efektu usztywnienia się struktury przy jednoelektronowej obsadzie siedmiu stanów walencyjnych *f*. U kolejnych pierwiastków *fdsp* temperatury wrzenia najpierw się lekko obniżają, a na końcu szeregu wyraźnie spadają – Tb 3314 K, Dy 2608 K, Ho 2993 K, Er 2783 K, Tm 2000 K, Yb 1466 K. Wzrost liczby elektronów przy analogicznym ich rozkładzie powoduje również i u pierwiastków bloku *fdsp* wyraźny wzrost temperatur wrzenia – <sup>60</sup>Nd(*f*<sup>4</sup>) 3400 K, <sup>92</sup>U(*f*<sup>3</sup>) 4183 K, a dla <sup>62</sup>Sm(*f*<sup>6</sup>) 2051 K i <sup>94</sup>Pu(*f*<sup>6</sup>) 3508 K.

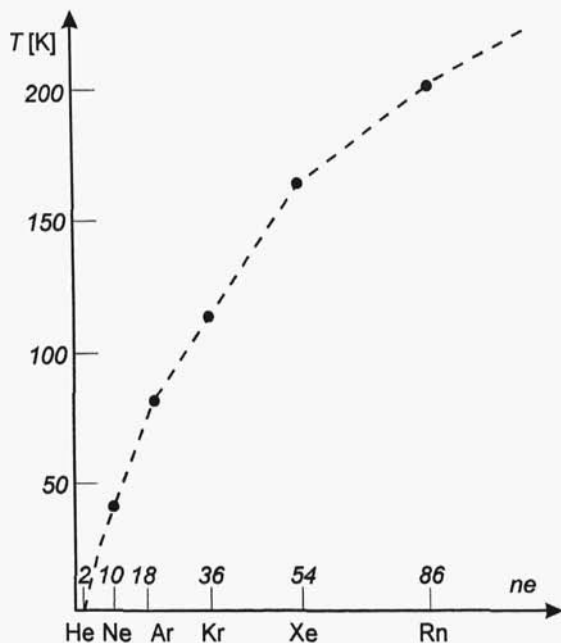
#### 2.4.2. Jednopierwiastkowe ciała stałe

Tworzenie skondensowanych układów makroskopowych, a w szczególności krystalicznych ciał stałych, przez drobiny jednopierwiastkowe jest możliwe w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury dzięki różnym oddziaływaniom przyciągającym, występującym między nimi. Najślabsze z nich jest wiązanie siłami dipoli indukowanych. Drobiny jednopierwiastkowe nie mają trwałych momentów dipolowych, gdyż wypadkowe położenia ładunków dodatnich jąder pokrywają się z wypadkowymi położeniami elektronów.

Rozdzielenie ładunków dodatnich (umiejscowionych w jądrach atomowych) od ujemnych (w powłokach elektronowych) powoduje, że zachowane w ciele stałym drgania termiczne stykających się drobin, przy jednoczesnym odpychaniu się zewnętrznych powłok elektronowych, prowadzą do ich fluktuujących odkształceń. Powstające w ten sposób asymetrie rozkładu elektronów względem dodatnio naładowanych jąder atomowych są przyczyną tworzenia się indukowanych momentów dipolowych.

Oddziaływanie międzydrobinowe wywodzi się tu z indukcji, a następnie z wzajemnego przyciągania się dipoli, słabnącego z szóstą potęgą odległości. Chaotyczne fluktuacje takiego oddziaływania powodują, iż jest ono, dla drobin kulistych, bezkierunkowe.

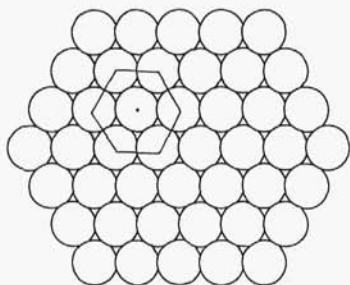
Drobinami sferycznymi, pozbawionymi ładunku elektrycznego, są atomy helu i neonowców. Tworzą one makroskopowe układy ciał stałych w niskich temperaturach. Ich temperatury krzepnięcia wzrastają wraz z liczbą elektronów, postępując za wzrostem polaryzowalności atomów, powodującej odpowiednie zwiększanie się indukowanych sił wzajemnego oddziaływania. Zawierają się one w zakresie od 1,04 K dla helu do 202 K dla radonu (rys. 64).



Rys. 64. Temperatury krzepnięcia helu i neonowców jako funkcja liczby elektronów

W przypadku ciał stałych powstałych z drobin kulistych pozbawionych ładunku, jak i oddziaływań o charakterze kierunkowym, jedynym czynnikiem decydującym o ich budowie jest upakowanie drobin w obrębie utworzonej fazy. Elementem podstawowym jest tu płaska monowarstwa kul o najgęstszym upakowaniu (rys. 65).

W przestrzennym najgęstszym upakowaniu monowarstwy tworzą dwu- lub trójwarstwowe pakiety, powtarzające się w strukturze przestrzennej ciała stałego (rys. 66, 67). W zależności od sekwencji takich pakietów powstają różne struktury najgęstszego upakowania o największym możliwym wypełnieniu przestrzeni kulami, wyrażającym



Rys. 65. Najgęstsze upakowanie kul w płaskiej monowarstwie

się ułamkiem 0,7405 (jeżeli za 1 przyjąć całkowite wypełnienie przestrzeni).

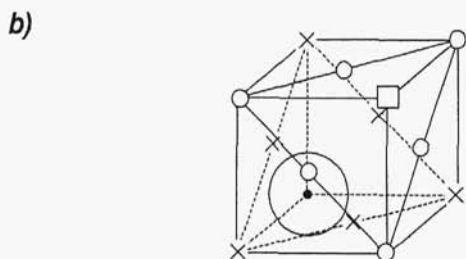
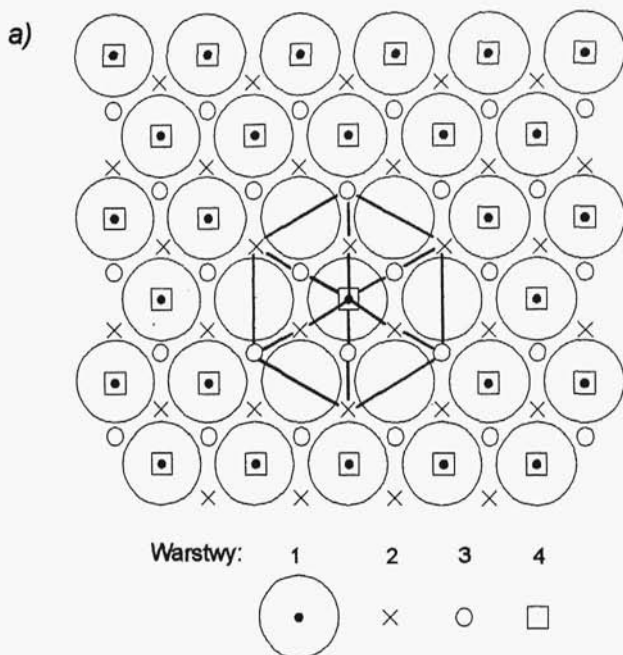
Najczęstszy przypadek stanowią ciała stałe o najgęstszym upakowaniu wynikającym z powtarzania się albo tylko pakietów trójwarstwowych, albo tylko dwuwarstwowych. W pierwszym przypadku tworzy się regularna (*c*) sieć najgęstszego upakowania o komórce płasko centrowanej (rys. 66), a w drugim heksagonalna (*h*) o heksagonalnym rozmieszczeniu rdzeni (rys. 67).

Znane są również układy mieszane z pakietami trój- i dwuwarstwowymi i różnymi ich sekwencjami przy zachowaniu maksymalnego wypełnienia przestrzeni (0,7405), najprostszy z nich (*hc*) to taki, w którym pakiety trój- (*c*) i dwuwarstwowe (*h*) występują przemienne.

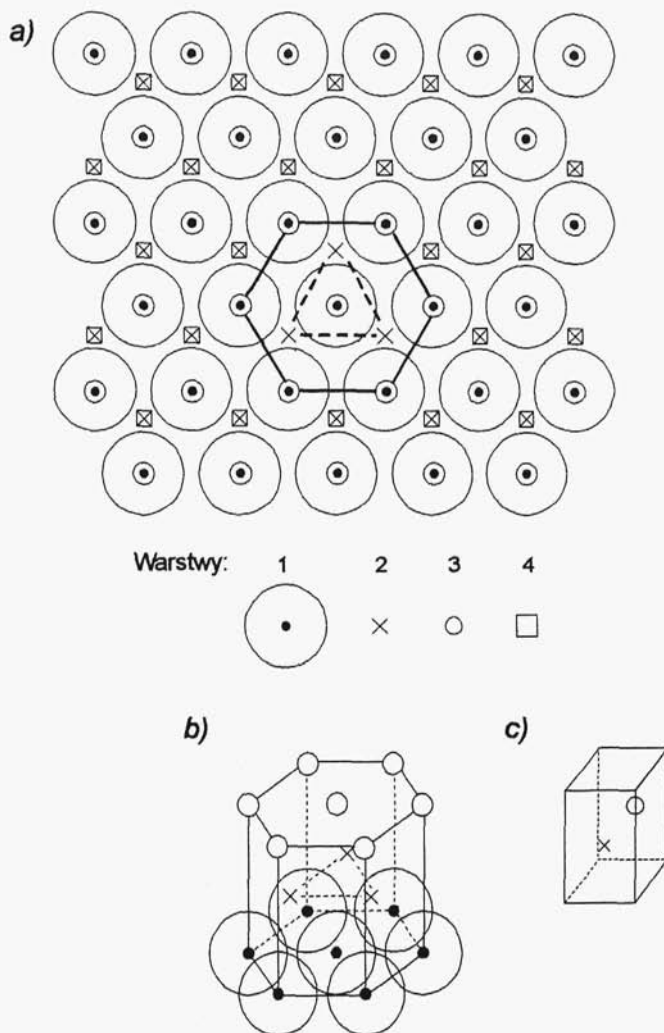
Hel w temperaturze krzepnięcia (pod zwiększonym ciśnieniem) tworzy kryształy heksagonalne najgęstszego upakowania obok dwóch innych odmian polimorficznych, neonowce zaś kryształy regularne najgęstszego upakowania.

Im bardziej kształt drobin tworzących ciało stałe odbiega od kulistego, tym mniej prawdopodobne jest tworzenie sieci typowych dla najgęstszego upakowania kul. Jedynie w odmianach wysokotemperaturowych, przy zachowaniu kinetycznego ruchu obrotowego, drobinie niezależnie od swego kształtu mogą w strukturze wypełniać przestrzeń kuli, co prowadzi do utworzenia sieci typowej dla najgęstszego upakowania, regularnej (*c*) lub heksagonalnej (*h*). Efekt ten jest znany jednak tylko w przypadku wodoru  $H_2$  krystalizującego w strukturze heksagonalnej najgęstszego upakowania oraz heksagonalnego azotu  $N_2$ , w którym, dzięki potrójnemu wiązaniu, odległość N-N jest mniejsza i osie elipsoidy obrotowej mniej się różnią od siebie niż w drobinach  $O_2$  z wiązaniem podwójnym, czy

$F_2$  z pojedynczym, które tych struktur nie tworzą. Prawdopodobieństwo powstania takich struktur maleje jednak szybko wraz ze wzrostem liczby i masy rdzeni tworzących drobinę jednopierwiastkową. W drobinach wielordzeniowych ruch obrotowy w obszarze ciała stałego jest już całkowicie wyhamowany.



Rys. 66. Następnstwo nakładających się monowarstw najgęstszego upakowania kul tworzących układ regularny (a), komórka elementarna układu regularnego (*ccp* lub *fcc*) (b)



Rys. 67. Następstwo nakładających się monowarstw najgęstszego upakowania kul tworzących układ heksagonalny (a), rozmieszczenie rdzeni w heksagonalnym układzie najgęstszego upakowania (b), komórka elementarna układu heksagonalnego (*hcp*) (c)

Siły wiążące między pozbawionymi ładunku wielordzeniowymi drobinami jednopierwiastkowymi są większe ze względu na znaczniejsze, generujące oddziaływania dipolowo-indukowane, chwilowe asyme-

trie w rozkładzie elektronów w stosunku do tworzących je rdzeni. Pewna różnorodność struktur krystalicznych wynika tu z różnorodności kształtu drobin prowadzącej do różnych ich upakowań.

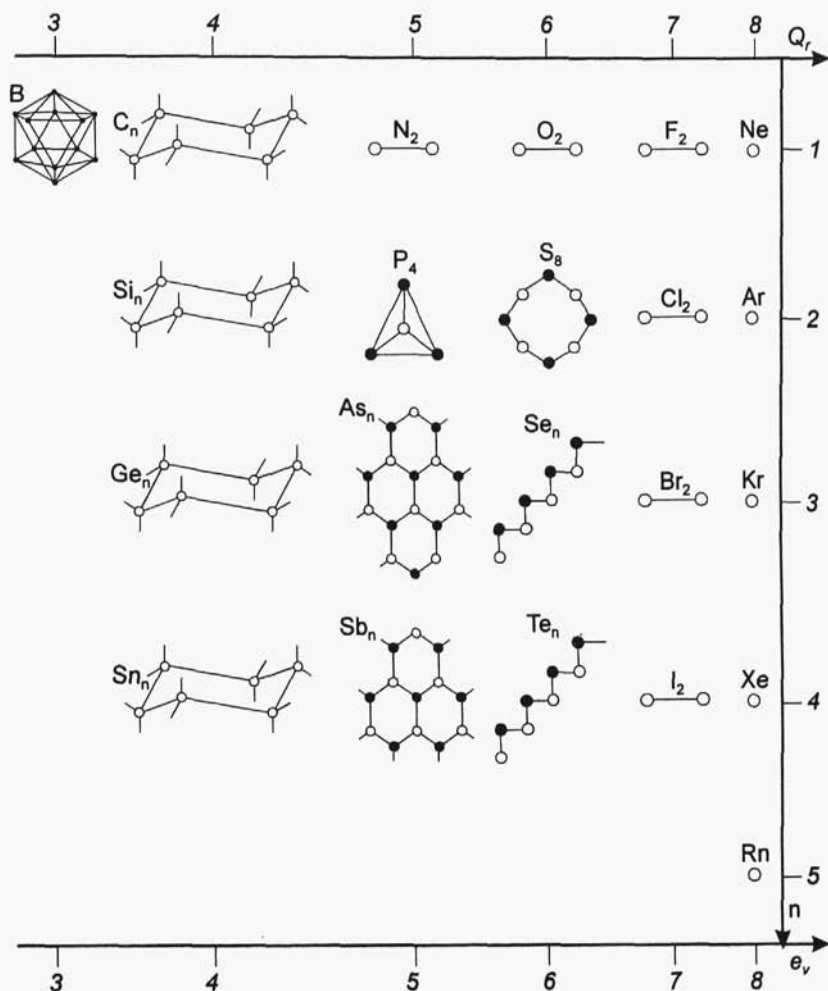
Pozbawione ładunku wielordzeniowe drobin jednopierwiastkowe występują w krystalicznych ciałach stałych w postaci kilku typów drobin o skończonej liczbie rdzeni i kilku polimerycznych. Zestawiono je w układzie osi: liczby  $e_v$  drobin i liczby powłok, co tworzy fragment układu okresowego.

W miarę zmniejszania się liczby  $e_v$  powstający deficyt elektronowy jest kompensowany albo powstaniem wiązań wielokrotnych, umożliwiających uzyskanie trwałości w układzie dwurdzeniowym pierwiastków pierwszego okresu –  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ , albo komplikacją struktury drobin pierwiastków dalszych okresów bloku *sp* (rys. 68).

Rozpoczynając od  $e_v = 8$  charakteryzującym drobinę o symetrii kulistej ( $Ar^0 - Rn^0$ ) przechodzimy przez drobinę dwurdzeniową o  $e_v = 7$  ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $At_2$ ) do grupy drobin pierścieniowych i łańcuchowych  $e_v = 6$  ( $S_8$ ,  $Se_n$ ,  $Te_n$ ), a dalej do drobin klatkowych i warstwowych  $e_v = 5$  ( $P_4$ ,  $P_n$ ,  $As_n$ ,  $Sb_n$ ) i wreszcie dla  $e_v = 4$  przechodzimy do ciał stałych, w których cały monokryształ stanowi makrodrobinę związaną kowalencyjnie (diament i izostrukuralne:  $Si_n$ ,  $Ge_n$  i  $Sn_n$ ). Dalszy wzrost deficytu elektronowego, przy założeniu zerowego bilansu ładunku drobin, prowadzi do układów o  $e_v = 3$  z trójdodatnimi rdzeniami, z których jedynie bor ma jeszcze wystarczającą elektroujemność do tworzenia powiązanych kowalencyjnie drobin. Zbyt mała liczba elektronów walencyjnych do wypełnienia całej przestrzeni ciała stałego rdzeniami powiązanymi kowalencyjnie, tak jak to miało miejsce w diamencie, prowadzi znowu do struktury z wyróżnialnymi elementami  $B_{12}$ , w których deficyt elektronowy wymusza powstanie wiązań wielocentrycznych.

Pomijając ciała stałe otrzymane w wyniku specjalnych zabiegów, jak np. gwałtownego zamrożenia istniejących w wysokich temperaturach drobin  $S_2$ , prowadzącego do powstania z nich purpurowej odmiany siarki stałej, można stwierdzić, że liczba rodzajów drobin występujących w krystalicznych ciałach stałych jest mniejsza niż w innych stanach skupienia.

Malejący ładunek dodatni rdzeni  $Q_r$ , przy wzroście liczby powłok elektronowych, powoduje zmniejszenie ich oddziaływania lokalizującego elektrony walencyjne przy określonych rdzeniach.



Rys. 68. Występujące w ciałach stałych pozbawione ładunku drobin pierwiastków *sp* w układzie osi  $e_v$ - $n$

Oslabienie więzi z elektronami uwidacznia się najpierw wrażliwością na działanie kwantów energii promienistej delokalizujących elektrony (Se, Te, As, Ge), a następnie pojawieniem się w kryształach stabilnego wiązania zdelokalizowanymi elektronami, zwanego *wiązaniem metalicznym*, przy zachowaniu niekiedy w pewnym zakresie struktury drobinowej (Sb, Sn).

Elektroujemność pozostałych pierwiastków bloku *sp*, jak i elektroujemność *s* (energia wiązania pierwszego elektronu *s* w strefie walencyjnej pierwiastka) pierwiastków *dsp* i *fdsp*, jest na tyle mała, że w ich postaciach stałych nie zauważa się jakichkolwiek ugrupowań rdzeni wskazujących na istnienie struktury drobinowej. Krystaliczne ciała stałe są tu zbudowane z dodatnio naładowanych jedno-rdzeniowych elementów i wiążącego je tzw. gazu elektronowego.

Wiązanie metaliczne jest znacznie silniejsze niż dipolowo indukowane, a jednocześnie słabsze od kowalencyjnego, na co wskazują temperatury krzepnięcia pierwiastków metalicznych, zestawione w układzie okresowym (rys. 69) w porównaniu z temperaturami krzepnięcia helu i neonowców oraz z trwałością termiczną diamentu.

Wiązanie metaliczne ma charakter bezkierunkowy, a tworzące je elementy są kuliste. Struktura jednopierwiastkowych metali, podobnie jak struktura helu i neonowców, wynika zatem z najgęstszego upakowania kul – rys. 66 i 67. Pojawia się tu również, często w odmianach wysokotemperaturowych, mniej gęsto upakowana (wypełnienie 0,6802) struktura regularna wewnątrznie centrowana  $A_2(bcc)$  – rys. 70.

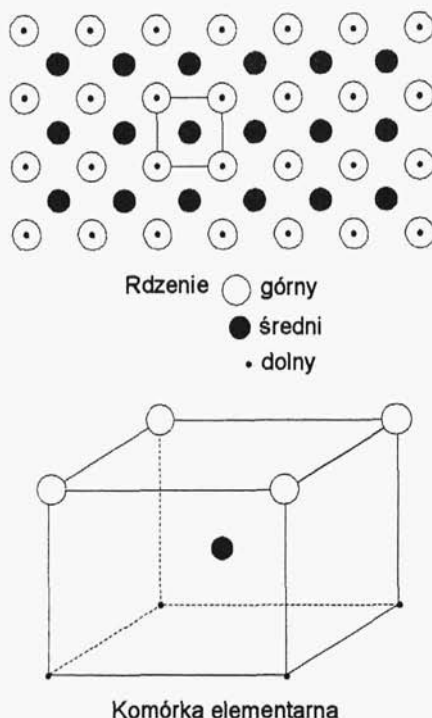
Jednopierwiastkowe metaliczne ciała stałe tworzą głównie trzy struktury: regularną najgęstszego upakowania  $A_1(ccp)$ , regularną wewnątrznie centrowaną  $A_2(bcc)$  i heksagonalną najgęstszego upakowania  $A_3(hcp)$ . Jest też znanych kilka przypadków (dla pierwiastków I serii *fdsp*) najgęstszego upakowania (*hc*) przemienne go pakietów dwu- (*h*) i trójwarstwowych (*c*), zestawiono je w układzie okresowym (rys. 71).

Wszystkie te struktury mają charakter bezdrobinowy i fazy zbudowane są bezpośrednio z rdzeni atomowych, a za drobinę można uważać dopiero cały monokryształ. Z tego względu dla ujęcia charakteru wiązania ciała stałego posługujemy się tu szczególnym modelem umożliwiającym interpretację istotnych właściwości elektrycznych tych układów.

Przy zbliżaniu wielkiej liczby rdzeni dla utworzenia makrodrobiny ciała stałego o zerowym bilansie ładunku, elektrony rdzeniowe pozostają niezmiennione, przynależąc do konkretnych rdzeni, natomiast powłoki walencyjne ulegają rozszczepieniu, tworząc wielką liczbę wspólnych dla całego kryształu stanów kwantowych, równą sumie walencyjnych stanów kwantowych izolowanych rdzeni (rys. 72).







Rys. 70. Struktura regularna wewnątrzcentrowana (*bcc*) metalicznych ciał stałych

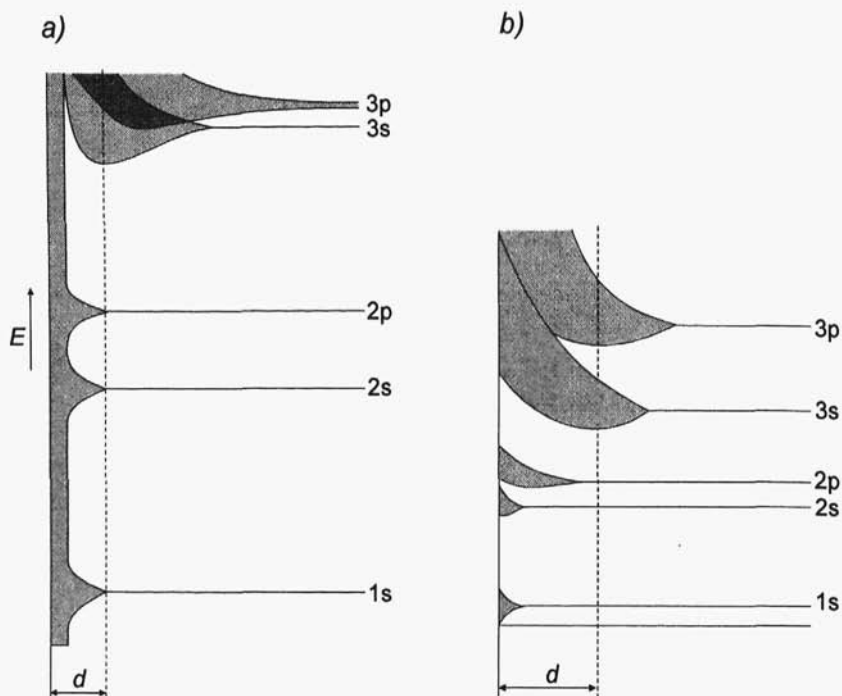
W powstałej strukturze wyróżniamy *pasmo podstawowe* obsadzone elektronami walencyjnymi i *puste pasmo przewodnictwa*, na które przechodzą elektrony z pasma podstawowego. Pasma te mogą na siebie zachodzić (rys. 72a). Wówczas elektrony mogą bezpośrednio brać udział w przewodnictwie, albo też mogą być rozdzielone tzw. *pasmem zabronionym* (rys. 72b) i udział elektronów w przewodnictwie jest możliwy dopiero po dostarczeniu energii do pokonania pasma zabronionego. Jeśli jednak szerokość tego pasma przekracza 2eV, to szansa przejścia elektronów z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa jest znikoma (rys. 73).

Ze względu na szerokość pasma zabronionego ciała stałe dzielimy na:

- przewodniki (metale) – szerokość pasma zabronionego  $z = 0$ ,
- półprzewodniki – szerokość pasma zabronionego  $0 < z < 2\text{eV}$ ,
- izolatory – szerokość pasma zabronionego  $z > 2\text{eV}$ .

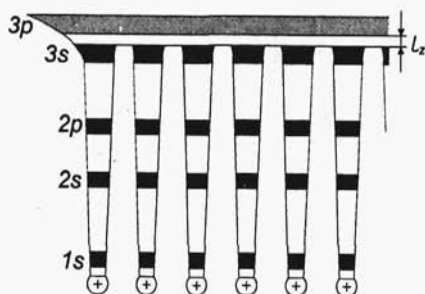
Przy przejściu od izolatora do fazy metalicznej następuje stopniowe zmniejszanie się pasma zabronionego od  $z > 2\text{eV}$ , poprzez fazy



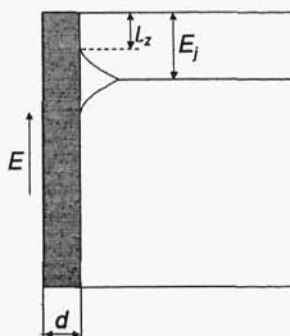


Rys. 72. Powstawanie pasm elektronowych

półprzewodnikowe o  $0 < z < 2\text{eV}$  do zaniku pasma zabronionego w metalach  $z = 0$ , czemu towarzyszą odpowiednie zmiany struktur. Podstawowy wpływ na strukturę kowalencyjnych ciał stałych mają kierunki utrzymujących je wiązań. W diamencie kąty między wiązaniami tetraedrycznymi wynoszą  $109^\circ 47'$ , decydując o jego struk-


 Rys. 73. Model pasmowy ciała stałego ( $l_z$  – szerokość pasma zabronionego)

turze. W miarę zmniejszania się szerokości pasma zabronionego zwiększa się udział bezkierunkowego wiązania metalicznego, a zatem wpływu upakowania na powstającą strukturę. Zanik pasma zabronionego prowadzi do faz metalicznych, w których kuliste kationy obsadzające węzły sieci krystalicznej są wiązane gazem elektronowym zgodnie z wymogami najgęstszego upakowania – regularnego  $A_1$  (*ccp*) lub heksagonalnego  $A_3$  (*hcp*), a rzadziej regularnego  $A_2$  (*bcc*), głównie jako odmiany wysokotemperaturowej. Rozszczepienie podpowłok elektronowych tworzących pasmo, w ramach którego elektrony mogą uzyskać energie wyższe od pierwotnego poziomu (rys. 74), powoduje zmniejszenie wartości pracy wyjścia elektronu z fazy w stosunku do pierwszej energii jonizacji atomu.



Rys. 74. Energie jonizacji ( $E_j$ ) i praca wyjścia ( $l_z$ )

Unieruchomienie drobin tworzących ciało stałe stwarza możliwości szczególnego ujawnienia się właściwości magnetycznych nie występujących w warunkach, w których jest zachowana swoboda ruchu, a pochodzących z istnienia niesparowanych elektronów w sferze walencyjnej rdzeni atomowych. Należą do nich wykazywane przez niektóre pierwiastki *dsp* i *fdsp* właściwości ferro- i antyferromagnetyczne, związane z samorzutną orientacją magnetyczną w pewnych obszarach (domenach) ciała stałego. Zgodna orientacja występująca w ferromagnetykach jest przyczyną powstawania trwałej biegunowości magnetycznej ciała stałego pod wpływem porządkującego domen, pola zewnętrznego. Przeciwna orientacja domen występuje w pozbawionych takiej biegunowości antyferromagnetykach. Właściwości ferro- i antyferromagnetyczne zanikają z chwilą odpowiedniego wzrostu energii ruchu obrotowego – powyżej pewnej tempe-

ratury granicznej (zwanej odpowiednio *temperaturą Curie* i *temperaturą Neela*), a ciała stałe stają się wówczas *paramagnetykami*.

### 2.4.3. Drobinę jednopierwiastkowe w jonowych ciałach stałych

Jednopierwiastkowe drobinę obdarzone ładunkiem tworzą układy makroskopowe (sole) wraz z przeciwnymi równoważącymi ich ładunek. Wiązanie między przeciwnie naładowanymi jonami, malejące z drugą potęgą odległości, jest silniejsze od dipolowego, a jednocześnie słabsze od kowalencyjnego. Temperatury topnienia typowych bezwodnych soli zawierają się z reguły w granicach 700–1500 K. Gdy są one niższe, to w układzie jest zwiększony udział wiązania kowalencyjnego w obszarze tworzących się drobin (np.  $\text{AlBr}_3$  o  $t_f = 370$  K). Wyższe, od typowych dla soli, temperatury topnienia wskazują na zwiększony udział wiązania kowalencyjnego w obrębie całej, nie wykazującej struktury drobinowej, fazy stałej (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $t_f = 2310$  K,  $\text{AlN}$  o  $t_f = 2500$  K).

W strukturze soli wyróżniamy podsić kationową i anionową. Ogromną większość podsić kationowych soli stanowią proste, jednordzeniowe kationy pierwiastków bloków *dsp* i *fdsp* obok niewielkiej liczby mniej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*. Natomiast jednopierwiastkowe podsić anionowe tworzy jedynie ok. dziesięciu bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*, ale za to w większej różnorodności drobin jedno- i wielordzeniowych.

Najliczniejszą i najbardziej zróżnicowaną pod względem udziału rozmaitych pierwiastków grupę stanowią sole o jednopierwiastkowej podsić kationowej. Znacznie węższa jest grupa soli o jednopierwiastkowych podsićach, zarówno kationowych, jak i anionowych. Natomiast sole o jednopierwiastkowych podsićach anionowych z wielopierwiastkowymi podsićami kationowymi należą do rzadkości.

W strukturze soli z drobinami jednopierwiastkowymi dążność do możliwie najgęstszego upakowania drobin jest zakłócana działaniem międzyjonowych sił elektrostatycznych. Rozkład jonów w sieci kryształicznej soli zależy od stosunku ich ładunków i promieni.

Przy identycznych ładunkach i zbliżonych promieniach realizowana jest często struktura  $\text{NaCl}$  (rys. 75a), a przy dużym kationie i małych anionach struktura typu  $\text{CsCl}$  (rys. 75e).