

1.2. A szilárd testek szerkezete

A szilárd halmazállapothoz általában az alkotók (elem, ion, molekula) meghatározott geometriai rendje tartozik (kristályrács-típus, rácsávolság, kötési szögek).

A rácselemek közötti kötési energia is pontosan meghatározott, ennek következménye pl. a pontos olvadási hőmérséklet. (Vannak nem kristályos szilárd anyagok, amelyekre a fent leírtak nem teljesülnek, szerkezetük nem rendezett és termikus tulajdonságaik is pontatlanabban adhatók meg (pl. polimerek, üvegek).

A kristálytan alapjai a Technológia c. tárgyban kerültek bemutatásra így itt azokat nem ismétljük meg.

A szilárd anyagok jellemezhetőek a rácsot összetartó kötés típusa alapján is.

Ezek szerint létezik:

ionrács	molekularács
atomrács	fémrács

Az ionrács

Az ionos kötésű vegyületek úgy keletkeznek, hogy a kisebb elektronegativitású atomok elektront (vagy elektronokat) adnak át a nagyobb elektronegativitású atomoknak. Az így létrejött pozitív és negatív töltésű ionok elektrosztatikusan vonzzák egymást. Az ellentétes töltésű ionok azonban csak bizonyos határig közeledhetnek egymáshoz, mert a túl közel kerülő elektronfelhők taszító hatása megakadályozza a további közeledést és végső fokon az ionok egybeolvadását.

Az ionos kötésű vegyületek közönséges körülmények között szilárd halmazállapotú kristályos anyagok. Bennük elvileg végtelen sok ion kapcsolódik össze úgy, hogy ellentétes töltésű ionok egymáshoz lehetőleg közel, az azonos töltésűek pedig távol helyezkednek el. Az ionos vegyületeknél, mivel elektrosztatikus erők tartják össze őket, kitüntetett irányok nincsenek. Mind a kristályaikban, mind az olvadáskor az ionok sztöchiometriai arányú halmazai fordulnak elő és nem molekulák.

A rácsszerkezetet elsősorban az anionok illeszkedése szabja meg, a kationok mintegy az anionok közötti hézagokban helyezkednek el. Ennek az az oka, hogy elektronfelvétellel keletkezett anionok általában nagyobb méretűek, mint a semleges atomokból elektronleadással létrejött kationok. (Az utóbbiak nagysága pozitív töltésük növekedésével is csökken.)

A kristályrácsokban nemcsak elemek, hanem összetett ionok is lehetnek. A kalcium-szulfát (CaSO_4 , gipsz) kristályrácsában például Ca^{2+} - és SO_4^{2-} -ionok találhatók.

Az ionok térbeli elrendeződése, vagyis a kristályszerkezet minősége szempontjából az ionrádiuszok abszolút értéke és főleg egymáshoz való viszonya mérvadó, mert ez szabja meg a koordinációs számot. Az ionok a kristályrácsokban a lehető legszorosabb illeszkedésre törekszenek.

A térbeli elrendeződések, koordinációs számok és ionrádiusz-hányadosok közötti összefüggéseket az 1. táblázatban közöljük.

1. táblázat: A térbeli elrendeződés, koordinációs szám és ionrádiusz-hányadosok közötti összefüggések

Elrendeződés	r_A/r_B	Koordinációs szám	
egyenlő oldalú háromszög	0,15 - 0,22	3	
tetraéder	0,22 - 0,41	4	pl. ZnS
oktaéder	0,41 - 0,73	6	pl. NaCl
hexaéder	0,73 - 0,91	8	pl. CsCl
dodekaéder	0,91 - 1,80	12	

Az ionméretekből és a geometriai megfontolásokból adódó következtetések általában összhangban vannak a gyakorlati tapasztalatokkal. Eltérések azonban itt is előfordulnak, aminek az oka, hogy a geometriai viszonyokon kívül más tényezőket is számításba kell venni. Ilyen például a polarizáció miatt kialakuló kovalens kötésjelleg, vagy az a körülmény, hogy az anionok kölcsönös tasztítása révén a kation részére nagyobb hely áll rendelkezésre.

Az AB_2 típusú ionrácsos szerkezetek közül a legfontosabb a fluorit (CaF_2) a rutil (TiO_2) és a krisztobalit (SiO_2) típus. Ezek rádiushányadosa és koordinációs száma közötti összefüggést a 2. táblázat adatai mutatják.

Típus	r_A/r_B	Koordinációs szám
fluorit	1 - 0,73	8 : 4
rutil	0,73 - 0,42	6 : 3
krisztobalit	0,41 - 0,22	4 : 2

A molekularács

A molekularácsok rácspontjaiban - a nemesgázoktól eltekintve - két- vagy többatomos molekulák vannak. A molekularácsos anyagok fizikai sajátságainak értelmezésénél azt kell elsősorban figyelembe venni, hogy a rács típus esetén kétféle nagyságrendű kötőerő hat, a rácsot összetartó intermolekuláris, és a lényegesen nagyobb intramolekuláris erő. A nemesgázok egyatomos molekulái, valamint a két- és több atomos kovalens kötésű zárt molekulák között gyenge, nem irányított, Van der Waals-féle erők hatnak. Ezek természetükből következően könnyen legyőzhetők, ezért a molekularácsos szerkezetű anyagok (elemek és vegyületek) alacsony olvadási és forráspontúak. Közös körülmények között gáz halmazállapotúak vagy folyékonyak, de ha molekulatömegük elég nagy, szilárdak is lehetnek. Kristályaik azonban meglehetősen puhák.

Az elemek közül például közös körülmények között a hidrogén, a nemesgázok, a fluor, a klór, az oxigén és a nitrogén gáz halmazállapotú. Az atomok vagy molekulák méretének növekedésével a van der Waals-féle erők nagysága is növekszik. Ezért a halogénelemek csoportjában a bróm már cseppfolyós, a jód viszont szilárd halmazállapotú. Ugyancsak szilárd halmazállapotú a periódusos rendszerben az oxigén alatt helyet foglaló kén és a nitrogéncsoport második eleme, a foszfor is.

Az atomrác

Amíg a kovalens molekulákból felépített molekulácsos kristályokban másodlagos kötőerők hatnak, az atomrácsos anyagokban kovalens, irányított erők tartják össze az atomokat. A rács geometriáját itt tehát nem annyira a szoros illeszkedés határozza meg, hanem inkább az irányított kovalens erők.

Az atomrácsok jellegzetes példája a szén egyik módosulata, a szabályos rendszerű gyémánt. Lapon centrált elemi rácsa nyolc részkockára osztható, amelyek közül minden második középpontjában egy-egy szénatom foglal helyet.

A gyémánt típusú rácsban minden atom körül tetraéderesen négy másik atom koordinálódik, a kötésszög $109^{\circ}28'$ (sp^3 hibrid pályák). A kötés jellegével függ össze, hogy az atomrácsos szerkezetekben a térkitöltés viszonylag "laza". Amíg például a legszorosabb illeszkedő fémcs rácsban, ahol minden atomnak 12 közvetlen szomszédja van, a térkitöltés 74%, a tetraéderes koordinációjú gyémántrácsban csak 33,8%.

Atomrácsos kristályszerkezetűek lehetnek vegyületek is. Szerkezetük nagyon gyakran a cink-szulfid (ZnS) két módosulatának, a szfalerit, illetve a wurtzit típusnak felel meg.

Az atomrácsos vegyületeknél - az atomrácsos elemekkel ellentétben - a kötés nem tisztán kovalens, hanem átmenet az ionos és a fémcs kötés között. Kovalens-ionos átmenet állapítható meg például az SiO_2 számos módosulatánál, kovalens-fémcs átmenet például a piritnél (FeS_2).

A fémcs rács

A fémcs atomjainak legkülső elektronhéján a vegyértékelektronok aránylag messze vannak az atommagtól, lazán kötöttek és amiatt viszonylag könnyen leválnak az atomtörzsről. (A fémcs ionizációs energiája és elektronegativitása is aránylag kicsi.) A fémcs atomok fémcs kristállyá egyesülésekor a leváló elektronok a rács pontokban helyet foglaló pozitív ionok között viszonylag szabadon mozognak, mintegy kollektív tartozva az egész kristályrácsához.

A fémcs kötés tehát nem irányított, vegyértékről itt nem beszélhetünk. Az elektronok delokalizált állapotából következik, hogy a fémcs kristályokban a koordinációs számot elsősorban az atomok térkitöltése szabja meg.

A fémcs általában szoros gömbilleszkedésű rácsban kristályosodnak. A leggyakoribb típusok: a köbös lapcentrál, a hatszöges szoros illeszkedésű és a köbös tércentrál rács. A koordinációs szám többnyire 12, ritkábban 8.

Az eddig megismert kötés és rács típusok alapján már megpróbálhatunk néhány következtetést levonni az anyagok tulajdonságiról. Ha ismerjük az elemek elektronegativitását, abból megtudhatjuk a vegyületet összetartó kötések típusát és a kristálytípust. Ebből már néhány alaptulajdonság megjósolható, ahogy azt a 3. táblázat mutatja.

Mint látható, néhány tulajdonság tendenciája határozható meg, az anyagtudomány feladata épp az, hogy további részletesebb szerkezeti ismeret alapján pontosabb leírását tudja adni a szerkezet - technológia - tulajdonságok kapcsolatrendszerének.

Rácstípus	Kötésienergia (eV/atom)	Tulajdonságok				
		Op	E	α	σ	ny
Atomrács	gyémánt (7)	magas	magas	alacsony	alacsony	alacsony
Ionrács	NaCl (3,3)	magas	magas	alacsony	alacsony	alacsony
Fémes rács	Na (1,1)	köz.	köz.	köz.	köz.	magas
	Cu (3,5)	magas	magas	alacsony	magas	
	Ti (4,8)					
Molekularács	H ₂ (0,01)	alacsony	alacsony	magas	alacsony	köz. alacsony
	CH ₄ (0,1)					
	Cl ₂ (0,3)					

3. táblázat

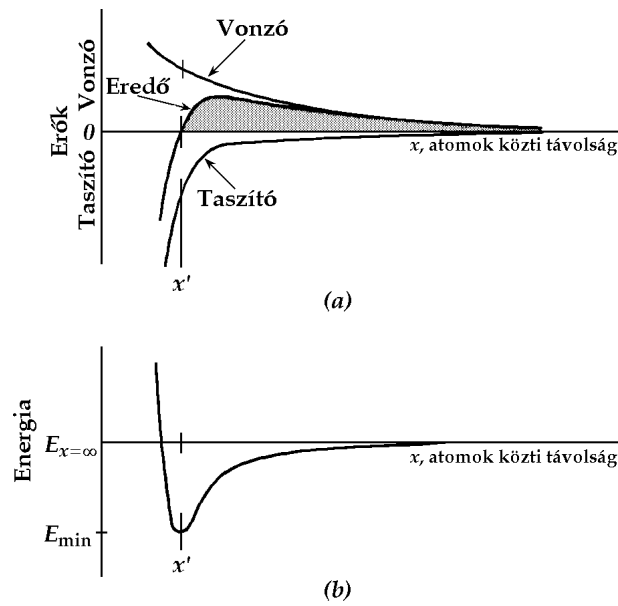
Rendezettség

Az anyagi halmazok a gázoktól az egykristályokig a rendezettség különböző fokozatait valósítják meg. A két ideális szélsőség is megtalálható a létező anyagok között; a gázokban gyakorlatilag teljes a rendezetlenség, míg pl a modern elektronikus ipar rutinszerűen állít elő nagy méretű, szinte hibátlan félvezető kristályokat. Ugyanakkor nagyon sok fizikai vagy mechanikai tulajdonság dől el a köztes tartományban, azaz milyen a szilárd anyag krisztallitszerkezete, milyen a kristályhibák jellege és gyakorisága.

Kötőerők, kötési energiák

Bármelyik rácstípusra is gondolunk, két rácspont között ható erőket hasonló jellegűnek találjuk. A két alkotót vonzó erő általában egyszerű elektrosztatikus jellegű, azaz $1/r^2$ szerint csökken. Ugyanakkor taszító erők is ébrednek (hiszen a szilárd anyagok gyakorlatilag összenyomhatatlanok). Ezek az erők inkább dipól-dipól kölcsönhatásból származnak, és ezért magasabb hatvány szerint változnak a távolsággal. (.10.a. ábra.) Az origóba képzeljük az egyik atomot, attól r távolságra a szomszédost. Az egyensúlyi távolság r_0 -nál lesz, a pont körül az atom rezgő mozgást végez. Alacsony hőmérsékleten kis amplitudójú, közel harmonikus a rezgés,

magasabb hőmérsékleten az eredő görbe aszimmetriája jobban érvényesül, ezért a rezgés sem harmonikus.



10. ábra

A 10.b. ábra ugyanennek a helyzetnek a bemutatása potenciális energiákkal.

Az egyensúlyi helyzet itt a minimális potenciális energiájú állapot. Ne feledjük azonban a kvantumviselkedés néhány következményét.

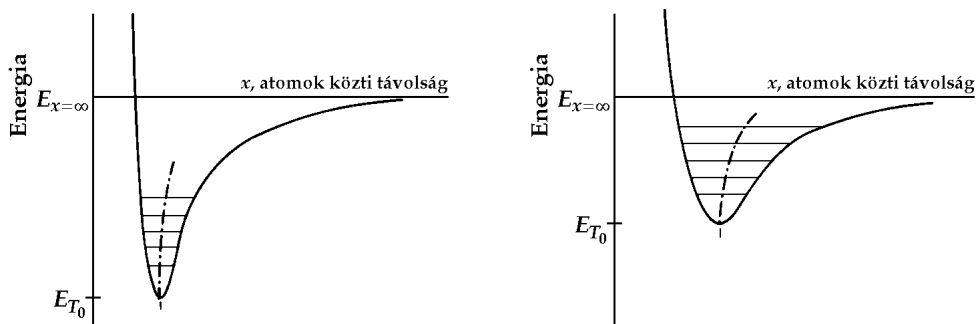
- Az atomok (vagy a rácspontban ülő más egyedek) rezgési állapotai is kvantáltak, azaz csak bizonyos energiaszinteken folyhat a rezgés.

- Az E_0 minimális szint nem a potenciálgödör legalján van. Másképp: 0K-en, amikor minden rácselem E_0 szinten van, akkor is van rezgőmozgás.

Ebből a két, viszonylag egyszerű ábrából igen sok következtetést vonhatunk le, elsősorban az anyagok termikus viselkedésére vonatkozóan.

- Olvadáspont A potenciálgörbe mélységéből következtethetünk rá. Emelve a hőmérsékletet, az elemek az E_0 szintről egyre magasabbra jutnak, míg $E = 0$ szinthez már $r = \infty$ tartozna, azaz megszűnik a kötelék, összeomlik a kristályrács.

- Hőtágulás A görbe aszimmetrikus jellegéből adódik, hogy a magasabb hőmérsékletre tartozó nagyobb amplitudójú rezgések egyensúlyi helyzete általában kissé távolabb van, mint r_0 , azaz, ha a rácspontok távolabb kerülnek egymástól, a makroszkópikus méretek is nőnek. Általában igaz az is, hogy minél mélyebb a potenciálgödör, annál szimmetrikusabb, tehát várhatóan a nagyobb olvadásponthoz kisebb hőtágulási együttható tartozik. Ezt szemlélteti a 11. ábra, illetve néhány anyagcsoportra mutat példát a 12.a ábra.



11. ábra

• **Rugalmasság** Az eredő erő görbéjéből könnyen megállapíthatjuk, hogy ha az r_0 környezetében meredekebb a görbe, akkor nagyobb a visszatérítő erő, ami nyilván nagyobb rugalmassági együtthatót eredményez. A meredek erőgörbéről mélyebb potenciálgödör rajzolható, azaz várhatóan korreláció van a rugalmassági és olvadáspontadatok között. Mindkettő közös eredete a kötőerőkben rejlik. (12.b. ábra).

