

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno - Matematički Fakultet
Fizički odsjek

Željko Rapljenović, Luka Vanjur
Kada molekularni kristali izvode akrobacije - primjer Oksitropijum
bromida i Skopolamin metil bromida

Zagreb, 2017

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja pod vodstvom doc. dr. sc. Željka Skoke i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016/2017.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

TS - Termoodskočni

DSC - Diferencijalna pretražna kalorimetrija

XRD- Difrakcija x-zraka

NT-Niskotemperaturna

VT-Visokotemperaturna

Sadržaj

| | |
|---|-----------|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Teorijski uvod..... | 2 |
| 2.1 O fazi i faznim prijelazima..... | 2 |
| 2.2 O kristalima | 3 |
| 2.3 Polimorfizam..... | 4 |
| 2.4 Termoodskočni efekt..... | 5 |
| 2.4.1 Klasa 1 | 6 |
| 2.4.2 Klasa 2 | 7 |
| 2.4.3 Klasa 3 | 9 |
| 3. Eksperimentalne metode | 10 |
| 3.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 10 |
| 3.2 Rentgenska difrakcija..... | 11 |
| 3.2.1 Laueove jednadžbe | 12 |
| 3.2.2 Braggov zakon | 13 |
| 3.3 Rentgenska difrakcija u polikristalu..... | 14 |
| 3.4 Rietveldovo utočnjavanje strukture..... | 15 |
| 4. Rezultati | 16 |
| 4.1 Oksitropijum bromid..... | 16 |
| 4.2 Skopolamin metil bromid..... | 20 |
| 5. Zaključak | 24 |
| 6. Literatura..... | 25 |
| i. Sažetak na hrvatskom jeziku | 27 |
| ii. Summary | 28 |

1. Uvod

Odziv na proučavanog sustava na pobudu je fizičarev glavni alat za komunikaciju s različitim pojavama od interesa. Kada kristal perturbiramo vanjskom pobudom (promjena temperature, tlaka ili izlaganje svjetlosti) on može mijenjati svoja svojstva, a neposredno time dati informacije o fizikalnim zakonima koje stoje u pozadini. Perturbacije čiji rezultat je fazni prijelaz su od posebnog značaja jer nam daju uvid u novo lice stare tvari. Tako recimo voda pri padu temperature na 0°C dobiva lice koje potapa brodove, dok je prije toga od krucijalne važnosti za njihovu svrhu. Magnet koji mirno stoji na frižideru, pozirajući svojim motivacijskim rečenicama ili oponašajući arhitekturu nekog pitoresknog grada, nakon Curieve temperature pada s frižidera, proživljavajući fazni prijelaz u kojem gubi svoja magnetska svojstva. Ovaj rad se bazira na jednom vizualno atraktivnom efektu – a opet tehnološki velikog potencijala, gdje zagrijavanjem kristal mijenja svoj makroskopski izgled i doslovno skoče s podloge u vis do udaljenosti nekoliko stotina puta većih od njegovih dimenzija pa je i taj efekt nazvan termoodskočni efekt (eng. *thermosalient effect*).

2. Teorijski uvod

2.1 O fazi i faznim prijelazima

Kada se govori o fazi u polju fizike kondenzirane tvari misli se na sva različita stanja u kojima se može zateći neki materijal, pritom se ne misli samo na vidljivo različita stanja poput plinovitog i tekućeg već i neka suptilnija stanja poput različitih kristalnih struktura. Faza ima kontinuirana svojstva u nekom intervalu varijabli sustava (na primjer temperatura i magnetsko polje). Ako promjenom varijabli prijeđemo granicu egzistencije faze nastaje fazni prijelaz gdje materijal mijenja svoja svojstva i prelazi u novu fazu, gdje ta nova faza također ima interval egzistencije. Valjalo bi napomenuti da se ti intervali mogu preklapati čime nastaje miješano stanje. Postoje više klasifikacija faznih prijelaza, pri čemu te klasifikacije nisu apsolutne ali ipak daju uvid u procese koji su odgovorni za fazni prijelaz. Moderna klasifikacija nam daje dvije vrste faznih prijelaza, fazni prijelazi prvog reda i kontinuirani fazni prijelazi.

Fazne prijelaze prvog reda karakterizira latentna toplina L_t , koju moramo dovesti ili oduzeti (ovisno je li reakcija egzotermna ili endotermna) sustavu, a tijekom tog procesa sustav ima konstantnu temperaturu i nalazi se u stanju koegzistencije faza. Primjeri takvih faznih prijelaza su taljenje leda, ukapljivanje helija ili promjena kristalne rešetke. Ime fazni prijelaz prvog reda dolazi od Ehrenfestove klasifikacije faznih prijelaza¹, koja kaže da red derivacije Gibbsove slobodne energije koji je diskontinuiran na prijelazu daje red faznog prijelaza. Za slučaj leda to je prva derivacija, to jest volumen.

$$G = U - TS + pV$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

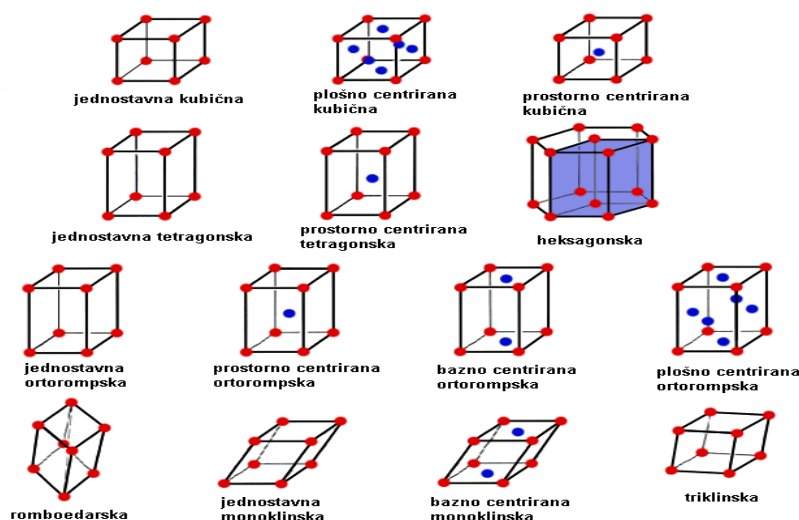
Kontinuirani ili fazni prijelazi drugog reda su prijelazi u kojima nema latentne topline. Po prije navedenoj klasifikaciji ovaj bi prijelaz imao diskontinuitet u drugoj derivaciji slobodne energije, to jest u susceptibilnostima (kompresibilnost, toplinski kapacitet), što i redovito ima. No, moramo napomenuti da Ehrenfestova klasifikacija nije uspjela predvidjeti divergirajuće derivacije slobodne energije koje kontinuirani fazni prijelazi imaju. Kontinuirane fazne prijelaze opisao je Landau, pomoću slobodne energije i njezinog razvoja po parametru uređenja.²

2.2 O kristalima

Kristali su materijali čija je karakteristika periodičnost ponavljanja nekog strukturnog motiva u prostoru. Periodičnost strukture podrazumijeva operacije simetrije koje definiraju kristal. Operacije simetrije su operacije čijom primjenom kristalna struktura ostaje nepromijenjena. Tri osnovne operacije su translacija, rotacija i refleksija, sve ostale više operacije se dobivaju kombinacijom tri osnovne. Već smo naveli da kristale definira ponavljanje strukturnog motiva, taj strukturni motiv superponiramo na periodičku matricu koju nazivamo Bravaisova rešetka. Bravaisova rešetka određena je jednostavnim translacijskim vektorima koji čine bazu vektorskog prostora potrebnu za opis cijelog kristala. Volumenom najmanja jedinica koju tvore translacijski vektori naziva se elementarna ćelija. Elementarne ćelije u tri dimenzije određene su sa šest veličina, duljinom translacijskih vektora i kutovima između tih vektora, takozvanim parametrima rešetke. S obzirom na tih šest veličina razlikujemo 7 kristalnih sustava: kubni, tetragonski, ortorompski, trigonski, heksagonski, monoklinski i triklinski. Svaki od tih kristalnih sustava je definiran različitim odnosima između duljina jednostavnih translacijskih vektora (bridova ćelije) i kutovima između njih. Svaki od tih sadrži određen broj Bravaisovih rešetki. Sveukupno u tri dimenzije postoji 14 različitih Bravaisovih rešetki (slika 1). Tip kristalne rešetke u koju materijal može kristalizirati određen je minimumom Gibbsove energije.³

$$G = U - TS + pV$$

Promjenom varijabli minimum se može promijeniti, što se rezultira faznim prijelazom u drugačiju kristalnu strukturu.



Slika 1. 14 Bravaisovih rešetki

2.3 Polimorfizam

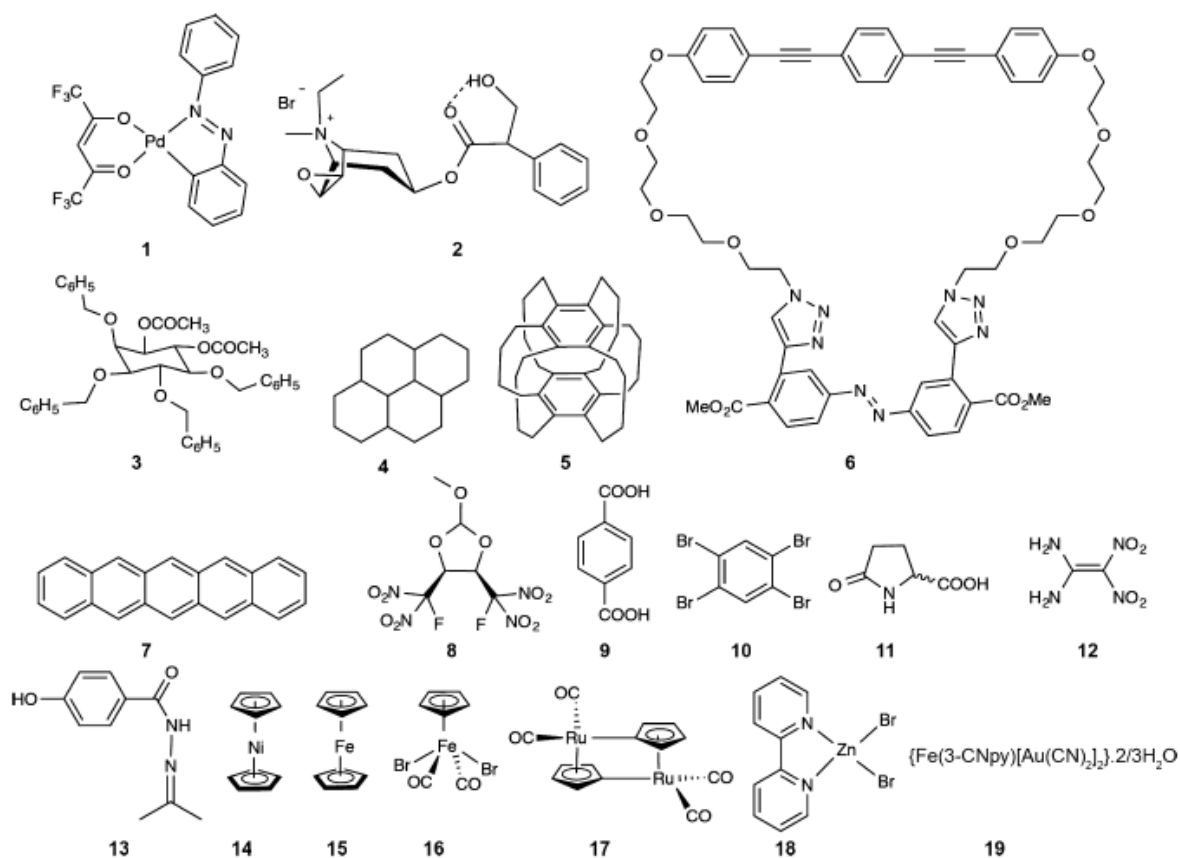
Etimološki, riječ polimorfizam dolazi od grčke riječi 'poly' = mnogo, mnoštvo (engl. many) + 'morph' = forma, oblik (engl. form). Polimorfizam je kao izraz prisutan u različitim područjima ljudske djelatnosti, štoviše, prema Oxfordovom engleskom rječniku (eng. *Oxford English Dictionary*), riječ polimorfizam prvi je put upotrijebljena u 17. stoljeću u kontekstu raznovrsnosti mode⁴. Međutim ovo nije etimološki, lingvistički rad pa ćemo ovu raspravu ostaviti za neko drugo vrijeme. U fizici i kemiji kondenzirane materije, za kristale čije krute faze egzistiraju u različitim strukturama, uz uvjet da iste molekule tvore kristalnu strukturu, kažemo da imaju polimorfno svojstvo pa ih sukladno tome i nazivamo polimorfi.

Pretpostavlja se da svi materijali posjeduju polimorfna svojstva, ali do njih dolazi pri temperaturama iznad tališta ili u uvjetima izvan trenutnih tehnoloških mogućnosti⁵. McCrone je to opisao: "svaki spoj ima različite polimorfne oblike, a njihova brojnost ovisi o vremenu i novcu utrošenog na istraživanje tog spoja"⁶. Frankenheim je 1839. proučavajući živin jodid ustvrdio sljedeća svojstva polimorfa koja su priznata i danas⁷:

- Pare polimorfa imaju različite gustoće
- Polimorfi imaju različite temperature tališta i vrelišta
- Fazni prijelaz iz niskotemperaturne faze u visokotemperaturnu fazu odvija se na točno određenoj temperaturi
- Niskotemperaturna faza ne može egzistirati iznad temperature prijelaza u visokotemperaturnu fazu, ali visokotemperaturna faza može egzistirati ispod temperature prijelaza; niskotemperaturna faza je metastabilna
- Na temperaturama nižim od temperature prijelaza visokotemperaturna faza egzistira sve dok nije u kontaktu s niskotemperaturnom fazom; u slučaju kontakta visokotemperaturna faza prelazi u niskotemperaturnu
- U nekim slučajevima visokotemperaturna faza može preći u niskotemperaturnu mehaničkim podražajima bez da je u kontaktu s niskotemperaturnom fazom
- Fazni prijelaz iz niskotemperaturne u visokotemperaturnu fazu je endoterman

2.4 Termoodskočni efekt

Termoodskočni efekt (eng. *thermosalient*, TS) je efekt koji je reprezentiran samopropagacijom kristala uzrokovanom promjenom temperature. Red veličine prostorne propagacije je redovito puno veći od samog kristala. Efekt je prvi put zabilježen 1983 kod (fenilazofenil)paladijheksafloracetilacetonata⁸. Sam efekt je slabo istražen i za sada se zna za svega 19 materijala, ne brojeći materijal proučavan u ovom radu. TS materijali su mogući kandidati za novu generaciju aktuatora, to jest strojeva koji pretvaraju toplinu u mehanički rad. Ovaj efekt se mora razlikovati od kemijskih reakcija kod kojih dolazi do pucanja i eksplozija jer u ovom efektu molekule ostaju jednake do na konformaciju, zbog promjene kristalne ćelije.



Slika 2. Svih 19 (trenutno) poznatih termoodskočnih materijala

Generalne karakteristike efekta su:

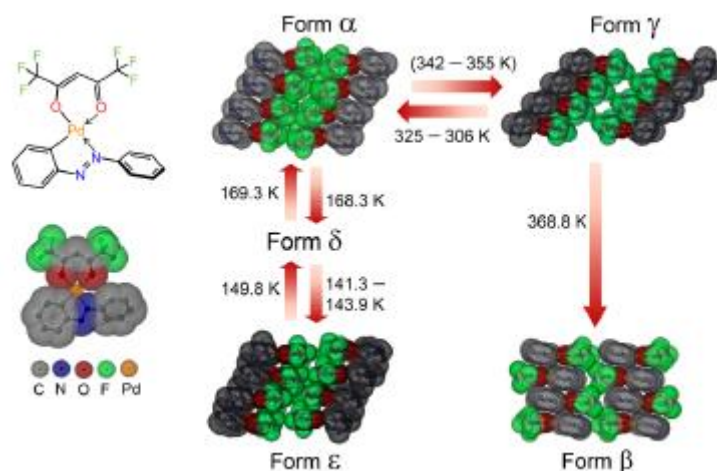
- Pravim TS efektom smatra se onaj koji je nastao zbog skoro trenutnog faznog prijelaza, pri kojem dolazi do relaksacije energije deformacije koje su se akumulirale u kristalu.
- Efekt je usko vezan uz anizotropiju termičke ekspanzije unutar kristalne ćelije.
- Domet skoka varira od nekoliko milimetara do više od jednog metra.
- Prijelaz u novu fazu je često popraćen pucanjem i stvaranjem defekata na površini kristala.
- Visokotemperaturna faza u pravilu ima veći volumen kristalne rešetke.
- Fazni prijelaz se uvjetno može opisati martenzitskim faznim prijelazom.
- Fazni prijelaz se propagira kristalom pomicanjem ravnine koja odjeljuje dvije faze, što upućuje da su uzročnici ovog efekta fononi.

Uzevši u obzir veličinu molekula i međumolekulske interakcije, predložena je klasifikacija TS materijala u tri klase⁹.

2.4.1 Klasa 1

U prvoj klasi se nalaze krute planarne molekule koje ne sadrže donorske grupe s jakim vodikovim vezama. Pakiraju se planarno većim dijelom zbog π - π interakcija. Molekule 1, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 15, 16, 17 i 18 spadaju u tu skupinu.

Žuti kristali (fenilazofenil)paladijheksafloracetilacetona (1) prilikom zagrijavanja doživljavaju fazni prijelaz na temperaturi od (90 ± 10) °C. Prilikom te nagle promjene mikroskopom je opaženo da kristali doslovno odskoče sa podloge. Kristali prilikom faznog prijelaza doživljavaju rast u smjeru najduže osi od gotovo 10%. Žuti kristali (α faza) materijala 1 doživljavaju rast te prelaze u izduženu žutu fazu (γ), ubrzo nakon žute faze dolazi do prelaza u crvenu fazu (β), faznom pretvorbom kod koje nije zabilježen TS efekt. Sve faze materijala prikazane su na slici 3.



Slika 3. Faze kristala (fenilazofenil)paladijheksafloracetilacetonata

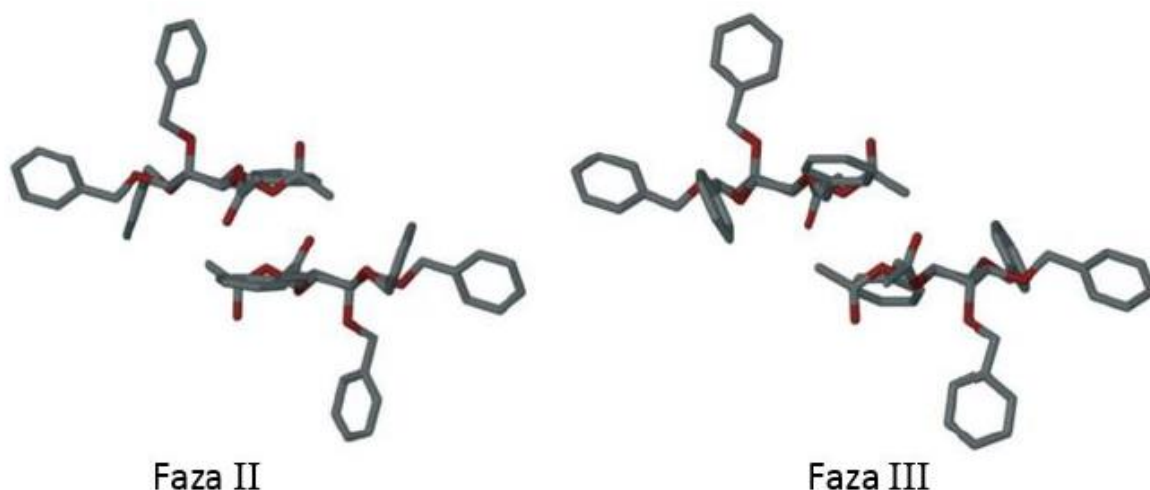
Igličasti kristali tetrabrom benzena prilikom zagrijavanja na temperaturu od 45 ± 1 °C doživljavaju fazni prijelaz iz faze β u fazu γ . Prijelaz je popraćen skokom do nekoliko centimetara. Obje faze definirane su slojevitom strukturom. Proces skakanja je pripisan Br ••• Br i C-H ••• Br interakcijama. Usporedbom struktura vidljivo je da se kut između susjednih benzenskih prstena smanjuje sa 22.6° (faza β) na 13.7° (faza γ).

Bezbojni igličasti kristali trans,trans,anti,trans,trans-perhidropirena zagrijavani iznad 71.5 °C te zatim hlađeni ispod 65.5 °C skaču do čak 6 cm visine. Skok je popraćen promjenom polarizacijske orijentacije. U niskotemperaturnoj fazi struktura je planarno valovita, a interakcija među ravninama je van der Waalsova. Deformacije u kristalu se stvaraju zbog toplinsko pobuđenih molekula koje se premještaju unutar slojeva. Tijekom prijelaza dolazi do relaksacije deformacija, a slojevi klize jedni u odnosu na druge.

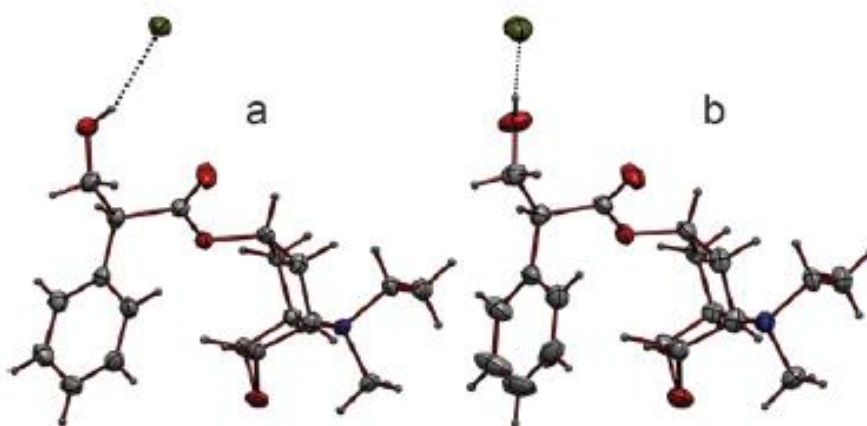
2.4.2 Klasa 2

Klasu 2 čine fleksibilne molekule koje su međusobno povezane slabim vodikovim vezama. U tu skupinu spadaju molekule 2, 3 i 8.

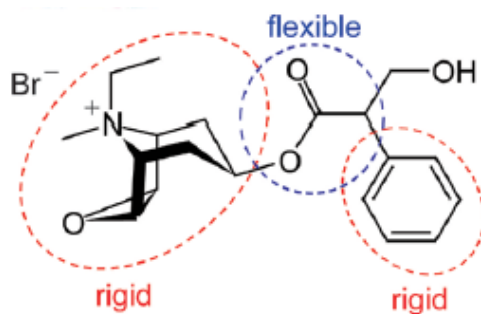
Molekula (\pm)-3,4-di-O-acetil-1,2,5,6-tetra-O-benzil-myo-inositola (2) ima tri polimorfa I, II i III. Prilikom prelaska iz faze II u fazu III zagrijavanjem na temperaturu od 70 °C (odnosno hlađenjem na 40 °C), zabilježen je skok do nekoliko centimetara u visinu. Molekule u svim fazama se pakiraju slično. Zbog nove kristalne strukture molekule se konformiraju. Najveće promjene su zabilježene kod acetilnih i benzilnih skupina koje se u novoj fazi konformiraju rotacijom oko C-C veze kao što se može vidjeti na slici 4.



Slika 4. Faza II (pri $T=65^{\circ}\text{C}$) i faza III (pri $T=80^{\circ}\text{C}$), vidljiva je rotacija benzilnih grupa oko osi duž C-C veze. Analizom antikolinergijskog lijeka oksitropijum bromida (2) uočen je TS efekt zagrijavanjem kristala na temperaturu 45°C (odnosno hlađenjem na 27°C)¹⁰. Analizom faznog prijelaza uočeno je da obje TS faze posjeduju jednaku kristalnu simetriju. TS efekt se manifestira u obliku skoka ili pucanja kristala. Volumen kristalne ćelije se poveća za 4%, brid b se poveća za 11%, a brid c se smanji za 7%. Iako su promjene u kristalnoj ćeliji velike, molekulske konformacije su slične (Slika 5). Molekule imaju dva nepomična dijela koja su povezana esternom skupinom koja je fleksibilna (Slika 6).



Slika 5. Struktura molekule u niskotemperaturnoj fazi (a) ; struktura molekule u visokotemperaturnoj fazi (b)



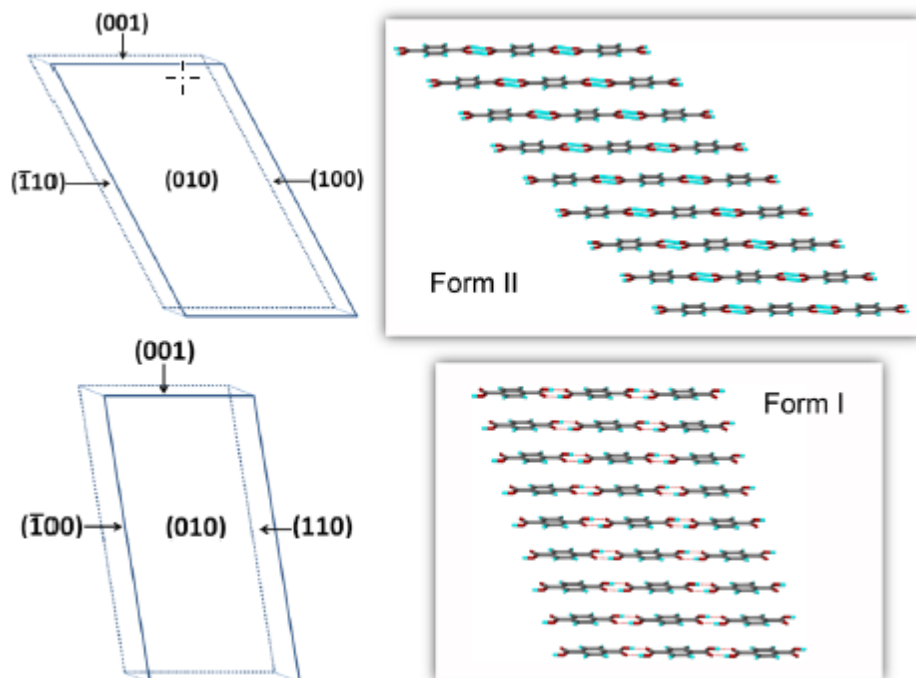
Slika 6. Molekula oksitropijum bromida i svojstva pojedinih skupina unutar molekule

Kristali spoja (8) prilikom zagrijavanja na temperaturu od 40 °C skaču do visine 1 cm. Efekt skakanja je popraćen stvaranjem pukotina na površini¹¹.

2.4.3 Klasa 3

Molekule ove klase karakterizirane su jakim vodikovim vezama, koja mogu dovesti do formiranja dugačkih lanaca. Molekule 9, 11, 12 i 13 spadaju u ovu klasu.

Kod spoja (9) tereftalna kiselina dolazi do faznog prijelaza u intervalu temperature od 70 °C do 100 °C. Oblik kristala mijenja se tokom prijelaza iz romboida u skoro kvadar. Tokom prijelaza zamijećen je skok nekih kristala. Kristali koji nisu promijenili fazu mogu se pobuditi mehaničkim podražajem¹². Prilikom prijelaza dolazi do proklizavanja lanaca molekula dok sama struktura molekule ostaje nepromijenjena (Slika 7).



Slika 7. Kristalne faze tereftalne kiseline

TS efekt je također zapažen kod materijala (12) FOX -7¹³, prilikom prijelaza iz faze β u fazu γ . Molekule su slojevito strukturirane u obje faze. Faze se razlikuju u slojevima, kod faze β slojevi su lagano valoviti dok su u fazi γ više planarni.

Kod molekule piroglutaminske kiseline zamijećen je reverzibilni fazni prijelaz koji je popraćen skakanjem kristala¹⁴. Sam efekt je vrlo robustan, kristali mogu skočiti čak 15 puta prije nego se raspadnu. Molekula ima dva stereoizomera koja oba skaču na otprilike istoj temperaturi ≈ 66 °C (odnosno 55 °C), no njihov racemat ne skače. Sam efekt je vrlo usmjeren u smislu da će skočiti samo oni kristali koji leže na plohi koja doživljava promjenu. Kod ove molekule postoji još jedan fazni prijelaz kod kojeg se dešava TS efekt, ali on je slabiji te se dešava na temperaturama -124 °C kod zagrijavanja i -138 °C kod hlađenja¹⁵.

3. Eksperimentalne metode

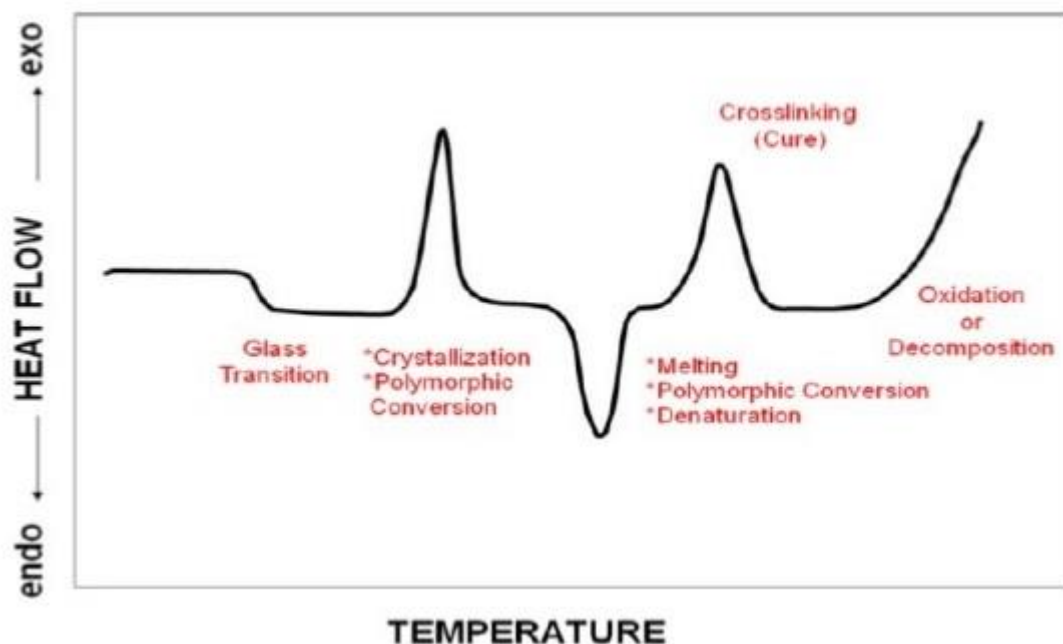
3.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija¹⁶ (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC) je metoda termičke analize koja radi na principu kompenziranja snage. Osnovni princip rada je sljedeći: postoje dva uzorka u aparaturi DSC-a, jedan je referentni uzorak kojem dovodimo ili odvodimo toplinu preko grijača. Grijač referentnog uzorka baždaren je tako da se uzorku linearno povećava temperatura. Drugi uzorak je onaj koji istražujemo, kojem također dovodimo toplinu preko grijača. Uzorci su odvojeni ali postoji termometar koji mjeri razliku temperature između dva uzorka. Ukoliko postoji razlika temperatura između dva uzorka grijač uzorka koji istražujemo povećava ili smanjuje to jest kompenzira svoju snagu grijanja tako da uzorci budu na jednakoj temperaturi.

Navedena metoda služi za detekciju i analizu faznih prijelaza, jer informacija koju dobivamo iz mjerenja je ovisnost snage grijača uzorka o temperaturi, a u toj ovisnosti svaki fazni prijelaz će biti zabilježen kao promjena snage grijača.

Slika 8. prikazuje DSC krivulju. Zagrijavanom materijalu na slici se prvo u malom intervalu mijenja nagib, što je karakteristično za staklasti prijelaz. Nadalje ima uski egzotermni ekstrem koji ukazuje na kristalizaciju ili polimerizaciju. Sljedeći endotermni ekstrem je karakterističan za taljenje, promjenu faza polimorfni kristala i denaturaciju. Nakon toga ima širi ekstrem karakterističan za umrežavanje polimera. Na kraju ima eksponencijalni rast kojemu može biti uzrok oksidacija ili dekompozicija.

Transitions in a DSC Curve



Slika 8. Primjer DSC krivulje

3.2 Rentgenska difrakcija

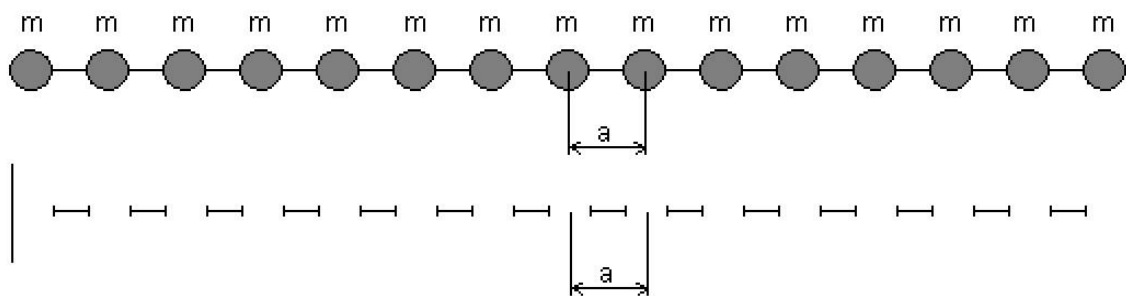
Rentgenska difrakcija (eng. X-ray diffraction), dalje u tekstu XRD, je metoda za analiziranje kristalne strukture kristala. Ona nam kroz informaciju o položaju atoma unutar kristala daje informaciju o kristalnoj fazi, parametrima jedinične ćelije te se može koristiti i za samu identifikaciju materijala koji se proučava.

XRD, kao što joj ime kaže, radi na principu difrakcije X-zraka. Naime, baš kao što se elektromagnetsko zračenje u optičkom energetsom spektru difraktira na optičkoj rešetki, odnosno svjetlost se malo savija oko ruba optičke rešetke na koju upada, tako se i X-zrake savijaju oko atoma kristalne rešetke koji se mogu shvatiti kao rubovi rešetke u kojoj rešetku predstavljaju atomi i prazan prostor među njima. Razlog korištenja X-zraka u određivanju položaja atoma unutar kristala leži upravo u prijašnjoj rečenici, da bi do primjećivanja fenomena difrakcije došlo, valna duljina upadnog zračenja mora biti usporediva s pukotinom u rešetki na koju upada. Tako se optičke rešetke dizajniraju u dimenzijama usporedivim vidljivom spektru. Razmak atoma u kristalima je reda veličine 10^{-10} (1Å), a to je upravo duljina koja u elektromagnetskom spektru odgovara valnoj duljini

X-zraka, zato se difrakcija na kristalima radi sa X-zrakama. Kroz povijest su se javila dva pristupa opisu difrakcije u kristalu¹⁷.

3.2.1 Laueove jednačbe

Spustimo se sada na jednu dimenziju i zamislimo lanac jednako udaljenih atoma koji leži na pravcu. Vidimo sa slike 9 da nema fundamentalne razlike između takvog lanca i optičke rešetke.



Slika 9. Analogija 1D lanca i optičke rešetke: gornja slika ilustrira 1D kristalni lanac atoma mase m u razmacima a ; donja slika je ilustracija optičke rešetke (slika nije u mjerilu radi jasnoće prikaza analogije)

Možemo, dakle, promatrati difrakciju elektromagnetskog rentgenskog vala na kristalu kao difrakciju svjetla na optičkoj rešetci. Rentgenske, zrake koje padaju na takav 1D sustav imaju razliku puteva danu sa:

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

gdje je a međuatomska udaljenost (Slika 9), λ valna duljina zračenja, α upadni kut valnog vektora I kristalne ravnine, a β kut raspršenja. Kada je razlika tih puteva jednaka višekratniku valne duljine, tada imamo najjači intenzitet raspršenog zračenja.

Difraktirani snopovi rentgenskih zraka, ležat će na plaštu konusa koaksijalnog s osi koja odgovara određenoj kristalnoj ravnini, s time da jednoj vrijednosti upadnog kuta odgovara veći broj konusa, ovisno o redu difrakcije k . Gornja jednačba vrijedi za slučaj 1D kristalne strukture, međutim u realnom 3D prostoru, gornja jednačba prelazi u sustav 3 jednačbe:

$$a(\cos\psi_1 - \cos\theta_1) = h'\lambda$$

$$b(\cos\psi_2 - \cos\theta_2) = k'\lambda$$

$$c(\cos\psi_3 - \cos\theta_3) = l'\lambda$$

U drugom obliku:

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a} = h'\lambda$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{b} = k'\lambda$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{c} = l'\lambda$$

gdje su vektori \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} parametri jedinične ćelije u kristalu, h' , k' , l' su cijeli brojevi, tzv.

Millerovi indeksi, a \vec{k}_0 i \vec{k} smjerovi valnih vektora upadnog i reflektiranog vala.

Navedene jednadžbe su uvjeti da bismo dobili maksimum difrakcije za zadani niz atoma u zadanom prostornom smjeru. Istovremeno, sve tri Laueove jednadžbe moraju biti

zadovoljene. Mijenjanjem orijentacije kristala relativno na upadni snop, kristal u jednom

trenutku dolazi u režim u kojem su sva tri uvjeta zadovoljena. Tada vidimo difrakcijski

maksimum¹⁸. Zbrajanjem Laueovih jednadžbi dolazimo do matematičkog opisa smjerova za koje vidimo difrakcijske maksimume:

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

Drugi pristup opisu difrakcije vala na kristalu je preko Braggovog zakona.

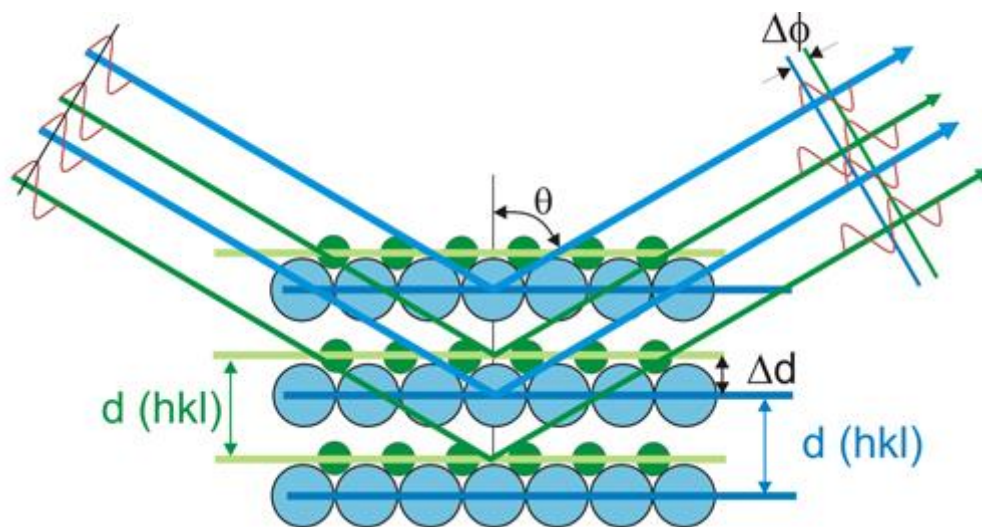
3.2.2 Braggov zakon

1D kristal možemo zamisliti i kao polupropusno zrcalo, a ako imamo 2D ili 3D kristal, onda su ta zrcala slojevito složena. Polupropusno zrcalo znači da se upadne zrake nekad reflektiraju, nekad transmitiraju, što odgovara raspršenju na atomu i propagaciji između atoma. Takvo zrcalo nazovimo atomskom ravninom. Kao što smo rekli, neke se zrake reflektiraju na prvoj atomskoj ravnini, što odgovara raspršenju na atomima prve ravnine, neke prolaze kroz prvu ravninu, ali se onda reflektiraju (rasprše) na drugoj ravnini, itd. Odavde možemo zaključiti da će zrake reflektirane na susjednim ravninama konstruktivno interferirati kada je kut koji upadna zraka zatvara sa atomskom ravninom takav da je razlika puteva višekratnik valne duljine zračenja.

Braggov zakon:

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

gdje je n cijeli broj, d udaljenost atomskih ravnina, Δd razlika istih atomskih ravnina različitih atoma, a θ Braggov kut (slika 10).



Slika 10. Ilustracija Braggovog zakona

Atomske ravnine opisuju se Millerovim indeksima, spomenutim kod Laueovih jednadžbi, h, k, l , i odgovaraju h', k', l' indeksima kod Laueovih uvjeta difrakcije.

Kada je Braggov zakon ispunjen, reflektirane zrake su u fazi i dolazi do konstruktivne interferencije. U realnom kristalnom sustavu imamo puno više ravnina, te Braggov zakon vrlo precizno definira kutove pod kojima dolazi do konstruktivne interferencije. Odstupanje veće od nekoliko desetinki stupnjeva rezultira destruktivnom interferencijom. Ovo se može vidjeti kao oštri, klinasti oblik konstruktivne interferencije na XRD grafovima.

Braggov pristup opisu X-ray difrakcije daje iste rezultate kao i Laueove jednadžbe.

3.3 Rentgenska difrakcija u polikristalu

Kristaliti polikristalnog uzorka, koji su izloženi rendgenskom upadnom zračenju, nasumično su orijentirani u prostoru. Budući da postoji veliki broj kristalita u uzorku, vjerojatnost da u jednoj ravnini postoji neki kristal koji zadovoljava Braggov uvjet difrakcije. Za detekciju difraktiranih zraka koristi se pokretni detektor, poput proporcionalnog, scintilacijskog ili položajnog osjetljivog detektora, koji je spojen s računalom te zapisuje difrakcijske podatke. Za neki skup ravnina, difraktirane zrake stvarati će konusni oblik, a difrakcijski maksimumi su vidljivi kao koncentrične kružnice na zastoru. Kut koji takav konus zatvara iznosi 4θ , a kut između difraktiranih i upadnih zraka 2θ . Različiti konusi odgovaraju različitim ravninama.

Detektor konstantnom kutnom brzinom snima područje od interesa, kut između upadne i difrakcijske slike. Raspon kutova uobičajeno je od 5° do 100° . Na x-osi imamo kutove 2θ , a na y-osi se nalaze relativni intenziteti. Trajanje mjerenja je obično sat vremena, s obzirom da duže vrijeme snimanja daje pouzdanije rezultate.

Svaki kristalni materijal ima svoju specifičnu strukturu, analogno genetskom kodu svakog čovjeka, te se po njoj može raspoznati.

Još neke primjene XRD-a:

- Identifikacija elemenata i spojeva
- Kvalitativna i kvantitativna analiza faze
- Razlikovanje amorfne i kristalne strukture
- Određivanje kristalografskih parametara
- Toplinsko rastezanje
- Fazni prijelazi
- Fazni dijagrami
- Određivanje kristalne strukture

X-Ray difraktometar korišten u našem mjerenjima je PHILIPS PW 1820., na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja.

3.4 Rietveldovo utočnjavanje strukture

Utočnjavanje kristalne strukture odnosi se na utočnjavanje parametara jedinične ćelije. To se može izvesti ručno (zahtjevno) i računalno. Rietveldova metoda¹⁹ podrazumijeva metodu dekompozicije difrakcijske slike, u principu, to je usklađivanje eksperimentalne i teorijske difrakcijske slike. Metoda dekompozicije daje kao konačni rezultat integrirane intenzitete svih difrakcijskih linija i utočnjene parametre jedinične ćelije mjerenog uzorka.

Programi koji se koriste pri Rietveldovom utočnjavanju su: X'Pert Highscore Plus, FULLPROF²⁰, GSAS²¹, EXPO²², itd. U ovom radu korišten je program X'Pert Highscore Plus.

Metoda zahtjeva aproksimativne parametre jedinične ćelije za početak usklađivanja. Osnovni princip na kojem radi usklađivanje je što točnije pridruživanje nekog matematičkog izraza cijeloj difrakcijskoj slici.

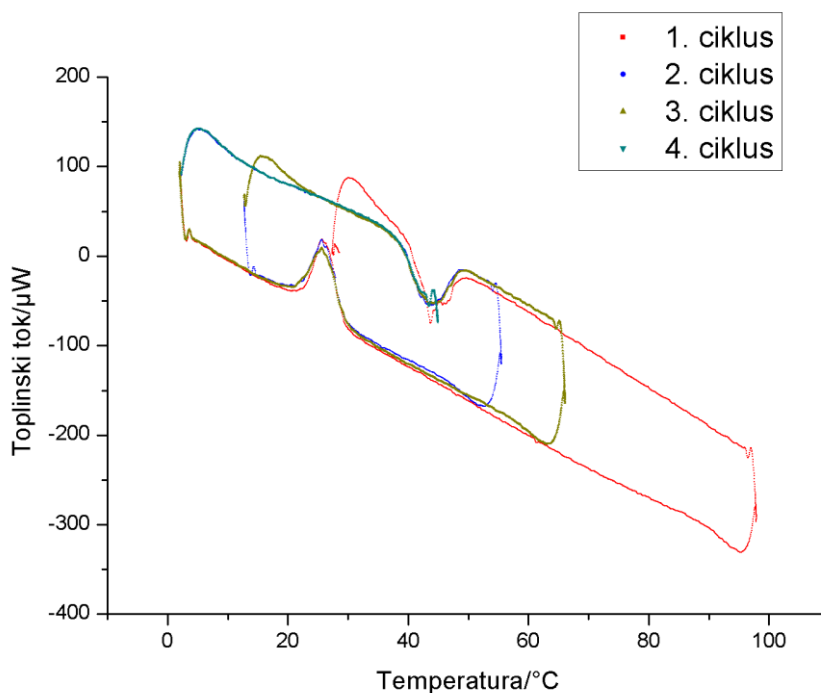
Parametri koji se obično utočnjavaju su: parametri jedinične ćelije, asimetrija difrakcijskih maksimuma, puna širina na polovici maksimuma, pozadinski šum, itd.

Osim metode rendgenske difrakcije u polikristalu, u radu je također korištena metoda rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu. Mjerenja su obavljena u laboratoriju prof. Michele Zeme u Paviji, Italija. Svi parametri utočnjavani su u programu SHELX.

4. Rezultati

4.1 Oksitropijum Bromid

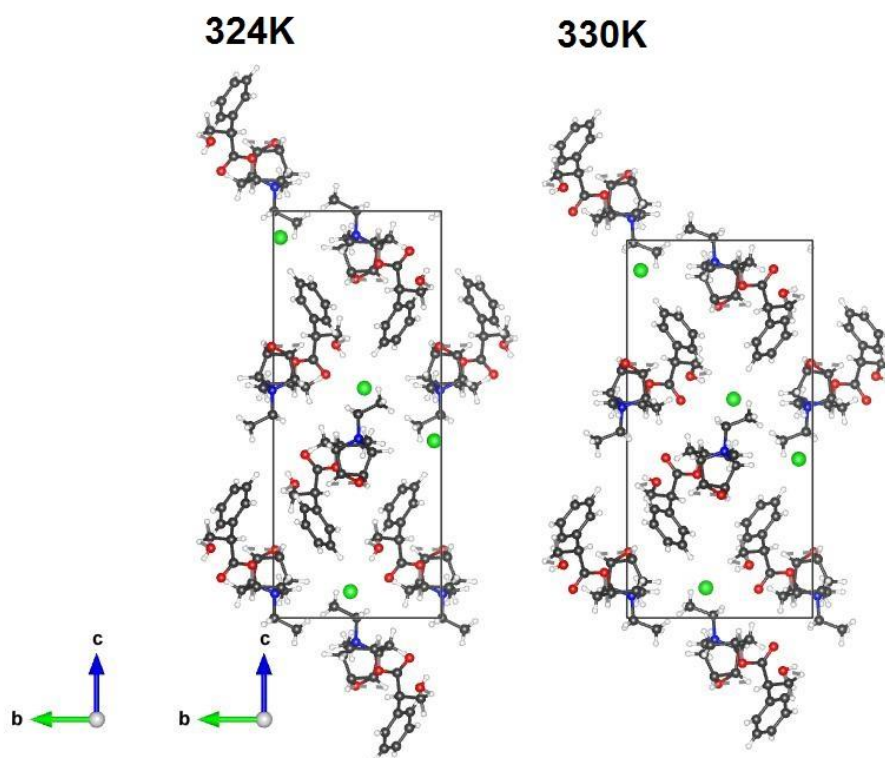
Naš rad nastavlja istraživanja na kristalima oksitropijum bromida koja su objavljena u prijašnjem radu¹⁰. U teoretskom dijelu termoodskočnog efekta naveli smo trenutno prihvaćeno objašnjenje kako dolazi do efekta u ovim kristalima. Analizom DSC krivulje potvrđujemo prijašnje rezultate, da je fazni prijelaz reverzibilan, kao što se može vidjeti na slici Temperature faznih prijelaza su 44°C u grijanju i 25°C u hlađenju. Endotermni i egzotermni maksimumi koji odgovaraju faznim prijelazima u grijanju i hlađenju uski su i dobro definirani, širine cca. 10°C.



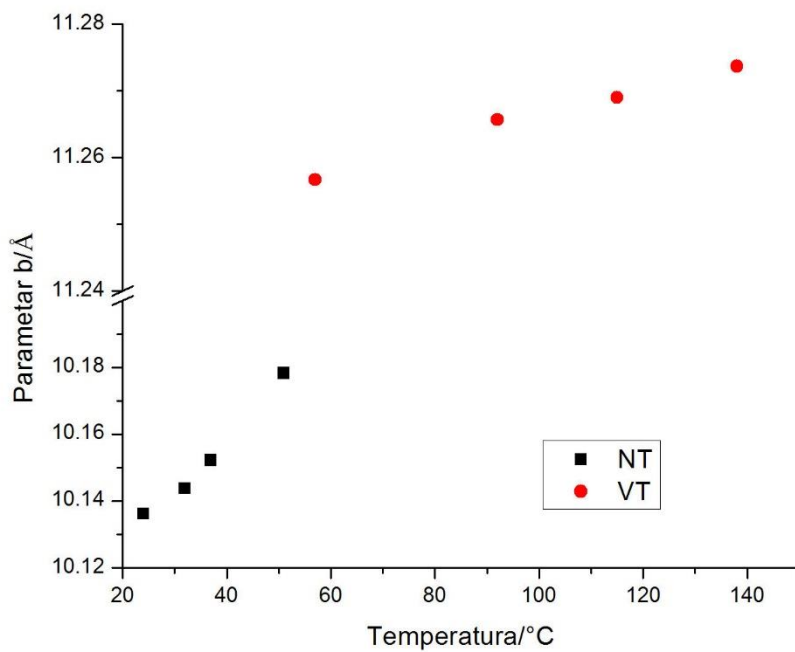
Slika 11. DSC krivulja oksitropijum bromide

Optičkim mikroskopom s grijačom pločom (eng. *hot-stage microscope*) praćeno je ponašanje kristala za vrijeme faznih pretvorbi prilikom grijanja i hlađenja. Primijećeno je da jačina skoka ovisna o plohi na kojoj kristal leži. Promjenom brzine grijanja/hlađenja temperatura prijelaza se mijenja. Prilikom prijelaza materijali često pucaju, dijeleći se na manje komadiće koji imaju manju vjerojatnost pucanja.

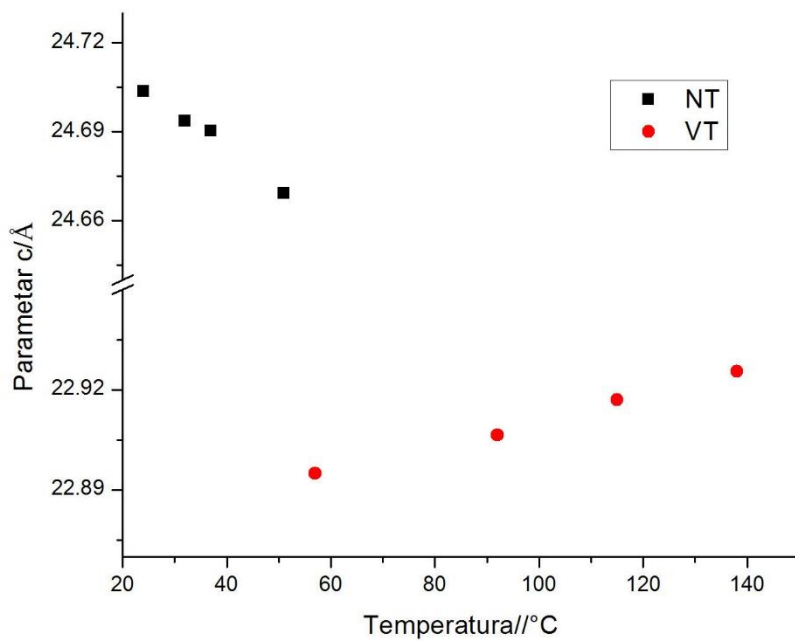
Kristalna struktura utočnjena je za 8 temperatura (4 za niskotemperaturnu fazu i 4 za viskotemperaturnu fazu). Promatrajući temperaturno ponašanje parametara rešetke opaža se vrlo zanimljivo i nadasve neobično ponašanje. Kod niskotemperaturne faze, sama termička ekspanzija je vrlo anizotropna, ali također dolazi do pojave jednoosne negativne termičke ekspanzije, u smjeru brida *c*. Ta pojava se ne pojavljuje često u prirodi jako je malen broj tvari koji pokazuju negativnu termičku ekspanziju. Nakon faznog prijelaza termička ekspanzija je i dalje anizotropna, ali pozitivna u sva tri smjera. Izračunati su linearni i volumni koeficijenti termičke ekspanzije koji su prikazani u tablici 1. Dobivene vrijednosti su iznimno velike (vrijednosti termičke ekspanzije kod organskih kristala se kreću od 10^{-7} - 10^{-5} K^{-1})²³ i može se pretpostaviti da je anizotropna termička ekspanzija, negativna u jednom smjeru možda mehanizam koji dovodi do termoodskočnog efekta.



Slika 12. Niskotemperaturna i viskotemperaturna faza kristala oksitropijum bromida

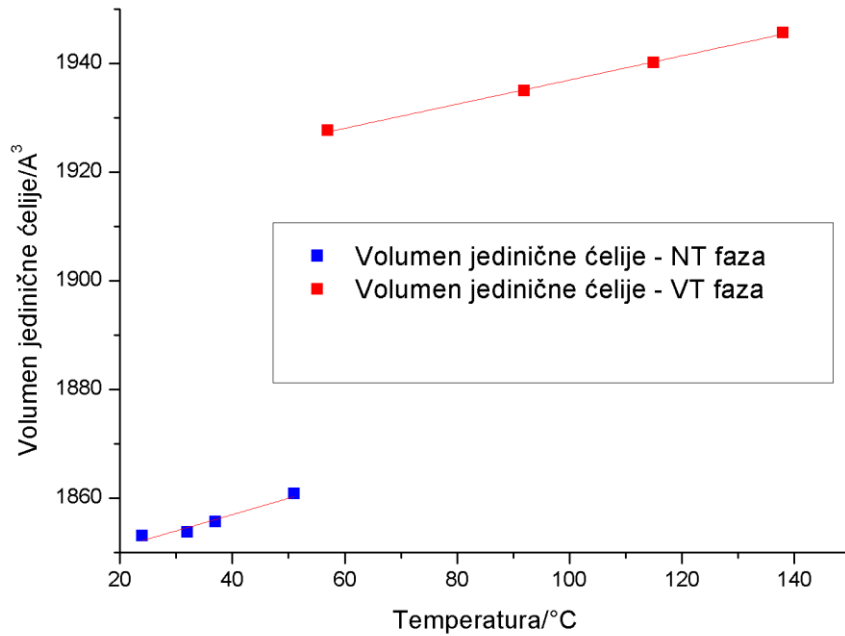


Slika 13. Graf ovisnosti parametara rešetke b o temperaturi



Slika 14. Graf ovisnosti volumena jedinične ćelije o temperature

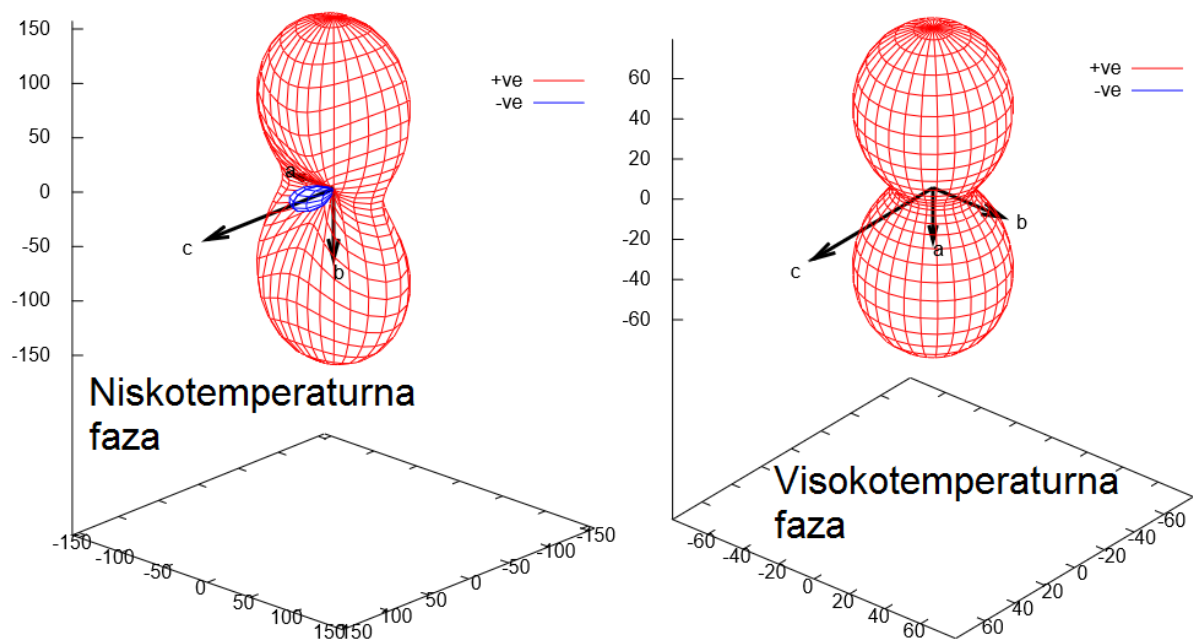
Promjena volumena jedinične ćelije u ovisnosti o temperaturi



Slika 15. Graf ovisnosti volumena jedinične ćelije o temperature

Tablica 1. Termička ekspanzija parametara rešetke i volumena obje faze

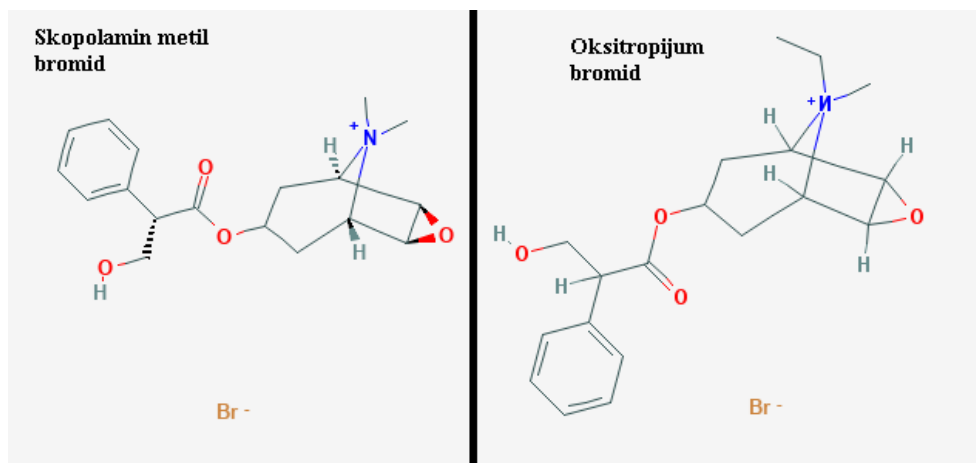
| Koeficijenti termičke ekspanzije/K ⁻¹ | Niskotemperaturna faza | Visokotemperaturna faza |
|--|------------------------|-------------------------|
| α_a | 5,499E-05 | 7,978E-05 |
| α_b | 1,579E-04 | 1,834E-05 |
| α_c | -5,100E-05 | 1,666E-05 |
| α_V | 1,617E-04 | 1,153E-04 |



Slika 16. 3D prikaz termičke ekspanzije obaju faza

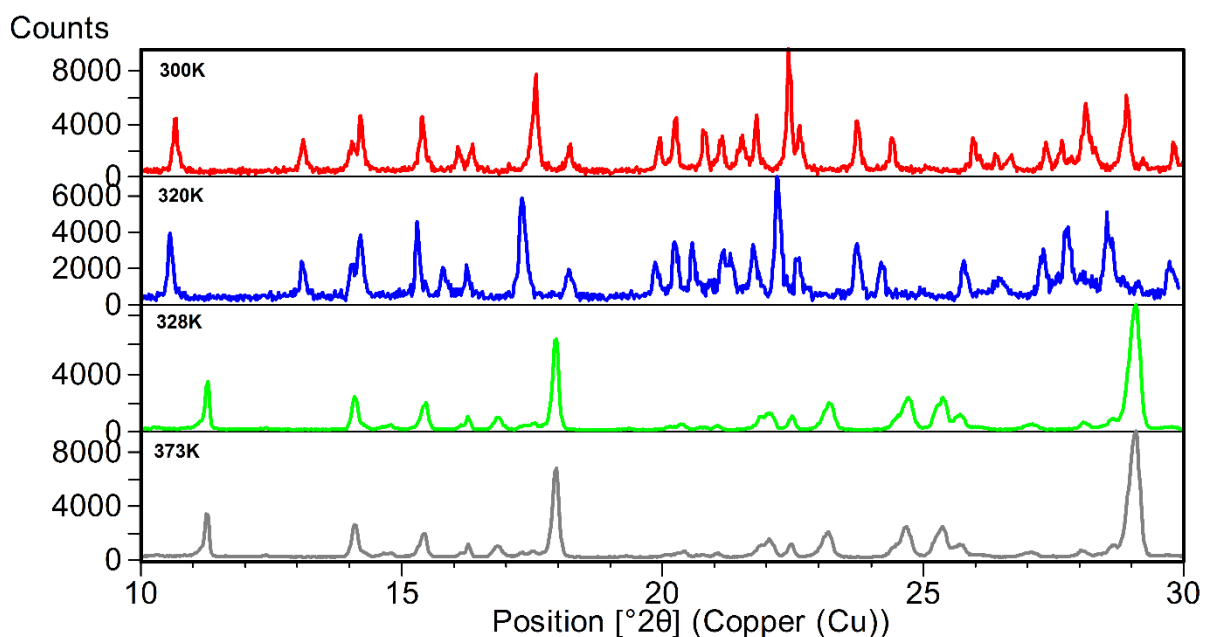
4.2 Skopolamin metil bromid

Da bismo provjerali hipotezu o negativnoj termičkoj ekspanziji, kao pogonskoj sili za termoodskočni efekt odlučili smo analizirati još jedan sustav. Motivacija za proučavanje kristala ovog spoja se može vidjeti na slici 16. Razlika molekula je u jednoj metilnoj skupini koji oksitropijum ima viška. Kupljeni prah skopolamin metil bromida rekristalizirali smo u vodi. Nakon što je voda ispraila dobili smo prozirne kristale koje smo proučavali.

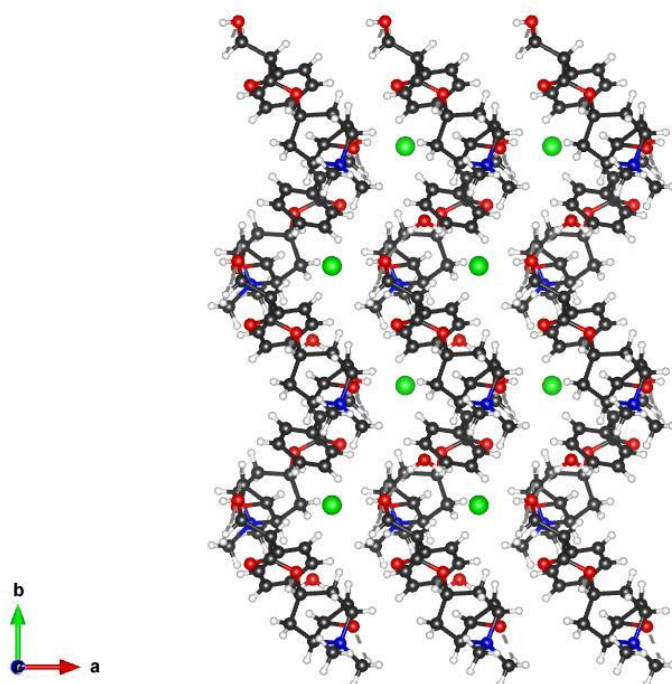


Slika 17. Usporedba molekula skopolamin metil bromida i oksitropijum bromida

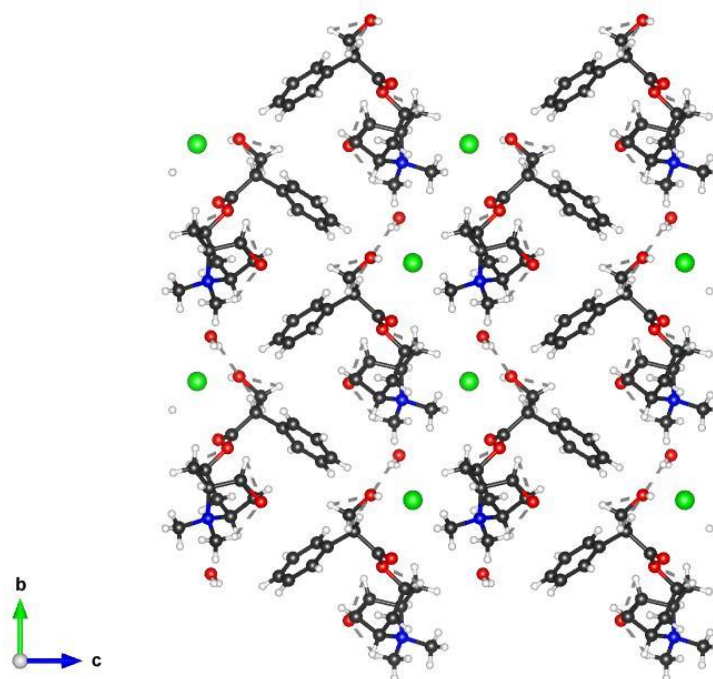
Zagrijavanjem kristala skopolamin metil bromida rekristaliziranog u vodi, mikroskopijom je primijećeno da kristali na temperaturi od $(50 \pm 10) ^\circ\text{C}$ izvode akrobacije, upućujući na TS efekt. Taj efekt u ovom sustavu nije jako izražen jer kristali se pomaknu maksimalno milimetar u odnosu na svoj početni položaj. Kod povećih kristalita efekt je još slabiji, ali je primijećeno stvaranje pukotina koje presijecaju cijeli kristal. Daljnje zapažanje je da je efekt najvjerojatnije ireverzibilan, no moguće je da nismo spustili temperaturu dovoljno što pripisujemo ograničenju opreme. Poneki kristali skaču i do tri puta prilikom prijelaza. Također je zamijećeno da skok ovisi o plohi na kojoj leži kao i kod piroglutaminske kiseline. Kristali pretvoreni u prah, pa nakon toga zagrijavani, ne doživljavaju TS efekt, što znači da fazni prijelaz koji je uzrok TS efektu se može potaknuti mehaničkim radom. Mjerenjem difrakcije na monokristalu, određena je niskotemperaturna faza i potvrđeno je da se radi o hidratiziranom skopolamin metil bromidu. Visokotemperaturna faza još nije određena zbog nepostojanja rentgensog difraktometra za jedinične kristale s mogućnošću snimanja pri visokim temperaturama, a snimke difrakcije u polikristalu nisu dovoljno dobre kvalitete za rješavanje strukture. Zbog toga su analizirane samo snimke polikristala, prikazane na slici 17. Iz njih je očito da je niskotemperaturna faza prisutna do 50°C nakon čega dolazi do fazne pretvorbe u visokotemperaturnu fazu. Struktura niskotemperaturne faze je utočnjena Rietveldovom metodom, te je određena termička ekspanzija što se može vidjeti u tablici 2. Kao i kod oksitropijum bromida zamijećena je velika anizotropija termičke ekspanzije popraćena sa negativnom termičkom ekspanzijom u smjeru c osi.



Slika 18. Difrakcijski uzorci praha skopolamin metil bromida



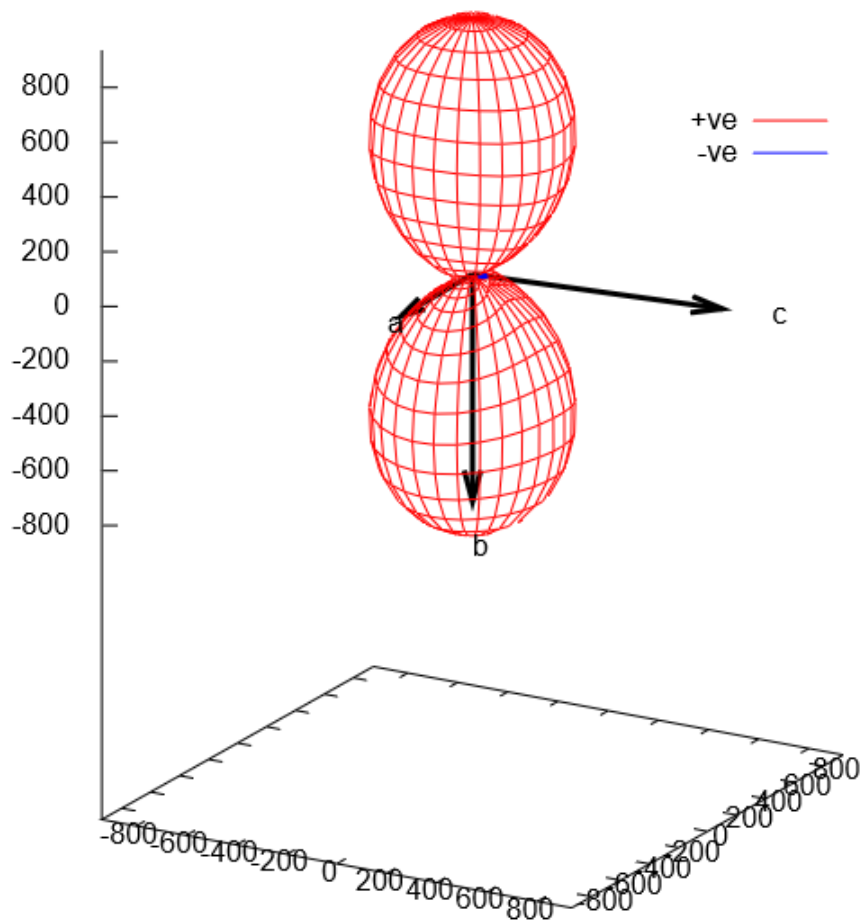
Slika 19. Ravnina ba kristala skopolamin metil bromida



Slika 20. Ravnina bc kristala skopolamin metil bromida

Tablica 2. Termička ekspanzija parametara rešetke i volumena skopolamin metil bromida

| Koeficijenti termičke ekspanzije/ K^{-1} | Niskotemperaturna faza |
|--|------------------------|
| α_a | 9,810E-05 |
| α_b | 9,374E-04 |
| α_c | -6,077E-05 |
| α_V | 9,753E-04 |



Slika 21. 3D prikaz termičke ekspanzije skopolamin metil bromida

5. Zaključak

Prijašnja objašnjenja faznog prijelaza kod oksitropijum bromida zasnivala su se na intramolekularnim promjenama, specifičnije rečeno na rotaciji fenilnih prstena. Naša istraživanja pokazuju da je najvjerojatniji uzrok faznom prijelazu, a time i skoku, negativna termička ekspanzija u smjeru c osi kristala. Objašnjenje je relativno jednostavno. Kad kristale zagrijavamo, oni se šire u dva smjera a u jednom se skupljaju. Ta anizotropija povećava deformacije kristalne rešetke. Nakon što rešetka više ne može podnijeti deformacije, dolazi do nagle relaksacije pri čemu nastaje brzi fazni prijelaz sa diskontinuiranom promjenom parametara ćelije. Tim prijelazom oslobađa se velika energija i dolazi do pojave termoodskočnog efekta. Nakon prijelaza postoji također velika anizotropija termičke ekspanzije, ali ovaj put bez negativnog dijela.

Skopolamin metil bromid je dvadeseti materijal koji možemo svrstati u ranije navedenu klasifikaciju materijala koji doživljavaju termoodskočni efekt. Pošto je molekula slična molekuli oksitropijum bromida, ova molekula bi također spadala u klasu 3. Kod ovih kristala je također primijećena negativna termička ekspanzija. Postavlja se pitanje je li negativna termička ekspanzija nužan uvjet za termoodskočni efekt. Za sada skoro svi materijali koji su otkriveni imaju negativnu termičku ekspanziju prije prijelaza, no zbog manjka podataka i otežanog mjerenja ovog efekta ne možemo sa sigurnošću reći je li ta tvrdnja istinita. Ono što sa sigurnošću možemo reći da postoji velika korelacija između negativne termičke ekspanzije i termoodskočnog efekta. Daljnja istraživanja na ovom materijalu su usmjerena prema rješavanju visokotemperaturne faze.

6. Literatura

- [1] Elliot, S.R. *Physics of amorphous materials*. Longman Group Ltd. London, New York, (1984).
- [2] Kittel, C., Kroemer H., *Thermal physics*. W.H. Freeman. SAD, (1980).
- [3] Radić, D. *Osnove fizike čvrstog stanja*, skripta za internu upotrebu, PMF Zagreb, (2014).
- [4] <https://en.oxforddictionaries.com/definition/polymorphy> (27.4.2017.)
- [5] Sirota, N.N. *Certain problems of polymorphism* (I), Cryst. Res. Technol., (1982).
- [6] McCrone, W.C. *Polymorphism, In Physics and chemistry of the organic solid state*, Vol. 2, Wiley Interscience, New York, (1965).
- [7] Frankenheim, M.L., *Ueber die Isomerie*. Praktische Chem. (1839).
- [8] Etter M.C., Siedle A.R., *Solid-state rearrangement of (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate*. J. Am. Chem. Soc. 105, 641 – 643 (1983).
- [9] Sahoo S. C., Panda M. K., Nath N. K. & Naumov P. *Biomimetic crystalline actuators: structure–kinematic aspects of the self-actuation and motility of thermosalient crystals*. J. Am. Chem. Soc. 135, 12241–12251 (2013).
- [10] Skoko Ž., Zamir S., Naumov P., Bernstein J., *The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide*, J. Am. Chem. Soc. 132, 14191 – 14202, (2010).
- [11] Takemura, H. *Jumping Crystals*. Chemistry, 60, 46–49., (2006).
- [12] Davey R.J., Maginn D.J., Andrews S.J., Black S.N., Buckley A.M., Cottier D., Dempsey P., Plowman R., Rout J.E., Stanley D.R., Taylor A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 242, 79, (1994)
- [13] Crawford, M. J.; Evers, J.; Göbel, M.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Oehlinger, G.; Welch, J. M. *γ -FOX-7: Structure of a High-Energy Density Material Immediately Prior to Decomposition*. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 32, 478–494. (2007)
- [14] Panda, M. K.; Runčevski, T.; Husain, A.; Dinnebier, R. E.; Naumov, P. *Perpetually Self-Propelling Chiral Single Crystals*. J. Am. Chem. Soc., 137, 1895–1902. (2015).
- [15] Pervan P., *Studija L-Piroglutaminske kiseline i rasyjetljavanje termoodskočnog efekta*, Diplomski rad, Zagreb: Prirodoslovno-Matematički fakultet, (2016).
- [16] Hatakeyama T., Quinn F.X., *Thermal analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2 izd., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (1999).
- [17] West A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons Ltd, (1984).
- [18] Popović S., Topić M., *Kristalografija, Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski kristalografski zavod, Zagreb, svezak 7, 370 – 380, (1980).
- [19] Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.* 2, 65 – 71, (1969).

- [20] Rodriguez-Carvajal J., FULLPROF, Reference Guide, V 3.5. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France, (1977).
- [21] Larson A.C., Von Dreele R.B., General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, (2000).
- [22] Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A., Polidori G., Rizzi R., *J. Appl. Cryst.* 32, 339 – 340, (1999).
- [23] Hammond, R., Pencheva, K., Roberts, K. J., Mougín, P. & Wilkinson, D., *J. Appl. Cryst.* 38, 1038-1039, (2005).

i. **Sažetak na hrvatskom jeziku**

Luka Vanjur Željko Rapljenović

Kada molekularni kristali izvode abrokcije - primjer Oksitropijum bromida i Skopolamin metil bromida

Naš rad se temelji na istraživanju termoodskočnog efekta. Dani su kvantitativni zaključci o prirodi termoodskočnog efekta kod kristala oksitropijum bromida. Nadalje proučavamo kristale hidratiziranog skopolamin metil bromida, kod kojih smo zamijetili termoodskočni efekt. Kod oba kristala i većine ostalih termoodskočnih materijala primijećena je anizotropna termička ekspanzija, koja je barem na jednoj osi negativna. Našim istraživanjem dodajemo još dokaza radnoj teoriji koja kaže da je uzrok termoodskočnog efekta u anizotropnoj i negativnoj termičkoj ekspanziji.

Ključne riječi: Termoodskočni efekt, Negativna termička ekspanzija, Fazni Prijelaz, Polimorfizam

ii. **Summary**

Luka Vanjur Željko Rapljenović

When molecular crystals show acrobatic skills - example of Oxitropium bromide and Scopolamine methyl bromide

Our paper is focused on the research of thermosalient effect. Quantitative conclusions about the nature of thermosalient effect in crystals of oxitropium bromide are given. Moreover we research crystals of hydrated scopolamine methyl bromide, on which we noticed thermosalient effect. Both crystals and other thermosalient materials have highly anisotropic thermal expansion, where at least one axis shows negative thermal expansion. Our research gives more evidence to working theory which says that the cause of thermosalient effect is anisotropic and negative thermal expansion.

Keywords: Thermosalient effect, Negative thermal expansion, Phase transition, Polymorphism