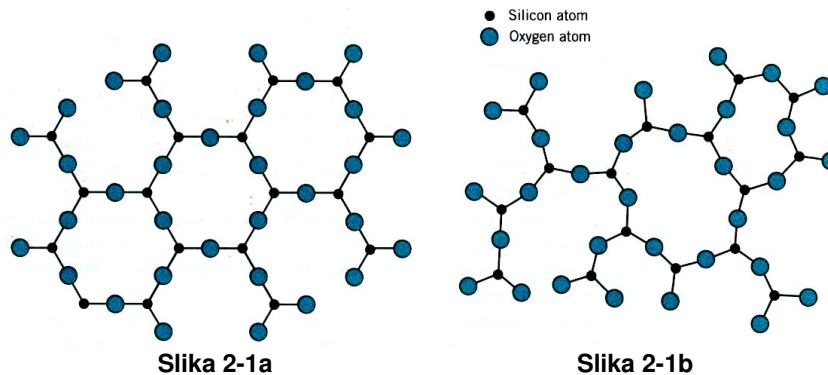


2. OSNOVE KRISTALNE STRUKTURE

2.1. Uvod

Prema strukturnom uređenju materijale dijelimo na dvije velike osnovne grupe, na kristalne i amorfne materijale, s time da se u praksi pojavljuju još t.z. kvazikristali i tekući kristali. Kristalni materijali se dalje dijele na monokristale i polikristale. Ovisno o veličini kristalita ili kristalnih zrna, polikristale dalje dijelimo u dvije velike grupe na mikrokristale i na nanokristale. Amorfni materijali mogu sadržavati veliki broj međusobno dobro spojenih amorfnih čestica nanoveličine i tada govorimo o nanoamornim materijalima. Već je u pogl. 1.3. *Povijest nanomaterijala* spomenuto da su kristalna i amorfna struktura dva stanja, u kojima se u praksi materijali najčešće pojavljuju. Međutim uslijed specifične strukture graničnih područja između nanokristala ili nanoamornih čestica, o tim područjima govorimo kao o trećem stanju materijala.

Karakteristično svojstvo svih materijala je svakako njihovo unutarnje uređenje, t.j. raspored susjednih atoma, odnosno skraćeno struktura koja može biti kristalna ili amorfna. Često se govori da je amorfna struktura ustvari zamrznuta struktura tekućine/taljevine. No detaljnija ispitivanja su pokazala da to baš nije tako i da slaganje atoma u amornim strukturama čak nije isto primjerice u slitinama i keramikama. Da bismo ovog trenutka dobili prvu predodžbu o razlici između amorfne i kristalne strukture pogledajmo dvodimenzijanski shematski prikaz amorfne i kristalne strukture na primjeru silicij dioksida SiO_2 (**slika 2-1**)



Na slici se uočavaju dvije vrste uređenja, uređenje dugog dosega (**sl. 2-1a**), karakteristično za kristalne materijale i uređenje kratkog dosega (**sl. 2-1b**), tipično za neke amorfne materijale. Iako su u obje strukture oko svakog Si atoma uvijek tri kisikova, odnosno oko svakog kisikovog dva silicijeva (uređenje kratkog dosega), pravilnu kristalnu strukturu vidimo samo na **sl. 2-1a** (uređenje dugog dosega).

Znači, osnovna bitna razlika između kristalnih i amornih materijala je u stupnju prostorne uređenosti atoma. U kristalima se raspored određenih osnovnih jedinica prostorno ponavlja, a u amornim tijelima ta je pravilnost samo djelomična ili je uopće nema. Razlika je zapravo samo u uređenosti. Uređenost amornih tijela se u principu povećava s vremenom. Međutim vrijeme kristalizacije je često tako dugačko (na temperaturama blizu sobne ili nižih od sobne) da se prijelaz u kristalnu strukturu praktički ne dešava. O amornim strukturama više ćemo govoriti u poglavlju o amornim materijalima.

Dakle, formiranjem čvrste faze atomi očitito moraju zauzeti određene položaje. Pitamo se da li su ti položaji strogo određeni ili su naprosto slučajni. Očito su strogo određeni, jer svaki element ili spoj uvijek u normalnim uvjetima kristalizira u istoj strukturi.

Da unutrašnjost materijala mora imati određenu pravilnost se već odavno naslućivalo, tako da ćemo u slijedećem poglavlju dati kratki povijesni pregled.

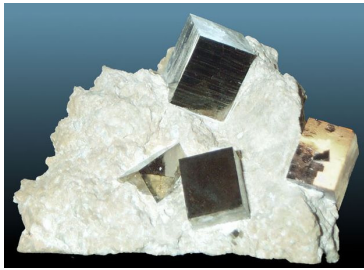
2.2. Povijest

Prije 18. stoljeća znanost o kristalima uglavnom se osnivala na makroskopskim promatranjima i klasifikaciji. Uočavalo se da priroda teži simetriji (čovjek, životinje, biljke, minerali) i počelo se naslućivati, da prekrasni vanjski heksagonski oblici snježnih pahuljica ili pravilni geometrijski oblici nekih minerala (**primjerice slika 2-1c: pirit FeS_2 ; slika 2-1d: kvarc SiO_2**), ustvari odražavaju vanjski prikaz nekog određenog pravilnog unutarnjeg uređenja, odnosno građe tih materijala pomoću određenih pravilnih osnovnih unutarnjih gradbenih jedinica-ciglica. Prekrasni simetrični oblici mnogih minerala nazvani su kristali i od tuda i potječe naziv kristali i kasnije kristalna struktura. Međutim, priroda unutarnjeg uređenja tih kristala bila je potpuna nepoznanica.

Prvi koji je pokušao povezati vanjski oblik kristala s unutarnjom strukturom bio je Johannes Kepler (poznatiji po Keplerovim zakonima), koji je 1611.g. napisao rad " *A New Year's Gift or the Six-Cornered Snowflake*" u kojem je pokušao pokazati kako se gustim slaganjem malih kuglica leda mogu dobiti šestero kutne snježne pahuljice, a nikada petero ili sedmerokutne. No, te svoje ideje nije pokušao proširiti na druge kristale.

Time se više pozabavio Robert Hook (poznatiji po Hookovom zakonu iz mehanike) koji je bio zadužen od Engleskog kraljevskog društva da reklamira korištenje optičkog mikroskopa i da na svakom sastanku društva prepriča nešto novo od svojih promatranja optičkim mikroskopom. Tako je i nastala njegova knjiga

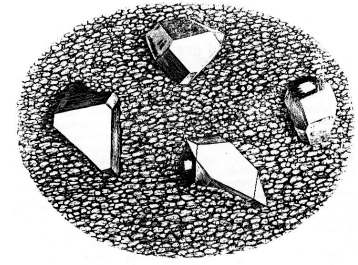
"*Micrographia*" (1665.g.), u kojoj je između ostalog opisao (i nacrtao) izgled komadića kristala kremenakvarca koje je promatrao na površini prelomljenog većeg komada kremenakvarca (**slika 2-2a**) uočivši razne oblike vanjskih ploha kao romb, kvadrat, pravokutnik, itd. Pokušao je objasniti da spomenuti geometrijski likovi nastaju slaganjem kuglica u male nakupine raznih geometrijskih oblika čineći osnovne gradbene jedinice-ciglice (**slika 2-2b**), koje onda slaganjem daju vanjski izgled kristala.



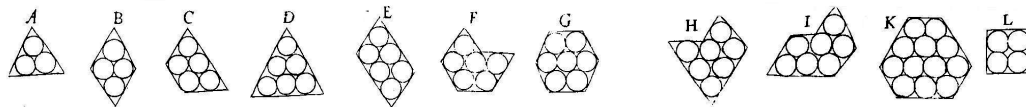
Slika 2-1c



Slika 2-1d



Slika 2-2a

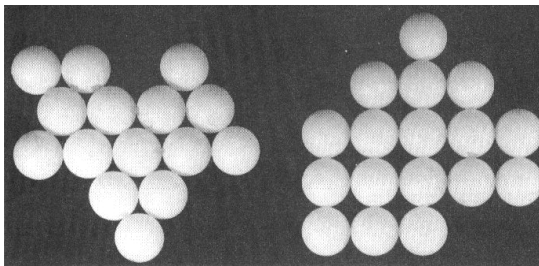


Slika 2-2b

Moralo je proći još više od 100 godina da bi se Hookove ideje o osnovnim gradbenim jedinicama ozbiljnije shvatile i to najprije po Francuzu René-Just Haüyju, koji je na osnovi vanjskih oblika minerala i jednostavnog lomljena minerala po ravninama paralelnim sa vanjskim plohamo zaključio da postoji "diskontinuirana unutarnja struktura materijala". 1781. g. formulirao je postojanje geometrijske jedinične ćelije/ciglice, koju je nazvao integralne molekule (na francuskom "molécule intégrantes") u obliku 6 osnovnih oblika ("parallelepipéd, rhombic dodecahedron, hexagonal dipyramid, right hexagonal prism, octahedron i tetrahedron") pomoću kojih se mogu sagraditi kristali različitih vanjskih oblika. Dakle za Haüyja možemo smatrati da je utvrdio vezu između unutarnjeg uređenja i vanjskog izgleda kristala. Ako sada interpretiramo Hookove kuglice kao atome odnosno ione, dobivamo direktnu predodžbu (recept) kako se može izgraditi najjednostavnija kristalna struktura. Kod toga trebamo jednostavno ne razmišljati, da li je atom ioniziran ili ne, koja su njegova kemijska ili fizička svojstva, već jednostavno uzeti da promjer kuglica predstavlja razmak između atoma u modelu "krutih kuglica" gdje se slaganjem kuglica stvara struktura.

Promatrajući Hookove ciglice uočavamo da sve, osim ciglica pod slovom L, imaju isto unutarnje slaganje (t.z. gusto heksagonsko slaganje), dok ciglica L ima kvadratično slaganje, u kojem su atomi manje gusto složeni i između kuglica postoji prazan prostor, što se još bolje uočava na **sl. 2-3b**.

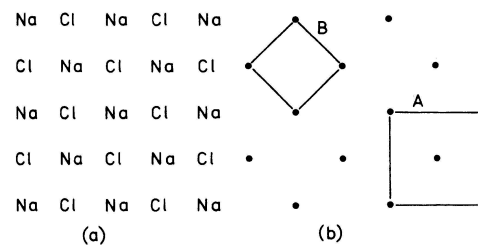
Slika 2-3 je dobar primjer gdje se vidi da se različito pravilno unutarnje uređenje (slaganje atoma), kao heksagonsko na **sl. 2-3a**, odnosno kvadratno na **sl. 2-3b**, ne mora uočavati na vanjskom izgledu kristala.



a

Slika 2-3

b



Slika 2-4

Radi lakšeg razumijevanja daljnjeg teksta definirajmo nekoliko pojmova. Ako bismo na **sl. 2-3** središta kuglica označili s točkom i ostavili na crtežu samo točke, dobili bismo nešto što zovemo kristalna odnosno prostorna rešetka (mrežica), a točke zovemo čvorovi kristalne rešetke ("lattice point"). Uočimo da tako definiran čvor kristalne rešetke može sadržavati više atoma. Bitno je da je raspored atoma u svakom čvoru potpuno identičan i zove se baza ili strukturni motiv. Konkretno, na **sl. 2-4a** imamo dvodimenziju kristalnu strukturu NaCl, strukturni motiv je par atoma/iona Na-Cl, a odgovarajuće kristalna rešetka je na **sl. 2-4b**. Pri tome nije bitno stavljamo li te točke/čvorove kristalne rešetke na mjesto klora, na mjesto natrija, ili između njih. Bitno je da se dosljedno pridržavamo jednom odabranog načina određivanja položaja čvora rešetke. U jednom tako definiranoj kristalnoj rešetki, jednostavno je odabrati pogodnu "ciglicu" (jediničnu ćeliju) pomoću koje slaganjem u prostoru dobivamo prostornu rešetku. Odmah vidimo da odabir "ciglice" nije jednoznačan, već ih možemo definirati više ("ciglice" A i B na **sl. 2-4b**).

Ako se pokuša pomoću čvorova kristalne rešetke složiti razne trodimenzijske ciglice (prostorne geometrijske likove), odnosno jedinične ćelije, onda se brzo dođe do zaključka da je broj mogućih kombinacija ograničen, odnosno da postoje samo sedam geometrijski različitih jediničnih ćelija (7 kristalnih sustava), dodatno svrstanih u 14 Bravaisovih prostornih rešetki. Kako jedinične ćelije pokazuju određenu simetriju (s obzirom na rotaciju, refleksiju, itd.) omogućava se njihovo daljnje svrstavanje u 32 kombinacije koje se zovu točkaste grupe ili kristalni razredi. Zadnji korak sastoji se u uključivanju u razmatranje elemenata simetrije unutar strukturnog motiva (odnosno rasporeda atoma u svakom čvoru kristalne rešetke) što zahtijeva uvođenje dodatnih operacija simetrije (primjerice translacije) čime se dolazi do 230 mogućih kombinacija, koje se zovu prostorne grupe.

Prvi koji je pokušao sistematski prebrojiti sve moguće kombinacije prostornih rešetki bio je Nijemac Moritz Ludwig Frankenheim, koji je 1835. g. predložio 15 mogućih kombinacija. Na njegovu nesreću dvije su bile identične. Prema dvodimenzijском primjeru na **sl. 2-4b** to bi značilo kao da su A i B dvije različite rešetke, a ustvari su samo dva moguće oblika jedinične ćelije jedne te iste prostorne rešetke. To je prvi uočio Francuz August Bravais i 1848.g. zaključio da postoji samo 14 mogućih prostornih rešetki i koje se danas po njemu zovu Bravaisove prostorne rešetke.

No i prije toga je J.F.C. Hessel 1830. godine prvi pokazao da u kristalima mogu postojati osi simetrije samo drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda i da uzimajući u obzir simetriju kristala, sve prostorne rešetke se mogu svrstati u 32 razreda što baš i nije bilo prihvaćeno za vrijeme njegova života, već kasnije.

Nijemac Leonhhard Sohncke je, neovisno o drugima, detaljnije proučavao mogući raspored čvorova s identičnom okolinom (motiv) ali uz postojanja različite orijentacije u čvorovima, i prvi je uveo oznake za vijčane osi simetrije i ravnine simetrije s klizanjem, te je 1897.g. objavio da postoji 65 takovih mogućnosti odnosno 65 prostornih grupa (Sohncke-ove prostorne grupe).

Rus E.S. von Fedorov je počeo proučavati prostorne grupe 1879.g. istovremeno pišući knjigu *The Elements of Configurations*, koju je objavio 1891.g. No već od 1890.g. su njegovi rezultati o broju 230 prostornih grupa kružili među kristalografima kao kopije, te je kopije dobio u ruke i Poljak A. Schoenflies. Schoenflies je poznavao rad Sohncke-a te je za određivanje prostornih grupa uveo dodatno i operacije simetrije rotacija-refleksija i inverznu os čime je dobio još 165 prostornih grupa, što je sa 65 Sohncke-ovih grupa ukupno iznosilo 230. Rezultate je objavio u knjizi *Kristallsysteme und Kristallstruktur*, 1891.g., nekoliko mjeseci nakon što je von Fedorov objavio svoje rezultate.

Bilo bi nepravедno ne spomenuti Engleza W. Barlowa koji je na osnovi radova Bravais-a i Sohncke-a neovisno došao do 230 prostornih grupa, no objavio je rezultate 1894.g., tri godine nakon Fedorova.

Treba napomenuti da se na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće već počelo naslućivalo da se unutarnje uređenje ne mora nužno uočavati na vanjskom izgledu (primjerice metali i slitine), no tek primjenom rentgenske difrakcije (Max von Laue, 1912.g.) definitivno se ustvrdilo da se većina materijala nalazi u kristalnom stanju i da se unutarnje uređenje ne mora odražavati na vanjski izgled.

Međutim što se tiče određivanja strukture, rezultati Fedorova, Schoenfliesa i Barlowa prolazili su godinama neprimjetno, čak i u prvim godinama strukturne analize pomoću rentgenske difrakcije, vjerojatno najviše uslijed vrlo neprikladnog i teško razumljivog opisivanja prostornih grupa.

To se promijenilo tek nakon što su Nijemac C. H. Hermann i Francuz C. Mauguin neovisno jedan o drugome predložili pojednostavljeno i lako razumljivo opisivanje elemenata simetrije i prostornih grupa i od 1933.g. rezultate počeli objavljivati zajedno s još nekoliko suradnika u *International Tables*. Opisivanje prostornih grupa pod nazivom Hermann-Mauguinovi simboli prostornih grupa koristi se i danas.

Grana znanosti koja se bavi metodama istraživanja kristalne strukture kao istraživanjima samih kristala zove se kristalografija*.

C. Hammond : *The Basic of Crystallography and Diffraction*, International Union of Crystallography, Book series, Oxford University Press, 1998.

J.L. Hodeau, R. Guinebretiere, *Crystallography : past and present*, Applied Physics A 89 (2007) 813-823.

<http://mineral.galleries.com>; <http://webmineral.com>; <http://www.mineraltown.com>

2.3. Idealna kristalna rešetka

2.3.1. Bravaisova rešetka, jedinična i primitivna ćelija

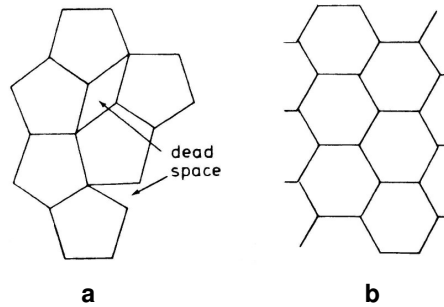
Kad se razmatraju svojstva kristalne rešetke, smatramo, da za razliku od realnih kristala, koji uvijek sadrže određeni broj strukturnih pogrešaka ili defekata, imamo posla s idealnom konstrukcijom napravljenu slaganjem takvih osnovnih ciglica-jediničnih ćelija da se popuni prostor a da se bilo gdje ne pojavi prazno mjesto (**slika 2-5a**). Tvorevinu na **slici 2-5b** zovemo idealni kristal odnosno idealna rešetka. Time smo došli do prve od dviju ekvivalentnih definicija idealne odnosno Bravaisove rešetke:

A) *Bravaisova rešetka je beskonačni raspored diskretnih točaka s međusobnim rasporedom i orijentacijom takvim da okolina bilo koje točke uvijek izgleda potpuno jednako bez obzira iz koje se točke promatra.*

Pogledajmo sada malo detaljnije primjer dvodimenzijskog beskonačnog idealnog rasporeda diskretnih točaka/čvorova rešetke (**slika 2-6**).

* Zanimljiva je činjenica da se od prve upotrebe riječi kristalografija ("crystallography") znanstvenici spore oko te riječi pokušavajući naći neku drugu primjereniju, ali za sada bez uspjeha.

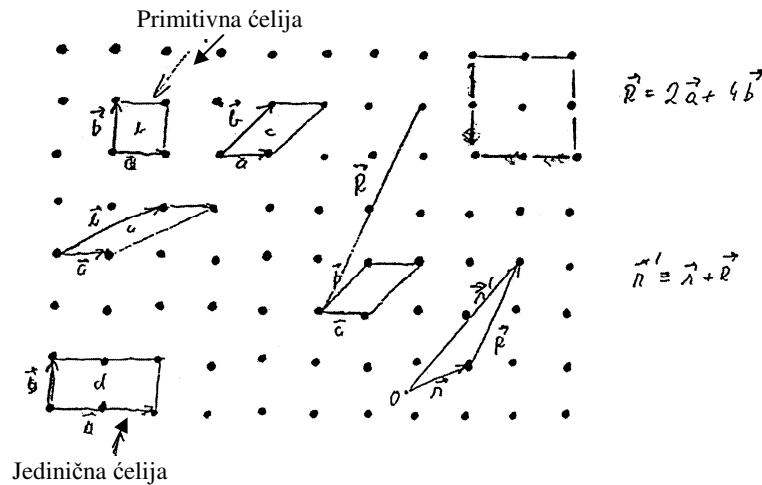
Pomoću nekomplanarnih (jediničnih ili osnovnih) vektora **a** i **b** možemo definirati razne strukturne jedinice/ciglice, koje općenito nazivamo neprimitivne jedinične ćelije ("non-primitive unit cell", ili kratko "unit cell"). Koriste se još i nazivi elementarna ćelija, konvencionalna/uobičajena jedinična ćelija ili jednostavno jedinična ćelija. Pomoću odabrane jedinične ćelije možemo mnogobrojnim ponavljanjem/slaganjem u



Slika 2-5

a) Prostor je nemoguće popuniti slaganjem dvodimenzionalne jedinične ćelije u obliku peterokuta (pojavljuje se nepopunjen prostor ili prazan prostor ("dead space"); ponekad se takva prazna mjesta zovu i frustracije ("frustrations").

b) Potpuno popunjen prostor slaganjem dvodimenzionalne jedinične ćelije u obliku šesterokuta (nema praznih mjesta/frustracija).

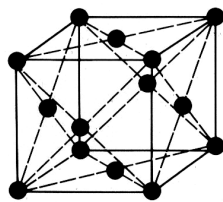


Slika 2-6

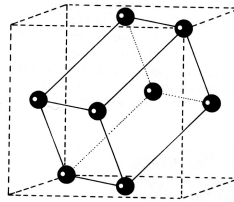
prostoru izgraditi beskonačnu prostornu rešetku. Jediničnu ćeliju najmanjeg volumena zovemo primitivna ćelija, a vektore primitivnim vektorima.

Na **slici 2-6** imamo nacrtano nekoliko primitivnih ćelija (primjerice ćelije *a*, *b* i *c*) i dvije jedinične ćelije (primjerice ćelija *d*). Uočimo da izbor ni jedinične ni primitivne ćelije nije jednoznačan. No primitivna ćelija je ujedno i jedinična, dok obrnuto ne vrijedi. Međutim u nekoj zadanoj prostornoj rešetki volumen primitivnih ćelija je jednak za sve ćelije (primjerice na dvodimenzionalnom modelu na **sl. 2-6** površine primitivnih ćelija *a*, *b* i *c* su jednake), dok za jedinične ćelije to ne vrijedi.

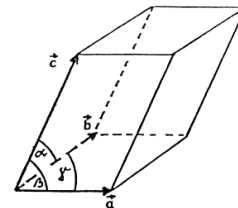
Odabir primitivne ćelije ima taj nedostatak što se njome u principu ne uočava potpuna simetrija Bravaisove rešetke te je u praksi prikladnije koristiti jediničnu ćeliju koja ima maksimalnu moguću simetriju. Na **slici 2-7** prikazan je primjer kubne jedinične ćelije u t.z. FCC Bravaisovoj rešetki, dok je odgovarajuća primitivna jedinična ćelija romboedar (**sl. 2-8**) i po volumenu je 4 puta manja.



Slika 2-7



Slika 2-8



Slika 2-9

U trodimenzionalnom prostoru jedinična/elementarna ćelija je opisana pomoću tri nekomplanarna vektora **a**, **b** i **c** (ili **a**₁, **a**₂ i **a**₃), nazvani bridovi, stranice ili parametri ćelije, te tri kuta između bridova α , β i γ (**sl. 2-9**). Idealni kristal možemo dakle zamisliti kao tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jediničnih ćelija u prostoru. Ako ćelija ne zadovoljava taj uvjet ona nije jedinična ćelija. Uočimo da kut α nije kut između bridova **a** i **b**, već između bridova **b** i **c**.

Pomoću tako definiranih nekomplanarnih vektora možemo definirati vektor translacije **R**

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

ili

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

koji ima to svojstvo da se pomakom za \mathbf{R} dođe uvijek do nekog čvora Bravaisove rešetke čija okolina je potpuno jednaka onoj od koje smo krenuli; kao da se nismo uopće pomakli. Drugim riječima, u idealnoj rešetki, točke opisane radijus-vektorima \mathbf{r} i $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ (sl. 2-6) međusobno su ekvivalentne. Vektor pomaka \mathbf{R} nam na taj način definira osnovno svojstvo simetrije idealne kristalne rešetke, a to je translacijska invarijantnost. Točke u koje dolaze vrhovi vektora \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}_3 postupkom translacije predstavljaju t.z. čvorove kristalne rešetke danog kristala. U ovakvoj definiciji svaki čvor rešetke ustvari predstavlja jednu gradbenu ciglicu; jer svaki drugi vrh paralelepipeda pripada nekoj drugoj gradbenoj ciglici. Uočimo također da nismo ulazili u strukturu pojedinog čvora. Došli smo tako do druge definicije Bravaisove rešetke:

B) Trodimenzijska Bravaisova rešetka sastavljena je od točaka (čvorova), čiji se položaj u prostoru može opisati pomoću vektora translacije \mathbf{R} definiranog

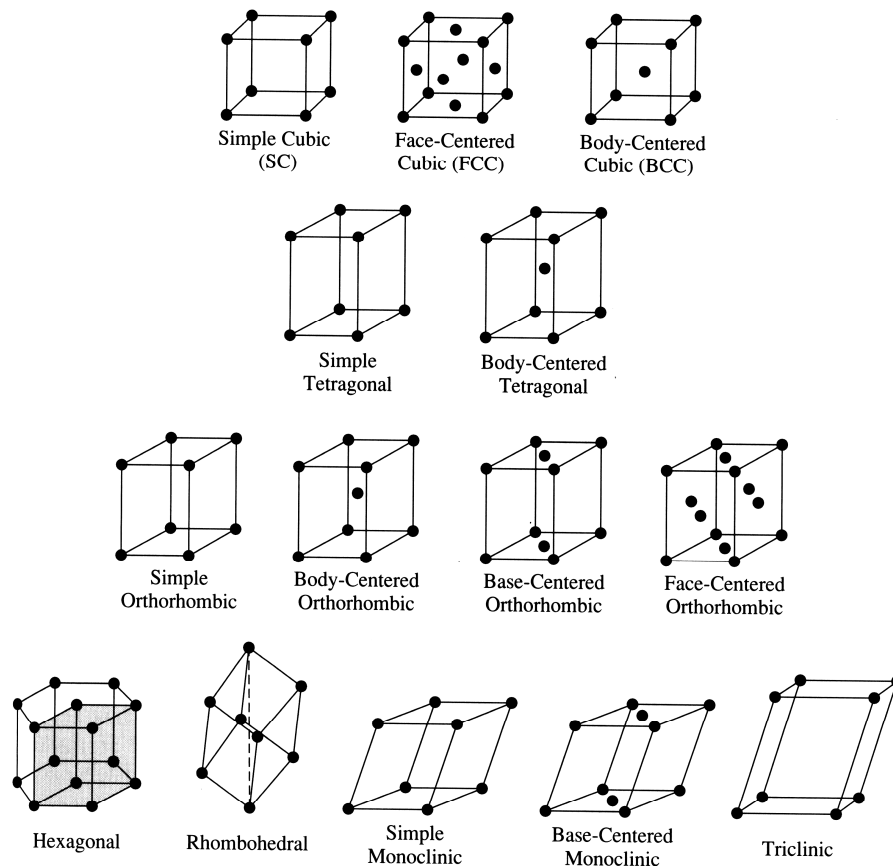
$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

gdje su \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}_3 tri nekomplanarna vektora sa svojstvom da se raspored točaka u okolini neke točke rešetke ne mijenja pomacima za vektor translacije (vektor pomaka). Te točke stručno se nazivaju čvorovi rešetke.

Možemo li imati različite Bravaisove rešetke i koliko njih. Odgovor je svakako pozitivan. Već na slici 2-3 su prikazana dva moguća slaganja čvorova/kuglica (Bravaisove rešetke).

Pomoću slaganja čvorova/kuglica (važno: ne gledajući ima li taj čvor neku unutarnju strukturu) može se pokušati slagati različite geometrijske modele i gledajući koji od njih zadovoljava uvjet translacije \mathbf{R} . Dakle, da se popuni prostor bez rupa. Najjednostavnije je početi s kockom (primitivna ili jednostavna P), onda s kvadrom itd. Može se vidjeti da se, što se simetrije tiče, ništa ne mijenja ako u kocku dodamo još jedan čvor (t.z. prostorno centrirana rešetka I). Moguće su još plošno centrirana (F) i bazno centrirana (C) rešetka.

Francuz August Bravais je 1948.g. zaključio da postoji samo 14 mogućih prostornih rešetki i koje se danas po njemu zovu Bravaisove prostorne rešetke, svrstanih u 7 kristalnih sustava (sl. 2-10 i tablica 2-11).



Slika 2-10

Zamislamo sada dvije jednostavne heksagonske podrešetke koje su međusobno pomaknute za vektor

$$\mathbf{d} = \frac{2}{3} \mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{c}$$

Skalarno to iznosi $d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

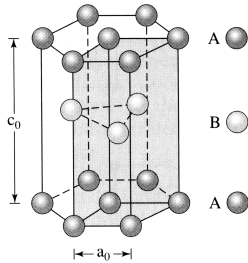
Tablica 2-11

Kristalni sustavi (kristalni razredi) (ukupno 7)	Stranice i kutovi	Bravaisove rešetke	Broj točkastih grupa
Kubni - Cubic	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I, F	5
Tetragonski - Tetragonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, I	7
Rompski - Orthorombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P, C, I, F	7
Trigonski/romboedarski- Trigonal/Rhombohedral	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	P ili R	5
Heksagonski - Hexagonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P	3
Monoklinski - Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	P, C	3
Triklinski - Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P	2
	ukupno	14	32

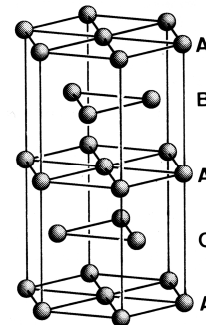
Oznake: P-primitivna ili jednostavna; I – prostorno/volumno centrirana; F – plošno centrirana; C – bazno centrirana; R - trigonska; često se koriste skraćene oznake, kao primjerice FCC za plošno centriranu kubna rešetku, ili BCT za volumno centriranu tetragonsku, itd.

Ako je iznos vektora pomaka d jednak stranici prizme, $d = a$ dobivamo t.z. gusto slagano/pakiranu heksagonsku rešetku (**slika 2-12**; "close-packed hexagonal lattice") odnosno skraćeno HCP (ponekad se koristi i oznaka CPH), za koju omjer c/a (omjer visine i stranice) iznosi

$$c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633\dots$$



Slika 2-12



Slika 2-13

Treba uočiti da HCP nije jedna od 14 Bravaisovih rešetki, iako na prvi pogled izgleda kao da je 15 Bravaisova rešetka, jer ima dodatni čvor unutar jedinične ćelije (**slika 2-12** osjenčano). Prema FCC rešetki HCP razlikuje se prema t.z. redoslijedu slaganja ("packing sequence") ravnina. Ako je u FCC Bravaisovoj rešetki FCC redoslijed slaganja ABCABC..., onda je redoslijed slaganja u HCP rešetki ABABAB.... Napomenimo da može postojati i t.z. dvostruku HCP rešetka ("double HCP") ili skraćeno DHCP gdje je redoslijed slaganja ravnina ACABACAB.... (**slika 2-13**). Ovakve rešetke zovu se politipne strukture ("politypes"), a pojava politipizam ("politypism").

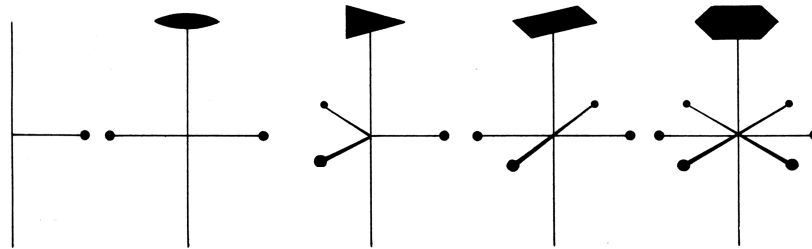
2.3.2. Kristalna simetrija i točkaste grupe

Prirodi je simetričnost svojstvena. Pažljivim promatranjem uočiti ćemo u našoj okolini bezbroj simetričnih pojava (čovjek, pahuljice snijega, kristalčići šećera, mnogi minerali, itd.). Simetrija je dakle svojstvena prirodi. Simetriju možemo definirati kao nevidljivo gibanje objekta. Ustvari pitamo se koje transformacije vraćaju kristal u početni položaj. Kroz opciju "vraćati" definiramo element simetrije kao postupak koji dovodi ekvivalentne točke do koincidencije, odnosno u položaj koji se ne razlikuje od prethodnog.

Već smo govorili o translacijskoj invarijantnosti kao uvjetu za postojanje kristalne rešetke. Translacijom za vektor \mathbf{R} idealni kristal transformira se sam u sebe. Kažemo da su kristali translacijski invarijantni.

Slijedeća važna operacija simetrije je **rotacija**. Ako uzmemo npr. kocku pogledamo ju, zažmirimo i u tom trenutku okrenemo za 90° , 180° , 270° ili 360° , nakon što otvorimo oči, novi položaj ne možemo razlikovati od starog položaja. Uočili smo osnovno svojstvo simetrije svih kristala-rotacijsku simetriju. S obzirom na to za koliko moramo zakrenuti kristal za neki kut p , da se položaj ne razlikuje od prethodnog, definiramo red osi

rotacije ($360^\circ/p =$ os n -tog reda). Kažemo da je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^\circ/n$. Broj n ne može biti proizvoljan. Očito svi objekti posjeduju os rotacije prvog reda. Ostale osi rotacije mogu biti samo 2., 3., 4. i 6. reda (oznake su 1, 2, 3, 4 i 6); dakle postoji invarijantnost prema zakretima za 360° , 180° , 120° , 90° i 60° . Može se pokazati vrlo jednostavno da neke osi rotacije, npr. 5. i 7. reda, nisu sastavni elementi opisivanja kristalne strukture, jer se sa takvim tijelima ne može načiniti Bravaisova rešetka. Kako se shematski označavaju osi simetrije prikazano je na **slici 2-14**.



Slika 2-14: Osi rotacije 1., 2., 3., 4. i 6. reda

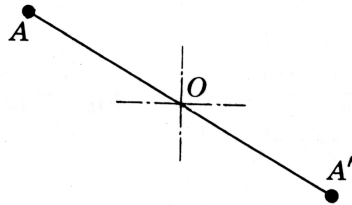
Operacijom **refleksije** kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina, koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se zrcalnom ravninom simetrije kristala (oznaka m).

U kristalima može postojati centar **inverzije**/simetrije (**slika 2-15**). Vektorski to znači da je pomoću operacije inverzije preko centra inverzije vektor \mathbf{r} pretvoren u vektor $-\mathbf{r}$.

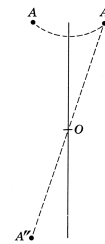
Pomoću refleksije i rotacije možemo konstruirati složenije transformacije. Na **slici 2-16** imamo slučaj kombinacije rotacije oko osi drugog reda i inverzije (oznaka $\bar{2}$). Odmah se vidi da je kombinacija rotacije oko osi drugog reda i inverzije ekvivalentna operaciji refleksije m na zrcalnoj ravnini koja prolazi kroz centar inverzije i okomita je na os rotacije (**slika 2-16**).

Važna napomena: Opisane operacije simetrije određuju simetrična svojstva makroskopskih kristala u smislu geometrijskog oblika ne ulazeći u unutarnji raspored atoma.

Spomenute oznake ($n = 1, 2, 3, 4$ i 6 za osi rotacije, m za zrcalnu ravninu simetrije te \bar{n} za operaciju rotacija-inverzija) su t.z. Hermann-Mauguin-ove oznake, za razliku od t.z. Schoenflies-ovih oznaka, koje su se nekada koristile i bile su dosta komplicirane.



Slika 2-15



Slika 2-16

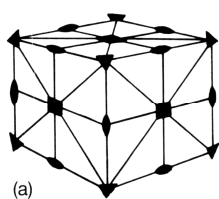
Nakon što se ispita sve moguće vrste simetrije koje može imati neki predmet da bi mogao potpuno popuniti prostor, možemo se pitati koliko jednoznačnih kombinacija simetrije može imati takav predmet. Uzmimo primjer kocke-kubne jedinične ćelije (**slika 2-17a**). Imamo 9 zrcalnih ravnina, tri paralelne s plohami i 6 paralelnih sa plošnim dijagonalama. Zatim tri osi 4. reda okomite na plošne stranice, 4 osi 3. reda i 6 osi 2. reda. Za razliku od kocke kvadar, koji ima sve stranice različite (**sl. 2-17b**), ima samo tri zrcalne ravnine paralelne plošnim površinama i tri osi 2. reda.

Međutim kubna struktura može imati posjedovati i manje jednoznačnih kombinacija simetrija nego što je prikazano na **slici 2-17**. Pokažimo to na dvodimenzionalnom primjeru (**slika 2-17A**). Sve tri strukture (**slike 2-17Aa, -17Ac i -17Ad**) imaju istu Bravaisovu rešetku (**slika 2-17Ab**). Međutim ako uočimo zrcalne ravnine L i M i os rotacije 4. reda na **slici 2-17Aa**, vidimo da na **slici 2-17Ac** više ne postoji zrcalna ravnina L (ali je ostala zrcalna ravnina M), a na **slici 2-17Ad** nema ni zrcalne ravnine M, kao ni osi rotacije 4. reda, već je ostala samo os rotacije 2. reda. Znači unutra kubičnog sustava dobili smo dodatne podgrupe simetrije-točkaste grupe. Međutim u sva tri slučaja mi možemo sagraditi Bravaisovu rešetku, dakle beskonačnu kristalnu rešetku bez rupa.

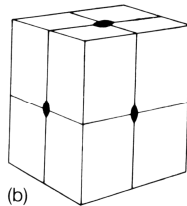
Ako se prouči detaljno koje su sve moguće operacije simetrije točkastih grupa da bi se mogao popuniti prostor bez rupa dolazi se do zaključka da je taj broj konačan. Npr. najjednostavnija grupa simetrije je 1 (rotacija za 360°). Ako postoji i centar simetrije (inverzija) dakle $\bar{1}$, već imamo dvije grupe. Povećavajući simetriju dolazimo do osi rotacije 2 ili ravnine refleksije m . Možemo kombinirati ove dvije operacije simetrije pa dobivamo grupu $2/m$ (...itd). Analiza pokazuje ta takvih podgrupa imamo recimo u kubičnom pet, u tetragonskom 7, itd. Na taj način dolazimo do toga da postoje samo 32 moguće kombinacija elemenata simetrije ili 32 točkastih grupa simetrije unutar 14 Bravaisovih.

Skup tih elemenata simetrije zovu se točkaste grupe simetrije, jer svi elementi simetrije (ravnine i osi) prolaze kroz centar objekta i ukupno ima 32 jedinstvene kombinacije unutar 14 Bravaisovih rešetaka,

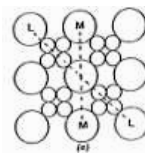
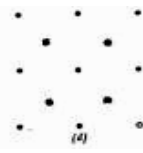
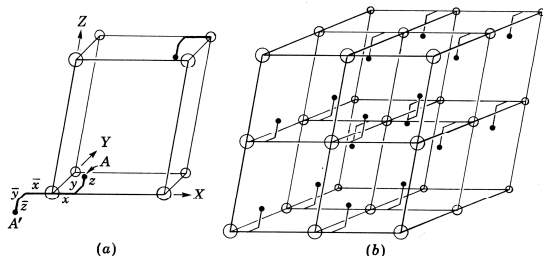
odnosno 7 kristalnih razreda/sustava (**Tablica 2-11**). Već je u pogl. 2.2. spomenuto da je Johann Friedrich Christian Hessel Hessel 1830. g. prvi ukazao na taj tip simetrije i svrstavanje po grupama. Međutim godinama je taj rad ostao neprimjećen još dugo nakon njegove smrti.



(a)

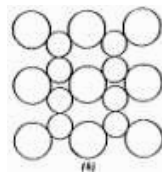
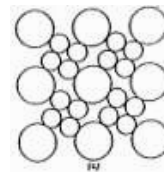


(b)

Slika 2-17**Slika 2-17Aa****Slika 2-17Ab**

(a)

(b)

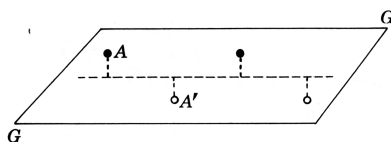
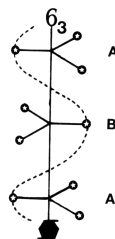
Slika 2-18**Slika 2-17Ac****Slika 2-17Ad**

2.3.3. Prostorne grupe

U pogl. 2.3.2. govorilo se o simetriji vanjskih ploha kristala ne ulazeći u raspored atoma unutar kristala. Međutim, da bi pravilo točkastih grupa bilo poštivano, raspored atoma unutar pojedine Bravaisove rešetke mora također zadovoljavati određena pravila simetrije. Raspored atoma opisujemo pomoću grupe ekvivalentnih točaka koje se mogu pisati o obliku (x, y, z) , $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, itd. Sve operacije simetrije jedne grupe ekvivalentnih točaka moraju dovesti do koincidencije s drugim ekvivalentnim točkama u kristalu (jediničnoj ćeliji). Takve grupe zovemo **prostorne grupe**. Objasnimo na vrlo jednostavnom primjeru, na prostornoj grupi smještenoj u centar simetrije čvora u jednostavnoj triklinskoj rešetki (**slika 2-18**). Centar simetrije je označen s malim kružićem (koordinate $(0,0,0)$) koji "prebacuje" točku/atom $A(x, y, z)$, u točku $A'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, gdje su x, y, z relativne koordinate izražene u jedinicama bridova **a, b i c** jedinične ćelije. Translacijom rešetke dobivamo ostale centre simetrije i točke ekvivalentne s točkama/atomima A i A' u svim ostalim čvorovima prostorne rešetke koja je na **slici 2-18b** načinjena od 8 jediničnih ćelija pomoću jedinične ćelije sa **slike 2-18a**.

Da bi se moglo u svim slučajevima načiniti operacije simetrije za ekvivalentne točke mora se uvesti dodatne elemente simetrije kao što su ravnine klizanja i vijčane osi.

Na **slici 2-19** imamo zrcalnu simetriju+klizanje za pola jedinične ćelije, dok na **slici 2-20** imamo slučaj kombinacije rotacije oko osi 6 reda povezanu s translacijom za 1/3 duljine brida c jedinične ćelije; u ovom slučaju imamo t.z. vijčanu os 6. reda, koja može biti lijevo-smjerna i desno-smjerna (oznaka za takvu vijčanu os je 6_3). Na **slici 2-21** imamo slučaj vijčane osi 4_2 .

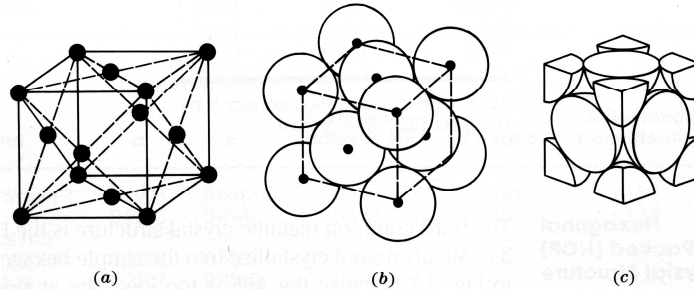
**Slika 2-19****Slika 2-20****Slika 2-21**

Ne ulazeći u druge detalje kažimo samo da se pokazalo da ukupno možemo imati **230** prostornih grupa, sve su tabelirane i mogu se naći u mnogim knjigama, a pogotovo u "*International Tables for Crystallography*".

Zaključak: Svaki kristal, bilo u prirodi, bilo napravljen umjetno, može, odnosno još bolje, mora spadati u jednu od tih 230 prostornih grupa, u jednu od 32 točkaste grupe, u jednu od 14 Bravaisovih rešetki, odnosno u jedan od 7 kristalnih sustava.

Napomena: Čvorovi rešetke u 14 Bravaisovih rešetki mogu u principu biti zaposjednuti s više atoma, a mogu biti i pojedinačni atomi. Ako na ta mjesta stavimo kuglice tako da se dodiruju (model krutih kuglica-

"hard spheres model") možemo dobiti predodžbu prave strukture (primjerice za FCC Bravaisovu rešetku: **slika 2-22**).



Slika 2-22

a) FCC Bravaisova rešetka; b) model krutih kuglica za FCC strukturu aluminija; c) izolirana jedinična ćelija aluminija.

Pogledom na periodički sustav elemenata i njihovih pripadnih struktura, odmah se uočava da njih oko 90% kristalizira u FCC, BCC ili HCP kristalnoj rešetki, a kod lantanida i aktinida ima i desetak DHCP rešetki (**tablica 2-23**; parametri jediničnih ćelija su navedeni u nanometrima na sobnoj temperaturi: napomena-treba ipak provjeravati podatke u različitim tablicama. Primjerice u Tablici ja za Ce napisano da ima DHCP rešetku, a ustvari je FCC).

2.3.4. Strukturne oznake

Bez obzira na određene međunarodne dogovore i preporuke i danas se upotrebljavaju različite oznake za istu strukturu ("Strukturbericht" oznake, Schoenflies-ove oznake, Međunarodne oznake, Pearsonove oznake), tako da ćemo ukratko opisati sve spomenute notacije.

Usljed Schoenfliesovog relativno dosta neprikladnog i teško razumljivog opisivanja prostornih grupa dogovoreno je u okviru Međunarodne kristalografske zajednice da se na međunarodnom nivou prihvate Hermann-Mauguinove (H-M) oznake za opisivanje elemenata simetrije i prostornih grupa, koje su Nijemac C. H. Hermann i Francuz C. Mauguin počeli objavljivati od 1933.g. u *International Tables for Crystallography*.

Tablica 2-23

1 14K H ₂ HCP 0.378 0.616																	6 C diamond 0.357	2 He HCP 0.356 0.580					
3 Li BCC 0.351	4 Be HCP 0.229 0.358																	5 B trig. 1.017 65.1°	6 C graphite 0.246 0.671	7 36K N ₂ cubic 0.566	8 55K O ₂ cubic 0.683	9 54K F ₂ cubic 0.667	10 30K Ne FCC 0.446
11 Na BCC 0.429	12 Mg HCP 0.321 0.521																	13 Al FCC 0.405	14 Si diamond 0.543	15 P ortho. 0.331 1.046 1.287 0.438	16 S ortho. 1.048 1.287 0.448	17 113K Cl ₂ ortho. 0.624 0.448	18 34K Ar FCC 0.532
19 K BCC 0.532	20 Ca FCC 0.559	21 Sc HCP 0.331 0.527	22 Ti HCP 0.295 0.468	23 V BCC 0.302	24 Cr BCC 0.288	25 Mn cubic 0.891	26 Fe BCC 0.287	27 Co HCP 0.251 0.407	28 Ni FCC 0.352	29 Cu FCC 0.361	30 Zn HCP 0.267 0.495	31 Ga ortho. 0.452 0.765 0.453	32 Ge diamond 0.566	33 As trig. 0.413 54.1°	34 Se hex. 0.437 0.495	35 123K Br ₂ ortho. 0.668 0.449 0.874	36 16K Kr FCC 0.581						
37 Rb BCC 0.571	38 Sr FCC 0.608	39 Y HCP 0.365 0.573	40 Zr HCP 0.323 0.515	41 Nb BCC 0.330	42 Mo BCC 0.315	43 Tc HCP 0.274 0.439	44 Ru HCP 0.271 0.428	45 Rh FCC 0.380	46 Pd FCC 0.389	47 Ag FCC 0.409	48 Cd HCP 0.298 0.562	49 In tet. 0.325 0.595	50 Sn tet. 0.583 0.318	51 Sb trig. 0.451 57.1°	52 Te hex. 0.446 0.593	53 I ₂ ortho. 0.727 0.479 0.979	54 162K Xe FCC 0.635						
55 Cs BCC 0.614	56 Ba BCC 0.502	57 La DHCP 0.377 1.217	72 Hf HCP 0.319 0.505	73 Ta BCC 0.330	74 W BCC 0.317	75 Re HCP 0.276 0.446	76 Os HCP 0.273 0.439	77 Ir FCC 0.384	78 Pt FCC 0.392	79 Au FCC 0.408	80 227K Hg trig. 0.301 70.5°	81 Tl HCP 0.346 0.552	82 Pb FCC 0.495	83 Bi trig. 0.475 57.2°	84 Po SC 0.337	85 At —	86 Rd —						
87 Fr —	88 Ra BCC 0.571	89 Ac FCC 0.531																					
58 Ce DHCP 0.368 1.186	59 Pr DHCP 0.367 1.183	60 Nd DHCP 0.366 1.180	61 Pm DHCP 0.365 1.165	62 Sm trig. 0.900 23.2°	63 Eu BCC 0.458	64 Gd HCP 0.363 0.578	65 Tb HCP 0.361 0.570	66 Dy HCP 0.359 0.565	67 Ho HCP 0.358 0.562	68 Er HCP 0.356 0.559	69 Tm HCP 0.354 0.555	70 Yb FCC 0.548	71 Lu HCP 0.351 0.555										
90 Th FCC 0.508	91 Pa tet. 0.392	92 U ortho. 0.285 0.587 0.495	93 Np ortho. 0.666 0.472 0.487	94 Pu mono. 0.618 0.482 1.096	95 Am DHCP 0.347	96 Cm DHCP 0.350	97 Bk DHCP 0.342	98 Cf DHCP 0.339	99 Es DHCP ?	100 Fm —	101 Md —	102 No —	103 Lr —										

Međutim mnogi fizičari i kemičari i dalje nastavljaju koristiti Schoenflies-ove oznake tako da se u mnogim knjigama koriste obje notacije, primjerice za bakar H-M oznaka je prostorna grupa br. 225 s odgovarajućim

operacijama simetrije, a Schoenflies-ova je O_h^5 , što se onda za bakar piše

Cu 225: $Fm\bar{3}m (O_h^5)$.

Međutim, kako metali i slitine vrlo često posjeduju relativno jednostavne strukture, H-M oznake, a pogotovo Schoenflies-ove, pokazale su se nepraktične (bolje rečeno previše komplicirane) tako da su se do 1990. koristile za određeni tip strukture t.z. "Strukturbericht" oznake. Primjerice za FCC metale kao Al, Cu, Ni, Au, itd. uzimao se bakar kao prototip i oznaka je bila 'A1-prototip Cu'. Za BCC strukturu prototip je bio volfram i oznaka A2. Za Mg se koristila oznaka A3, što je značilo heksagonsku gusto pakiranu rešetku. Sumirano redom, upotrebljavale su se oznake Tip A za elemente, Tip B za AB spojeve (50:50%), Tip C za spojeve AB_2 , Tip C za spojeve A_mB_n , Tip E do K za kompleksnije spojeve, Tip L za slitine, Tip O za organske spojeve, Tip S za silikate. Unutar pojedinih "slova" oznake za elemente znače: A1 za FCC, A2 za BCC, A3 za CPH, A4 za dijamantnu strukturu, A5 za BCT, ..., M za monoklinsku,....., a unutar pojedinih "slova" bile su podgrupe. Primjerice oznake $L1_0$ i $L1_2$ su slitine (L) gdje brojka 1 označava da je osnova FCC rešetka odnosno tip A1 (**slika 2-24a**), a brojke 0 i 1 kao danji indeks ("subscript") ukazuje na dvije moguće uređene strukture u slučaju binarnih spojeva; varijanta $L1_0$ (**slika 2-24b**) i varijanta $L1_2$ (**slika 2-24c**).

Međutim te oznake su se također pokazale nepraktičnima, te su 1990. na preporuku IUPAC-a ("International Union of Pure and Applied Chemistry") prihvaćene t.z. Pearsonove oznake, najviše uslijed toga što je Pearson autor mnogih monografija, primjerice W. B. Pearson, *Hanbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*-Villars&Calvert, 1991, koja sadrži preko 50.000 podataka o intermetalnim spojevima i gdje se koristi "svojim" oznakama. Primjerice za strukturu Mg sa "strukturbericht" oznakom A3, Pearsonova oznaka je hP2-Mg. Prvo malo slovo znači kristalni sistem (h=heksagonski), slijedeće veliko slovo je za tip Bravaisove rešetke (P=primitivna), nakon toga slijedi brojka za broj atoma po ćeliji i nakon crtice dolazi materijal koji se uzima kao prototip, u ovom slučaju to je sam magnezij. Jedan jednostavni primjer: za Al se koristi oznaka cF4-Cu što možda djeluje zbunjujuće ali to samo znači da je prototip za sve takve rešetke bakar (**tablica 2-25**).

Treba svakako napomenuti da pojedina Pearsonova oznaka može opisivati više različitih struktura. Primjerice "strukturbericht" strukture A1, $L1_0$ i $L1_2$ sa **slike 2-24** sve imaju istu Pearsonovu oznaku cF4-Cu. No to ne umanjuje učestalost korištenja Pearsonovih oznaka u literaturi. Uslijed svega navedenog pojedini autori, da bi svoje podatke prilagodili širom auditoriju, koriste istovremeno sve 4 oznake, tako da bi primjerice za aluminij, jedna moguća varijanta pisanja bila slijedeća:

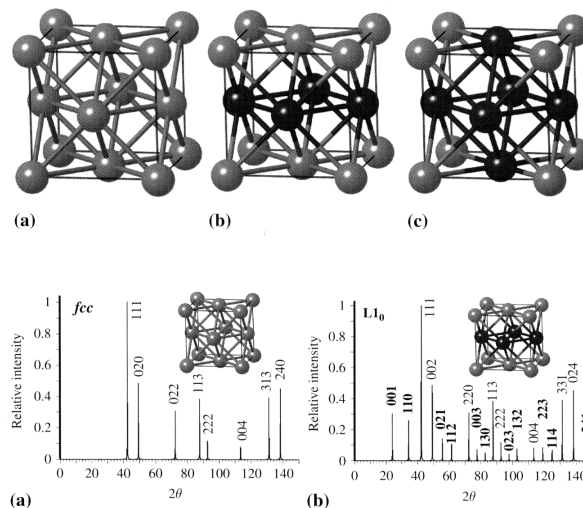
Aluminij

SBS/PS: A1/cF4-Cu

SG#225: $Fm\bar{3}m (O_h^5)$.

Skraćenice znače: SBS - "Strukturbericht symbol", PS - "Pearson symbol", SG - "Space Group"

Da bi se moglo povezivati strukturna svojstva s fizičkim potrebno je definirati i neke druge parametre, što će se raspraviti u slijedećim poglavljima.



Slika 2-24

Tablica 2-25
Meaning of the letters included in the Pearson Symbol.

Crystal family	Bravais lattice type
a triclinic (anorthic)	P primitive
m monoclinic	I body centered
o orthorhombic	F all-face centered
t tetragonal	C side- or base-face centered
h hexagonal, trigonal (rhombohedral)	R rhombohedral
c cubic	

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in Physical Metallurgy Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1-45.

C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, 2007.

2.3.5. Broj atoma/čvora po jediničnoj ćeliji, koordinacijski broj, faktor slaganja i gustoća ("number of atoms/lattice points per unit cell, coordination number, atomic packing faktor-APF, and density")

Broj atoma po jediničnoj ćeliji

Primjer FCC rešetke (**slika 2-22**): Uvažavajući da svako čvorište/atom u uglovima kocke graniči s osam kocaka ($8 \times 1/8$), a svako čvorište na presjecištu plošnih dijagonala $6 \times 1/2$, može se zaključiti da se u FCC jediničnoj ćeliji nalaze $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ atoma odnosno čvorišta.

Primjer BCC rešetke: svaki atom u uglovima kocke graniči s osam kocaka ($8 \times 1/8$), u sredini imamo čitav atom; zaključujemo da u BCC rešetki imamo $8 \times 1/8 + 1 = 2$ atoma.

Istim postupkom dolazi se do podataka za ostale rešetke (**Tablica 2-26**)

Koordinacijski broj KB ("Coordination number"-CN)

Koordinacijski broj definira se kao broj prvih najbližih susjeda na jednakoj udaljenosti i on na neki način definira gustoću slaganja atoma. Primjerice u slučaju FCC i HCP rešetke taj broj je 12, a u slučaju BCC je 8. Udaljenost prvih susjeda kod FCC rešetke jednaka je polovici plošne dijagonale $a/\sqrt{2}$, a kod BCC rešetke taj razmak je polovica prostorne dijagonale. Nema većeg KB od 12 tako da je FCC rešetka najgušće složena rešetka. Često se citira i broj najbližih drugih i trećih susjeda (**tablica 2-26**).

Tablica 2-26

Struktura	Broj atoma/čvorava po ćeliji	KB Broj prvih najbližih susjeda	Udaljenost prvih najbližih susjeda	APF	Broj drugih najbližih susjeda	Udaljenost drugih najbližih susjeda	Neki predstavnici
HCP	2	12*	$a/\sqrt{2}$	0.74*	6	a	Mg, Ti, Nd, Hf
FCC	4	12	$a/\sqrt{2}$	0.74	6	a	Ag, Cu, Al, Pb
BCC	2	8	$a\sqrt{3}/2$	0.68	6	a	Li, Rb, W, Mo
SC	1	6	a	0.52	12	$a/\sqrt{2}$	Po**

*U heksagonskoj gusto slaganoj rešetki (HCP) kristaliziraju mnogi elementi. Obično se smatra da je struktura HCP, ako se omjer c/a ne razlikuje od teorijske vrijednosti 1.633.. za više od 10%. Ako su odstupanja veća, smatra se da KB nije 12, već 6.

** Polonij (na sobnoj temperaturi) je jedini element koji kristalizira u jednostavnoj kubnoj (SC) rešetki

Faktor slaganja/pakiranja ("Atomic Packing factor"-APF)

Faktor slaganja (ili popunjenost) APF se definira kao dio prostora unutar jedinične ćelije kojeg popunjavaju atomi u obliku krutih kuglica/optica koje se moraju međusobno dodirivati (primjerice **slika 2-22c** za FCC rešetku) i računa se pomoću relacije

$$APF = \frac{A_{uc} * V_A}{V_{uc}}$$

gdje je A_{uc} broj atoma po ćeliji, V_A volumen atoma uz pretpostavku da su krute kuglice polumjera r , i V_{uc} je volumen ćelije.

Slično se definiraju linijsko i plošno slaganje (broj atoma po jedinici duljine odnosno plohe/ravnine). Tako je smjer plošne dijagonale u FCC, odnosno prostorne dijagonale u BCC strukturi, 100% popunjen.

2.3.6. Millerovi indeksi

Ako pogledamo linijsko i plošno slaganje u FCC rešetki odmah se vidi da se vrijednosti razlikuju od smjera do smjera, odnosno od plohe do plohe (**slika 2-22c**). Pokusi također pokazuju da mnoga svojstva kristala (električna, magnetska, mehanička, optička, termička, itd.) ovise o smjeru i plohi kristala, te je očito da smjerovi promatranja u kristalu nisu ravnopravni i da monokristali pokazuju izrazitu anizotropiju u fizičkim svojstvima. Očekujemo također, da će kubni kristali, zbog veće simetrije, pokazivati manju anizotropnost u svojstvima nego primjerice monoklinske strukture. Kubni kristali su stvarno više-manje izotropni za skoro sva svojstva osim primjerice za mehanička svojstva kao što su modul smicanja te istežanja odnosno kompresije, što su vrlo važne veličine kod metala i slitina.

Usljed toga je već davno uočeno da se mora ujednačiti označavanje smjerova i ploha/ravnina u kristalima. Takvo dogovoreno označavanja ravnina i smjerova dano je preko t.z. Millerovih oznaka/indeksa.

Postupak počinje s pridruživanjem koordinatnih osi Bravaisovoj rešetki i uzimanjem bridova/parametara jedinične ćelije kao jedinične duljine. Time se definiraju koordinate bilo koje točke unutar jedinične ćelije, primjerice 0,0,0; 1,1/2,0; 1,1,0 itd.

a) Millerove oznake za skup mrežnih ravnina

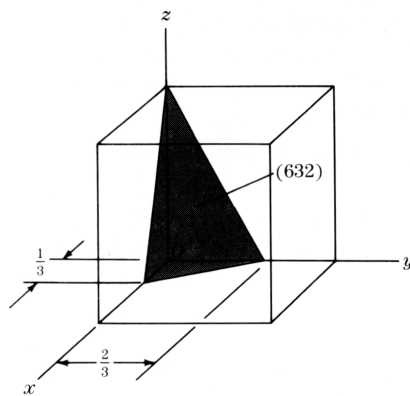
Najjednostavniji postupak za određivanje Millerovih indeksa je slijedeći (**slika 2-27**):

- Parametri jedinične ćelije uzimaju se kao jedinične duljine.
- Uočiti skup međusobno paralelnih i ekvidistantnih ravnina u kristalnoj rešetki. Odrediti duljine između presjecišta dviju susjednih ravnina skupa uzduž kristalnih osi, u dijelovima parametra/bridova jedinične ćelije. Na **slici 2-27** prikazana je jedna ravnina. Vidi se da su presjecišta te ravnine uzduž kristalnih osi **a**, **b** i **c** redom 1/3, 2/3 i 1.
- Uzeti recipročne vrijednosti (3/1, 3/2, 1) i pomnožiti s najmanjim mogućim brojem da se riješimo razlomka, što u našem primjeru daje brojeve 6, 3, i 2.
- Općeniti oblik pisanja Millerovih oznaka je (hkl); što u primjeru sa **slike 2-27** daje Millerove oznake (632) za prikazanu ravnina. Skup međusobno paralelnih i ekvidistantnih ravnina u kristalnoj rešetki (mrežici) zove se skup mrežnih ravnina.

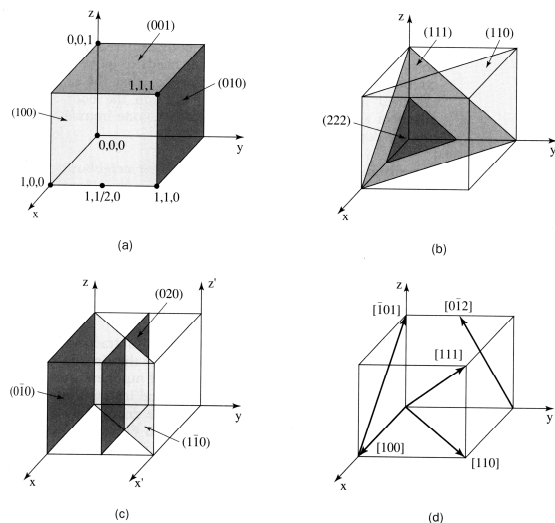
Na **slikama 2-28a-c** prikazano je nekoliko primjera različitih ravnina.

Dodatne napomene:

- za skup ravnina paralelan s nekom kristalnom osi odgovarajuća Millerova oznaka je 0 (ravnine "sijeku os u beskonačnosti", znači $1/\infty = 0$)
- u slučaju da ravnina siječe "negativnu" os, onda se Millerova oznaka ne piše -2, već $\bar{2}$.
- za kubne kristale skupovi ravnina paralelni s jednom od kristalnih osi imaju indekse (100), (010), (001), ($\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0) i (00 $\bar{1}$). Svi ti skupovi ravnina su ekvivalentni, pa se skraćeno označavaju {100}, ili općenito {hkl}.



Slika 2-27

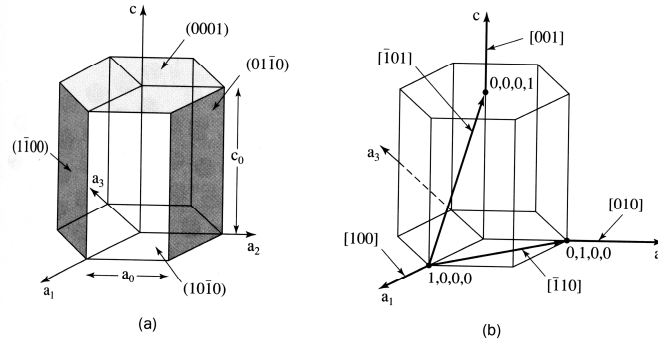


Slika 2-28

b) Millerove oznake za smjerove

- Općenita oznaka smjera je [hkl], a skup ekvivalentnih smjerova se označava sa <hkl>. Ako pravac prolazi kroz ishodište, pogleda se gdje siječe ćeliju. Primjerice pravac prostorne dijagonale sječe parametre ćelije u koordinatama 1,1,1, pa slijedi da su Millerovi indeksi tog smjera [111].
- Ako smjer/pravac ne prolazi kroz ishodište, onda se mora na odgovarajući način translirati/pomaknuti da prolazi kroz ishodište. Primjerice za smjer [0 $\bar{1}$ 2] (**slika 2-28d**), pravac/smjer nakon pomaka u ishodište siječe ćeliju u točki 0, -1/2, 1; riješimo se razlomka množenjem s 2, što nam daje smjer [0 $\bar{1}$ 2].

U slučaju heksagonske rešetke, uslijed specifične simetrije, ponekad se uzima koordinatni sustav sa 4 osi (a_1 , a_2 , a_3 i c) čime dobivamo četveroznamenkaste Millerove indekse (hkil) pri čemu za indeks "i" vrijedi relacija $h+k+i=0$ (**slika 2-29**). Međutim, smjerovi se označavaju s tri oznake (**slika 2-29b**).



Slika 2-29

Važna napomena: Postoji jednostavna veza između ravnina i pravaca s istim indeksima za kubne kristale. Npr. pravac $[111]$ je okomit na ravninu (111) , odnosno $[241]$ je okomit na ravninu (241) . Također postoji jednostavna veza između razmaka d međusobno najbližih paralelnih ravnina skupa, parametra jedinične ćelije a_0 i Millerovih indeksa. Primjerice za kubnu rešetku relacija glasi

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Za ostale kristalografske sustave relacije se mogu naći u praktički svim knjigama koje sadrže poglavlja o strukturi ili rentgenskoj difrakciji.

R. Jenkins, R. L. Snyder: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley&Sons, New York, 1996.

C. Hammon, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

A. R. West: *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002.

C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

W.F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1986.

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

H. Ibach and H. Lüth, *Solid State Physics-An Introduction of Materials Science*, Springer, Berlin, 2003.

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp 1-28

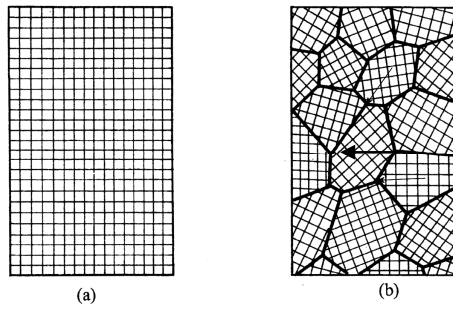
R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol. I-III* North-Holland, Amsterdam, 1996.

2.4. Realne strukture

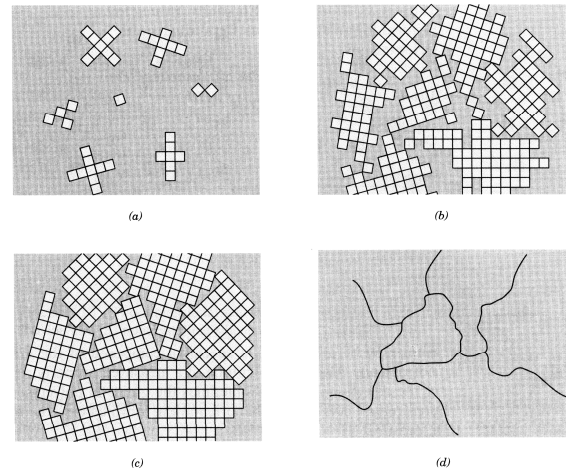
2.4.1. Monokristali i polikristali

Definicija idealnog kristala uključena je ustvari u definiciju Bravaisove rešetke gdje se govori o beskonačnom rasporedu diskretnih točaka; znači idealni kristal bio bi beskonačnih dimenzija, dok su u praksi kristali konačnih dimenzija (shematski prikaz na **slici 2-30a**). No kako se omjer površinskih atoma prema ukupnom broju atoma odnosi kao $1/N$, možemo za velike kristale površinske atome zanemariti i takve kristale, pod pretpostavkom da je unutarnji raspored čvorova/atoma isti kao u idealnoj kristalnoj rešetki, nazvat ćemo također idealnima. Na taj način ih razlikujemo od stvarnih kristala, koji nas okružuju i koji sadrže mnoštvo defekata ili nepravilnosti, primjerice atome primjesa (nečistoća) ili prazna mjesta u kristalnoj rešetki (o tome više u posebnom poglavlju o defektima kristalne rešetke).

Kristal, ako zanemarimo defekte, se vrlo rijetko pojavljuje kao jedan kristal (**slika 2-30a**) i takvu tvorevinu nazivamo monokristal i u principu su potrebni posebni uvjeti pripreve/rasta da bi se dobio veliki monokristal. U praksi se materijali pojavljuju u obliku polikristala, koje možemo smatrati kao mnoštvo međusobno spojenih monokristala (**sl. 2-30b**). U tom slučaju te male monokristale zovemo kristalna zrna ili kristaliti. Stvaranje polikristalnog materijala, ili skraćeno polikristala može se zamisliti procesom skrućivanja/kristalizacije taljevine/taline (shematski prikaz na **sl. 2-31**). Prilikom hlađenja u taljevini se pojavljuje nekoliko vrlo malih kristalita (jezgre kristalizacije), međusobno različito kristalografski orijentiranih (**sl. 2-31a**) koji nastavljaju rast (**sl. 2-31b**) sve dok ne nađu na druge kristalite (**sl. 2-31c**). Nakon potpune kristalizacije pojavljuje se kristalni materijal sastavljen od puno međusobno spojenih malih monokristala/kristalita, i kojeg nazivamo polikristal (**sl. 2-30b** odnosno **2-31d**).



Slika 2-30



Slika 2-31

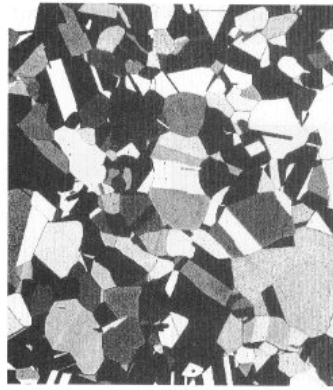
Kristaliti u polikristalima imaju različite međusobne kristalografske orijentacije (međusobno su zakrenuti za određeni kut) i u principu su različitih veličina i oblika. Spojna uska područja između kristalita su nepravilne strukture i nazivaju se, u slučaju iste strukture i kemijskog sastava, granice zrna/kristalita ("grain boundaries"). U slučaju kristalita različite strukture i kemijskog sastava ta granična spojna/dodirna područja zovu se fazne granice ("phase boundaries") ili međufazne granice ("interphase boundaries"). Ovisno o veličini kristalita razlikujemo dvije velike podgrupe polikristalnih materijala. Ako su kristaliti reda veličine μm materijale nazivamo mikrokristalnim, a u slučaju nanometarskih veličina materijali spadaju u nanokristalne. Međutim treba napomenuti da neki autori predlažu podjelu polikristala u tri područja: od 1 do 1000 μm mikrokristalni materijali, od 250 do 1000 nm vrlo fino zrnati materijali ("ultra-fine grain materials"), i od 1 do 250 nm nano-kristalni materijali.

Već smo u uvodu (**slika 1-1**) upozorili na karakteristično mjesto polikristalnih, pogotovo nanokristalnih uzoraka, gdje se dodiruju tri kristalita, t.z. trojni spoj-"triple junction" (također strelice na **slici 2-30b**) koji ima to više utjecaja na fizička svojstva polikristala što se veličina kristalita smanjuje.

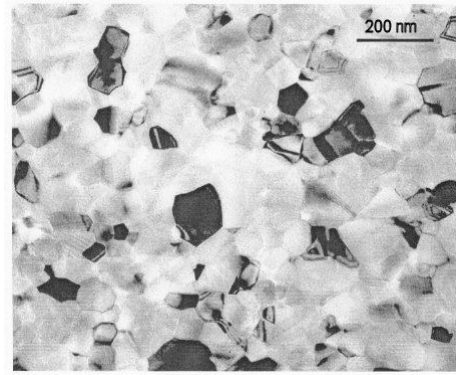
Bitna razlika između monokristala i polikristala su upravo međukristalitne odnosno međufazne granice, koje se sastoje u manje gustom pakiranju atoma, što naročito dolazi do izražaja kod nanomaterijala (shematski prikaz na **sl. 1-3**) što daje posebno svojstvo takvim materijalima (više o međufaznim granicama bit će govora u posebnom poglavlju). Optičkim mikroskopom mogu se promatrati/mjeriti kristaliti mikrometarskih veličina (**sl. 2-32a**), za manje (50 do 500 nm) koristi se konvencionalna transmisijska elektronska mikroskopija ("conventional transmission electron microscopy"-CTEM) (**sl. 2-32b**), a za kristalite nanometarskih veličina transmisijska elektronska mikroskopija visoke razlučivosti ("high resolution transmission electron microscopy"-HRTEM) (**sl.2-32c**), gdje se mogu vidjeti kristalne ravnine kao i "slike atoma" (u tehnici HRTEM-a su u tom slučaju kaže da imamo linijsko odnosno točkasto razlučivanje). Pomoću HRTEM slike lako se uočava da su kristaliti međusobno različite orijentacije.

U vezi navedenog i slike **2-31a** uočavamo da bi u slučaju da uspijemo stvoriti samo jednu jezgru kristalizacije, koja bi nakon toga rasla, dobili monokristal, što je moguće pomoću posebnih tehnika kristalizacije. Međutim prilikom skrućivanja taljevine u principu se pojavljuju polikristali, što u principu ne smeta, jer su materijali koji se koriste u praksi polikristali, jer imaju bolja svojstva za primjenu nego monokristali. Problemi međutim nastaju kad sa želi dobiti polikristale/nanokristale određenih i po mogućnosti jednakih dimenzija, uslijed čega je potrebno koristiti posebne tehnike.

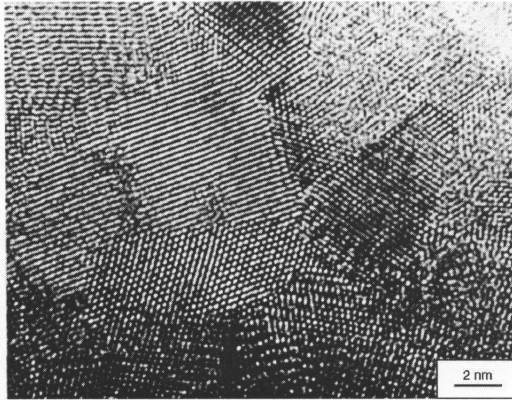
- W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.
 J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.
 R. Jenkins, R. L. Snyder: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley&Sons, New York, 1996.
 C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
 A. R. West: *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002.
 C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.
 R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.
 J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.
 W.F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1986.
 S. C.Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, Mater. Sci. and Engineering R 45 (2004) 1-88.
 D. Kinderlehrer, *Mathematical physics: Added dimensions to grain growth*, Nature 446 (2007) 995-996.



a)



b)



c)

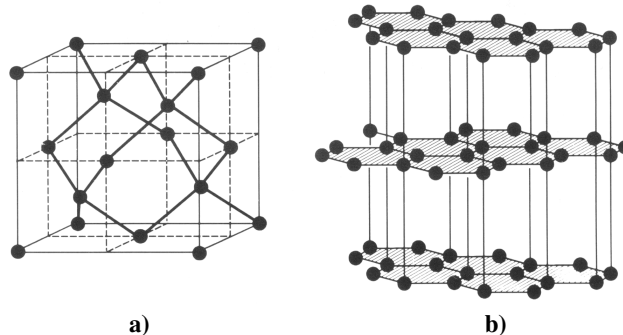
Slika 2-32

- optički (metalurški) mikroskop: polikristal mjedi (povećanje 75x)-kristalna zrna veća od $1 \mu\text{m}$
- klasični transmisijski elektronski mikroskop: polikristal aluminija - kristalna zrna od 50 do 200 nm.
- transmisijski elektronski mikroskop visokog razlučivanja; nanokristal paladija- kristalna zrna veličine 2 do 8 nm. Uočava se linijsko i točkasto razlučivanje.

2.4.2. Nanomaterijali (nanokristalni, nanoamorfni, nanočestice, klasteri)

2.4.2.1. Nanokristalni i nanoamorfni materijali

Kada se u polikristalima veličina kristalita smanji ispod 250 nm, govorimo o nanokristalima. Ustvari danas se smatra da se neki materijal može smatrati "nanomaterijalom" ako njegove relevantne dimenzije (barem jedna) moraju biti takve da se svojstvo tog materijala razlikuje od onoga makroskopskih dimenzija. Na prvi pogled ta činjenica začuđuje, jer sa strukturnog stanovišta su svi polikristalni materijali više-manje iste građe, razlikuju se samo o veličini kristalita. Međutim uočeno je da su fizička svojstva polikristala nekog materijala više-manje ista, bez obzira na veličinu kristalita, sve dok se geometrijske dimenzije ne smanje na nanometarske veličine, kada se fizička svojstva počnu drastično mijenjati. Kako to objasniti? Prisjetimo se da fizička svojstva materijala jako ovise o gustoći i koordinacijskom broju, dakle o najbližim susjedima, odnosno o međuatomskim silama, koje su kratkog doseg, tako da je interakcija između najbližih susjeda jedan od ključnih faktora. Možda najkarakterističniji primjer ovih tvrdnji je slučaj ugljika koji je u modifikaciji dijamanta najtvrdi od svih materijala, osim toga je i krt i izolator (**sl. 2-33a**), da bi kao grafit bio jako mekan i električni vodič (**sl. 2-33b**).



a)

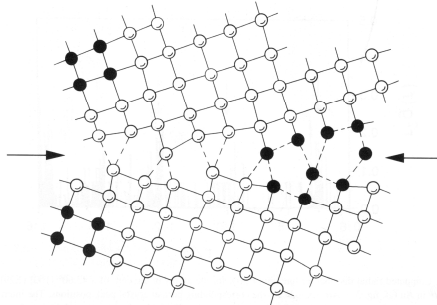
b)

Slika 2-33

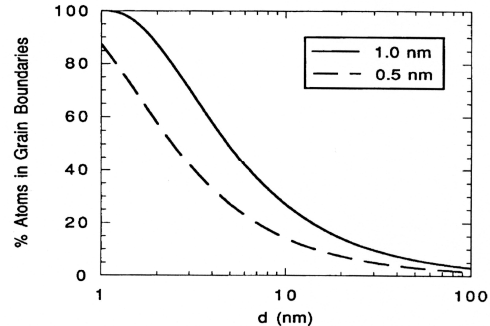
Već je bilo u uvodnom poglavlju 1.3. napomenuto da se kod nanokristala pojavljuje brojčano veliki dio atoma koji čine granična područja između pojedinih kristalita. Na **slici 2-34** je prikazan shematski izgled međukristalnog područja između dvaju kristalnih zrna kubne strukture koja je napravljena na osnovu HRTEM slike spoja NiO. Na toj slici su neki atomi označeni s punim kružićima, da se bolje uoči razlika u slaganju atoma u matrici (kubna rešetka) i u graničnom području. Unutar granice ne možemo naći nešto što bismo poistovjetili s jediničnom ćelijom, što više i koordinacija se mijenja od atoma to atoma. Uočimo također, da se u međugraničnom području gustoća i koordinacijski broj bitno razlikuju od kristalne matrice. Može se

procijeniti da je gustoća materijala u granici oko 75 do 90% gustoće matrice, s nekom strukturom koja nije ni kristalna ni amorfna, već neka treća struktura, koja donekle sliči "razrijeđenoj" amorfnoj strukturi. Usljed toga se često kaže da je struktura graničnih područja različita i od kristalne i od amorfne strukture, čineći u neku ruku **treće stanje strukture materijala**.

Ako pretpostavimo da su granice široke 1 nm, onda primjerice za materijal sa prosječnim promjerom kristalita od 5 nm imamo oko 50% atoma u granicama (**slika 2-35**). Smanjenjem ili povećanjem prosječne veličine kristalita, mijenja se i omjer obje komponente.



Slika 2-34



Slika 2-35

H. Gleiter je 2000. g. predložio da se nanomaterijale razvrsta prema obliku, sastavu i raspodjeli nanokristalne komponente u 12 grupa (kao što je prikazano na **sl. 2-36**). Za podjelu koristi u osnovi tri oblika, slojevi, štapići, i jednoliki (equiaxed) kristaliti i četiri vrste po kemijskom sastavu. Podjela se vidi iz slike i nije ju potrebno posebno objašnjavati. U prvom stupcu kristaliti i granice imaju isti kemijski sastav (primjer **slike 1-1**), u drugom stupcu kristaliti su različitog kemijskog sastava, u trećem kemijski sastav kristalita i granica se razlikuje, a u četvrtom imamo nanokristalite različitih oblika raspršene u matrici različitog kemijskog sastava.

Međutim materijal u trećem redu prvog stupca može biti i t.z nanostaklo ili nanoamorfni materijal. Stvaranje takvog materijala možemo zamisliti sjedinjavanjem/konsolidacijom nanočestica ili nanokuglica amorfno materijala. Shematski je takav materijal prikazan na **sl. 2-37**. Ono što treba uočiti je činjenica da je unutarnja struktura nanočestica amorfno materijala različita od rasporeda atoma u granicama; što više te granice na prvi pogled izgledaju kao granice kod nanokristalnih materijala (**sl. 1-1**) (manja gustoća i drugačija koordinacija najbližih susjeda), tako da imamo dosta blisku analogiju između mikrostrukture nanokristalnog i nanostaklastog materijala u graničnim područjima.

Oblik kristalita	Kemijski sastav kristalita:			
	isti	različiti za različite kristalite	različiti sastav granica i kristalita	kristaliti raspršeni u matrici drugačijeg kemijskog sastava
slojevit				
štapićasti				
"equiaxed"				

Slika 2-36

Da to nije samo pretpostavka pokazuju mjerenja Mössbauerovom spektroskopijom na nanoamorfno materijalu željeza, koja definitivno ukazuju na različitost strukture u matrici i u granici te da je struktura u granicama nanostakla identična sa strukturom u granicama nanokristalnog materijala.

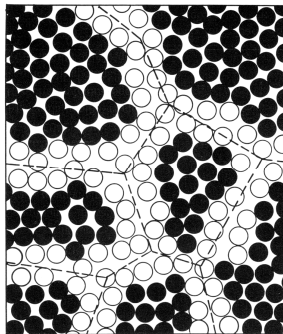
Ako materijale u prvom stupcu nazovemo jednofazni nanokristalni (svi kristaliti i granice su istog kemijskog

sastava), onda materijali u ostalim stupcima spadaju u t.z. višefazne nanokristalne materijale. Materijal shematski prikazan na **slici 2-38**, u slučaju da su neki kristaliti iz tvrdog materijala/faza, a drugi iz plastičnog materijala, u principu se zove kompozitni materijal (u našem slučaju naravno nanokompozitni materijal). Konkretno na slici imamo pet kemijski različitih nanokristalita. Uočava se da kristaliti istog kemijskog sastava imaju različitu kristalnu orijentaciju, kao što je karakteristično za polikristalne materijale.

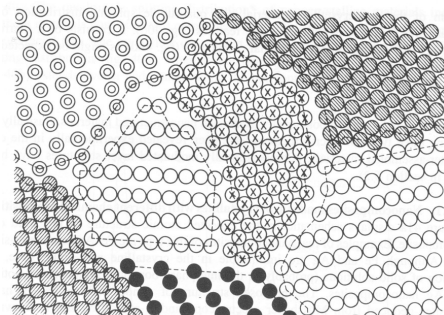
Međutim može se desiti da u višefaznom materijalu postoji miješanje atoma u granicama kristalita. Na **slici 2-39** puni i prazni kružići predstavljaju različite elemente, primjerice Fe i Ag, i sve skupa izgleda kao da se u faznim granica pojavljuje neka vrsta čvrsto topivosti (o čvrstoj topivosti više u odgovarajućem poglavlju).

U trećem stupcu pak imamo višefazne nanokristalne materijale s kemijskim sastavom granica potpuno različitim od sastava samih kristalita. Dva shematska primjera su prikazana na **slikama 2-41 i 2-42**. Na prvoj (**sl. 2-41**) imamo u granicu ubačene atome u "jednom sloju" koji pokazuju određenu koordinacijsku pravilnost (oko svakog "crnog" atoma imamo tri "bijela" atoma). Takav slučaj se primjerice pojavljuje kada nanokristalni bakar dopiramo s bizmutom. Na **slici 2-42** pak imamo višeslojnu neuređenu granicu potpuno drugačijeg kemijskog sastava nego matrica. Takav slučaj se primjerice pojavljuje dopiranjem nanokristalnog wolframa sa galijem.

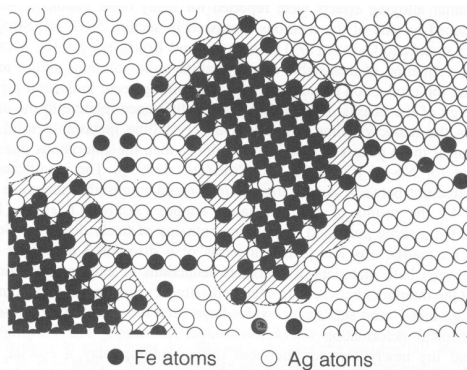
U četvrtom stupcu na **slici 2-36** imamo nanokristalte u matrici različitog kemijskog sastava. Ta matrica može biti kristalna, a može biti i amorfna. Na **slici 2-40** imamo primjer HRTEM slike amorfne matrice $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ u kojoj se u procesu grijanja pojavljuju nanokristali drugačijeg kemijskog sastava. Na slici je kristalit veličine oko 10 nm s razlučenim kristalnim ravninama razmaka 0.63 nm, a elektronska difrakcija (u insertu slike) jasno pokazuje da je nanočestica jedan kristalit.



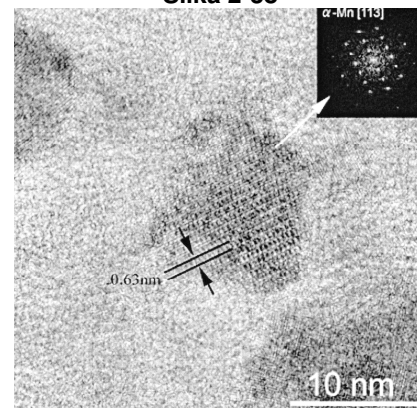
Slika 2-37



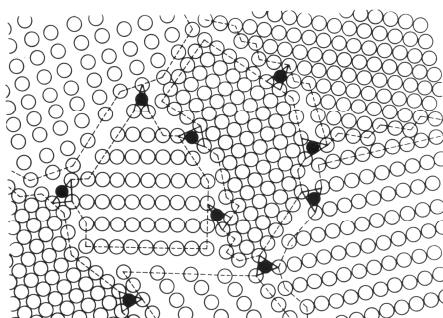
Slika 2-38



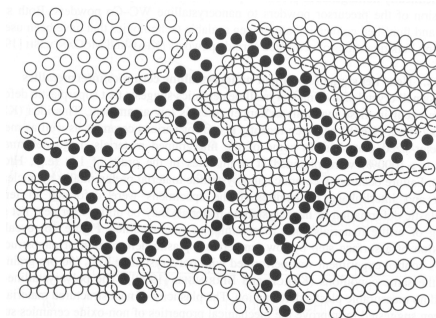
Slika 2-39



Slika 2-40



Slika 2-41



Slika 2-42

Spomenimo na tom mjestu da se pokazuje da se konsolidacijom nanokristala dobiva mnogo bolja kohezija između pojedinih kristalnih zrna nego u slučaju konsolidacije mikrokristala.

Rezimirajući navedeno možemo za nanokristale i nanostakla koristiti jedan naziv, nanomaterijali ili nanostrukture ("nanostructures").

H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Materialia 48 (2000) 1-29

S. C.Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, Mater. Sci. and Engineering R 45 (2004) 1-88.

H. Gleiter, *Microstructure in Physical Metallurgy* Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 844-942.

M. A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materias*, Prog. In Mater, Sci. 51 (2006) 427-556.





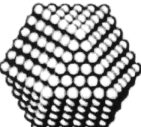
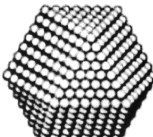
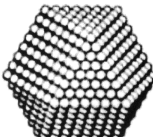
H. Akihiko, Y. Hirotsu, *Application of energy-filtering TEM to the nanocrystallization process in amorphous Fe₈₄Nb₇B₉ alloy*, J. Mat. Sci. 41 (2006) 2597-2600.

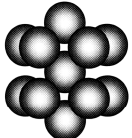
2.4.2.2. (Nano)čestice i (nano)klasteri

Individualni samostalni kristalit možemo nazvati česticom ("particle"), i ako joj je promjer manji od 100 nm, zovemo ju nanočesticom ("nanoparticle"). Takva čestica sadrži do 10^8 atoma ili molekula i smanjivanjem dimenzije prestaje biti nanočestica u onom trenutku kada joj je kristalna struktura različita od strukture masivnog uzorka. U tom slučaju imamo posla s nanoklasterom ili jednostavno s klasterom. U širem smislu riječi klaster može biti složen od pojedinačnih atoma ili pojedinačnih nanočestica. Pojmove ćemo najlakše razumjeti ako uzmemo početni atom (ili nanočesticu) i počinjemo slagati strukturu u obliku slojeva/ljuski, ali tako da pokušamo slagati najgušće moguće (kao u FCC ili HCP strukturi-12 najbližih susjeda).

Prva ljuska oko centralnog atoma (ili nanočestice) će onda imati 12 atoma (odnosno 12 nanočestica), dakle imamo klaster od 13 atoma odnosno 13 nanočestica, itd. Slagati možemo do vrlo velikog broja atoma, no nakupinu od recimo 10^8 atoma vjerojatno bi bilo teško još nazivati klasterom. Broj atoma u n -toj ljusci može se izračunati prema relaciji $10n^2+2$. Na **slICI 2-43** prikazan je ukupan broj atoma klastera i postotak atoma koji su na površini.

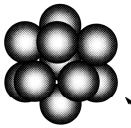
Slaganje se može pojavljivati u dvije modifikacije, koje se u slučaju 55 atoma zove dodekaedar ili ikosaedar (**slike 2-43A i 2-43B**). Ikosaedarska modifikacija je stabilnija. Takav tip klastera se pojavljuje primjerice kondenzacijom/skrucivanjem iz plinovite faze. Da klasteri mogu imati različitu strukturu nego nanočestice, odnosno masivni uzorci, pokazuje se na primjeru zlata, gdje klasteri do veličine 3 do 5 nm imaju ikosaedarsku strukturu umjesto uobičajene FCC strukture koju ima zlato. Ako smo do sada objasnili razliku između nano i mikrokristala, postavlja se pitanje gdje je granica između nanočestica i (nano)klastera. Možda bi bilo, strukturno gledano, najbolje zaključiti da je granica između nanočestica i klastera ona veličina klastera kod kojeg možemo dobro definirati kristalnu sredinu (primjerice vidjeti mrežne ravnine pod elektronskim mikroskopom), što bismo onda zvali nanočestica ili individualni nanokristalit. To bi primjerice mogle biti veličine kristalita veće od 2 nm i (primjerice u slučaju aluminija s bridovima 2 nm, takav nanokristal bi imao oko 100 atoma), dok bi nakupine manje od 1 nm spadale u grupu klastera. Primjeri nanoklastera i nanokristala prikazani su na **slikama 2-43C 2-43D**.

		Ukupni broj atoma	Površinskih atoma u %
Jedna ljuska		13	92
Dvije ljuske		55	76
Tri ljuske		147	63
Četiri ljuske		309	52
Pet ljuski		561	45
Šest ljuski		923	39
Sedam ljuski		1415	35



Dodecahedron

Slika 2-43A



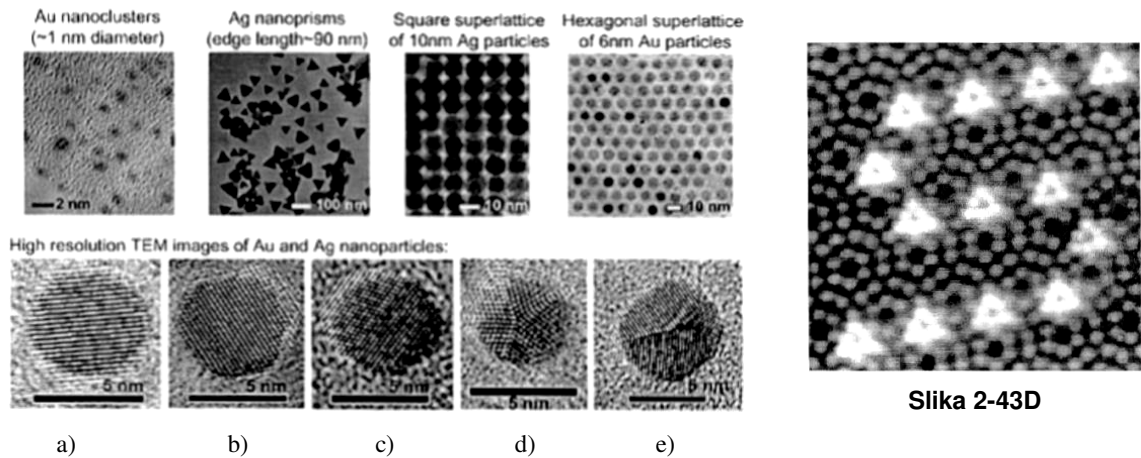
Icosahedron

Slika 2-43B

Slika 2-43

Na **slici 2-43C** uočava se da kristalna nanočestica može biti jedan kristalit (**slike 2-43Ca-c**), a može sadržavati više kristalita (**slike 2-43Cd i e**). Na **slici 2-43D** vide se identični (nano)klasteri atoma indija u obliku trokuta sa po 6 atoma, deponiranih na površinu silicija tako da čine slovo S. Sa stanovišta fizike mogli bismo reći da nakupine čija su fizička svojstva različita od makroskopskih uzoraka, ali se mogu s njima uspoređivati, jesu nanomaterijali, dok male nakupine koje imaju svojstva koja se ne mogu uspoređivati s masivnim uzorcima, možemo zvati (nano)klasteri. Primjerice nanoklasteri Ga i Sb imaju temperature tališta mnogo viša nego masivni uzorci što navodi na to da se međuatomske veze u nanoklasterima ponašaju drugačije nego u masivnim uzorcima (više o temperaturi taljenja u pogl. 9.4.4.4. *Temperatura taljenja nanokristalnih čestica*).

Na slici **2-43C** je također pokazano da se nanočestice mogu slagati i u t.z. superrešetke (na slici primjer superrešetke nanočestica Ag odnosno Au). O tome više u pogl. 9.4.4.3.4 *Temperatura taljenja nanokristalnih čestica*.



Slika 2-43D

Slika 2-43C

Najjednostavnije obrazloženje razlike mnogih fizikalnih svojstava nanočestica i nanoklastera u usporedbi sa masivnim uzorcima istog materijala je činjenica da nanočestice i nanoklasteri imaju uočljivo veći broj površinskih atoma u odnosu na cijeli volumen. To se može pokazati jednostavnim računom.

Neka je N broj atoma klastera, koji ima volumen V i polumjer R . Volumen V_o koji pripada svakom pojedinom atomu (polumjera a) klastera, iznositi će

$$V \approx \frac{4\pi}{3} R^3 = V_o N \Rightarrow V_o = \frac{4\pi}{3} a^3 ; \text{ veza između polumjer klastera i polumjer atoma iznosi } R = aN^{\frac{1}{3}}$$

Za većinu klastera $a \approx 0.1$ nm, što prema gornjoj relaciji dobivamo za klaster od oko 10^3 atoma za polumjer vrijednost $R \approx 1$ nm.

Već smo napomenuli da je površina klastera S za klaster važna veličina. Ako je S_o površina koja pripada pojedinom atomu na površini klastera, kojih im N_s ($S \approx S_o N_s = 4\pi a^2 N_s$), slijedi:

$$S \approx 4\pi R^2 = 4\pi a^2 N^{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{N_s}{N} = \frac{SV_o}{S_o V} = \frac{3V_o}{3S_o} = \frac{a}{R} = \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} ; \text{ što znači da broj površinskih atoma brzo raste sa}$$

smanjenjem veličine klastera. Smatra se da je utjecaj površine postaje dominantan za klaster ispod veličine 100 nm.

R. S. Berry, *The power of the small*, Eur. Phys. J D 43 (2007) 5-6

Jian-long Li et al., *Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanoclusters arrays*, Phys. Rev. Letters 88 (2002) 066101

Rongchao Jin Research Interests, Carnegie Mellon, www.chem.cmu.edu/group/jin/

V.V. Mittin, D.I. Sementsov, N. Z. Vagidov, *Quantum Mechanics for Nanostructure*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010, st. 10-12.

2.4.3. Čisti elementi i periodička tablica

Iako je malo čistih elemenata komercijalno i tehnološki zanimljivih (npr. Si, Ge, Cu, Ag, Au, Pd) proučavanje njihove kristalne strukture, a pogotovo metalnih elemenata, više je nego samo od akademskog značaja. Naime, metali s obzirom na svoja svojstva i ponašanja su dobri električni i toplinski vodiči, električna i toplinska otpornost raste s temperaturom uslijed povećanog raspršenja na fononima, specifična toplina na niskim temperaturama raste s temperaturom, neki su jako sjajne površine kao Al i Ag, drugi imaju specifičnu boju kao Cu i Au) i uslijed toga su od uvijek bili u centru pažnje i istraživanja i praktički cijela povijest istraživanja materijala proizlazi iz istraživanja metala. Naravno, u svakodnevnoj primjeni koriste se "višeelementni" materijali (slitine, spojevi, kompoziti,...). Međutim da bi se moglo razumjeti ponašanje takvih materijala, potrebno je prvo dobro razumjeti ponašanje čistih metala, odnosno elemenata.

Pogledom na periodičku tablicu elemenata uočava se da je u čvrstom stanju većina elemenata, njih oko

Tablica 2-44

																		Key							
																		Metal		Nonmetal		Intermediate			
																		Atomic number		Symbol		Atomic weight			
IA																		0							
1		4																2							
H		Be																He							
1.0080		9.0122																4.0026							
3	4																								
Li	Be																								
6.939	9.0122																								
11	12																								
Na	Mg																								
22.990	24.312																								
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII					IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
39.102	40.08	44.956	47.90	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.54	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.91	83.80								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(99)	101.07	102.91	106.4	107.87	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30								
55	56	Rare earth series	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86								
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
132.91	137.34		178.49	180.95	183.85	186.2	190.2	192.2	195.09	196.97	200.59	204.37	207.19	208.98	(210)	(210)	(222)								
87	88	Actinide series																							
Fr	Ra																								
(223)	(226)																								
Rare earth series		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71									
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
		138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.35	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97									
Actinide series		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103									
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw									
		(227)	232.04	(231)	238.03	(237)	(242)	(243)	(247)	(249)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)										

70% u metalnom stanju, lijeva strana i sredina periodičke tablice (**tablica 2-44**; "W.D. Calliser"). Očito je metalno stanje fundamentalno stanje tvari. Metalna veza je neusmjerena i favorizira strukture velike popunjenosti (**tablica 2-23**). Nemetali su na desnoj strani periodičke tablice, a između njih postoji određeni broj elemenata koji spadaju među poluvodiče. Začuđuje međutim činjenica da i u novijoj literaturi postoje "pogreške" u objavljenim tablicama. Primjerice u **tablici 2-44** Ge je poluvodič a Sb metal, dok je u **tablici 2-45** ("J.P. "Mercier") Ge metal Sb poluvodič. Veliki broj elemenata je polimorfan (alotropske forme), dakle pojavljuju se u različitim kristalnim modifikacijama ovisno o temperaturi i tlaku (više u poglavlju 2.4.4.) Razumijevanje tih pretvorbi/prijelaza/transformacija je od velikog značenja za razumijevanje kompliciranijih transformacija u slitinama. Tip veze koji se pojavljuje u metalima ide od 100% metalne u alkalnim metalima (Na, K,...) do praktički kovalentne u Zn ili Cd.

Također se uočava da se u mnogim knjigama stupci u periodičkoj tablici označavaju s rimskim brojevima i slovima (**tablica 2-44**). No, prema preporuci IUPAC-a iz 1988.g. stupci se jednostavno označavaju s brojevima od 1 do 18 (**tablica 2-46**). U slijedećim poglavljima dat ćemo kratak pregled polimorfni transformacija kao i strukturnih svojstava čistih elemenata, pogotovo što se te strukture pojavljuju i u mnogim spojevima.

Tablica 2-45:

bold-metali; *italic*-poluvodiči; ostalo-izolatori

																		Key							
																		Metal		Nonmetal		Intermediate			
																		Atomic number		Symbol		Atomic weight			
1																		2							
H		Be																He							
1,01		9,01																4,003							
3	4																								
Li	Be																								
6,94	9,01																								
11	12																								
Na	Mg																								
23,00	24,31																								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
39,10	40,08	44,96	47,90	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,71	63,54	65,37	69,72	72,59	74,92	78,96	79,91	83,80								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
85,47	87,62	88,91	91,22	92,91	95,94	(99)	101,1	102,9	106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,8	126,6	126,9	131,3								
55	56	Rare earth series	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86								
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
132,9	137,3		178,5	180,9	183,8	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	(209)	(210)	(222)								
87	88	Actinide series																							
Fr	Ra																								
(223)	(226)																								
6		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
		140,1	140,94	144,2	(147)	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0										
7		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw										
		223,0	(231)	238,0	(237)	(242)	(243)	(247)	(249)	(251)	(254)	(253)	(256)	(245)	(256)										

Tablica 2-46

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89+ Ac															
* Lanthanide		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
metals																	
+Actinide		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		
metals																	

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in *Physical Metallurgy Vol. I*, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1-45.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

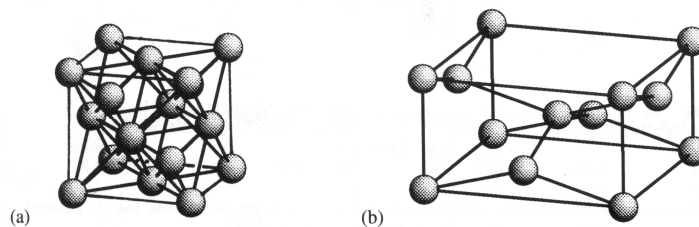
W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

2.4.4. Polimorfizam

Mnogi materijali imaju različite kristalne strukture na nižim i višim temperaturama ili na različitim tlakovima. Pojava se zove polimorfizam (općenito), pretvorbe polimorfne transformacije ("polymorphic phase transitions"), a ako se radi o čistim elementima onda se pojava često naziva alotropija ("allotropy"), a strukture alotropske faze ili forme. Polimorfne transformacije najčešće za sobom povlače i promjenu fizičkih svojstava kao što su gustoća, električna vodljivost, mehanička svojstva, i drugo.

Među najpoznatijim i najčešće spominjanim strukturnim polimorfnim transformacijama je pojava alotropskih faza u kositru, željezu i ugljiku.

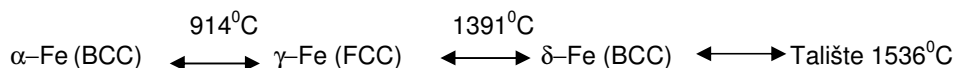
Kositar, koji iznad 13.3°C ima tetragonsku strukturu, vodi struju (t.z. metalni kositar β -Sn; t14-Sn: **slika 2-47b**), jako je plastičan, te se često koristi za ukrasne predmete (vaze, svijećnjaci,..). No ispod te temperature metalni kositar vrlo sporo prelazi u t.z. sivi α -Sn kositar (cF8-C; **slika 2-47a**), koji ima kubnu rešetku tipa dijamant i vrlo je lomljiv. Osim toga dolazi do promjene volumena za oko 27%, te velikih unutarnjih naprežanja što uzrokuje pucanje i raspad materijala čak u fini prašak. To je u prošlosti uzrokovalo tragi-



Slika 2-47

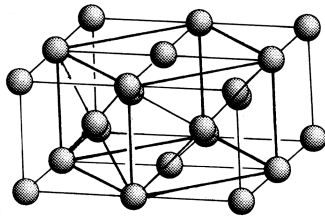
komične posljedice. Primjerice, cijevi orgulja su se nekada izrađivale od kositra ili slitina kositra, te su se tokom dugotrajnih zima s niskim temperaturama cijevi jednostavno raspale. To se dogodilo i s gumbima (od kositra) na odjeći Napoleonovim vojnicima tokom napada/povratka iz Rusije, a te godine zima je imala izuzetno niske temperature (to je ustvari t.z. ne dokumentirana priča).

Kod čistog željeza imamo reverzibilnu transformaciju:

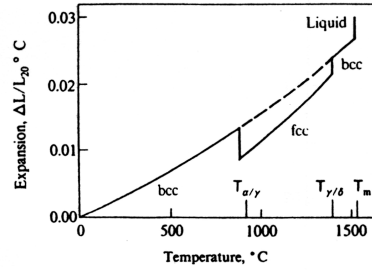


kod koje se nisko-temperaturna α -Fe (BCC) faza prvo pretvara u γ -Fe (FCC) (tetragonalna forma koja se sastoji od 4 BCC jedinične ćelije skupi se u jednu FCC rešetku: **slika 2-48**) koja se povišenjem temperature opet pretvara u visoko-temperaturnu δ -BCC fazu. Da je nisko-temperaturna BCC faza ustvari strukturno identična s visoko-temperaturnom BCC fazom, pokazuje krivulja toplinskog širenja u kojoj se interpolacijom

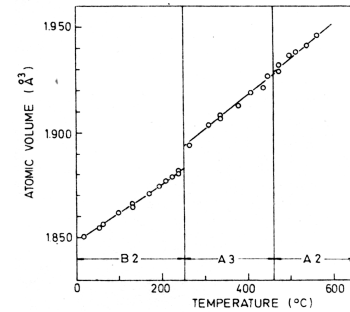
moгу povezati te dvije faze (**slika 2-49A**). Interpolacija vrijedi i za atomski volumen i međuatomske razmake (poglavlje 2.4.5. i **slika 2-55**).



Slika 2-48

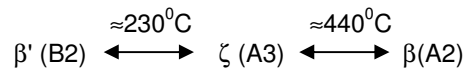


Slika 2-49A



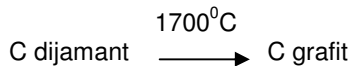
Slika 2-49B

Primjer slične polimorfne reverzibilne transformacije, gdje se međutim interpolacijom ne mogu povezati međuatomske razmake ili volumen strukturno prividno istih faza je slitina Ag+52masenih%Cd. Transformacija glasi:



B2 i A2 imaju isti tip Bravaisove rešetke (BCC), s time da je B2 uređena BCC rešetka (prototip CsCl), a B2 neuređena BCC rešetka (prototip W). A3 je heksagonska gusto pakirana rešetka, prototip Mg (za uređene rešetke vidjeti poglavlje 6.2). Krivulja toplinskog širenja atomskog volumena pokazuje da su atomski volumeni A3 i A2 faze jednaki (**slika 2-49B**). Međutim interpolacija prema niskim temperaturama pokazuje da je atomski volumen uređene faze manji od neuređene, što potvrđuje opće poznatu činjenicu da je gustoća uređene faze manja od neuređene faze iste Bravaisove rešetke i kemijskog sastava (A. Tonejc, A. M. Tonejc, A. Bonefačić, *Atomic volumes expansion of Ag+52wt.%Cd Alloys*, Physics Letters 49A (1974) 145-146).

Primjer ireverzibilne alotropske transformacije je ugljik u čvrstom stanju. Na sobnoj temperaturi postoje dvije modifikacije, stabilni grafit i metastabilni dijamant (**slika 2-33**). Kako kod to čudno zvučalo, dijamant nije stabilna modifikacija/faza ali za pretvorbu u stabilni grafit je na sobnoj temperaturi potrebno praktički beskonačno vrijeme. Međutim grijanjem preko 1700°C dijamant se pretvara u grafit:



Da bi se grafit pretvorio u dijamant potrebni su ekstremni uvjeti (tlakovi od 4-5 GPa i temperature između 1400 i 1500°C-industrijska proizvodnja dijamanta).

Jedan tipičan primjer polimorfne transformacije spoja je cirkonijev dioksid (ZrO₂) koji, ovisno o temperaturi, može imati monoklinsku strukturu (do 1140°C), tetragonsku (između 1140 i 2370°C) te kubnu strukturu iznad 2370°C.

Postavlja se pitanje jesu li moguće polimorfne faze u amornim strukturama. Odgovor je pozitivan i jedan takav primjer je metalno staklo Ce₅₅Al₄₅ gdje se promjenom tlaka dobivaju dvije različite polimorfne staklaste faze koje se uočljivo razlikuju po gustoći.

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in Physical Metallurgy Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1-45.

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

H. W. Sheng et al., *Polyamorphism in a metallic glass*, Nature Materials 6 (2007) 192-197.

2.4.5. Veličina atoma

Neutralni atomi imaju svoju veličinu. Međutim možemo postaviti tri važna pitanja:

- Koja je stvarna veličina atoma u kristalu čistog elementa i koji je najbolji način za procjenu te vrijednosti?
- Nakon što se odredi veličina atoma u kristalu čistog elementa, koja je najbolja metoda za procjenu veličina atoma u čvrstim otopinama i spojevima?
- Mogu li se računski procijeniti veličine atoma u čvrstim otopinama i spojevima, ako znamo veličine atoma u čistim elementima?

Na druga dva pitanja pokušat ćemo naći odgovor u poglavlju o čvrstim otopinama, a sada se zadržimo samo na prvom pitanju.

Da bi se moglo povezati utjecaj veličine atoma na kristalnu strukturu, potrebno se je prvo dogovoriti što se podrazumijeva pod pojmom veličina atoma u kristalnoj rešetki, te su istraživači već od prve primjene rentgenske difrakcije nastojali definirati veličine atoma u strukturama.

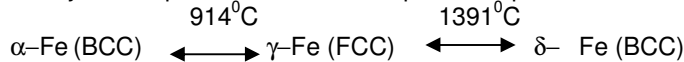
Ako počinjemo od veličine jedinične ćelije, vidjet ćemo odmah da stvari nisu uopće jednostavne. Pogledom na **Tablicu 2-23** vidi se da su iznosi parametara jediničnih ćelija elemenata reda veličine 0.5 nm i da se razlikuju od elementa do elementa. Uočavaju se neke pravilnosti. Elementi iste grupe imaju tendenciju kristalizirati u istoj Bravaisovoj rešetki. Primjerice, metali 1. grupe (Li, Na, K,...) imaju svi BCC rešetku, a 11. grupe svi FCC rešetku i parametar jedinične ćelije raste s rednim brojem za elemente iste grupe. Međutim ako se uspoređuju elementi iz različitih grupa, parametar jedinične ćelije ne slijedi porast rednog broja (primjerice za FCC rešetku za Al^{13} $a=0.40496$ nm, za Cu^{29} $a=0.36147$ nm, za Ag^{47} $a=0.40857$ nm, i za Pt^{78} $a=0.39239$ nm) što odmah ukazuje da se veličina atoma u strukturi ne može direktno povezivati s rednim brojem i da se specifično ponaša u svakoj strukturi.

Parametar jedinične ćelije ne mora biti neki direktni pokazatelj veličine atoma, a najbolje to pokazuju dva primjera na **slici 2-50** gdje vidimo da se iste Bravaisove rešetke mogu opisati s različitim jediničnim ćelijama. Iako se parametri jediničnih ćelija međusobno razlikuju, jedna veličina se ne mijenja, a to je *najmanji razmak između dva najbliža susjeda*, što je na **sl. 2-50(a)** jednako a , a na **sl. 2-50(b)** $a/\sqrt{2}$. Ako atome u strukturi shvatimo kao krute kuglice (to se dobro vidi na modelu na **sl. 2-22c**) onda bi se pola razmaka između

najbližih susjeda moglo uzeti kao polumjer atoma r_a (na **sl. 2-50(b)** $r_a = \frac{a\sqrt{2}}{4}$). Taj koncept je prvi uveo

1920.g. W.L. Bragg ("otac" rentgenske difrakcije) kod raznih soli (NaCl,...), da bi V. M. Goldschmidt 1928.g. taj koncept primijenio na metale, i bio općenito prihvaćen 1936.g., pogotovo nakon što je W. Hume-Rothery 1954. g. taj koncept proširio na slitine.

Definicija "*najmanji razmak između dva najbliža susjeda*" ipak je dosta problematična, a to najbolje pokazuju alotropske faze. Već smo spomenuli polimorfnu transformaciju kod željeza



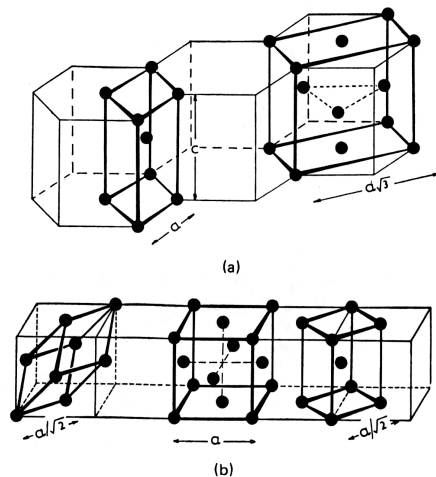
konkretno je na 914°C $a_{\text{FCC}}=0.36486$ nm (KB=12), a $a_{\text{BCC}}=0.29044$ nm (KB=8).

"*Najmanji razmak između dva najbliža susjeda*" ("interatomic distance") u FCC rešetki bi bio uzduž smjera [110] jer se tu atomi dodiruju, te je radijus

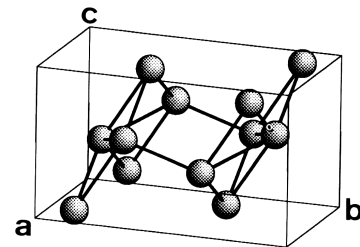
$$r_{\text{FCC}} = \frac{\sqrt{2}}{4} a = 0.12894 \text{ nm, dok se u BCC rešetki dodiruju uzduž smjera [111], te je radijus}$$

$$r_{\text{BCC}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = 0.12576 \text{ nm, odnosno metalni radijus u FCC strukturi je oko 3% veći od radijusa u BCC}$$

strukturi. Uočljivo je da se kod alotropskih faza "*najmanji razmak između dva najbliža susjeda*" smanjuje sa smanjenjem koordinacijskog broja, te prema toj definiciji i veličina atoma.



Slika 2-50

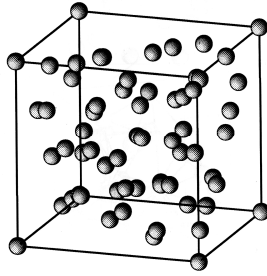


Slika 2-51

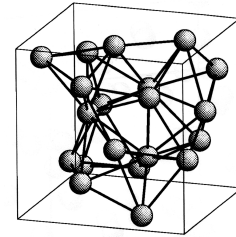
Postoje i drugi problemi. Naime čim se pogledaju malo kompliciranije strukture elemenata, primjerice galija (**slika 2-51**), koji ima nekoliko bliskih razmaka: $d_1=0.2437$ nm, $d_2=0.2706$ nm, $d_3=0.2736$ i $d_4=0.2795$ nm, postavlja se pitanje što uzeti kao veličinu atoma prema pravilu "*najmanji razmak između dva najbliža susjeda*". Još složenija situacija je u slučaju mangana čije dvije alotropske faze $\alpha\text{-Mn}$ (cI58-Mn; **slika 2-52**) i $\beta\text{-Mn}$ (cP20-Mn; **slika 2-53**) imaju 58 odnosno 20 atoma po jediničnoj ćeliji.

Uslijed spomenutih problema (promjena koordinacijskog broja, utvrđivanje veličina atoma u kompliciranijim strukturama, kao spomenuti galij) 1961.g su T. B. Massalski i H. W. King predložili definiciju *prosječni volumen atoma* (volumen jedinične ćelije podijeljen s brojem atoma) kao veličinu koja bi se trebala koristiti u praksi. Time se izbjegava bilo kakva ovisnost o koordinacijskom broju odnosno nemogućnost

definiranja razmaka koji bi se poistovjetio s promjerom atoma. Na taj način se mogu uspoređivati veličine atoma u potpuno različitim strukturama, što je posebno važno kod čvrstih otopina i spojeva. Račun je jednostavan: izračuna se volumen jedinične ćelije i podijeli s brojem atoma. Ako želimo, možemo onda lako iz na taj način izračunatog volumena, izračunati polumjer atoma, koji se onda često zove Seitzov polumjer



Slika 2-52



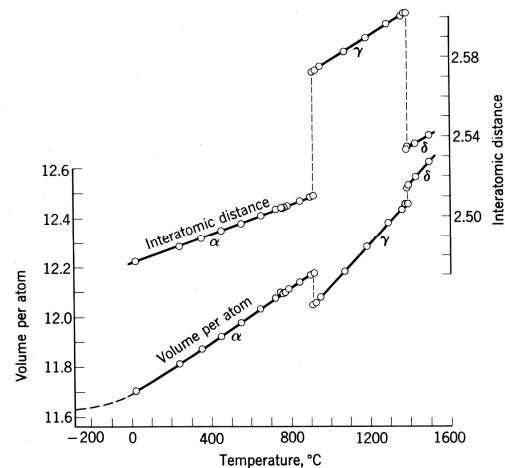
Slika 2-53

odnosno radius. U **tablici 2-54** dane su vrijednosti za "prosječne volumene atoma" kod temperature alotropskog prijelaza i pokazuje se mnogo bolje slaganje nego u slučaju "najmanjeg razmaka između dva najbliža susjeda". No da "prosječni volumen atoma" također ne vrijedi općenito i da se mora primjenjivati s određenom dozom opreza najbolje pokazuje slučaj kositra gdje se atomski volumeni u α -Sn i β -Sn razlikuju za oko 19.6%.

Ako izračunamo volumen atoma i onda pripadne radijuse prema prijedlogu Massalskog za slučaj α -Fe (BCC) i γ -Fe (FCC), dobivamo za $V_{\text{atFCC}}=0.012125 \text{ nm}^3$, odnosno za $V_{\text{atBCC}}=0.012250 \text{ nm}^3$, te je sada V_{atBCC} veći od V_{atFCC} za samo oko 1%. **Slika 2-55** pokazuje kako se mijenjaju međuatomski razmaci kao i prosječni volumen s temperaturom kod alotropskih prijelaza u željezu. Znači, računanje preko srednjeg volumena trebalo bi biti realnije. (Napomena: ordinate na **slici 2-55** su u t.z. kX jedinicama (u $(kX)^3$ za atomski volumen odnosno u kX za međuatomske razmace) koje su se nekada upotrebljavale za valnu duljinu rentgenskih zraka. Pretvaranje u Å odnosno u nm ide prema relaciji $1kX=1,00202 \text{ Å}$, odnosno $1kX=0.100202 \text{ nm}$).

Atomic Volumes of Allotropes Calculated from Lattice Parameters Measured at or near the Transition Temperatures.					
Metal	Structure	C.N.	Temperature (°C)	Volume (Å ³)	Difference
Li	(b.c.c.)	8	-195	21.272)	0.34%
	(h.c.p.)	6,6	-195	21.344)	
Na	(b.c.c.)	8	-268	37.709)	0.25%
	(h.c.p.)	6,6	-268	37.814)	
Tl	(h.c.p.)	6,6	192	29.238)	0.41%
	(b.c.c.)	8	262	29.250)	
Ti	(h.c.p.)	6,6	708	17.669)	2.84%
	(b.c.c.)	8	900	17.184)	
Zr	(h.c.p.)	6,6	846	23.716)	1.60%
	(b.c.c.)	8	862	23.336)	
Mn	(cubic A_{12})	12-16	25	12.211)	2.99%
	(cubic A_{13})	12	25	12.588)	
Mn	(f.c.c.)	12	1100	14.407)	0.65%
	(b.c.c.)	8	1134	14.313)	
Co	(h.c.p.)	6,6	20	11.135)	0.52%
	(f.c.c.)	12	20	11.077)	
Fe	(b.c.c.)	8	916	12.250)	1.02%
	(f.c.c.)	12	916	12.125)	
Np	(ortho.)	4	275	19.767)	2.75%
	(tetrag.)	4	282	20.326)	
Sn	(b.c.t.)	2,4	25	27.470)	19.57%
	(diamond cubic)	4	20	34.157)	

Tablica 2-54



Slika 2-55

Usljed svih tih poteškoća pokušalo se naći pogodan način za korekciju radijusa ako se prelazi iz strukture jednog koordinacijskog broja u strukturu drugog koordinacijskog broja. Smatra se da je u tom smislu za određivanje polumjera/radijusa atoma u metalima "najbolji posao" napravio 1968.g. E.T. Teatum sa suradnicima, te se njegova tablica (W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol. I*, p. 329) smatra najboljom i primjenjuje se i danas. Teatum je radijuse "sveo" na koordinacijski broj 12 na slijedeći način: iz svih raspoložih podataka u literaturi za strukture tipa cF4-Cu, hP2-Mg i cI2-W izračunao je radijuse kao pola "najmanjeg razmaka između dva najbliža susjeda" i radijuse za tip strukture cI2-W pretvorio na koordinacijski broj 12 pomoću relacije

$$R_{\text{CN}12} = 1.0316 R_{\text{CN}8} - 0.000538 \text{ (nm)}$$

koju je dobio empirički uspoređujući elemente koji imaju barem dvije alotropske faze. Na taj način je odredio metalne radijuse atoma, i vrijednosti za neke atome su prikazane u **Tablici 2-56**. Primjerice, za α -Fe (BCC)

parametar jedinične ćelije na sobnoj temperaturi iznosi 0.28664 nm, znači najbliži razmak između dva susjeda je onda $2r_{BCC} = \frac{\sqrt{3}}{2} a = 0.2482$ nm, odnosno $r_{BCC}=0.1241$ nm, što onda prema gornjoj formuli daje za $r_{FeKN12}=0.1274$ nm, vrijednost koju imamo i u tablici.

Tablica 2-56

Element	Z	Atomski radijus (nm)	Element	Z	Atomski radijus (nm)	Element	Z	Atomski radijus (nm)
Li	3	0.1562	Ca	20	0.1974	Ag	47	0.1445
Na	11	0.1911	Cr	24	0.1282	Cs	55	0.2731
Mg	12	0.1602	α -Fe	26	0.1274	Ba	56	0.2336
Al	13	0.1432	Cu	29	0.1278	W	79	0.1408
Si	14	0.1322	Zn	30	0.1394	Pb	82	0.1750
K	19	0.2376	Ge	32	0.1378	U	92	0.1543

U postocima je iznos korekcijskog faktora dan u **Tablici 2-57**, ali treba ipak napomenuti da je taj postupak primjenljiv, odnosno relativno "dobro hoda", samo za vrlo jednostavne strukture.

Tablica 2-57

Coordination number (CN)	4	6	8	10	12
Required correction in percent	12	4	3	1.4	0

Pogledom na **Tablicu 2-56** primjećuje se zanimljiva činjenica, da se metalni radijus atoma ne mijenja baš puno s rednim brojem elementa. Primjerice lagani litij ima istu veličinu kao atom urana ($r=0.15$ nm).

Napomena: U poglavlju o čvrstim otopinama i spojevima vidjet ćemo da veličina atoma nekog elementa određena u jednoj strukturi nije ista u drugoj tako da se ne može govoriti o nekoj pravoj veličini atoma nekog elementa koja se može "univerzalno" koristiti već samo o nekoj "prividnoj" veličini atoma, koja vrijedi više-manje samo za određenu strukturu i mijenja se od strukture do strukture, odnosno od spoja do spoja.

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.

T. B. Massalski, *Structure and Stability of Alloys*, in Physical Metallurgy Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 135-369.

C. S. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1966.

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in Physical Metallurgy Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996.

T. B. Massalski, *Alloying behaviour and Effects in Concentrated Solid Solutions*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1965

W. H. Qi, M. Wang, Y. C. Su, *Size effect on the lattice parameters of nanoparticles*, J. Mater. Sci. Letters 21 (2002) 877-878.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

2.4.6. Strukturna svojstva čistih elemenata

U ovom poglavlju pogledat ćemo neke osnovne strukturne karakteristike elemenata (**Tablica 2-23 i 2-46**)

Grupe (skupine) 1 i 2: alkalijski i zemnoalkalijski elementi

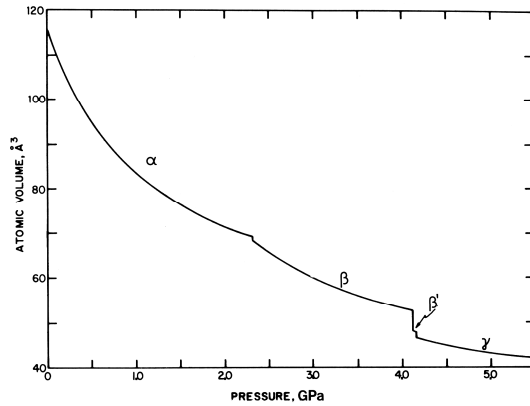
Alkalijski metali imaju 1 elektron "viška" i tipični su metali. Vanjski ns elektron se lako "otkida" čime se drastično smanjuje polumjer atoma (primjerice atomski radijus Li jednak je 0.156 nm, a ionski oko 0.06 nm). Odsustvo usmjerene veze pogoduje stvaranju struktura gustog pakiranja/slaganja. U normalnim uvjetima svi kristaliziraju u BCC rešetki (cI2-W). Na nižim temperaturama ili povećanim tlakovima BCC rešetka se često martenzitno (nedifuzijska fazna pretvorba) pretvara u gušće pakiranu rešetku (u hR3-Sm ili cF4-Cu). Atomski volumen je vrlo ovisan o tlaku i s povećanjem vanjskog tlaka i volumen je sve manji (s povećanjem rednog broja ovisnost je izraženija) uslijed prelaska elektrona iz s u d stanje, čime se javlja nekoliko alotropskih formi. Karakterističan je primjer Cs (**sl. 2-57**):

2.37GPa 4.22 GPa 4.27 GPa 10 GPa 72 GPa

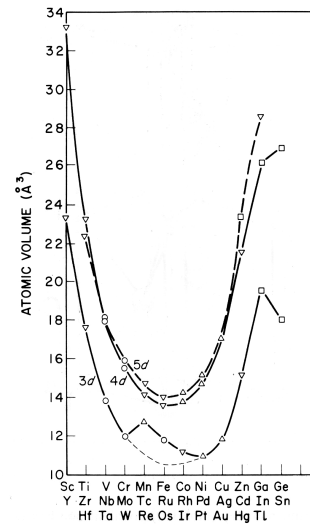
α -Cs \Leftrightarrow β -Cs \Leftrightarrow β' -Cs \Leftrightarrow γ -Cs \Leftrightarrow δ -Cs \Leftrightarrow ϵ -Cs

Zemnoalkalijski metali imaju 2 elektrona "viška" i slično se ponašaju. U normalnim uvjetima imaju FCC, BCC ili HCP rešetku, i također mnogobrojne alotropske forme.

Primjenom tlakova od oko 80 GPa (otprilike četvrtina tlaka koji postoji u središtu Zemlje), otpornost litija se skokovito povećava za više od 10.000 puta, i temperatura ovisnost više slični poluvodiču nego metalu (T. Matsuoka, K. Shimizu, Nature 458 (2009) 186-189)). Također je uočeno da tanki listić litija (3 do 5 μ m) postaje proziran za vidljivu svjetlost primjeno tlakova oko 200 GPa, što ukazuje da je litij postao izolator, ili barem poluvodič (Y. Ma et al., Nature 458 (2009) 182-185)).



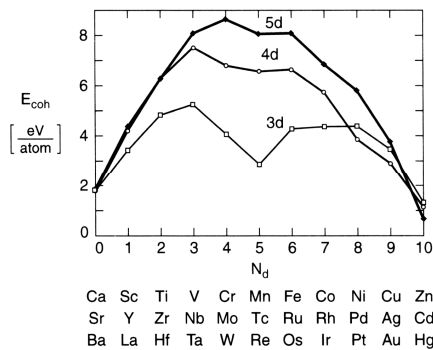
Slika 2-57



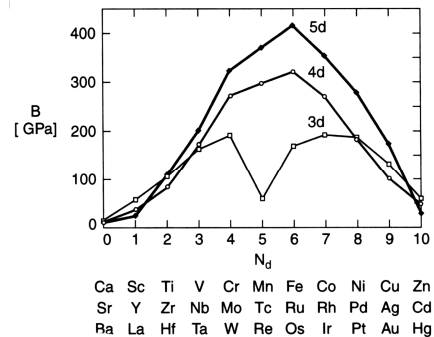
Slika 2-58

Grupe 3 do 12: Prijelazni elementi

Grupe 3 do 10 su tipični metali i zajedničko im je da su im *d*-orbitale (3*d*, 4*d* odnosno 5*d*) samo djelomično popunjene (mogu poprimiti do 10 elektrona) i slabo su zasjenjene s vanjskim *s*-elektronima što ih čini kemijski prilično različite u smjeru od lijeva prema desno u periodičkoj tablici. Atomski volumeni se prvo jako smanjuju s porastom rednog broja (povećava se broj elektrona u veznim *d* orbitalama), da bi počeo rasti kako se *d*-orbitale popunjavaju sa ne-veznim elektronima (slika 2-58). Anomalno ponašanje 3*d* prijelaznih metala Mn, Fe i Co objašnjava se time što *d*-elektroni ne sudjeluju u vezi. Ti prijelazni metali pokazuju veliku čvrstoću i tvrdoću, veliki modul elastičnosti, visoke temperature taljenja (2183 K za V, 2896 K za Mo, odnosno 3695 K za W), a neki imaju i posebna magnetska svojstva (feromagnetizam; Fe, Ni, Co). Kohezijske energije pokazuju paraboličnu ovisnost kako se dodaje sve više i više elektrona (slika 2-59), slično vrijedi i za modul kompresije/stlačivosti (slika 2-60). I u ovom svojstvima imamo anomalno ponašanje 3*d* prijelaznih metala Mn, Fe i Co.

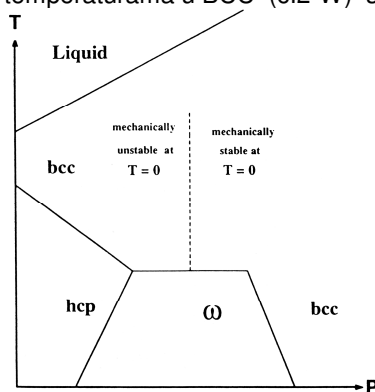


Slika 2-59

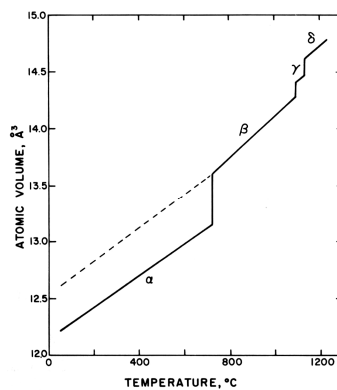


Slika 2-60

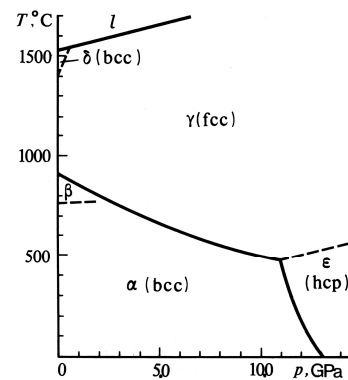
Ti, Zr i Hf imaju strukture ovisne o tlakovima, te se HCP (hP2-Mg) struktura pretvara na višim temperaturama u BCC (cI2-W) strukturu ili u hP3-Ti strukturu na povišenim tlakovima (slika 2-61). V, Nb,



Slika 2-61



Slika 2-62



Slika 2-63

Mo i W imaju samo BCC strukturu (cI2-W), bez alotropskih faza (pokusi rađeni do 364 GPa).

Mogu se međutim naći i vrlo komplicirane strukture, kao što je slučaj s α -Mn koji ima na sobnoj temperaturi jediničnu ćeliju s 58 atoma (**Sl. 2-52**). S porastom temperature rešetka se pojednostavljuje, iako je još uvijek komplicirana (β -Mn ima 20 atoma po ćeliji; **slika 2-53**); međutim atomski volumen je u svakoj visoko temperaturnoj fazi sve veći (**slika 2-62**). Smatra se da je antiferomagnetično svojstvo Mn odgovorno za kompliciranu strukturu α -Mn i β -Mn. No visokotlačna faza γ -Mn ima cF4-Cu strukturu, δ -Mn cI2-W strukturu, dakle strukture su opet jednostavne kao što je tipično za čiste metale.

Tehnički jedan od najvažnijih elemenata je sigurno Fe. Tri alotropske faze smo već opisali (**slika 2-49**), s time da Fe ustvari ima 5 faza ovisno o temperaturi i tlaku. Naime na 770°C (Curieva temperatura) feromagnetska α -Fe faza (cI2-W) prelazi u paramagnetsku izostrukturu β -Fe (cI2-W), iznad 912°C u FCC γ -Fe (cF4-Cu) strukturu, a na 1400°C u δ -Fe koja ima ponovno cI2-W strukturu (**Slika 2-63**). Za vrlo visoke tlakove (iznad 13 GPa) pojavljuje se nemagnetska ε -Fe hP2-Mg faza (postoji u središtu Zemlje). Rh, Ir, Ni, Pd i Pt kristaliziraju u FCC rešetki.

Grupa 11 je t.z. "stupac plemenitih metala": Cu, Ag i Au su tipični metali s FCC rešetkom. Imaju po jedan ns elektron koji nije tako zasjenjen s d orbitalama kao ns elektron kod alkalnih metala. S obzirom da d elektroni također sudjeluju u metalnoj vezi, Cu, Ag i Au mogu se svrstavati i u grupu prijelaznih metala. Nemaju alotropskih formi.

Grupa 12 je t.z. cinkova grupa: Zn i Cd zbog velikog postotka kovalentne veze (popunjavanje d-veze) imaju HCP strukturu u kojoj je omjer c/a prilično različit od idealnog omjera 1.633 (Zn-1.856 i Cd-1.886). Hg ima 7 alotropskih formi kod povećanih tlakova, a Zn pet.

Grupe 13 do 16 su t.z. borova grupa (13), ugljikova grupa (14), dušikova grupa (15) i grupa halkogenih elemenata (16). Od svih elemenata koji spadaju ovamo samo Al, Tl i Pb kristaliziraju u gusto pakiranoj strukturi tipičnoj za metale (cF4-Cu) i jedini nemaju alotropskih formi. Si i Ge kristaliziraju na sobnoj temperaturi u dijamantskoj strukturi (cF8-C) uslijed jake kovalentne veze. S porastom tlaka početna cF8-C struktura u oba metala prijelazi u istu slijedeću alotropsku fazu, a to je struktura metalnog kositra (tI4-Sn) (izgled alotropskih oblika kositra prikazano je na **slici 2-47**). Zanimljiv je slučaj Si koji s porastom tlaka prelazi u strukture sa sve većim KB (4, 6, 8 pa 12).

α -Po koji kao jedini element na sobnoj temperaturi kristalizira u primitivnoj kubnoj rešetki (cP1- α -Po) s parametrom 0.336 nm. Na oko 75°C prelazi u romboedrijski β -Po (alotropna transformacija) i potrebno je dugo i sporo hlađenje da bi se ponovo pretvorio u α -Po. Struktura polonija je određena tek 1946.g. i sve do danas je objavljeno samo nekoliko članaka o kristalnim svojstvima polonija, najviše uslijed toga što je Po vrlo toksičan.

U grupi 14 je na vrhu ugljik s dvije dijametralno suprotne modifikacije kako po strukturi tako i po svojstvima (dijamant i grafit). Primjerice ugljik u strukturi dijamanta ima najveću tvrdoću od svih elemenata i spojeva (prema Vickersovoj tvrdoći dijamant ima tvrdoću $H_{V, dij}$ = 115 GPa; slijedeći najtvrdi materijal je kubična faza BC₂N s tvrdoćom H_V = 76 GPa).

Grupe 17 i 18 su halkogeni elementi (17) odnosno plemeniti plinovi (18).

U grupu 3 (grupa skandija) spadaju lantanidi i aktinidi. Za njih je karakteristično da se popunjavaju 4f odnosno 5f orbitale. Lantanidi imaju praktički ista kemijska svojstva s obzirom da su njihovi valentni elektroni u f orbitalama zasjenjeni s popunjenim vanjskim 5s i 5p orbitalama. Karakteristično je da imaju relativno niska tališta (najviše Er od 1802 K, Pu čak samo 913 K). Svi imaju puno alotropskih formi, bilo s promjenom tlaka bilo temperature. Primjerice Pu, na standardnom tlaku, ima čak njih 6, između sobne i 650°C.

W. Steurer, *Crystal structure of the metallic elements*, in Physical Metallurgy Vol. I, eds. R. W. Cahn and P. Haasen, North-Holland, Amsterdam, 1996, 1-45.

J. I. Gersten, F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, Wiley&Sons, New York, 2001.

R. E. Kraig et al., *A study of the mechanical and structural properties of polonium*, Solid State Com. 129 (2004) 411-413.

S. I. Qiu, P. M. Marcius, *New phases of zinc under pressure from first principles*, Europ. Physical Journal B 66 (2008) 1-6.

2.4.7. Definicija kristalnog materijala

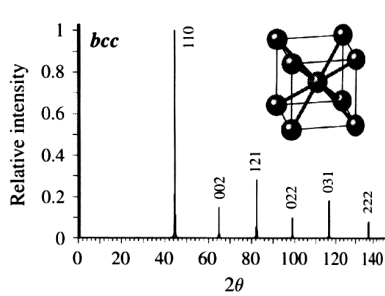
Općenito za idealnu kristalnu strukturu imamo vrlo jednostavno definiciju:

"Kristalna struktura je pravilan raspored atoma ili molekula u kristalnoj rešetki koja pokazuje translacijsku invarijantnost".

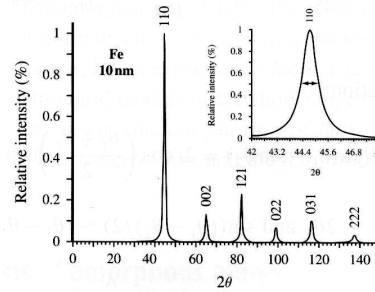
Međutim prema dosadašnjim razmatranjima vidjeli smo da se kristalni materijali mogu dijeliti na monokristale, mikrokristale i nanokristale; ali je pitanje koliko možemo smanjivati veličinu nanokristala da možemo za neki materijal tvrditi da je još uvijek kristalan. Tu nam pomaže rentgenska difrakcija jer mikrokristali i nanokristali istog materijala (elementa ili spoja) ipak pokazuju donekle različitu sliku rentgenske difrakcije. Naime što su nanokristali manji to su difrakcijski maksimumi širi (primjerice **slika 2-64 Fe** gdje imamo redom difrakcijske slike: **2-64a** kristaliti veći od 500 nm; **2-64b** kristaliti oko 10 nm; **2-64c** kristaliti oko

1 nm). Očito je da se smanjenjem veličine kristalita bitno mijenja izgled difrakcijske slike koja na **slici 2-64c** već slični izgledu difrakcijske slike/difraktograma amornog materijala. Uslijed toga je Međunarodna udruga kristalografa ("International Union of Crystallography") preporučila da se dobrim kristalnim materijalom može smatrati "bilo koji materijal koji pokazuje bitno ("essentially") diskretnu difrakcijsku sliku", kao što izgleda difraktogram na **slici 2-64a** za mikrokristalni uzorak željeza. No, u poglavlju o kvazikristalima vidjet ćemo, da je nakon otkrića kvazikristala Međunarodna udruga kristalografa bila primorana redefinirati navedenu definiciju kristalnog materijala.

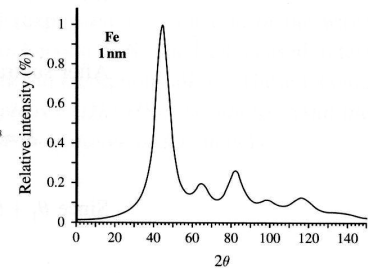
M.De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.



Slika 2-64a



Slika 2-64b



Slika 2-64c