

**Borbás Réka Szilvia**

## **Az elsőrendű kötések négy fajtájáról**

Nem, nincs hiba a címben, ugyanis, ha az újabb kutatások nem tévednek, akkor előbb-utóbb ki kell bővítenünk a tankönyvek kötésekről szóló fejezetét. Hogy mivel? Erről lesz szó ebben a cikkben.

Ha az anyagok fizikai, kémiai tulajdonságait szeretnénk megismerni, megérteni, és ezzel a tudással az anyagokat felhasználni, átalakítani saját céljainkra, fontos tudnunk, miből és hogyan épülnek fel. Éppen ezért minden valamirevaló kémiakönyvben sok szó esik az atomok, ionok, részecskék közötti kölcsönhatásról, a kötésekről.

Az elsőrendű kémiai kötések a kölcsönhatások elsődleges szintjét jelentik (innen a neve), azaz az anyagot felépítő atomok (ionok) közötti közvetlen kapcsolatot. A kémia (tan)könyvek kivétel nélkül három ilyen kötést tárgyalnak: a kovalens, az ionos és a fémes kötést. 2018 decemberében viszont Matthias Wuttig professzor kutatócsoportja megnevezett egy negyedik kötéstípust is, amelyet „*metavalent*” kötésnek neveztek el angolul (erre jelenleg a *metavalens* elnevezést fogom használni, mivel a magyar szakirodalomban még nem találtam megfelelőt). Mielőtt mélyebben beleásnánk magunkat az új elméletbe, vegyük sorra, mit is takarnak a különféle kötések.

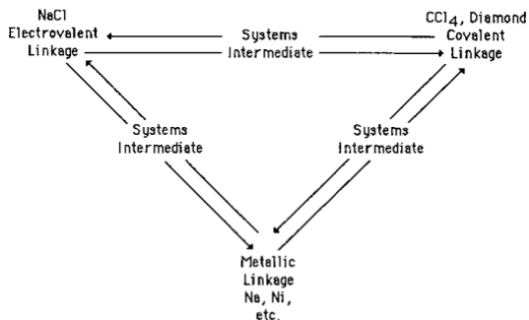
A tankönyvi definíciókat idézve, a kovalens kötés megosztott elektronpár(ok)on alapuló kötés, ahol a közös elektronpár mindkét atommag vonzása alá tartozik. Az elektronegativitásoktól függően a párok nem mindig egységesen oszlanak meg a két atom között, így jutunk poláris kovalens kötéshez. Az ionos kötés ellentétes töltésű ionok között fellépő elektrosztatikus vonzás. Elemekből történő kialakulása során teljes elektronátmenet történik. A kisebb elektronvonzó képességű atom adja át a nagy elektronegativitású atomnak egy vagy több elektronját. A kis elektronegativitású fématomok halmazában pedig fémes kötés alakul ki, amelyben a különféle rácsszerkezetbe rendeződött fématomtörzsek között oszlanak meg a delokalizált elektronok.

Definícióink hosszú évtizedek letisztult munkái, de hogyan is jutottak el elődeink egy-egy kötéstípushoz? Az első utalás a kémiai kötés ter-

mészetére 1881-re vezethető vissza, amikor Helmholtz a brit Királyi Kémiai Társaság meghívására, Faraday tiszteletére rendezett híres előadásában azt állította, hogy minden kémiai „kombináció” töltéssel rendelkező ionok közötti elektrosztatikus vonzás eredménye. (1) Természetesen az ionkötés elméletét tovább finomították. Thomson (akinek nevéhez a „Mazsolás Puding” atomelmélet is fűződik) már elektronátmenettel számol, majd tovább módosítások során a mai értelemben vett ionkötés fogalma van Arkel és de Boer 1929-es könyvében jelenik meg. (2)

Az elektronmegosztáson alapuló kémiai kötésmodellek már 1908-tól jelen vannak. Több próbálkozást követően Lewis fekteti le az „elektronpár kötés” meghatározását 1916-ban (3), amelyet néhány évvel később Langmuir nevez el kovalens kötésnek. Goldschmidt pedig már 1926-ban egyértelműen elkülönít ionrácsos és atomrácsos anyagokat (1).

Fernelius és Robey 1935-ben írt cikkükben (4) megpróbálják tisztázni a fémes kötés természetét, rendet tenni az elméletek és a kísérleti tapasztalatok között. Érdekes módon korábban az elemeket a fémek közé kémiai tulajdonságaik alapján sorolták be, de ezek nagyon különbözőek is lehetnek. Nem csoda, hogy volt némi zavar és egyet nem értés a témában. Fernelius és Robey kijelentik, hogy a fémes „állapot” nem atomi, hanem szerkezeti tulajdonság. Így a fémeket fizikai tulajdonságaik (elektromos vezetés anyagátmenet nélkül, csillogó felület, jó megmunkálhatóság) és szorosan illeszkedő atomokra épülő szerkezetük alapján kell meghatározni. Mindezek lényegében az atomok között fellépő kötésből származtathatók. Kimondják, hogy olyan esetekben alakul ki fémes kötés, ahol nincs elég vegyértékelektron, hogy az atomok a nemesgáz-elektronszerkezetet elektronmegosztással elérjék, így több atom osztozik az elektronokon. Mindeközben rávilágítanak arra, hogy milyen analógia áll fenn a fémes és az ionkötés között (a fématomok leadják elektronjaikat a „közösbe”), valamint a fémes és a kovalens kötés között (a közös elektronokon osztoznak az atomok). Cikkük utolsó mondatában bíznak abban, hogy a jövő diákjai egy teljesebb és átfogóbb képet adnak majd a kötések természetéről.

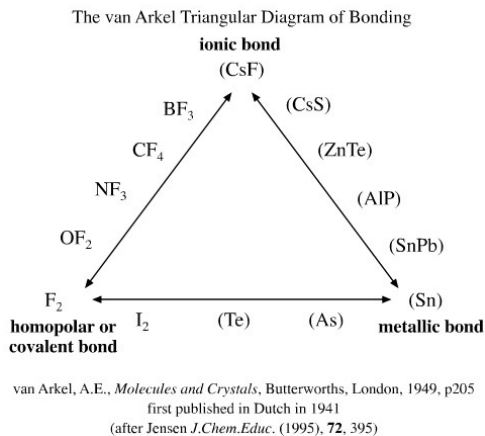


1. ábra. Fernelius és Robey által rajzolt diagram a vegyérték-kötések típusaira (4)

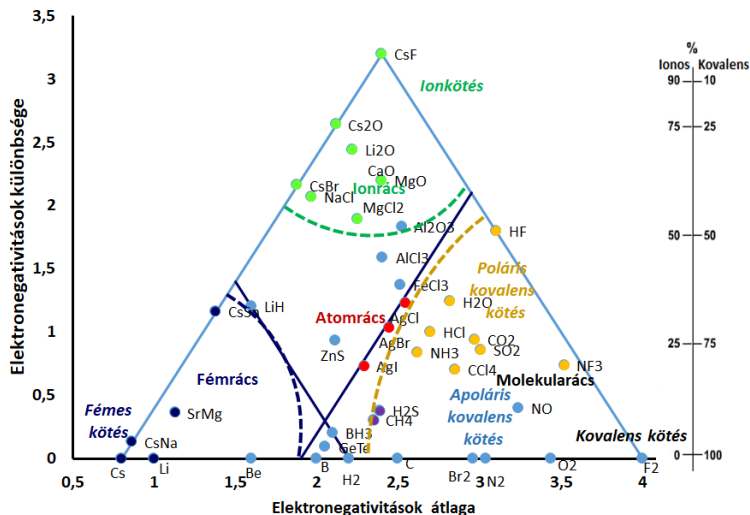
Metallic Linkage: fémes kötés, Covalent Linkage: kovalens kötés, elsősorban a homopoláris (azaz apoláris) kötést értették alatta, Electrovalent Linkage: az ionkötés és a heteropoláris (azaz poláris) kötés együttese, Systems Intermediate: közbenső rendszerek

Ha a definíciók már a helyükre kerültek, felmerül a kérdés, hogy melyik kötés milyen atomok és milyen körülmények között alakul ki? Ha veszünk képzeletben két atomot, jó lenne könnyen eldönteni, milyen kötéstípust várhatunk. Vannak tiszta esetek, amikor ez nem okoz problémát, de több atompár között a három kötéstípus közül valamelyik kettő átmenete lép fel. (Természetesen a valóságban nem csak atompárok között vizsgáljuk a kötések, hanem legtöbbször atomok sokasága között.) Van Arkel meghatározott három anyagot, amelyben az egyes kötéstípusokat ideálisnak vette (ez volt a  $F_2$ , a  $CsF$ , és az  $Sn$ ), amelyet az 1. ábra háromszögéhez hasonlóan helyezett el, majd további anyagokat jelölt meg az oldalak mentén, amelyek a különféle kötések közötti átmenetre adnak példákat (2. ábra). (5)

Hasonló, lényegesen továbbfejlesztett ábrákat már a mai kémiai tankönyvekben és cikkekben (pl. (6) és (7)) is rendszeresen találhatunk. Ezek a tankönyvi definíciókban felmerült elektronegativitásra, elektronvonzó képességre építve rajzolják meg a háromszöget, elkülönítve a kötéstípusokat. A 3. ábra egy ilyen háromszögre ad példát.



2. ábra. Van Arkel ábrája a három kötéstípust képviselő anyagról, és az azok közötti átmenetről



3. ábra. A kötéstípusok és kristályráctípusok elkülönülése az elektronegativitás átlagának és különbségének függvényében

Az ábra  $x$  tengelyén a két, kötésben lévő atom elektronegativitásának átlagát, az  $y$  tengelyen pedig a különbségét ábrázoltam. A háromszög

három csúcsa a fémes kötés (kis elektronegativitású atomok között), a kovalens kötés (nagy elektronegativitású atomok között) és az ionkötés (olyan atomok között, melyeknek az elektronegativitása jelentősen különbözik). Ha megfigyeljük a fluormolekulát és a cézium-fluoridot összekötő háromszögöldalt, olyan vegyületeket láthatunk, amelyekben a kapcsolódó atomok átlagos elektronegativitása fokozatosan csökken, míg a különbségük nő. Így ezeken a vegyületeken keresztül az apoláris kovalens kötéstől a poláris kovalens kötésen át jutunk el az ionkötésig, egy folytonos átmenettel. Ezt illusztrálja az ábra jobb szélén feltüntetett százalékos ionos jelleg: bemutatva, hogy a kovalens kötéseknek van egy ionos jellege, és viszont. Figyeljük meg az ábrán, hogyan nő az  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$  vegyületekben a kötések kovalens jellege, amely összhangban áll azzal is, hogy ilyen sorrendben csökken vízoldhatóságuk.

A hasonló ábrákon több területet is elkülönítenek, de ne felejtjük el, hogy bármilyen területet is jelölünk ki, annak a valóságban nem lehet éles határa a fokozatos átmenetek okán. Az ábrán két, a háromszög egy-egy oldalával párhuzamos szakaszt húztam be, a szilícium (a legkisebb elektronegativitású félfém) EN értékénél a fémes kötés – ionkötés oldalával párhuzamosan, a másikat a hidrogén elektronegativitásánál, ezzel a háromszöget négy területre vágva fel. A fémes kötés csúcsánál lévő trapézba azok az anyagok tartoznak, amelyek fémrácsosak: azaz kristályos állapotában fémes kötés tartja össze ezeket. A kovalens kötés csúcsánál molekulárcsos anyagok találhatóak: hiszen a nemfémek egymás közt kisebb molekulákat alkotva szilárd halmazállapotban ilyen kristályrácsot alkotnak. Persze a molekulákon belül többé-kevésbé poláris kovalens kötések találhatóak. Természetesen az elemek között található néhány kivétel, hiszen például az atomrácsos gyémánt vagy vörösfoszfor elég sok kovalens kötést képes saját atomjaival kialakítani, hogy atomrácsban érje el stabil kristályos módosulatát. A háromszög felső csúcsánál lévő paralelogrammában már vegyesebb a kép. Nagyobb elektronegativitás-különbségnél nagyobb a kötések ionos jellege, ezek az anyagok ionrácsosak, de a háromszög közepében már olyan erős a kötések kovalens tulajdonsága, így itt találhatóak az atomrácsos, kovalens kötésekkel összetartott anyagok.

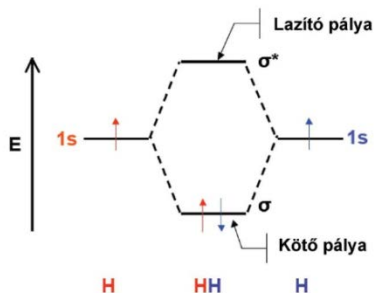
A negyedik terület, a kis háromszög az  $x$  tengelyen lesz izgalmas az új, negyedik kötéstípus szempontjából. Ezt a területet bizonyos források

(8) a félvezetőknek tulajdonítják, de ha az elektronegativitáson túl más paramétereket is figyelembe veszünk, akkor tovább kell árnyalnunk a képet.

Az új kötéstípus lehetősége a fázisváltó anyagok (phase change materials, PCM) vizsgálata során merült fel. Ezek az anyagok külső hatásra gyorsan képesek átalakulni a kristályos szerkezetükből amorffá és viszont (9). A két szilárd halmazállapotbeli szerkezet fizikai tulajdonságai jelentősen különböznek, amelyeket jól lehet hasznosítani – ezekről még több szó esik később. Összetételüket tekintve az ilyen anyagok a kalkogenidek és azok származékai: ide tartozik például a germánium-tellurid, GeTe, ólom-tellurid, PbTe (pl. (10)). A periódusos rendszert vizsgálva megfigyelhető, hogy a germánium a 4., a tellúr pedig a 6. főcsoport félfémes eleme. (A tellúr egyébként az az elem, amelyet Müller Ferenc fedezett fel az erdélyi aranybányák kőzeteiből a XVIII. század végén.) Nem csak ez a két elem, hanem az irodalom alapján a hasonló anyagokat felépítő elemek mindegyike a félfémek közül került ki (egy-adelékanyagok pedig az átmeneti fémek közül, mint például az ezüst, indium (11), vagy a ritkaföldfémek közül, pl. európium, szamárium (12)).

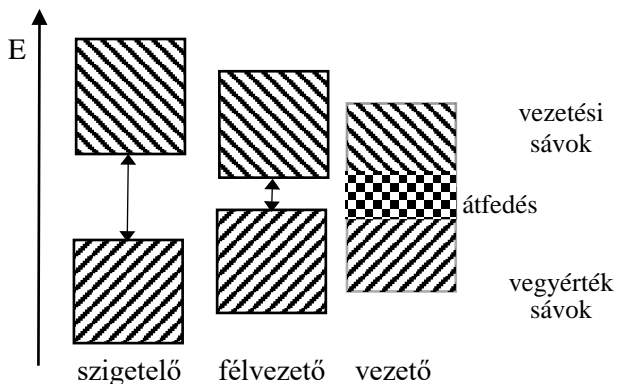
A fázisváltó anyagokra öt közös fizikai tulajdonság jellemző, amelyek átfogóan a mérsékelt vezetőképesség, a félvezetőkénél nagyobb, de a fémrácénál kisebb koordinációs szám, a külső hatásra érzékeny optikai jellemzők, a kötések és a rács nagy polarizálhatósága (azaz az elektronfelhő torzíthatósága), illetve a rács anharmoniaja. Nézzük ezeket a tulajdonságokat részletesebben.

A kristályrácsos anyagok közül a fémek jellemzően a vezetők, illetve az atomrácsos anyagok közül a félvezetők. Miért is lehet vezető egy anyag? Egy atomnak az elektronjai atomi pályákon helyezkednek el, ha nincs kölcsönhatásban más atommal. Ez például a hidrogén esetében az 1s pálya. Ha más atommal átfed az elektronfelhője, akkor az atompályák közös pályákká kombinálódnak (4. ábra). Így látható, hogy a két atomi pályából a hidrogénmolekulában két molekulapálya képződött, amelyből a kisebb energiaszintűt nevezzük kötő elektronpályának (a két kötő elektron ezen található), a magasabb energiaszintűt pedig lazítópályának. Az így keletkező pályákra is érvényes a Pauli-elv, tehát egy pályán legfeljebb két elektron helyezkedhet el.



4. ábra. A hidrogén atomi-, kötő- és lazító pályái

Ha a gondolatmenetet továbbvisszük, a két atom helyett sok atomot véve, igen sok „keresztezett” pálya jön létre, például egy fém rácsában. Az így kialakult pályák fele kötő, a másik fele lazító pálya lesz. Ha azonos atomok kapcsolódnak, akkor az atomok pályáinak energiája nagyon közel van egymáshoz, vagy teljesen azonos. Így a kombinációk során a keletkező pályák energiája annyira kis mértékben tér el egymástól, hogy energiaszintek helyett energiasávokról lehet beszélni. Az alacsonyabb energiaszintű sávot (a kötőpályák sávját) nevezzük vegyértéksávnak, a magasabb energiaszintűt (a lazító pályákkal) vezetési sávnak (5. ábra).



5. ábra. A vegyértéksáv és vezetési sáv energiaszintjei különböző vezetőképességű anyagokban.

Szénatomok esetén például a gyémánt rácsában a vegyértéksáv minden pályája telített lesz, a vezetési sáv pedig üres. A két sáv energiaszintje között jelentős energiakülönbség van (ezt az energiaszint-

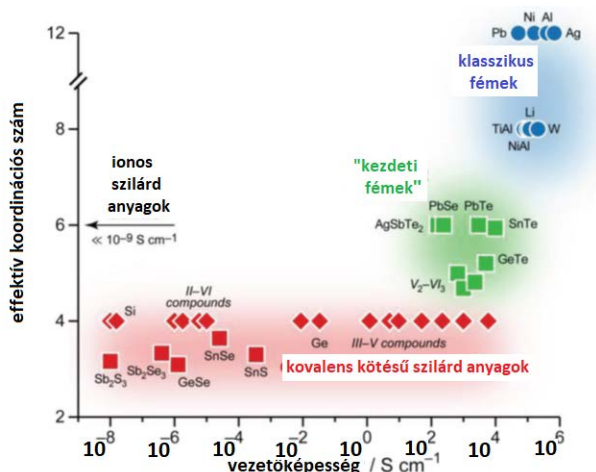
különbséget nevezik tiltott sávnak), ezért az elektronoknak nagy energiára lenne szükségük, hogy átugorjanak a vezetési sávba, így a gyémánt elektromosan szigetelő. A félvezetők esetében pedig a tiltott sáv szélessége lényegesen kisebb (azaz kicsi a két sáv közötti energia-különbség, amely a hőmérséklet emelkedésével még könnyebben átléphető), fele-tizede a szigetelőkében tapasztalható alsó határértéknek. A fémek esetében a két sáv átfed, így már kis energia hatására is (akár szobahőmérsékleten, sőt még az alatt is) jól vezetnek az áramot. (Lásd pl. (13).)

A fázisváltó anyagok vezetőképessége a félvezetők és a fémek között van, ezért is javasolta Wuttig először az *incipient metals*, „kezdeti fémek” elnevezést (9). Több anyag vezetőképességét hasonlították össze (6. ábra  $x$  tengelye). A zöld négyzettel jelölt adatok tartoznak az ún. „kezdeti fémekhez”, melyek jól elkülönülnek a fémektől (körökkel jelölve) és a kovalens kötésű anyagoktól, félvezetőkötől (rombuszok) is. Ezeknek az anyagoknak a vezetőképessége a fémek és a félvezetők vezetőképessége között van, némileg átfedve. Tehát a vezetőképesség szempontjából átmenetet képeznek a kettő között.

De nem ez az egyetlen tulajdonság, ahol a két anyagcsoport között átmenet figyelhető meg. Az  $y$  tengelyen az ún. effektív (tényleges) koordinációs szám látható, amely megmutatja, hogy hány másik atommal van kötésben, kapcsolatban a szilárd anyag egy rácspontja. Ez szilícium esetében például 4, mivel négy kovalens kötést tud kialakítani, de fémek esetében 8 vagy 12, rácstípustól függően.

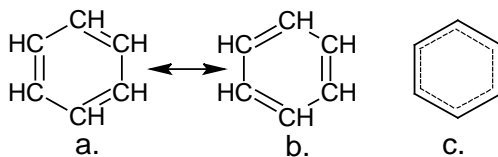
Ha az anyagok vezetőképességét és koordinációs számát egyszerre ábrázoljuk egy kétdimenziós térképen (6. ábra), akkor valóban jól látható a vizsgált anyagok jól elkülönülő csoportja. A fázisváltó anyagoknak nem csak a vezetőképessége van a fémek és kovalens kötésű anyagok jellemző értékei között, hanem a koordinációs számuk is: a szorosan illeszkedő fémekéinél lényegesen kisebb, de az atomoknak több szomszédjuk van, mint amennyit a kovalens kötés megenged. Milyen kötésbeli, szerkezetbeli okkal magyarázható vajon mindez? Ehhez Wuttig professzor és csapata két éven keresztül próbálta a grafithez hasonló rezonanciakötések elméletét hozzáilleszteni, de nem sikerült (10).





6. ábra. A különböző anyagok effektív (tényleges) koordinációs számai és a vezetőképesség az egyes anyagtípusok esetén (9) alapján fordítással)

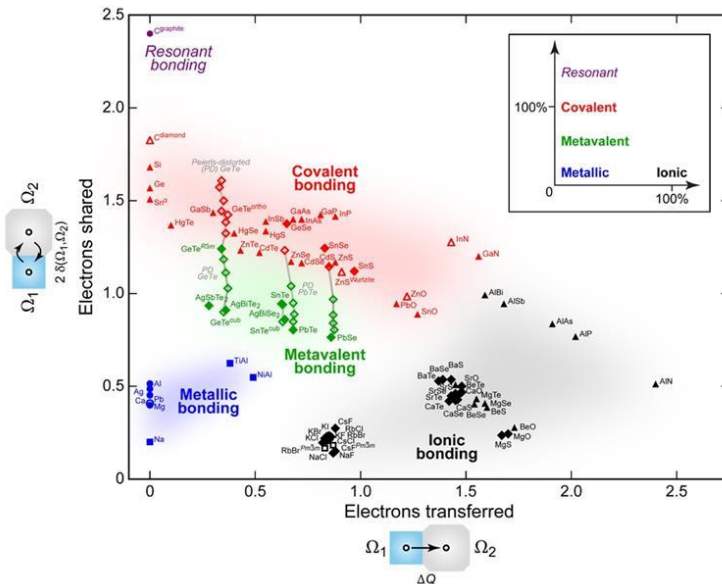
Nézzük meg először, hogy mit jelentenek a rezonanciakötések, rezonanciaszerkezetek vagy más néven határszerkezetek. Ha a benzolt (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) tekintjük (ahogy tette ezt Pauling is 1938-ban (14), és azóta is lényegében hasonló szemlélettel tekintik a kémia tankönyvek), a hat szénatom között felrajzolható 3 kettős kötés és 3 egyszeres kötés: azaz a 6  $\sigma$ -kötéshez 3  $\pi$ -kötés társul, ahogy ez a 7. ábra a. és b. részén látható. A két szerkezet között az a különbség, hogy melyik két atom között van kettős kötés. Ez a két lehetőség lényegében két határeset, azaz két határszerkezete a molekulának. A modell szerint a két szélsőség között lesz az elektronszerkezet. Tehát átlagosan a benzolt a c. ábrával írhatjuk le: egy erős kovalens  $\sigma$ -kötésre további, átlagosan fél  $\pi$ -kötés jut. Ez összhangban van azzal, hogy a benzolban a szénatomok közötti hat kötés egyenértékű, nincs közöttük különbség. Mindezekkel jellemezzük tehát a benzol delokalizált elektronrendszerét.



7. ábra. A benzol határszerkezetei és kötésrendet mutató ábrája

Terjesszük ki a fentieket a grafitra: mindegyik szénatom három másikkal létesít kovalens kötést  $\sigma$  kötéssel, a szénatomok negyedik elektronja egy jellegzetes  $\pi$ -kötésekből (a hozzá tartozó  $\pi$ -pályákkal) álló rendszert alkotnak, és ezek az elektronok a rezonancia-szerkezetek által meghatározott módon delokalizálódnak.

Miért nem működik mégsem a rezonancia szerkezet a fázisváltó anyagokra? Az egyik bizonyíték a koordinációs szám: így még kisebb értéket kéne kapni, mint ha minden kötés lokalizált lenne. (Mint például a gyémántban 4 a koordinációs szám, de a delokalizációval is rendelkező grafitban csak 3.) Ezenkívül a kötések által meghatározott fizikai tulajdonságok (mint például az elektronfelhő torzíthatóságát mérő paraméterek, vagy a nyomás hatására megváltozó optikai tulajdonságok) minőségileg és mennyiségileg is mások a fázisváltó anyagokban, mint a rezonanciaszerkezettel jellemezhetőben (9).



8. ábra. A különféle kristályrácsos anyagok elektronsűrűsége a kapcsolódó atomok közötti megosztott (*electrons shared*) és átadott (*electrons transferred*) elektronszám alapján (15)

*Metallic bonding*: fémes kötés, *ionic bonding*: ionos kötés, *covalent bonding*: kovalens kötés, *resonant bonding*: rezonancia kötés. A teli jelek termodinamikailag stabil, az üres jelek metastabil állapotot jelölnek.

Egy további bizonyíték kvantumkémiai számítással adható. Raty, Wutting és munkatársaik számításokat végeztek az atomok közötti elektroneloszlásra különféle szilárd anyagokban (15). Eredményeiket két paraméter mentén összegezték (8. ábra). Az  $x$  tengelyen az egyik atomtól a másíknak átadott elektronok száma látható, az  $y$  tengelyen pedig az atomok között megosztott elektronok száma.

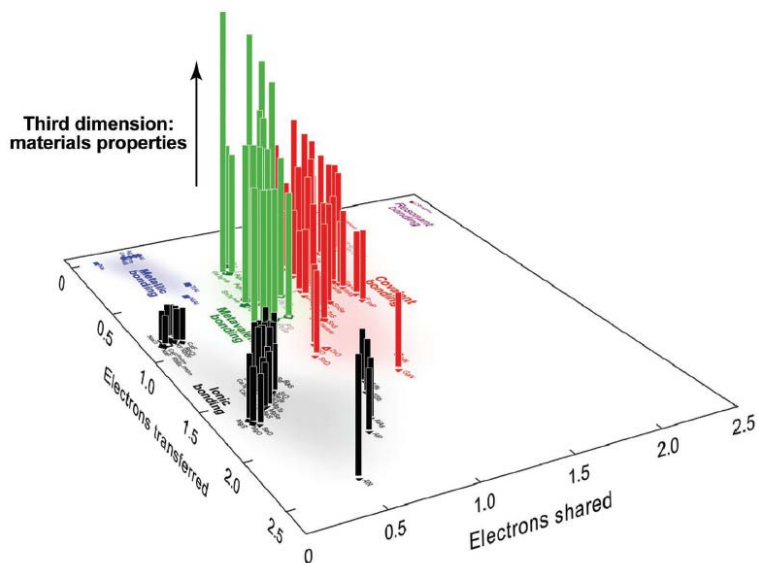
Mielőtt az új kötéstípus, a metavalens kötés különbségeiben elmerül-nénk, érdemes a számítások eredményeit (15) az „iskolapéldákon” megnézni. A nátrium-klorid tipikus ionvegyület, mely képződéséről már 7. osztályban megtanultuk, hogy a nátriumatom egy elektront ad át a klóratomnak. Tehát ideális esetben ez lenne az ábra (1, 0) pontja: 1 átadott elektron, 0 megosztott elektron. A számítások szerint 0,87 elektron kerül átadásra, azaz még ennek a kötésnek is van némi kovalens jellege. Hasonlóan a MgO-ban 1,71 elektron adódik át, ami szintén jelentős kovalens jelleget mutat. (Ez összhangban van egyébként a 3. ábrával.)

A gyémánt atomrácsában minden szénatom 4 kovalens kötést alkot úgy, hogy 2-2 elektront oszt meg két-két szomszédos atom, de a kvantumkémiai számítások alapján a megosztott elektronok száma csak 1,83 (ami jól közelíti az ideális esetet). Viszont az átadott elektronok száma nulla, a szimmetria miatt itt ionos jellegről szó sem lehet. Ez úgy magyarázható, hogy a vegyértékelektronok részben egyetlen atom körül helyezkednek el. A rezonancia kötéssel összetartott grafit esetében 2,4 megosztott elektront számítottak, ami valóban jól mutatja, hogy nem csak egy elektront osztanak meg a kapcsolódó atomok egymás közt, hanem a delokalizálódott további, negyedik elektron is részt vesz a kötésben.

A nátrium rácsa esetében 0,2 elektron került megosztásra (természetesen átadásra 0), ami azt jelenti, hogy itt kovalens jellegről nem beszélhetünk. És végül az Ar-Ar „kötésre” (helyesen dimerre) 0,026 megosztott elektron adódik – a kötés itt valóban erősen idézőjelezendő.

És hova kerültek a fázisváltó anyagok, mint például a GeTe? Az előbb felsorolt kötéstípusok között középen: kötés tekintetében átmenetet képeznek a kovalens és a fémes között. Van egyfajta kovalens jellege a kötéseknek, erre utal, hogy a megosztott elektronok száma 0,8 körüli érték a stabil módosulatokban - lényegesen kisebb, mint a rezonancia-kötés esetén. Viszont míg például a kovalens és ionkötés közötti átme-

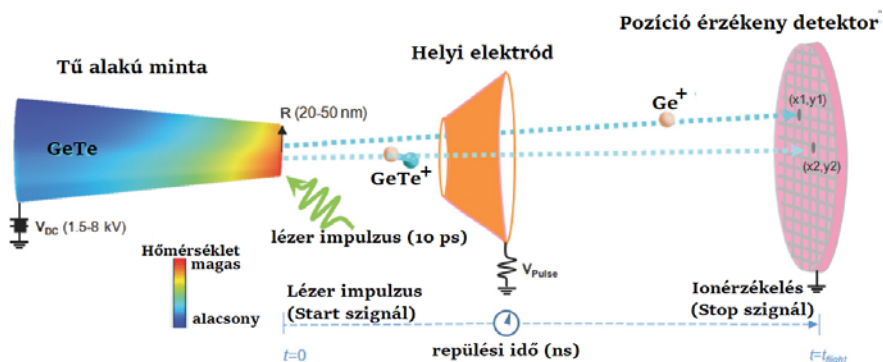
net (a poláris kötésen keresztül) a fizikai tulajdonságok fokozatos átmenetével jár együtt (mint például a vízben való oldhatóság), addig a fázisváltó anyagok metavalens kötése esetében a fizikai tulajdonságok drasztikusan megváltoznak, és nem hasonlítanak semelyik végletre sem (9. ábra).



9. ábra. A fizikai tulajdonságok (*materials' properties*) jellemző változása (polarizálhatóság, az elektronfelhő torzíthatósága) a megosztott és átadott elektronok függvényében (15). Az ábra vízszintes síkja a 8. ábrának felel meg, a harmadik tengelyen a fizikai tulajdonságok jellegzetes változása látható sematikus ábrázolással.

Ha mindezek még kevésnek bizonyulnának a fázisváltó anyagok egyedi kötéstípusára, a kutatócsoport további vizsgálatokat is végzett: egy *atom probe tomography* (APT) elnevezésű eljárással vizsgáltak több anyagot is. (16) Az eljárás lényege, hogy egy tű alakú mintát feszültség alá helyeznek, majd gyors lézerimpulzusokkal világítják meg, ezáltal atomok vagy molekulatöredékek párolognak el. Az elpárolgott részecskéket ionizálják, majd egy olyan érzékelőre kerül az ionizált részecske, amely nem csak az ion becsapódását érzékeli, hanem azt is, hogy mi-

lyen pozícióba érkezett a részecske, és hány atomból áll. (A mérés elve a 10. ábrán látható.)

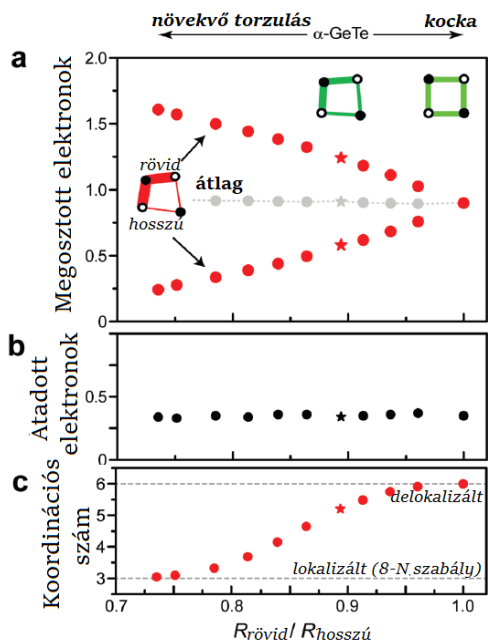


10. ábra Lézerrel kiváltott APT (16)

Mi mindenre is jó ez a mérés? A lézer hatására atomok vagy atomcsoportok szakadhatnak le a mintáról. A gyémántrácsos, kovalens kötésű szilícium kristályból kb. 90%-ban egyetlen atom szakad le és ionizálódik, és ez jellemző általában nem csak a kizárólag kovalens kötésű kristályrácsokra, hanem a fémrácsos anyagokra is. Például Fe, Al, W esetében 87-96%-ban egyetlen fématomból eredő iont detektált az érzékelő. A fázisváltó anyagok esetében viszont lényegesen kisebb, tipikusan 31-43% a magányos atomok jelének aránya. Tehát bizonyos esetekben az érzékelőre több, egymással összekapcsolódott atomból álló ion is érkezik. Ennek oka lehetne az is, hogy a molekulák, vagy molekulatöredékek aprózódnak tovább, viszont az ilyen eseteknek tipikus „ujjlenyomatuk” van, melyet a fázisváltó anyagok esetében nem figyeltek meg (16). Tehát ezek az anyagok nem lehetnek molekuláris szinten kötöttek, mégis egyfajta „összetartás” jellemzi őket. Az egy atomhoz tartozó kötő pályák a közvetlen szomszédokon túl is terjednek. Tehát egy-egy atom nem csak a közvetlen szomszédjával van kötésben, hanem azon túl is. Így, ha felszakítjuk a kötéseket, akkor a legközelebbi szomszédokkal együtt távozik egy-egy atom, de nem molekulaként, hiszen az atomok együtt egy hálózatot alkotnak. Ezért ismét leszögezhetjük, hogy ezekben az anyagokban nem tisztán kovalens vagy fémes kötés van, hanem a kettő egymással versengve egy új típust alakít ki. Ezt Wuttig és társai azért nevezték el *metavalent* kötésnek, mert ez a két kötési-

pus nevének összeolvasztása (*metallic* és *covalent bonding*), illetve utal a görög „meta” szó arra, hogy ez a kötéstípus a közönséges kovalens kötésen túlmutat. Én jelenleg ennek a magyarosított metavalens elnevezését javaslom.

Izgalmas kérdés, hogy ha a fázisváltó anyagokban található metavalens kötés valóban egy átmenet a fémes és a kovalens kötés között, akkor lehet-e a kettő között váltani. A válasz az, hogy igen. Ugyanis ezek az anyagok két szilárd szerkezet típus között változtathatják a kötéseiket. Megfigyelték, hogy a GeTe stabil módosulata ( $\alpha$ -GeTe) egy kockához hasonló szerkezettel rendelkezik, de nem szabályos, hanem a kocka éleinek fele rövidebb, mint a többi. Kvantumkémiail számításokkal igazolták (15), hogy ha az ideális kocka alakot veszi fel, azaz minden kötése egyenlő hosszú, akkor a kötéseken megnő a delokalizáció. Torzult formában az elektronok átrendeződnek, így a rövidebb kötések erőssége növekszik (nő az elektronsűrűség), míg a hosszabbaké csökken (kiseb elektronsűrűség), de az átlaguk változatlan marad (11. ábra).



11. ábra A fázisváltó anyagok kötésének változása a kristályszerkezet függvényében ( (15) alapján fordítva)

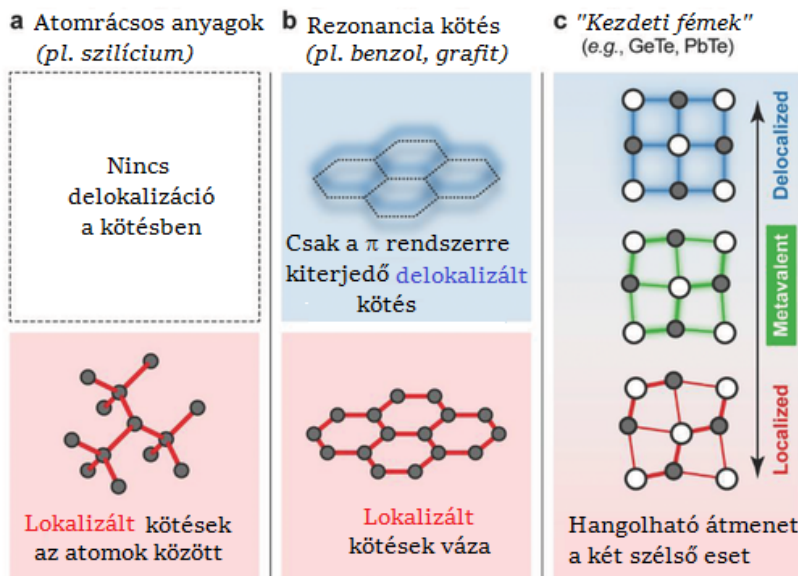
Érdekes, hogy a kötés „ionossága”, azaz az átadott elektronok száma nem változik a torzulás során, míg a koordinációs szám fokozatosan csökken a fémes jellegű 6-osról a félvezetőkre jellemző kovalens kötések kialakulása során várhatóig (jelenleg 3). Az ábrán a csillag jelzi a metavalens kötésű stabil GeTe számított értékeit, amely tehát egy enyhén torzult térszerkezetben, magas koordinációs számmal ötvözi a kovalens és a fémes kötés bizonyos tulajdonságait. A metavalens kötés elektronjainak a szerkezet torzulásra adott speciális, nem szimmetrikus választát nevezik a kötés anharmoniójának.

Az  $x$  tengelyen a rövid és hosszú élek hosszának aránya (szabályos kockában az egyenlőség miatt ez az érték 1, torzult esetben egynél kisebb tört), az  $y$  tengelyen: a. a megosztott elektronok száma, b. az átadott elektronok száma, c. az effektív (tényleges) koordinációs szám.

A kovalens kötéssel összetartott szilárd anyagok (mint amilyen például a szilícium is) esetében a kötések elektronjai lokalizáltak, azaz a legnagyobb elektronsűrűség a két atom között található. A rezonanciakötéssel jellemezhető grafitban (vagy benzolban) a  $\pi$ -kötések delokalizáltak, de rendelkezik az anyag egy erős, lokalizált elektronokkal rendelkező kovalens kötésű vázzal is. Ezekkel ellentétben a metavalens kötésű anyagokban nem  $\pi$ -kötések delokalizálódnak, hanem az atomokat összetartó egyetlen kötés, de csak közeli szomszéd atomok között. Sőt, bizonyos hatásokkal a két szélsőség (teljes lokalizáltság, illetve delokalizáltság) között hangolható is a kötés. (12. ábra) A torzulás befolyásolásával, például ötvözéssel, hibahelyek kiépítésével, a nanoszerkezet módosításával a metavalens kötésű anyagok tulajdonságai tervezhetők, hangolhatók egy adott célra.

De mégis milyen célra is használjuk a metavalens kötésű fázisváltó anyagokat? Ahogy már említettem, azért nevezzük fázisváltónak, mert az amorf és a kristályos változatuk rendkívül gyorsan tud külső hatásra (pl. nyomás) átalakulni egymásba. Az amorf a kovalens jellegű, a kristályos pedig a metavalens kötéssel rendelkező. A két változat optikai és termoelektromos tulajdonsága jelentősen különbözik (9) (10), ezért lehet logikai kapcsolóként használni – a kristályos módosulat az 1 bit, az amorf a 0 bit. Így nanoréteg vastagságban megfelelő hordozóra rétegezve nagyon jól használható ultragyors optikai kapcsolónak (16), flexibilis kijelzőnek (9), nem illékony adathordozónak (9) (11) (17). Ez segíthet abban, hogy mennél kisebb helyen mennél nagyobb adatmeny-

nyiséget tároljunk tartósan, és gyorsan hozzáférhetően. Hasonló eszköz pedig már a piacon is van, az Intel/Micron 3D Xpoint márkanéven forgalmazza (12).

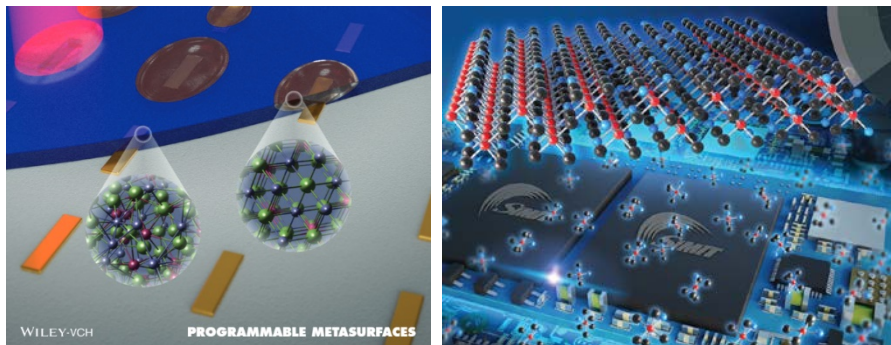


12. ábra. A kovalens, a rezonancia és a metavalens kötés összehasonlítása az elektronok lokalizáltsága (helyhez kötöttsége) és delokalizáltsága alapján (9)

Az *Advanced Materials* 2019. júliusi számának címlapborítóján (13. ábra, bal oldal) egy olyan kutatás eredménye látható, ahol a kristályos és amorf formáját vörös lézervény hatására lehet egy fázisváltó anyagnak ( $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ) egymásba alakítani. Ezáltal néhány atom átrendezésével gyorsan megváltoztathatók a felület optikai tulajdonságait, optikailag programozva azt (18). Gondoljunk bele, mennyi lehetőség adódik abból, ha néhány atomnyi helyen tudnánk információt tárolni. Igen sok kutatás zajlik az optikai tárolás ilyen irányú fejlesztésében. A *Nanoscale* 2019/11 számának borítóján (13. ábra, jobb oldal) egy olyan kutatáshoz tartozó illusztráció látható, amely egy optikai tároló lehetséges ötvözet, egy GeSe – GeTe ötvözet elektromos kapcsolóként való ideális felhasználását kutatja, megmutatva, hogy ez az ötvözet még



200°C körüli hőmérsékleten is jó 10 évre vetített adattárolásra lenne képes (19).



13. ábra. Az *Advanced Materials* 2019. júliusi és a *Nanoscale* 2019/11 számának címlapborítója

Egy másik fontos felhasználási terület a termoelektromos hatás kihasználása. A hulladékhő befogása és elektromossággá való átalakítása, a termoelektromos generátorok továbbfejlesztése egy ígéretes alternatív energiaforrás. A fázis-váltó anyagok termoelektromos hatása is több éve ismert (ld. pl. (20) irodalma 1957-től kezdve). Az ezüsttel ötvözött PbTe a kutatások szerint alkalmas lehet ezek továbbfejlesztésére (21).

Miért is nem fedezték fel a metavalens kötést korábban, ha ez egy elsőrendű kémiai kötés, tehát alapvetően az elsődleges szerveződési szint bizonyos atomok között? A fentieket átnézve egyértelműnek tűnik: maga a kötés is nagyon új lehet, hiszen olyan anyagokban lép fel, amelyek mesterségesek, így a természetben nem is fordulhat elő. Speciálisan bizonyos kalkogenidekben található, amelyek ásványokként nem a félfémekkel ötvöződnek természetes körülmények között.

Rendszerezzük egyetlen táblázatba a négy kötésről megismert tulajdonságokat. (Az adatok egy része a (9)-es forrásból származik.)

A táblázatból valóban látható, hogy a metavalens kötéssel rendelkező anyagok egy jól körülhatárolható csoport. Egyedi tulajdonságokkal jellemezhetők, így van létjogosultsága a negyedik elsőrendű kötésről beszélni. Fontosságát az is kifejezi, hogy a három alapvető cikkre, melyek az elmúlt egy évben jelentek meg, és a kötés alapjait tárják fel, már most összesen 66 hivatkoznak a szakirodalomban: (9) 16, (16) 45, (15)

5 hivatkozással, a megjelenés időrendi sorrendjében. Az persze kérdés, hogy bekerül-e a kémia tankönyvekbe, és ha igen, mikor.

	ionkötés	kovalens kötés	metavalens kötés	fémes kötés
Példa: <ul style="list-style-type: none"> <li>• elemek</li> <li>• vegyületek</li> </ul>	nincs NaCl, MgO	C, Si GaAs, SiO <sub>2</sub>	nincs (?) GeTe, PbTe, PbSe	Cu, Fe, Na NiAl,
elektromos vezetőképeség	nagyon alacsony (szigetelő) <10 <sup>-8</sup> S/cm	nagyon alacsonytól (szigetelő nemfémek) mérsékeltig (félvezetők) 10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>2</sup> S/cm	mérsékelt 10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup> S/cm	magas >10 <sup>5</sup> S/cm
Tényleges koordinációs szám (szerkezeti jellemző)	6 (NaCl) 8 (CsCl)	általában 8- <i>N</i> ( <i>N</i> = vegyérték-elektronok száma)	a 8- <i>N</i> szabály nem érvényesül, 8-nál kisebb	8 (Na) 12 (Au)
optikai dielektromos állandó (külső tér hatására változó optikai jellemző)	alacsony	mérsékelt	magas	(nem alkalmazható)
a kötés polarizálhatósága	alacsony	mérsékelt	magas	(nem alkalmazható)
a kötés anharmonia	mérsékelt	alacsony	magas	alacsony

**Köszönetnyilvánítás:** Megköszönöm Bodroghy Kristófnak, egykori tanítványomnak a lektorálás során adott rendkívül hasznos megjegyzéseit.

### Felhasznált irodalom:

1. *The Historical Development of the van Arkel Bond-Type Diagram.* **Jensen, W. B.** 1992, Bull. Hist. Chem., Vol. 13/14, pp. 47-59.
2. **van Arkel, A. E., de Boer, J. H.** *Chemische Bindung.* Amsterdam : Centen, 1929. pp. idézve: The Historical Development of the van Arkel Bond-Type Diagram. Jensen, William B. 1992., Bull. Hist. Chem., 13/14. kötet, old.: 47-59.
3. *The Atom and the Molecule.* **Lewis, G. N.** 1916, J. Am. Chem. Soc., Vol. 38, p. 4.
4. *The Nature of the Metallic State.* **Fernelius, W.C., Robey, R.F.** 1935, J. Chem. Educ., pp. 12, 53-68.
5. **van Arkel, A. E.** *Molecules and Crystals.* London : Butterworths, 1949. p. 205. Az első holland kiadás 1941-ben jelent meg. Jensen, W. B. A Quantitative van Arkel Diagram, J. Chem. Ed. (1995) 72(5), 395. alapján..
6. **Villányi, A.** *Kémia, Összefoglaló középiskolásoknak.* Budapest : Műszaki Kiadó, 2010. p. 32.
7. *A Quantitative van Arkel Diagram.* **Jensen, W. B.** 5, 1995, J. Chem. Ed., Vol. 72, pp. 395-398.
8. **Leach, M. R.** Chemogenesis Webbook. *A Truncated Tetrahedron of Structure, Bonding & Material Type.* [Online] [Cited: 08 19, 2019.] [https://www.metasyntesis.com/webbook/38\\_laing/tetrahedra.html](https://www.metasyntesis.com/webbook/38_laing/tetrahedra.html).
9. *Incipient Metals: Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism.* **Wuttig, M., Deringer, V. L., Gonze, X., Bichara, Ch., Raty, J-Y.** 2018, Adv. Mater., Vol. 12, p. 1803777.
10. **Ball, P.** Bonding rethink called for as new metavalent bond proposed. [Online] [Cited: 08 19, 2019.] <https://www.chemistryworld.com/news/bonding-rethink-called-for-as-new-metavalent-bond-proposed/3009908.article>.
11. *Rare Earth Doping Brings Thermal Stability Improvement in Zn<sub>0.15</sub>Sb<sub>0.85</sub> Alloy for Phase Change Memory Application.* **Zou H., Hu Y., Zhu X., Sun Y., Wang F., Zhang J., Sui Y.** 7, 2019, J. Electronic Mater., Vol. 48, pp. 4362-4367.

12. *Direct atomic insight into the role of dopants in phase-change materials.* **Zhu M., Song W., Konze P. M., Gault B., Chen X., Shen J., Lv S., Song Z., Wuttig M., Dronskowski R.** 2019, Nat. Comm., Vol. 10, p. 3525.
13. **Veszprémi, T.** *Általános kémia.* Budapest: Akadémiai Kiadó, 2008. pp. 406-407.
14. **Pauling, L.** *The Nature Of The Chemical Bond.* New York: Cornell University Press, 1938. pp. 183-220.
15. *A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids.* **Raty J.-Y., Schumacher M., Golub P., Deringer V. L., Gatti C., Wuttig M.** 2019., Adv. Mater., Vol. 31, p. 1806280.
16. *Unique Bond Breaking in Crystalline Phase Change Materials and the Quest for Metavalent Bonding.* **Zhu M., Cojocaru-Miréidin O., Mio A. M., Keutgen J., Küpers M., Yu Y., Cho J.-Y., Dronskowski R., Wuttig M.** 2018, Adv. Mater., Vol. 30, p. 1706735.
17. *Sc-Centered Octahedron Enables High-Speed Phase Change Memory with Improved Data Retention and Reduced Power Consumption.* **Wang Y., Guo T., Liu G., Li T., Lv S., Song S., Cheng Y., Song W., Ren K., Song Z.** 2019, Appl. Mater. Interfaces, Vol. 11, pp. 10848-10855 .
18. *Advanced Optical Programming of Individual Meta-Atoms Beyond the Effective Medium Approach.* **Michel A.-K. u., Heissler A., Meyer S., Pries J., Yu Y., Kalix T., Lewin M., Hanss J., De Rose A., Mass T. W. W., Wuttig M., Chigrin D. N., Taubner T.** 2019, Adv. Mater., Vol. 31, p. 1901033.
19. *Electrical switching properties and structural characteristics of GeSe–GeTe films.* **Ren K., Zhu M., Song W., Lv S., Xia M., Wang Y., Lu Y., Ji Z., Song Z.** 2019, Nanoscale, Vol. 11, p. 1595.
20. *Thermoelectric Performance of IV–VI Compounds with Octahedral-Like Coordination: A Chemical-Bonding Perspective.* **Cagnoni M., Führen D., Wuttig M.** 2018, Adv. Mater., Vol. 30, p. 1801787.
21. *Tailoring Thermoelectric Transport Properties of Ag-Alloyed PbTe: Effects of Microstructure Evolution.* **Sheskin A., Schwarz T., Yu Y., Zhang S., Abdellaoui L., Gault B., Cojocaru-Miréidin O., Scheu C., Raabe D., Wuttig M., Amouyal Y.** 45, 2018, Appl. Mat. Interfaces, Vol. 10, pp. 38994-39001.