

O tym, jak fizyk ciała stałego patrzy na układ okresowy pierwiastków

Dr Andrzej HENNEL

W trakcie nauki chemii pierwiastki dzieli się na ogół na metale i niemetale. Fizycy z kolei przeprowadzając klasyfikację ciał stałych wyróżniają przewodniki, czyli metale i półmetale; dalej półprzewodniki oraz nieprzewodniki, czyli izolatory. Na dodatek istnieją różne odmiany alotropowe pierwiastków, czyli kryształy o różnych własnościach fizycznych i tym samym składzie chemicznym. Można tu wymienić na przykład fosfor biały i czarny, cynę białą i szarą oraz szereg innych.

W tej sytuacji pojawiają się bardzo istotne pytania, na które nie zawsze można znaleźć odpowiedzi przeglądając książki zarówno z chemii, jak i fizyki:

- 1) Jak należy sklasyfikować poszczególne pierwiastki chemiczne z punktu widzenia fizyka ciała stałego?
- 2) Czy położenie w układzie okresowym może nam pozwolić przewidzieć własności kryształów danego pierwiastka?
- 3) Czy można przewidywać własności najprostszych dwuskładnikowych związków chemicznych?

W poniższym artykule spróbujemy w sposób możliwie prosty odpowiedzieć na powyższe pytania, w tym celu należy zdefiniować szereg istotnych pojęć, które posłużą w dalszej dyskusji.

Wiązania chemiczne

Zacznijmy od wiązań chemicznych, za pomocą których atomy łączą się w kryształy. Istnieją cztery główne typy wiązań: metaliczne, kowalencyjne, jonowe i molekularne. Ich podstawowe własności są następujące:

Wiązanie metaliczne jest, jak sama nazwa wskazuje, wiązaniem pomiędzy atomami metali. Idealny kryształ metalu należy sobie wyobrazić jako regularnie ułożone jony otoczone równomiernie ze wszystkich stron „morzem” elektronów. Bez kierunkowości wiązania metalicznego jest powodem takich własności metali, jak ich kowalność i ciągliwość czy też łatwość tworzenia stopów.

Wiązanie kowalencyjne jest to wiązanie o charakterze kierunkowym, wytworzone przez wyraźne maksima gęstości elektronów zlokalizowane pomiędzy atomami kryształu. Najbliższym idealnego wiązania kowalencyjnego jest kryształ węgla — diament. Kryształy kowalencyjne mogą być bardzo twarde, jednocześnie jednak są kruche.

Wiązanie molekularne jest to słabe wiązanie łączące poszczególne cząsteczki (molekuły) tworzące dany kryształ. Molekuły są elektrycznie obojętne, jednakże mogą w nich indukować się dipole elektryczne, których oddziaływanie powoduje powstanie kryształów. Wiązanie molekularne łączy na przykład cząsteczki gazów H_2 , O_2 czy N_2 w kryształy w niskich temperaturach.

Wiązanie jonowe, możliwe jedynie w związkach chemicznych, polega na przeniesieniu elektronu z jednego atomu na drugi, a następnie związaniu wielu takich jonów w kryształ. Klasycznymi przykładami wiązania jonowego są związki metali alkalicznych z chlorowcami, takie jak NaCl (chlorek sodu).

Wyżej wymienione wiązania są tylko granicznymi przykładami istniejących realnie w kryształach wiązań, wielokrotnie będziemy spotykać się z ich jednoczesnym współistnieniem.

Przewodnictwo elektryczne

Strukturę energetyczną ciał stałych tworzą pasma powstające z atomowych poziomów energetycznych. Wypełnienie tych pasm przez elektrony warunkuje szereg własności danego materiału. Rozpatrując ciała stałe z punktu widzenia własności elektrycznych dzielimy je więc w sposób następujący:

Metale — bardzo dobre przewodniki (koncentracja swobodnych elektronów w paśmie przewodnictwa rzędu 10^{22} cm^{-3}).

Półmetale — przewodniki, w których koncentracja nośników prądu jest o kilka rzędów wielkości niższa niż w metalach i słabo zależy od temperatury.

Półprzewodniki — substancje, w których nośniki prądu otrzymuje się przez domieszkowanie lub termiczne i optyczne wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oddzielonego przerwą energetyczną.

Izolatory — inaczej zwane dielektrykami, materiały o wysokim oporze, które nie mają własności półprzewodników.

Układ okresowy

Popatrzmy teraz na układ okresowy pierwiastków chemicznych.

4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg
12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba
80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi					

KRYSZTAŁY JONOWE

KRYSZTAŁY KOWALENCYJNE

☐ METALE

☐ PÓLMETALE

☐ KRYSZTAŁY MOLEKULARNE

☐ PÓLPRZEWODNIKI

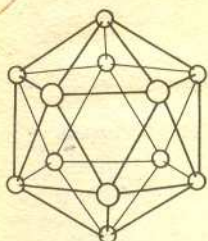
☐ Kowalencyjne

☐ Wiązania mieszane

Pomiędzy metale przejściowe i przenieśmy metale alkaliczne wraz z częścią wapniowców na prawą stronę układu. Przyczyny tych zmian będą wyjaśnione w dalszej części artykułu.

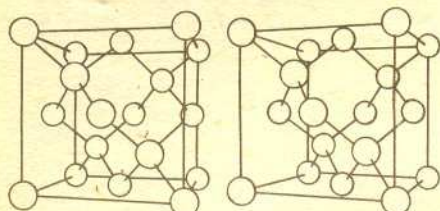
Oba skrzydła tak skonstruowanego układu zajmują obecnie metale; część centralną — pierwiastki tworzące kryształy molekularne — dielektryki. Najciekawsze natomiast są własności kryształów powstających z pierwiastków trzeciej, czwartej i piątej kolumny, które zostaną omówione szczegółowo.

Bor — jest półprzewodnikiem, zbudowanym z silnie, niemal metalicznie, związanych dwudziestościanów foremnych (ikosaedrów) B_{12} , które łączą się za pomocą wiązań kowalencyjnych w kilka bardziej złożonych struktur. Przerwa energetyczna najlepiej poznanego β -romboedrycznego boru wynosi około 1,6 eV.

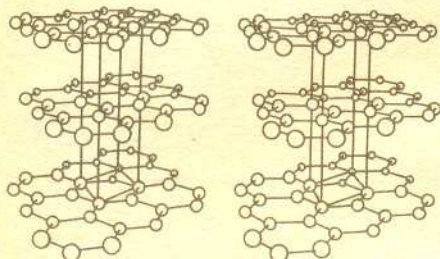


Ikosaedr atomów boru.

Węgiel — może być półprzewodnikiem o przerwie energetycznej wynoszącej około 5 eV (kowalencyjna struktura diamentu) lub też półmetalem (grafit) o koncentracjach elektronów i dziur wynoszących około $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Grafit zbudowany jest z kowalencyjnie związanych warstw, które łączą się wiązaniem molekularnym.



Struktura diamentu.

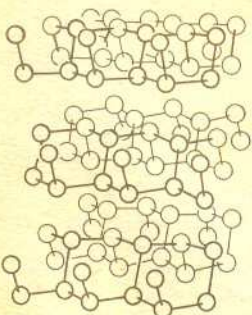


Struktura grafitu.

Krzem i german — są półprzewodnikami o wiązaniu kowalencyjnym i przerwach energetycznych wynoszących odpowiednio około 1,1 eV i 0,7 eV.

Cyna — występuje w dwóch różnych postaciach krystalicznych. Może być metalem podobnie jak ołów (cyna biała) lub też granicznym przypadkiem półprzewodnika o strukturze kowalencyjnej i przerwie energetycznej równej zero (cyna szara).

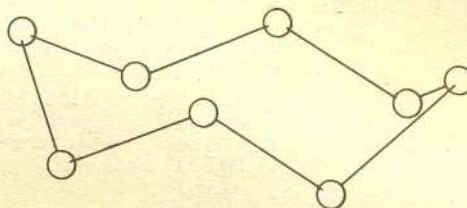
Fosfor — tworzy kryształy molekularne (dielektryki) zbudowane z cząsteczek P_4 (fosfor biały) lub też jest półprzewodnikiem o strukturze warstwowej (podobnie jak grafit) i przerwie energetycznej równej około 0,3 eV (fosfor czarny).



Struktura fosforu czarnego.

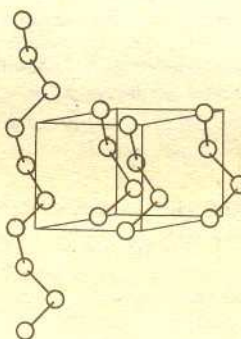
Arsen, antymon i bizmut — są półmetalami zbudowanymi z warstw połączonych wiązaniem molekularnym (podobnie jak grafit i fosfor czarny). Koncentracje elektronów i dziur w tych kryształach wynoszą odpowiednio $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Siarka — jest dielektrykiem zbudowanym z cząsteczek S_8 (siarka ortorombowa i jednoskośna).



Cząsteczka siarki.

Selen i tellur — są półprzewodnikami o przerwach energetycznych wynoszących odpowiednio około 1,8 eV i 0,3 eV. Atomy tych pierwiastków łączą się wiązaniem kowalencyjnym w łańcuchy, które z kolei wiążą się ze sobą wiązaniem molekularnym. Warto dodać, że można otrzymać również selen jednoskośny (Se_8), który jest dielektrykiem podobnie jak siarka.



Łańcuch selenowy.

Jak widać z tego krótkiego przeglądu, istnieje wyraźny związek między miejscem danego pierwiastka w układzie okresowym, strukturą krystaliczną jego kryształów i ich własnościami fizycznymi. Nie znając w ogóle własności kryształów jakiegoś pierwiastka można więc je przewidywać korzystając wyłącznie z informacji o jego sąsiadach. Na przykład można spodziewać się, że obok trwałego półmetalicznego arsenu (tzw. arsen szary) może istnieć jakaś inna jego odmiana. I rzeczywiście — odkryto również nietrwały arsen żółty, który jest kryształem molekularnym, analogicznie jak fosfor biały.

Własności związków

Obecnie nadeszła pora, aby wyjaśnić niestandardową strukturę naszego układu okresowego. Wyróżnione są w nim: kolumna węgla i kolumna gazów szlachetnych. Okazuje się, że jeżeli będziemy tworzyć teraz dwuskładnikowe związki chemiczne z pierwiastków znajdujących się po obu stronach kolumny węgla, to otrzymamy związki o przeważających własnościach kowalencyjnych, które będą na ogół półprzewodnikami. Są to takie kryształy, jak GaAs, ZnSe czy HgTe. Nawet heksagonalny BN, krystalizujący w strukturze grafitu, jest też półprzewodnikiem.

Z kolei tworząc analogicznie związki z pierwiastkami położonych po obu stronach kolumny gazów szlachetnych otrzymuje się związki jonowe o własnościach dielektrycznych, takie jak NaCl, KBr czy CaO. Warto zauważyć, że magnez występuje dwukrotnie w tym układzie (w pierwszej i ostatniej kolumnie), co wiąże się z faktem, że związki takie, jak MgS czy MgSe występują zarówno w strukturach kowalencyjnych, jak i jonowych. Podobne własności ma szereg związków metali przejściowych, które w konsekwencji można umieszczać po jednej i drugiej stronie naszego układu.

Na zakończenie warto zauważyć, że tak skonstruowany układ pozwala również na przewidywanie własności kryształów związków pierwiastków promieniotwórczych, takich jak polon, astat, franc czy rad. Pierwiastki te mogłyby znaleźć się w najniższym wierszu układu, na prawo od bizmutu. Niektóre z nich mają bardzo krótki czas życia (rzędu godzin lub minut) i otrzymywanie oraz badanie ich związków jest przez to dosyć kłopotliwe.