

Termosolientni (termoodskočni) materijali - primjer N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid

Popović, Dean

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:582500>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Dean Popović

TERMOSALIENTNI (TERMOODSKOČNI)
MATERIJALI: PRIMJER N^o-2-PROPILIDEN-
-4-HIDROKSIBENZOHIDRAZIDA

Diplomski rad

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI

Dean Popović

Diplomski rad

**Termosalientni (termoodskočni)
materijali: primjer N'-2-propiliden-
-4-hidroksibenzohidrazida**

Voditelj diplomskog rada: Doc. dr. sc. Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2014.

Zahvale

Prije svega, puno hvala mentoru dr. sc. Željku Skoki na velikoj pomoći pri izradu ovog rada, kao i za sve kave, čajeve, piva. Hvala i Jasminki, Ani, Lidiji, Kreši, Grgi i Ernestu bez kojih dobar dio ovog rada ne bi bio napravljen. Hvala dr. sc. Andreji Lesac što nam je ustupila mikroskop bez kojeg ne bismo vidjeli kako kristali skaču. Dinku i Branimiru hvala od srca što smo od početka studija, kada nam je bilo najteže, radili zajedno pomažući jedan drugome da položimo sve ispite na vrijeme. Bilo bi teže drugačije. Hvala mojoj obitelji koja je bezuvjetno bila uz mene sve ove godine, s puno razumijevanja i potpore. I na kraju, neizmjereno hvala Sari, za svu ljubav i strpljenje...

Sažetak

Termosalientni (termoodskočni) materijali, obično još zvani "skačući kristali", obećavajući su materijali za pretvaranje toplinske (ili svjetlosne) energije u mehanički rad na nanoskali. Prilikom grijanja ili hlađenja, ovi materijali prolaze kroz nagle i oštre polimorfne fazne prijelaze gdje je sačuvan integritet jediničnih kristala. Tokom tog prijelaza, mijenja se oblik kristala, kao i veličina jedinične ćelije, i ta je promjena toliko velika da izaziva skakanje kristala na visine nekoliko puta veće od njih samih. Ovaj efekt obično se dogodi u nekoliko mikrosekundi.

U literaturi je objavljeno da se N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid ponaša slično kao skačući kristali. Utvrđeno je da se ovaj sustav pojavljuje u tri polimorfna oblika (I, II i III) iste prostorne grupe $Pna2_1$, s topotaktičkim (očuvan integritet jediničnih kristala) faznim prijelazima I u II i III u II (i obrnuto). Također je utvrđeno da prilikom ireverzibilnog faznog prijelaza iz I u II dolazi do snažne kompresije (oko 15%) duž polarne osi; jedinični kristali faze I raspadnu se na manje kristale faze II (skakanjem), a kod reverzibilnog prijelaza iz faze III u II dolazi do produljenja polarne osi (oko 14%) te nije opaženo skakanje.

Naša mjerenja pokazuju malo drugačije ponašanje. Tokom ireverzibilnog faznog prijelaza iz I u II kristali su pokazali tipično ponašanje skačućih kristala te su skakali u nasumičnim smjerovima nekoliko centimetara daleko. Jedan dio kristala raspao se na manje, ali veliki broj kristala ostao je očuvan. Također, tokom reverzibilnog faznog prijelaza II u III (i obrnuto), dolazilo je do skakanja kristala, iako slabijeg nego kod prijelaza I u II. To je u suprotnosti sa dosadašnjim rezultatima, zbog čega je potrebno novo objašnjenje termosalentnog efekta kod ovog spoja.

Thermosalient materials: example of N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide

Abstract

Thermosalient materials, or colloquially commonly called “jumping crystals”, are promising materials for conversion of thermal (or light) energy into mechanical work on the nanoscale. These materials, when heated or cooled, undergo a sudden and sharp polymorphic single crystal to single crystal phase transition. During this transition the crystals experience a change in their shape, as well as in the size of the unit-cell, and this change is so large that it causes them to jump up to a height that is several times bigger than their size. This phenomenon usually happens in several microseconds.

It was reported that N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide behaved similarly as the jumping crystals. It was found that this system exhibited three polymorphic modifications (I, II and III), all having the same polar space group $Pna2_1$, with the phase transitions I to II and III to II reported as topotactic (single crystal to single crystal). It was also reported that during the irreversible phase transition from I to II, the periodicity along the polar axis underwent a strong compression (approximately 15%); single crystals of the phase I were violently disintegrated into single crystal fragments of the phase II (with jumping), while in the reversible phase transition III to II the periodicity along the polar axis expanded (approximately 14%) and no movement of crystals was observed.

Our measurements showed a somewhat different behaviour. During the irreversible phase transition from I to II some of the crystals did indeed disintegrate into smaller fragments, but a large number remained intact and showed a typical jumping crystal behaviour – jumping all around over large distances (several cm). This is typical for other thermosalient materials. Also, during the reversible phase transition II to III (both ways), crystals exhibited the jumping behaviour, but somewhat weaker than during the phase transition I to II. This is in contrast to the statements reported previously and the new model for the thermosalient effect in this system has to be proposed.

Sadržaj

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Teorijski uvod | 3 |
| 2.1 | Polimorfizam | 3 |
| 2.2 | Termosalientni (termoodskočni) efekt | 4 |
| 2.2.1 | Klasa I | 5 |
| 2.2.2 | Klasa II | 7 |
| 2.2.3 | Klasa III | 8 |
| 2.3 | Rendgensko zračenje | 9 |
| 3 | Eksperimentalne tehnike | 12 |
| 3.1 | Rendgenska difrakcija | 12 |
| 3.1.1 | Laueove jednadžbe | 12 |
| 3.1.2 | Braggov zakon | 13 |
| 3.1.3 | Osnove određivanja kristalne strukture | 15 |
| 3.1.4 | Metoda rendgenske difrakcije u polikristalu - principi i primjena | 18 |
| 3.1.5 | Rietveldova metoda | 23 |
| 3.2 | Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 26 |
| 3.3 | Impedancijska spektroskopija (IS) | 26 |
| 4 | Rezultati | 31 |
| 4.1 | Sinteza | 31 |
| 4.2 | DSC | 31 |
| 4.3 | Rendgenska difrakcija na jediničnom kristalu | 32 |
| 4.4 | Rendgenska difrakcija u polikristalu | 33 |
| 4.5 | Mikroskopija s pločom za zagrijavanje (engl. <i>hot stage microscopy</i>) . . | 41 |
| 4.6 | Impedancijska spektroskopija | 43 |
| 4.7 | Uzrok skakanja | 48 |
| 4.8 | Temperaturna ovisnost parametara jedinične ćelije | 50 |
| 5 | Zaključak | 53 |
| | Dodaci | 55 |

| | |
|---|-----------|
| A Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu I | 55 |
| B Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu II | 57 |
| C Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu III | 59 |
| Literatura | 61 |

1 Uvod

Materijali koji mogu mijenjati svoj vanjski oblik i dimenzije, ili se samostalno pokretati prilikom pobude vanjskim podražajem (toplina, svjetlost, električno i magnetsko polje, vlaga, promjena pH vrijednosti), igraju veliku ulogu kao sredstvo za pretvorbu energije u mehanički rad. Takvi materijali s mehaničkim odgovorom na pobudu, dobri su kandidati za dinamički aktivne elemente u velikom broju uređaja, uključujući umjetna tkiva, implantate, biomimetičke kinematičke uređaje, elektro-mehaničke uređaje, aktuatore, toplinski osjetljive materijale za elektroniku i senzore i druge [1–8].

Za razliku od umjetnih molekularnih mehaničkih sustava, rotaksana [9–11] i katenana [12, 13], koji imaju sposobnost samopokretanja na molekularnoj razini, tanki filmovi ili "grede" sastavljeni od polimernih filmova, gelova [14], ili elastomera tekućih kristala [15, 16], imaju sposobnost samopokretanja na makroskopskoj razini. Mehanički odgovor tih mekih materijala je najviše povezan s kemijskim i fotokemijskim molekularnim promjenama, koje izazivaju molekulska gibanja koja se prenose na polimer u globalu i tako makroskopski deformiraju materijal. Otkud taj povećani interes za istraživanje tekućih kristala i elastomernih materijala? Odgovor leži u njihovim elastičnim svojstvima, lakoći izrade, reverzibilnosti operacije, te mogućnosti usmjerene kinematičke kontrole [17–19].

U odnosu na polimerne filmove i gelove, molekularni kristali, koji su najčešće kruti i lomljivi, dosada su dobivali daleko manju pažnju. U tim materijalima, lokalne molekulske smetnje generiraju lokalna naprezanja unutar gusto pakirane kristalne rešetke, kroz koju se ti efekti povećavaju kooperativnim procesima. U konačnici, takve se kolektivne smetnje pojavljuju kao pomicanje ili makroskopska deformacija kristala.

Što se tiče pretvorbe energije, uočeno je da u određenim uvjetima jedinični kristali imaju znatne prednosti s obzirom na njihova elastična svojstva i performanse u odnosu na polimere. Prilikom izlaganja toplini ili svjetlosti, određeni kristali pružaju raznovrsne mehaničke odgovore koji uključuju promjene oblika (kovrčanje, savijanje, uvijanje) i pokretanje (skakanje, rotacija, itd.). Neki od tih pokreta su vrlo brzi što predstavlja impresivnu demonstraciju sila koje se može generirati u uređenom materijalu kao odgovor na unutarnja naprezanja. Navedeni mehanički efekti su od

fundamentalne važnosti za razumijevanje glavnih strukturnih faktora i fizike kristala.

U ovom radu proučavan je spoj N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid kod kojeg je uočeno termički inducirano skakanje kristala. Metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) utvrđeno je da se spoj pojavljuje u tri polimorfna oblika, te je određena struktura faze I rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu, a Rietveldovom analizom polikristala utočnjene su i strukture faza II i III na adekvatnim temperaturama. Cilj tih mjerenja bilo je razjašnjenje uzroka skakanja kristala prilikom faznih prijelaza.

Metodom impedancijske spektroskopije odredili smo temperaturnu ovisnost električne vodljivosti i realnog dijela dielektrične permitivnosti dotičnog spoja, da istražimo vezu između faznih prijelaza i električnih svojstava spoja.

Pod polarizacijskim mikroskopom uočeno je skakanje kristala kod ireverzibilnog prijelaza faze I u fazu II, te reverzibilnog prijelaza faze II u III, tj. III u II, što se ne podudara s rezultatima objavljenim u [20] gdje je skakanje primijećeno samo kod ireverzibilnog prijelaza $I \rightarrow II$. Skraćenje polarne osi, spomenuto u [20], ne može biti generalni uzrok skakanja u ovom spoju jer do skraćenja dolazi samo kod prijelaza I u II, što ne objašnjava skakanje kod ostalih prijelaza.

2 Teorijski uvod

2.1 Polimorfizam

Polimorfizam je pojam koji se javlja još od starih Grka i znači raznolikost prirode. U kristalografiji, ukoliko imamo sustave čije su kristalne strukture različite ali tekuće i plinovite faze jednake, tada govorimo o polimorfizmu. Drugim riječima, molekule u kristalu mogu međusobno biti uređene na više načina. Takvi materijali mogu imati različita svojstva, bez obzira što su građeni od jednakih molekula (ne govorimo o izomerima gdje je kemijski sastav jednak, a same molekule različite). Mišljenje nekih znanstvenika [22] o polimorfizmu jest da je on prisutan kod svih tvari, samo se pojavljuje na temperaturi iznad tališta ili u području još nedostižnih uvjeta potrebnih za pojavu polimorfizma. Svaki spoj ima različite polimorfne oblike, a njihova brojnost ovisi o vremenu i novcu utrošenog na istraživanje tog spoja [23]. U industriji, gdje se proizvodnja i obrada materijala strogo definira i kontrolira, prilikom pripreme i karakterizacije materijala često dolazi do otkrivanja primjera polimorfizma. Najčešće je to puka slučajnost, što ima veze s metastabilnošću materijala. Već i najmanja mikroskopska promjena u sustavu može dovesti do pojave novog polimorfa. Dosad utvrđena svojstva polimorfa općenito su:

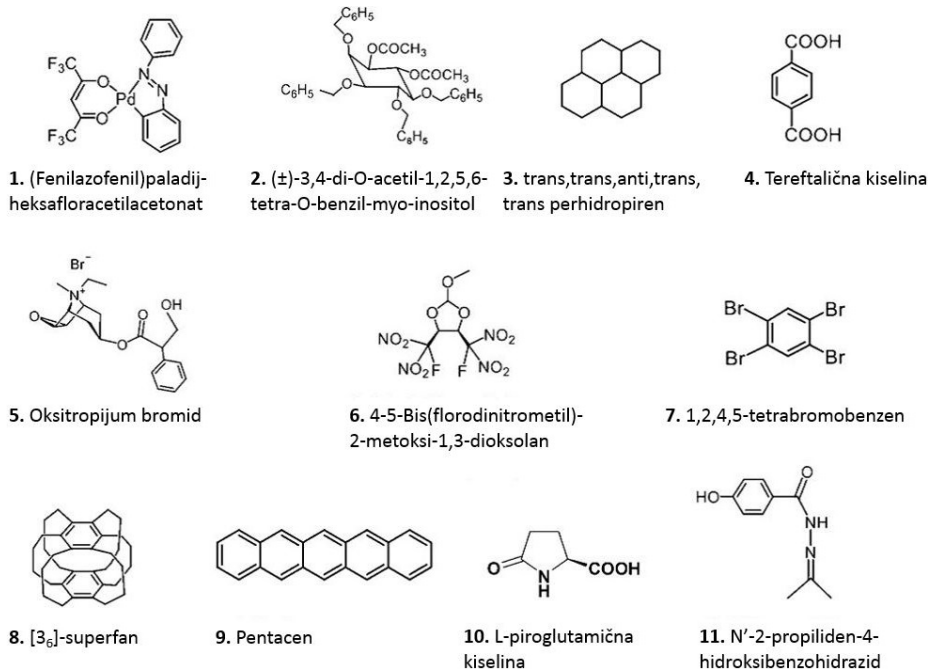
- Različita tališta i vrelišta te različite gustoće plinovite faze
- Prijelaz iz niskotemperaturne faze (A) u visokotemperaturnu (B) odvija se na određenoj temperaturi prijelaza
- Niskotemperaturna faza (A) ne može postojati na temperaturi iznad temperature prijelaza, ali B može ispod; faza A je metastabilna
- Ispod temperature prijelaza, faza B prijeći će u A prilikom kontakta s A
- U nekim slučajevima B može prijeći u A bez kontakta s A mehaničkim podražajem
- Prilikom prijelaza A u B dolazi do apsorpcije topline

Zasada još ne postoje opsežne sustavne metode za određivanje uvjeta pod kojima dolazi do polimorfizma.

2.2 Termosalientni (termoodskočni) efekt

Jedan od najmanje proučavanih, ali vjerojatno najimpresivnijih procesa vezanih za molekulske jedinične kristale, jest „skakanje“ kristala prilikom grijanja/hlađenja pri određenoj temperaturi. Fenomen je prvi puta zabilježen 1983. godine [24] te je kasnije nazvan termosolientni (termoodskočni) efekt [25]. Sam efekt usko je povezan s faznim prijelazom, popraćenim anizotropnim promjenama volumena jedinične ćelije kristala, što je djelomično uspoređeno s prijelazom martenzitskog tipa [26]. U posljednjih dvadeset godina, zabilježeno je desetak različitih kristala kod kojih je primijećeno skakanje prilikom grijanja ili hlađenja.

Od 11 do sad zabilježenih termosolientnih kristala (slika 2.1), samo u slučaju njih 6 su uspješno određene kristalne strukture obiju faza vezanih za efekt (niskotemperaturnih, odnosno visokotemperaturnih). Usporedba njihovih struktura pokazala je da faze, vezane uz termosolientni fazni prijelaz, imaju slične kristalne strukture jednake simetrije, ali uz malo različita međusobna uređenja molekula i različite parametre jedinične ćelije. Ovisno o molekulskoj strukturi i tipu vodikovih veza, molekule koje sačinjavaju te kristale svrstane su u 3 klase.



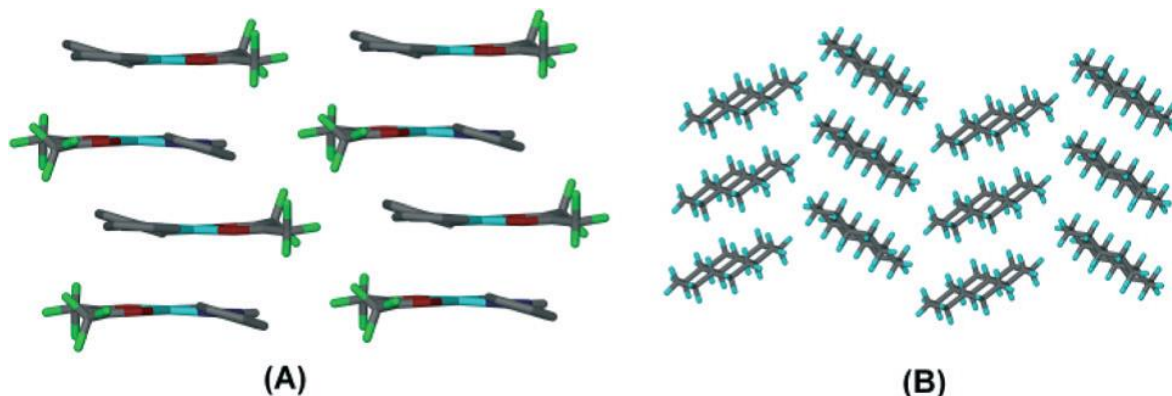
Slika 2.1: 11 kemijskih spojeva kod kojih je dosad uočen termosolientni efekt

2.2.1 Klasa I

Molekule u ovoj klasi materijala nemaju donorske i akceptorske grupe karakteristične za jako vodikovo vezanje, te su u kristalu uređene kao slojevite (planarne) cjeline. Molekule **1**, **3**, **7**, **8** i **9** na slici spadaju u tu kategoriju.

Prilikom zagrijavanja na $90 (\pm 10) ^\circ\text{C}$, kod žutih kristala (fenilazofenil)paladij-heksafloracetilacetonata (**1**) [24] (slika 2.2) dolazi do nagle ekspanzije od otprilike 10% u duljem smjeru, bez opažene promjene u širini kristala. Kada se kristali α faze griju samo na jednoj strani, dolazi do skakanja. Daljnjim grijanjem, žuti kristali pretvaraju se u novi crveni polimorf. Određena struktura visokotemperaturne faze (β) ne odgovara fazi vezanoj za termosolientni prijelaz.

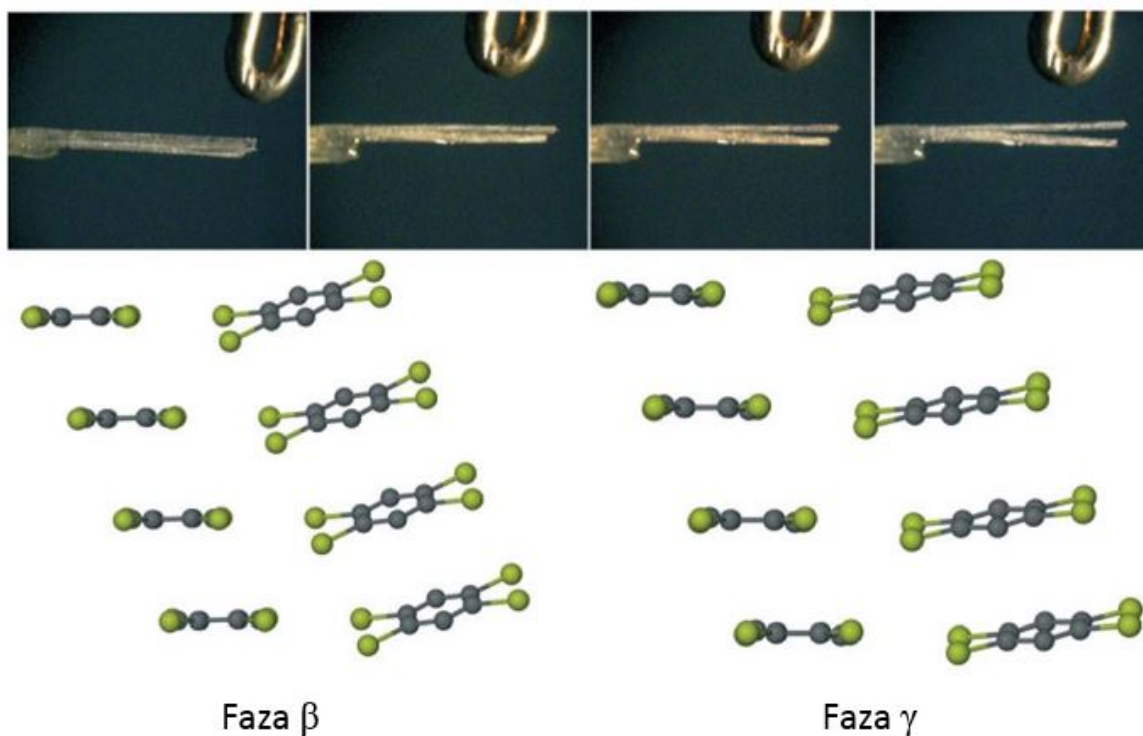
Zagrijavanjem iznad $71.5 ^\circ\text{C}$ (ili hlađenjem ispod $65.5 ^\circ\text{C}$), bezbojni igličasti kristali trans,trans,anti,trans,trans-perhidropirena (**3**) počinju skakutati do 6 cm visine. Niskotemperaturna faza ima valovitu planarnu strukturu (slika 2.2), dok struktura visokotemperaturne faze nije uspješno određena zbog brze sublimacije [27, 28]. Termalno pobuđenje molekula u slojevitoj strukturi uspoređeno je s martensitskim prijelazom.



Slika 2.2: (A) Slojevito uređenje molekula u kristalnoj strukturi spoja **1** na sobnoj temperaturi. (B) Valovito uređenje molekula u kristalnoj strukturi spoja **3**

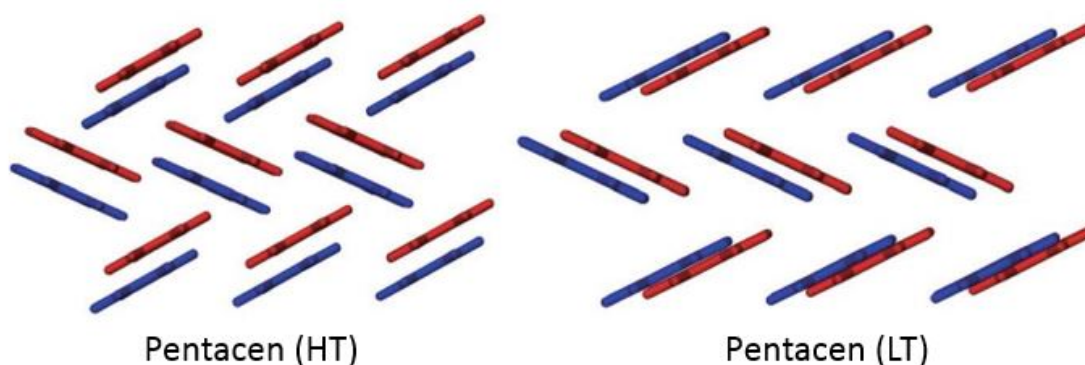
Dugački kristali 1,2,3,4,5-tetrabrombenzena (**7**) [29] doživljavaju fazni prijelaz iz faze β u fazu γ na $45 ^\circ\text{C}$, prilikom čega također dolazi do skakanja. Međutim, (**7**) je poznat po formaciji uzdužno spojenih kristala (slika 2.3) te, prilikom grijanja jedne strane, dolazi do savijanja i odvajanja budući da dolazi do faznog prijelaza samo na jednoj strani. Smatra se da uzrok faznog prijelaza leži u $\text{Br}\cdots\text{Br}$ i $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ interakcijama. Fazni prijelaz je popraćen smanjenjem kuta između susjednih prstenova

zbog čega molekularni slojevi postaju tanji. Slično skakanje je uočeno kod superfana (8) [30], ali mehanizam nije razjašnjen.



Slika 2.3: (Gore) Spareni igličasti kristali spoja 7 razdvajaju se zbog savijanja uzrokovanog faznim prijelazom. (Dolje) Kristalne strukture faze β i faze γ spoja 7

Također su zabilježena dva polimorfa pentacena (9) [31], visoko i niskotemperaturna faza (slika 2.4). Analiza strukture visokotemperaturne faze otežana je zbog pucanja i sublimacije.



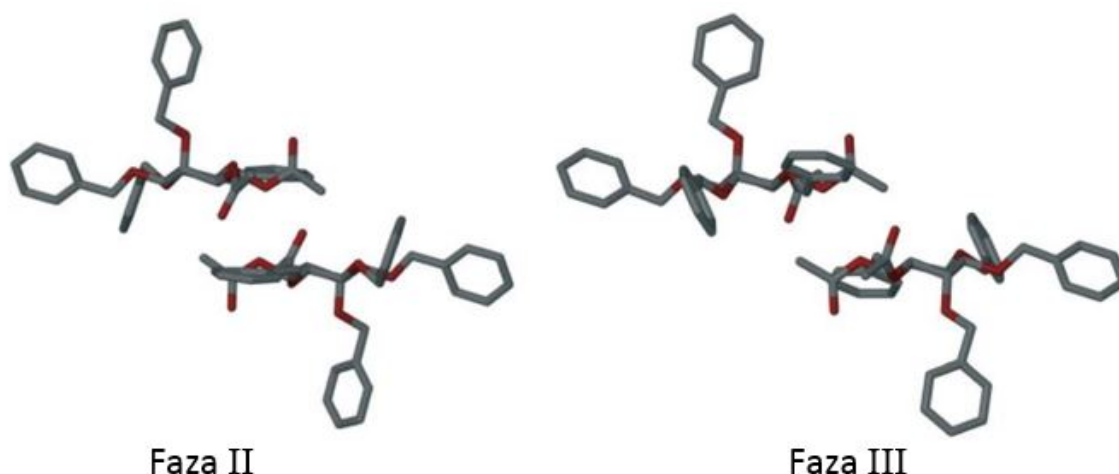
Slika 2.4: Kristalne strukture dva najčešća polimorfa pentacena (9), pentacena-LT koji je stabilan ispod 190 °C i pentacena-HT koji je stabilan iznad 190 °C

2.2.2 Klasa II

Obilježje ove skupine materijala je vezanje slabim vodikovim vezama. Molekule **2**, **5** i **6** spadaju u tu kategoriju.

Uočeno je skakanje prilikom grijanja/hlađenja [25] i zabilježena su 3 polimorfa (\pm)-3,4-di-O-acetil-1,2,5,6-tetra-O-benzil-myo-inositola (**2**) [32] čije su faze prikazane na slici 2.5.

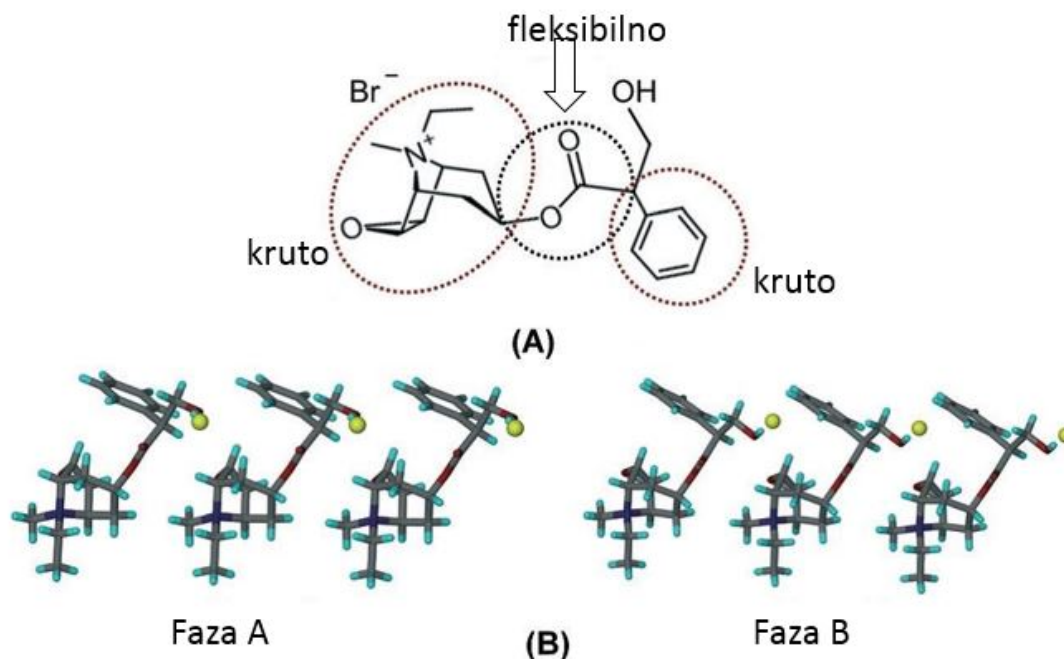
Fazni prijelaz na 70 °C dosta je intenzivan, pa igličasti kristali mogu odskočiti nekoliko centimetara u visinu. Slično ponašanje uočeno je na 40 °C prilikom hlađenja. Javljuju se promjene u duljini (10%), te ekspanzija i kompresija *a* i *b* osi za 12%. Mala, ali uočljiva razlika u kristalnoj strukturi polimorfa, postoji zbog fleksibilnosti povezane s fenil eter grupom (slika 2.5).



Slika 2.5: Faza II (na 60 °C) i faza III (na 80 °C) spoja **2** s malom ali uočljivom razlikom u kristalnoj strukturi

Nedavna analiza antikolinergijskog lijeka, oksitrupijum bromida (**5**) [33], pokazala je da njegovi kristali mogu skakati, raspasti se ili povećati prilikom grijanja na 45 °C, i pritom dolazi do reverzibilne fazne pretvorbe u visokotemperaturnu fazu B. Unatoč povećanju dviju dimenzija kristala, i skraćanju treće, struktura obje faze je vrlo slična (slika 2.6).

Na kraju, primijećen je termosolientni efekt na spoju (**6**), ali dosad još nije objašnjen, niti je određena visokotemperaturna faza.



Slika 2.6: (A) Struktura oksitropijum bromida uz označene fleksibilne i krute dijelove. (B) Mala razlika u molekularnoj konformaciji i kristalnom pakiranju faza A i B

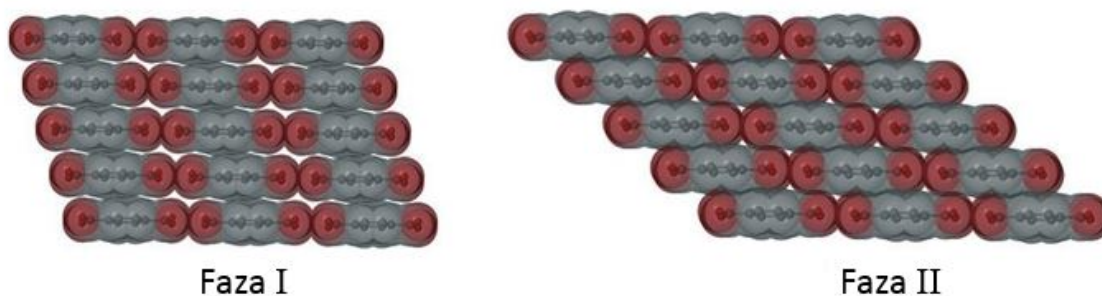
2.2.3 Klasa III

Molekule, koje tvore spojeve ove klase materijala, imaju jaka međudjelovanja (vodikove veze) koje mogu dovesti do formiranja dugačkih lanaca. Molekule **4**, **10** i **11** spadaju u tu kategoriju.

Tereftalična kiselina (**4**) je trimorfna. Kada se kristali forme II zagrijavaju u temperaturnom području od 75 do 100 °C, dolazi do morfološke promjene iz rompske (faza II) u pravokutnu (faza I). Ta promjena je popraćena skakanjem kristala, te je reverzibilna pri hlađenju na 30 °C, s time da je potreban mehanički podražaj [34]. Također, fazni prijelaz je popraćen i anizotropnom kompresijom jedinične ćelije u dva smjera, te ekspanzijom u trećem. Kristalna struktura se sastoji od dugačkih lanaca dimera karboksilnih kiselina. Prilikom faznog prijelaza iz faze II u I, dolazi do međusobnog proklizavanja lanaca, ali sami lanci ostaju nepromijenjeni (slika 2.7).

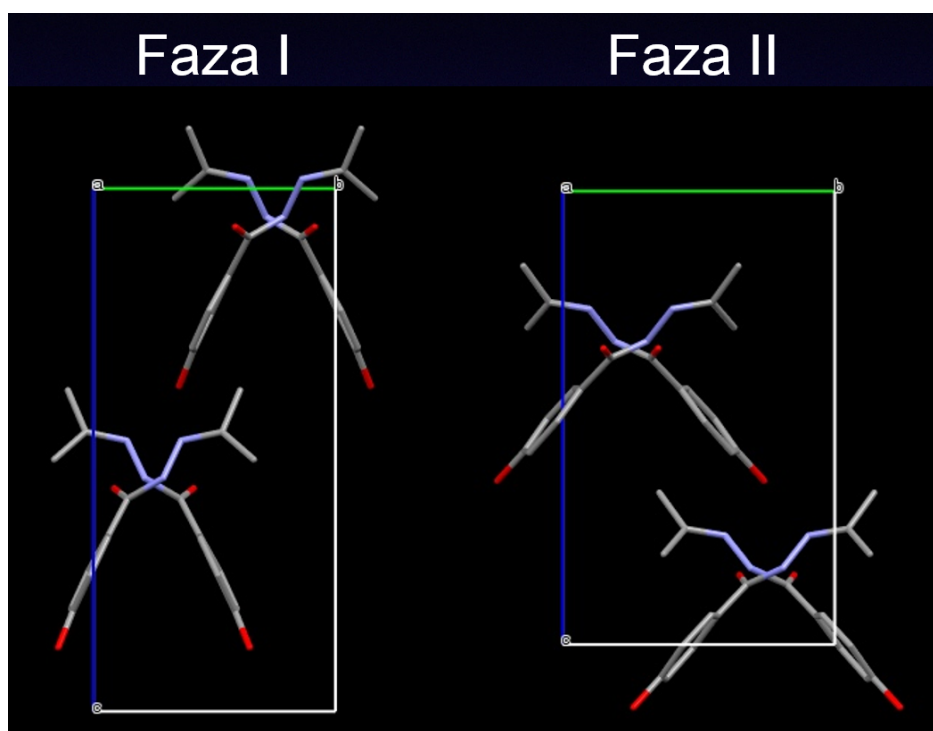
Termosalentni efekt primijećen na piroglutamičnoj kiselini (**10**) još nije razjašnjen [35].

Spoj (**11**) promatran u ovom radu jedan je od posljednjih na kojima je zapažen termosalentni efekt te se pojavljuje u tri polimorfna oblika (I, II i III) [36]. Fazni prijelaz $I \rightarrow II$ je ireverzibilan, a $III \rightarrow III$ reverzibilan. Prvi prijelaz se događa na



Slika 2.7: Relativni raspored lanaca u fazama I i II spoja 4

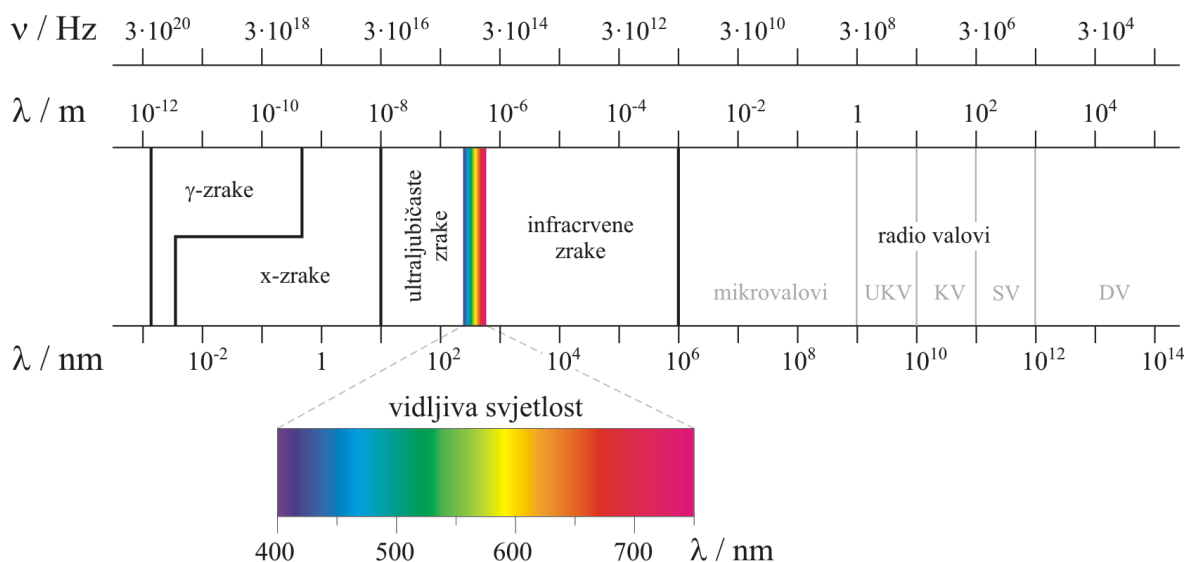
147 °C i pritom dolazi do intenzivne rotacije kristala i skakanja i do metar visine, nakon čega kristal puca. Jedinična ćelija također ima kompresiju u dva smjera i ekspanziju u trećem (slika 2.8). Oba polimorfa sadrže veliki niz N-H...O i O-H...N lanaca.



Slika 2.8: Ekspanzija duž osi b prilikom faznog prijelaza iz faze I u fazu II

2.3 Rendgensko zračenje

Za kristalografska istraživanja koriste se rendgenske (X) zrake valnih duljina između 0.01 i 10 nm. Položaj rendgenskih zraka u elektromagnetskom spektru zračenja prikazan je na slici 2.9.



Slika 2.9: Spektar elektromagnetskog zračenja

Brzina rendgenskih zraka u bilo kojem mediju približno je jednaka brzini vidljivog zračenja u vakuumu. Razlika u brzinama je zanemariva pa praktički ne dolazi do loma rendgenskih zraka na granici sredstava. Valna duljina rendgenskog zračenja reda je veličine međuatomskih razmaka u kristalu, a energija fotona reda veličine energije vezanja unutarnjih elektrona zbog čega su elektroni najviše odgovorni za raspršenje rendgenskih zraka.

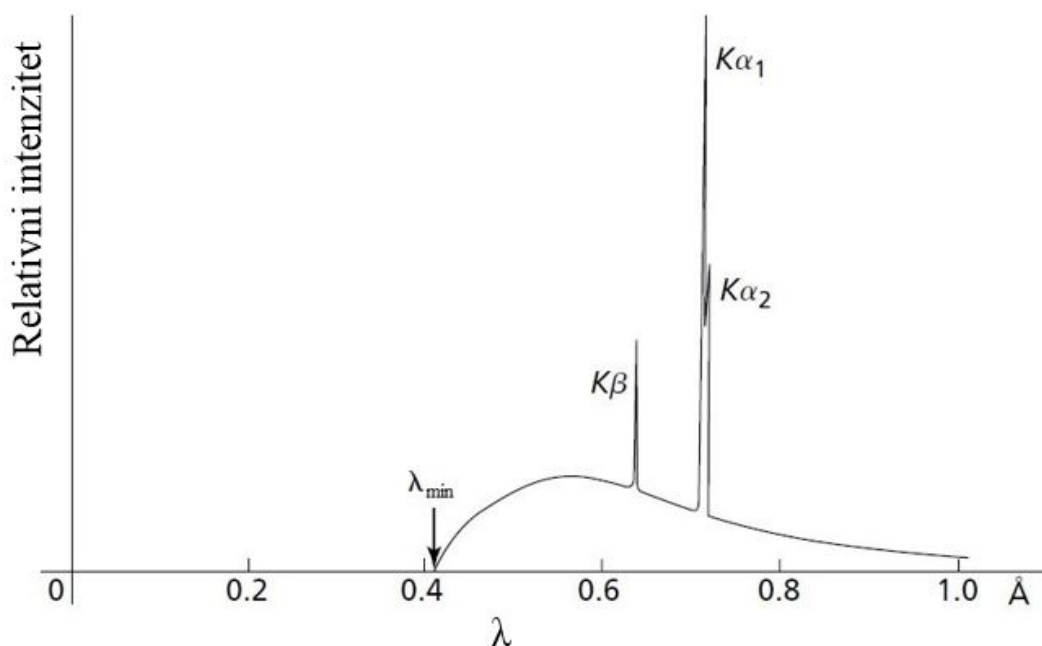
Eksperimentalno, rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi gdje katoda zbog zagrijavanja emitira elektrone koji se zatim naponom ubrzavaju te udaraju u anodu, tj. metu. Najveći dio energije snopa ubrzanih elektrona tada se pretvara u toplinu.

Emisijski spektar rendgenskih zraka nekog metalnog elementa, kao što je bakar, ima dva različita dijela. Prvi je kontinuirani dio spektra (bijelo zračenje), jer usporavanjem elektrona dolazi do zakočnog zračenja (njem. *bremstrahlung*). Osim kontinuiranog spektra, postoji karakteristično monokromatsko zračenje od elektronskih prijelaza u atomima. Da bi došlo do monokromatskog zračenja (ionizacije $1s$ elektrona bakra), napon koji se koristi za ubrzavanje elektrona mora biti dovoljno visok (za bakar oko 9 kV).

Elektroni s dovoljno velikom kinetičkom energijom mogu izbaciti elektron iz K -ljuske pa se nastala šupljina u K -ljusci popunjava elektronom iz više ljuske pri čemu se emitira karakteristično zračenje (slika 2.10). Diskretan spektar $K\alpha$ potječe od prijelaza elektrona iz L -ljuske u K -ljusku, a $K\beta$ od prijelaza iz M u K -ljusku. Za

bakar, prijelaz $2p \rightarrow 1s$, odnosno $K\alpha$ prijelaz, ima valnu duljinu 0.15418 nm, a prijelaz $3p \rightarrow 1s$, $K\beta$, 0.13922 nm. Ako želimo biti precizniji, prijelaz $K\alpha$ je dublet, $K\alpha_1$ valne duljine 0.154051 nm i $K\alpha_2$ valne duljine 0.154433 nm, jer prijelaz ima nešto različite energije za dva moguća spinska stanja $2p$ elektrona, koji čine prijelaz, u odnosu na spin prazne $1s$ orbitale. U nekim eksperimentima s rendgenskim zrakama, difrakcija zračenja $K\alpha_1$ i zračenja $K\alpha_2$ nije razdvojena, te se umjesto dubleta opaža jedna difrakcijska linija (npr. kod difrakcije u polikristalu pri niskim kutovima). U slučaju eksperimenata gdje se opažaju razdvojeni difrakcijski maksimumi, po potrebi je moguće ukloniti slabiju komponentu $K\alpha_2$ iz upadnog zračenja.

Za kristalografska istraživanja koristi se isključivo monokromatsko zračenje, zbog čega se bijelo zračenje kao i $K\beta$ uklanja iz spektra korištenjem filtera ili monokromatora.



Slika 2.10: Spektar rendgenskog zračenja

3 Eksperimentalne tehnike

3.1 Rendgenska difrakcija

Kao što dolazi do difrakcije svjetlosti na optičkoj rešetci, tako i kristali sa svojom pravilnom periodičkom prostornom strukturom mogu difraktirati zračenje valne dužine približno jednake međuatomskom razmaku (~ 0.1 nm), odnosno rendgenske zrake. Kada dolazi do difrakcije rendgenskih zraka na kristalu, atomi ili ioni djeluju kao sekundarni točkasti izvori i raspršuju rendgenske zrake. Kroz povijest su se pojavila dva pristupa opisu difrakcije u kristalu [38].

3.1.1 Laueove jednadžbe

Ako zamislimo da je kristalna rešetka jednodimenzionalan periodičan niz atoma, tada difrakciju možemo promatrati na sličan način kao i difrakciju svjetla na optičkoj rešetci. Rendgenske zrake, koje padaju na takav sustav atoma, imaju razliku u putu koja je dana izrazom:

$$\delta = a(\cos \psi - \cos \theta) \quad (3.1)$$

gdje je a razmak između atoma, λ valna duljina zračenja, θ upadni kut zraka, a ψ kut raspršenja. Da bi došlo do pojačanja intenziteta raspršenog zračenja, razlika u putu mora biti jednaka cijelom broju valnih duljina. Difraktirani snopovi rendgenskog zračenja, ležat će na plaštu konusa koaksijalnog s osi koja odgovara određenoj kristalnoj ravnini, s time da jednoj vrijednosti upadnog kuta odgovara veći broj konusa, ovisno o redu difrakcije k . S obzirom da je realni kristal trodimenzionalan pravilni prostorni raspored atoma, za difrakcijski maksimum moraju istovremeno biti ispunjene tri Laueove jednadžbe:

$$\begin{aligned} a(\cos \psi_1 - \cos \theta_1) &= h' \lambda \\ b(\cos \psi_2 - \cos \theta_2) &= k' \lambda \\ c(\cos \psi_3 - \cos \theta_3) &= l' \lambda \end{aligned} \quad (3.2)$$

Ili napisano na drugi način:

$$\begin{aligned}(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} &= h'\lambda \\(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} &= k'\lambda \\(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} &= l'\lambda\end{aligned}\tag{3.3}$$

gdje su \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} vektori (bridovi) jedinične ćelije u kristalu, h' , k' i l' cijeli brojevi, a \vec{s}_0 i \vec{s} jedinični vektori u smjeru upadnog, odnosno difraktiranog snopa.

Svaka jednađba predstavlja uvjet difrakcije za niz atoma u jednom prostornom smjeru. Da bi došlo do konstruktivne interferencije, tj. da bismo vidjeli difrakcijski maksimum, potrebno je da su istovremeno zadovoljene sve tri jednađbe. Ako se mijenja orijentacija kristala prema upadnom snopu, kristal će doći u niz položaja kad su zadovoljene sve tri jednađbe, što znači pojavu difrakcijskih maksimuma u odgovarajućim smjerovima [39].

Zbrajanjem Laueovih jednađbi, dolazimo do jednostavne formule:

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \lambda \vec{H}_{h'k'l'}\tag{3.4}$$

Laueove jednađbe matematički su korektan način opisivanja smjerova za koje se javljaju difraktirani maksimumi. Alternativna teorija difrakcije, temeljena na Braggovom zakonu, jednostavnija je i često se koristi u fizici čvrstog stanja.

3.1.2 Braggov zakon

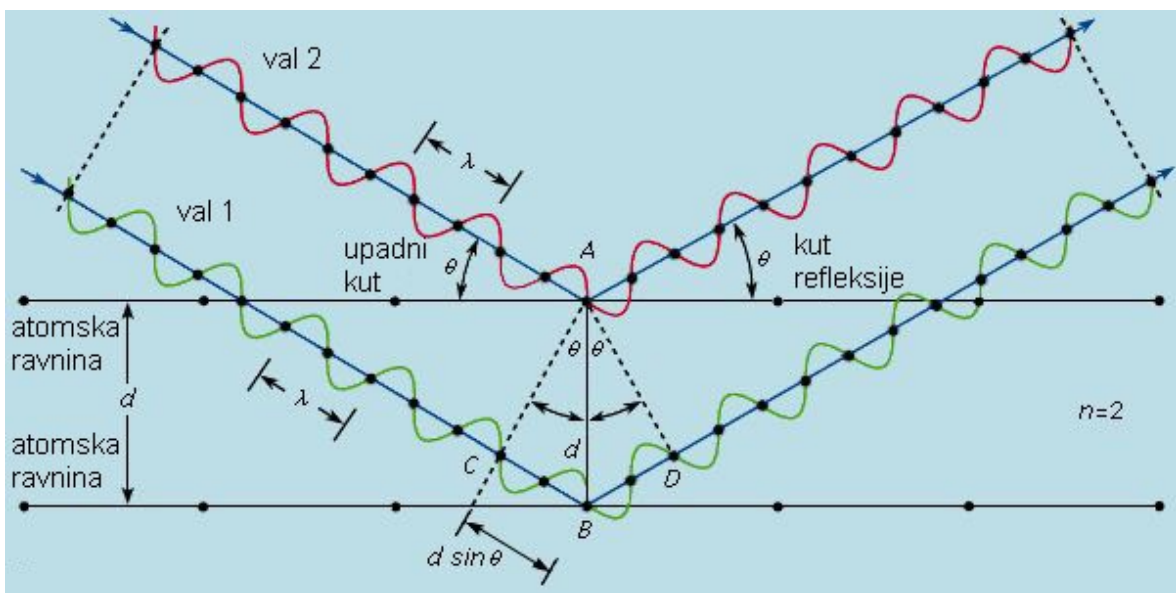
Bragg je došao na ideju da se u kristalu zamisli niz skupova atomskih ravnina, te da svaka ravnina nekog skupa djeluje kao polupropusno zrcalo. Neke rendgenske zrake reflektiraju se od te ravnine (dolazi do raspršenja na atomima u toj ravnini) s kutom refleksije jednakim upadnom kutu, a ostale prolaze da bi se reflektirale na idućim ravninama danog skupa ravnina. Iz te pretpostavke proizlazi da će rendgenske zrake reflektirane na susjednim ravninama danog skupa konstruktivno interferirati ukoliko je kut θ između ravnina i upadnog zračenja takav da je razlika puta među zrakama višekratnik njihove valne duljine λ .

Braggov zakon glasi:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.5)$$

gdje je n cijeli broj. Međumrežni razmak, odnosno udaljenost među susjednim ravninama, označen je s d , a θ je Braggov kut. Svaki skup mrežnih ravnina može dati difrakcijski maksimum, ako nema ograničenja uslijed elemenata simetrije u danom kristalu. Pojedini skup mrežnih ravnina opisan je s tri cijela broja, h, k, l (Millerovi indeksi), koji su jednaki cijelim brojevima h', k', l' u Laueovim jednadžbama.

Izvod Braggovog zakona dan je na slici 3.1.



Slika 3.1: Ilustracija Braggovog zakona

Kada je ispunjen Braggov uvjet difrakcije, reflektirane zrake su u fazi i dolazi do konstruktivne interferencije. Za upadne kutove različite od Braggovog kuta, reflektirane zrake nisu u fazi i dolazi do destruktivne interferencije, odnosno međusobnog poništavanja. U realnom kristalu, gdje dani skup ravnina sadrži i po tisuće ravnina, Braggov zakon postavlja stroge uvjete na kutove pri kojima može doći do refleksije. Ukoliko upadni kut odstupa za više od nekoliko desetinki stupnja od tzv. Braggovog kuta, interferencija reflektiranih zraka je obično potpuno destruktivna.

Trodimenzionalna periodičnost kristala može se opisati pomoću jedinične ćelije, paralelepipeda, koji odražava kemijski sastav kristala, te koji translacijom u tri prostorna smjera izgrađuje kristal bez praznina. Međumrežni razmak danog skupa mrežnih ravnina, d , Millerovi indeksi h, k, l , te bridovi i kutovi (parametri) jedinične ćelije povezani su u općem slučaju jednadžbom:

$$d_{hkl}^{-2} = h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hkb_1b_2 + 2klb_2b_3 + 2lhb_3b_1 \quad (3.6)$$

Ta jednadžba se svodi na:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.7)$$

za kubne kristale, odnosno na

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.8)$$

za heksagonske kristale, gdje je $\vec{b}_i = \frac{\vec{a}_j \cdot \vec{a}_k}{V}$, $i=1, 2, 3$, $j=2, 3, 1$, $k=3, 1, 2$, $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ volumen jedinične ćelije, a a i c bridovi jedinične ćelije.

Neke od pretpostavki na kojima se temelji Braggov zakon mogu se činiti upitnima. Naime, do difrakcije dolazi zbog međudjelovanja rendgenskih zraka i atoma (atomi su oscilirajući dipoli). Nadalje, atomi ne reflektiraju rendgenske zrake nego ih raspršuju ili difraktiraju u svim smjerovima. U strogo definiranim smjerovima, raspršene zrake koherentno interferencijom daju difrakcijske maksimume. Bez obzira na dvojbenu pojednostavljenost, Braggov pristup opisu rendgenske difrakcije daje točno iste rezultate kao i rigorozni matematički pristup Lauea.

3.1.3 Osnove određivanja kristalne strukture

Pod rendgenskom strukturnom analizom podrazumijevamo dobivanje cjelokupne slike rasporeda atoma u kristalu, tj. određivanje kristalne i molekulske strukture tvari [40–43]. Ukratko, zanimaju nas međuatomske udaljenosti (duljine veza), veličine kuteva, iznosi torzijskih kuteva koje te veze međusobno zatvaraju, kao i apsolutne konfiguracije i konformacije molekula.

Naravno, što više znamo o svojstvima ispitivanog spoja prije same strukturne analize, to bolje. Osim kemijske formule, treba odrediti broj molekula ili formulskih jedinki, Z , u jediničnoj ćeliji:

$$Z = \frac{\rho V N_A}{M} \quad (3.9)$$

gdje je:

ρ – eksperimentalno određena gustoća kristala (g cm^{-3}),

V – volumen jedinične ćelije izračunat iz parametara rešetke (cm^3),

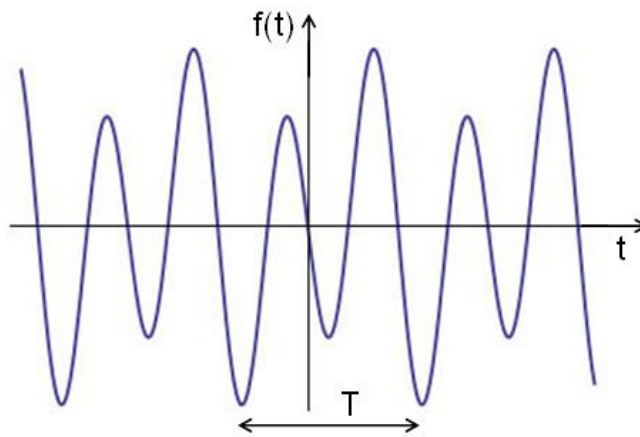
N_A – Avogadrov broj ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

M – molarna masa (g mol^{-1}).

Gustoća kristala najčešće nije unaprijed poznata, tako da ju je potrebno odrediti, za različite vrijednosti Z i usporediti dobiveni rezultat s očekivanom vrijednošću za ispitivanu tvar. Većina organskih spojeva ima gustoću između 0.9 i 1.7 g cm^{-3} , no u slučaju postojanja masivnijih atoma u molekuli, gustoća je između 1.3 i 1.9 g cm^{-3} . Kod anorganskih spojeva, gustoća može jako varirati, od 2 do 20 g cm^{-3} .

Svaku periodičnu funkciju (slika 3.2), $f(t)$, perioda T , za koju vrijedi $f(t + T) = f(t)$, možemo prikazati pomoću Fourierovog reda:

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} c_n e^{2\pi i \frac{n}{T} t} \quad (3.10)$$



Slika 3.2: Periodična funkcija $f(t)$ perioda T

Budući da je kristal prostorno periodična struktura, i elektronska gustoća tada mora biti periodična, te je možemo prikazati Fourierovim redom:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{h,k,l=\infty} c_n e^{2\pi i \frac{n}{T} t} \quad (3.11)$$

gdje je:

\vec{r} – vektor u kristalnom prostoru čije su komponente koordinate promatrane točke,

V – volumen jedinične ćelije,

h – vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksa hkl ,

$F(h)$ – strukturni faktor.

Postupak izračunavanja elektronske gustoće sumiranjem strukturnih faktora na

navedeni način naziva se Fourierova sinteza, s pripadnim koeficijentima $F(h)$. Koordinata atoma u kristalnoj rešetci dana je vektorom:

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.12)$$

a položaj točke recipročne rešetke vektorom:

$$\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.13)$$

gdje su \vec{a}^* , \vec{b}^* i \vec{c}^* vektori recipročne rešetke. Korištenjem skalarnog produkta tih dvaju vektora:

$$\vec{h} \cdot \vec{r} = hx + ky + lz \quad (3.14)$$

prethodna jednačina postaje:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (3.15)$$

Također, strukturni faktor možemo napisati kao:

$$F(\vec{h}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{h}) e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n} \quad (3.16)$$

gdje je:

N – broj atoma u jediničnoj ćeliji

r_n – vektor položaja n -tog atoma

$f_n(\vec{h})$ – atomski faktor raspršenja n -tog atoma

Funkcija $\rho(\vec{r})$ predstavlja Fourierov transformat strukturnog faktora, a $F(\vec{h})$ Fourierov transformat elektronske gustoće.

S obzirom da ne postoji leća kojom bismo mogli fokusirati rendgenske zrake, „fokusiranje“ radimo matematičkim aparatom, tj. uporabom Fourierove sinteze, čime se reproducira raspored atoma u kristalu kojeg ispituje.

Eksperimentalni dio problema svodi se na mjerenje intenziteta raspršenog rendgenskog zračenja, koji je povezan sa strukturnim faktorom izrazom:

$$I(\vec{h}) = KALpT|F(\vec{h})|^2 \quad (3.17)$$

gdje je:

$I(\vec{h})$ – intenzitet refleksa s promatranog niza ravnina hkl u kristalu,

K – faktor skaliranja,

A – asporpcijski faktor,

L_p – Lorentz-polarizacijski faktor,

T – Debyeov temperaturni faktor,

$|F(h)|$ – amplituda strukturnog faktora.

Kao što vidimo iz prethodnog izraza, izmjereni intenziteti nam daju informaciju samo o apsolutnoj vrijednosti strukturnih faktora, a kako je strukturni faktor kompleksna veličina, nedostaje nam još informacija o fazama strukturnih faktora. Fazni kutevi, elektronska gustoća, pa i položaji atoma, ne mogu se odrediti direktno mjerenjem intenziteta. Međutim, informacija o fazama pojedinih refleksa sadržana je u kompletu izmjerenih amplituda strukturnih faktora. Problem određivanja faznih kuteva naziva se fazni problem, te je on centralni problem u određivanju strukture materijala metodom rendgenske difrakcije.

Postupak rješavanja kristalne strukture u pravilu se svodi na usporedbu pretpostavljenog strukturnog modela sa eksperimentalno dobivenim podacima. Neke metode (Pattersonova metoda) se baziraju na izračunavanju približnih vrijednosti elektronske gustoće iz poznatog položaja jednog ili više atoma, a druge metode nastoje odrediti ρ direktno (direktne metode). Veza između strukturnog faktora, faze i elektronske gustoće u kristalu dana je sljedećom formulom:

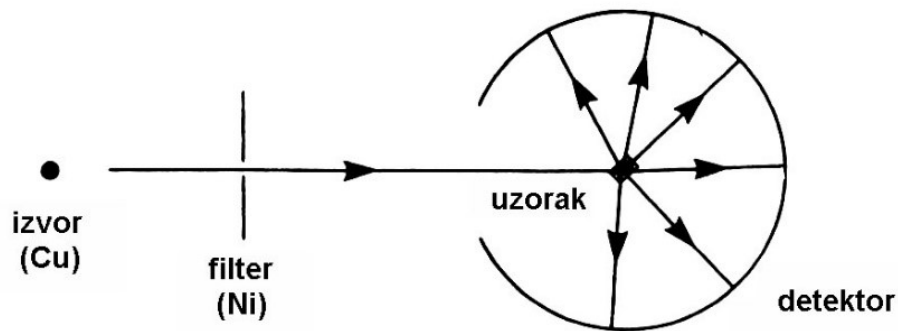
$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})|e^{i\varphi(\vec{r})} = \int_{\nu(\vec{r})} \rho(\vec{r})e^{2\pi i\vec{h}\cdot\vec{r}} d\nu(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Kada znamo $|F|$ i ρ za svaki refleks hkl , možemo izračunati strukturne faktore. Zatim je jednostavno odrediti elektronsku gustoću kristala. Ako pretpostavimo da se atomi nalaze u centrima maksimuma elektronske gustoće, moguće je riješiti elektronsku gustoću.

3.1.4 Metoda rendgenske difrakcije u polikristalu - principi i primjena

Shema metode rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku prikazana je na slici 3.3. Polikristalni uzorak, na koji padaju rendgenske zrake, ima kristale nasumično orijentirane u prostoru. Također, skupovi mrežnih ravnina prisutni su u raznim ori-

jentacijama. Budući da postoji veliki broj sitnih kristala, velika je vjerojatnost da za svaki skup mrežnih ravnina postoji neki kristal koji će zadovoljavati Braggov uvjet difrakcije. Dva su poznata načina detekcije difraktiranih zraka. Oko uzorka se može postaviti fotografski film (Debye-Scherrerova i Guinierova fokusirajuća metoda) ili se može koristiti pokretni detektor, kao što je proporcionalni, scintilacijski ili položajno osjetljivi detektor, koji je povezan s računalom i sklopom za zapis difrakcijskih podataka.

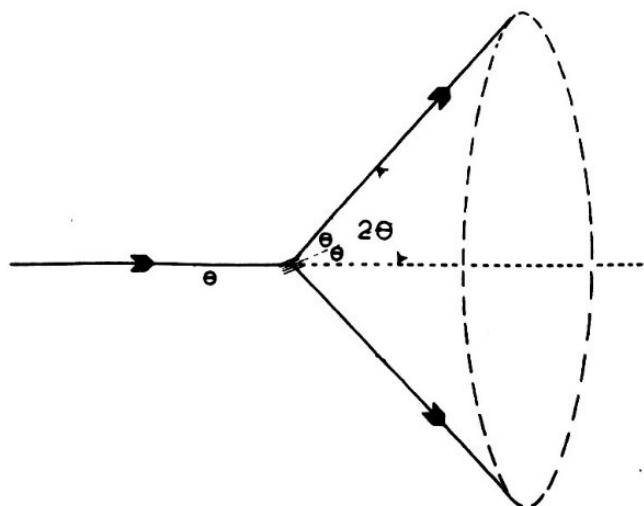


Slika 3.3: Shema metode rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku

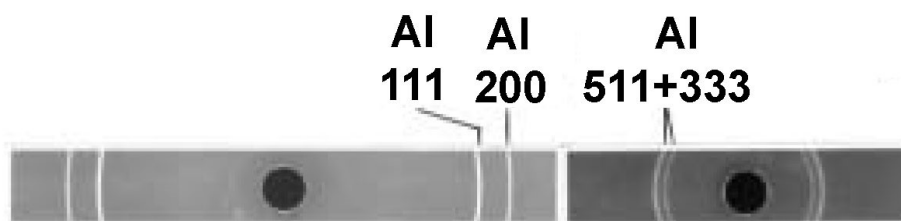
Debye-Scherrerovu metodu, koja se danas rijetko koristi, korisno je proučiti zbog njene jednostavnosti. Za neki skup mrežnih ravnina, difraktirane će zrake činiti površinu stošca, što je prikazano na slici 3.4. To se događa jer nema nikakvog ograničenja na kutnu orijentaciju ravnina u odnosu na os upadne zrake, jedini uvjet je da kut između skupa mrežnih ravnina i upadnog snopa iznosi θ . Ako je θ Braggov kut, tada kut između difraktiranih zraka i upadnog snopa iznosi 2θ , a kut koji čini stožac 4θ .

Difrakcija na različitim skupovima ravnina rezultirat će različitim konusima. Detekcija tih konusa odvija se na tankim filmovima omotanih oko uzorka (slika 3.3). Konusi presijecaju film uzduž dva luka (slika 3.5), simetrično u odnosu na upadni i prolazni snop rendgenskih zraka. U slučaju finog praškastog uzorka, lukovi će izgledati kao kontinuirana linija, ali ako imamo grublji uzorak (coarse sample), nećemo vidjeti kontinuirane, već isprekidane linije ili točke zbog relativno malog broja prisutnih kristala u uzorku.

Današnji difraktometri za rendgensku difrakciju u polikristalu najčešće sadrže proporcionalni, scintilacijski ili položajno osjetljivi detektor povezan s računalom i sklopom za zapis difrakcijskih podataka. U standardnoj upotrebi, detektor konstantnom kutnom brzinom skenira određeno 2θ kutno područje (umjesto Braggovog kuta



Slika 3.4: Shema konusa nastalog difrakcijom na polikristalnom uzorku

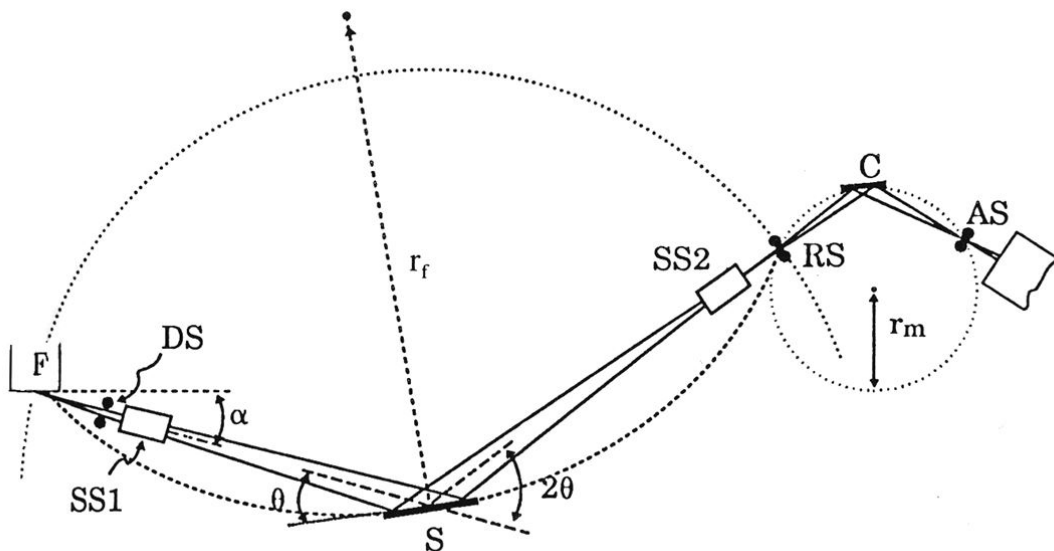


Slika 3.5: Slika dobivena Debye-Scherrerovom kamerom. Uzorak: popuštani čisti aluminij

θ , u praksi se mjeri kut između upadne i difrakcijske zrake, 2θ). Raspon kutova 2θ od ~ 5 do 100° najčešće je dovoljan da bi se snimili bitni dijelovi difrakcijske slike koja se sastoji od apscise na kojoj se nalaze kutovi 2θ (ili d -vrijednosti, što je ekvivalentno) u linearnoj skali, i ordinate na kojoj su relativni intenziteti. Mjerenja mogu trajati od nekoliko minuta do nekoliko sati (dulja mjerenja daju pouzdanije rezultate), ovisno o instrumentu, uzorku i svrsi istraživanja.

Najpoznatiji difraktometar za polikristalne uzorke (prah) je Bragg-Brentano difraktometar shematski prikazan na slici 3.6. To je vertikalni θ - 2θ parafokusirajući difraktometar. Snop rendgenskih zraka iz izvora rendgenskih zraka F (npr. $\lambda_1=0.154060$ nm, $\lambda_2=0.154439$ nm za Cu ($K\alpha$)), definira divergentna pukotina DS, i kolimator SS1 (Sollerov procijep). Pukotina DS i kolimator služe za stvaranje divergentnog snopa koji ravnomjerno obasjava cijelu površinu uzorka S pod kutom θ . Difraktirane zrake napuštaju površinu uzorka pod kutom 2θ u odnosu na upadni snop, prolaze kroz sekundarni kolimator SS2, prijamnu pukotinu RS i upadaju na monokromator C (grafit) koji uklanja sve zračenje osim $K\alpha$. Budući da su svi obodni kutovi

nad istim lukom jednaki, upadni snop, koji divergira iz F, nakon difrakcije konvergira prema RS (parafokusiranje). Monokromatski snop zatim prolazi kroz prijamnu pukotinu detektora AS i pada na detektor (scintilacijski, proporcionalni). Parafokusirajući uvjeti su ispunjeni ako je udaljenost od izvora rendgenskih zraka do uzorka jednaka udaljenosti od uzorka do prijамne pukotine RS i iznosi R. To je polumjer kružnice sa središtem na uzorku, a određena je točkama F, S i RS. Izvor, uzorak i prijамna pukotina leže na obodu fokusirajuće kružnice promjenjivog radijusa r_f pri čemu je površina uzorka uvijek tangenta na tu kružnicu. Uzorak rotira oko iste osi kao i detektor, ali upola manjom kutnom brzinom nego detektor i prijамna pukotina RS. Slično, divergirani snop iz RS, reflektiran od monokromatora, konvergira u AS, (jednaki obodni kutovi nad istim lukom kružnice polumjera r_m).



Slika 3.6: Geometrijske karakteristike Bragg-Brentano difraktometra

Difraktometar za polikristale kojim smo proučavali naš uzorak (Philips PW 1820 s monokromatiziranim $\text{Cu-K}\alpha$ zračenjem) pripada upravo kategoriji Bragg-Brentano difraktometara.

Primjena rendgenske difrakcije ima mnogo:

- jednoznačna identifikacija elemenata i spojeva,
- kvalitativna i kvantitativna fazna analiza,
- razlikovanje amorfne tvari od kristalne,
- određivanje udjela amorfne tvari u smjesi,

- utvrđivanje prostorne raspodjele elektronske gustoće u (metalnim) staklima,
- točne mjerenje parametara (bridova i kutova) jedinične ćelije kristalne rešetke,
- supstitucijske čvrste otopine,
- granice topljivosti,
- procesi precipitacije u prezasićenim čvrstim otopinama (metalne slitine),
- toplinsko rastezanje,
- fazne pretvorbe,
- fazni dijagrami,
- kemijska stabilnost, dekompozicija spoja,
- veličina kristalita, kinetika rasta kristalita; rekristalizacija, deformacija i oporavak kristalne rešetke,
- difuzno raspršenje u okolišu difrakcijskih maksimuma,
- određivanje kristalne strukture (Rietveld).

S obzirom da svaki kristalni materijal ima svoju specifičnu difrakcijsku sliku, možemo reći da difrakcijska slika predstavlja svojevrsan „otisak prsta“ dotičnog materijala. Faktori koji utječu na difrakcijsku sliku su: a) veličina i oblik jedinične ćelije, te b) atomski broj i položaj atoma u jediničnoj ćeliji. To znači da čak i ako dva materijala imaju jednaku kristalnu strukturu, gotovo sigurno imaju različite difrakcijske slike. Primjer su KF, KCl i KI sa strukturom natrijevog klorida, NaCl. Iako difrakcijske slike sadrže jednake skupove difrakcijskih linija, položaji i intenziteti linija spojeva međusobno se razlikuju. Položaji linija se razlikuju jer su različite veličine jediničnih ćelija, a intenziteti su različiti zbog različitih atoma (različiti su atomski brojevi). To je uzrok različite snage raspršenja (scattering power), bez obzira na jednaku strukturu.

Određivanje kristalne strukture rendgenskom difrakcijom u polikristalu kompliciraniji je proces nego na jediničnom kristalu, ali često je jedina moguća metoda, jer nije uvijek eksperimentalno moguće dobiti velike jedinične kristale nekog materijala.

Ukoliko je uzorak metal ili slitina, vjerojatno se radi o kubnim, heksagonskim ili tetragonskim kristalima, te je broj pozicijskih parametara, koji su varijabilni, malen, te je sam postupak određivanja strukture relativno jednostavan.

U slučaju nemetalnih materijala, određivanje strukture iz polikristala je teže jer ti kristali imaju jedinične ćelije niže simetrije i veliki broj pozicijskih parametara.

Broj difrakcijskih linija se povećava sa smanjenjem kristalne simetrije. To znači da jednostavne kubne (SC) strukture imaju po nekoliko difrakcijskih linija, dok triklinski materijali mogu imati i na stotine. Razlog je multiplicitet refleksa; broj linija je u oba slučaja manje-više jednak, ali u slučaju kristala više simetrije dolazi do preklapanja velikog broja linija.

3.1.5 Rietveldova metoda

Nakon određivanja jedinične ćelije potrebno je izvršiti utočnjavanje parametara jedinične ćelije, što se može provesti pomoću računalnog usklađivanja eksperimentalne i teorijske difrakcijske slike u širokom području Braggovog kuta korištenjem metode dekompozicije cijele difrakcijske slike polikristala. Metoda dekompozicije kao konačni rezultat daje integrirane intenzitete svih difrakcijskih linija i utočnjene parametre jedinične ćelije polikristalnog uzorka.

Rietveldova metoda [44], odnosno metoda dekompozicije cijele difrakcijske slike, implementirana je u mnoge programe kao što su X'Pert Highscore Plus, FULLPROF [45], GSAS [46], EXPO [47] i dr.

Metoda zahtijeva aproksimativne parametre jedinične ćelije za početak usklađivanja. Osnovni princip metode usklađivanja je što točnije računalno pridruživanje nekog matematičkog izraza cijeloj difrakcijskoj slici. Difrakcijsku sliku polikristalnog materijala možemo smatrati skupom individualnih difrakcijskih profila, pri čemu je svaki profil karakteriziran s položajem maksimuma, iznosom (visinom) maksimuma, širinom profila, repom linije koji se lagano smanjuje s udaljenošću od položaja maksimuma, te integriranom površinom koja je proporcionalna difraktiranom intenzitetu. Mnoge matematičke profilne funkcije su testirane ovisno o tipu difrakcijskog eksperimenta. Za slučaj kutno-disperzivne neutronske difrakcije, profil difrakcijske linije izvorno je Gaussov, dok u slučaju rendgenske difrakcije profil difrakcijskih linija najbolje opisuje pseudo-Voigtova funkcija koja predstavlja kombinaciju Lorentzove i Gaussove funkcije u omjeru $\eta/(1 - \eta)$ gdje je η pseudo-Voigtov parametar miješanja.

Za primjenu metode usklađivanja difrakcijskih slika potrebno je izvršiti mjerenje difrakcije u nizu malih koraka Braggovog kuta (engl. *step-mode*). Intenzitet profila difrakcijske linije u i -tom koraku, $y(2\theta_i)_{obs}$, mjeri se kao određeni broj impulsa. S druge strane, izračunati intenzitet u i -tom koraku dan je izrazom:

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_j I_j P(2\theta_i - 2\theta_j)_j \quad (3.19)$$

gdje je:

$b(2\theta_i)$ - intenzitet pozadinskog zračenja, tj. šuma,

I_j - integrirani intenzitet j -te difrakcijske linije,

$P(2\theta_i)$ - matematička funkcija kojom se modelira profil linije.

Zbrajanje se izvodi po svim preklapljenim linijama, j , koje pridonose intenzitetu u i -tom koraku. U slučaju višekomponentne smjese, intenzitet profila u i -tom koraku računa se prema izrazu:

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_j \sum_k I_{jk} P(2\theta_i - 2\theta_j)_{jk} \quad (3.20)$$

gdje je:

$b(2\theta_i)$ - intenzitet pozadinskog zračenja, tj. šuma,

I_{jk} - integrirani intenzitet j -te difrakcijske linije k -te komponente,

$P(2\theta_i)$ - matematička funkcija kojom se modelira profil linije.

a zbrajanje se vrši po svim komponentama i njihovim preklapljenim linijama koje doprinose intenzitetu u i -tom koraku.

Najčešće se za modeliranje profila koristi Pearson VII ili Pseudo-Voigtova funkcija. Pearson VII funkcija je opća forma Lorentzove funkcije i dana je izrazom:

$$P(2\theta)_{p7} = \frac{2\sqrt{2^{1/R} - 1}\Gamma(R)}{\sqrt{\pi}\Gamma(R - 1/2)W} \times \left[1 + 4(2^{1/2} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right]^R \quad (3.21)$$

gdje je:

$\Gamma(R)$ - gama funkcija

W - širina profila na polovici maksimuma (FWHM)

R - parametar brzine smanjivanja intenziteta

Pseudo-Voigtova funkcija je linearna kombinacija Lorentzove i Gaussove funkcije i dana je izrazom:

$$P(2\theta)_{pV} = \eta \frac{2}{\pi W} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right] \quad (3.22)$$

gdje je:

η - udio Lorentzove funkcije,

W - širina profila na polovici maksimuma

R - parametar brzine smanjivanja intenziteta

Usklađivanje izračunate difrakcijske slike s opaženom difrakcijskom slikom izvodi se u računskim ciklusima pomoću metode najmanjih kvadrata, tj. traži se minimum funkcije:

$$D = \sum_i^N W_i \left[y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc} \right]^2 \quad (3.23)$$

gdje je:

N - broj mjernih koraka intenziteta,

W_i - težina dodijeljena i -tom opažanju,

$(2\theta_i)_{obs}$ - i -ti opaženi intenzitet

$(2\theta_i)_{calc}$ - i -ti izračunati intenzitet

Kvaliteta rezultata usklađivanja difrakcijskih slika izražava se pomoću faktor R_P i R_{WP} :

$$R_P = \frac{\sum_i^N |Y(2\theta_i)_{obs} - Y(2\theta_i)_{calc}|}{\sum_i^N Y(2\theta_i)_{obs}} \quad (3.24)$$

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{W_i \sum [Y(2\theta_i)_{obs} - Y(2\theta_i)_{calc}]^2}{\sum_i^N Y(2\theta_i)_{obs}^2}} \quad (3.25)$$

Ako je red veličine R_P i R_{WP} oko 15% ili manje, takav rezultat se smatra prihvatljivim. Parametri, čija se vrijednost mijenja u postupku usklađivanja prikazani su u tablici 3.1. Metoda usklađivanja je završena kada svi parametri koji se utočnjavaju konvergiraju, tj. kada njihove promjene postanu manje od 5% standardne devijacije, ili kada se R_{WP} faktor ne mijenja u tri uzastopna ciklusa utočnjavanja.

| | |
|----------------------------------|--|
| $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$ | pozadinski šum |
| K | omjer $K\alpha 1/K\alpha 2$ |
| E | korekcija za $\lambda_2 - \lambda_1$ |
| I_j | integrirani intenzitet j -tog pika |
| $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ | parametri jedinične ćelije |
| w_1, w_2, w_3 | puna širina na polovici maksimuma |
| a_1, a_2, a_3 | asimetrija maksimuma |
| r_{l1}, r_{l2}, r_{l3} | brzina smanjenja intenziteta profila pri manjem kutu |
| r_{l1}, r_{l2}, r_{l3} | brzina smanjenja intenziteta profila pri većem kutu |

Tablica 3.1: Popis parametara koji se obično utočnjavaju metodom najmanjih kvadrata

3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC je jedna od metoda termičke analize koja služi za određivanje faznih prijelaza ili reakcija pri kojima dolazi do promjene entalpije. Njome se mjeri razlika topline potrebne da se zagriju ispitivani i referentni uzorak, kao funkcija temperature. Temperaturu referentnog uzorka nastoji se održavati jednakom temperaturi ispitivanog uzorka, koja se povećava linearno s vremenom.

Kada dođe do faznog prijelaza uzorka, više ili manje topline će se morati prenijeti do njega u odnosu na referentni uzorak, da bi oba ostala na istoj temperaturi. Je li riječ o više ili manje, ovisi o tome je li proces egzoterman (sustav daje toplinu) ili endoterman (sustav uzima toplinu iz okoline). Npr. kod taljenja, uzorak će trebati više topline, dok prilikom skrućivanja manje (uzorak predaje toplinu okolini). Uloga DSC-a je da mjeri koliko topline uzorak apsorbira ili preda tokom prijelaza.

3.3 Impedancijska spektroskopija (IS)

Impedancijska je spektroskopija metoda ispitivanja električnih svojstava materijala. Koristi se za istraživanje dinamike naboja unutar uzorka (engl. *bulk*) i u međupovršinskim područjima čvrstih i tekućih uzoraka: ionskih vodiča, elektronsko-ionskih vodiča, poluvodiča i izolatora [48, 49].

Ukratko, metoda impedancijske spektroskopije može se svesti na električno pobuđivanje uzorka poznatim naponom/strujom, pri čemu se mjeri odziv uzorka (rezul-

tantna struja ili napon). Iako možemo koristiti različite električne pobude, uobičajeno je priključiti uzorak na napon određene frekvencije te bilježiti amplitude i fazu struje na toj frekvenciji. Na taj način možemo mijenjanjem pobudne frekvencije izravno dobiti impedanciju sustava u širem frekvencijskom području, tj. impedancijski spektar.

Impedancijska mjerenja izvode se u ćeliji s dvije identične elektrode između kojih se nalazi uzorak. Mjerenja je moguće izvesti u vakuumu, argonu, dušiku, redukcij-skoj ili oksidacijskoj atmosferi, te na različitim temperaturama, što je prigodno za proučavanje faznih prijelaza.

Izmjenični napon određene frekvencije, $U(t)$, doveden na sustav elektroda-uzorak, uzrokuje struju, $I(t)$, koja je pomaknuta u fazi u odnosu na primijenjeni napon. Napon i struja redom iznose:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (3.26)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3.27)$$

gdje je U_0 maksimalna vrijednost napona, $\omega = 2\pi f$, I_0 maksimalna vrijednost struje, a θ fazna razlika između napona i struje.

Električnu impedanciju, $Z(\omega)$, definiramo prema Ohmovom zakonu kao omjer primjenjenog napona i rezultantne struje.

$$Z(\omega) = U(t)/I(t) \quad (3.28)$$

s iznosom $|Z(\omega)| = U_0(\omega)/I_0(\omega)$ i faznim kutom $\theta(\omega)$.

Budući da postoji razlika u fazi između napona i struje, impedancija je kompleksna veličina, te je možemo izraziti u polarnim ili pravokutnim koordinatama, tj.

$$Z(\omega) = |Z| \exp(i\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3.29)$$

Budući da je impedancija vremenski neovisna veličina, a ovisna o frekvenciji, tada se ona mjeri u širokom frekvencijskom spektru, nakon čega se iz ovisnosti impedancije (Z) o frekvenciji (ω) određuju električna svojstva sustava elektroda-uzorka.

Veličine koje opisuju električna svojstva materijala, a izvode se iz impedancije:

1. Kompleksna električna admitancija, Y , definira se kao recipročna kompleksna impedancija

$$Y = Z^{-1} = Y' + iY'' \quad (3.30)$$

gdje je Y' realna, a Y'' imaginarna komponenta admitancije.

2. Kompleksni električni modul, M

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (3.31)$$

gdje je M' realna, M'' imaginarna komponenta električnog modula, a C_0 kapacitet prazne ćelije definiran kao omjer

$$C_0 = \varepsilon_0 S/d \quad (3.32)$$

u kojem je ε_0 permitivnost vakuuma, S je površina elektroda i d je razmak između elektroda.

3. Kompleksna relativna permitivnost, ε , definira se kao recipročni električni modul

$$\varepsilon = M^{-1} = Y(i\omega C_0)^{-1} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.33)$$

gdje je ε' realna, a ε'' imaginarna komponenta relativne permitivnosti. Realni dio permitivnosti, ε' , nazivmo dielektričnom konstantom.

4. Kompleksna električna vodljivost, σ , može se izračunati pomoću izmjerene impedancije i poznate geometrije uzorka:

$$\sigma = \frac{1}{Z} \cdot \frac{d}{A} = \sigma' + i\sigma'' \quad (3.34)$$

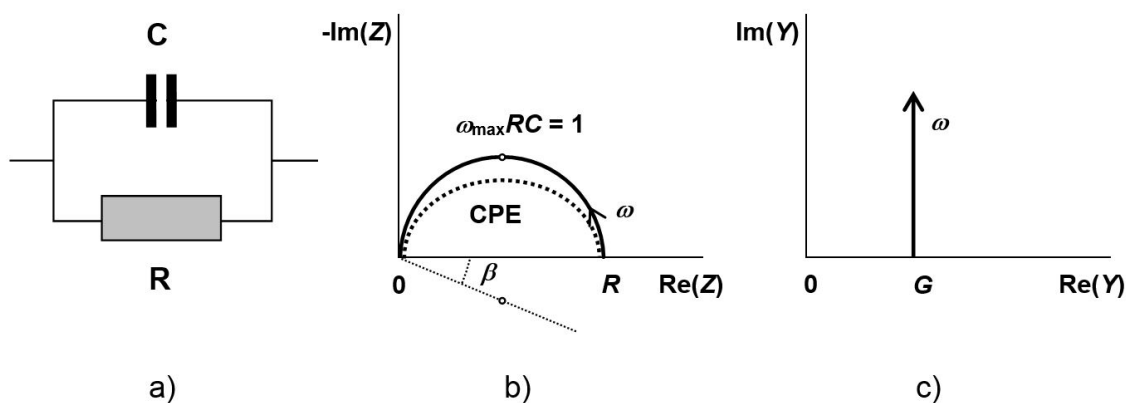
Navedene kompleksne veličine općenito se nazivaju imitancije te pokazuju različite ovisnosti o frekvenciji, ovisno o vrstama procesa u sustavu elektroda-uzorak. Analizom navedenih veličina, možemo vrlo precizno odrediti električna svojstva materijala.

Rezultate impedancijske spektroskopije možemo prikazati na više načina:

1. Prikaz u kompleksnoj ravnini tj. imaginarna nasuprot realne komponente.
2. Spektroskopski prikaz tj. realna ili imaginarna komponenta kao funkcija logaritma frekvencije, $\log f$.
3. Kombinirani spektroskopski prikaz, tj. realna ili imaginarna komponenta različitih imitancija kao funkcija $\log f$.
4. Trodimenzijski prikaz, tj. $\log f$ okomit na kompleksnu ravninu.

Eksperimentalnu impedanciju, $Z(\omega)$, sustava elektroda – uzorak može se analizirati na dva načina: egzaktnim matematičkim modelom temeljenom na fizikalnoj teoriji koja daje teorijsku impedanciju, $Z_t(\omega)$, ili relativno, empirijskim ekvivalentnim krugom koji iz kojeg slijedi impedancija, $Z_{eq}(\omega)$. U oba slučaja, parametri $Z_t(\omega)$ i $Z_{eq}(\omega)$ mogu se odrediti i usporediti s eksperimentalnim podacima, $Z_e(\omega)$. Za prilagodbu (engl. *fitting*) impedancijskih podataka koristi se kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata [engl. *complex non-linear least square fitting procedure-CNLSQ*].

Obično je zahtjevno dobiti dobar fizikalni model koji opisuje moguće procese u proučavanom sustavu pa se češće koristi pristup modeliranja ekvivalentnog kruga (razne kombinacije otpornika, kondenzatora, zavojnica...). Primjer jednog takvog ekvivalentnog kruga dan je na slici 3.7.



Slika 3.7: Prikaz a) paralelnog kruga RC, b) impedancijske i c) admitancijske kompleksne ravnine za paralelan krug RC

Idealna impedancijska polukružnica ima središte na osi x u vrijednosti $R/2$. Međutim, u praksi se obično opaža impedancijska polukružnica sa središtem ispod osi x (engl. *depressed semicircle*) i pripadajućim kutom otklona b (engl. *decentralisation angle*), (slika 3.7). Ovakva se pojava javlja i kod monokristalnih i kod polikristalnih uzoraka, a objašnjava se nehomogenošću sustava i raspodjelom relaksacijskih vremena unutar odziva volumena. Zbog depresije se eksperimentalna impedancija ne može aproksimirati idealnim električnim elementima, već se idealni kondenzator u paralelnom krugu RC zamjenjuje rasprostranjenim impedancijskim elementom kao što je element konstantne faze (engl. *constant phase element, CPE*). Element konstantne faze predstavlja kombinirana svojstva idealnog otpornika i kondenzatora, a

njegova je impedancija, Z_{CPE} , definirana:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^a} \quad (3.35)$$

gdje je A konstanta, a empirijska konstanta, $0 \leq a \leq 1$. Za $a = 1$, element konstantne faze djeluje kao idealan kondenzator, a za $a = 0$ kao idealan otpornik.

Također, često je moguće da impedancijski spektar sadrži višestruke polukružnice ili "repove" na niskim frekvencijama. Oblik impedancijskog spektra ovisi o različitim efektima i procesima u sustavu elektroda-uzorak, kao što su razni procesi na elektrodi, korozija, poroznost uzorka, mikrostruktura, različite faze, različite faze u višefaznom uzorku (npr. zrna i granica zrna kod keramika i polikristalnih materijala), ionska i elektronska vodljivost kod ionsko-elektronskih vodiča, itd. Električna svojstva takvih sustava prikazujemo složenijim ekvivalentnim krugom sastavljenim od više različito povezanih elemenata. Određeni elementi vezani su za određene procese. Na taj način, modeliranjem ekvivalentnog kruga, moguće je razdvojiti i kvantificirati različite procese u sustavu elektroda-uzorak.

4 Rezultati

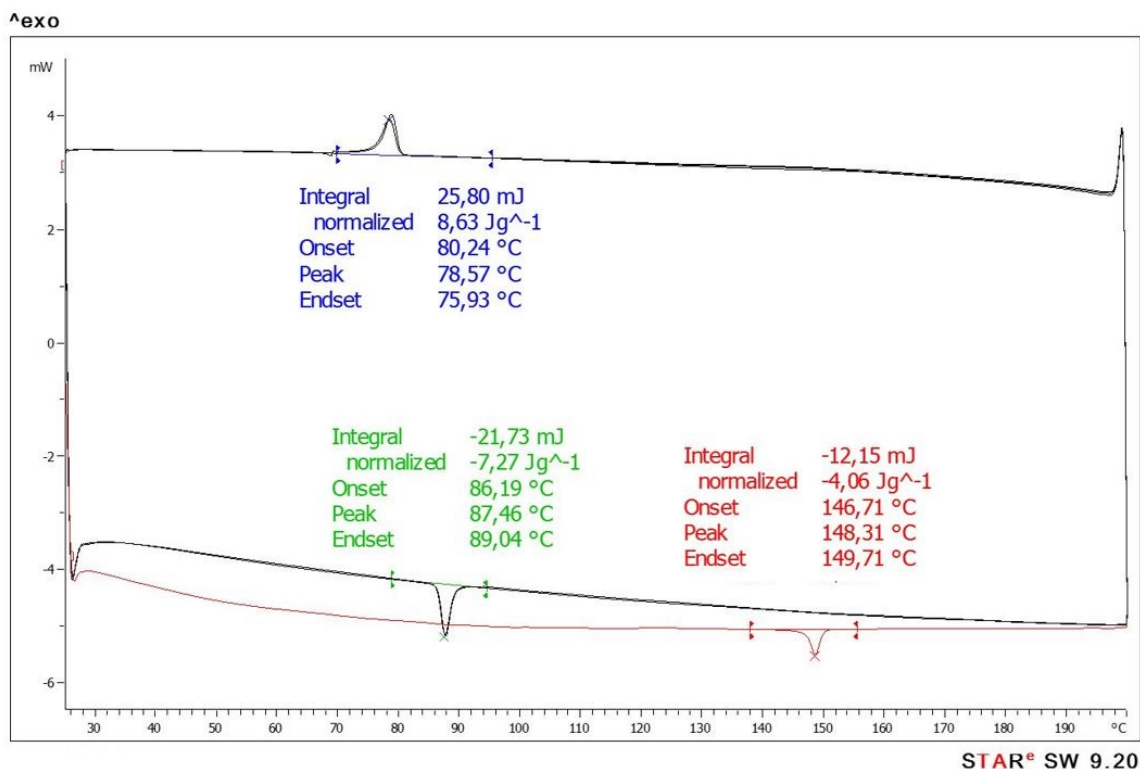
4.1 Sinteza

N^o-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazid dobiven je povratnim hladilom, u čistom etanolu, smjese 4-hidroksibenzohidrazida i acetona (u stehiometrijskom omjeru 1:1.3 po molu) u trajanju od 1h (10 mL etanola korišteno je za 0.5 g 4-hidroksibenzo-hidrazida). Nakon toga, otprilike polovina otapala je uklonjena laganim ključanjem smjese, i prilikom hlađenja na sobnu temperaturu produkt je dobiven u obliku bijelog kristalnog praha, koji je zatim izdvojen filtracijom i sušenjem u peći na temperaturi od 100 °C u vremenu od 2 h. Jedinični kristali za snimanje na difraktometru dobiveni su sporom evaporacijom iz otopine etanola.

4.2 DSC

Mjerenja diferencijalne pretražne kalorimetrije izvršena su na uređaju Mettler-Toledo DSC822e Differential Scanning Calorimeter. Uzorak je prvo grijan sa sobne temperature do 200 °C, a zatim hlađen do sobne temperature, te je proces ponavljen tri puta. Prvi fazni prijelaz uočen je na temperaturi od 148.31 °C, između faza I i II. Prilikom hlađenja, na temperaturi od 78.57 °C uočen je prijelaz iz faze II u fazu III. U drugom ciklusu grijanja, treći fazni prijelaz uočen je na temperaturi od 87.46 °C, a daljnjim hlađenjem/grijanjem uzorak je prelazio iz faze III u fazu II i obrnuto. Time je potvrđeno da je prvi fazni prijelaz, iz faze I u fazu II, ireverzibilan, a prijelaz iz faze II u fazu III reverzibilan.

Fazni prijelazi $I \rightarrow II$ i $III \rightarrow II$ su endotermni, s pripadnim entalpijama redom -12.15 mJ i -21.73 mJ. Fazni prijelaz $II \rightarrow III$ je egzoterman, s pripadnom entalpijom 25.8 mJ. Rezultati mjerenja, zajedno s podacima o faznim prijelazima, prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1: DSC termogram polikristalnog N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida. Crvena boja vezana je uz fazni prijelaz I → II, plava uz II → III, a zelena uz prijelaz III → II.

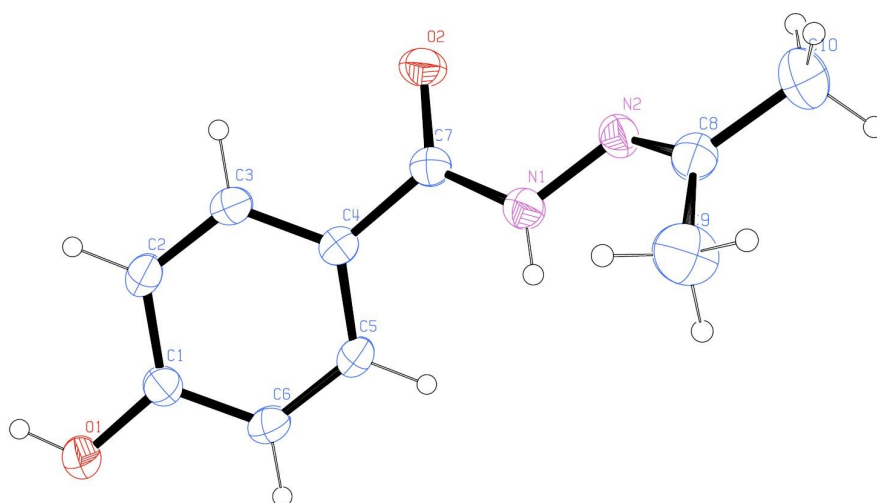
4.3 Rendgenska difrakcija na jediničnom kristalu

Rendgenska difrakcija na jediničnom kristalu služila nam je za određivanje strukture faze I što smo kasnije iskoristili za Rietveldovo utočnjavanje faze I.

Mjerenja su izvršena na Institutu Ruđer Bošković, na Zavodu za fizičku kemiju u Laboratoriju za kemijsku i biološku kristalografiju. Monokristalni uzorak mjeren je na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur Nova R (mikrofokusna Cu-cijev) pri sobnoj temperaturi [293 ± 2 K]. Za obradu mjerenih podataka korišten je programski paket CrysAlis PRO [50]. Strukture su riješene pomoću programa SHELXS97 [51] i utočnjene pomoću programa SHELXL97 [51]. Rabilo se utočnjavanje metodom najmanjih kvadrata s punom matricom; svi atomi osim vodikovih utočnjeni su anizotropno. Vodikovi atomi su modelirani pomoću komande AFIX, tako da "jašu" na atomima C, N ili O. Molekulska je geometrija izračunata programom PLATON [52], a za grafički prikaz rabili su se ORTEP-3 [53] (slika 4.2) i CCDC-Mercury [54]. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u Tablici 4.1.

| | |
|-------------------------|---|
| Kemijska formula | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ |
| Molekulska masa | 192.217 g/mol |
| <i>Z</i> | 2 |
| Kristalni sustav | Ortorompski |
| Prostorna grupa | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| α, β, γ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| <i>V</i> | 1032.66 Å ³ |
| $R[F^2/2\sigma(F^2)]$ | 0.0402 za 1616 refleksija |
| $wR(F^2)$ | 0.0421 za 1674 refleksija |
| Broj parametara | 127 |
| Broj ograničenja | 1 |

Tablica 4.1: Podaci o strukturi jediničnog kristala i utočnjavanju



Slika 4.2: ORTEP prikaz molekule N'-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida.

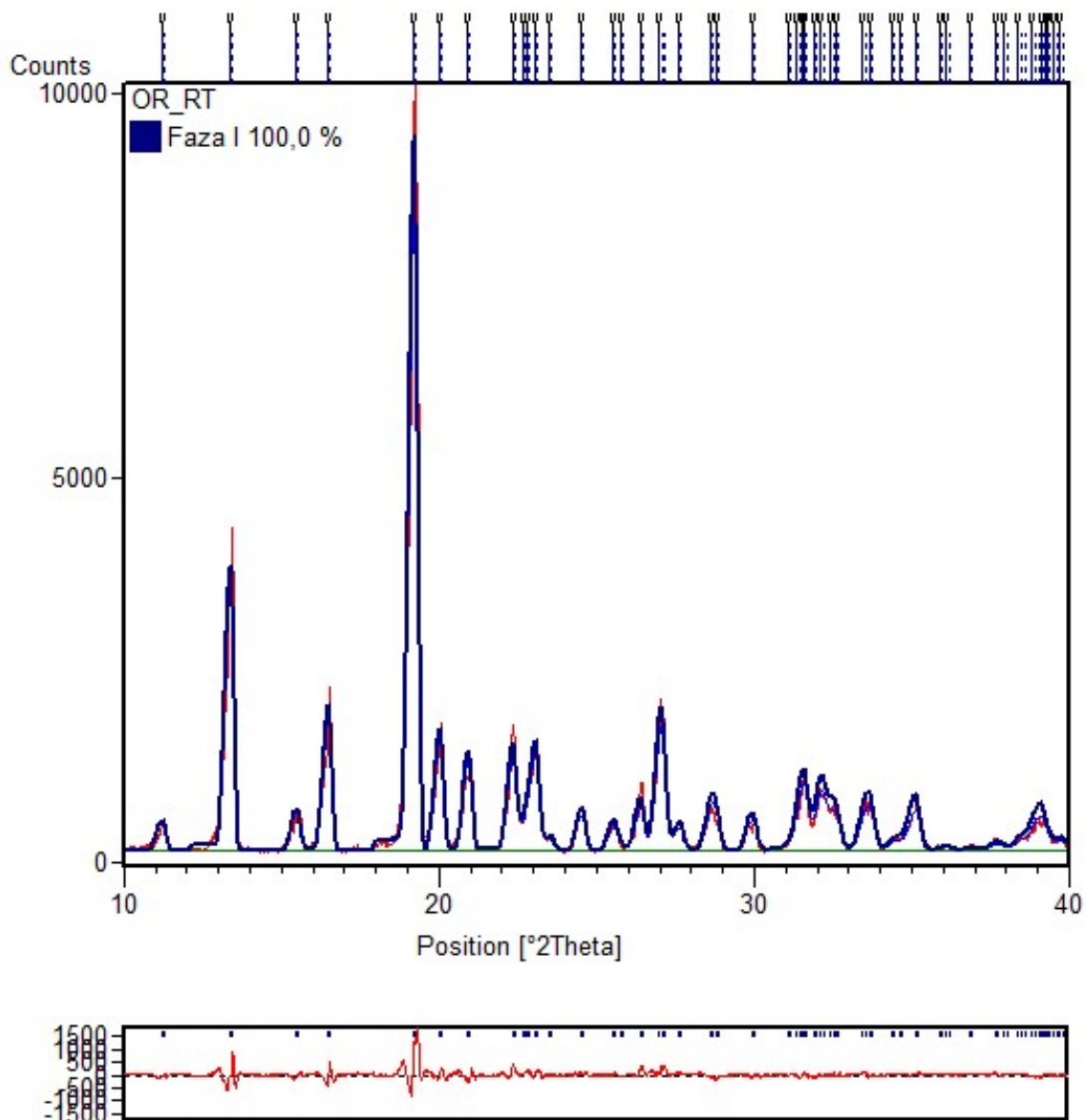
4.4 Rendgenska difrakcija u polikristalu

Eksperimentalni podaci za određivanje strukture polikristalnog uzorka dobiveni su korištenjem rendgenskog difraktometra za polikristale, model Philips PW1820, koji se nalazi na Fizičkom odsjeku PMF-a, u laboratoriju za mikrostrukturnu analizu. Uzorci su snimani u Bragg-Brentano geometriji, upotrebom monokromatskog Cu $K\alpha$ zračenja (1.5418 Å) u kutnom području od 10 do 70°, s korakom od 0.01° i vremenom snimanja od 1 s po koraku. Difraktometar je opremljen dodatkom za vi-

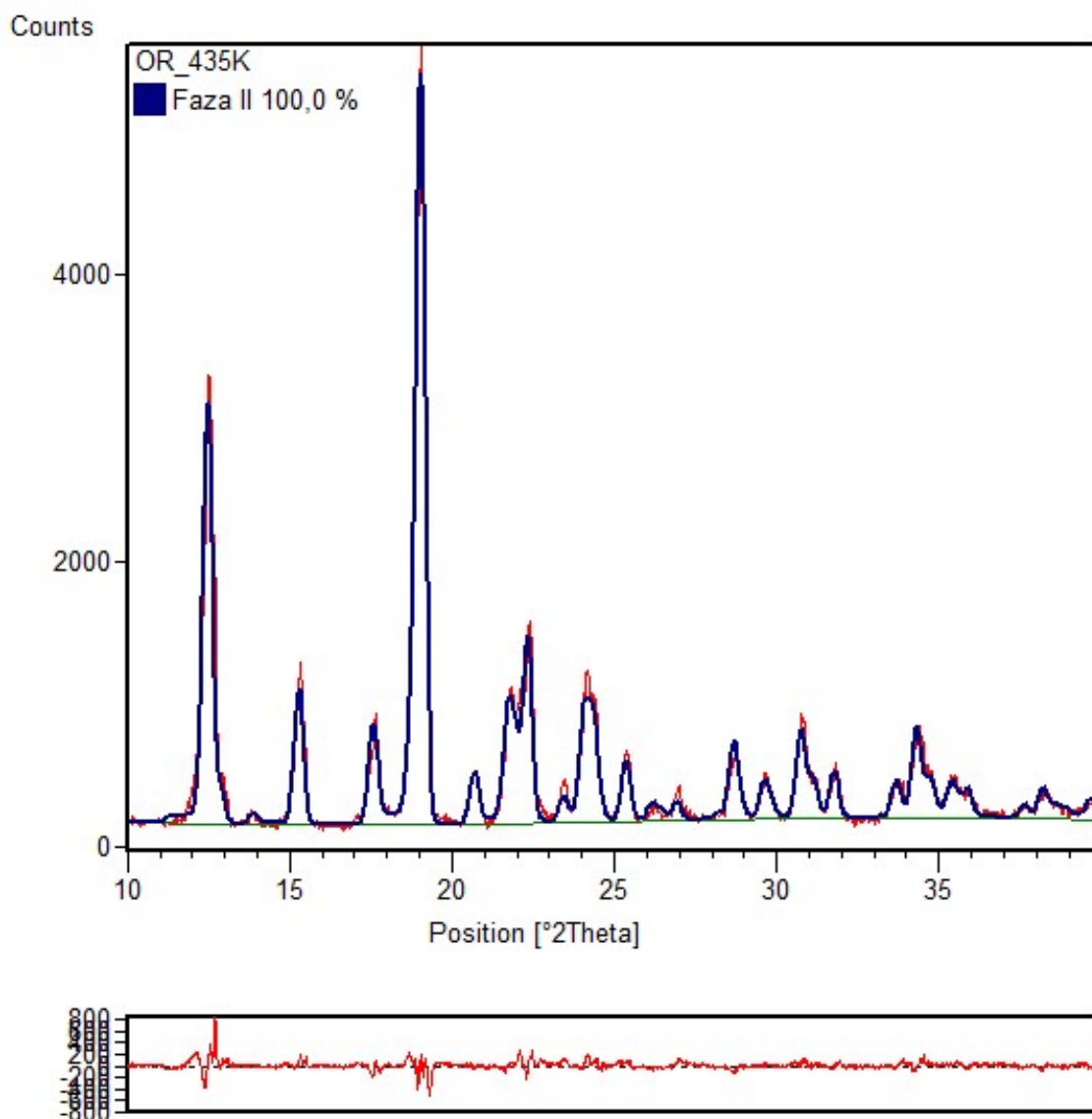
sokotemperaturno i niskotemperaturno mjerenje što nam je omogućilo mjerenje pri povišenim temperaturama i *in situ* praćenje faznih pretvorbi u promatranom sustavu.

Budući da je struktura faze I određena iz jediničnog kristala, a koja se podudarala sa strukturom objavljenom u [20], preostalo je još odrediti strukture faza II i III. Kako na raspolaganju nismo imali rendgenski difraktometar za snimanje jediničnih kristala koji ima mogućnost temperaturnog mjerenja, difrakcijske slike su snimljene za polikristalni uzorak pri odgovarajućim temperaturama i strukture su utočnjene u skladu sa strukturama objavljenim u [20]. Utočnjavanje je obavljeno Rietveldovom metodom, upotrebom programa X'Pert HighScore Plus [55], te su dobiveni osnovni podaci o kristalnoj strukturi za svaku od opaženih faza (tablica 4.2).

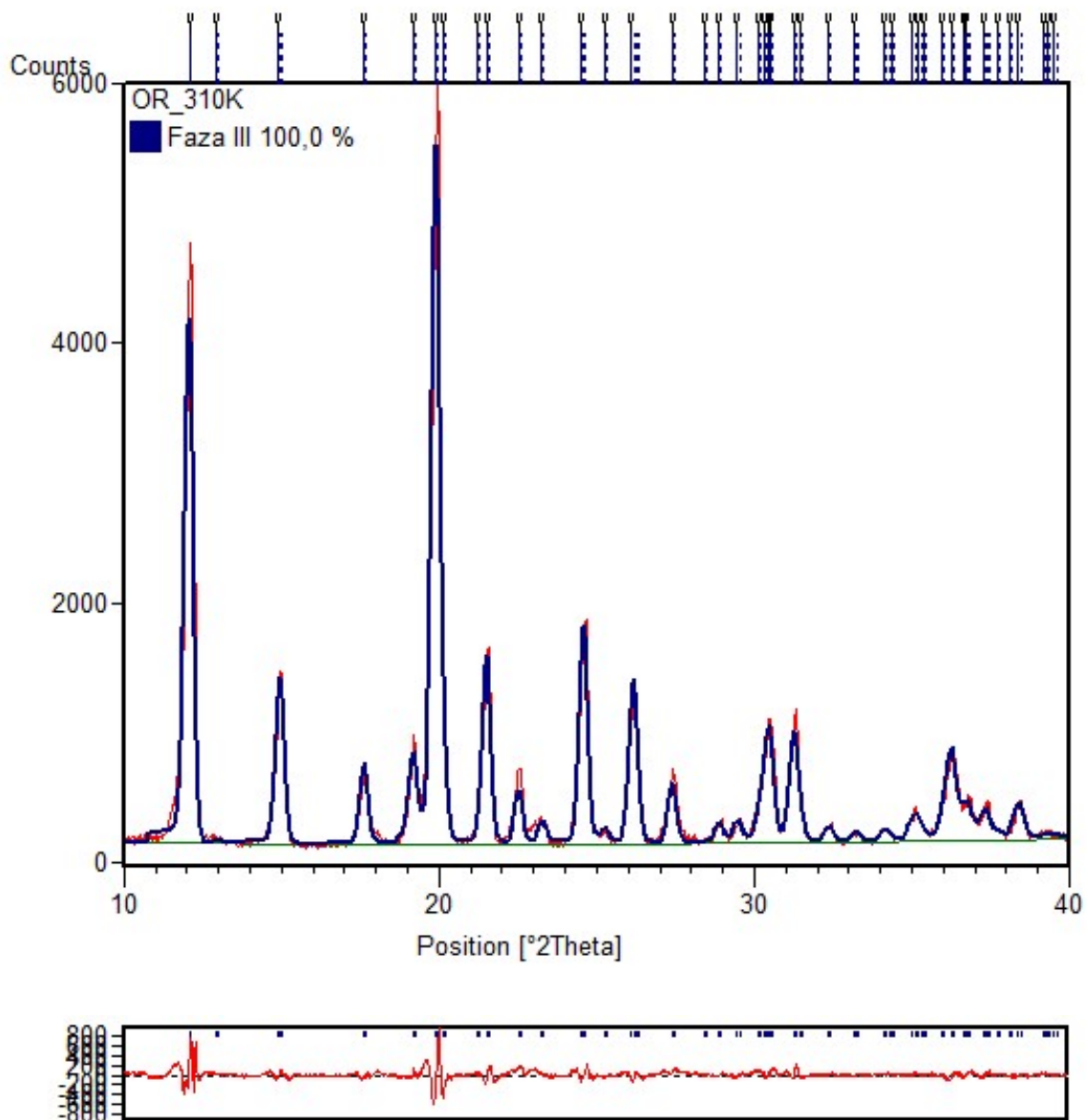
Redoslijed snimanja rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku bio je sljedeći. Prvo je snimljena faza I na sobnoj temperaturi, zatim smo uzorak zagrijali na 435 K (162 °C, faza II). Faza III snimljena je na 310 K (37 °C), te je na kraju uzorak snimljen na 370 K (97 °C). Difraktogrami zajedno s rezultatima Rietveldovog utočnjavanja prikazani su na slikama 4.3, 4.4 i 4.5.



Slika 4.3: (Gore) Difrakcijska slika faze I na sobnoj temperaturi. Crvenom bojom označena su izmjerene, a plavom utočnjene vrijednosti. (Dolje) Razlika izmjerenih i utočnjenih vrijednosti.



Slika 4.4: (Gore) Difrakcijska slika faze II na temperaturi 435 K. Crvenom bojom označena su izmjerene, a plavom utočnjene vrijednosti. (Dolje) Razlika izmjerenih i utočnjenih vrijednosti.



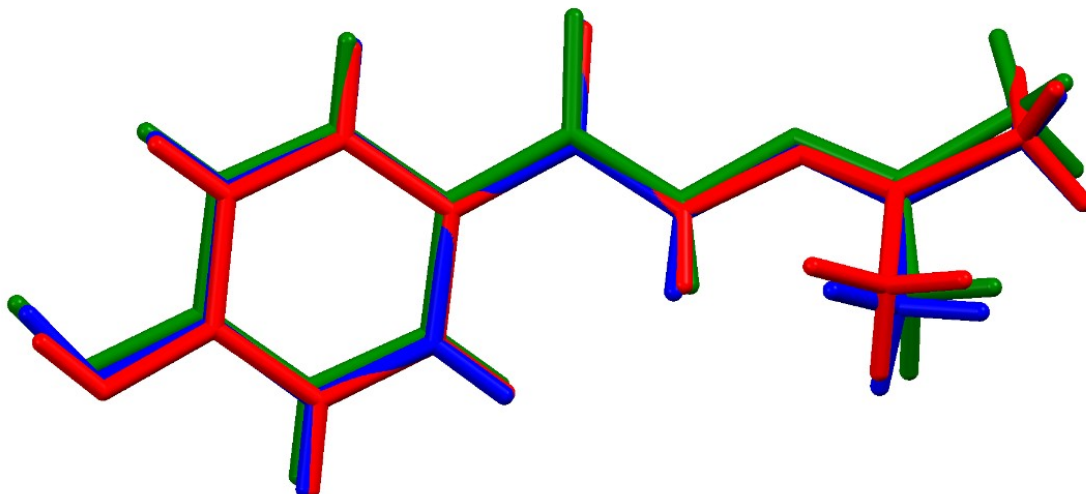
Slika 4.5: (Gore) Difrakcijska slika faze III na temperaturi 310 K. Crvenom bojom označena su izmjerene, a plavom utočnjene vrijednosti. (Dolje) Razlika izmjerenih i utočnjenih vrijednosti.

Sljedeći parametri su bili utočnjavani prilikom Rietveldove analize: pomak skale (engl. *zero shift*), pozadina (polinomom 3.-5. stupnja, ovisno o uzorku), faktor skaliranja, temperaturni faktori, koeficijent anizotropije, parametri jedinične ćelije (bridovi a , b i c), te profilni parametri u , w i *line shape 1*. Faktor slaganja (R_{WP} faktor) je u svim slučajevima bio oko 0.15 ili niži što ukazuje na dobro slaganje eksperimentalnih podataka i utočnjene slike, odnosno na dobru kvalitetu utočnjavanja.

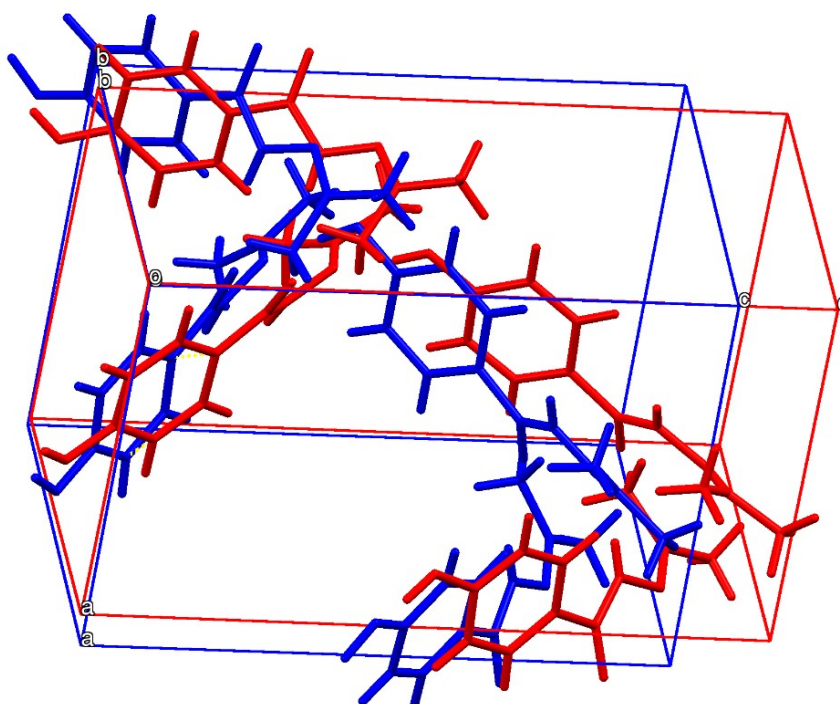
| | Faza I | Faza II | Faza III |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Kemijska formula | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ |
| M [g/mol] | 768.868 | 768.868 | 768.868 |
| Sustav | Ortorompski | Ortorompski | Ortorompski |
| Prostorna grupa | $Pna2_1$ | $Pna2_1$ | $Pna2_1$ |
| a [Å] | 9.196(2) | 9.952(2) | 9.932(2) |
| b [Å] | 7.230(2) | 8.115(2) | 9.120(3) |
| c [Å] | 15.609(2) | 13.508(3) | 11.701(2) |
| V [Å ³] | 1037.795 | 1090.953 | 1059.860 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| T [K] | 300 | 435 | 310 |
| ρ [g/cm ³] | 1.2301 | 1.1701 | 1.2045 |
| R_{WP} [%] | 15.52950 | 12.70984 | 13.21496 |

Tablica 4.2: Podaci o kristalnoj strukturi i Rietveldovom utočnjavanju

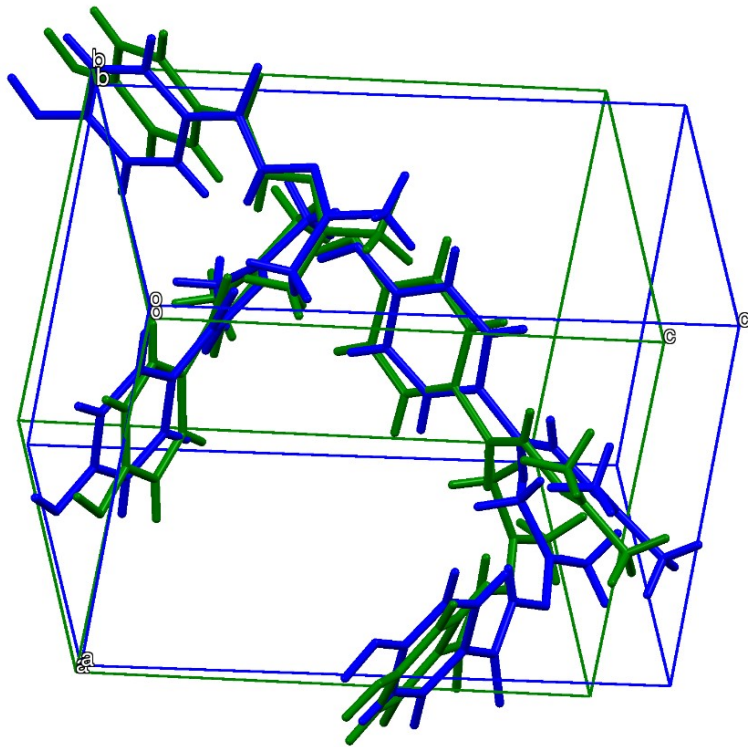
S obzirom da je ključan dio analize termosalentnog efekta upravo kristalna struktura faza materijala, odnosno razlika u strukturi među pojedinim fazama, nužno je usporediti strukture prije i poslije skakanja kristala. Zanimljivo je da su razlike samih molekula svih faza gotovo zanemarive (slika 4.6), dok je razlika jediničnih ćelija triju faza, odnosno kristalnog pakiranja, jasno vidljiva (slike 4.7, 4.8 i 4.9). Usporedba parametara rešetki različitih faza prikazana je u tablici 4.3.



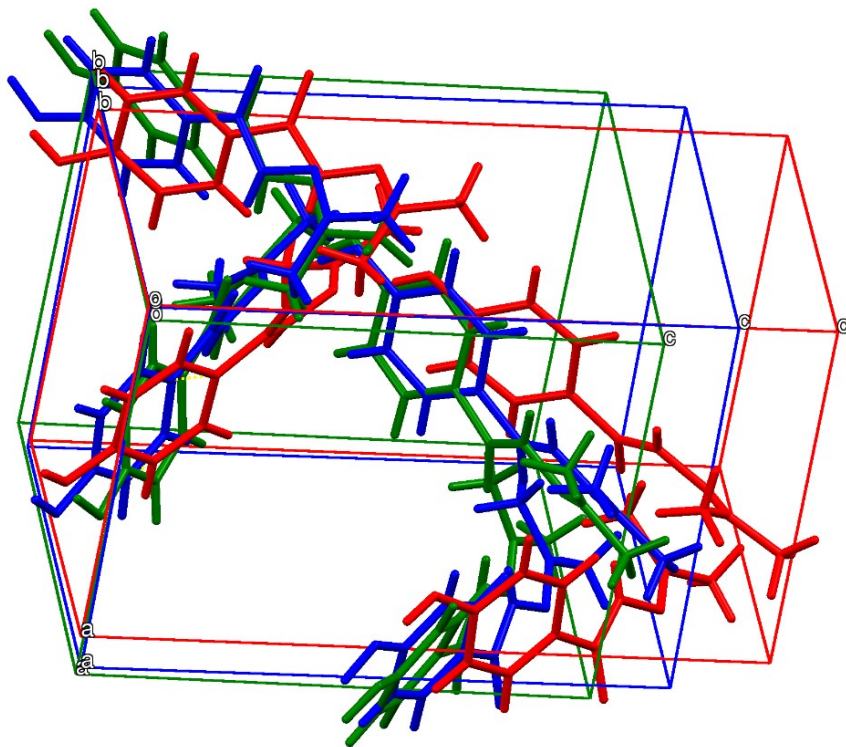
Slika 4.6: Preklap molekula faze I (crvena boja), faze II (plava boja) i faze III (zelena boja).



Slika 4.7: Jedinične ćelije faze I (crvena boja) i faze II (plava boja)



Slika 4.8: Jedinične ćelije faze II (plava boja) i faze III (zelena boja)



Slika 4.9: Jedinične ćelije faze I (crvena boja), faze II (plava boja) i faze III (zelena boja)

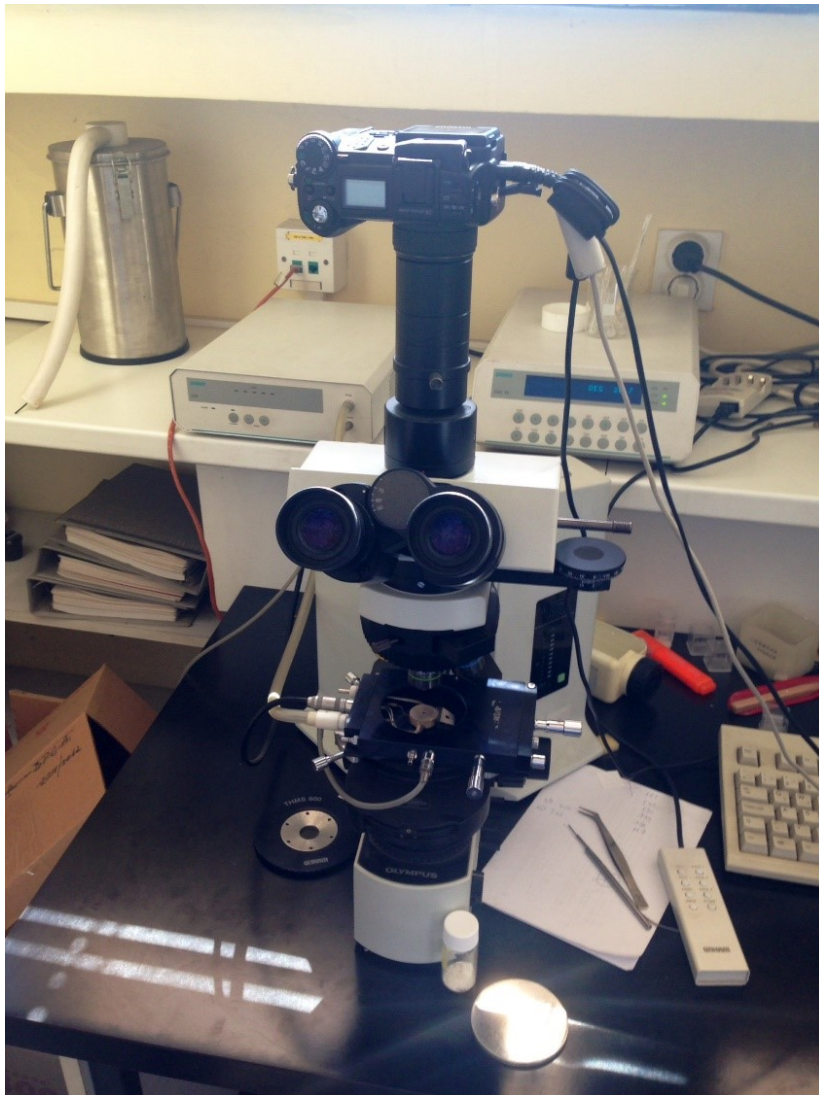
| | I i II | II i III | I i III |
|--------------|--------|----------|---------|
| $\Delta a/a$ | +8% | -0.2% | +8% |
| $\Delta b/b$ | +12% | +12% | +26% |
| $\Delta c/c$ | -13% | -13% | -25% |
| $\Delta V/V$ | +6% | -3% | +2% |

Tablica 4.3: Relativne promjene parametara rešetki triju faza

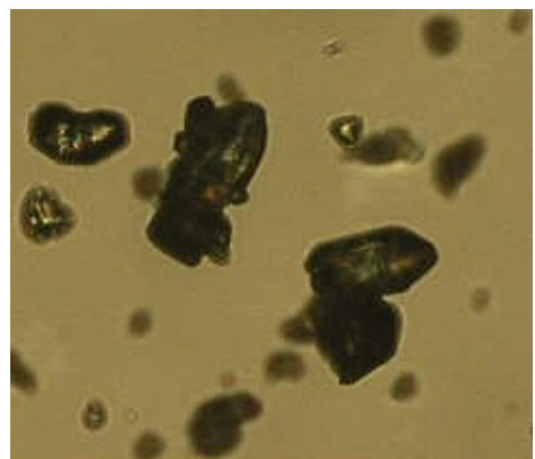
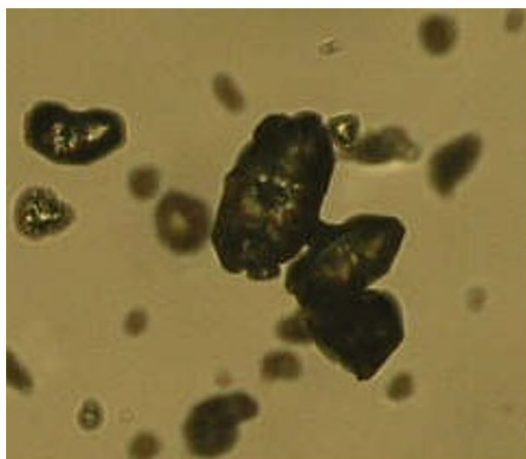
4.5 Mikroskopija s pločom za zagrijavanje (engl. hot stage microscopy)

Nakon što smo DSC-om potvrdili postojanje faznih prijelaza, odnosno rendgenom analizom postojanje i strukturu tri različite polimorfne faze, preostalo je uvjeriti se u skakanje kristala. Mjerni postav korišten u ove svrhe nalazio se na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju, u Laboratoriju za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu. Polikristalni uzorak je stavljen na podlogu („hot stage“ Linkam TM S93) čiju smo temperaturi mogli kontrolirati grijući ili hladeći podlogu proizvoljnim brzinama (od 1K/min do 20K/min). Na polarizacijski mikroskop Olympus BX51 (slika 4.10) dodana je kamera Olympus Camedia C-5050 Zoom kojom smo snimali skakanje kristala za različite brzine grijanja/hlađenja. Uočili smo da kristali skaču nasumično i postepeno, tj. u intervalu 3-4 °C oko temperature faznog prijelaza, što vidimo i na rezultatima DSC-a kao proširene vrhove koji odgovaraju faznim prijelazima. Zaključili smo da do skakanja dolazi uvijek, neovisno o brzini grijanja/hlađenja. Jedina razlika je što kod sporijeg grijanja/hlađenja skakanje traje dulje (zgodna analogija je pečenje kokica).

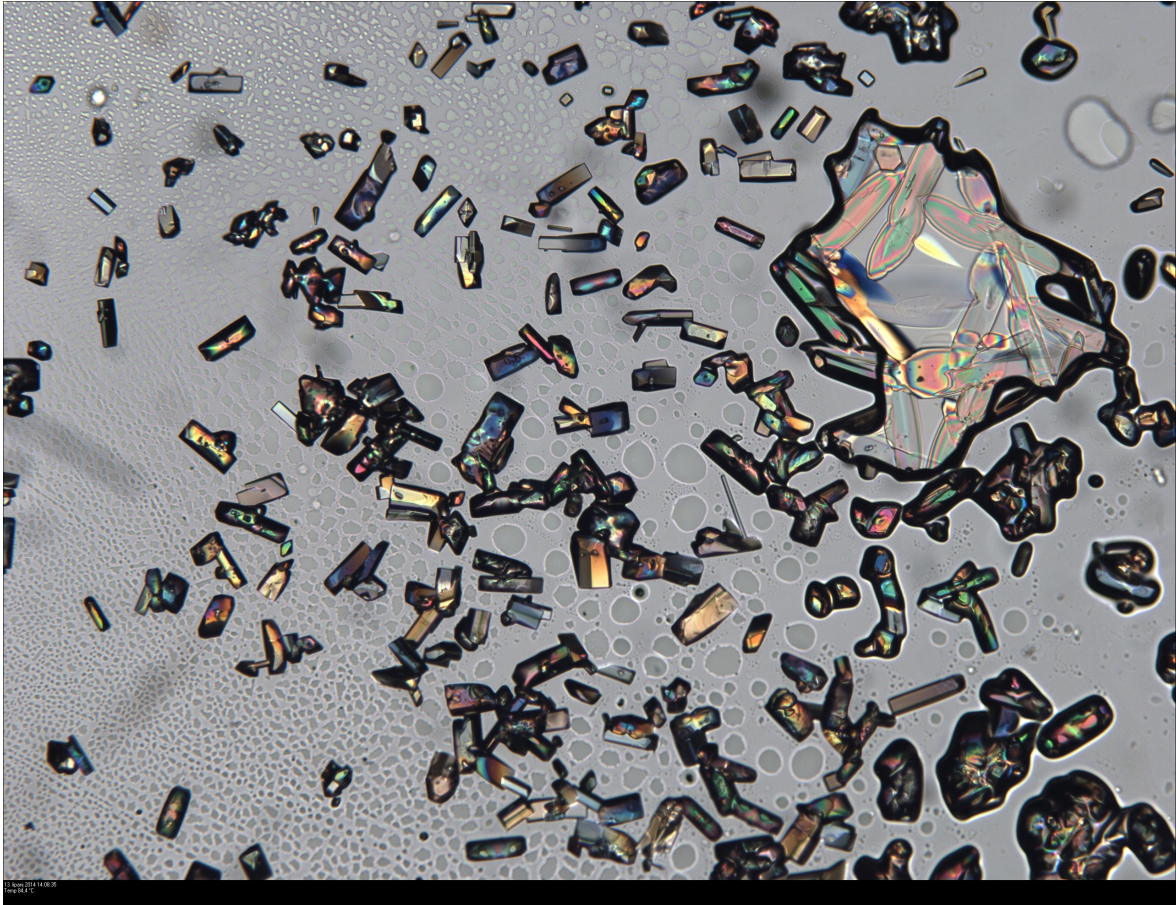
Za razliku od istraživanja provedenog u [20], uočili smo skakanje i na reverzibilnim faznim prijelazima $II \rightarrow III$ i $III \rightarrow II$, međutim slabijeg intenziteta od prijelaza $I \rightarrow II$. Na ovim reverzibilnim prijelazima kristali u prosjeku preskoče udaljenosti od nekoliko svojih duljina/širina, za razliku od prijelaza $I \rightarrow II$ kada kristali skaču na udaljenosti od nekoliko centimetara daleko (uočeno na okolnom dijelu mjernog postava). Na slici 4.11 nalaze se kristali uslikani tokom prijelaza $III \rightarrow II$, u dva različita trenutka. Veličine kristalita su oko $0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Na slici 4.12 nalaze se kristali faze I na temperaturi 84 °C.



Slika 4.10: Eksperimentalni postav za mikroskopiju s pločom za zagrijavanje



Slika 4.11: Kristali prije (lijevo) i poslije (desno) faznog prijelaza $III \rightarrow II$ na temperaturi od $88\text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 4.12: Kristali faze I na temperaturi od 84 °C

4.6 Impedancijska spektroskopija

Uzorak za impedancijsku spektroskopiju pripremljen je prešanjem fino usitnjenog praša u čvrstu pastilu debljine 0.702 mm na koju su nanosene zlatne elektrode promjera 4.6 mm.

Kompleksna impedancija mjerena je analizatorom impedancije (Novocontrol Alpha-N analyzer) u frekvencijskom području od 0.01 Hz do 1 MHz u grijanju i hlađenju u temperaturnom području od 50 °C do 180 °C. Uzorak je mjeran izotermno, s temperaturnim korakom od 30 °C, osim oko temperature faznih prijelaza kada je iznosio 1 °C.

Impedancijski spektri analizirani su modeliranjem ekvivalentnog kruga kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (komercijalni program Z-View).

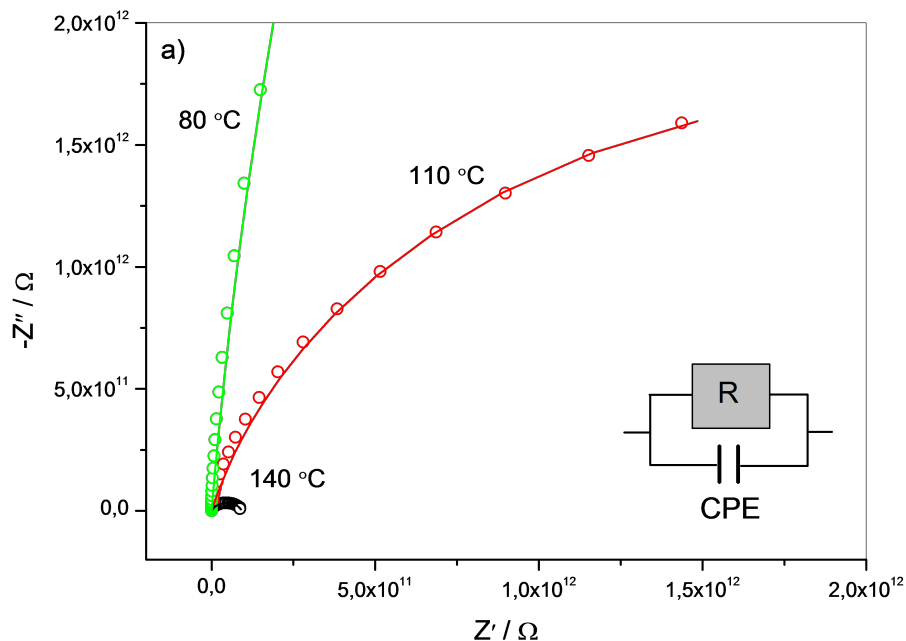
Električna vodljivost, σ_{DC} , izračunata je iz vrijednosti otpora dobivenog modeliranjem ekvivalentnog kruga prema jednadžbi:

$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad (4.1)$$

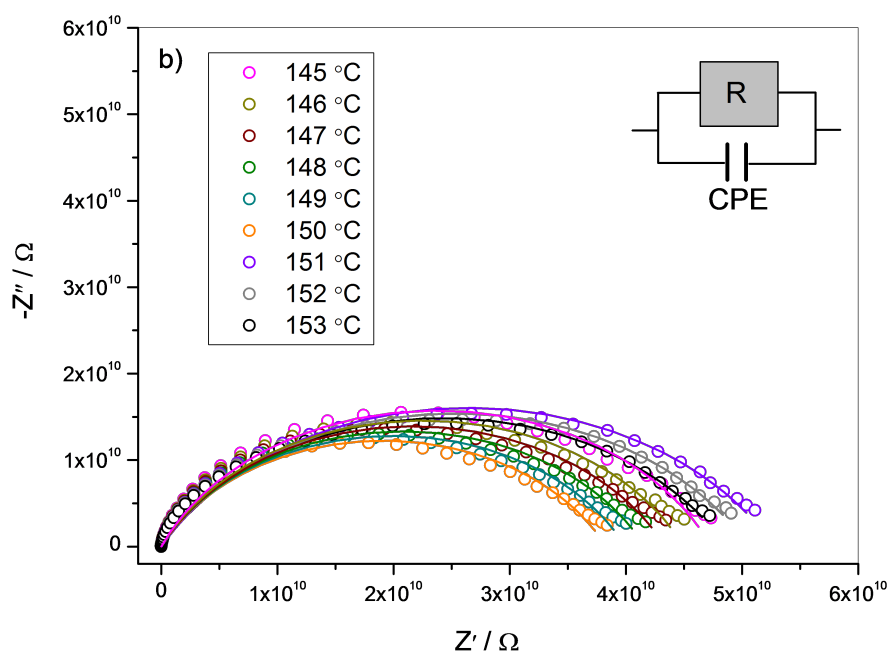
gdje je R otpor uzorka, d debljina uzorka, S površina elektroda.

Impedancijski spektri snimljeni tokom grijanja na temperaturama od 110 °C do 180 °C imaju oblik polukružnice sa središtem ispod osi x (slike 4.13, 4.14 i 4.15). Odgovarajući model ekvivalentnog kruga sastoji se od paralelno spojenih otpornika, R , i elementa konstantne faze, CPE , koji odgovaraju otporu i kapacitetu promatranog uzorka. Element konstantne faze korišten je umjesto kondenzatora zbog opažene depresije impedancijskih polukružnica.

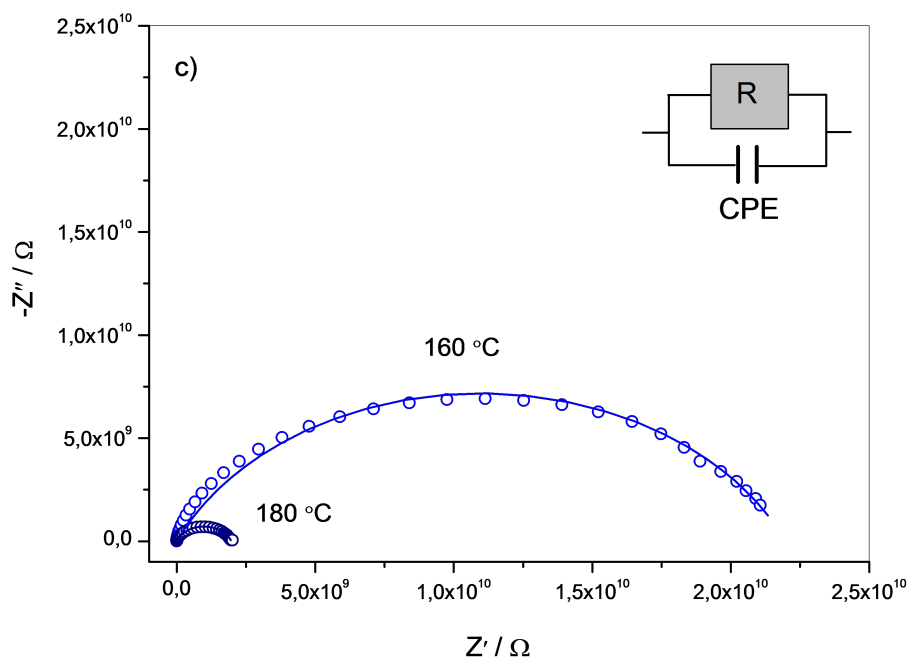
S povećanjem temperature do 150 °C realna i imaginarna komponenta impedancije pomiču se prema manjim vrijednostima, dok na 151 °C impedancija malo poraste da bi sa daljnjim porastom temperature ponovno počela padati (slika 4.14).



Slika 4.13: Kompleksna impedancijska ravnina za temperature: 80 °C – 140 °C, te model ekvivalentnog kruga. Točke predstavljaju mjerenja, a linije prilagodbu.



Slika 4.14: Kompleksna impedancijska ravnina za temperature: 145 °C – 153 °C, te model ekvivalentnog kruga. Točke predstavljaju mjerenja, a linije prilagodbu.



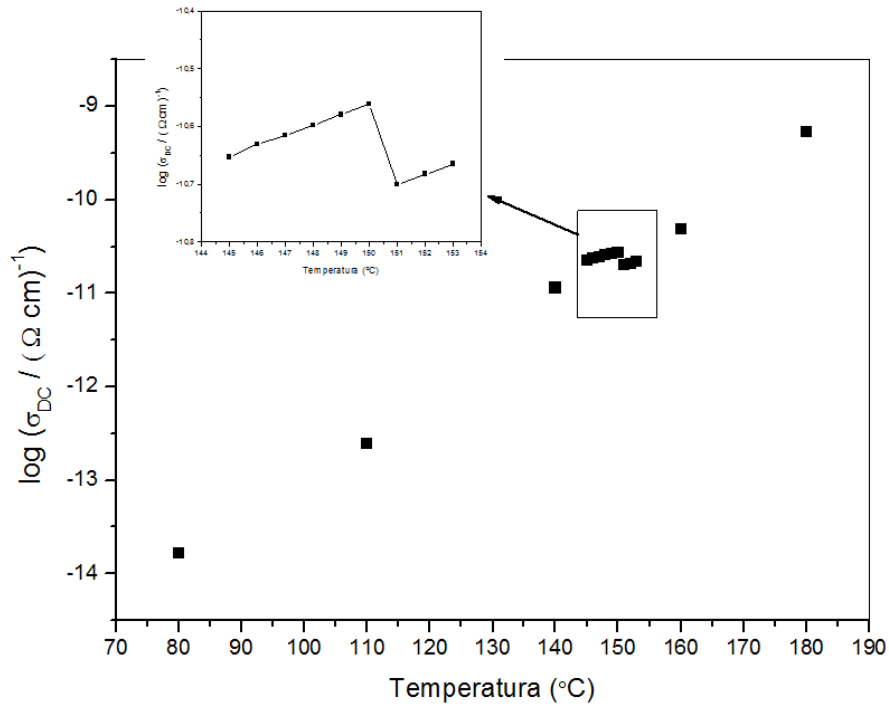
Slika 4.15: Kompleksna impedancijska ravnina za temperature: 160 °C – 180 °C, te model ekvivalentnog kruga. Točke predstavljaju mjerenja, a linije prilagodbu.

Iz vrijednosti otpora, R , površine elektroda i debljine uzorka prema jednadžbi 4.1 izračunate su istosmjerne vodljivosti, σ_{DC} (tablica 4.4), a specifični pad električne vodljivosti na 151 °C dobro se opaža na grafu ovisnosti σ_{DC} o temperaturi (slika 4.16). Ovo malo, ali evidentno smanjenje električne vodljivosti na 151 °C ukazuje na fazni prijelaz. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do raspadanja uzorka što onemogućuje bilo kakva daljnja mjerenja na uzorku.

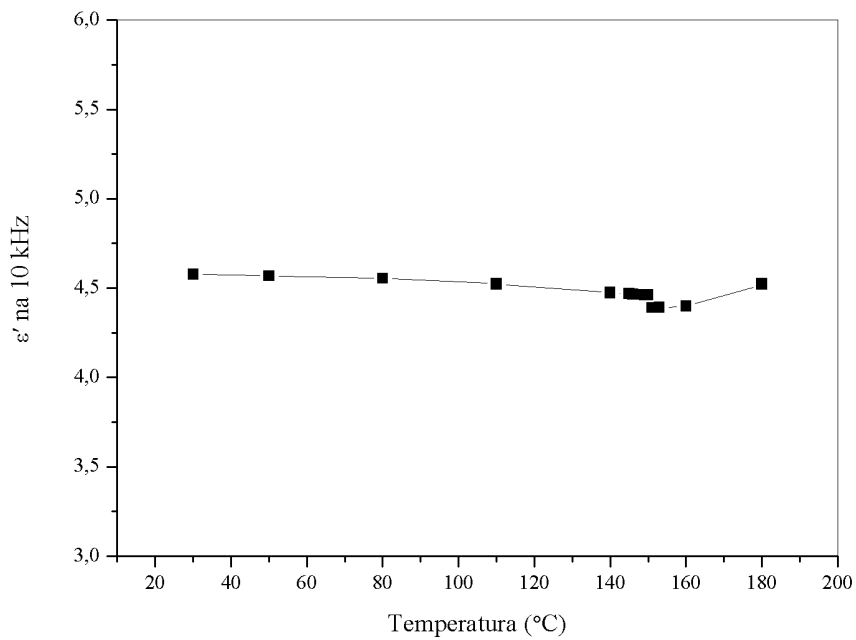
Na slici 4.17 prikazana je temperaturna ovisnost realnog dijela dielektrične permitivnosti. Jasno je vidljivo da je ona približno konstantna do temperature faznog prijelaza $I \rightarrow II$, nakon čega njena vrijednost padne, vjerojatno zbog promjene dimenzija jedinične ćelije. Povećanje permitivnosti na temperaturi od 180°C ne možemo uzeti kao pouzdano, jer se u tom temperaturnom području uzorak raspao što može jako utjecati na vrijednost dielektrične permitivnosti materijala.

| Temperatura (°C) | $R(\Omega)$ | $\sigma_{DC} ((\Omega \text{ cm})^{-1})$ |
|------------------|-----------------------|--|
| 80 | $6.422 \cdot 10^{13}$ | $1.63808 \cdot 10^{-14}$ |
| 110 | $4.318 \cdot 10^{12}$ | $2.43626 \cdot 10^{-13}$ |
| 140 | $9.238 \cdot 10^{10}$ | $1.13875 \cdot 10^{-11}$ |
| 145 | $4.734 \cdot 10^{10}$ | $2.22217 \cdot 10^{-11}$ |
| 146 | $4.496 \cdot 10^{10}$ | $2.3398 \cdot 10^{-11}$ |
| 147 | $4.335 \cdot 10^{10}$ | $2.4267 \cdot 10^{-11}$ |
| 148 | $4.16 \cdot 10^{10}$ | $2.52879 \cdot 10^{-11}$ |
| 149 | $3.995 \cdot 10^{10}$ | $2.63323 \cdot 10^{-11}$ |
| 150 | $3.827 \cdot 10^{10}$ | $2.74883 \cdot 10^{-11}$ |
| 151 | $5.282 \cdot 10^{10}$ | $1.99162 \cdot 10^{-11}$ |
| 152 | $5.061 \cdot 10^{10}$ | $2.07859 \cdot 10^{-11}$ |
| 153 | $4.862 \cdot 10^{10}$ | $2.16367 \cdot 10^{-11}$ |
| 160 | $2.198 \cdot 10^{10}$ | $4.78606 \cdot 10^{-11}$ |
| 180 | $1.964 \cdot 10^9$ | $5.35629 \cdot 10^{-10}$ |

Tablica 4.4: Vrijednosti električnog otpora dobivenog modeliranjem ekvivalentnim krugom i izračunate električne vodljivosti na različitim temperaturama.



Slika 4.16: Ovisnost istosmjerne električne vodljivosti, σ_{DC} , o temperaturi.



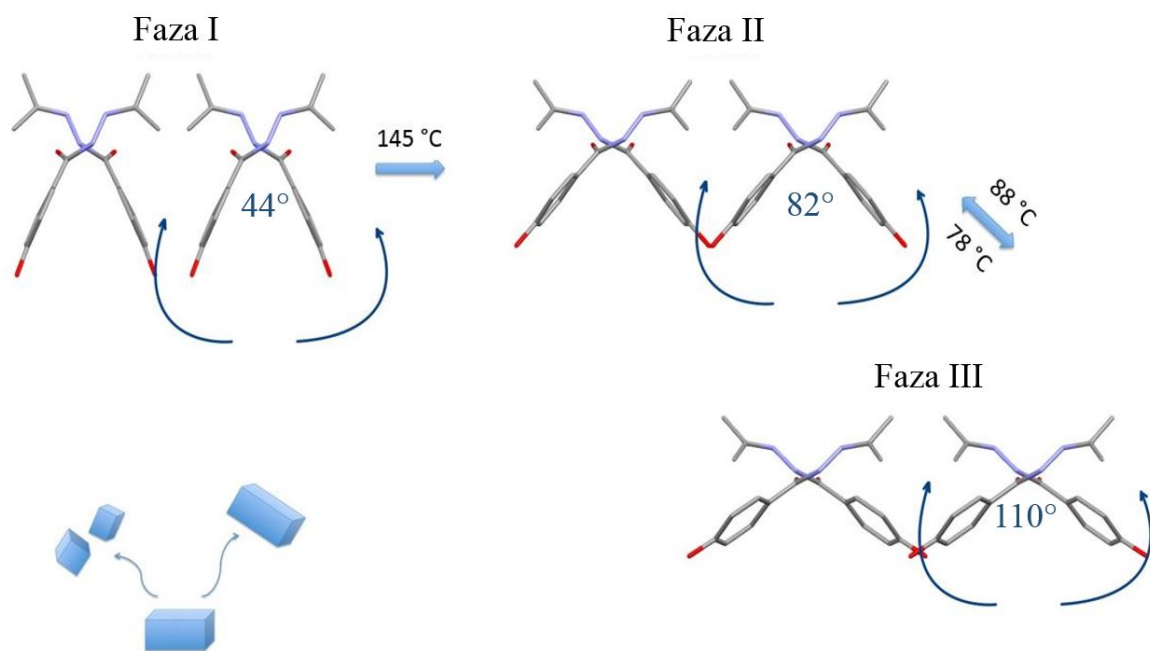
Slika 4.17: Realni dio dielektrične permitivnosti na 10 kHz u ovisnosti o temperaturi.

4.7 Uzrok skakanja

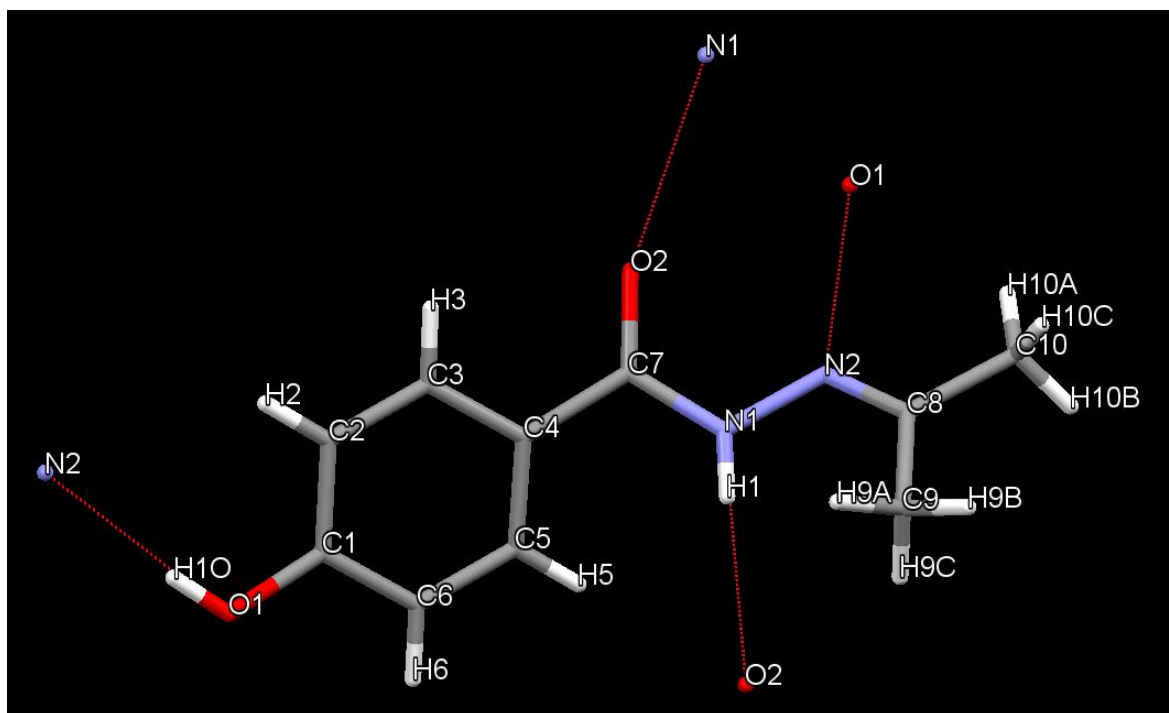
Najvažniji korak u objašnjenju termosolientnog efekta zasigurno je određivanje strukture faza vezanih za dotični efekt, te određivanje njihovih međusobnih razlika na temelju čega se može pretpostaviti mehanizam kojim dolazi do skakanja kristala. To je sigurno jedan od razloga zašto je do dan danas objavljeno svega desetak publikacija vezanih za ovaj vizualno atraktivan fenomen, premda se smatra da se on u prirodi pojavljuje i češće. Naime, u velikom broju slučajeva prilikom fazne transformacije dolazi do pucanja i općenito degradacije kristala čime je onemogućeno određivanje strukture visokotemperaturne faze a samim time i razjašnjenje ovog fenomena.

U poglavlju 4.4 pokazali smo da je promjena parametara jedinične ćelije tokom faznih prijelaza velika (tablica 4.3), što možemo lako uočiti ako pogledamo kristal uzduž osi a (slika 4.18). Također, jasno se vidi velika promjena kuta između dviju molekula, odnosno izduženje molekula paralelno s osi b , što izgleda kao produljenje/skraćenje opruge ako uzmemo u obzir dugačke lance molekula u kristalu. U ovom slučaju dolazi do rotacije molekula (prikazano na slici) dok je njihovo međusobno udaljšavanje relativno maleno. Mjerenjem udaljšnosti istovrsnih atoma u susjednim molekulama zaključili smo da je centar rotacije molekula u području C7 atoma, jer se ta udaljšnost najmanje mijenja tokom faznih prijelaza (+5.3% za prijelaz $I \rightarrow II$, odnosno -1.2% za prijelaz $II \rightarrow III$). Upravo ta rotacija molekula u kristalu izaziva nagomilavanje naprezanja (engl. *stress*) koji se mehanički otpušta u obliku skakanja kristala. Sama molekula se minimalno mijenja u sve tri faze i to nije faktor koji utječe na skakanje kristala, već je za to zaslužna promjena u orijentaciji molekula koja dalje vodi na promjenu kristalnog pakiranja.

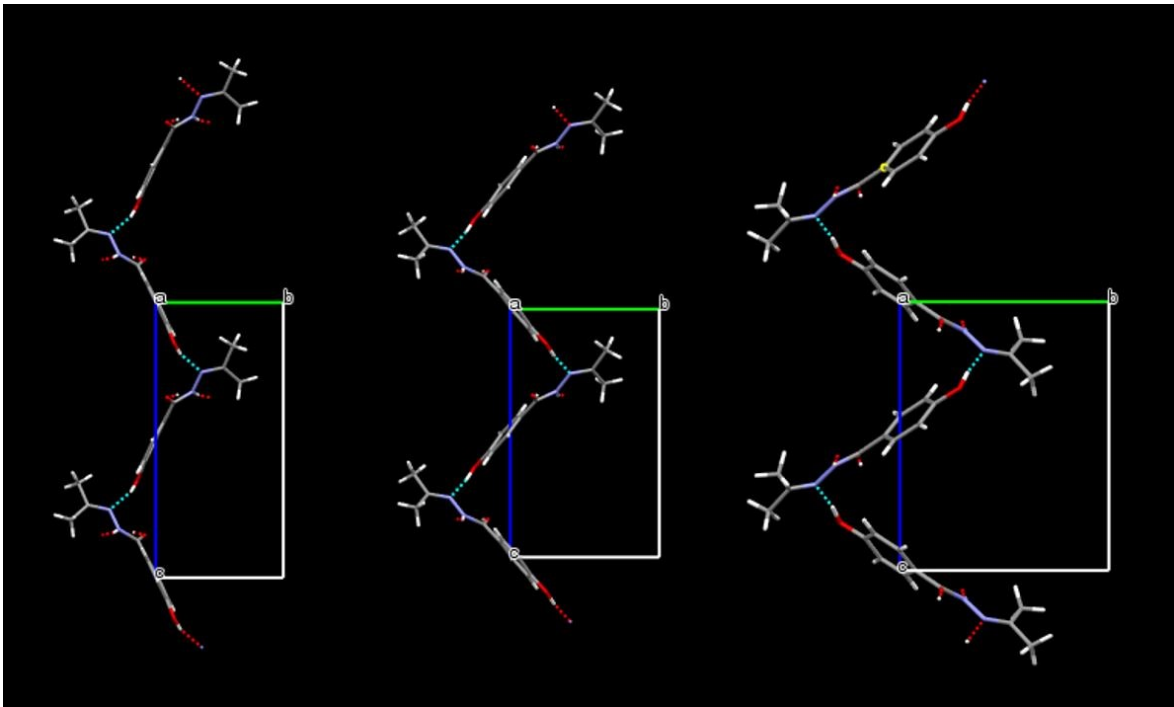
Korištenjem programa Mercury možemo dobiti prikaz molekule zajedno s označenim vodikovim vezama (slika 4.19), kao i prikaz lanaca molekula u kristalu koji su vezani vodikovim vezama i omotani oko 2_1 vijčane osi (slika 4.20). Kada usporedimo sve tri faze, možemo doći do zaključka da rotacija jedne molekule uzrokuje jednake rotacije susjednih molekula koje su za nju vezane, da bi se sadržala optimalna geometrija vodikovih veza (podaci u tablici 4.5).



Slika 4.18: Prikaz molekula svih triju faza duž osi *a*



Slika 4.19: Prikaz molekule faze I na sobnoj temperaturi, uz označene atome i vodikove veze



Slika 4.20: Prikaz lanaca vezanih vodikovim vezama duž osi a za faze I, II i III

| | Faza I | Faza II | Faza III | | Faza I | Faza II | Faza III |
|---------------------------------|--------|---------|----------|---------------------------------|--------|---------|----------|
| $d(\text{O1,H})/\text{Å}$ | 0.84 | 1.03 | 1.03 | $d(\text{N1,H})/\text{Å}$ | 0.8 | 0.86 | 0.88 |
| $d(\text{H,N2})/\text{Å}$ | 1.99 | 1.87 | 1.86 | $d(\text{H,O2})/\text{Å}$ | 2.27 | 2.32 | 2.10 |
| $d(\text{O1,N2})/\text{Å}$ | 2.82 | 2.89 | 2.89 | $d(\text{N1,O2})/\text{Å}$ | 2.06 | 3.16 | 2.98 |
| $\alpha(\text{O1,H,N2})/^\circ$ | 164 | 172 | 171 | $\alpha(\text{N1,H,O2})/^\circ$ | 167 | 165 | 169 |

Tablica 4.5: Podaci o vodikovim vezama

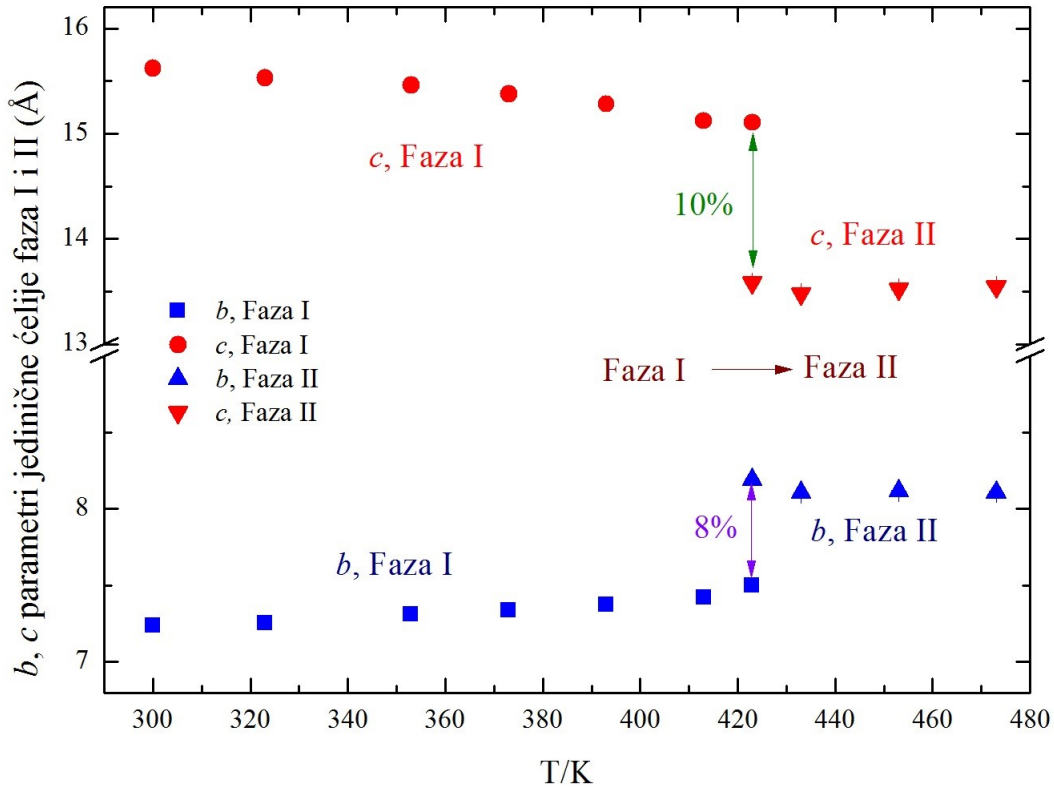
4.8 Temperaturna ovisnost parametara jedinične ćelije

U poglavlju 4.4 odredili smo neke važne parametre jediničnih ćelija svih triju faza, kao što su dimenzije jedinične ćelije, gustoća, volumen. Međutim, to smo napravili samo na jednoj temperaturi za svaku fazu. Sljedeći korak bilo je odrediti temperaturnu ovisnost bridova rešetka prije/nakon faznih prijelaza te vidjeti da li i to utječe na pojavu termosalentnog efekta.

Ovdje smo također opazili ponašanje atipično za kristale. Pri zagrijavanju faze I, parametri rešetke a i b su se povećavali, kao što je i očekivano zbog temperaturne ekspanzije. No, brid c se s temperaturom smanjivao što ukazuje na negativan koefi-

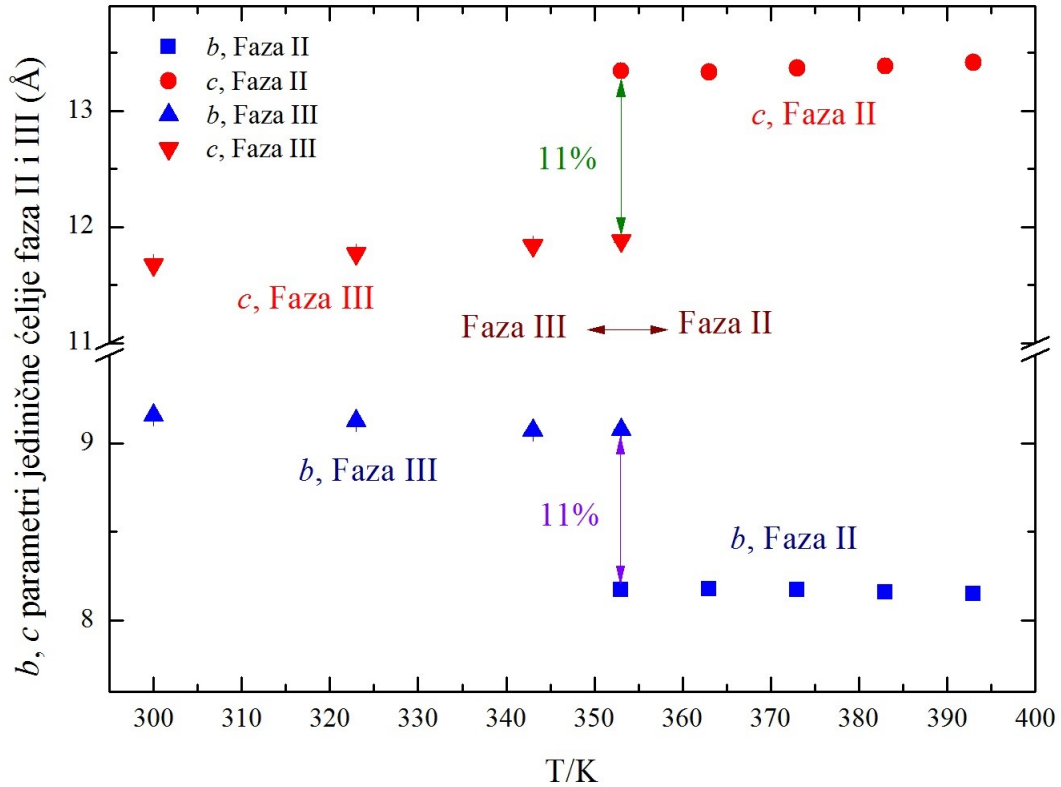
cijent termičke ekspanzije (slika 4.21), što nije česta pojava. Izračunati koeficijenti termičke ekspanzije za parametre a , b i c redom iznose $(250 \pm 30) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$, $(195 \pm 5) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$ i $(-424 \pm 9) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$.

Nakon fazne pretvorbe parametri rešetke se vrlo malo mijenjaju. Na temperaturi faznog prijelaza promjena parametara rešetke je $\Delta c/c = -10\%$, $\Delta b/b = +8\%$ i $\Delta a/a = +8\%$.



Slika 4.21: Temperaturna ovisnost bridova b i c faza I i II

Slično ponašanje opaženo je i za bridove b i c prilikom fazne transformacije II u III (slika 4.22). U ovom slučaju brid c iskazuje pozitivnu temperaturnu ekspanziju, a brid b negativnu. Izračunati koeficijenti temperaturne ekspanzije za te bridove redom iznose $(190 \pm 30) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$ i $(-60 \pm 20) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$. Na temperaturi faznog prijelaza promjena parametara rešetke je $\Delta c/c = \pm 11\%$ i $\Delta b/b = \pm 11\%$, dok se parametar a ne mijenja značajno.



Slika 4.22: Temperaturna ovisnost bridova b i c faza II i III

Ova činjenica je vjerojatno ključna za razumijevanje termosaliernog efekta i moguće modeliranje materijala s takvim svojstvima. Čini se da je nužno da kristal iskazuje negativnu temperaturnu ekspanziju u jednom (ili dva) smjera a u ostalom (ostalima) pozitivnu temperaturnu ekspanziju. Na taj način će se u materijalu stvarati naprezanja puno veća od naprezanja materijala koji u cijelosti iskazuje pozitivnu (ili negativnu) temperaturnu ekspanziju i jedan od mehanizama kojim se ta naprezanja mehanički oslobađaju (relaksiraju) je u vidu skakanja kristala.

5 Zaključak

U ovom radu proučavali smo termosolientni efekt na primjeru N^o-2-propiliden-4-hidroksibenzohidrazida. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije potvrđeno je postojanje tri fazna prijelaza, od kojih je jedan ireverzibilan ($I \rightarrow II$), a dva reverzibilna ($II \leftrightarrow III$).

Metodom rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku odredili smo strukturu svih triju faza. Zanimljivo je da su razlike samih molekula svih faza gotovo zanemarive, dok dolazi do značajnih promjena duljine bridova jedinične ćelije, tj. kristalnog pakiranja.

U skakanje kristala smo se uvjerali pomoću mikroskopa s pločom za zagrijavanje (engl. *hot stage microscopy*). Međutim, opazili smo skakanje kristala i tokom reverzibilnih faznih prijelaza $II \leftrightarrow III$, što dosada nije uočeno [20]. Na tim prijelazima kristali su prosječno preskočili udaljenosti od nekoliko svojih dimenzija, dok je prijelaz $I \rightarrow II$ intenzivniji te kristali skaču i po nekoliko centimetara. Također, uočili smo da do skakanja dolazi uvijek, neovisno o brzini grijanja/hlađenja.

U radu [20] kao uzrok skakanja kristala predloženo je skraćenje polarne osi tokom prijelaza $I \rightarrow II$, te moguća električna svojstva spoja (feroelektričnost, piezoelektričnost itd.). S obzirom da smo uočili skakanje kristala i na prijelazu $II \leftrightarrow III$ kod kojeg dolazi do produljenja polarne osi, morali smo pronaći drugi uzrok.

Usporedbom struktura triju faza, zaključili smo da prilikom faznog prijelaza dolazi do rotacija molekula, dok je njihovo međusobno udaljavanje maleno. Rotacija jedne molekule uzrokuje jednake rotacije susjednih molekula koje su na nju vezane, da bi se zadržala optimalna geometrija vodikovih veza. Upravo te rotacije molekula u kristalu izazivaju nagomilavanje naprezanja koji se mehanički otpušta skakanjem kristala.

Impedancijskom spektroskopijom izmjerene su niske vrijednosti električne vodljivosti i realnog dijela dielektrične permitivnosti, što znači da uzorak ima slab električni odgovor. Također je uočen blagi, ali vidljivi skok u električnoj vodljivosti (σ_{DC}) i realnom dijelu dielektrične permitivnosti (ϵ') na temperaturi faznog prijelaza $I \rightarrow II$. Uzrok tome je vjerojatno promjena dimenzija jedinične ćelije kristala. S obzirom da se uzorak raspadao nakon faznog prijelaza $I \rightarrow II$, nismo mogli analizirati preostale fazne prijelaze. Kao nastavak ovog diplomskog rada nameće se korištenje drugih eks-

perimentalnih tehnika u svrhu detaljnijeg proučavanja električnih svojstava (piezoelektričnost i piroelektričnost) koja bi eventualno mogla biti povezana sa skakanjem kristala, a koja mi u ovom trenutku ne vidimo.

Mjerenjem temperaturne ovisnosti bridova rešetke, opazili smo ponašanje koje nije tipično za kristale. Prilikom zagrijavanja faze I, brid rešetke b se povećavao, kao što je i očekivano zbog temperaturne ekspanzije. No, brid c se s temperaturom smanjivao što ukazuje na negativan koeficijent termičke ekspanzije, što nije tipična pojava. Smatramo da je nužno da kristal iskazuje negativnu temperaturnu ekspanziju u jednom (ili dva) smjera, a u ostalima (ostalom) pozitivnu temperaturnu ekspanziju. Na taj način će se u materijalu stvarati naprezanja puno veća od naprezanja materijala koji u cijelosti iskazuje pozitivnu (ili negativnu) temperaturnu ekspanziju i jedan od mehanizama kojim se ta naprezanja mehanički oslobađaju (relaksiraju) je u vidu skakanja kristala.

Dodaci

A Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu I

| Global parameters | |
|---|------------------------|
| Number of used phases | 1 |
| Number of variables | 15 |
| Number of constraints | 0 |
| Zero shift/ °2Theta | -0,094448 |
| Specimen displacement/ mm | 0,000000 |
| Profile function | Pseudo Voigt |
| Background | Polynomial |
| R (expected)/ % | 4,26333 |
| R (profile)/ % | 12,28320 |
| R (weighted profile)/ % | 15,52950 |
| GOF | 13,26835 |
| d-statistic | 0,17278 |
| Structure and profile data | |
| Formula sum | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ |
| Formula mass/ gmol^{-1} | 768,8680 |
| Density (calculated)/ gcm^{-3} | 1,2301 |
| F(000) | 408,0000 |
| Weight fraction/ % | 100,000000 |
| Space group (No.) | Pna2 ₁ (33) |
| a/ Å | 9,196(2) |
| b/ Å | 7,230(2) |
| c/ Å | 15,609(4) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| V/ Å ³ | 1037,79500 |
| Overall displacement parameter | -8,2(3) |
| Extinction | 0,000000 |
| Flat Plate Absorption Correction | 0,000000 |
| Porosity | 0,000000 |
| Roughness | 0,000000 |
| Fitting mode | Structure Fit |
| U | 2,7(4) |
| V | -0,8(2) |
| W | 0,17(1) |
| Pref. orientation direction/ hkl | 0,00 0,00 1,00 |
| Pref. orientation parameter | 0,964(7) |
| Asymmetry parameter 1 | 1,91(6) |
| Asymmetry parameter 2 | 0,000000 |
| Peak shape | |
| parameter 1 | 0,074(5) |
| parameter 2 | 0,000000 |
| parameter 3 | 0,000000 |
| R (Bragg)/ % | 6,02321 |

| Atom | Wyck. | s.o.f. | x | y | z | Biso/ 10 ⁴ pm ² |
|------|-------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| C1 | 4a | 1,000000 | 0,328300 | 0,085300 | 0,079450 | 3,379351 |
| C2 | 4a | 1,000000 | 0,479600 | 0,091700 | 0,074400 | 3,821509 |
| H2 | 4a | 1,000000 | 0,033600 | 0,356900 | 0,119100 | 4,579494 |
| C3 | 4a | 1,000000 | 0,150700 | 0,470900 | 0,000000 | 4,500537 |
| C4 | 4a | 1,000000 | 0,027200 | 0,441100 | 0,437010 | 3,039837 |
| C5 | 4a | 1,000000 | 0,178700 | 0,442200 | 0,441250 | 3,868883 |
| H5 | 4a | 1,000000 | 0,232600 | 0,393600 | 0,395900 | 4,658451 |
| C6 | 4a | 1,000000 | 0,250400 | 0,013800 | 0,011100 | 4,058379 |
| H6 | 4a | 1,000000 | 0,148800 | 0,014300 | 0,012600 | 4,895321 |
| C7 | 4a | 1,000000 | 0,444100 | 0,140700 | 0,364710 | 3,103002 |
| C8 | 4a | 1,000000 | 0,042500 | 0,032000 | 0,736580 | 3,782031 |
| C9 | 4a | 1,000000 | 0,044900 | 0,836900 | 0,289600 | 6,063882 |
| H9A | 4a | 1,000000 | 0,521200 | 0,646200 | 0,349200 | 9,080032 |
| H9B | 4a | 1,000000 | 0,023000 | 0,711500 | 0,272900 | 9,080032 |
| H9C | 4a | 1,000000 | 0,147100 | 0,860600 | 0,281000 | 9,080032 |
| C10 | 4a | 1,000000 | 0,112600 | 0,105600 | 0,657200 | 5,953343 |
| H10A | 4a | 1,000000 | 0,333300 | 0,508100 | 0,129600 | 8,922118 |
| H10B | 4a | 1,000000 | 0,038700 | 0,151000 | 0,618800 | 8,922118 |
| H10C | 4a | 1,000000 | 0,177700 | 0,205200 | 0,672000 | 8,922118 |
| N1 | 4a | 1,000000 | 0,005800 | 0,212300 | 0,324840 | 3,474099 |
| H1 | 4a | 1,000000 | 0,084000 | 0,170000 | 0,336200 | 4,184711 |
| N2 | 4a | 1,000000 | 0,435280 | 0,361400 | 0,253450 | 3,387247 |
| O1 | 4a | 1,000000 | 0,253100 | 0,145200 | 0,148710 | 4,540016 |
| H1O | 4a | 1,000000 | 0,305000 | 0,193000 | 0,187000 | 5,448019 |
| O2 | 4a | 1,000000 | 0,322100 | 0,086000 | 0,344750 | 4,066275 |

Tablica A.1: Podaci o položajima atoma i $B_{i,so}$ za fazu I

B Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu II

| Global parameters | |
|---|----------------------|
| Number of used phases | 1 |
| Number of variables | 17 |
| Number of constraints | 0 |
| Zero shift/ °2Theta | -0,224061 |
| Specimen displacement/ mm | 0,000000 |
| Profile function | Pseudo Voigt |
| Background | Polynomial |
| R (expected)/ % | 4,70258 |
| R (profile)/ % | 9,16804 |
| R (weighted profile)/ % | 12,70984 |
| GOF | 7,30478 |
| d-statistic | 0,27983 |
| Structure and profile data | |
| Formula sum | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ |
| Formula mass/ gmol^{-1} | 768,8680 |
| Density (calculated)/ gcm^{-3} | 1,1701 |
| F(000) | 408,0000 |
| Weight fraction/ % | 100,000000 |
| Space group (No.) | P n a 21 (33) |
| a/ Å | 9,952(2) |
| b/ Å | 8,115(2) |
| c/ Å | 13,508(3) |
| alpha/ ° | 90 |
| beta/ ° | 90 |
| gamma/ ° | 90 |
| V/ Å ³ | 1090,95300 |
| Overall displacement parameter | -13,4(4) |
| Extinction | 0,000000 |
| Flat Plate Absorption Correction | 0,000000 |
| Porosity | 0,000000 |
| Roughness | 0,000000 |
| Fitting mode | Structure Fit |
| U | 0,000000 |
| V | -0,06(3) |
| W | 0,121(5) |
| Pref. orientation direction/ hkl | 0,00 0,00 1,00 |
| Pref. orientation parameter | 0,979(7) |
| Asymmetry parameter 1 | 0,64(5) |
| Asymmetry parameter 2 | 0,000000 |
| Peak shape | |
| parameter 1 | 0,11(4) |
| parameter 2 | 0,002(2) |
| parameter 3 | 0,000000 |
| R (Bragg)/ % | 4,66022 |

| Atom | Wyck. | s.o.f. | x | y | z | Biso/ 10 ⁴ pm ² |
|------|-------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| C1 | 4a | 1,000000 | 0,330400 | 0,359700 | 0,073000 | 5,763846 |
| C2 | 4a | 1,000000 | 0,469600 | 0,378500 | 0,076300 | 5,582245 |
| H2 | 4a | 1,000000 | 0,019500 | 0,177300 | 0,124800 | 6,711328 |
| C3 | 4a | 1,000000 | 0,032300 | 0,020900 | 0,008200 | 5,637516 |
| H3 | 4a | 1,000000 | 0,125300 | 0,011400 | 0,009700 | 6,790285 |
| C4 | 4a | 1,000000 | 0,039800 | 0,066600 | 0,437200 | 5,005861 |
| C5 | 4a | 1,000000 | 0,178900 | 0,044800 | 0,435600 | 6,513936 |
| H5 | 4a | 1,000000 | 0,229400 | 0,101500 | 0,387900 | 7,816723 |
| C6 | 4a | 1,000000 | 0,256900 | 0,441900 | 0,002700 | 6,821867 |
| H6 | 4a | 1,000000 | 0,164300 | 0,428700 | 0,000000 | 8,211507 |
| C7 | 4a | 1,000000 | 0,465000 | 0,323900 | 0,368100 | 5,171670 |
| C8 | 4a | 1,000000 | 0,008700 | 0,549600 | 0,245000 | 7,137695 |
| C9 | 4a | 1,000000 | 0,118700 | 0,629200 | 0,300600 | 10,000000 |
| H9A | 4a | 1,000000 | 0,105100 | 0,614700 | 0,371700 | 10,000000 |
| H9B | 4a | 1,000000 | 0,120500 | 0,745200 | 0,285000 | 10,000000 |
| H9C | 4a | 1,000000 | 0,202500 | 0,579800 | 0,281400 | 10,000000 |
| C10 | 4a | 1,000000 | 0,061100 | 0,354900 | 0,665500 | 10,000000 |
| H10A | 4a | 1,000000 | 0,125700 | 0,424500 | 0,632600 | 10,000000 |
| H10B | 4a | 1,000000 | 0,003100 | 0,683700 | 0,117000 | 10,000000 |
| H10C | 4a | 1,000000 | 0,106100 | 0,261900 | 0,695400 | 10,000000 |
| N1 | 4a | 1,000000 | 0,031000 | 0,309000 | 0,331700 | 5,384854 |
| N2 | 4a | 1,000000 | 0,464700 | 0,097100 | 0,259900 | 5,905969 |
| O1 | 4a | 1,000000 | 0,264800 | 0,259900 | 0,138900 | 7,635122 |
| O2 | 4a | 1,000000 | 0,346300 | 0,350500 | 0,347000 | 6,916615 |
| H1N | 4a | 1,000000 | 0,114000 | 0,321000 | 0,348000 | 8,290463 |
| H1O | 4a | 1,000000 | 0,333000 | 0,207000 | 0,187000 | 8,290463 |

Tablica B.1: Podaci o položajima atoma i B_{iso} za fazu II

C Podaci o Rietveldovom utočnjavanju za fazu III

| Global parameters | |
|---|------------------------|
| Number of used phases | 1 |
| Number of variables | 14 |
| Number of constraints | 0 |
| Zero shift/ °2Theta | -0,222077 |
| Specimen displacement/ mm | 0,000000 |
| Profile function | Pseudo Voigt |
| Background | Polynomial |
| R (expected)/ % | 4,72321 |
| R (profile)/ % | 10,31087 |
| R (weighted profile)/ % | 13,21496 |
| GOF | 7,82812 |
| d-statistic | 0,26329 |
| Structure and profile data | |
| Formula sum | $C_{40}H_{48}N_8O_8$ |
| Formula mass/ $g\text{mol}^{-1}$ | 768,8680 |
| Density (calculated)/ $g\text{cm}^{-3}$ | 1,2301 |
| F(000) | 408,0000 |
| Weight fraction/ % | 100,000000 |
| Space group (No.) | Pna2 ₁ (33) |
| a/ Å | 9,932(2) |
| b/ Å | 9,120(3) |
| c/ Å | 11,701(2) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| V/ Å ³ | 1059,86000 |
| Overall displacement parameter | -11,5(3) |
| Extinction | 0,000000 |
| Flat Plate Absorption Correction | 0,000000 |
| Porosity | 0,000000 |
| Roughness | 0,000000 |
| Fitting mode | Structure Fit |
| U | 2,0(3) |
| V | -0,8(1) |
| W | 0,17(1) |
| Pref. orientation direction/ hkl | 0,00 0,00 1,00 |
| Pref. orientation parameter | 1,000000 |
| Asymmetry parameter 1 | 0,42(3) |
| Asymmetry parameter 2 | 0,000000 |
| Peak shape | |
| parameter 1 | 0,23(2) |
| parameter 2 | 0,000000 |
| parameter 3 | 0,000000 |
| R (Bragg)/ % | 3,37669 |

| Atom | Wyck. | s.o.f. | x | y | z | Biso/ 10 ⁴ pm ² |
|------|-------|----------|----------|----------|----------|---------------------------------------|
| C1 | 4a | 1,000000 | 0,328300 | 0,085300 | 0,079450 | 3,379351 |
| C2 | 4a | 1,000000 | 0,479600 | 0,091700 | 0,074400 | 3,821509 |
| H2 | 4a | 1,000000 | 0,033600 | 0,356900 | 0,119100 | 4,579494 |
| C3 | 4a | 1,000000 | 0,150700 | 0,470900 | 0,000000 | 4,500537 |
| C4 | 4a | 1,000000 | 0,027200 | 0,441100 | 0,437010 | 3,039837 |
| C5 | 4a | 1,000000 | 0,178700 | 0,442200 | 0,441250 | 3,868883 |
| H5 | 4a | 1,000000 | 0,232600 | 0,393600 | 0,395900 | 4,658451 |
| C6 | 4a | 1,000000 | 0,250400 | 0,013800 | 0,011100 | 4,058379 |
| H6 | 4a | 1,000000 | 0,148800 | 0,014300 | 0,012600 | 4,895321 |
| C7 | 4a | 1,000000 | 0,444100 | 0,140700 | 0,364710 | 3,103002 |
| C8 | 4a | 1,000000 | 0,042500 | 0,032000 | 0,736580 | 3,782031 |
| C9 | 4a | 1,000000 | 0,044900 | 0,836900 | 0,289600 | 6,063882 |
| H9A | 4a | 1,000000 | 0,521200 | 0,646200 | 0,349200 | 9,080032 |
| H9B | 4a | 1,000000 | 0,023000 | 0,711500 | 0,272900 | 9,080032 |
| H9C | 4a | 1,000000 | 0,147100 | 0,860600 | 0,281000 | 9,080032 |
| C10 | 4a | 1,000000 | 0,112600 | 0,105600 | 0,657200 | 5,953343 |
| H10A | 4a | 1,000000 | 0,333300 | 0,508100 | 0,129600 | 8,922118 |
| H10B | 4a | 1,000000 | 0,038700 | 0,151000 | 0,618800 | 8,922118 |
| H10C | 4a | 1,000000 | 0,177700 | 0,205200 | 0,672000 | 8,922118 |
| N1 | 4a | 1,000000 | 0,005800 | 0,212300 | 0,324840 | 3,474099 |
| H1 | 4a | 1,000000 | 0,084000 | 0,170000 | 0,336200 | 4,184711 |
| N2 | 4a | 1,000000 | 0,435280 | 0,361400 | 0,253450 | 3,387247 |
| O1 | 4a | 1,000000 | 0,253100 | 0,145200 | 0,148710 | 4,540016 |
| H1O | 4a | 1,000000 | 0,305000 | 0,193000 | 0,187000 | 5,448019 |
| O2 | 4a | 1,000000 | 0,322100 | 0,086000 | 0,344750 | 4,066275 |

Tablica C.1: Podaci o položajima atoma i B_{iso} za fazu III

Literatura

- [1] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz, *Science*, 1999, 284, 1340.
- [2] I. Bellin, S. Kelch, R. Langer and A. Lendlein, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, 103, 18043.
- [3] A. Metcalfe, A.-C. Desfaits, I. Salazkin, L. Yahia, W. M. Sokolowski and J. Raymond, *Biomaterials*, 2003, 24, 491.
- [4] H. M. Wache, D. J. Tartakowska, A. Hentrich and M.H.Wagner, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2003, 14, 109.
- [5] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles-reality, Potential and Challenges*, vol. PM136, SPIE Press, USA, 2nd edn, 2004.
- [6] B. Scrosati, *Application of Electroactive Polymers*, vol. 1, Chapman and Hall, London, 1st edn, 1993.
- [7] P. Calvert, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1715.
- [8] Y. Bar-Cohen and Q. Zhang, *MRS Bull.*, 2008, 33, 173.
- [9] N. Spencer and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5131.
- [10] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer and J. F. Stoddart, *Nature*, 1994, 369, 133.
- [11] L. Fang, M. Hmadeh, J. Wu, M. A. Olson, J. M. Spruell, A. Trabolsi, Y.-W. Yang, M. Elhabiri, A.-M. Albrecht-Gary and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7126.
- [12] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3905.
- [13] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez and F. Zerbetto, *Nature*, 2003, 424, 174.
- [14] S. Juodkazis, N. Mukai, R. Wakaki, A. Yamaguchi, S. Matsuo and H. Misawa, *Nature*, 2000, 408, 178.

- [15] Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature*, 2003, 425, 145.
- [16] H. Jiang, S. Kelch and A. Lendlein, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1471.
- [17] D. H. Wang, K. M. Lee, Z. Yu, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. White and L. S. Tan, *Macromolecules*, 2011, 44, 3840.
- [18] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L.-S. Tan and T. J. White, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 4117.
- [19] 19 K. M. Lee and T. J. White, *Macromolecules*, 2012, 45, 7163.
- [20] R. Centore, M. Jazbinsek, A. Tuzi, A. Roviello, A. Capobianco and A. Peluso, *CrystEngComm*, 2012, 14, 2645.
- [21] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press, New York, 2006.
- [22] N. N. Sirota, *Certain problems of polymorphism (I)*, *Cryst. Res. Technol.*, 1982, 17, 661–91. [9, 18]
- [23] W. C. McCrone, *Polymorphism, In Physics and chemistry of the organic solid state*, Vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1965
- [24] M. C. Etter and A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 641.
- [25] J. Gigg, R. Gigg, S. Payne and R. Conant, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1987, 2411.
- [26] <http://www.iucr.org/news/newsletter/volume-7/number-2/martensitic-transformations> (18/09/2013).
- [27] B. Kohne, K. Praefcke and G. Mann, *Chimia*, 1988, 42, 139.
- [28] J. Ding, R. Herbst, K. Praefcke, B. Kohne and W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1991, 47, 739.
- [29] H. F. Lieberman, R. J. Davey and D. M. T. Newsham, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 490.
- [30] M. Yasutake, Y. Sakamoto, S. Onaka, K. Sako, H. Tatemitsu and T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 7933.

- [31] T. Siegrist, C. Besnard, S. Haas, M. Schiltz, P. Pattison, D. Chernyshov, B. Batalog and C. Kloc, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2079.
- [32] T. Steiner, W. Hinrichs and W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1993, 49, 708.
- [33] Ž. Skoko, S. Zamir, P. Naumov and J. Bernstein, *J. Am. Chem.Soc.*, 2010, 132, 14191.
- [34] R. J. Davey, D. J. Maginn, S. J. Andrews, S. N. Black, A. M. Buckley, D. Cottier, P. Dempsey, R. Plowman, J. E. Rout, D. R. Stanley and A. Taylor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 242, 79.
- [35] H. Wu, N. Reeves-McLaren, J. Pokorny, J. Yarwood and A. R. West, *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 3141.
- [36] S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath and P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 12241.
- [37] Ž. Skoko, Fazne pretvorbe u sustavu Al-Zn, Doktorski rad, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2008.
- [38] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 1984.
- [39] S. Popović, M. Topić, *Kristalografija, Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski kristalografski zavod, Zagreb, svezak 7, 370-380, 1980.
- [40] Lj. Karanović, D. Poleti, *Rendgenska strukturna analiza*, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 2001.
- [41] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [42] J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, in: A. P. Marchand (Ed.), *Methods in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Inc., New York
- [43] I. Vicković, *Difrakcijske metode određivanja kristalnih struktura*, Skripta za internu upotrebu, PMF, Zagreb, 1996.

- [44] H. M. Rietveld, *J Appl. Cryst.* 2, 1969, 65-71
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, *Reference Guide*, V 3.5. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France, 1997.
- [46] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
- [47] C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* 32, 1999, 339-340.
- [48] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [49] H. Jain, *Measurement of Electrical Conductivity of Glasses*, Eds.: C. J. Simmons & O. H. Bayoumi, *Experimental Techniques of Glass Science*, The American Ceramic Society, 1993.
- [50] CrysAlis PRO, Oxford Diffraction Ltd., U.K., 2007.
- [51] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 2008, A64, 112-122.
- [52] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 2003, 36, 7-13.
- [53] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1997, 30, 565.
- [54] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, 39, 453-457.
- [55] X'Pert HighScore Plus Program, version 2.1., PANalytical Almelo, The Netherlands, 2004.