Negativna kompresibilnost

Belačić, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:505816

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Maja Belačić

NEGATIVNA KOMPRESIBILNOST

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

Maja Belačić

Diplomski rad

Negativna kompresibilnost

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2021.

Sažetak

Većini materijala se intrinzični volumen smanjuje pod djelovanjem hidrostatskog (jednolikog) tlaka, ali nekoliko materijala prikazuju upravo suprotno ponašanje - šire se u jednom ili više smjerova u ovom procesu. Fenomen negativne kompresibilnosti je iznimno rijedak i kontraintuitivan ali ima primjenu u dizajniranju različitih senzora tlaka, umjetnih mišića i aktuatora. U ovom diplomskom radu pružit će se prikaz do danas poznatih materijala koji iskazuju negativnu kompresibilnost s posebnim naglaskom na zajedničke strukturne motive koji se pojavljuju među ovim primjerima.

Eksperimentalno će se odrediti promjena strukture u materijalu N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazidu izazvana visokim tlakom i korelirati s ovim neobičnim fenomenom.

Ključne riječi: negativna linearna kompresibilnost, feroelastični materijali, rutili, nagibne mreže, helici, molekularne mreže, N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid

Negative compresibility

Abstract

For most materials, the intrinsic volume decreases under the action of hydrostatic pressure (uniform), but several materials show exactly the opposite behavior - they expand in one or more directions in this process. The phenomenon of negative compressibility is extremely rare and counterintuitive but has application in the design of various pressure sensors, artificial muscles and actuators. This thesis will present the materials known to date that show negative compressibility with special emphasis on the common structural motives that appear among these examples.

The change in structure in the N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide material caused by high pressure will be determined experimentally and correlated with this unusual phenomenon.

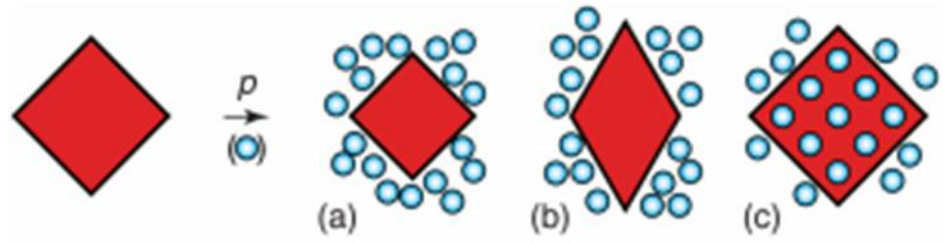
Keywords: negative linear compressibility, ferroelastics, rutiles, tilting networks, helices, molecular framework, N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide

Sadržaj

1 Uvod 1
2 Kompresibilnost: teorija i mjerenja 3
2.1 Kompresibilnost dana kristalografskim mjerenjima pri promjenjivom tlaku 4
2.2 Kompresibilnost nastala zbog elastične fleksibilnosti 7
2.3 Kapacitet kompresibilnosti 9
3 NLC materijali 11
3.1 Feroelastičnost 11
3.1.1 Rutili 12
3.1.2 Nepravilni feroelastik: cink cijanid 15
3.1.3 Inverzni feroelastik: olovni fosfat i indij-sulfid 16
3.1.4 NLC iz faznih prijelaza nalik feroelastičnim 17
3.2. Nagibi unutar kristalne rešetke (eng. tilting networks) povezani s NLC-om 20
3.3 Helici 24
3.4 Molekularne mreže 26
4 Negativna kompresibilnost sustava N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid 31
5 Zaključak 38
6 Metodički dio 39
6.1 Uvod 39
6.2 Linearno toplinsko širenje 41
6.2.1 Ustroj sata 41
6.1.2 Tijek nastavnog sata 43
7 Literatura 51

1. Uvod

Negativna linearna kompresibilnost (NLC, eng. *negative linear compressibility*) je neuobičajeno svojstvo materijala pri čemu se sustav širi u jednom smjeru kada je pod utjecajem jednolikog tlaka.[1] Uzmemo li u obzir termodinamičko načelo da se pri povišenom tlaku, volumen materijala smanjuje - kontraintuitivno je ponašanje materijala koji imaju karakteristike NLC. Iako je kontraintuitivan, NLC ne krši zakone termodinamike te se pojavljuje uz općenito smanjenje volumena i linearno širenje / ekspanziju u smjeru jedne od osi (Slika 1).



Slika 1. Mehanički odgovori na hidrostatski tlak:
(a) pozitivna kompresibilnost - sabijanje u svim smjerovima;
(b) negativna linearna kompresibilnost - linearno širenje u jednom smjeru;
(c) povećanje povezano s ugradnjom medija za prijenos tlaka (plavi krugovi) unutar samog materijala;
Volumen sustava smanjuje se u svim slučajevima (volumen sustava predstavljen je površinom crvene boje i plavim krugovima).

Pronalazak materijala s NLC svojstvima donedavno je bio relativno skroman. Poznat je malen broj materijala s NLC (pojavljuje se u samo 13 poznatih materijala[37]), a problem je i poprilično slab učinak NLC-a uočen kod tih materijala. Unazad nekoliko godina polje istraživanja se unaprijedilo u dva bitna segmenta: otkriveni su materijali koji pokazuju nekoliko redova veličine veće NLC efekte od „klasičnih“ NLC materijala koje je proučavao Baughman[37], te je pojava NLC-a uočena u puno većem broju materijala (od gustih anorganskih oksida i fluorida, materijala metalo-organskih mreža pa čak i u molekularnim kristalima[2]).

Danas su kristalografska mjerenja pri promjenjivom tlaku puno dostupnija te je to jedan od najbitnijih razloga za otkriće većeg broja NLC materijala. S vremenom su uočeni temeljni geometrijski motivi za koje se smatra da su odgovorni za pojavu NLC-a.

U radu je korištena mjera „kapaciteta kompresibilnosti“ χ_K, kako bi se mogla jasnije usporedit pojava NLC-a u različitim materijalima. Napravljena je podjela na temelju

mikroskopskih mehanizama odgovornim za NLC te je pritom korišten Ashby grafički prikaz (grafički pristup određivanju mehanizama deformacije u različitim temperaturnim uvjetima).

2. Kompresibilnost: teorija i mjerenja

Kompresibilnost materijala definirana je kao relativna brzina smanjivanja linearnih dimenzija materijala s obzirom na izmjeren ili izračunat tlak (pri konstantnoj temperaturi):

$$K = -\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_T \qquad [1]$$

Očekivano je da reakcija materijala, na povećanje tlaka kojem je izložen, može biti opisana pozitivnom linearnom kompresibilnosti (PLC), tj. smanjenju duljine pri povećanju tlaka. Materijali poput čelika i betona smanje se za ~ 0,5% u svakom smjeru za svako povećanje od $1\,GPa$ primijenjenog tlaka i ta reakcija materijala je u skladu s pozitivnom linearnom kompresibilnosti od $K \cong 5\,TPa^{-1}$. [3]

Kompresibilnosti materijala ukazuje na jakost veza između atoma. „Mekši“ materijali poput polimera i pjena pokazuju mnogo veće iznose kompresibilnosti, npr. polistiren ima linearnu kompresibilnost u iznosu od $K \cong 100\,TPa^{-1}$ (što je 20 puta veća vrijednost od iznosa kompresibilnosti kod betona i čelika)[4].

Kristalni materijali će imati različitu kompresibilnost u različitim smjerovima. Slojevit materijal najčešće ima veći iznos kompresibilnosti duž osi slaganja od kompresibilnosti koja se javlja okomito na smjer slaganja slojeva. Ovisnost kompresibilnosti o kristalnim osima može biti relativno složena, pogotovo kod materijala koji imaju slabu kristalnu simetriju. Izraz za kompresibilnost u svom najopćenitijem obliku, prikazan je kao tenzor drugog stupnja:

$$K = -\frac{\partial}{\partial p}\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \qquad [2]$$

Gdje je K kompresibilnost, a ε_{ij} je funkcija hidrostatskog tlaka (p) i predstavlja deformacije izazvane tlakom.

Vlastiti vektori izraza opisuju ortogonalni koordinatni sustav koji dovodi K u dijagonalni oblik. Ti su vektori takozvane "glavne osi" kompresibilnosti (ponekad označene s x_1, x_2, x_3) i možemo ih tumačiti kao kristalni pravac uz koji hidrostatska kompresija ne dovodi do nikakve posmične komponente sile (sile koje djeluju tangentno na suprotne plohe čvrstoga tijela pri čemu se

mijenja oblik tijela). Vlastite vrijednosti K koje nazivamo K_1, K_2, K_3 odgovaraju kompresibilnosti duž ovih glavnih osi i jedinstveno opisuju linearnu kompresibilnost za bilo koji kristalni materijal. Barem jedna negativna vrijednost kompresibilnosti $\mathrm{K_i}$ uvjetuje prisustvo NLC, tj. pod utjecajem hidrostatskog tlaka materijal će se širiti u smjeru *i* za koji je K_i negativan.

Glavna linearna kompresibilnost izravno je povezana s kompresibilnošću volumena te dobivamo izraz za volumni modul elastičnosti:

$$K_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = Tr(\boldsymbol{K}) = K_1 + K_2 + K_3 \qquad [3]$$

$$B = {K_V}^{-1} = \frac{1}{K_1 + K_2 + K_3} \qquad [4]$$

Gdje je K kompresibilnost, a B volumni modul elastičnosti[1].

Volumna kompresibilnost mora biti pozitivna. Ukoliko imamo sustav za koji jedna od linearnih kompresibilnosti premašuje vrijednost volumne kompresibilnosti - onda imamo materijal koji pokazuje karakteristike NLC-a:

$$K_i > K_V = B^{-1} \qquad [5]$$

Na ovaj način možemo identificirati NLC materijale.

2.1 Kompresibilnost dana kristalografskim mjerenjima pri promjenjivom tlaku

Za sustave ortorompske simetrije kristala ili više simetrije - glavne osi se podudaraju s osi kristala. Iz kristalografskih mjerenja pri promjenjivom tlaku mogu se dobiti parametri kompresibilnosti: K_a, K_b, K_c. Ti parametri izravno daju kompresibilnost glavne osi.

$$K_a = -\frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T \qquad [6]$$

$$K_b = -\frac{1}{b}\left(\frac{\partial b}{\partial p}\right)_T \qquad [7]$$

$$K_c = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T \qquad [8]$$

Gdje su a, b, c parametri rešetke, p je hidrostatski tlak, a K_i nam pokazuje relativnu brzinu promjene parametara kristalne rešetke s obzirom na tlak. Karakteristika materijala s NLC je da se barem jedan od parametara kristala povećava pod utjecajem hidrostatskog tlaka.

U monoklinskim ili triklinskim simetrijama kristala parametar kristalne kompresibilnosti ima vrlo malo izravnog fizikalnog značaja, jer negativna vrijednost jednog ili više parametara kompresibilnosti rešetke ne znači nužno i kompresibilnost glavne osi , tj. kompresibilnost glavne osi i dalje može ostati pozitivna, a to ne bi podrazumijevalo NLC. Postoje softverski paketi koji omogućuju pretvorbu iz parametra kompresibilnosti rešetke u parametar kompresibilnosti glavne osi (npr. PASCal i EoSfit).

U pretvaranju parametara kristalne rešetke, pri promjenjivom tlaku, u linearnu kompresibilnost pojavljuje se problem kada parametari kristalne rešetke nelinearno ovise o tlaku (tj. kad je i sama kompresibinost K_i ovisna o tlaku). Ukoliko bi postojao K_i s konstantnom vrijednošću tada bi postojao i konačni tlak na kojem bi odgovarajuća duljina materijala nestala: $p_{crit} = \frac{1}{K_i}$.

Kompresibilnost K_i ne mora ovisiti o tlaku na neki točno određen način, barem ne postoji takav termodinamički zahtjev. Ova situacija suprotna je ovisnosti volumena kristala o tlaku, koja se često tumači pomoću Birch – Murnaghan jednadžbe stanja.[57,58] Parametri rešetke su obično prilagođeni nekoj empirijskoj parametrizaciji po izboru i u najjednostavnijem slučaju bi to bio linearni odnos:

$$l(p) = l_0(1 - K_l p) \qquad [9]$$

Gdje je l_0 duljina pri tlaku nula, $l(p)$ je duljina pri tlaku p i K_l je kompresibilnost duž osi.

Nelinearnost, koju smo izostavili u izrazu [9], možemo uključiti pomoću razvoja u polinom višeg reda:

$$l(p) = l_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i p^i\right) \qquad [10]$$

Član ($-\alpha_1$) poistovjećuje se često s linearnom kompresibilnosti K_l, no u slučajevima kada imamo veliku ovisnost o tlaku on ne opisuje kompresibilnost realistično.[5]

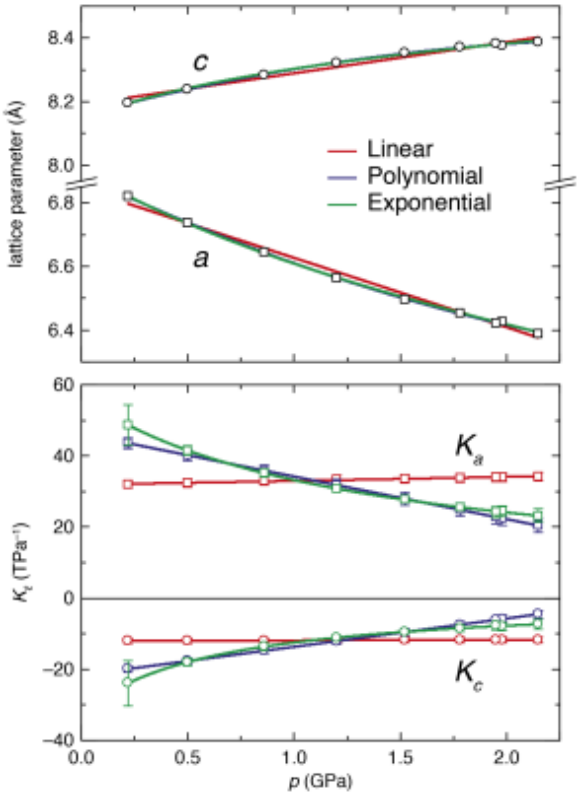
Alternativna parametrizacija (koja daje bolje rezultate za većinu sistema, jer uzima u obzir parametre kristalne rešetke koji su ovisni o tlaku):

$$l(p) = l_0 + \lambda(p - p_C)^\nu \qquad [11]$$

Odgovarajuće kompresibilnosti određuju se izravno iz derivacije izraza po tlaku:

$$K(p) = -\frac{1}{l(p)} \lambda \nu (p - p_c)^{\nu - 1} \qquad [12]$$

Kako je $\nu < 1$, vrijednost $K(p)$ divergira pri vrijednosti $p = p_c$. Ovo divergiranje često ima fizikalno značenje u smislu elastične nestabilnosti prilikom faznog prijelaza izazvanog tlakom.



Slika 2. Usporedba linearnih kompresibilnosti za neke reprezentativne rezultate mjerenja parametara kristalnih rešetki pri promjenjivom tlaku.[6]

Prikazani su podaci za materijal kontinuirane kompresibilnosti - u ovom slučaju $KMn[Ag(CN)_2]_3$. U gornjem dijelu slike su prikazana tri uobičajena pristupa prikazivanju parametra rešetke $l(p)$. Podaci su prikazani različitim bojama za različite pristupe - crvenom, plavom i zelenom bojom. Odgovarajuće kompresibilnosti su prikazane na donjem grafu. Sve tri metode dobivaju usporedivi prosjek vrijednosti kompresibilnosti u cijelom rasponu tlaka u kojem su prikazani podaci. Smanjenje veličine kompresibilnosti K pri višim tlakovima nije zabilježeno prilikom prikazivanja rezultata metodom linearne regresije , ali se drugačije prikazuje prilikom korištenja druga dva nelinearna modela. Dobivene su različite vrijednosti K pri $p = 0$ u sva tri slučaja.

Točno određivanje kompresibilnosti K_i, neovisno o parametrizaciji, oslanja se na relativno veliki broj mjerenja parametara rešetke u nekom promatranom intervalu tlaka. Pravilo je da je za preciznost potrebno 10 mjerenja prilikom određivanja kompresibilnosti (s malim poboljšanjem dobivenih rezultata za više od 20 mjerenja).

*2.2 Kompresibilnost nastala zbog elastične fleksibilnosti (*eng. *elastic compliance)*

Kompresibilnost rešetke jedan je od opisnih karakteristika elastičnosti materijala pa alternativno sredstvo za opisivanje NLC svojstava daje određivanje elastičnog tenzora krutosti (eng. *stiffness*) *C* ..

Odnos između kompresibilnosti K_i i elastičnog tenzora krutosti C je vidljiv razmatranjem elementa elastičnog tenzora fleksibilnosti S (inverzna vrijednost tenzora krutosti C). Elastični tenzor fleksibilnosti S povezuje deformacije ε_{ij} s primijenjenim naprezanjem σ_{kl} preko izraza:

$$\varepsilon_{ij} = -\sum_{k,l=1}^{3} S_{ijkl}\,\sigma_{kl} \qquad [13]$$

Ovdje su svi pojmovi definirani u granici infinitezimalnih deformacija. Jednadžba [13] je oblik Hookeova zakona koji povezuje pomak (razmjeran deformaciji) i mehaničku silu (razmjernu naprezanju).

Hidrostatska kompresija specifična je situacija kad su aksijalna naprezanja jednaka primijenjenom tlaku, a nema posmičnih (tangencijalnih) naprezanja.

$$\sigma_{ii} = p \qquad \forall i \qquad [14]$$

$$\sigma_{ij} = 0 \qquad \forall i \neq j \qquad [15]$$

Za glavne osi odabiremo one osi kod kojih aksijalno sabijanje ne uzrokuje nikakvo posmično rastezanje, i time se jednadžba svodi na:

$$\varepsilon_{ij} = -\,\mathrm{p} \sum_{k=1}^{3} S_{iikk} \qquad [16]$$

Uvrštavanjem u jednadžbu [2] dobivamo:

$$K_i = \sum_{j=1}^{3} S_{iijj} \qquad [17]$$

Određivanjem tenzora elastične krutosti C (bilo eksperimentalno ili računski) i preko tenzora fleksibilnosti (preko izraza: $S = C^{-1}$) možemo dobiti linearnu kompresibilnost K_i.

Za anizotropne materijale općeniti zapis modula elastičnosti B počiva na pretpostavci da imamo jednoliku deformaciju - „Voigtova aproksimacija“ ili utjecaj jednolikog naprezanja - „Reussova aproksimacija“. Ove dvije krajnosti daju relativno slične vrijednosti za konvencionalne materijale (najčešće se koristi vrijednost aritmetičke sredina ili „Hill“ skupni modul). Visoko anizotropni materijali ovim zapisima dobivaju mnogo veće razlike. Tekstura uzorka stvara daljnje komplikacije, što se vidi u jačem širenju difrakcijskog maksimuma kod anizotropnih materijala (izmjereno difrakcijom u polikristalu u uvjetima promjenjivog tlaka).[34]

Eksperimentalne tehnike koje omogućuju mjerenje tenzora krutosti C su: rezonantna ultrazvučna spektroskopija (RUS), Brillouinova raspršenja, neelastično raspršenje neutrona, nanoindentacija i mjerenje brzine posmičnog vala. U većini slučajeva mjerenja su neizravno osjetljiva na podskup elemenata ili kombinacije elemenata tenzora krutosti C, te se zbog toga eksperimentalni podaci često interpretiraju unutar parametriziranog dinamičkog modela rešetke. Takav model sadrži manje slobodnih parametara od samog tenzora elastične krutosti C. Iz tog modela se C može naknadno izračunati pomoću softvera (npr. GULP).

Rezultati kompresibilnosti dobiveni pomoću elastične fleksibilnosti odgovaraju vrijednostima dobivenim u granici tlaka nula i zbog toga se obično dobiju znatno veće vrijednosti od onih koji se dobiju kristalografskim mjerenjima pri promjenjivom tlaku.

Ab initio metode također omogućuju određivanje jednoosnih kompresibilnosti na analogan način. Polazeći od optimizirane geometrije za zadani kristal, uzorkovanje svih mogućih kombinacija parova deformacija ε_{ij} i ε_{kl} omogućuje određivanje vrijednosti tenzora krutosti C_{ijkl} izravno iz odgovarajućih drugih derivacija energije rešetke:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}\right) \quad [18]$$

Gdje je C_{ijkl} tenzor krutosti, E je energija rešetke, V volumen rešetke, a ε_{ij} i ε_{kl} parovi deformacija. Tenzor fleksibilnosti S dobije se inverzijom gornje vrijednosti, a vrijednost K_i se dobije preko izraza:

$$K_i = \sum_{j=1}^{3} S_{iijj} \quad [19]$$

Gdje je S_{iijj} elastični tenzor fleksibilnosti. Takav se pristup koristi unutar softverskog paketa CRYSTAL09 i primijenjen je na istraživanje negativne kompresibilnosti jednostavnih anorganskih uzoraka, zeolita i uzoraka metalo-organskih mreža.[59,60] Kompresibilnosti dobivene ovim izrazom predstavljaju vrijednosti unutar granice tlaka nula i kao takve mogu biti znatno veće od onih određenih s konačnim vrijednostima tlaka. Ova veza linearne kompresibilnosti i općenitih elastičnih svojstava materijala znači da je promatranje NLC-a često dijagnostika drugih anomalija koje se pojavljuju unutar mehaničkih odgovora tih uzoraka (npr. ekstremna mehanička anizotropija, neobične vrijednosti Poissonovog omjera[5], negativno toplinsko širenje i sklonost dinamičkim nestabilnostima).

Važno je da ova povezanost djeluje u oba smjera. Materijal će vjerojatno pokazati NLC svojstva ukoliko ima veliku strukturnu anizotropiju (poput one koja proizlazi iz preferiranih orijentacija molekula u određenom aranžmanu pakiranja ili simetriji zadane topologije kristalne mreže) ili uočavanje jednoosnog ili dvoosnog negativnog toplinskog širenja.

2.3 Kapacitet kompresibilnosti

Važno je naglasiti da su vrijednosti kompresibilnosti navedene u odnosu na raspon tlaka preko kojeg su određeni jer je kompresibilnost K_i ovisna o tlaku . Raspon tlaka može odgovarati cijelom polju stabilnosti dotične faze i može biti određen eksperimentalnim ograničenjima ili može imati neku važnost za određeni postupak u industriji (na primjer - većina strojnih procesa izlaže materijale tlaku od otprilike $1 - 2\ GPa$).[7]

Ograničenje uspoređivanja različitih NLC materijala s obzirom na veličine K_i jest to da se te vrijednosti mogu određivati u vrlo različitim rasponima tlaka za različite materijale.

U usporedbi NLC ponašanja različitih materijala najkorisniji je *kapacitet kompresibilnosti*:

$$\chi_K = -\int_{p_{min}}^{p_{max}} K(p)dp \qquad [20]$$

Gdje p_{min} i p_{max} određuju raspon tlaka. Vrijednost kapaciteta kompresibilnosti χ_K nema dimenziju i uzima u obzir intenzitet NLC-a i raspon tlaka unutar kojeg se pojavljuju NLC karakteristike.

Kapacitet kompresibilnosti predstavlja maksimalni ukupni postotak za koji se kristal može proširiti primjenom hidrostatskog tlaka. Vrijednost χ_K najčešće je oko 1% (za većinu poznatih NLC sustava), uz samo nekoliko izuzetaka gdje ima vrijednost skoro 10%.

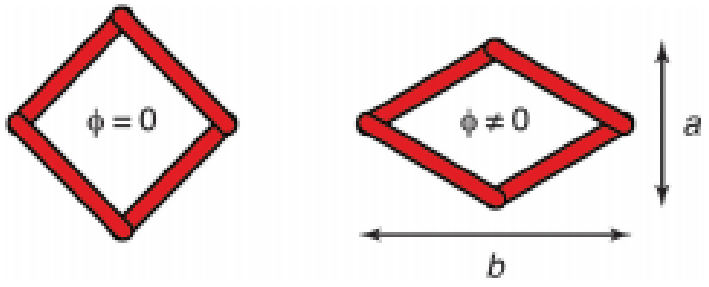
3. NLC materijali

Četiri razreda materijala koji iskazuju NLC (grupiranih prema mikroskopskim mehanizmima koji su najvjerojatnije odgovorni za pojavu NLC-a):

1. Spojevi kod kojiih NLC nastaje kao posljedica *pravilnih*, *nepravilnih* ili *kvazi-feroelastičnih* faznih prijelaza
2. Krutine mrežaste strukture kod kojih NLC nastaje zbog *koreliranih poliedarskih nagiba*
3. Sustavi sa *spiralnom strukturom* (eng. *helical systems*)
4. Kristalne mreže s topologijom *„wine-rack“ strukture, saćaste strukture ili njima srodnim strukturama*, gdje NLC proizlazi iz zakretanja kristalne mreže.

3.1 Feroelastici

Feroelastičnost opisuje pojavu spontane deformacije u faznom prijelazu, prilikom koje se razbija simetrija. Pojava se može smatrati mehaničkim ekvivalentom feroelektričnosti ili feromagnetizma, gdje umjesto polarizacije ili magnetizma – dolazi do spontanog izobličenja strukture koje se ponaša kao feroični parametar. Jednostavan primjer je prijelaz iz kvadratne strukture u rompsku (slika 3), gdje je mjera udaljavanja od simetrije kvadrata feroelastični parametar.



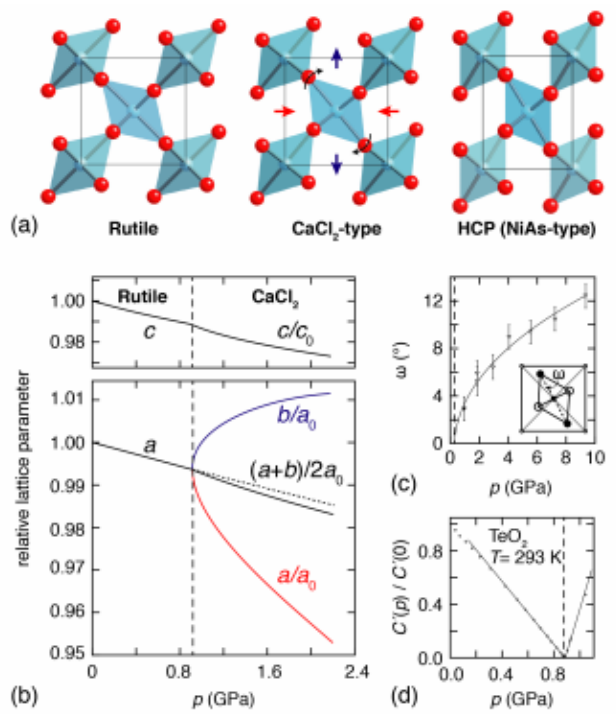
Slika 3. Paraelastično (lijevo) i feroelastično (desno) stanje kvadratne rešetke.
Feroelastični parametar $\phi = (b - a) / (a + b)$ mjera je za razmjer izobličenja koje narušava simetriju kvadratne rešetke.

$$\phi = (b - a) / (a + b) \qquad [21]$$

Gdje su a, b parametri rešetke, a vrijednost ϕ je feroelastični parametar i on iznosi nula u paraelastičnoj fazi visoke simetrije (kvadrat). Feroelastični parametar ϕ je različit od nule u feroelastičnoj fazi niske simetrije (romb).
Nema diskontinuiteta u promjeni volumena prilikom ovih tzv. „pravilnih feroelastičnih prijelaza“ pa pojava spontanih distorzija (tj. $\phi \neq 0$,tj. $a \neq b$) zahtjeva povećanje duljine najmanje jedne osi prilikom smanjivanja simetrije. Možemo očekivati NLC u bilo kojem sustavu koji podržava pravilan feroelastični prijelaz izazvan promjenom tlaka (faza niže simetrije, stabilizirana pri tlakovima iznad prijelaza - mora se proširiti duž barem jedne kristalografske osi za neki konačni interval tlaka).

3.1.1 Rutili

Niz jednostavnih binarnih anorganskih krutina koje imaju strukturu rutila TiO_2 pokazuje NLC upravo preko pravilnih feroleastičnih prijelaza. Poznata tetragonska kristalna struktura rutila (kristal simetrije $P4_2$ / mnm) sastoji se od stupaca oktaedara koji dijele bridove koji su povezani na svojim uglovima (slika 4 (a)).



Slika 4. Feroelastični NLC mehanizam u rutilima:
(a) feroelastična nestabilnost rutilne strukture odgovara progresivnoj distorziji u smjeru defektne NiAs strukture i uključuje širenje u vertikalnom smjeru
(b) slika prikazuje ovisnost parametara rešetke teluri oksida - TeO_2 o tlaku (feroelastični prijelaz pri tlaku od $\sim 0{,}9\ GPa$).[8] Faza u kojoj postoji $CaCl_2$ tip strukture - pod visokim tlakom pokazuje NLC duž osi b
(c) promjena oktaedarskog parametra nagiba ω, pri promjeni tlaka[9]

(d) omekšavanje (eng. *softening*) efektivne konstante elastičnosti C' pri feroelastičnom prijelazu

Rutili imaju strukturu koja pokazuje feroelastičnu nestabilnost povezanu s koreliranim rotacijama susjednih stupaca oktaedara. Aktivacija ovog nagnutog sustava snižava simetriju kristala iz tetragonske do ortorompske, što rezultira $CaCl_2$ strukturom (Slika 4(a)). Kako bi sačuvala volumen, rešetka je prisiljena proširiti se duž jednog od dva pravca okomita na os stupca. Ovaj prijelaz se može promatrati kao prijelaz prema nepravilnoj NiAs strukturi Fe_2S marcasita (Slika 4 (a)) i smatra se da je velikim dijelom prisutna zbog učinkovitog pakiranja aniona.

Primjer feroelastičnog prijelaza pod tlakom (a time i NLC-a) koji proizlazi iz ove vrste nestabilnosti daje mineral paratelurite ($\alpha - TeO_2$). U prirodi se TeO_2 javlja u polimorfnim strukturama povezanim s rutilnom i brukitnom strukturom titan oksida TiO_2.[10] Međutim, sintetski paratelurit usvaja blago iskrivljenu strukturu rutila sa simetrijom kristala $P4_12_12$. Kod ovog materijala mjerenja parametara rešetke, pri promjenjivom tlaku, prikazuju feroelastični prijelaz pri kritičnom tlaku $p_c \cong 0{,}9\ GPa$, nakon kojeg slijedi NLC duž osi b kristala u dobivenoj fazi visokog tlaka (Slika 4 (b)). Predloženi mehanizam koreliranih oktaedarskih nagiba može se potvrditi pomoću određivanja oktaedarskog kuta nagiba ω u ovisnosti o tlaku. Oktaedarski kut nagiba ω ponaša se kao parametar reda prijelaza (Slika 4. (c)). Da je prijelaz doista određen distorzijom može se zaključiti iz elastičnog ponašanja u blizini p_c:

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \qquad [22]$$

Efektivna elastična konstanta C' upravlja relevantnim modom brzine smicanja i može se vidjeti kako nestaje na prijelaznoj točki (Slika 4 (d)). TeO_2 nije izolirani primjer takvog ponašanja. Velik broj dioksida i difluorida, koji imaju strukturu rutila, pokazuju NLC istog mehanizma. Jakost NLC-a za različite materijale može se odrediti iz različitih kristalografskih mjerenja. U slučaju TeO_2, podaci daju kompresibilnost $K_{NLC} = -5.1(6) TPa^{-1}$ u rasponu tlaka $0{,}9 - 3{,}25\ GPa$, što odgovara kapacitetu kompresibilnosti $\chi_K = 1.20\ (14)\%$.[8]

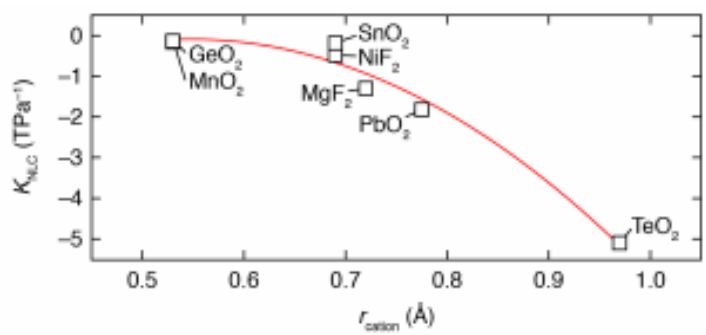
Tablica 1 uspoređuje ove vrijednosti za razne rutile za koje postoji feroelastični fazni prijelaz pri visokom tlaku. Postoji općenita korelacija između radijusa kationa i razine NLC-a takva da TeO_2, koji sadrži najveće katione, također pokazuje najekstremniji NLC odgovor (Slika 5). U

usporedbi s drugim kristalima kapacitet kompresibilnosti $\chi_K \cong 1\%$ sam po sebi nije osobito ekstreman.

	Meth.	K_1 (TPa^{-1})	K_2 (TPa^{-1})	K_3 (TPa^{-1})	B_0 (GPa)[a]	B'	Range (GPa)	χ_K (%)	Ref(s).
TeO_2	[a]	−5.1(6)	2.1(7)	18.4(6)	52(4)	≡ 4	0.9–3.25	1.20(14)	5,34,49,51,52
NiF_2	[a]	−0.48(-)	0.61(-)	4.42(-)	226(-)	−8.0(-)	1.8–3.2	0.067	6,53
β-MnO_2	[a]	−0.16(7)	0.269(17)	1.82(10)	280(80)	19(11)	0.3–29.3	0.46(20)	50
MgF_2	[a]	−1.3(3)	2.51(2)	8.05(10)	68(13)	≡ 4	9.1–10.4	0.17(4)	54,55
PbO_2-I′	[a,d]	−1.83(15)	1.76(7)	4.00(3)	167(18)	≡ 4	3.8–6.1	0.42(3)	56
GeO_2	[a]	−0.137(12)	0.827(14)	2.02(13)	—	—	28–36	0.110(10)	57
SnO_2-II	[a,d]	−0.185	0.394	2.345	204(6)	8(1)	11.8–21	0.170	47,58
$Zn(CN)_2$-II	[b]	−2.08	11.2	16.8		≫4	1.52–5	0.724	59,60
$Pb_3(PO_4)_2$	[a]	−4.3(4)	5.0(2)	20.98(18)	38.7(5)	≡ 4	0–1.59	0.68(6)	61–63
InS	[a]	−2.41(13)	2.9(4)	15(2)	33.2(18)	≡4	0–4.3	1.04(6)	64–66
Sillimanite	[a,c,d]	−3.30	1.45	10.81	112.50	4.73	29.9–37.5	2.51	67
PtS	[b,c]	−0.47 – −0.92	3.3	3.3	167.5	≡4	0–10	0.47 – 0.92	40,68

[a] Calculated using PASCAL[15] from reported lattice parameters. Lattice parameters are given in full as ESI†. [b] As reported. [c] From DFT calculation. [d] Birch-Murnaghan coefficients as reported.

Tablica 1. Vrijednosti kompresibilnosti za materijale kod kojih NLC proizlazi kao posljedica feroelastičnog faznog prijelaza



Slika 5. Povezanost razine NLC-a i radijusa kationa za diokside i difluoride sa strukturom rutila.[61]

U slučaju mehanizma feroelastične nestabilnosti za NLC možemo doći do relativno općenitog ponašanja, ali, barem u slučaju rutila, ovaj mehanizam je malo vjerojatan za dobivanje posebno velikih vrijednost. Problem je u tome što se NLC efekt opaža u neambijentalnoj fazi pa bi se buduća istraživanja trebala koncentrirati na snižavanje p_c (možda čak i do vrijednosti negativnog tlaka[1]; tj. na proučavanje materijala koji imaju strukturu $CaCl_2$) ili variranje kationskih / anionskih radijusa tako da omoguće najveću moguću spontanu distorziju unutar feroelastične faze.

3.1.2 Nepravilni feroelastik: cink cijanid

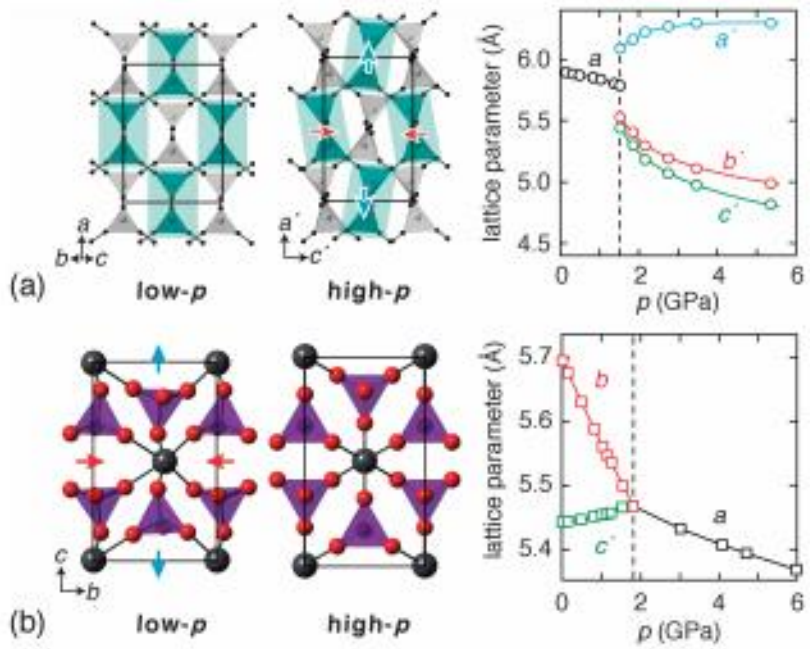
Materijali za koje hidrostatskim tlakom induciramo takozvani 'nepravilni' feroelastični fazni prijelaz također mogu pokazivati NLC unutar visokotlačne faze. Izraz „nepravilni" jednostavno znači da spontana deformacija više nije parametar prvog reda odgovoran za pokretanje faznog prijelaza. Umjesto toga feroelastična deformacija se razvija zbog uparivanja izmjeničnih, dominantnih mehanizama koji razbijaju simetriju (poput fononske nestabilnosti). Landauovi se uvjeti mijenjaju u tim situacijama, tako da se mogu uočiti diskontinuiteti volumena te stoga nema strogog jamstva za NLC. Ako je urušavanje volumena pri spuštanju simetrije malo, s obzirom na naknadni razvoj feroelastičnog spontanog istezanja, tada može nastati NLC. Upravo je taj mehanizam odgovoran za NLC u visokotlačnoj fazi cink cijanida, $Zn(CN)_2$, materijala s molekulskom kristalnom mrežom.

U ambijentalnim uvjetima $Zn(CN)_2$ posjeduju kubnu strukturu u kojoj su kationi Zn^{2+} tetraedarsko koordinirani s četiri aniona cijanida, od kojih se svaki povezuje dva Zn centra - stvarajući trodimenzionalni okvir s dijamantnom anti-kupritnom topologijom. Računski modeli i mjerenja neelastičnog raspršenja neutrona ukazuju na postojanje velike obitelji mekanih fononskih modova, od kojih su mnogi također uključeni u snažno ponašanje negativnog toplinskog širenja (eng. *negative thermal expansion*, NTE) koje je eksperimentalno opaženo. Hidrostatska kompresija pri $1.52\ GPa$ rezultira faznim prijelazom prvog reda u gušću ortorompsku strukturu, koja je u skladu s kondenzacijom barem jedne granične zone mekanog moda.[11,12] Odgovarajući atomski pomaci uključuju korelirane rotacije povezanih parova tetraedra $Zn\ (C/N)_4$, što rezultira povezanim povećanjem / smanjenjem kristalne rešetke okomito na os rotacije u velikom dijelu na isti način kao što je opisano za gore opisane sustave koji imaju rutilnu strukturu (Slika 6 (a)). Pri prijelazu iz faze I. u fazu II. pri $1.52\ GPa$ do $\sim 5\ GPa$ NLC ostaje u $Zn\ (CN)_2$ visokotlačnoj fazi II. i relativno je visoke vrijednosti tijekom cijelog raspona tlaka ($K_{NLC} = -\ 2.08\ TPa^{-1}$ i $\chi_K\ =\ 0.724\%$).[11] U konkurenciji s bilo kojim feroelastičnim NLC mehanizmom je tendencija ka izvijanju strukture koja favorizira pozitivnu kompresibilnost (PLC) i postaje sve važnija pri višem tlaku. U specifičnom slučaju $Zn\ (CN)_2$-II ovo izvijanje uključuje sustavno izobličenje/izvrtanje $Zn\ (C/N)_4$ poliedra i savijanje $Zn - C - N - Zn$ veza kako bi se omogućio veći broj susjednih cijanidnih iona unutar prvotne Zn tetraedarske koordinacijske sfere. Koordinacijski broj cinka Zn se postupno povećava s četiri na šest, a rezultirajuće smanjenje volumena postaje sve značajnije s obzirom na NLC

učinak koreliranih nagiba, tako da se kristalna os, duž koje se u početku promatra NLC, počinje smanjivati za tlak veći od 5 GPa.[13] Takav prijelaz između NLC i PLC ponašanja mogao bi se očekivati kao relativno općenit fenomen i primijećen je npr. u studiji metalo-organske mreže srebrnog (I) metilimidazolata pri promjenjivom tlaku.[13]

3.1.3 Reverzna feroelastika: olovni fosfat i indij-sulfid

Olovni fosfat, $Pb_3(PO_4)_2$, neobičan je primjer materijala koji pokazuje „reverzni" feroelastični fazni prijelaz. Prilikom kompresije, monoklinska struktura niske simetrije pretvara se u gušću romboedarsku fazu više simetrije pri hidrostatskom tlaku od približno 1.6 GPa).[14,15] Budući da feroelastični prijelazi uparuju ekspanziju i kompresiju duž ortogonalnih osi, NLC se zapravo očekuje bez obzira na smjer prijelaza između stanja visoke i niske simetrije. Zapravo $Pb_3(PO_4)_2$ pokazuje NLC u cijelom polju stabilnosti feroelastične faze s vrijednostima: $K_{NLC} = 4.3\ (4) TPa^{-1}$ i $\chi_K = 0{,}68\ (6)\%$.[14,16] Mehanizam odgovoran za NLC, koji sliči onom opaženom pri zagrijavanju $Pb_3(PO_4)_2$ pri ambijentalnom tlaku, opet uključuje korelirane poliedarske nagibe (PO_4 tetraedra) koji se spajaju s necentriranim kationima Pb^{2+} (Slika 6 (b)). Dopiranje s kationima Ba^{2+} predvidljivo pogoduje romboedarskom stanju (rompski heksaedar, kation-centrirani), istovremeno snižavajući tlak i temperaturu prijelaza uz očuvanje NLC-a.



Slika 6. NLC pri nepravilnim i reverznim feroelastičnim prijelazima:
(a) kubno - ortorompski nepravilni feroelastični prijelaz u $Zn\,(CN)_2$ uključuje korelirane rotacije parova stupaca teraedara $Zn\,(C/N)_4$ (zelena boja), što rezultira s NLC duž osi ćelije „kćeri“
(b) feroelastično stanje $Pb_3(PO_4)_2$ je manje gusto od paraelastičnog „roditelja“ pa primjena tlaka inducira reverzni feroelastični prijelaz. Parametar ambijentalne faze c (čija je duljina ovdje normalizirana radi usporedbe $c' = c/\sqrt{3}$) širi se približavanjem prijelaza. Atomi olova Pb prikazani su kao veliki crne kugle i jedinice PO_4 kao ispunjeni tetraedri.

Slabije istraživan primjer mogućeg reverznog feroelastičnog prijelaza je onaj koji se javlja kod indij (II) sulfida, InS $[\equiv (In_2)^{4+}(S^{2-})_2]$. Njegova ambijentalna faza (ortorompska $Pmnn$ simetrija) pokazuje NLC u rasponu tlaka $0 - 4.3\ GPa$ ($K_{NLC} = -2.41TPa^{-1}$). Ovo ponašanje je kvalitativno razumljivo u smislu ispravljanja $S - In - In - S$ strukture "bučica". Nejasnoća u ovom slučaju leži u povezanosti ovog odgovora i visokotlačne faze InS- II koja nastaje pri $7.5\ GPa$.[17] U početnim istraživanjima se smatralo da ova visokotlačna faza ima tetragonalnu strukturu Hg_2Cl_2 (tj. s linearnim $S - In - In - S$ jedinicama), što je upravo prava simetrija koja se može smatrati paraelastičnim „roditeljem“ ambijentalne faze. Međutim, novija izvješća u određivanju strukture pomoću *in-situ* redngenske difrakcije u jediničnom kristalu ukazuju na to da InS- II posjeduje iskrivljenu monoklinsku strukturu u kojoj iste $S - In - In - S$ jedinice ostaju spojene. Prisutan je NLC efekt i postoji implicirana veza s prisutnošću NLC-a i prirode prijelaza kod visokotlačne faze. Potrebno je napraviti daljnja eksperimentalna mjerenja, ovisno o tlaku, kako bi se moglo dobiti detaljnije razumijevanje ovog ponašanja.

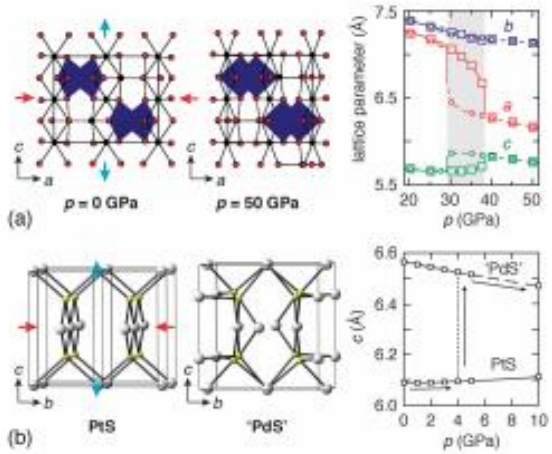
3.1.4 NLC iz faznih prijelaza nalik feroelastičnim

Ostale vrste faznog prijelaza također mogu dovesti do NLC-a (fazni prijelazi koji nisu feroelastični, ali dijele mehaničke sličnosti). Geološki važan izosimetrični prijelaz u polimorf silimanita Al_2SiO_5 je primjer takve vrste prijelaza. Ambijentalna faza ove kristalne mreže sadrži četverokoordinatne atome silicija Si. Proračuni dinamike rešetke pomoću dobro definiranih potencijala interakcije, optimiziranih za alumosilikate, ukazuju na to da struktura prolazi koreliranu reorganizaciju između 30 i 40 GPa koja povećava koordinacijski broj Si s četiri na pet.[18] U ovom procesu sve izvorne veze ostaju sačuvane (stvaraju se samo nove veze) i nema promjene u simetriji kristala. Takav je prijelaz nužno prvoga reda. Kao rezultat povećanog koordinacijskog broja silicija visokotlačna faza je gušća od niskotlačne faze, ali nova povezanost rezultira povećanjem duljine duž c osi svoje ortorompske $Pnma$ ćelije. Kako

se približavamo prijelazu, s rastućim hidrostatskim tlakom, postupno pretvaranje jedne faze u drugu - rezultira NLC efektom (Slika 7 (a)).

Drugi primjer je transformacija PtS iz njegove strukture koju ima pri ambijentalnom tlaku (tetragonska $P4_2/nmm$) u visokotlačnu fazu s takozvanom PdS strukturom (tetragonska $P4_2m$) na tlaku između 2.5 i 3.0 GPa.[20] S eksperimentalnog gledišta vrlo se malo zna o tom prijelazu. Poznato je da je visokotlačna faza metastabilna u ambijentalnim uvjetima i da je veća za $\sim 8\%$ duž tetragonalne osi i manja $\sim 9\%$ duž dviju okomitih osi u odnosu na termodinamičku fazu.[20] Računi iz osnovnih načela (eng. *first principles*) sugeriraju da mehanizam deformacije ambijentalne faze pod kompresijom nalikuje napredovanju prema ovoj visokotlačnoj strukturi, što znači da se očekuje uparivanje PLC / NLC, pri čemu se NLC javlja duž tetragonalne osi (Slika 7 (b)).[19]

Vrijednosti NLC-a dobivenog u ovim izračunima ovise o korištenim funkcionalima: $K_{\mathrm{NLC}} = -0.47\ TPa^{-1}$ za LDA/Local Density Aprox. i $K_{\mathrm{NLC}} = 0.92\ TPa^{-1}$ za GGA/ Generalized Gradient Aprox. (izračunato u rasponu tlaka $0 - 10\ GPa$ u oba slučaja).[19] Veliki razmak između dviju eksperimentalno promatranih faza (što određuje gornju granicu stvarne vrijednosti χ_K) sugerira da je stvarna vrijednost K_{NLC} možda viša od ovih izračunatih vrijednosti, ali potrebna su dodatna eksperimentalna mjerenja da bi bolje razumjeli NLC ponašanje ovog sustava.



Slika 7. (a) Izosimetrični prijelaz prvog reda u silimanitu uključuje diskontinuirani rast koordinacijskog broja Si s četiri na pet (SiO_n poliedri prikazani su plavom bojom). Odgovarajuće preslagivanje rešetke uključuje širenje duž c osi.
(b) Pri hidrostatskim tlaku $\sim 3 - 4\ GPa$, kuperit (platina sulfid, PtS) prolazi kroz rekonstruktivni prijelaz u tip strukture PdS koji ima veću gustoću.[19,20] Obje faze imaju tetragonalnu simetriju, ali je PdS struktura (olovo sluflid struktura) veća u smjeru c u odnosu na PtS strukturu. Kvantno-mehanički proračuni

pokazuju da se očekuje povećanje duž osi *c* ambijentalne (kako se prijelaz približava višem tlaku).[19]

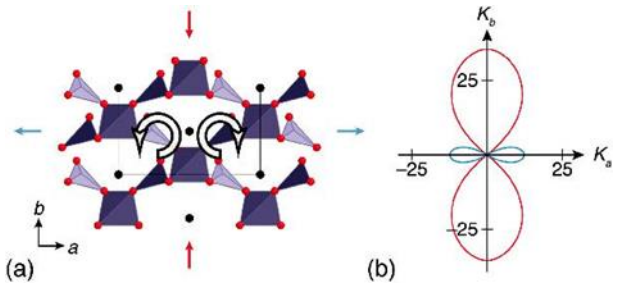
U blizini faznih prijelaza događaju se strukturne promjene koje mogu izazvati NLC za razne različite strukturne obitelji i različite prijelazne mehanizme. U slučaju pravilnih feroelastičnih prijelaza gotovo sigurno će doći do pojave NLC-a (jer razvoj spontane distorzije bez volumnog diskontinuiteta zahtjeva povećanje kristalne rešetke barem u jednom smjeru). Istraživanja s promjenjivom temperaturom i promjenjivim tlakom daju korisnu metodu za utvrđivanje NLC kandidata potrebnih za daljnja istraživanja (zahvaljujući empirijskom opažanju da se feroelastične nestabilnosti uočene pri hlađenju također često opažaju pri hidrostatskim tlakom). Neke feroelastične metalo-organske mreže (MOF) mogu razviti izuzetno velike spontane distorzije prilikom hlađenja te je pretpostavka da se jednako ekstremni NLC može naći u tim sustavima.

3.2. Nagibi unutar kristalne rešetke (eng. tilting networks) povezani s NLC-om

Poliedarskih nagibi koji dovode do nastanka NLC-a, čak i u odsustvu faznog prijelaza, doprinose pronalasku praktično korisnih sustava (jer je NLC tada intrinsično svojstvo ambijentalne faze). U NLO materijalu (nelinearni optički materijal) BiB_3O_6, dominantni mehanizam deformacije pod hidrostatskim tlakom uključuje korelirane nagibe BO_3 jedinica koje zakreću boratnu mrežu. Ovaj mehanizam pokreće snažnu kontrakciju u jednom smjeru (paralelno s visoko - kompresibilnim ionskim parovima Bi^{3+}) koji se uparuju s umjerenom ekspanzijom u okomitom smjeru (Slika 8 (a)). Tijekom ovog postupka nema promjene u simetriji kristala i ovaj mehanizam ne nastaje u blizini feroelastičnog faznog prijelaza.

Materijal BiB_3O_6 je jedan od rijetkih NLC sustava za koji su kompresibilnosti određene pomoću dvije komplementarne tehnike. Iz kristalografske studije s promjenjivim tlakom dobivena je kompresibilnost $K_{NLC} = -\ 6{,}7\ (3)\ TPa^{-1}$ u rasponu tlaka $0 - 5\ GPa$ te kapacitet kompresibilnosti $\chi_K = 3{,}35\ (15)\%$.[21] Eksperimentalno određivanje tenzora elastičnosti na temelju RUS mjerenja rezultiralo je iznosom kompresibilnosti $K_{NLC} = -\ 12{,}5\ TPa^{-1}$, što je relevantno u granici gdje tlak ide u nulu $p \rightarrow 0$ (Slika 8 (b)).[22] Dvostruka razlika u faktoru kompresibilnosti K_{NLC}, između gore navedenih mjerenja, ne predstavlja eksperimentalnu nedosljednost već odražava promjenu kompresibilnosti s promjenom tlaka (shematski prikaz na Slici 2).

NLC je relativno jak i dosljedan u BiB_3O_6 zbog otvorenosti strukturne mreže i polariziranosti dodatnog okvira Bi^{3+} kationa. Jednako jak NLC efekt očekuje se i kod drugih poliedarski baziranih strukturnih mreža. U nedavnoj računskoj studiji 121-og silicijskog zeolita – identificirano je ukupno 16 NLC kandidata na temelju izračunatih tenzora elastične fleksibilnosti. Unutar tih okvira očekuje se najjače NLC ponašanje za eksperimentalno ostvarivu topologiju GIS zeolita, s kompresibilnošću $K_{NLC} = -\ 13{,}7\ TPa^{-1}$ u granici $p \rightarrow 0$. iznimno je velika učestalost NLC-a u ovoj klasi materijala.[23] NLC pojava događa se u 13% članova ovako široke obitelji materijala - to je češće prisutno nego što je prvotno predviđeno.[24] Raspon tlaka u kojem ti zeoliti pokazuju NLC tek treba eksperimentalno odrediti. Također učinci supstitucije aluminijevih atoma, uključivanja dodatnog protuionskog okvira i solvatacije na NLC nude dodatne načine eksperimentalnog istraživanja.



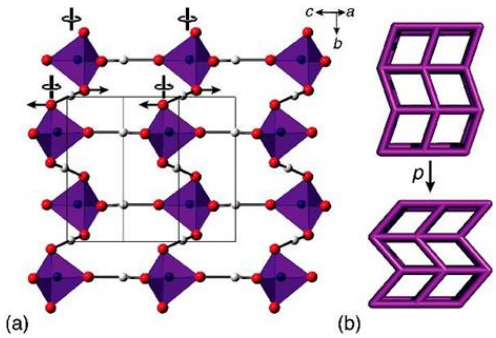
Slika 8. (a) Korelirani nagibi BO_3 poliedra dovode do vijčanog zakretanja boratnog okvira u BiB_3O_6 i smanjenja volumena. Mreža se u procesu širi duž a osi. Atomi bizmuta Bi prikazani su kao izolirani crni krugovi i BO_2 mreža je u poliedarskom prikazu.[21]
(b) Indikator kompresibilnosti utvrđen na temelju RUS mjerenja prikazan u istoj orijentaciji kao i (a). Crvena i plava područja ukazuju na pozitivne i negativne vrijednosti linearne kompresibilnosti. Vrijednosti linearne kompresibilnosti dane u svakom smjeru su u jedinici TPa^{-1}.

Korelirani nagibi tetraedra PO_4 također su upleteni u snažno anizotropni elastični odziv široko proučavanog feroelektričnog materijala CsH_2PO_4 (Slika 9 (a)). Jedina kristalografska mjerenja ambijentalne faze ovog materijala s promjenjivim tlakom ograničena su na

(i) istraživanja difuznog raspršenja metodom neutronske difrakcije na jediničnom kristalu razvoja.

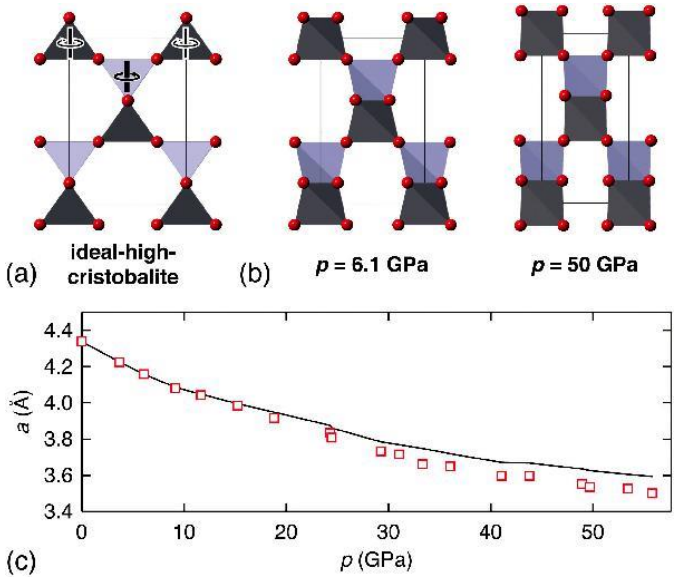
(ii) mjerenja rendgenskom difrakcijom niske rezolucije u polikristalu, pri $0{,}29GPa$ i $2{,}89\ GPa$ bez dodatnih strukturalnih analiza.[25]

Očito postoji manjak kristalografskih podataka iako postoji interes za feroelektrično ponašanje ovog materijala (pri visokom tlaku). U kontekstu NLC-a to je možda još zanimljivije jer mjerenja brzine ultrazvuka sugeriraju kompresibilnost od $-260TPa^{-1}$ pri tlaku $p \rightarrow 0$.[25] Kompresibilnost je u smjeru približno usklađenom s c osi monoklinske ćelije. Slike rendgenske difrakcije u polikristalu ne pokazuju očite dokaze ekstremnog NLC-a, premda bi ponovno mjerenje kroz veći broj fino raspoređenih intervala tlaka pomoglo da se dobiju konkretniji rezultati. Najvjerojatniji mehanizam odgovoran za NLC u sustavu uključivao bi kolaps mreže vodikovih veza (herringbone strukture) uzrokovan rotacijom PO_4 (Slika 9 (b)).



Slika 9. (a) Korelirane rotacije PO_4 tetraedra oko osi b uzrokovale bi zgušnjavanje strukture CsH_2PO_4, šireći se u smjeru paralelnom s osi c. Vodikovi atomi H su prikazani u obliku bijelih sfera, PO_4 jedinice u poliedarskom prikazu. Atomi Cezija Cs izostavljeni su zbog jasnoće.[26,27]
(b) općeniti prikaz mehanizma zgušnjavanja herringbone rešetke koji djeluje kao geometrijski model za NLC u CsH_2PO_4.

Proširene konstrukcije obično su manje gustoće od svojih nagnutih konstrukcija - nagibanje sustava pod pritiskom češće će rezultirati s PLC, a rjeđe s NLC. Kristalna rešetka BEO_4 (E = P, As), nalik kristobalitu, zanimljiv je slučaj neizravnih NLC materijala kod kojih nastaje NLC jer PLC mehanizam s nagibom rezultira bržom kompresijom kristalne rešetke nego što to može podnijeti čvrstoća materijala.



Slika 10. (a) Struktura spojeva BEO_4 ($E = P, As$) povezana je sa struktom kubičnog β - kristobalita preko smještanja naizmjeničnih BO_4 i EO_4 tetraedara unutar rešetke i posljedičnim okretanjem svih tetraedarskih jedinica oko osi tetraedra za proizvoljni kut $0 < \vartheta < \frac{\pi}{4}$.[28,29]
(b) Strukture BPO_4 pri visokim tlakovima opisane su sve većim vrijednostima kuta ϑ.[30]

(c) Varijacije kuta ϑ dominiraju mehanizmom kompresije te je to vidljivo iz usporedbe stvarne varijacije parametra rešetke a (crveni kvadratići) s onom dobivenom preko kuta ϑ preko niže navedenog izraza (puna crta).

BPO_4 i $BAsO_4$ usvajaju istu tetragonalnu $I\bar{4}$ varijantu strukture kristobalita (Slika 10). Dominantan mehanizam deformacije uključuje korelirano zakretanje BO_4 / EO_4 tetraedra oko tetragonalne osi. Kut nagiba ϑ izravno je povezan s parametrom rešetke a kroz projekciju srednje duljine veze B – O / E – O na ravninu $r_\perp\ (a, b)$[30]:

$$a^2 = \frac{16\, {r_\perp}^2}{tan^2\vartheta + 1} \qquad [23]$$

Budući da savijanje veze $B - O - E$ nosi manje energetsko smanjenje od sabijanja $B - O$ ili $E - O$ veza, ponašanje parametra rešetke a prilikom kompresije određeno je skoro isključivo promjenom kuta ϑ. Samim time kompresibilnost K_a je zapravo mjera otpornosti/ krutosti $B - O - E$ veza na savijanje. Suprotno tome, modul elastičnosti B mjeri otpor na sabijanje cijele oksidne rešetke (što će u velikoj mjeri ovisiti o odbijanju aniona u tri dimenzije). Za BPO_4 i $BAsO_4$ prosječna vrijednost modula elastičnosti $\bar{B}$, u ispitivanom području tlaka, dovoljno je velik da je nejednakost održiva i NLC se opaža duž tetragonalne osi (Tablica 2).

$$K_c = \frac{1}{\bar{B}} - 2K_a < 0 \qquad [24]$$

	Meth.	K_{NLC} (TPa^{-1})	K_{PLC} (TPa^{-1})	$\bar{B}$ (GPa)*	Range (GPa)	χ_K	Ref(s).
BiB_3O_6	[b]	−6.7(3)			0–5.0	3.35(15)	86,87
CsH_2PO_4	[e]	−260	430		0	–	89
BPO_4	[a]	−0.92(10)	2.83(12)	256(22)	0–56	5.2(6)	91
$BAsO_4$	[a]	−1.48(15)	3.64(11)	166(13)	0–51	7.5(8)	91

[a] Calculated using PASCAL[15] from reported lattice parameters. Lattice parameters are given in full as ESI†. [b] As reported. [c] From DFT calculation. [d] B-M coefficients as reported. [e] Calculated using ELAM from elastic stiffness components determined by ultrasonic velocity measurements. Elastic data are given in full as ESI†. *Inverse of the volume compressibility calculated in the same way as K_ℓ.

Tablica 2. Vrijednosti kompresibilnosti kod materijala kod kojih se NLC javlja kao posljedica poliedarskog nagiba.

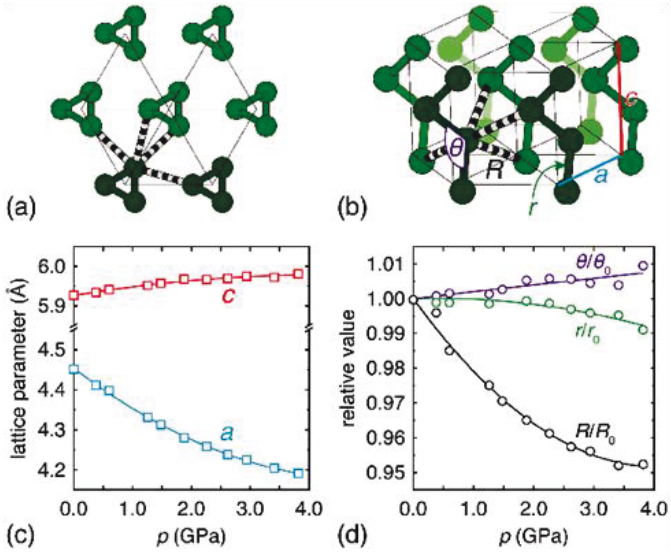
Značajnije od veličine NLC-a u tim sustavima je područje tlaka u kojem se opaža: $K_{NLC} = -0.92\ (10)$ i $-1.48\ (15)\ TPa^{-1}$ za E = P, odnosno As, u rasponu tlaka $0 - 52\ (5)$ GPa.[25]

3.3 Helici (spiralne strukture)

Mehanizmi koje smo dosad opisivali (feroelastične nestabilnosti i naginjanje poliedara) slični su onima koji se često spominju u opisima drugih mehaničkih anomalija poput negativnog toplinskog širenja.

Sama priroda favorizira jedan određeni geometrijski motiv - spiralu - kao mehanizam stvaranja i iskorištavanja NLC-a u mišićnom odgovoru (topološki motiv koji pokazuje predispoziciju prema NLC-u). Kao što se NLC materijali šire pod hidrostatskim tlakom, tako se i skupljaju pod negativnim (tj. unutarnjim) tlakom. Kad se napune tekućinom, spiralama se smanjuje duljina kako se povećava presjek. Spiralni nizovi tetiva omogućuju kontrakciju sličnu mišićima, koja se pokreće ubrizgavanjem tekućine (a ne električnim impulsom). Takav je mehanizam prisutan prilikom kretanja određenih vrsta crva i lignji. NLC zajednica je odavno svjesna implikacije da bi se ne-biološki NLC materijali mogli iskoristiti kao umjetni mišići i aktuatori/ pokretači ako bi se ti motivi uspješno ugradili u dizajn materijala.

Na atomskoj razini postoje dva izuzetno jednostavna kemijska sustava sa spiralnim strukturama koja pokazuju NLC pod hidrostatskim tlakom. To su trigonski polimorfi elementarnog selena i telurija. Obje se strukture sastoje od niza (enantiomorfnih) trigonskih spirala upakiranih u trokutastu rešetku (Slika 11 (a i b)). Interakcije vezivanja, unutar bilo koje spirale, mnogo su jače od onih između spirala - tako da je tumačenje veze kao molekularne još uvijek relevantno unatoč poluvodičkim svojstvima oba sustava. Zgušnjavanje, nužno pod rastućim tlakom, tada se može prilagoditi na dva načina: kompresijom slabijih veza između spirala - koja djeluje na smanjenje duž osi a i ostavlja c os nepromijenjenom; ili povećanjem nagiba svake spirale - sažimanjem duž osi a nauštrb određenog produljenja duž osi c.[62,63] Oba mehanizma djeluju za Se i Te. (Slika 11 (c i d))



Slika 11. Prikaz kristalografskih mjerenja pri promjenjivom tlaku.
(a) Kristalna struktura selena i telurija sastoji se od trokutastog niza trigonskih spirala (prikazano zelenom bojom).
(b) Struktura je u potpunosti opisana s tri parametra r, R, θ.
(c) Varijacija parametara rešetke pod hidrostatskim tlakom za Te prikazuje NLC paralelno osi spirale.[31]
(d) Dominantni mehanizam kompresije uključuje smanjenje razmaka R među spiralama i uvijanje samih spirala (tj. povećanje kuta θ). Povećanje kuta θ dovodi do povećanja NLC-a.

Tri mjerljiva strukturna parametra: $a, c\ i\ u$ (jedine slobodne strukturne varijable za $Se\ /\ Te$) – prikazuju se u obliku geometrijskih parametara:

$$r = \left[3(ua)^2 + \frac{1}{9}c^2\right]^{1/2} \qquad [25]$$

$$R = [a^2(1-3u) + r^2]^{1/2} \qquad [26]$$

$$\theta = [2cos^{-1}(3ua/2r)] \qquad [27]$$

Gdje r opisuje udaljenost $E-E$ koja je karakterizirana jakom vezom; R opisuje najbližu udaljenost $E-E$ karakteriziranu slabom vezom i θ opisuje kut $E-E-E$ unutar spirale povezane jakom vezom.

Eksperimentalno je pronađeno da R najbrže opada s povećanjem tlaka (to odražava kompresijski mehanizam štapićaste strukture). Suprotno tome, r je u biti konstantan, što znači da je duljina spiralnog puta u osnovi nekompresibilna. Ova dva zapažanja ne znače NLC. Umjesto toga, slabo NLC ponašanje koje se događa (Tablica 3) – je posljedica postepenog povećanja kuta veze (kut θ) pri višim tlakovima (taj isti mehanizam promjene nagiba vidljiv je u prirodi prilikom kontrakcije mišića).

	Meth.	K_a (TPa^{-1})	K_c (TPa^{-1})	B_0 (GPa)	Range (GPa)	χ_K (%)	Refs.
Se	[a]	12.0(6)	−2.5(4)	23.0(14)	0–14.0	3.5(6)	20,104,105
Te	[a]	13.6(9)	−1.8(3)	26.6(13)	0–3.82	0.69(10)	105–107

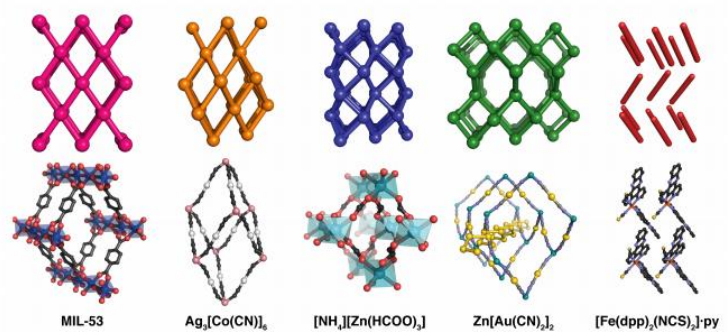
[a] Calculated using PASCAL [15] from reported lattice parameters. Lattice parameters are given in full as ESI†.

Tablica 3. Vrijednosti kompresibilnosti kod heličnih NLC materijala

Ovaj NLC mehanizam opstaje čak i kada su lanci Se ugrađeni u šupljine jediničnih kristala zeolita $AlPO_4$ - 5. Rezultati Ramanove spektroskopije i mjerenja optičke apsorpcije, zajedno s *ab initio* proračunima, upućuju na isti zaključak: da se ograničeni lanci Se zapravo izdužuju pod hidrostatskim tlakom. Pretpostavlja se da je NLC zapravo vrlo općenit fenomen za uređene strukture sa spiralnim motivima. U drugim studijama sugerirano je da nitasti supramolekularni polimer $\{\mathrm{Au}\,[(\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{NCS_2}]\}_\mathrm{n} \cdot \mathrm{xCH_2Cl_2}$ može pokazivati negativnu kompresibilnost putem takvog mehanizma. Spiralne metalo-organske mreže kao što je srebro (I) dicijanid bi mogle biti dobri kandidati za daljnje istraživanje fenomena.

3.4 Molekulske mreže

Iz inženjerske perspektive, a ne biološke, dva geometrijska motiva koja su najčešće povezana s negativnom kompresibilnošću su „wine-rack“ i saćasta struktura (Slika 12). Obje imaju ekstremnu mehaničku anizotropiju i obje imaju svojstvo da im se volumen smanjuje s prisutnim jedno-osnim širenjem. Molekularna kemija daje načine za dizajniranje materijala koji sadrže te iste geometrijske značajke na atomskoj ljestvici.



Slika 12. Neke topologije „wine-rack“ i saćaste strukture za koje se zna da favoriziraju NLC (gornji red) i odgovarajući kemijski sastavi (donji red).
S lijeva udesno: topologija „wine-rack“ strukture (ili " Nürnberg škare") pripada obitelji MIL-53; trigonsko deformirana $\alpha - \mathrm{Po}$ mreža sastavljena od $\mathrm{Ag_3[Co(CN)_6]}$ i srodni $\mathrm{ABX_3}$ diciano-metalati, cag

topologija strukture $[NH_4][Zn\ (HCOO)_3]$; β-kvarcne mreže $Zn[Au(CN)_2]_2$ i molekularno pakiranje tipa riblja kost u $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot py$. U svim slučajevima mehanizam odgovoran za NLC je gotovo identičan: zgušnjavanje koje uključuje produženje rešetke u vertikalnom smjeru.

Molekularna kemija ima kontrolu nad mrežnom topologijom. Upotreba molekularnih povezivača u konstrukciji kristalne mreže materijala dovodi do sustava u kojima savijanje okvira dominira među mehanizmima mehaničkih deformacija. Unutar kemije metalo-organskih mreža - obitelj materijala s kristalnom strukturom koja najočitije podsjeća na „wine-rack“ topologiju, najčešće je tzv. sustav $MIL-53$ (struktura se sastoji sod anorganskih lanaca koji su spojeni u četiri susjedna anorganska lanca pomoću veznih molekula temeljenih na teftalatima).

NLC ponašanje bilo je predviđeno za ove sustave. Prva eksperimentalna provjera ovog ponašanja objavljena je tek nedavno i dobivena je ekstremna vrijednost NLC-a. Izmjerena je kompresibilnost $K_{NLC} = -28\,TPa^{-1}$ unutar raspona tlaka $0-3\,GPa$.[32] Ovaj rezultat odražava plitki energetski potencijal koji prati deformaciju kristalne mreže za ove sustave i koji je upleten u dobro poznati učinak „disanja“ na sorpciju gostiju. Unutar ovog područja istraživanja postoji očekivanje da su tako velike vrijednosti uvijek prisutne kod molekularnih mreža, a nastaju kao posljedica njihovih struktura male gustoće i niskih energija supramolekularnih interakcija na koje utječe fleksibilnost mreža.

Pojava NLC je prvotno proučavana u materijalu srebro (I) heksacijanokobaltat (III), $Ag_3[Co\ (CN)_6]$. Njegova se trigonska struktura može smatrati trodimenzionalnom „wine-rack“ strukturom i topološki je ekvivalentna trima međusobno prodirućim $\alpha - Po$ (kubnim) mrežama. Ovaj materijal je u početku bio proučavan zbog svog neuobičajenog ponašanja prilikom temperaturnog širenja, ali pokazalo se da materijal doživljava velike deformacije čak i u blagim uvjetima $(\sim 10\%)$. Izuzetno jak NLC učinak ($K_{NLC} = -76\ (9)\ TPa^{-1}$) otkriven je u naknadnoj studiji raspršenjem neutrona.[5,33] Mehanizam odgovoran za NLC bio je dovoljno jasan: zgušnjavanje kristalne mreže nalik „wine-rack“ strukturi odvijalo se brzom kompresijom kristalnih osi a i b i širenjem duž c osi. Unatoč jakosti ovog NLC odgovora, malo je vjerojatno da će naći široku primjenu jer, u maksimiziranju $|K_{NLC}|$, kristalna mreža postaje posebno osjetljiva na posmične nestabilnosti. Zapravo se pri $p = 0{,}19\ GPa$ događa kolaps uzrokovan smicanjem, što rezultira brzim zgušnjavanjem i smanjenjem NLC ponašanja za jedan red

veličine. Iako se čini da molekulske kristalne mreže mogu doseći mnogo ekstremnije kompresibilnosti od "konvencionalnih" krutih materijala opisanih ranije - postoji izazov povezan s uravnoteženjem velike fleksibilnosti i sklonosti mehaničkoj nestabilnosti. Npr. amorfizacija izazvana tlakom je relativno uobičajena za molekularne mreže.

Jedna od strategija za proširenje raspona u kojem se opaža NLC je onemogućavanje kolapsa uključivanjem iona u šupljine unutar kristalne mreže. U slučaju $Ag_3[Co\ (CN)_6]$ to se može postići zamjenom Mn^{2+} za Co^{3+} tijekom uravnoteženja naboja s ionima K^+ izvan kristalne mreže. Rezultirajući spoj $KMn[Ag(CN)_2]_3$ ostaje mehanički stabilan do najmanje $2.2\ GPa$ (najviši tlak za koji su izmjereni podaci za ovaj sustav), uz zadržavanje solidnih NLC svojstava u procesu: $K_{NLC}\ = -\ 12{,}0\ (8)\ TPa^{-1}$ u rasponu od $0 - 2.2\ GPa$.[6] NLC mehanizam ponovno uključuje vijčano zakretanje strukture materijala nalik na „wine-rack“ strukturu. Hipoteza da je uključivanje iona rezultiralo frustracijom mekanih modova (eng. *soft mode frustration*) nedavno je potvrđena izravnim korištenjem kombinacije Ramanove spektroskopije i računom osnovnih načela, te ima sličnost s ukrućenjem metalo-organske mreže inducirane sorpcijom.

Razmotrimo li ova različita zapažanja - počinju se pojavljivati brojna pravila za maksimiziranje NLC-a:

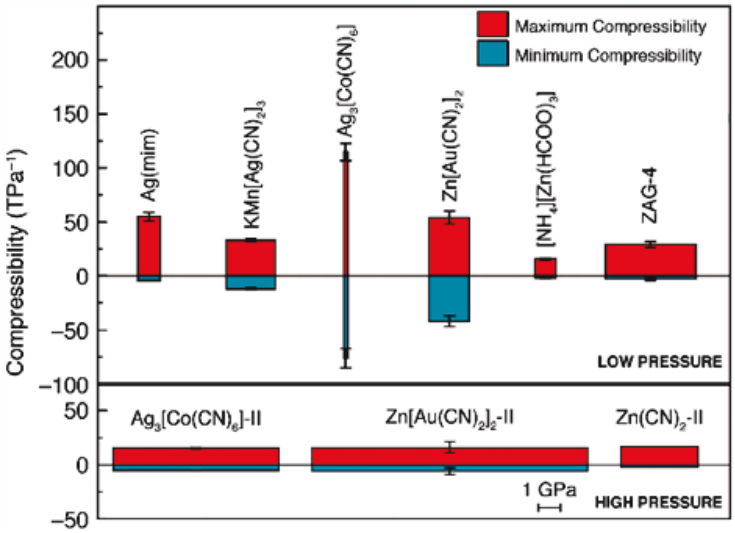
1. Mehanička anizotropija je očito ključna: NLC zahtijeva PLC u ortogonalnom smjeru, jer kompresibilnost volumena mora ostati pozitivna.
2. Maksimiziranje ove pozitivne kompresibilnosti vjerojatno će povećati NLC.
3. Dinamičke nestabilnosti smanjit će raspon tlaka u kojem se može promatrati NLC: upotreba krutih molekularnih poveznika i popunjavanje praznog prostora izvan kristalne mreže kationima ili molekulama sorbata - može pomoći u proširenju raspona stabilnosti.
4. Topologija kristalne strukture vjerojatno bi trebala biti povezana s motivima wine-rack strukture ili saćaste strukture.

Ovi su principi korišteni za identifikaciju prvog od takozvanih „divova“ NLC spojeva: cink - dicijanoaurat(I), $Zn[Au(CN)_2]_2$. Pojam „div“ označava iznimno velike vrijednosti NLC-a ($K_{NLC} < -30\ TPa^{-1}$) koje su prisutne i preko velikog, industrijski relevantnog, raspona tlaka (najmanje $1\ GPa$).[34] Kvarcna struktura ovog materijala istodobno je i anizotropna i povezana

je s izgledom saćaste strukture, udovoljavajući tako i prvom i četvrtom principu (što objašnjava osnovnu pokretačku silu za NLC). Struktura također ima vrlo malo slobodnog volumena jer šest od ovih rešetki međusobno se prožimaju - ovo se odnosi na treće načelo i objašnjava veliki raspon tlaka u kojem se opaža NLC $(0 - 14.2\ GPa)$. Ali ono po čemu se $Zn[Au(CN)_2]_2$ razlikuje - jest veliki NLC u svojoj ambijentalnoj fazi: $K_{NLC} = -42\ (5)\ TPa^{-1}$ u rasponu od $0 - 1.8\ GPa$.[34] Tako veliki NLC proizlazi iz ekstremne kompresibilnosti supramolekularnih spiralnih " opruga " koje omogućuju posebno jaki PLC u jednom smjeru. Savijanje okvira sličnog saćastoj strukturi prevodi ovaj izuzetno snažni PLC u jednako snažan NLC efekt duž c osi kristala. Upravo se ta upotreba supramolekularne spirale odnosi na drugi princip: kao što je oprugu moguće kompresirati više od samog čelika od kojeg je izrađena, tako su i linearne kompresibilnosti $\mathrm{Zn[Au(CN)_2]_2}$ puno većih iznosa od očekivanih.

NLC se sve češće identificira u širokom rasponu MOF-ova i molekulskih kristala osim različitih sustava koji su gore razmotreni. Dva relevantna primjera MOF-a su amonijev cink (II) format, $\mathrm{[NH_4][Zn(HCOO)_3]}$, i obitelj cink - alkilnih gate struktura (ZAG). Mehanizam odgovoran za NLC u osnovi je isti kao i onaj za $\mathrm{KMn[Ag(CN)_2]_3}$. Jedina razlika je njihova strukturna topologija (cag vs. $\alpha - Po$). Nasuprot tome, NLC mehanizam „wine-rack“ strukture inicijalno predložen za ZAG strukture kasnije se pokazao netočnim na temelju kvantno-mehaničkih računa. Čini se da je NLC u ZAG strukturama diskontinuiran i da ga pokreće preraspodjela protona pod utjecajem tlaka – što daje posve novi mehanizam nastanka NLC-a.

NLC ponašanje ovih MOF struktura uspoređuje se s ponašanjem ostalih molekulskih mreža u tablici 4. (Slika 13). Jaki NLC učinci mogu se pojaviti u situacijama kada aranžmani pakiranja oponašaju topološke motive za koje je poznato da favoriziraju NLC u strukturama kristalnih mreža. Na primjer - načini molekulskog pakiranja u sustavima koji su kemijski raznoliki poput metanol monohidrata, $\mathrm{[Fe(dpp)_2(NCS)_2]} \cdot \mathrm{py}$ (gdje je: dpp = dipirido $[3{,}2 - a{:}\ 2'3' - c]$ fenazin, py = piridin) i $[(\mathrm{C_6F_5Au})_2(\mu - 1{,}4 - \mathrm{diizocijanobenzen})]$ su povezani s istom topologijom „wine-rack“ strukture. U svakom se opaža umjereno jak NLC: $K_{NLC} = -2{,}7\ (18), -10\ (2)$ i $-13\ (3)\ TPa^{-1}$, za svaki od ova tri primjera redom.[2,35,36]



Slika 13. Kompresibilnosti različitih molekulskih mreža. Širina svakog stupca povezana je s rasponom tlaka u kojem se mjeri kompresibilnost, a visina svakog stupca odgovara maksimalnoj (crvenoj) i minimalnoj (plavoj) prosječnoj vrijednosti kompresibilnosti u tom rasponu. Prema tome je površina svakog stupca mjera χ_K: oni materijali s najvećom podložnosti k širenju pod pritiskom su oni kojima je površina plavog stupca najveća.

	Meth.	K_1 (TPa^{-1})	K_2 (TPa^{-1})	K_3 (TPa^{-1})	B_0 (GPa)	Range (GPa)	χ_K (%)	Ref.
MIL-53	[b]	−28	23	59		0–3	8.4	121
Ag(mim)	[b]	−4.32(10)	25.8(10)	55(4)	6.0(16)	0–1.0	0.432(10)	42
$KMn[Ag(CN)_2]_3$	[b]	−12.0(8)	33.2(13)	33.2(13)	12.7(11)	0–2.2	2.64(18)	22
$Ag_3[Co(CN)_6]$-I	[b]	−76(9)	115(8)	115(8)	6.5(3)	0–0.19	1.44(17)	19
$Ag_3[Co(CN)_6]$-II	[b]	−5.3(3)	9.6(5)	15.2(9)	11.8(7)	0.19–7.65	4.0(2)	19
$Zn[Au(CN)_2]_2$-I	[b]	−42(5)	52(6)	52(6)	16.7(16)	0–1.8	7.6(9)	28
$Zn[Au(CN)_2]_2$-II	[b]	−6(3)	16(5)	16(5)	27(3)	1.8–14.2	7(4)	28
$[NH_4][Zn(HCOO)_3]$	[b]	−1.8(8)	15.8(9)	15.8(9)	32.8(16)	0–0.93	0.17(7)	7
ZAG-4	[a]	−2.6(15)	7.9(5)	29(3)	13.4(10)	1.65–5.69	1.1(6)	129
$[Fe(dpp)_2(NCS)_2]\cdot py$	[a]	−10(2)	12(3)	53(4)	12.9(6)	0–2.48	2.5(5)	112
$CH_3OH\cdot H_2O$	[a,c]	−2.7(18)	31.9(4)	108.0(9)	3.79(6)	0–0.5	0.16(11)	130
$[(C_6F_5Au)_2(\mu$-1,4-diisocyanobenzene)]	[b]	−13(3)	29(3)	31.3(4)	7.5(7)	0–2.42	3.1(7)	9

[a] Calculated using PASCAL[15] from reported lattice parameters. Lattice parameters are given in full as ESI†. [b] As reported. [c] B-M coefficients as originally reported.

Tablica 4. Vrijednosti kompresibilnosti kod molekulskih mreža i molekulskih krutina

4. Negativna kompresibilnost sustava N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid

Kristalni materijali pružaju odziv na preturbacije koje mogu biti izazvane promjenama u temperaturi, kemijskoj sredini ili izlaganju svjetlosti. Uslijed toplinskog djelovanja na kristalni materijal očekivati ćemo kemijske reakcije poput npr. oksidacije, dekompozicije tj. termičkog raspada spoja, zatim fizičke promjene poput faznih pretvorbi, sublimacije ili taljenja. Vrlo je zanimljivo kada kristal uslijed djelovanja toplinske energije počne - skakati. Pretvorba toplinske energije u kinetičku, tj. u mehanički rad, rijedak je fenomen. U literaturi je takva pojava prijavljena u svega nekoliko objavljenih radova. Materijali koji pružaju mehanički odgovor na promjenu temperature nazivaju se termoodskočni (eng. thermosalient) materijali, poznati i kao «jumping» kristali. Mali broj objavljenih radova uključuje koordinacijske kompleksne spojeve, organske i anorganske spojeve. Kod svih spomenutih spojeva opaženi efekt prisutan je uz polimorfnu faznu pretvorbu. Ovaj fenomen prvi put je opažen 1983. (Etter and Siedle, 1983) godine[48]. Karakteristika termoodskočnog efekta je nagla i brza fazna pretvorba, prilikom koje dolazi do anizotropne promjene parametara jedinične ćelije. U proteklih 20-ak godina, objavljeno je nešto više od dvadesetak radova koji prikazuju kristale koji skaču prilikom grijanja/ hlađenja. Jedna od osnovnih karakteristika termoodskočnih materijala je negativna termička ekspanzija (u jednom ili čak dva smjera) za koju se smatra da je pokretačka sila termoodskočnog efekta.

Jedan od termoodskočnih materijala koji je detaljno istraživan u posljednje vrijeme je N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid u kojem je teorijskim putem nađena negativna kompresibilnost, za koju je pokazano da je uzrok negativne kompresibilnosti u ovom sustavu. Reverzibilni fazni prijelaz N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida induciran temperaturom iz polimorfne faze II u fazu III, i obrnuto, popraćen je dramatičnom promjenom makroskopskih dimenzija kristala što je rezultiralo izraženim mehaničkim kretanje (skakanjem) tijekom faznog prijelaza.[47] Prije faznog prijelaza uočeno je izuzetno veliko negativno temperaturno širenje duž jedne kristalne osi (b osi), zajedno s pozitivnim temperaturnim širenjem duž druge dvije kristalne osi. Linearni toplinski kapacitet faze III N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida iznosi $a_c = 360 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, što je najveća vrijednost ikad opažena u bilo kojem organskom ili metal-organskom kristalu. Termoodskočni efekt prati ponašanje slično opruzi u vidu cik-

cak molekularnih sklopova duž osi *c*. Elektronički izračuni osnovnih načela (eng. *first principle electronic studies*) pokazuju da negativno toplinsko širenje proizlazi iz elastičnih svojstava kristala koji imaju negativnu kompresibilnost uzduž jedne osi (NLC). Kristalna struktura forme III pokazuje negativnu kompresibilnost duž smjera 001: $K_3 = -28\,TPa^{-1}$, što je za jedan red veličine veće od bilo kojeg organskog spoja i zapravo je usporedivo s kompresibilnošću molekularnih mreža koje pokazuju najizraženije ponašanje NLC-a.

Elastična svojstva također su razlog reverzibilnosti prijelaza faze II u fazu III za razliku od nepovratnog prijelaza faze I u fazu II.

Kao što je navedeno, faza III N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida pokazuje najveće temperaturno širenje, ($\alpha = 360 \times 10^{-6}K^{-1}$), ikad izmjereno u organskom ili metalno-organskom kristalu. Faza II i faza III također prolaze kroz vrlo veliko negativno toplinsko širenje duž osi *b*. Negativno temperaturno širenje iznimno rijetko se nalazi u organskim spojevima, iako je zabilježeno i nekoliko polimernih organskih spojeva kod kojih se pojavljuje negativno temperaturno širenje.[38-40] U nekoliko termoodskočnih sustava pronađeno je neobično veliko negativno temperaturno širenje. Naumov je u svom radu naveo koeficijente $\alpha_c = -80 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ za pentamorfni organometalni martenzit [41] i $\alpha_c = -290 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ za fazu I N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida.[42] Stoga, negativno toplinsko širenje duž jedne osi, izmjereno u radu Željka Skoke i suradnika, za N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohi-drazid faze II ($\alpha_b = -130 \cdot 10^{-6}K^{-1}$) i faze III ($\alpha_b = -220 \cdot 10^{-6}K^{-1}$) - spada među najveće prijavljene vrijednosti u bilo kojem molekularnom materijalu. Izračunima funkcionala gustoće (eng. *density functional theory*, DFT) pokazano je da je ponašanje cik-cak molekularnih sklopova, poput opruge, koje se očituje kao negativno toplinsko širenje duž jedne osi - zapravo povezano s elastičnim svojstvima kristala, tj. s negativnom kompresibilnošću.

Vrijednosti koeficijenata linearne kompresibilnosti (K_1, K_2, K_3) dobivenih preko elastičnih koeficijenata - prikazani su u tablici 5. Negativno toplinsko širenje duž jedne osi posljedica je NLC-a, što znači da će se, povećanjem tlaka, jedan od bridova kristala povećavati.

Koeficijent kompresibilnosti /TPa^{-1}	Faza I	Faza II	Faza III
K_1	46	29	24
K_2	51	−8	−28
K_3	−24	37	81

Tablica 5. Dobivene vrijednosti za koeficijent kompresibilnosti faza I,II i III.[43-46]

Poznato je da maleni broj spojeva pokazuje tako neobično ponašanje.[43-46] Među svim NLC materijalima, organskih spojeva je mali broj. U usporedbi s njima, ističe se N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid s negativnom kompresibilnošću za jedan red veličine većom od, na primjer metanol monohidrata čiju vrijednost je dao Fortes ($-3{,}8\ TPa^{-1}$).[43] N′- 2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid pokazuje veći NLC od organskih spojeva i od anorganskih krutina (poput metalnih oksida i fluorida). Vrijednosti NLC-a u N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazidu usporedive su samo sa vrijednostima izmjerenim kod molekularnih mreža.

Ireverzibilnost prijelaza faze I u fazu II te reverzibilnosti prijelaza faze III u fazu II mogu se objasniti utjecajem koji ima pojava negativne kompresibilnosti. Kristalne ćelije faza I, II i III uglavnom se razlikuju u parametrima rešetke b i c, dok je parametar rešetke a ostaje relativno sličan za sve tri faze (Tablica 6).

	Faza I			Faza II			Faza III		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b (Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
PBE	9.71	7.72	15.51	10.22	8.10	14.20	10.14	8.95	12.94
vdW-DF	9.36	7.28	15.78	10.09	8.16	13.43	10.06	9.19	11.75
vdW-DF-cx	9.08	7.01	15.80	9.78	7.86	13.59	9.76	9.21	11.25
XRPD	9.006(1)	7.046(3)	15.858(3)	9.835(1)	8.398(6)	12.627(4)	9.863(2)	9.161(6)	11.323(3)

Tablica 6. Izbor izmjenjivih-korelacijskih funkcionala - konstante rešetke faza I, II i III izračunate s različitim funkcijama izmjenjivih-korelacija i uspoređene s XRPD mjerenjima na $-173°C$ (eksperimentalne vrijednosti za faze I i III, a ekstrapolirane vrijednosti na $T = -173\ °C$ za fazu II).

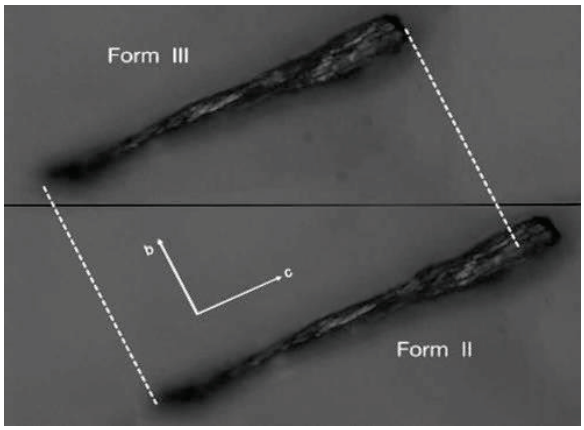
Zagrijavanjem faze I – kristalna rešetka se produljuje duž osi *b*, a sabija duž osi *c*. Tim promjenama u kristalnoj strukturi faza I postepeno se približava izgledu faze II. Fazni prijelaz iz faze I u fazu II dosljedan je linearnoj kompresibilnosti, tj. fazni prijelaz se odvija putanjom koja stvara najmanje naprezanja u kristalnoj strukturi.

Kristal	α_a $(10^{-6}K^{-1})$	α_b $(10^{-6}K^{-1})$	α_c $(10^{-6}K^{-1})$
Faza I [42]	226	239	-290
Faza II[47]	28	-131	186
Faza III[47]	63	-230	368

Tablica 7. Linearni toplinski koeficijenti širenja faza I,II i III.

Faza III ima negativno temperaturno širenje kao i faza II. Negativno temperaturno širenje proizlazi iz elastičnih svojstava kristala koji imaju linearnu negativnu kompresibilnost (NLC). Oba fazna prijelaza (bilo da su postignuta zagrijavanjem faze III ili hlađenjem faze II) prolaze uz vrlo malo naprezanja kristalne rešetke. Zbog lakog prijelaza iz faze II u fazu III i obrnuto – ovaj prijelaz je reverzibilan.

Na slici 14. prikazana je promjena makroskopskih dimenzija kristala pri prijelazu iz faze III u fazu II.



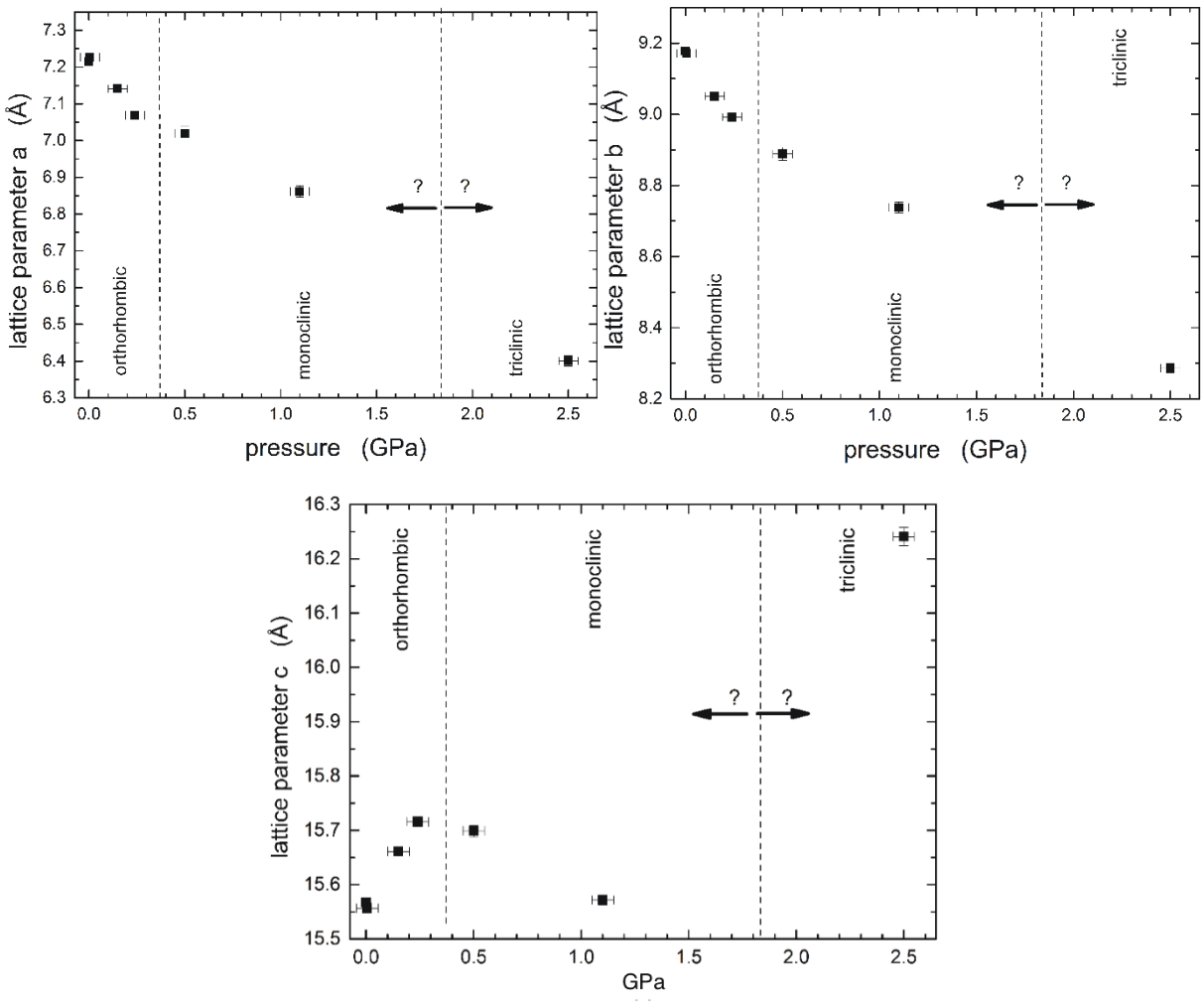
Slika 14. Promjena makroskopskih dimenzija monokristala pri prijelazu iz faze III u fazu II. Kristalografske osi označene su radi preglednosti.

Kako bismo provjerili rezultate, koji su pokazali postojanje negativne kompresibilnosti u ovom sustavu dobivene teorijskim računima, provedena su eksperimentalna mjerenja ovisnosti parametara rešetke pri promjenjivom hidrostatskom tlaku. Eksperiment je proveden rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu u na Institutu za mineralogiju i kristalografiju Sveučilišta u Beču (u laboratoriju dr. Martina Endea).

Temperatura za vrijeme eksperimenta je bila 31°C i nije se mijenjala tokom eksperimenta. Tlak se mijenjao i bio je u rasponu od 0 do 2.5 GPa. U eksperimentu je kao medij za prijenos tlaka korišteno ulje silicija (jer su se kristali otapali u drugim sredstvima poput metanola i etanola).

Eksperiment je pokazao dvije fazne pretvorbe: prijelaz iz ortorompske u monoklinsku strukturu pri tlaku $p \approx 0{,}4\ GPa$ i prijelaz iz monoklinske u triklinsku strukturu pri tlaku $p \approx 1{,}8\ GPa$. Rezultati eksperimenta potvrdili su rezultate dobivene teorijskim računima, tj. da u ortorompskom području (za vrijednosti tlaka u rasponu od 0 i $0{,}4\ GPa$) sustav N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid pokazuje pozitivnu kompresibilnost duž osi a i b, ali negativnu kompresibilnost duž osi c. Dobivenim rezultatom - u potpunosti je potvrđen teorijski račun proveden na ovom sustavu u ranijim istraživanjima.

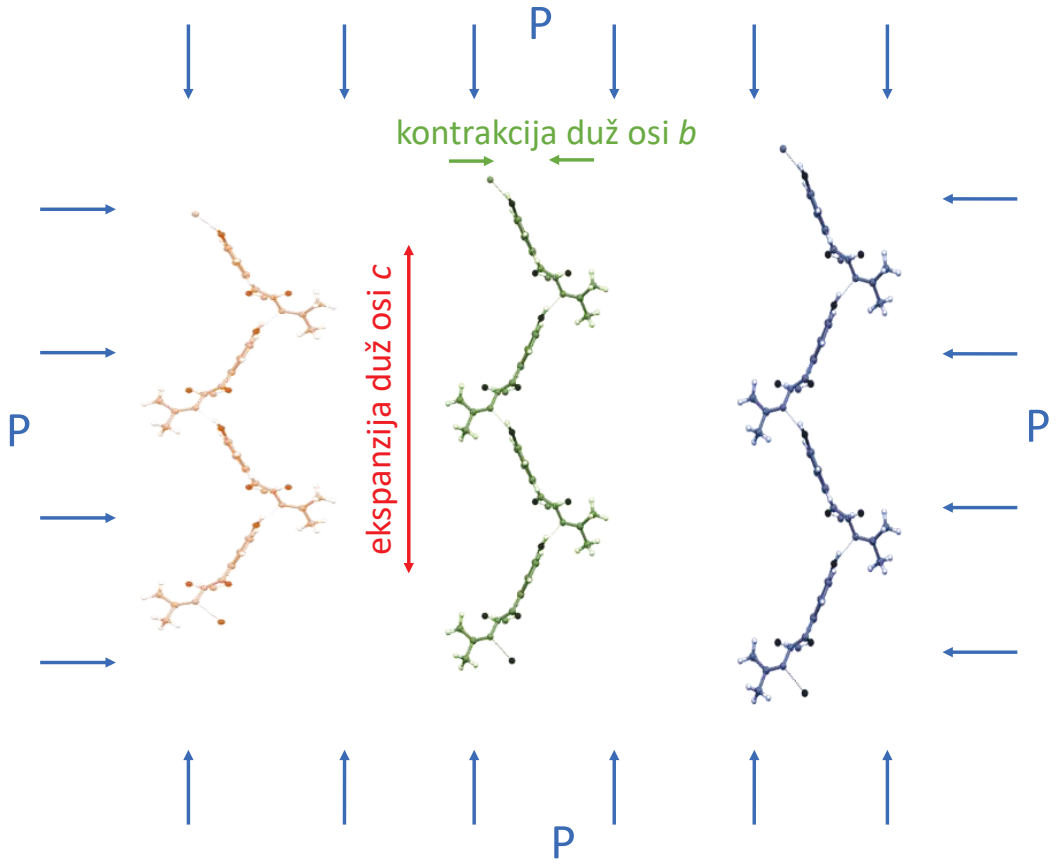
Ovisnosti bridova rešetke a, b i c o tlaku prikazane su na slici 15.



Slika 15. Ovisnost bridova rešetke o hidrostatskom tlaku. Ovisnost brida a prikazana je gore lijevo, brida b gore desno a brida c na donjem dijelu slike.

Za promjenu tlaka u rasponu od 0 do otprilike 0,4 GPa brid kristalne rešetke c povećao se s otprilike 15.55 Å na 15.75 Å, što ugrubo daje koeficijent kompresibilnosti duž osi c u iznosu od $-32\ TPa^{-1}$. Dobiveni rezultati slažu se s teorijskim računima.

Promjena kristalne strukture s povećanjem hidrostatskog tlaka prikazana je na slici 16. i iz nje se jako dobro vidi mehanizam negativne kompresibilnosti u ovom sustavu. Povećanjem hisdostatskog tlaka dolazi do deformacije duž cik-cak lanaca i struktura se ponaša poput rastezanja opruge (slično kao i kod temperaturne ekspanzije). Kako se tlak povećava, tako se opruga sabija u smjeru osi b, a rasteže u smjeru osi c.



Slika 16. Promjena kristalne strukture sustava N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid s povećanjem hidrostatskog tlaka.

5. Zaključak

Uzevši zanimljive rezultate mjerenja prilikom proučavanja termoodskočnih materijala s prisutnom negativnom linearnom kompresibilnošću i negativnim toplinskim širenjem – sa sigurnošću mogu reći kako će ovo područje biti tema mnogih istraživanja u bližoj i daljoj budućnosti. U radu smo imali mjerenja NLC svojstava na N′-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazidu i njima smo uspješno potvrdili sve teorijske pretpostavke, tj. mjerenja pri promjenjivom hidrostatskom tlaku, pokazala su pozitivnu kompresibilnost duž dviju osi kristala i negativnu kompresibilnost duž jedne osi kristala.

Od 1922. godine, kada je prvi puta uočen u materijalima, do danas – povećao se broj materijala u kojima se uočavaju svojstva NLC te će se zasigurno sa sve većim brojem eksperimentalno istraženih materijala još i više povećati broj materijala s uočenim navedenim svojstvom. Broj poznatih materijala s NLC s vremenom povećavati će se također i u skladu s tehničkim mogućnostima koja iz dana u dan napreduju te time mijenjaju i proširuju potencijalne primjene takvih materijala. Primjena materijala s NLC široka je, ali je prvenstveno prisutna u određenim postupcima u industriji gdje se pri radu koriste viši tlakovi $(1 - 2\ GPa)$[7], ali se također spominje i potencijalna primjena u uređajima za očitavanje tlaka (zbog momentalnog produljenja i zgušnjavanja).[2]

Osim što je ovaj fenomen vizualno vrlo zanimljiv, on je bez sumnje iznimno bitan sa znanstvenog i tehnološkog stajališta jer takvi materijali predstavljaju medij za pretvorbu toplinske ili svjetlosne energije u mehanički rad. Neke od potencijalnih primjena u budućnosti također bi bili i dinamički aktivni elementi u širokom rasponu uređaja – na primjer: „pametni“ medicinski uređaji ili implantanti, umjetni mišići, biomimetični kinematični uređaji, elektromehanički uređaji, aktuatori, materijali za elektroniku i senzori osjetljivi na toplinu.

U ovom radu pokazali smo učinak negativne kompresibilnosti kod materijala koji pokazuju negativnu kompresibilnost u smjeru jedne osi, ali eksperimentalno je uočena i izmjerena i negativna površinska kompresibilnost (NAC) kod koje imamo negativnu kompresibilnost prisutnu u smjeru dvije osi. Ovaj fenomen uočava se u znatno manje materijala i ima znatno manje iznose kompresibilnosti naspram pozitivne linearne kompresibilnosti (PLC), tako da NLC i dalje ostaje najzanimljivije tema istraživanja u ovom području.

6. Metodički dio

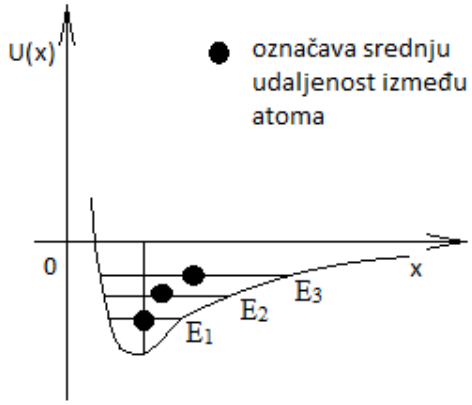
6.1 Uvod

Toplinsko širenje tijela

Većina tvari pri zagrijavanju se rasteže, a pri hlađenju steže (npr. termičko rastezanje žive ili alkohola u kapilarnom termometru). Promjena volumena ili duljine pri zagrijavanju čvrstih tijela nije velika, ali može biti značajna kod nekih tehničkih primjena (npr. mostovi, tračnice, dalekovodi).

Zagrijavanjem materijala dolazi do termalnog rastezanja uzrokovanog porastom srednjih udaljenosti između atoma u kristalnoj rešetci. S porastom temperature raste i amplituda titranja atoma oko ravnotežnog položaja pa se srednja udaljenost među atomima povećava. Na slici 16. prikazana je asimetričnost krivulje potencijalne energije atoma u ovisnosti o udaljenosti među atomima u čvrstom tijelu.

Povećanjem srednje udaljenosti između čestica i tijelo povećava svoj volumen. Pri hlađenju se razmak između čestica smanjuje pa zbog toga tijelo smanjuje svoj volumen.



Slika 16. Ilustracija ovisnosti potencijalne energije sustava o međusobnoj udaljenosti između atoma

Moguća su tri načina toplinskog širenja: *linearno*, *plošno* i *volumno*.

Linearno toplinsko širenje

Ukoliko imamo zanemarivo malen poprečni presjek u usporedbi s duljinom tijela, onda razmatramo samo toplinsko širenje po duljini. Kod mnogih čvrstih tijela jedna je dimenzija

znatno veća od ostalih pa se takva tijela toplinski šire upravo po toj dimenziji i tada govorimo o linearnome toplinskom širenju.

Linearno toplinsko širenje možemo uočiti kod cijevi, žica, tijela oblika štapa, mostova.

Izraz kojim iskazujemo ukupnu duljinu žice L nakon toplinskog širenja je:

$$L = L_0(1 + \alpha\, \Delta T),$$

gdje je α koeficijent linearnog toplinskog širenja koji ovisi o promatranom materijalu, L konačna duljina žice, L_0 početna duljina žice, a ΔT temperaturna razlika konačne temperature i početne temperature: $\Delta T = (T - T_0)$. Promjena duljine ΔL proporcionalna je početnoj duljini L_0 i promjeni temperature ΔT. Koeficijent te proporcionalnosti nazivamo koeficijentom linearnog toplinskog širenja i obilježavamo ga s α.

Površinsko toplinsko širenje

Kad imamo dvije dimenzije tijela znatno veće od treće dimenzije, tada razmatramo toplinsko širenje upravo po tim dvjema većim dimenzijama i govorimo o površinskom toplinskom širenju. Izraz kojim pokazujemo ukupnu površinu nakon toplinskog širenja je:

$$S = S_0(1 + \beta \cdot \Delta T),$$

gdje je β koeficijent površinskog toplinskog širenja koji ovisi o promatranom materijalu, S konačna površina materijala, S_0 početna površina materijala, a ΔT temperaturna razlika konačne i početne temperature: $\Delta T = (T - T_0)$.

Promjena površine ΔS proporcionalna je početnoj površini S_0 i promjeni temperature ΔT. Koeficijent te proporcionalnosti nazivamo koeficijentom površinskog toplinskog širenja i obilježavamo ga s β.

Postoji mnogo slučajeva toplinskog širenja u dvije dimenzije, poput toplinskog širenja lima, aluminijske folije, oplata na metalnim brodovima.

Površinski toplinski koeficijent dva puta je veći od linearnog: $\beta = 2\alpha$.

Volumno toplinsko širenje

Promjena volumena ΔV proporcionalna je početnom volumenu V_0 i promjeni temperature ΔT. Koeficijent te proporcionalnosti promjene volumena i promjene temperature nazivamo koeficijentom volumnoga toplinskog širenja i obilježavamo ga s γ. Izraz kojim pokazujemo ukupan volumen V nakon toplinskog širenja je:

$$V = V_0(1 + \gamma \cdot \Delta T),$$

gdje je γ koeficijent volumnog toplinskog širenja koji ovisi o promatranom materijalu, V konačan volumen materijala, V_0 početan volumen materijala, a ΔT temperaturna razlika konačne temperature i početne temperature: $\Delta T = (T - T_0)$.
Volumni toplinski koeficijent tri je puta veći od linearnog: $\gamma = 3\alpha$.

6.2 Linearno toplinsko širenje

6.2.1 Ustroj sata

U ovom radu, tijek nastavnog sata prilagođen je 2. razredu opće gimnazije/ matematičke gimnazije i kao nastavna tema bio bi u trajanju dva školska sata. Tema je važna za shvaćanje utjecaja vanjskih čimbenika na atomsku strukturu te objedinjuje i daje logičan nastavak na proučavanje čestične strukture tvari. Također daje dobar uvod u kasnija poglavlja povezana s volumnim toplinskim širenjem te plinske zakone povezane s volumnim toplinskim širenjem plina (Boyle - Mariotteov zakon i Gay - Lussacov zakon).

Cilj je ove nastavne teme da učenik bude u stanju objasniti toplinsko širenje tijela i primjene te povezati čestičnu strukturu tvari (utjecaj promjene temperature na međuatomske razmake) s mjerljivim makroskopskim stanjem (produljenje materijala ΔL prilikom povećanja temperature).

Ključni fizikalni pojmovi ove nastavne cjeline su: linearno toplinsko širenje materijala, koeficijent linearnog toplinskog širenja (α) i produljenje (ΔL).

Obrazovni ishodi:
FIZ SŠ A2.2 Primjenjuje model čestične građe tvari

- opisuje linearno toplinsko širenje i primjene
- primjenjuje i objašnjava izraz za linearno toplinskog širenje
- tumači značenje koeficijenta linearnog toplinskog širenja
- objašnjava linearno toplinsko širenje tvari s pomoću čestičnog modela tvari

- navodi mjernu jedinicu za koeficijent linearnog toplinskog širenja
- primjenjuje stečeno znanje na rješavanje zadataka vezanih uz nastavnu cjelinu

Ishodi međupredmetnih tema:

uku A.4/5.4. Kritičko mišljenje - Učenik samostalno kritički promišlja i vrednuje ideje.

uku B.4/5.2. Praćenje - Učenik prati učinkovitost učenja i svoje napredovanje tijekom učenja.

uku C.4/5.1. Vrijednost učenja - Učenik može objasniti vrijednost učenja za svoj život.

uku D.4/5.2. Suradnja s drugima - Učenik ostvaruje dobru komunikaciju s drugima, uspješno surađuje u različitim situacijama i spreman je zatražiti i ponuditi pomoć.

osr B.4.2. - Suradnički uči i radi u timu.

Nastavna sredstva predviđena za ovaj sat su: listići sa zadacima, kartice, eksperimentalni postav za mjerenje linearnog toplinskog širenja (staklena cijev, posuda s vodom, grijač vode, ravnalo i termometar). Od nastavnih pomagala koriste se: školska ploča, kreda, računalo i projektor.

Nastavne metode predviđene za ovaj sat su: usmjerena rasprava, kooperativno rješavanje zadataka u malim skupinama te prikupljanje odgovora cijelog razreda na konceptualna pitanja uz pomoć kartica.

Prevladavajući oblik rada je frontalni, ali u završnom dijelu sata, za vrijeme rješavanja računskih zadataka, prisutan je i rad u skupinama.

Od drugih nastavnih predmeta najistaknutija je korelacija s matematikom.

6.2.2 Tijek nastavnog sata

Uvodni dio

Uvodni problem: Možda ste uočili da se u vožnji vlakom čuje lupkanje u približno jednakim vremenskim razmacima. Znate li što je uzrok tome?

Prikupljam učeničke ideje. Zvuk lupkanja nastaje prelaskom vlaka preko malih procijepa na tračnicama (slika 17) .**Čemu služe ti procijepi?**

Učenici zaključuju kroz raspravu da procijepi omogućavaju da se prilikom zagrijavanja tračnice ne izobliče (slika 18).

Slika 17. Primjer procijepa na tračnicama[56]

Slika 18. Izobličenje na tračnicama zbog zagrijavanja[55]

Jeste li uočili na mostu uski kanalić preko cijele širine mosta, čemu on služi?

Uloga kanalića slična je ulozi procijepa na tračnicama, tj. kako bi se spriječilo svijanje i eventualno pucanje mosta prilikom zagrijavanja.

Slika 19. Uski kanalić preko širine mosta[55]

Umjesto tračnica idemo zagrijati metalni štap. Promotrite što će se pri tome s njim događati.

Učenicima preko projektora pokazujem opservacijski pokus prikazan na web stranici: https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/video/5930-0-rastezan-mp4-1533199023993.mp4

Što ste uočili, što se dogodilo s pojedinim štapom prilikom zagrijavanja?
Štapovima je porasla duljina, ali ne jednako. Mjedeni štap se produžio više od čeličnoga.

Pojavu produljenja jedne dimenzije tijela prilikom zagrijavanja nazivamo linearnim toplinskim širenjem. Toplinsko širenje samo po duljini razmatramo kada imamo zanemarivo malen poprečni presjek u usporedbi s duljinom tijela.
(Napisati na ploču naslov: **Linearno toplinsko širenje**)

Središnji dio
Pokazujem učenicima eksperimentalni postav: uska cijev djelomično ispunjena alkoholom, stalak i hvataljka, posuda s vodom, grijač vode, čaša, ravnalo i termometar.

Kao što naslov kaže, mi želimo istražiti linearno toplinsko širenje. Linearno širenje vidljivo je kod čvrstih tvari (poput cijevi, šipka, žica, mostova, tračnica…), ali i tekućine i plinovi također se rastežu pri zagrijavanju. Lakše je mjeriti linearno toplinsko produljenje kod tekućina, jer se više rastežu od čvrstih tvari pa ćemo za ovaj pokus uzeti

vrlo usku cijev, djelomično ispunjenu alkoholom, te promatrati što se događa s duljinom stupca alkohola prilikom zagrijavanja.

Istraživačko pitanje: Kako se mijenja duljina tijela pri linearnom širenju?

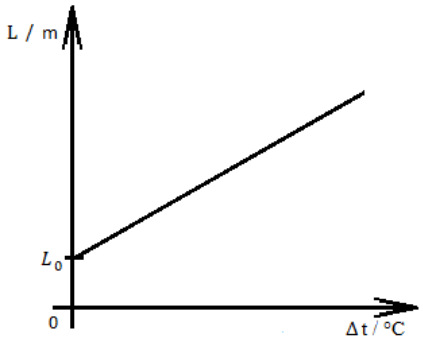
Izvodim pokus frontalno. Cijev je hvataljkom pričvršćena za stalak i uronjena u mlaku vodu. Zamolim jednog od učenika da izmjeri duljinu stupca alkohola u cijevi i očita temperaturu na termometru uronjenom u posudu s vodom te da zapiše iznose na ploču.
Čašom postepeno dodajem zagrijanu vodu i napravimo još nekoliko mjerenja.

Na ploči napravimo tablicu s dobivenim vrijednostima duljine stupca alkohola u cijevi i pripadajućim temperaturama. Uočavamo da se duljina stupca alkohola povećava kako se povećava temperatura.

$t\ /\ °C$	$L\ /m$	Δt / °C
t_0	L_0	0
t_1	L_1	$\Delta t = (t_1 - t_0)$
t_2	L_2	$\Delta t = (t_2 - t_1)$
t_3	L_3	$\Delta t = (t_3 - t_2)$

Tablica 8. Izgled tablice u koju bi se unosile izmjerene vrijednosti.

Nakon pokusa zamolim učenike da na temelju dobivenih mjerenja, u bilježnice, skiciraju graf duljine stupca u ovisnosti o promjeni temperature.



Slika 20. Ilustracija grafičkog prikaza ovisnosti duljine stupca o promjeni temperature

Prođem po razredu i ukoliko je potrebno frontalno raspravim s učenicima uočene pogreške..
Nakon toga zamolim jednog od učenika da nacrta graf na ploču.

Kakvu ovisnost primjećujete?
Linearnu ovisnost.

Kako je možemo matematički zapisati?
Na temelju grafa i izraza za jednadžbu pravca - učenici dolaze do izraza:

$$L = L_0 + k \cdot \Delta T$$

O čemu ovisi produljenje tijela?
Razrednom raspravom dolazimo do prvog odgovora: o promjeni temperature.
Raspravljamo i o utjecaju vrste materijala, očito će i ona igrati ulogu.

Uzevši u obzir pokus iz uvodnog dijela sata, produljuju li se svi materijali jednako pod utjecajem zagrijavanja?
Ne produljuju se jednako, svaki materijal se produljio različito.

Da smo imali kraći stupac i dulji stupac alkohola pa ih jednako zagrijali, koji bi se više produljio?
Raspravom dolazimo do odgovora da bi se više produljio dulji stupac alkohola.

Kako bismo onda mogli napisati općeniti izraz za produljenje kod linearnog toplinskog širenja?

$$\Delta \mathrm{L} = \alpha \mathrm{L}_0 \Delta \mathrm{T}$$

Promjena duljine ΔL proporcionalno ovisi o početnoj duljini L_0 i promjeni temperature ΔT. Koeficijent proporcionalnosti nazvat ćemo koeficijentom linearnog toplinskog širenja. On se iznosom razlikuje od materijala do materijala te ga označavamo s α.

Ovim izrazom dobili smo iznos promjene duljine, a kako bismo mogli zapisati ukupnu duljinu žice L nakon toplinskog širenja?
Ukupna duljina L nakon linearnog toplinskog širenja je zbroju početne duljine L_0 i promjene duljine ΔL.

$$\mathrm{L} = \mathrm{L}_0 + \Delta \mathrm{L}$$
$$. \mathrm{L} = \mathrm{L}_0 + \alpha \mathrm{L}_0 \Delta \mathrm{T}$$
$$\mathrm{L} = \mathrm{L}_0 (1 + \alpha \Delta \mathrm{T})$$

Kako bismo mogli dobiti mjernu jedinicu za linearni koeficijent toplinskog širenja?

$$\alpha = \frac{\mathrm{L} - \mathrm{L}_0}{\mathrm{L}_0 \Delta \mathrm{T}} = \frac{\mathrm{L} - \mathrm{L}_0}{\mathrm{L}_0} \frac{1}{\Delta \mathrm{T}} = [K^{-1}]$$

Mjerna jedinica za koeficijent linearnoga toplinskog širenja bila bi K^{-1}.

Što znači veći iznos koeficijenta linearnog toplinskog širenja?
Materijal će se više produljiti tijekom linearnog toplinskog širenja.

(Diskutiramo primjere linearnih toplinskih koeficijenata)
Drvo, hrast ($\alpha = 5{,}4 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Cink ($\alpha = 3 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Aluminij ($\alpha = 2{,}4 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Bakar ($\alpha = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)

Čelik ($\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Željezo ($\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Beton ($\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Staklo ($\alpha = 0{,}9 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)
Volfram ($\alpha = 0{,}4 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$)

Razrednom raspravom dolazimo do tumačenja linearnog toplinskog koeficijenta.
Linearni toplinski koeficijent je fizikalna veličina malog reda veličine, ali je važan u tehničkoj primjeni. Ukoliko se nešto izrađuje od više materijala, bitno je da su linearni koeficijenti širenja materijala približno jednakih vrijednosti kako ne bi prilikom zagrijavanje/ hlađenja došlo do savijanja ili čak pucanja.

Zašto dolazi do toplinskog širenja prilikom zagrijavanja materijala?

Usmjerenom raspravom učenici povezuju čestični model i toplinsko širenja. Dolaze do odgovora da s porastom temperature raste i kinetička energija nasumičnog gibanja atoma u materijalu.

Što se događa s atomima u materijalu prilikom povećanja njihove kinetičke energije?

Usmjerenom raspravom učenici dolaze do odgovora: poveća se amplituda titranja atoma oko ravnotežnog položaja pa se srednja udaljenost među atomima povećava. Kao rezultat povećanja srednjih udaljenosti među atomima dolazi do toplinskog širenja tijela.

Što će se dogoditi s materijalom kad se počne hladiti?
Kad se materijal počne hladiti razmak između čestica se smanjuje te se zbog toga tijelo smanjuje.

Završni dio
U uvodnom dijelu sata spomenuli smo zvuk lupkanja koji nastaje prelaskom vlaka preko malih procijepa na tračnicama (slika 17) te smo rekli da ti procijepi na pruzi omogućavaju da se prilikom zagrijavanja tračnice ne izobliče (slika 18).

Možete li se sjetiti još nekog primjera gdje je prilikom izrade/ ugradnje bitno uzeti u obzir linearno toplinsko širenje?

Učenici daju svoje prijedloge. Navodimo primjere poput tramvajskih žica koje su zategnute utezima kako bi napetost žica bila stalna. Raspravljamo o posljedicama koje bi bile da se ne

vodi računa o linearnom toplinskom širenju i da su tramvajske žice fiksno zategnute. Učenici dolaze do zaključka da bi tramvajske žice, da su fiksno zategnute, zimi bile previše zategnute (što bi moglo dovesti čak do pucanja žica), a ljeti ne bi bile dovoljno zategnute.

Također dobar svakodnevni primjer uzimanja linearnog toplinskog širenja u obzir je primjer dalekovoda i telefonskih žica na kojima je jasno vidljivo da ljeti više vise nego zimi. Da nije prilikom postavljanja dalekovoda i telefonskih žica uzeto u obzir linearno toplinsko širenje moglo bi se dogoditi da se žice ljeti produlje i vise preblizu tla ili da zimi budu previše zategnute (što bi moglo dovesti čak do pucanja žica).

Učenici se podijele u grupe od 3 do 4 učenika. Učenici dobiju kartice (A,B,C,D) i listiće koji se sastoje od 7 zadataka. Prva 4 zadatka su konceptualna i učenici odgovaraju podizanjem A,B,C,D kartica, a preostala 3 su računska.

1. zadatak

Imamo četiri štapa, izrađena od različitih materijala: A) bakar $\alpha = (1{,}7 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1})$, B) staklo $\alpha = (0{,}9 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1})$, C) beton $\alpha = (1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1})$i D) drvo $\alpha = (5{,}4 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1})$. Štapovi su jednakih početnih duljina i izloženi su jednakoj promjeni temperature.

a) Koji će od četiri navedena materijala imati najveće linearno toplinsko produljenje?

Rješenje: D) drvo

Zašto drvo?

Od ponuđenih materijala drvo ima najveći koeficijent linearnog toplinskog širenja.

b) Koji će štap imati najmanje linearno toplinsko produljenje?

Rješenje: B) staklo

Zašto staklo?

Od ponuđenih materijala staklo ima najmanji koeficijent linearnog toplinskog širenja.

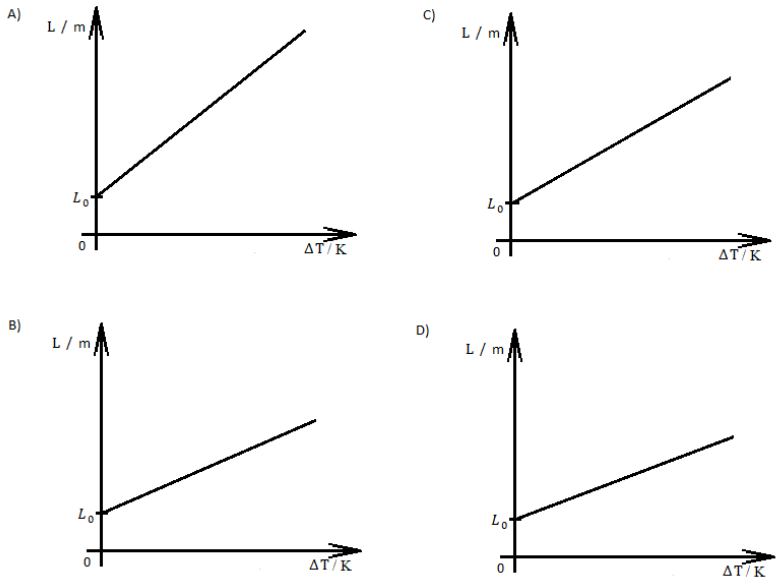
2. zadatak

Koja je šipka iz opservacijskog pokusa u uvodnom dijelu sata, imala veći koeficijent linearnog toplinskog širenja α: A) šipka od čelika, B) šipka od mjeda

Rješenje: B) Šipka od mjeda ima veći koeficijent linearnog širenja, jer joj je bilo veće ukupno produljenje.

3. zadatak

Koji od navedenih grafova prikazuje materijal s najvećim linearnim toplinskim koeficijentom? Početne duljine materijala L_0 su jednake i materijali su izloženi jednakoj promjeni temperature ΔT.



Rješenje: A) Jer prikazani graf ima najveći nagib, tj. prikazuje najveće produljenje materijala za jednako povećanje temperature.

4. zadatak

Imamo dva štapa jednake duljine, izrađena od istog materijala. Svaki štap ima različitu početnu temperaturu i zagrijavamo ga do različite konačne temperature.
Prvi štap zagrijan je s početne temperature $t_0 = 23°C$ na konačnu temperaturu $t = 33°C$.
Drugi štap zagrijan je s početne temperature $T_0 = 75K$ na konačnu temperaturu $T = 85K$.
Koji od ponuđenih odgovora točno opisuje usporedbu i razloge njihovog linearnog toplinskog produljenja?
A) Prvi štap će se zagrijati na veću konačnu temperaturu te će zbog toga imati veće produljenje.
B) Drugi štap će se zagrijati na veću konačnu temperaturu te će zbog toga imati veće produljenje.
C) Drugi štap će se zagrijati na manju konačnu temperaturu te će zbog toga imati manje produljenje.
D) Oba će se štapa produljiti jednako, jer je promjena temperature jednaka.
Rješenje:
D) Oba će se štapa produljiti jednako, jer je u oba primjera promjena temperature jednaka. Razlika temperature $\Delta T = 10K$ jednaka je razlici temperatura $\Delta t = 10°C$, tj. $\Delta T = \Delta t$.

(Pustim učenicima da grupno riješe peti, šesti i sedmi zadatak. Obilazim učeničke grupe. Raspravim s učenicima frontalno eventualne nejasnoće.)

5. zadatak

Čelična greda koja se koristi pri gradnji mosta ima duljinu 30 m pri temperaturi 15℃. Koliko je dugačka greda pri temperaturi 35℃?

(Koeficijent linearnog širenja čelika jest $1.2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$.)

Rješenje: Prvo koristimo formulu za linearno toplinsko širenje materijala izazvano promjenom temperature u okolini (α - koeficijent linearnog toplinskog širenja, L_0 - početna duljina, ΔT - promjena temperature, ΔL - promjena duljine).

$L_0 = 30\mathrm{m}$

$\alpha = 1.2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$

$\Delta T = 20\ °\mathrm{C} = 20\ \mathrm{K}$

$L = L_0(1 + \alpha\Delta T)$

$L = 30{,}0072\ \mathrm{m}$

6. zadatak

Za koliko se poveća visina Eiffelovog tornja u Parizu ljeti, kad je temperatura 30 °C. Toranj je čelični, a na 0 °C je visok 314 m?

Rješenje: $L_0 = 314\ \mathrm{m}$

$\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$

$\Delta T = 30\ \mathrm{K}$

$\Delta L = L_0\alpha\Delta T$

$\Delta L = 0{,}113\mathrm{m} = 11{,}3\ \ \mathrm{cm}$

7. zadatak

Pri 20°C dvije šipke, aluminijska i željezna, imaju jednaku duljinu od 50 m. Koliko im se razlikuju duljine kod 40°C? Aluminij: $\alpha = 2{,}4 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$, željezo: $\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$

Rješenje:

$L_{Fe} = 50\ \mathrm{m}(1 + 1{,}2 \cdot 10^{-5}) = 50{,}012\ \mathrm{m}$

$L_{Al} = 50\ \mathrm{m}(1 + 2{,}4 \cdot 10^{-5}) = 50{,}024\ \mathrm{m}$

$L_{Al} - L_{Fe} = 0{,}012\ \mathrm{m} = 1{,}2\ \mathrm{cm}$

7. Literatura

Članak u časopisu:

[1] Andrew B. Cairns and Andrew L. Goodwin, Negative linear compressibility, Journal: The Royal Society of Chemistry, 2010., [vol], 1- 19.

[2] C. H. Woodall, C. M. Beavers, J. Christensen, L. E. Hatcher, M. Intissar, A. Parlett, S. J. Teat, C. Reber and P. R. Raithby, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 9691–9694.

[3] H. M. Ledbetter and R. P. Reed, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, 2, 531– 617.

[4] K.-H. Hellwege, W. Knappe and P. Lehmann, Kolloid. Z. Z. Polym., 1962, 183, 110–120.

[5] J. R. Hook and H. E. Hall, Solid State Physics, Wiley, Chichester, 2nd edn, 1991.

[6] A. B. Cairns, A. L. Thompson, M. G. Tucker, J. Haines and A. L. Goodwin, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4454–4456.

[7] K. W. Chapman, G. J. Halder and P. J. Chupas, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17546–17547.

[8] H. Uwe and H. Tokumoto, Phys. Rev. B, 1979, 19, 3700–3707

[9] J. Haines, J. M. Leger and S. Hoyau, ´ J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 965–973.

[10] T. G. Worlton and R. A. Beyerlein, Phys. Rev. B, 1975, 12, 1899–1907

[11] E. Salje and V. Devarajan, J. Phys. C: Solid State Phys., 1981, 14, L1029–L1035.

[12] S. S. Kabalkina, V. G. Losev and N. M. Gasanly, Solid State Commun., 1982, 44, 1383–1385.

[13] J. M. Ogborn, I. E. Collings, S. Moggach, A. L. Thompson and A. Goodwin, Chem. Sci., 2012, 3, 3011–3017.

[14] K. Takarabe, Phys. Status Solidi B, 1988, 145, 219–225.

[15] I. G. Wood, V. K. Wadhawan and A. M. Glazer, J. Phys. C: Solid State Phys., 1980, 13, 5155–5164.

[16] D. L. Decker, S. Petersen, D. Debray and M. Lambert, Phys. Rev. B, 1979, 19, 3552–3555.

[17] R. Collins, R. Kaner, P. Russo, A. Wold and D. Avignant, Inorg. Chem., 1979, 18, 727–729.

[18] P. Toledano, M. M. Fejer and B. A. Auld, Phys. Rev. B, 1983, 27, 5717– 5746.

[19] A. Marmier, P. S. Ntoahae, P. E. Ngoepe, D. G. Pettifor and S. C. Parker, Phys. Rev. B, 2010, 81, 172102.

[20] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A, 1976, 32, 751–767
[21] R. E. Dinnebier, B. Hinrichsen, A. Lennie and M. Jansen, Acta Crystallogr. B, 2009, 65, 1–10.
[22] S. Haussuhl, L. Bohat ¨ y and P. Becker, ´ Appl. Phys. A, 2006, 82, 495–502.
[23] K. de Boer, A. Jansen and R. van Santen, Phys. Rev. B, 1995, 52, 12579– 12590.
[24] F.-X. Coudert, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 16012–16018.
[25] J. Haines, C. Chateau, J. . M. Leger, C. Bogicevic, S. Hull, D. . D. Klug and J. . S. Tse, Phys. Rev. Lett., 2003, 91, 015503
[26] S. Prawer, T. F. Smith and T. R. Finlayson, Aus. J. Phys., 1985, 38, 63– 83.
[27] Y. Uesu and J. Kobayashi, Phys. Status Solidi A, 1976, 34, 475–481.
[28] R. Nelmes and R. Choudhary, Solid State Commun., 1978, 26, 823–826
[29] M. O'Keeffe and B. G. Hyde, Acta Crystallogr. B, 1976, 32, 2923–2936
[30] J. M. Leger, J. Haines, C. Chateau, G. Bocquillon, M. W. Schmidt, ´ S. Hull, F. Gorelli, A. Lesauze and R. Marchand, Phys. Chem. Min., 2001, 28, 388–398.
[31] R. Keller, W. B. Holzapfel and H. Schulz, Phys. Rev. B, 1977, 16, 4404– 4412.
[32] P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, J. Juan-Alcaniz, ˜ F. Kapteijn, F.-X. Coudert and J. Gascon, CrystEngComm., 2015, 17, 276–280.
[33] O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 1035–1043.
[34] A. B. Cairns, J. Catafesta, C. Levelut, J. Rouquette, A. van der Lee, L. Peters, A. L. Thompson, V. Dmitriev, J. Haines and A. L. Goodwin, Nature Mater., 2013, 12, 212–216.
[35] A. L. Goodwin, Phys. Rev. B, 2006, 74, 134302.
[36] K. J. Gagnon, C. M. Beavers and A. Clearfield, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 1252–1255.
[37] R. Baughman, S. Stafstrom, C. Cui and S. Dantas, Science, 1998, 279, 1522–1524.
[38] White, G. K.; Choy, C. L. Thermal Expansion and Grüneisen, Parameters of Isotropic and Oriented Polyethylene. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984, 22, 835.
[39] Birkedal, H.; Schwarzenbach, D.; Pattison, P. Observation of Uniaxial Negative Thermal Expansion in an Organic Crystal. Angew., Chem., Int. Ed. 2002, 41, 754.
[40] Haas, S.; Batlogg, B.; Besnard, C.; Schiltz, M.; Kloc, C.; Siegrist, T. Large Uniaxial Negative Thermal Expansion in Pentacene Due to Steric Hindrance. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2007, 76, 205203.
[41] Panda, M. K.; Runčevski, T.; Sahoo, S. C.; Belik, A. A.; Nath, N. K.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P. Colossal Positive and Negative Thermal Expansion and Thermosalient Effect in a Pentamorphic Organometallic Martensite. Nat. Commun. 2014, 5, 4811.

[42] Panda, M. K.; Centore, R.; Causà, M.; Tuzi, A.; Borbone, F.; Naumov, P. Strong and Anomalous Thermal Expansion Precedes the Thermosalient Effect in Dynamic Molecular Crystals. Sci. Rep. 2016, 6, 29610.

[43] Fortes, A. D.; Suard, E.; Knight, K. S. Negative Linear Compressibility and Massive Anisotropic Thermal Expansion in Methanol Monohydrate. Science 2011, 331, 742.

[44] Cairns, A. B.; Goodwin, A. L. Negative Linear Compressibility. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 20449.

[45] Magos-Palasyuk, E.; Fijalkowski, K. J.; Palasyuk, T. Chemically Driven Negative Linear Compressibility in Sodium Amidoborane, Na(NH2BH3). Sci. Rep. 2016, 6, 28745.

[46] Cai, W.; He, J.; Li, W.; Katrusiak, A. Anomalous Compression of a Weakly CH···O Bonded Nonlinear Optical Molecular Crystal. J. Mater. Chem. C 2014, 2, 6471.

[47] Reversible Thermosalient Effect of N′-2-Propylidene-4-hydroxybenzohydrazide Accompanied by an Immense Negative Compressibility: Structural and Theoretical Arguments Aiming toward the Elucidation of Jumping Phenomenon, Ivor Lončarić, Jasminka Popović, Vito Despoja, Sanja Burazer, Ivan Grgičević, Dean Popović and Željko Skoko

[48] Etter, M. C. & Siedle, A. R. 1983., Solid-state rearangement of Palladium Hexafluoroacetylacetonate (PHENYLAZOPHENYL), Journal of the American Chemical Society, 105, 641-643

Knjiga:

[49] FIZIKA oko nas 2, udžbenik iz fizike za drugi razred gimnazije; autori: Vladimir Paar, Anica Hrlec, Karmena Vadlja Rešetar, Melita Sambolek.

[50] Zbirka zadataka iz fizike, II.dio, autor: Nada Brković

Izvor s www-a:

[51] Fizika za 2. razred srednje škole; autori: Suzana Galović, Marinko Srdelić; Linearno termičko rastezanje, https://edutorij.e-skole.hr, 03.02.2021.

[52] Odjel za fiziku Elektrotehničkog fakulteta u Osijeku; autor: Denis Stanić, https://fizika.unios.hrr, 03.02.2021.

[53] 1.Tehnička škola Tesla, Zadaci za vježbu; http://www.ss-prva-tehnicka-tesla-zg.skole.hr/uploads/media/vecernja/upload26012016 /Fizika3zadaci%20za%20vjezbu.pdf, 03.02.2021.

[54] Hrvatska akademska i istraživačka mreža – CARNET, Fizika 2, Autori: Suzana Galović, Marinko Srdelić, Linearno termičko rastezanje, 2018., Demonstracija pokusa linearnog toplinskog širenja, https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-

noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/video/5930-0-rastezan-mp4-1533199023993.mp4, 11.02.2021.
[55] Wikipedia, Thermal expansion, 2021., Slika, https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion, 11.02.2021.
[56] Wikipedia, Fishplate, 2020., Slika, https://en.wikipedia.org/wiki/Fishplate

Članak u časopisu:

[57] F. Birch, Phys. Rev., 1947, 71, 809–824.
[58] N. Sata, G. Shen, M. L. Rivers and S. R. Sutton, Phys. Rev. B, 2002, 65, 104114.
[59] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders and C. M., Zicovich-Wilson, Z. Kristallogr., 2005, 220, 571–573.
[60] W. Perger, J. Criswell, B. Civalleri and R. Dovesi, Comput. Phys. Commun., 2009, 180, 1753–1759.
[61] J. Haines, J. M. Leger and O. Schulte, ´ J. Phys.: Condens. Matter, 1996, 8, 1631–1646
[62] D. R. McCann, L. Cartz, R. E. Schmunk and Y. D. Harker, J. Appl. Phys., 1972, 43, 1432–1436
[63] D. R. McCann and L. Cartz, J. Appl. Phys., 1972, 43, 4473–4477