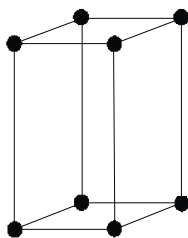


A kristályok szerkezetéről

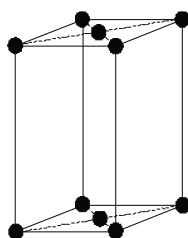
A kristályos szilárd anyagok szerkezetéről a középiskolában nagyon kevés szó esik. A különböző rács típusok (atom-, molekula-, ion- és fémrács) bemutatásán kívül szinte semmire nem jut idő, pedig egy nagyon egyszerű modell, a merev gömb modell segítségével sok szerkezet megérthető, sok tény megmagyarázható. A modell használatával egyszerű számítások is végezhetőek, amelyekhez csak egy kis elemi geometria lehet szükséges a kémiai ismeretek felül. Ilyen példák rendszeresen előfordulnak a diákolimpiákon, néhány évtizede a magyar versenyeken is előfordultak ilyen feladatok.

Számos szilárd anyag szerkezete mondható kristályosnak, annak ellenére, hogy nem mutatnak olyan szép, síklapokkal határolt formákat, mint például a kvarc, a gipsz vagy a kősó. Például a fémek zöme mikrokristályos; az apró kristálykákat mikroszkóp nélkül nem látjuk. A kristályos szerkezetet helyesebb az anyag belső szerkezete alapján definiálni. Kristályosnak tekinthetjük azt az anyagot, amelynek a mikroszkopikus szerkezetét három térirányban periodikus ismétlődés jellemzi. Azt az egységet, amelynek az eltolásaival felépíthető a teljes kristályrács, elemi cellának nevezzük. Az atomok, ionok, vagy molekulák által alkotott térbeli rácsban általában többféle módon lehet kiválasztani az ismétlődő elemi cellákat. A legegyszerűbb minél kisebb és minél szimmetrikusabb egységet használni, ami avval járhat, hogy az elemi cella nem a lehető legegyszerűbb felépítésű lesz.

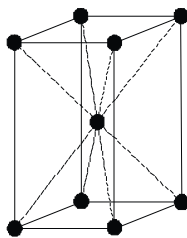
A legegyszerűbb, primitív néven ismert cellában csak a csúcsokra kerül atom. A többi lehetséges



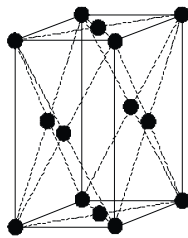
primitív



bázislapon centrált



tércentrált



lapcentrált

cellatípus a tércentrált, a lapon centrált és a bázislapon centrált. Elrendezésüket egy téglatest formájú (más néven rombos) elemi cella esetén az ábra mutatja.

A primitív cella nyolc csúcsán nyolc atom található, de ezek az atomok nyolc különböző cella részei egyszerre. Egy cellára tehát csak $8 \cdot 1/8 = 1$ atom jut. Figyelembe véve azt, hogy a lapokon található atomok egyszerre két cellához tartoznak, könnyű belátni, hogy a tércentrált és a bázislapon centrált szerkezetek esetében ez a szám kettő, a lapcentrált cellák esetén pedig $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ lesz.

Az atomoknak a kristályban mutatott elrendezésének rendszerét kísérleti úton közel száz éve ki tudják deríteni. Röntgensugárzást bocsátva a kristályra a sugarak szóródásából ki lehet következtetni a rácsot felépítő elemi cellák típusát.

A mérésekből általában a cella méreteit is megkapják. Ezen adatok ismeretében kiszámítható a szilárd anyag sűrűsége. Például a nátrium fém elemi cellája egy tércentrált szabályos kocka, szakkifejezéssel mondván a Na tércentrált köbös szerkezetű. A cella éleinek hossza 429,1 pm, tehát egy elemi cella térfogata $7,901 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$. Már láttuk, hogy ilyen cella esetén két Na atom jut egy cellára, ezek tömegét behelyettesítve a sűrűség:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot 22,99 \text{ g}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,901 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 0,9662 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

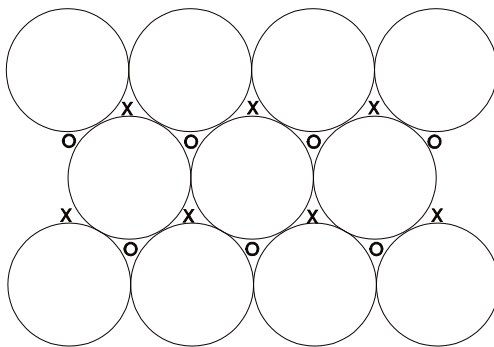
A sűrűség és a cella típusa ismeretében a fordított gondolatmenet alapján kiszámítható az elemi cellák élhossza is.

Az érdekes kérdés az, hogy meg tudjuk-e magyarázni, hogy bizonyos anyagokból miért éppen az a szerkezet alakul ki, amit a mérések alapján tapasztalunk.

Az egyszerűbb szerkezetű kristályok közül nem egy esetben lehet ilyen magyarázatot találni. A legegyszerűbben értelmezhető a fémek és a fagyott nemesgázok kristályszerkezete. Ezekben a kristályokban ugyanis nagyjából gömb alakú egységek (az atomtörzsek, illetve a nemesgázatomok) ismétlődnek. Az egységeket pedig olyan kölcsönhatás (a fémes kötés, illetve diszperziós kölcsönhatás) tartja össze, ami minden irányban egyformán hat, nincsenek kitüntetett irányai, mint a kovalens kötésnek. A legkedvezőbb elrendeződés lényege tehát, hogy az

atomoknak minél több szomszédja legyen, minél kevesebb üres hely maradjon az atomok között. Ha az atomokat merev gömböknek tekintjük, akkor egy geometriai problémával állunk szemben.

Két dimenzióban a legszorosabb illeszkedés egyféle módon oldható meg, mégpedig úgy, ahogy az ábra mutatja. Egy gömböt ilyenkor hat szomszéd érint, amelyek egymást is érintik. Három dimenzióban ilyen szoros illeszkedésű rétegeket helyezhetünk egymásra. A kiindulási hat szomszéd mellett

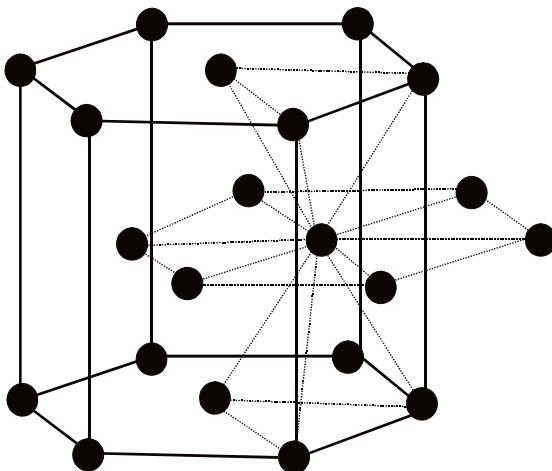


ilyenkor egy gömbnek lesz 3-3 új szomszédja az eredeti sík alá és fölé kerülő síkban. Összesen tehát 12 szomszédja lesz egy atomnak, azaz szoros térkitöltés esetén az atomok ún. koordinációs száma 12.

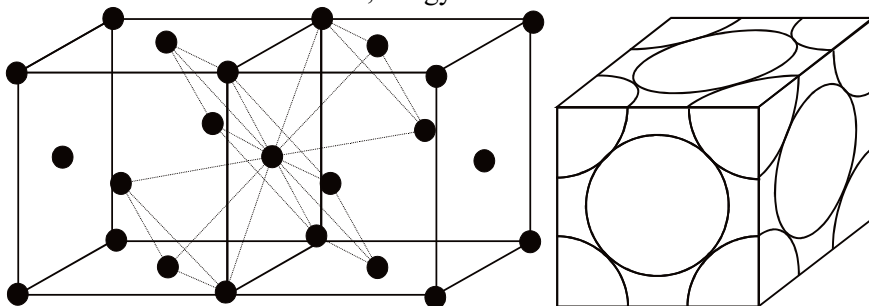
Nem véletlen, hogy a legnagyobb sűrűségű anyagok éppen szoros térkitöltésű szerkezetet mutató fémek, mint például az irídium és az ozmium. Atomtörzseik viszonylag kicsik, de tömegük nagy és a lehető legtömörebb rendszerben kristályosodnak.

Mindkét említett fém szoros térkitöltésű szerkezetet alkot, de a két anyag kristályrácsa eltér.

Ugyanis a szoros illeszkedés három dimenzióban több módon is megvalósítható. Az egymás fölé kerülő rétegek elrendezése nem egyértelmű. Két réteget egymásra helyezve az egyik réteg gömbjei a másik réteg gömbjei közt levő kis mélyedésekbe kerülnek. Ha egy atom új szomszédjait figyeljük,



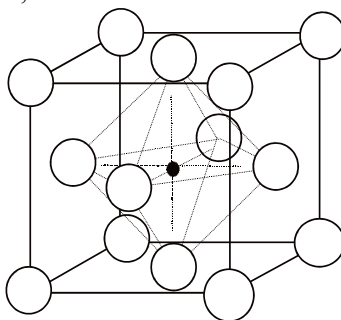
akkor az új síkban levő három szomszéd két helyzetbe kerülhet ezeket a helyeket az ábrán két eltérő jel mutatja. Az ozmium és számos más fém (pl. Zn, Mg, Ti) esetén az eredeti sík alatt és felett levő atomok ugyanabba a pozícióba kerülnek. Ez a hexagonális szoros térkitöltésű szerkezet. Az irídiumban és sok más fém (pl. Ag, Au, Al, Cu, Pt, Ni, Pb, Ca) a 3-3 más síkba kerülő szomszéd eltérő pozícióban van, 180 fokkal elforgatva. Ebben a szerkezetben megkeresve az elemi cellákat éppen a lapcentrált köbös elrendezésre találhatunk, ahogy az ábrákon látható.



A két említett elrendezésben ugyanolyan szoros az illeszkedés. Milyen paraméterrel jellemezhetjük az illeszkedés hatékonyságát? Vethetjük például azt az adatot, hogy mekkora térrész marad üresen a gömbök között. Ezt a legegyszerűbb a lapcentrált köbös esetben kiszámítani. Egy elemi cellára négy atom jut, amelyeket gömbnek tekintve az általuk kitöltött térfogat $16\pi r^3/3$. Az ábrán is látszik, hogy a gömbök közvetlenül az elemi cella négyzetlapjainak átlója mentén érintkeznek, így az elemi cellák lapátlója $4r$, az élei tehát Pithagorasz tétele alapján $2\sqrt{2}r$ hosszúságúak. A térfogatarány ezek szerint $\pi/(3\sqrt{2})$, azaz 0,7405. A

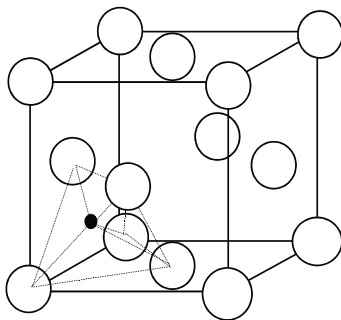
legsorosabb elrendezkedésben tehát 25,95 % marad üresen. (Természetesen a kristályban nem úgy képzelendő el az üres hely, mint a modell merev gömbjei között.)

Érdekes ezeket az üres helyeket még alaposabban megvizsgálni, mert a lapcentrált köbösből más szerkezetek is lezármaztathatóak lesznek, ha a rács atomjai közé más atomok vagy ionok



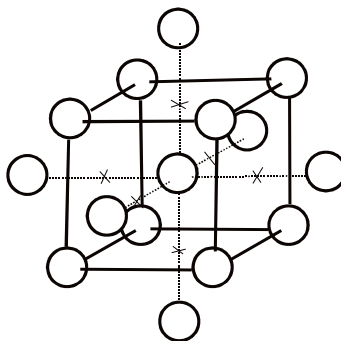
kerülnek be. Kétféle üres pozíció alakul ki a szorosan illeszkedő atomok között. Az egyik központja az a mélyedés, ahova a kiinduló szorosan illeszkedő atomsík fölé kerülő új síkban éppen nincs atom. Ezt a pozíciót hat atom veszi körül oktaéder alakban, ezért hívják oktaéderes helynek. A lapcentrált köbös elemi cellában ezek a pontok a cella közepén és az élek felezőpontjain találhatók.

A másik fajta üres pozíció ott alakul ki, ahol három egymást érintő gömb fölé mindhármat érintve odakerül egy negyedik. A kialakuló szabályos tetraéder középpontja az úgynevezett tetraéderes hely. A lapcentrált köbös cellában az ilyen helyek a cella éleit megfelelően kapható nyolc kisebb kocka középpontjában lesznek. Így azonnal látszik az is, hogy nyolc, azaz éppen kétszer annyi tetraéderes hely jut a cellára, mint ahány atom alkotja.



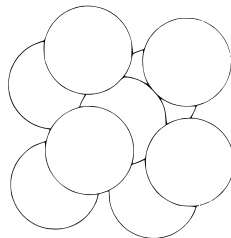
Ugyan a fémek nagyobb része a fenti két szerkezetben kristályosodik, van egy további szerkezetek közt egy gyakran előforduló, ami ellentmondani látszik a szoros illeszkedés szabályának. A

tércentrált köbös szerkezetben az elemi cellák kockájának csúcsain és középpontjában található atom. Közvetlen érintkezés így csak a testátlók mentén alakul ki; egy atomnak nyolc szomszédja lesz. A maximálisan lehetséges 12 helyett csak nyolc a koordinációs szám. Viszont a szomszédos cellák középpontjában levő hat



atom is egész közel van a központi atomhoz. Ezeknek a távolsága megegyezik a cella élének hosszával, ami csak 2

$\sqrt{3}$ -szorosa a gömb átmérőjének. Az atom közvetlen közelében tehát 14 atom található, a kölcsönhatások lehetősége nem csökken le drasztikusan. Az illeszkedés hatékonyságát nézve sem jelentős az elmaradás a szoros térkitöltéstől. Az atomok és az elemi cella térfogatának hányadosa



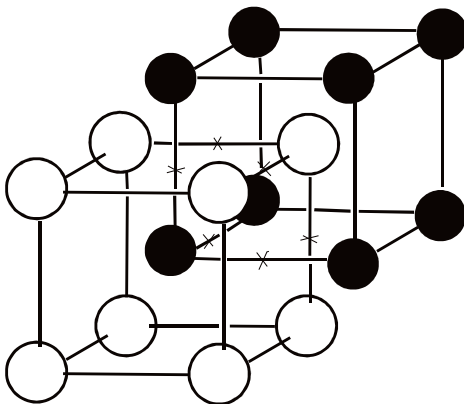
$8/\sqrt{3} \pi = 0,68$, azaz alig valamivel több az elvesztegetett hely.

Az ionos kötés által összetartott kristályok szerkezetét is modellezhetjük merev gömbök segítségével. Csakhogy két új tényezővel kell számolnunk. Egyrészt a rácsot többféle alkotó (anionok és kationok) építik fel, amelyeknek eltér a mérete. Másrészt ezek között az egységek közt nem csak vonzás, hanem taszítás is fellép.

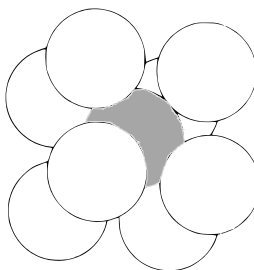
Még ha a méretkülönbségektől el is tekintünk, a taszítás miatt nem valósítható meg ellentétes töltésű ionokkal a szoros térkitöltés sem két, sem három dimenzióban. Próbáljunk csak meg ellenkező töltéseket elhelyezni a fenti szoros térkitöltésű szerkezetekben – nem lehet sehogy sem elkerülni, hogy azonos töltések kerüljenek közvetlenül egymás mellé még egy síkban sem. A 12-es koordinációra tehát nem lehet számítani ionrácsos vegyületekben.

Ha a kationok és az anionok mérete közel megegyezik, egy ionnak akkor is csak legfeljebb 8 ellenkező töltésű szomszédja lehet. A szerkezetet könnyű elképzelni, ha a hasonló koordinációs számot mutató tércentrált köbös szerkezetből indulunk ki, csak az elemi cella csúcsain és középpontjában ellenkező töltésű ionok lesznek. Ez az ún. CsCl típusú szerkezet, ami elég ritkán fordul elő, hisz az ionos vegyületekben az ionok mérete többnyire jelentősen eltér (általában a kationok kisebbek).

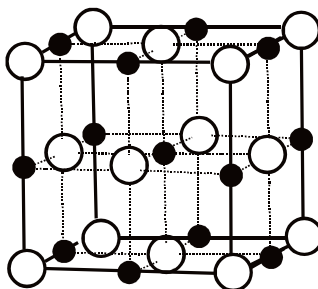
Ha ez az eltérés kicsi, a szerkezet torzul valamivel. Az elemi cella testátlója mindig kiadja a két ion átmérőjének összegét. A szerkezet addig lehet stabil, amíg az azonos töltésű ionok nem érintik egymást az élek mentén:



$$\begin{aligned} \text{élhossz} &\geq 2r_B \\ \frac{(2r_A + 2r_B)}{\sqrt{3}} &\geq 2r_B \\ \frac{1}{\sqrt{3} - 1} &\geq \frac{r_B}{r_A} \end{aligned}$$

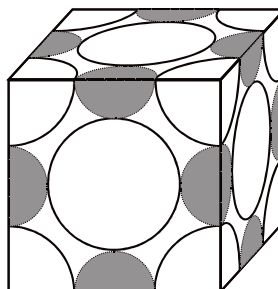


Ha az ionok sugarainak aránya nagyobb, mint 1,366, a fenti érték, akkor a kisebb ion körül 8 ion sem fér el, csak hatos, oktaéderes koordináció lehetséges. Ez úgy valósulhat meg, hogy a nagyobb ionok a szoros illeszkedésnek megfelelő, de lazább elrendeződést vesznek fel, és a kisebb ionok az oktaéderes helyekre kerülnek. Ez a NaCl szerkezete, ez alapján kapta a nevét. Mindkét ion koordinációs száma hat.



Ahogy az ionsugarak aránya tovább csökken, a NaCl típusú szerkezet is instabillá válhat. Ez akkor következhet be, ha az azonos töltésű ionok is érintkeznének egymással a cellák lapjainak átlója mentén, nem csak az élek irányában érintkező ellentétes töltésű ionok. Ilyenkor a kisebb ion már éppen elfér, vagy még lötyögne is a nagyobb ionok által alkotott szoros térkitöltésű szerkezetben.

$$\begin{aligned} \text{lapátló hossza} &\geq 2r_B \\ \frac{(2r_A + 2r_B)}{\sqrt{2}} &\geq 2r_B \\ \frac{1}{\sqrt{2} - 1} &\geq \frac{r_B}{r_A} \end{aligned}$$



A kritikus sugárárány tehát: 2,41.

Milyen szerkezet várható, ha a nagy méretű ionból már hat sem fér el a kisebb körül? A négyes koordinációs szerkezet lesz lehetséges. Talán nem meglepő, hogy ez úgy alakulhat ki, hogy a szoros térkitöltés tetraéderes helyeinek megfelelő helyen lesz a kisebb ion, a nagyobb ionok pedig a szoros térkitöltés elrendezését mutatják. Természetesen a szerkezet lazább, az azonos töltésű ionok nem érintkeznek egymással. Ha

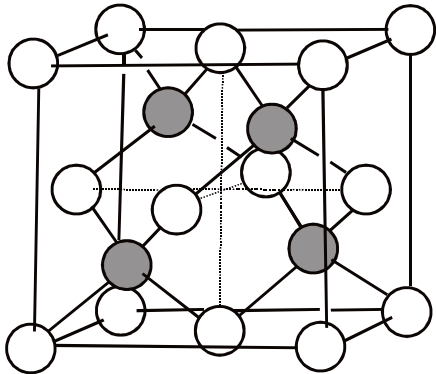
összeérnének, a szerkezet és a négyes koordináció is instabillá válna. A limitáló sugárárányt ismét a fentihez hasonló számítás adja. Az ellenkező töltésű ionok a testátló irányában érintkeznek. A nyolcadkockák testátlója megegyezik a két ion átmérőjének összegével, tehát az élek hossza. Az azonos töltésű ionok a lapátló mentén érhetnek össze, annak hossza nagyobb kell legyen, mint a nagyobb ionok átmérője.

nyolcadkocka lapátló hossza $\geq 2r_B$

$$\frac{\sqrt{2}(2r_A + 2r_B)}{\sqrt{3}} \geq 2r_B$$

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}} - 1} \geq \frac{r_B}{r_A}$$

Arról nem szabad elfelejtenünk, hogy 8 tetraédres hely van egy elemi cellában, Az összes helyre csak akkor kerül ion, ha az anyag összegképlete X_2Y , mint például a CaF_2 esetében, amiről ez a típusú szerkezet a nevét (fluoritszerkezet) kapta. A kisebb ionból csak 4 épülhet be a 8 tetraédres helyre, ha 1:1 arányban tartalmazza a kristály a két iont. Ez a szfalerit (ZnS) szerkezete, amit az ábra mutat.



A fent bemutatott szabályok jó támaszt adnak, arra hogy megsejtsük milyen lesz az adott ionos kristály szerkezete, de maradéktalanul nem lehet megbízni bennük. Sok esetben adódnak eltérések, hisz egy nagyon durva modell alapján állítottuk fel őket. Egyrészt az ionok sugarát sem lehet egyértelműen definiálni, másrészt pedig sok kristályban a kötés jellege is eltér a tiszta ionostól, megjelenik a kovalens jelleg is a kötésekben. Jó példa erre egyből az egyik szerkezet névadó vegyülete, a szfalerit (ZnS), amelynek a sugáráránya $170 \text{ pm} / 88 \text{ pm} = 1,93$, azaz a modell éppenséggel NaCl szerkezetet jósolna. Hasonló a helyzet az NH_4F kristályával is, ahol könnyen megérthető, hogy az ionok között kialakuló

hidrogénkötések teszik a tetraéderes szerkezetet kedvezményezetté. Igazán megbízni a sugárárányokban a nagyon kevésbé polarizálódó fluoridok és oxidok esetében lehet, ahol az ionos kötés jó képet ad a szerkezetről.

A szfalerit szerkezet a legegyszerűbb atomrácsok egyikéhez is jó kiindulást jelent, hisz benne az összes atom négyeszes, tetraéderes koordinációjú. Ha nem kétféle atom kerül váltakozva a rácsba, hanem egyforma, egymással négy kovalens kötést létesítő atomok, akkor a gyémánt rácsát látjuk. Ugyanilyen a szilícium, a germánium és a szürke ón szerkezete is.

Molekularácsok esetén hasonló egyszerű megfontolások alapján ritkán lehet a megjósolni a kristályok felépítését. Egyrészt a molekulák alakja szabálytalan, másrészt a gyenge intermolekuláris kölcsönhatások is jelentősen befolyásolhatják a molekulák elhelyezkedését, irányát a kristályban. Kivételesen egyszerű tehát a nemesgázok szoros illeszkedésű szerkezete, de azt már nem könnyű megmagyarázni, hogy a lapcentrált köbös szerkezetek közül miért épp a hélium alkot szoros térkitöltésű hexagonális rácsot. Gömbalakú molekuláinak köszönhetően szintén lapcentrált köbös jellegű kristályt alkot a szén C_{60} fullerén módosulata is, mégpedig úgy, hogy a futball-labda alakú molekulák az elemi cella csúcsain és lapközepein helyezkednek el.

Sok anyag esetében alkotóelemei többféle módon is képesek kristállyá rendeződni, amit rengeteg tényező befolyásol, például a hőmérséklet, a kristály szennyezői. A vas hevítés hatásra történő átalakulása erre a legismertebb példa. A kristályszerkezetek minél alaposabb megértésére még ma is keresik az egyre kifinomultabb módszereket, ez a modern kémia egyik legérdekesebb problémája.

Felhasznált irodalom:

J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, HarperCollins, New York, 1983

D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1990

R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, Wiley, New York, 1987

D. E. Sands, *Introduction to Crystallography*, Dover, New York, 1975

Boksay Zoltán, *Általános kémia*, ELTE egyetemi jegyzet, Budapest, 1986