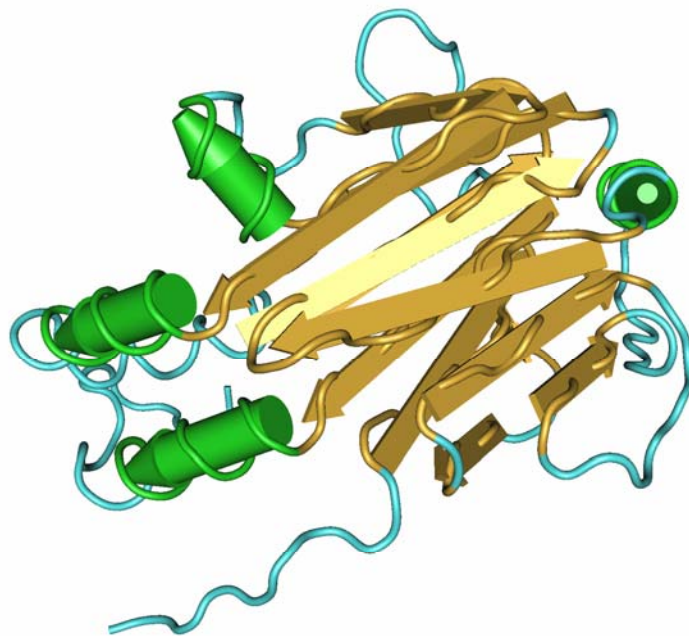


Grada tvari*

Petar Pervan, Institut za fiziku



Crystal Structure Of A Phosphorylated Smad
Izvor: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Structure>

* draft verzija, nije za javnu distribuciju

Sadržaj

Uvod

Stanja tvari

Fazni dijagram

Kristalna građa tvari

Površine kristalnih tvari

Meka tvar

Nano-strukturirani materijali

Uvod

Osnovno svojstvo velike većine tvari koju poznajemo¹ je da ima *masu* koja, ovisno o gustoći, zauzima različiti *prostor*, da se sastoji od *atoma* i da se u konačnici može *pretvoriti u energiju*.

Činjenica da se tvari sastoje od atoma čini se toliko fundamentalnom u razumijevanju njenih svojstava i stanja da je Richard Feynman, američki nobelovac (1918-1988) u svojoj knjizi *Šest lakih komada* postavio pitanje “Kada bi u nekoj kataklizmi sve znanje bilo uništeno i kada bi budućim generacijama mogli ostaviti samo jednu rečenicu; koja bi to rečenica s najmanje riječi u sebi sadržavala najviše informacija. Feynman je ustvrdio da bi to bila *atomistička hipoteza* – da je sva tvar sačinjena od atoma. To je vrlo smiona ali istinita tvrdnja. Naime, znamo da atomi nisu najmanje čestice u svemiru. Međutim, atomi jesu najmanje čestice kemijskih elemenata i kao takve suštinske su za razumijevanje svojstava tvari.

Struktura tvari neodvojivo je povezana od njenih elektronskih, magnetskih, optičkih svojstava. Ipak, u ovom tekstu neće biti govora o tim aspektima koliko god je teško govoriti o građi odvojeno od njenih fizikalnih svojstava².

¹ U svemiru postoje stanja tvari koja čija nam svostva još nisu poznata – tamna tvar npr.

² Cjelovitiji prikaz struktura tvari koji uključuje ukupnosti međudjelovanja s okolinom možete naći u

Tvari se ovisno od veza koje atomi međusobno ostvaruju pojavljuju u nekoliko različitih stanja. U jednostavnoj slici tvari se pojavljuju u tri stanja ili forme: *čvrstoj, tekućoj i plinovitoj*. Ta stanja nazivamo agregatnim stanjima ili fazama. Tako voda može postojati u obliku čvrste vode-leđa, tekuće vode i plinovite vode ili vodene pare, ovisno o temperaturi i tlaku. Pored ovih stanja tvari poznato je da pod određenim uvjetima tvar može preći u stanje *plazme*. Međutim čini se da je slika o mogućim stanjima tvari ipak nešto bogatija nego što je prethodno opisana. Tvari s kojima se susrećemo svakodnevno kao što su krema za lice, majoneza, pasta za zube teško se mogu uklopiti u jednostavnu sliku tri agregatna stanja.

Kada atomi stvaraju kompliciranije gradbene elemente tvari (npr. proteini) i raznolikost mogućih struktura koje mogu nastati enormno raste. Ali, porast kompleksnosti struktura ogleđa se i u novim funkcionalnostima koje te tvari mogu imati.

U našem, makroskopskom svijetu, detalji građe tvari ne ovise o njenoj veličini. Međutim, kada se veličina tvari počne približavati veličinama koje su sumjerljive s veličinom atoma (0.1 – 10 nm) tada njena građa postaje funkcija veličine. Istovremeno,

knjizi:” Svemir kao slagalica” A. Šiber, Školska knjiga, Zagreb, 2005.

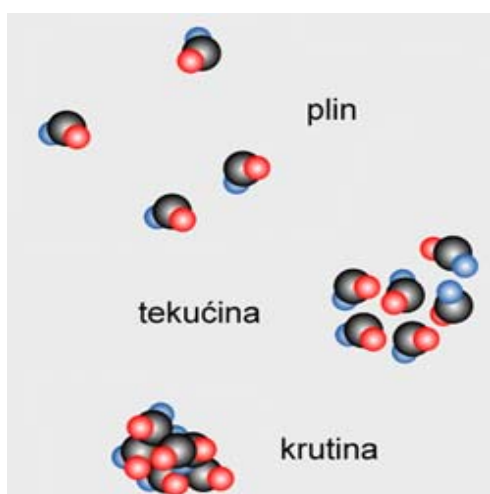
oblik i veličina diktiraju ostala fizikalna svojstva. Tu se suočavamo s jednim potpuno novim konceptom - da fizikalna svojstva tvari ovise o njevoj veličini.

Zbog toga je u ovom tekstu poseban naglasak dan na građu tvari s kojima se rijetko

susrećemo u obrazovnim tekstovima ali su nezaobilazni u razumijevanju moderne znanosti i tehnologije. Radi se o *površinama kristalnih tvari, mekoj tvari i nano-strukturiranoj tvari.*

Stanja tvari

Ne postoji jasno slaganje oko broja agregatnih stanja u kojima se tvar može naći. Za početak zadovoljit ćemo se jednostavnom slikom u kojoj se tvar može naći u tri agregatna stanja (faze): *plinovitaj*, *tekućoj* i *krutoj*. Faze opisuju *fizikalno* stanje tvari u kojoj se nalaze. Naime,



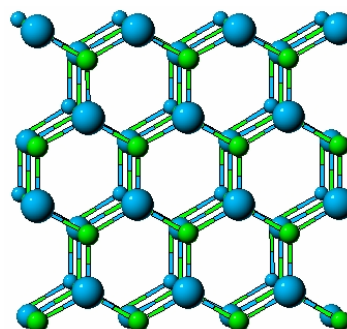
promjenom faze ne dolazi do kemijske promjene tvari. Dodavanjem ili odvođenjem energije tvari mogu prelaziti iz jedne faze u drugu. Tako, u pravilu, povećanjem temperature tvari se pomiču u fazu u kojoj su atomi (molekule) koji je sačinjavaju slobodniji.

Kruta faza

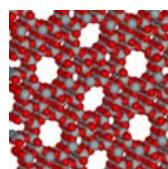
Za tijela u krutoj fazi kažemo da su čvrsta u smislu da se opiru promjeni oblika. Općenito tvari u krutoj fazi su karakterizirane svojstvima da imaju određeni *oblik* i *obujam*.

U čvrstim tijelima je međuatomska udaljenost reda veličine samih atoma, od 0.1 do 0.5 nm. Kada su atomi u tvari raspoređeni tako da se neka minimalna strukturalna organizacija atoma

periodično ponavlja kažemo da tvar ima kristalnu strukturu. Atomi u krutoj tvari titraju oko ravnotežnih položaja na način da se amplituda oscilacija povećava s povećanjem temperature. Ali, s povećanjem temperature se



istovremeno povećava i prosječna udaljenost između atoma što rezultira ukupnim povećanjem obujma tvari. Međuatomska udaljenost u tvari može mijenjati i promjenom tlaka. Te promjene su vrlo male budući da odbojne sile između atoma nakon neke udaljenosti eksponencijalno rastu.



Koliki prostor zauzimaju tvari?

Obujam tijela se definira kao prostor koji tijelo zauzima. Kada tijelo ima jednostavan geometrijski oblik obujam se može izračunati. U slučaju da tijelo nema jednostavan oblik, kao što su šupljikava tijela, obujam može izmjeriti mjereći obujam vode koju istisne tijelo uronjeno u nju. Ali, što ako su šupljine u tijelu tako male da ne dozvoljavaju prolazak vode, kao što je slučaj kod nekih *zeolita* – tijelo će istisnuti više vode od pripadajućeg mu obujma. Možemo reći da će tijelo zauzeti prostor ovisno o svojstvima i karakterističnoj veličini tvari koje ga okružuje.

Tekuća faza

Za tijela u tekućoj fazi kažemo da su karakterizirana svojstvima da imaju određeni *obujam* ali ne i *oblik*. Iz iskustva znamo da tekućine nemaju stalan oblik nego poprimaju oblik posude u kojoj se nalazi. Tzv. *slobodna površina* formira se pod utjecajem gravitacijske sile i napetosti površine. U velikoj većini slučajeva napetost površine igra malu ulogu pa je slobodna površina tekućina u pravilu okomita na smjer gravitacijske sile. U bestežinskom stanju oblik tekućina je određen samo napetošću površine pa zbog razloga minimiziranja energije ima oblik kugle.



Međuatomska udaljenost u tekućoj fazi je obično veća nego u krutoj fazi ali je još uvijek približno jednaka veličini atoma. Zbog toga je obujam tekućina stalan. Međutim upravo povećana udaljenost između atoma (molekula) u odnosu na čvrsta tijela daje tekućinama svojstvo promjenjivog oblika. Kao i kod krute faze primjena tlaka dovest će samo do vrlo malih promjena u obujmu tekućine pa se obično kaže da su tekućine nestlačive.

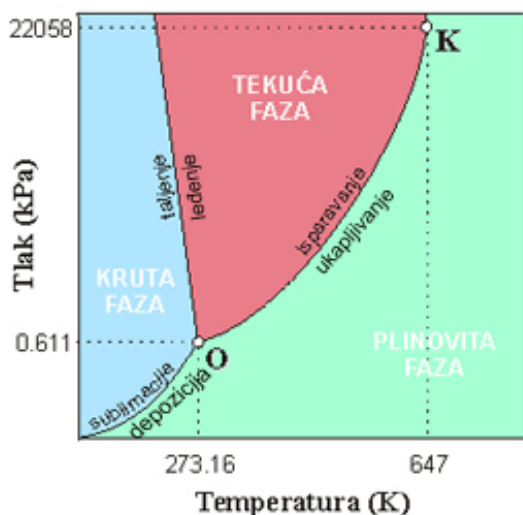
Plinovita faza

Za tijela u plinovitoj fazi kažemo da su karakterizirana svojstvima da nemaju niti određeni *obujam* niti *oblik*. U plinovima su srednje udaljenosti između atoma (molekula) puno veći od onih u tekućinama ili krutinama tako da se može reći da su atomi u plinovitoj fazi međusobno neovisni pa se gibaju gotovo slobodno u vremenu između međusobnih sudara ili sudara sa stjenkama posude u kojoj se nalazi.

Agregatno stanje tanje tvari određeno je relativnom *udaljenošću* atoma i molekula od koje je tvar sačinjena i *jakošću* njihovog međudjelovanja.

Fazni dijagram

Fazni dijagram sadrži ključnu informaciju o stanju tvari za određenu temperaturu i tlak.



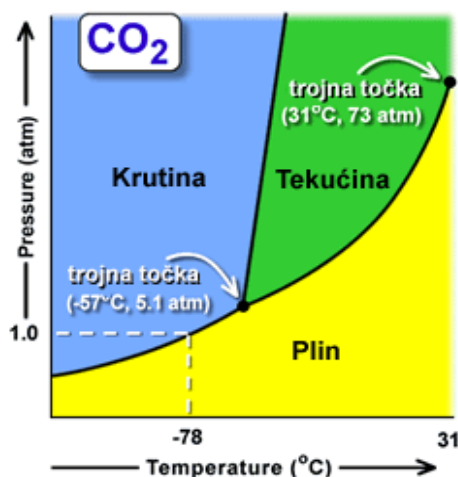
preuzeto s: www.ktf-split.hr/periodni/abc/f.html

Naime, faznim dijagramom ili dijagramom agregatnih stanja prikazuju se *ravnotežna stanja* tvari koja se uspostavljaju pri određenim uvjetima tlaka i temperature. Krivulje u dijagramu razdvajaju ravnotežna stanja dviju faza. Točka u kojoj se sastaju sve krivulje (opisuje uvjete koegzistencije sve tri faze) naziva se *trojna točka*. *Isparavanje* opisuje prelazak iz tekuće u plinovitu fazu, *taljenje* prijelaz iz krute u tekuću a *sublimacija* iz krute u plinovitu. Na sličan način *ukapljivanje* ili *kondenzacija* opisuje prijelaz iz plinovite u tekuću, *smrzavanje* iz tekuće u krutu te *depozicija* iz plinovite u krutu fazu. Fazni dijagram jasno pokazuje da se promjena agregatnog stanja u nekim uvjetima može postići promjenom temperature ili promjenom tlaka. Za nas je vrlo često najintuitivnija promjena agregatnih stanja zagrijavanjem odnosno hlađenjem (taljenje, isparavanje, ukapljivanje). Primijetite npr. da se tekućina može prevesti u plinovitu fazu zagrijavanjem ali i snižavanjem tlaka.

Za svaku temperaturu postoji određeni tlak ispod kojeg kruta ili tekuća faza prelazi u paru. Taj tlak se zove *tlak para*. Ovu činjenicu

treba imati u vidu npr. ako u nekom prostoru želimo stvoriti vakuum. Maksimalni vakuum neće biti određen moći vakuumskih pumpi nego najvišim tlakom para materijala «A» kojeg koristimo. Ako pumpanjem smanjimo tlak ispod tlaka para p_A materijal A će početi isparavati onemogućavajući tako postizanje tlaka manjeg od p_A .

Fazni dijagram također pokazuje da se tlačenjem plinovite faze tvar može prevesti u plinovitu ili krutu fazu, ovisno o temperaturi. To je istina sve do kritične temperature K (*kritična točka*). Iznad temperature kritične točke plinovita faza se ni za jedan tlak para ne može prevesti u tekuću fazu. To znači da je energija atoma ili molekula na tim temperaturama veća od njihovih privlačnih sila koje ih drže na malim udaljenostima u tekućoj i krutoj fazi. Kritična temperatura je očito različita za različite tvari jer je jakost međuatomske privlačne sile različita. Što je ta međuatomska veza jača to će i kritična temperatura biti veća. Kritična temperatura vode je 647.3 K (374.3 °C) a ugljičnog dioksida samo 304.1 K (31.1 °C).



Primijetite da pri atmosferskom tlaku ugljični dioksid nikada (ni na jednoj temperaturi) ne može biti u tekućem stanju. Trojna točka ukazuje da se tekući ugljični dioksid može dobiti samo pri tlakovima većim od 5.1 atm. Na temperaturi od -78 °C CO₂ sublimira. To je

razlog zašto je kruti ugljični dioksid poznat kao «suhi led». Naime, CO₂ led se nikada ne topi u tekuću fazu nego kroz sublimaciju direktno prelazi u plinovitu fazu.

Fazni dijagram ipak ne pokazuje jednu važnu fizikalnu činjenicu: da bi prešli iz jedne faze u drugu u smjeru povećanja temperature (sublimacija, topljenje, isparavanje) potrebno je tvari dati dodatnu energiju koja neće dovesti do promjene temperature. Drugim riječima, vodi na 100 °C potrebno je dati dodatnu količinu energije Q da bi prešla u plinovitu fazu (paru) temperature 100 °C. Na sličan način, prilikom ukapljivanja para na 100 °C otpušta energiju prilikom prelaska u tekuću fazu na istoj temperaturi (100 °C). Energije koju sistem prima ili otpušta prilikom promjene faze se općenito zove *energija faznog prijelaza* ili *latentna toplina*. Na sličan način ako se promjena faze ostvaruje promjenom tlaka potrebno je npr. izvršiti dodatni rad povećanjem tlaka da bi se para na nekoj temperaturi T prevela u tekuću fazu na istoj temperaturi.



Na internetu se mogu naći vrlo poučne interaktivne simulacije koje slikovito ukazuju na efekt primanja/otpuštanja latentne topline prilikom promjene agregatnog stanja tvari³

Promjena agregatnog stanja je samo jedan od slučaja faznih prijelaza. Jedan od najpoznatijih faznih prijelaza je onaj prilikom kojeg tvar prelazi iz stanja normalnog vodiča u stanje supravodljivosti. Iako su ti fazni prijelazi

koji opisuju promjenu agregatnih stanja i promjenu vodljivosti materijala suštinski različiti oni imaju jednu zajedničku karakteristiku. Prijelaz iz jedne u drugu fazu popraćen je primanjem ili otpuštanjem latentne topline a da se istovremeno ne mijenja temperatura tvari. Takav fazni prijelaz se zove *fazni prijelaz prve vrste*. Za ovakve fazne prijelaze je svojstveno također da prilikom faznog prijelaza dvije faze koegzistiraju jer je nemoguće trenutačno prenijeti na tvar velike količine energije potrebne za sveukupnu promjenu faze. Neki fazni prijelazi kao npr. prijelaz iz nemagnetskog u feromagnetsko stanje nisu popraćeni prijenosom topline pa takve prijelaze nazivamo *fazni prijelaz druge vrste*.

Znojenje ljudi pri povišenim temperaturama ima za funkciju regulacije (snižavanja) tjelesne temperature. Isparavanjem vode s površine tijela, voda odnosi i značajne količine energije



(latentna toplina). Na sličan način možemo sniziti temperaturu tekućine u boci tako da je omotamo vlažnom tkaninom i izložimo vrelom suncu!

Međutim, zbog latentne topline nam je mnogo toplije za vrijeme ljetnih vrućina kada je relativna vlaga zraka velika. Vodena para iz zraka se ukapljuje (kondenzira) na našoj, relativno hladnijoj, koži i tom prilikom otpušta latentnu toplinu što izaziva povećanje tjelesne temperature.

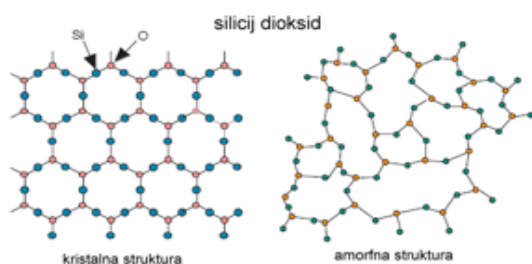
Na kraju treba napomenuti da je jasno razlikovanje stanja tvari više naša idealizacija nego realnost. Vrlo često su tvari u stanjima koja je vrlo teško jasno definirati. Koliko god izgledalo čudno, u znanstvenim krugovima se još vode rasprave je li staklo kruta tvar ili tekućina. Naime, nekada je gotovo nemoguće razlikovati kruto stanje od tekućeg stanja tekućina vrlo visoke viskoznosti.

³<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/PhaseChanges/PhaseDiagram.html>

Kondenzirana tvar

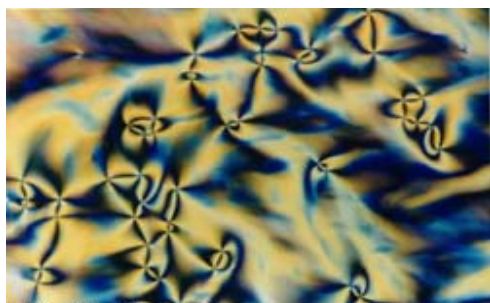
Jednostavna usporedba stanja tvari pokazala bi da čvrsta i tekuća faza imaju mnogo zajedničkih svojstava koja ih razlikuju od plinovite faze. U obje faze je međuatomska udaljenost mala i usporediva s veličinom samih atoma. Zato se tekućina i čvrsta tvar jednim imenom nazivaju – *kondenzirana tvar*.

Građe čvrstih tvari se razlikuju u tome što neke imaju uređenje atoma dugog dosega (stanje *kristalne strukture*) dok kod nekih to uređenje ili ne postoji ili postoji na udaljenostima malog dosega (*amorfna struktura*).



Svi metali u krutoj fazi formiraju neku od kristalnih struktura. Međutim brzim hlađenjem tekuće faze metala mogu se formirati *amorfne strukture*. Stakla i keramike su tipične čvrste tvari amorfne strukture.

Za tekućine je s druge strane uobičajeno kratko-dosežno uređenje kao kod amorfne građe ali kod nekih tekućina moguće je ostvariti i kristalnu fazu pa govorimo o *tekućim kristalima*.



tekući kristal

Je li staklo tekućina ili krutina?

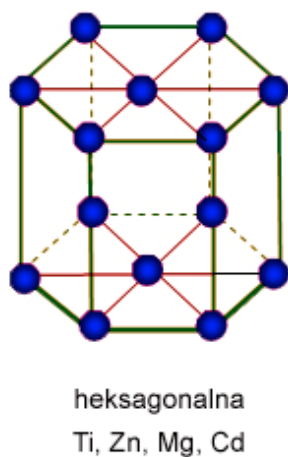
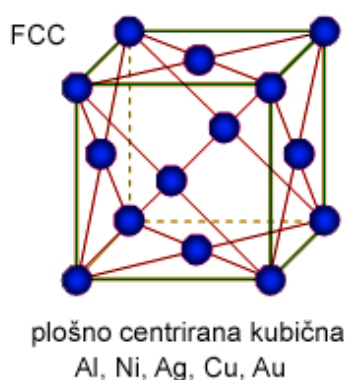
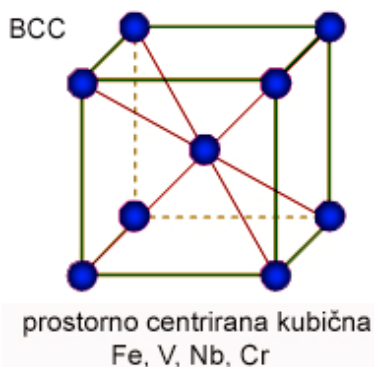
Amorfna struktura stakla više odgovara stanju tekućine nego kristalne tvari. Ako je staklo tekućina ekstremno visoke viskoznosti onda bi staklo trebalo teći. Istina, vrlo polako, s nezamjetnim pomacima na vrlo velikim vremenskim skalama. Proučavanjem strukture stakala iz srednjeg vijeka nije se moglo utvrditi nikakva osnova za pretpostavku da staklo teče. Staklo nastaje tako da se tekuća faza hladi. Zbog brzog hlađenja tvar postaje kruta ali nikada ne dođe do kristalizacije. Međutim, prelazak iz tekuće faze u amorfnu formu krutog stanja nije popraćen otpuštanjem latentne topline što je karakteristika faznog prijelaza prve vrste, odnosno karakteristika promjene agregatnog stanja.

Kristalna građa

Kristalna forma kondenzirane tvari je karakteristična po dugodosežnom uređenju atoma (molekula) a opisana je pomoću kristalne rešetke. Najmanji dio kristalne rešetke koji se ponavlja u svim smjerovima je *primitivna jedinična ćelija*. Svaki kemijski element, sukladno svojoj elektronskoj građi kristalizira u jednoj od četrnaest kristalnih struktura (*kubične, tetragonske, rompske, trigonske, monoklinske, triklinske i heksagonske*)⁴. Tako svi plemeniti metali srebro, bakar i zlato formiraju *plošno centriranu kubičnu* kristalnu rešetku dok prijelazni metali kao željezo, vanadij i krom tvore *prostorno centriranu kubičnu* rešetku (vidi sliku). Neke tvari mogu imati više različitih kristalnih struktura (alotropne modifikacije). Tako npr. ugljik može biti u formi grafita ili dijamanta.

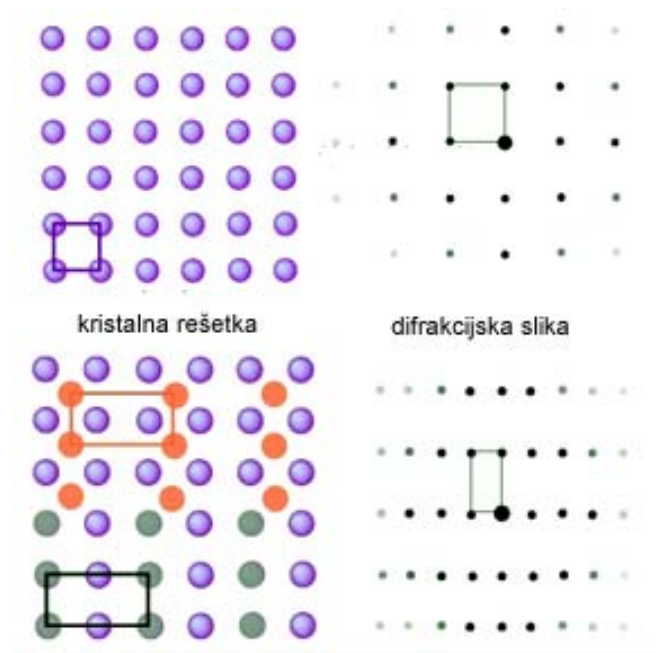
⁴ Ivan Filipović i Stjepan Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1973

Kristalografija



Efekt difrakcija svjetlosti na periodičnim strukturama (optičkim rešetkama) je u temelju *kristalografije*, znanosti koja je “odgovorna” za gotovo sve naše znanje o kristalnoj građi tvari. Difrakcija rendgenskim zrakama, neutronima i elektronima su temeljne tehnike koje nam na principima ogiba daju informacije o prostornom uređenju atoma u kristalnoj rešetci tvari.

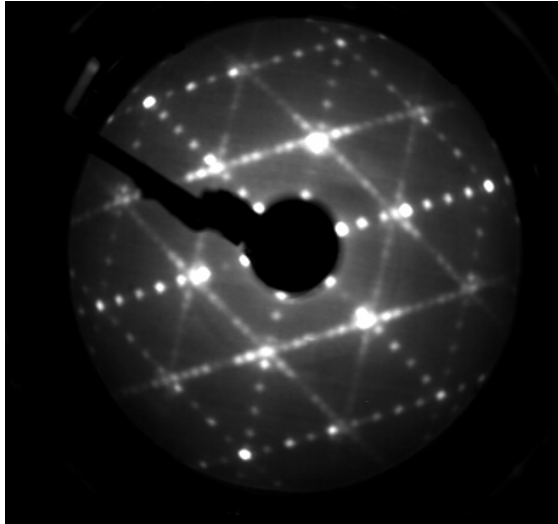
Slika dolje pokazuje primjer dvodimenzionalne kristalne rešetke i odgovarajuće difrakcijske slike iz koje se vidi da postoji jasna veza među njima. Kako izgledaju difrakcijske slike jednodimenzionalne i dvodimenzionalne periodične rešetke možete vidjeti u radionici e-škole⁵



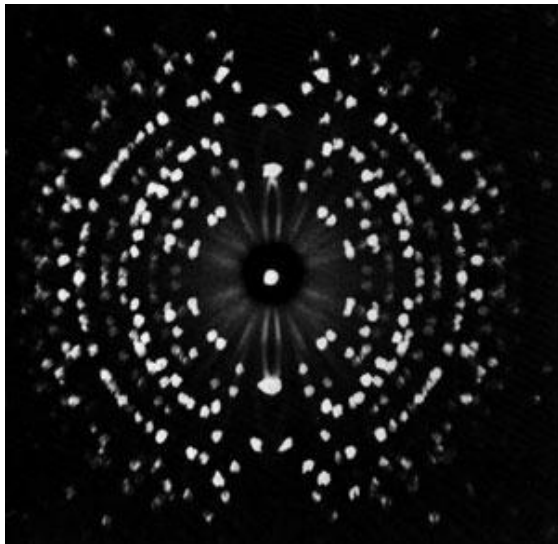
U nekim slučajevima iz difrakcijske slike se direktno može «očitati» struktura kristalne rešetke. Ipak, veza strukture tvari i difrakcijske slike nije uvijek jednoznačna. Usprkos tome, značajne informacije o građi tvari mogu se dobiti upravo iz difrakcijskih mjerenja. Jedna od bitnih informacija koju difrakcijske slike daju je – *simetrija*: Ako

⁵ http://eskola.hfd.hr/kucni_eks/ke-14/difrakcija.htm

difrakcijska slika ima kvadratnu simetriju onda i kristalna struktura mora imati istu simetriju – kvadratnu. Bez obzira na bogatu difrakcijsku strukturu slika dolje jasno ukazuje da tvar na kojoj je dobivena difrakcijska slika (silicij karbid – SiC) ima heksagonsku strukturu, tj. da atomi silicija i ugljika u SiC čine kristalnu rešetku heksagonske simetrije.



Očitavanje građe i simetrije iz difrakcijskih slika trodimenzionalnih kristala je kompliciranije, kao što to slika monokristala aluminijsa sugerira.

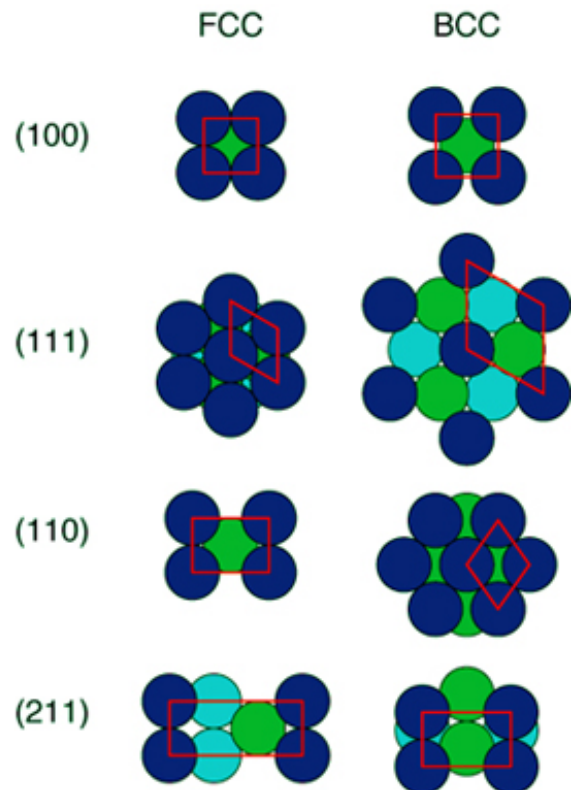


Površine

Površine čine važan sastavni dio svake tvari konačnih dimenzija. Kod kristala površina označava mjesto prestanka trodimenzionalne periodičnosti. Nagli prekid 3D simetrije

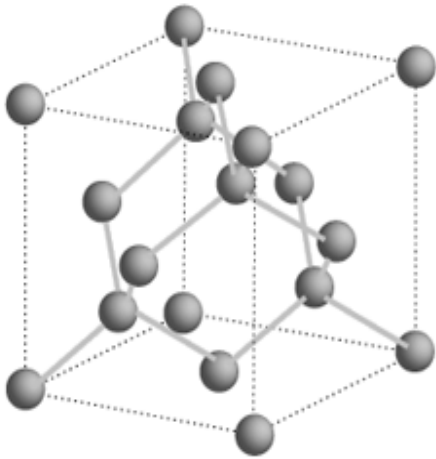
dovodi do toga da površina može imati i neka svojstva koja nisu svojstvena za sam kristal (npr. površina silicijevog kristala može biti metalnog karaktera dok je nedopirani kristal uvijek poluvodič).

Građu površine nekog kristala najlakše možemo zamisliti tako da kristal prelomimo uzduž kristalnih osi visoke simetrije. Slika dolje pokazuje raspored atoma na površinama BCC i FCC kristala koji su prelomljeni uzduž različitih kristalografskih smjerova.

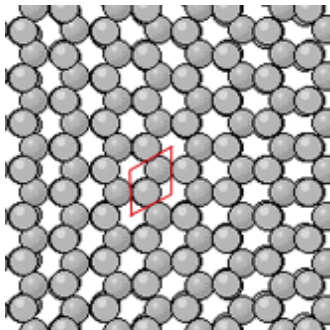


Iz slike se jasno vidi da građe površina istog kristala mogu biti bitno različite. Ako usporedimo (100) i (111) površine FCC kristala onda uočavamo da (100) površina ima kvadratnu a (111) heksagonalnu simetriju. Također možemo lako vidjeti da je (111) površina gušće pakirana atomima nego (100) ili (110) površina.

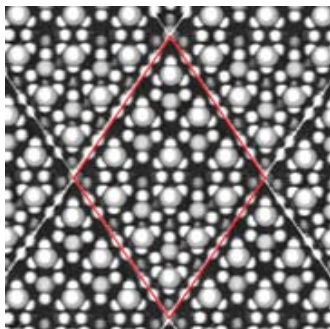
Međutim, atomi na površini ne moraju uvijek imati isti raspored kao i atomi u samom kristalu. Zbog narušene 3D simetrije i nezasićenih kemijskih veza na površini može doći do napetosti koje dovode do pomicanja atoma i izazivanja tzv. rekonstrukcije površine. Jedna od «najslavnijih» rekonstrukcija površine je ona silicija. Silicij kristalizira na isti način kao i dijamant.



Kada se kristal prelomi tako da završava s (111) kristalografskom površinom ona bi trebala izgledati kao na slici dolje.

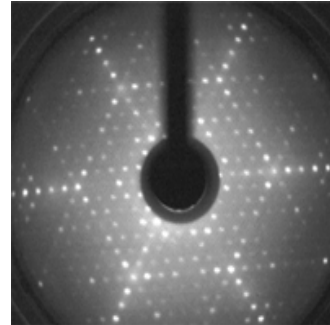


Crvenom linijom je označena površinska jedinična ćelija koja sadržava dva atoma, jedan atom iz površinskog sloja i jedan iz sloja ispod njega. Međutim, ovakva površina je nestabilna i atomi na ovoj površini prolaze masivnu rekonstrukciju. Ona je poznata kao 7×7 rekonstrukcija a ova oznaka ukazuje da površinsku jediničnu ćeliju čini 49 ! atoma.



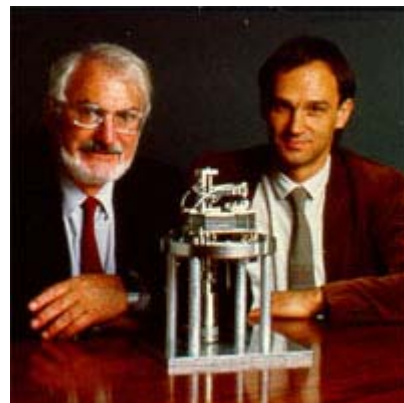
Ova površina se označava kao $\text{Si}(111)7 \times 7$. S obzirom na broj atoma koji čine jediničnu

ćeliju nije ni čudno što je ova rekonstrukcija dugo bila izazov istraživačima. Slika dolje pokazuje difrakcijsku sliku ove površine koja je dobivena ogibom elektrona⁶ niske energije (eng. oznaka LEED).



I površan uvid u difrakcijsku sliku pokazuje da površina ima kompliciranu građu heksagonske simetrije.

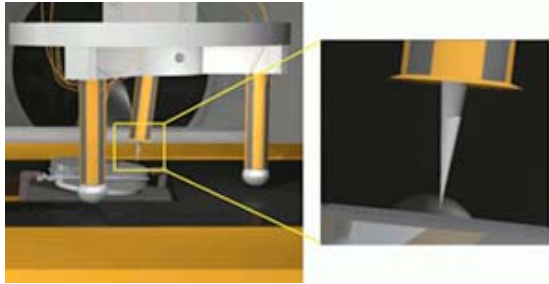
Za razliku od volumne građe, površinske strukture se mogu odrediti ne samo putem difrakcije nego i «direktno». Upravo je površina $\text{Si}(111)7 \times 7$ poslužila istraživačima IBM iz Zuricha, Gerdu Binnigu i Heinrichu Rohreru da pomoću pretražnog tunelskog mikroskopa (PTM, eng. oznaka STM za scanning tunnelling microscope) po prvi puta prikažu građu površine tako da su mogli razabrati pojedinačne atome.



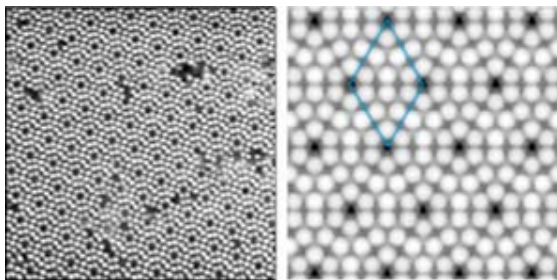
Za ovo otkriće istraživači su 1986. dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Igla zašiljena tako da na svom vrhu završava jednim jedinim atomom, sistemom piezoelektričnih keramika se približi površini na udaljenost manju od 0.1 Å. Iako nisu u

⁶ Podsjetimo se da su elektroni kvantni objekti koji imaju valnu prirodu

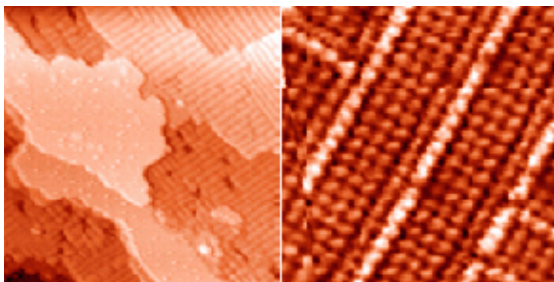
međusobnom električkom kontaktu, na takvim međusobnim udaljenostima struja može teći između površine i igle zbog kvantno-mehaničkog efekta tuneliranja. Mjerenje struje tuneliranja i savršena kontrola pozicije igle dok prelazi preko površine je osnova rada pretražnog tunelskog mikroskopa. O radu PTM-a možete više saznati u Laboratoriju za površinsku fiziku i poduprte nano-strukture Instituta za fiziku.



Slika dolje pokazuje rezultat mjerenja strukture površine Si(111)7x7 PTM-om. Slika jasno pokazuje raspored atoma u površinskom sloju. Zato je PTM idealna tehnika za određivanje površinske građe kristalnih tvari.



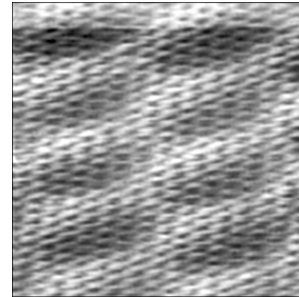
Pretražni tunelski mikroskop i sve njegove varijante uvele su revolucionarne promjene u istraživanju građe materije na atomskoj skali. Ova tehnika je omogućila i proučavanje «nesavršenih» površina koje, osim pravilne



građe, uvijek imaju određenu koncentraciju defekata, stepenica, dislokacija, različitih domenskih orijentacija. Na slikama Si(111)7x7

gore jasno se mogu vidjeti mjesta na kojima nedostaju pojedinačni ili grupe atoma.

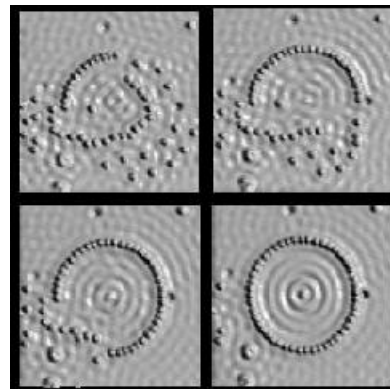
Revolucija koju je otvorila uporaba PTM-a u istraživanju struktura na površinama ogleda se i u mogućnosti istraživanja *tzv. superstruktura* koje nastaju tako da se na neku dobro definiranu površinu deponiraju atomi nekog drugog materijala koji formira kristalnu strukturu pod utjecajem podloge. Takav rast nazivamo *epitaksijalnim* rastom.



Slika gore prikazuje građu jednog sloja srebra na (111) površini nikla. Valovitost srebrnog sloja nastaje zbog nejednakih kristalnih rešetaka tih metala. Epitaksija se tehnološki koristi za rast monokristala poluvodiča za potrebe elektronske industrije (npr. galij arsenid).

Pravu revoluciju je izazvao pretražni tunelski mikroskop kada se pokazalo da se ovaj instrument može koristiti za razmještanje atoma na površini odnosno; da se atomi na površini mogu pojedinačno micati i raspoređivati u gotovo proizvoljne strukture.

U svom pionirskom radu s niskotemperaturnim pretražnim tunelskim mikroskopom, grupa iz IBM laboratorija je pokazala mogućnost *manipulacije tvari na atomskoj razini*. Slika pokazuje redoslijed stvaranja kvantnog tora, obora «quantum corral» atom po atom.



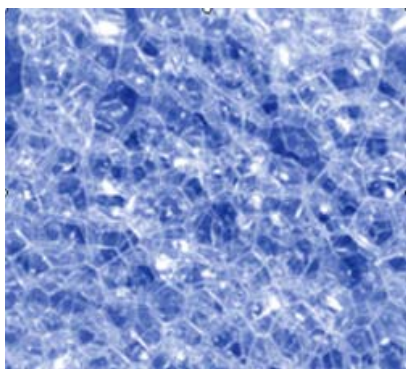
Može se slobodno reći da je ovaj događaj bio jedan od pokretača novog pokreta kojeg sada zovemo *nanoznanost* i *nanotehnologija* a ogleda se u skupu istraživačkih i tehnoloških napora u razumijevanju i stvaranju novih struktura čija veličina je barem u jednoj dimenziji nano-metarskih dimenzija. O nano-strukturama bit će više riječi u nastavku ovog teksta.

Meka tvar

Postoje tvari koje nije jednostavno karakterizirati u terminima krute tvari koja ima stalan oblik i obujam, tekućine koja ima stalan obujam ali nestalan oblik ili plina koji ima nestalan i oblik i obujam. Da se uvjerimo u to dovoljno je iscijediti malo paste za zube ili zagrabiti malo kreme za lice. Jasno je da ove tvari ne možemo jednostavno opisati pomoću nekog od tri agregatna stanja. Nema sumnje da meka tvar spada u kategoriju kondenzirane tvari ali po nekim svojstvima je bliža krutim tvarima a po drugim tekućinama.

Tvari koje se obično svrstavaju u kategoriju mekih tvari su:

- *emulzije (majoneza)*
- *gelovi (maslac, želatina)*
- *pjene (tučeni bjelanjak)*
- *polimeri*
- *granularni materijali (prašak)*
- *biološke tvari itd.*



Ono što obilježava većinu mekih tvari je da takva tvar podatna, mekana, na *sobnoj temperaturi*. To znači da se kod takvih tvari mogu ostvariti relativno veliki pomaci njihovih dijelova uz primjenu male sile. Meka stvar se lako deformira primjenom vanjskog naprezanja, elektromagnetskog polja ili termičkih fluktuacija.

Stručnijim jezikom čvrsta tvar se definira kao tvar koja se odupire *smicanju* dok smicanje kod tekućina izazva tok. Kod čvrstih tvari omjer naprezanja i deformacije smicanjem je konstantan i zove se *modul smicanja*. Na sličan način kod tekućina omjer naprezanja i deformacije smicanjem je konstantan i zove se *koeficijent viskoznosti*.

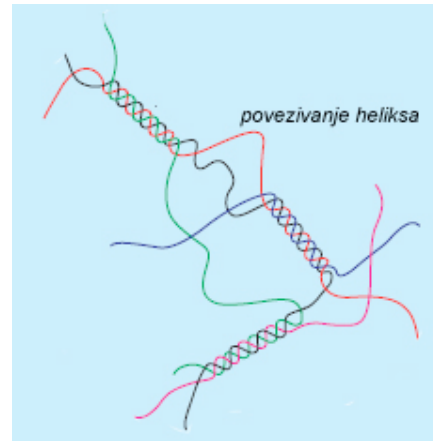
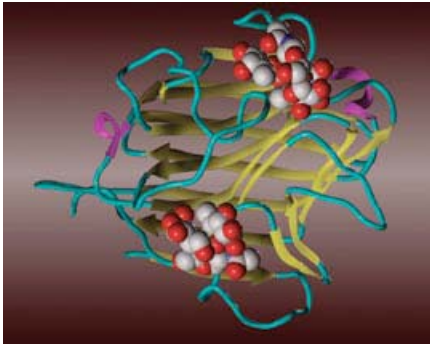
U skladu s gornjom definicijom, na sobnoj temperaturi meke tvari se plastično (majoneza) ili elastično (želatina) deformiraju kod vrlo malih naprezanja pa bi ih mogli kvalificirati kao krutine malog modula smicanja. S druge strane, te tvari se mogu opisati i kao tekućine velikog koeficijenta viskoznosti.

Jedno od čestih svojstava mekih tvari je da im moduli smicanja i koeficijenti viskoznosti nisu konstantni. To dovodi do niza interesantnih pojava. Npr, da bi majoneza tekla potreban je neko minimalno naprezanje. Iako je to naprezanje malo ipak ako je naprezanje manje od tog kritičnog naprezanja neće doći do smicanja (toka). Na toj bazi su i razvijene i boje koje se ne cijede. Možete se uvjeriti da se tanki sloj majoneze razmazan po uspravnoj površini neće cijediti jer je naprezanje smicanjem izazvano gravitacijskom silom manje od kritičnog.

Lijep primjer nelinearnog koeficijenta viskoznosti je vodena otopina škrobnog brašna. Ona je poznata kao ne-Njutnovski fluid jer viskoznost snažno ovisi o vanjskom naprezanju. Ako je vanjsko naprezanje malo otopina se ponaša kao tekućina a ako je vanjsko naprezanje veliko otopina se pretvara u krutinu⁷.

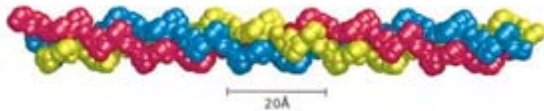
⁷ Vrlo instruktivan film o ovoj interesantnoj tvari možete pogledati na adresi http://www.metacafe.com/watch/348899/oobleck_a_non_newtonian_fluid/

Biopolimeri (proteini, peptidi, DNK, RNK, škrob) su posebna skupina meke tvari koja je u zadnje vrijeme postala posebno interesantna



fizičarima. Međudjelovanje polimera je kompleksno i potreban je moćan teorijski aparat koji bi omogućio mikroskopsko razumijevanje ovih materijala. Međutim, sve je više fizičara koji studiraju svojstva meke tvari te pokušavaju koristiti biopolimere kao gradbene elemente nekih novih materijala.

Kao primjer građe meke tvari pogledajmo gel u koji spada žele. Iako 95% želea čini voda on ipak ima stalan oblik. Na sličan način se i mnoge pjene koje sadržavaju preko 95% zraka ponašaju kao tvari između krutine i tekućine.



Tajna ovakvog svojstva leži u građi ovih tvari. Gelovi izgrađeni od molekula kolagena koje imaju strukturu trostruke uvojnice - heliksa (podsjetimo se da DNK ima strukturu dvostruke uvojnice). Dodatkom alkalija dolazi na nekim mjestima do razmotavanja uvojnice kolagena. Razmotane molekule se međusobno prepliću stvarajući nove uvojnice koje

povezuju postojeće uvojnice stvarajući ulančane molekule. Na taj način molekule mogu stabilizirati velike količine vode. Segmenti koji se međusobno prepliću su jako kratki i lako se razbijaju pri povećanju temperature. Kako se snižava temperatura gela povećava se broj međusobnih spojeva što tvar čini krutom a stanje se naziva *sol*. S povećanjem temperature smanjuje se broj spojeva, tvar je fleksibilnija a stanje se naziva *gel*.

Sastavni elementi meke tvari imaju vrlo veliku sposobnost *samoorganizacije* koja dovodi do različitih strukturnih formi. Upravo zbog činjenice da se strukturne forme lako mijenjaju pod utjecajem vanjske sile ili temperature čini te tvari privlačnim u razvoju novih materijala. Mekoj tvari je također svojstveno da prijelazi iz «krute» u «tekuću» fazu nisu fazni prijelazi prvog reda, tj. nisu popraćeni primanjem ili otpuštanjem latentne toplote.

Nanostrukture

Pod nanostrukturama podrazumijevamo sve tvari čija je barem jedna dimenzija na nano skali odnosno u području 0.1 i 100 nm, ovisno o materijalu⁸. Drugim rječnikom, nanostrukture imaju veliku površinu u odnosu na volumen. Bitna značajka nanostruktura je da upravo zbog svojih dimenzija posjeduju neka svojstva koja nemaju tvari mezoskopskih ili makroskopskih dimenzija. Vrlo često su ta svojstva izazvana kvantnim pojavama (quantum size effect). Kod nanostruktura oblik tvari može se bitno mijenjati s veličinom. Različite oblike nanostrukture ćemo moći sastaviti od 60 ili 70 atoma ugljika. Tako dolazimo do temeljnog svojstva nanostrukturirane tvari da njen oblik i fizikalna svojstva ovise o veličini što nije slučaj za tvar na mezoskopskoj ili makroskopskoj skali. Promjenom veličine mijenja se struktura a sukladno tome i fizikalna svojstva. Sasvim je opravdano reći i obrnuto da fizikalna svojstva (ka npr. elektronska struktura) utječu na strukturu. Može se reći da struktura nano sistema ovisi sveukupnosti uvjeta u kojima se taj sistem nalazi. Detaljna rasprava ovog vrlo važnog aspekta oblika i strukture nanodimenzioniranih sistema dana je u tekstu A.Šibera «Energetskom kompeticijom uvjetovani oblici i strukture nanometarskih objekata»⁹

Kao što je napomenuto, ključni pomak istraživanju i stvaranju novih nanostrukture

započeo je razvojem pretražnog tunelskog mikroskopa, koji ne samo da je po prvi put omogućio uvid u strukturu tvari na atomskom nivou, nego nam je dao mogućnost manipulacije pojedinačnim atomima.

Kada govorimo o građi nano sistema koje istražujemo pomoću PTM-a onda se to prvenstveno odnosi na nanostrukture na površinama pa ih zato zovemo *poduprtim nanostrukturama* (supported nano-structures). Takve strukture imaju poseban značaj za elektroniku na nano skali.

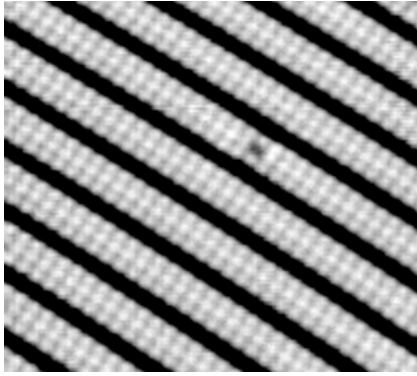
Najjednostavnija podrputa nano struktura je ultra-tanki sloj, poluvodički ili metalni. Ako na neku dobro uređenu površinu npr. izolatora deponiramo metalni sloj od samo nekoliko desetaka nano-metara tada taj sloj, zbog svoje nanometarske debljine, usprkos velikim (makroskopskim) dimenzijama širine i duljine funkcionira kao nanostruktura. Slika



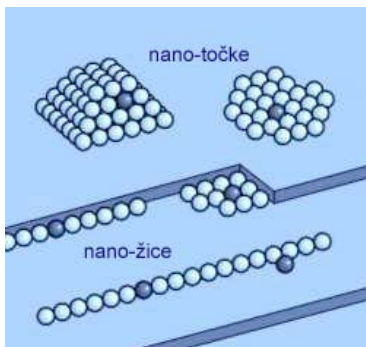
prikazuje jedan takav sloj u nastajanju. Njegova debljina je jedan jedini atomski sloj. Zbog utjecaja površine slojevite nanostrukture mogu poprimiti različite oblike. To znači da odabirom podloge i metala od kojeg radimo slojevitu nanostrukturu možemo stvoriti različite oblike nano tvari.

⁸ Veliki broj vrlo kvalitetnih informacija i multimedijjskih prikaza vezanih uz nano tvari možete naći na portalu «Rječnik i atlas nanoznanosti i nanotehnologije» na adresi http://nanoatlas.ifs.hr/hrv/index_2.html

⁹ <http://sfere.ifs.hr/Sfere/dokumenti/opis-projekta-Siber.pdf>



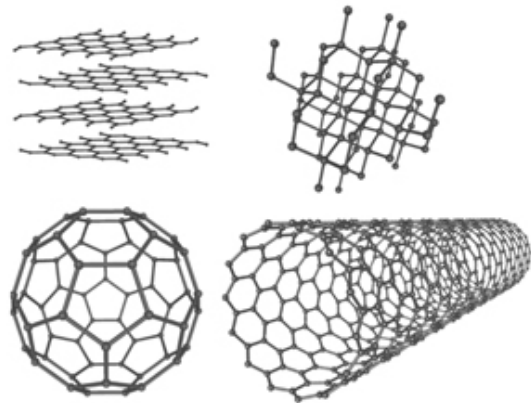
Slika gore pokazuje interesantnu strukturu koja je nastala depozicijom olova na (110) površini bakra. Nastale strukture su kvazi jedno-dimenzionalne i nazivaju se kvantne žice. Ova slika sugerira da se na površini mogu stvarati različite strukture, različitih dimenzija. Ova spoznaja je otvorila jedan cijeli smjer istraživanja čiji je cilj utvrditi kakve poduprte nanostrukture se mogu dobiti različitim kombinacijama podloge i tvari koja čini nano strukturu. Ova ideja ima u temelju važan



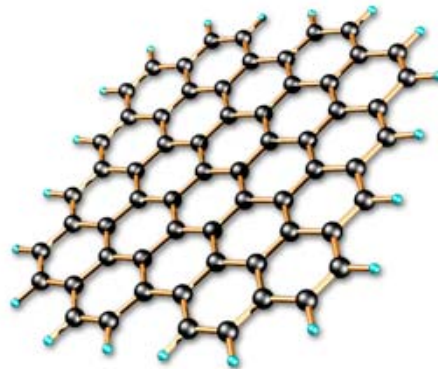
koncept koji je važan za meku tvar – *samoorganizacija*. Polazišna ideja nanotehnologije je da je moguće kreirati funkcionalne nanostrukture procesom samoorganizacije. Za razliku od mikroelektronike gdje komponente dobivamo tako da različitim pristupima obrade veće dijelove tvari smanjujemo i kombiniramo u nanotehnologiji postoji nada da se svi elementi koji imaju neku funkciju mogu sami sastaviti u funkcionalnu cjelinu.

Popis različitih nano struktura koje imaju neka interesantna svojstva i moguću tehnološku primjenu je svakim danom sve veći i veći. U tu skupinu zasigurno spadaju različite

alotropne¹⁰ strukture ugljika – fulereni (dijamant, grafit, C₆₀, ugljične cjevčice).



U zadnje vrijeme izuzetnu pažnju privlači *grafenska* struktura koja se sastoji od jednog jedinog atomskog sloja ugljika i smatra se jedinom istinski dvodimenzionalnom čvrstom strukturom. Grafen ima tipičnu heksagonsku simetriju. Od ovog se materijala se očekuje da u budućnosti u potpunosti zamijeni silicij kao temelj elektronske industrije.



Iako se svojstva grafena tek sada sistematski istražuju, grafen je odavno poznat ljudima. Naime, grafit se sastoji od međusobno relativno slabo vezanih slojeva grafena. Upravo zbog toga grafitna olovka i ostavlja trag na papiru. Blagim pritiskom olovke na papir odvajaju se flekice grafenskih ploha koje poznajemo kao trag olovke. Dakako, današnje tehnologija omogućava izdvajanje pojedinačnih slojeva grafena gotovo savršene interne strukture. Manipulacijom pojedinačnih ploha grafena moguće je ostvariti različite funkcionalne cjeline (tranzistor npr.).

¹⁰ **alotropija** označava dva ili više oblika istog kemijskog elementa koja se međusobno razlikuju po načinu međusobnog vezivanja atoma.

Posebnu klasu nano-struktura čine tvari koje su sačinjene od bioloških struktura kao što su npr proteini, DNK. Izuzetno je primamljiva njihova sposobnost samoorganizacije i promjene struktura pri malim promjenama vanjskih parametara (polje, temperatura, tlak).