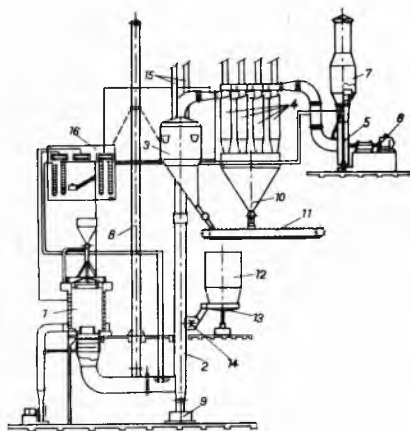


stepeno uklanjanje praha ugrađen u dimnjaku sušnice, sl. 38 prikazuje shematski postrojenje za dvostepeno otprašivanje u prašnoj komori i elektrofiltru, sl. 39 trostepeno uklanjanje praha u okviru



Sl. 40. Trostepeno postrojenje za čišćenje plina s ciklonom, multiklonom i skruberom. 1 Ložište koje proizvodi plin za pneumatsko sušenje, 2 cijev za pneumatsko sušenje, 3 ciklon, 4 multiklon, 5 ventilator za otprašeni plin, 6 elektromotor, 7 skruber, 8 dimnjak ložišta (uključen pri stavljanju u pogon), 9 hidraulički zapor cijevi za sušenje, 10 bunker za prah, 11 transporter za suhi prah, 12 bunker za vlažni prah, 13 tanjurni dodjeljivač, 14 ubacivač, 15 sigurnosni ventil, 16 kontrolna ploča postrojenja

postrojenja za pneumatsko sušenje. Velika postrojenja za višestepeno čišćenje plinova jesu npr. postrojenja za čišćenje grotlenog plina visokih peći, generatorskog plina u mnogim industrijama, rudničkog zraka, zraka iz fabrika za mehaničko oplemenjivanje ruda, dimnih plinova mnogih industrija.

U postrojenja za otprašivanje, u širem smislu, spadaju i uređaji za hvatanje praha koji nastaje u nekim strojevima i uređajima (transporterima, drobilicama i mlinovima, miješalicama, sitima i rešetima, bunkerima, separatorima, pećima, itd.) i onečišćuje zrak u okolini tih uređaja. O tome, kao i o proračunu sistema za industrijsku ventilaciju, v. *Ventilacija*. R. Podhorsky

LIT.: C. Loeser, Abgase, Technik ihrer Entziehung, Entstaubung und Entgiftung, Berlin 1940. — L. Berumann, Der Ultraschall, Stuttgart 1949. — L. Dietrich, P. Achenbach, F. Schuyll, Gasreinigung, Abscheidung fester und flüssiger Schwebestoffe, in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. I, München-Berlin 1951. — B. П. Ромашин, Пылеприготовление, Москва 1953. — P. Drinker, T. Hatch, Industrial dust, New York 1954. — T. F. Hueter, R. H. Bolt, Sonics, New York 1955. — P. L. Magill, F. R. Holden, C. Ackley, Air pollution handbook, New York 1956. — H. L. Green, W. R. Lane, Particulate clouds; dusts, smokes and mists, London-Princeton 1957. — R. Meldau, Handbuch der Staubtechnik, 2 Bde, Düsseldorf 1956/58. — Г. М. Гордон, И. А. Пейсахов, Пылеулавливание и очистка газов, Москва 1958. — M. Della Valle, Fine particle measurement, New York 1959. — W. L. Faith, Air pollution control, New York 1959. — H. Г. Залогин, С. М. Шухер, Очистка дымовых газов, Москва 1959. — H. R. Shepherd, Aerosols, New York 1960. — G. Herdan, Small particle statistics, Amsterdam 1962. — G. H. Strom, A. C. Stern, Air pollution, vol. I, New York 1962. — R. L. Lucas, Gas-solids separation, in: J. H. Perry, Chemical engineers' handbook, New York 1963. — H. J. White, Industrial electrostatic precipitation, Reading, Mass., 1963. — K. Г. Руденко, А. В. Калмыков, Обеспыливание и пылеулавливание при обработке полезных ископаемых, Москва 1963. — N. Davies, Recent advances in aerosol research, New York 1964. — N. A. Fuchs, The mechanics of aerosols, Oxford 1964. — L. M. Roberts, A. B. Walker, Electrostatic precipitation, in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 4, New York 1965. — K. T. Whitby, B. Y. H. Liu, Dust (Engineering), in: istom djelu vol. 7, 1965. — W. Strauss, Industrial gas cleaning, Oxford 1966. — S. Sykora, R. F. Logsdon, Gas cleaning, in: istom djelu, vol. 10, 1966. — K. Г. Руденко, М. М. Шемаханов, Обезвоживание и пылеулавливание на обогатительных фабриках, Москва 1967.

V. Podlesnik R. Podhorsky

ČVRSTO STANJE, agregatno stanje tvari u kojem tijela imaju stabilan oblik (u normalnim uvlojima) jer atomi u njima ostvaruju termičko gibanje titranjem oko prostorno fiksnih ravnotežnih položaja. Sve tvari u određenim uvlojima (na određenoj temperaturi i pod određenim pritiskom) prelaze u čvrsto stanje. To se događa u trenutku kad je termička energija atoma i molekula dovoljno niska i udaljenosti među atomima dovoljno male da interakcije atoma mogu osigurati određene položaje jednih prema drugima u prostoru. Pod normalnim pritiskom, ohlađivanjem jedino helijum ne prelazi u čvrsto stanje sve do apsolutne nule temperature; za kristalizaciju helijuma na temperaturi 1,5 °K potreban je pritisak od 25 atmosfera. Stabilnost oblika tijela u čvrstom stanju ispoljava se u tome što se tijelo protivi vanjskim silama usmjerenim na mijenjanje oblika.

Pojam agregatnog stanja tvari nije precizno definiran. Tekuće i čvrsto stanje razlikuju se od plinovitog po tome što tvari u tim stanjima imaju formirane površine i ograničavaju se na vlastite volumene, bez obzira na volumen posuda u kojima se nalaze; čvrsto stanje razlikuje se od tekućeg po tome što oblik površine čvrstih tijela nije podložan utjecaju gravitacije i ne oblikuje se po obliku posude kao u slučaju tekućine, a to odgovara prostorno fiksnim položajima atoma u čvrstom stanju. Ova stara podjela na plinovito, tekuće i čvrsto stanje učinjena je u prvom redu sa ciljem da se tvari razvrstaju u klase s jednakim fizičkim svojstvima. Pokazalo se, međutim, da prelaze među ovako definiranim agregatnim stanjima ne prate nužno promjene fizičkih svojstava. S diskontinuitetima fizičkih svojstava počeo se povezivati pojam faznih prelaza, gdje se pod fazom razumijeva svaki homogeni, fizički razlučiv (tj. koji ima definirane granice) dio nekog sistema. Pod utjecajem rezultata hidrodinamike i aerodinamike, koji su pokazali da se mehanička svojstva tekućina i plinova mogu formalno opisivati istim jednadžbama, dugo vremena prevladavalo je uvjerenje da je tekuće agregatno stanje bliže plinovitom nego čvrstom. Ispitivanja čitavog niza fizičkih svojstava pokazala su, međutim, da između čvrstih tijela i tekućina ne postoje razlike ni oštre granice. S jedne strane, čvrsta tijela pod visokim pritiscima i velikim naprezanjima pokazuju efekt tečenja poput tekućina; s druge strane, tekućine prilikom titranja na visokim frekvencijama podliježu elastičnim deformacijama poput tipičnih čvrstih tijela. Kod stakala se pri postepenom povišenju temperature može pratiti kontinuirani prelaz od mehaničkih svojstava tipičnog čvrstog tijela do mehaničkih svojstava tekućine. Prilikom taljenja čvrsta tijela povećavaju svoj volumen za ne više od 10%, a latentna toplota taljenja mnogo je manja od latentne topline isparavanja, što govori o tome da isparavanje predstavlja dublju promjenu u odnosu među česticama nego taljenje i da u čvrstim tijelima i tekućinama djeluju slične kohezivne sile. Zbog sličnosti mnogih njihovih svojstava, tekuće i čvrsto agregatno stanje često se promatraju zajedno pod nazivom *kondenzirano stanje* nasuprot plinovitom. U kondenziranom stanju razmaci među susjednim atomima su veličine nekoliko desetinki nanometra, tj. tekućine i čvrsta tijela sadrže 10^{23} – 10^{24} atoma u kubnom centimetru. Plin na sobnoj temperaturi i pod pritiskom od jedne atmosfere ima gustoću $\sim 2,7 \cdot 10^{19}$ molekula u kubnom centimetru, a to znači da je srednja udaljenost između molekula u tom plinu približno 3 nm. Mnogo bitnije nego razlikovanje agregatnih stanja pokazuje se da je razlikovanje sredenih i nesredjenih struktura.

Sredene i nesredene strukture. S obzirom na prostorni raspored ravnotežnih položaja atoma, čvrsto stanje može biti sredeno (kristalizirano) i nesredeno (amorfn). U kristalima su atomi i na velikim udaljenostima raspoređeni u pravilnu trodimenzijsku strukturu koja se može shvatiti kao periodsko ponavljanje jednog istog strukturnog motiva (*daleki poredak*). U amorfnim tijelima postoji sredenost atoma do na udaljenosti reda veličine srednjih međuatomskih razmaka (*bliski poredak*), a sa stanovništa velikih atomskih razmaka atomi su haotički raspoređeni. Sistem atoma ima najnižu energiju kad su atomi pravilno raspoređeni u kristalnoj rešetki, pa se s termodinamičkog stanovništa amorfnu tijelo uvijek nalazi u nekom neravnotežnom, metastabilnom stanju i treba da s vremenom kristalizira. U običnim uvlojima vrijeme prelaska u stabilno stanje može biti tako veliko da se neravnotežni karakter amorfno tijela praktički ne ispoljava.

U plinovitom stanju vjerojatnost da će se neka čestica naći u nekoj tački prostora ne zavisi od položaja ostalih čestica, jer su čestice plina toliko udaljene jedna od druge da interakcije među njima ne mogu uzrokovati neki definirani prostorni odnos tih čestica. Dakle u plinovitom stanju uopće nema korelacije u rasporedu atoma i to je slučaj potpuno nesredene strukture. U kondenziranom stanju interakcije među atomima i molekulama uzrokuju strukturiranje. U tekućinama i amorfnim čvrstim tijelima postoji samo bliski poredak u malim grupama atoma i u odnosu na položaj jedne takve grupe atoma položaj je svih ostalih grupa (koje su udaljene više od desetak međuatomskih razmaka) potpuno nedefiniran. O položaju daljih atoma u amorfnom tijelu, u odnosu na jedan uočeni atom, mogu se davati samo statističke izjave na osnovu korelacijske funkcije za međusobni položaj atoma. Stakla su tipične amorfne tvari. Potpuno sredeno stanje tvari predstavljaju kristali, jer u njima postoji korelacija među položajima po volji udaljenih atoma. Daleki poredak atoma u kristalu narušava se defektima kristalne rešetke. U realnim kristalima srednja udaljenost među defektima iznosi $0,1 \cdot 1 \mu\text{m}$, a to je približno hiljadu međuatomskih razmaka. Neke tvari mogu u određenom, karakterističnom za svaku od njih, temperaturnom intervalu biti u stanju tzv. tekućih kristala, koje je međustanje između kristala i tekućine; u tvari koja je po viskoznosti i mehaničkim svojstvima tekućina postoje mala kristalna područja. Na nižim temperaturama tekući kristali prelaze u čvrsto kristalizirano stanje, a na višim temperaturama u običnu tekućinu.

Kristali i amorfna tijela mogu biti sastavljeni od istih strukturnih jedinica i razlikovati se samo po daljini poretka. Npr. kristal kvarca i kremeno staklo imaju istu osnovnu jedinicu, koja se sastoji od atoma silicijuma tetraedarski okruženog atomima kisika. Na sl. 1 je odgovarajuća dvodimenzijska ilustracija tog slučaja. Mnoge čvrste tvari, npr. organski polimeri, predstavljaju djelomično sredene strukture u tom smislu što unutar velikih strukturnih jedinica postoji daleki poredak, dok je odnos tih strukturnih jedinica jedne prema drugoj nedefiniran; takva čvrsta tijela možemo smatrati djelomično kristaliziranim.

Talište kristala predstavlja diskontinuitet između sredenog i nesredenog stanja tvari. Upravo zato amorfne tvari nemaju tačno definirane temperature taljenja: kad temperatura stakla raste, ono postepeno omeškava, postaje plastično i zatim tekuće. Taljenje stakla nije promjena u sredenosti stanja, nego progresivno smanjivanje viskoznosti s porastom temperature. I djelomično kristalizirani polimeri nemaju oštro definirano talište jer

kristalne i amorfne oblasti ne prelaze jednako lako i istovremeno u tekuće stanje.

Kad se tekućina ohladi do temperature kristalizacije, ona ne kristalizira obavezno. Ako se bliski poredak u tekućini razlikuje od poretka u kristalu, atomi i molekule tekućine moraju na temperaturi kristalizacije biti dovoljno gibljivi da bi se mogli prestrukturirati u kristalnu rešetku. Ako je snižavanjem temperature viskoznost tekućine toliko porasla da takvo prestrukturiranje nije moguće, dolazi ne do kristalizacije nego do fiksiranja jedne trenutne konfiguracije tekućine, kao što je to slučaj kod stakala, koja stoga možemo smatrati pothlađenim tekućinama. Tekućina može postati kruta i na taj način da nastaju male oblasti sa sredenom strukturom, jedne od drugih odijeljene amorfnim stanjem.

Kristalizacija je proces u toku kojeg tvar iz termodinamički manje stabilnog, manje sredenog stanja prelazi u stabilnije, kristalno stanje. Matična sredina za nastajanje kristala mogu biti: pothlađena para ili tekućina čiste tvari, tvar u stanju tekućeg kristala, zasićena otopina ili taljevina dane tvari u nekom otapalu i manje stabilna kristalna modifikacija dane tvari; matična sredina može dakle biti u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju. Da bi u matičnoj sredini kristal počeo rasti, mora postojati centar kristalizacije: područje koje ima strukturu sređenu na isti način kao što će je imati kristal, a dimenzije veće od kritičnih. Područja s jednako sredenom strukturom ali dimenzijama manjim od kritičnih energetski su nestabilna i propadaju utapajući se u matičnoj sredini, a samo centri kristalizacije omogućuju rast kristala. Kristal raste na taj način što čestice matične sredine nalaze svoje energetske minimume u čvorovima kristalne rešetke i ostaju uhvaćene u njima popunjavajući sve nove i nove kristalne ravnine. Pri kristalizaciji oslobada se energija u obliku topline kristalizacije. Kristalizacijom se ne mijenjaju kemijska svojstva tvari, ali sređivanje strukture može uzrokovati promjenu fizičkih svojstava.

Prilikom rasta kristala, kristalne ravnine napreduju u smjeru svojih normala brzinama karakterističnim za te smjerove, ostajući paralelne same sebi, tako da kristal raste u obliku poliedra. Na taj rast može se utjecati tako da se mijenja energetska situacija u matičnoj sredini ili u samom kristalu. Mogućnosti za to su promjene temperature, homogenosti i koncentracije matične sredine, stvaranje ili uvođenje dodatnih centara kristalizacije, dodavanje i stvaranje defekata u kristalnoj rešetki. Te promjene mogu uzrokovati da jedne kristalne plohe rastu mnogo brže od drugih (uslijed čega se mijenja vanjski oblik kristala) i da počinju rasti posve nove kristalne plohe (što vodi na prostorno drugačije orijentiranu rešetku ili drugi tip rešetke). Kristalizirana tvar u kojoj postoji jedinstvena kristalna rešetka naziva se monokristalom. Dimenzije monokristala uzgajanih u posebnim uvjetima mogu iznositi i po nekoliko centimetara. Većina kristaliziranih tvari su kristalni agregati — polikristali. (V. *Kristalizacija*.)

Simetrija u čvrstom stanju. Raspored atoma u kristalnoj rešetki ima svojstvo periodičnosti u tri dimenzije. Periodi kristalne rešetke iznose nekoliko desetinki nanometra u kristalima jednostavnih spojeva, 1–2 nm u kristalima složenih anorganskih i organskih spojeva, desetke nanometara u kristalima bjelancevina i virusa. Čvorovi kristalne rešetke čine prostornu rešetku koja se može shvatiti kao sistem tačaka nastao beskonačnim ponavljanjem

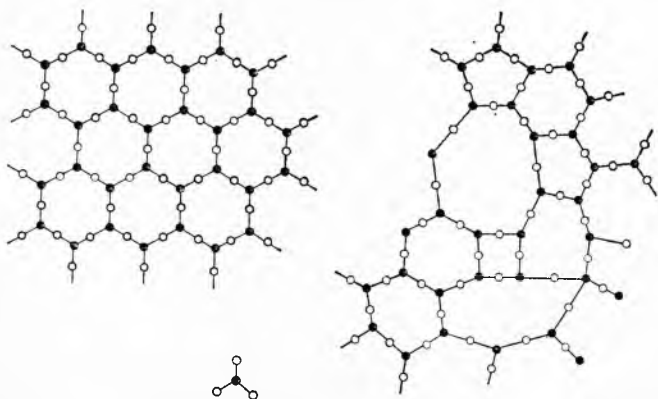
jedne uočene tačke pomoću grupe konačnih translacija. Ta grupa zadana je trima konačnim translacijama u obliku triju vektora koji ne leže na istoj ravnini, a izlaze iz dane tačke. Na osnovu odnosa u veličini i orijentaciji tih vektora razlikuje se ukupno 14 prostornih rešetki koje nose naziv *Bravaisove rešetke*. Može se smatrati da je svaka Bravaisova rešetka sastavljena od elementarnih ćelija-paralelepipeda tako odabranih da skup svih paralelepipeda koji se dobije kao rezultat primjene dane grupe translacija sadrži sve tačke prostorne rešetke. Sedam Bravaisovih rešetaka naziva se primitivnima jer se u njima može odabrati elementarna ćelija koja ima čvorove rešetke samo u uglovima, tako da na tu primitivnu elementarnu ćeliju otpada samo po jedan čvor. Dvije baznocentrirane, tri volumnocentrirane i dvije plošno centrirane Bravaisove rešetke imaju elementarne ćelije s više nego jednim čvorom po ćeliji. Ove neprimitivne rešetke u vezi su s različitim mogućnostima gustog pakovanja atoma: atomi se zamišljaju kao kugle koje se dodiruju, i tzv. koordinacijskim brojem je karakterizirano sa koliko se susjednih atoma jedan uočeni atom nalazi u dodiru prilikom slaganja u kristalnu rešetku. Na primjer, od kubnih rešetki plošnocentrirana ima koordinaciju 12 i najgušće je pakovana (kugle ispunjavaju 74,04% čitavog prostora), a volumnocentrirana s koordinacijom 8 i primitivna s koordinacijom 6 su rahlije pakovane (kugle ispunjavaju 68,1%, odnosno 52,3% čitavog prostora).

U 14 Bravaisovih rešetaka uvažena je samo translatorna simetrija kristalne rešetke. Potpuna simetrija neke kristalne rešetke shvaćene kao beskonačno periodsko skalarno polje opisana je jednom od 230 *prostornih (Fedorovljevih) grupa simetrije*. Svaka od 230 prostornih grupa ima kao podgrupu jednu od 14 translatorsnih grupa, pa zato svaka kristalna struktura može biti opisana jednom od Bravaisovih rešetaka.

Vanjska forma kristala odraz je njihove kristalne strukture jer su vanjske površine kristala po pravilu određene kristalnim ravninama s najgušće pakovanim atomima. Kutovi među kristalnim plohama jedne te iste tvari su stalni, što može poslužiti za identifikaciju te tvari. Budući da su kristali konačne figure, simetrijski preobražaji idealnih kristalnih poliedara ostavljaju na mjestu bar jednu tačku; može se smatrati da elementi simetrije djeluju oko te tačke i svrstati kristale u 32 *kristalne klase* prema 32 tačkaste grupe simetrije. Svaka tačkasta grupa simetrije predstavlja jednu od mogućih kombinacija elemenata makrosimetrije kristala (centra simetrije, osi simetrije i ravnina simetrije). Sve tačke dane Bravaisove rešetke imaju istu tačkastu grupu simetrije. Na tabl. 1 kristalne su klase i simetrije Bravaisovih rešetaka označene skraćenom internacionalnom simbolikom: u simbol neke tačkaste grupe simetrije ulaze ne svi elementi simetrije nego samo oni koji tu grupu u potpunosti definiraju.

Sve forme kristala moguće je opisati u šest prikladno odabranih koordinatnih sistema tako da se koordinatne osi podudaraju s kristalografskim osima. One forme koje se opisuju u istom koordinatnom sistemu sačinjavaju jedan *kristalni sistem*, pa postoji šest kristalnih sistema: trikliniski, monokliniski, rompski, tetragonski, heksagonski i kubni. U osnovi ove klasifikacije leži činjenica da se samo heksagonska i trigonska primitivna ćelija mogu opisati jednim te istim koordinatnim sistemom, a preostalih pet primitivnih ćelija zahtijeva svaka svoj koordinatni sistem, ako se želi da se koordinatne osi podudaraju s kristalografskima. Da bi se ova razlika istaknula, na osnovu sedam primitivnih elementarnih ćelija razlikuje se sedam *singonija*, a na osnovu šest koordinatnih sistema razlikuje se šest kristalnih sistema: trigonska singonija smatra se podsistemom heksagonskog sistema.

Anizotropija svojstava kristala. Osobitost amorfnihtijela je izotropnost njihovih svojstava, tj. nezavisnost svojstava od smjera u prostoru. Anizotropija se kod njih javlja samo kao posljedica vanjskih utjecaja koji uzrokuju da se kristalna zrna ili molekule orijentiraju prvenstveno na određen način, kao što je to slučaj kod tzv. tekstura, npr. materijala istegnutog u vlaknastu strukturu. Fizička svojstva kristala mogu biti različita u različitim smjerovima i to se iskorištava za određivanje simetrije kristala. Ako se monokristal izbrusi u oblik kugle pa uroni u tekućinu koja ga otapa, on poprima oblike karakteristične za simetriju danog kristala jer je brzina otapanja u različitim smjerovima različita. Na temelju simetrije izjedina nastalih jetkanjem na plohama

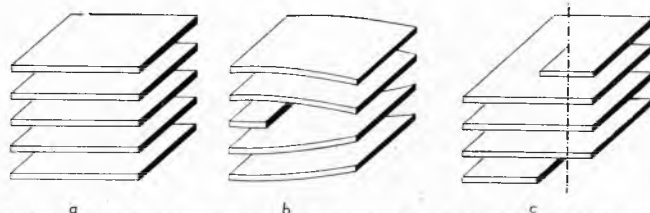


Sl. 1. Dvodimenzijski prikaz strukture kristalnog tijela (lijevo), amorfno čvrstog tijela (desno) i strukturne jedinice jednog i drugog (dolje)

kristala može se odrediti deset dvodimenzijskih kristalnih klasa. Transparentni kristali mogu biti optički izotropni i anizotropni; izotropni su kristali kubnog sustava, a anizotropni su ili optički jednoosni (tetragonski, heksagonski) ili optički dvoosni (rompski, monoklinski, triklinški). 15 necentrosimetričnih kristalnih klasa zakreće ravnine polarizacije svjetlosti. Neki kristali necentrosimetričnih klasa bivaju električki nabijeni na suprotnim krajevima u smjeru određenih osi simetrije ako im se mijenja temperatura (piezoelektricitet) ili ako su podvrgnuti mehaničkim naprezanjima (piezoelektricitet). Kristal koji je izotropan u odnosu na neka svojstva, npr. optička, može pokazivati anizotropiju drugih svojstava, npr. mehaničkih ili magnetskih. Anizotropna svojstva kristala mogu se karakterizirati tenzorskim veličinama s to manje nezavisnih komponenta što je viša simetrija kristalne klase kojoj kristal pripada; npr. elastična svojstva se u anizotropnom kristalu opisuju tenzorom četvrtog ranga koji za triklinški sistem ima 21 komponentu, za monoklinski 13, za rompski 9, a za kubni 3. Anizotropija magnetskih svojstava osobito je velika kod feromagnet-skih kristala, u kojima postoje smjerovi spontane magnetizacije feromagnet-skih domena.

Defekti u kristalima. Odstupanja od savršene rešetke idealnih kristala nazivaju se defektima. Klasificiraju se kao *tačkasti*, *linearni* i *ravninski defekti*.

Energetski, elektronski i atomski defekti spadaju u grupu tačkastih (nuldimezijskih) defekata. Osnovno energetsko nesavršenstvo realne rešetke jesu toplinske oscilacije atoma oko ravnotežnih položaja u čvorovima kristalne rešetke, što si možemo predstaviti tako da zamislimo kristal ispunjen plinom kvantâ



Sl. 2. Shematski prikaz kristala izgrađenog od kristalnih ravnina. a Idealni kristal, b kristal s bridnom dislokacijom, c kristal s vijčanom dislokacijom

energije toplinske oscilacije, fononâ, koji su raspoređeni u termičkoj ravnoteži. Energetski defekti su i pobuđena stanja atoma u kristalu izazvana elektromagnetskim ili korpuskularnim ozračavanjem kristala. Elektronski defekti su suvišni elektroni (tj. elektroni koji ne ulaze u redovnu kemijsku vezu), šupljine (nedostatak elektrona, odnosno elektronima nepopunjeni energetski nivoi u valentnoj zoni) i ekscitoni (parovi elektron-šupljina, električno neutralni defekti). Atomski defekti su praznine (nepopunjeni čvorovi kristalne rešetke), intersticijski atomi (atomi u položajima između čvorova rešetke) i primjese, supstitucijske (u čvorovima rešetke) i intersticijske (izvan čvorova rešetke). Ako atom izbačen iz čvora rešetke ostaje u kristalu, ta kombinacija praznine i intersticijskog atoma naziva se Frenkelovim defektom. Ako izbačeni atom odlazi na površinu kristala, nastaje tzv. Schottkyjev defekt.

Dislokacije čine grupu linearnih (jednodimezijskih) defekata u kristalima; to su defekti koji narušavaju pravilno redanje kristalnih ravnina. Najjednostavnije su bridna i vijčana dislokacija

Tablica 1

KRISTALNI SISTEMI (SINGONIJE), BRAVAISOVE REŠETKE I KRISTALNE KLASSE

Redni broj	Singtonija	Elementarna ćelija		Bravaisove rešetke					Kristalne klase		
		Međusobni odnos bridova i kutova	Bridovi i kutovi za specifikaciju	Broj rešetki	Simetrija rešetke*	Tip rešetke				Broj klasa	Simetrije klasa*
						Primitivna	Bazno centrirana	Volumno centrirana	Plošno centrirana		
1	Triklinška	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a, b, c α, β, γ	1	$\bar{1}$		—	—	—	2	$\bar{1}$
2	Monoklinska	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \neq 90^\circ$	a, b, c β	2	$2/m$			—	—	3	2 m $2/m$
3	Rompska	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	4	mmm					3	222 $mm2$ mmm
4	Trigonska	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	a α	1	$\bar{3}m$		—	—	—	5	$\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$
5	Tetragonska	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	2	$4/mmm$		—		—	7	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $42m$ $4/mmm$
6	Heksagonska	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	a, c	1	$6/mmm$		—	—	—	7	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $6m2$ $6/mmm$
7	Kubna	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	3	$m\bar{3}m$		—			5	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$

* n je prosta os simetrije n -tog reda ($n = 1, 2, 3, 4, 6$; 1 je asimetrija, odsustvo simetrije); n je rotinverzna os n -tog reda (1 je centar simetrije); m je ravnina simetrije ($m = 2$); n/m je os n -tog reda okomita na ravninu simetrije. Singtonije su poredane tako da simetrija raste s rednim brojem.

Tablica 2
KLASIFIKACIJA KRISTALA PO TIPOVIMA KEMIJSKE VEZE

Tip kristala	Primjeri	Energija veze* kcal/mol	Tip kemijske veze	Strukturne jedinice	Karakteristike kristala
Ionski	NaCl LiF	180 240	ionska (heteropolarna)	pozitivni i negativni ioni	Tvrđi i kruti, visoko talište, jaka infracrvena apsorpcija, mala električka vodljivost na niskim temperaturama, dobra ionska vodljivost na visokim temperaturama. Topljivi u otapalima tipa vode. Otopine i taljevine su ionski vodiči
kovalentni	dijamant SiC	~170 283	kovalentna (homopolarna)	atomi	Velika tvrdoća, visoko talište, niska električka vodljivost, praktički netopljivi u svim otapalima
metalni	Na Fe	26 94	metalna	ioni metala	Tvrđi i kovki, visoko talište, metalni sjaj, visoka električka i toplinska vodljivost, topljivi samo u tekućim metalima
molekularni	Ar CH ₄	1,8 2,4	van der Waalsove sile	atomi ili molekule	Mekani, nisko talište, relativno velika kompresibilnost, niska električka vodljivost, topljivi u organskim tekućinama
s vodikovim vezama	H ₂ O (led) HF	12 7	vodikova	atomi ili molekule	U odnosu na molekularne kristale veća energija veze, više talište, pomak karakterističnih vrpca u infracrvenim spektrima prema nižim frekvencijama, veće dielektričke konstante; tendencija k polimerizaciji.

*Energija veze u kristalima navodi se obično za sobnu temperaturu, osim u slučaju molekularnih kristala, kod kojih se uzima energija veze za temperaturu taljenja

(sl. 2): ako se neka kristalna ravnina prekida unutar kristala, njen kraj se naziva bridnom dislokacijom; u slučaju vijčane dislokacije ni jedna kristalna ravnina ne završava unutar kristala, no kristalne su ravnine samo približno paralelne i sastavljene su jedna s drugom tako da se u stvari kristal sastoji samo od jedne vijčano svinute kristalne »ravnine«, a vijčanom dislokacijom naziva se os te vijčane plohe. Pri svakom obilasku oko vijčane dislokacije vijčana ploha se spušta ili podiže za jedan razmak među stvarnim kristalnim ravninama.

U grupu ravninskih (dvodimenzijskih) defekata spadaju ređovi dislokacija, skupovi dislokacija u obliku mozaičnih granica (kojima je monokristal razbijen na više blokova malo zakrenutih jedan prema drugom), granice među sraslacima (kristalnim tvorevinama sastavljenim od pravilno raspoređenih kristala, no općenito nejednakih po obliku i veličini) i granice među kristalnim zrnima nepravilnih kristalnih tvorevina. Površina kristala također

se može smatrati defektom jer na samoj površini kristala postoji drugačija energetska situacija nego u njegovoj unutrašnjosti. Tu se ne radi samo o vanjskim površinama kristala nego i o unutrašnjim površinama koje se u kristalu stvaraju u procesu deformacije i destrukcije čvrstih tijela.

Kombinacijom gore nabrojenih elementarnih defekata nastaju mnogobrojni tipovi složenih defekata. To su centri boje (*F*, *V*, *F'* i dr.), zatim defekti u vezi s poluvodičkim, luminescentnim i drugim svojstvima kristala. Npr. *F*-centar, koji apsorbira svjetlost vidljivog dijela spektra, jest elektron uhvaćen prazninom negativnog iona; *V*-centar, koji apsorbira svjetlost u ultravioletnom području, elektronska je šupljina uhvaćena u prazninu pozitivnog iona; *F'*-centar je elektron uhvaćen od *F*-centra. Primjer složenog defekta u poluvodiču je elektron uhvaćen od supstitucijske primjese.

Defekti nastaju u kristalu i u toku njegovog rasta i nakon toga, kao rezultat vanjskih utjecaja. Svako fizičko djelovanje na



Sl. 3. Ploha kristala polietilen-oksida u rastu oko vijčane dislokacije. Povećanje ~ 50000×

kristal (toplinsko, mehaničko, električno, magnetsko, radijacijsko) i svako kemijsko djelovanje okolne tvari na kristal stvaraju defekte u njemu. Minimum defekata ima gotovo savršeni kristal na apsolutnoj nuli temperature. S povišenjem temperature on se najprije ispunjava fononima, zatim kidanjem valentnih veza nastaju elektronski defekti (slobodni elektroni, šupljine i ekscitoni), a izbacivanjem pojedinih atoma iz čvorova rešetke nastaju praznine i intersticijski atomi, čija koncentracija u blizini temperature taljenja može iznositi 1...2% od ukupnog broja atoma. Neravnomjerno zagrijavanje ili ohlađivanje i mehaničko djelovanje stvara u kristalu dislokacije. Ozračavanjem kristala česticama i kvantima dovoljno visoke energije atomi se pobuđuju, ioniziraju i izbacuju iz čvorova kristalne rešetke. Difuzijom se u kristal uvode primjese.

Defekti određuju svojstva kristala i tako su nerazdvojno vezani s realnim kristalima da fizika čvrstog stanja zapravo predstavlja studij defekata u čvrstom stanju i njihova utjecaja na svojstva tijela u čvrstom stanju. Evo samo nekoliko primjera. Praznine snizuju gustoću i omogućuju difuziju mase i naboja, a to znači ionsku vodljivost, rekristalizaciju, kemijske reakcije i sl. Dislokacije utječu na rast kristala, snizuju gustoću i elastičnost, a povišuju električni otpor kristala, koercitivnu silu feromagnetika i senjetoelektrika, a djeluju i na druga termodinamička, optička i magnetska svojstva kristala. Atomi primjese u poluvodičima mijenjaju njihov otpor za nekoliko redova veličine, određuju tip vodljivosti (elektronska ili šupljinska), fotovodljivost i spektre apsorpcije, emisije i luminescencije. Površine kristala su uzrok nehomogene (lokalne) anizotropije niza fizičkih svojstava.

Klasifikacija čvrstog stanja. Tipovi kemijske veze u čvrstom stanju. Čvrsto se stanje može klasificirati po čitavom nizu kriterija — u zavisnosti od toga kakva se diferencijacija čvr-

stih tijela želi postići. Tako npr. kriteriji simetrije razvrstavaju čvrsta tijela po geometrijskoj sličnosti i po njima u istu grupu spadaju čvrsti neon, bakar, natrijum-klorid i dijamant. No osim geometrijske sličnosti spomenuta čvrsta tijela imaju vrlo malo zajedničkog, jer razlike u svojstvima nisu uzrokovane samo strukturnim faktorima. Pojedina svojstva čvrstog stanja (mehanička, električka i sl.) mogu poslužiti kao kriteriji klasifikacije, ali su sve te klasifikacije vrlo specijalizirane. Najopćenitija je klasifikacija čvrstog stanja po tipovima kemijske veze, jer su svojstva čvrstog stanja određena u prvom redu prirodom i čvrstoćom te veze.

Sile koje povezuju atome i molekule u čvrstom stanju gotovo u potpunosti su elektrostatičkog porijekla. Uloga magnetskih interakcija neznčajna je (energija interakcije elektronskih magnetskih momenata približno je 10^4 puta manja od energije elektrostatičke interakcije) i dolazi do izražaja samo kod čvrstih tijela koja su sastavljena od neutralnih čestica (molekularnih kristala) i koja imaju spontane magnetske momente, npr. kod čvrstog kisika. U tabl. 2 navedeno je pet grupa kristala koje se među sobom razlikuju raspodjelom elektrona u odgovarajućoj kemijskoj vezi. Tih pet grupa predstavlja granične slučajeve: mnoga čvrsta tijela ne mogu se uvrstiti u ovu shemu i moraju se promatrati kao međuslučajevi i slučajevi s više tipova kemijskih veza.

U *ionskim kristalima* kemijska veza ostvaruje se elektrostatičkim interakcijama među ionima koji imitiraju elektronsku konfiguraciju inertnih plinova. Sferna raspodjela elektronskog naboja svakog iona i kulonski karakter sila među ionima uzrokuju nespecificiranost, neusmjerenost ionske veze. Kristalna rešetka izgrađena je tako da je svaki kation okružen samo anionima, i obrnuto. Elektrostatičke sile privlačenja među suprotno nabijenim ionima relativno su jake, što ima za posljedicu znatnu

Tablica 3

KLASIFIKACIJA KRISTALA PO TIPOVIMA KEMIJSKE VEZE I TIPOVIMA STRUKTURNIH JEDINICA

Strukturne jedinice		Tip veze	Primjeri	
Diskretni kompleksi	Male molekule	Kovalentna unutar molekule; van der Waalsova među molekulama	Jod, rompski sumpor, većina organskih tvari	
Gigantski jednodimenzijnski kompleksi	Lanci beskonačne dužine	Kovalentna unutar lanaca; van der Waalsova među lancima	PdCl_2 SiS_2	
	Beskonačni lančani-anioni i mali kationi	Kovalentna unutar lanaca; ionska između lanaca i kationa	Azbest CsCuCl_3	
Gigantski dvodimenzijnski kompleksi	Slojevi beskonačne površine	Kovalentna unutar slojeva; van der Waalsova među slojevima	Crveni fosfor	
		Ionsko-kovalentna unutar slojeva; van der Waalsova među slojevima	CdCl_2	
		Kovalentno-metalna unutar slojeva; van der Waalsova među slojevima	Grafit	
	Beskonačni slojeviti anioni i mali kationi	Ionsko-kovalentna unutar slojeva; ionska između slojeva i kationa	Tinjac (liskun)	
Gigantski trodimenzijnski kompleksi	Gigantske molekule koje se sa- stoje od:	atoma	Kovalentna Ionsko-kovalentna	Dijamant ZnS
		kationa	Metalna	Metali
		kationa i aniona	Ionska	NaCl
		malih kompleksnih iona	Kovalentna unutar kompleksnih iona; ionska među ionima	NH_4Cl KNO_3
		malih molekula	Kovalentna unutar molekula; vodikova među molekulama	Hidrokinon
		Gigantski trodimenzijnski anioni i mali kationi	Ionsko-kovalentna unutar aniona; ionska između velikih aniona i malih kationa	Granit Zeoliti

tvrdću kristala i visoke temperature taljenja. Ionski kristali su kruti jer klizanje jedne kristalne ravnine naprama drugoj dovodi do takvog položaja aniona i kationa jednih prema drugima da prevladavaju odbojne sile, pa dolazi do kalanja. Spojevi s čisto ionskom vezom nisu električni vodiči jer su naboji iona fiksirani u prostoru. Rastaljeni i otopljeni oni su dobri ionski vodiči. Difuzija iona kroz kristalnu rešetku čini kristale vodljivima i ta vodljivost raste s temperaturom jer se povećava gibljivost iona.

U *kovalentnim kristalima* atomi su povezani na račun interakcije nesparenih antiparalelnih spinova valentnih elektrona koji zauzimaju istu molekularnu orbitalu. Taj tip veze odlikuje se velikom elektronskom gustoćom i usmjerenošću. Npr. u dijamanu tetraedarske hibridne orbitale sp^3 povezuju ugljikove atome u trodimenzijsku strukturu, tako da se kristal dijamanta može smatrati jednom gigantskom molekulom. Kovalentni kristali relativno su rijetki, a poznati su po svojoj velikoj tvrdoći (koju zadržavaju do vrlo visokih temperatura) i po svojoj netopljivosti.

U *metalima* energiju veze uzrokuju vodljivi elektroni: metal se može zamisliti kao rešetka od pozitivnih iona uronjena u elektronski plin. Slobodni elektroni učestvuju u prenosu električnog naboja i topline, pa uzrokuju visoku električnu i toplinsku vodljivost. Ekvivalentnost svih tačaka u rešetki metala i izotropnost metalne veze razlozi su kovkosti metala.

U *molekularnim kristalima* veze među atomima inertnih plinova i veze među neutralnim molekulama ostvaruju se slabim elektrostatičkim van der Waalsovima silama, čija je priroda u dipolarnoj interakciji polarnih ili međusobno polariziranih atoma i molekula. Slabe van der Waalsove sile čine da molekularni kristali nisu čvrste tvari i da njihova svojstva ovise više o molekularnoj nego o kristalnoj strukturi.

U *kristalima s vodikovim vezama* dva elektronegativna atoma (koji ulaze u sastav jedne te iste molekule ili dviju različitih molekula) vezana su posredstvom atoma vodika kroz elektrostatičku interakciju dipola što ih atom vodika obrazuje s ta dva atoma. Ovim modelom objašnjavaju se anomalna termodinamička i dielektrična svojstva kristala s vodikovim vezama u poređenju s analognim kristalima bez tih veza.

Kristali s nekim od navedenih graničnih slučajeva kemijske veze vrlo su rijetki u poređenju s kristalima u kojima dolaze međuslučajevi (miješane veze) ili u kojima se pojavljuje više tipova veze na različitim nivoima strukturiranja. Ako kristal ima složene strukturne jedinice, uvijek postoje najmanje dva tipa veze: veza unutar same strukturne jedinice i veza među strukturnim jedinicama. Npr. u pojedinim slojevima kristala grafit atomi su ugljika preko hibridnih orbitala sp^2 povezani kovalentnom vezom u gigantsku dvodimenzijsku molekulu, i toj kovalentnoj vezi grafit duguje tvrdoću i visoko talište. Slojevi su među sobom povezani slabim van der Waalsovima silama, tako da lako dolazi do posmika slojeva, a delokalizacija π -elektrona unutar slojeva uzrokuje znatnu električnu vodljivost; veza se može okarakterizirati kao dijelom kovalentna, dijelom metalna. Veze u strukturnim jedinicama s visokim koordinacijskim brojevima pretežno su ionskog karaktera, a veze u strukturnim jedinicama s malim koordinacijskim brojevima pretežno su kovalentnog karaktera. Metali s koordinacijskim brojevima nižim od onih za tipične strukture s metalnom vezom imaju vezu koja je međuslučaj metalne i kovalentne veze.

Zbog mogućnosti kombiniranja različitih kemijskih veza, klasifikacija kristala koja bi bolje izražavala stvarnu situaciju nego ona u tabl. 2 ne bi trebalo da bude ograničena samo na kriterij kemijske veze. U tabl. 3 dana je klasifikacija kristala na temelju ujedinenih kriterija tipa kemijske veze i tipa strukturnih jedinica. Za opisivanje nesređenih struktura nije potrebno uvoditi nove kriterije klasifikacije, ali se nesređenost odražuje na svojstvima čvrstih tijela.

Svojstva čvrstog stanja. *Mehanička svojstva čvrstog stanja*, koja predstavljaju reakciju čvrstih tijela na vanjske mehaničke utjecaje (pritisak, rastezanje, savijanje, udar itd.), određena su energijom veze među česticama. Različiti tipovi kemijske veze uzrokuju različita mehanička svojstva; metali su plastični, a ionski kristali kruti: deformacija bakra kod sobne temperature u trenutku kidanja doseže desetak postotaka, a kristal NaCl razvaljuje se bez vidljivih deformacija.

Kad su naprezanja dovoljno mala, deformacije svih čvrstih tijela su elastične. Interval elastične deformacije idealnog kristala morao bi se protezati sve do kidanja veza među česticama. Međutim, defekti kristalne rešetke, u prvom redu dislokacije i mozaične granice, uzrokuju još prije kidanja veza plastičnu deformaciju, koja je rezultat posmaka jednog dijela kristala naprama drugom. Ovisnost mehaničkih svojstava kristala o njegovu stanju omogućuje da se kontroliranim uvodenjem defekata putem obrade materijala (kaljenjem, legiranjem i sl.) upravlja mehaničkim svojstvima čvrstih tijela. Npr. kristali čistog željeza vrlo su mekani jer se dislokacije u njima mogu slobodno gibati; atomi primjese ugljika narušavaju simetriju kristalne rešetke i otežavaju gibanje dislokacija, pa je čelik mnogo tvrdi od čistog željeza.

Poznavanje veze između deformacije i naprezanja dozvoljava rješavanje konkretnih, praktičnih zadataka o raspodjeli naprezanja i deformacija u čvrstim tijelima različitog oblika (gredama, pločama i sl.). Parametri elastičnosti čvrstog tijela (Youngov modul i Poissonov koeficijent) određuju brzinu širenja zvuka u tom tijelu.

Termodinamička svojstva čvrstog stanja prvenstveno su određena karakterom gibanja čestica (atoma, molekula, iona), od kojih je sastavljena kristalna rešetka i gibanja vodljivih elektrona. Mala kolebanja čestica oko ravnotežnih položaja omogućena su potencijalnom jamom (minimumom energije) u čvorovima rešetke. Čvrsto tijelo može se u prvoj aproksimaciji zamisliti kao sistem oscilatora, i poznavanje slobodne energije za takav sistem omogućuje izračunavanje svih termodinamičkih potencijala i njihovih derivacija (toplinskog kapaciteta, koeficijenta termičkog širenja i sl.), kao i opisivanje faznih prelaza prvog reda (taljenja, prekrystalizacije) i drugog reda (npr. prelaza feromagnetika u paramagnetik). Spektar titranja kristalne rešetke sastoji se od akustičnih valova, kod kojih se kristalna rešetka ponaša kao kontinuirana sredina, i optičkih valova, kod kojih atomi u jednoj elementarnoj ćeliji titraju jedan u odnosu na drugoga. Akustičnim titranjima određena su termička svojstva i širenje zvuka, a optička titranja imaju ulogu kod elektromagnetskih svojstava čvrstih tijela.

Kvantnomehanički se titranje kristalne rešetke opisuje pomoću kvazičestica-fonona. Ovisnost broja fonona o temperaturi objašnjava temperaturno ponašanje toplinskog kapaciteta i koeficijenta termičkog širenja čvrstih tijela: na niskim temperaturama te su veličine proporcionalne s trećom potencijom apsolutne temperature, a na visokim temperaturama teže konačnim, graničnim vrijednostima. Linearna temperaturna ovisnost toplinskog kapaciteta i koeficijenta termičkog rastezanja metala u blizini apsolutne nule objašnjava se utjecajem vodljivih elektrona. Fononi i vodljivi elektroni odgovorni su i za kinetička termička svojstva (toplinsku vodljivost): interakcijama među fononima i interakcijama između fonona i elektrona objašnjava se veličina i temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti.

Difuzija i kemijske reakcije u čvrstom stanju. Fluktuacije toplinske energije u kristalnoj rešetki mogu uzrokovati da kinetička energija pojedinih čestica bude veća od dubine potencijalnih jama tih čestica, te se one gibaju od jednih ravnotežnih položaja k drugima. U idealnom kristalu sastavljenom od samo jednog kemijskog elementa takvo gibanje naziva se samodifuzijom, inače difuzijom. Ako u nekom sistemu postoji diskontinuitet ili gradijent kemijske koncentracije, procesom difuzije koncentracija se izjednačava. Za razliku od idealnog kristala u kojem je proces difuzije moguć samo tako da atomi istovremeno (u parovima ili ciklički) izmjenjuju mjesta, u realnim kristalima mehanizam difuzije bitno ovisi o defektima kristalne rešetke. Najjednostavniji je mehanizam difuzije u kojem izmjenjuju mjesta atomi i praznine. Dislokacije, mozaična struktura, naprezanja i deformacije kristalne rešetke bitno utječu na brzinu difuzije. Atomi ili ioni primjese difundiraju u kristalima ili između čvorova kristalne rešetke, naročito ako su ionski radijusi primjese mnogo manji, ili mehanizmom izmjene mjesta s atomima i prazninama rešetke. Dok se energija aktivacije za difuzijski proces u idealnom kristalu u cijelosti troši za deformaciju kristalne rešetke, u kristalu u kojem postoje praznine ta se energija raspada na dva dijela: energiju stvaranja praznine i energiju potrebnu za savladavanje potencijalne barijere između difundirajućeg atoma i praznine. Npr. u sistemu Ag-Zn energija stvaranja praznine iznosi 40% pune energije aktivacije; energija aktivacije za samodifuziju između

čvorova rešetke bakra iznosi 250 kcal/mol, a za mehanizam s prazninama svega 64 kcal/mol. Osobito je mala energija aktivacije za površinsku difuziju i difuziju po površini zrna u metalima.

Općenito se procesom difuzije uspostavlja ravnotežna raspodjela koncentracija u nekom sistemu. Ako na sistem djeluju vanjske sile, tj. ako postoji gradijent temperature, električnog potencijala i sl., difuzijom se uspostavlja gradijent koncentracija i može se pojaviti rezultantni transport mase i naboja u sistemu. Kemijske reakcije u čvrstom stanju mogu nastupiti u određenim slučajevima kada su dvije čvrste tvari u praškastom obliku zajedno podvrgnute pritisku na određenoj temperaturi. Reakcije tog tipa mogu nastupiti i između dva kristala: prva reakcija nastupa na tačkama neposrednog dodira, a daljnje napredovanje reakcije ovisi o mogućnostima difuzije reagirajućih faza jedne u drugoj i kroz sloj produkta reakcije koji raste između reagirajućih faza.

Električna, magnetska i optička svojstva čvrstog stanja. U svim čvrstim tijelima nastaje polarizacija atoma (iona, molekula), što se karakterizira dielektričnom konstantom; ali samo u dielektricima, zbog odsustva vodljivih elektrona, mogu trajno postojati električna polja. Što su za neko čvrsto tijelo manji dielektrični gubici to je ono bliže stanju dielektrika. Relativna dielektrična konstanta ionskih kristala iznosi $4 \dots 15$, a u slučaju spontane polarizacije senjtoelektrika može doseći deseteke hiljada.

Električna vodljivost u čvrstom stanju može biti ionska i elektronska. Kad je vodljivost ionska, električni naboj se pod utjecajem vanjskog električnog polja prenosi slobodnim ionima koji nastaju termičkim narušavanjem ionske kristalne rešetke (vlastita ionska vodljivost) ili termičkim oslobađanjem iona primjesa (primjesna ionska vodljivost). Vlastita ionska vodljivost prevladava na višim temperaturama; u blizini tališta ona doseže $10^{-2} \dots 10^{-1}$ S/m i oštro pada s opadanjem temperature. Prolaz električne struje kroz ionski vodljivo čvrsto tijelo praćen je elektrolitičkim razlaganjem; karakter vodljivosti određuje se po produktima tog razlaganja. S obzirom na elektronsku vodljivost čvrsta tijela se dijele na izolatore (dielektrike), poluvodiče i vodiče; na sobnoj temperaturi vodljivost tipičnih vodiča, metala, reda je veličine 10^8 S/m, vodljivost tipičnih poluvodiča pokriva široki interval od 10^{-4} do 10^5 S/m a vodljivost izolatora manja je od 10^{-7} S/m. Pojam izolatora uglavnom se poklapa s pojmom dielektrika, ali je pojam dielektrika nešto širi, jer se i čvrsta tijela koja imaju razmjerno visoku elektronsku vodljivost ponašaju u elektromagnetskim poljima vrlo visokih frekvencija kao dielektrici. Vodiči imaju negativni temperaturni koeficijent vodljivosti jer termička gibanja atoma u rešetki ometaju gibanje vodljivih elektrona, a poluvodiči u određenom temperaturnom intervalu imaju pozitivan temperaturni koeficijent vodljivosti jer koncentracija slobodnih elektrona raste s temperaturom i u određenom intervalu temperatura to djelovanje prevladava nad termičkim ometanjem vodljivosti. Dok je vlastita vodljivost poluvodiča uslovljena jednakim brojem elektrona i šupljina, primjese u poluvodičima mogu dati pretežno elektronsku (*n*-tip) ili pretežno šupljinsku vodljivost (*p*-tip); npr. u germanijumu primjese arsena uzrokuju elektronsku vodljivost, a primjese galijuma šupljinsku vodljivost. Stvaranje vezanih elektronskih parova na dovoljno niskim temperaturama uzrokuje pojavu supravodljivosti nekih metala i legura (nestajanje električnog otpora stalnoj struji). Termoelektrične pojave (termoelektromotorna sila, Peltierov efekt) posljedica su učestvovanja elektrona u prenosu topline.

Dijamagnetizam je opće magnetsko stanje tvari, ali kad postoje vlastiti magnetski momenti (elektronski, nuklearni), nadvladava paramagnetizam. Pri snižavanju temperature svi paramagneti, osim metala i poluvodiča kojima je paramagnetizam uslovljen vodljivim elektronima, prelaze ili u stanje feromagnetika ili u stanje antiferomagnetika sa sredenim rasporedom vlastitih magnetskih momenata.

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja u dielektricima i poluvodičima, koja nema za posljedicu stvaranje vodljivih elektrona, može se tumačiti kao uzbuđivanje ekscitona, a generiranje vodljivih elektrona uzrokuje fotovodljivost. Rezonantna apsorpcija svjetlosne energije u dielektricima u vezi je s pobuđivanjem optičkih titranja rešetke. Vodljivi elektroni u metalima i poluvodičima diktiraju njihova optička svojstva jer određuju koeficijent refleksije i dubinu prodiranja elektromagnetskih valova.

Teorija čvrstog stanja. Mikroskopska teorija čvrstog stanja predstavlja primjenu kvantne mehanike na čvrsto stanje. Njeni rezultati uspješno tumače kvalitativne razlike među različitim čvrstim tijelima, a u mnogim slučajevima omogućuju i kvantitativni pristup svojstvima tih tijela. Budući da čvrsto stanje predstavlja sistem od velikog broja atoma, egzaktna rješenja su vrlo otežana i teorija čvrstog stanja služi se nizom aproksimacija. Tako se pretpostavlja da se ponašanje jezgara i elektrona može opisivati nezavisno. Razmatrajući gibanja jezgara može se uzeti da su elektroni u svakom momentu u stacionarnim stanjima. Njihovo gibanje oko jezgara ne uzima se u obzir, nego se atomi tretiraju kao cjelina. Ovakav je pristup opravdan za objašnjenje nekih mehaničkih i termodinamičkih svojstava koja potječu od međusobnog elastičnog vezivanja atoma. Razmatraju li se elektronska stanja, uzima se da atomske jezgre miruju. Ova je pretpostavka u znatnoj mjeri opravdana jer se pod normalnim okolnostima elektroni gibaju znatno brže nego jezgre koje su mnogo teže od elektrona. Na osnovu činjenice da bitnu ulogu u svojstvima čvrstog stanja igraju valentni elektroni, promatraju se samo ti elektroni, a utjecaj elektrona u dubljim elektronskim ljuskama uzima se u obzir kroz njihov doprinos električnom polju oko jezgara. Pretpostavlja se da u prvoj aproksimaciji svaki valentni elektron može biti opisan vlastitom valnom funkcijom. Razvile su se dvije metode u opisivanju interakcije valentnih elektrona: atomska aproksimacija i aproksimacija slobodnim elektronima.

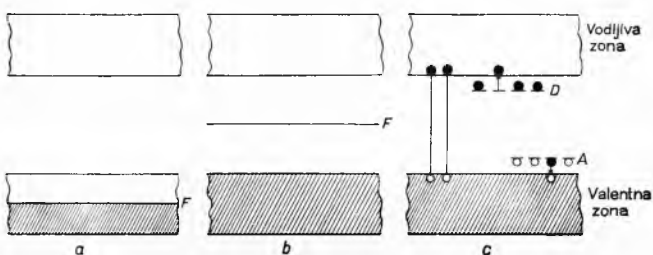
U atomskoj aproksimaciji čvrsto tijelo se promatra kao agregat atoma koji su dovedeni na male udaljenosti jedni od drugih, ali su zadržali svoju punu individualnost. Valentni elektroni su u toj aproksimaciji vezani uz određene jezgre, pa prema tome ona u osnovi opisuje stanje dielektrika, kao što su ionski kristali, ali i sva druga čvrsta tijela koja u nepobuđenom stanju nemaju vodljivih elektrona. Budući da se pretpostavlja gibanje valentnih elektrona po identičnim orbitama, njihovi energetski spektri se podudaraju. Model kojim se koristi atomska aproksimacija omogućava da se na osnovu poznatih elektrostatičkih sila među ionima u rešetki izračunaju energija veze ionskih kristala, mehanička i termodinamička svojstva i difuzija u ionskoj rešetki. Na osnovu ovog modela dobro se opisuju i pobuđena stanja atoma u izolatoru. Izolator može apsorbirati svjetlost određene valne duljine a da pri tom ne postane fotovodljiv. No elektromagnetsko zračenje dovoljno velike energije (svakako konačne) oslobađa elektrone iz njihovih atomskih ili molekularnih orbitala na isti način kao pri ionizaciji atoma ili molekula. Tako se objašnjava fotovodljivost.

Izolator u čvrstom stanju može u kristalnoj rešetki sadržavati primjese stranih atoma ili neke druge defekte. Elektroni koji se nalaze uz defekte nisu vezani istim silama kao elektroni koji se nalaze uz regularne atome. Oni imaju drukčija uzbuđena stanja i drukčije ionizacijske potencijale. Ako su ti ionizacijski potencijali niži nego ionizacijski potencijali elektrona u čistoj tvari, fotovodljivost supstancije koja sadrži primjese određena je u prvom redu prisutnim primjesama. Većina fotovodljivih čvrstih tvari koje se praktički upotrebljavaju ovog su tipa. Ako je već termička energija dovoljna za oslobađanje elektrona primjesa, tvar se vlada kao poluvodič s primjesnom vodljivošću. Vladaње poluvodiča s vlastitom vodljivošću također se tumači na taj način: termičke fluktuacije na sobnoj temperaturi uzrokuju ionizaciju regularnih atoma rešetke.

U aproksimaciji slobodnim elektronima polazi se od pretpostavke da valentni elektroni u čvrstom stanju nisu lokalizirani uz pojedine atome, nego se gibaju po čitavom makroskopskom volumenu. Njihovo gibanje kroz periodički potencijal kristalne rešetke u stvari se sastoji od uzastopnih prolazaka kroz potencijalne barijere, pa ih za razliku od slobodnih elektrona u vakuumu treba karakterizirati efektivnom masom različitom od stvarne mase. Moguće energije tih elektrona sačinjavaju kvazikontinuirane oblasti, tzv. energetske zone, koje se sastoje od velikog broja vrlo blizu raspoređenih energetskih nivoa. Energetske zone vuku porijeklo od diskretnih nivoa individualnih atoma: kad se atomi približuju na rastojanja čvorova u kristalnoj rešetki, interakcije među atomima uzrokuju pomak i cijepanje energetskih nivoa elektrona, a također i njihovo širenje u zone, jer u kri-

stalnoj rešetki s N jednakih i jednako raspoređenih atoma energetske nivou su N puta degenerirani. Zonama su obuhvaćena moguća energetska stanja elektrona; širina zona iznosi $1 \cdot 10$ eV. Iznos energije u svakom stanju određen je svojstvima kristala: simetrijom rešetke, veličinom međuatomskih razmaka i prostornim rasporedom potencijala u elementarnoj ćeliji. Moguća stanja čine tzv. dozvoljene zone, a energetske intervale među njima nazivaju se zabranjenim zonama. Raspored elektrona po nivoima u zonama određen je Fermi-Diracovom statistikom; u nepobuđenom stanju (na apsolutnoj nuli temperature) elektroni popunjavaju sve nivoe niže od Fermijevog nivoa. Potpuno pune i potpuno prazne zone ne mogu sudjelovati u vodljivosti, nego se vanjskim poljem mogu ubrzavati samo elektroni iz djelomično ispunjenih zona. Ispunjene zone nazivaju se još i valentnim zonama, a prva prazna zona iznad valentnih zona naziva se vodljivom zonom.

Zonska teorija čvrstog stanja daje zadovoljavajuća objašnjenja za široki raspon vodljivosti čvrstih tijela (od 10^8 S/m za metale do 10^{-17} S/m za dobre izolatore), fotovodljivost, utjecaj primjesa na veličinu i tip vodljivosti poluvodiča, mehanička, optička i djelomično toplinska i magnetska svojstva čvrstih tijela. Tijela koja imaju Fermijev nivo u dozvoljenoj zoni vodiči su jer je kod njih najviša zona uvijek samo djelomično ispunjena (sl. 4 a), tj. ta tijela uvijek imaju vodljive elektrone; tijela kojima Fermijev nivo pada u zabranjenu zonu ili su izolatori ili poluvodiči (sl. 4 b).



Sl. 4. Raspodjela elektrona po energetskim nivoima metala (a) i nemetala (b) na apsolutnoj nuli temperature, i poluvodiča s primjesama (c) na temperaturi termičke ionizacije za vlastite i primjesne atome; F Fermijev nivo, D donorski nivo, A akceptorski nivo; šrafitirano su označeni popunjeni nivou u nekoj zoni

Izolatori i poluvodiči na apsolutnoj nuli temperature imaju potpuno ispunjenu najvišu valentnu zonu i potpuno praznu vodljivu zonu. Termička gibanja prebacuju dio elektrona iz valentne u vodljivu zonu; ti elektroni u vodljivoj zoni uzrokuju vodljivost, ali sada i valentna zona nije potpuno ispunjena pa i ona sudjeluje u vodljivosti. Sudjelovanje elektrona preostalih u valentnoj zoni u vodljivosti može se formalno opisati pomoću šupljina koje preostaju iza elektrona prebačenih u vodljivu zonu. Šupljinama treba pripisati naboj po iznosu jednak naboju elektrona, ali protivnog predznaka, tj. pozitivni elementarni naboj. Ako širina zabranjene zone između valentne i vodljive zone iznosi nekoliko elektron-volta, koncentracija elektrona u vodljivoj zoni je malena za sve realne temperature: to je slučaj izolatora. Ako je širina zabranjene zone ~ 1 eV, vodljivost je znatna već na sobnoj temperaturi: to je slučaj poluvodiča.

Defekti kristalne rešetke uzrokuju pojavu lokalnih energetskekih nivou u zabranjenoj zoni. Ako se pri neutralnom stanju defekta na njegovom lokalnom nivou nalazi elektron, nivo se naziva donornim, u protivnom slučaju akceptorskim. Uslijed termičkih gibanja donorni nivou mogu davati elektrone u vodljivu zonu, a akceptorski nivou primati elektrone iz valentne zone (sl. 4 c). Zato donorne primjese u poluvodičima uzrokuju elektronsku vodljivost, a akceptorske primjese šupljinsku vodljivost. Time se primjesna vodljivost razlikuje od vlastite vodljivosti, u kojoj sudjeluje uvijek isti broj elektrona i šupljina.

Zonska teorija čvrstog tijela izgrađena je na pretpostavci gibanja u strogo periodskom potencijalu kristalne rešetke, dakle na pretpostavci dalekog poretka u rasporedu atoma. To se protivi činjenici da metali i neki poluvodiči pri taljenju tek neznatno mijenjaju vodljivost, kao i činjenici da postoji čitav niz amorfni i tekućih poluvodiča. Može se dakle pretpostaviti da je struktura energetske spektra određena bliskim, a ne dalekim poretkom atoma.

Osnovno stanje izolatora može se jednako dobro opisati aproksimacijom slobodnim elektronima kao i atomskom aproksimacijom; za osnovno stanje metala, pak, vrijedi samo prva aproksimacija. Aproksimacija slobodnim elektronima, dakle, općenito je upotrebljiva, ali se za izolatore ipak upotrebljava i atomska aproksimacija jer omogućuje bolju interpretaciju uzbuđenih stanja. U toj aproksimaciji elektroni mogu u uzbuđenim stanjima biti još uvijek vezani za određene atome ili molekule, pa je tvar nevodljiva i pored uzbuđenog stanja elektrona. U aproksimaciji slobodnim elektronima elektroni u uzbuđenom stanju čine tvar vodljivom bez obzira na to kakva su njena svojstva u osnovnom stanju. Tako, npr., samo atomska aproksimacija dobro opisuje nevodljiva uzbuđena stanja opažena u alkalnim halogenidima.

Objekti spomenute aproksimacije daju vrlo korisne kvalitativne slike vladanja elektrona u čvrstim tvarima i objašnjavaju neke eksperimentalne činjenice koje su bile neobjašnjive dok nije bila poznata kvantna mehanika. Objekti se aproksimacije služe pretpostavkama koje nisu uvijek opravdane, pa zatajuju u kompletnijem objašnjenju pojava. Tako se npr. supravodljivost metala na niskim temperaturama ne može objasniti ni aproksimacijom slobodnim elektronima, jer ta pojava potječe upravo od kolektivnog stanja čitavog elektronskeg sistema. Egzaktnija kvantnomehanička rješenja dosad je pošlo za rukom postići samo u malom broju slučajeva.

Razvoj nauke o čvrstom stanju. Ispitivanje makroskopskih svojstava prirodnih kristala, u prvom redu njihove simetrije i anizotropije njihovih mehaničkih i optičkih svojstava, predstavlja početak nauke o čvrstom stanju. Formulirani su osnovni zakoni kristalografije (1669 zakon stalnosti kristalnih kutova, 1784 zakon racionalnih parametara), a zatim je (1830) izvršena i klasifikacija u 32 kristalne klase. Uporedo s time u XIX st. razvija se teorija koja pretpostavlja da je makrosimetrija kristala posljedica pravilnog rasporeda atoma i molekula, što rezultira u Bravaisovim rešetkama i Fedorovljevim prostornim grupama simetrije. Teorija kristalne rešetke od 1912 nalazi potvrdu u rendgenskim ispitivanjima strukture čvrstih tijela, a u novije vrijeme i u elektronskoj i neutronskoj difrakciji.

S teorijom metala i teorijom ionskih kristala na početku našeg stoljeća javlja se elektronska teorija čvrstog stanja. Titranjima kristalne rešetke tumaće se toplinska i optička svojstva čvrstih tijela. Nakon 1925 primjena kvantne mehanike omogućuje da se ne samo protumače svojstva idealnih kristala nego da teorija stvaralački prati razvoj fizike defektnog čvrstog stanja. Ova vrlo plodna faza razvoja nauke o čvrstom stanju ima danas svoju kulminaciju u fizici poluvodiča.

Fizika čvrstog stanja obuhvaća danas svojim ispitivanjima čitav niz svojstava čvrstog stanja: kristalne strukture, elastična i plastična svojstva, koheziju, transport elektrona (električnu i toplinsku vodljivost, supravodljivost, galvanomagnetske efekte, termoelektricitet, termionsku emisiju), transport iona (ionsku vodljivost, kemijsku i radioaktivnu difuziju), specifičnu toplinu, magnetska svojstva, dielektrična svojstva, feroelektrična svojstva, optička svojstva (uključujući fotovodljivost i luminescenciju). Područje ispitivanja prošireno je od klasičnih čvrstih tijela — anorganskih kristala — na polimere, organske poluvodiče i amorfna čvrsta tijela općenito. Razvijene su posebne metode uzgajanja vrlo čistih monokristala i metode kontroliranog uvođenja defekata (uključujući i nuklearno zračenje). Razvijene su i nove metode u ispitivanju čvrstog stanja; npr. struktura čvrstih tijela ispituje se ne samo difrakcijom rendgenskih zraka, elektrona i neutrona nego također magnetskom rezonancijom (elektronskom i nuklearnom), ciklotronskom rezonancijom, kvadrupolnom rezonancijom i Mössbauerovim efektom, i ove metode omogućuju upoznavanje ne samo statičke prostorne, elektronske i magnetske strukture nego i dinamike kristalne rešetke.

LIT.: *F. Seitz*, The modern theory of solids, New York 1940. — *J. A. Hedvall*, Einführung in die Festkörperchemie, Berlin 1952. — *R. E. Peierls*, Quantum theory of solids, Oxford 1955. — *Grey & al.*, The defect solid state, New York 1957. — *H. G. van Bueren*, Imperfections in crystals, Amsterdam 1961. — *C. Kittel*, Introduction to solid state physics, New York 1961. — *G. S. Жданов*, Физика твердого тела, Москва 1962. — *A. J. Dekker*, Solid state physics, London 1962. — *H. Jones*, The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals Amsterdam 1962. — *J. E. Spice* Chemical binding and structure, New York 1964. — *J. Ziman*, Principles of the theory of solids, Cambridge 1964. — *F. A. Kröger*, The chemistry of imperfect crystals, Amsterdam 1964. — *J. A. Prins*, Physics of non-crystalline solids, Amsterdam 1965. — *Reiss*, Progress in solid state chemistry, vol. 3, Oxford 1966. — *A. K. Galwey*, Chemistry of solids, London 1967.

K. Adamić