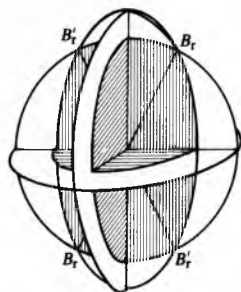
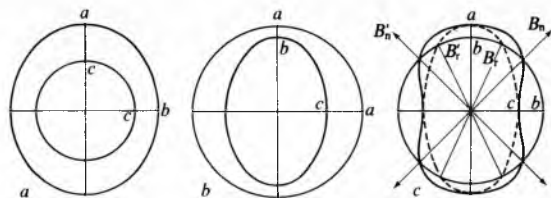


ponaša se više kao ordinarna. Svaka od njih otklanja se, i uz okomito upadanje svjetlosti, u kristalu od okomice na mjestu upada. Taj otklon može biti različit: na istu stranu od okomice ili na različite strane od nje. Ni za jednu od tih dviju zraka nije brzina u svim smjerovima jednaka. Takve kristale otkrio je J. B. Biot (1812) ispitujući tinjce i neovisno o njemu D. Brewster (1813) na topzue. Zakone za širenje svjetlosti u takvim kristalima postavio je Fresnel nakon svoje zamisli o zamjeni dvoljuskih ploha u optički jednoosnim kristalima jednostavnijim jednoljuskim rotacionim ploham. On je, uzevši u obzir da su u optički izotropnim (jednolomnim) tvarima te plohe kugle, preko rotacionih elipsoida jednoosnih kristala, zaključio da bi za optički dvoosne kristale to trebao biti troosni elipsoid. Iz takva elipsoida izveo je on dvoljusku plohu zraka za optički dvoosne kristale. Ta je ploha tako komplicirana da se njezin oblik posve eksperimentalno (određivanjem brzina, odnosno indeksa loma za raznosmjernu svjetlost u kristalima) vjerojatno ne bi mogao onako brzo odrediti kako je to Fresnel intuitivno pretpostavio. Pitanje je da li bi se njezin oblik uopće mogao odrediti eksperimentalno.



Sl. 13. Tri međusobno okomita presjeka dvoljuske plohe zraka za optički dvoosne kristale

Tri međusobno okomita presjeka dvoljuske plohe zraka vide se na sl. 13; oni su posebno prikazani i na sl. 14. Sa a (ili c_x), c (ili c_z) i b (ili c_y) označena je najveća, najmanja i međuvrijednosna brzina zraka svjetlosti u tri međusobno okomita smjera pravokutnoga, prostornoga koordinatnog sustava x, y, z . One su glavne brzine svjetlosti, a njima pripadni indeksi loma N_x (najmanji), N_y (međuvrijednosni) i N_z (najveći) glavni indeksi loma; često se za njih uzimaju redom oznake α, β i γ .



Sl. 14. Tri izdvojena presjeka dvoljuske plohe zraka iz sl. 13

Za dalja razmatranja osobito je važan presjek na sl. 14c. U tom presjeku šire se kroz kristal dvije zrake: jedna kojoj se brzina mijenja prema zakonu elipse između a i c (prikazana crtkano) i druga kojoj je brzina za svaki smjer u tom presjeku ista i jednaka b ; njezino je širenje zbog toga predočeno kružnicom polumjera b . Očito je da se kružnica i elipsa moraju sjeći u četiri točke koje određuju ona dva smjera B_1 i B_1' u kristalu u kojima se obje zrake, nastale zbog dvoloma, šire jednakom brzinom b . Ta se dva smjera zovu *biradijale* ili *sekundarne optičke osi*.

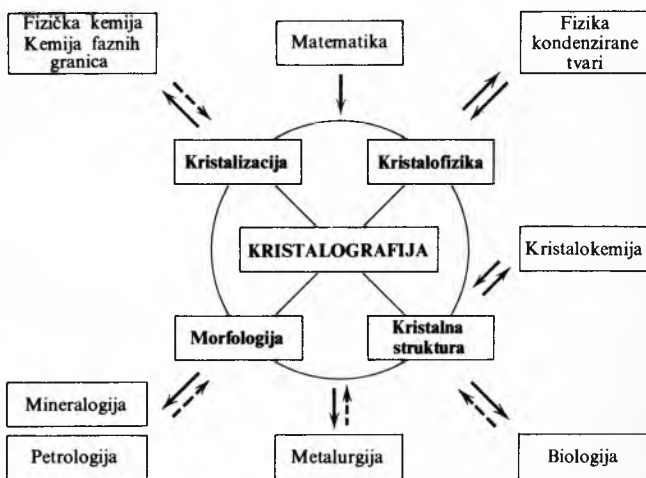
Konstruirana li se za elipsu njoj pripadna nožišna krivulja, dobit će se oval (izvučen punom linijom na sl. 14c). Njegovi presjeci s kružnicom određuju ona dva smjera B_1 i B_1' u kojima je brzina za obje valne normale ista. Ta se dva smjera zovu *binormale* ili *primarne optičke osi* ili, kratko, optičke osi. Opažaju se kad se kristalni presjeci promatraju konoskopski u polarizacionom mikroskopu i veličina njihova kuta može se točno izmjeriti. Taj kut nije isti kao kut među biradijalama, ali se obično od njega vrlo malo razlikuje, jer se i tri glavna indeksa loma, odnosno pripadne im glavne brzine svjetlosti,

u kristalu najčešće vrlo malo među sobom razlikuju. Prema tome da li oštri kut optičkih osi, koji se označuje sa $2V$, raspolavlja glavni titrajni smjer zraka najmanjega ili najvećega indeksa loma, optički dvoosni kristali mogu biti optički negativni i optički pozitivni kristali. To su kristali rompskoga, monoklinskoga i triklinskoga sustava.

LIT.: E. Mach, Die Prinzipien der physikalischen Optik. Historisch und erkenntnispsychologisch entwickelt. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1921. — H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien; Band I, erste Hälfte: Untersuchungsmethoden, 5., völlig umgestaltete Aufl. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nagele) GmbH, Stuttgart 1921/24. — H. Bouasse, Optique cristalline: Double réfraction. Librairie Delagrave, Paris 1925. — H. Bouasse, Optique cristalline: Polarisation rotatoire. États mesomorphes. Librairie Delagrave, Paris 1925. — G. Szivessy, Kristaloptik — Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, Bd. 20: Licht als Wellenbewegung. Redigiert von H. Kronen. Verlag J. Springer, Berlin 1928. — M. Born, Optik. Verlag J. Springer, Berlin 1933. — E. Buchwald, Einführung in die Kristaloptik. Sammlung Götschen, Bd. 619, Berlin 1952. — W. H. Bragg, U svetu svetlosti (prijevod). Novo pokolenje, Beograd 1952. — D. S. Beljankin, W. P. Petrov, Kristaloptik. VEB Verlag Technik, Berlin 1954. — A. V. Шубников, Основы оптической кристаллографии. Издат. Академии Наук СССР, Москва 1958. — Lj. Barić, M. Tajder, Mikrofiziolija petrogenih minerala. Školska knjiga, Zagreb 1967. — Lj. Barić, O nagibu ordinarnih i ekstraordinarnih zraka u raznoliko orijentiranim presjecima optički jednoosnih kristala. Geološki vjesnik 24/1970, Zagreb 1971.

Lj. Barić

KRISTALOGRAFIJA, znanost koja proučava kristale i kristalno stanje uopće, istražujući vanjski geometrijski oblik kristala (*morfologija*), prostorni periodički raspored čestica — atoma, iona, molekula — od kojih je kristal izgrađen (*kristalna struktura*), te fizička svojstva kristala (*kristalofizika*). Osim toga, kristalografija proučava rast kristala, defekte u realnim kristalima, površinska svojstva, tekuće kristale i dr. Kako je većina čvrstih tijela kristalne građe, kristalografija je usko povezana s nizom drugih znanstvenih oblasti, što je shematski prikazano na sl. 1. Veza s matematikom ima jednostran karakter. Kristalografija mnogo uzima od matematike, ali bitno ne utječe na njen razvoj. Dvostrana veza postoji s metalurgijom, mineralogijom i petrologijom, fizičkom kemijom, biologijom. Međutim, tim oblastima kristalografija daje više nego što od njih prima. Osobito tijesan i uzajamni odnos postoji između kristalografije i fizike kondenzirane tvari (tj. fizike čvrstog stanja) i kristalokemije.



Sl. 1. Kristalografija i njen odnos prema drugim granama znanosti i tehnike

Budući da su pojedini dijelovi kristalografije djelomično prikazani u drugim člancima (v. Čvrsto stanje TE 3, str. 128; Elektronski mikroskop TE 5, str. 6; Kristalizacija; Kristalna optika; Mineralogija), ovaj članak u prvom redu govori o principima simetrije i istraživanju kristalnih struktura i mikrostrukturnih parametara metodama difrakcije rendgenskih zraka.

Također je objašnjen način opisivanja pojavnih fizičkih svojstava kristala, uz prikaz osnovnih zakonitosti kristalofizike.

S. Popović M. Topić

Kristalno stanje tvari. U kristalnom stanju sastavne su čestice raspoređene na određeni, pravilni periodički način u tri dimenzije prema strogim zahtjevima simetrije. Kristalno je stanje, dakle, uređeno stanje tvari s redom dalekog dosega. Za drugi oblik čvrste tvari u kojem nema uređenosti, odnosno gdje se prisutnost uređenosti ne može detektirati, kaže se da je *amorfan*. Brojne čvrste tvari pokazuju djelomičnu uređenost, kao npr. organski polimeri, gdje se izmjenjuju kristalna i amorfnu područja s razmazanim prijelazima (*parakristali*). Zapravo, sve kristalne tvari sadrže manju ili veću koncentraciju defekata, u okolišu kojih postoji odstupanje od idealnog periodičkog rasporeda čestica.

Kako su u kristalu u različitim smjerovima različite sile i razmaci između sastavnih čestica, većina fizičkih svojstava je *anizotropna*. U simetrijski ekvivalentnim smjerovima svojstva su jednaka. Upravo zbog toga što je brzina rasta kristala različita u različitim smjerovima, a ti smjerovi su simetrično orijentirani u prostoru, u prirodi i u laboratorijskim uvjetima mogu izrasti u ponovljivim oblicima simetrični poliedri — *jedinični kristali* (v. *Kristalizacija*). Vanjski oblik kristala direktan je odraz simetričnog rasporeda njihovih sastavnih čestica. Međutim, većina kristalnih tvari su *polikristali* — nakupine mnoštva većih ili manjih (pa i mikroskopski sitnih) jediničnih kristala različitog oblika koji se zovu *kristalna zrna* ili *kristaliti*. Ako su kristaliti statistički jednoliko orijentirani u makroskopskom tijelu, ono pokazuje izotropnost fizičkih svojstava. Naprotiv, ako su kristaliti u izvjesnoj mjeri preferirano orijentirani (metalna žica ili polimerno vlakno dobiveni izvlačenjem, prešani grafitni blok i sl.), tijelo će u određenom stupnju također biti anizotropno. Danas se zna da je većina prirodnih i sintetskih materijala polikristalna, kao metali i njihove legure, minerali, rude, većina anorganskih i organskih spojeva. Polikristalnu građu imaju i takve tvari kao zubi i kosti živih bića, pamučna i sintetska vlakna, te na kraju tako složene tvorevine kao inzulin, vitamini, hemoglobin, virusi i općenito proteini i nukleinske kiseline.

Može se reći da se kristalografija kao znanost javila 1669. godine kad je Danac Niels Stensen otkrio da su u raznolikim kristalima kvarca kutovi između određenih ploha uvijek isti. Godine 1772. Romé de Lisle je ustanovio da su međuplošni kutovi karakteristika dane tvari. René Just Haüy postavio je teoriju (1774) da se kristali sastoje od sitnih kristalnih jedinica (prizmica) koje bez praznina izgrađuju kristal. Njegova kristalna jedinica odgovara današnjoj jediničnoj ćeliji. Iako je Haüy predložio uistinu korektnu osnovu građe kristala, i dalje se nije ništa znalo o sadržaju kristalnih jedinica. Kristalografi su opisivanjem vanjskih ploha, mjerenjem međuplošnih kutova i drugim optičkim mjerenjima identificirali i klasificirali minerale, pa se kristalografija tada smatrala dijelom mineralogije. Potkraj XIX stoljeća E. S. Fedorov, A. Schoenflies i W. Barlow zaokružili su teoriju prostornih grupa, tj. svih mogućnosti na koje bi se čestice mogle rasporediti u kristalu.

Suvremena kristalografija i njen nagli razvoj počinju 1921. kad su M. von Laue, W. Friedrich i P. Knipping otkrili difrakciju rendgenskih zraka u kristalu. Kristal, dakle, predstavlja periodičku trodimenzijsku difrakcijsku mrežicu, a rendgenske zrake su elektromagnetski valovi kojima je valna duljina reda veličine te periodičnosti. Rendgenska difrakcijska analiza ubrzo je postala i ostala glavna metoda istraživanja kristalnog stanja, a kasnije otkrivene elektronska (v. *Elektronski mikroskop*, TE 5, str. 6) i neutronska difrakcija uspješno je nadopunjuju. Upotrebom difrakcijskih metoda većinom je moguće odrediti kristalnu strukturu svakog spoja, te dobiti niz informacija o mikrostrukturnim parametrima kristalnih tvari od znanstvene i praktične važnosti. Razvoj kristalografije uvjetovao je mijenjanje niza ideja u ostalim znanstvenim oblastima. Suvremena kristalografija stvorila je moćni mikroskop, koji otkriva molekule, atome i raspodjelu elektronskih oblaka. Poznavanje *konstitucije* (vrste atoma i prirode veza između njih), *konfiguracije* (prostornog rasporeda veza) i *konformacije* molekula (definiranje konkretnog prostornog rasporeda atoma dane konstitucije i konfiguracije koji može nastati vrtnjom oko neke veze) jesu dragocjeni kvalitativni i kvantitativni podaci za anorgansku, organsku i kvantnu kemiju. Razvoj eksperimentalnih i računskih tehnika (elektronička računala) omogućio je da se uspješno odrede strukture i tako složenih tvari kao što su penicilin i vitamin B₁₂ (D. Hodgkin, nakon desetogodišnjeg rada). Posljednjih dvadeset godina posebna pažnja posvećuje se strukturama osnovnih molekula žive tvari — proteina i nukleinskih kiselina — od kojih se svaka sastoji od tisuća atoma, što se drže zajedno nevjerojatno složenom mrežom kemijskih veza. Tako su npr. određene strukture mioglobina (J. C. Kendrew), hemoglobina (M. F. Perutz). Prema predodžbi L. Paulinga o spiralnoj strukturi proteina J. Watson i F. Crick otkrili su analognu dvostruku spiralu nukleotida kao osnove nukleinskih kiselina.

Pored određivanja kristalne strukture kao svojeg izvornog cilja, difrakcijske metode omogućuju identifikaciju kristalnih faza i kvantitativnu faznu analizu,

istraživanje faznih dijagrama metalnih legura i granica topljivosti u čvrstim otopinama, određivanje veličine kristalita te deformacija i naprezanja u njima, opažanje različitih vrsta defekata u kristalima, određivanje orijentacije jediničnih kristala te stupnja i prostorne slike preferirane orijentacije u polikristalu, toplinskog rastezanja, praćenje faznih promjena i procesa oporavka metala s temperaturom. Uzevši u obzir i činjenicu da su struktura svojstva u najužoj vezi s fizičkim svojstvima materijala, očita je velika važnost kristalografije u različitim granama ljudske djelatnosti kao što je metalurgija, poluvodička, cementna, keramička, općenito kemijska industrija, geologija, medicina i sl. Detaljni opis svih primjena kristalografije prelazi okvir ovog članka.

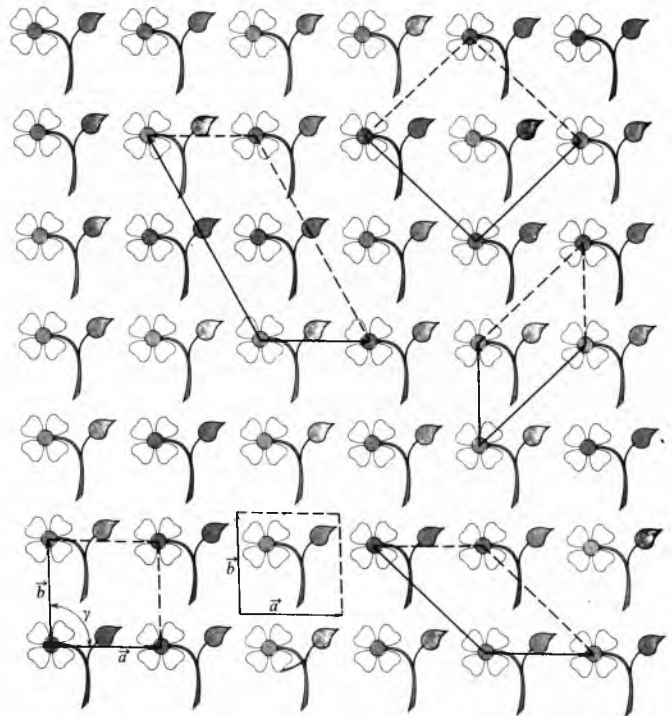
SIMETRIJA KRISTALNOG STANJA

Simetrija je bitno svojstvo kristalnog stanja, pa su u nastavku teksta definirani elementi simetrije i njihove kombinacije, prema kojima se sastavne čestice periodički ponavljaju u kristalu.

Translacijski red u kristalima. Jedinični kristal izgrađen je od mnoštva istovrsnih strukturalnih motiva (jedinki), tj. pojedinačnih atoma ili iona, skupina atoma, ili molekula. Strukturni motivi ispunjavaju prostor na takav način da izgleda kao da su izvedeni iz nekog proizvoljno odabranog početnog motiva jednostavnim geometrijskim operacijama uzastopnog ponavljanja. Iako se kristalne tvari međusobno razlikuju s obzirom na svoj karakteristični skup operacija ponavljanja, ipak u osnovi sve imaju jednu zajedničku operaciju, naime, periodičko ponavljanje *translacijom*. Translacijsko ponavljanje (u dvije dimenzije) ilustrira sl. 2, gdje je motiv simbolično predstavljen cvijetom. Svaki motiv može se shvatiti kao kopija nekog početnog motiva iz kojeg je izveden translacijom

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (1)$$

gdje su \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} osnovni translacijski vektori (koji ne leže u istoj ravnini), a u , v , w cijeli brojevi. Prikladno je razlučiti translacijski red u kristalu od prirode motiva. To se može postići predočivanjem motiva točkom. Uz to pojednostavnjenje glavna karakteristika ponavljanja može se predočiti skupom točaka koje se dobiju translacijom od neke ishodišne točke prema jednadžbi (1). Takav skup periodički raspoređenih točaka u prostoru zove se *prostorna rešetka* (ili *mrežica*) kristala.

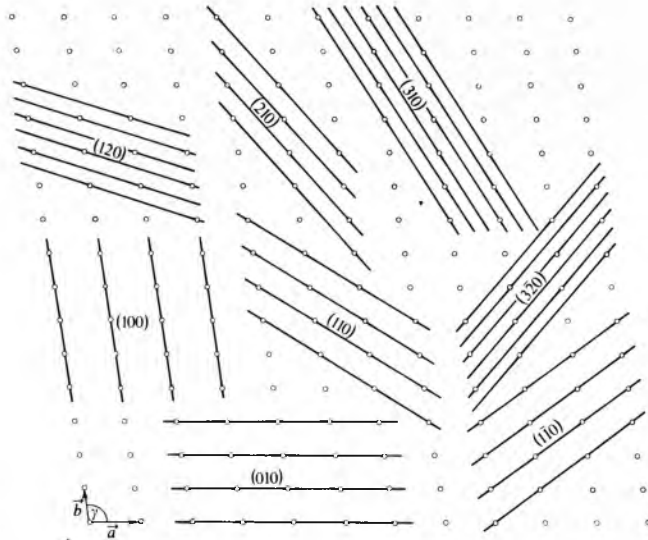


Sl. 2. Periodičko ponavljanje strukturalnog motiva (u dvije dimenzije) translacijskim vektorima \vec{a} , \vec{b} ; prikazano je više mogućnosti izbora jedinične ćelije

Svakoj točki rešetke pridružen je jedan strukturalni motiv orijentiran jednako kao ishodni motiv. Tri translacijska vektora \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} određuju bridove paralelepipeda, *jedinične ćelije*, koja

uzastopnim translacijama u tri dimenzije izgrađuje kristal bez praznina. Bridovi jedinične ćelije iznose do jednog nanometra u jednostavnim spojevima, nekoliko nanometara u složenim anorganskim i organskim spojevima, te desetke nanometara u nukleo-proteinima. Na sl. 2 prikazano je da se trojka translacijskih vektora može odabrati na niz načina. Ako su odabrani tako da obujam jedinične ćelije obuhvaća jedan strukturni motiv, tada se govori o primitivnoj jediničnoj ćeliji. Za jediničnu ćeliju odabire se ona koja u potpunosti odgovara simetriji prostorne rešetke.

Bridovi jedinične ćelije prirodno definiraju *kristalne osi*, tj. koordinatni sustav pomoću kojeg se može opisivati geometrija kristala. Vektor translacije \vec{T} do točke (u, v, w) predočuje dani smjer u kristalu, koji se označuje trojkom indeksa u, v, w napisanih u uglatoj zagradi (i svedenih na najmanje cijele brojeve): $[uvw]$. Strukturno ekvivalentni smjerovi pišu se u šiljastoj zagradi. Tako npr. $\langle 100 \rangle$ u kubičnom sustavu znači smjerove $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ i $[00\bar{1}]$, gdje crtica iznad indeksa označuje predznak minus. Pojam prostorne rešetke

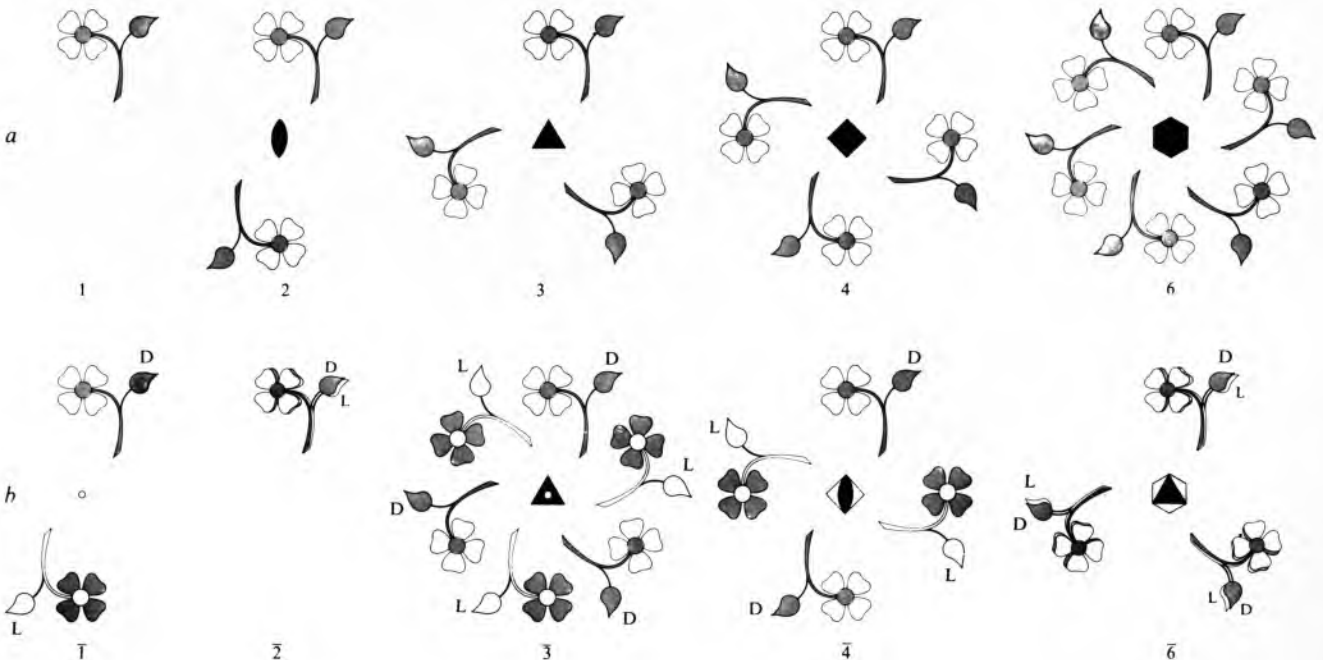


Sl. 3. Shematski prikaz tragova nekoliko skupova mrežnih ravnina, paralelnih s bridom \vec{z} jedinične ćelije; navedeni su njihovi Millerovi indeksi

(mrežice) omogućuje predodžbu skupova *mrežnih ravnina* u kristalu. Neki skup mrežnih ravnina jest skup međusobno ekvidistantnih i paralelnih ravnina što prolaze točkama rešetke. Dani skup mrežnih ravnina ima svoj karakteristični međumrežni razmak (razmak susjednih ravnina) d , i definiran je odsječcima $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ što ih skup reže na kristalnim osima. Cijeli brojevi h, k, l zovu se *Millerovi indeksi* i pišu se u okrugloj zagradi: (hkl) ; oni određuju orijentaciju skupa mrežnih ravnina prema kristalnim osima (sl. 3). Za skup ravnina paralelan s nekom osi odgovarajući indeks jednak je nuli. Vanjska (pojedinačna) ploha kristala opisuje se indeksima skupa mrežnih ravnina s kojima je paralelna. Strukturno ekvivalentni skupovi mrežnih ravnina označuju se indeksima u vitičastoj zagradi. Npr., plohe oktaedra u kubičnom sustavu imaju zajedničku oznaku $\{111\}$, što predstavlja pojedinačne plohe (111) , $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ i $(1\bar{1}1)$.

Rotacijski red u kristalima. Pored translacije, strukturni motiv može se periodički ponavljati i *rotacijom* oko neke osi. Takvo ponavljanje je cikličko, pa se zadnji položaj mora podudarati s početnim. To ograničuje kutni zakret na $2\pi/n$, gdje je n cijeli broj. Ako se rotacijsko ponavljanje promatra u vezi s translacijskim, dolazi se do zaključka da su u kristalu moguće samo rotacijske osi reda $n = 1, 2, 3, 4$ i 6 , koje odgovaraju kutnim ponavljanjima svakih $360, 180, 120, 90$ i 60° . Cikličko ponavljanje motiva rotacijskim osima i njihove grafičke simbole prikazuje sl. 4a. Os 1. reda nema posebnog simbola. Ta os zapravo znači podudaranje motiva sa samim sobom.

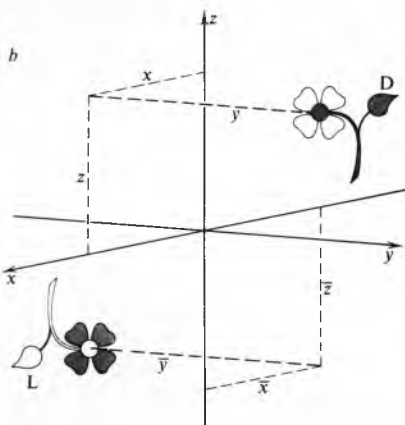
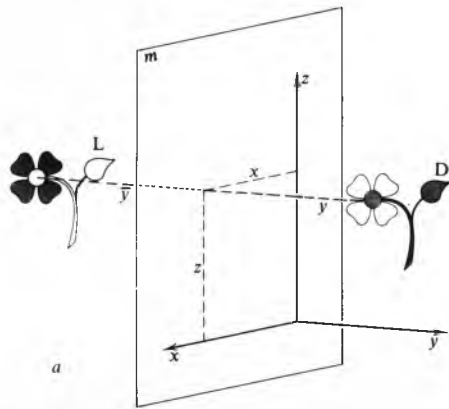
Dva strukturna motiva u kristalu mogu biti u međusobnom odnosu kao predmet i njegova slika u zrcalu. Takvi motivi su *enantiomorfni* (prema grč. *ἐναντίος* enantios *suprotan, obrnut* i *μορφή* morfe oblik), jedan je desni (D), drugi lijevi (L). Jedan u drugi može se prevesti na dva načina: a) preslikavanjem u *zrcalnoj ravnini simetrije* (sl. 5a). Ako su koordinatne osi x i z u ravnini simetrije, a y okomito na nju, tada se motiv s koordinatama x, y, z , izraženim u jedinicama bridova ćelije, preslikava u motiv s koordinatama x, \bar{y}, z (gdje je \bar{y} dogovorena oznaka za $-y$). Oznaka za zrcalnu ravninu simetrije jest m ; b) preslikavanjem kroz *središte simetrije* (ili *inverzijom*) (sl. 5b). Ako je središte simetrije u ishodištu koordinatnog sustava, motiv s koordinatama x, y, z preslikava se u položaj $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (pri tom se okrene, pa mu se vidi druga strana).



Sl. 4. Ponavljanje strukturnog motiva: a) rotacijskim osima, b) inverzijskim osima; osi su okomite na sliku. Kod inverzijskih osi desni motivi (D) su iznad, a lijevi (L) ispod ravnine slike

Kombinacija rotacijske osi n -tog reda i preslikavanja kroz središte simetrije daje inverzijsku os \bar{n} . Inverzijska os 1 ekvivalentna je središtu simetrije, a os 2 zrcalnoj ravнинi simetrije m . Cikličko ponavljanje motiva inverzijskim osima i njihove grafičke simbole prikazuje sl. 4b.

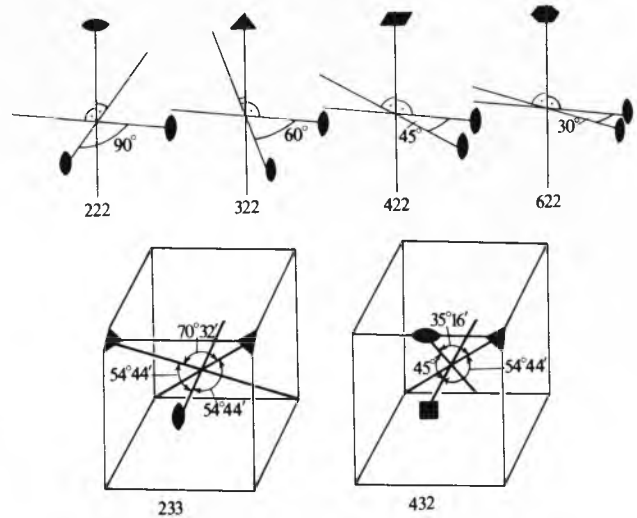
Zrcalna ravnina i središte simetrije, rotacijske i inverzijske osi, te klizne ravnine simetrije i vijčane osi (koje će biti kasnije opisane) zovu se *elementi simetrije* kristala. Promatranje kristala kao prostorne periodičke tvorevine vodi do spoznaje da osnovne translacije periodički ponavljaju dani element simetrije u prostornoj rešetki.



Sl. 5. Preslikavanje strukturnog motiva: a zrcalnom ravninom simetrije, b središtem simetrije

Ponavljjanje početnog motiva kombinacijom dviju rotacijskih osi, koje međusobno zatvaraju neki kut, ekvivalentno je zakretu motiva oko neke treće rotacijske osi. Kako su zakreti oko osi ograničeni na vrijednosti $2\pi/n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$), sustavno ispitivanje mogućih kombinacija daje 6 različitih rješenja (sl. 6). Pridruživanjem pet pojedinačnih osi slijedi da ima ukupno 11 mogućnosti rotacijske simetrije neenantiomornih motiva. Ako se razmotre i kombinacije inverzijskih osi, pokazuje se da su moguća ona rješenja gdje je broj inverzijskih osi paran. Prema tome, moguće kombinacije su tipa $n\bar{n}\bar{n}$, $n\bar{n}\bar{n}$, $n\bar{n}\bar{n}$, što sa 5 pojedinačnih inverzijskih osi \bar{n} daje 21 mogućnost rotacijske simetrije enantiomornih motiva. Zajedno s 11 mogućnosti tipa n i $n\bar{n}\bar{n}$ slijedi da ukupno postoje 32 mogućnosti rotacijske simetrije od kojih 11 sa središtem simetrije. Za razliku od translacijskog ponavljanja, koje je odviše maleno da bi se odrazilo u vanjskom obliku, rotacijska simetrija izravno se očituje u vanjskom obliku kristala. Zbog toga su 32 rotacijske simetrije prirodna klasifikacija kristala i zovu se *kristalni razredi*. Promatra li se isključivo simetrijski raspored sastavnih čestica, tada se rotacijske simetrije nazivaju 32 *točkaste grupe simetrije*. Naziv potječe otuda što za svaku rotacijsku simetriju postoji barem jedna točka (kao što je npr. sjecište osi u grupi) koju osi grupe ne ponavljaju. Stoga neka točkasta grupa definira jednu od 32 moguće simetrije oko točke (odnosno smjera

ili ravnine) u kristalu. U tabl. 1 navedene su točkaste grupe raspoređene prema kristalnim sustavima.



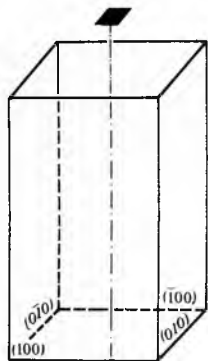
Sl. 6. Moguće kombinacije rotacijskih osi

Tablica 1
TOČKASTE GRUPE SIMETRIJE, KRISTALNE REŠETKE I KRISTALNI SUSTAVI

Točkasta grupa	Kristalna rešetka	Kristalni sustav	
1, $\bar{1}^{(*)}$	P	triklinski	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (svi $\neq 90^\circ$)
2, $m(\bar{2})$, $\frac{2^{(*)}}{m}$	P, C (ili A)	monoklinski	$a \neq b \neq c$ $\beta \neq \alpha = \gamma = 90^\circ$
222, $mm2$, $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2^{(*)}}{m}$	P, I, C (ili A ili B), F	rompski	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4, $\bar{4}$, $\frac{4^{(*)}}{m}$			
422, $4mm$, $\bar{4}2m$ $4 \frac{2}{m} \frac{2^{(*)}}{m}$	P, I	tetragonski	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
3, $\bar{3}^{(*)}$ 322, $3m$, $\frac{2^{(*)}}{3}$			
6, $\bar{6}$, $\frac{6^{(*)}}{m}$	P, R	heksagonski	$a = b \neq c$ $90^\circ = \alpha = \beta \neq \gamma = 120^\circ$
622, $6mm$, $\bar{6}2m$ $6 \frac{2}{m} \frac{2^{(*)}}{m}$			
233, $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2^{(*)}}{m}$			
432, $\bar{4}3m$ $\frac{4}{m} \frac{2^{(*)}}{3}$	P, I, F	kubični	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Značenje oznaka: $n = 1, 2, 3, 4, 6$ rotacijska os simetrije n -tog reda; \bar{n} inverzijska os simetrije n -tog reda; m zrcalna ravnina simetrije; $\frac{n}{m}$ rotacijska os i zrcalna ravnina okomita na nju. Redosljed oznaka prema sustavima: monoklinski — jedina oznaka odnosi se na os \bar{b} , tj. 2 u smjeru \bar{b} ili m okomito na \bar{b} ; rompski — prva se oznaka odnosi na \bar{a} , druga na \bar{b} , treća na \bar{c} , npr. $mm2$ znači: m okomito na \bar{a} , m okomito na \bar{b} , 2 u smjeru \bar{c} ; tetragonski — prva se oznaka odnosi na \bar{c} , druga na \bar{a} i \bar{b} (smjerovi $\langle 100 \rangle$), treća na $\langle 110 \rangle$; heksagonski — prva se oznaka odnosi na \bar{c} , druga na \bar{a} i \bar{b} (smjerovi $\langle 100 \rangle$), treća na $\langle 210 \rangle$; kubični — prva se oznaka odnosi na \bar{a} , \bar{b} i \bar{c} (smjerovi $\langle 100 \rangle$), druga na $\langle 111 \rangle$, treća na $\langle 110 \rangle$. Točkasta grupa 322 obično se piše kao 32, a 233 kao 23. Zvezdicom (*) su označene točkaste grupe sa središtem simetrije.

Kristalne forme. Ako kristal raste u povoljnim uvjetima, poprimit će oblik poliedra kojemu je simetrija uvjetovana rotacijskom simetrijom. Pretpostavi se, npr., da raspored sastavnih čestica u kristalu ima os simetrije 4. reda, te da se tokom rasta kristala razvila vanjska ploha (100) paralelna s osi 4. reda. Tada simetrija uvjetuje da kristal ima četiri takve identične plohe koje nastaju iz početne plohe (100) rotacijom za 90, 180 i 270°. Te dodatne plohe imaju indekse (010), (100) i (010) i raspoređene su simetrično oko osi 4. reda (sl. 7). Takva simetrična skupina ploha zove se *kristalna forma*; taj naziv nije sinonim za oblik kristala. Forma se označuje indeksima jedne od svojih ploha, obično one sa svim pozitivnim indeksima, i piše se u vitičastoj zagradi. U gotovo svim slučajevima forma s općim indeksima $\{hkl\}$ različita je za svaku simetriju, a forma sa specijalnim indeksima može biti jednaka za više simetrija.



Sl. 7. Kristalna forma tetragonska prizma $\{100\}$

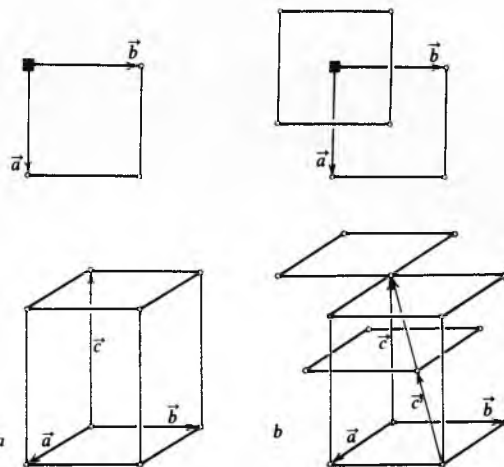
Tako je npr. $\{100\}$ ista forma, kao kocka, za svih pet kubičnih simetrija. Neke su forme, kao kocka $\{100\}$, oktaedar $\{111\}$, rompski dodekaedar $\{110\}$, tetragonska dipiramida $\{101\}$, zatvorene, jer u potpunosti zatvaraju prostor. Druge forme su otvorene, kao npr. tetragonska prizma $\{100\}$ (već opisana), pinakoid $\{001\}$, jer se njima ne može zatvoriti prostor. Takve se forme javljaju na kristalu u kombinaciji s drugim formama.

Bravaisove prostorne rešetke. Već je spomenuto da translacijsko ponavljanje ograničuje kutno ponavljanje na rotacijske osi 1, 2, 3, 4. i 6. reda. Obratno, rotacijske osi i njihove kombinacije ograničuju translacije na određene tipove prostornih rešetki. A. Bravais je 1850. godine utvrdio da ukupno ima 14 različitih tipova prostornih rešetki. Općenito se prostorne rešetke mogu izvesti na slijedeći način. Prostorna rešetka može se promatrati kao slojevita naslaga planarnih rešetki (definiranih translacijama \vec{a} , \vec{b}) s periodičnošću \vec{c} . Pretpostavi se da se žele izvesti moguće rešetke u skladu s osi 4. reda paralelne s \vec{c} . Planarna rešetka okomita na tu os mora imati točke u vrhovima kvadrata. Međutim, takva planarna rešetka u skladu je s osi 4. reda ako os prolazi ili kroz vrh ili kroz središte kvadrata. Os može probadati dvije susjedne planarne rešetke na jednak način (sl. 8a), ili jednu može probadati u vrhu, a drugu u središtu (sl. 8b). U prvom slučaju dobije se prostorna rešetka s jediničnom ćelijom oblika kvadratne prizme. U drugom slučaju, pomak između uzastopnih slojeva \vec{c}' projicira se na

ravninu vektora \vec{a} i \vec{b} kao $-\left(\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}\right)$. Jedinična ćelija određena vektorima \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} ne bi imala os 4. reda. Ćelija koja ima os 4. reda i međusobno okomite bridove dobije se tako da se uzme $\vec{c} = \vec{a} + \vec{b} + 2\vec{c}'$, pa se takva ćelija uvijek i odabire. Ta ćelija nije primitivna jer sadrži dvije točke prostorne rešetke,

tj. dva strukturalna motiva (1 motiv u središtu + $8 \times \frac{1}{8}$ motiva na svojim vrhovima). Slična diskusija mogla bi se provesti i za ostale rotacijske simetrije, pa se dolazi do slijedećih zaključaka. Svaka simetrija može se predočiti prostornom rešetkom u kojoj primitivna ćelija ima simetriju rešetke. Osim toga, mnoge simetrije mogu se predočiti i drukčijom rešetkom kojoj primitivna ćelija ima simetriju manju od rešetke. Tada se odabire višekratna ćelija u skladu sa simetrijom rešetke.

Osim toga, više simetrija može biti u skladu s istim tipom rešetke; npr. simetrija 1 zahtijeva istu rešetku kao i simetrija 1, jer sve rešetke imaju središte simetrije. Raspored tipova Bravaisovih rešetki prema simetrijama nalazi se u tablici 1, gdje P označuje rešetku s primitivnom ćelijom (jednokratna), I rešetku s volumno centriranom ćelijom (točka rešetke u središtu ćelije, dvokratna), A , B , C rešetke u kojima ćelija ima točku rešetke u središtu plohe (100), (010), odnosno (001) (dvokratna), F rešetku s plošno centriranom ćelijom (točke rešetke u središtima svih ploha ćelije, četverokratna), te R rešetku s primitivnom ćelijom oblika romboedra (jednokratna). Rešetka R može se prikladnije opisati ćelijom (trokratna) odabranom prema osima heksagonskog sustava. (Jedinične ćelije svih 14 tipova prostornih rešetki v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 130, tabl. 1.)



Sl. 8. Izvođenje prostorne rešetke u skladu s osi 4. reda: a s primitivnom, b s volumno centriranom jediničnom ćelijom

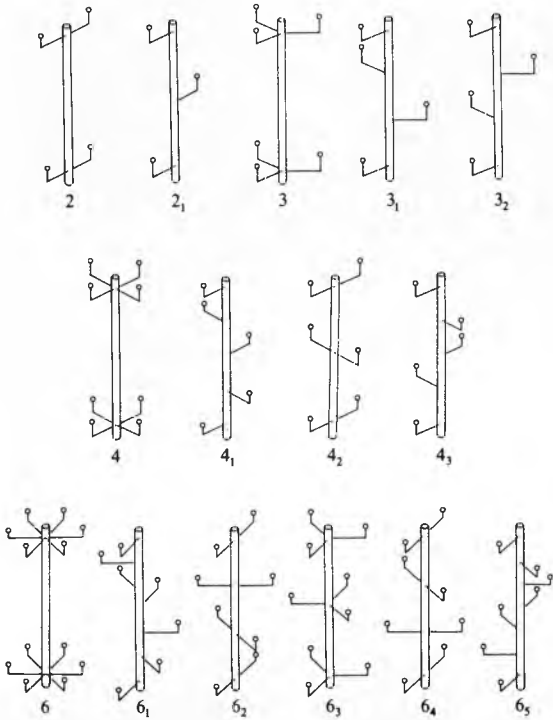
Kristalni sustavi. U tablici 1 navedeno je 6 kristalnih sustava koji zapravo predstavljaju 6 pogodnih koordinatnih sustava za opisivanje geometrije kristala. Značenje kristalnih sustava nekad se precjenjuje. Fundamentalna klasifikacija kristala jest ona koja se temelji na 32 točkaste grupe. Uvjeti što ih simetrija postavlja na bridove jedinične ćelije \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} i kutove između njih $\alpha(\vec{a}, \vec{b})$, $\beta(\vec{a}, \vec{c})$ i $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ za pojedine kristalne sustave također su navedeni u tablici 1. Znak = ima značenje simetrijski identično, ekvivalentno, dok \neq znači različito prema zahtjevima simetrije. Dvije veličine slučajno mogu biti jednake u granicama preciznosti mjerenja, iako prema simetriji nisu identične. Ako se mjerenjem ustanovi da je npr. a brojčano jednako b , to još ne znači da je $a=b$ i da kristal pripada tetragonskom sustavu. Kristal je tetragonski ako ima os simetrije 4. reda, što implicira $a=b$. To znači da se ta dva brida (i odgovarajuće kristalne osi) ne mogu međusobno razlikovati.

Prostorne grupe. Operacije rotacije rezultiraju u točkastim grupama simetrije, koje označuju simetriju oko točke (odnosno smjera ili ravnine) u kristalu. Kombinacije točkastih grupa i translacije, tj. pomicanja uzduž paralelnih pravaca bez vraćanja, daje prostornu simetriju u kristalu.

Istodobna rotacija i translacija daju nove elemente simetrije – *vijčane osi*. Ako se motiv ponavlja vijčanom osi, ponavljanje na kraju mora dovesti motiv u položaj koji je translacijski ekvivalentan početnom motivu. Vijčana os n -tog reda uključuje rotaciju za $2\pi/n$ uz istodobnu translaciju za neki višekratnik n -tog dijela osnovne periodičnosti u kristalu. Prema tome, ima više

vijčanih osi istog reda, s translacijama $\frac{1}{n}$, $\frac{2}{n}$, $\frac{3}{n}$, ..., $\frac{n-1}{n}$,

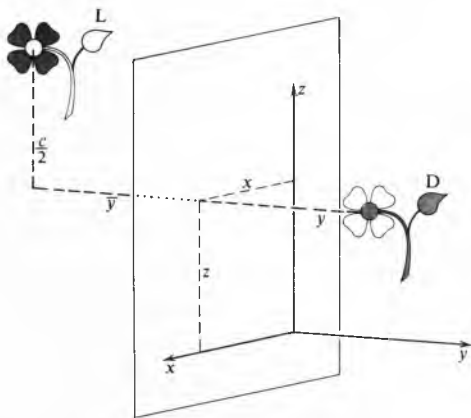
koje se označuju tako da se znamenki n pripiše kao indeks neki od brojeva od 1 do $n-1$. Ponavljanje motiva vijčanim (kao i rotacijskim) osima prikazuje sl. 9. Parovi osi 3_1 i 3_2 , 4_1 i 4_3 , 6_1 i 6_5 , 6_2 i 6_4 su enantiomorfni, jedan od članova para ima smjer desnog, a drugi lijevog vijka.



Sl. 9. Ponavljanje strukturnog motiva vijčanim i rotacijskim osima

Kombinacija zrcalne ravnine simetrije i translacije paralelno s ravninom simetrije za polovicu osnovne periodičnosti daje *kliznu ravninu simetrije*. Ako su, npr., koordinatne osi x i z u kliznoj ravnini simetrije, a y okomito na nju, tada se motiv s koordinatama x, y, z preslikava, ako klizi u smjeru osi z , u položaj $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (sl. 10). Oznake kliznih ravnina simetrije jesu a, b, c, n i d , a odgovaraju redom translacijskim komponentama $\bar{a}/2, \bar{b}/2, \bar{c}/2, (\bar{a} + \bar{b})/2$ ili $(\bar{b} + \bar{c})/2$ ili $(\bar{c} + \bar{a})/2, (\bar{a} + \bar{b})/4$ ili $(\bar{b} + \bar{c})/4$ ili $(\bar{c} + \bar{a})/4$.

Kako je translacijska komponenta u vijčanim osima i kliznim ravninama simetrije dio osnovne periodičnosti koja je reda veličine međuatomskih razmaka, ti se elementi simetrije ne odražavaju na vanjski oblik kristala. Ako, npr., u kristalu postoji vijčana os n_m , odnos njegovih ploha odgovarat će običnoj rotacijskoj osi n .



Sl. 10. Preslikavanje strukturnog motiva kliznom ravninom simetrije

Kombinacijom svih elemenata simetrije — rotacijskih i inverzijskih osi, vijčanih osi i kliznih ravnina simetrije — dolazi se do 230 različitih prostornih simetrija. Drugim riječima, kombinacije 32 točkaste grupe sa 14 Bravaisovih rešetki (pridruživanjem točkaste grupe svakoj točki rešetke) rezultiraju u

230 mogućih rasporeda strukturnih motiva u kristalu. Te simetrije zovu se *prostorne grupe*. Ako se translacija ukloni iz elemenata simetrije prostornih grupa, one degeneriraju u točkaste grupe. Općenito, više prostornih grupa pripada istoj točkastoj grupi zbog toga što je moguće: istoj točkastoj grupi pridružiti više alternativnih Bravaisovih rešetki, rotacijsku os točkaste grupe zamijeniti vijčanom osi, i zrcalnu ravninu simetrije točkaste grupe zamijeniti kliznom ravninom. Sve prostorne grupe prikazane su u *International Tables for X-ray Crystallography*. Označuju se Hermann-Mauguinovim simbolima, u kojima je sadržana oznaka Bravaisove rešetke i elementi simetrije s obzirom na pojedine kristalne osi (svi elementi ili samo oni koji su dovoljni za izvođenje svih ostalih). Najnižu simetriju, koja sadrži samo translaciju, ima prostorna grupa $P1$, a najvišu

$Fm\bar{3}m$, odnosno punom oznakom $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$, gdje F označuje

plošno centriranu rešetku, $\frac{4}{m}$ rotacijske osi 4. reda u smjerovima $\langle 100 \rangle$ i zrcalne ravnine simetrije okomito na njih, $\bar{3}$ inverzijske osi 3. reda u smjerovima $\langle 111 \rangle$, te $\frac{2}{m}$ rotacijske osi 2. reda u smjerovima $\langle 110 \rangle$ i zrcalne ravnine simetrije okomito na njih.

RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Određivanje kristalne strukture i dobivanje niza drugih informacija o kristalnim tvarima može se postići primjenom rendgenske difrakcije kao glavne metode istraživanja kristalnog stanja. Ako snop rendgenskih zraka prolazi kristalnim uzorkom, na atomima uzorka dolazi do raspršenja zračenja, i to: Comptonovo raspršenje, koje je nekoherentno zbog promjene valne duljine pa doprinosi samo povećanju šuma, i elastično raspršenje, koje je koherentno. Interferencijski efekti između elastično raspršenog zračenja očituju se u određenim smjerovima oštrim maksimumima — dolazi do pojave *difrakcije*. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran filmskim ili brojačkim postupkom, zove se *difrakcijska slika*. Raspored maksimuma ovisi u prvom redu o unutrašnjoj simetriji uzorka, a ne o njegovu kemijskom sastavu. Najjednostavniju sliku imaju kubične tvari. Broj maksimuma raste progresivno sa smanjenjem simetrije i s povećanjem jedinične ćelije. Intenziteti maksimuma ovisi u prvom redu o sadržaju jedinične ćelije.

Položaj i intenzitet difrakcijskih maksimuma. Smjer u kojem dolazi do nekog maksimuma određuju *Laueove jednadžbe*:

$$\begin{aligned}(\bar{3} - \bar{3}_0)\bar{a} &= h'\lambda, \\(\bar{3} - \bar{3}_0)\bar{b} &= k'\lambda, \\(\bar{3} - \bar{3}_0)\bar{c} &= l'\lambda,\end{aligned}\quad (2)$$

gdje su $\bar{3}_0$ i $\bar{3}$ jedinični vektori u smjeru upadnog, odnosno difraktiranog snopa, λ je valna duljina, a h', k', l' su cijeli brojevi. Te jednadžbe izvedene su promatranjem difrakcije na periodičkom rasporedu atoma. Do difrakcije u smjeru $\bar{3}$ dolazi samo onda ako su istodobno zadovoljene sve tri jednadžbe (2). Njihovo je značenje ovo: $(\bar{3} - \bar{3}_0)\bar{a}$ jest, npr., razlika u hodu između zrake raspršene na atomu s koordinatama $(a, 0, 0)$ i zrake raspršene na atomu u ishodištu; da bi se te dvije zrake interferencijom pojačale, razlika u hodu mora biti jednaka cijelom broju valnih duljina. Mijenja li se orijentacija kristala prema upadnom snopu, kristal će doći u niz položaja kad su zadovoljene sve tri jednadžbe, što znači pojavu difrakcijskih maksimuma u odgovarajućim smjerovima.

Nešto drukčiju interpretaciju dao je W. L. Bragg. U toj geometrijskoj slici difrakcije jednostavno se pretpostavlja da se upadni snop reflektira na skupovima mrežnih ravnina. Do refleksa na nekom skupu ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo za onaj kut θ_{hkl} između upadnog snopa i skupa ravnina za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju

n valnih duljina, što daje Braggov zakon (v. *Elektronski mikroskop*, TE 5, str. 9, sl. 5):

$$2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} = n\lambda. \quad (3)$$

Drugim skupovima mrežnih ravnina, s drugim međumrežnim razmacima, pripadajuće difrakcijski maksimum ili refleksi za druge Braggove kutove Θ . Mijenjanjem orijentacije kristala prema upadnom snopu kristal će doći u niz položaja za koje je zadovoljen Braggov zakon. Može se jednostavno pokazati da su Laueove jednadžbe ekvivalentne Braggovu zakonu. Brojevi h' , k' , l' su Millerovi indeksi (hkl) mrežnih ravnina koje reflektiraju, pomnoženi sa n , dok je vektor $\vec{s} - \vec{s}_0$ okomit na te ravnine, a po iznosu jednak λ/d_{hkl} . U Braggovu zakonu obično se uzima da je $n=1$. To znači da se refleksi n -tog reda na ravninama (hkl), s međumrežnim razmakom d_{hkl} , promatra kao refleksi prvog reda na ravninama ($nhnkn$) s međumrežnim razmakom d_{hkl}/n . Trojka brojeva $nhnkn$, napisana bez zagrada, označuje indekse refleksa.

Svaka kristalna tvar ima svoj karakteristični niz međumrežnih razmaka i pripadnih intenziteta, te prema tome i svoju karakterističnu difrakcijsku sliku. Zato je primjena difrakcijskih metoda najbolji način jednoznačne identifikacije kristalnih tvari.

Međumrežni razmak d_{hkl} dan je izrazom

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|h\vec{b} \times \vec{c} + k\vec{c} \times \vec{a} + l\vec{a} \times \vec{b}|}{a(\vec{b} \times \vec{c})}. \quad (4)$$

Za kristalne sustave viših simetrija jednadžba (4) poprima jednostavan oblik, npr. za kubični sustav $d_{hkl}^{-2} = a^{-2}(h^2 + k^2 + l^2)$, za rompski $d_{hkl}^{-2} = a^{-2}h^2 + b^{-2}k^2 + c^{-2}l^2$. Jedan od prvih zadataka pri interpretaciji difrakcijske slike jest indiciranje refleksa, tj. jednoznačno pridruživanje pojedinom refleksu pripadnog skupa mrežnih ravnina. Mjerenjem položaja refleksa na difrakcijskoj slici mogu se odrediti njihovi Braggovi kutovi Θ , a time i odgovarajući međumrežni razmaci d (jedn. 3), te u principu i parametri jedinične ćelije (bridovi i kutovi među njima) prema izrazima tipa (4).

Iz Braggova zakona slijedi da se pomak difrakcijskog maksimuma $\Delta\Theta$ uslijed promjene međumrežnog razmaka Δd mijenja s $\tan \Theta$:

$$\Delta\Theta = -\tan \Theta \frac{\Delta d}{d}. \quad (5)$$

Prema tome, položaji maksimuma za velike kutove Θ najosjetljiviji su na promjene međumrežnih razmaka, pa se upravo ti maksimumi iskorišćuju za točno mjerenje parametara jedinične ćelije.

Integralni intenzitet nekog refleksa hkl (gdje sada h, k, l zamjenjuje prijašnju notaciju nh, nk, nl) jest ukupna energija zračenja difraktirana na uzorku u taj refleksi i općenito je dan izrazom

$$I_{hkl} \approx F_{hkl}^2(PA)_{hkl}. \quad (6)$$

P je faktor koji vodi računa o polarizaciji difraktiranog zračenja i o izvedbi difrakcijskog uređaja, T je temperaturni faktor koji uzima u obzir termičko titranje atoma, a A apsorpcijski faktor prema kojem zračenje oslabljuje prolazom kroz uzorak. Najvažniji je tzv. *strukturni faktor* F_{hkl} , koji ovisi o broju, vrsti i položaju atoma u jediničnoj ćeliji:

$$F_{hkl} = \sum_j f_{j,hkl} \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (7)$$

Tu je $f_{j,hkl}$ amplituda zračenja raspršena na j -tom atomu u refleks hkl (tzv. atomski faktor), a x_j, y_j, z_j koordinate su toga atoma, izražene u jedinicama bridova ćelije. Zbrajanje je u (7) po svim simetrijski neovisnim atomima u ćeliji. Poznavanje je strukturnog faktora za niz refleksa osnova određivanja strukture kristala.

Većina izraza u rendgenskoj difrakciji, pa tako i (6), vriedi uz pretpostavku da je difraktirani intenzitet tako malen da se može zanemariti međudjelovanje s upadnim snopom. Taj uvjet ispunjen je za tzv. idealno nepravilni kristalni uzorak,

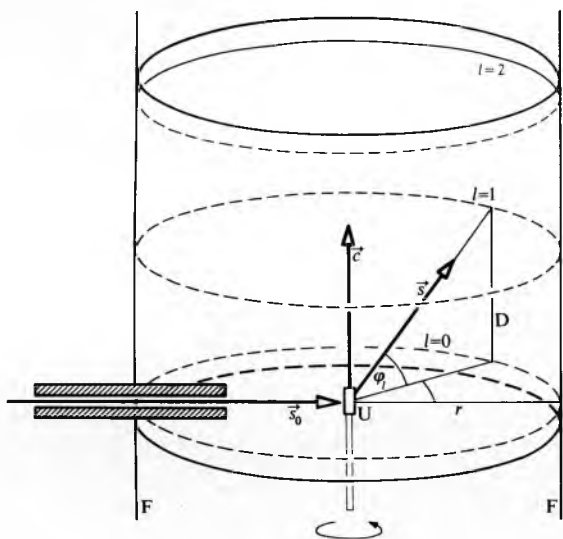
kakav je npr. polikristal s vrlo malim kristalitima ili mozaični jedinični kristal (tj. kristal sastavljen od vrlo malih blokova koji se malo razlikuju u orijentaciji). Za idealno pravilni kristal trebalo bi uzeti u obzir međudjelovanje difraktiranog i upadnog snopa. Općenito, intenzitet je veći za idealno nepravilni nego za idealno pravilni kristal. Realne kristalne tvari nalaze se između tih dviju idealiziranih krajnosti, te je mjereni intenzitet manji nego je predviđen jednadžbom (6). Taj se problem obično rješava uvođenjem jednog korekcijskog faktora — *ekstinkcije* — u izraze za idealno nepravilni kristal.

Intenziteti refleksa s mrežnih ravnina (hkl) i ($h\bar{k}l$) međusobno su jednaki (osim ako je valna duljina blizu kritične vrijednosti koja dovodi do anomalne disperzije). Ta je činjenica poznata kao *Friedelov zakon*. Kaže se da difrakcijska slika ima tzv. Friedelovu simetriju, jer za točkastu grupu bez središta simetrije difrakcijska slika izgleda kao da je elementima simetrije te grupe dodano središte simetrije. Međutim, prema difrakcijskoj slici moguće je razlikovati prostornu grupu s vijčanom osi ili kliznom ravninom simetrije od prostorne grupe s rotacijskom osi ili zrcalnom ravninom simetrije, iako obje pripadaju istoj točkastoj grupi. Elementi simetrije prve prostorne grupe uključuju translacijsku komponentu, što zapravo predstavlja uvođenje dodatnih ravnina između mrežnih ravnina danog tipa Millerovih indeksa druge prostorne grupe. Posljedica je toga da su odgovarajući tipovi refleksa pogašeni, tj. da je $F_{hkl}^2 = 0$. Promatranje zakonitosti u pogašenjima refleksa različitih tipova glavni je kriterij određivanja prostorne grupe. Zbog Friedelove simetrije nije moguće međusobno razlikovati sve prostorne grupe, ali je prema pogašenjima refleksa moguće razlikovati 122 *difrakcijske grupe*, od kojih 63 sadrže samo po jednu prostornu grupu.

Difrakcijske metode. Razvijeno je niz difrakcijskih metoda za istraživanje jediničnih kristala i polikristala, od kojih će se opisati najvažnije. Metode se međusobno razlikuju i prema informaciji koja se o uzorku želi dobiti. U svima, osim u metodi po Laueu, primjenjuje se monokromatsko rendgensko zračenje. Većina metoda može se modificirati za snimanje difrakcijske slike pri niskim ili visokim temperaturama.

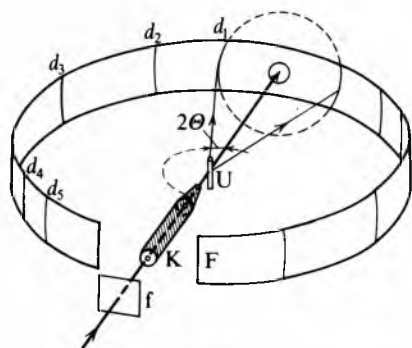
Difrakcijom na jediničnom kristalu nastaje niz maksimuma, koji se na filmu registriiraju kao pojedinačne pjege. U *metodi rotirajućeg kristala* uzorak se (veličine reda desetinke milimetra) vrti oko jedne od svojih kristalnih osi koja je postavljena u os valjkastog filma polumjera r . Upadni snop okomit je na tu os (sl. 11). Svi skupovi mrežnih ravnina mogu rotacijom doći u položaj da je zadovoljen Braggov zakon, osim onih koji su okomiti na os vrtnje. Kad se film rasprostire, vidi se da su pjege raspoređene uzduž niza pravaca, tzv. slojnih linija. Kad je rotacija oko osi \vec{c} , refleksi na pojedinim slojnim linijama imaju indekse $hk0$ (nulta slojna linija), $hk1$ (prva slojna linija), $hk2$, $hk\bar{1}$, itd. Kako je \vec{s}_0 okomito na \vec{c} , iz treće jednadžbe (2) slijedi $\vec{s} \cdot \vec{c} = l\lambda$, odnosno (sl. 11): $c \sin \varphi_l = l\lambda$. Znači da će svi refleksi istog indeksa l , bez obzira na h i k (koje nije jednostavno odrediti ovom metodom), imati jednaki kut φ_l , tj. ležat će na istoj slojnoj liniji. Izmjeri li se razmak D između nulte i l -te slojne linije, može se naći kut φ_l iz $\tan \varphi_l = D/r$, te odrediti brid jedinične ćelije u smjeru osi vrtnje, u ovom slučaju $c = l\lambda/\sin \varphi_l$. Vrtanjem kristala oko drugih osi mogu se odrediti svi bridovi jedinične ćelije. Analogna je *metoda po Weissenbergu*, pri kojoj jedinični kristal ne rotira, već oscilira (npr. za 180°) oko jedne kristalne osi. Za razliku od metode rotirajućeg kristala film se pomiče sad na jednu, sad na drugu stranu u smjeru svoje osi, mijenjajući smjer pomaka sinhrono s mijenjanjem smjera osciliranja uzorka. Prikladnom pukotinom postiže se da se na filmu registriiraju refleksi jedne slojne linije raspoređeni po cijelom filmu na određeni pravilan način. To omogućuje da se sve pjege jednoznačno indiciraju, točno odrede parametri jedinične ćelije, te odrede, iz difrakcijskih slika niza slojnih linija, zakonitosti u pogašenjima refleksa i difrakcijska grupa uzorka. U automatskom *difraktometru za jedinične kristale* intenziteti refleksa registriiraju se scintilacijskim ili proporcionalnim brojačem. Pomoću elektroničkog računala uzorak se automatski postavlja u položaje prema upadnom snopu određene Braggovim zakonom. Istodobno se brojač

dovodi u odgovarajući položaj da registrira integralni intenzitet pojedinog refleksa. Mjerenje intenziteta ovom metodom znatno je brže i točnije nego filmskim metodama, pa je ta metoda danas osnovna metoda u kristalnoj strukturalnoj analizi (opisanoj u nastavku teksta). *Metodom po Laueu* polikromatski snop prolazi mirnim jediničnim kristalom. Na skupovima mrežnih ravnina reflektirat će se zračenje onih valnih duljina za koje je zadovoljen Braggov zakon. Raspored pjega na ravnom filmu okomitom na prolazni snop sadrži Friedelovu simetriju, ali se ne mogu dobiti podaci o jediničnoj ćeliji i prostornoj grupi. Metoda je pogodna za određivanje orijentacije jediničnih kristala.



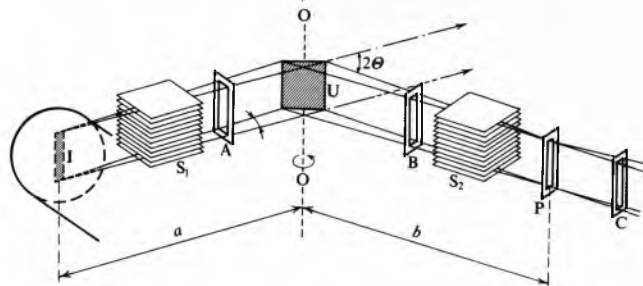
Sl. 11. Shema uređaja za metodu rotirajućeg kristala. U uzorak, F valjkasti film, r polumjer filma, s_0 smjer upadnog, s smjer difraktiranog snopa

Često jedinični kristali nisu dostupni, a isto tako niz puta upravo je potrebno dobiti difrakcijsku sliku polikristala, odnosno kristalnog praha. Pri *difrakciji na polikristalu* sastavljenom od mnoštva statistički orijentiranih kristalita (dovoljno sitnih da sve orijentacije budu jednoliko gusto zastupljene u snopom obasjanom volumenu) reflektirane zrake opisuju plaštevne niza stožaca kojima se zajednička os podudara sa smjerom upadnog, odnosno prolaznog snopa. Svakom međuplošnom razmaku d_{hkl} odgovara jedan stožac otvora $4\theta_{hkl}$ (ako refleks hkl nije pogašen). Na valjkastom filmu, kojemu je os okomita na smjer upadnog snopa (kao i pri metodi rotirajućeg kristala) nastat će difrakcijske linije kao presjeci stožaca s filmom. To je poznata *metoda po Debyeu i Scherreru* (sl. 12). Uzorak se nalazi u kapilarnoj cjevčici ili u obliku kompaktnog valjčica promjera 0,2–0,5 mm i koincidira s osi filma. Uski i dugački kolimator definira upadni snop rendgenskih zraka. Promjer filma obično iznosi 57,3 ili 114,6 mm, što daje jednostavan numerički odnos linearne dimenzije na filmu i kuta θ . *Difraktometar za polikristale* shematski je prikazan na sl. 13.



Sl. 12. Shema uređaja za metodu po Debyeu i Scherreru. U uzorak, F film, K kolimator, f filter za spektralnu liniju K_β

Uzorak oblikovan u tanku pločicu površine $\sim 1 \text{ cm}^2$ (lijepljenjem ili prešanjem) tangira os difraktometra i postavljen je simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu. Uvjet simetričnosti za bilo koji položaj brojača održava se tako što se brojač zakreće oko osi difraktometra dvostruko većom brzinom nego uzorak. Brojač redom nailazi na pojedine refleksa (tj. prolazi kroz plaštevne stožaca reflektiranih zraka), koji se registriraju elektroničkim pisacem.



Sl. 13. Shema difraktometra za polikristale. U uzorak, I izvor zračenja, O—O os difraktometra, P prijamna pukotina brojača, A, B, C dodatne pukotine za upadni i difraktirani snop, S_1 , S_2 sustavi pukotina za ograničenje tzv. osne divergencije; udaljenost a jednaka je udaljenosti b

Primjena metoda difrakcije na polikristalu. Difrakcijske slike polikristala daju malo podataka o simetriji. Pri visokim simetrijama moguće je jednoznačno indicirati difrakcijske linije te točno odrediti parametre jedinične ćelije. Sa smanjenjem simetrije i povećanjem ćelije indiciranje postaje sve složenije. Međutim, s difrakcijske slike mogu se jednostavno odrediti međumrežni razmaci d i izmjeriti pripadni intenziteti I , karakteristike dane tvari, pa upravo ove metode služe za identifikaciju i kvantitativnu faznu analizu materijala. Ako je uzorak smjesa više različitih kristalnih tvari (kemijskih elemenata ili spojeva), svaka tvar daje svoje difrakcijske linije neovisno o ostalim tvarima, pa difrakcijska slika smjese predstavlja superpoziciju slika pojedinih tvari. Pri identifikaciji slika smjese uspoređuje se s difrakcijskim slikama pojedinačnih tvari, ili s vrijednostima d , I , hkl u tablicama. Takve tablice u SAD izdaje Joint Committee on Powder Diffraction Standards, gdje je uvršteno na tisuće anorganskih i organskih spojeva.

Difrakcijske slike amorfne tvari sastoje se samo od ekstremno širokog difuznog maksimuma raspršenog zračenja i međusobno se gotovo ne razlikuju za različite tvari, pa se ne mogu upotrijebiti za identifikiranje. Po tipu te se slike bitno razlikuju od difrakcijskih slika kristalnih tvari. Upravo stoga difrakcijska slika pruža idealnu mogućnost da se kristalna tvar razlikuje od amorfne, te da se odredi stupanj kristalnosti neke tvari koja se nalazi između tih dvaju ekstrema. Analizom kutne raspodjele zračenja raspršenog na amorfnoj tvari može se dobiti vjerojatnost nalaženja susjednih atoma na nekoj udaljenosti od danog srednjeg atoma.

Važne informacije o uzorku mogu se izvesti iz malih promjena na difrakcijskoj slici. Npr., u čvrstim otopinama atomi otopljenog tvari mogu supstitucijski zamijeniti (statistički raspoređeni) atome osnovne tvari. Ako su dvije vrste atoma različitog polumjera, promijenit će se parametri jedinične ćelije. Mjerenjem promjene parametara ćelije može se odrediti koncentracija otopljenog tvari. U analizi faznih dijagrama mogu se naći granice topljivosti i identificirati nastale faze.

Točno mjerenje parametara ćelije potrebno je u nizu drugih slučajeva. Npr., snimanje difrakcijske slike pri različitim temperaturama omogućuje računanje koeficijenta toplinskog rastezanja. Iz poznatih parametara mogu se točno odrediti međuatomske udaljenosti, gustoća, te molekulska masa, ako je gustoća poznata.

Ako kristaliti nisu jednoliko statistički orijentirani, profili difrakcijskih linija i relativni intenziteti bit će izmijenjeni, a i intenzitet uzduž linija bit će promjenljiv. Difrakcijska slika takva uzorka bitno je različita od slike izotropno orijentiranih kristalita, te se njihovom usporedbom može definirati stupanj i prostorna slika preferirane orijentacije kristalita.

Čest je slučaj, posebno u metala, da je kristalna rešetka deformirana zbog mehaničkog i drugog utjecaja. Difrakcijske linije takva uzorka su proširene — proširenje je veće što je deformacija veća. Podvrgavanjem takva uzorka djelovanju topline deformacija se uklanja, što se vidi u postupnom sužavanju difrakcijskih linija do instrumentalne širine uvjetovane difrakcijskim uređajem. Difrakcijske linije postaju proširene i ako su kristaliti u uzorku manji od $\sim 0,5 \mu\text{m}$. To proširenje raste sa smanjenjem dimenzija kristalita. Nerijetko postoje oba uzroka proširenja. Korekcijom profila proširenih linija zbog instrumentalne širine dobiju se čisti difrakcijski profili, analiziranjem kojih se mogu izvesti podaci o deformaciji kristalne rešetke i o veličini kristalita.

Kristalna struktura analiza. Da kristalna struktura bude određena, potrebno je znati koordinate (x, y, z) svih atoma u jediničnoj ćeliji. Koordinate atoma sadržane su u izrazu za strukturni faktor (7), te se u veoma jednostavnim slučajevima mogu odrediti iz strukturnih faktora niza refleksa. Općenito, potrebno je naći funkciju prostorne raspodjele *elektronske gustoće* u ćeliji, nazvanu Fourierovom sintezom

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)], \quad (8)$$

gdje je V volumen ćelije. Maksimumi funkcije elektronske gustoće odgovaraju položajima atoma. Na prvi pogled izgleda da (8) pruža izravni način određivanja kristalne strukture. Međutim, koeficijenti F_{hkl} su u općem slučaju kompleksni brojevi, koji imaju amplitudu i fazu:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\Phi_{hkl}). \quad (9)$$

Iz intenziteta mogu se izračunati F_{hkl}^2 , odnosno amplitude $|F_{hkl}|$, ali ne i faze za pojedine reflekske. Ta činjenica predstavlja ozbiljno ograničenje izravne primjene Fourierove sinteze (8) pri određivanju strukture i poznata je pod nazivom *fazni problem* strukturne analize. Međutim, fazni problem može se zaobići na više načina, pa (8) zadržava svoju osobitu važnost.

Prvi korak strukturne analize jest mjerenje intenziteta brojnih refleksa (stotina, odnosno tisuća) pomoću difraktometra za jedinične kristale ili metode po Weissenbergu. Ostale difrakcijske metode rijetko se primjenjuju, jer daju ograničene podatke o simetriji, odnosno ne dopuštaju jednoznačno indiciranje refleksa. Ako jedinični kristali nisu dostupni, u jednostavnim slučajevima primjenjuje se difrakcija na polikristalu. Intenziteti se koririraju za faktore u jednadžbi (6) da se dobiju vrijednosti F_{hkl}^2 , iz kojih se izvode amplitude $|F_{hkl}|$. Osnovni načini kako se nađu faze jesu slijedeći:

Metoda teškog atoma. Atomski faktori f_j približno su razmjerni rednom broju atoma u periodskom sustavu elemenata. Ako ćelija sadrži jedan teški atom (bitno teži od ostalih), doprinos njegova atomskog faktora dominira u izrazu (7) za strukturni faktor. Teški atom može se često locirati u ćeliji, prema zahtjevima simetrije prostorne grupe ili pomoću Pattersonove sinteze (opisane u nastavku). Upotrebom doprinosa samo teškog atoma dobiju se približne vrijednosti strukturnih faktora (7), što određuje približne vrijednosti faza u (9), tako da se može izračunati funkcija elektronske gustoće (8). U toj prethodnoj Fourierovoj sintezi pored teškog atoma pojavljuju se i ostali lakši atomi. Struktura se dalje upotpunjuje pomoću više uzastopnih Fourierovih sinteza.

Metoda zamjene atoma. Faze strukturnih faktora refleksa neke tvari mogu se naći ako je dostupna druga tvar iste kristalne strukture (tj. iste prostorne grupe, sličnih parametara jedinične ćelije i sličnih ostalih svojstava), u kojoj je neki, obično teški, atom zamijenjen drugom vrstom atoma. Usporedbom intenziteta istih refleksa s kristala obiju tvari može se utvrditi faza doprinosa zamijenjenih atoma prema fazi doprinosa ostalih atoma. U povoljnim uvjetima, kad je poznat položaj zamijenjenih atoma, mogu se odrediti faze svakog refleksa, te izračunati Fourierova sinteza.

Pattersonova sinteza. Prema A. L. Pattersonu eksperimentalno određene vrijednosti F_{hkl}^2 mogu se upotrijebiti za nalaženje

funkcije, nazvane i Pattersonova sinteza

$$P(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX + kY + lZ)], \quad (10)$$

koja je izuzetno važna u rješavanju kristalnih struktura. Pattersonova funkcija $P(X, Y, Z)$ definirana je u tzv. vektorskom prostoru, jednakom po obliku i veličini jediničnoj ćeliji. Maksimumi Pattersonove funkcije ne odgovaraju položajima atoma, nego označuju krajeve iz ishodišta povučениh vektora, od kojih svaki predočuje položaj nekog atoma prema nekom drugom atomu. Stoga funkcija (10) predstavlja superpoziciju slika kristalne strukture viđene iz položaja svakog pojedinog atoma stavljenog u ishodište. Maksimum u točki (X, Y, Z) označuje činjenicu da u kristalu postoje dva atoma kojima je međusobni položaj određen vektorom $X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}$. Položaji maksimuma u Pattersonovoj funkciji mogu se predvidjeti za skupinu simetrijski ekvivalentnih atoma u danoj prostornoj grupi. Osim toga, maksimumi funkcije (10) približno su razmjerni umnošku rednih brojeva atoma koji se nalaze na krajevima odgovarajućeg vektora. To omogućuje da se iz (10) odredi položaj teških atoma. Razvijeno je niz teorijskih i praktičnih pristupa na koji se način iz (10) mogu dobiti informacije o simetriji i strukturi kristala.

Direktne metode. Između faza i amplituda strukturnih faktora i indeksa refleksa postoje određeni statistički odnosi, koji se mogu upotrijebiti za direktno računanje faza određenog broja refleksa. Ti odnosi osnivaju se na činjenici da elektronska gustoća ne može biti negativna i da je svuda približno jednaka nuli, osim u periodički raspoređenim položajima pojedinih atoma. Direktne metode određivanja faza predstavljaju veoma aktivno područje istraživanja u posljednja dva desetljeća, s otkrivanjem niza novih mogućnosti određivanja struktura, i onih sa središtem i onih bez središta simetrije.

Točno određivanje (tzv. utočnjavanje) strukture. Izbor metode određivanja strukture ovisi uglavnom o posebnostima nepoznate strukture. Sve metode uključuju upotrebu elektroničkih računala i složenih sustava kristalografskih programa. Pošto je primjenom jedne ili više metoda dobiven približni izgled strukture, potrebno je točno odrediti ili se što više približiti pravoj strukturi (koja nije poznata). Često se primjenjuje postupak najmanjih kvadrata, kojim se određuje kako treba pomaknuti atome u prihvaćenom modelu strukture da se dobije što bolje slaganje opaženih i izračunatih strukturnih faktora. Taj postupak također daje procjenu amplituda termičkog titranja atoma. Tok točnog određivanja prati se tzv. *faktorom neslaganja R*, koji izražava odstupanje određene od prave strukture. Ima više načina definiranja faktora R , a jedan uobičajeni jest slijedeći

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad (11)$$

gdje su $|F_c|$ amplitude strukturnih faktora izračunate na osnovi položaja atoma određene strukture, a $|F_o|$ opažene amplitude. Suvremenim eksperimentalnim i računskim metodama moguće je riješiti strukture s faktorom R manjim od 0,05.

S. Popović

KRISTALOFIZIKA

Fizička svojstva kristala svrstavaju se u dvije bitno različite skupine. U prvu se ubrajaju ona svojstva, koja se odnose na kristal kao kontinuiranu sredinu. To su sumarna, ili kako se još zovu *pojavnna* ili *fenomenološka svojstva*. U drugoj skupini su sva ostala svojstva koja se odnose na kristal kao diskontinuiranu sredinu. To su, npr., površinska svojstva, svojstva koja nastaju zbog defekata u kristalu, svojstva uzrokovana primjesama, difuzijski procesi i dr. (v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 128; v. *Poluvodiči*). U ovom članku govori se o pojavnim svojstvima.

Klasifikacija pojava svojstava. Svojstvo kristala može se ustanoviti samo na temelju nekog utjecaja koji pobuđuje odgovarajuću promjenu i pojavu, tj.

pojava = svojstvo \times utjecaj.

Pojave, svojstva i utjecaji opisuju se skalarima (tenzori nulto reda), vektorima (tenzori prvog reda) i tenzorima viših redova. Svojstva se klasificiraju prema redu tenzora kojim su opisana. Ako su utjecaj i pobuđena pojava izotropni (skalarni), i odgovarajuće svojstvo bit će skalarno. Skalarna svojstva su netipična svojstva kristala, kakva imaju i sva izotropna tijela. To su npr. masa, gustoća, temperatura, toplinski kapacitet, unutrašnja energija i dr. Ako izotropni utjecaj pobudi pojavu vektorskog karaktera, pripadno svojstvo bit će vektorsko. Isto tako, ako pri skalarnom utjecaju pobuđena pojava ima tenzorski karakter, i svojstvo će biti tenzorsko. Tenzorska svojstva pojavljuju se također pri vektorskom i pri tenzorskom utjecaju. Vektorska i tenzorska svojstva objasniti će se na odabranim primjerima nekih električnih i mehaničkih svojstava, koja nisu opisana na drugim mjestima.

Piroelektricitet. To svojstvo javlja se u nekim dielektričnim kristalima. Vrsta i raspored atoma u jediničnoj ćeliji može stvarati spontani električni dipolni moment $p = ql$, gdje je q naboj, a l razmak između jednakih naboja suprotnog predznaka. Ako su ti dipoli jednako orijentirani, kristal će u cjelini biti električki polariziran. Spontana polarizacija kristala P izražava se zbrojem dipolnih momenata na jedinicu volumena:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}. \quad (12)$$

Na polariziranom kristalu moguće je eksperimentom utvrditi pozitivni i negativni električni pol. Djelovanjem vodljivosti površine i drugih kompenzacijskih procesa kristal će prije ili kasnije kompenzirati električnost na površini. Ako se kristal podvrgne promjeni temperature ΔT , doći će do diskretne promjene kristalne strukture, što uzrokuje odgovarajuću promjenu polarizacije

$$\Delta \vec{P} = \vec{\gamma} \cdot \Delta T. \quad (13)$$

Vektor $\vec{\gamma}$ je koeficijent piroelektričnog efekta. Ako kompenzacijski faktori ne mogu slijediti promjenu temperature, bit će moguće utvrditi i izmjeriti $\Delta \vec{P}$.

Promjena temperature može također uzrokovati različita mehanička naprezanja i deformacije kristala, pogotovo ako je promjena temperature volumno nejednolika, te ako kristal nije mehanički slobodan. To daje dodatnu promjenu polarizacije $\Delta \vec{P}'$. Ukupna promjena polarizacije bit će

$$\Delta \vec{P}_u = \Delta \vec{P} + \Delta \vec{P}', \quad (14)$$

gdje je $\Delta \vec{P}$ prava, a $\Delta \vec{P}'$ tzv. prividna piroelektrična polarizacija. Eksperimentalno je teško razlučiti obje pojave. Vektor $\Delta \vec{P}$ ima točno utvrđen smjer, dok se $\Delta \vec{P}'$ može pojaviti u više smjerova.

Simetrija pravog piroelektriciteta može se predočiti pomoću stošca kojemu os predstavlja vektore $\Delta \vec{P}$ i $\vec{\gamma}$.

Prema Neumannu kristal može imati neko fizičko svojstvo samo onda ako se njegova točkasta grupa simetrije uključuje u simetriju tog svojstva. Simetrija kristala mora biti ista ili niža od simetrije svojstva. Ako kristal ima i druge elemente simetrije izvan simetrije svojstva, sve relevantne pojave na kristalu moraju izostati. Simetrija stošca (os simetrije neizmjenjornog reda i neizmjenjno mnogo uzdužnih ravnina simetrije) uključuje u sebi točkaste grupe koje imaju jedan polarni smjer, tj. koje imaju jednu rotacijsku os i uzdužne zrcalne ravnine simetrije, samo rotacijsku os ili samo zrcalnu ravninu simetrije. S obzirom na to piroelektrični efekt može se pojaviti u 10 točkastih grupa označenih sa: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. U kristalima točkaste grupe 1 vektor $\vec{\gamma}$ može zauzeti bilo koji prostorni položaj, pa za njegovo određivanje treba izvršiti tri mjerenja, tj. izmjeriti sve tri njegove komponente. U grupi m vektor $\vec{\gamma}$ leži u ravnini simetrije te su za njegovo određivanje potrebna dva mjerenja. U ostalim grupama $\vec{\gamma}$ se podudara s rotacijskom osi (s polarnim smjerom), te je potrebno samo jedno mjerenje.

Feroelektricitet. Kristali s feroelektričnim svojstvima javljaju se kao podgrupa piroelektrika. Feroelektrike nazivaju i mekim piroelektrikima. To su kristali koji se sastoje od domena s antiparalelnom električnom polarizacijom. Djelovanjem relativno slabog vanjskog električnog polja predznak spontane polarizacije domena može se lako izmijeniti (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 71).

Kao primjer vektorskog svojstva može se spomenuti i obrat piroelektričnog efekta ili tzv. *elektrokolorički efekt*, te *piezoelektrični efekt*, koji nastaje djelovanjem tlaka na kristal.

Dielektrična svojstva. Ako se izotropni dielektrik podvrgne djelovanju električnog polja \vec{E} , doći će do pomaka naboja, što je karakterizirano vektorom indukcije

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (15)$$

gdje je ϵ dielektričnost (permitivnost). U anizotropnom dielektriku u općem slučaju vektori \vec{D} i \vec{E} ne podudaraju se po smjeru u većini slučajeva. Polje \vec{E} , usmjereno, npr., uzduž neke koordinatne osi, stvorit će u kristalu indukciju \vec{D} , koja će općenito imati komponente uzduž svih triju koordinatnih osi. Komponente vektora \vec{D} i \vec{E} povezane su izrazima

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} E_j \quad (i = 1, 2, 3). \quad (16)$$

Devet veličina ϵ_{ij} tvore simetrični tenzor drugog reda, koji karakterizira dielektrična svojstva kristala. Kako je $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$, ostaje samo 6 nezavisnih veličina dovoljnih za opisivanje kristala triklinskog sustava. Za ostale se sustave broj nezavisnih veličina smanjuje s porastom simetrije. Za monoklinski sustav postoje 4 nezavisne veličine (ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} , ϵ_{13}), za rompski tri (ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33}), heksagonski i tetragonski dvije ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} \neq \epsilon_{33}$), te za kubični jedna ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$). Za monoklinske kristale koordinatni sustav tenzora je proizvoljno određen. U rompskim kristalima samo se jedna os tenzora podudara s kristalnom osi, dok se u ostalim sustavima sve osi tenzora podudaraju s kristalnim osima.

Osim dielektričnih svojstava, tenzorom drugog reda opisuju se i druga svojstva za koja su utjecaj i pojava vektori. To su *magnetska permeabilnost*, *električna* i *toplinska vodljivost*, *električna provodnost* (specifični električni otpor) i dr. Tenzorom drugog reda mogu se također definirati svojstva koja proizlaze iz međudjelovanja skalara i tenzora drugog reda, npr. *termičko rastezanje*, *termičko naprezanje*, *deformacija pri tlaku*, *termoelektrični Peltierov efekt*.

Piezoelektricitet. To je pojava stvaranja električnog naboja na površini kristala koji je elastično deformiran zbog djelovanja vanjske sile. Nastajanje naboja opisuje vektor piezoelektrične polarizacije \vec{P} , kojega su komponente povezane s komponentama tenzora tlaka T_{jk} koji uzrokuje elastičnu deformaciju:

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk} T_{jk} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (17)$$

T je tenzor drugog reda sa 9 komponenata. Veličine d_{ijk} koje opisuju piezoelektrično svojstvo predstavljaju tenzor trećeg reda sa 27 komponenata. Tenzor tlaka je simetričan ($T_{jk} = T_{kj}$) te se reducira na 6 nezavisnih veličina, koje se mogu označiti jednim indeksom m . Slijedi da je $d_{ijk} = d_{ikj}$, što znači da nova matrica d ima sada ukupno 18 nezavisnih komponenata, koje se mogu prikazati sa dva indeksa im . Uz tu notaciju komponente vektora polarizacije dane su izrazima

$$P_i = \sum_{m=1}^6 d_{im} T_m \quad (i = 1, 2, 3). \quad (18)$$

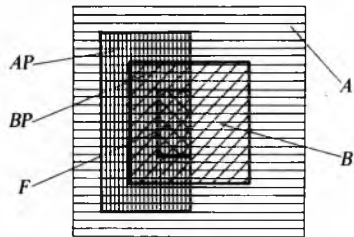
Veličine d_{im} pokazuju odnos između generiranog naboja i primijenjenog tlaka i zovu se *piezoelektrične konstante* (ili koeficijenti). S povećanjem simetrije kristala broj se nezavisnih konstanti d_{im} smanjuje, te je za neke točkaste grupe dovoljna samo jedna konstanta za opisivanje piezoelektriciteta.

Piezoelektrični efekt može se pojaviti samo u onim točkastim grupama koje nemaju središte simetrije (što znači da broj polarnih smjerova nije ograničen na jedan kao u piroelektricitetu). Međutim, u točkastoj grupi bez središta simetrije 432 neće se pojaviti efekt jer su sve konstante d_{im} jednake nuli zbog kristalne simetrije. Prema tome, piezoelektrični efekt može se očekivati u 20 točkastih grupa.

Za karakterizaciju direktnog piezoelektriciteta upotrebljavaju se također veličine e_{im} koje predstavljaju odnos naboja i površine, a zovu se *piezoelektrični moduli*. (U znanosti i tehnici ne postoji jednoznačna nomenklatura za konstante d_{im} i e_{im} , pa se njihovi nazivi često međusobno zamjenjuju).

Tenzorom trećeg reda opisuje se također *obratni piezoelektrični efekt*, *linearni optički efekt* i dr.

Medusobni odnos električnih svojstava kristala. Simetrija kristala nije sama za sebe dovoljan uvjet za pojavu određenog električnog svojstva. Drugi potrebni uvjet jest karakter čestica koje izgrađuju kristal. Npr. heksametilbenzen nema električnu polarizaciju iako pripada točkastoj grupi 1, jer je građen od nepolarnih molekula. Detekcija polarizacije može također izostati u brzim kompenzacijskim procesima ili kad je polarizacija manja od eksperimentalnih mogućnosti detekcije.



Sl. 14. Klasifikacija dielektričnih kristala s obzirom na njihovu simetriju i neka pojava električna svojstva. A kristali bez središta simetrije, B kristali s tzv. piro-simetrijom, AP kristali s piezoelektričnim svojstvima, BP piroelektrični kristali, F feroelektrični kristali

Sl. 14 prikazuje shematski klasifikaciju dielektričnih kristala s obzirom na njihovu simetriju i pojava električna svojstva. Površina A označuje sve dielektrične kristale bez središta simetrije, tj. one kristale kojih simetrija dopušta postojanje električne polarizacije (ukupno 20 točkastih grupa). U njoj upisana površina B uključuje kristale s tzv. piro-simetrijom (10 točkastih grupa). Površina AP predstavlja kristale koji imaju i ostale potrebne uvjete za pojavu piezoelektriciteta. Na isti način površina BP prikazuje podgrupu piroelektričnih kristala. Feroelektrične kristale koji dolaze kao podgrupa piroelektrika označuje površina F (ovdje se misli na svojstva i simetriju koje kristal ima u feroelektričnoj fazi).

Elektreti su svi dielektrici koji imaju sposobnost zadržavanja električne polarizacije (v. *Elektrotehnički materijali*, *Permanentna polarizacija nevodica i elektreti*, TE 5, str. 72). Mogu biti amorfni, polikristalni ili u obliku jediničnih kristala. Polarizacija može biti spontana (svi piroelektrici) ili pobuđena vanjskim djelovanjem. Prema nastajanju polarizacije uobičajeni su nazivi: *elektroelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja, *termoelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja uz izmjenu topline, *fotoelektreti* nastaju djelovanjem električnog polja i svjetlosti, *radioelektreti* nastaju djelovanjem radioaktivnog zračenja, *mehanoelektreti* nastaju mehaničkim utjecajem.

Elastična svojstva kristala. Osnovni zakon teorije elastičnosti izotropnih tijela jest Hookov zakon

$$\mathbf{R} = \mathbf{s} \mathbf{T}, \quad (19)$$

gdje je \mathbf{R} deformacija uzrokovana mehaničkim tlakom \mathbf{T} , a \mathbf{s} je konstanta razmjernosti koja definira elastičnost. Za kristale kao anizotropna tijela komponente deformacije povezane su s komponentama tlaka na slijedeći način

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} T_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (20)$$

gdje su \mathbf{R} i \mathbf{T} tenzori drugog reda, a \mathbf{s} je tenzor četvrtog reda, koji se sastoji od 81 komponente. Zbog simetričnosti ($R_{ij} = R_{ji}$, $T_{kl} = T_{lk}$) bit će $s_{ijkl} = s_{jikl}$, $s_{ijkl} = s_{ijlk}$, pa slijedi da ukupno ima samo 21 nezavisna komponenta s_{ijkl} . Pojednostavne li se indeksi, može se pisati

$$R_n = \sum_{m=1}^6 s_{nm} T_m \quad (n = 1 \dots 6), \quad (21)$$

gdje je $s_{nm} = s_{mn}$. S povećanjem simetrije kristala broj nezavisnih komponenta će se smanjivati. Za opis kristala kubičnog sustava bit će potrebne samo tri nezavisne komponente.

Tenzorom četvrtog reda opisuju se također *magnetostrikcija*, *piezooptički efekt*, *piezorezistivnost*, *kvadratni elektrooptički efekt*, *elektrostrikcija* i drugo.

M. Topić

LIT.: A. B. Шубников, Е. Е. Флиш, Г. Б. Бокуй, Основы кристаллографии. Издательство Академии Наук СССР, 1940. — W. Cody, Piezoelectricity. McGraw-Hill, New York 1946. — W. A. Wooster, A text-book on crystal physics. University Press, Cambridge 1949. — J. F. Nye, Physical properties of crystals. Clarendon Press, Oxford 1957. — M. J. Buerger, Crystal structure analysis. John Wiley and Sons, New York 1960. — N. F. M. Henry, N. Lipson, W. A. Wooster, The interpretation of X-ray diffraction photographs. Macmillan and Co., London 1960. — A. Taylor, X-ray metallography. John Wiley and Sons, New York 1961. — F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals. Pergamon Press, Oxford 1962. — F. C. Phillips, Introduction to crystallography. Longmans, London 1963. — M. J. Buerger, Elementary crystallography. John Wiley and Sons, New York 1965. — U. W. Arndt, B. T. M. Willis, Single crystal diffraction. University Press, Cambridge 1966. — H. Lipson, W. Cochran, The determination of crystal structures. G. Bell and Sons, London 1966. — Landolt-Börnstein, Tables, Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III, Crystal and solid state physics. Springer-Verlag, Berlin 1966 (Vol. 1), 1969 (Vol. 2, 3), 1975 (Vol. 7, 8) — International tables for x-ray crystallography (editor K. Lonsdale). The Kynoch Press, Birmingham, Vol. I 1969, Vol. II 1967, Vol. III 1968. — L. V. Azaroff, Elements of x-ray crystallography. McGraw-Hill, New York 1968. — G. H. Stout, L. H. Jensen, X-ray structure determination. The Macmillan Co., New York 1968. — И. С. Желудев, Физика кристаллических диэлектриков. Издательство Наука, Москва 1968. G. V. Carpenter, Principles of crystal structure determination. W. A. Benjamin, New York 1969. — B. E. Warren, X-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading 1969. — M. J. Buerger, Contemporary crystallography. McGraw-Hill, New York 1970. — M. M. Woolfson, An introduction to x-ray crystallography. University Press, Cambridge 1970. — И. С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества. Атомиздат, Москва 1973. — H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures. John Wiley and Sons, New York 1974. — T. L. Blundel, L. N. Johnson, Protein crystallography. Academic Press, London 1976. — М. И. Шакольская, Кристаллография. Высшая школа, Москва 1976. — B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley, Reading 1978.

S. Popović M. Topić

KROM (Chromium, Cr), kemijski element s atomskim brojem 24 i relativnom atomskom masom 51,996. U periodskom sustavu nalazi se u VIA grupi zajedno s molibdenom i volframom. Elektronska konfiguracija kromova atoma jest: $(Ar)3d^5 4s^1$, a izotopska smjesa sadrži četiri stabilna izotopa: ^{50}Cr (4,35%), ^{52}Cr (83,79%), ^{53}Cr (9,50%) i ^{54}Cr (2,36%). Krom je neobično važan metal, koji se najviše upotrebljava u proizvodnji nerđajućih, tvrdih i otpornih legura, vatrostalnog materijala, te za prekrivanje površina drugih metala.

Krom je otkrio L. N. Vauquelin 1797. godine. Ustanovio je da jedna od supstancija koja se pojavljuje prilikom kemijske analize minerala kromokita jest i krom(VI)-oksid (CrO_3). Istodobno je, nezavisno od tog otkrića, i njemački kemičar M. H. Klaproth identificirao CrO_3 u drugoj kromovoj rudi. Zbog obojenosti tog kromova spoja, a prema grčkom *χρῶμα* chroma boja, nastao je naziv koji se i danas upotrebljava za element krom. Krom je 1800. godine pronađen i u serpentinima. Polovicom XIX stoljeća počela je u Engleskoj i Francuskoj preradba kromovih ruda u kromate, koji su još uvijek jedna od najvažnijih polaznih supstancija za dobivanje mnogih kromovih spojeva. Tada uvedeni postupci i aparature zastupljeni su s određenim poboljšanjima u znatnoj mjeri i u današnjoj proizvodnji kroma i njegovih spojeva.

Sadržaj kroma u Zemljinoj kori relativno je malen i iznosi oko 0,03%. U prirodi se krom ne pojavljuje slobodan, već samo u spojevima. Od mnogobrojnih ruda koje sadrže krom većina ih ne dolazi u obzir za industrijsku preradbu zbog malog sadržaja kroma. Za dobivanje kroma gotovo se isključivo upotrebljava kromit, FeCr_2O_4 . Najveća nalazišta kromita nalaze se u SSSR, Turskoj, Filipinima, Južnoafričkoj Republici, Rodeziji, Australiji i Jugoslaviji. SSSR je kromovim rudama najbogatija zemlja, osobito u području Urala, Aktjubinska i Sverdlovsk. U Jugoslaviji se veća nalazišta kromovih ruda nalaze u Makedoniji (Raduša) i u Bosni u području Borje, Ozrena i Duboštica. U Srbiji su nalazišta oko zapadne Morave, a veće količine kromove rude postoje i u Kosovu, u okolici Đakovice.