

## *Újabb vizsgálatok a kristályok szerkezetéről*

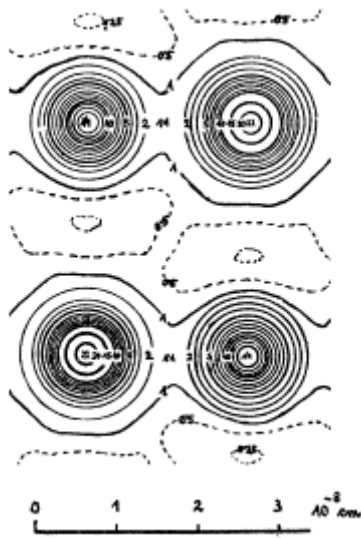
LAUE vizsgálatai óta ismeretes, hogy a kristályok a röntgensugarak számára optikai rácsok, tehát interferenciajelenségeket hoznak létre. LAUE után BRAGG W. H. és W. L., valamint igen sok más tudós foglalkozott ezekkel a jelenségekkel és vizsgálataik nyomán egyrészt pontosan ismeretessé vált a röntgensugarak hullámhosszúsága, másrészt megismertük a kristályok szerkezetét.

A Laue–Bragg-elmélet szerint a röntgensugarak szóródnak az atomok elektronhéjaiban lévő elektronokon. A szóródás minden egyes atomon, minden arányban végbemegy, azonban a szórt sugarak interferencia következtében bizonyos irányokban erősítik egymást. Az erősítés feltétele, hogy a sugarak útkülönbsége a hullámhosszúság egészszámú többszöröse legyen. A kristályt alkotó atomok (ionok, molekulák) törvényszerű térbeli rács szerint helyezkednek el, tehát meghatározott távolságokban ismétlődnek mind a három térirányban. Ezek szerint mind a három térirány közöséges, vonalmenti fénytani rácsnak számít és megszabja azt az irányt, amelyben a szórt sugaraknak interferencia következtében egymást erősíteniük kell. A legnagyobb mértékű erősítés olyan irányban jön létre, amely egyszerre erősítési irány mind a három főirány szerinti optikai rácsok számára. Ilyen szerencsés irányokat csak akkor találunk, ha a hullámhosszúság bizonyos meghatározott értékeket tüntet fel. Ha ez bekövetkezik, akkor ezekben a kivételes irányokban kapunk szórt röntgensugarakat. Így keletkeznek az ún. Laue-féle foltok. A Bragg-féle értelmezés ugyanezt a jelenséget úgy írja le, mintha a kristályrács tömegrészein átfektetett síkok, a rácssíkok tükröző felületek volnának, de csak azokban az irányokban vernének vissza röntgensugarakat, amelyekben az egymás mögött fekvő síkokról visszaverődő sugarak útkülönbsége a hullámhosszúság egész számú többszöröse és így erősítés keletkezik. Ez az elképzelés is ugyanarra az eredményre vezet, mint az eredeti Laue-féle: adott elhelyezésű rácssík esetében, bizonyos helyzetben és alkalmas hullámhossz mellett létrejön a szórt sugarak erősítése, a Laue-folt. Bármely Laue-foltról megállapítható, milyen elhelyezésű rácssíkról kell röntgensugarak visszaverődését elképzelni, hogy az illető folt létrejöhessen.

A Laue–Bragg-elmélet alapján igen sok kristály belső rácsszerkezetét állapították meg. Pontosán ismeretessé váltak a rácspontokban elhelyezkedő tömegrészek egymástól való távolságai, a ráczállandók, azonkívül azt is sikerült megállapítani, hogy milyen alkatrészek helyezkednek el a rácspontokban. Így például a konyhasó és hozzá hasonló (heteropoláros) kristályok, valamint fémkristályok ionokból, töltéssel bíró atomokból, a szerves vegyületek kristályai pedig molekulákból épülnek fel. Mindaddig helyesnek bizonyult az a feltevés, hogy az elektronhéjak elektronjain szóródik a röntgensugár és a szórt sugárzás erőssége arányos az elektronok számával. LAUE és BRAGG azon feltevés alapján, végezték számításaikat, hogy a szétszóró közeg a rácspontokban van egyesítve és a közöttük lévő tér üres. Ez a feltevés bizonyosan nem helytálló, mert az elektronhéjak nem pontszerűek, hanem összemérhető nagyságúak a ráczállandókkal, tehát a szétszóró közeg bizonyos fokban kitölti a rácspontok közötti teret. Rendkívül érdekes és fontos eredmény volna, ha tudomást szerezhetnénk arról, miképpen töltik meg a szétszóró részecskék, az elektronok a rácspontok közötti teret.

BRAGG W. H., DUANE W. és HAVIGHURST R. J. foglalkoztak először azzal a kérdéssel, miképpen töltik ki az elektronok a rács terét. Elméleti számításaik arra az eredményre vezettek, hogy a Laue-foltok elhelyezkedése, az erősítési irányok minden körülmény között csak a kristály ráczállandóitól függenek, de a Laue-foltok erőssége más és más aszerint, hogy miképpen töltik ki az elektronok a teret. Hasonló esetet tapasztalunk a karcolt fénytani

rácsokon is: az erősítési irányok csak a rácsállandótól függenek, de a karcolások alakja a fényerősség eloszlását módosítja. A fizikus feladata ezek szerint a különféle irányokban szórt röntgensugarak erősségének észlelése és ebből visszszámolás a térbeli elektronsűrűségre.

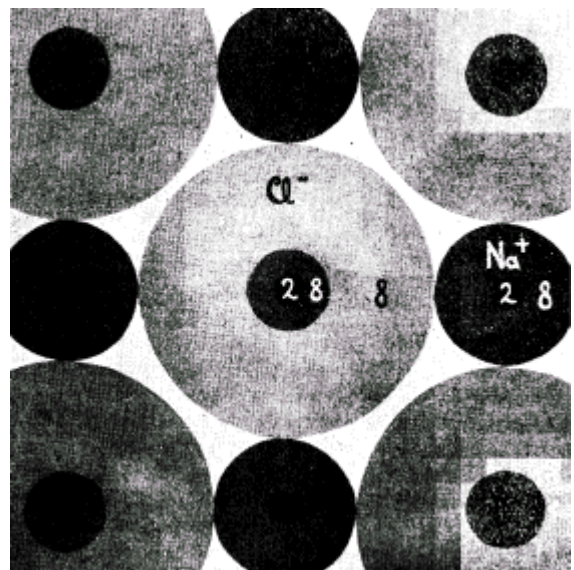


1. ábra. Az elektronsűrűség rétegvonalai a nátriumklorid kristályrácsában GRIMM H. G. vizsgálatai szerint. Az egyes rétegvonalak mentén ugyanakkora az elektronok sűrűsége köb-Angströmmönként. Átlós metszet, romboédersík szerint. A nagyítás mindegyik ábrában 150-milliószoros.

Először is az a kérdés, hogyan függ a röntgensugarak erősségének eloszlása az elektronok térbeli sűrűségétől. Az említett tudósok számításaikban feltételezték, hogy az elektronok térbeli sűrűsége olyan, mintha igen sok, különféle rácsállandójú kristályrács volna egymásba állítva. Ezek rácsállandói az eredeti rácsállandók egészszámú többszörösei és mindegyiknek a rácspontjaiban más mennyiségű szórt elektront kell elképzelnünk. Például ha egyik ilyen összetevő-rácsnak a rácsállandói az eredetinek  $h$ -,  $k$ -,  $l$ -szeres többszörösei volnának, szórt elektronjainak számát az  $A_{hkl}$  együttható jelentené. A tényleges rács felépítését úgy kaphatjuk meg, hogy valamennyi összetevő-rács sűrűségét a tér minden egyes pontjában összeadjuk. Ezt a számítást nevezik térbeli Fourier-elemzésnek. A röntgensugár az összetevő-rácsok valamennyien szóródik. Fekessünk át kristályunkon egy rácssíkot, amelynek kristálytani indexei  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , vagyis a szabályos rendszerben a tengelyekből levágott távolságok reciprok értékei arányosak a  $h$ ,  $k$ ,  $l$  számokkal. Keressük azt a Laue-foltot, amelyet a rácssíkon BRAGG szerint visszaverődött röntgensugarak alkotnak. Az elméleti számítások arra az eredményre vezetnek, hogy ezeknek a röntgensugaraknak az erőssége egyenesen arányos éppen a  $h$ ,  $k$ ,  $l$  számhármashoz tartozó összetevő-rács  $A_{hkl}$  együtthatójának négyzetével. Ez meglepően egyszerű eredmény, hiszen így minden egyes Laue-folt erőssége egy-egy összetevő-rács állandóját adja meg.

A második lépés a kísérletek végrehajtásából áll. Ezt a részt GRIMM H. G., BRILL R., HERMANN C. és PETERS C. vállalták magukra. Évek óta dolgoznak ezen a feladaton az I. G.

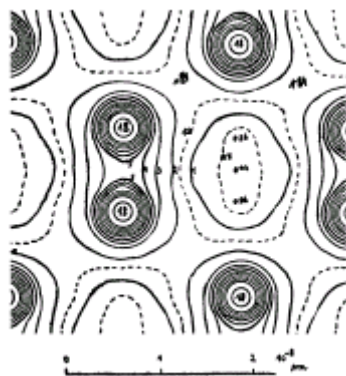
Farbenindustrie Oppauban lévő kutató laboratóriumában.<sup>1</sup> Feladatuk lényege abból állt, hogy igen pontosan mérték meg a kristály igen sok rácssíkjáról visszaverődött Laue-foltok erősségét. Egy gépezet végigforgatta a kristályt a kiválasztott rácssíkkal párhuzamos tengely körül. A szórt röntgensugarak ionizáló kamrába kerülnek, ez rádiólámpa rácsfeszültségét befolyásolta. A lámpa egy vele teljesen megegyező lámpával együtt híd-kapcsolásban dolgozott, a hídban  $10^{-9}$  amperes érzékenységű ampermérő volt. Ennek kitérését forgó dobon fényképezéssel rögzítették. Az a motor, amely a kristályt forgatta, vitte tovább az ionizáló kamrát a visszaverődés irányába és



2. ábra. A nátriumklorid elektronsűrűségei kockasíkok szerinti metszetben.

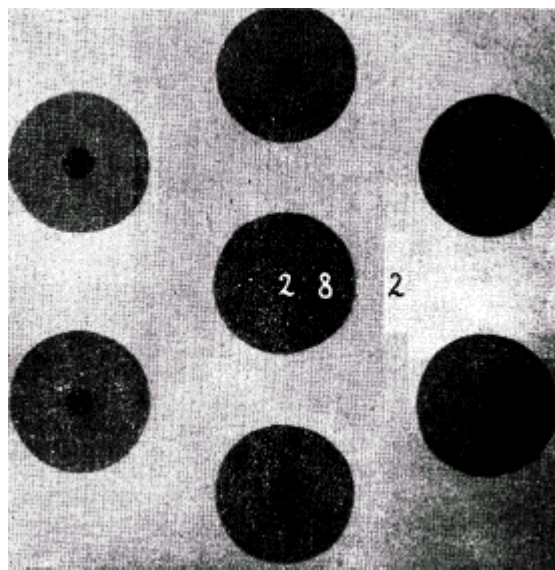
egyszersmind forgatta a műszerkitérés feljegyző forgódobot. Körülbelül 100 rácssíkot használtak fel, a sugárzások erősségének aránya az egyes visszaverődések alkalmával 1 : 1000 arányban is változott. Természetesen

gondoskodtak az eredeti röntgensugárzás erősségének állandóságáról és lemeréséről. Igen sok gondot okozott a sugarak elnyelődése a kristályban és több más hibaforrás, de mindezt leküzdötték. A kísérleteket igen hosszadalmas számítások követték, ennek alapján meghatározták az egyes összetevő-rácsok együtthatóit, összegezték az elektronsűrűségeket és az eredményt térben ábrázolták. Egy-egy kristály feldolgozása körülbelül egy évet vett igénybe. A feladat egyszerűsítése érdekében a magnéziumkristály kivételével megelégedtek két kiterjedésű vetület elektronsűrűségének megállapításával.



3. ábra. A gyémánt kristályrácsa. Az elektronsűrűség rétegvonalai.

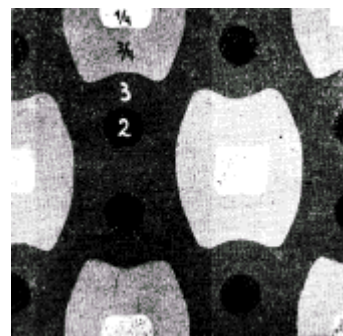
rétegvonalait tünteti fel. A konyhasó kristályát ebben a rajzban átlós síkmetszetben látjuk, a jobbra fent levő klorid- és jobbra lent levő nátrium-ionok távolsága helyes méretben látszik, de a bal-jobb irányban fekvő ionok távolsága ebben a vetületben megrövidül. Jobb áttekintés kedvéért átrajzolták az ábrát kockasíkok szerinti metszetre is (2. ábra). Szépen látható, hogy az ionok egyáltalán nem pontszerűek, hanem elektronsűrűségeik kitöltik a tér legnagyobb részét. A szokásos kristályrácsminták apró gölyöcskái ebből a szempontból helytelen képet nyújtanak. Az



5. ábra. A magnézium elektronsűrűségei, az alappal párhuzamos metszetben, 250-milliószeres nagyításban.

Lássuk ezekután a vizsgálatok eredményét. GRIMM és munkatársai elsősorban négy kristályt vizsgáltak meg, melyek a kémiai kötés négy jellemző fajtáját képviselik.

I. *Heteropoláros kristály.* A nátriumklorid (konyhasó) a heteropoláros kristályok legismertebb képviselője. Rácspontjaiban egymástól  $2,814 \cdot 10^{-8}$  cm távolságban pozitív töltésű nátrium-ionok és negatív töltésű klorid-ionok helyezkednek el és villamos vonzásuk létesíti a kristályrács szilárdságát. (Felületen centrált kockarács.) GRIMM és munkatársai arra az eredményre jutottak, hogy ezek az ionok egyáltalán nem pontszerűek, hanem kitöltik a kristályrács terének legnagyobb részét. Az 1. ábra az elektronsűrűségek

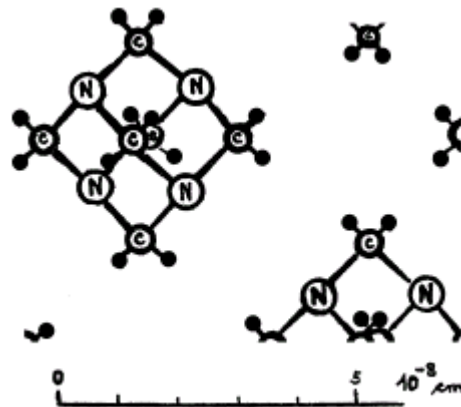


4. ábra. Az elektronsűrűség a gyémánt kristályrácsában.

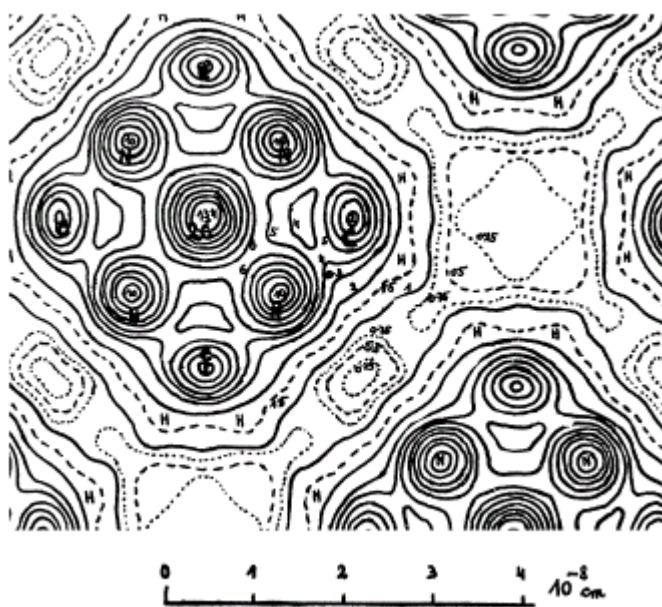
egyek ionok elektronsűrűségei elkülönültek, lezárt egészet alkotnak, nem folynak egymásba. Az elektronsűrűség rétegvonalai közül a 2. ábrában azokat rajzolták meg, amelyek éppen 2, illetve 2+8, azután 2+8+8 elektronnyi töltést zárnak körül. Így fogalmat alkothatunk az egyes elektronsűrűségi rétegeiről ( $K, L, M$ ). Mindez nincs ellentétben a kvantummechanika tanításaival, hiszen nem kell nyugvó vagy meghatározott körpályákon keringő elektronokra gondolnunk. A görbék csak az elektronsűrűség időbeli átlagértékét adják meg, de semmit sem mondanak az elektronok valószínű pályáiról. (A kvantummechanika nyelvén szólva, a rétegvonalak a kísérletileg adódó  $\Psi^2$  értékeit adják meg a tér egyes pontjain.) Az egyes elektronsűrűségi rétegek határai is csak ábránkon ilyen határozottak, a valóságban az elektronsűrűség folytonosan csökken, amint ez az 1. ábrából is kitűnik. Szép ellenőrzésül szolgál, hogy a

legutolsó rétegvonal éppen annyi elektrontöltést zár körül, mint amennyi a nátrium-, illetve klorid-iont valóban alkotja. Heteropoláros vegyületekben a vegyérték az ionok töltéseinek számát jelenti, de az elektronsűrűség igen nagy közelítésben gömbszimmetrikusak és nincs kitüntetve térbeli irány, amelyben a vegyértékek jelentkeznének. Nincsenek lezárt molekulák, legfeljebb az egész kristályt tekinthetnénk egyetlen molekulának. Az egész ábra kísérleti alapon igazolja azt a felfogást, amelyet az ionrácsokról alkottunk magunknak, a nátriumklorid a heteropoláros kristály jellemző példájának bizonyult.

II. *Homopoláros kristály.* A heteropoláros kémiai kötés az ellenkező töltésű ionok villamos vonzóerején alapult. A homopoláros vegyületekben viszont egyforma, vagy hasonló alkotórészek kapcsolódnak. A hidrogén molekulájában például két egyforma hidrogén-atommagot közösen vesz körül a két elektrontól álló elektronsűrűség. A szilárd anyagok közül a homopoláros anyagra szép példa a gyémánt. Kristályrácsa szabályos rendszerbe tartozó, a rácspontokban szénatomok foglalnak helyet. GRIMM és munkatársai 3 köbmilliméteres oktaédes gyémántkristályon végezték el vizsgálataikat. A 3. ábra az elektronsűrűség rétegvonalait mutatja ismét az átlós, rombdodekaédes (1 1 0) sík szerint. Ebben a metszetben hatszög csúcaiban találjuk a szénatomokat; a hatszög alsó és felső, ferde oldalait alkotó szénatomtávolságok valóságos méretben, a függőleges oldalak rövidülésben látszanak, mert a hatszög nem fekszik egyetlen síkban. A 4. ábra ismét néhány rétegvonalat tart csak meg a könnyebb áttekintés kedvéért. A legbelső rétegvonal atomonként két elektronsűrűségi töltést zár körül. Látható, hogy ez a legbelső elektronsűrűség körülveszi az atommagot. A többi elektron viszont az összes atommag közös elektronsűrűségét alkotja. Atomonként legalább is 3 elektron töltése található meg az atomokat összekötő egyenes környékén. A hidrogénmolekulához hasonlóan a gyémánt rácsában is a homopoláros vegyületekre jellemző közös elektronsűrűségi vonalakat tapasztalunk. A hatszögek közepén elektronsűrűség nélküli helyeket találunk, de az összekötő egyenesek mentén lényeges elektronsűrűség tapasztalható. Ezek az összekötő vonalak tulajdonképpen a szerves kémia vegyértékeit jelentik. A vegyértékek a homopoláros vegyületekben azt jelentik, hogy az atomok legközelebbi összekötő



6. ábra. Az urea molekulájának elhelyezkedése a kristályrácsban. Ebben az ábrában a nagyítás 100-milliószoros.

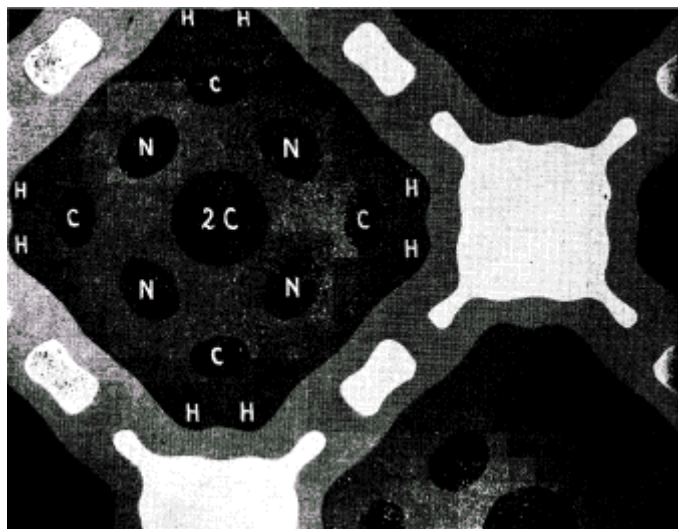


7. ábra. Az urea kristályrácsa. Az elektronsűrűség rétegvonalai.

távolságaiban nagyobb elektronsűrűség van jelen. Egy vegyérték jelent egy olyan elektront, amelyet az atom odaadott a közös elektronsűrűség számára, tehát, ha egy vegyérték kapcsol össze két atomot, akkor ezek között két közös elektron helyezkedik el, mert mindegyik atom ad

egyed-egyed. Az elektronhéjak nem gömbszimmetrikusak, mindegyik szénatomon megállapítható a 4 vegyérték irányának térbeli elhelyezkedése. Lezárt molekulákról most sem lehet szó, az egész kristály egyetlen molekulát alkot.

III. *Fémkristály.* GRIMM H. G. és munkatársai a fém kristályának példaként a magnéziumot vizsgálták meg teljes, háromkiterjedésű Fourier-elemzéssel. A magnézium hatszöges rendszerben kristályosodik, az elektronsűrűségeket az alappal párhuzamos síkmetszetben az 5. ábra tünteti fel. Ezek a síkok egymás fölött  $5,20 \cdot 10^{-8}$  cm magasságban ismétlődnek, de félmagasságban is találunk ilyen síkokat úgy, hogy a rácspontok éppen az alatta levő síkok üres helyeinek közepe fölé esnek. A legbelső elektronhéj 2, valamint az erre következő héj 8 elektronját határolják a rétegvonalak. Ezek szerint a rácspontokban 2 pozitív töltéssel rendelkező magnézium-ionok állanak. Az egész teret majdnem egyenletes sűrűséggel elektronok töltik be. Ezek alkotják az ún. elektrongázt. Mindegyik magnéziumatom 2 elektront adott le ezen közös elektrongáz számára és mint ion maradt a rácspontban. Ezzel szép megegyezésben éppen akkorán adódott a magnézium elektrongázának sűrűsége, amekkora az atomonként leadott 2 elektrontól következik. Mint ismeretes, az elektrongáz hozza létre a fémek jó áramvezető képességét és szerepel a rádiólampák izzókatódjának elektron-kibocsátása alkalmával. Az ionok gömbszimmetrikusak, a vegyérték az atomonként leadott elektronok számát jelenti és nincs térbeli irányhoz kapcsolva. Nincs lezárt molekula, az egész kristály tulajdonképpen egyetlen molekula.



8. ábra. Az elektronsűrűség az urotropin kristályrácsában.

IV. *Molekulakristály.* Ebbe a csoportba azok a kristályok tartoznak, amelyek rácspontjaiban lezárt, teljes molekulák foglalnak helyet. A molekuláknak nincs szabad elektromos töltésük és közös elektronfelhőjük. A kristály szilárdságát csak az biztosítja, hogy a molekulák alkotórészei belső mozgást végeznek és így a molekulák időben és térben ingadozó villamos feltöltődéseket mutatnak, amellyel egymást bizonyos mértékben vonzzák. (Van der Waals-erők.) Az ilyen kristályra legjobb példa a szilárd nemesgázok, például a szilárd argon

kristálya volna, mert ebben bizonyosan nem szerepelnek ionok vagy közös elektronfelhők. GRIMM H. G. és munkatársai hozzá is fogtak megvizsgálásához, de munkájukat még nem fejezték be.

Addig is, mint kényelmesebben kezelhető anyagot az urotropint vizsgálták meg. Az urotropin (hexametilentetrammin) molekulája igen érdekes felépítésű, tetraéderhez hasonló. Egy tetraéder négy csúcsában nitrogénatomok vannak, a hat él mindegyike egy-egy  $-\text{CH}_2-$  csoport. Az urotropin térben centrált kockarácsának rácspontjaiban, egymástól  $7,40 \cdot 10^{-8}$  cm középponti távolságban ilyen molekulák helyezkednek el. (6. ábra.) Látható az egyik molekulában a négy nitrogénatom, mint a tetraéder négy sarka, a hat  $-\text{CH}_2-$  csoport, valamint a rács szomszédos molekuláinak egymáshoz viszonyított helyzete. A röntgenvizsgálat ismét a romboédersík szerinti metszetben mutatja az elektronsűrűségek rétegvonalait (7. ábra). Ebben a helyzetben a molekula közepén két szénatom vetülete egymásra esik, körülötte helyezkedik el a többi 4 szénatom és a 4 nitrogénatom vetülete. Az egyszerűsített rétegvonalas rajz szépen kiemeli a molekula alakját (8. ábra). A molekulában a legbelső héj elektronjai még körülveszik az atommagokat a többi elektron azonban az egész

molekula közös elektronfelhőjét alkotja, hiszen a molekula belső felépítése homopoláros kapcsolódásokon alapszik. A rétegvonalak kis kidudorodásai a —CH<sub>2</sub>— csoportok hidrogénjeit mutatják. Ez volt az első eset, hogy röntgenelemzéssel hidrogénatomokat mutattak ki.

Az urotropin molekulái első közelítésben különálló csoportok, de pontosabb megfigyeléskor látjuk, hogy igen, kis sűrűségű elektronhidakkal összefüggenek egymással. Ez eltérés a tökéletes molekulakristályhoz képest. Az egész molekulában 24 ilyen gyenge elektronhíd kapcsolja össze a szomszédos molekulákat a szén- és nitrogénatomok között. Minden egyes hidban 1/6 elektronnyi töltés van jelen, tehát minden molekula részéről 2 elektron szerepel ebben az összekapcsolásban. Ezek a gyenge elektronhidak okozzák a szerves kémiában ismert mellékvegyértékeket. Az urotropinnak ezen mellékvegyértékek következtében van olyan sok addíciós vegyülete más anyagokkal. (Foszgénélnyelés a gázárcban.)

A felsoroltakon kívül Oppauban az I. G. Farbenindustrie kutató laboratóriumában más kristályokat is megvizsgáltak (kvarc; oxálsavdihidrát). Mindezek a vizsgálatok, amint láttuk, igen lényeges és érdekes eredményeket szolgáltatottak már eddig is.

<sup>1</sup> Annalen der Physik: 34, 393. 1939; Die Naturwissenschaften: 27. 1. 1939; 28. 769. 1940.

Különnyomat a Természettudományi Közönlöny 1943. évi májusi számából