

## § 137. KRISTALLILISE OLEKU ERIOMADUSED

Enamik looduses esinevaid tahkeid kehi on kristallilise ehitusega. Nii näiteks on peaaegu kõik mineraalid ja metallid tahkes olekus kristallid.

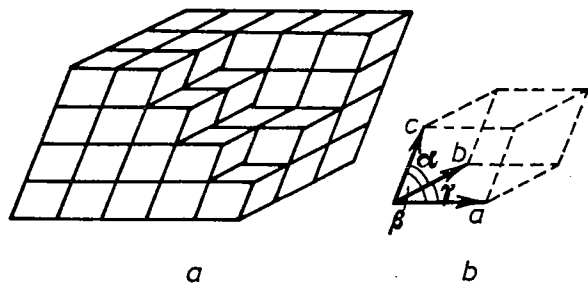
Kristallilise oleku iseloomulik joon, mis eraldab teda vedelast ja gaasilisest olekust, on tema anisotroopsus, s.o. mitmete füüsikaliste (mehaaniliste, soojuslike, elektriliste, optiliste) omaduste sõltuvus sihist.

Kehi (keskkondi), mille omadused on kõikides suhtes ühesugused, nimetatakse isotroopseteks. Isotroopsed on peale gaaside veel vedelikud (väheste eranditega) ning amorfsed tahked kehad. Viimased on tegelikult allajahutatud vedelikud (vt. § 149).

Kristallide anisotroopsus on tingitud nende koostisosakeste (aatomite või molekulide) korrapärasest asetusest.

Osakeste korrapärane asetus avaldub ka kristallide väliskujus. Kristalle piiravad tasased tahud, mis lõikuvad mingi kindla, antud kristallidele omase nurga all. Kristallid lõhestuvad kergesti mööda teatud tasapindu, mida nimetatakse kristalli lõhenemispindadeks.

Anisotroopsus ja geomeetrilise kuju korrapära ei avaldu sageli sel põhjusel, et kristallilised kehad esinevad harilikult polükristallidena, s.o. suurest hulgast korrapäratult orienteeritud väikestest kristallikestest koosnevate konglomeraatidena. Polükristallides esineb anisotroopsus ainult iga väikese kristalli-



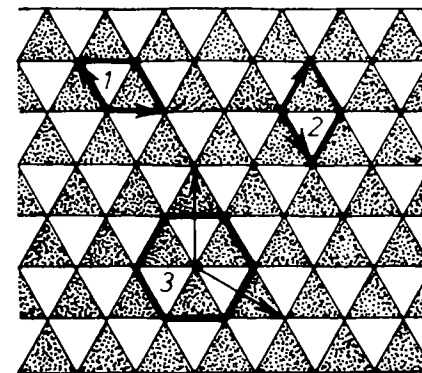
Joon. 303

kese ulatuses, keha tervikuna aga nende kristallikeste korrapäratu orientatsioonitõttu anisotroopne ei ole.

Teatud tingimustes on võimalik iga aine sulandist või lahusest kasvatada üksikuid suuri monokristalle. Mõne mineraali monokristalle võib esineda looduses.

Osakeste korrapärane asetus kristallis tähendab seda, et aatomid (või molekulid) paiknevad geomeetriselt korrapärase ruumvõre sõlmedes. Kogu võre saab üles ehitada ühest struktuurielemendist — elementaarrakust, korrates seda kolmes erinevas suunas (joon. 303, a). Raku servi  $a$ ,  $b$  ja  $c$  nimetatakse kristalli ühiknihutusteks.

Elementaarrakk on rööptahukas, selle servadeks on vektorid  $a$ ,  $b$  ja  $c$ , mille moodulid määravad vastava ühiknihutuse. Seda rööptahukat iseloomustavad peale servade  $a$ ,  $b$ ,  $c$  veel nende vahelised nurgad  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (joon. 303, b). Suurused  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ja  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  määravad üheselt elementaarraku ning neid nimetatakse võre parameetriteks.



Joon. 304

Kristalli struktuurielemendi — ühikraku — võib valida mitmel viisil, nagu näidatud joonisel 304 tasapinnalise struktuuri varal. Seina võib katta vaheldumisi tumedate ja heledate kolmnurksete plaatidega raku kordamisega kahes suunas (vt. näiteks rakke 1, 2 ja 3; nooltega on näidatud raku kordamise suunad). Neile rakudele on iseloomulik see, et nad sisaldavad minimaalse hulga struktuurielemente (ühe heleda ja ühe tumeda plaadi). Ühikraku, mis sisaldab minimaalse arvu kristallilise aine keemilist koosseisu iseloomustavaid aatomeid (näiteks üks hapniku- ja kaks vesinikuaatomit jääkristallides) nimetatakse elementaarrakuks. Tavaliselt vaadeldakse aga elementaarraku asemel ühikraku, mis koosneb suuremast aatomite hulgast, kuid

on sama sümmeetriaga nagu kogu kristall. Joonisel 304 kujutatud tasapinnaline struktuur ühtib iseenesega, kui seda pöörata  $120^\circ$  võrra suvalise temaga risti oleva ning plaadi tippu läbiva telje ümber. Samasugune omadus on ka rakul 3. Rakud 1 ja 2 on madalama sümmeetriajärguga: nad ühtivad iseenesega pärast  $360^\circ$ -kraadist pöört.

### § 138. KRISTALLIDE KLASSIFIKATSIOON

Kristallivõred võivad olla erineva sümmeetriaga. Kristallivõre sümmeetria all mõistetakse võre omadust ühtida iseenesega mõningate ruumiliste ümberpaigutuste tulemusena.

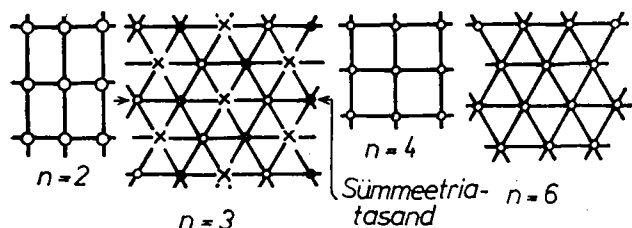
Igale võrele on omane kõigepealt kulgsümmeetria, s.t. võre ühtib iseenesega vastavas suunas toimunud ühiknihutuse tulemusena.<sup>1</sup> Teistest sümmeetrialiikidest nimetagem sümmeetriat mõningate telgede ümber pöördumise suhtes ning peegelsümmeetriat teatud tasapindade suhtes.

Kui võre ühtib iseenesega pööramisel ümber teatud telje nurga  $2\pi/n$  võrra (järelikult ühtib ta iseenesega ühel täispöördel  $n$  korda), siis nimetatakse seda telge  $n$ -ndat järku sümmeetriateljeks. On võimalik tõestada, et peale triviaalse esimest järku sümmeetriatelje on võimalikud veel vaid teist, kolmandat, neljandat ja kuuendat järku sümmeetriateljed. Niisuguseid telgi omavad struktuurid on skemaatiliselt kujutatud joonisel 305 (valgete ringikestega, mustade ringikestega ja ristikestega on märgitud eri liiki aatomid).

Tasandeid, millelt peegeldatuna võre ühtib iseenesega, nimetatakse sümmeetriatasandeks. Sümmeetriatasandi näide on toodud samuti joonisel 305.

Peale vaadeldud sümmeetriatelgede ja -tasandite esineb ka teisi sümmeetriaelemente, mille vaatlemisse me siin ei süvene.

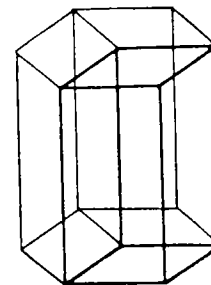
Kristallivõrel on reeglina mitu sümmeetriaelementi, kuid mitte



Joon. 305

<sup>1</sup> Võre sümmeetria uurimisel ei võeta arvesse kristalli lõplikke mõõtmeid, vaid võre loetakse lõpmatuks.

igasugune sümmeetriaelementide kombinatsioon pole võimalik. Väljapaistev vene teadlane J. Fjodorov näitas, et on võimalik 230 sümmeetriaelementide kombinatsiooni, neid hakati nimetama ruumilisteks rühmadeks. Need 230 ruumilist rühma jagunevad sümmeetriatunnuste järgi 32 klassiks. Lõpuks jaotatakse kõik kristallid veel ühikraku kuju järgi seitsmeks kristallograafiliseks süsteemiks (ehk süngooniaks), millest igaüks sisaldab mitu sümmeetriaklassi.



Joon. 306

Sümmeetria kasvu suunas reastuvad kristallograafilised süsteemid alljärgnevalt.

1. Trikliinne süsteem, milles  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Elementaarrakk on kaldnurkne rööptahukas.

2. Monokliinne süsteem. Kaks nurka on täisnurgad, kolmas (tavaliselt valitakse selleks nurk  $\beta$ ) on täisnurgast erinev. Järelikult,  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ . Elementaarrakk on püstprisma, mille aluseks on rööpkülik.

3. Rombiline süsteem. Kõik nurgad on täisnurgad, kõik servad on erinevad:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Elementaarrakuks on risttahukas.

4. Tetragonaalne süsteem. Kõik nurgad on täisnurgad, kaks serva on võrdsed:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Elementaarrakk on püstprisma, mille aluseks on ruut.

5. Romboedriline (ehk trigonaalne) süsteem. Kõik servad on võrdsed, kõik nurgad on võrdsed, kuid mitte täisnurgad:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Elementaarrakk on diagonaali suunas kokkusurutud või väljavenitatud kuup.

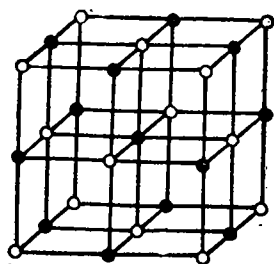
6. Heksagonaalne süsteem. Servad ja nurgad vastavad tingimustele:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ . Kui panna kolm elementaarraku kokku nii, nagu kujutatud joonisel 306, tekib korrapärane kuuetahtuline prisma.

7. Kuubiline süsteem. Kõik servad on võrdsed, kõik nurgad täisnurgad:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Elementaarrakk on kuup.

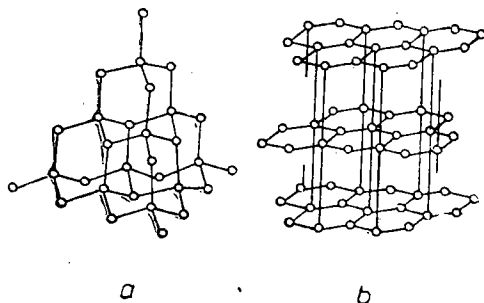
### § 139. KRISTALLIDE FÜSIKALISI TÕUPE

Olenevalt kristallivõre sõlmedes paiknevate osakeste ning nende vahel valitsevate jõudude iseloomust eristatakse nelja kristallivõre tüüpi ning vastavalt sellele nelja tüüpi kristalle.

1. Ioonkristallid. Kristallivõre sõlmedes paiknevad vastandmargiliselt laetud ioonid. Nende vahel valitsevad enamasti elektrostaatiliselt (kulonilised) jõud. Sidet, mille põhjustavad vastandmargiliselt laetud ionide vahel mõjuvad elektrostaatiliselt tõmbejõud, nimetatakse heteropolaarseks (ehk



Joon. 307



Joon. 308

iooniliseks) sidemeks. Tüüpiline näide ionkristallidest on joonisel 307 kujutatud keedusool ( $\text{NaCl}$ ). Selle võre on kuubiline. Valgete ringikestega on kujutatud positiivsed naatriumi ioonid, mustade ringikestega negatiivsed kloori ioonid. Nagu jooniselt näha, on antud märgigaiooni otsesed naabrid temaga vastandmärgilised. Gaasilises olekus koosneb  $\text{NaCl}$  molekulidest, milles on ühinenud paarikaupa naatriumi ja klooriioon. Molekuli moodustav  $\text{Na}$  ja  $\text{Cl}$  ioonide kombinatsioon pole kristallis enam iseisev üksus. Ioonkristall ei koosne mitte molekulidest, vaid ioonidest. Kogu kristalli tervikuna võib vaadelda kui ühte hiiglaslikku molekuli.

2. Atomaarsed kristallid. Kristallivõre sõlmedes paiknevad neutraalsed aatomid. Sidet, mis ühendab neutraalseid aatomeid kristallis (ning samuti molekulis), nimetatakse homöopolaarseks ehk kovalentseks sidemeks. Vastastikuse mõju jõud on homöopolaarse sideme korral ka elektrostaatiline, kuid mitte kulonilise iseloomuga. Nende jõudude selektuse saab anda ainult kvantmehaanika abil.

Homöopolaarse sideme tekitavad elektronipaariid. See tähendab, et sideme loomisest aatomite vahel võtab osa üks elektron kummastki aatomist, järelikult on sellel sidemel suunatud iseloom. Heteropolaarse sideme korral mõjutabioon kõikid talle küllalt lähedal asuvaid ioone. Homöopolaarse sideme korral on mõju suunatud sellele aatomile, millega antud aatomil on ühine elektronipaar. Homöopolaarse sideme tekitamisest saavad osa võtta ainult valents-, s.o. aatomiga kõige nõrgemalt seotud elektronid. Kuna iga elektron saab kindlustada sideme ainult ühe aatomiga, siis sidemete arv, millest antud aatom osa võtta saab (s.o. naabrite arv, kellega aatom sidemes saab olla), on võrdne tema valentsiga.

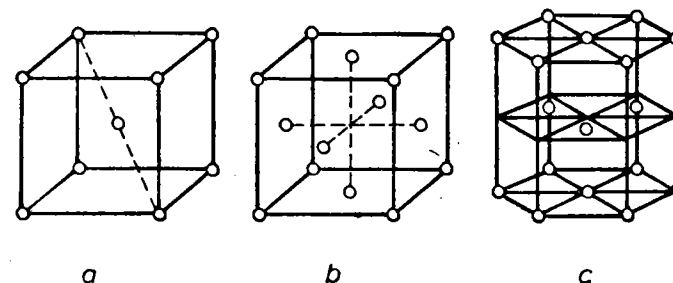
Tüüpilised atomaarsed kristallid on näiteks teemant ja grafiit. Need ained on keemilise iseloomu poolest identsed (koosnevad süsinikuaatomitest), kuid erinevad kristallilise ehituse poolest.

Joonisel 308, *a* on kujutatud teemandi võre, joonisel 308, *b* — grafiidi võre. Selle näite varal saab selgeks, kuidas mõjub kristalli struktuur aine omadustele.

Samasugune võre kui teemandil (teemanditüüpi võre) on ka tüüpilistel pooljuhtidel — germaaniumil ( $\text{Ge}$ ) ja ränil ( $\text{Si}$ ). Selles võres ümbritseb iga aatomit neli temast võrdsel kaugusel olevat naaberaatomit, mis asuvad korrapärase tetraeedri tippudes. Igaüks neljast kovalentsest elektronist kuulub seda aatomit ühe naaberaatomiga siduva elektronipaari koosseisu.

3. Metallilised kristallid. Kristallivõre kõikides sõlmedes paiknevad positiivsed metalli ioonid. Nende vahel liiguvad kaootiliselt (sarnaselt gaasimolekulidega) aatomitest ioonide tekkimisel eraldunud elektronid. Need on «tsemendi» osas, hoides koos positiivseid ioone; vastasel juhul laguneks kristallioonidevaheliste tõukejõudude mõjul. Samuti hoiavad ioonid elektrone antud kristalli piires ega lase neid kristallist lahkuda. Metalliliste kristallide võred kuuluvad enamikus kas ruumkesendatud kuubilisse (joon. 309, *a*), tahkkesendatud kuubilisse (joon. 309, *b*) või niinimetatud heksagonaalsesse tihetarindusvõre (joon. 309, *c*) tüüpi. Viimane on heksagonaalne võre, milles suhe  $c/a$  on võrdne  $\sqrt{8/3}$ . Tahkkesendatud kuubiline võre ja heksagonaalne tihetarindusvõre vastavad ühesuguste kerade tihedaimale pakkeviisile (tarindusele).

4. Molekulaarsed kristallid. Kristallivõre sõlmedes paiknevad teatud viisil orienteeritud molekulid. Molekulidevahelised sidemed kristallis on sama laadi kui jõud, mis põhjustavad reaalse gaasi omaduste erinevuse ideaalse gaasi omadustest. Sel põhjusel nimetataksegi neid van der Waalsi jõududeks. Molekulaarne võre esineb niisugustel ainetel nagu näiteks  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Seega on tavaline jää ning samuti niinimetatud kuiv jää (tahke süsinikdioksiid) molekulaarsed kristallid.



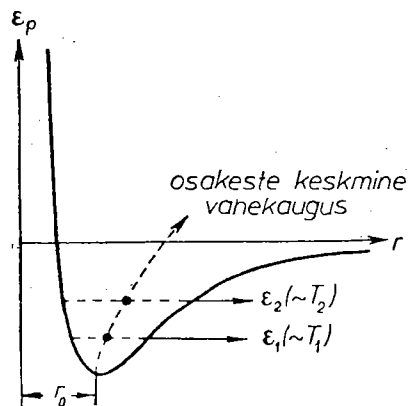
Joon. 309

## § 140. SOOJUSLIHKUMINE KRISTALLIDES

Kristallivõre sõlmed määravad osakeste tasakaaluasendid. Osakesed ise (ioonid, aatomid või molekulid) aga võnguvad pidevalt nende asendite ümber, kusjuures võnkumise intensiivsus kasvab temperatuuri tõusuga.

Väikeste vahekauguste puhul asenduvad kristalli moodustavate osakeste vahel mõjuvad tõmbejõud kauguse vähenedes väga kiiresti kasvavate tõukejõududega.<sup>1</sup>

Seega saab kahe mistahes osakese interaktsiooni kujutada potentsiaalikävera abil, nagu näidatud joonisel 310 (võrdle joonisega 264). Kõver on miinimumi suhtes ebasümmeetriline ja sel põhjusel on ainult väga väikese ulatusega võnkumised tasakaaluasendi ümber harmoonilised. Võnkeamplituudi kasvades (temperatuuri tõustes) hakkab üha tugevamini avalduma anharmoonilisus (s. o. võnkumiste erinevus harmoonilistest). Nagu näha jooniselt 310, tingib see osakeste keskmiste vahekauguste suurenemise ning järelikult kristalli ruumala kasvu. Nii seletatakse kristallide soojuspaisumist.



Joon. 310

## § 141. KRISTALLIDE SOOJUSMAHTUVUS

Osakeste asetus kristallivõre sõlmedes vastab nende vastastikuse potentsiaalse energia miinimumile. Osakeste nihkumisel tasakaaluasendist mistahes suunas tekib jõud, mis püüab viia osakest tagasi algasendisse, seetõttu hakkab ta võnkuma. Mistahes

<sup>1</sup> Ioonidevaheline mõju on palju keerulisem kui kahe punktlaengu interaktsioon.

sihis toimuvat võnkumist võib vaadelda kui kolme koordinaattelje sihis toimuvate võnkumiste superpositsiooni. Seega tuleb omistada igale osakesele kristallis kolm võnkumise vabadusastet.

Nagu selgitati paragrahvis 101, tuleb võnkumise iga vabadusastme kohta keskmiselt kaks korda  $kT/2$ , seega  $kT$  energiat ( $kT/2$  kineetilise ning  $kT/2$  potentsiaalse energia näol). Järelikult tuleb ühe osakese kohta (s. o. ühe aatomi kohta atomaarses kristallis, ühe iooni kohta metallilises võiioonkristallis)<sup>1</sup> keskmiselt  $3kT$  energiat. Kilomooli kristallilise aine energia leidmiseks tuleb ühe osakese energia korrutada kristallivõre sõlmedes olevate osakeste arvuga. Viimane on võrdne Avogadro arvuga  $N_A$  ainult lihtainete puhul. Niisuguse aine korral nagu näiteks NaCl on osakeste arv  $2N_A$ , sest kilomool NaCl sisaldab  $N_A$  naatriumi aatomit ning  $N_A$  kloori aatomit.

Kui piirduda lihtainete kirjeldamisega (seega atomaarsete ja metalliliste kristallide vaatlemisega), võime kirjutada kilomooli kristallilise aine siseenergia avaldise:

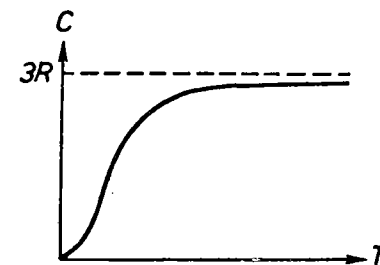
$$U_{km} = N_A 3kT = 3RT.$$

Siseenergia juurdekasv temperatuuri tõustes ühe kraadi võrra on (102.6) alusel võrdne isokoorige soojusmahtuvusega. Järelikult,

$$C_V = 3R \approx 25 \cdot 10^3 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}. \quad (141.1)$$

Et tahkete kehade ruumala muutub nende soojenemisel vähe, siis erinevad vähe ka nende isobaarilised ja isokoorige soojusmahtuvused, seega võib võtta  $C_p \approx C_V$  ning rääkida lihtsalt tahke keha soojusmahtuvusest.

Niisiis on valemi (141.1) järgi kõigi tahkete lihtainete kilomooli soojusmahtuvus ühesugune väärtusega  $25 \cdot 10^3 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}$ . See väide kannab Dulong'i-Petit' seaduse nime ning põhineb katsetulemustel. Seadus kehtib küllalt täpselt paljude ainete puhul toatemperatuuril. Kuid teemandid on ka toatemperatuuril ühe kilomooli soojusmahtuvus  $5,6 \cdot 10^3 \text{ J/(kmol} \cdot \text{K)}$ . Veel enam, tahkete kehade soojusmahtuvus sõltub temperatuurist. Sõltuvuse iseloomu kujutab graafik joonisel 311. Absoluutse nulli läheduses on kõikide kehade soojusmahtuvus võrdeline absoluutse temperatuuri kuubiga ning ainult küllalt kõrgel, igale ainele iseloomulikul temperatuuril hakkab kehtima seadus (141.1). Paljude kehade



Joon. 311

<sup>1</sup> Molekulaarsete kristallide korral on asi veidi keerulisem. Molekulide puhul esinevad peale kulgvõnkumiste veel torsioonvõnkumised ja aatomid võnguvad ka molekulide sees.

puhul on see õige juba toatemperatuuril, teemandi korral hakkab aga kehtima alles  $\sim 1000^\circ\text{C}$  juures.

Einsteini ja Debye loodud tahkete kehade soojusmahtuvuse range teooria arvestab kõigepealt võnkliikumise energia kvantiseloomu. Teiseks arvestab see teooria, et osakeste võnkumised kristallivõres pole sõltumatud. Tasakaaluasendist nihkunud osake tõmbab kaasa tema otseses läheduses paiknevaid osakesi. Tugeva interaktsiooni tõttu kristalliosakeste vahel levib ühe osakese võnkumisest tingitud häiritus teistele osakestele ning kristallis tekib kulgev laine. Jõudnud kristalli äärel, peegeldub laine sellelt. Otsese ja peegeldunud laine superpositsiooni tulemusena tekivad seisevlained. Tõkestatud keskkonnas peavad seisevlained rahuldama teatud tingimusi (niisuguseks tingimuseks võib olla näiteks nõue, et keskkonna piiril peab asuma lainepais). Need tingimused määravad seisevlainete võimalikud lainepikkused või nende võnkesagedused. On näiteks teada, et kahest otsast kinnitatud pillikeeles on võimalikud ainult niisugused seisevlained, mille pikkused  $\lambda$  rahuldavad tingimust  $l = n\lambda/2$ , kus  $l$  on keele pikkus,  $n$  — täisarv. Seega saab soojusliikumist kristallis kujutada kui diskreetse sagedusspektriga seisevlainete superpositsiooni.

Kristallide soojusmahtuvuse kvantteooria on heas kooskõlas eksperimendiandmetega; nii annab ta kõrgete temperatuuride jaoks avaldise (141.1).

§ 142. VEDELIKE EHITUS

Vedel olek, mis on gaasilise ja kristallilise oleku vahepealne, ühendab eneses nii gaasilise kui kristallilise oleku jooni. Nii on vedelikele samuti kui kristallilistele kehadele omane kindel ruumala, samal ajal aga võtab vedelik sarnaselt gaasiga anuma kuju, millesse ta on paigutatud. Edasi, kristallilisele olekule on iseloomulik osakeste (aatomite ja molekulide) korrapärane asetus, gaasides valitseb aga täielik kaos. Nagu röntgenograafilised uurimised näitavad, on vedelikud ka osakeste paigutuse poolest vahepealses olekus. Vedelikes täheldatakse nn. lähiskorda. See tähendab, et iga vedelikuosakese suhtes paiknevad tema naabrid korrapäraselt. Kuid osakesest eemaldumisega korrapära kahe- ning kaob küllalt kiiresti täielikult. Kristallides leiab aset kaugkord: osakeste korrapärane asetus mistahes osakese suhtes esineb suure ruumiosa ulatuses.

Lähiskorra olemasolu vedelikes lubab nimetada nende struktuuri kvaasikristalliliseks (kristallisarnaseks). Kaugkorra puudumise tõttu pole vedelikud (välja arvatud nn. vedelad kristallid) anisotroopsed, nagu see on omane osakeste korrapärase asetusega kristallidele.

Piklike molekulidega vedelikes esineb molekulide ühesugune orientatsioon suure ruumala ulatuses, millest on tingitud optiliste ja mõningate teiste omaduste anisotroopsus. Niisuguseid vedelikke hakati nimetama vedelateks kristallideks. Nendes on korrapärane ainult molekulide orientatsioon, molekulide vastastikune asetus aga, nagu tavalistes vedelikeski, kaugkorda ei ilmuta.

Vedelike vahepealse olekuga seletub ka nende omaduste erinev line keerukus, seepärast on vedela oleku teooria tunduvalt vähem välja arendatud kui kristallilise või gaasilise oleku teooria. Tänapäevani pole olemas lõplikku üldtunnustatud vedelike teooriat. Olulisi teeneid vedela oleku teooria loomisel on nõukogude teadlasel J. Frenkelil.

Frenkeli järgi on soojusliikumine vedelikes järgmise iseloomuga. Iga molekul võngub teatud aja mingi kindla tasakaaluasendi ümber. Aeg-ajalt molekuli tasakaaluasend muutub ja ta läheb hüppega uude asendisse, kusjuures hüppe ulatus on sama suurusjärku nagu molekuli mõõtmed. Seega nihkuvad molekulid küllalt aeglaselt, viibides osa aega teatud asendis. J. Frenkeli