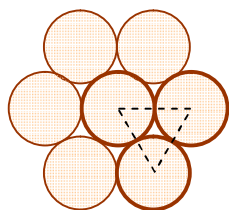
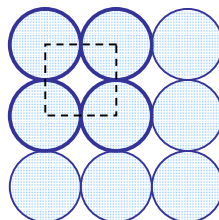


## Kuubilise võrega kristallstruktuurid

Kristallid on kolmemõõtmelised üksikute aatomite, ionide või tervete molekulide grupid, mis on organiseeritud korduvasse mustrisse. Neid aatomeid, ioone, molekule kutsutakse **võresõlmedeks** ja neid kujutatakse tavaliselt sfääradena. Kui pakkida võresõlmedeks olevad sfäärid tihedalt pakendatud jadadesse, siis saab tahkise kahemõõtmelise kujutise. Milline pakkimise viis on kõige efektiivsem?



Tihedalt pakitud jada



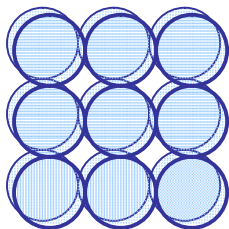
Ruutjada

**Kujutis 1:** Kaks võimalikku viisi paigutada identsed aatomid kahemõõtmelisse struktuuri.

Ladudes kahemõõtmelised kihid üksteise peale saame kolmemõõtmelise sõlmpunktide moodustunud kujundi, mida nimetatakse ühisrakuks. **Ühisrakk** on vähim hulk sõlmpunkte, mille kordudes moodustub kristall. Kristalli saab moodustada, kui laduda üksteise peale suur hulk ühisrakke. Tahkise ühisrakk on määratud kihitüübiga (ruut või tihedalt pakitud), viisiga kuidas järgmine kiht on eelmise peale asetunud ja kordinatsiooni arvuga iga sõlmpunkti jaoks (sfääride arv, mis puutub ühte sfääri).

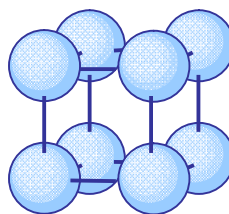
### Primitiivne (lihtne) kuubiline struktuur (cP)

Kui asetada teine ruutjada esimese otse esimese peale siis tekib “lihtne kuubiline” struktuur. Tekkiva ühikraku lihtne “kuubiline” väljanägemine (joonis 2a) on see, mille põhjal on tuletatud nimetus selle kolmemõõtmelisele struktuurile. Pakkimisviisi sümboliseeritakse tihti kui: “AA”, tähed viitavad kihtide korraldusele, alustades alumisest kihist. Iga sõlmpunkti kordinatsiooniarv on kuus. See ilmneb siis, kui uurida külgnevaid ühisrakke (joonis 2b). Ühisrakk joonisel 2b näib omavat kaheksat külgnevat kera, sellest hoolimata on kerade koguarv ühisrakus 1 (ainult 1/8. igast kerast on tegelikult ühisraku sees). Ülejäänud 7/8. igast tipusfäärist asub 7 ülejäänud külgneva ühisraku sees.



Joonis 2a.

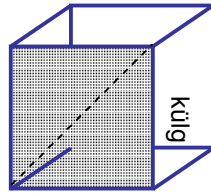
Ruut jada kihid



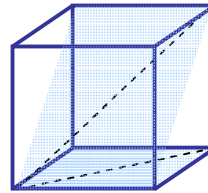
Joonis 2b.

Lihtne kuubiline str.

Joonisel 2b nähtav märkimisväärne vahe sfääride vahel on eksitav: kristallvõre sõlmpunktid tahkistes puutuvad üksteist. Näiteks, kahe külgneva metalli aatomi keskpunktide vaheline kaugus on võrdne nende raadiuste summaga. Vaadake uuesti joonist 2b ja kujutage ette nagu külgnevad aatomid puudutaksid üksteist. Ühisraku äär on sellisel juhul võrdne  $2r$  (kus  $r$  on aatomi või iooni raadius) ja tahu diagonaali väärtuse  $r$  funktsioonina saab leida kasutades Pythagorase teoreemi ( $a^2 + b^2 = c^2$ ) parema kolmnurga, mis koosneb kahest servast ja külgdiagonaalist (Joonis 3a), peal. Kasutades uuesti teoreemi servast, külgdiagonaalist ja ruumidiagonaalist moodustunud kolmnurga peal saame ruumidiagonaali avaldada  $r$  funktsioonina (Joonis 3b). Vähesed metallid on omaks võtnud, selle ebaefektiivse ruumikasutuse tõttu, lihtsa kuubilise struktuuri. Kristallilise tahkise tihedus on seotud selle “pakkimise efektiivsusprotsendiga”. Pakkimise efektiivsus lihtsa kuubilise struktuuri korral on ainult ligi 52%. (48% tühja ruumi!)



Joonis 3a.



Joonis 3b.

Kuidas leiaksid ühisraku ruumala ja aatomite hulga ühisrakus?

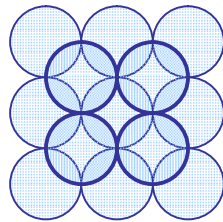
$$\% \text{ pakkimise efektiivsus} = PE = \frac{\text{aatomite hulk ühisrakus}}{\text{ühisraku ruumala}} \cdot 100\%$$

Näiteks,

$$PE(cP) = \frac{8 \left( \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{(2r)^3} \cdot 100\% = 52\%$$

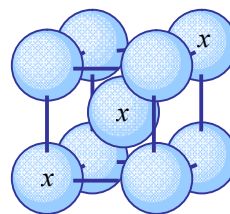
### Ruumtsentseeritud kuubiline struktuur (cI, bcc)

Efektiivsemalt pakitud kuubiline struktuur on “ruumtsentseeritud kuubiline” (bcc-body centered cubic). Esimene kiht ruutjadast on laienenud natukene igas suunas. Teine kiht on tõstetud nii, et selle sfäärid on end sisse seadnud eelmise kihi vahedes (Joonis 4a,b). Seda korduvat kihtide vaheldumist sümboliseeritakse tihti kui “ABA”. Nagu joonisel 2 on ka joonisel 4 nähtav märkimiväärne vahe sfääride vahel eksitav: bcc tahkistes on sfäärid tihedalt pakitud ja puutuvad üksteist mööda peadiagonaali. Bcc struktuuris on pakkimis efektiivsus umbes 68%. Kordinatsiooniarv ühe aatomi jaoks on 8.



Joonis 4a.

Ruut jada kihid



Joonis 4b.

bcc

Mitu aatomit on kokku ühisrakus bcc struktuuri korral?

Ühisrakk joonisel 4b näib omavat üheksat külgnevat kera, sellest hoolimata on kerade koguarv ühisrakus 2 (1/8. igast külgerast + 1 tsentrist).

Joonista diagonaal, mis ühendab kolme x-ga tähistatud aatomit joonisel 4b. Oletades, et “x”-ga märgitud aatomid on ühe suurusega, tihedalt pakitud ja puutuvad üksteist, siis mis on selle ruumidiagonaali väärtus  $r$ (raadius)-i funktsioonina? Leia raku serv ja ruumala  $r$ -i funktsioonina. Arvutage PE(cI).

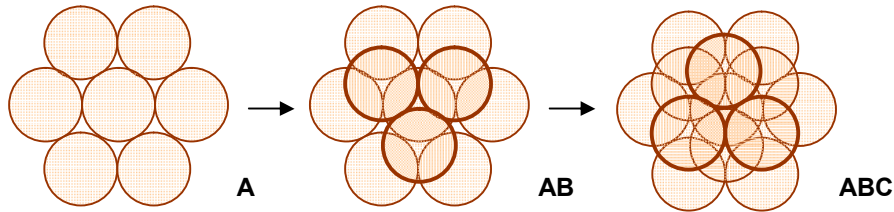
$$\sqrt{\left(\sqrt{R^2 + R^2}\right)^2 + R^2} = 4r \Rightarrow R = \frac{4}{\sqrt{3}} r$$

$$V(cI) = R^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$$

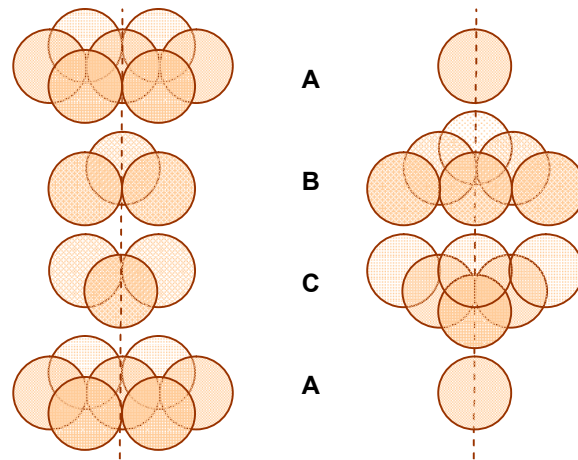
$$PE(cI) = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{64}{\sqrt{27}}\right) r^3} \cdot 100\% = 68\%$$

## Tihedamailt pakitud kuubiline (cF, ccp)

Tihedamailt pakitud kuubiline (ccp-cubic closest packed) struktuur tekib, kui laduda üksteise peale tihedalt pakitud jadad. Teise kihi sfäärid asuvad pooltes esimese kihi tühjades kohtades. Kolmanda kihi sfäärid asuvad täpselt esimese kihi ülejäänutes tühjades kohtades, samal ajal kui nad asuvad ka teise kihi pooltes tühjades kohtades. Nende kihtide kordumist võib sümboliseerida "ABC" (Joonised 5 ja 6). Ccp struktuuris on aatomi koordinatsiooniarv 12 (kuus lähimat naabrit pluss veel kolm aatomit üleval ja all asuvatest kihtidest), ja selle pakkimiseefektiivsus on 74%.

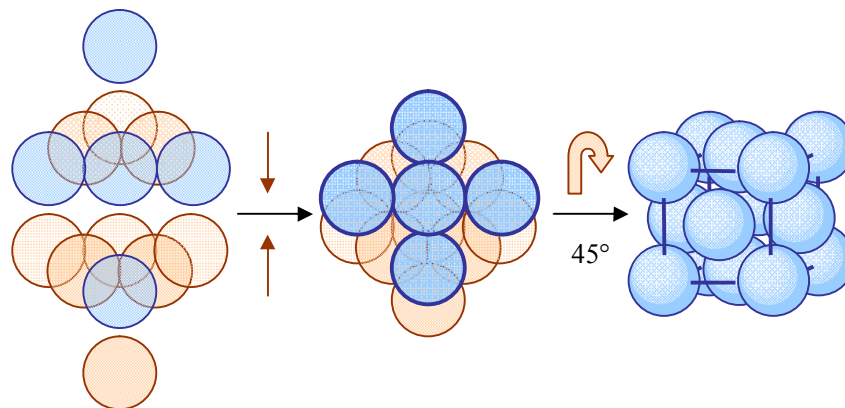


**Joonis 5:** Tihedalt pakitud jadade üksteise peale asetamine. Esimene ja kolmas kiht on näidatud heledate sfääradena; teine kiht tumedate sfääradena. Teise kihi sfäärid asuvad esimese kihi vahedes. Kolmanda kihi sfäärid asuvad teise kihi vahedes.

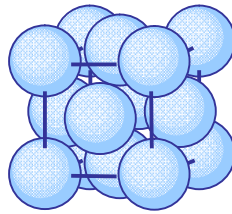


**Joonis 6a ja 6b:** Kaks vaadet kuubilisele tihedamailt pakitud struktuurile.

Kui nihutada tihedamailt pakitud kuubilist struktuuri  $45^\circ$  siis saab vaadata tahktsentreeritud kuubilist (fcc-face centered cube) ühisrakku (Joonis 7). Fcc ühisrakul on 8 tipuaatomit ja üks aatom igal tahul. Tahu aatomid on jagatud kõrval asuva ühisrakuga, nii et igas ühisrakus on  $\frac{1}{2}$  tahu aatomist. Aatomid tahktsentreeritud kuubilises ühisrakus puutuvad üksteist mööda tahudiagonaali (Joonis 8).



**Joonis 7:** Tahktsentreeritud kuubiline ühisrakk tekib, kui lõigata diagonaaltasand läbi ccp struktuuri ABCA pakkimisviisi. Ühisrakus on 4 aatomit ( $\frac{1}{8}$  igast nurga aatomist ja  $\frac{1}{2}$  igast tahu aatomist).



**Joonis 8.**

fcc

Mis on serva, tahudiagonaali ja ruumidiagonaali pikkused ja tahksentreeritud kuubilise ühistraku ruumala, raadiuse funktsioonina? Arvutage PE(cF).

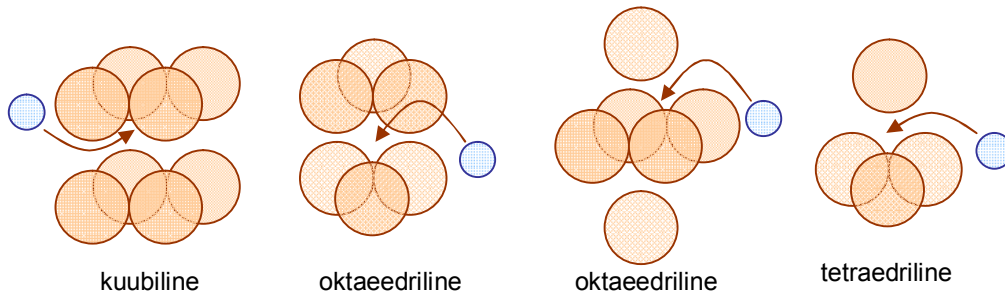
$$\sqrt{R^2 + R^2} = 4r \Rightarrow R = \frac{4}{\sqrt{2}}r$$

$$V(\text{cF}) = R^3 = \frac{64}{2\sqrt{2}}r^3$$

$$\text{PE}(\text{cF}) = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{64}{\sqrt{8}}\right)r^3} \cdot 100\% = 74\%$$

### Ioonilised tahkised

Ioonilises ühendites saab suuremast ionist võre sõlmpunktide sfäärid, mis on ühistraku raamistikuks. Väiksemad ionid on end sisse seadnud lohkudes (aukudes) suuremate ionide vahel. On olemas kolme tüüpi auke: “kuubiline”, “oktaedriline” ja “tetraedriline”. Kuubilised ja oktaeedrilised augud tekivad ruutjadade struktuurides; tetraedriline augud ilmnevad tihedalt pakitud jadade struktuurides (Joonis 9).



**Joonis 10:** Augud ioonilistes kristallides on pigem nagu lohud tihedalt pakitud ionide vahel. Väiksemad ionid mahuvad neisse aukudesse ja on ümbritsetud vastupidise laenguga suuremate ionidega.

Kumb on tavaliselt suurem-kas katiooni või anioon? Kuidas saab iooni suurust ennustada kasutades perioodilisus tabelit? Mis on iooni koordinatsiooniarv tetraedriline augus? Oktaedriline? Kuubilises?

Tekkiva augu tüüp ioonilises tahkises oleneb suuresti väiksema iooni raadiuse ja suurema iooni raadiuse suhtest ( $r_{\text{väiksem}}/r_{\text{suurem}}$ ). (Tabel 1)

**Tabel 1:** Raadiuste suhe ja augu tüüp

Augu tüüp	Raadiuste suhe
Tetraedriline	0.225–0.414
Oktaedriline	0.414–0.732
Kuubiline	0.732–1.000