



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Kristalizacija, optička i termička karakterizacija bakar (II) – sulfata pentahidrata

- diplomski rad -

Mentor: dr Goran Štrbac

Kandidat: Aleksandra Plačkić

Novi Sad, 2017

Veliko hvala,

Doc. dr Goranu Štrbcu, docentu na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, mentoru ovog diplomskog rada, na nesebičnoj pomoći, sugestijama, zalaganju da ovaj diplomski rad bude napisan na najbolji mogući način, pomoći pri realizaciji različitih laboratorijskih merenja, te i tumačenju rezultata, i najviše trudu i prenošenju stečenih iskustava, takođe i na ukazanom poverenju.

Prof. dr Svetlani Lukić Petrović, redovnom profesoru na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, koja mi je kao šef Laboratorije za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije ukazala poverenje i omogućila da se bavim eksperimentalnim radom, te i napišem ovaj diplomski rad. Takođe, hvala na svim sugestijama.

Radenku Kisiću, laborantu na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, koji mi je svojim iskustvom stečenim radom u laboratoriji prilično pomogao pri nalaženju nekada elegantnijih rešenja pri samom sprovođenju eksperimenta.

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Plavi kamen.....	2
1.1 Struktura plavog kamena	3
1.1.1 Elektronska konfiguracija bakra	3
1.1.2 Bakar (II) kao centralni jon u koordinacionom jedinjenju.....	4
1.1.3 Struktura CuSO ₄ · 5H ₂ O – eksperimentalni podaci	4
2. Kristalizacija	8
2.1 Uslovi kristalizacije	8
2.2 Kristalizacija iz rastvora	12
2.2.1 Princip isparavanja rastvarača.....	12
2.2.2 Princip snižavanja temperature	13
2.3 Industrijska kristalizacija iz rastvora	13
3. Teorijske osnove i tehnike optičke karakterizacije materijala.....	14
3.1 Indeks prelamanja	14
3.1.1 Kristalni refraktometar	15
3.2 Apsorpciona spektroskopija.....	16
3.2.1 Kristalno polje i paramagnetni ion.....	16
3.2.2 Elektronski spektri	20
3.2.3 Teorija apsorpcione spektroskopije	23
3.3 Teorija difuzno-refleksione spektroskopije	26
4. DSC kao osnova termičke karakterizacije	33
5. Rezultati i diskusija.....	38
5.1 Kristalizacija plavog kamena	38
5.1.1 Kristalizacija metodom 1	38
5.1.2 Kristalizacija metodom 2	39
5.1.3 Kristalizacija metodom 3	40
5.2 Optičke karakteristike plavog kamena.....	41

5.2.1 Određivanje indeksa prelamanja.....	41
5.2.2 Apsorpcioni spektri	41
5.2.3 Difuzno-refleksioni spektri	50
5.3 Termička karakterizacija plavog kamena	53
5.3.1 Rezultati DSC analize	53
Zaključak.....	55
Reference	57

Uvod

Različiti kristalni oblici, nastali kako u prirodi tako i u laboratorijama, svakog oduševljavaju svojim spoljašnjim izgledom. Pravilnost habitusa monokristala posledica je određene pravilnosti u fizičkim i hemijskim osobinama koje ih odlikuju.

Od kako je pomoću bakar (II) – sulfata početkom XX veka potvrđena talasna priroda X-zraka svakako je poraslo interesovanje fizičara za njega. Ova so bakra ima trikliničnu Bravouvu rešetku ali i kristalnu strukturu, koju odlikuju određene specifičnosti, te i sam kompleks poseduje interesantne fizičke osobine, npr. proteklih 85 godina jedna od zastupljenijih tema jeste termička dekompozicija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, odnosno tok termičke dekompozicije.

Bakar (II) – sulfat pentahidrat je najčešće korišćena hidrirana bakrova so. Zanimljivo je da se upravo ona koristi u najrazličitijim industrijskim oblastima, kao npr. bojenje odeće, potom kao fungicid, pesticid, algicid, germanicid, u praškovima za vatromet, itd., a poznato je da je otrovna, čak ukoliko u ljudski organizam dospe ingestijom može dovesti i do smrti.

Tema ovog diplomskog rada su kristalizacija bakar (II) – sulfat pentahidrata, kao i optička i termička karakterizacija iskristalisanih uzoraka. U radu su izloženi:

- metode kristalizacije i dobijeni kristalni uzorci,
- eksperimentalno određivanje gustine dobijenih uzoraka,
- određivanje indeksa prelamanja kristalnog uzorka,
- merenja metodom apsorpcione spektroskopije i to na dve planparalelne pločice različitih debљina, i za dva vodena rastvora takođe različitih koncentracija u cilju lokalizacije i identifikacije prisutnih apsorpcionih traka, odnosno ostvarenih elektronskih prelaza unutar kompleksa,
- merenja metodom difuzno – refleksione spektroskopije u cilju potvrđivanja dobijenih spektara, detaljnije karakterizacije strukture ovog kompleksa, kao i utvrđivanja koliko je voda neutralan rastvarač,
- merenja tehnikom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije u cilju rasvetljavanja termičke dekompozicije bakar (II) – sulfat pentahidrata i
- izvršeno je povezivanje detektovanih elektronskih prelaza sa strukturnim karakteristikama.

1. Plavi kamen

Plavi kamen je neorgansko jedinjenje koje je svima vrlo dobro poznato, što zbog njegove upotrebe u voćarstvu i ratarstvu, što zbog kućne upotrebe. Stoga, vrlo lako se stiče utisak o plavom kamenu kao o nečemu ordinarnom i manje-više nejedinstvenom. I tokom eksperimentalnih merenja i istraživanja pri nastanku ovog diplomskog rada, utvrđeno je da plavi kamen poseduje niz vrlo interesantnih fizičkih osobina.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je najpoznatija i najšire korišćena so bakra. Koristi se kao fungicid i herbicid, kao algicid u bazenima za plivanje, potom se dodaje u paste i lepkove za povezivanje knjiga u cilju zaštite papira od insekata, te u građevinarstvu kao aditiv za beton u cilju obezbeđivanja otpornosti na vodu. Dodaje se umetničkim delima, staklima, posuđu, metalima, cementu, keramici, prahovima vatrometa (u slučaju vatrometa nije ga bezbedno mešati sa hloratima)..., sve u cilju bojenja. Takođe, bakar - sulfat inhibira rast bakterija kao npr. *Escherichia coli*, koriguje deficijencije bakra u zemljištima i u životinjama, te pokazuje stimulišuće dejstvo na rast životinja na farmama. Neke baterije, elektrode, i žice sadrže bakar - sulfat. U upotrebi je i kao analitički reagens, u organskoj sintezi, takođe, koristi se u zdravstvu, gravuri...

Ovaj bakar - sulfat sa pet molekula vode je svetlo plave, dok je anhidrovani bele boje. Molekulska masa plavog kamena iznosi $249,68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, a gustina $2,284 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [1]. Prilikom termičkog tretmana on se dekomponuje pre topljenja. Proces dekompozicije otpočinje izdvajanjem molekula vode, a na temperaturama manjim od 650°C se raspada izdvajanjem SO_3 i kiseonika kao krajnji produkt ostaje CuO , odnosno Cu_2O [2]. Takođe, ustanovljena odgovarajuća rastvorljivost u vodi bakar (II) - sulfat pentahidrata ima vrednost $31,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ na 0°C [1]. Poznato je da ga voda i metanol rastvaraju, dok ga etanol ne rastvara. Budući da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pripada trikliničnom sistemu, za njegovu karakterizaciju se navode tri vrednosti indeksa prelamanja koje je moguće eksperimentalno izmeriti duž karakterističnih pravaca, i to su 1,514; 1,537 i 1,543 [1]. VT-DRIFTS (variable temperature diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy) rezultati sugerušu da uključivanje gasa za pročišćavanje u cilju uklanjanja oslobođene vode kada se zagревa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ može imati dramatičan efekat na strukturu dehidriranog kristala. Prethodne studije bazirane na merenjima masenih gubitaka pokazale su da zagrevanjem bakar (II) - sulfat pentahidrata u vakuumu sledi produkt sa empirijskom formulom monohidrata. Termogravimetrijski rezultati prikazani u radu *R. L. White* [3] su konzistentni sa prethodnim studijama. Iako VT-DRIFTS spektar potvrđuje da je monohidrat primarni produkt, ne pokazuje koordinaciju vezivanja vodonika između voda što je karakteristično za stabilan monohidrat. Ovo je konzistentno sa zaključcima *Zagray* – a i ostalih [4] da zagrevanje bakar (II) - sulfat pentahidrata pod vakuumom na 50°C produkuje pseudostrukturu sa monohidratnim jedinjenjem, ali sa strukturom kristalne rešetke koja mnogo više odgovara pentahidratu. Četiri od pet molekula vode prisutnih u bakar (II) - sulfat pentahidratu pokazuju vezivanje Cu-O. Peti molekul vode ostaje u mestu isključivo vezivanjem

vodonika za druge molekule vode i za sulfatne grupe. Smatra se da je gubitak tog petog molekula vode najverovatnije odgovoran za uočen pad intenziteta trake O-H vibracija istezanja na približno 3600 cm^{-1} kada se pentahidrat zagreva u statičkom okruženju. Pored gubitka upravo tog petog molekula vode, formiranje trihidrata zahteva i gubitak jedne od Cu-O vezanih voda. Neto povećanje u intenzitetu trake na 2750 cm^{-1} detektovano VT-DRIFTS tokom prelaza pentahidrata u trihidrat sugerisce da tri molekula vode koja ostaju u trihidratu učestvuju u snažnjem vezivanju vodonika nego oni u pentahidratu, te su usko vezani unutar kristalne rešetke [3].

1.1 Struktura plavog kamena

Bakar (II) – sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ su pravilan hemijski naziv i hemijska formula plavog kamena, respektivno. Svakako, obzirom da jon bakra predstavlja centralni jon u ovom kompleksnom jedinjenju, prvo je neophodno rasvetliti elektronsku konfiguraciju bakra, te shodno tome, i jonska stanja koja odgovaraju bakru.

1.1.1 Elektronska konfiguracija bakra

Bakar poseduje atomski broj 29 i relativnu atomsку masu $A_r(\text{Cu}) = 63,546$. U skladu sa njegovim atomskim brojem, pripadajuća elektronska konfiguracija je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Očigledno je da mu je 3d orbitala popunjena, ali u 4s orbitali ima samo 1 elektron. Ukoliko bi bakar izgubio 4s elektron, tj. recimo još 1 ili 2 d-elektrona, on tada dobija određene oblike jonskih stanja koji su prikazani u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1: Oksidaciona stanja jona Cu, njima odgovarajući koordinacioni broj (KB) i geometrija

Oksidaciono stanje	Koordinacioni broj	Geometrija
Cu^I, d¹⁰	2	Linearna
	3	Planarna
	4	Tetraedralna
Cu^{II}, d⁹	5	Trigonalna bipiramida
	5	Kvadratna piramida
	4	Deformisani tetraedar
	4	Kvadratno planarna
	6	Deformisani oktaedar
	6	Oktaedar
Cu^{III}, d⁸	4	Kvadratno planarna
	6	Okatedar

1.1.2 Bakar (II) kao centralni jon u koordinacionom jedinjenju

Koordinaciona jedinjenja se odlikuju 3D delokalizacijom elektronskih stanja datih centralnih jona. Upravo ta delokalizacija pruža mogućnost da se uz takve atome vezuju novi atomi, joni ili molekuli u nekom njima svojstvenom prostornom rasporedu. 1893. A. Werner ovu sposobnost je nazvao sporednom valencom. 1931. L. Pauling je tretirajući koordinaciona jedinjenja metodom valentne veze uveo talasno-mehanički tretman u ovo polje, te započeo moderno tretiranje koordinacionih jedinjenja [5, 6].

Ukoliko se za centralni jon vežu određeni atomi ili atomske grupe oni se nazivaju ligandi. Ligand može biti helatni (polidentantni), odnosno, može biti vezan za centralni jon sa dva ili više atoma. Upravo broj atoma koji su vezani neposredno za centralni atom određuje bitno svojstvo svakog koordinacionog jedinjenja – koordinacioni broj, KB.

Jonsko stanje bakra Cu (II) je najvažniji i najrasprostranjeniji oblik ovog elementa u jedinjenjima koje on gradi. To je jonsko stanje sa dva elektrona manje nego što poseduje neutralan bakar, dakle njegova elektronska konfiguracija je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, odakle se vidi da u poslednjoj orbitali 3d ima devet elektrona. Najjednostavnije je ovu situaciju rasvetliti tretiranjem sistema d^9 kao jednošupljinskog u odnosu na popunjenu d-orbitalu.

Pristup za opisivanje Cu (II) kao centralnog jona u njegovim koordinacionim jedinjenjima bi mogao biti uklanjanje petostrukе degeneracije d-nivoa u zavisnosti od simetrije okruženja. Kod Cu (II) jona se nikada ne javljaju pune visoke simetrije. Cu (II) kao centralni jon može ostvariti takve koordinacije koje podležu *Jahn-Teller* efektu, o kom će biti više reči u poglavljju 3.

Koordinaciona jedinjenja Cu (II) mogu posedovati tzv. distorzionu izomeriju, što predstavlja primer plastičnosti koordinacionog poliedra. Ovo je zapravo posledica interakcije atoma liganda i centralnog jona sa dvostruko degenerisanim E-termom [5].

1.1.3 Struktura $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – eksperimentalni podaci

Bakar - sulfat ima istorijski značaj, obzirom da su Friedrich, Knipping i Laue difrakcijom na kristalu CuSO_4 potvrdili talasnu prirodu X-zraka [7]. Bakar - sulfat pentahidrat kristališe kao triklinik sa centralnom simetrijom. Pripada prostornoj grupi C_i (prema Schoenflies notaciji).

Odnosi osa i uglova dati su od strane Tutton – a [8] kao:

$$a:b:c = 0,5715:1:0,5575$$

$$\alpha = 82^\circ 16', \quad \beta = 107^\circ 26', \quad \gamma = 102^\circ 40'$$

Poznato je da kristal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nastaje iz zasićenog rastvora na ordinarnim temperaturama i poseduje odlično razvijenu [001] zonu.

C. A. Beevers i H. Lipson [9] su 1934. godine ispitivali strukturu plavog kamena. Primjenjen je oscilatorni metod difrakcije gde su realizovane rotacije uzorka oko tri određene

ose (a , b i c), a procena intenziteta je urađena na osnovu rotacija oko b i c osa. Procenili su sledeće dimenzije elementarne čelije:

$$a_0 = 6,12 \text{ \AA}, \quad b_0 = 10,7 \text{ \AA}, \quad c_0 = 5,97 \text{ \AA}$$

sa greškom $\pm 1\%$. Date procene dimenzija se odlično slažu sa dobijenim kristalografskim odnosima. Zapremina elementarne čelije iznosila je 363 \AA^3 , i sadrži dva molekula bakar (II) - sulfat pentahidrata.

Rezultati su ukazivali na površinski centrirano okruženje teških atoma u (001) ravni. Problem se javio kada je trebalo odrediti da li atomi S površinski centriraju Cu atom ili, pak, dva atoma Cu sami prave površinski centriran aranžman. Ovo su rešili tako što su uporedili dobijene intenzitete sa intenzitetima refleksije bakar – selenata $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jer je on izomorfan sa bakar – sulfatom. Rezultati su pokazali da atomi Cu prave površinski centrirano okruženje. Procenjene su sledeće koordinate atoma Cu i S:

$$\text{Cu} - (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \text{ i } \text{S} (0; 0,28; 0,64)$$

Furijeovom metodom određena je projekcija elementarne čelije na (001) ravan. Pri tome je dobijeno:

$\text{Cu} (0,0,0) - 26 e^-$, $\text{Cu} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) - 29 e^-$, $\text{S} + 4(\text{O}) - 22,5 e^-$, $\text{S} + 1(\text{O}) - 10,2 e^-$, $\text{S} + 2(\text{O}) - 6,9 e^-$, $\text{S} + 3(\text{O}) - 8,6 e^-$, $5(\text{H}_2\text{O}) - 7,7 e^-$, $6(\text{H}_2\text{O}) - 5,7 e^-$, $7(\text{H}_2\text{O}) - 6,6 e^-$, $8(\text{H}_2\text{O}) - 7,7 e^-$, $9(\text{H}_2\text{O}) - 8,5 e^-$.

$$\sum e^- (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 112 e^- < 120 e^-$$

Teorijski je neophodno $120 e^-$ kako bi se ostvarila ovakva struktura. Razlog ovom neslaganju, između ostalog su O i H_2O , naime oni imaju veoma mali doprinos u pikovima. Furijeova analiza je dala poziciju za S $(0,01; 0,29)$ umesto $(0; 0,28)$. Sulfatne grupe SO_4 su u tetraedralnom rasporedu, dok su grupe vode H_2O u kvadratnom rasporedu oko jona bakra Cu. U sulfatnoj grupi udaljenost kiseonikovih atoma je $2,5 \text{ \AA}$, dok je u H_2O $2,8 \text{ \AA}$. Za svaku od ovih grupa *Beevers i Lipson* [9] su ustanovili po dve moguće pozicije, koje su povezane ravanskom simetrijom preko centralnog atoma i normalne su na c – osu. Konačno odabранe pozicije su:

$$1 (\text{O}) - (0,89; 0,15; 0,69)$$

$$2 (\text{O}) - (0,24; 0,31; 0,82)$$

$$3 (\text{O}) - (0,86; 0,38; 0,64)$$

$$4 (\text{O}) - (0,02; 0,30; 0,38)$$

$$5 (\text{H}_2\text{O}) - (0,83; 0,08; 0,16)$$

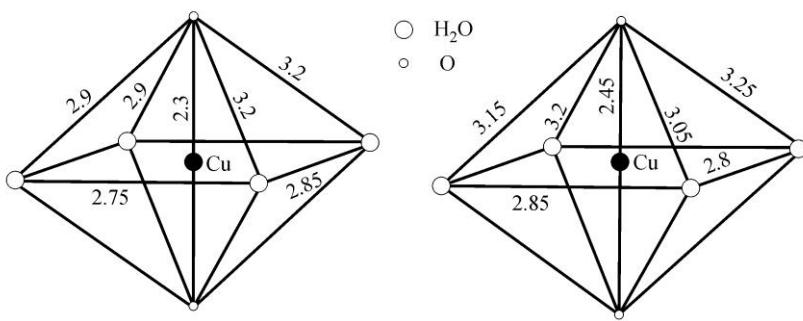
$$6 (\text{H}_2\text{O}) - (0,29; 0,11; 0,17)$$

7 (H₂O) – (0,48; 0,41; 0,32)

8 (H₂O) – (0,76; 0,42; 0,01)

9 (H₂O) – (0,43; 0,12; 0,65)

Bakar i sumpor formiraju tipičnu jonsku strukturu. Bakar u (0,0,0) ima oko sebe četiri atoma sumpora, od toga dva na rastojanju 3,55 Å i preostala dva na 5,2 Å, dok bakar sa pozicijom u ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ima oko sebe čak osam atoma sumpora, i to u parovima, na rastojanjima od 3,6 Å, 5,5 Å, 5,3 Å i 4,8 Å, respektivno. Atom sumpora je okružen sa šest atoma bakra. Iako ova dva atoma bakra nisu ekvivalentna, poseduju slične grupe u svom prostornom okruženju, tzv. oktaedar sačinjen od četiri vode i dva kiseonika (slika 1.1). Ovi oktaedri nisu regularni. Verovatna greška procenjenih rastojanja iznosi 0,1 Å.

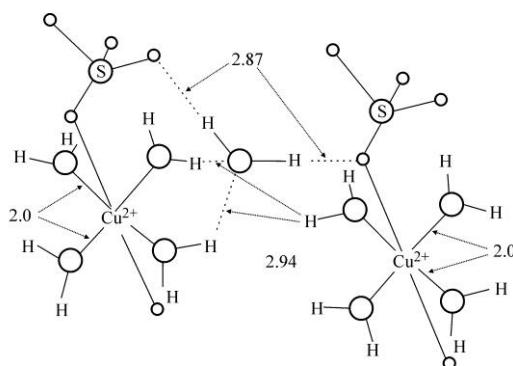


Slika 1.1: Dimenzije grupa oko atoma Cu (jedinice date u Å)

Bakar na ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) je povezan sa osam sulfatnih grupa koje se nalaze oko njega, u šest slučajeva kontaktom preko H₂O, a sa ostale dve direktnom vezom sa kiseonikom. Bakar na (0,0,0) je takođe povezan direktno sa dve sulfatne grupe, posredstvom molekula kristalne vode ima kontakt sa još dve sulfatne grupe, ali i kontaktima sa dodatnim molekulom kristalne vode povezan je sa još dve sulfatne grupe, što znači da je Cu u (0,0,0) povezan sa ukupno šest SO₄ grupa. Svi kiseonici iz sulfatnih grupa ostvaruju drugačije kontakte: prvi dodiruje atom bakra i molekul kristalne vode, drugi – bakar i dva molekula kristalne vode, treći – dva molekula kristalne vode i četvrti – tri molekula kristalne vode. Teoriju strukture H₂O predložili su *Bernal* i *Fowler* [10]. Prema njihovoј teoriji, molekul H₂O podseća na tetraedron koji sadrži dva čoška pozitivnog nanelektrisanja i dva čoška negativnog nanelektrisanja. *Beavers* i *Lipson* [9] su uočili da je samo jedan molekul vode u strukturi bakar – sulfata uporediv sa ovakvim, koji ostvaruje četiri veze, od kojih dve sa vodom i dve sa kiseonikom. Dve veze sa H₂O se verovatno ostvaruju zbog negativnog nanelektrisanja, a veze sa kiseonikom zbog pozitivnog nanelektrisanja. Upravo ove četiri veze dovode do formiranja tetraedralnog prostornog rasporeda. Ugao između dve

veze sa kiseonikom iznosi 121° , između dve veze sa vodom je 108° , dok uglovi između ostalih veza iznose 126° , 92° , 114° i 95° , dakle prosek je 109° , što je tačno ugao tetraedra (verovatna greška je mogućno manja od 10°). Pozicije molekula vode u bakar – sulfatu se dobro slažu sa teorijom *Bernal* – a i *Fowler* – a, ali kada je molekul vode jedan od molekula koji daju pozitivno nanelektrisanje, ugao između dve veze sa negativnim atomima je oko 120° , pre nego 109° .

Relativno jednostavan prikaz strukture bakar (II) - sulfata pentahidrata (slika 1.2) podrazumeva četiri molekula vode kovalentno povezana sa bakrom preko kiseonika. Ova četiri molekula formiraju kvadratno planarno okruženje sa Cu-O rastojanjem od 0.2 nm . Peti molekul vode povezan je vodoničnom vezom za sulfatne jone i sa molekulima vode povezanim za bakar



[9, 11, 12].

Slika 1.2: Struktura bakar (II) - sulfat pentahidrata (prikazane brojne vrednosti su u \AA)

Struktura bakar – sulfata dobro objašnjava tri sukcesivne faze dehidratacije, koje korespondiraju raskidanju jedne od grupe oko atoma bakra, potom druge grupe, i potom konačno isključenje sporednog molekula H_2O . Poslednji molekul H_2O je veoma čvrsto vezan sa tetraedralnim rasporedom veza. Molekuli grupa oko atoma bakra na poziciji $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ poseduju u istoj ravni sistem od tri veze za koje se očekuje da su manje stabilne, dok molekuli grupa oko atoma bakra na poziciji $(0,0,0)$ imaju narušeni raspored, koji bi trebao biti slabiji.

Dakle, očekivanje da se grupe oko atoma bakra na $(0,0,0)$ prve raspadnu usledilo je iz razmatranja snage veza. Međutim, ova teorija se ispostavila kao nekompletna, što se konačno i potvrdilo izučavanjem strukture $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prema *Jordahl* [13] varijacije susceptibiliteta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa temperaturom mogu biti objašnjenje grupisanjem atoma kiseonika oko bakrovih atoma sa aproksimativno kubnom simetrijom. Merenja takođe sugerisu da atomi pre formiraju oktaedar nego tetraedar ili kocku.

2. Kristalizacija

Pod pojmom kristalizacije se podrazumeva prevođenje sistema iz neuređenog stanja u uređeno čvrsto stanje, gde je pritom ključan uticaj privlačnih kohezionih sila. U praksi vrlo često pojam kristalizacije označava prevođenje datog polikristalnog oblika u monokristalni oblik [14].

Kristalizacija pripada grupi najstarijih veština koje čovek poznaje. Tu se pre svega misli na kristalizaciju soli, koja je korišćena vekovima u nazad. Ljudi iz priobalnih oblasti su vršili kristalizaciju soli u jezercima kako bi njom lakše rukovali, kako bi je skladištili, prodavali i koristili. Ovakva kristalizacija imala je niz nedostataka, pri čemu je najočigledniji loša čistoća iskristalisane soli. Stoga su kasnije razvijene industrijske tehnike za kristalizaciju soli [15].

U XVII – om veku *Robert Boyle* je ispitivao vezu između spoljašnjeg izgleda kristala i uslova kristalizacije kojom je dati kristal nastao, dok je *Antonie van Leeuwenhoek* ispitivao formiranje kristalnih klica, te i rast kristala iz rastvora. 1804. *Lowitz* prvi put uspešno dobio monokristal i tada je uočio postojanje tzv. koncentracijskih struja, te i dao svoje mišljenje o uticaju istih na proces rasta kristala. Začetkom industrijske proizvodnje kristala smatra se eksperiment *A. Verneuil* - a gde je on 1891. iz rastopa sintetisao rubin.

2.1 Uslovi kristalizacije

Da bi došlo do procesa kristalizacije moraju se prethodno ostvariti određeni uslovi (npr. supersaturacija). Nakon što su uslovi ostvareni sistem pokušava da dostigne termodynamičku ravnotežu kroz proces nukleacije i rasta kristala, odnosno proces kristalizacije započinje i sistem se kreće ka zauzimanju stanja sa najnižom mogućom potencijalnom energijom jer je to upravo fizički najstabilnije stanje. Kod kristala gradivni elementi se pravilno ređaju tvoreći dugodometno uređenje. Ovakvo uređenje maksimizira privlačne interakcije između gradivnih elemenata i minimizira energiju sistema. Upravo ovo dugodometno uređenje čini kristale suštinski različitim od gasova, tečnosti i amorfnih materijala i dovodi do specifičnih osobina kristalnih materijala. Takođe, dugodometno uređenje dovodi i do specifičnog izgleda monokristala sa razvijenim površima i uglovima između njih [16]. Površi i uglovi između njih su specifične karakteristike svakog kristala. Za izazivanje početka kristalizacije, osnovno je da se dati sistem doveđe u metastabilno stanje prezasićenja iz kojeg sistem može preći u stabilno stanje jedino izdvanjanjem čvrste faze. Prezasićenje može biti posledica:

- ❖ razlike pritisaka u gasovitoj i čvrstoj fazi,
- ❖ razlike koncentracije rastvora i koncentracije zasićenja i
- ❖ razlike temperature ravnoteže i temperature rastopa.

Ukoliko je poznat odnos potencijalne energije konstituenata u čvrstom stanju i potencijalne energije okoline lako je zaključiti u kom pravcu će se proces odvijati. U opštem slučaju, okolina može biti sačinjena od istih konstituenata, ali obavezno moraju biti drugog

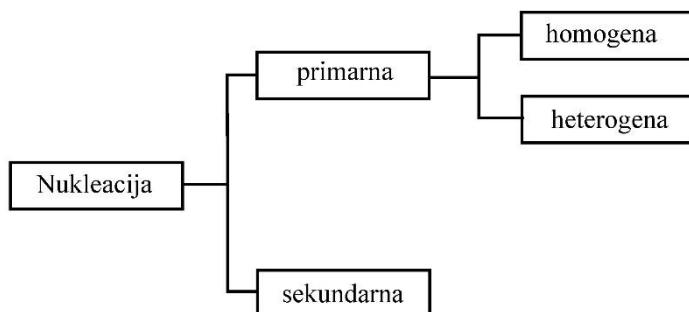
agregatnog stanja tj. rastop, rastvor, para ili gas. Ako se hemijski potencijal konstituenata čvrstog stanja označi sa μ_s , a hemijski potencijal okoline sa μ_o , tada postoje tri moguća slučaja:

- ❖ $\mu_s = \mu_o$: sistem je u ravnoteži i stanje se neće menjati,
- ❖ $\mu_s < \mu_o$: odvija se proces kristalizacije i
- ❖ $\mu_s > \mu_o$: odvija se proces dekristalizacije.

Obzirom da je kristalno stanje po definiciji stanje sa najnižom mogućom potencijalnom energijom jasno je da je proces kristalizacije egzotermne prirode tj. da ga karakteriše oslobođanje određene količine toplove [14].

Najbitniji faktor koji utiče na oblik kristala koji se formira u procesu kristalizacije svakako jeste brzina rasta kristala. Kao finalni proizvodi spore kristalizacije mogu se dobiti monokristalne forme, dok brzim kristalizacijama se dobijaju polikristalne forme i kristalni prah. Prezasićenje koje se mora ostvariti u sistemu javlja se usled različite količine rastvorene supstance koja se nalazi u rastvoru i one količine koju rastvarač kinetičkom energijom svojih konstituenata, na datoј temperaturi i datom pritisku, može da poneše [14].

Kristali nastaju tako što se prvo formira nukleus i potom on raste. Kinetički procesi nukleacije i rasta kristala se dešavaju nakon ostvarenog superzasićenja tj. prezasićenja. Ukoliko rastvor ne sadrži ni čvrste strane čestice ni kristale svoje vrste, nukleus se može formirati isključivo homogenom nukleacijom. Ako su prisutne strane čestice, nukleacija je olakšana i poznata je kao heterogena nukleacija (slika 2.1). Oba ova procesa nukleacije spadaju u primarni tip nukleacije, i događaju se kada je u sistemu ostvareno superzasićeno metastabilno stanje ΔC_{met} . Homogena nukleacija otpočinje formiranjem nukleusa koji nastaju kao posledica fluktuacija u gustini i sastavu. Ovi procesi dovode i do rastvaranja nastalih nukleusa. Pri povoljnim uslovima ovi nukleusi će se održati i početi da rastu. U industrijskim uslovima i pri procesima kristalizacije krupnijih čestica homogena nukleacija je nepoželjan proces. Ona se koristi u kristalizaciji sitnih, pa čak i nanostrukturnih materijala. No, u polukomercijalnim i industrijskim kristalizatorima se često zapaža odvijanje nukleacije pri vrlo niskoj supersaturaciji $\Delta C < \Delta C_{met}$ i to kada su u samom rastvoru prisutni kristali date vrste, na primer u obliku kristalnih zrna. Ti procesi nukleacije predstavljaju sekundarni tip nukleacije i tada se nova generacija čestica indukuje pomoću čestica rastvora [15].



Slika 2.1: Vrste nukleacija pri kristalizaciji

U tabeli 2.1 dat je pregledan prikaz različitih tipova kristalizacionih procesa.

Tabela 2.1: Pregled različitih tipova kristalizacije

Polazni sistem	Način delovanja	Finalni proizvod
Rastvor	Hlađenje/isparavanje	Čvrsta faza
Rastop	Hlađenje	Čvrsta faza
Gas	Hlađenje	Čvrsta faza
Reakcioni rastvor	Hemijска reakcija	Čvrsta faza
Elektrolitički rastvor	Elektroliza	Čvrsta faza
Amorfna faza	Devitrifikacija	Čvrsta faza

Kristali se od amorfnih čvrstih tela razlikuju jer poseduju visokoorganizovanu strukturu koja je posledica različitih sila povezivanja.

Kristalizacija je fazna transformacija za koju je neophodno da slobodna entalpija $\Delta_{tr}G$, određena relacijom:

$$\Delta_{tr} G = \Delta_{tr} H - T\Delta_{tr} S$$

bude negativna [16]. Kristal će se stabilisati minimiziranjem entalpije date članom $\Delta_{tr}H$, koja je određena interakcijom gradivnih blokova. Sile interakcije mogu biti ili *Van der Waals* - ove ili elektrostaticke sile. Na slobodnu entalpiju pritom utiče i entropija čiji uticaj izražava član $T\Delta_{tr}S$, gde je T temperatura na kojoj se sistem nalazi. U molekulskim sistemima, vrlo bitnu ulogu igra i vodonična veza. *Van der Waals* - ove sile poseduju kratko-dometno dejstvo, pritom je tipični potencijal opisan relacijom:

$$\Phi = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6},$$

gde r predstavlja rastojanje između interagujućih konstituenata. Interakcioni potencijal elektrostatickih sila opada prema:

$$\Phi = \frac{C}{r}$$

Analiza kristalnih oblika treba da razlikuje ravnotežnu formu koja je određena termodinamikom, formu rasta koja je određena kinetikom rasta i formu rastvaranja.

Pri opisu ravnotežne forme, anizotropija u površinskom naponu različitih strana kristala mora se uzeti u obzir. Površinski napon σ opisuje energiju neophodnu po jediničnoj površini A

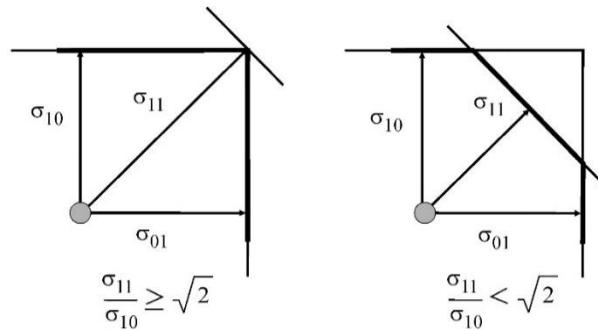
za kreaciju nove površine. Pri konstantnoj zapremini, slobodna entalpija kristala varira samo sa veličinom i površinskim naponom za formiranje površina [16]:

$$\Delta G|_{V=const.} \propto \sum A_i \sigma_i|_{V=const.} = min$$

U ravnoteži, slobodna energija postiže minimum. Proračuni pokazuju da je neophodno da centralno rastojanje h (rastojanje od površine strane do centra kristala) bude proporcionalno površinskom naponu te strane. Centralno rastojanje je po definiciji dužina linije koja je normalna na stranicu od strane do hipotetičkog centra kristala:

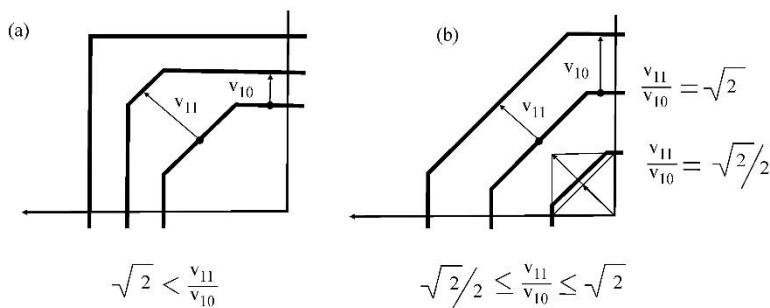
$$\frac{h_i}{\sigma_i} = const.$$

Konstrukcija je prikazana na slici 2.2 [16]. Polazeći od centra, dužina koja odgovara centralnom rastojanju nacrtana je zajedno sa površinom. Ravnotežna forma se dobija crtanjem najmanjeg kristala.



Slika 2.2: Konstrukcija ravnotežne forme. Polazeći od centra, dužina koja odgovara centralnom rastojanju je grafički prikazana zajedno sa stranicom. Ravnotežno stanje se postiže crtanjem najmanjeg kristala. Razlikuju se dva odnosa površinskih napona koja dovode do kvadratnih ili oktagonalnih kristala.

Sa druge strane forma rasta je određena kinetičkim efektima u toku rasta (slika 2.3) [16]. Polazeći od poligonog oblika koji sadrži sve moguće površi, brzina rasta pojedinih površi nacrtana je normalno na površ i pomeraj površi je posmatran nakon nekog intervala vremena. Površi koje najsporije rastu dominantno određuju formu rasta.



Slika 2.3: a) Konstrukcija forme rasta kristala polazeći od poligonalnog objekta. U zavisnosti od odnosa stepena rasta stranica, najbrže rastuće stranice će brzo prerasti oblik i nestati. b) Razvoj prikazan na slici b) mikroskopskim slikama kristala koji je na početku limitiran velikim varijetetom stranica. U krajnjem stanju samo (h01) i (h10) stranice ostaju.

Što se tiče forme koja odgovara rastvaranju ona je ograničena površima koje se najbrže rastvaraju i rastvorljiv kristal će razviti okrugli spoljni oblik.

Ako sistem poseduje mogućnost kristalisanja u više kristalnih formi, i ako supstanca ima sposobnost formiranja polimorfnosti, nestabilne modifikacije će se prve razviti – *Ostwald* – ov zakon faza kaže da će najnestabilnija modifikacija prva ostvariti nukleaciju. Za sistem u termodinamičkoj ravnoteži, *J. W. Gibbs* je 1875. godine izveo fundamentalno fazno pravilo koje povezuje broj nezavisnih komponenti N , broj koegzistirajućih faza P i broj stepeni slobode F , sistema kao:

$$P + F = N + 2$$

Na osnovu broja nezavisnih komponenti sistemi mogu biti unarni, binarni, ternarni, kvaternarni ili kvaternarni sistemi sa $N = 1, 2, \dots, 5$. Broj stepeni slobode F se definiše kao broj nezavisnih varijabli (temperatura T , pritisak p , kompozicija χ) koje se mogu proizvoljno utvrđivati bez menjanja trenutnog broja faza N . Broj 2 u datom Gibsovom pravilu povezan je sa fizičkim parametrima: pritisak, temperatura. Fazno pravilo je univerzalno i važi za sisteme u termodinamičkoj ravnoteži i utvrđuje teorijsku bazu za sve fazne dijagrame [16].

2.2 Kristalizacija iz rastvora

Kada je u pitanju kristalizacija iz rastvora moguće je varirati dve veličine:

- koncentracija rastvora C i
- ravnotežna koncentracija tj. koncentracija zasićenja C_r .

Ravnoteža se varira isparavanjem rastvarača ili dodavanjem rastvorka ukoliko se sistem koji će biti podvrgnut kristalizaciji nalazi na konstantnoj temperaturi, te se tako obezbeđuje uslov kristalizacije. Moguća je i obrnuta situacija, tj. da je koncentracija konstantna te se onda sistem podvrgava hlađenju kako bi došlo do smanjenja rastvorljivosti (što u većini slučajeva jeste slučaj, te C_r opada) pa se sada tako održavaju uslovi za rast kristala.

Najčešće se laboratorijsko dobijanje monokristala zapravo ostvaruje kristalizacijom iz rastvora. Ovaj proces se može odvijati pod atmosferskim ili pod povišenim pritiskom. Ukoliko je slučaj da su pritisak i temperatura povišeni, tada se rast monokristala iz vodenog rastvora naziva hidrotermalni rast. Upravo ovim postupkom dobijaju se vrlo lepi monokristali kvarca i različitih ferita.

2.2.1 Princip isparavanja rastvarača

U cilju povećanja termičke inertnosti sistema čaša sa rastvorom se stavlja u veći sud sa vodom koji ima funkciju termostata. Čaša se poklopi obrnutim levkom kako bi se rastvarač koji isparava kondenzovao na zidovima levka, te niz zidove odlazi u sud. Kristalna klica se postavlja tako da visi negde oko sredine suda, te oko nje raste novi kristal. Vazduh se uduvava u zatvoreni sud i on po potrebi može biti topao kako bi prinudno povećao isparavanje rastvarača. Slavinom se reguliše protok vazduha. Ukoliko je potrebno cela posuda može biti termostatirana, dok se rastvor meša mešalicom. U zavisnosti da li kristal ima dovoljno veliku

prirodnu brzinu rasta primenjuje se metod neposrednog zagrevanja otvorenog suda uz intezivirano mešanje. Pritom, mora se voditi računa o maksimalnoj temperaturi tj. paziti da ne dođe do ključanja. Zagrevanjem se povećava isparavanje, te i koncentracija rastvora C , posledično se povećava i ravnotežna koncentracija C_r , te sada razlika koncentracija $C-C_r$ nije toliko velika. Postoji i varijanta postepenog isparavanja rastvarača (vode) u eksikatoru. Na dno eksikatora se stavlja supstanca koju odlikuje sposobnost apsorpcije vodene pare, najčešće su to CaCl ili P₂O₅, te se ostvaruje stalno postepeno isparavanje iz suda sa rastvorom. U praksi se pokazalo da je eksikator sličan termostatu, te nema realne potrebe za dodatnim grejanjem/hlađenjem.

2.2.2 Princip snižavanja temperature

Ovim putem se često može doći do značajne prezasićenosti što uzrokuje nagli početak procesa kristalizacije, što je svakako nepoželjno. Metode čiju osnovu čini princip snižavanja temperature dele se u dve grupe:

1. rastvor se zagreva iznad temperature zasićenja za datu koncentraciju i potom se ostavlja da se sam spontano ohladi na sobnu temperaturu,
2. metode kod kojih se upotrebljavaju termostati kako bi u određenim granicama održavali potrebnu temperaturu [17].

2.3 Industrijska kristalizacija iz rastvora

Pri industrijskoj kristalizaciji iz rastvora, hlađenje je najčešće korišćena tehnika, koja je pritom i najlakša za kontrolisati, za generisanje supersaturacije. Kako su kristalizacije isparavanjem dosta teže za kontrolisati, one su uglavnom u upotrebi kod sistema sa malom zavisnošću rastvorljivosti od temperature.

Sledeća i češće korišćena tehnika za indukovane supersaturacije je dodavanje anti-rastvarača. Rastvorljivost ciljanog jedinjenja opada sa dodavanjem anti-rastvarača. Ova tehnika je često korišćena za izvlačenje organskih jedinjenja iz organskog rastvarača, kao npr. acetona dodavanjem vode.

Konačno, moguće je generisati superzasićenje promenom pH vrednosti. Ova tehnika je često korišćena za taloženje slobodnog jedinjenja, ili iz baze rastvorljive u vodi dodavanjem kiseline, ili taloženjem iz kiseline dodavanjem baze [16].

3. Teorijske osnove i tehnike optičke karakterizacije materijala

3.1 Indeks prelamanja

Ukoliko se posmatra kretanje talasa kroz dve različite sredine, uočava se da talas pri napaštanju prve sredine i ulasku u drugu sredinu menja pravac, odnosno prelama se. Ako se sa α i β obeleži upadni i prelomni ugao, respektivno, a sa v_1 i v_2 brzine prostiranja talasa u prvoj, odnosno, drugoj sredini, tada je relativni indeks prelamanja definisan kao:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n_{2,1}$$

Takođe, postoji i apsolutni indeks prelamanja koji se definiše kao:

$$n = \frac{c}{v}$$

gde je c – brzina svetlosti u vakuumu, a v – brzina svetlosti u datoj prozračnoj sredini.

Snell – Descartes – ov zakon definiše zakon prelamanja i pokazuje da je kod prelamanja svetlosti proizvod indeksa prelamanja i sinusa odgovarajućeg ugla invarijantan:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (3.1)$$

Ukoliko svetlosni zrak dolazi iz vazduha u neku sredinu indeksa prelamanja n tada važi:

$$\sin \alpha = n \sin \beta$$

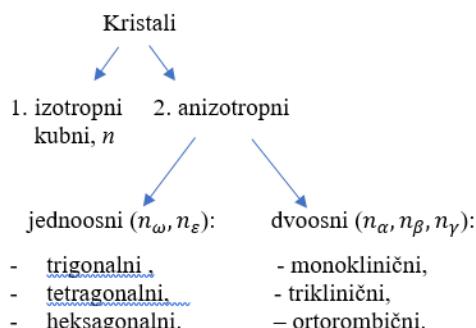
odnosno:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (3.2)$$

Pritom se podrazumeva da je indeks prelamanja vazduha jednak jedinici.

Kada se govori o optičkim karakteristikama kristala mora se uzeti u obzir da su kristali po definiciji anizotropne sredine, te ih posledično karakteriše postojanje različitih indeksa prelamanja u različitim pravcima, osim za kristale kubnog sistema, oni poseduju samo jedan indeks prelamanja. Pri optičkim merenjima bilo kog kristala neophodno je tačno znati njegovu orijentaciju kao i habitus [14, 17].

U pogledu anizotropije podela kristala može se prikazati shemom:



U svakoj materijalnoj sredini brzina prostiranja svetlosti manja je od brzine prostiranja svetlosti u vakuumu, te sledi da je indeks prelamanja uvek veći od jedinice, i razlikuje se od kristala do kristala odnosno predstavlja karakteristično svojstvo konkretnog kristalnog materijala. U slučaju tečnih rastvora indeks prelamanja je srazmeran koncentraciji rastvora, a za gasne sredine srazmeran je pritisku gase, takođe zavisi i od temperature, kao i talasne dužine svetlosti [17, 18]. Indeks prelamanja kao fizički parametar se karakteriše disperzijom odnosno poseduje disperzionu zavisnost od talasne dužine elektromagnetskog zračenja. Metode koje se koriste najčešće u eksperimentalnoj fizici kondenzovane materije za određivanje indeksa prelamanja datog kristalnog uzorka su sledeće:

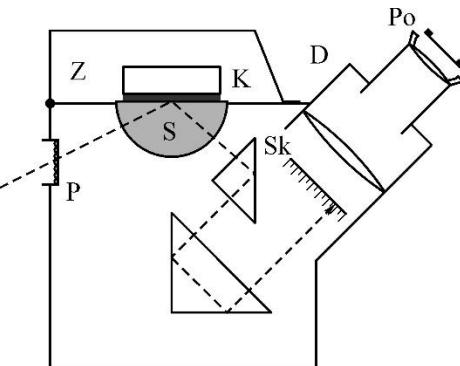
1. orijentacione metode grube procene,
2. refraktometrijske metode,
3. direktan metod prizme,
4. interferencijski metod (na tankim slojevima) i
5. elipsometrija.

3.1.1 Kristalni refraktometar

Refraktometrom se može određivati indeks prelamanja kod onih kristala koji ili poseduju prirodno razvijenu pljosan, ili im se u laboratoriji izbrusi ravna površina. Princip merenja kristalnim refraktometrom zasniva se na određivanju graničnog ugla, tj. na pojavi totalne refleksije koja označava potpuno unutrašnje odbijanje. Između površine kristala indeksa prelamanja n i površine hemisfere indeksa prelamanja n_p uspostavlja se optički kontakt tek nakon stavljanja imerzione tečnosti indeksa prelamanja n_t . Budući da se totalna refleksija događa isključivo pri prelazu iz optički gušćih u optički ređe sredine, neophodno je da bude ispunjen sledeći uslov:

$$n_p \leq n_t \geq n$$

Polazeći od relacije (3.2) kod totalne refleksije kritični prelomni ugao za pojavu totalne refleksije iznosi $\frac{\pi}{2}$, a vrednost upadnog ugla koja odgovara ovom prelomnom uglu se naziva granični ugao totalne refleksije. Za veće upadne uglove od ovog graničnog ugla totalne refleksije zrak neće napustiti optički gušću sredinu, već će se reflektovati pod odbojnim uglom koji je jednak upadnom uglu. S druge strane, zraci koji dolaze pod uglom manjim od graničnog ugla totalne refleksije se prelамaju i prelaze u optički ređu sredinu, a samo se delimično reflektuju. Tako da, posmatrano u reflektovanoj svetlosti, jasno će se uočiti granica između svetlijeg i tamnjeg dela koja odgovara graničnom uglu totalne refleksije. Kod kristalnog refraktometra, koji je šematski prikazan na slici 3.1 [17], određivanje položaja ove granice se koristi za određivanje indeksa prelamanja uzorka. Vrednost indeksa prelamanja datog kristalnog uzorka očitava se direktno, budući da je refraktometar baždaren u vrednostima indeksa prelamanja.



Slika 3.1: Šematski prikaz kristalnog refraktometra: P – prozor, S – hemisfera, K – kristal, Z – poklopac za zatvaranje, Sk – skala, D – durbin, Po – polarizator.

3.2 Apsorpciona spektroskopija

3.2.1 Kristalno polje i paramagnetični jon

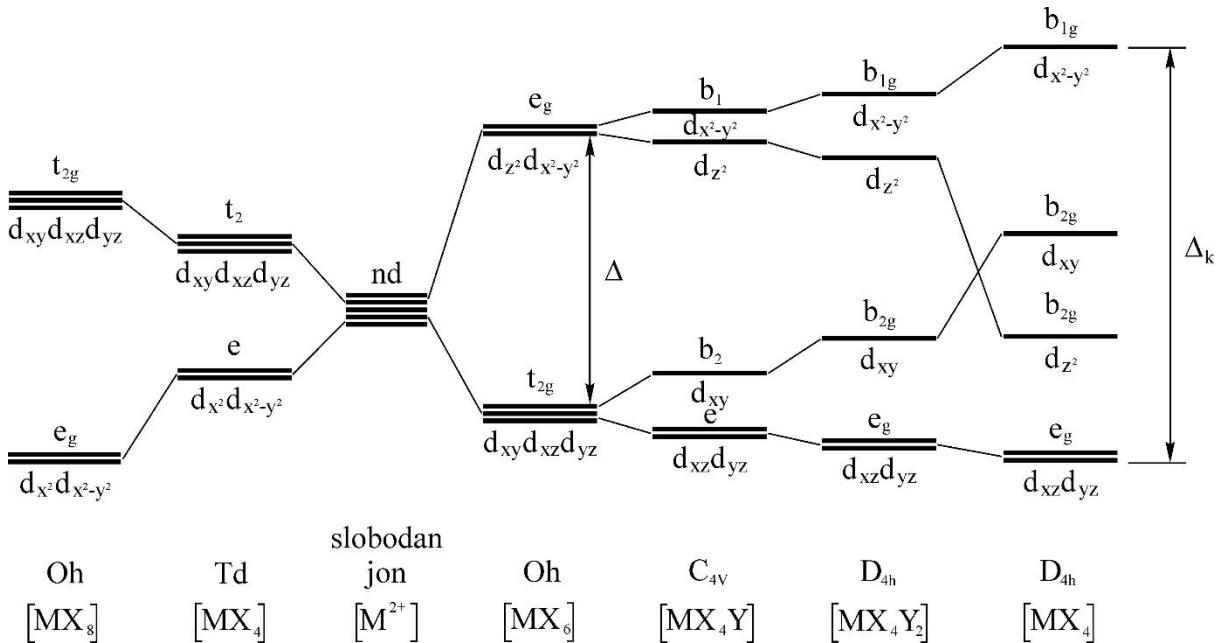
Prema teoriji kristalnog polja, koju je 1929. godine ustanovio *H. Bethe* [19], stanje valentnih elektrona u kompleksnom jedinjenju je određeno elektrostatičkim poljem koje je posledica jona koordiniranih oko centralnog paramagentnog jona, odnosno jona d- i f-prelaznih elemenata. *Bethe* je tada primenio teoriju grupa i kvantnu mehaniku na elektrostatičku teoriju. Fizičari su teoriju koristili tokom 1930-ih i 1940-ih godina, i to uglavnom za objašnjenje magnetnih osobina i apsorpcionog spektra prelaznih metala, kao i jedinjenja lantanida. Na povezanost spektroskopije i termodinamike ukazao je *L. E. Orgel* 1952. godine kada je pokazao da spektroskopski određene energije, označene kao stabilizacione energije kristalnog polja (CFSE), doprinose termodinamičkim svojstvima jedinjenja prelaznih metala [20].

Teorija kristalnog polja opisuje poreklo i posledice interakcija okruženja sa orbitalnim energetskim nivoima jona prelaznog metala. Upravo ove interakcije su elektrostatičko polje koje potiče od negativno nanelektrisanih anjona, ili dipolarnih grupa, koji se kolektivno označavaju kao ligandi. Kristalno polje je okarakterisano sa dva efekta: simetrijom i intenzitetom elektrostatičkog polja proizvedenog ligandima. Promene indukovane u centralnom jonu prelaznog metala zavise od:

- tipa,
- pozicija i
- simetrije okolnih liganda [20].

Atomi u koordinacionom jedinjenju zadržavaju svoju individualnost, tj. ne ostvaruje se prekrivanje elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda. Prema teoriji kristalnog polja ligandi se tretiraju kao tačkasta nanelektrisanja i smešteni su upravo u rogljevima koordinacionog poliedra, te stvaraju pomenuto elektrostatičko polje tzv. kristalno polje. Ovo polje može smanjiti degeneraciju d- ili f- orbitala centralnog jona u zavisnosti od simetrije i jačine, te dalje formirati karakteristične elektronske nivoje datog kompleksnog jedinjenja.

Efekat uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja što se i vidi na prikazanoj slici 3.2.



Slika 3.2: Razdvajanje d-nivoa u poljima različite koordinacije

U slučaju sferno-simetričnog kristalnog polja oko centralnog jona ostvaruje se podizanje d-nivoa za određenu vrednost energije E koja se zove energija destabilizacije, a svaka druga, niža simetrija, izaziva delimično uklanjanje petostrukke degeneracije, tj. dolazi do razdvajanja d-nivoa. Ukupno razdvajanje nivoa predstavlja parametar kristalnog polja Δ (10 Dq).

Cepanje kristalnog polja u oktaedarskoj kopordinaciji: Kada je jon prelaznog metala u oktaedarskoj koordinaciji sa šest identičnih liganda smeštenih duž Dekartovih osa, elektroni u svih pet 3d-orbitala su odbijeni negativnim nanelektrisanjem anjona ili dipolarnih liganda, i baricentar degenerisanih nivoa je povišen. Obzirom da su delovi e_g orbitala upereni ka ligandima, elektroni u ove dve orbitale su odbijeni ka višem stepenu nego oni u tri t_{2g} orbitale koje se pružaju između liganda. Dakle, e_g orbitale su energetski više u odnosu na t_{2g} orbitale, što se reprezentuje dijagramom energetskega nivoa. Energija separacije između t_{2g} i e_g orbitala je označena kao cepanje kristalnog polja, odnosno Δ_0 ili 10 Dq. U modelu kristalnog polja pokazuje se da razdvajanje 3d orbitalnih energetskega nivoa podleže pravilu "centra gravitiranja" (Pravilo stanja u centru gravitiranja energije: neophodno je multiplicirati energiju razdvajanja nivoa njihovim degeneracionim faktorom, te ovaj rezultat dodati na nulu.) Kao rezultat, ove tri t_{2g} orbitale su snižene sa $0.4 \Delta_0$ ispod, a dve e_g orbitale su povišene sa $0.6 \Delta_0$ iznad baricentra. Ovo proizilazi iz jednostavnog algebarskog argumenta da je energija šest elektrona u tri t_{2g} orbitale kompenzovana energijom četiri elektrona u dve e_g orbitale. Svaki

elektron u t_{2g} orbitali tako stabilizuje jon prelaznog metala sa $0.4 \Delta_0$, dok svaki elektron u e_g orbitali smanjuje stabilnost sa $0.6 \Delta_0$. Rezultantna ukupna stabilizaciona energija se označava kao stabilizaciona energija kristalnog polja i opisana je sa CFSE. Distribucija 3d elektrona u datom jonu prelaznog metala je kontrolisana sa dve suprotne tendencije. Prvo, repulzivne i interakcije razmene između elektrona uzrokuju da oni budu distribuirani na što je više moguće 3d orbitala sa paralelnim spinom. Ovo je u skladu sa prvim Hundovim pravilom. Drugo, efekat cepanja kristalnog polja uzrokuje popunjavanje elektronima 3d-orbitala koje pritom imaju najnižu energiju. Ove dve suprotne tendencije vode do visoko-spinskih i nisko-spinskih elektronskih konfiguracija u određenim jonima prelaznih metala. Razlika između visoko-spinskih i nisko-spinskih stanja je eksperimentalna i bazira se na, npr., međuatomskim rastojanjima, magnetnoj susceptibilnosti, različitim spektroskopskim merenjima u vidljivoj oblasti i oblasti X-zraka, i u slučaju gvožđa parametar hemijskog pomeranja izomera determinisan Mössbauer spektroskopijom. Joni sa jedan, dva ili tri 3d elektrona (npr. Ti^{3+} , V^{3+} i Cr^{3+} , respektivno) mogu imati samo jednu elektronsku konfiguraciju, i elektroni samostalno zauzimaju različite orbitale grupe t_{2g} sa spinovima paralelno poravnatim. No, joni koji poseduju četiri, pet, šest i sedam 3d elektrona (kao Cr^{2+} i Mn^{3+} , Mn^{2+} i Fe^{3+} , Fe^{2+} i Co^{3+} , Co^{2+} i Ni^{3+} , respektivno) imaju izbor elektronske konfiguracije. Mn^{3+} ion, npr., sa $3d^4$ konfiguracijom može imati visoko-spinsko stanje u kome tri 3d elektrona zauzimaju samostalno svaku od t_{2g} orbitala, a četvrti elektron ulazi u e_g orbitalu. CFSE je redukovani ulaskom četvrtoog elektrona u e_g orbitalu, ali energija nije potrošena sparivanjem ovog elektrona u jednu od polupopunjenih t_{2g} orbitala. Alternativno, Mn^{3+} ion može zadržati nisko-spinsko stanje u kom četvrti elektron popunjava jednu od t_{2g} orbitala niske energije. Doprinos u CFSE može previše povećati energiju neophodnu za sparivanje dva elektrona u jednoj orbitali. Slični faktori se primenjuju na visoko-spinska i nisko-spinska stanja za svaki od katjona sa $3d^5$, $3d^6$ i $3d^7$ konfiguracijama. Katjoni koji imaju osam, devet i deset 3d elektrona (npr. Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} , respektivno) svaki može posedovati samo jednu elektronsku konfiguraciju kako bi t_{2g} orbitale bile kompletno popunjene [20].

Proračun stabilizacione energije oktaedarskog kristalnog polja u slučaju jona Cu^{2+} : Na osnovu dijagrama prikazanog slikom 3.3 može se izvršiti ovaj proračun. Energija vezivanja u izotropnom polju za slučaj Cu:

$$E = 9 \cdot 0 + 4 \cdot P$$

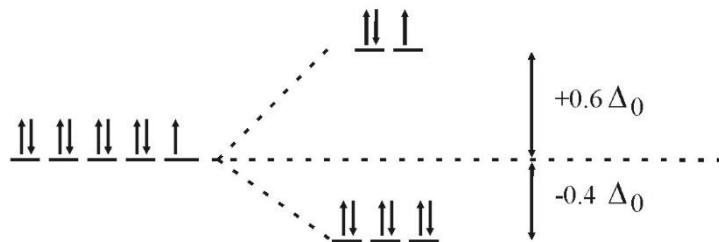
u skladu sa osnovnim stanjem jona Cu i sparenih elektrona (parameter P označava energiju spinskog sparivanja elektrona unutar jedne d-orbitale). Kada se primeni oktaedarsko kristalno polje na jon Cu energija vezivanja postaje:

$$E_{okt} = 6 \cdot \left(-\frac{2}{5} \Delta_0 \right) + 3 \cdot \left(\frac{3}{5} \Delta_0 \right) + 4P_0$$

Odatle se dobija:

$$E_{okt} - E = -\frac{12}{5}\Delta_0 + \frac{9}{5}\Delta_0 + 4P - 4P = -\frac{3}{5}\Delta_0$$

što odgovara ranije utvrđenoj vrednosti za CFSE.



Slika 3.3: Cepanje d-orbitala jona Cu u oktaedarskom polju

Veličina parametra cepanja kristalnog polja, Δ ($10 Dq$) može se proceniti putem dve nezavisne metode. Konvencionalan način evaluacije Δ je upravo iz pozicija apsorpcionih traka u vidljivoj oblasti spektra jedinjenja prelaznog metala. Energija potrebna za ekscitovanje elektrona iz jedne 3d-orbitale u drugu 3d-orbitalu više energije, odgovara zračenju u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti elektromagnetskog spektra. Apsorpcija vidljivog zračenja od takvih unutar-elektronskih prelaza je najčešći uzrok boje u jedinjenjima prelaznih metala i mineralima. U skladu sa tim, sprektar kristalnog polja se često označava kao optički spektar, aludirajući na varijacije boja faza prelaznog metala koje su vidljive okom. Spektri kristalnog polja su takođe poznati i kao d-d spektri, i još uopštenije, kao elektronski apsorpcioni spektri iako se danas pod ovim terminom podrazumevaju i intraelektronski CT prelazi između susednih jona.

Drugi metod procene vrednosti Δ je na osnovu grafika termodinamičkih podataka za serije sličnih jedinjenja prelaznih elemenata. Vrednosti Δ zavise od:

- individualnih katjona,
- tipova anjona ili liganda,
- međuatomskih rastojanja,
- pritiska,
- varijacija temperature i
- simetrija ligandnog okruženja [6].

Zahvaljujući fantastičnoj teoremi *Jahn-Teller* [21] poznato je da su sve moguće degeneracije, orbitalne i spinske, uklonjene iz osnovnog stanja bilo kog molekula. Vrsta degeneracije koja delimično podleže *Jahn-Teller* - ovoj teoriji jeste Kramerova degeneracija. Kramerova teorema [22] tvrdi da sistem koji sadrži neparan broj elektrona bez primjenjenog magnetnog polja uvek ostavlja sve nivoe sa degeneracijom. Kombinacija *Jahn-Teller-Kramer* teorema čini osnovno stanje singletnim ukoliko je broj elektrona paran, i dubletnim ukoliko je broj elektrona neparan [23].

Koordinacije poliedra su retko regularne u kristalnim strukturama većine prelaznih metala nosećih faza. Pogotovo u mineralima silikata, atomi kiseonika se često nalaze na vertikalama deformisanog poliedra, i rastojanja metal-kiseonik nisu identična unutar koordinacionog položaja. Ligandi mogu biti različiti i neekvivalentni u koordinacionom poliedru. Parametar jednostavnog cepanja kristalnog polja Δ gubi na značaju kada se dogodi više od jednog energetskog razdvajanja između 3d- orbitala katjona.

Distorzije (deformacije) koordinacionog poliedra u kristalnim strukturama izvesnih jedinjenja prelaznih metala su očekivane iz teorijskih razloga tzv. *Jahn-Teller* efekat, *Jahn* i *Teller* (1937.) [21] dokazali su da ako je osnovno stanje ili energija najnižeg nivoa molekula degenerisana, doći će do spontane deformacije ka nižoj simetriji kako bi se uklonila degeneracija i formirao jedan energetski nivo stabilnijim. Npr., ako je jedna od 3d- orbitala kompletno prazna ili kompletno popunjena dok je druga jednake energije samo polupotpunjena, predviđeno je da se okruženje oko jona prelaznog metala spontano deformiše u drugačiju geometriju u kojoj je postignuta stabilnija elektronska konfiguracija prevođenjem polupotpunjene orbitale u nižu energiju. Dokaz *Jahn-Teller* efekta leži u teoriji grupa i kvantnoj mehanici.

Joni prelaznih metala najpodložniji su velikim *Jahn-Teller* distorzijama u oktaedarskoj koordinaciji u oksidnim strukturama, i to oni sa $3d^4$, $3d^9$ i nisko-spinske $3d^7$ konfiguracije u kojima jedan ili tri elektrona zauzimaju e_g orbitale. Tako, Cr^{2+} i Mn^{3+} , Cu^{2+} i Ni^{3+} joni, respektivno, su stabilizovani u deformisanim okruženjima, što daje da jedinjenja koja sadrže ove katjone često odstupaju od tipskih struktura. Obrnuto, ovi se katjoni mogu stabilisati u deformisanim pozicijama koje već postoje u mineralnim strukturama. Primeri uključuju Cr^{2+} u olivinu, Mn^{3+} u epidotu, andaluzitu [20]. Nejednake distribucije elektrona takođe postoje u t_{2g} orbitalama nekih jona prelaznih metala, uključujući one sa $3d^1$, $3d^2$, i visoko-spinske $3d^6$ i $3d^7$ konfiguracije, sugerujući da t_{2g} orbitalna grupa takođe može podleći *Jahn-Teller* efektu razdvajanja. *Van Vleck* (1939.) [24] je dokazao i primerima potvrdio da su *Jahn-Teller* distorzije male kada postoji degeneracija u t_{2g} orbitalnoj grupi.

3.2.2 Elektronski spektri

Međusoban raspored orbitala centralnog jona i njihov odnos prema orbitalama liganda koordinacionog jedinjenja uslovjava mogućnosti prelaza elektrona između orbitala različitog porekla čija se manifestacija detektuje kao spektralne trake različitog intenziteta u elektromagnetnom spektru. Elektronski spektri kompleksnih jedinjenja objašnjavaju se teorijom kristalnog polja i teorijom molekulskih orbitala, jer one rasvetljavaju ponašanje energetskih nivoa metalnog jona u ligandnom okruženju. Obzirom da se prelazi elektrona realizuju sa orbitala različitih tipova, elektronski spektri se dele u sledeće grupe:

1. spektri kristalnog polja d-d tipa – posledica prelaza elektrona između nivoa koji su nastali razdvajanjem degenerisanih 3d- orbitala metalnog jona u kristalnom polju,

2. spektri kristalnog polja d-p tipa – posledica prelaza elektrona između d- i p-orbitala metalnog jona,
3. spektri prenosa nanelektrisanja tzv. CT spektri – spektri prelaza elektrona između orbitala različitog karaktera:
 - spektri metal-ligandnog tipa ($M \rightarrow L$) i
 - spektri ligand-metalnog tipa ($L \rightarrow M$).
4. intraligandni spektri (IL) – posledica prelaza elektrona između nivoa koji pripadaju ligandu.

Optički prelaz između dva stanja kojima odgovaraju energije E_1 i E_2 , i talasne funkcije Ψ_1 i Ψ_2 , opisuje se dvema karakterističnim veličinama:

- ❖ frekvencijom prelaza v koju određuje upravo razlika energija ova dva stanja:

$$hv = E_2 - E_1 \quad (3.3)$$

- ❖ intenzitetom prelaza I : uzima se integralni intenzitet apsorpcione trake koji je srazmeran kvadratu modula matričnog elementa dipolnog momenta prelaza tj:

$$M_{1,2} = \int \Psi_1^* M \Psi_2 dr \quad (3.4)$$

gde M predstavlja električni ili magnetni dipolni moment sistema, mada se nekada moraju uzeti u obzir i električna zračenja višeg reda kao što su npr. kvadrupolno, oktapolno..., što opet zavisi od međusobnog odnosa matričnih elemenata i talasne dužine zračenja. Ukoliko je integral momenta prelaza jednak nuli taj prelaz je zabranjen. Svakako da tu bitnu ulogu imaju izborna pravila:

1. Izborne pravilo po parnosti tzv. *Laporte* - ovo pravilo: Ostvaruju se isključivo prelazi između orbitala različite parnosti, odnosno dozvoljeni prelazi su s-p, p-d, d-f, a zabranjeni d-d, p-p, s-s, d-s, f-p.
2. Izborne pravilo po spinu: Prelaz je moguć samo između stanja istog multipliciteta odnosno mora biti ispunjeno $\Delta S = 0$. Kristalno polje ne narušava spin, te se izborne pravila za slobodne atome mogu primeniti na jone koji se u njemu nalaze.

Laportovo tzv. izborne pravilo po parnosti: Elektronski prelaz se ostvaruje kroz interakciju električnog polja incidentnog elektromagnetskog zračenja sa komponentom dipolnog momenta apsorbujućeg atomskog ili molekulskog sistema. Takvi prelazi koji obično uključuju svetlost iz vidljivog područja spektra mogu se dogoditi jedino između stanja koja se razlikuju po parnosti, tj. jedno stanje mora imati simetričnu (g) talasnu funkciju, a drugo antisimetričnu (u) talasnu funkciju. Verovatnoća prelaza, P_x , koja utiče na intenzitet apsorpcione trake, zavisi od kvadrata prelaznog momenta Q , i izražava se kao [20]:

$$\sqrt{P_x} = Q \propto \int_0^{\infty} \Psi_g \mu_x \Psi_e dx \quad (3.5)$$

gde su Ψ_g i Ψ_e talasne funkcije osnovnog stanja i ekscitovanih stanja, respektivno, a μ_x je dipolni moment komponente polarizovane svetlosti duž x-ose. Značaj ove relacije leži u tome što je verovatnoća prelaza jednaka nuli ukoliko se Ψ_g i Ψ_e na razliku po parnosti.

Laportovo selekciono pravilo može se napisati i kao $\Delta l = \pm 1$, za orbitalno dozvoljene prelaze, gde je l – orbitalni kvantni broj. Mehanizam putem kojeg se mogu dogoditi prelazi zabranjeni Laportovim pravilom, iako su katjoni locirani u centrosimetričnim (oktaedarskim) položajima, je kroz vibronsko sparivanje, što uvodi sparivanje vibracionih i elektronskih talasnih funkcija sa suprotnim parnostima. Elektronski prelazi između osnovnog stanja i ekscitacionih stanja uključuju vibracione nivoe dva stanja.

Izborni pravilo po spinu (multiplicitetu): Povezano je sa promenama u broju nesparenih elektrona kada su ekscitovani između 3d orbitalnih energetskih nivoa u sklopu katjona. Ovo pravilo zahteva da ukupan broj nesparenih elektrona u atomu mora ostati nepromenjen tokom elektronskog prelaza. U skladu sa tim, prelazi dozvoljeni po spinu izdvajaju se po intenzitetu od vrlo slabih prelaza zabranjenih po spinu u spektru kristalnog polja, i zavise od elektronskih konfiguracija svakog katjona. Prelazi zabranjeni po spinu su mogući u drugim katjonima sa dva ili više 3d elektrona (osim Cu^{2+} , $3d^9$).

U realnim kristalima često dolazi do slabljenja izbornih pravila što se manifestuje pojavom određenih apsorpcionih traka koje potiču od prelaza koji su prema izbornim pravilima zabranjeni.

Najbitnije karakteristike elektronskih spektara su intenzitet i širina apsorpcionih traka. Spektri sa najvećim intenzitetom potiču od dozvoljenih prelaza. Kod koordinacionih jedinjenja najintenzivniji su CT spektri jer su dozvoljeni i po parnosti i po spinu. Manjeg intenziteta su d-d prelazi jer postoji zabrana po parnosti. Maksimumi u spektru koji su zabranjeni i po parnosti i po spinu manifestuju se kao uske linije malog intenziteta. Ostali prelazi se odlikuju širokim maksimumima tzv. spektralnim trakama. Na spektralne trake velike širine utiče niz faktora kao što su sružavanje simetrije koordinacionog poliedra, spin-orbitalna interakcija, toplotne oscilacije, vibronski prelazi u kristalu, itd.

❖ Spektri d-d tipa

Spektre d-d tipa čine apsorpcione trake malog intenziteta i to u bliskom infracrvenom, vidljivom, i retko, u ultraljubičastom delu spektra. Najčešće su upravo d-d prelazi zaslužni za boju koja karakteriše određeni kompleks, tj. kristal. Razmatranje ovog tipa spektara izvodi se upravo na bazi teorije kristalnog polja. Zavisno od tipa simetrije tačkaste grupe okruženja centralnog jona, dolazi do cepljanja petostrukog degenerisanog d-nivoa, te se time stvara mogućnost za odvijanje prelaza elektrona koji bi indirektno karakterisali kristalno polje. Kada se eksperimentalno utvrđi egzistencija spektara d-d tipa u realnom kristalu, tada postoji i

eksperimentalna potvrda da u realnom kristalu slabi izborni pravilo po parnosti, što je posledica dve pojave:

1. ne postoji centar simetrije koordinacionog okruženja, jer sam termin parnosti uslovjava postojanje upravo ovog centra,
2. „mešaju se“ d- i p- orbitale.

❖ CT spektri

Potiču od prelaza sa ligandnih orbitala na orbitale centralnog jona, i obrnuto. CT spektri su dozvoljeni po parnosti obzirom da se realizuju između orbitala koje po poreklu poseduju različite orbitalne brojeve, te je intenzitet ovih spektara veći od intenziteta spektara ostalih tipova. Spektre prenosa nanelektrisanja najzgodnije je tumačiti na osnovu teorije molekulskih orbitala.

❖ IL spektri

Ovi spektri su posledica prelaza elektrona koji se pripisuju tzv. intraligandnim prelazima i često se, u širem smislu, takođe smatraju CT prelazima, te se pod CT spektrima podrazumevaju i apsorpcione trake koje se pripisuju baš IL prelazima. Ovo se vezuje za složene ligande koji se sastoje od poliatomskih grupa gde je mogućno aktivirati prelaze između molekulskih orbitala čisto ligandnog karaktera.

3.2.3 Teorija apsorpcione spektroskopije

Na intenzitet elektromagnetskog zračenja koje interaguje sa nekim uzorkom, u zavisnosti od različitih faktora, utiču efekti transparencije, apsorpcije ili refleksije. Apsorpcioni spektar koji se snima sastoji se od apsorpcionih pikova na posmatranom području talasnih dužina, a oni su manifestacija apsorpcije elektromagnetskog zračenja koje poseduje rezonatnu energiju koja odgovara upravo dozvoljenom elektronskom prelazu [14].

Kada svetlost prolazi kroz jedinjenje ili mineral koji sadrži jon prelaznog metala, utvrđeno je da određene talasne dužine bivaju apsorbovane, što često vodi do obojene transmitovane svetlosti. Jedan uzrok ovakve apsorpcije svetlosti jeste ekscitacija elektrona između razdvojenih 3d orbitalnih energetskih nivoa. Merenja intenziteta svetlosti incidentne i transmitovane kroz noseću fazu prelaznog metala daju podatke za grafik apsorpcionog (transmisionog) spektra. Apsorpcioni spektar pokazuje količinu apsorbovanog zračenja ili transmitovanog na svakoj talasnoj dužini ili energiji. Na ordinatu se nanose vrednosti apsorpcije, a na apscisu vrednosti energija ili talasnih dužina [20].

Jasno je da se čvrst uzorak mora odlikovati odgovarajućom transparencijom kako bi se njenom analizom iza mete registrovao apsorpcioni spektar. Iz tog razloga je kod velikog broja neophodno napraviti pločice izrazito malih debljina.

Relativnom metodom, odnosno merenjem intenziteta transmitovanog zračenja nakon prolaska kroz uzorak i intenziteta zračenja na istoj talasnoj dužini nakon prolaska kroz neki poznati standard, određuje se apsorpcioni spektar datog materijala [14].

Često se ova merenja sprovode u rastvoru korišćenjem rastvora ispitivane čvrste supstance u nekom neutralnom rastvaraču. Kada je to moguće realizovati, apsorpcioni spektar se takođe snima relativnom metodom, u odnosu na čist neutralan rastvarač. Relativno je jednostavno izračunati ekstinkcione koeficijente koji su određeni klasičnom jednačinom apsorpcije:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (3.6)$$

gde su pritom I_0 i I intenziteti upadnog i transmitovanog snopa zračenja, respektivno, d je debljina sloja kroz koji svetlost prolazi, a c molarna koncentracija ispitivane supstance u uzorku. Sledi da je relacija za ekstinkcioni koeficijent:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \quad (3.7)$$

Pri svakom merenju na nekoj određenoj talasnoj dužini detektorom se naizmenično meri intenzitet transmitovane svetlosti kroz obe kivete, u jednoj je ispitivani rastvor, a u drugoj čist rastvarač, pritom se iz njihovog odnosa izračunava koeficijent transparencije T , odnosno, apsorpcije A , koji su povezani relacijom (ukoliko se zanemari refleksija):

$$A = 1 - T \quad (3.8)$$

Nekoliko faktora utiče na intenzitete u spektru kristalnog polja. Intenziteti apsorpcionih traka zavise od:

- spinskog stanja ili broja nesparenih elektrona jona prelaznog metala,
- da li se katjon nalazi u centru simetrije koordinacionog položaja,
- interakcije katjona sa najbližim sledećim susedima.

Takođe, intenziteti apsorpcionih traka su regulisani verovatnoćama elektronskih prelaza između razdvojenih energetskih nivoa 3d orbitala [20]. Verovatnoće su izražene navedenim izbornim pravilima. Intenziteti traka u kristalnom polju spinski zabranjenih prelaza, izrazito oni kod feričnih oksidnih minerala kao što je hematit, mogu biti povećani magnetnim sparivanjem elektronskih spinova sa sledećim najbližim susednim Fe^{3+} jonima kada oni zauzimaju susedne položaje u kristalnoj strukturi. Spektroskopska izborna pravila za uparene Fe^{3+} - Fe^{3+} parove razlikuju se od onih za izolovane individualne Fe^{3+} jone (Sherman i Waite, 1985.) [25]. Takođe, dodatni prelazi korespondirajući sa simultanim ekscitovanjem u sklopu dva susedna Fe^{3+} jona mogu biti prisutni u vidljivom delu spektra (Ferguson i Fielding, 1972.) [26].

Intenzitet apsorpcionih traka takođe zavisi i od polarizacije svetlosti ukoliko su katjoni smešteni u nisko-simetričnim koordinacionim okruženjima u nekubnim mineralima.

Apsorpcione trake u spektru kristalnog polja nisu oštare linije. One sadrže široke envelope koje se aproksimiraju gausovskim profilima koji na polovini visine pika mogu imati

pune širine u rangu od $< 100 \text{ cm}^{-1}$ do $1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. Karakteristikama apsorpcionih traka doprinose:

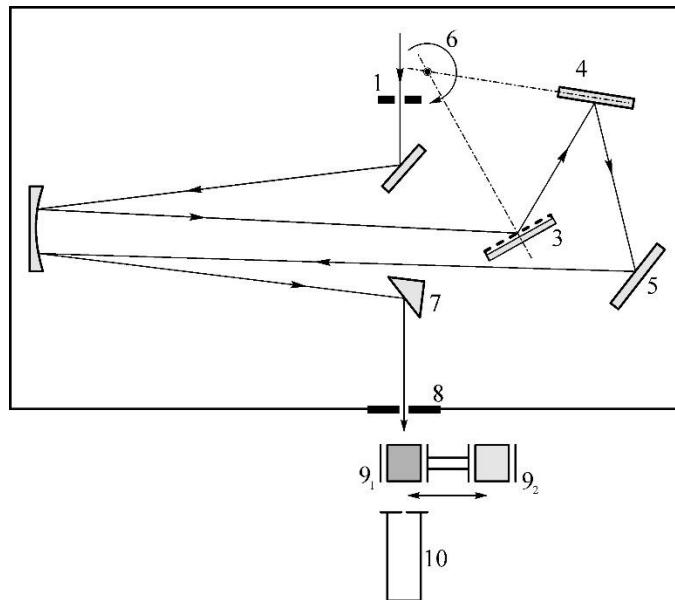
- dinamički *Jahn-Teller* efekat,
- efekti višestruke zauzetosti položaja,
- vibracione interakcije,...

Valenca i simetrija koordinacije jona prelaznog metala u kristalnoj strukturi određuju relativne energije i energetska razdvajanja njegovih 3d-orbitala, i utiču na poziciju apsorpcionih traka u spektru kristalnog polja. Faktori koji utiču na intenzitete apsorpcionih traka mogu dovesti do formiranja karakterističnog spektra za većinu jona prelaznih metala, posebno kada se katjon nađe sam u jednostavnoj oksidnoj strukturi. Obrnuto, ponekada je moguće identifikovati valencu jona prelaznog metala i simetriju njegovog koordinacionog položaja iz apsorpcionog spektra minerala [20].

U tabeli 3.1 izložene su vrednosti ekstinkcionih koeficijenata za određene vrste elektronskih prelaza, a na slici 3.4 [17] je prikazana šema uređaja za apsorpcionu spektroskopiju.

Tabela 3.1: Vrednosti ekstinkcionih koeficijenata elektronskih prelaza

Tip elektronskog prelaza	$\epsilon [\frac{l}{mol \cdot cm}]$
Dozvoljeni električni dipolni prelazi	$10^5 - 10^3$
Zabranjeni po parnosti, a dozvoljeni pri uračunavanju neparnih oscilacija	$10^3 - 10^1$
Zabranjeni i po parnosti i po spinu električni dipolni prelazi, a dozvoljeni uz uračunavanje neparnih oscilacija	$1 - 10^{-1}$
Električni kvadrupolni dozvoljeni po spinu	10^{-1}
Električni kvadrupolni zabranjeni po spinu	10^{-4}
Magnetni dipolni dozvoljeni po spinu	1
Magnetni dipolni zabranjeni po spinu	10^{-3}



Slika 3.4: Šema uređaja za apsorpcionu spektroskopiju: 1 – ulazna pukotina, 2 – parabolično ogledalo, 3 – refleksiona rešetka, 4,5 – ogledalo, 6 – zajednička osa obrtanja za refleksionu rešetku i ogledala, 7 – refleksiona prizma, 8 – izlazna pukotina, 9₁, 9₂ – kivete, 10 – detektor.

3.3 Teorija difuzno-refleksione spektroskopije

Difuzno-refleksionom spektroskopijom mogu se ispitivati kristalni uzoreci u datom stanju, izbegavajući uticaj rastvarača koji je prisutan u apsorpcionim spektrima. U zavisnosti od toga koji tip refleksije dominira u slučaju datog kristalnog materijala, metod refleksione spektroskopije poseduje dve osnovne varijante:

- ❖ regularna (ogledalska) refleksiona spektroskopija i
- ❖ difuzno refleksiona spektroskopija.

Prilikom interakcije elektromagnetskog zračenja sa materijom mogu se detektovati tri različita intenziteta: intenzitet transmisionog I_T , apsorbovanog I_A i reflektovanog dela I_R . Reflektanca se definiše sledećom jednačinom:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (3.9)$$

Na glatkim površinama dolazi do regularne refleksije gde ugao refleksije odgovara upadnom uglu, a odgovarajuća reflektanca se daje jednačinom:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2\gamma^2}{(n + 1)^2 + n^2\gamma^2} \quad (3.10)$$

gde su n i γ indeks prelamanja i indeks apsorpcije datog uzorka, respektivno, i oba su funkcija talasne dužine datog elektromagnetskog zračenja. Poznato je da su regularna refleksija i apsorpcija međusobno direktno proporcionalne.

Difuznu refleksiju karakteriše izotropna raspodela reflektovanog zračenja i izrazito je dominantna ukoliko je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine zračenja. Izotropija

je rezultat višestrukog odbijanja i apsorpcije na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja.

1931. godine Kubelka (*P. Kubelka*) i Munk (*F. Munk*) [27] su dali fenomenološku teoriju koja na vrlo uspešan način povezuje osobine sredine sa difuzno-refleksionim spektrima. Njihova teorija se temelji na sledećim prepostavkama:

1. Važi Lambertov zakon kosinusa, odnosno ogledalski rasejano zračenje se zanemaruje.
2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne debljine ispitivanog uzorka.
3. Sloj debljine reda veličine milimetra se difuzno ozračuje.

Posmatrajući difuznu refleksiju kao višestruko rasejanje propraćeno apsorpcijom, i pritom uzimajući u obzir gore navedene pretpostavke, dobija se remisiona tzv. Kubelka-Munkova funkcija $F(R_\infty)$ koja omogućava određivanje apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja difuzne refleksije R :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (3.11)$$

gde je R_∞ reflektanca dovoljno debelog uzorka, K – koeficijent apsorpcije, S – koeficijent rasejanja interagujuće sredine. Poznato je da je svaka realna refleksija zapravo interpolacija između dva krajnja slučaja, a to su ogledalska regularna refleksija i difuzna refleksija.

Funkcija Kubelka-Munka je od ključnog značaja jer ona povezuje refleksione i apsorpcione osobine datog materijala, odnosno na osnovu merenja koeficijenta refleksije R , remisiona funkcija pruža mogućnost izračunavanja koeficijenta apsorpcije A tog istog uzorka. Ukoliko se radi o oblasti malih talasnih brojeva tada koeficijent rasejanja S utiče na pomeranje maksimuma funkcije Kubelka-Munka, no, to pomeranje je gotovo zanemarljivo. Značajniji uticaj na koeficijent rasejanja ima veličina zrna. Snimanje refleksionih spektara, kao i apsorpcionih, sprovodi se relativnom metodom tj. određuje se u odnosu na supstance koje poseduju reflektancu približnu jedinici i poznate su kao beli standardi. Najčešće su kao beli standardi sledeća jedinjenja u upotrebi: MgO, Li₂CO₃, NaF, BaSO₄, Al₂O₃.

Obično se reflektovano zračenje karakteriše intenzitetom struje detektora za dati kristalni uzorak (I_u) i za beli standard (I_s), te se iz njihovog odnosa nalazi veličina koja opisuje difuznu reflektancu datog kristala. Smatra se da je I_s približno inicijalnom zračenju (I_0). Remisiona funkcija se određuje na sledeći način:

$$r_\infty = \frac{R_{\infty u}}{R_{\infty s}} = \frac{I_u/I_0}{I_s/I_0} = \frac{I_u}{I_s} \quad (3.12)$$

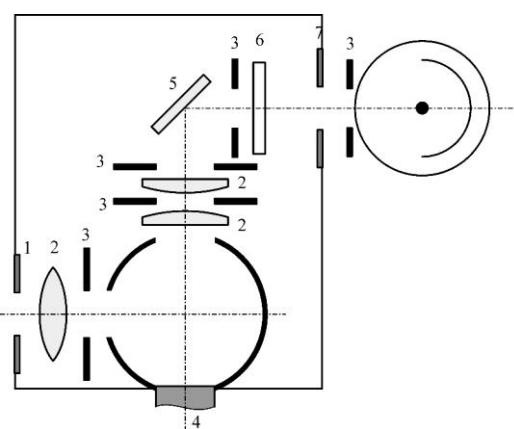
$$F(r_\infty) = \frac{(1 - r_\infty)^2}{2 \cdot r_\infty} \quad (3.13)$$

Eksperimenti moraju zadovoljavati prepostavke na kojima se temelji fenomenološka teorija Kubelka-Munka, kako bi uopšte imalo smisla analiziranje apsorpcionog koeficijenta iz remisione funkcije. Prvo je neophodno obezbediti dominaciju difuzne u odnosu na ogledalsku refleksiju. Eksperimentalno je utvrđeno da važi da što je veći koeficijent apsorpcije, jača je regularna refleksija. Ovo se postiže na dva načina, zavisno od toga o kakvom apsorberu se radi:

- ❖ kod slabijih apsorbera smanjivanjem dimenzije čestice jača višestruko rasejanje što kod tog tipa apsorbera dovodi do povećanja intenziteta zračenja rasejanog unazad, a ono pozitivno utiče na doprinos difuznog zračenja,
- ❖ kod jakih apsorbera razblaženjem uzorka sa belim standardima koji se mešaju u nekom određenom odnosu.

Potom, drugi zahtev za difuznim ozračivanjem može se ispuniti putem sva tri standardna postupka ozračavanja i detekcije:

1. Fotometričnom Ulbrihtovom (*Ulbricht*) kuglom se uzorak difuzno ozračuje, a detekcija se vrši normalno na površinu uzorka dR_0 (slika 3.5),
2. Uzorak se ozračuje pod uglom od 45° , a detekcija se vrši normalno na površinu uzorka $45R_0$,
3. Uzorak se ozračuje iz pravca normale na površinu, a difuzno preuzima.



Slika 3.5: Optička šema refleksione čelije dR_0 : 1 – ulazna pukotina, 2 – sočivo, 3 – blenda, 4 – uzorak, 5 – ogledalo, 6 – filter, 7 – izlazna pukotina, 8 – detektor.

Ukoliko je u pitanju uzorak slabije reflektance, tada geometrija odnosno refleksiona čelija dR_0 daje vrednosti koje su u mnogo boljoj saglasnosti sa teorijom Kubelka-Munka nego druge dve varijante. Uzrok tome je mnogo povoljnija međusobna distribucija difuzne i ogledalske refleksije ukoliko je inicijalno zračenje difuzne prirode. Ukoliko su vrednosti reflektance više, tada doprinos ogledalske refleksije postaje zanemarljiv.

Sledeći problem je debljina uzorka koja treba da obezbedi uslov za ostvarenje odsustva transparencije tj. $R = R_\infty$. Neophodna debljina zavisi od apsorpcionih osobina, no eksperimentalno se pokazalo da je minimalna debljina po pravilu barem 2 mm.

Poslednji zahtev jeste da se presovanjem uzorka postigne ravna površina, ali bez sjaja. Nepoželjna je sjajna površina jer ona povećava doprinos ogledalske refleksije, a opet, neravnine bi dovele do povećanja doprinosa difuzne refleksije što prividno pojačava apsorpciju.

U praksi se često eksperimentalno dobijeni podaci predstavljaju:

$$\log F(r_\infty) = \log K - \log S \quad (3.14)$$

Ovakav način direktnije odgovara rezultatima dobijenim merenjem transparencije, jer se tačno javlja apsorpcioni spektar translatorno pomeren za $\log S$. No i direktno predstavljanje remisione funkcije iskazuje određene prednosti jer se tako izrazitije javljaju ekstremi koji tačno odgovaraju elektronskim prelazima [17].

Reflektanca na bilo kojoj talasnoj dužini je funkcija odnosa $\frac{K}{S}$ pre nego apsolutnih vrednosti K i S . Ove dve apsolutne veličine ne mogu se dobiti iz jednačine za funkciju Kubelka-Munka ($F(R_\infty)$) [27]. Validnost formule za remisionu funkciju testirana je pažljivo osmišljenim merenjima na uzorcima obojenog stakla za koje se pokazalo da im koeficijent rasejanja ne zavisi od talasne dužine, gde su i K i A (koeficijenti apsorpcije mereni u transmisiji) mereni. Nadeno je da je K proporcionalan A i to za faktor sličan na svim talasnim dužinama (Kortüm, 1969.) [28].

Početkom 1980-ih godina razvijene su nove teorije koje su pružile rešenja za problem transfera zračenja u kompleksnom čestičnom medijumu. Najjednostavnija od ovih teorija je teorija Hapke - a (1981., 1993. [29, 30]) u kojoj primarna veličina u refleksiji nije remisiona funkcija, nego albedo pojedinačnog rasejanja na čestici, W . Ovo reprezentuje mogućnost da foton preživi interakciju sa pojedinačnom česticom (tj. sledeći odnos: ukupan iznos snage rasejanja / ukupna snaga izdvojena iz talasa). Za čestični medijum, zapreminska albedo pojedinačnog rasejanja, \bar{W} , je srednji albedo pojedinačnog rasejanja za individualne čestice. Hapke (1981.) [30] je izveo relaciju koja povezuje albedo pojedinačnog rasejanja na čestici, kompleksni indeks prelamanja, veličinu zrna i parametar rasejanja u cilju opisivanja centara rasejanja u sklopu nesavršenih zrna. Za slučaj zapreinskog albeda pojedinačnog rasejanja za izotropna rasejavanja, razvio je analitičke aproksimacije za različite slučajeve reflektance (merene relativno u odnosu na beli standard). Za difuznu reflektancu dobijen je izraz:

$$\bar{W} = \frac{4R}{(1+R)^2} \quad (3.15)$$

Kako difuzna reflektanca nema fizičko značenje, ova jednačina se koristi samo za brze semikvantitativne procene \bar{W} . Nekoliko tipova reflektance postoji u smislu spektrofotometrijskih merenja koje zavise od stepena kolimacije izvora svetlosti i detektora,

obično se označavaju kao usmerena (direkciona), konična i hemisferna. Kako je Hapke ukazao (1993.) [29], sve merene reflektance su bikonične jer se u praksi ne mogu postići ni savršena kolimacija, a ni savršena difuznost.

Analizi praškastih smeša značajno je doprineo *Duncan* (1940., 1949.) [31, 32] pokazavši da su koeficijent apsorpcije i koeficijent rasejanja smeše, aditivne funkcije respektivnih koeficijenata komponenata smeše u skladu sa njihovim udelima. Dakle, funkcija Kubelka-Munka za smešu može se pisati kao:

$$F(R_M) = \frac{(1 - R_M)^2}{2R_M} = \left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i} \quad (3.16)$$

gde se indeks M odnosi na smešu (eng. mixture), R_M je R_∞ za smešu, i C_i je masena frakcija i-te komponente sa koeficijentom apsorpcije K_i i koeficijentom rasejanja S_i . Navedena jednačina koja se često koristi u kvantitativnim analizama može se još pojednostaviti za smeše koje sadrže veliki višak rastvarača, toliko da je koeficijent rasejanja diktiran od strane rastvarača:

$$F(R_M) = \frac{1}{S} \sum C_i K_i \quad (3.17)$$

Prvobitna jednačina (3.11) se takođe može koristiti za determinaciju vrednosti K i S za jedno- ili više-mineralni uzorak, K_p i S_p . U ovu svrhu uzorak se pomeša sa određenom količinom odgovarajućeg belog standarda, ST, čija reflektanca je 1 (tj. $K_{st} = 0$). Tada za bilo koju smešu važi jednačina:

$$F(R_M) = \frac{(1 - R_M)^2}{2R_M} = \frac{C_p K_p + C_{st} K_{st}}{C_p S_p + C_{st} S_{st}} = \frac{C_p K_p}{C_p S_p + C_{st} S_{st}} \quad (3.18)$$

što se može izraziti kao:

$$\frac{2R_M}{(1 - R_M)^2} = \frac{S_p}{K_p} + \frac{C_{st} S_{st}}{C_p K_p} \quad (3.19)$$

Predstavljajući grafički levu stranu jednačine (3.19) u zavisnosti od $\frac{C_{st}}{C_p}$ za različite smeše, nagib linije regresije daje $\frac{S_{st}}{K_p}$ i presek $\frac{S_p}{K_p}$. Radi jednostavnosti, obično je usvojeno da je $S_{st} = 1$ pri čemu se radije određuje relativna vrednost od apsolutne vrednosti S_p . Na ovaj način, poslednja jednačina daje K_p i S_p na bilo kojoj talasnoj dužini [33].

Merenja različitih tipova reflektanci se realizuju u skladu sa tipom reflektance. U skladu sa tim:

- Bidirekciona reflektanca se može meriti iluminacijom materijala svetlošću iz izvora sa malim ugaonim otvorom, posmatrano sa površine, i posmatrajući rasejano zračenje sa detektorom koji je naspraman pod malim uglom u odnosu na površinu. Često se merenja vrše pri jednom tačno određenom setu uglova i tada parametri ne mogu biti jedinstveno determinisani.

- Hemisferična reflektanca (direkciona-hemisferična reflektanca) se meri korišćenjem integracione sfere. Ovaj uređaj sadrži sfernu šupljinu čiji su unutrašnji zidovi prekriveni bojom (farbom) visoke reflektance i sa sposobnošću difuznog rasejavanja, koja je pritom perforirana sa dva mala otvora (porta, ulaza), jedan za propuštanje incidentnog zračenja i drugi za posmatranje zračenja unutar sfere. Materijal čija se reflektanca određuje je smešten unutar sfere, gde se osvetljava kolimisanom svetlošću. Rasejano zračenje detektuje detektor.
- Hemisferična-direkciona reflektanca materijala se meri koristeći integracionu sferu koja operiše u obrnutom pravcu od onog koji se koristi za merenje direkciono-hemisferične reflektance. Svetlost iz izvora ne osvetljava materijal direktno, već posle višestrukog difuzionog rasejanja unutar sfere.
- Bisferična ili sferična reflektanca materijala, u principu, može se meriti prekrivanjem neprozirne sfere (zapravo, hemisfera je dovoljna) optički debelim premazom uzorka i smeštajući ga u centar integracione sfere. Prva strana sfere je osvetljena kolimisanom svetlošću, i zračenje rasejano u svim pravcima se meri detektorom koji ne vidi samo metu.

Prilikom realizacije difuzno-refleksionih spektroskopskih merenja koriste se tzv. beli standardi. Poželjna svojstva standarda su visoka reflektanca sa odsustvom apsorpcionih traka u spektralnoj oblasti od interesa, i naravno, da je stabilan u toku vremena. Kada su u pitanju merenja u bliskoj-UV/vidljivoj/bliskoj-IR oblasti spektra, standardi u širokoj upotrebi uključuju MgO (*Middleton i Sanders, 1951.*) [34] jer je njegova absolutna reflektanca u vidljivom području bliska 0,98 i korišćen je godinama, no, trenutno se BaSO₄ (*Grum i Luckey, 1968.*) [35] smatra prigodnim standardom od strane CIE, kao i politetrafluoroeten PTFE, komercijalno nazvan halon (*Weidner i Hsia, 1981.* [36]; *Weidner i ostali, 1985.* [37]; *Fairchild i Daoust, 1988.* [38]). The Merck DIN 5033 barijum - sulfat praškasti standard (EM Industries Inc., Hawthorne, NY) poseduje absolutnu reflektancu od 0,973 do 0,988 u opsegu talasnih dužina 380-750 nm, i veću od 0,95 u opsegu talasnih dužina 750-1500 nm. Kada se koristi kao spektrofotometrijski standard mora biti presovan na $2 \frac{g}{cm^3}$ (ASTM, 1973.). Halon se odlikuje mikrokristalnom strukturom formiranom pod pritiskom, i odličnim refleksionim svojstvima. Presovane tablete halona su dostupne pod komercijanim imenom Spektralon (Labsphere, North Sutton, NH), perive su i pokazuju sledeće vrednosti reflektance: veća od 0,99 na opsegu talasnih dužina 400-1500 nm, i veća od 0,95 u opsegu 250-2500 nm. Materijali prigodni za radne standarde uključuju neka opalna stakla, keramičke panele i različite praškaste smeše [20, 39].

DRS (difuzno-refleksiona spektroskopija) ima široku primenu u industriji keramičkih materijala, stakala, tekstila, analitičkoj hemiji, ispitivanju hrane i veštačkog đubriva, papira, tehnologiji i kalibraciji boja, kinetici hemijskih reakcija, a izrazito u spektroskopiji čvrstog stanja. Takođe se koristi pri proučavanju infracrvenih spektara poluprovodnika, optičkih

spektara čistih jonskih kristala sa primesnim centrima. Primjenjuje se i za proučavanje efekata dejstva kristalnog polja u koordinacionom jedinjenju. DRS tretira supstancu u čvrstom stanju i nema alternacije u apsorpcionoj spektroskopiji rastvora prilikom izučavanja efekata kristalnog polja na paramagnetični jon. Značajno je da se koordinacioni broj i simetrija okruženja ne moraju održati u rastvoru. Refleksioni spektri omogućavaju izučavanje fine strukture kompleksnih kristalnih jedinjenja, jer tretiraju supstance sa nenarušenim razmacima metal-ligand. Ispitivanja ove vrste moguće je realizovati samo na niskim temperaturama jer je na njima definicija spektralnih linija određena. Osnovna prednost refleksionih spektara u odnosu na apsorpcione spektre je ta što daju definisaniji spektar [14].

Neki uobičajeni zemljani minerali mogu se identifikovati pomoću karakterističnih traka u apsorpcionom spektru ili spektru Kubelka-Munk funkcije. Spektralne biblioteke, kao npr. USGS (2003.) pružaju refleksione spektre različitih minerala obično nađenih u zemljištu.

Ubedljiv uticaj kristalnih parametara na poziciju i intenzitet apsorpcionih traka mnogih minerala je fino obrazložen (*Burns*, 1993.) [40]. Spektralna svojstva različitih minerala obično su interpretirana u svetu teorije kristalnog polja i teorije ligandnog polja. Naročito česta primena je u analizi minerala gvožđa. Konkretno, razlike između spektara za minerale gvožđa su pripisane distorzijama u $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ oktaedru ili razlikama u oktaedarskom povezivanju, što menja ligandno polje. Npr., $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$ tranzicija sintetičkog geotita na približno 950 nm pomera se ka nižoj energiji (veće talasne dužine) kada se Al ubaci u strukturu (*Buckingham i Sommer*, 1983. [41], *Scheinost* i ostali, 1999. [42]). Ovo je pripisano smanjenjima $\text{Fe}-(\text{O}, \text{OH})$ rastojanja uzrokovanih supstitucijom Al, kao što je takođe zapaženo u sintetičkom hematitu od strane *Morris-a* i ostalih (1992.) [43]. *Scheinost* i ostali (1999.) [44, 45] su pronašli da se $\text{Fe}-(\text{O}, \text{OH})$ rastojanja menjaju za oko 0,2 pm, što je, prema njihovim tvrdnjama, za red veličine manje nego osetljivost EXAFS spektroskopije.

Sledeći primer primene DRS jeste objašnjenje strukturnih karakteristika oksida gvožđa što su realizovali *Gálvez* i ostali (1999.) [46] radeći sa sintetičkim hematitom pripremljenim u prisustvu fosfata.

Izomorfna supstitucija od strane katjona prelaznih elemenata (Co, Cr, Ni, Mn, V) u oksidima gvožđa i drugim mineralima bez dileme utiče na spektar difuzne reflektance, što pruža vredne geochemijske informacije.

Takođe, DRS se vrlo često koristi za kvantitativne analize [17].

4. DSC kao osnova termičke karakterizacije

Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija je najčešće korišćena tehnika za termičku karakterizaciju materijala koja pruža mogućnost da se na brz i jednostavan način dobije mnoštvo informacija o materijalu, a razvijena je na osnovu starije tehnike tzv. diferencijalno termičke analize DTA. Uređaj za DTA koji se bazirao na radu *Le Chatelier* - a iz 1887. godine, realizovan je 1899. godine u svrhu ispitivanja raznih tipova glina, čiju analizu je vrlo teško uspešno ostvariti na osnovu tradicionalnih metoda [47]. DTA sadrži diferencijalni termopar koji se sastoji od dva identična termopara povezana u suprotnim polaritetima, i smešten je u peć, i to na poziciji koja omogućava da se jedan kraj termopara ubaci u inertni referentni materijal, dok je drugi kraj termopara ubaćen u uzorak. Razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka nastala kao posledica reakcija (transformacija) u uzorku se meri direktno kao funkcija temperature dok se čitav sistem greje kontrolisanom, obično linearnom, brzinom. U odsustvu ikakve termalne razlike između uzorka i referentnog materijala, izlaz na diferencijalnom termoparu biće nula.

Termin diferencijalna skenirajuća kalorimetrija prvi put je upotrebio *Watson* kako bi opisao instrumentalnu tehniku razvijenu od strane korporacije Perkin-Elmer 1963. godine [48]. Kako je DTA tehniku posedovala neke mane, kao što su neizotermno odvijanje procesa, pritom rezultati nisu u potpunosti reproducibilni i bitno zavise od instrumentalnih faktora, *Emmet S. Watson* i *Michael J. O Neil* patentirali su diferencijalni mikrokalorimetar 1966. godine i time započeli razvoj diferencijalne skenirajuće kalorimetrije DSC [17].

Tehnikom DSC-a se meri energija u jedinici vremena potrebna da se održi približno nulta razlika temperature između uzorka i referentnog materijala koji se izlažu identičnom temperaturnom tretmanu. DSC uređaj prati energetske promene u uzorku prilikom njegovog zagrevanja, hlađenja ili održavanja na konstantnoj temperaturi.

DSC tehnikom vrši se termička karakterizacija ogromnog broja materijala kao što su polimeri i plastike, hrana i farmaceutski proizvodi, stakla i keramike, proteini, itd. Pri tome može se meriti nekoliko fizičkih parametara:

- merenja energetskih efekata procesa,
- merenja specifičnog toplotnog kapaciteta,
- entalpija,
- krive derivacije.

Osnovna veličina koja se meri ovom tehnikom je toplotni protok od ili ka uzorku u funkciji vremena ili temperature. Značaj merenja protoka energije leži u tome što omogućava da se na osnovu vrednosti ovog protoka identifikuju opsezi različitih transformacija tj. prelaza koji se mogu dogoditi u uzorku kako se on greje/hladi.

Određivanje specifičnog toplotnog kapaciteta se odvija u tri etape:

- prva etapa: bazna linija sa čistim, praznim penovima smeštenim u peći,
- druga etapa: kao prethodna, ali se dodaje referentni materijal (obično je to safir) u pen za uzorak,
- treća etapa: zamenjuje se referentni materijal sa uzorkom.

Entalpija materijala je ustvari energija neophodna za zagrevanje materijala na datu temperaturu i obično se dobija integracijom krive specifičnog topotnog kapaciteta. Krive entalpije mogu objasniti zašto transformacije datog materijala imaju oblik kakav imaju ili se mogu koristiti za izračunavanja nekih parametara materijala, npr. fiktivne temperature.

Derivacione krive se dobijaju na osnovu krive protoka energije putem određenog matematičkog algoritma koji je uobičajeno sastavni deo programskog paketa za kontrolu DSC uređaja. Ove krive pomažu u tumačenju određenih transformacija koje se ostvaruju u materijalu (povećavaju rezoluciju, što je naročito bitno kod procesa koji se preklapaju, omogućavaju precizno određivanje granica pojedinih procesa prilikom izračunavanja različitih efekata...).

Praktični problemi na koje treba obratiti pažnju pri upotrebi DSC-a [49]:

- inkapsulacija (pakovanje uzorka u kapsulu):
 1. tigl/pen mora odgovarati odabranom temperaturnom opsegu (maksimalna temperatura za Al je 600 °C, dok ukoliko je pen od Au (1063 °C), Pt ili Al₂O₃ on može biti korišćen i na mnogo višim temperaturama),
 2. stvaranje pritiska i deformacija pena usled toga,
 3. reakcije materijala sa penom,
 4. čistoća pena,
 5. penovi sa vrlo malim rupama,
 6. rad sa tečnim uzorcima zahteva zatvaranje pena i pažnju oko nastalih pritisaka,
 7. ostvarivanje dobrog termičkog kontakta uzorka sa penom,
 8. snimanja bez penova.
- temperaturni interval se mora pažljivo odabrati tako da treba krenuti od značajno nižih temperatura nego što je temperatura na kojoj se odigrava transformacija,
- korak snimanja je za termalne analize obično $10 \frac{\text{°C}}{\text{min}}$, a u komercijalnim instrumentima može se varirati od 0,001 do $500 \frac{\text{°C}}{\text{min}}$ (izbor koraka snimanja značajno utiče na: osetljivost – što je brži korak, bolja je osetljivost; kalibraciju

temperature; rezoluciju – što je brži korak snimanja rezolucija je niža; kinetiku tranzicije; vreme analiziranja odnosno vremensko trajanje analize),

- veličina uzorka: često je nekoliko mg ili manje dovoljno, obično 1-3 mg za farmaceutske materijale, za polimere je to oko 10 mg,
- gas za pročišćavanje: koristi se za kontrolu okoline uzorka, pročišćava isparljive materije iz sistema i vrši prevenciju od kontaminacije. Najčešće se kao takav koristi azot koji obezbeđuje inertnu atmosferu i onemogućava oksidaciju uzorka. Ponekada se vazduh i kiseonik koriste za oksidacione testove (pr. oksidaciono vreme indukcije). Helijum se koristi za merenja na vrlo niskim temperaturama jer bi se na njima kiseonik i azot kondenzovali, i preporučuje se za brza snimanja DSC-om. Argon je uglavnom u upotrebi ukoliko se vrše merenja na temperaturama većim od 600 °C.,
- uopštene praktične tačke (čistoća, kontaminacija, zagrevanje pena, oksidaciona atmosfera,...),
- priprema sistema sa kompenzacijom snage za upotrebu.

Pored svih navedenih osetljivih tačaka treba reći da je jedna od osnovnih prednosti DSC tehnike minimalna ili nikakva preparacija uzorka, koji se lako inkapsulira i merenja se mogu brzo i lako uraditi.

Uredaj za snimanje DSC tehnikom mora biti kalibriran kako bi pružio pouzdane eksperimentalne podatke. Sledеći parametri podležu procesu kalibracije:

1. protok topote ili energije (obično se kao standard pri ovoj kalibraciji koristi indijum, ili neki materijal poznate specifične topote),
2. temperatura (koristi se tačka topljenja poznatih standarda),
3. kontrola temperature od strane analizatora tzv. kalibracija peći [49].

U cilju dobijanja pouzdanih rezultata:

- mora postojati frontalni put zagrevanja do uzorka i referentnog materijala,
- temperaturno osjetljivi element se mora nalaziti u neposrednoj blizini uzorka.

Pikovi na DSC krivoj su okarakterisani:

- položajem (početak, kraj, ekstrapolisana onset, temperatura vrha),
- veličinom (proporcionalna količini uzorka i energiji reakcije),
- oblikom (vezan za kinetiku reakcije).

Snimanje DSC tehnikom podrazumeva da se referentni materijal i uzorak nalaze pod istim uslovima. Krive koje se dobiju DSC snimanjima odlikuju se površinom ispod pika koja

je direktno proporcionalna ukupnoj količini energije koja je razmenjena u toku datog procesa. Merenja DSC-om mogu se vršiti u dva režima:

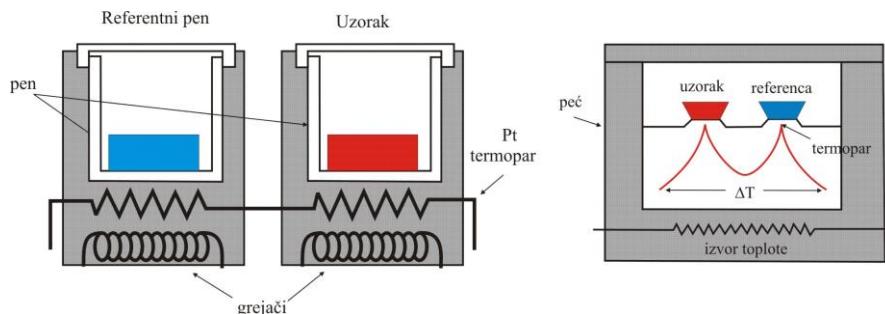
- izotermски,
- adijabatski.

Izotermski režim podrazumeva da se temperatura uzorka i temperatura referentnog materijala održavaju jednakim u toku zagrevanja (hlađenja). Iz tog razloga se uzorak u prvom tiglu mora nalaziti u uslovima gde mu se dodatno dovodi/odvodi odgovarajuća količina topline, kako bi konstantno bio na istoj temperaturi kao referentni materijal u drugom tiglu. Upravo ova promena količine topline se na pisaču registruje kao negativno ili pozitivno odstupanje od horizontalnog položaja osnovne linije, tzv. pikovi koji ukazuju na endotermne/egzotermne efekte. Kako je apsorbovana, odnosno oslobođena energija proporcionalna toploti reakcije, amplituda pikova nam daje informaciju o brzini promene - $\frac{dH}{dt}$.

Adijabatski režim podrazumeva održavanje konstantnog toplotnog protoka između uzorka i referentnog materijala.

U skladu s tim, postoje dva osnovna tipa DSC tehnike (slika 4.1):

1. DSC sa kompenzacijom snage,
2. DSC sa toplotnim protokom.



Slika 4.1: Šema DCS tehnike sa kompenzacijom snage i sa toplotnim protokom

Kod DSC tehnike sa kompenzacijom snage referentni materijal i uzorak se kontrolišu nezavisno, odnosno u odvojenim identičnim pećima se nalaze, ili eventualno na odvojenim nosačima snabdevenim grejačima i temperaturnim senzorima. Putem računara se kontroliše da temperatura uzorka i referentnog materijala, kao i brzina zagrevanja, budu iste. Stoga grejač mora da šalje veću količinu topline u toku datog vremenskog intervala proporcionalno specifičnom toplotnom kapacitetu ispitivane supstance jer je referentni materijal obično prazan tigl. Ako se u uzorku odvijaju procesi endo/egzo prirode, njegov grejač će morati da promeni radnu snagu, a ta razlika u snazi je proporcionalna toplotnom fluksu u uzorku. Baš ta razlika radnih snaga dva grejača u funkciji temperature jeste mereni signal kod DSC-a. Jednačina za količinu topline je:

$$Q = mC_p \Delta T \quad (4.1)$$

Kada se ova jednačina diferencira po vremenu dobija se jednačina za toplotni protok:

$$q = \frac{dQ}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (4.2)$$

gde je q – toplotni protok, a $\frac{dT}{dt}$ – brzina zagrevanja uzorka.

DSC tehnike, putem termoparova, prate promenu temperature peći i promenu temperature uzorka tokom vremena, da bi iz toga putem softverskog paketa bila određena brzina zagrevanja uzorka. Dakle, DSC tehnika sa kompenzacijom snage merenjem toplotnog protoka i brzine zagrevanja uzorka daje specifični toplotni kapacitet uzorka.

Drugi tip DSC tehnike se sastoji od jedne peći i senzora, gde se sa dve pozicije mere i analiziraju temperaturne razlike uzorka i referentnog materijala. Jedna od realizacija ovog tipa DSC tehnike bazira se na tome da se razmena topote ostvaruje kroz disk koji pritom služi i kao čvrst držač uzorka. Glavni toplotni fluks od peći ka uzorku simetrično prolazi kroz disk. U disk su ugrađeni temperaturni senzori i pokrivaju površinu na koju naležu posude sa uzorkom i referentnim materijalom odnosno tiglovi/penovi. Senzori su i u peći čija se temperatura dinamički menja u skladu sa odabranim temperaturnim programom. Razlika u temperaturi direktno je proporcionalna toplotnom protoku i zahvaljujući odgovarajućoj kalibraciji može se pretvoriti u informaciju o toplotnom protoku. Kod modernijih DSC senzora signal nastaje na osnovu temperaturne razlike koju daje sistem termoparova.

Poslednji tip DSC tehnike jeste modulisani DSC koji koristi temperaturni program sa periodičnim temperaturnim promenama (tj. oscilacijama), superponiranim sa linearno rastućim ili izotermnim temperaturnim segmentima.

Kod DSC tehnike sa toplotnim protokom temperaturna razlika je posledica sva tri sledeća uzroka:

1. razlike između uzorka i referentnog materijala,
2. razlike senzora na mestu uzorka i na mestu referentnog materijala,
3. razlike između tiglova/penova na mestima uzorka i referentnog materijala.

DSC merenja se koriste u svrhu:

- detekcije procesa koji se dešavaju u uzorku i određivanja temperature na kojima do tih procesa dolazi,
- određivanja kinetike procesa kao i njihove energije aktivacije,
- određivanja promene toplotnog kapaciteta uzorka,
- određivanja energije koja odgovara zapaženim procesima,
- određivanja stepena čistoće uzorka, itd... [50].

5. Rezultati i diskusija

5.1 Kristalizacija plavog kamena

5.1.1 Kristalizacija metodom 1

Prvi realizovan metod kristalizacije bazira se na vrednostima rastvorljivosti CuSO₄ na određenim temperaturama, čiji prikaz je dat tabelom 5.1:

Tabela 5.1: Zavisnost rastvorljivosti bakar (II) - sulfata od temperature

$t [^{\circ}\text{C}]$	Rastvorljivost [$\frac{\text{g soli}}{100\text{g vode}}$]
0	14,3
10	17,4
20	20,7
30	24,2
40	28,7
50	33,8
60	40,0
70	47,0
80	56,0
90	67,5
100	80,0

Za hidrirane kristale CuSO₄ · 5H₂O navedene vrednosti rastvorljivosti neophodno je pomnožiti faktorom 1,562. Na osnovu prikazanih vrednosti, u 200 ml vode rastvoreno je 105,932 g CuSO₄ · 5H₂O (jer je neophodan prezasićen rastvor za proces kristalizacije), i kako je uzeta u obzir rastvorljivost na 50 °C, rastvor je zagrevan na približno 55 °C uz konstantno mešanje rastvora štapićem kako bi se odmereni prah plavog kamena rastvorio. Potom je rastvor ostavljen da temperatura spontano opadne na 53 °C, da bi nakon toga čaša sa rastvorom bila poklopljena papirom i stavljena u eksikator. Nakon 3 dana u eksikatoru, čaša je izvađena, te i kristali iz rastvora.

Rezultati kristalizacije prikazani su na slikama 5.1 i 5.2:



Slika 5.1: Kristali nastali prvim metodom kristalizacije



Slika 5.2: Monokristal nastao prvom metodom kristalizacije

Najveći broj dobijenih uzoraka činili su, na različite načine, srasle monokristalne forme. Među uzorcima bilo je i monokristalnih formi sa lepo razvijenim pljosnima koje su se odlikovale i visokom transparencijom. Monokristali su bili različitih dimenzija, gde je najveći prikazan na slici 5.2 i njegove dimenzije su 15 mm x 12 mm.

5.1.2 Kristalizacija metodom 2

U 36,5 ml vode rastvoreno je 26,818 g bakar (II) – sulfat pentahidrata. Zasićen rastvor je zagrevan do približno 70 °C, potom je ostavljen da se hlađi kako bi došlo do formiranja klice. Kada je klica formirana, uhvatila se na vlas kose koja je prethodno stavljena u čašu sa rastvorom baš iz razloga da bi se kristalna klica uhvatila oko vlasti. Vlas je izvadena iz čaše i klica je premeštena u prezasićen rastvor ohlađen do 50 °C koji je napravljen rastvaranjem 52,7956 g bakar (II) – sulfat pentahidrata u 100 ml vode, u skladu sa krivom rastvorljivosti $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Klica je uronjena u rastvor za rast kristala tako da ne dodiruje zidove čaše. Rast se dalje odvijao u eksikatoru.



Slika 5.3: Spleljeni monokristali



Slika 5.4: Kristal dobijen metodom klice



Slika 5.5: Ostaci kristalizacije sa klicom

Priložene slike 5.3 i 5.4 pokazuju da su drugom metodom kristalizacije dobijena dva slepljena monokristala, odnosno kao da su dva monokristala međusobno srasla, pritom sa razvijenim pljosnima i sa jedne i sa druge strane. Kristal koji se obrazovao oko kristalne klice imao je dimenzije približno 20mm x 7-8mm x 10mm. Slika 5.5 prikazuje ostatke te kristalizacije, odnosno kristale koji su porasli oko vlasti, pri čemu se radi o vrlo sitnim polikristalima. Kristal obrazovan oko vlasti odlikuje masa od 3,55480(5) g.

5.1.3 Kristalizacija metodom 3

U ovom procesu kristalizacije u čašu zapremine 150 ml sipano je 50 ml vode. Za pripremu prezasićenog rastvora uzeta je sledeća koncentracija: $0,43 \frac{g}{ml}$, te je u 50 ml vode odmereno 33,583 g bakar (II) - sulfat pentahidrata. Rastvor je potom zagrevan do 70-75 °C, u skladu sa tabelom 5.1, dok se supstanca nije u potpunosti rastvorila, nakon toga čaša je poklopljena filter papirom i ostavljena. Nakon jednog dana rezultati su bili jedan krupan monokristal i krupna kristalna druza, uzorci prikazani na slikama 5.6 i 5.7:



Slika 5.6: Dobijeni monokristal posle jednog dana



Slika 5.7: Kristalna druza posle jednog dana procesa kristalizacije

Dimenzije iskristalisanog monokristala (slika 5.6) bile su 22 mm x 9 mm, i posedovao je masu od 1,229 g. Ovaj uzorak imao je lepo razvijene pljosni i odlikovao se transparentnošću. Na slici 5.7 je fotografija kristalne druze čije su dimenzije grubo 42 mm x 35 mm, a izmerena masa je 11,490 g. Za obe izmerene mase uzima se greška vase koja iznosi 0,0005 g.

Izvršena su merenja gustine iskristalisanih uzoraka $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i to metodom lebdenja, kao i metodom hidrostatičke vase. Tokom eksperimentalnog određivanja gustine uzorka plavog kamena metodom lebdenja kao tečnost poznate gustine korišćeni su dietiletar gustine $0,716 \frac{g}{cm^3}$ i bromoform gustine $2,81 \frac{g}{cm^3}$. Određena je vrednost gustine kristala koji je najviše tonuo jer je to pokazatelj pravilnije kristalne strukture, te je vrednost gustine pouzdanija. Metodom lebdenja dobijena je vrednost gustine $2,313 (24) \frac{g}{cm^3}$, što ne odstupa

mnogo od poznate tablične gustine plavog kamena, a to je $2,284 \frac{g}{cm^3}$ [1]. Takođe, i pri merenjima metodom hidrostaticke vage kao tečnost poznate gustine korišćen je etanol. Konzistentniji rezultati dobijeni su metodom hidrostaticke vage, odnosno: $\rho (CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 2,277 (13) \frac{g}{cm^3}$.

5.2 Optičke karakteristike plavog kamena

5.2.1 Određivanje indeksa prelamanja

U ovom radu indeks prelamanja bakar (II) – sulfat pentahidrata ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) određen je refraktometarskom metodom konkretno kristalnim refraktrometrom. Uzorak na kome je izvršeno merenje kristalnim refraktrometrom prikazan je na slici 5.8. Korišćen je upravo uzorak sa slike jer je imao malu debljinu, visoku transparenciju i prirodno razvijene pljosni, te nije postojala potreba za dodatnom pripremom uzorka.



Slika 5.8: Uzorak na kom je realizovano eksperimentalno određivanje indeksa prelamanja kristalnim refraktometrom

Izmeren je indeks prelamanja 1,52 sa greškom kristalnog refraktometra 0,005. Na Pulfrihovom refraktometru nije bilo mogućno odrediti indeks prelamanja bakar (II) - sulfat pentahidrata, takođe ni na Abeovom refraktometru. Za bakar (II) - sulfat pentahidrat tablično se daju tri vrednosti indeksa prelamanja koje odgovaraju određenim definisanim pravcima: 1,514; 1,537 i 1,543, što je posledica trikliničnog kristalnog sistema koji karakteriše $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [1].

5.2.2 Apsorpcioni spektri

Eksperimentalna merenja metodom apsorpcione spektroskopije, odnosno određivanje koeficijenta transparencije je izvršeno kako na planparalelnim pločicama iskristalisanih uzoraka bakar (II) - sulfat pentahidrata, debljine 0,8 mm i 0,5 mm, tako i sa rastvorima koncentracije $0,2 \frac{mol}{dm^3}$ i $0,08 \frac{mol}{dm^3}$. Korišćena planparalelna pločica i rastvor su prikazani na slikama 5.9 i 5.10. Transparencija rastvora kristala je merena metodom apsorpcione spektroskopije i to UV/VIS/NIR spektrofotometrom korporacije Perkin-Elmer model Lambda 950, sa dvostrukim snopom, koji je prikazan na slici 5.11. Šematski prikaz uređaja dat je na slici 5.12 i on ujedno pruža uvid u samu eksperimentalnu realizaciju snimanja apsorpcionih

Kristalizacija, optička i termička karakterizacija bakar (II) – sulfata pentahidrata

spektara. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi od 280 nm do 1200 nm. Pri tome su korišćene kivete debljine 1 cm.



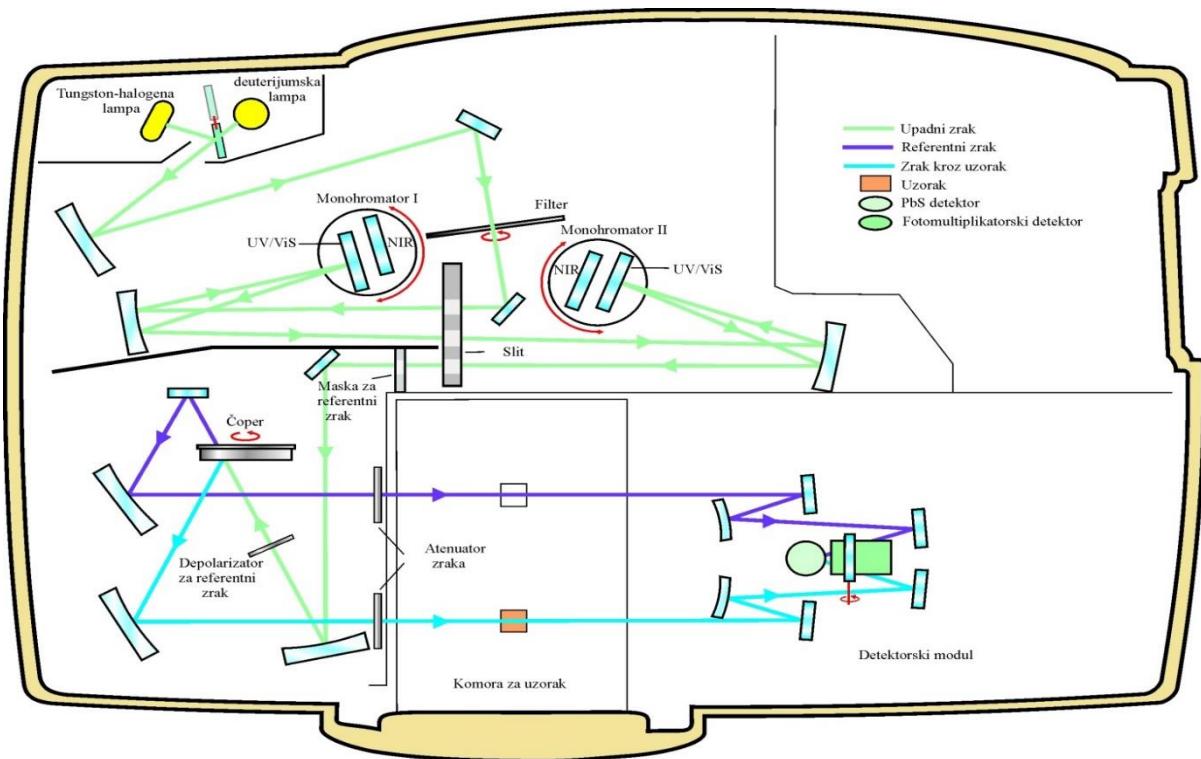
Slika 5.9: Planparalelna pločica debljine 0,8 mm čija je transparencija merena



Slika 5.10: Rastvor čiji je koeficijent transparencije eksperimentalno određen



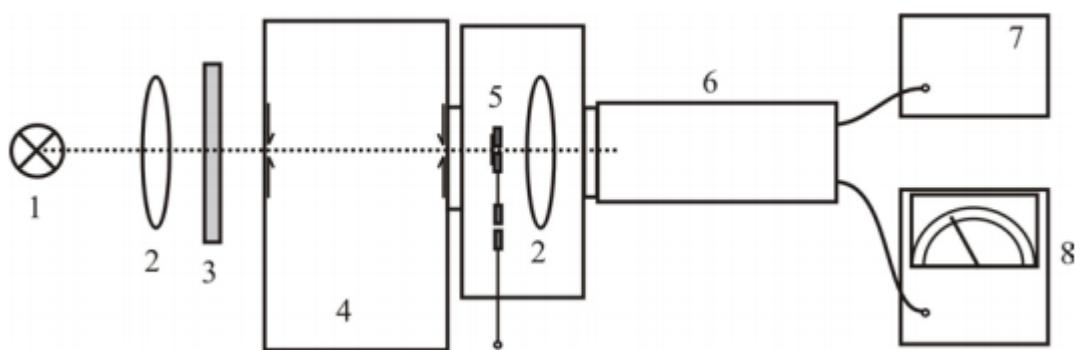
Slika 5.11: UV/VIS/NIR spektrofotometar korporacije Perkin-Elmer model Lambda-950, sa dvostrukim snopom



Slika 5.12: Šema uređaja UV/VIS/NIR Perkin-Elmer spektrofotometra, model Lambda – 950, modul za transparenciju

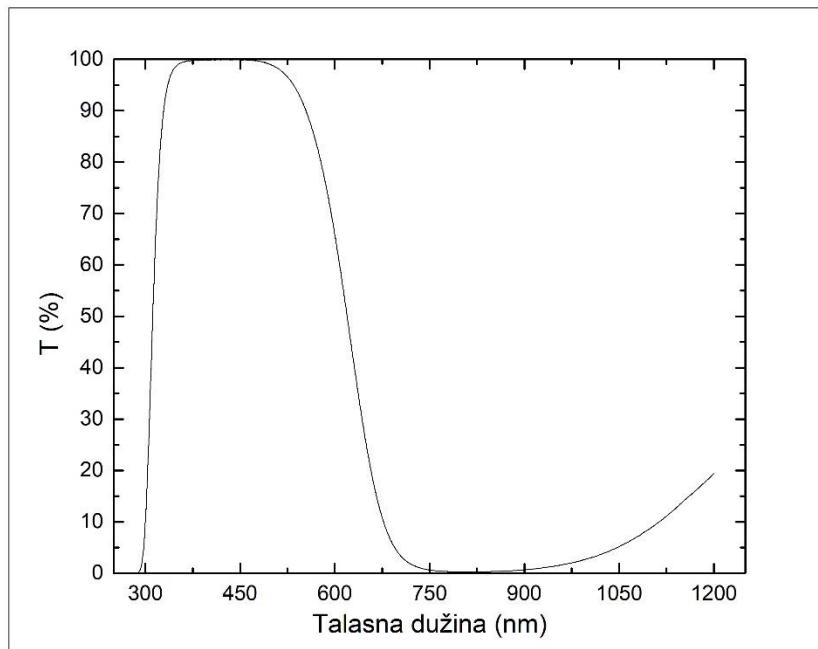
Uzorci oblika planparalelne pločice su realizovani procesom "stanjivanja" kristala iskristalizanih kristalizacijom. Stanjivanje je postignuto korišćenjem odgovarajućih abrazivnih sredstava određenog stepena granulacije, dok je ogledalski sjaj površine dobijen glaćanjem uzorka na svili navlaženoj etanolom, jer etanol ne rastvara bakar (II) - sulfat pentahidrat, a svila je veoma pogodna za fino i minimalno skidanje sloja kristala.

Za merenje transparencije uzoraka navedenih planparalelnih pločica u intervalu talasnih dužina do 1000 nm korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 5.13. Kao izvor svetlosti korišćena je snažna lampa sa volframovim vlaknom. Kroz širokopojasni filter (WG5 za 400-600 nm i OG5 za 600-1000 nm) svetlost ulazi u monohromator SPM2 (Carl Zeiss Jena) sa optičkom rešetkom od 650 zareza po mm. Pri izlasku iz monohromatora svetlost se sukcesivno propušta kroz uzorak zapečaćen za držač određenog otvora i kroz držač bez uzorka istog otvora. U prvom slučaju se meri fotostruja transmitovane, a u drugom upadne svetlosti. Fotomultiplikator EMI 9684B je priključen na izvor visokog napona. Kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora odabran je radni napon od 1 kV. Struja fotomultiplikatora merena je univerzalnim mernim instrumentom DC mikrovoltmetrom Philips PM-2436/06.

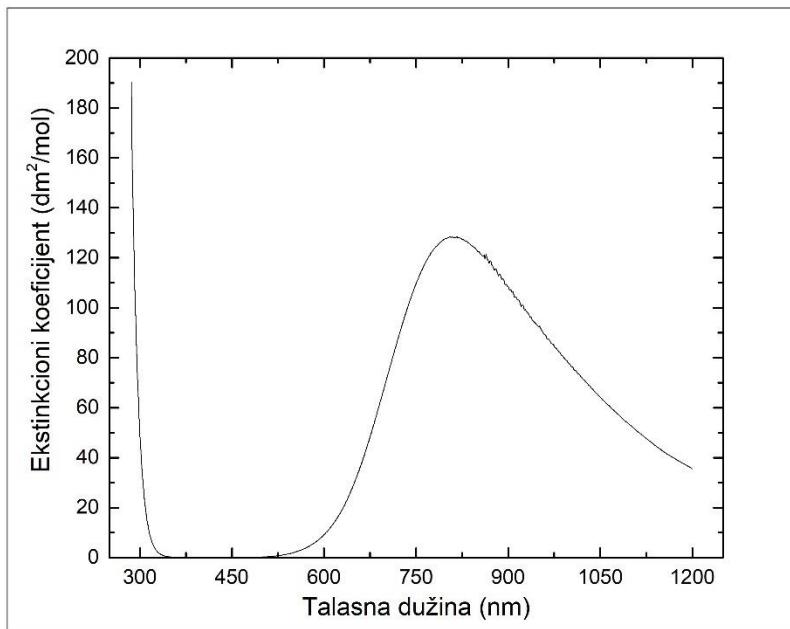


Slika 5.13: Šema uređaja za merenje transparentnosti u vidljivoj oblasti: 1 – sijalica, 2 – kondenzorska sočiva, 3 – širokopojasni filter, 4 – monohromator, 5 – držač uzorka, 6 – fotomultiplikator, 7 – izvor visokog napona, 8 – merač fotostruje

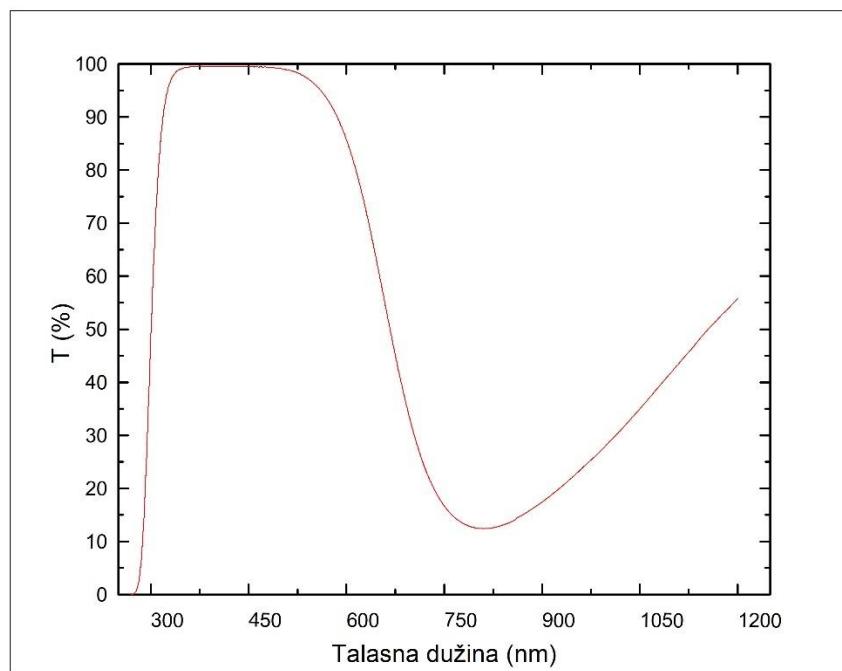
Na slikama 5.14 – 5.17 prikazani su snimljeni spektri transparentcije (apsorpcioni spektri) rastvora i odgovarajući spektri ekstinkcionih koeficijenata preračunatih korišćenjem relacije (3.7).



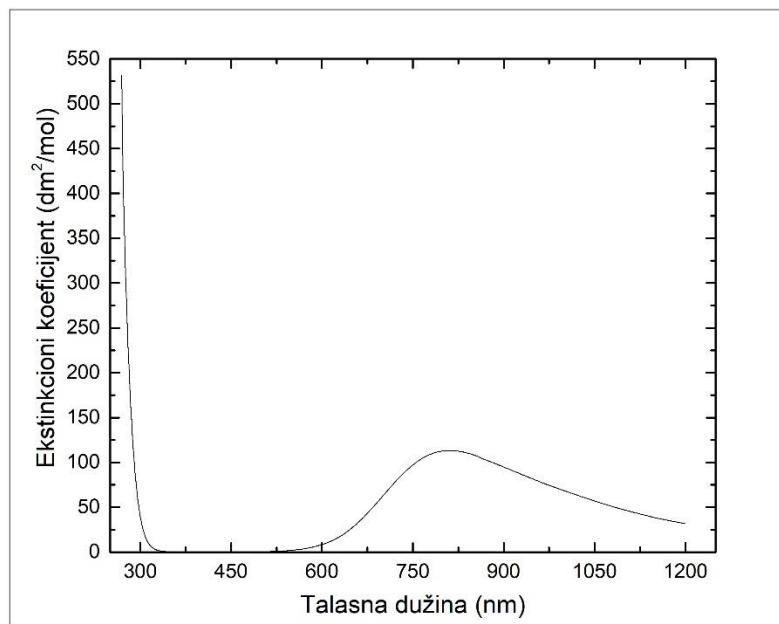
Slika 5.14: Apsorpcioni spektar rastvora koncentracije $0,2 \text{ mol/dm}^3$ bakar (II) - sulfat pentahidrata



Slika 5.15: Zavisnost ekstinkcionog koeficijenta od talasne dužine u slučaju rastvora bakar (II) - sulfat pentahidrata koncentracije $0,2 \text{ mol/dm}^3$



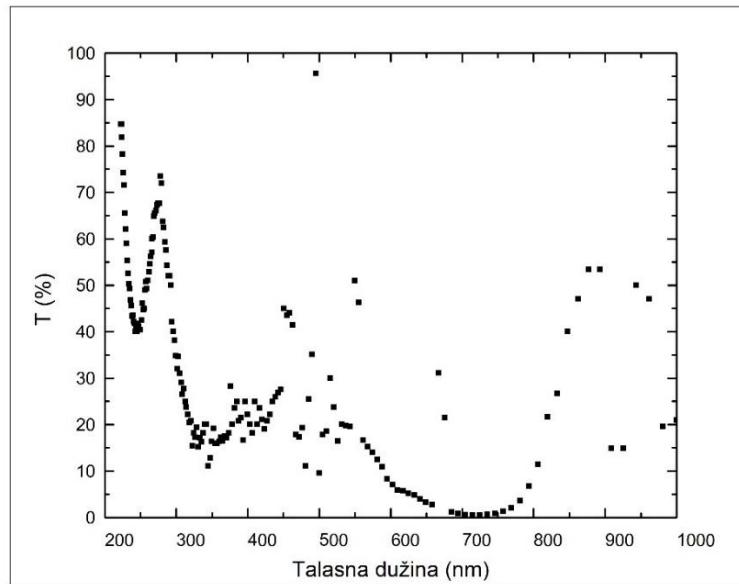
Slika 5.16: Apsorpcioni spektar $0,08 \frac{mol}{dm^3}$ rastvora bakar (II) - sulfat pentahidrata



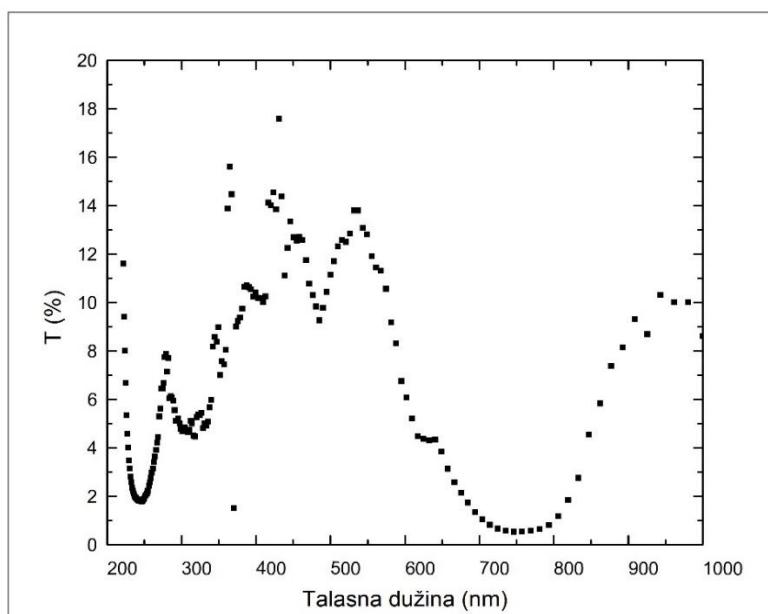
Slika 5.17: Zavisnost ekstinkcionog koeficijenta rastvora $0,08 \frac{mol}{dm^3}$ rastvora bakar (II) - sulfat pentahidrata u zavisnosti od talasne dužine primenjene svetlosti

Na prikazanim graficima može se može se uočiti prisustvo široke apsorpcione trake u intervalu od oko 600 do 1200 nm. Takođe se u delu malih talasnih dužina uočava nagli pad transparencije, odnosno veliki skok u vrednosti ekstinkcionog koeficijenta.

Na slikama 5.18 i 5.19 prikazani su dobijeni spektri transparencije čvrstog uzorka iskristalisanog plavog kamena za dve različite preparirane debljine pločica.



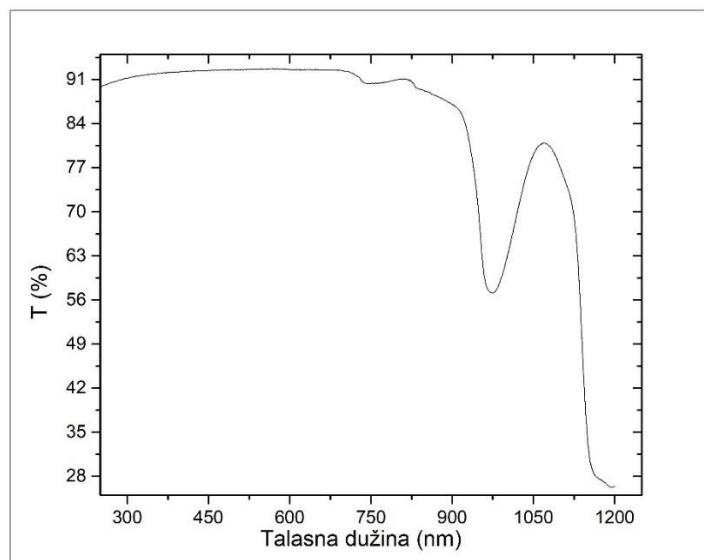
Slika 5.18: Apsorpcioni spektar uzorka oblika planparalelne pločice debljine 0,8 mm bakar (II) - sulfat pentahidrata



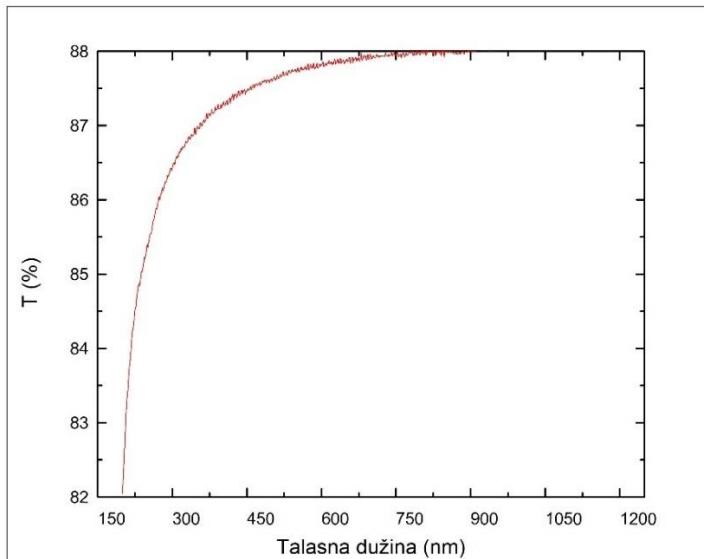
Slika 5.19: Apsorpcioni spektar planparalelne pločice bakar (II) - sulfat pentahidrata debljine 0,5 mm

Na ovim graficima je takođe uočljivo prisustvo široke apsorpcione trake u analognom intervalu talasnih dužina kao i kod apsorpcionih spektara rastvora. Detektovana apsorpciona traka je nešto uža, ali potpuno poređenje nije moguće budući da su merenja na pločicama mogla biti realizovana do 1000 nm. Karakteristični izgled spektara povezan je sa strukturu ispitivanog kompleksa.

U cilju kontrole rezultata snimljeni su spektri transparentcije vode i same kivete. Dobijeni spektri prikazani su na slikama 5.20 i 5.21.



Slika 5.20: Apsorpcioni spektar destilovane vode



Slika 5.21: Apsorpcioni spektar prazne kivete

Na apsorpcionom spektru destilovane vode (slika 5.20) uočava se postojanje apsorpcione trake na približno 970 nm, što je u skladu sa pretodno ustanovljenim

apsorpcionim spektrom vode gde se apsorpciona traka na 970 nm pripisuje istezanju vodoničnih veza [51].

Cu^{2+} kompleksi kod kojih je centralni jon bakra koordiniran sa šest liganada gotovo uvek su deformisani u odnosu na regularnu oktaedarsku strukturu, pri čemu su aksijalni ligandi oktaedra udaljeniji od metalnog jona u poređenju sa ekvatorijalnim jonima usled *Jahn-Teller* distorzije. Apsorpcioni pikovi koji su u spektru Cu^{2+} kompleksa prošireni ovom narušenom oktaedarskom simetrijom mogu dalje biti prošireni i spin-orbitalnim sparivanjem [52].

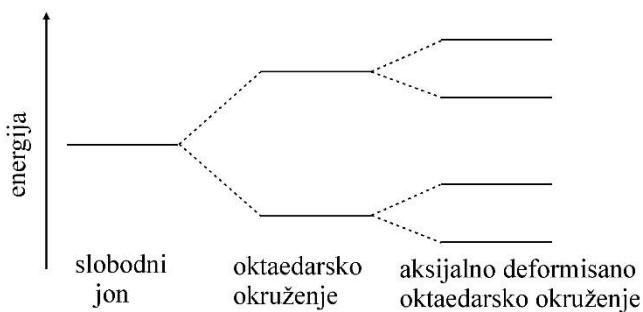
Kako je već rečeno kod $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jon Cu^{2+} okružen je sa četiri molekula vode u kvadratno planarnoj geometriji i sa dva atoma kiseonika na nešto većem rastojanju od metalnog jona u trans poziciji. U skladu sa predviđenim cepanjem d- orbitala i datom strukturom kod kristalnog $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ detektovane su tri apsorpcione trake na 10500, 13000 i 14500 cm^{-1} [52].

U ovom radu slabija osetljivost aparature i pre svega nemogućnost pripreme čvrstog uzorka sa dovoljno kvalitetnom površinom uslovili su izgled transparentnog spektra kakav je prikazan na slici 5.18 i 5.19. Dobijeni snimak jasno ukazuje na postojanje apsorpcionog pika u oblasti 550 - 900 nm.

Kada je ligandno polje slabo trake od očekivana tri prelaza se međusobno preklapaju i proizvode široku asimetričnu apsorpcionu traku. Upravo ova traka je detekovana u oblasti od 600 – 1200 nm u rastvorima plavog kamena, gde je prisutan jon $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Dakle, opisane apsorpcione trake mogu se pripisati d - d elektronskim prelazima na šta ukazuju kako vrednosti ekstinkcionih koeficijenata tako i njihov položaj na skali talasnih dužina. Ova apsorpcija koja zalaže i u vidljivi deo spektra uzrok je plave boje bakar (II) – sulfat pentahidrata.

Na spektrima vodenih rastvora $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ može se uočiti i nagli skok apsorpcije u oblasti malih talasnih dužina ispod 300 nm što je posledica $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{SO}_4$ CT prelaza. Budući da je reč o dozvoljenom elektronskom prelazu odlikuje ga nagli skok u vrednosti ekstinkcionog koeficijenta.



Slika 5.22: Dijagram energetskih nivoa za oktaedarski koordinisane Cu (II) jone za različite slučajeve okruženja

5.2.3 Difuzno-refleksioni spektri

Određivanje reflektance uzorka, kao i remisione funkcije, eksperimentalno je realizovano putem difuzno-refleksione spektroskopije. U ovu svrhu pravljena je tableta CuSO₄ · 5H₂O razblaženog sa 50% belog standarda, MgO.

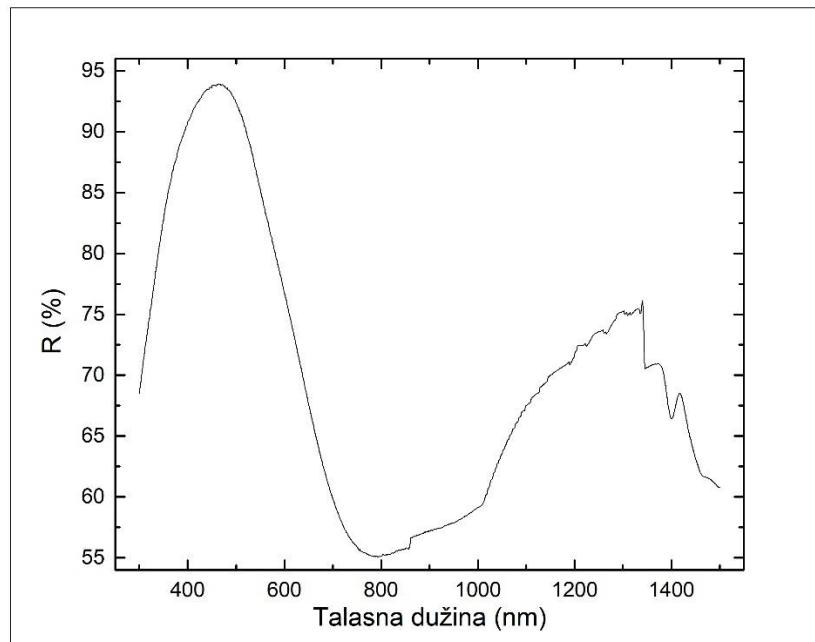


Slika 5.23: Pribor korišćen za pravljenje tablete kao i sam izgled tablete korišćene pri snimanjima metodom difuzno-refleksione spektroskopije

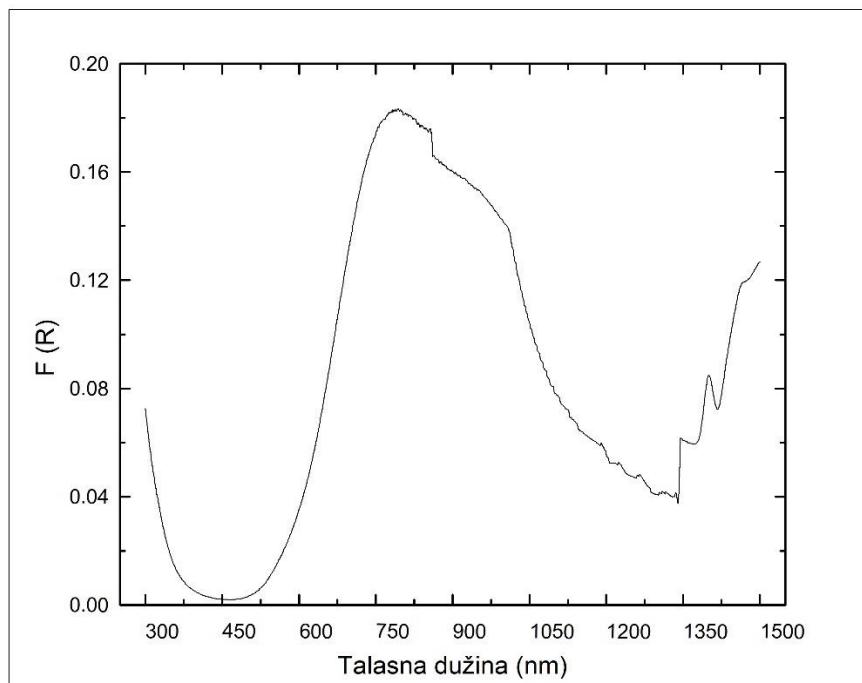
Ova merenja vršena su sa ciljem da se dobiju spektri koji će odgovarati realnom kristalnom polju u datom kompleksu, bez uticaja rastvarača. Pribor korišćen za pravljenje tablete kao i sam izgled tablete prikazani su na slici 5.23. Pri pripremi uzorka vođeno je računa da budu zadovoljeni uslovi koji slede iz teorije Kubelka – Munka.

Kao što je već istaknuto merenja su izvršena spektrofotometrom Lambda 950 sa dvostrukim snopom, s tim što je u ovom slučaju korišćen modul za difuznu spektroskopiju sa integrirajućom sferom. Snimanja su vršena na sobnoj temperaturi od 300 do 1500 nm.

Dobijeni rezultati su prikazani sledećim slikama 5.24 – 5.27:

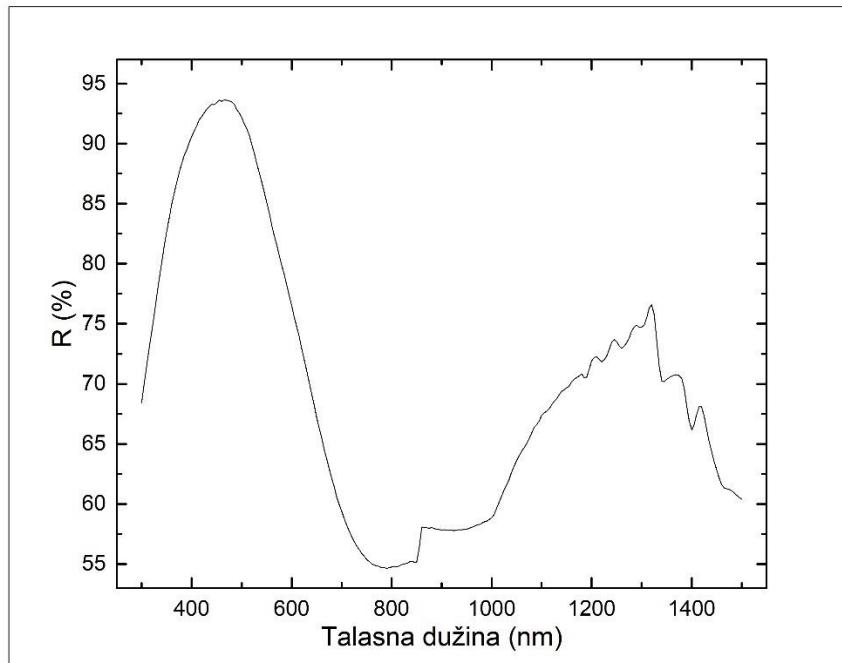


Slika 5.24: Refleksioni spektar uzorka bakar (II) - sulfat pentahidrata razblaženog sa 50% MgO, sa korakom od po 1 nm

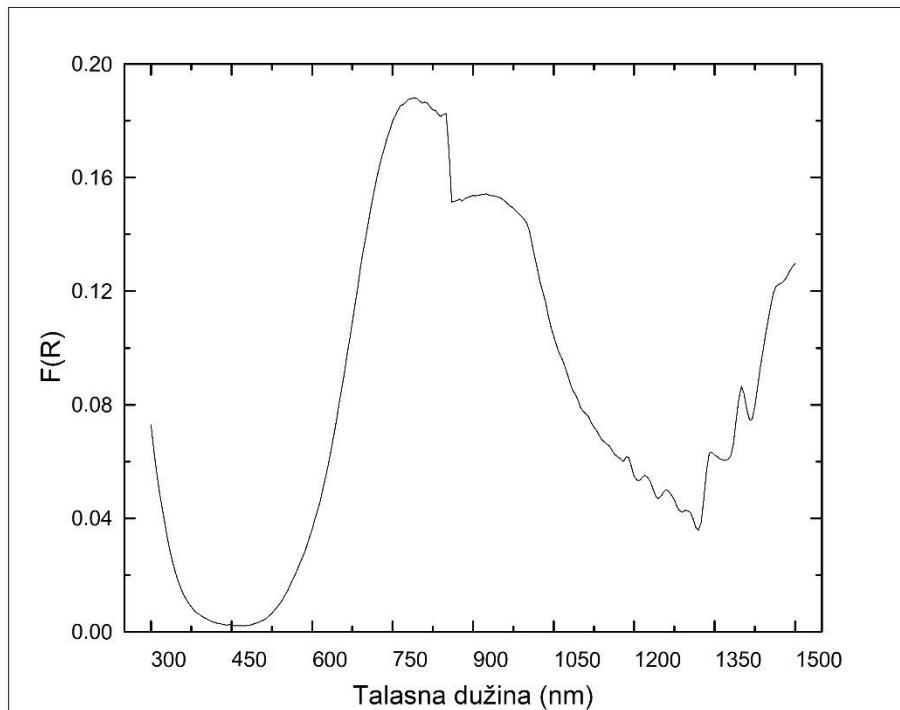


Slika 5.25: Zavisnost funkcije Kubelka-Munka od talasne dužine primjenjene svetlosti za uzorak bakar (II) - sulfat pentahidrata razblaženog sa 50% MgO, sa korakom od po 1 nm

Potom su ponovljena merenja, ali sa korakom od 5 nm, gde su dobijeni sledeći rezultati:



Slika 5.26: Refleksioni spektar bakar (II) - sulfat pentahidrata razblaženog sa 50% MgO, sa korakom od po 5 nm



Slika 5.27: Grafički prikaz zavisnosti funkcije Kubelka-Munka od talasne dužine primjenjene svjetlosti kod uzorka bakar (II) - sulfat pentahidrata razblaženog sa 50% MgO sa korakom snimanja od 5 nm

Iako je spektralna traka koja se uočava u oblasti između 600 i 1200 nm nešto složenijeg oblika nego u slučaju apsorpcionih spektara rastvora, ni ovde se ne mogu uočiti razdvojena očekivana tri prelaza koja bi odgovarala deformisanom oktaedarskom okruženju bakarnog jona sa četiri kvadratno planarno raspoređena molekula vode i dva aksijalno raspoređena atoma kiseonika. Može se reći da je i u ovom slučaju preklapanje traka koje odgovaraju pojedinačnim prelazima veliko. Sama širina apsorpcione trake sugerije da je superponirana od više pojedinačnih traka (elektronskih d-d prelaza). Skok na spektrima difuzno refleksione spektroskopije na oko 860 nm posledica je promene monohromatora i detektorskog sistema. I difuzno-refleksioni spektri ukazuju na postojanje CT prelaza u oblasti malih talasnih dužina.

5.3 Termička karakterizacija plavog kamena

5.3.1 Rezultati DSC analize

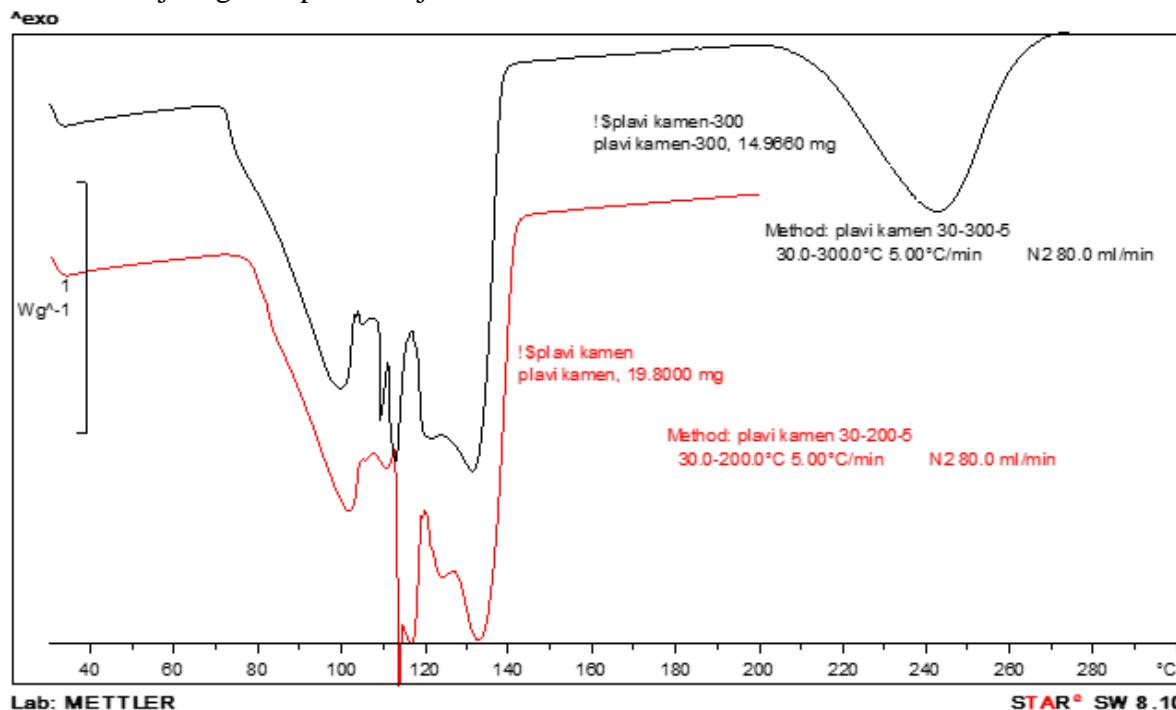
Merenja su vršena pomoću uređaja DSC Mettler Toldeo 822, sa odgovarajućim STARe Software za analizu podataka. Ovaj uređaj poseduje mogućnost realizacije merenja do 700 °C, ali kako su korišćeni penovi od aluminijuma koji se tope na približno 660 °C, a i do kompletne dekompozicije CuSO₄ · 5H₂O dolazi tek na temperaturama većim od 700 °C, te kako nije postojala mogućnost detekcije čitave dekompozicije uzorka, snimanje je vršeno do 300 °C. Ovaj DCS modul odlikuje se preciznošću od $\pm 0,2$ °C i reproducibilnošću od 0,1 °C. Brzine zagrevanja mogu biti od 0 do $100 \frac{K}{min}$. Korišćeni uređaj poseduje FRS5 senzor koji je zapravo senzor sa 56 tačaka Au-AuPd termoparova. Odlikuje ga rezolucija manja od 0,4 μW. Realizovana snimanja su vršena u atmosferi azota sa protokom od $80 \frac{ml}{min}$, a uzorci su se nalazili u standardnim aluminijumskim penovima zapremine 40 μl. Provera kalibracije uređaja vršena je indijumom u niskotemperaturnoj oblasti, a u visokotemperaturnoj oblasti cinkom.

Pre puštanja uređaja u rad, prvo je izmerena masa praznog pena, potom masa pena sa uzorkom, te masa zatvorenog pena, i konačno masa na kraju eksperimenta, vrednosti tih masa su, respektivno, za merenje do 200 °C iznosile: 0,062 g, 0,0818 g, 0,09916 g i 0,0936 g; dok za merenje do 300 °C srednje vrednosti masa su sledeće: 0,062167 g, 0,077133 g, 0,0946 g i 0,08927 g, opet respektivno. Masa uzorka do 200 °C bila je 0,0198 g, dok je 300 °C masa uzorka 0,014966 g. Ustanovljena je sledeća razlika mase za do 200 °C: $\Delta m = 5,5267 \cdot 10^{-3} g$, dok je razlika mase za snimanje do 300 °C: $\Delta m = 5,33 \cdot 10^{-3} g$.

Pre početka merenja pen je probušen širokom iglom kako bi se obezbedilo zagrevanje uzorka bakar (II) - sulfat pentahidrata u atmosferi azota i kako bi voda koja nastaje i izlazi pri dekompoziciji mogla da napusti pen. Brzina zagrevanja iznosila je $5 \frac{^{\circ}C}{min}$.

Najpre je snimanje vršeno do 300 °C. Kako su na dobijenom snimku uočena dva endotermna efekta, pri čemu je prvi znatno složenijeg oblika, ponovljeno je merenje do 200 °C sa novim uzorkom. Ovo je urađeno iz prostog razloga što DSC tehnika ne prati promene mase, pa se analiza procesa mogla raditi samo na osnovu kontrolnih merenja mase na kraju samog eksperimenta.

Dobijeni grafik prikazan je na slici 5.28:



Slika 5.28: Zavisnost toplotnog fluksa kroz uzorak od primenjenih temperatura, odnosno, tokom zagrevanja uzorka

Rezultati DSC predstavljeni su u tabeli 5.2:

Tabela 5.2: Rezultati DCS snimanja

		masa uzorka/mg	gubitak mase exp u %	gubitak mase teor u %	proces	energija /(mJ/mg)
snimanje do 200 °C		19.8	27.93	28.8	-4H ₂ O	752.53
snimanje do 300 °C		14.966	35.6	36.0	-4 H ₂ O	774.42
					-1 H ₂ O	251.15

Sa grafika je uočljivo da prvi proces otpočinje na oko 70-75 °C, a drugi na približno 200 °C.

Jasno je da se proces dehidratacije CuSO₄ · 5H₂O odvija u dve etape: u prvoj etapi odlazi četiri molekula vode, dok u drugoj etapi odlazi peti molekul vode, odnosno jedan molekul vode. Zapaža se prilično dobro slaganje eksperimentalnog gubitka mase i teorijski proračunatog gubitka mase tokom zagrevanja uzorka do date temperature.

Sa dobijenih snimaka određeni su i energetski efekti ovih procesa. Vidi se da je endotermni efekat kod drugog procesa znatno veći što ukazuje da je reč o molekulu vode koji je tetraedralnim vodoničnim vezama čvrsto vezan za sulfatne jone i druge molekule vode. U prvom procesu termičke dekompozicije odlaze četiri molekula vode iz kvadratnoplarnog okruženja.

Zaključak

U okviru ovog rada izvršena je kristalizacija bakar (II) – sulfat pentahidrata iz rastvora. Tom prilikom rađene su tri modifikacije ove metode. Prilikom rasta kristala u eksikatoru dobijeno je više uzoraka. Jedan broj je predstavljao srasle monokristale, ali je bilo i pojedinačnih visokotransparentnih monokristala sa lepo razvijenim pljosnima, od kojih je najveći posedovao dimenzije 15 mm x 12 mm. Prilikom rasta sa klicom iskristalisan je znatno veći kristalni uzorak koji se sastojao od dva međusobno srasla monokristala koji poseduju razvijene pljosni i sa jedne i sa druge strane, dimenzija 20 mm x 7-8 mm x 10 mm. Izmerena masa ovog kristala iznosi 3,5548 g. Kristalizacijom van eksikatora i sa većom koncentracijom zasićenja dobijen je monokristalni uzorak dimenzija 22 mm x 9 mm i mase 1,229 g. Pored njega iskristalisan je i kristal narastao u slojevima znatno većih dimenzija 42 mm x 35 mm i mase 11,490 g. Metodom lebdenja i metodom hidrostatičke vase izvršena su eksperimentalna određivanja gustine iskristalisanog uzorka i dobijene su sledeće vrednosti 2,313 (24) $\frac{g}{cm^3}$ i 2,277 (13) $\frac{g}{cm^3}$, respektivno.

Eksperimentalno određivanje indeksa prelamanja iskristalisanog uzorka bakar (II) – sulfat pentahidrata realizovano je kristalnim refraktometrom i dobijena je vrednost indeksa prelamanja od 1,520(5).

Potom su izvršena spektroskopska merenja, odnosno primenjene su metode apsorpcione i difuzno-refleksione spektroskopije. Apsorpcioni spektri snimljeni su na balk uzorcima u obliku pločica debjina 0,8 mm i 0,5 mm, ali i na vodenim rastvorima CuSO₄ · 5H₂O koncentracija 0,2 $\frac{mol}{dm^3}$ i 0,08 $\frac{mol}{dm^3}$. Utvrđeno je postojanje široke apsorpcione trake sa maksimumom na oko 850 nm čiji položaj na skali talasnih dužina kao i izračunate vrednosti ekstinkcionih koeficijenata govore da je reč o složenim d-d prelazima. Na oko 300 nm otponjene nagli skok apsorpcije koji se pripisuje Cu²⁺ ← SO₄ CT prelazu. Za potrebe realizacije eksperimentalnih merenja metodom difuzno – refleksione spektroskopije pravljena je tableta iskristalisanog uzorka CuSO₄ · 5H₂O razblaženog sa 50% MgO. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u intervalu talasnih dužina 300 nm do 1500 nm. Snimci su potvrdili egzistenciju složene apsorpcione trake na 600 nm – 1200 nm, složeni d-d prelazi povezani su sa strukturnim karakteristikama bakar (II) – sulfat pentahidrata. Oni su posledica uklanjanja petostrukih degeneracija d- orbitala jona Cu²⁺ u kristalnom polju. Kristalno polje je narušene oktaedarske simetrije što je u skladu sa *Jahn-Teller* - ovom teoremom.

Takođe je vršena i DSC analiza iskristalisnog uzorka bakar (II) – sulfat pentahidrata. Merenja su realizovana pomoću uređaja DSC Mettler Toldeo 822, sa odgovarajućim STARE Software za analizu podataka. Snimanja su vršena prvo do 300 °C, a potom je ponovljeno merenje do 200 °C. Snimanjima je ustanovljeno postojanje dva endotermna efekta, od kojih je prvi značajno složeniji, a na osnovu merenja masa pre i nakon snimanja on je pripisan odlasku četiri molekula vode iz kvadratno – planarnog okruženja CuSO₄ · 5H₂O, dok je za drugi proces utvrđeno da odgovara odlasku preostalog petog molekula vode. Određene energije koje

Kristalizacija, optička i termička karakterizacija bakar (II) – sulfata pentahidrata

odgovaraju ovim procesima ukazale su i na različitu prirodu veza ovih molekula u ispitivanom kompleksu. Prisutni peti molekul u kristalu bakar (II) – sulfat pentahidrata čvrsto je vezan tetraedralnim vodoničnim vezama za sulfatne jone i druge molekule vode iz kvadratno planarnog okruženja.

Reference

- [1] Handbook of chemistry and physics, 55th edition, CRC Press, USA, 1974.
- [2] http://www.mt.com/de/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB603.html
- [3] White R.L., Thermochimica Acta, 528 (2012) 58-62
- [4] Zagram A.I., Zyryanov V.V., Lyakhov N.Z., Chupakhin A.P., Boldyrev V.V., Thermochimica Acta, 29 (1979) 115-119
- [5] Petrović D., „Elektronski spektri i strukture kristalnih kompleksa Cu (II) sa S – metiltiosemikarbazonima“ (doktorska disertacija), Novi Sad, 1980.
- [6] Grdenić D., „Molekuli i kristali“, Školska knjiga, Zagreb, 1973.
- [7] Friedrich W., Knipping P., von Laue M., Annalen der Physik, 41 (1913) 971
- [8] Tutton A.E.H., „Crystallography and Practical Crystal Measurement“, MacMillan and Co., London, 1922.
- [9] Beevers C.A., Lipson H., Proceedings of the Royal Society of London, Series A 146(858) (1934) 570-584
- [10] Bernal J.D., Fowler R.H., J. Chem. Phys., 1 (1933) 515
- [11] Bacon G.F., Curry N.A., Proceedings of the Royal Society of London, Series A 266 (1962) 95
- [12] Harris A.D., Kalbus L.H., Journal of chemical education, 56(6) (1979) 417
- [13] Jordahl O.M., Physics Review, 45 (1934) 87
- [14] Petrović D.M., Lukić S.R., „Eksperimentalna fizika kondenzovane materije“, Novi Sad, 2000.
- [15] Edited by A. Mersmann, „Crystallization Technology Handbook“ Second Edition Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., USA, 2001.
- [16] Edited by W. Beckmann, „Crystallization Basic Concepts and Industrial Applications“, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KgaA, Germany, 2013.
- [17] Carić S., Petrović D.M., Lukić S.R., „Fizika čvrstog stanja, eksperimentalne vežbe“, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- [18] Ivanović D.M., Vučić V.V., „Fizika II: elektromagnetizam i optika“, Naučna knjiga, Beograd, 1976.
- [19] Bethe H.A., Annalen der Physik, 3 (1929) 206
- [20] Burns R., „Mineralogical applications of crystal field theory“ Second Edition, Cambridge University Press, USA, 2005.
- [21] Jahn H., Teller E., Proc. Roy. Soc., A 161 (1937) 220

- [22] Kramers H.C., Bijl D., Gorter C.J., Leiden Commun No.280a; Physica 's - Grav. 16 (1950) 65
- [23] Ballhausen C.J., „Introduction to Ligand field Theory“, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [24] Van Vleck J., J. Chem. Phys., 7 (1939) 72
- [25] Sherman D.M., Waite D.T., American Mineralogist, 70 (1985) 1262-1269
- [26] Ferguson J., Fielding P. E., Chem. Phys. Lett., 10 (1971) 262
- [27] Kubelka P., Munk F., Z. Techn. Phys., 12 (1931) 593-601
- [28] Kortüm G., Reflectance spectroscopy, Springer, UK, 1969
- [29] Hapke B., “Introduction to the theory of reflectance and emittance spectroscopy” Cambridge University Press, New York, 1993.
- [30] Hapke B., Geophys. Res., 86 (1981) 3039–3054
- [31] Duncan D.R., Proc. Phys. Soc., 52 (1940) 390–401
- [32] Duncan D.R., J. Oil Colour Chem. Assoc., 32 (1941) 296–391
- [33] Torrent J., Barrón V., „Diffuse Reflectance Spectroscopy“ – „Methods of Soil Analysis“, Part 5. Mineralogical Methods, USA, 2008.
- [34] Middleton W., Sanders J., Opt. Soc. Amer., 41 (1951) 419–24
- [35] Grum F., Luckey G., Appl. Opt., 7 (1968) 2289–94
- [36] Weidner V., Hsia J., J. Opt. Soc. Amer., 71 (1981) 856–61
- [37] Weidner V., Hsia J., Adams B., Appl. Opt., 24 (1985) 2225–30
- [38] Fairchild M., Daoust D., Appl. Opt., 27 (1988) 3392–6
- [39] Hapke B., „Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy“ Second Edition, Cambridge University Press, UK, 2012.
- [40] Burns R., ”Origin of electronic spectra of minerals in the visible to near-infrared region“ In Remote Geochemical Analysis, ed. C. Pieters and P. Englert (pp. 3–29), Cambridge University Press, New York, 1993.
- [41] Buckingham W.F., Sommer S.E., “Mineralogical characterization of rock surfaces formed by hydrothermal alteration and weathering—Application to remote sensing.” Econ. Geol. 78 (1983) 664–674
- [42] Scheinost A.C., Ford R. G., Sparks D. L., Cosmochim. Acta, 63 (1999) 3193–3203
- [43] Morris R.V., Schulze D. G., Lauer H. V., Agresti D. G., Sheller T.D., J. Geophys. Res., 97 (1992) 10257–10266
- [44] Scheinost A.C., Schulze D. G., Schwertmann U., Clays Clay Miner, 47 (1999) 156–164

- [45] Scheinost A.C., Schwertmann U., Soil Sci. Soc. Am. J., 63 (1999) 1463–1471
- [46] Gálvez N., Barrón V., Torrent J., Clays Clay Miner, 47 (1999) 375–385
- [47] Shelby J. E., Introduction to glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, UK, 2005.
- [48] Watson E. N., O' Neill M. J., Justin J., Brenner N., Anal. Chem., 36 (1964) 1233
- [49] Edited by Gabbot P., „Principles and applications of thermal analysis“, Blackwell Publishing, Singapore ,2008.
- [50] Štrbac G., „Tehnologija dobijanja i karakterizacija nekristalnih poluprovodnika iz sistema Sb(As)-S-I“ magistarski rad, Novi Sad, 2007.
- [51] Joseph A. C., Charles C.P., Journal of the Optical Society of America, 41-5 (1951) 302-304
- [52] Sathyanarayana D. N., „Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques”, Universities Press, India, 2001.

Aleksandra Plačkić
-kratka biografija-



Rođena je u Novom Sadu 1990. godine. Završila osnovnu školu i opštu gimnaziju u Žablju. Jedan rad saopšten na Međunarodnoj konferenciji studenata (ICPS), sa naslovom “Experimental determination of refracting index of chalcogenide glass $Ag_4[As_{40}S_{30}Se_{30}]_{96}$ ”, u Hajdelbergu, 2014.godine, a drugi rad objavljen u zborniku radova “Prva konferencija o nauci i delu Milutina Milankovića”, u Beogradu, 2011. godine.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Tip zapisa:

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor:

AU

Mentor:

MN

Naslov rada:

NR

Jezik publikacije:

JP

Jezik izvoda:

JI

Zemlja publikovanja:

ZP

Uže geografsko područje:

UGP

Godina:

GO

Izdavač:

IZ

Mesto i adresa:

MA

Fizički opis rada:

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

UDK

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Diplomski rad

Aleksandra Plačkić

doc. dr Goran Šrbac

Kristalizacija, optička i termička karakterizacija bakar (II) – sulfata pentahidrata

srpski (latinica)

srpski/engleski

Republika Srbija

Vojvodina

2017

Autorski reprint

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

5 poglavља/ 59 strana/ 52 literaturna citata/ 5 tabela/ 26 slika/ 13 grafika

Fizika

Fizika kondenzovane materije

bakar (II) – sulfat pentahidrat, kristalizacija, indeks prelamanja, apsorpciona spektroskopija, difuzno-refleksiona spektroskopija, DSC

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Rad je realizovan u okviru projekata finansiranih od strane MPNTR: „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala” (ON171022) iz oblasti osnovnih istraživanja i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu konverziju energije” (III 45020) iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja i projekta koji finansira Vlada Autonomne Pokarjine Vojvodine: „Osobine i električna svojstva dopiranih amorfnih hakogenidnih materijala i nanostruktturne keramike”

Izvod:

IZ

U ovom radu su predstavljeni rezultati kristalizacije, optičkih i termičkih ispitivanja bakar (II) – sulfata pentahidrata. Realizovane su tri modifikacije metode kristalizacije iz rastvora. Izmerena je masa iskristalisanog uzorka, a takođe je određena i zapreminska masa metodom lebdenja i metodom hidrostatičke vase. Indeks prelamanja iskristalisanog uzorka određen je kristalnim refraktometrom. Potom su izvršena spektroskopska merenja metodama apsorpcione i difuzno-refleksione spektroskopije. Apsorpcioni spektri snimani su na balku uzorcima u obliku pločica različitih debljina, kao i za vodene rastvore bakar (II) – sulfata pentahidrata različitih koncentracija. Utvrđeno je postojanje apsorpcione trake koja potvrđuje složene d-d prelaze, kao i trake koja je posledica CT prelaza. Merenja

metodom difuzno-refleksione spektroskopije su potvrdila složene d-d prelaze koji su povezani sa strukturnim karakteristikama bakar (II) – sulfata pentahidrata. Takođe je vršena i DSC analiza iskristalisanog uzorka. Snimci su pokazali da se proces izdvajanja vode iz $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ odvija kroz dva endotermna efekta, od kojih je prvi značajno složeniji i odgovara odlasku četiri molekula vode, dok drugi odgovara odlasku preostalog petog molekula vode. Određene energije koje odgovaraju ovim procesima ukazuju na različitu prirodu veza ovih molekula u ispitivanom kompleksu.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

Jul 2017.

član:

dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

dr Petar Mali, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

dr Goran Štrbac, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

Type of record:

TR

Textual printed material

Content code:

CC

Final paper

Author:

AU

Aleksandra Plačkić

Mentor/comentor:

MN

dr Goran Štbac, assistant professor

Title:

TI

Crystallization, optical and thermal characterization of copper (II) – sulfate pentahydrate

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

English/Serbian

Country of publication:

CP

Republic of Serbia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2017

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:

PP

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

Physical description:

PD

5 chapters/ 59 pages/ 52 literature/ 5 tables/ 26 pictures/ 13 graphs

Scientific field:

SF

Physics

Scientific discipline:

SD

Physics of Condensed Matter

Subject/ Key words:

SKW

copper (II) – sulfate pentahydrate, crystallization, refractive index, absorption spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy, DSC

UC

Holding data:

HD

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

Note:

N

This work was supported by the Serbian Ministry, within projects "Physics of amorphous and nanostructural materials" (ON171022) and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion" (III45020) and by Government of the Autonomous Province of Vojvodina within project "Properties and electrical characteristics of doped amorphous chalcogenide materials and nanostructured ceramics"

Abstract:

AB

In this paper the results of crystallization, optical and thermal investigation of copper (II) - sulphate pentahydrate are presented. Three modifications of the method of the crystallization from the solution have been realized. The mass and density of the crystallized samples were measured. The refractive index of the crystallized samples was determined by crystalline (jeweler's) refractometer. Then, spectral measurements were carried out by absorption and diffusion-reflection spectroscopy. Absorption spectra were recorded on bulk samples in the form of plates of different thicknesses, as well as various concentrated aqueous solutions of copper (II) - sulphate pentahydrate. The presence of an absorption band that confirms existence of complex d-d transitions, as well as band resulting from CT transition, has been determined. Measurements by the diffusion-reflection spectroscopy

method confirmed the existence of d-d transitions and they were associated with the structural characteristics of copper (II) - sulphate pentahydrate. DSC analysis of the crystallized samples was also performed. Obtained curves showed that the dehydration process of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ proceeds in a stepwise manner through two endothermic effects, the first of which is significantly more complex and corresponds to the departure of four water molecules, while the other corresponds to the departure of the remaining fifth water molecule. Determined energies corresponding to these processes indicate the different nature of the bonds of these molecules in the investigated complex.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

dr Svetlana Lukić-Petrović, full professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad

Member:

dr Petar Mali, assistant professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad

Member:

dr Goran Štrbac, assistant professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad