

Studija L-piroglutaminske kiseline i rasvjetljavanje termoodskočnog efekta

Pervan, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:217:161908>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Petar Pervan

STUDIJA L-PIROGLUTAMINSKE KISELINE I
RASVJETLJAVANJE TERMOODSKOČNOG
EFEKTA

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I TEHNIKE

Petar Pervan

Diplomski rad

**Studija L-piroglutaminske kiseline i
rasvjetljavanje termoodskočnog
efekta**

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

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2016.

Hvala mom mentoru doc. dr. sc. Željku Skoki na velikom strpljenju i pomoći pri pisanju ovog diplomskog rada. Hvala mojoj obitelji na potpori i djevojci Ines što je uvijek bila uz mene. Učinila si loše trenutke boljima, a dobre nezaboravnima.

Ovaj diplomski rad izrađen je u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-7506.

Sažetak

Termoodskočni materijali su materijali koji bi jednog dana mogli omogućiti pretvaranje termalne energije u mehanički rad na nanoskali. Grijanjem ili hlađenjem ove materijale dovodimo do naglih i oštih polimorfnih faznih prijelaza s očuvanjem integriteta jediničnih kristala. U tom se procesu mijenja oblik kristala i veličina jedinične ćelije. Ta promjena je toliko intenzivna da kristali skaču na visine i do tisuću puta veće od njih samih. Trajanje ovog efekta je nekoliko mikrosekundi. Termoodskočni materijali imaju veliki diskontinuitet u promjeni volumena jedinične ćelije tijekom faznog prijelaza. Uočeno je da je piroglutaminska kiselina (eng. - pyroglutamic acid) ili skraćeno PGA termoodskočni materijal. Za potrebe ovog rada proučavana je L-PGA, kiralna forma PGA. Ispitivani su vsokotemperaturni fazni prijelazi $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$. Naša mjerenja su potvrdila rezultate prijašnjih istraživanja. Tijekom faznih prijelaza kristali PGA skaču u zrak, uz očitu promjenu vanjskih dimenzija.

The study of L-pyroglutamic acid and elucidation of thermosalient effect

Abstract

Thermosalient materials are materials which in future could enable us to transform thermal energy to mechanical work at nanoscale. We bring these materials to sudden polymorphous "monocrystal to monocrystal" phase transitions by heating or cooling them. Shape of the crystal and size of the unit cell are changed in that process. That change is so intense that crystals jump to the heights thousand times higher than themselves. This effect usually happens in a matter of milliseconds. Thermosalient materials have a great discontinuity in the unit cell change in volume during the phase transition. It was noticed that pyroglutamic acid or PGA is a thermosalient material. In this study L-PGA, chiral form PGA was investigated. We have examined high temperatures phase transitions $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$. Our measurements confirmed the results of previous studies. During phase transitions the crystals of PGA jump in the air with obvious change in overall size.

Sadržaj

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Rendgenska difrakcija u polikristalu | 2 |
| 2.1 | Rendgensko zračenje | 2 |
| 2.2 | Rendgenska difrakcija | 3 |
| 2.2.1 | Osnovna fenomenologija | 4 |
| 2.2.2 | Obrada difrakcijske slike | 9 |
| 2.2.3 | Atomski faktor raspršenja i strukturni faktor | 10 |
| 2.2.4 | Multiplicitet, geometrijski faktor i faktor teksture | 11 |
| 2.2.5 | Polarizacijski i apsorpcijski faktor | 12 |
| 2.2.6 | Intenzitet | 14 |
| 3 | Rietveldova metoda | 16 |
| 3.1 | Oblik maksimuma | 17 |
| 3.2 | Širina maksimuma | 17 |
| 3.3 | Preferirana orijentacija | 17 |
| 3.4 | Metoda izračuna | 17 |
| 3.5 | Pozadina | 19 |
| 3.6 | Rietveldovo uočnjavanje podataka rendgenske difrakcije u polikristalu | 19 |
| 3.7 | Kritička procjena Rietveldove metode | 19 |
| 3.7.1 | Metoda uočnjavanja cijele difrakcijske slike (Rietveldova me- toda) | 20 |
| 3.7.2 | Usporedba s podjelom podataka uzorka | 20 |
| 3.7.3 | Usporedba s podacima jediničnih kristala | 20 |
| 4 | Računalni program PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0 | 21 |
| 4.1 | Radni prozori | 21 |
| 4.2 | Alatne trake | 24 |
| 5 | Termoodskočni materijali | 26 |
| 5.1 | Polimorfizam | 26 |
| 5.2 | Termoodskočni efekt | 26 |
| 5.2.1 | Klasa I | 27 |
| 5.2.2 | Klasa II | 29 |
| 5.2.3 | Klasa III | 30 |
| 6 | Eksperiment i rezultati | 32 |
| 6.1 | Termoodskočni efekt u kristalima piroglutaminske kiseline | 32 |
| 6.2 | Temperaturni profil termoodskočnog efekta | 33 |
| 6.3 | Određivanje kristalne strukture polimorfne faza | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 7 Zaključak | 41 |
| 8 Metodički dio - Fazni prijelazi | 42 |
| 8.1 Ishodi učenja | 42 |
| 8.2 Fazni prijelazi | 43 |
| 8.2.1 Uvod | 43 |
| 8.2.2 Fazni prijelazi | 43 |
| 8.2.3 Agregatna stanja | 43 |
| 8.2.4 Fazni dijagram | 44 |
| 8.2.5 Dijagrami tlaka i temperature | 44 |
| 8.2.6 Trojna točka | 47 |
| 8.3 Fazni prijelazi vode | 47 |
| 8.3.1 Anomalija vode | 48 |
| 8.4 Fazni prijelazi krutina - krutina | 50 |
| Dodatci | 52 |
| A Eksperimentalni podatci | 52 |
| B Eksperimentalni podatci sa zamijenjenim bridovima <i>a</i> i <i>b</i> | 53 |

1 Uvod

Materijali koji mogu mijenjati vanjski oblik i dimenzije, ili se samostalno pokretati pobudom vanjskim podražajem (toplina, svjetlost,...), imaju veliku ulogu u pretvorbi energije u mehanički rad. Takvi materijali, koji pružaju mehanički odgovor na pobudu, predstavljaju dobre kandidate za dinamički aktivne elemente u velikom broju uređaja.

Umjetni molekularni mehanički sustavi, rotaksani i katenani, imaju sposobnost samopokretanja na molekularnoj razini. Za razliku od njih, tanki filmovi sastavljeni od polimernih filmova, gelova, ili elastomera tekućih kristala imaju sposobnost samopokretanja na makroskopskoj razini. Mehanički odgovor tih mekih materijala je najviše povezan s kemijskim i fotokemijskim molekularnim promjenama, koje izazivaju gibanja molekula koja se prenose na polimer u cjelini i tako makroskopski deformiraju materijal. Povećani interes za istraživanje tekućih kristala i elastomernih materijala leži u njihovim elastičnim svojstvima, lakoći izrade, reverzibilnosti operacije, te mogućnosti usmjerene kinematičke kontrole.

Molekularni kristali, koji su najčešće kruti i lomljivi, dosada su dobivali daleko manje pažnje od polimernih filmova i gelova. U tim materijalima, lokalne molekularske promjene generiraju lokalne deformacije unutar gusto pakirane kristalne rešetke, kroz koju se ti efekti povećavaju do makroskopskih razmjera. Te se smetnje pojavljuju kao pomicanje ili makroskopska deformacija kristala.

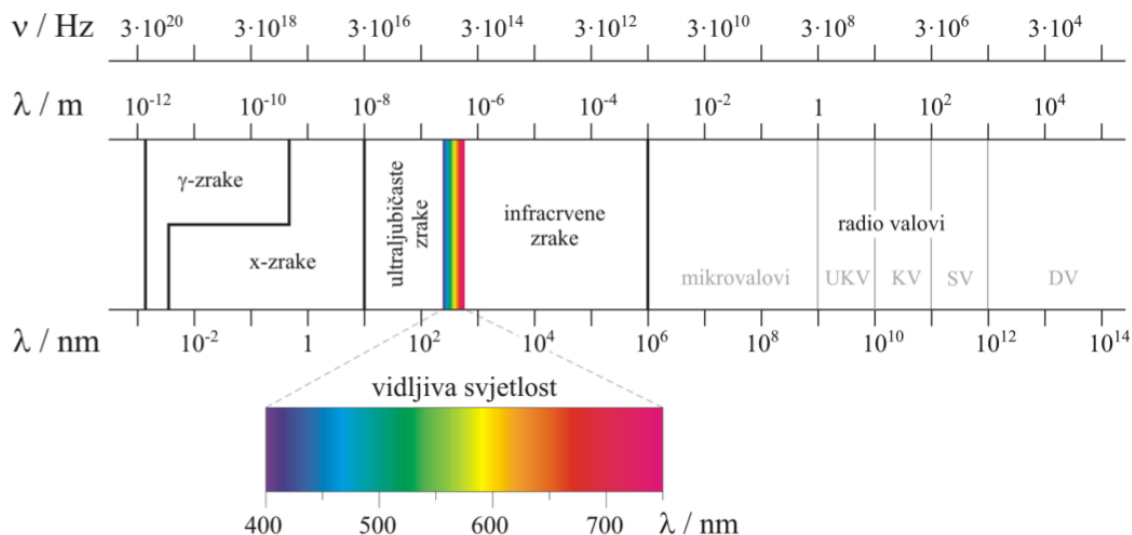
Kada govorimo o pretvorbi energije, uočeno je da u određenim uvjetima jedinični kristali imaju znatne prednosti s obzirom na njihova elastična svojstva i performanse u odnosu na polimere. Tijekom izlaganja toplini ili svjetlosti, neki kristali daju mehaničke odgovore poput promjene oblika (kovrčanje, savijanje, uvijanje) i pokretanja (skakanje, rotacija, itd.). Neki od tih pokreta su veoma 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 proučavana je L-piroglutaminska kiselina, kiralna forma piroglutaminske kiseline (eng. - piroglutamic acid, skraćeno PGA) kod koje je već ranije uočen termoodskočni efekt prilikom grijanja kristala. Za vizualno opažanje termoodskočnog efekta korištena je optička mikroskopija s grijačom pločom. Struktura L-PGA pri različitim temperaturama je određena *in-situ* rendgenskom difrakcijom.

2 Rendgenska difrakcija u polikristalu

2.1 Rendgensko zračenje

Za kristalografska istraživanja koriste se rendgenske (X-) zrake valnih duljina između 0.01 i 10 nm. Rendgenske zrake nastaju u vanjskom elektronskom omotaču atoma. Položaj rendgenskih zraka u elektromagnetskom spektru zračenja prikazan je na slici (2.1).



Slika 2.1: Spektar elektromagnetskog zračenja

Brzina rendgenskih zraka u svakom mediju približno je jednaka brzini svjetlosti u vakuumu. Zbog zanemarive razlike u brzinama praktički nema loma rendgenskih zraka na granici sredstava. Valna duljina rendgenskog zračenja reda je veličine dimenzija atoma, a energija fotona reda veličine energije vezanja unutarnjih elektrona zbog čega su elektroni najviše odgovorni za raspršenje rendgenskih zraka.

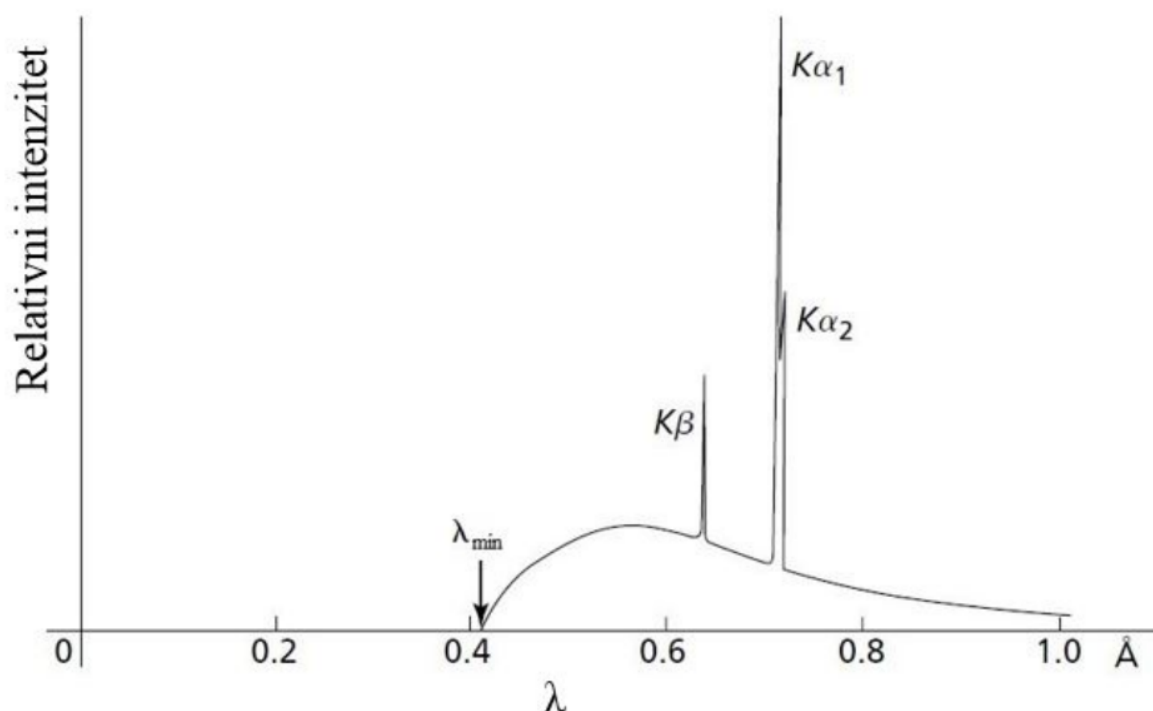
Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi. Katoda se zagrije te tada zrači elektrone koji se nakon izlaska iz katode ubrzavaju u električnom polju i udaraju u anodu. Najveći dio energije ubrzanih elektrona se tijekom udara s anodom pretvori u toplinu.

Emisijski spektar rendgenskih zraka nekog metala, npr. bakra, ima dva različita dijela:

- Kontinuirani dio spektra (bijelo zračenje), koji nastaje usporavanjem elektrona u blizini atoma mete (anode). Posljedica smanjenja brzine je smanjenje početne energije, a razlika početne i konačne energije pretvara se u foton elektromagnetskog zračenja. Naglo kočenje brzih elektrona u metalu zove se zakočno zračenje (njem. bremsstrahlung).
- Osim kontinuiranog spektra, postoji karakteristično (monokromatsko) zračenje od elektronskih prijelaza u atomima. Da bi došlo do karakterističnog zračenja

(ionizacije 1s elektrona bakra), napon koji se koristi za ubrzavanje elektrona mora biti dovoljno visok (za bakar oko 9 kV) da bi došlo do ionizacije 1s elektrona.

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 2.2). Diskretan spektar K_α dolazi od prijelaza elektrona iz L -ljuske u K -ljusku, a K_β od prijelaza iz M - u K -ljusku. Prijelaz $2p \rightarrow 1s$, odnosno K_α prijelaz kod bakra, ima valnu duljinu 0.15418 nm, a prijelaz $3p \rightarrow 1s$, K_β , 0.13922 nm. Prijelaz K_α je dublet, K_{α_1} valne duljine 0.154051 nm i K_{α_2} valne duljine 0.154433 nm, jer prijelaz ima 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_{α_1} i zračenja K_{α_2} nije razdvojena pa se umjesto dubleta opaža jedna difrakcijska linija (npr. kod difrakcije u polikristalu pri niskim kutovima). U eksperimentima u kojima opažamo razdvojene difrakcijske maksimume moguće je ukloniti slabiju komponentu K_{α_2} iz upadnog zračenja.



Slika 2.2: Spektar rendgenskog zračenja

2.2 Rendgenska difrakcija

Difrakcijske metode se temelje na proučavanju zračenja koje nastaje raspršenjem u materijalu zbog interakcije sa ulaznim snopom (kojeg eksperimentator kontrolira).

Stoga difrakcijske metode možemo podijeliti prema vrsti čestica koje čine ulazni snop: fotoni - rendgenska difrakcija, elektroni - elektronska difrakcija, neutroni - neutronska difrakcija. Nadalje je objašnjena fizikalna pozadina i praktični princip rada rendgenske difrakcije (eng. - X-Ray Diffraction, XRD).

2.2.1 Osnovna fenomenologija

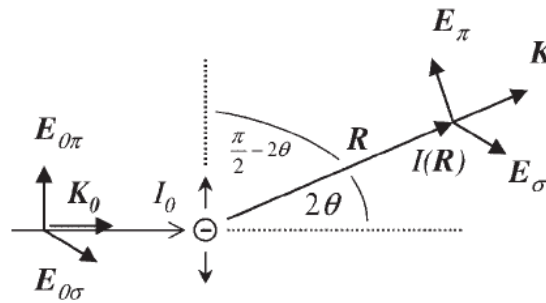
U relevantnom energetsom rasponu postoje tri različita tipa interakcije rendgenskih zraka s materijom. U prvom tipu interakcije elektroni se pobuđuju iz osnovnog stanja u procesu fotoionizacije. Fotoionizacija je neelastično raspršenje jer se energija i impuls prenose sa upadnog zračenja na pobuđeni elektron.

Postoji i drugi tip neelastičnog raspršenja koje se naziva Comptonovo raspršenje. U ovom procesu se energija prenosi na elektron, ali elektron ostaje vezan na atom.

Treći tip raspršenja rendgenskih zraka je Thomsonovo raspršenje. Ovo raspršenje je elastično. Elektron oscilira poput Hertzovog dipola frekvencijom upadne zrake i postaje izvor dipolnog zračenja.

Valna duljina λ rendgenskih zraka je očuvana u Thomsonovom raspršenju, a u fotoionizaciji i Comptonovom raspršenju nije. Zbog toga je Thomsonova komponenta raspršenja ključna za istraživanje svojstava materijala rendgenskom difrakcijom.

Na slici (2.1) vidljiv je proces elastičnog raspršenja na jednom elektronu. \mathbf{K} i \mathbf{K}_0 su valni vektori upadne i izlazne rendgenske zrake. Iz slike je lako pokazati da vrijedi jednadžba (2.1) za kut 2θ .



Slika 2.3: Raspršenje rendgenskog zračenja na jednom elektronu

$$2\theta = \arccos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}_0}{KK_0} \quad (2.1)$$

$\mathbf{K} \cdot \mathbf{K}_0$ u jednadžbi (2.1) označava skalarni produkt vektora \mathbf{K} i \mathbf{K}_0 . Oscilirajući naboj e emitira zračenje jednake valne duljine λ kao i upadna zraka. Pri emitiranju se događa fazni pomak od 180° , ali pošto svaki raspršeni val ima taj fazni pomak to nema utjecaja na interferenciju valova. Ako se amplituda raspršenog vala $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ promatra u odnosu na udaljenost \mathbf{R} , tada prema Hertz i Thomsonu vrijedi:

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_0 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{e^2}{mc^2} \sin \angle(\mathbf{E}_0, \mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

gdje je ε_0 permitivnost vakuumu, a c brzina svjetlosti u vakuumu. Vektor polja \mathbf{E} i valni vektor \mathbf{K} su međusobno okomiti, što je uobičajeno za elektromagnetske valove. Član sa sinusom se odnosi na polarizaciju. Dva ekstremna slučaja polarizacije su u klasičnoj optici poznata kao π polarizacija i σ polarizacija. Vrijedi:

$$\sin \angle(\mathbf{E}_0, \mathbf{R}) = \begin{cases} 1 & : \sigma \text{ polarizacija} \\ |\cos(2\theta)| & : \pi \text{ polarizacija} \end{cases} \quad (2.3)$$

U nepolariziranoj zruci oba stanja polarizacije imaju jednaku vjerojatnost pojavljivanja,

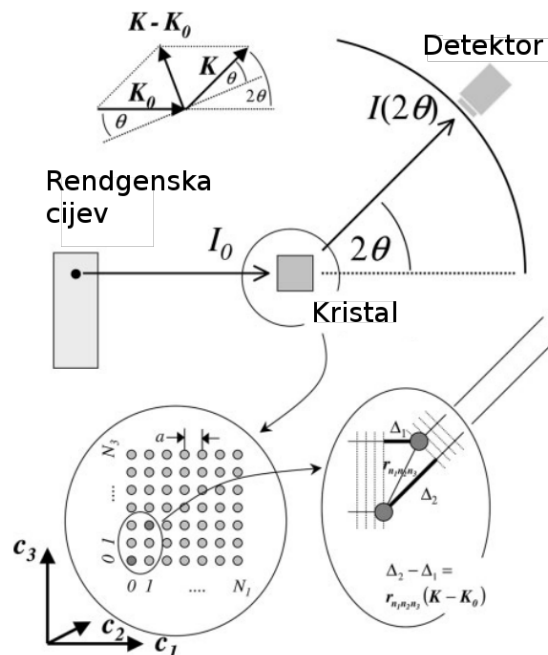
$$\overline{E_\sigma^2} + \overline{E_\pi^2} = I_0/2 \quad (2.4)$$

a intenzitet raspršene zrake na udaljenosti R je:

$$I(\mathbf{R}) = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.5)$$

U ovoj formuli je korišten klasični radijus elektrona $r_e = e^2/4\pi\varepsilon_0 mc^2$.

Razmotrimo sada kako će izgledati raspršenje na grupi atoma raspoređenih u polje poput kristalne rešetke. Slika (2.4) prikazuje takav eksperiment u kojem je kristalna rešetka ozračena monokromatskim rendgenskim zrakama valne duljine λ .



Slika 2.4: Raspršenje rendgenskog zračenja na kristalu jednostavne kubne rešetke

Valni vektor primarne zrake \mathbf{K}_0 je paralelan sa ravninom (100). Ravnina raspršenja definirana vektorima \mathbf{K}_0 i \mathbf{K} može se podudarati sa nekom od ravnina (010). Valne fronte nadolazećih ravnih valova, ravnine konstantnih faza su tada paralelne sa

(100). Tada će atom na mjestu $\mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}$ uzrokovati intenzitet raspršenja na mjestu \mathbf{R} :

$$E_0 \exp(-i\mathbf{K}_0 \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \frac{Zr_e}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}|} \sin \angle(\mathbf{E}_0, \mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \exp(-i\mathbf{K}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3})) \quad (2.6)$$

Ova jednadžba se u osnovi razlikuje od jednadžbe (2.2) u tome što umjesto \mathbf{R} imamo $\mathbf{R} - \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}$.

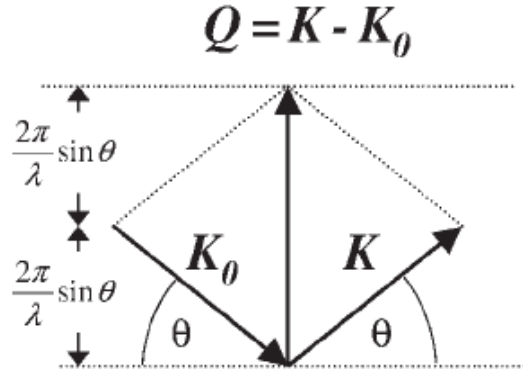
Primjenom Fraunhoferove aproksimacije iz jednadžbe (2.6) dobivamo

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}) = E_0 \frac{Zr_e}{R} \sin \angle(\mathbf{E}_0, \mathbf{R}) \sum_{n_1 n_2 n_3} \exp(-i(\mathbf{K} - \mathbf{K}_0) \mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3}) \quad (2.7)$$

Snaga ukupnog raspršenog polja u jednadžbi (2.7) ovisi o prostornoj orijentaciji valnih vektora \mathbf{K} i \mathbf{K}_0 . Razlika valnih vektora $\mathbf{K} - \mathbf{K}_0$ se zove vektor raspršenja jer jedan fazni pomak ovisi o vektorskom produktu vektora rešetke i razlike valnih vektora $\mathbf{K} - \mathbf{K}_0$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 \quad (2.8)$$

Geometrija vektora je prikazana na slici (2.5), a detaljniji pogled otkriva nam da je veličina vektora raspršenja dana formulom $|\mathbf{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Fizikalno značenje vektora \mathbf{Q} je prijenos količine gibanja. Analogno molekulama plina koje se odbijaju od zida u kinetičkoj teoriji plinova ovdje se foton odbija od elektrona.



Slika 2.5: Konstrukcija vektora raspršenja

Ako sumaciju faktora u jednadžbi (2.7) raspíšemo na tri zasebna člana te koristimo jednostavnu kubnu rešetku kao promatrani model, tada je polje amplitude raspršene zrake proporcionalno

$$\sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(-i\mathbf{Q}[n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3]) \quad (2.9)$$

Ovaj izraz se može preoblikovati izvrjednjavanjem svakog od tri člana po formuli za geometrijski red. Tada taj rezultat množimo kompleksno konjugiranom vrijednošću te dobivamo funkciju interferencije

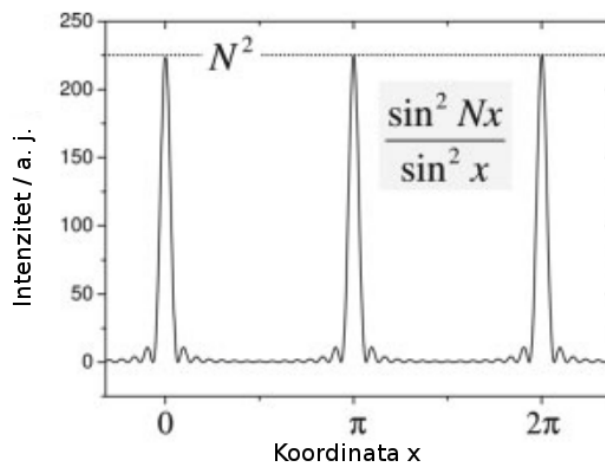
$$\mathcal{I}(Q) = \frac{\sin^2(N_1 a Q c_1 / 2)}{\sin^2(a Q c_1 / 2)} \cdot \frac{\sin^2(N_2 a Q c_2 / 2)}{\sin^2(a Q c_2 / 2)} \cdot \frac{\sin^2(N_3 a Q c_3 / 2)}{\sin^2(a Q c_3 / 2)} \quad (2.10)$$

koja opisuje raspodjelu raspršenog intenziteta u prostoru oko kristala. Za visoke vrijednosti N_1 , N_2 i N_3 tri člana u $\mathcal{I}(Q)$ se razlikuju od nule samo ako argumenti funkcije \sin^2 u nazivnicima postaju cjelobrojni višekratnici broja π . Nazovimo te cijele brojeve h , k i l . Potreban uvjet za realizaciju najvišeg intenziteta na udaljenosti R je

$$\begin{aligned} a Q c_1 &= 2\pi h \\ \mathcal{I}(Q) \rightarrow \max &\Leftrightarrow a Q c_2 = 2\pi k \\ a Q c_3 &= 2\pi l \end{aligned} \quad (2.11)$$

Brojevi h , k i l mogu poprimiti bilo koju vrijednost između $-\infty$ i ∞ . Skup jednadžbi (2.11) su Laueove jednadžbe za specijalan slučaj kubičnih kristala. Izveo ih je Max von Laue da bi opisao odnos između vektora rešetke $r_{n_1 n_2 n_3}$ i vektora raspršenja Q za kristale proizvoljne simetrije na mjestu konstruktivne interferencije.

Strog uvjet mjerenja uočljivog intenziteta postavljen jednadžbom (2.11) vidljiv je na slici (2.6). Graf prikazuje funkciju $\sin^2 Nx / \sin^2 x$ za $N = 15$, a to je analogno jednadžbi (2.10) za jednu dimenziju. Iz slike se vidi da je funkcija približno nula za skoro sve vrijednosti x -a osim za $x = \pi h$, gdje je h cijeli broj. Dobro je spomenuti da se za $N \gg x$ umjesto $\sin^2 Nx / \sin^2 x$ može koristiti $\sin^2 Nx / x^2$. Ovo svojstvo omogućuje analitičko rješavanje funkcije interferencije koje ne bi bilo moguće numeričkim pristupom [1].



Slika 2.6: Graf funkcije $\sin^2 Nx / \sin^2 x$ za $N = 15$.

Istražimo Laueove uvjete u odnosu na iznos vektora raspršenja. Iznos vektora raspršenja Q kada je $I(R) \rightarrow \max$ se može dobiti iz tri jednadžbe (2.11) množenjem

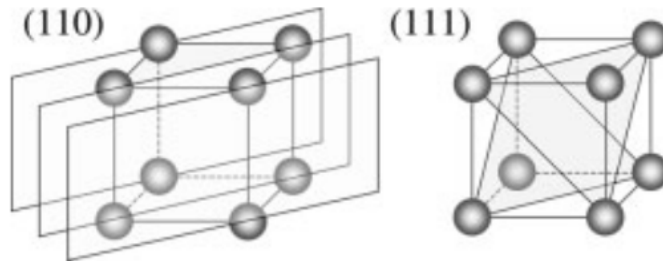
s inverznim parametrom rešetke $1/a$, zbrajanjem kvadrata i korjenovanjem. Tako dobivamo izraz za maksimalan intenzitet

$$I(\mathbf{R}) \rightarrow \max \Leftrightarrow \frac{|\mathbf{Q}|}{2\pi} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (2.12)$$

što se upotrebom iznosa vektora raspršenja $|\mathbf{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ dobivenog u geometrijskom razmatranju vektora \mathbf{Q} može pisati kao

$$I(\mathbf{R}) \rightarrow \max \Leftrightarrow 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda \quad (2.13)$$

Ovaj rezultat se može interpretirati na novi način jer a/h , a/k i a/l sada predstavljaju sjecišta ravnina kristalne rešetke i rubova jediničnih ćelija. Ovaj sustav geometrijskog slaganja atoma na kristalografskim ravninama je poznat po korištenju Millerovih indeksa hkl . Primjer ravnina u jednostavnoj kubnoj kristalnoj rešetki s Millerovim indeksima (110) i (111) dan je na slici (2.7).



Slika 2.7: Ravnine rešetke sa Millerovim indeksima (110) i (111) u jednostavnoj kubičnoj rešetki.

Udaljenost dviju susjednih ravnina dana je veličinom d_{hkl} . Za kubne rešetke geometrijskim razmatranjima može se pokazati da d_{hkl} ovisi o Millerovim indeksima na sljedeći način

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.14)$$

Jednadžba (2.13) nam pokazuje da ćemo uočiti maksimalan intenzitet u difrakcijskom uzorku kristalne kubne rešetke ako vrijedi

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (2.15)$$

Ova jednadžba je izraz za Braggov zakon koji opisuje položaje maksimuma raspršenja rendgenskih zraka u kutnom prostoru. Uvjet $I(\mathbf{R}) \rightarrow \max$ je sada izostavljen jer je u jednadžbi korišten kut maksimuma θ_B umjesto θ . Kut θ_B se naziva Braggovim kutem, a maksimum interferencije izmjerene u refleksijskom načinu Braggov maksimum.

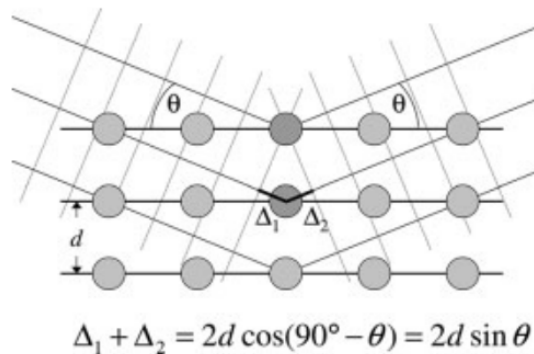
Laueove jednadžbe i Braggov zakon su ekvivalentni jer oboje opisuju povezanost vektora rešetke i vektora raspršenja refleksije rendgenske zrake. Braggov zakon se osim iz Laueovih jednadžbi može izvesti i geometrijski iz slike (2.8).

Neka na skup kristalografskih ravnina udaljenih međusobno d_{hkl} pada ravni val rendgenskih zraka pod kutom θ . Relativni fazni pomak vala ovisi o konfiguraciji atoma kao što je vidljivo za dva zatamnjena atoma na slici (2.4) u gornjoj ravnini i ravnini ispod. Fazni pomak se sastoji od dva dijela Δ_1 i Δ_2 , čija suma je jednaka $2d \sin \theta$ za neki proizvoljan kut θ . Konstruktivna interferencija za reflektirani val može se dogoditi samo kada je fazni pomak $2d \sin \theta$ višekratnik valne duljine λ . Braggov zakon se iz tog razloga često piše u obliku

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (2.16)$$

gdje cijeli broj n ima značenje refleksijskog reda.

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.

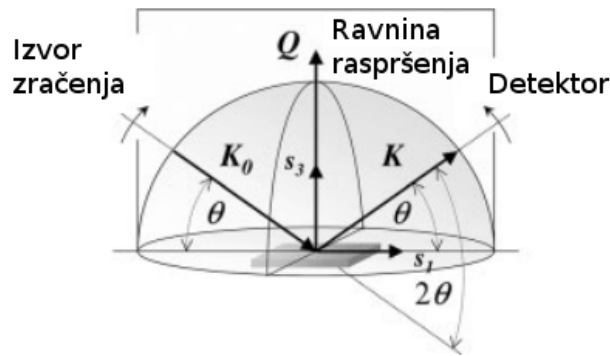


Slika 2.8: Bragova jednadžba se može vizualizirati ovom slikom. Maksimum intenziteta raspršenja je vidljiv samo onda kada se fazni pomaci zbrajaju u višekratnike početne valne duljine λ

2.2.2 Obrada difrakcijske slike

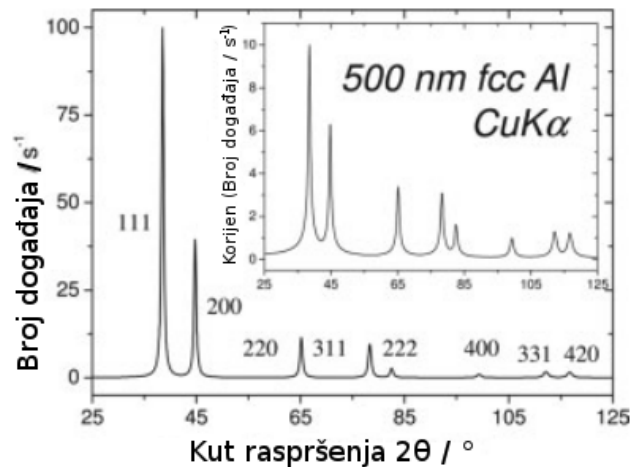
Često korišten instrument u laboratorijima je $\theta/2\theta$ difraktometar. Uzorak je tanki sloj polikristalnog materijala. Princip rada je prikazan na slici (2.9). Detektor "hvata" upadno zračenje reflektirano pod istim kutom kao i upadno, stoga je vektor raspršenja uvijek okomit na površinu uzorka. Detektor se vrti po sferi određenog radijusa pa tako nema promjene udaljenosti od uzorka (najčešće se zapravo uzorak rotira dok je detektor fiksiran).

Tipična ovisnost intenziteta u ovisnosti o kutu 2θ je dana na slici (2.10). Jasno se vidi kako su maksimumi intenziteta manje izraženi pri većim kutovima (kako smo



Slika 2.9: Shematski prikaz postava mjernog uređaja $\theta/2\theta$ difraktometra

i očekivali na osnovu analize strukturnog faktora, pa je dan dodatan graf u kojem je ordinata \sqrt{I} gdje su jasnije izraženi maksimumi na većim kutovima). Označene su ravnine koje daju određen Braggov maksimum. Nadalje proučavamo kako se određuju te ravnine, te koji faktori dodatno utječu na izgled difrakcijske slike.

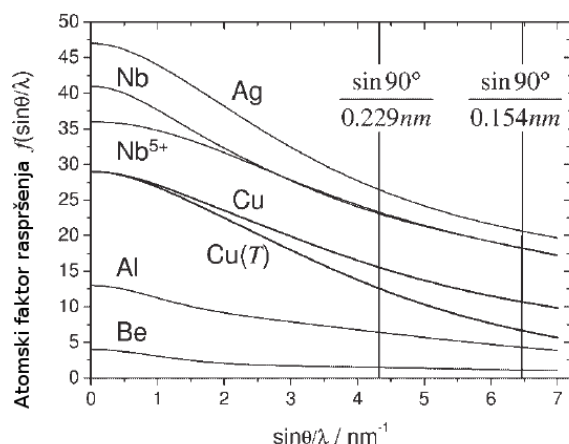


Slika 2.10: Graf simulacije obrade difrakcijske slike $\theta/2\theta$ difraktometra 500 nm debelog Al filma mjereno Cu $K\alpha$ zračenjem. Dodatni graf pokazuje isti uzorak sa \sqrt{I} ordinatom.

2.2.3 Atomski faktor raspršenja i strukturni faktor

Iz jednadžbe (2.16) možemo primjerice saznati međumrežni razmak za poznatu kristalnu strukturu, no ono što zapravo tražimo je određivanje nepoznate strukture iz poznatih Braggovih maksimuma (maksimumi na grafu intenziteta u ovisnosti o kutu 2θ koji nam daje mjerni uređaj). Potrebno je stoga dalje proširiti teorijska razmatranja uvođenjem atomskog faktora raspršenja koji daje općeniti odgovor kako raspršenje na atomu ovisi o raspodjeli naboja atoma

$$f = \int_{atom} \rho_e(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{j=1}^4 a_j \exp(-b_j \sin^2(\theta)/\lambda^2) + c_j \quad (2.17)$$



Slika 2.11: Ovisnost atomskog faktora raspršenja o $\sin(\theta)/\lambda$.

gdje posljednji izraz vrijedi aproksimativno (odstupanje reda 10^{-6}). $\rho_e(\mathbf{r})$ je gustoća naboja, a koeficijenti a_j , b_j i c_j su dani u [3]. Grafičkim prikazom tog izraza se može vidjeti (slika 2.11) kako faktor raspršenja najveće vrijednosti ima za male kutove (približna vrijednost jednaka atomskom broju Z), a potom pada s porastom $\sin(\theta)/\lambda$, a kako je intenzitet proporcionalan f^2 taj pad je još vidljiviji pri prikazu intenziteta.

Kada određujemo kristalnu strukturu, želimo odrediti geometriju jedinične ćelije, pa je potrebno uvesti strukturni faktor, koji uzima u obzir raspodjelu naboja po atomima u ćeliji, konkretno

$$\mathbf{F} = \sum_{n=1}^N \rho_e(\mathbf{r}_n) \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)) = f_n \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n) \quad (2.18)$$

Nadalje ako se prisjetimo da \mathbf{Q} postaje "zanimljiv" tek nakon što ispuni Laueove jednadžbe, možemo ponovno napisati strukturni faktor

$$\mathbf{F}(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (2.19)$$

gdje su x_n , y_n i z_n komponente koordinata pojedinog atoma u jediničnoj ćeliji. Pomoću formule (2.19) se mogu izračunati strukturni faktori za jedinične ćelije u kojima kristaliziraju materijali. Izrazi za strukturne faktore određuju koje bi Braggovi maksimumi trebali biti prisutni u difrakcijskoj slici. U obzir se često moraju uzeti i termalna pobuđenja koja daju različite šumove i utječu na računanje strukturnog faktora.

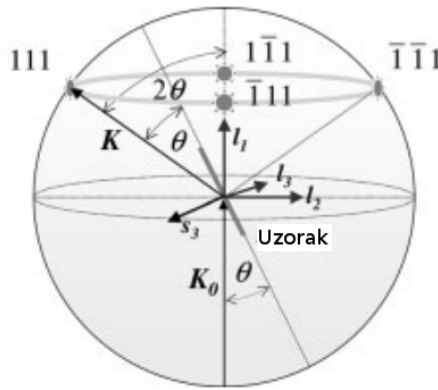
2.2.4 Multiplicitet, geometrijski faktor i faktor teksture

U daljnjim razmatranjima uvedena su dva koordinatna sustava potrebna za razlikovanje smjerova prilikom raspršenja: $\{\mathbf{l}_i\}$ - laboratorijski sustav (upadna zraka u smjeru vektora $\{\mathbf{l}_1\}$), $\{\mathbf{s}_i\}$ - sustav vezan za uzorak (vektor $\{\mathbf{s}_3\}$ okomit na površinu uzorka). Sa slike (2.12) možemo uočiti da ukoliko detektiramo zračenje koje se raspršuje na

atomima koji pripadaju ravnini (111), moramo detektirati i zrake koje se rasprše na atomima koji pripadaju ravninama ($\bar{1}\bar{1}1$), ($1\bar{1}\bar{1}$) i ($11\bar{1}$). No ako dodatno uočimo da su pojedini kristalići u polikristalnom uzorku nasumično orijentirani zapravo sve točke na sfernom prstenu (koji je određen upadnim kutom θ) će dati jednak Braggov maksimum. Što je više ekvivalentnih ravnina na kojima će se raspršenje pod nekim kutom dogoditi - intenzitet raspršenog zračenja je veći (taj faktor koji utječe na intenzitet se naziva multiplicitet m_h). Nadalje se pokazuje da veličina definirana kao omjer razrjeđenja intenziteta i gustoće vektora raspršenja skalira intenzitet u obliku

$$G = \frac{\sin(\pi/2 - \theta)}{\sin(2\theta)} = \frac{1}{2 \sin(\theta)} \quad (2.20)$$

Jednadžba (2.20) je definicija geometrijskog faktora. Određene orijentacije u polikristalnom uzorku imaju veću vjerojatnost pojavljivanja. Veličina koja to uzima u obzir je faktor teksture T_h .



Slika 2.12: Raspršenje u laboratorijskom referentnom sustavu $\{l_1\}$ za refleks 111 jediničnog kristala Al orijentacije (111) i polikristalni uzorak Al.

2.2.5 Polarizacijski i apsorpcijski faktor

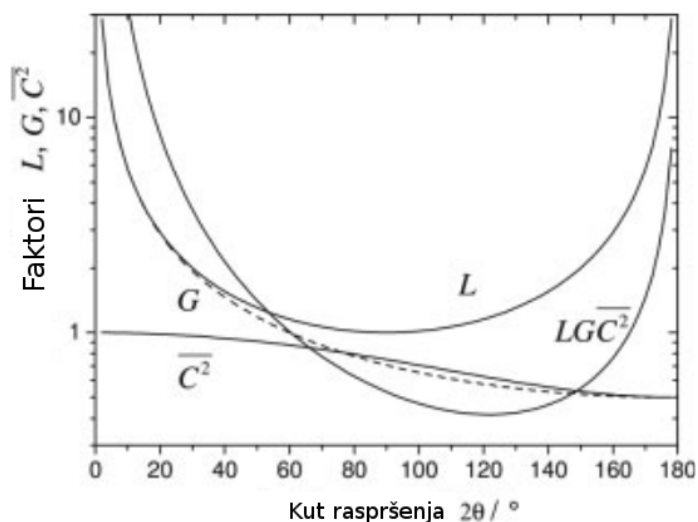
Već je bilo riječi o polarizaciji zračenja raspršenog na jednom elektronu. Ono je nasumično polarizirano pa raspršenje mora biti rastavljeno na σ i π komponente. Na raspršeno zračenje u polikristalnom uzorku se može primijentiti isto načelo. U slučaju kada u prosjeku vrijedi $I_\sigma = I_\pi = I_0/2$ polarizacijski faktor je

$$\overline{C^2} = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2.21)$$

te se intenzitet izmjeren detektorom mora korigirati za ovaj faktor.

Geometrijski faktor, definiran jednadžbom (2.20) može biti drukčiji za mjerenja geometrijom snimanja različitom od $\theta/2\theta$. Ovisnost geometrijskog faktora G i polarizacijskog faktora $\overline{C^2}$ su prikazani na slici (2.13).

Rendgenske zrake prilikom prolaska kroz materijal doživljavaju atenuaciju intenziteta zbog djelomične apsorpcije u materijalu. Lambert-Beerov zakon, poznat iz

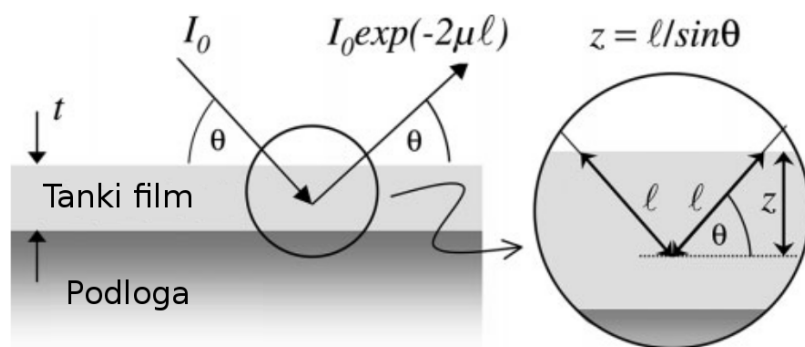


Slika 2.13: Ovisnost geometrijskog faktora G , polarizacijskog faktora $\overline{C^2}$ i Lorentzovog faktora L o kutu 2θ .

optike, može opisati apsorpcijski efekt. Intenzitet I_0 koji ulazi u uzorak se nakon puta $2l$ eksponencijalno prigušuje na iznos

$$I = I_0 \exp(-2\mu l)$$

Parametar μ je koeficijent linearne atenuacije, a ovisi o valnoj duljini zračenja, kemijskom sastavu uzorka i njegovoj gustoći.



Slika 2.14: Shematski prikaz apsorpcijskog efekta tankog filma $\theta/2\theta$ difraktora.

Apsorpcijski efekti mogu značajno promijeniti Braggov maksimum u tankom sloju. Dominantan efekt apsorpcijskog faktora na difrakcijskom uzorku je varijacija intenziteta raspršenja. Njen prikaz za $\theta/2\theta$ je vidljiv na slici (2.14). Smanjenje intenziteta za cjelokupan snop rendgenskog zračenja po svim mogućim putovima u granicama od 0 do l_{max}

$$I = \int_0^{l_{max}} I_0 \exp(-2\mu l) dl \quad (2.22)$$

Rješenje ovog integrala je

$$I_0 = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) \right\} \quad (2.23)$$

U limesu za beskonačno debeo uzorak rješenje integrala je $1/(2\mu)$. U sljedećoj formuli apsorpcijski faktor A jednak je omjeru intenziteta uzorka konačne i beskonačne debljine

$$A = \int_0^t / \int_0^\infty \quad (2.24)$$

gdje je t debljina uzorka. Primjena ove formule na $\theta/(2\theta)$ daje apsorpcijski faktor

$$A_{\theta 2\theta} = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) \right\} \quad (2.25)$$

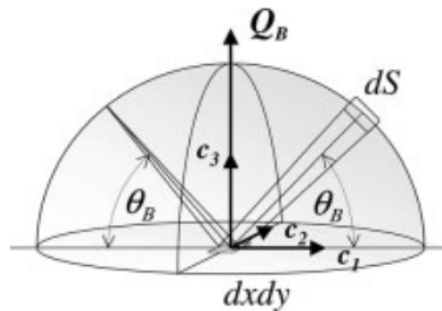
Faktor A se naziva i faktorom debljine uzorka. A se smanjuje, kao i izmjereni intenzitet, sa povećanjem kuta raspršenja 2θ . Razlog tome je gotovo paralelno padanje zraka na uzorak za velike kutove, pa im je proboj plitak.

2.2.6 Intenzitet

Uz pomoć prethodnih rezultata možemo doći do izraza za energiju E predanu detektoru dS prilikom ozračivanja u nekom vremenu dt' . Tu veličinu nazivamo integralom intenziteta i pišemo

$$I(\mathbf{R})dSdt' = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} |F_h|^2 m_h T_h G \overline{C^2} \frac{A_{\theta 2\theta}(t)}{2\mu} \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2(N_1 a \mathbf{Q} \mathbf{c}_i / 2)}{(a \mathbf{Q} \mathbf{c}_i / 2)^2} dS dt' \quad (2.26)$$

Bez ograničavanja općenitosti jednadžbe za kristal se pretpostavlja orijentacija (001) a refleks je tipa 00l (kao na slici (2.15)).



Slika 2.15: Geometrijske veličine uključene u integraciju funkcije interferencije.

Transformacijom jednadžbe (2.26) možemo doći do

$$I(\mathbf{R})dSdt' = I_0 \frac{r_e^2}{R^2 \theta} |F_h|^2 m_h T_h G \overline{C^2} \frac{A_{\theta 2\theta}(t)}{2\mu} \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2(N_1 a \mathbf{Q} \mathbf{c}_i / 2)}{(a \mathbf{Q} \mathbf{c}_i / 2)^2} dS d(\Delta\theta) \quad (2.27)$$

gdje je $\dot{\theta} = d(\Delta\theta)/dt$ relativna brzina rotacije detektora oko uzorka (koji također rotira), dS je infinitezimalni element površine detektora. Integracijom se dobiva formula za integralni intenzitet Braggovih maksimuma u $\theta/(2\theta)$ difrakciji

$$I_h = I_0 \frac{r_e^2}{\dot{\theta}} \lambda^3 m_h T_h \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin \theta \sin(2\theta)} \frac{|F_h|}{V_{uc}^2} V \frac{A_{\theta 2\theta}(t)}{2\mu} \quad (2.28)$$

gdje je V volumen uzorka i V_{uc} volumen jedinične ćelije.

Iz jednadžbe (2.28) možemo izvesti nekoliko zaključaka. Intenzitet je proporcionalan omjeru $|F_h|^2/V_{uc}^2$ i gustoći naboja uzorka ρ_e^2 . Također se pokazalo da razni faktori uzrokuju pad intenziteta s povećanjem kuta raspršenja 2θ . Omjer trigonometrijskih funkcija u jednadžbi (2.28) vidljiv je na slici (2.13) kao graf ovisnosti faktora L , G i $\overline{C^2}$ o kutu raspršenja. Iz grafa vidimo da se intenzitet refleksije smanjuje ovisno o tome gdje se refleks događa. Strukturni faktor se jako smanjuje kao funkcija kuta 2θ , a još više za kvadrat kuta. Posebno svojstvo analize tankih filmova je gušenje uzrokovano apsorpcijskim faktorom $A_{\theta 2\theta}(t)$ koje se povećava s rastućim kutom raspršenja.

Umnožak Lorentzovog, geometrijskog i polarizacijskog faktora je Lorentz - polarizacijski faktor $L_p = G\overline{C^2}L$.

3 Rietveldova metoda

Rietveldova metoda je alat koji koristimo za male izmjene modela kristalne strukture čiji parametri su nam otprije poznati. To je proces koji koristi podatke o intenzitetu snimane u koracima. Dobiveni parametri za promatrani model moraju biti blizu otprije poznatih vrijednosti.

Ideja vodilja Rietveldove metode je sagledati čitav uzorak difrakcije u polikristalu korištenjem različitih parametara koji se mogu utočnjavati. Na taj način je riješen problem difrakcije u polikristalu u bilo kojem uzorku sa sistematskim i slučajnim preklapanjem maksimuma. Cilj metode je pronaći što više informacija o strukturi materijala. U počecima Rietvaldove metode to je bilo ograničeno na pozicije atoma dobivene neutronsom difrakcijom uzorka [2].

Neutronska ili rendgenska difrakcija u polikristalu reducira trodimenzionalnu recipročnu rešetku na jednodimenzionalni dijagram. Posljedica toga su preklapanja maksimuma, ponekad zbog niske rezolucije, ponekad zbog intrinzičnih detalja na uzorku kubne ili trigonske simetrije. Ovo je ozbiljan problem pri većim kutovima difrakcije, na strukturama niže simetrije ili kada uzorak ima velike jedinične ćelije. Neizbježan je gubitak informacija. Ovaj problem se može u velikoj mjeri savladati korištenjem snimanja intenziteta u koracima umjesto kontinuiranih intenziteta u procesu utočnjavanja, istovremeno omogućavajući dobivanje najviše informacija. Rietveldov pristup se temelji na analizi potpune difrakcijske slike, uključujući i pozadinu. Ova metoda je u početku zvana "utočnjavanje cijele slike" (eng.- full pattern refinement). Nakon 1978. pojavili su se nazivi "Rietveldovo utočnjavanje" (eng. - Rietveld refinement), "Rietveldova metoda" (eng. - Rietveld method) i "Rietveldova analiza" (eng. - Rietveld analysis) od kojih je danas najrašireniji naziv Rietveldova metoda.

Polikristal može dati puno više informacija od pozicija atoma u kristalu, popunjenosti mjesta u rešetki i Debye-Wallerovih faktora. Neke od dodatnih informacija koje možemo pronaći analizom proširenja maksimuma, te (u novije vrijeme) kvalitativnom i kvantitativnom analizom su: parametri rešetke i prostorna grupa mogu se pronaći iz položaja difrakcijskih maksimuma; udio amorfne faze ili lokalni red/nered se mogu pronaći iz pozadine; deformacije i veličina domene u uzorku. Rietveldova metoda nam također omogućuje utočnjavanje parametara rešetke, utočnjavanje atomskih položaja, zaposjednutosti položaja i termičkih parametara, utočnjavanje preferirane orijentacije i određivanje relativnih udjela raznih faza u višefaznom uzorku. Za to su potrebni visokokvalitetni eksperimentalni podatci, strukturni model s fizičkim i kemijskim smislom i prikladne matematičke funkcije za opisivanje maksimuma i pozadine [4].

Potrebno je pobliže objasniti četiri tipična svojstva za razumijevanje Rietveldove metode ili bilo koje metode zasnovane na podacima dobivenima difrakcijom u polikristalu:

- i Oblik maksimuma
- ii Širina maksimuma (FWHM, puna širina na pola maksimuma)
- iii Preferirana orijentacija
- iv Metoda izračuna

3.1 Oblik maksimuma

Mjereni profil difrakcijskog maksimuma ovisi o dva intrinzična parametra: (i) parametar instrumenta uključujući spektralnu raspodjelu, tj. monokromatsku mozaičku raspodjelu te funkciju prijenosa određenu (Spillerovim) prorezima i (ii) doprinos uzorka zasnovan na kristalnoj strukturi uzorka. Dok ovi doprinosi mogu imati različitu krivulju od Gaussove, njihova kombinacija u neutronske difrakcije daje gotovo točno Gaussov oblik maksimuma. U rendgenske difrakcije instrumentalni doprinosi dovedu do kompliciranih oblika maksimuma. Kroz povijest je predložen i testiran velik broj funkcija kojima se opisuju maksimumi. Većina znanstvenika koristi takozvanu Pseudo-Voigtovu funkciju, sumu Cauchyjeve i Gaussove funkcije sa podesivim doprinosima, npr. η .

3.2 Širina maksimuma

Širina maksimuma opisana kao "potpuna širina na polovici maksimuma" (eng. - full width at half maximum)", FWHM, je funkcija kuta difrakcije 2θ . Cagliotti je proučavao ovisnost kuta neutronske difrakcije o FWHM. Dobio je slijedeću formulu

$$(FWHM)_k = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (3.1)$$

gdje su U , V i W podesivi parametri. Ova jednadžba opisuje eksperimentalno dobivene varijacije poluširine sa kutom raspršenja. Danas se koristi i za rendgensku i sinkrotronsku difrakciju.

3.3 Preferirana orijentacija

Preferiranu orijentaciju je prepoznao Rietveld i uključio ju u svoje prve programe vezane za polikristale.

3.4 Metoda izračuna

Za Rietveldovo utočnjavanje podatci moraju biti u digitalnom formatu. Osnova utočnjavanja su numeričke vrijednosti intenziteta y_i na svakom od nekoliko tisuća jednakih koraka duž kuta raspršenja 2θ , sa pomacima $\Delta(2\theta)$. Tipična veličina koraka je u rasponu od 0.01 to 0.05° , u nekim slučajevima (zračenje sinkrotronom) do 0.001° .

Posljedica tako malog koraka je dulje vrijeme izračuna. Najbolja tražena funkcija dobiva se minimizacijom metodom najmanjih kvadrata za sve (tisuće) y_i -jeva u isto vrijeme. U općim članovima je

$$S = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 = \text{Minimum} \quad (3.2)$$

gdje je w_i težina svakog opažanja, $y_i(\text{obs})$ i $y_i(\text{calc})$ opaženi i izračunat (iz modela) intenzitet na svakom koraku. Suma \sum_i je suma svih točaka, a pozadina se oduzima. Za korištenje Rietveldovih programa potrebno je iskustvo unatoč jednostavnom pristupu. Metoda najmanjih kvadrata sadrži velik broj parametara. Glavni parametri u današnjim programima se mogu podijeliti u tri grupe:

Opisni parametri čine prvu grupu osnovnih parametara, poluširine, moguće asimetrije maksimuma difrakcije i podešavanje nulte točke:

- U, V, W - Parametri poluširine
- Z - Pomak skale
- P - Parametar asimetrije

Drugu grupu čine parametri jedinične ćelije i kristalografske simetrije, posebice prostorna grupa. Parametri jedinične ćelije su:

- A, B, C, D, E, F sa $1/d_2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhl$
- G - Parametar preferirane orijentacije

Treća grupa se sastoji od strukturnih parametara:

- c - Ukupni faktor skaliranja sa $y(\text{calc}) = cy(\text{obs})$
- Q - Ukupni izotropni Debye-Wallerov parametar
- x_j, y_j, z_j - Koordinate mjesta j -tog atoma u asimetričnoj jedinici (izraženo u razlomcima)
- B_j - Atomi (izotropni) Debye-Wallerovi faktori (anizotropni parametri mogu biti uključeni)
- n_j - Broj zauzeća svakog kristalografskog mjesta

gdje je j j -ti atom u asimetričnoj jedinici. Za prvi ciklus utočnjavanja potrebno je unijeti približne vrijednosti parametara. U sljedećim ciklusima ti se parametri utočnjavaju dok ne dođe do svojevrsnog zaključnog rezultata ili osoba koja vodi podešavanje ne zaustavi proces.

Tehnike izračuna se svakodnevno usavršavaju i u zadnjih deset godina su uvelike napredovale. Problem daljnjem napretku stvara težina pronalaska odgovarajuće tehnike, koja je vrlo daleko od rutine.

3.5 Pozadina

Pozadina je ključna za proces utočnjavanja. Jednadžba (3.2) uzima u obzir da je pozadina već oduzeta. Pozadina postaje sve važnija jer noviji uzorci imaju visoke pozadine ili sadrže amorfne faze koje povećavaju pozadinu. Često je u praksi teško odrediti pozadinu u difrakcijskoj slici. Ona je uglavnom određena točkama između difrakcijskih maksimuma gdje nema doprinosa od uzorka. Pošto maksimumi često nisu dobro razdvojeni teško je naći te točke. Unatoč tome u većini programa pozadina je uključena kao jedan ili nekoliko parametara. Ostaje problem što učiniti kada postoje amorfni doprinosi.

3.6 Rietveldovo utočnjavanje podataka rendgenske difrakcije u polikristalu

Rietveld se bavio obradom podataka neutronske difrakcije. Predvidio je uporabu svoje metode na rendgenskoj difrakciji, ali nikad ju sam nije primijenio. Dugo se oklijevalo s primjenom Rietveldove metode na uzorcima snimanima rendgenskom difrakcijom zbog kompleksnih difrakcijskih slika koje su pokusi davali. Uz to difrakcijske slike jako variraju ovisno o kutu raspršenja. Ovo je očita razlika u odnosu na neutronske difrakcije koju opisuje jednostavna formula (3.1) [5].

Poteškoće sa rendgenskom difrakcijom su slijedeće: Raspršenje se događa na elektronima i definirano je atomskim faktorima raspršenja ovisnima o kutu. Podatci su podložni Lorentzovom i polarizacijskom faktoru. Često su potrebne korekcije apsorpcije. Veliko poboljšanje u otklanjanju ovih poteškoća je došlo s upotrebom sinkrotronskog zračenja.

Glavna prepreka u tumačenju podataka su oblici maksimuma. Već je spomenuto da se danas za prikaz maksimuma najviše koristi Pseudo-Voigtova funkcija.

Pozadina u rendgenskoj difrakciji je još jedan ozbiljan problem. Postoje doprinosi pozadini ovisni o kutu koji dolaze od fluorescencije i raspršenja na zraku. Zbog toga pozadina nije uniformna. Amorfni sastojci u uzorku daju dodatne neuniformne doprinose pozadini. Zato pozadinu moramo oprezno tretirati da bismo uspješno utočnili podatke. U današnje vrijeme uobičajen postupak je određivanje visine pozadine između maksimuma i oduzimanje te visine. Ako su maksimumi preklapaju (npr. velike jedinične ćelije ili dominiraju niže simetrije u uzorku) ovaj pristup postaje pretežak.

3.7 Krićka procjena Rietveldove metode

Strukturalna analiza i strukturalno utočnjavanje podataka dobivenih difrakcijom polikristala su alternativa mjerenjima u jedinićnom kristalu. Međutim, pitanje je koliko su pouzdani i kvalitetni tako dobiveni podatci.

3.7.1 Metoda utočnjavanja cijele difrakcijske slike (Rietveldova metoda)

Metoda utočnjavanja cijele difrakcijske slike se često koristi. Ona je logičan način određivanja strukturnih parametara ako su maksimumi u difrakcijskoj slici razdvojeni. Ova metoda se koristi i ako postoji grupa preklapajućih maksimuma. Tada ih tretiramo kao jedno mjerenje. Ako je broj preklapajućih maksimuma velik tada prednosti utočnjavanja grafa tj. Rietveldovog utočnjavanja postaju jasne.

U tom slučaju svaka točka grafa je jedno opažanje y_i koje može sadržavati doprinose različitih Braggovih maksimuma. Veličina čiji minimum tražimo metodom najmanjih kvadrata je

$$M = \sum_i w_i (y_i - K \sum_k I_k G_{i,k})^2 \quad (3.3)$$

Svaka točka je predstavljena odvojenim mjerenjem sa vlastitom statističkom vjerojatnošću i težinom (kod metode najmanjih kvadrata). w_i je težina svakog koraka mjerenja zasnovana na korigiranom pozadinskom intenzitetu y_i . \sum_k je suma različitih Braggovih maksimuma, K je faktor skaliranja, a G je funkcija grafa sa središtem u $2\theta_k$.

U formuli je intrinzična funkcija grafa G za kristalite neovisna o strukturnim parametrima. Ovo vrijedi za većinu materijala, ali ne mora vrijediti ako su difrakcijske linije polikristala značajno proširene, npr. kod malih kristalita ili kod unutarnjih deformacija u česticama.

3.7.2 Usporedba s podjelom podataka uzorka

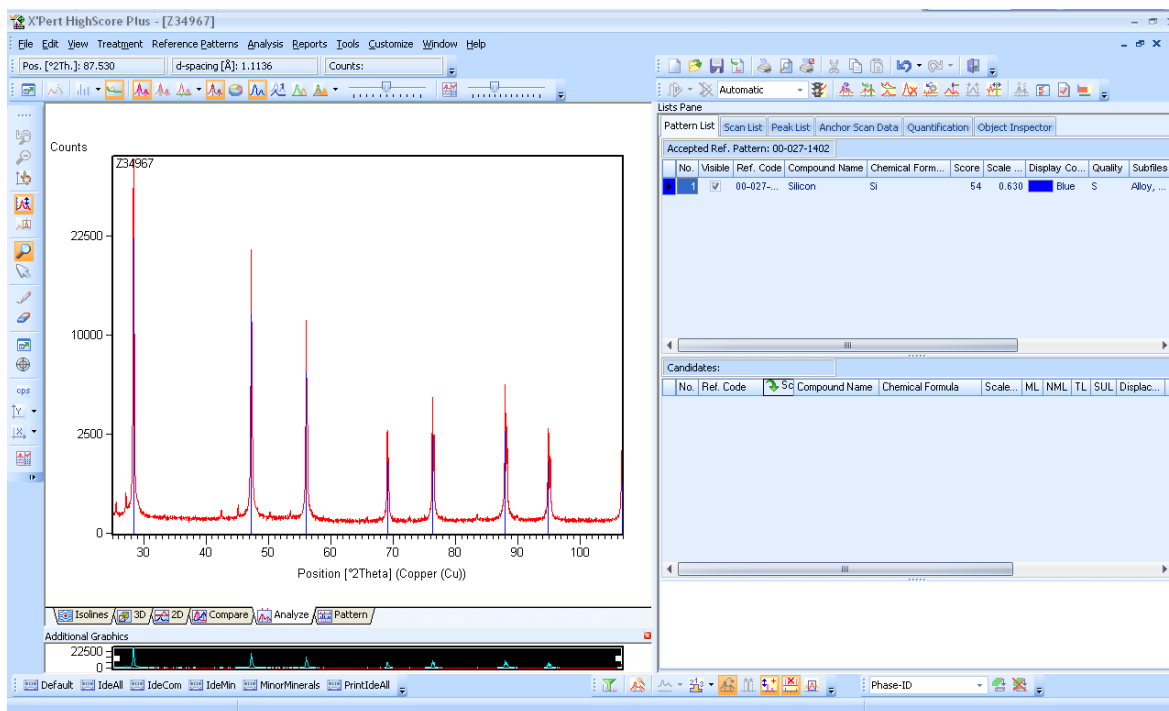
Razlike između Rietveldovog utočnjavanja i utočnjavanja integriranog intenziteta nisu potpuno jasne. Oblik maksimuma se može dobro definirati pa bi dvije metode trebale dati iste strukturne vrijednosti, ali zbog težinskog člana korištenog u Rietveldovoj metodi strukturni parametri neće nužno biti jednaki onima dobivenima integriranim mjerenjima ili mjerenjima na jediničnom kristalu. Tako dobivene veličine se unatoč tome mogu uspoređivati s odgovarajućim veličinama iz konvencionalnih podataka za jedinične kristale.

3.7.3 Usporedba s podacima jediničnih kristala

Podatci dobiveni difrakcijom u polikristalu su korisni ako nemamo prikladan jedinični kristal. Preciznost pozicijskih parametara je u prosjeku lošija za faktor 10. Dobiveni podatci su svejedno dobri za većinu namjena.

4 Računalni program PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0

Utočnjavanje strukture je izvršeno uz pomoć računalnog programa "X'Pert HighScore Plus" ili skraćeno HSP. On sadrži do četiri komandna prozora sa nekim elementima učitane datoteke. Na slici (4.1) je prikazan prozor pokrenutog HSP-a.



Slika 4.1: Prozor HighScore Plus programa

4.1 Radni prozori

A. Prvi prozor nosi naziv "Glavna grafika" (eng. - Main graphics) i sadrži šest kartica sa različitim pogledima na analizirane podatke:

- Analiza (eng. - Analyze): pokazuje difrakcijsku sliku (eng. - anchor scan), referentne uzorke i analizu i/ili promjenu podataka koju je korisnik napravio.
- Usporedi (eng. - Compare): pokazuje difrakcijske slike, svaku drugu sliku i referentne uzorke.
- 2D, 3D i Izolinije su različiti pogledi za usporedbu različitih slika.
- Difrakcijska slika (eng. - Pattern): pokazuje prikaz difrakcijskih maksimuma štapićima za svaku učitane referentnu sliku u bazi podataka o rendgenskoj difrakciji praha (eng. - powder diffraction file) u daljnjem tekstu PDF-u.

B. Dodatna grafika (eng. - Additional graphics) sadrži 5 pogleda na modificirane grafove unesenih podataka mjerenja kako bi pomogla u analizi:

- Pregled povećanja (eng. - Zoom overview) (zadan pogled):
 - a) prikazuje cijelu difrakcijsku sliku i ističe uvećano područje slike.
 - b) Može se koristiti za pomicanje vidljivog područja u glavnu grafiku.
- Graf razlike (eng. - Difference plot): pokazuje razliku između izmjerenih i teoretski izračunatih podataka kada utočnjavamo graf ili koristimo Rietveldovu metodu.
- Crtanje polušireine maksimuma (eng. - Halfwidth plot): crta FWHM u odnosu na 2θ za vrhove fitanih maksimuma.
- Sve u jednom (eng. - All-in-one) - nadopunjuje fazne podatke: pokazuje sve vrhove, linije prihvaćenih (identificiranih) faznih uzoraka, linije uzorka kandidata, trenutno neusklađene linije od strane bilo kojeg prihvaćenog uzorka.
- Pogled na difrakcijsku sliku (eng. - Pattern view): prikazuje samo referentni uzorak u prikazu štapićima za prihvaćenu fazu.

C. Prozor s listama (eng. - Lists Pane) sadrži nekoliko kartica. Svaka ima druge informacije, kontrole i alate koji daju kratki pregled podataka ili rezultata analize. U svakoj listi se mogu prilagoditi prikazi informacija vidljivi u stupcima. Najkorisnije kartice koje se mogu dodati ploči s listama (iz izbornika "pogled" (eng. - View)) su:

- Podatci difrakcijske slike (eng. - Anchor Scan Data): pokazuju podatke iz datoteke difrakcijske slike
- Lista snimki (eng. - Scan list)
 - a) Pokazuje listu difrakcijske slike i sve dodatne slike koje su učitane u dokument. Stupci mogu pokazati neke informacije iz datoteka o slikama, poput parametra snimanja, (početni i konačni kut), informacije o snimci (eng. - Scan ID), itd.
 - b) Pritiskom na desnu tipku miša u ovoj listi otvaramo izbornik koji omogućava neke radnje: mijenjanje odabira difrakcijske slike, sumiranje slika, oduzimanje pozadine iz difrakcijske slike, itd.
- Lista maksimuma (eng. - Peak List)
 - a) Pokazuje listu svih maksimuma koji su nađeni kroz pretraživanje maksimuma ili utočnjavanje difrakcijske slike (eng. - profile fitting).

- b) Pritisak na desnu tipku miša otvara izbornik koji omogućava rukovanje listom maksimuma, poput brisanja maksimuma s liste, uklanjanje $K_{\alpha 2}$ zračenja, itd.
- Lista difrakcijskih slika (eng. - Pattern List)
 - a) Daje dvije liste: prihvaćeni referentni uzorci (eng. - Accepted Reference Patterns) i kandidati za referentne uzorke (eng. - Candidate Reference Patterns)
 - b) Svi prihvaćeni referentni uzorci sa kvačicom prikazani su u prozoru "Glavne grafike" i smatramo ih podudarnima sa difrakcijskom slikom
 - c) Kada ručno tražimo bazu podataka PDF-ova, svi pronađeni uzorci se automatski učitaju u prihvaćeni referentni uzorak.
 - d) Pretraga/podudaranje učitava uzorke u liste kandidata, gdje se smatraju mogućim podudarnim uzorcima.
 - e) Pritisak na desnu tipku miša daje pristup nekim opcijama.
- Kontrola utočnjavanja (eng. - Refinement Control) daje informacije i kontrolu nad izvođenjem Rietveldove metode.
- Crtanje strukture (eng. - Structure Plot) omogućuje crtanje 3D crteža kristalne strukture koja je učitana u "Listu kontrole utočnjavanja".

D. Ispitivač objekata (eng. - Object Inspector) je dinamička lista koja pokazuje detaljne informacije o bilo kojem objektu koji smo odabrali u HSP-u.

- a) Ako kliknemo na skup podataka u "Listi slika" tada će "Ispitivač objekata" dati pristup svim informacijama uključenim u tu datoteku.
- b) Ako pomičemo pokazivač miša preko maksimuma u glavnom prozoru za grafove, "Ispitivač objekata" će dati detaljne informacije o tom vrhu i mogućnost kontrole postavki korištenih u utočnjavanju difrakcijskog profila.
- c) Ako izaberemo objekt u "Listi kontrole utočnjavanja", "Ispitivač objekata" će pokazati njihove trenutne vrijednosti i dati pristup svim primjenjivim postavkama, vrijednostima, ograničenjima i drugim informacijama i kontrolama bitnim za taj objekt.

Kad god ne možemo naći ono što tražimo najbolje je gledati u "Ispitivaču objekata".

"Ispitivač objekata" može biti dio "Prozora s listama" (eng. - Lists Pane), (zadan u radnoj površini "Identifikacija faze" (eng. - Phase-ID)) ili može biti zaseban prozor (zadan u radnim površinama "Analiza difrakcijske linije" (eng. - Line Profile Analysis) i "Strukture" (eng. - Structures))

4.2 Alatne trake

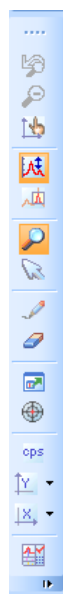
Kada je otvorena radna površina "Identifikacija faze" (eng. - Phase-ID), automatski se otvaraju ove alatne trake:

- Standardna alatna traka (eng. - Standard Toolbar): Daje uobičajene funkcije - Sačuvaj, Otvori, Izreži, Kopiraj, Zalijepi, Vrati, itd.
- Alatna traka rendgenske difrakcije (eng - XRD Toolbox): Prečaci za obradu i analizu funkcija korištenih pri obradi podataka redngenske difrakcije.



Slika 4.2: Alatna traka rendgenske difrakcije

- Alatna površina (eng. - Tool Palette): Funkcije koje upravljaju načinom rada pokazivača i povećanja, grafičkih osi i alata prikaza.



Slika 4.3: Alatna površina

- Skupovi (eng. - Batches): Prečac za automatizirane skupove rutina u standardnoj analizi.
- Očitavanje (eng. - Readout): Kada se pokazivač miša nalazi na ploči "Glavne grafike" pokazuje poziciju pokazivača preko 2θ , međuatmoskih udaljenosti, i intenziteta.
- Difrakcijska slika (eng. - Pattern): Funkcije koje uzimaju referentne difrakcijske slike, pokreću pretraživanje-podudaranje i mijenjaju kriterije zadovoljenja pretraživanja-podudaranja.



Slika 4.4: Alatna traka "Uzorak"

- Zaslonski način (eng. - Display mode): Funkcije koje pale i gase prikaz određenih podataka. Ova alatna traka nikad ne mijenja dokument ili podatke.



Slika 4.5: Alatna traka "Zaslonski način"

- Radna površina (eng. - Desktop): Mijenja raspored prozora radne površine.

5 Termoodskočni materijali

5.1 Polimorfizam

Polimorfizam etimološki dolazi od grčkih riječi "poly" što znači mnogo i "morphē" što znači: struktura, oblik ili forma. Polimorfizam znači raznolikost oblika.

U kristalografiji (znanosti o materijalima) sustave čije su kristalne strukture različite, ali tekuće i plinovite faze jednake nazivamo polimorfnima. Polimorfizam materijala u kristalografiji je svojstvo molekula u kristalu koje mogu biti uređene na više načina. Takvi materijali mogu imati različita svojstva, unatoč tome što su građeni od jednakih molekula (nije riječ o izomerima gdje je kemijski sastav jednak, a same molekule različite). U industriji se proizvodnja i obrada materijala strogo definira i kontrolira pa tijekom pripreme materijala često dolazi do otkrivanja polimorfizma. Unatoč tome, najčešće je to puka slučajnost, a razlog je metastabilnost materijala. Najmanja mikroskopska promjena u sustavu može dovesti do pojave novog polimorfa. Svojstva polimorfa su:

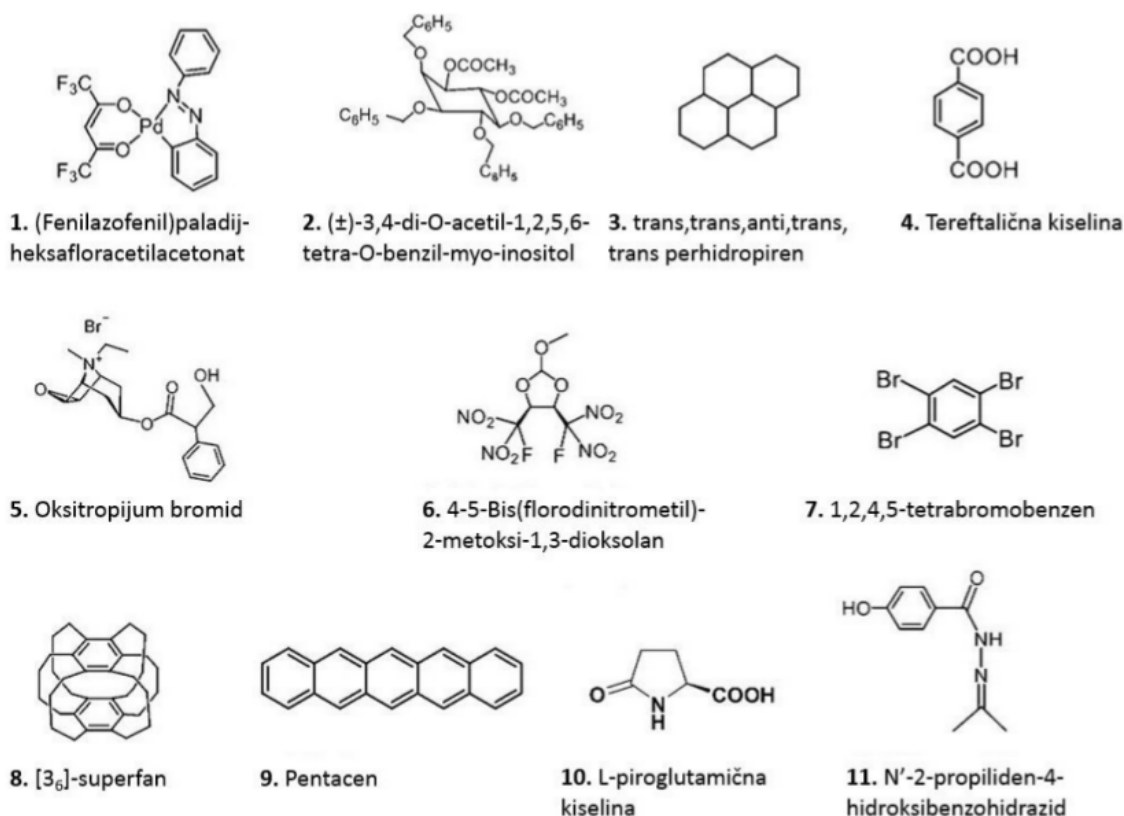
- Različita tališta i vrelišta
- Različite gustoće plinovite faze
- Prijelaz iz niskotemperaturne faze (A) u visokotemperaturnu (B) odvija se na određenoj temperaturi prijelaza
- Niskotemperaturna faza (A) ne može postojati na temperaturi iznad temperature prijelaza, ali B može ispod, tj. faza A je metastabilna
- Ispod temperature prijelaza, faza B prelazi 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

5.2 Termoodskočni efekt

"Skakanje" kristala prilikom grijanja/hlađenja pri određenoj temperaturi nazivamo termoodskočnim efektom ili termički izazvanim skakanjem. Fenomen je prvi puta zabilježen 1983. godine. Termoodskočni efekt usko je povezan s faznim prijelazom, popraćenim anizotropnim promjenama volumena jedinične ćelije kristala, a takav fazni prijelaz se može usporediti s prijelazom martenzitskog tipa. U zadnjih dvadeset godina je pronađeno desetak kristala koji "skaču" kad ih grijemo ili hladimo.

Sveukupno je do sad nađeno 11 termoodskočnih kristala (slika 5.1), ali nedvojbeno postoji puno više kristalnih sustava koji mogu proizvesti termoodskočni efekt [7]. Kod njih 6 su uspješno određene kristalne strukture obje faze vezane za efekt

(niskotemperaturne, odnosno visokotemperaturne). Pokazalo se da faze vezane uz termoodskočni fazni prijelaz imaju slične kristalne strukture jednake simetrije, ali uz malo različita međusobna uređenja molekula i različite parametre jedinične ćelije. Ovisno o molekularnoj strukturi i tipu vodikovih veza, molekule koje sačinjavaju te kristale svrstane su u 3 odvojene klase.



Slika 5.1: 11 kemijskih spojeva kod kojih je dosad uočen termoodskočni efekt

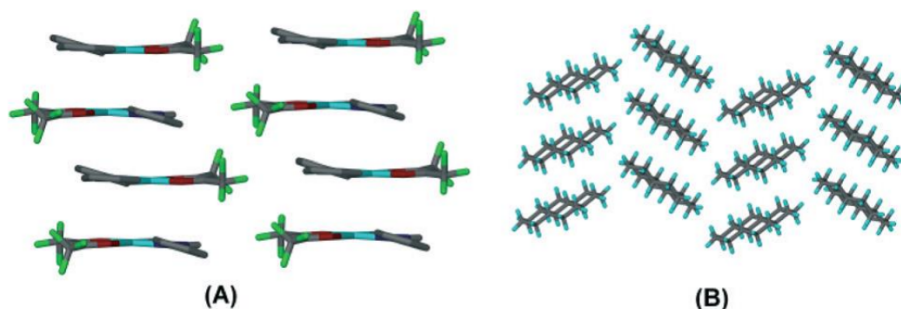
5.2.1 Klasa I

Molekule materijala klase I nemaju donorske i akceptorske grupe karakteristične za jako vodikovo vezanje. U kristalu su uređene kao slojevite cjeline. Molekule 1, 3, 7, 8 i 9 na slici (5.1) su molekule klase I.

Tijekom zagrijavanja na $90(\pm 10)^\circ\text{C}$, kod žutih kristala (fenilazofenil) paladij-heksa afloracetilacetonata (1) (slika 5.2) 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 [6]. Žuti kristali se daljnjim grijanjem pretvaraju u novi crveni polimorf. Određena struktura visokotemperaturne faze (β) ne odgovara fazi vezanoj za termoodskočni prijelaz.

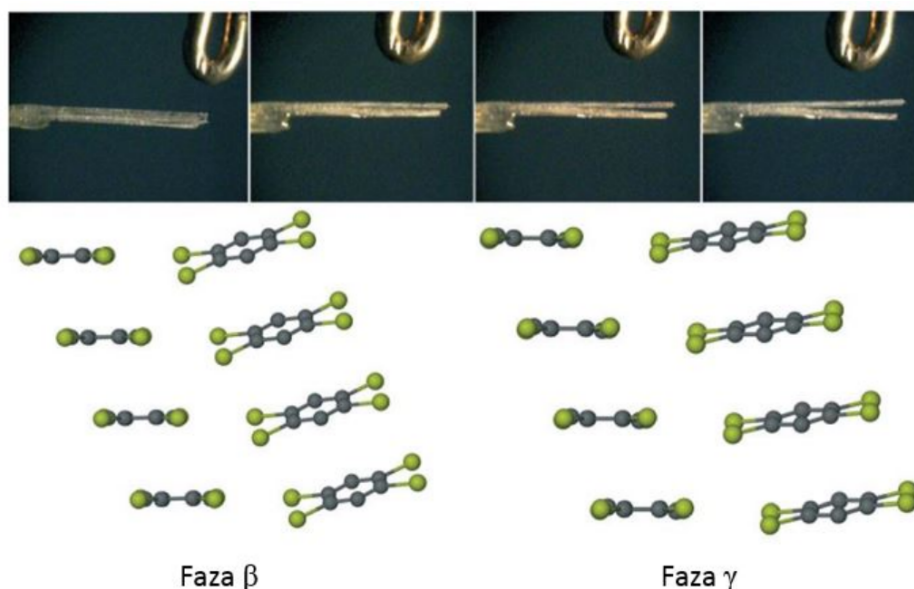
Zagrijavanjem preko 71.5°C (ili hlađenjem ispod 65.5°C), kristali trans,trans,anti,trans,trans-perhidropiren (3) počinju skakati do 6 centimetara visine. Niskotemperaturna faza ima valovitu ravninsku strukturu (slika 5.2). Struktura visokotempe-

raturne faze nije određena zbog brze sublimacije. Termalno pobuđenje molekula u slojevitoj strukturi slično je martenzitskom prijelazu.



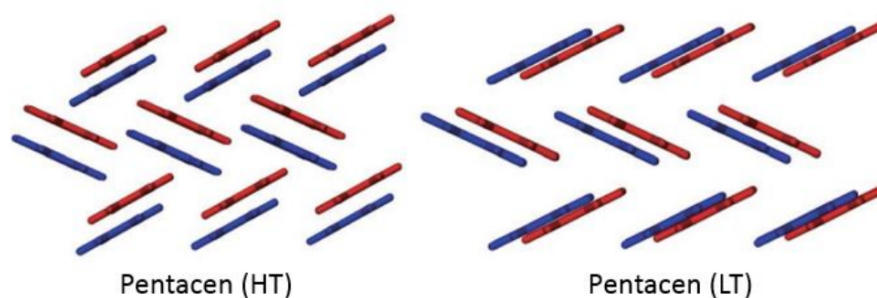
Slika 5.2: (A) Slojevito uređenje molekula u kristalnoj strukturi spoja 1 na sobnoj temperaturi. (B) Valovito uređenje molekula u kristalnoj strukturi spoja 3

Kristali 1,2,3,4,5-tetrabrombenzena (7 na slici (5.1)) prolaze fazni prijelaz iz β u γ na $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fazni prijelaz je popraćen skakanjem. (7) je poznat po formaciji uzdužno spojenih kristala (slika 5.3). Prilikom grijanja jedne strane dolazi do savijanja i odvajanja budući da dolazi do faznog prijelaza samo jedne strane. Smatra se da uzrok faznog prijelaza leži u $Br \cdots Br$ i $C - H \cdots Br$ interakcijama. Fazni prijelaz prati smanjenje kuta između susjednih prstenova. Slično skakanje je uočeno kod superfana (8 na slici (5.1)), ali mehanizam još uvijek nije razjašnjen.



Slika 5.3: (Gore) Spareni igličasti kristali spoja 7 razdvajaju se zbog savijanja uzrokovano faznim prijelazom. (Dolje) Kristalne strukture faze β i faze γ spoja 7

Zabilježena su i dva polimorfa pentacena (9), visoko i niskotemperaturna faza (slika 5.4), ali je analiza strukture visokotemperaturne faze otežana zbog pucanja veza i sublimacije.



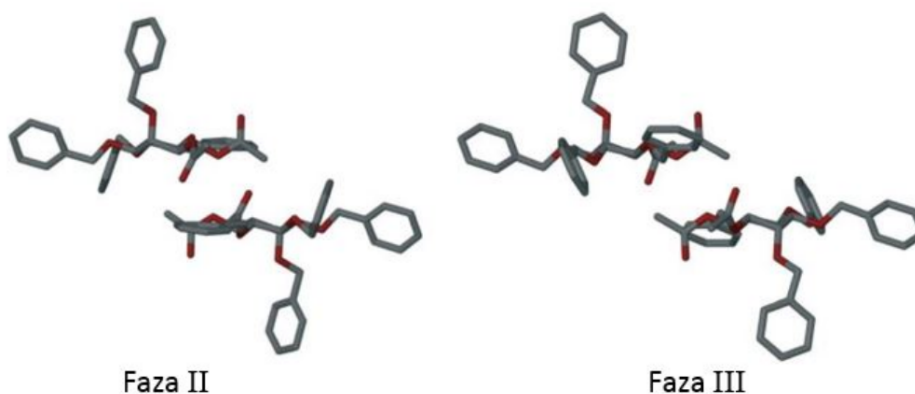
Slika 5.4: Kristalne strukture dva najčešća polimorfa pentacena (9), pentacene-LT koji je stabilan ispod $190^{\circ} C$ i pentacene-HT koji je stabilan iznad $190^{\circ} C$

5.2.2 Klasa II

Obilježje materijala klase II je vezanje slabim vodikovim vezama. U ovu skupinu ubrajamo materijale čije su molekule **2**, **5** i **6** na slici (5.1).

Uočeno je skakanje prilikom grijanja/hlađenja i zabilježena su 3 polimorfa (\pm)-3,4-di-O-acetil-1,2,5,6-tetra-O-benzil-myo-inositola (**2**) čije su faze prikazane na slici (5.5).

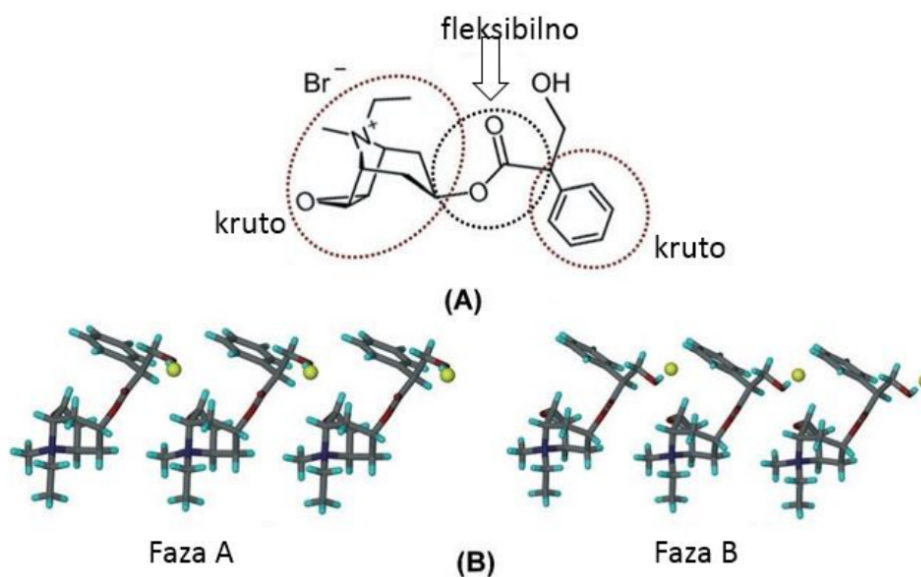
Fazni prijelaz na $70^{\circ} C$ je intenzivan pa kristali odskaču nekoliko centimetara u visinu. Slično ponašanje uočeno je na $40^{\circ} C$ prilikom hlađenja. Javljaju se promjene u duljini, porast od 10%, te ekspanzija i kompresija bridova *a* i *b* za 12%. Mala, ali uočljiva razlika u kristalnoj strukturi polimorfa postoji zbog fleksibilnosti povezane s fenil eter grupom (slika (5.5)).



Slika 5.5: Faza II (na $60^{\circ} C$) i faza III (na $80^{\circ} C$) spoja **2** s malom ali uočljivom razlikom u kristalnoj strukturi.

Analiza oksitrijum bromida (**5**), pokazala je da njegovi kristali mogu skakati, raspasti se ili povećati prilikom grijanja na $45^{\circ} C$. Pritom dolazi do reverzibilne faze pretvorbe u visokotemperaturnu fazu **B**. Unatoč povećanju dviju dimenzija kristala i skraćanju treće, struktura obje faze je slična (slika 5.6).

Termoodskočni efekt na spoju (**6**) dosad još nije razjašnjen niti je određena njegova visokotemperaturna faza.



Slika 5.6: (A) Struktura oksitropijum bromida uz označene fleksibilne i krute dijelove. (B) Mala razlika u molekularnoj konformaciji i kristalnom pakiranju faza A i B

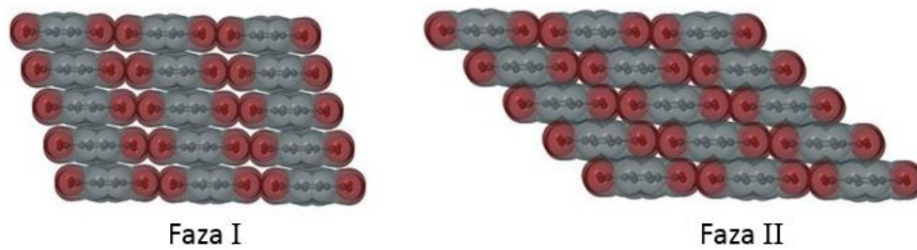
5.2.3 Klasa III

Molekule koje tvore spojeve klase III imaju jake vodikove veze koje mogu dovesti do formiranja dugačkih lanaca. Molekule **4**, **10** i **11** spadaju u tu kategoriju.

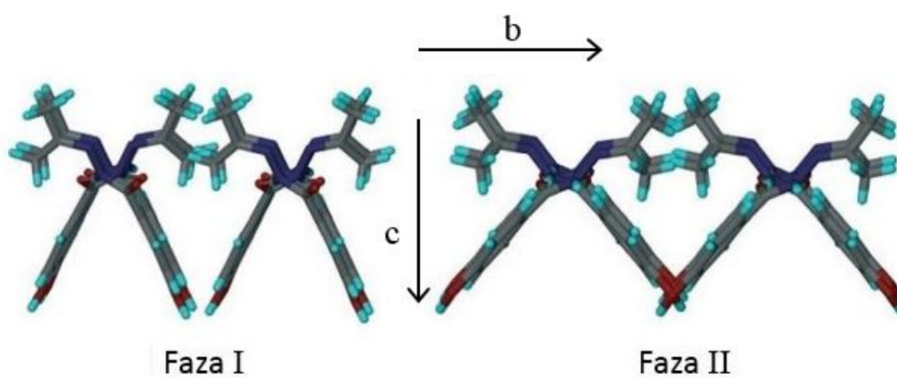
Tereftalična kiselina (**4**) je trimorfna. Kada se kristali faze II zagrijavaju u temperaturnom području od 75 do 100 °C, dolazi do morfološke promjene iz rompske (faza II) u pravokutnu (faza I). Ta promjena je popraćena skakanjem kristala i reverzibilna je pri hlađenju na 30 °C, ali je potreban mehanički podražaj. Fazni prijelaz je popraćen anizotropnom kompresijom jedinične ćelije u dva smjera i ekspanzijom u trećem. Kristalna struktura se sastoji od dugačkih lanaca dimera karboksilnih kiselina. Prilikom faznog prijelaza iz faze II u fazu I, dolazi do međusobnog proklizavanja lanaca, ali sami lanci ostaju nepromijenjeni (slika (5.7)).

Spoj (**11**) ima 3 polimorfna oblika. Zabilježeni su ireverzibilni prijelaz iz faze I u II i reverzibilni iz faze II u III. Prvi prijelaz se događa na 147 °C i pritom dolazi do intenzivne rotacije i skakanja do visine od jednog metra nakon čega kristal puca. Jedinična ćelija ima kompresiju u 2 smjera i ekspanziju u trećem (slika 5.8). Pretpostavlja se da nagla kompresija polarne osi dovodi do termoodskočnog efekta. Oba polimorfa sadrže veliki niz $N - H \cdots O$ i $O - H \cdots N$ lanaca.

Termoodskočni efekt primijećen na piroglutaminskoj kiselini (**10**) još nije razjašnjen.



Slika 5.7: Relativni raspored lanaca u fazama I i II spoja 4



Slika 5.8: Ekspanzija duž brida b prilikom faznog prijelaza iz faze I u fazu II

6 Eksperiment i rezultati

Uzorak L-piroglutaminske kiseline koji je istraživan u okviru ovog diplomskog rada komercijalno je dobiven. U analizi termoodskočnog efekta u ovom sustavu korištene su dvije osnovne eksperimentalne metode: optička mikroskopija s grijačem pločom koja je korištena za vizualno opažanje efekta i *in-situ* rendgenska difrakcija pomoću koje je određena struktura istraživanog materijala pri određenim temperaturama.

Kod optičke mikroskopije korišten je polarizacijski mikroskop Nikon Eclipse LV 150NL koji je povezan s Tinkham THMS600 grijačem pločom koja omogućava kontrolirano grijanje/hlađenje uzoraka uz istovremeno slikanje, odnosno snimanje videa. Ova metoda je iznimno pogodna za proučavanje termoodskočnog efekta budući da nam omogućava izravno snimanje promjena makroskopskih dimenzija i skakanja kristala, što je vizualno vrlo impresivna pojava. Uzorci su grijani/hlađeni različitim brzinama (1 K/min – 10 K/min), ali nije opažen utjecaj brzine na ponašanje kristala.

Za difrakcijska mjerenja korišten je rendgenski difraktometar za polikristalne uzorke Philips PW1860 u Bragg-Bretano geometriji. Uzorci su snimani u kutnom području $10 - 40^\circ$, korak snimanja je bio 0.02° , a duljina snimanja je 1 s/koraku. Uzorci su grijani brzinom od 10 K/min i pri svakoj temperaturi su stabilizirani 5 minuta. Nakon stabilizacije uzorci se nalaze u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja Fizičkog odsjeka PMF-a, Zagreb.

6.1 Termoodskočni efekt u kristalima piroglutaminske kiseline

Pri zagrijavanju kristala L-piroglutaminske kiseline pri temperaturi od $\approx 66^\circ\text{C}$ dolazi do faznog prijelaza iz faze α u fazu β . Tijekom fazne pretvorbe dolazi do termoodskočnog efekta. Kristali skaču sa grijaće površine. Za razliku od ostalih termoodskočnih i fotooodskočnih materijala, čiji kristali se često raspadnu ili eksplodiraju prilikom skakanja, većina kristala piroglutaminske kiseline (PGA) su otporniji. Uzastopnim grijanjem i hlađenjem može ih se vinuti u zrak više puta bez očitog raspada strukture ili gubitka prozirnosti. Isti efekt opaža se prilikom hlađenja, uz neznatnu temperaturnu histerezu, gdje kristali skaču pri temperaturi od $\approx 55^\circ\text{C}$ i vraćaju se iz faze β u fazu α .

Istraživanja već rađena na PGA pokazala su da kristali skaču pri faznim prijelazima prikazanim u tablici (6.1). Mikroskopija s grijačem pločom (eng. hot-stage microscopy) otkriva da kiralni kristali piroglutaminske kiseline skaču tijekom grijanja, ali i kada ih hladimo na niske temperaturu. Pritom se odvija fazni prijelaz $\alpha' \leftarrow \alpha$. Za razliku od skoka prilikom grijanja u ovom slučaju je termoodskočni efekt slabiji i ireverzibilan. Hlađeni kristali postaju neprozirni i brzo se raspadaju. Za potrebe ovog rada proučavani su fazni prijelazi na temperaturama $\approx 66^\circ\text{C}$ i $\approx 55^\circ\text{C}$, odnosno prilikom grijanja i hlađenja (prijelaz $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$), u tablici označeni ružičstom bojom.

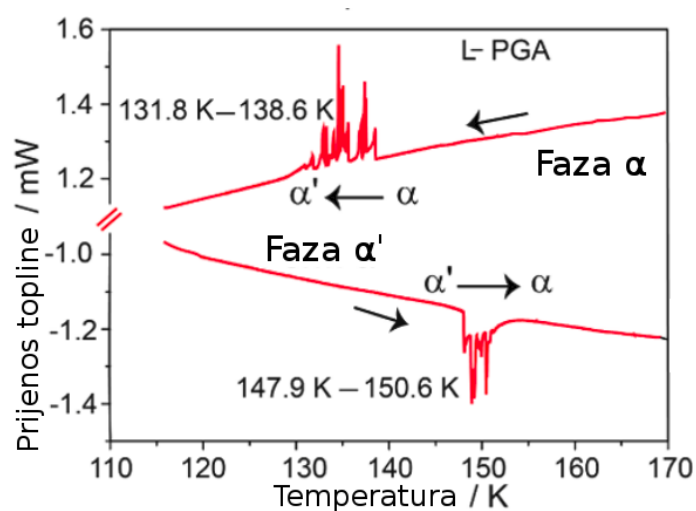
| L-PGA | fazni prijelaz | temperatura/ K | D-PGA | fazni prijelaz | temperatura/ K |
|-------|------------------------------|------------------------|-------|------------------------------|------------------------|
| | $\alpha \rightarrow \beta$ | ≈ 339 grijanje | | $\alpha \rightarrow \beta$ | ≈ 337 grijanje |
| | $\beta \rightarrow \alpha$ | ≈ 328 hlađenje | | $\beta \rightarrow \alpha$ | ≈ 327 hlađenje |
| | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | ≈ 135 hlađenje | | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | ≈ 135 hlađenje |
| | $\alpha' \rightarrow \alpha$ | ≈ 149 grijanje | | $\alpha' \rightarrow \alpha$ | ≈ 148 grijanje |

Tablica 6.1: Temperature faznih prijelaza kristala L-PGA i D-PGA. Ružičastom bojom je istaknut prijelaz proučavan u ovom radu.

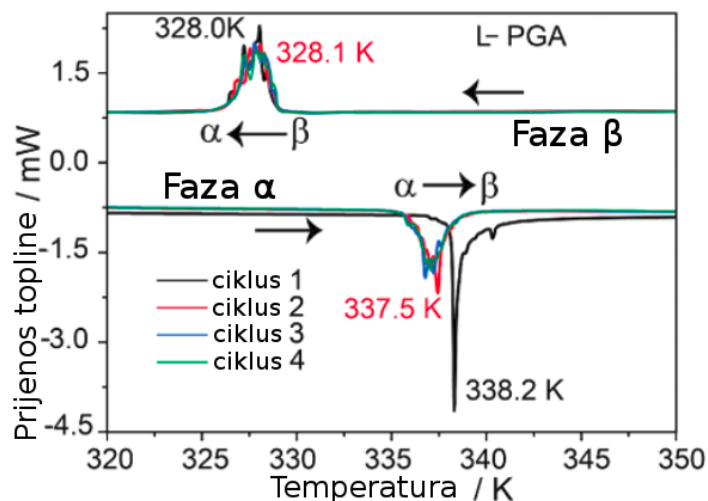
Zagrijani kristali L-piroglutaminske kiseline uvijek skaču kada su postavljeni svojim $(\bar{1}02)/(10\bar{2})$, $(\bar{1}0\bar{2})/(102)$, ili (001) ravninama na grijanu površinu. Nije opaženo skakanje kristala pri prijelazu $\alpha \rightarrow \beta$ kada su kristali bili postavljeni tako da ravnina (010) leži na grijaču, ali su skakali tijekom povratnog faznog prijelaza, $\alpha \leftarrow \beta$. Pregled visokobrzinskih snimaka termoodskočnog efekta pokazuje da se kretanje kristala događalo u obliku skakaknja, vrtnje, kotrljanja ili klizanja. U većini slučajeva kristali su snažno skočili već u prvom koraku. U sljedećim koracima mehanički efekti postali su blaži, ali se skakanje nastavilo opažati, a kristali su ostali strukturno nepromijenjeni u odnosu na protekle pokuse.

6.2 Temperaturni profil termoodskočnog efekta

Oba fazna prijelaza, $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha' \leftarrow \alpha$ su reverzibilni i imaju pilasti graf (slika (5.1) i (5.2)) u diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetriji karakterističan za fazne prijelaze koji se odvijaju grupnim pomakom fronte atoma slično martenzitskim prijelazima.



Slika 6.1: Graf prijenosa topline pri visokotemperaturnim i niskotemperaturnim faznim prijelazima L-PGA dobiven diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Na slici je vidljivo niskotemperaturno hlađenje ($\alpha \rightarrow \alpha'$ gornja krivulja) i grijanje ($\alpha' \rightarrow \alpha$ donja krivulja).

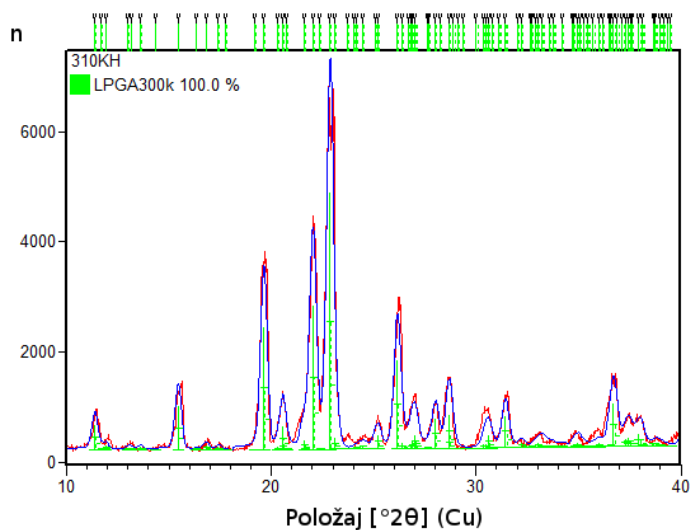


Slika 6.2: Graf prijenosa topline pri visokotemperaturnim i niskotemperaturnim faznim prijelazima L-PGA dobiven diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Na slici je vidljivo visokotemperaturno hlađenje ($\beta \rightarrow \alpha$ gornja krivulja) i grijanje ($\alpha \rightarrow \beta$ donja krivulja).

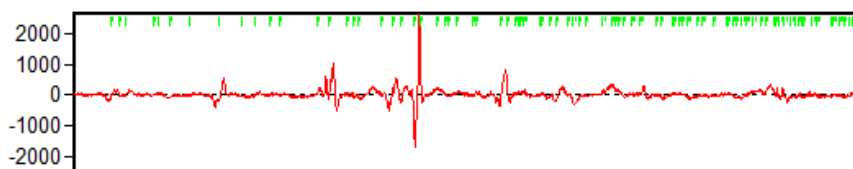
U prvom ciklusu grijanja, opaža se endotermni proces $\alpha \rightarrow \beta$ na $337 - 338 \text{ K}$. U slijedećim ciklusima temperatura prijelaza se smanjila na $335 - 336 \text{ K}$, a kristali su nastavili skakati pri čemu im je struktura ostala sačuvana.

Prilikom hlađenja na nisku temperaturu, prozirni bezbojni kristali skaču, ali su nepovratno izgubili translucenciju sa vidljivim promjenama na površinskoj morfologiji.

6.3 Određivanje kristalne strukture polimorfnih faza

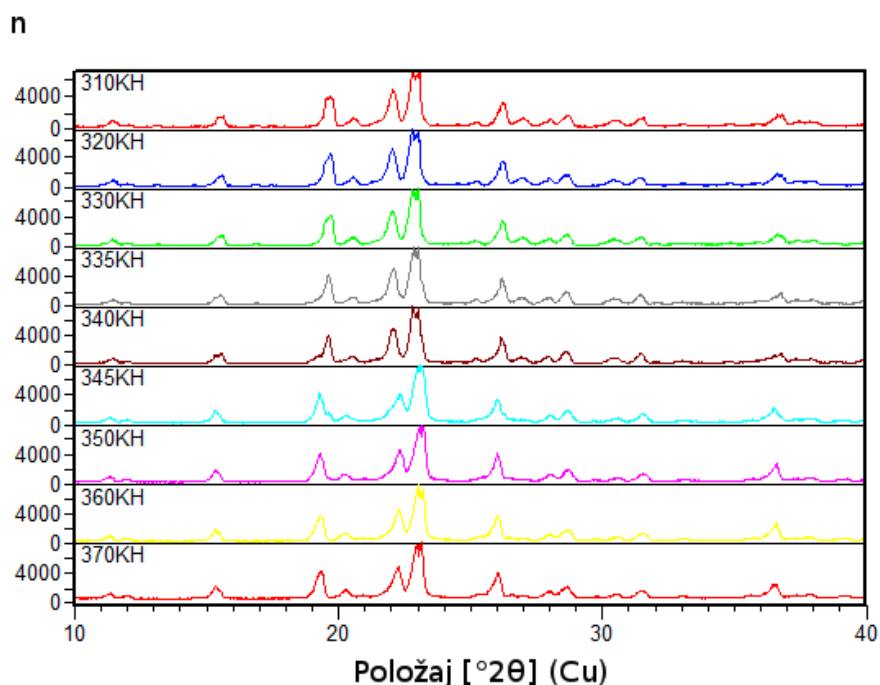


Slika 6.3: Utočnjena difrakcijska slika L-PGA na 310 K. Crvena krivulja predstavlja graf dobiven iz mjerenih podataka, a plava predstavlja utočnjenu difrakcijsku sliku.



Slika 6.4: Razlika između eksperimentalnih mjerenja i utočnjavanja difrakcijske krivulje L-PGA na temperaturi od 310 K. Najveće razlike između podataka dobivenih eksperimentalno i utočnjenog grada su na najvišem maksimumu.

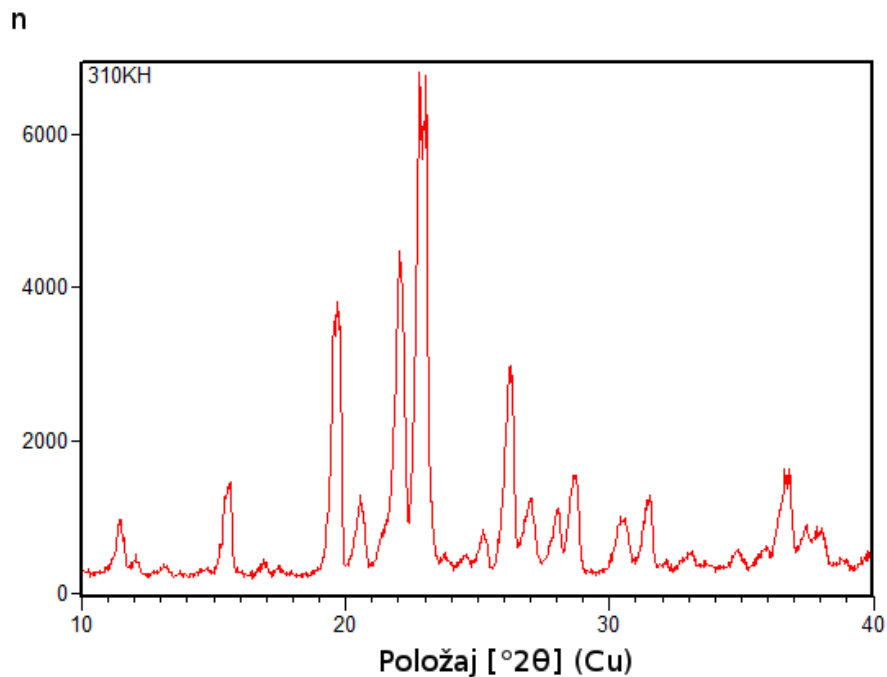
Rendgenskom difrakcijom u okolini temperatura faznog prijelaza (mjerenja od 310 K do 370 K vidljiva na slici (6.5)) smo pokušali odrediti promjene parametara ćelije kristala L-PGA i rasvijetliti zašto nastaje burna reakcija skoka cijelog kristala.



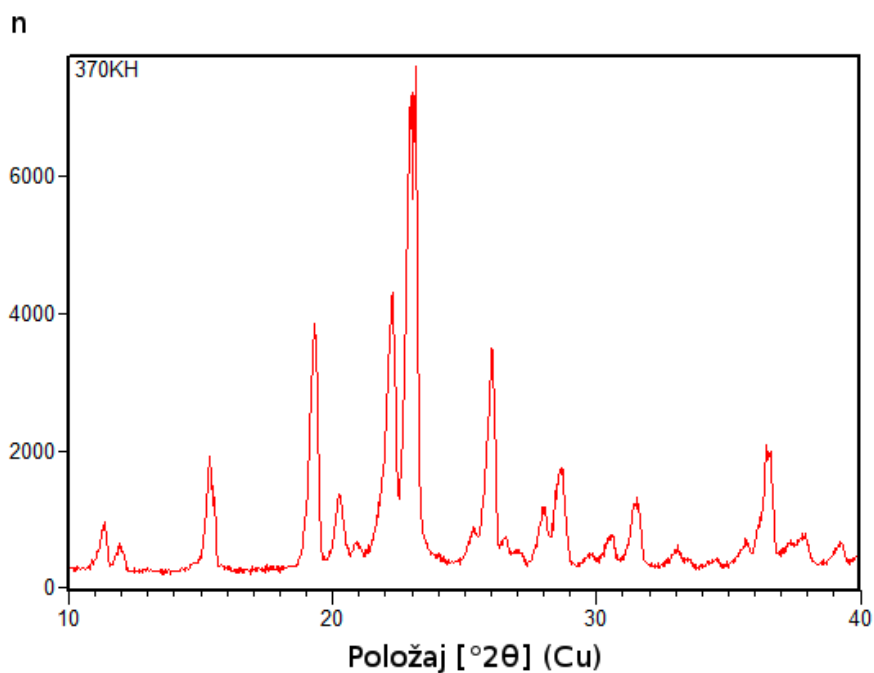
Slika 6.5: Usporedba difrakcijskih slika na svim mjerenim temperaturama u ovom radu.

Na slikama (6.8) i (6.9) se može vidjeti dio difrakcijske slike za četiri temperature u okolini faznog prijelaza. Na slici (6.8) je dio grafa koji jasno ukazuje na nestajanje maksimuma (200) niskotemperaturne faze α (19.5°) i pojavljivanje maksimuma (020) faze β (19.23°) prije (crvena linija), na početku (plava), pred kraj (zelena) i na kraju (siva) faznog prijelaza. Ovakva izmjena difrakcijske slike upozorava na značajne promjene u unutarnjoj strukturi kristala. Ovakav prikaz predstavlja izvrstan način za praćenje faznih pretvorbi. Crvena linija pokazuje postojanje faze α , siva pokazuje postojanje faze β , a plava i zelena pokazuju većinski udio α ili β faze.

Kristalne strukture faza α i β poznate su iz literature: obje asimetrične jedinice su ortrompske s tim da ispod temperature prijelaza postoje tri nezavisne molekule



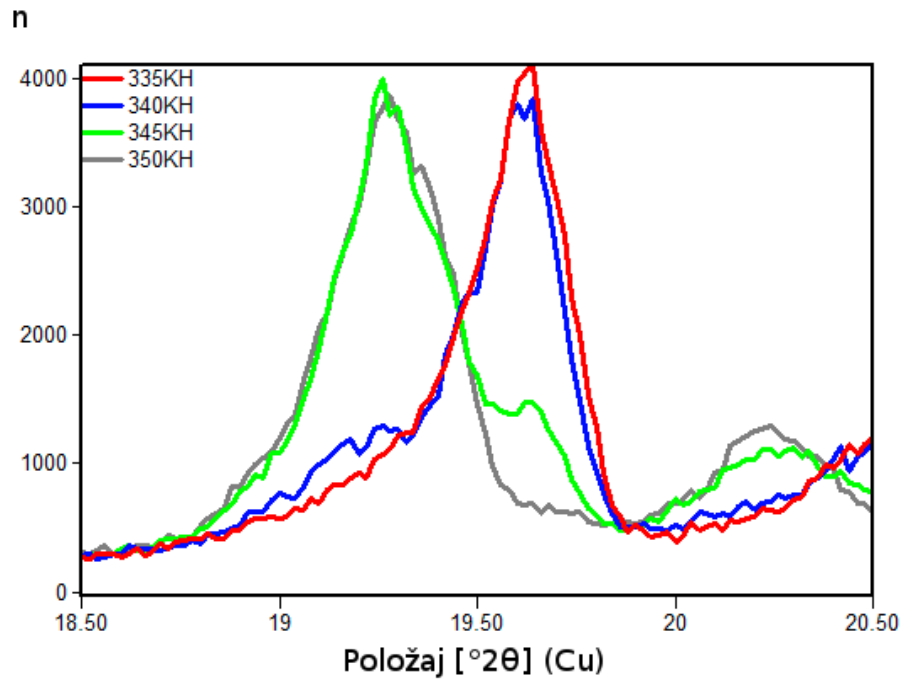
Slika 6.6: Difrakcijska slika na sobnoj temperaturi - faza α .



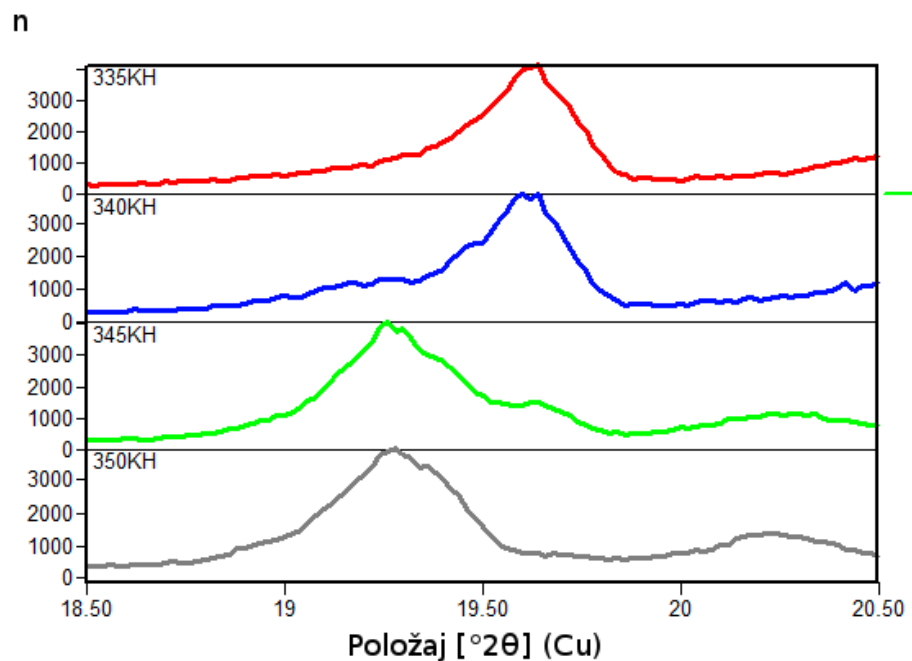
Slika 6.7: Difrakcijska slika na temperaturi od 370 K - faza β .

piroglutaminske kiseline u ćeliji, dok nakon prijelaza postoji jedna (zarotirana za 90 stupnjeva oko brida c - ovo upućuje na to da brid a faze α odgovara bridu b faze β) (vidi sliku (6.10)).

Tijekom visokotemperaturnog prijelaza $\alpha \rightarrow \beta$, bridovi a i b se izmjenjuju. Brid a se produlji za +1.75%, a brid c se produlji za 0.42%, što je vidljivo na slikama (6.11)

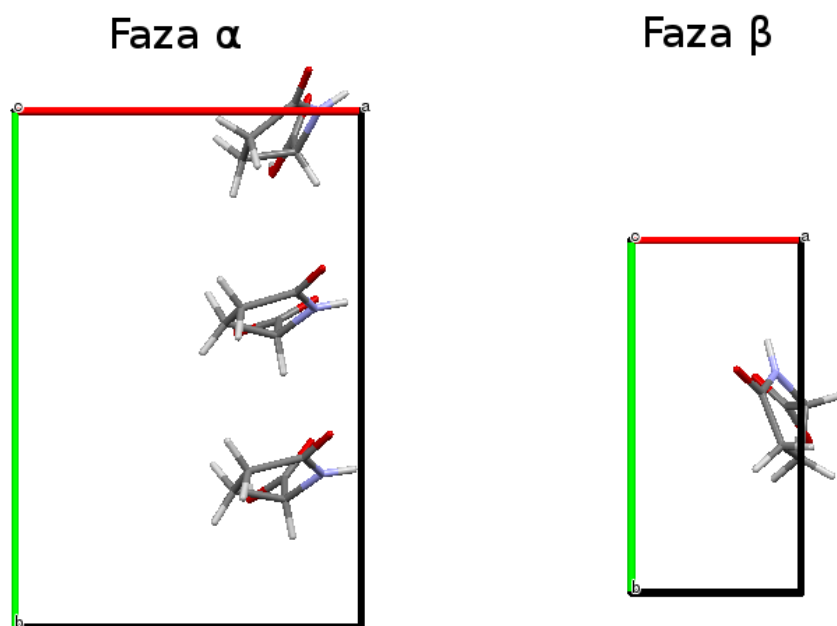


Slika 6.8: Difrakcijska slika na temperaturama 335 K, 340 K, 345 K i 350 K oko faznog prijelaza $\alpha \rightarrow \beta$. Vide se dva maksimuma, (200) od α faze (na $\approx 19.5^\circ$) i (020) od β faze (na $\approx 19.23^\circ$).

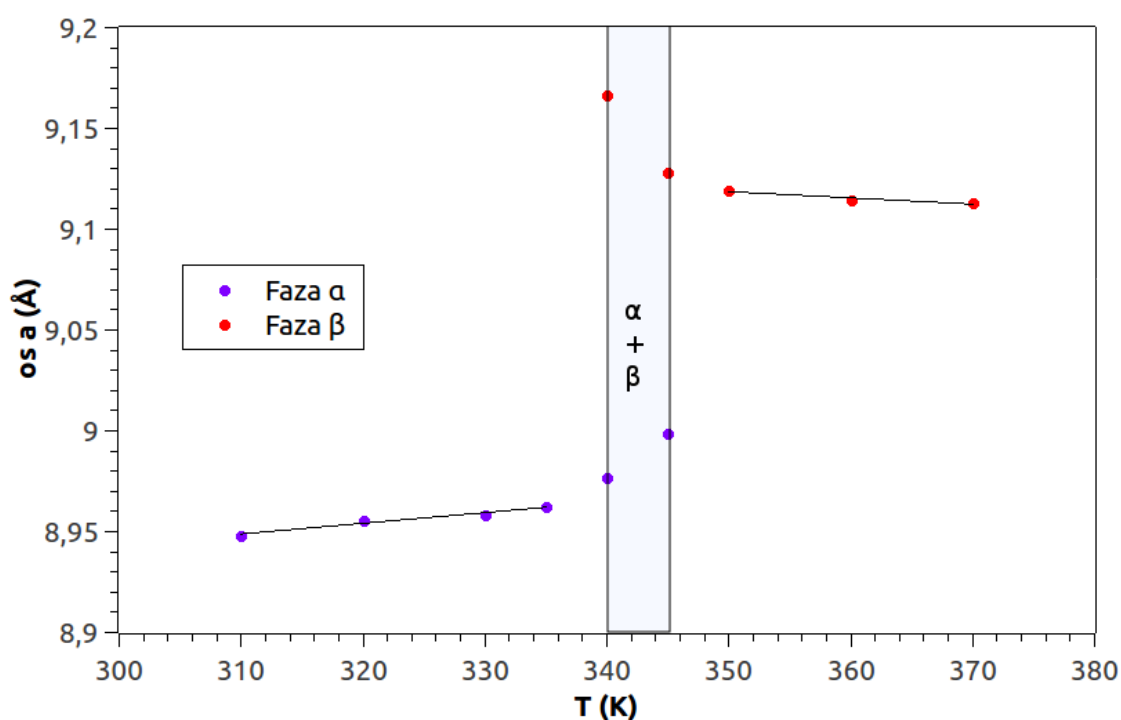


Slika 6.9: Usporedba difrakcijske slike na temperaturama 335 K, 340 K, 345 K i 350 K oko faznog prijelaza $\alpha \rightarrow \beta$.

i (6.13). Brid b , koja odgovara $1/3$ originalnog brida skrati se za -1.67% , što je prikazano na slici (6.12). Linearna regresija varijabli nije rađena za temperaturno područje u kojem postoje obje faze, α i β .

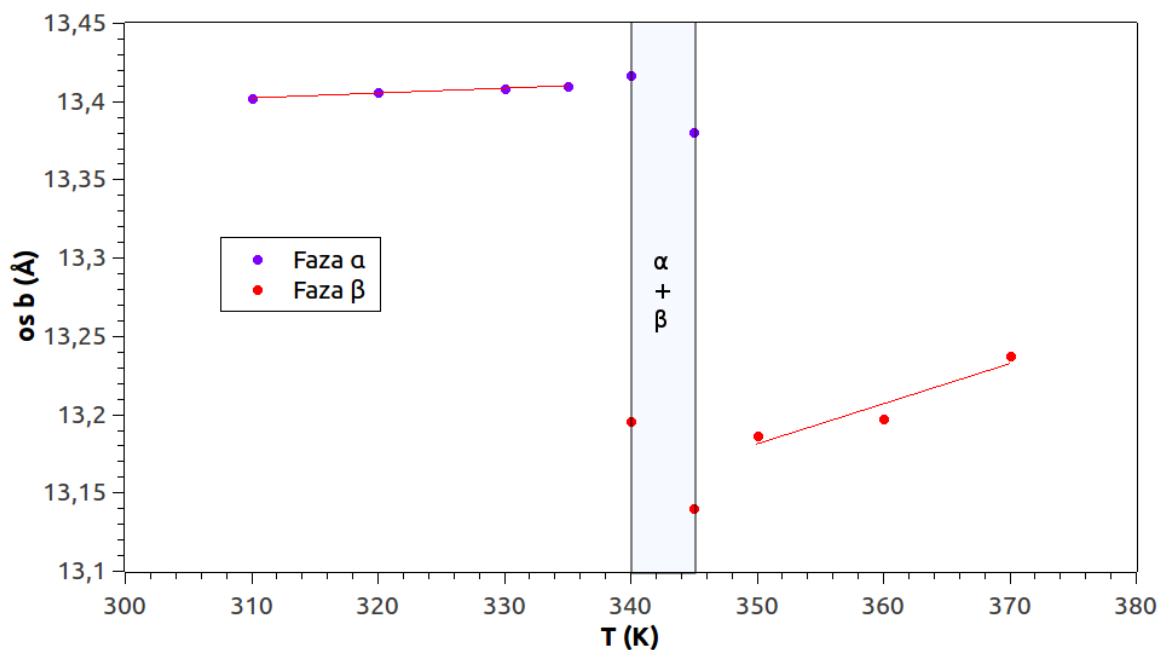


Slika 6.10: Asimetrična jedinica za faze α i β , s naznačenim bridovima, gledano u smjeru brida c . Tri su različite L-PGA molekule u asimetričnoj jedinici faze α i α' , a samo jedna u fazi β .

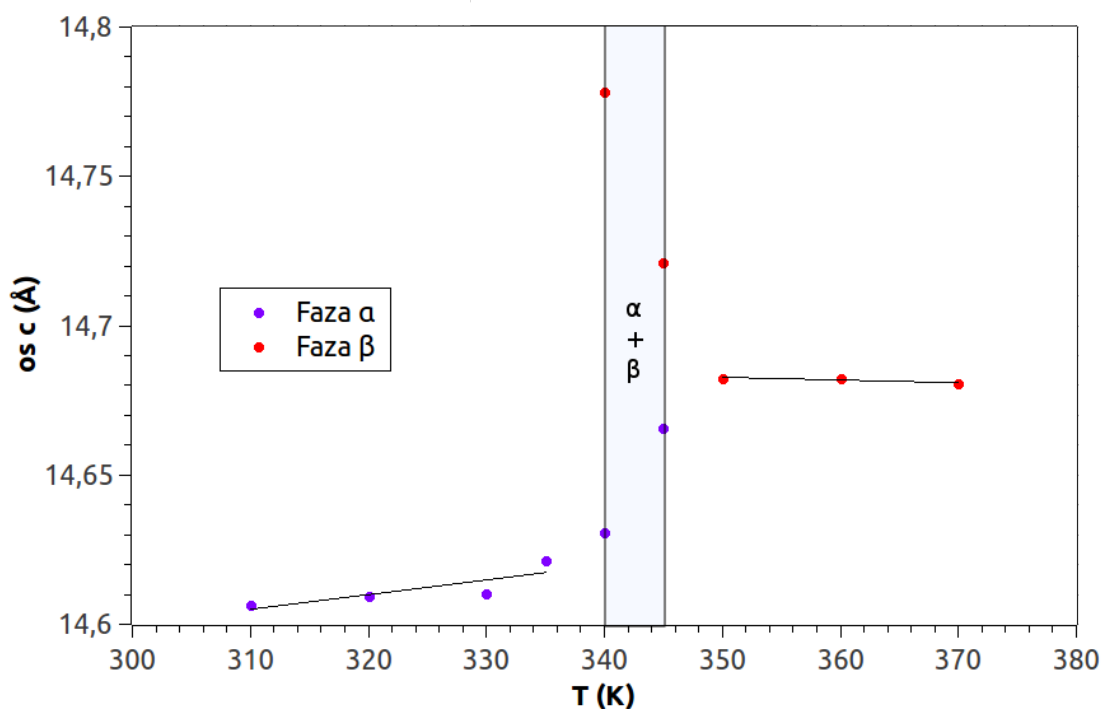


Slika 6.11: Ovisnost duljine brida jedinične ćelije a , faza α i β , o temperaturi. Na slici su naznačeni i pravci linearne regresije

Jedinična ćelija tijekom prijelaza $\alpha \rightarrow \beta$ povećava se $\sim +0.47\%$, što je u skladu sa prijašnjim zaključkom da termoodskočni efekt ne zahtijeva nužno velike promjene



Slika 6.12: Ovisnost duljine brida jedinične ćelije b , faza α i β , o temperaturi. Na slici su naznačeni i pravci linearne regresije



Slika 6.13: Ovisnost duljine brida jedinične ćelije c , faza α i β , o temperaturi. Na slici su naznačeni i pravci linearne regresije

volumena.

Prvotne informacije o temperaturnom ponašanju jedinične ćelije dobivene su rend-

genskom difrakcijom u polikristalu. Faza α pokazuje termalnu ekspanziju puno veću od uobičajene duž bridova a i c , ($\alpha_a = 6.37 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ i $\alpha_c = 4.08 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, i prilično veliku termalnu ekspanziju duž brida b , ($\alpha_b = 2.41 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (uobičajene vrijednosti linearnih koeficijenata termalne ekspanzije su $0 - 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Volumni koeficijent termalne ekspanzije, α_V je $\alpha_V = 1.29 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Faza β tijekom termalne ekspanzije pokazuje netipično ponašanje. Dva brida, a i c , pokazuju negativnu termalnu ekspanziju tj. skraćuju se, ($\beta_a = -3.39 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ i $\beta_c = -6.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), a brid b pokazuje iznimno veliku ekspanziju, ($\beta_b = 19.44 \cdot 10^{-5} K^{-1}$). Skraćenje bridova a i c te produljenje brida b daju pozitivan volumni koeficijent termalne ekspanzije α_V , $\alpha_V = 1.54 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Negativna ekspanzija na dva brida je iznimno rijetko opažen slučaj u istraživanju materijala.

Interpretacijom podataka dolazimo do sljedećeg zaključka. Parametar a ima slično ponašanje kao c , tj. pozitivnu termalnu ekspanziju prije faznog prijelaza, pozitivan fazni skok, potom negativnu termalnu ekspanziju. Ovo znači da imamo biaksijalnu kontrakciju bridova u fazi β što je iznimno rijetka pojava i zajedno sa podacima o velikoj termalnoj ekspanziji brida b , nakon faznog pada, u fazi β , nas navodi da bi u takvom ponašanju mogao ležati odgovor na pitanje odakle tako snažan mehanički odaziv kristala. Uslijed termičke ekspanzije dolazi do generiranja deformacije kristalne rešetke koje se relaksiraju u trenutku fazne pretvorbe unutarnjeg rasporeda molekula i izazivaju promjenu duljine bridova.

7 Zaključak

Termoodskočni efekt je rijetko uočen fenomen. Nekad je bio samo zanimljivost, a u današnje vrijeme počinje otkrivati bogatu i uzbudljivu kemiju kristala, nova svojstva i potencijal molekulnih kristala. Nekoliko nedavno proučenih termoodskočnih materijala imaju termoodskočni efekt u suglasnosti s izometrijskim (očuvana prostorna grupa) faznim prijelazom prvog reda bez difuzije koji podsjeća na prijelaze uočene kod neorganskih martenzita. Promjena volumena, povezana s faznim prijelazom, je mala, ali anizotropna. Prostorno napredovanje fazne fronte termoodskočnih materijala je mnogo brže nego kod ostalih materijala. Procjena nanoindentacije pokazala je neuobičajeno veliku mekoću takvih materijala. Vjeruje se da je mekoća ključna za susceptibilnost velikom unutarnjem naprezanju sa odgođenom promjenom faze, do točke okidanja prijelaza (npr. položaja sa defektom rešetke ili u kutovima). Nakon okidanja promjena faze napreduje veoma brzo i širi se čitavim kristalom.

U ovom radu proučavan je strukturno-kinematički odnos termoodskočnog materijala L-PGA. Ovaj organski materijal je poseban zbog ovih razloga: kristali obje kiralne forme pokazuju termoodskočni efekt tijekom hlađenja i grijanja, a efekt se događa uz zadržavanje neoštećene kristalne strukture tijekom visokotemperaturnog faznog prijelaza (čak i nakon ponavljanja ciklusa više puta). Niskotemperaturni fazni prijelaz je popraćen neposrednim raspadom strukture [8].

Uočena je termalna ekspanzija neobičnih svojstava, ali tipična za materijale koji mogu prolaziti kroz termoodskočni efekt. Faza α pokazuje termalnu ekspanziju duž bridova a i c veću nego što je uobičajeno i znatnu termalnu ekspanziju duž brida b . U fazi β , pak, bridovi a i c pokazuju negativnu termalnu ekspanziju, a brid b pokazuje iznimno veliku termalnu ekspanziju. Sličnosti termalnog ponašanja L-PGA, organske molekule, i paladijevog kompleksa [9] ukazuju na jaku anizotropnu distorziju strukture prije termoodskočnog faznog prijelaza. Ovaj rezultat ukazuje na to da se u potrazi za drugim termoodskočnim materijalima treba usredotočiti na meke materijale, lišene trodimenzionalnih vodikovih veza, koji pokazuju jaku pozitivnu i/ili negativnu termalnu ekspanziju te prolaze fazne prijelaze pri hlađenju ili grijanju. Nedavni napredak u primjeni analize nanoindentacijom je omogućio nove uvide u mehanička svojstva molekulnih kristala i obećava nov put u otkrivanju termoodskočnih krutina.

8 Metodički dio - Fazni prijelazi

Škola: Gimnazija

Razred: 1.

Broj sati: 2

OBLICI RADA

1. Frontalni rad
2. Individualni rad
3. Rad u skupinama
- 4- Rad u parovima

NASTAVNE METODE

1. Demonstracija pokusa
2. Izvođenje pokusa /mjerjenja u skupinama
3. Metoda razgovora - usmjerena rasprava
4. Kooperativno rješavanje zadataka u skupinama
5. Konceptualna pitanja s karticama
6. Metoda pisanja /crtanja
7. Metoda usmenog izlaganja
8. Učenički projekti/ seminari

8.1 Ishodi učenja

Očekivani ishodi učenja

OBRAZOVNI (kognitivni, spoznajni - što će učenici znati/moći napraviti nakon sata)

- opisati fazni prijelaz
- predvidjeti rezultate pokusa u vezi faznih prijelaza
- prepoznati fazne prijelaze
- opisati razlike između pojedinih faznih prijelaza
- prepoznati dijelove grafa na dijagramu faznih prijelaza
- opisati fazni prijelaz krutina - krutina

FUNKCIONALNI (psihomotorni, djelatni - koje će sposobnosti učenici razvijati na satu)

- razvijati sposobnost logičkog mišljenja i zaključivanja
- razvijati sposobnost verbalnog izražavanja

- razvijati sposobnosti promatranja i iskazivanja opažanja
ODGOJNI (afektivni, doživljajni - koje će odgojne vrijednosti učenici usvajati tijekom sata)

- slobodno i argumentirano izražavati vlastito mišljenje
- razvijati demokratičnost i toleranciju prema tuđim mišljenjima
- poticati radoznalost i motivaciju za učenje
- poticati sistematičnost u radu i razmišljanju

8.2 Fazni prijelazi

8.2.1 Uvod

Termodinamička faza ili faza tvari je skup stanja makroskopskog sustava s homogenim kemijskim sastavom i fizičkim svojstvima (npr. gustoća, kristalna struktura, indeks loma itd.). Najpoznatije faze su agregatna stanja tvari:

- krutina
- kapljevina (tekućina)
- plin

U faze također ubrajamo i plazmu, Bose-Einsteinov kondenzat, fermionski kondenzat te paramagnetsku i feromagnetsku fazu magnetskih tvari. Promjena faze (termodinamičkog) sustava naziva se fazni prijelaz.

8.2.2 Fazni prijelazi

Fazni prijelazi su promjene stanja pojedine faze (elementarne, spoja, eutektičke smjese, peritektskog spoja i slično) pri promjeni temperature. Razlikujemo fazne prijelaze I. vrste, kod kojih su u stanju ravnoteže slobodne entalpije u obje faze jednake po vrijednosti, ali se pritom entropija i volumen skokovito mijenjaju, i fazne prijelaze II. vrste, kod kojih se u stanju ravnoteže ne mijenjaju ni entalpija, ni entropija, ni volumen. U fazne prijelaze I. vrste spadaju na primjer taljenje, isparavanje i sublimacija, a u fazne prijelaze II. vrste prijelazi kod kojih tvari gube feromagnetska svojstva (Curieva temperatura), pojava supravodljivosti, procesi razlaganja i stvaranja međumetalnih spojeva u čvrstoj fazi itd.

8.2.3 Agregatna stanja

Agregatno stanje je stanje tvari opisano kvalitativnim svojstvima koja ovise o temperaturi i tlaku. Agregatno stanje je stanje mnoštva molekula neke tvari. Na prvi pogled postoje 3 osnovna stanja u kojima se tvari pojavljuju: čvrsto (volumen i oblik gotovo stalni), tekuće (volumen stalan, bez određenog oblika) i plinovito (popunjava

volumen posude u kojoj se nalazi). Većina tvari se, ovisno o uvjetima, može pojavljivati u svim trima stanjima. Tako voda, ovisno o tlaku i temperaturi, može biti, pored tekućega, i u čvrstom (led) i u plinovitom stanju (para).

S mikroskopskog stajališta agregatna stanja se mogu razlikovati prema uređenosti atoma odnosno molekula. Plinovito stanje odlikuje odsutnost bilo kakva reda dok kod kristala postoji uređenost dugog dosega. Tekućine predstavljaju stanje između plinovitoga i kristaliničnoga; uređenost je ograničena dosega. Amorfne tvari (na primjer staklo), iako čvrste, imaju uređenost kratka dosega pa se mogu smatrati pothlađenim tekućinama odnosno tekućinama s vrlo velikom viskoznošću. Stanje označeno kao tekući kristal ima neke značajke kristala a neke tekućina, ali općenito ima posebna svojstva. Često se kao četvrto stanje promatra plazma (električki vodljivo sredstvo koje se sastoji od ioniziranih čestica). U posljednje se doba naku-pine (grozdovi) atoma ili molekula, smatraju posebnim stanjem tvari, budući da se ponašaju različito i od krutih tijela i od pojedinačnih atoma ili molekula. Promjena agregatnih stanja ovisi isto tako o veličini čestica i jačini privlačnih sila.

8.2.4 Fazni dijagram

Fazni dijagram ili dijagram stanja je grafički prikaz iskustvom (empirijski) određenih ili jednadžbama stanja opisanih veza među parametrima stanja nekoga termodinamičkog sustava u koordinatnom sustavu koji pokazuje kako se mijenjaju svojstva sustava pri promjenama temperature, volumena i tlaka, a posebno pri prijelazima iz jednoga agregatnoga stanja u drugo, odnosno pri pretvorbama između različitih kristalnih faza. To mogu biti na primjer jednokomponentni sustavi kod kojih su prikazane ravnoteže čvrste, tekuće i plinske faze, smjese dviju ili više kovina, smjese i spojevi dvaju ili više elemenata i tako dalje. Fazni dijagram je pojam koji se rabi u fizikalnoj kemiji, mineralogiji i znanosti o materijalima, a označava tip grafa koji pokazuje ravnotežna stanja među termodinamički različitim fazama.

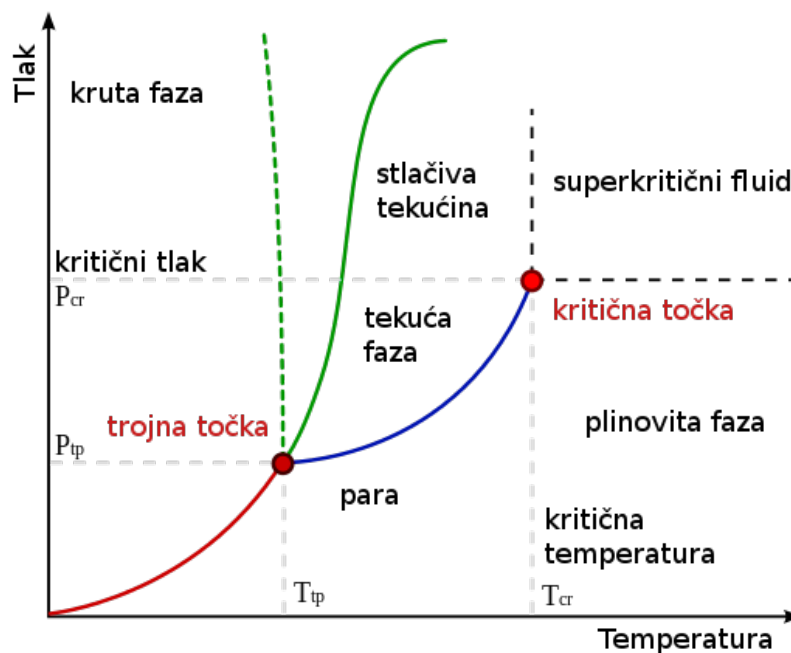
8.2.5 Dijagrami tlaka i temperature

Najjednostavniji fazni dijagrami su dijagrami tlaka i temperature neke jednostavne tvari kao što je voda. Osi odgovaraju tlaku i temperaturi. Fazni dijagram pokazuje, u poljima tlaka i temperature, ravnotežne linije ili granice faza između tri faze: krute, tekuće i plinovite. Oznake na faznom dijagramu pokazuju točke gdje slobodna energija nije analitička. Otvoreni prostori, gdje je slobodna energija analitička funkcija, odgovaraju fazama. Faze su razdvojene linijama neanalitičnosti, gdje se pojavljuje fazni prijelaz, zbog čega se nazivaju granicama faza. Na dijagramu, granica između tekuće i plinovite faze ne nastavlja se u beskonačnost, nego se prekida u točki koja se naziva kritična točka. To odražava činjenicu da se na ekstremno visokim temperaturama i tlakovima tekuća i plinovita faza ne mogu razlikovati. Tu fazu nazivamo superkritični fluid. Za vodu kritična točka nalazi se na 647 K i oko 22.064 MPa.

Postojanje kritične točke tekućine i plina otkriva neznačajnu dvoznačnost u gornjoj definiciji. Kada se ide od tekuće prema plinovitoj fazi, obično se prijeđe fazna granica, ali moguće je odabrati put koji nikad ne prelazi granicu idući ravno do kritične točke. Na taj način, tekuća i plinovita faza mogu se kontinuirano miješati jedna s drugom. No, nemoguće je da granica krute i tekuće faze završi u kritičnoj točki na isti način kao ona od tekuće i plinovite, zato što kruta i tekuća faza imaju različitu simetriju.

Zanimljivo je da granice između krutih i tekućih faza u faznim dijagramima većine krutih tvari imaju pozitivan nagib, zbog toga što krute faze imaju veću gustoću od tekućih, pa se s povišenjem tlaka povećava temperatura tališta. To nije slučaj kod vode, gdje granica između krutog i tekućeg stanja ima negativan nagib, a uzrok tomu je anomalija vode.

Za fazni dijagram s temperaturom na vertikalnoj osi, solidus je linija ispod koje je tvar stabilna u krutom stanju. Likvidus je linija iznad koje je tvar stabilna u tekućem stanju. Može postojati praznina između solidusa i likvidusa, unutar koje se tvari nalaze u smjesi krutih kristala i taljevine.



Slika 8.1: Dijagram faznih prijelaza

Ravnotežne linije ili granice faza upućuju na linije koje označuju prijelaz između faza.

- Talište je temperatura pri kojoj neka tvar prelazi iz čvrstoga u tekuće agregatno stanje. Ovisi o tlaku, ali se u tablicama za pojedine tvari obično navode vrijednosti tališta kod normiranog atmosferskoga tlaka (101325 Pa). Pod većim tlakom talište se snižuje, a pod manjim povisuje. Talište slitina i čvrstih otopina redovito je niže od tališta pojedinih komponenata.

Kemijski element s najvišom temperaturom tališta koja iznosi 3695 K ($3422\text{ }^{\circ}\text{C}$) je volfram. S druge strane ljestvice je helij koji se pri normalnom tlaku ne skrućuje čak ni na apsolutnoj nuli.

- Ledište ili krutište je temperatura pri kojoj neka tvar prelazi iz tekućega u čvrsto agregatno stanje. Ovisi o tlaku, ali se u tablicama za pojedine tvari obično navode vrijednosti ledišta kod normiranog atmosferskoga tlaka (101325 Pa). Pod većim tlakom ledište se snizuje, a pod manjim povisuje. Ledište slitina i čvrstih otopina redovito je niže od ledišta pojedinih komponenata. Kako bi se pokusima utvrdila temperatura na kojoj postoji ravnoteža između čvrstog i tekućeg agregatnog stanja neke tvari, pogodnije je izmjeriti njezino talište, jer je pri određivanju ledišta često potrebno pothlađivanje tvari da bi započela kristalizacija.

Za većinu tvari talište je jednako krutištu, na primjer kod žive su na $234,32$ kelvina ($-.38.83\text{ }^{\circ}\text{C}$). Za neke se tvari razlikuju, na primjer organski se polimer agar tali iznad $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, a skrućivati se počinje tek kada se temperatura spusti između $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taj fenomen zovemo histereza. Kod nekih tvari, kao što je staklo, dolazi do postupnog skrućivanja bez kristalizacije pa se krutište i talište ne mogu točno odrediti. To su takozvane amorfne krutine.

- Vrelište je temperatura na kojoj istodobno u cijelom obujmu (volumenu) tvar prelazi iz tekućega u plinovito agregatno stanje, to jest najviša temperatura na koju se pri određenom tlaku može zagrijati tekućina. S povećanjem tlaka vrelište se povećava, a sa smanjenjem smanjuje; obično se navodi vrijednost pri normiranom atmosferskom tlaku (101325 Pa). Vrelište je karakteristično svojstvo tvari.

Smrzavanje ili zaleđivanje je hlađenje tvari na temperature niže od ledišta. Tako se na primjer živežne namirnice izlažu smrzavanju kako bi se postiglo bakteriostatsko djelovanje (konzerviranje).

Taljenje je fazni prijelaz tvari iz čvrstog u tekuće agregatno stanje na temperaturi tališta. Kristalna se tijela tale na određenoj temperaturi na kojoj, zbog dovođenja topline prema kinetičkoj teoriji, energija vibracije elemenata kristalne rešetke postaje veća od energije veza koje sastojke rešetke drže na okupu, pa se rešetka naglo raspada i njezini sastojci postaju jedan prema drugomu slobodno pokretljivi. Amorfne krute tvari (kao staklo, bitumen, smole) nemaju talište, nego postaju postupno sve mekše i kontinuirano prelaze u tekuće stanje. One se zato smatraju tekućinama vrlo velike viskoznosti. Isparavanje je prijelaz tvari iz tekućeg u plinovito agregatno stanje. Prema kinetičko-molekularnoj teoriji topline, tekućina isparuje kada njezine molekule zagrijavanjem poprime dovoljno energije da nadvladaju kohezijske sile unutar tekućine i tlak nad njezinom površinom. Razlikuje se isparavanje vrenjem i hlapljenjem:

- Hlapljenje je oblik isparavanja tekućine koji se odvija na temperaturama nižim od vrelišta. Iako na tim temperaturama prosječna kinetička energija molekula tekućine nije dovoljna za promjenu agregatnog stanja, neke (najbrže) molekule imaju dovoljnu energiju da se mogu odvojiti od površine i nastaviti se gibati u zraku. Tako tekućina postupno isparava i na temperaturama nižim od vrelišta (npr. sušenje rublja). Hlapljenjem se prosječna kinetička energija molekula tekućine smanjuje i njezina temperatura opada (npr. tako se hlapljenjem znoja ljudsko tijelo hladi). Također, slobodne molekule pare u zraku koje udare u površinu tekućine mogu izgubiti dovoljno energije da se vrate u tekućinu pa se uspostavlja dinamička ravnoteža (npr. kad je velika vlažnost zraka sušenje rublja i hlađenje ljudskoga tijela znojenjem je usporeno). Brzina hlapljenja ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku pare u okolini. U meteorologiji se količina vodene pare u atmosferi opisuje dvjema fizikalnim veličinama: relativnom vlažnosti zraka i apsolutnom vlažnosti zraka.
- Vrenje ili ključanje je fazni prijelaz iz tekućega u plinovito agregatno stanje koji se zbiva istodobno u cijelom obujmu ili volumenu tekućine na temperaturi vrelišta, pri tlaku pare u tekućini koji je jednak vanjskom tlaku. Prijelazu je svojstvena pojava mjehurića plina u tekućini.

8.2.6 Trojna točka

Trojna točka neke tvari je točka u faznom dijagramu određena temperaturom i tlakom na kojoj ta tvar postoji istovremeno u tri agregatna stanja (plin, kapljevina i krutina) u međusobnoj termodinamičkoj ravnoteži. Izraz “trojna točka” skovao je 1873. godine James Thomson, brat Lorda Kelvina. Tri faze (plinovita, tekuća i čvrsta) postoje istovremeno u termodinamičkoj ravnoteži. Trojna točka npr. žive je definirana pri temperaturi od $-38.83443\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlaku od 0.2 mPa . Trojna točka vode koristi se za definiranje kelvina, osnovne jedinice SI (međunarodnog sustava mjernih jedinica) za termodinamičku temperaturu tako da je njezin iznos utvrđen kao točno 273.16 K . Vrijednost trojne točke vode je određena definicijom, a ne mjerenjem.

8.3 Fazni prijelazi vode

Voda je materijal jako interesantan za temu faznih prijelaza jer je ima u izobilju, vidimo ju svakog dana (zapravo koristimo ju više puta svakog dana) i često ju susrećemo i u drugim agregatnim stanjima u obliku leda (tijekom zime, u zamrzivačima, kockice leda za piće,...) i vodene pare (prilikom kuhanja čaja ili ručka, u oblacima,...). Linije u pT grafu na slici (8.1) na kojima se mijenja faza vode nazivamo:

- Temperatura skrućivanja, što je obrnuta pojava prelaska iz kapljevito u kruto stanje, zove se krutište (za vodu se tradicionalno koristi pojam ledište).

Ledište vode se nalazi na temperaturi od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K) i normiranom atmosferskom tlaku (101325 Pa). Ako u vodi ima sitnih čestica koje djeluju kao jezgre kristalizacije ledište je jednako talištu, međutim potpuno čista voda se može pothladiti do $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ (231 K) prije nego što se počne smrzavati. Za razliku od vrelišta, talište je relativno neosjetljivo na promjenu tlaka. Kemijski element s najvišom temperaturom tališta koja iznosi 3695 K ($3422\text{ }^{\circ}\text{C}$) je volfram. S druge strane ljestvice je helij koji se pri normalnom tlaku ne skrućuje čak ni na apsolutnoj nuli.

- Talište vode (leda) je na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K) i normiranom atmosferskom tlaku (101325 Pa). Ako u vodi ima sitnih čestica koje djeluju kao jezgre kristalizacije ledište je jednako talištu, međutim potpuno čista voda se može pothladiti do $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ (231 K) prije nego što se počne smrzavati. Za razliku od vrelišta, talište je relativno neosjetljivo na promjenu tlaka.
- Zbog vodikovih veza između molekula, ledište i vrelište vode znatno su viši od ledišta i vrelišta nekih sličnih vodikovih spojeva koji nemaju vodikove veze, kao što su amonijak (NH_3) i sumporovodik (H_2S). Bez vodikovih veza vrelište vode pri atmosferskom tlaku bio bi $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zbog vodikovih veza vrelište vode nalazi se na temperaturi od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i normiranom atmosferskom tlaku (101325 Pa).



Slika 8.2: Voda zagrijana do temperature od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na slici vidimo dvije faze: plinovitu i tekuću.

8.3.1 Anomalija vode

Anomalija vode posebnost je vode da najveću gustoću ima na temperaturi od $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, iako bi svako tijelo trebalo imati najveću gustoću u krutom stanju.

Voda prelazi u kruto stanje na temperaturi od 0°C i to zimi omogućava životinjama i biljkama da prežive na dnu jezera gdje je voda još uvijek u tekućem stanju, iako površina vode može biti zaleđena. Kako se temperatura tekuće vode povećava od 0°C do 4°C , njena se gustoća povećava. Iznad 4°C voda se ponaša "normalno", tj. daljnjim povećanjem temperature gustoća joj se smanjuje.

Da bi se objasnilo zašto do toga dolazi potrebno je prvo opisati strukturu leda. Kad se molekule vode ugrađuju u kristale leda zauzimaju položaje jedna u odnosu na drugu tako da se molekule povezuju vodikovim vezama na energijski najbolji način. Zato što je vodikova veza usmjerena privlačna sila, taj najbolji način ostavlja šupljine. Zbog tih je šupljina gustoća leda manja od gustoće vode.

Prilikom taljenja leda, počinju se malo po malo kidati vodikove veze. Unutar leda se pojavljuju djelići koji više međusobno nisu povezani vodikovim vezama. Tada se oni mogu gibati jedan u odnosu na drugi te voda počinje teći. Pritom se šupljine u ledu popunjavaju "slobodnim" molekulama vode i zato je gustoća tekuće vode veća. Molekule se općenito "vole" slagati tako da između njih ostaje što manje međuprostora. Prilikom taljenja leda, narušava se njegova struktura i molekule vode se u prosjeku slažu jedna bliže drugoj.



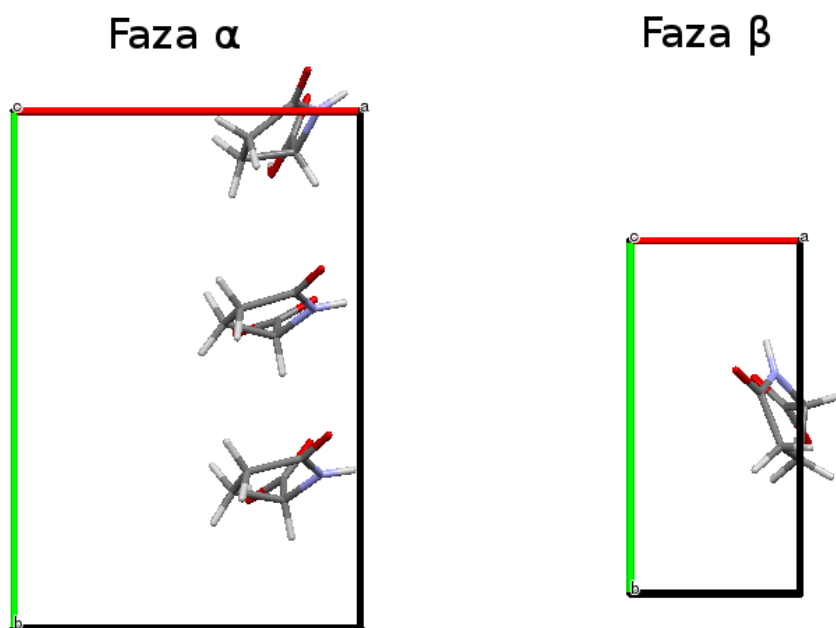
Slika 8.3: Taljenje leda

S vodom se povećanjem temperature događaju dvije pojave suprotnog djelovanja. Prva je ova sad opisana i zbog nje se gustoća povećava. Ali povećanjem temperature molekule imaju sve veću energiju te se u prosjeku sve brže gibaju i sve više i više udaljavaju jedna od druge.

Do 4°C prvi efekt je bio dominantan, a iznad 4°C dominantan je ovaj drugi i zato se gustoća počinje smanjivati.

8.4 Fazni prijelazi krutina - krutina

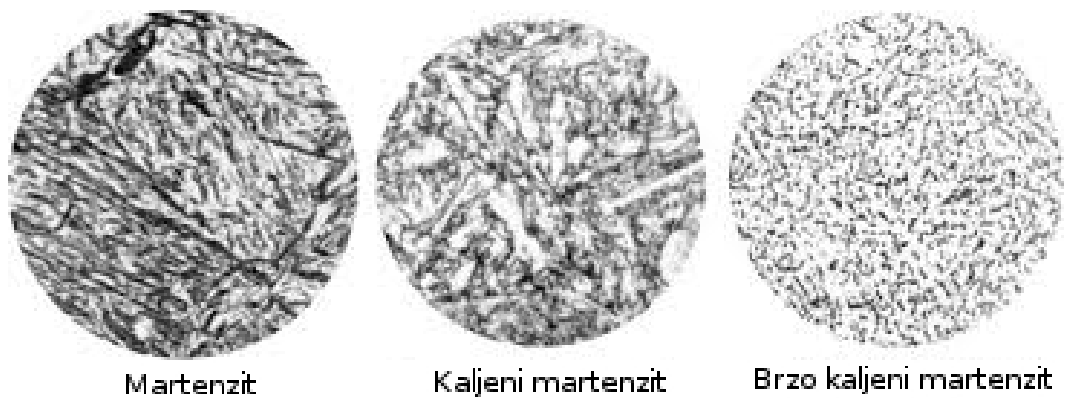
L-piroglutaminska kiselina je materijal koji čovjek može sintetizirati u svojem tijelu, a nedostatak L-PGA dovodi do lošijeg pamćenja. Primijećeno je da kristali PGA (i L-PGA i D-PGA) tijekom grijanja ili hlađenja skaču. Taj efekt nazivamo termoodskočnim efektom, a razlog skakanja kristala je promjena faze. Ta promjena faze, međutim, nije promjena agregatnog stanja već se mijenja kristalna struktura. Na taj način L-PGA prelazi iz faze α u fazu β ili obrnuto na višim temperaturama ($\approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) te iz faze α u fazu α' ili obrnuto na nižim temperaturama ($\approx -135\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Slika 8.4: Asimetrična jedinica za faze α i β kristala L-PGA. Očita je razlika u strukturi ove dvije faze.

Fazni prijelaz koji je sada opisan je fazni prijelaz krutina - krutina. Postoje i drugi materijali koji pokazuju odskočni efekt ako ih grijemo/hladimo, ali broj takvih poznatih materijala je zasad jako malen. Vjeruje se da ih postoji puno više, ali ih je teško i skupo otkriti.

Fazni prijelazi krutina - krutina mogu se odvijati i bez termoodskočnog efekta a čelik i željezo su poznati kao materijali koji imaju više kristalnih struktura u čvrstom stanju.



Slika 8.5: Različite kristalne strukture martenzita, faze čelika. Lijevo je slika običnog martenzita, u sredini je kaljeni martenzit, a desno je brzo kaljeni martenzit.



Slika 8.6: Različite kristalne strukture čelika.

Dodatci

Dodatak A Eksperimentalni podatci

| Faza α | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| temperatura/ K | brid $a/ \text{Å}$ | brid $b/ \text{Å}$ | brid $c/ \text{Å}$ |
| 310 | 8.94821 | 13.40195 | 14.6063 |
| 320 | 8.95563 | 13.40621 | 14.6093 |
| 330 | 8.95827 | 13.4085 | 14.6103 |
| 335 | 8.96245 | 13.41001 | 14.6212 |
| 340 | 8.9766 | 13.41689 | 14.6309 |
| 345 | 8.99887 | 13.3803 | 14.66566 |

Tablica A.1: Temperature i pripadajuće izračunate vrijednosti bridova faze α kristala L-PGA.

| Faza β | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| temperatura/ K | brid $a/ \text{Å}$ | brid $b/ \text{Å}$ | brid $c/ \text{Å}$ |
| 340 | 4.39866 | 9.16655 | 14.77814 |
| 345 | 4.38009 | 9.12802 | 14.72091 |
| 350 | 4.39541 | 9.11908 | 14.68244 |
| 360 | 4.39911 | 9.11465 | 14.68234 |
| 370 | 4.4125 | 9.1129 | 14.68062 |

Tablica A.2: Temperature i pripadajuće izračunate vrijednosti bridova faze β kristala L-PGA.

Dodatak B Eksperimentalni podatci sa zamijenjenim bridovima a i b

| Faza α | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| temperatura/ K | brid $a/ \text{Å}$ | brid $b/ \text{Å}$ | brid $c/ \text{Å}$ |
| 310 | 8.94821 | 13.40195 | 14.6063 |
| 320 | 8.95563 | 13.40621 | 14.6093 |
| 330 | 8.95827 | 13.4085 | 14.6103 |
| 335 | 8.96245 | 13.41001 | 14.6212 |
| 340 | 8.9766 | 13.41689 | 14.6309 |
| 345 | 8.99887 | 13.3803 | 14.66566 |

Tablica B.1: Temperature i pripadajuće izračunate vrijednosti bridova faze α kristala L-PGA.

| Faza β | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| temperatura/ K | brid $a/ \text{Å}$ | brid $b/ \text{Å}$ | brid $c/ \text{Å}$ |
| 340 | 9.16655 | 13.19598 | 14.77814 |
| 345 | 9.12802 | 13.14027 | 14.72091 |
| 350 | 9.11908 | 13.18623 | 14.68244 |
| 360 | 9.11465 | 13.19733 | 14.68234 |
| 370 | 9.1129 | 13.2375 | 14.68062 |

Tablica B.2: Temperature i pripadajuće izračunate vrijednosti bridova faze β kristala L-PGA. Primijetimo da je brid b iz tablice (A.2) postao brid a u ovoj tablici, a na mjesto brida b u ovoj tablici je smještena vrijednost brida a iz tablice (A.2) pomnožena brojem 3 (jer je jedinična ćelija faze β trostruko manja od jedinične ćelije faze α).

Literatura

- [1] Birkholz, M. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Weinheim : Wiley - VCH, 2006.
- [2] Rietveld, H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement, Acta Crystallogr. 22,(1967) 151-2
- [3] Warren, B. E. X-Ray Diffraction, Reading, MA, Addison-Wesley, 1969.
- [4] Will, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Berlin : Springer, 2006.
- [5] Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P. Nuclear Instruments Methods 3,(1958) 223–228
- [6] Skoko, Ž.; Zamir, S.; Naumov, P.; Bernstein, J. J. Am. Chem. Soc. 132,(2010) str. 14191-14202
- [7] Bernstein, J. Polymorphism in Molecular Crystals; Oxford University Press: Oxford, 2002.
- [8] Panda, M. K.; Runčevski, T.; Husain, A.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P. Perpetually Self-Propelling Chiral Single Crystals. // Journal of the American chemical society. Vol. 137, (2015) str. 1895-1902.
- [9] Panda, M. K.; Runčevski, T.; Sahoo, S. C.; Belik, A. A.; Nath, N. K.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P. Nat. Commun. 5,(2014) str. 4811.