Kristalizacija

Šušnić, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:861074

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Dario Šušnić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KRISTALIZACIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
Neposredni voditelj rada: Ozana Mišura, mag. chem.

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 20. lipnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 9. rujna 2022.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK ..... **VII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME **2**
2.1. Kristalizacija **2**
2.1.1. Prezasićenje *2*
2.1.2. Nukleacija *4*
2.1.3. Rast kristala *5*
2.2. Kristali **8**
2.2.1. Simetrija i kristalna struktura *8*
2.2.2. Podjela kristala *11*
2.2.3. Oblik i veličina kristala *13*
2.2.4. Nepravilnosti u građi kristala *13*
2.3. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu **15**
2.3.1. Povijesni pregled *15*
2.3.2. Difraktometar, njegovi dijelovi i način rada *17*
2.4. Postupci kristalizacije **20**
2.4.1. Kristalizacija iz plinske faze *21*
2.4.2. Kristalizacija iz tekuće faze *22*
2.5. Metode prevođenja polikristala u monokristale **26**
§ 3. LITERATURNI IZVORI ..... **XXVIII**

§ Sažetak

Kristalizacija je važan proces u industriji, kako za pripravu kristala za različite namjene, tako i za određivanje kristalnih struktura različitih tvari. Proces kristalizacije jedinstven je za svaku tvar te se zbog toga odabiru različite metode i različiti uvjeti u kojima se ona događa kako bi se kristal što pravilnije razvio. Odabir metode i uvjeta kristalizacije izravno utječu na proces nastajanja jezgre kristala (nukleacije) te na proces rasta kristala oko jezgre. Idealnim kristalima smatraju se kristali pravilnih i glatkih ploha, oštrih bridova te jasnih kutova između ploha kristala. Ukoliko se kristal sastoji od samo jedne kristalne domene, tada se naziva monokristalom ili jediničnim kristalom. S druge strane, može nastati puno manjih kristala ili monokristal s određenim nepravilnostima koje je pojedinim kristalizacijskim metodama moguće prevesti u pravilne monokristale.

Monokristali se mogu koristiti za određivanje kristalne strukture odabrane tvari metodom difrakcije rendgenskog zračenja u kristalu. Rendgenske zrake nastaju u rendgenskoj cijevi izlaganjem određenog metala visokom naponu. Interakcijom tako nastalih rendgenskih zraka s monokristalnim uzorkom (uzorkom kojem želimo odrediti molekulsku i kristalnu strukturu) nastaje difraktirano (izlazno) zračenje te na temelju njegovog intenziteta moguće je matematičkim metodama detaljno odrediti kristalnu strukturu ispitivanog kristala. Kristalna struktura predstavljena je jediničnom ćelijom koja opisuje međusobne položaje čestica, molekulskih i ionskih vrsta, unutar njezinog volumena.

§ 1. UVOD

Kristalizacija je proces izdvajanja čvrste tvari iz plinovite, tekuće ili čvrste faze. Moguće ju je podijeliti na proces nukleacije tj. stvaranje čvrste jezgre kristala i proces rasta kristala koji se događa oko formirane jezgre. Tako, na primjer, kristalizacija iz tekuće faze započinje hlađenjem prezasićene otopine ili isparavanjem otapala iz tako pripremljene otopine. Nastali produkti nazivaju se kristali.

Kristali su čvrsta tijela građena od periodički poredanih atoma, iona ili molekula u tri dimenzije. Pravilan raspored unutar kristala opisan je paralelepipedima određenih veličina bridova i kutova. Takav raspored kristalu daje određenu simetriju koja je uzrok brojnih fizikalnih svojstava. Ovisno o prisutnosti nečistoća ili o pravilnosti rasporeda jediničnih ćelija moguće je razlikovati idealne i neidealne kristale.

Određivanje kristalne strukture određene tvari od velikog je značaja za istraživanja vezana uz njihovu uporabu. Kako bi se odredila kristalna struktura, koriste se mnoge metode među kojima se nalazi difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu. Metoda je temeljena na upotrebi jednog kristala maksimalne moguće pravilnosti u građi. Takav kristal koristi se kao optička rešetka na kojoj se događa difrakcija rendgenskog zračenja određene valne duljine, pri čemu difraktirano zračenje sadržava informaciju o kristalnoj građi tvari.

Da bi se pripravio kvalitetan monokristal, potrebno je odabrati prihvatljivu metodu te pogodne uvjete za uzgoj kristala određene tvari. Jedinične kristale moguće je pripraviti direktno u reakcijskoj posudi kristalizacijom iz plinovite ili tekuće faze. Također, ako su nastali kristali nepravilne unutarnje građe (tj. sadrže više domena, imaju različite pukotine u strukturi ili sl.) ili su nečisti, kristalizacijom iz čvrste faze moguće ih je prevesti iz neidealnog u idealni kristal za difrakciju rendgenskih zraka u monokristalu.

Ovim završnim radom nastojao se prikazati cjelovit pregled mehanizma nastajanja te morfologije monokristala idealnih za određivanje strukture metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalu kao i mogućih nedostataka prilikom provedbe istih procesa.

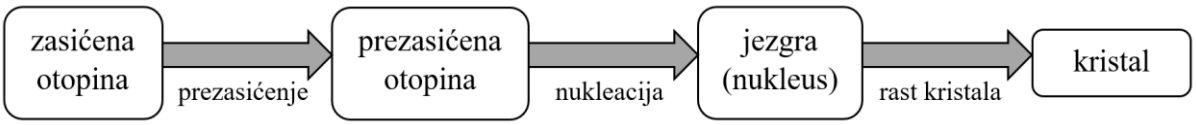
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Kristalizacija

Kristalizacija je proces nastajanja kristala u kojemu tvari prelaze iz nesređenog u sređeno kristalno stanje. Taj proces također se može opisati kao izdvajanje čvrste tvari iz tekućine, plina ili druge čvrste tvari, pri čemu izdvojene tvari mogu biti u obliku jediničnih kristala (tj. monokristala) ili u obliku nakupine kristala (tj. polikristala).[1]

Važnost kristalizacije može se objasniti primjenom nastalih kristala u mnogim sferama života. Procesom kristalizacije prirodno su nastali i još uvijek nastaju špiljski ukrasi (stalaktiti, stalagmiti i stalagnati), kristalizacija je zaslužna za nastajanje leda iz tekuće vode te zbog nje postoje mnoge vrste dragog kamenja (dijamant, rubin, safir…) i slično. Također, upravo je provođenje kristalizacije u strogo kontroliranim uvjetima otvorilo vrata tehnološkom napretku. Tako priređeni umjetni kristali koriste se u farmaceutskoj industriji tijekom proizvodnje lijekova, tekući kristali primjenjuju se pri izradi LCD tehnologije (eng. *liquid crystal display*) te kristali silicija i germanija čine osnovnu strukturu poluvodiča.

Iako se prirodni i umjetno priređeni kristali razlikuju po uvjetima u kojima su sintetizirani te po čistoći i idealnosti kristalne strukture, zajednički im je proces kristalizacije (slika 1) koji se sastoji od dva osnovna procesa, nukleacije i rasta kristala, te jednog procesa koji prethodi obama procesima, a to je prezasićenje.



Slika 1. Shematski prikaz kristalizacije

2.1.1. Prezasićenje

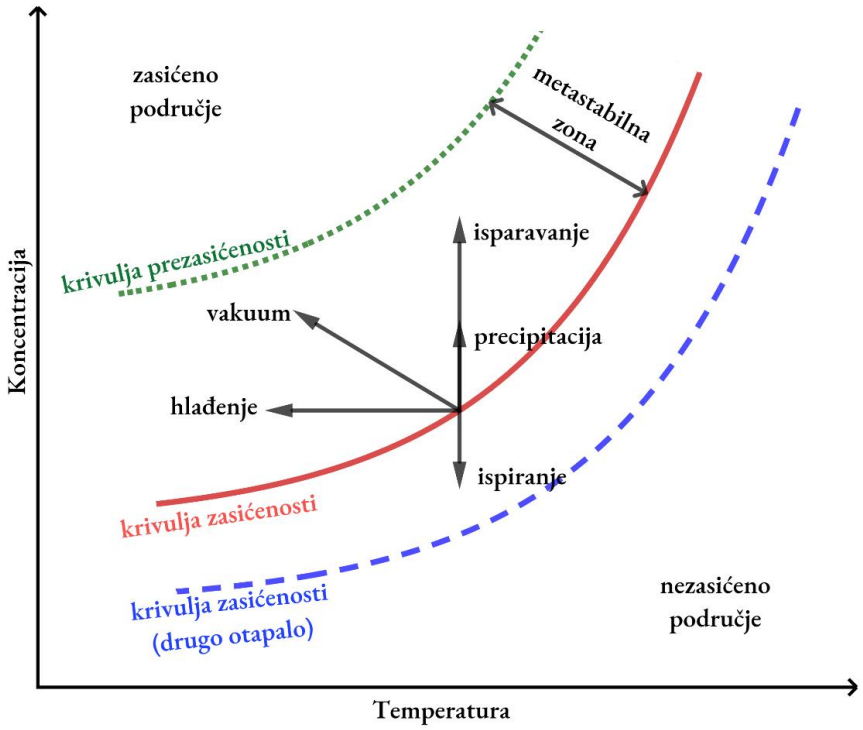
Otopine su homogene smjese otapala i otopljene tvari. Otopljena tvar izvorno (prije samog otapanja) može biti u čvrstom, tekućem ili plinovitom agregacijskom stanju. Za svako otapalo postoji određena maksimalna količina otopljene tvari koju je moguće otopiti pri određenoj

temperaturi i tlaku. Maksimalne količine otopljenih tvari koje je moguće otopiti u određenom otapalu eksperimentalno su određene te se prikazuju dijagramom topljivosti. Dijagram topljivost prikazuje ovisnost maksimalne količine tvari otopljene u 100 grama otapala u ovisnosti o temperaturi. Također, često se prikazuje i ovisnost masenog udjela maksimalne količine otopljene tvari u ovisnosti o temperaturi. Ovisno o količini otopljene tvari u otapalu, otopine možemo podijeliti na nezasićene, zasićene i prezasićene otopine.

Nezasićene otopine su otopine u kojima je količina otopljene tvari manja od maksimalne količine tvari koju je moguće otopiti u određenom volumenu otapala pri određenoj temperaturi te tlaku.

Dodatkom otopljene tvari u nezasićenu otopinu, ona će biti nezasićena sve dok ukupna količina otopljene tvari ne bude odgovarala maksimalnoj količini otopljene tvari koju je moguće otopiti u određenom volumenu otapala pri određenoj temperaturi i tlaku. Tako pripremljena otopina naziva se zasićena otopina. Doda li se u takvu zasićenu otopinu još otopljene tvari, dolazi do stvaranja taloga. Naime, nastupa stanje termičke ravnotežne između otopine i taloga zbog nemogućnosti otapanja dodane količine tvari.

Prezasićena otopina je otopina koja pri istoj temperaturi i tlaku sadržava višu koncentraciju otopljene tvari nego zasićena otopina. Narušavanje ravnoteže u zasićenoj otopini moguće je postići na mnoge načine. Kako je topljivost većine soli veća pri višim temperaturama, prezasićena otopina nastaje polaganim i postupnim hlađenjem. Također, takvu otopinu moguće je pripraviti i polaganim isparavanjem otapala ili korištenjem vakuuma. Prezasićena otopina je upravo zbog visoke koncentracije otopljene tvari nestabilna (slika 2). Područje koje se nalazi između krivulje zasićenosti i krivulje prezasićenosti naziva se metastabilna zona. To je područje u kojemu je vjerojatnost da se dogodi nukleacija iznimno mala zbog toga što je prezasićenost niska.[2]



Slika 2. Dijagram zasićenosti-prezasićenosti, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[2]

2.1.2. Nukleacija

Ako koncentracija otopljene tvari u otopini postane toliko visoka da se nalazi iznad krivulje prezasićenosti, tada dolazi do procesa nukleacije. Nukleacija je proces nastanka nove faze iz bilo koje fazne pretvorbe te se zbog svoje nepredvidivosti definira i kao slučajni proces. Kao produkt nukleacije nastaje nukleus ili jezgra kristalizacije odnosno kristal iznimno male veličine na koji se nadograđuju čestice i samim time kristal raste. Proces nukleacije ovisi o uvjetima u kojima se nukleacija događa, a oni obuhvaćaju temperaturu, prisutnost nečistoća, fizički podražaji i dr. Mehanizam nukleacije dijeli se na primarnu i sekundarnu nukleaciju.

Primarna nukleacija

Primarna nukleacija događa se u čistoj homogenoj otopini, a produkti primarne nukleacije su nukleusi. Prema načinu nastanka nukleusa, primarna nukleacija dijeli se na homogenu i heterogenu. Homogena nukleacija je nukleacija u kojoj sudjeluje samo jedna vrsta tvari te ona nije ovisna o prisutnosti drugih kristala u otopini. Tijekom homogene nukleacije slučajnom orijentacijom molekula ili iona nastaju nukleusi.[3] S druge strane, heterogena nukleacija nije u

potpunosti slučajna. Naime, ona se odvija na nekoj stranoj tvari kao što su nečistoće (prašina) ili stijenke posude u kojoj se događa kristalizacija. Također, za odvijanje heterogene nukleacije potrebna je manja prezasićenost u odnosu na odvijanje homogene. Općenito, stalno sudaranje čestica tvari s nukleusom dovodi do nastanka manjih ili većih nakupina nukleusa ili čestica. Samim time nastali nukleusi nisu stabilni i kao takvi lako ponovno disociraju u otopini. Sam proces primarne nukleacije iznimno je brz te je nemoguće izmjeriti vrijeme njegovog završetka.[1]

Sekundarna nukleacija

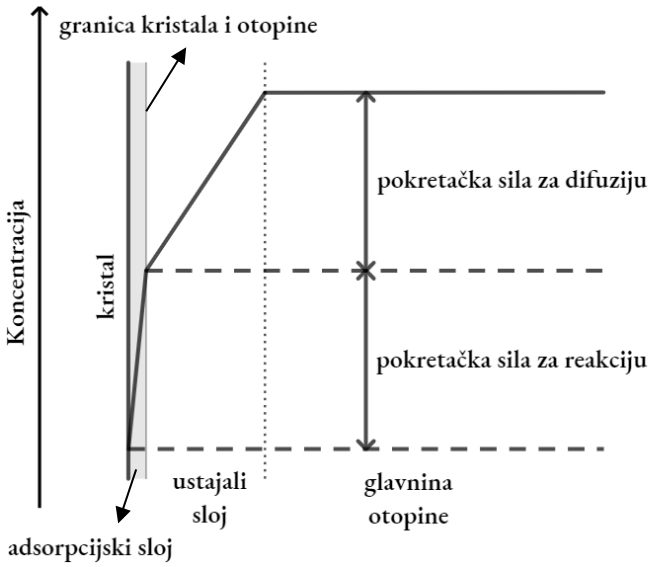
Sekundarna nukleacija događa se u prisustvu kristala u otopini koji predstavljaju centar nukleacije. Taj proces događa se pri prezasićenju koje je niže od prezasićenja potrebnog da se dogodi bilo homogena bilo heterogena nukleacija. Također, sekundarna nukleacija zbiva se pri nešto višim temperaturama nego primarna nukleacija. Sekundarna nukleacija događa se različitim mehanizmima među kojima su nukleacija smicanjem (eng. *shear nucleation*) i kontaktna nukleacija (eng. *contact nucleation*). Nukleacija smicanjem javlja se na rastućim plohama nukleusa zbog smičnih naprezanja fluida koja su uzrokovana prisutnošću kristala većih od nukleusa, dok se kontaktna nukleacija događa zbog sudaranja kristala s drugim kristalima ili stijenkama posude. Kao produkti sekundarne nukleacije nastaju sekundarni nukleusi koji su većeg radiju od radijusa nukleusa nastalog u procesu primarne nukleacije.[3]

2.1.3. Rast kristala

Nakon formiranja jezgre slijedi proces u kojima jezgre počinju rasti i samim time kristali počinju biti vidljivi. Rast kristala ovisi o vrsti jedinične ćelije kristala, odabiru otapala, zasićenosti otopine, temperaturi te prisutnosti nečistoća u samoj reakcijskoj posudi. Rast se odvija slojevito, odnosno dolazi do nastajanja novih slojeva na prethodno izgrađenim slojevima. Ovisno o vrsti, a samim time i jakost međumolekulskih interakcija unutar jedinične ćelije, rast kristala ne odvija se jednoliko na svim plohama kristala.[4]

Postoje mnoge teorije koje tumače rast kristala, a neke od njih su teorije površinske energije, teorije adsorpcijskog sloja, kinetička teorija te difuzijsko-integracijska teorija koja je ujedno i najprihvaćenija teorija. Difuzijsko-integracijska teorija tumači rast kristala kroz dva potprocesa, a to su difuzija i integracija. Tijekom difuzije dolazi do prijenosa čestica tvari na površinu

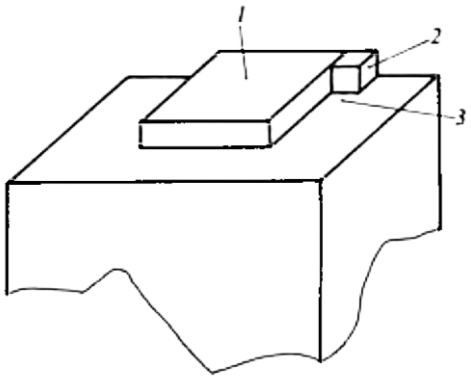
kristala, a zatim se čestice integriraju iz otopine u kristalnu rešetku kroz adsorpcijski sloj (slika 3).[5]



Slika 3. Mehanizam rasta kristala prema difuzijsko-integracijskoj teoriji, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[5]

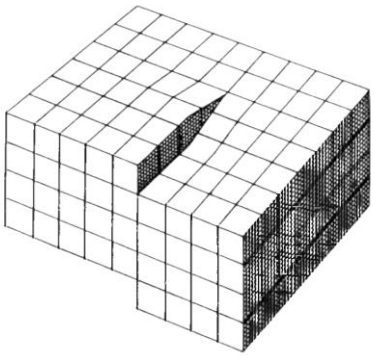
Na rast idealnih monokristala utječe i pravilnost ploha na kojima se rast događa. Plohe realnog kristala mogu se podijeliti na glatke plohe, plohe s jednolikim neravninama i nepravilne plohe. Prema pravilnosti ploha moguće je definirati mehanizam rasta kristala.[1]

Glatke plohe su one kojima je površina najpravilnije razvijena. Može ih se prepoznati po tome što pod različitim kutovima reflektiraju svjetlost istim intenzitetom na cijeloj površini kristala. Glatke plohe moguće je jednostavno opisati Millerovim indeksima. Kristal na glatkoj površini neće lako rasti. Da bi kristal na tome mjestu rastao, potrebno je nastajanje pločastog i točkastog nukleusa na samoj površini. Prostorni kut između ta dva nukleusa naziva se središte rasta (slika 4). Dospijećem čestice tvari do središta rasta započinje rast kristala po svim bridovima kristala. Brzina takvog rasta ovisi o brzini dotoka čestica te brzini njihova uključivanja u kristalnu rešetku. Ovisno o zasićenju otopine u kojoj se rast događa, postoji mogućnost polinuklearnog rasta. Posljedica toga jest poremećaj paralelnog rasta kristala što uzrokuje različite nepravilnosti kao što su neparalelne ravnine kristalnih rešetki ili srastanje više kristala (tj. nastajanje kristala koji sadrže više kristalnih domena).[1]



Slika 4. Shema rasta kristala na glatkoj plohi: pločasti nukleus, 1; točkasti nukleus, 2; središte rasta, 3; slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[1]

Plohe s nejednolikim neravninama su hrapave plohe koje ne reflektiraju svjetlost, no zbog periodičnosti moguće ih je opisati Millerovim indeksima. Rast na plohama s nejednolikim neravninama moguće je objasniti kao rast na vijčanoj dislokaciji (slika 5). Rast na takvoj plohi događa su na kutu uz samu dislokaciju, što je povoljniji proces nego rast na potpuno glatkoj površini. Za takav rast potrebno je veliko prezasićenje otopine zbog toga što se rast na takvim plohama odvija jako ubrzano.[1]



Slika 5. Shema vijčane dislokacije kubičnog kristala, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[1]

Nepravilne plohe su one koje nemaju uvijek paralelan rast te ih se ne može uvijek opisati Millerovim koeficijentima. Te plohe često su prisutne samo tijekom određenih faza rasta kristala, no ako se nalaze u povoljnoj sredini za rast, obično nestaju te prelaze u pravilnije plohe. Nepravilne plohe sadrže bezbroj središta rasta pa da bi na takvim plohama izrastao idealan

kristal potrebno je malo prezasićenje. U takvim uvjetima rast kristala bit će usporen te će nepravilnosti zacijeliti i samim time će doći do stvaranja glatkih površina.[1]

2.2. Kristali

Kristali su tvari građene od atoma, iona ili molekula čiji je prostorni raspored pravilan te se ponavlja periodično u tri dimenzije. Njihova uporaba je sveobuhvatna, a razlog tomu jesu njihova fizikalna svojstva. Neka od tih svojstava su gustoća, elastičnost, plastičnost, kalavost, tvrdoća, vodljivost topline i struje, boja, sjaj i dr. Za ta svojstva odgovorne su vrste čestica i njihov razmještaj u kristalu te vrste interakcija između tih čestica.[6]

2.2.1. Simetrija i kristalna struktura

Jedno od bitnijih svojstava kristala je simetrija. Simetrija se u kristalnom stanju može „graditi“ na nekoliko načina: translacijom, rotacijom, zrcaljenjem i inverzijom strukturnih motiva.[1]

Translacijom nekog strukturnog motiva gradi se kristalna rešetka. Kristalna rešetka je trodimenzijski beskonačni niz točaka u kojemu je svaka točka na isti način okružena susjednim točkama. Moguće je na više načina kreirati kristalnu rešetku. Izdvoji li se iz kristalne rešetke paralelepiped čiji se vrhovi nalaze u ponavljajućim točkama, a duljina stranica tog paralelepipeda je najkraća udaljenost između dva susjedna vrha, dobije se jedinična ćelija. Takve jedinične ćelije nazivaju se primitivne ćelije. S druge strane, ponekad je prikladnije da se ponavljajuće točke ne nalaze samo u vrhovima paralelepipeda, već da se nalaze u njihovim središtima ili u središtima njihovih ploha. Takve ćelije nazivaju se neprimitivnim jediničnim ćelijama. Nastalo geometrijsko tijelo može se opisati duljinama bridova tog tijela te kutovima između bridova, pri čemu bridovi jedinične ćelije određuju kristalne osi. Bridovi jedinične ćelije označavaju se slovima a, b i c, a kutovi slovima α, β i γ.[7] Odabirom određene kristalne rešetke, ujedno se odabire i razmak između dvije susjedne ravnine te rešetke. Ta međumrežna ravnina određena je odsječcima što ih ona reže na kristalnim osima. Dobiveni odsječci imaju oblik a / h, b / k i c / l, pri čemu su h, k i l cijeli brojevi koji određuju orijentaciju skupa mrežnih ravnina prema kristalnim osima. Zapisuju se u obliku (hkl) te ih se naziva Millerovim indeksima.[1]

Rotacija motiva promatra se okretom motiva oko osi rotacije. Motiv se može rotirati samo za 360°, 180°, 120°, 90° i 60°. Razlog tome jest činjenica da će se rotacija dogoditi samo za one vrijednosti kutova 360° / n (n predstavlja red rotacijske osi) koje će nakon određenog broja

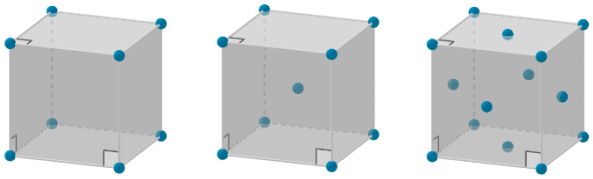
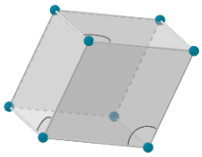
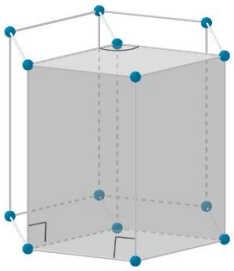
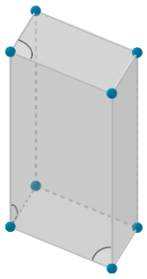
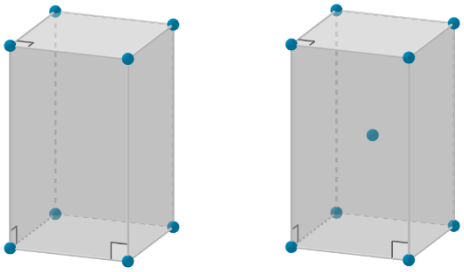
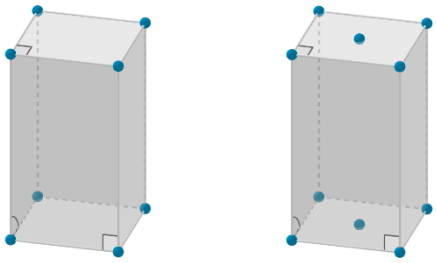
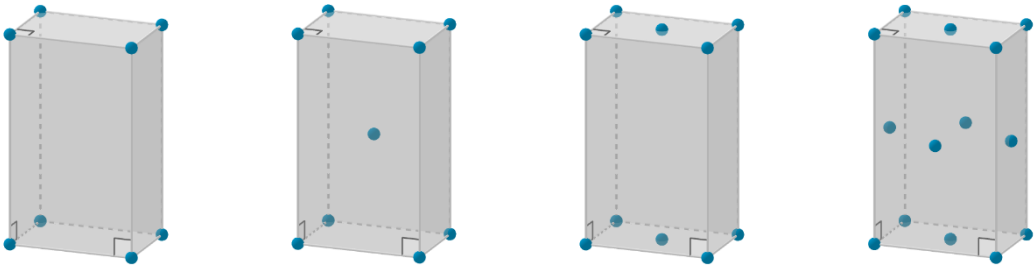
rotacije opisati puni krug.[1] Samim time moguće je prema osima rotacijske simetrije jedinične ćelije rasporediti u 7 kristalnih sustava (tablica 1).[7]

Tablica 1. Kristalni sustavi s pripadajućim osima rotacijske simetrije, tablica preuzeta i prilagođena prema izvoru[7]

Kristalni sustav	Osi simetrije
kubični	četiri C_3 osi u tetraedarskom rasporedu
romboedarski	jedna C_3 os
heksagonski	jedna C_6 os
triklinski	nema
tetragonski	jedna C_4 os
rompski	tri okomite C_2 osi
monoklinski	jedna C_2 os

Neke kristalne sustave moguće je dodatno podijeliti i tada se govori o Bravaisovim rešetkama. Kristalograf Auguste Bravais ustanovio je da se unutrašnjost svakog kristalnog materijala može opisati jednom od četrnaest rešetki koje su navedene u tablici 2.[8]

Tablica 2. Bravaisove rešetke: primitivna ćelija, P; volumno-centrirana ćelija, I; plošno-centrirana ćelija, F; ćelija s česticama na središtima dvije nasuprotne ravnine, C; tablica preuzeta i prilagođena prema izvoru[7]

Kubični kristalni sustav	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Romboedarski kristalni sustav	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
 P I F		 P	
Hekasgonski kristalni sustav	$a = b \neq c$ $90° = \alpha = \beta \neq \gamma = 120°$	Triklinski kristalni sustav	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
 P		 P	
Tetragonski kristalni sustav	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Monoklinski kristalni sustav	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta = \gamma = 90°$
 P I		 P I	
Rompski kristalni sustav		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
 P I C F			

Ako se dva strukturna motiva odnose kao predmet i njegova slika u zrcalu, postoji mogućnost da se dogodilo ili zrcaljenje ili inverzija. Zrcaljenje podrazumijeva da se predmet i njegova slika poklapaju kada se ortogonalnom projekcijom projiciraju na ravninu zrcaljenja. Inverzija uključuje i zrcaljenje, ali i rotaciju. Inverzija se može poistovjetiti s preslikavanjem kroz točku inverzije.

2.2.2. Podjela kristala

Kristali mogu biti građeni od atoma, iona ili molekula. Prema vrsti čestica, koje grade kristal, i vrsti interakcija, koje ostvaruju čestice, kristali se dijele na kristale metala (željezo, magnezij…), ionske kristale (natrijev klorid, kalijev sulfat…), kovalentne kristale (silicij, ugljik, silicijev karbid…) i molekulske kristale (led, jod…).[9]

Ionski kristali

Ionski kristali građeni su od naizmjence poredanih jednoatomnih ili višeatomnih pozitivno i negativno nabijenih iona, odnosno kationa i aniona među kojima djeluje elektrostatska sila koja se ujedno naziva i ionska veza. Razlog povezivanja iona ionskom vezom jest postizanje nižeg energijskog stanja u odnosu na energije zasebnih iona.

Najčešći ioni, koje je moguće pronaći u ionskim kristalima, su kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala te anioni atoma halkogenih i halogenih elemenata.

Ionski kristali imaju visoko talište, imaju visoku tvrdoću te nisu elastični nego su lomljivi. Gustoća im je relativno visoka. Topljivi su u vodi, a njihove otopine provode električnu struju. Iako njihove vodene otopine provode struju, takvi su kristali u čvrstome stanju su izolatori.[9]

Kristali metala

Kristali metala sastoje se od atoma metala međusobno povezanih metalnom vezom koju je moguće objasniti pomoću dvije teorije. Prva teorija naziva se elektrostatski model te metalnu vezu objašnjava kao elektrostatsku privlačnu silu između kationa metala i delokaliziranog elektronskog oblaka koji se nalazi oko metalnih kationa. Druga teorija, odnosno teorija vrpci, objašnjava da metalna veza nastaje uslijed preklapanja valentne i vodljive elektronske vrpce.

Ovisno o vrsti metala, mogući su različiti rasporedi metalnih atoma u prostoru. Kristalna rešetka unutar kristala elemenata prve skupine je volumno-centrirana kubična kristalna rešetka;

unutar kristala elemenata druge skupine je heksagonska (berilij i magnezij), gusta ili plošno-centrirana kubična (kalcij i stroncij) te volumno-centrirana kubična kristalna rešetka (barij); a kristalna rešetka kristala prijelaznih metala najčešće je gusta heksagonska ili gusta kubična rešetka.

Talište kristala metala ovisi o elektronskoj konfiguraciji pojedinog metala, no uglavnom je ono visoko za većinu metala. Elastični su, savitljivi te se mogu deformirati. Gustoća im je visoka. Dobro provode toplinsku energiju i električnu struju tj. oni su vodiči.[9]

Kovalentni kristali

Kovalentni kristali su kristali u kojima su atomi međusobno povezani kovalentnim vezama. Kovalentna veza nastaje dijeljenjem elektronskog para između atoma i kao takva je jedna od najjačih vrsta kemijskih veza.

Način povezivanja atoma u kovalentnim kristalima utječe na svojstva samih kristala. Primjeri koji dobro prikazuje tu pojavu jesu alotropske modifikacije ugljika dijamant i grafit. Pretežno, kovalentni kristali, pa tako i dijamant, ne provode električnu struju i toplinu, no s druge strane grafit je dobar vodič i struje i topline. Na istome primjeru moguće je uočiti razlike u tvrdoći. Grafit je mekan i lako ostavlja trag zbog svoje slojevite strukture, a dijamant je jedna od najtvrđih tvari na svijetu zbog načina povezivanja atoma u kristalnoj rešetci. Naime, svaki atom ugljika unutar dijamanta povezan je s još četiri atoma ugljika kovalentnim vezama tako da se ugljik nalazi u središtu tetraedra koji čine ostala četiri atoma ugljika. Obje kristalne tvari imaju visoko talište.[9]

Molekulski kristali

Molekulski kristali sastoje se od diskretnih molekula koje su povezane međumolekulskim interakcijama. Te interakcije mogu biti različite, a neke od njih su vodikove veze, halogenske veze, Londonove disperzijske sile itd.[10] Tako su na primjer molekule vode u kristalnoj strukturi leda povezane vodikovim vezama, a molekule joda su povezane Londonovim disperzijskim silama.

Upravo zbog međumolekulskih interakcija koje su relativno slabije od metalne, ionske ili kovalentne veze, sama svojstva molekulskih kristala bitno se razlikuju od svih ostalih. Molekulski kristali su izolatori čije je talište nisko. Također, mekani su i imaju gustoću niske vrijednosti.

2.2.3. Oblik i veličina kristala

Vanjski izgled, oblik i veličina kristala predstavljaju morfološku formu kristala koja se još naziva i kristalni habitus. Kristalni habitus ne služi kao zamjena za postojeću nomenklaturu kristala, već služi kao njena dopuna. Sama terminologija više je opisna nego precizna i najčešće se koristi u mineralogiji.[11]

Na kristalni habitus utječe okolina u kojoj se događa rast kristala. Na veličinu kristala i njihovu količinu utječe temperatura. Viša temperatura uzrokuje veću pokretljivost čestica koje grade kristale, a samim time i veću brzinu nastajanja kristala pri čemu nastaje veći broj kristala. S druge strane, smanjena temperatura omogućava sporiji rast kristala čime se postiže nastanak manjeg broja zasebnih kristala, no nastali kristali su veći u odnosu na one koji su nastali pri višoj temperaturi. Također, na oblik i veličinu kristala utječe i prostor u kojemu kristal raste.[11] Tako će najčešće kristali koji imaju dostupan velik prostor za rast biti euhedralni tj. bit će pravilnog oblika te glatkih ploha. Iz takvih kristala najčešće je moguće prepoznati tip jedinične ćelije po kojoj kristal kristalizira. Ako je prostor u kojem kristali rastu ograničen, tada nastali kristali neće imati pravilan oblik te će im plohe biti hrapave. Ovisno o stupnju pravilnosti, takve kristale nazivamo subhedralni, tj. pravilni, te anhedralni, odnosno nepravilni.[12]

Svaki kristal zasebno može se opisati po svome izgledu. Tako se kristali mogu podijeliti na prizmatične, pločaste ili tabularne, vlaknaste ili kapilarne, igličaste ili acikularne i mnoge druge. Prizmatični kristali izduženi su u jednom smjeru te izgledom podsjećaju na prizmu. Pločasti kristali imaju oblik ravne plohe čija je debljina iznimno male vrijednosti. Vlaknasti kristali izgledom podsjećaju na kosu te se mogu opisati kao izuzetno tanke prizme, a igličasti sadrže mnogo dugačkih i tankih kristala koji rastu iz zajedničke baze.[11]

2.2.4. Nepravilnosti u građi kristala

Idealni kristal bio bi kristal beskonačnih dimenzija u kojem je raspored atoma periodičan. U idealnim kristalima ne pojavljuju se nikakvi defekti ili nepravilnosti. Sam koncept idealnih kristala je teorijski, no najbliže toj idealizaciji jesu monokristali u kojima je prisutnost defekata ili nepravilnosti svedena na minimum, a sam uzgoj takvih kristala događa se pri precizno utvrđenim uvjetima rasta kristala. Upravo zbog toga monokristali se koriste kako bi se precizno odredila struktura pojedinog kristala, odnosno tvari od koje je kristal izgrađen.[13]

U realnim slučajevima prisutnost nepravilnosti daleko je veća, a samim time određivanje strukture kristala, koji je pun nepravilnosti, daleko je teže. Čest je nastanak polikristala u kojima su pojedini kristali međusobno različite kristalografske orijentacije te su različitih veličina i oblika.

Defekte ili nepravilnosti kristalne rešetke možemo podijeliti u dvije velike skupine, u dinamičke i statičke defekte.[13]

Dinamički defekti

Dinamički defekti su kvantizirane količine energije koje nastaju pobuđivanjem kristalne rešetke. Teorijski, oni se smatraju česticama pa tako u dinamičke defekte ubrajamo fotone, magnone, plazmone, polaritone, polarone i eksitone.[14]

Fotoni su definirani kao kvanti titranja kristalne rešetke. Magnoni su kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima. Plazmoni su kvantizirani valovi plazme sastavljeni od elektrona ili šupljina. Polaritoni mogu nastati interakcijom fotona s drugim fotonima ili eksitonima, stoga su oni složena osnovna pobuđenja. Polaroni su kvantizirani polarizacijski valovi. Eksitoni su vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina.[13]

Statički defekti

Statički defekti su nepravilnosti u kristalnoj rešetci nastali pri njenom nastajanju ili kasnijim mehaničkim, toplinskim ili nekim drugim oblikom deformacija. Oni se dijele prema svojim dimenzijama, stoga se može govoriti o „0“-dimenzijskim (točkastim), „jednodimenzijskim“ (linijskim), „dvodimenzijskim“ (plošnim) ili „trodimenzijskim“ (volumnim) defektima.[13]

„0“-dimenzijski ili točkasti defekti podrazumijevanju stvaranje šupljine unutar kristalne rešetke ili prisutnost nekog drugog atoma u rešetci. Nastale praznine mogu ostati nepopunjene, ali mogu biti popunjene nečistoćama. Ovisno o veličini nečistoća, odnosno prisutnosti tvari od koje kristal nije građen, moguća je deformacija kristalne rešetke. Također, nečistoće mogu biti prisutne i bez prethodnog stvaranja praznine. Te strane tvari mogu biti uklopljene u kristalnu rešetku na mjestima, gdje je to moguće. Na isti način, bez stvaranja praznina, postoji mogućnost da će i atom koji tvori kristal zauzeti mjesto na kojemu se ne bi trebao nalaziti. Ta vrsta defekta naziva se intersticijski defekt.[13]

„Jednodimenzijski“ ili linijski defekti su nepravilnosti koje obuhvaćaju veći broj čestica duž linije kristala. Takve nepravilnosti još se nazivaju i dislokacije koje mogu biti bridne i vijčane.

Bridne ili pravocrtne dislokacije su one koje su prisutne kao poluravnine umetnute na određene dijelove ravnina kristala te su okomite na smjer klizanja. Vijčana dislokacija paralelna je sa smjerom smicanja te je spiralna poput vijka.[13]

„Dvodimenzijske“ ili plošne nepravilnosti opisuje pogreške u slaganju ravnina. Te pogreške mogu predstavljati defekte u slijedu mrežnih ravnina, defekte na površini kristala te defekte na ravnini između dva kristala koji se razlikuju po kristalografskom položaju u prostoru. Ta ravnina još se naziva i granicom kristalita.[13]

„Trodimenzijske“ ili volumne nepravilnosti su one koje uključuju prisutnost većih, trodimenzionalnih struktura u kristalnoj rešetci. Primjer toga je zaostajanje mjehurića plina prilikom skrućivanja taline nekog metala. Također, ova vrsta defekata uključuje pore i pukotine na površini kristala.[13]

2.3. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu

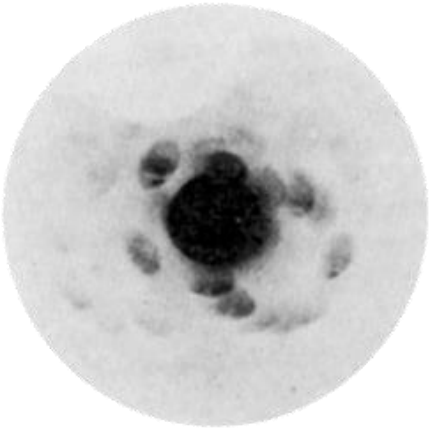
Postoje mnoge metode istraživanja kristalne strukture, a jedna od mnogih difrakcijskih metoda jest difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu. To je metoda kojom je moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu izučavane tvari, odnosno odrediti prostornu grupu, parametre jedinične ćelije te njezin kvalitativni i kvantitativni sastav. Za upotrebu ove metode potreban je jedan, za naše poimanje, idealan monokristala koji predstavlja kristalnu formu tvari koju izučavamo. Metoda se temelji na korištenju rendgenskih zraka pri čemu se promatra njihova difrakcija u kristalnom uzorku.

2.3.1. Povijesni pregled

Difrakciju (lat. *diffringere* = „lomiti“)[15], kao fizikalnu pojavu, opazio je te prvi put opisao talijanski znanstvenik Francesco Maria Grimaldi sredinom 17. stoljeća. Fenomen je definirao kao savijanje valova pri nailasku na neku prepreku ili na rubove otvora.

Bombardiranjem metala elektronima visoke energije nastaje elektromagnetsko zračenje čija je valna duljina reda 10^{-10} m, a nazivamo ga rendgensko zračenje (eng. *X-rays*). Za otkriće rendgenskih zraka zaslužan je njemački fizičar Wilhelm Conrad Röntgen.[7] Röntgen je 1895. godine prilikom istraživanja pomoću Crookesove ili Lenardove cijevi uočio nove zrake koje su uzrokovale fluorescenciju, nisu se otklanjale u magnetskom polju te su prolazile kroz papir i drvo.[16]

Početkom 20. stoljeća, njemački fizičar Max von Laue istraživao je valna svojstva elektromagnetskog zračenja. Pretpostavio je da ako to zračenje ima valnu prirodu, ono će se difraktirati na optičkoj rešetci. Također, postavio je hipotezu da su valne duljine rendgenskih zraka manje od udaljenosti ravnina jedinične ćelije kristalne rešetke. Zaključio je da bi propuštanjem rendgenskih zraka kroz rešetku kristalne strukture trebao uočiti difrakcijsku sliku. Njegovu hipotezu potvrdili su njegovi asistenti Walter Friedrich i Paul Knipping snimivši difrakcijsku sliku propuštanjem rendgenskih zraka kroz kristal bakrovog(II) sulfata (slika 6) i samim time otvorili mogućnost detaljnijeg proučavanja unutrašnje strukture kristala.[7]

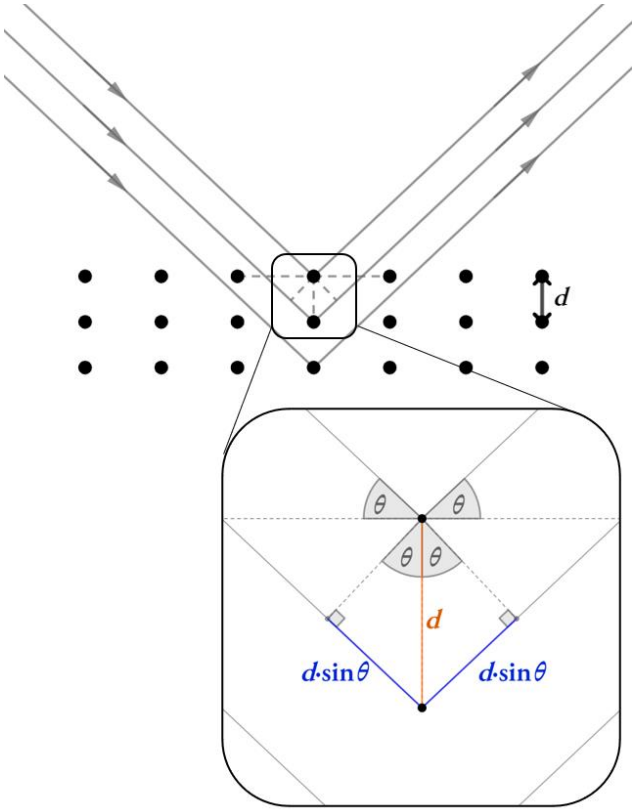


Slika 6. Prva snimljena difrakcijska slika kristala bakrovog(II) sulfata, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[17]

William Henry Bragg i William Lawrence Bragg uvidjeli su određena simetrijska svojstva difrakcijskog uzorka. Samim time pretpostavili su da ako u difrakcijskom uzorku postoji visoki stupanj simetrije, sama unutrašnja struktura kristala također posjeduje određenu simetriju. Ta simetrija očituje se u pravilnom razmještaju čestica unutar kristala, a upravo je do tog razmještaja moguće doći analizom difrakcijske slike analiziranog uzorka.[18] Otac i sin uspješno su razradili problem, riješili su prvu kristalnu strukturu te je na temelju njihovih zaključaka u znanstveni rječnik uveden pojam Braggov zakon.[17] Prema Braggovom zakonu do difrakcije će doći samo ako vrijedi matematički izraz:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

pri čemu n označava red difrakcije, λ označava valnu duljinu zračenja, d jest udaljenost između dvije paralelne ravnine te je θ kut pod kojim rendgenska zraka pada na mrežnu ravninu kristala. Navedeni parametri označeni su na slici 7.



Slika 7. Difrakcija po Braggovom zakonu

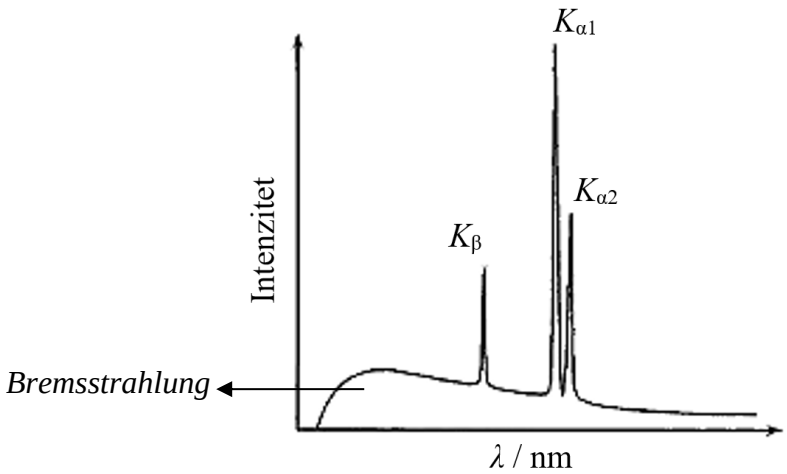
2.3.2. Difraktometar, njegovi dijelovi i način rada

Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalu metoda je za koju se koristi poseban laboratorijski uređaj. Riječ je o difraktometru koji se sastoji od tri osnovna dijela: izvora rendgenskog zračenja, goniometra s držačem za uzorak monokristala i detektor rendgenskih zraka (slika 8).

Slika 8. Fotografija difraktometra za difrakciju rendgenskih zraka u monokristalu, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[19]

Izvor zračenja

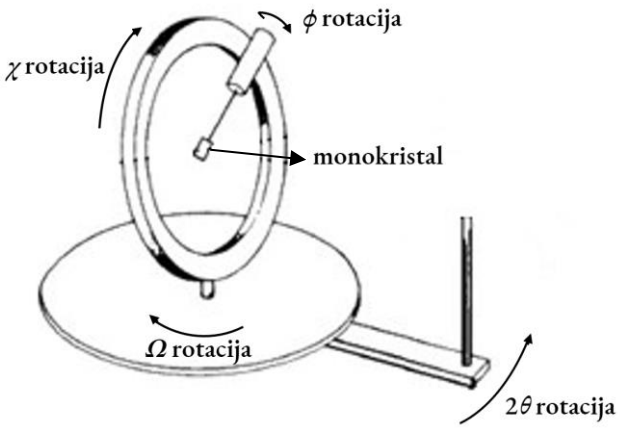
Rendgenske zrake nastaju u ultrazvučnoj rendgenskoj cijevi. Naime, u rendgenskoj cijevi nalazi se žarna nit koja se zagrijava primjenom napona.[19] Na taj način oslobađaju se elektroni koji kada dosegnu dovoljnu energiju uranjaju u metal i stvaraju zračenje kontinuiranog raspona valne duljine. Taj raspon naziva se *Bremsstrahlung*, a na njemu je moguće primijetiti nekoliko vrpca visokog intenziteta koje se mogu asignirati kao vrpce rendgenskog zračenja. Te vrpce klasificiraju se kao *K* zračenje, a nastaju kao posljedica sudara unutarnjih elektrona metala i elektrona oslobođenih zagrijavanjem žarne niti. Tada elektroni iz unutarnje ljuske prelaze u ljuske viših energija, a potom prelaze u ljuske niže energije emitirajući rendgensko zračenje.[7] Pređu li elektroni iz više ljuske u K ljusku tada se to zračenje naziva *K* zračenje, a dijeli se na K_α i K_β pri čemu se K_α može još podijeliti na $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ zračenja koja su bliske valne duljine. Kao najčešći izvor rendgenskog zračenja za primjenu određivanja struktura kristalnih uzoraka često se koriste bakar (za difrakciju u organskim kristalima)[19] i molibden (za difrakciju u anorganskim kristalima)[19] čiji je spektar emitiranog rendgenskog zračenja prikazan na slici 9, a njihova primjena razlikuje se zbog intenziteta specifičnih valnih duljina $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ zračenja.[20] Emitirano zračenje zatim se propušta kroz monokromator kako bi se propustilo zračenje samo određene valne duljine.



Slika 9. Emisijski spektar intenziteta rendgenskog zračenja metala u ovisnosti o različitim valnim duljinama, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[21]

Goniometar s nosačem uzorka

Zračenje željene valne duljine zatim dolazi do monokristala pri čemu može proći kroz njega, reflektirati se ili lomiti. Uzorak kristala postavljen je na tanko stakleno vlakno pričvršćeno na mjedenu iglu te smještenu na glavu goniometra. Goniometar se sastoji od 3 ili 4 kruga koji se odnose na 4 kuta koji definiraju odnose između kristala, upadne zrake i detektora, a označavaju se grčkim slovima 2θ, χ, ϕ i Ω (slika 10).[20]



Slika 10. Shema goniometra i goniometarske glave s držačem, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[20]

Detektor

Nasuprot izvora zračenja, u liniji nakon ispitivanog monokristalnog uzorka, nalazi se zaustavnik koji zaustavlja direktan snop rendgenskog zračenja. Time se sprječava da rendgensko zračenje, u odsutnosti monokristalnog uzorka ili njegovog nepravilnog smještavanja u snop zračenja, svojom snagom ne uništi detektor. Detektor se ne nalazi iza zaustavnika, ali radi mogućnosti zakretanja može zauzimati i druge položaje (2θ kut) što omogućava prikupljanje difraktiranog zračenja. Noviji difraktometri koriste CCD (eng. *charge-coupled device*) tehnologiju koja pretvara rendgensko zračenje u električni signal koji se šalje u daljnju računalnu obradu.[20]

2.4. Postupci kristalizacije

Metoda priprave kristala naziva se kristalizacija. Kristalizacija se može provoditi u plinovitoj, tekućoj ili čvrstoj fazi pri različitim uvjetima kao što su temperatura, vrsta otapala, koncentracija otopine iz koje tvar kristalizira, zatvorenost posude, dodatak strane tvari itd. Ovisno o tim kriterijima moguće je izolirati monokristale ili polikristale. Vrste metoda kristalizacije prikazane su u tablici 3.

.

Tablica 3. Shematski prikaz vrsta metoda kristalizacije, tablica preuzeta i prilagođena prema izvoru[1]

Kristalizacija	iz plinske faze	Sublimacija		
		Kemijska reakcija	transport tvari	
			razgradnja	
	iz tekuće faze	Taloženje (sustavi s više komponenata)	iz vodenih i drugih otopina (ϑ < 100°C)	na konstantnoj temperaturi
				promjenom temperature
			iz rastaljenih otopina (ϑ > 100°C)	
			u hidrotermalnim uvjetima	
			u posebnim uvjetima rasta	rast u gelu
				elektrokristalizacija
		Očvršćivanje u talinama (sustavi s jednom komponentom)		
	iz čvrste faze	Uzrokovan termičkom obradom ili difuzijskim procesima		

2.4.1. Kristalizacija iz plinske faze

Kristalizacija u plinskoj fazi najčešće se koristi kao metoda praćenja samog procesa kristalizacije ili za kristalizacije u kojima se koriste tvari visoke cijene.[1]

Vodeću ulogu u kristalizaciji iz plinske faze ima metoda sublimacije. Pod pojmom sublimacije smatra se fazni prijelaz iz krute u plinovitu fazu bez prijelaza u tekuće stanje.[22] Provodi se tako da se mala količina uzorka stavi u cijev koja je pod vakuumom. Naposljetku, jedinični kristal dobije se nakon što zagrijavani uzorak sublimira na stijenke cijevi. Da bi se dobili kristali što veće kvalitete, proces je potrebno provoditi sporo i s malom količinom početnog uzorka.[23] Prednost ovo metode jest to što su pripravljeni monokristali visoke čistoće. Kao glavni nedostatak ove metode može se navesti ograničenost korištenja metode zbog malog broja tvari koje se mogu podvrgnuti sublimaciji.

2.4.2. Kristalizacija iz tekuće faze

Tehnički složeniji postupak kristalizacije jest onaj iz tekuće faze. Postoje mnoge inačice izvedbe ove vrste kristalizacije, a razlog tomu jest to što ne kristaliziraju svi spojevi iz istog otapala, pri istim temperaturama ili postoji neka druga posebnost vezana uz sami proces nastanka monokristala neke tvari.

Kako se ova kristalizacija provodi iz tekuće faze, bitno je obratiti pozornost na otapalo koje se koristi za izolaciju kristala. Otapalo mora biti pročišćeno kako na kristalu ne bi nastala moguća onečišćenja. Također, određena tvar mora u isto vrijeme biti topljiva u otapalu, ali ne smije kemijski reagirati s tim istim tvarima.

Rast kristala taloženjem iz vodenih ili drugih otopina

Prva vrsta metoda rasta kristala taloženjem iz vodenih ili drugih otopina je pri konstantnoj temperaturi. Ove metode izvode se u zatvorenoj termostatiranoj posudi s miješalicom u kojoj se nalazi zasićena otopina neke tvari. Također, u posudi se nalazi kristalić tvari. Da bi se pokrenula kristalizacija tvari, potrebno je da otopina postane prezasićena. To se postiže ishlapljivanjem otapala podešavanjem struje zraka. Električna miješalica osigurava stalnu koncentraciju i postiže da je dotok tvari za kristalizaciju veći.[1]

Jedna od metoda koja se ubraja u prvu vrstu je metoda sporog hlapljenja. Ona se izvodi tako da se pripremljena otopina tvari prebaci u čistu posudu te se prekrije aluminijskom folijom ili staklenom pločicom na kojima su napravljeni otvori kroz koje otapalo izlazi iz posude. Velika prednost ove metode jest jednostavnost njene izvedbe, no postoje i mnogobrojni nedostatci kao što su srastanje kristala i njihovo sljepljivanje za stijenke posude.[23] Ovu metodu dobro je provoditi iz malene količine otopine i iz otopine u kojoj je tvar otopljena u hlapljivom otapalu.

Difuzija para metoda je koja se koristi pri stvaranju kristala male mase. Metoda se izvodi tako da se epruveta napuni otopinom tvari koja se želi kristalizirati. Ta epruveta smjesti se vertikalno u veću posudu u kojoj se nalazi drugo otapalo, a nakon toga se posuda dobro zatvori. Oba korištena otapala trebala bi se miješati. Isparavanjem otapala koje se nalazi u posudi i miješanjem njegovih para s otopinom u epruveti dolazi do smanjenja topljivosti tvari u epruveti pri čemu dolazi do kristalizacije.[23] Ono što se ne smije dogoditi pri izvođenju ove metode jest miješanje otopine tvari i drugog otapala.

Difuzija otapala ili tehnika nastajanja slojeva koristi se pri sintezi kristala malih masa koji su osjetljivi na vlagu ili na sam zrak. Metoda se izvodi na način da se u usku epruvetu ulije uzorak otopljene tvari, a potom se oprezno uzorak nadsloji drugim otapalom tako da tvori zaseban sloj iznad sloja otopine uzorka. Kristal će rasti na dodirnoj površini dva sloja zbog njegove slabije topljivosti u drugom otapalu. Da bi metoda bila uspješna, gustoća drugog otapala trebala bi biti manja od gustoće otopine tvari koju kristaliziramo.[23]

U drugu skupinu metoda taloženjem iz otopina ubrajamo one koje se događaju u uvjetima kontrolirane promjene temperature. Temperatura otopine kontrolira se termometrom, a postiže korištenjem grijalice ili hladila. Promjenom temperature reakcijske smjese, mijenja se topljivost tvari u otapalu, a samim time otopina postaje prezasićena. Ovakva metoda koristi se u laboratoriju i u industriji za pripravu tehnički važnih kristala.[1]

Metoda u kojoj se kontrolira temperatura je metoda polaganog hlađenja. Ova metoda koristi se kod tvari čija je topljivost manja pri nižim temperaturama. Najprije se tvar otopi u otapalu uz zagrijavanje do vrenja, a potom se premjesti u čistu posudu koja se zatim stavi u posudu s vrućom vodom. Tako pripremljena aparatura ostavi se stajati određeno vrijeme. Time se postiže polagano hlađenje reakcijske smjese i spori rast monokristala. Drugi način izvedbe jest da se pripremi otopina neke tvari, otopina se premjesti u čistu posudu, a posuda se stavi u kutiju od stiropora. Cijela aparatura se potom premjesti u hladnjak te se pusti stajati neko vrijeme.[23]

Također, korištena metoda jest metoda koja kombinira polagano hlapljenje otapala i polagano hlađenje reakcijske smjese. Ta metoda najčešće se koristi kada su u reakcijskoj smjesi, u kojoj se kristalizacija zbiva, pomiješana od dva do četiri otapala. Metoda nije toliko precizna zbog složenosti reakcijskog sustava.[23]

Posebna metoda jest metoda konvekcije. Bit ove metode jest lokalnim zagrijavanjem jednog dijela posude stvoriti u njoj temperaturni gradijent. Tvar će biti topljivija u toplijem dijelu posude i tamo će otopina biti zasićenija. Tvar se strujanjem otopine prenosi u hladniji dio posude gdje se događa njena kristalizacija. Bitno je da zagrijavanje reakcijske posude ne bude prejako zbog toga što se proces nukleacije može događati ubrzano i tada neće nastajati monokristal.[23]

Rast kristala taloženjem iz rastaljenih otopina

Rast iz rastaljenih otopina ili rast iz fluksa metoda je priprave kristala koja se odvija hlađenjem iz otopine više temperature i iz anorganskog otapala kao što su kalijev fluorid, litijev klorid,

borov(III) oksid i sl. Metoda je usporediva s rastom kristala pri kontroliranoj temperaturi, u ovome slučaju pri kontroliranom hlađenju.[1]

Rast kristala taloženjem u hidrotermalnim uvjetima

Kristalizacija u hidrotermalnim uvjetima podrazumijeva rast kristala pod uvjetima visokog tlaka i visoke temperature u posebnoj aparaturi koja se naziva autoklav. Ova vrsta metode koristi se za umjetnu proizvodnju kvarca.[23]

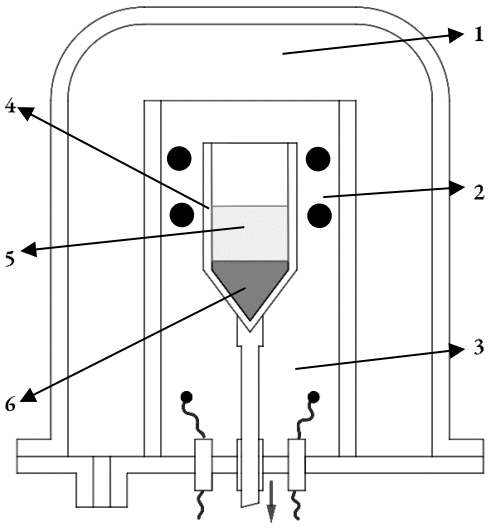
Rast kristala taloženjem u posebnim uvjetima

Provođenjem kristalizacije u posebnim uvjetima prezasićena otopina postiže se transportom tvari pomoću kemijske reakcije ili bez nje. Pod posebne uvjete ubraja se rast kristala u gelu ili uz pomoć elektrolize (tzv. elektrokristalizacija). Zbog toga što se prezasićenost postiže sporo, sam kristalizacijski proces je spor.[23]

Rast kristala očvršćivanjem u talinama

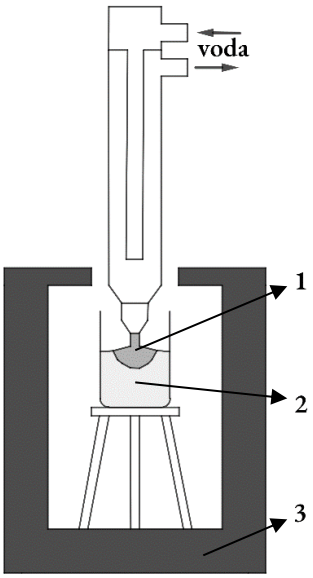
Metode kristalizacije iz talina su brze metode, vrlo raširene i u istraživačkom radu i u proizvodnji. Temelje se na taljenu uzorka i njegovoj kristalizaciji u vakuumu ili inertnoj atmosferi. Postoje mnoge metode koje se temelje na rastu kristala iz talina, a neke od njih opisane su u nastavku.[1]

Bridgman-Stockbargerova metoda u kojoj se talina kristalizirajuće tvari nalazi u evakuiranoj posudi koja se kreće prema hladnijem dijelu peći i samim time potiče kristalizaciju. Aparatura potrebna za ovu metodu prikazana je na slici 11. Konusni završetak posude, odgovarajući temperaturni gradijent te prilagođena brzina pomicanja posude osiguravaju nastajanje monokristala.[1]



Slika 11. Uređaj za kristalizaciju prema Bridgman-Stockbargerovoj metodi. Dijelovi uređaja su: evakuirani prostor, 1; vrući dio peći, 2; hladniji dio peći, 3; posuda, 4; talina, 5; kristal, 6; slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[1]

Kyropoulosova metoda izvodi se tako da se mala jezgra tvari uranja u talinu tvari koja je smještena u lončiću na temperaturi neznatno višoj od tališta. Tijekom procesa, temperaturni gradijent stvara se tako da se nosač jezgre hladi vodom. Aparatura koja se koristi u Kyropoulosovoj metodi prikazana je na slici 12. Metoda se koristi za pripravu velikih kristala halogenida alkalijskih metala.[1]



Slika 12. Uređaj za kristalizaciju prema Kyropoulosovoj metodi. Dijelovi uređaja su: jezgra kristala, 1; talina, 2; peć, 3; slika preuzeta i prilagođena prema izvoru [1]

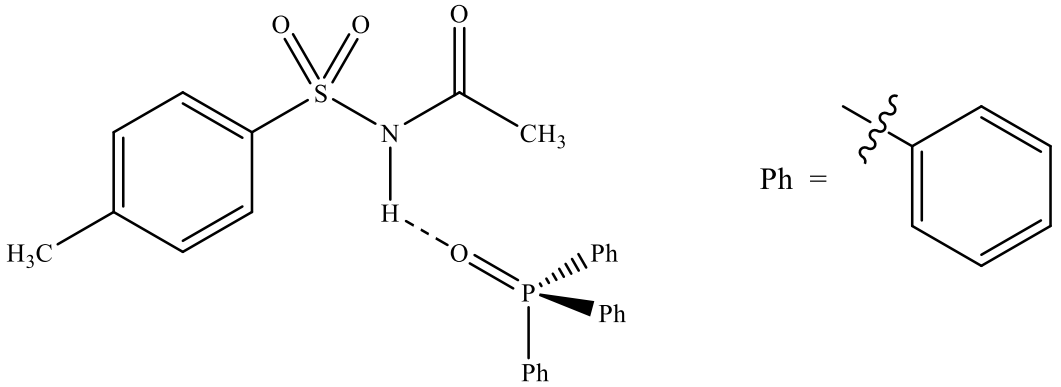
2.5. Metode prevođenja polikristala u monokristale

Prethodno opisanim metodama mogu se dobiti pretežno monokristali bez nedostataka, no uvijek postoji mogućnost onečišćenja kristala, deformacije uzrokovane nepravilnim rastom kristala te nastanka polikristala.

Ponavljanje sinteze, kako bi se dobili idealni kristali, iziskuje dodatno vrijeme te dodatnu potrošnju tvari. Kako bi se izbjegli novi troškovi, koriste se metode kojima se nastali nepravilni kristali raznim procesima prevodi u monokristale bez defekata (točnije, sa što manjom količinom defekata). Te metode ubrajaju se u metode kristalizacije iz čvrste tvari, a neke od njih su prekristalizacija i kokristalizacija.

Uoči li se površinsko onečišćenje nekog kristala te bi se to onečišćenje moglo nalaziti i u unutrašnjosti kristala, tada je dobra metoda pročišćavanja prekristalizacija. Ona se temelji na različitoj topljivosti čvrste tvari u određenom otapalu pri sobnoj te povišenoj temperaturi. Prekristalizacija se provodi tako da se određena količina čvrste tvari otopi zagrijavanjem u malenoj količini određenog otapala kako bi se dobila prezasićena otopina. Zagrijavanjem se čvrsta tvar otapa u otapalu, a nečistoće ostaju u čvrstom stanju. Filtracijom vruće otopine kroz naborani filtar papir nečistoće zaostaju na filtar papiru, a matičnica s otopljenom tvari se skuplja u posudu. Bitno je naglasiti da je lijevak potrebno zagrijati kako prolaskom matičnice ne bi došlo do naglog hlađenja matičnice i samim time kristalizacije na filtar papiru ili samom lijevku. Posuda s matičnicom se zatim hladi pri čemu kristalizira otopljena tvar. Ponekad je topljivost čvrste tvari i njenog onečišćenja slična pa se čistoća dobivenih kristala poboljšava ponavljanjem postupka prekristalizacije koji se naziva rekristalizacija.[24]

Ponekad je teško uzgojiti idealan organski monokristal. Uočeno je da organske tvari kvalitetno kristaliziraju dodatkom određene tvari koja to poboljšava, a jedna od njih je trifenilfosfin oksid (TPPO) koji se koristi za kristalizaciju molekula koje su proton donori. Sam proces naziva se kokristalizacija, a definira se kao proces stvaranja kristala u kojima je prisutno više različitih međumolekulskih interakcija. TPPO je dobar proton akceptor te se preko kisikovog atoma stvara jaka vodikova veza (slika 13) koja utječe na brzinu kristalizacije te veličinu i oblik nastalog kristala. Prisutnost TPPO utječe na svojstva samog kristala pa se mogu uočiti razlike u vrelištima te različiti pomaci u analizi nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR) i infracrvenom spektroskopijom (IR).[25]



Slika 13. Stvaranje vodikove veze između molekule TPPO i N-etil-p-toluensulfonamida, slika preuzeta i prilagođena prema izvoru[24]

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. R. Podhorsky (glavni urednik), *Tehnička enciklopedija VII Ke-Međ*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1980, str. 355−364, 370−380.
2. A. G. Jones, *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002, str. 137−167.
3. J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, *Measurement of crystal growth and nukleation rates*, IChemE, Rugby, 2002, str. 12−16.
4. S. Vedantam, V. V Ranade, *Sadhana* **38** (2013) 1287−1337.
5. J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 181−284.
6. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34004 (datum pristupa 17. svibnja 2022.)
7. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 702−705.
8. https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Bravaisova+re%C5%A1etka (datum pristupa 20. svibnja 2022.)
9. https://chem.libretexts.org/Courses/College_of_Marin/CHEM_114%3A_Introductory_Chemistry/12%3A_Liquids%2C_Solids%2C_and_Intermolecular_Forces/12.07%3A_Types_of_Crystalline_Solids-_Molecular%2C_Ionic%2C_and_Atomic (datum pristupa 18. svibnja 2022.)
10. G. G. Hall, *Molecular Solid State Physics*, Springer Berlin, Heidelberg, 1991, str. 38−55.
11. https://www.geologyin.com/2019/10/crystal-habits-and-forms.html (datum pristupa 19. svibnja 2022.)
12. I. Halapir, *Mehanizmi dolomitizacije i struktura dolomita*, Završni rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 11.
13. A. Tonejc, *Fizika nanomaterijala*, skripta za internu uporabu na kolegiju Fizika nanomaterijala na Fizičkom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Zagreb, 2011, str. 40−56.
14. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=14184 (datum pristupa 19. svibnja 2022.)

15. https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search_by_id&id=f1dmWhg%25253D (datum pristupa 13. travnja 2022.)
16. W. C. Röntgen, *Nature* **53** (1896) 274-276.
17. https://www.diamond.ac.uk/industry/Industry-News/Latest-News/Synchrotron-Industry-News-Crystallography.html (datum pristupa 13. travnja 2022.)
18. https://www.youtube.com/watch?v=a-jE7BM902Q (datum pristupa 9. lipnja 2022.)
19. https://www.purdue.edu/research/dimensions/x-ray-facility-adds-two-new-instruments/ (datum pristupa 5. lipnja 2022.)
20. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html (datum pristupa 14. travnja 2022.)
21. https://www.researchgate.net/figure/Figure-A1-Distribution-of-X-rays-by-wavelength-for-X-rays-from-a-molybdenum-target_fig57_274713161 (datum pristupa 14. travnja 2022.)
22. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=58580 (datum pristupa 4. svibnja 2022.)
23. H. L. Bhat, *Introduction to crystal growth, principles and practise*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015, str. 111–255.
24. N. Cindro, Đ. Škalamera, I. Biljan, A. Ramić, Ž. Car, V. Petrović Peroković, *Praktikum organske kemije I i II*, skripta za internu uporabu na kolegiju Praktikum organske kemije na Kemijskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Zagreb, 2021, str. 42−44.
25. M. C. Etter, P. W. Baures, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 639−640.