

UNIVERZITET U NOVOM SADU
prirodno-matematički fakultet
KATEDRA ZA FIZIKU

Jaroslav M. Slivka

PRIMENA MÖSSEAUEROVOG EFEKTA NA PROUČAVANJE DEKOMPOZICIJE
FERO OKSALATA DIHIDRATA
- diplomski rad -

u Novom Sadu, septembra 1973.

Eksperimenti koji čine osnov ovoga rada realizovani su na više mesta:

- simultana termalna analiza na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu,
- priprema uzorka i röntgenska analiza praha u Zavodu za fiziku i matematiku u Novom Sadu,
- snimanje Mössbauerovih spektara u Grupi nuklearne spektroskopije Fizičke laboratorije IBK u Višči,
- računska obrada podataka u Laboratoriji za nuklearnu fiziku PMF u Beogradu,
- snimanje uzorka na elektronskom mikroskopu u Laboratoriji za elektronsku mikroskopiju Univerziteta u Beogradu.

Svima koji su mi pri tome pružili pomoć izražavam svoju zahvalnost.
Posebnu zahvalnost dugujem

dr Lazaru Marinkovu, koji mi je predložio ovu temu, rukovodio njenom izradom i čija su uputstva i saveti bili od velike koristi,

dr Slobodanu Cariću za brojne stimulativne sugestije i predloge u vezi sa prvim delom ovog rada,

mr Iliji Saviću, na svesrdnoj pomoći oko snimanja i obrade Mössbauerovih spektara.



S A D R Ž A J

A. U V O D

B. T E O R I J S K E U V O D N E N A P O M E N E

1. NEKE ELEMENTARNE PREDPOSTAVKE O TERMALNOJ DEKOMPOZICIJI KRISTALA	1.
1. 1. Tačkasti defekti u "čistom" kristalu	1.
1. 2. Fazni prelaz	1.
1. 3. Nestehiometrijska stanja	2.
1. 4. Dislokacije i nukleacija nove faze	3.
1. 5. Nukleacija i brzina reakcije	4.
1. 6. Proces sinterovanja	5.
2. FERO OKSALAT DIHIDRAT ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	5.
2. 1. Struktura	5.
2. 2. Hemizam termalne dekompozicije	6.
3. NEKE OSOBINE FERI OKSIDA (Fe_2O_3)	7.
3. 1. Struktura	7.
3. 2. Magnetne osobine	7.
3. 3. Superparamagnetizam	8.
3. 4. Kritična veličina zrna	9.
4. MÖSSBAUEROV EFEKT	10.
4. 1. Rezonantna apsorpcija γ -zraka	10.
4. 2. Mössbauerov efekt	11.
4. 3. Hiperfina struktura Mössbauerovih spektara	12.
C. E K S P E R I M E N T A L N I D E O	17.
1. PREPARAT	17.
2. TERMALNA ANALIZA	17.
2. 1. Simultana termalna analiza	17.
2. 2. Izotermna termogravimetrijska analiza pri pripremanju uzorka dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.
2. 3. Interpretacija rezultata termalne analize	20.
3. RÖNTGENSKA ANALIZA	21.
3. 1. Aparatura i uslovi snimanja	21.
3. 2. Fotometrijski dijagrami	22.
3. 3. Interpretacija rezultata röntgenske analize	22.
4. ANALIZA MÖSSBAUEROVIM METODOM	26.
4. 1. Aparatura	26.
4. 2. Izrada apsorbera	28.
4. 3. Uslovi snimanja	28.
4. 4. Obrada podataka	29.
4. 5. Kalibracija spektrometra	30.
4. 6. Mössbauerovi spektri	32.
4. 7. Parametri Mössbauerovih spektara	34.
4. 8. Interpretacija rezultata Mössbauerove analize	35.
5. SNIMANJE UZORKA POMOĆU ELEKTRONSKOG MIKROSKOPA	35.
5. 1. Priprema uzorka i uslovi snimanja	35.
5. 2. Snimci	36.
5. 3. Interpretacija snimaka	36.
D. Z A K L J U Č A K	38.
E. L I T E R A T U R A	39.

A. U V O D

Novo i veoma efikasno oružje fizika čvrstog stanja dobila je otkrićem R. Mössbauera 1958. god. Ono je omogućilo da se uticaj kristalne strukture i elektronskog omotača na proceseu jezgru (a posebno na energiju γ -prelaza) meri sa zadivljujućom tačnošću, pa da se na taj način saznaju mnogi detalji, kako o samom jezgru, tako i o kristalnoj strukturi i elektronskom omotaču. Dok metode difrakcije X-zraka pružaju informaciju o kristalu kao uredjenoj celini, metod rezonančne γ -zraka pruža mogućnost da se kristal "sondira" po svojim detaljima. Svakako da se te dve metode izvanredno dopunjaju, ali činjenica da metod Mössbauera pruža informaciju i o onim kristalnim stanjima gde je röntgenska analiza bespomoćna, još više uvećava značaj ovog otkrića. Takav je slučaj posebno u mikrokristalima koji imaju karakteristike kristalnog stanja, ali je broj periodično rasporedjenih rasejavajućih centara suviše mali da bi moglo doći do oštре difrakcije. Mössbauersko jezgro uklopljeno u takav kristal nesmetano reaguje na kristalno polje i upravo ono omogućava uvid u promene koje prouzrokuje mikrokristalni oblik neke supstancije.

Interes za proučavanje termalne dekompozicije ferooksalata dihidrata je velik, što pokazuje i (inače neputpun) spisak referenci na kraju ovog rada. To nije slučajno, pošto je on tipičan predstavnik lako razorivih metaloorganskih jedinjenja, i može pružiti obilje informacija o termalnoj dekompoziciji kristala uopšte. Kako je Fe⁵⁷ najviše eksploatisano mössbauersko jezgro, logično je da će Mössbauerov metod ovde naći na široku primenu.

Konkretan cilj ovog rada, kao nastavka radova [47,48], bio je испитати понашање Mössbauerovih spektara dekomponovanog fero oksalata dihidrata на ниским температурама до 80°K. Поред тога извршена су и нека предваритарна и допунска истраживања, па је овај рад организован на следећи начин:

Teorijske uvodne napomene (B.) sadrže neke elementarne predpostavke koje su neophodne za interpretaciju eksperimentalnih rezultata. Od metoda rada dat je opšti uvod samo u Mössbauerov metod.

Eksperimentalni deo (C.) podeljen je u četiri dela koji sadrže redom: opis rada i rezultate termalnih metoda analize, röntgenske metode praha, mössbauerske metode i, konačno, snimke načinjene pomoću elektronskog mikroskopa. Na kraju svakog odeljka data je parcijalna interpretacija dotičnih rezultata, dok je generalna interpretacija data u zaključku (D.).

B. TEORIJSKE UVODNE NAPOMENE

1. NEKE ELEMENTARNE PREDPOSTAVKE O TERMALNOJ DEKOMPOZICIJI KRISTALA

1. 1. Tačkasti defekti u "čistom" kristalu

Poznata je činjenica [1,2,3] da je za realan kristal (ne uzimajući u obzir primeće) termodinamički povoljnije da sadrži nesavršenosti u svojoj strukturi u stanju termodinamičke ravnoteže na temperaturi T većoj od 0°K , nego da se pokorava definiciji idealnog kristala. Najjednostavniji tip takve nesavršenosti jeste tačkasta nesavršenost: manjak ili višak atoma (jona) u odnosu na broj čvorova kristalne (pod)rešetke. Nedostatak atoma (jona) u jednom čvoru je vakancija; atom (jon) smešten između regularnih čvorova kristalne rešetke je intersticijalni atom (jon). Vakancija čiji je sadržaj preseljen u regularni položaj na površini kristala predstavlja tzv. Schottkyjev defekt, a vakancija čiji je sadržaj u nekom intersticijalnom položaju je tzv. Frenkeljev defekt. Iz uslova termodinamičke ravnoteže, koji se može iskazati kao zahtev za minimumom Gibbsovog termodinamičkog potencijala [4] može se pokazati [1,2] da je ravnotežni broj defekata n (pod uslovom da je $n \ll N$ - broja ukupno raspoloživih mesta u kristalu) dat sa:

$$n = N e^{-\frac{E}{kT}} \quad \dots (1),$$

gde je E - energija potrebna za stvaranje odgovarajućeg tipa defekta koja se dobija na račun termalnih oscilacija rešetke. Ovaj izraz je i za jednostavne kristale (jonske, za koje zadovoljava ovakvo razmatranje) u važnosti samo pri kvazi-statičkim promenama temperature, dok npr. nestatički izveden proces hladjenja može da spreči rekombinaciju defekata, što omogućava da se promene kristala zbog defekata uslovljenih visokom temperaturom proučavaju na sobnim temperaturama u "zamrznutom", metastabilnom stanju [3,5,6,7] .

1. 2. Fazni prelaz

Nagomilavanje defekata u kristalu usled povišenja temperature može rezultirati sledećim procesima:

- a) u slučaju izoenergetskih veza nastaje prost fazni prelaz prve vrste, tj. topljenje ili sublimacija,
- b) u slučaju heteroenergetskih veza relativni broj defekata u pojedinim podreštkama nije isti, pa dolazi do narušavanja stehiometrijskih odnosa koji važe za molekul dotičnog jedinjenja usled Schottkyjevih defekata i do lokalnih promena koordinacije atoma preostalih u čvorovima rešetke usled oba tipa defekata.

Posmatrano termodinamički, rezultat je složeni fazni prelaz, nastajanje nove čvrste faze koja se nalazi u ravnoteži sa starom čvrstom fazom i

izdvojenim gasom (eventualne tečne faze ovde se neće uzimati u obzir), dakle, hemijska reakcija:



gde su S_1 , S_2 - stara i nova kristalna faza, a G - gas.

1. 3. Nestehiometrijska stanja

Medjutim, u eksperimentu koji će u ovom radu biti analiziran nisu ostvareni uslovi za reverzibilnost ovakvog procesa iz sledećih razloga:

- a) Eksperiment je sa "otvorenom atmosferom", tako da se produkt G stalno eliminiše iz sistema, pa praktično nema povratnog smera reakcije. To je tip reakcije koja ide do kraja [7] :



- b) Vreme relaksacije sistema je uporedivo sa vremenom posmatranja.

Zbog toga, neophodan je kinetički pristup problemu [5] :

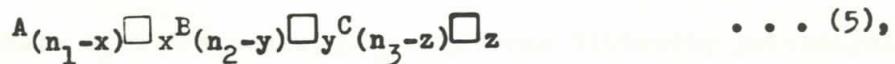
Neka je S_1 jedinjenje odredjeno formulom:



gde su A , B , C - elementi, a n_1 , n_2 , n_3 - celi brojevi koji određuju stehiometrijski odnos. Neka je odgovarajuća formula za S_2 :



Parcijalno dekomponovanom kristalu može se pripisati formula:



gde simbol " \square " označava vakanciju kao konstituent kristala, a x, y, z su brojevi izmedju nule i n_1, n_2, n_3 respektivno i oni su funkcije temperature T i vremena τ . U ovakvoj notaciji, fazni prelaz $S_1 \rightarrow S_2$ ostvaren je onda kada je ispunjen synchroni i izotermni uslov (na temperaturi $T = T_1$ i za vreme $\tau = \tau_1$):

$$\begin{aligned} x(T_1, \tau_1) &= n_1 - n'_1 \\ y(T_1, \tau_1) &= n_2 - n'_2 \\ z(T_1, \tau_1) &= n_3 - n'_3 \end{aligned} \quad \dots (6).$$

Zbog toga što je brzina stvaranja vakancija funkcija velikog broja faktora, u specijalnim slučajevima mogu postojati znatni temperaturni i vremenski intervali u kojima ne dolazi do faznog prelaza, već se javlja nestehiometrijsko stanje.

Nagli proces hladjenja konzervira takvo stanje na običnoj temperaturi, što omogućava staticko proučavanje nestehiometrijskih stanja.

1. 4. Dislokacije i nukleacija nove faze

Raspodela tačkastih defekata u kristalu ne mora biti homogena. Nehomogenost je uslovljena dislokacijama prisutnim u svakom realnom kristalu [1,2]. Ne ulazeći u teoriju dislokacija, ovde treba spomenuti da se npr. po Darwinovom modelu mozaika, svaki kristal sastoji od sitnih blokova "idealnih" kristala koji su uzajamno dezorjentisani za male uglove, a ovakav model bitna je predpostavka za objašnjenje slabog uticaja primarne ekstinkcije na ukupni intenzitet kod difrakcije X-zraka [2]. Dislokacije mogu igrati ulogu izvora ili ponora tačkastih defekata zbog toga što one lokalno modifikuju energiju veze i oscilacije rešetke. To znači da gornji izotermno-sinhroni uslov, zbog različitih lokalnih temperatura i različitih brzina generiranja vakancija, u nekim mikrodomenima kristala može biti ispunjen, dok u drugim ne mora. Do stvaranja nove faze S_1 , dakle, dolazi u specijalnim tačkama rešetke gde lokalne fluktuacije obezbeđuju povoljne okolnosti [2].

Prvoformirani fragmenti S_2 uklopljeni u matricu S_1 mogu zadržati molekularnu zapreminu i tip rešetke S_1 , ali veći delovi S_2 obično imaju različitu molekularnu zapreminu i tip rešetke, tako da mora doći do lokalnih naprezanja rešetke. Dopunska energija - rezultat ovih naprezanja, naziva se "energija naprezanja".

Promena Gibbsovog potencijala koja prati formiranje jednog fragmenta ΔG je:

$$\Delta G = m \Delta G_0 + \sigma \gamma \quad \dots (7),$$

gde je m - broj molekula S_2 u fragmentu, ΔG_0 - promena Gibbsovog potencijala pri formiranju jednog molekula S_2 , (hemijska vrednost), σ - površinski faktor koji zavisi od oblika fragmenta, γ - površinska gustina energije naprezanja. Za sferne fragmente npr.:

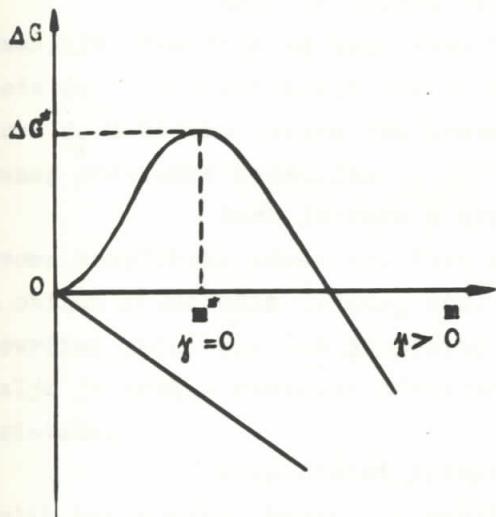
$$m = \frac{4\pi r^3}{3v_m} \quad \dots (8),$$

gde je v_m - molekularna zapremina, može se (7) napisati kao:

$$\begin{aligned} \Delta G &= m \Delta G_0 + \gamma (36\pi v_m^2)^{1/3} m^{2/3} \\ &= a m^{2/3} - b m \end{aligned} \quad \dots (9).$$

Tok ove krive pokazuje slika 1. Primena uslova:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial m} \right)_m = m^* = 0 \quad \dots (10)$$



sl.1.

daje neku kritičnu veličinu fragmenta određenu sa $m = m^*$. Fragmenti sa $m < m^*$ imaju tendenciju smanjivanja (zbog $\frac{\Delta G}{\partial m} > 0$) ukoliko statističke fluktuacije lokalne energije nisu dovoljne da ih prebače preko kritične vrednosti m^* . Fragmenti sa $m > m^*$ brzo rastu ($\frac{\Delta G}{\partial m} < 0$), a posledica toga je da se dalji fazni prelaz vrši pre na već stvorenoj interfaznoj granici, nego da se u rešetki grade novi inicijalni fragmenti. Tako se faza S_2 širi iz specijalnih tačaka u rešetki gde je reakcija započela, a te se tačke označavaju kao "jezgra" (za $m < m^*$ kao "jezgra-klice", a za $m > m^*$ - "odrasla jezgra"). Proces je donekle analogan rastu kristala iz rastvora ili rastopa i naziva se "nukleacija".

1. 5. Nukleacija i brzina reakcije

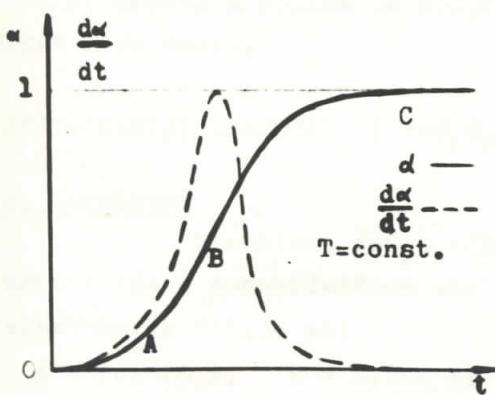
Prema dosadašnjem, reakcija termalne dekompozicije kristala tipa (2a) ima autokatalitičku prirodu, pošto se hemijska reakcija odvija na interfaznoj površini koja u toku reakcije raste.

Ako je energija aktivacije za reakciju na interfaznoj površini znatno manja od energije aktivacije potrebne za stvaranje jezgra-klice (γ veliko), dominira rast već formiranih jezgara. Zbog malog broja jezgara reakcija je u početku spora (period inicijacije), ali se naglo ubrzava povećanjem površine jezgara. U slučaju male razlike između ovih energija aktivacije (γ malo), na početku reakcije odmah se pojavljuje veliki broj malih jezgara, te je brzina reakcije odmah velika i nema perioda inicijacije. Period inicijacije zavisi pored tipa kristala i od njegove predistorije (način pripreme) koja uslovjava intenzitet i raspored unutrašnjih naprezanja (dislokacija). Na slici 2. prikazan je tipičan sigmoidalan oblik krive zavisnosti dekomponovane frakcije α od vremena pri izotermnom procesu.

Dekomponovana frakcija je definisana relacijom:

$$\alpha(t) = \frac{m_1(0) - m_1(t)}{m_1(0) - m_2(\infty)} \quad \dots (11),$$

gde je $m_1(0)$ - masa S_1 pre zagrevanja, $m_1(t)$ - masa S_1 posle zagrevanja u toku vremena t i $m_2(\infty)$ - masa S_2 dobijena na kraju reakcije.



OA - period inicijacije
AB - ubrzavanje reakcije
BC - usporavanje reakcije

sl.2.

Kada se jezgra pri rastu sudare, efektivna površina reagovanja se smanjuje, reakcija se usporava. Ukoliko je molekularna zapremina S_2 znatno manja, može doći do kontrakcije znatno pre kraja reakcije, što ostavlja izolovane blokove S_1 u kojima jezgra tek treba da se formiraju. Iscrpljivanje S_1 dovodi do potpunog prestanka reakcije.

Rast jezgara u kristalu koji se termalno dekomponuje može imati veoma kompleksan karakter. Tako npr. rast može biti jedno-, dvo-, trodimenzionalan, u obliku granajućih lanaca, itd. Kod nekih kristala jezgra se formiraju samo na površini zbog toga što je jedino tamo moguća tesna reakcija sa gasnom fazom, a dalje je brzina reakcije odredjena napredovanjem sloja jezgara u unutrašnjost kristala.

Raznolikost karaktera nukleacije i rasta ima svoje konsekvene na oblik krive $\alpha(t)$. Teorijski modeli u mnogo slučajeva mogu da predskazuju kvantitativno krvu $\alpha(t)$ koja je u dobrom slaganju sa eksperimentalnom, što omogućava ponекад vrlo detaljnu interpretaciju procesa dekompozicije [2]. Međutim, ovde će biti upotrebljeni samo ovi najopštiji kvalitativni modeli.

1. 6. Proces sinterovanja

Kraj hemijske reakcije definisan je iscrpljivanjem faze S_1 . Međutim, proces uredjivanja rešetke S_2 može da se nastavi sinterovanjem individualnih zrnaca. Za ovaj proces odgovorna je difuzija [8,14] koja takodje zavisi od broja vakancija u kristalu [1,2]. To znači da se na višim temperaturama mogu očekivati produkti dekompozicije sa većim zrnom i manjom ukupnom površinom.

Rezime odeljka 1. bio bi:

U kristalu, koji je tokom vremena τ na temperaturi T bio podvrgnut termičkoj dekompoziciji, čiji je ishod opisan jednačinom (2a), i zatim naglo ohladjen do sobne temperature, postoje uporedno:

- a) domeni malo oštećene kristalne faze S_1 (samo u početnim fazama reakcije)
- b) domeni sa rešetkom tipa S_1 , ali sa relativno velikim brojem oštećenih motiva (nestehiometrijska stanja)
- c) domeni u kojima je potpuno izvršena transformacija rešetke u tip S_2 (jezgra nove faze).

2. FERO-OKSALAT DIHIDRAT ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

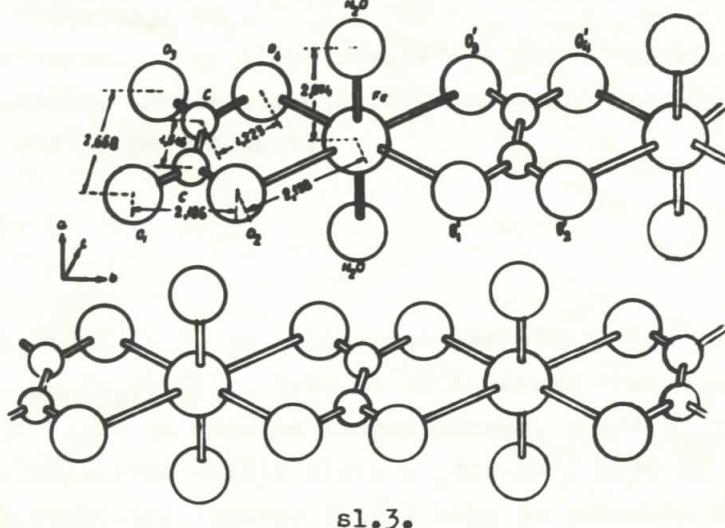
2. 1. Struktura

Struktura $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odredjena je rentgenskim metodama u radu [6]. On kristališe u monokliničnom sistemu, sa bazno centriranom rešetkom, a parametri elementarne celije su:

$$a = 12,020 \text{ \AA}, \quad b = 5,544 \text{ \AA}, \quad c = 9,807 \text{ \AA}, \quad \beta = 127^\circ 48'$$

Elementarna celija sadrži 4 molekula $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kao osnovni motiv strukture

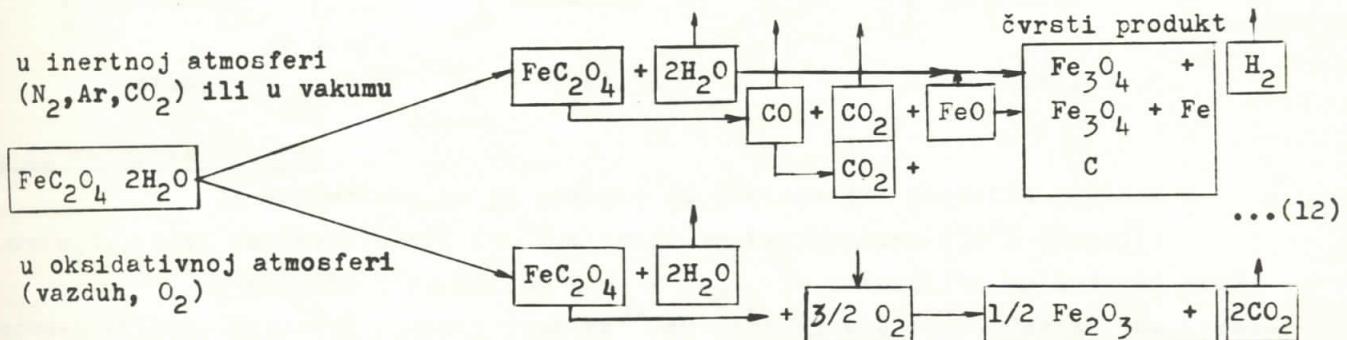
- - -
 atomi formiraju beskonačni lanac duž pravca [010] (slika 3.). Atom Fe ima oktaedralno okruženje od 4 atoma O iz grupe C_2O_4 i 2 atoma O iz 2 molekula kristalne vode.



slika 3.

2. 2. Hemizam termalne dekompozicije

Problemom hemizma termalne dekompozicije fero-oksalata dihidrata bavio se veliki broj autora [8 - 22] sa često kontradiktornim predpostavkama i eksperimentalnim rezultatima. Ovde je u obliku šeme dat pregled hemizma ovog procesa na osnovu najbolje argumentovanih radova:



U inertnoj atmosferi proces dehidratacije i dekompozicije anhidrovanog FeC_2O_4 je potpuno razdvojen proces, kako to pokazuju odgovarajući platoi TG-krive. U oksidativnoj atmosferi maksimumi brzine dehydratacije i dekompozicije su doduše različiti (kako to pokazuju odgovarajući pikovi DTA-krive) ali procesi počinju praktično na istoj temperaturi, tako da TG-kriva ne pokazuje poseban plato za anhidrovani FeC_2O_4 . Kao dokaz da u oksidativnoj atmosferi ne dolazi prvo do stvaranja FeO , pa zatim do njegove oksidacije u Fe_2O_3 može poslužiti sledeća činjenica [18]:

DTA u inertnoj atmosferi pokazuje početak endotermne dekompozicije FeC_2O_4 na oko $300^\circ C$, dok DTA FeC_2O_4 (anhidrovanog u inertnoj atmosferi) u oksidativnoj atmosferi pokazuje početak egzotermne dekompozicije već na $180^\circ C$.

Predpostavlja se [18, 20] da je kod dekompozicije u oksidativnoj atmosferi prvi korak povećavanje valencije Fe sa 2 na 3 dodavanjem kiseonika. To

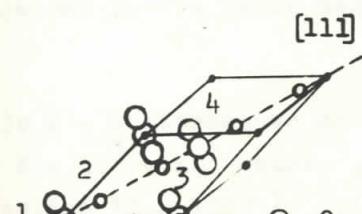
je praćeno kidanjem veza Fe - O iz oksalatnog jona i C - C veza u samom oksalatnom jonu što dovodi do izdvajanja CO_2 .

U zatvorenoj (ili slabo strujećoj) atmosferi kiseonik se može potrošiti i biti nadomešten inertnim produktima dekompozicije što može dovesti do istovremene pojave obe grupe produkata.

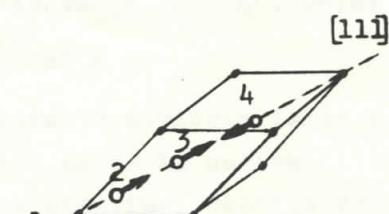
3. NEKE OSOBINE FERI OKSIDA Fe_2O_3

3.1. Struktura

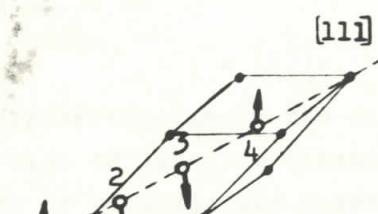
Feri oksid Fe_2O_3 je polimorfno jedinjenje tj. postoji u dva kristalna oblika α - i γ - Fe_2O_3 [24]. Ovde je od interesa samo α - Fe_2O_3 (hematit), jer je drugi postojan samo na visokim temperaturama. α - Fe_2O_3 ima romboedarsku rešetku. U sastav elementarne čelije ulazi 4 jona Fe^{3+} koji su rasporedjeni na telesnoj dijagonali romboedra (pravac [111]) kako je pokazano na slici 4.



sl.4.



sl.5.



sl.6.

3.2. Magnetne osobine

Iz eksperimenata je poznato da postoje dva magnetna prelaza u α - Fe_2O_3 , prvi na temperaturi 250°K a drugi na temperaturi 950°K [24, 25]:

U oblasti $0^\circ\text{K} \leq T \leq 250^\circ\text{K}$ u α - Fe_2O_3 je zastupljen kolinearni antiferomagnetizam. Magnetni momenti jona Fe^{3+} su upereni duž romboedarske ose (pravca [111]) po rasporedu datom na sl.5, tako da je rezultujući moment elementarne čelije jednak nuli. Na temperaturi 250°K susceptibilnost naglo skače sa vrednosti $\approx 18 \cdot 10^{-6}$ na $\approx 130 \cdot 10^{-6}$ i taj prelaz naziva se Morinov prelaz (Morinova temperatura).

U oblasti $250^\circ\text{K} \leq T \leq 950^\circ\text{K}$ u α - Fe_2O_3 je zastupljen tzv. nekolinearni antiferomagnetizam. Magnetni momenti ne leže više duž romboedarske ose već u ravni (111) normalno na nju, a parovi paralelnih momenata ($S_1 \parallel S_4$ i $S_2 \parallel S_3$) ne zaklapaju ugao π (kao što bi trebalo za antiferomagnetsku strukturu) već manji, tako da se javlja rezultantni magnetni moment različit od nule (Dzjalošinskijev magnetni moment), što uslovjava ponašanje kao kod feromagnetika. Na temperaturi 950°K prestaje magnetska uredjenost i Fe_2O_3 se ponaša kao paramagnetik (Néelova temperatura).

3. 3. Superparamagnetizam

Usitnjavanje čestica feromagnetcog materijala dovodi do toga da dimenzijsi čestica postanu uporedive sa ravnotežnim dimenzijsima jednog domena. Pravac magnetnog momenta u domenu u ravnotežnom stanju je jedan od pravaca lakog magnetizovanja [1], koji su uslovljeni interakcijom spina sa rešetkom kristala. Energija te interakcije naziva se energijom anizotropije. Gustina energije anizotropije povezana je sa odstupanjem od pravca lakog magnetizovanja (tj. sa kosinusima pravaca magnetnog momenta u odnosu na osu lakog magnetizovanja) preko tzv. konstante magnetne anizotropije K . Za okretanje vektora magnetizacije iz jednog položaja lakog magnetizovanja u drugi treba savladati energijsku barijeru veličine KV , gde je V - zapremina kristala (domena).

Pri nekoj konačnoj temperaturi $T > 0^{\circ}\text{K}$ postoji verovatnoća da će toplotne fluktuacije prouzrokovati neku vrstu Brownovog kretanja vektora magnetizacije oko pravca lakog magnetizovanja [24,28]. Uslov za to je da

$$kT \geq KV \quad \dots (13),$$

gde je k - Boltzmannova konstanta. U tipičnim fero- i ferimagneticima je red veličine $K = 10^3 - 10^7 \text{ erg/cm}^3$, tako da se iz uslova (13) dobija za linearne dimenzijsi čestica $10 - 1000 \text{ \AA}$. Pri tim uslovima, čestice se više ne ponašaju kao fero-odn. ferimagneticici u odnosu na spoljašnje polje i promenu temperature, nego slično paramagnetcnom gasu molekula, s tom razlikom što u gasu u rezultatu toplotnih fluktuacija orientaciju menjaju sami molekuli zajedno sa svojim magnetnim momentima, dok jednodomenske čestice ostaju same nepokretne (ukoliko nisu u suspenziji) - menja se samo orientacija njihovog vektora magnetizacije. Ova analogija sa paramagnetcnim stanjem ima i svoje kvantitativne reperkusije: npr. magnetizacija M je data preko Langevinove funkcije $L(x)$:

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \quad \dots (14),$$

gde je N - koncentracija čestica, H - jačina magnetnog polja, a μ - za razliku od pravih paramagnetika nije molekulski magnetni moment, već magnetni moment čestice koja sadrži $10^3 - 10^6$ atoma. S obzirom na navedene osobine, ova pojava je dobila imena superparamagnetizam.

U radovima [26,27] konstatovano je da za fino dispergovana zrna $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($< 150 \text{ \AA}$) odsustvuje Morinov prelaz pri smanjivanju temperature najmanje do 10^0K . Znači u tom obliku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je stalno slab feromagnetik, verovatno zahvaljujući tome što deformacija kristalnog polja usled srazmerno velike površine održava vektor magnetizacije stalno normalno na osu [111]. Fine čestice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mogu dakle, pokazivati superparamagnetizam.

3. 4. Kritična veličina zrna [24,26]

U skupu jednodomenskih čestica sa zapreminom V verovatnoća za prelaz vektora magnetizacije iz jednog pravca lako magnetisanja u drugi srazmerna je $\exp(-2KV/kT)$. Relaksaciono vreme τ_0 koje pokazuje koliko brzo se ovaj prelaz dogodja je:

$$\tau_0 = \frac{1}{af} e^{\frac{2KV}{kT}} \quad \dots \quad (15)$$

a - je faktor koji pokazuje na koliko načina se može izvršiti prelaz (za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a=2$ - rotacija u pozitivnom i u negativnom smeru), f - je Larmorova frekvencija vektora magnetizacije M u efektivnom polju H_{eff} dobijenom iz uslova:

$$\frac{1}{2} \chi H_{\text{eff}}^2 = KV \quad \text{tj.} \quad H_{\text{eff}} = \frac{2KV}{M} \quad \dots \quad (16),$$

gde je χ - magnetna susceptibilnost. f je tada:

$$f = \frac{n_{\text{eff}} \mu_B}{h} \frac{2KV}{M} \quad \dots \quad (17),$$

gde je n_{eff} - broj μ_B po atomu Fe, a h - Planckova konstanta. Uzimajući u obzir da je

$$M = \frac{2n_{\text{eff}} \mu_B \rho V N_A}{A} \quad \dots \quad (18),$$

gde je ρ - gustina, A - mol supstancije, a N_A - Avogadrovo broj, dobija se za relaksaciono vreme:

$$\tau_0 = \frac{h \rho N_A}{aKA} e^{\frac{2KV}{kT}} \quad \dots \quad (19).$$

Uslov da se manifestuje superparamagnetizam je da vreme posmatranja t_{obs} bude veće od vremena relaksacije τ_0 , inače se manifestuje feromagnetizam kao da nema fluktuacija u orientaciji magnetnog momenta. Kritična zapremina čestice pri $\tau_0 = t_{\text{obs}}$, za datu temperaturu T je:

$$V_c = \frac{kT}{2K} \ln \left(\frac{aA}{h \rho N_A} t_{\text{obs}} K \right) \quad \dots \quad (20).$$

Za $V > V_c$ manifestuje se superparamagnetizam.

Zamenjujući konkretne vrednosti za $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dobije se

$$V_c = \frac{kT}{2K} \ln (1,6 \cdot 10^4 t_{\text{obs}} K) \quad \dots \quad (21).$$

4. MÖSSBAUEROV EFEKT [29 - 33]

4. 1. Rezonantna apsorpcija γ -zraka

Ako neki kvantni sistem emituje elektromagnetski talas pri prelazu iz pobudjenog stanja sa energijom E_e u osnovno stanje sa energijom E_g , a drugi sistem takav talas apsorbuje prelazeći iz svog osnovnog stanja sa energijom E'_g u pobudjeno stanje E'_e , kaže se da je došlo do rezonantne apsorpcije, a osnovni uslov da se to dogodi je

$$E_e - E_g = E'_e - E'_g \quad \dots (22)$$

Ovakav uslov dovoljan je samo ako je centar mase takvog sistema fiksiran u prostoru. U realnim slučajevima sistem ima konačnu masu i po zakonu održanja impulsa on trpi uzmak sa kinetičkom energijom R :

$$R = \frac{E^2}{2Mc^2} \quad \dots (23)$$

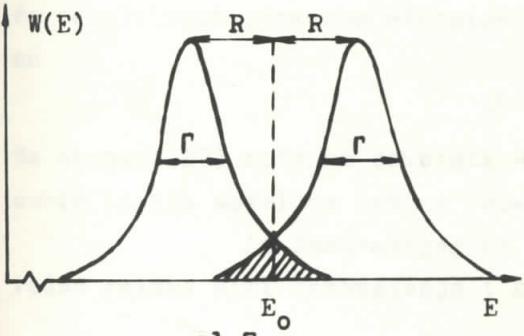
gde je E - energija kvanta elektromagnetskog zračenja, M - masa sistema, c - brzina svetlosti. Kod dovoljno velike mase uzmak odnosi mali deo energije, tako da je u dobroj aproksimaciji:

$$R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad \dots (24)$$

gde je $E_0 = E_e - E_g$ - energija prelaza. Prilikom apsorpcije drugi sistem trpi isti takav uzmak (ukoliko su mase jednake), tako da je energija koja preostaje za eksitaciju drugog sistema za $E=2R$ manja od $E_e - E_g$.

Polazeći od Heisenbergove relacije neodredjenosti $\Delta E \Delta t > \hbar$ može se pokazati da u ansamblu ovakvih sistema energija prelaza $E_e - E_g$ neće imati jedinstvenu vrednost, već će postojati određena raspodela $W(E)$ energije oko vrednosti $E_e - E_g$ koja će određivati konturu emitovane spektralne linije. Puna širina na polovini visine Γ te linije povezana je sa vremenom srednjeg života pobudjenog stanja τ preko relacije:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad \dots (25)$$



Identična relacija važi i za apsorpcioni prelaz. Na osnovu ovog postoji u ansamblu verovatnoća za rezonantnu apsorpciju iako se energije emisionog i apsorpcionog prelaza ne poklapaju. Ona je određena oblašću prepokrivanja kontura linija (sl.7) koja za rastojanja centara linija veća od prirodne širine postaje zanemarljivo mala.

Ako se za kvantni sistem uzmu redom atom i jezgro, poređenje pokazuje:

Srednji životi pobudjenih stanja u oba slučaja su istog reda veličine $\tau = 10^{-7} - 10^{-8}$ sec, pa isto važi i za širine spektralnih linija emitovane svetlosti odn. γ -zraka: $\Gamma = 10^{-8} - 10^{-7}$ eV. Međutim, energija fotona meri se eV-ima dok energija γ -kvanta ima red veličine $10^4 - 10^5$ eV. Shodno tome, pri približno jednakoj masi, energija uzmaka zbog emisije fotona je $R \approx 10^{-10}$ eV, a za emisiju γ -kvanta $R \approx 10^{-3}$ eV. To znači da uzmak atoma pri emisiji svetlosti praktično uopšte ne narušava uslov rezonantne apsorpcije, a uzmak jezgra pri emisiji γ -kvanta taj proces praktično onemogućava.

Do Mössbauerovog otkrića 1958. god. jedini način za realizovanje rezonantne apsorpcije γ -zraka bio je proširivanje emisione (odn. apsorpcione) linije korišćenjem Dopplerovog efekta prilikom kretanja izvora (odn. apsorbera) povećavajući na taj način oblast prekrivanja linija. Ovo kretanje uspostavljalo se ili montiranjem izvora na brzu centrifugu ili zagrevanjem supstancije koja sa-drži aktivna jezgra.

4. 2. Mössbauerov efekt

R. Mössbauer je eksperimentalno konstatovao da presek za rezonantnu apsorpciju γ -zraka kada je jezgro emiter (odn. apsorber) vezano u kristalnoj rešeci naglo raste prilikom hladjenja kristala. Modifikujući Lambovu teoriju rezonantne apsorpcije sporih neutrona, on je dao teorijsko objašnjenje ovog efekta, koje se, kvalitativno, svodi na sledeće:

Čvrsto telo se može, prema najgrublјem, Einsteinovom modelu predstaviti kao sistem harmonijskih oscilatora čiji se sadržaj energije opisuje preko skupa kvanata oscilatorne energije – fonona od kojih svaki nosi energiju $\hbar\omega$. Ako je energija koja odgovara uzmaku slobodnog jezgra R:

$$R \ll \hbar\omega \quad \dots (26)$$

verovatnoća za generiranje novog fonona u rešetki je mala i dolazi do procesa praktično bezuzmačne emisije (apsorpcije) jer se impuls uzmaka predaje kristalu kao celini. Pri tome je uslov (22) ispunjen.

S obzirom na malu širinu linije ovaj se uslov lako može narušiti npr. tako što će se emiter i apsorber dovesti u relativno kretanje brzinom v , što će rezultirati promenom energije γ -kvanta E_γ usled Dopplerovog efekta za veličinu

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma \quad \dots (27)$$

Na osnovu (27) može se pokazati da su za onemogućavanje rezonantne apsorpcije kod uskih linija dovoljne brzine reda veličine mm/sec.

Iz dosadašnjeg se dâ zaključiti da se Mössbauerov efekt zbog izvan-redno velike moći razdvajanja ($\Delta E/E = 10^{-12} - 10^{-16}$) može iskoristiti za prouča-

vanje hiperfine strukture spektara γ -prelaza. Aparati pomoću kojih se meri zavisnost broja propuštenih γ -kvantata kroz apsorber (ili rasejanih na njemu) u jedinici vremena od relativne brzine emitera i apsorbera nazivaju se spektrometri brzina.

4. 3. Hiperfina struktura Mössbauerovih spektara

Hamiltonijan interakcije jezgra sa elektronskim omotačem može se napisati u obliku:

$$\mathcal{H} = V + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_\mu \quad \dots (28)$$

gde je V - energija skalarne Coulombove interakcije, \mathcal{H}_e - hamiltonijan interakcije kvadrupolnog momenta jezgra sa gradijentom električnog polja q omotača, a \mathcal{H}_μ - hamiltonijan interakcije magnetnog momenta jezgra μ sa magnetnim poljem H omotača.

4. 3. 1. Izomerno hemijsko pomeranje

Jezgra emiteri i apsorberi smeštena u nejednaka elektronska okruženja (npr. u različitim hemijskim jedinjenjima), mogu se nalaziti u različitim izomernim stanjima usled različite interakcije sa skalarnim poljem elektrona, te o-tuda njihove energije prelaza ne moraju biti jednake. Ova razlika energija prelaza naziva se izomerno hemijsko pomeranje.

Energija Coulombove interakcije u sistemu jezgro (sa raspodelom gustine nanelektrisanja $\rho(r)$) - elektronski omotač (sa vrednošću gustine nanelektrisanja na mestu jezgra $e|\psi(r)|^2 \approx e|\psi(0)|^2$) može se napisati kao:

$$V = \frac{2\pi e|\psi(0)|^2}{3} \int \rho(r) r^2 dr \quad \dots (29)$$

Pošto je srednji kvadratni radijus jezgra:

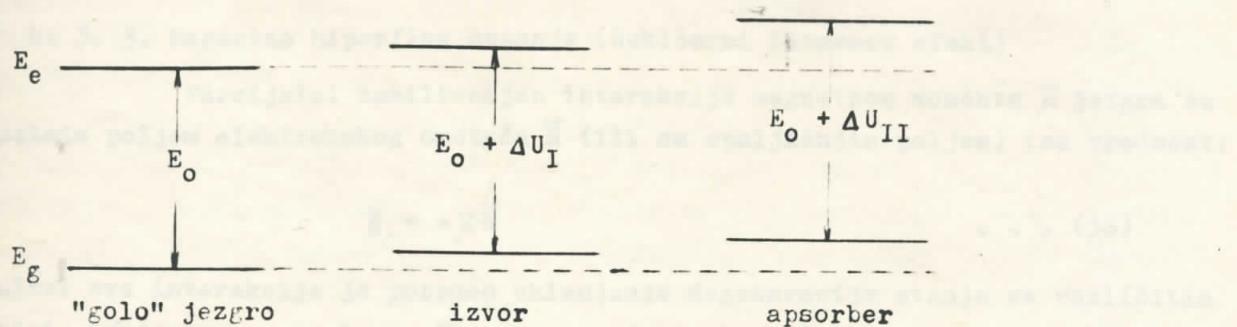
$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(r) r^2 dr}{\int \rho(r) dr} = \frac{\int \rho(r) r^2 dr}{Z e} \quad \dots (30)$$

izraz koji opisuje razliku energija prelaza ($E_e - E_g$) "golog" i okruženog jezgra glasi:

$$\Delta U = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \psi^2(0) [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle] \quad \dots (31)$$

gde su r_e i r_g - radijusi jezgra u pobudjenom odn. osnovnom stanju. Pošto se u izvoru i apsorberu jezgra nalaze u različitom okruženju odredjenom sa $\psi_I(0)$ i $\psi_{II}(0)$, razlika energija prelaza je:

$$\Delta U = \Delta U_I - \Delta U_{II} = \frac{2\pi}{3} Z e^2 [\psi_I^2(0) - \psi_{II}^2(0)] [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle] \quad \dots (32)$$



sl.8.

4. 3. 2. Kvadrupolno cepanje

Ako tenzor gradijenta električnog polja elektronskog okruženja jezgra ima osnu simetriju (z-osa), svojstvene vrednosti parcijalnog hamiltonijana \mathcal{H}_q interakcije kvadrupolnog momenta jezgra Q i gradijenta električnog polja q mogu se napisati u obliku:

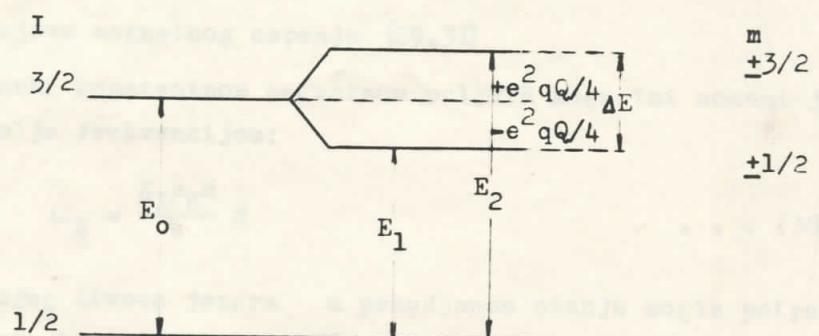
$$W = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad \dots (33)$$

gde je I - spinski kvantni broj jezgra, a m - njegov magnetni kvantni broj.

Kod jezgra Fe^{57} spin pobudjenog stanja je $3/2$, a osnovnog $1/2$, što znači da je kvadrupolni moment osnovnog stanja $Q_g=0$. Iz izraza (33) za $I=3/2$ i $m=+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ dobija se:

$$W_{\pm 3/2} = + \frac{e^2 q Q}{4} \quad \text{i} \quad W_{\pm 1/2} = - \frac{e^2 q Q}{4} \quad \dots (34),$$

što znači da kvadrupolna interakcija delimično uklanja degeneraciju stanja (sl.9),



sl.9.

tako da se u Mössbauerovom spektru pojavljuje hiperfina struktura u obliku dubleta sa rastojanjem izmedju komponenti

$$\Delta E = W_{\pm 3/2} - W_{\pm 1/2} = \frac{e^2 q Q}{2} \quad \dots (35)$$

4. 3. 3. Magnetno hiperfino cepanje (Nuklearni Zeemanov efekt)

Parcijalni hamiltonijan interakcije magnetnog momenta $\vec{\mu}$ jezgra sa magnetnim poljem elektronskog omotača \vec{H} (ili sa spoljašnjim poljem) ima vrednost:

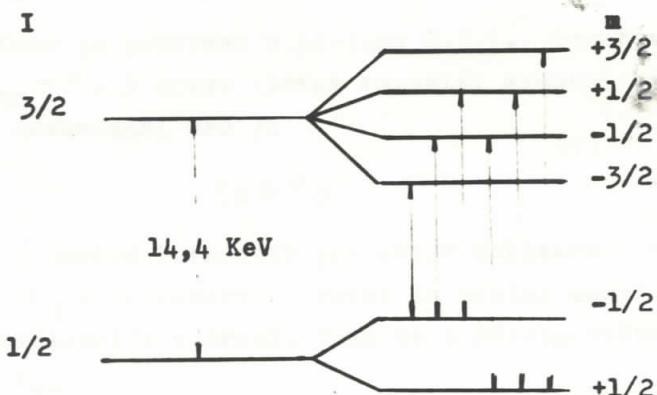
$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \dots \quad (36)$$

Rezultat ove interakcije je potpuno uklanjanje degeneracije stanja sa različitim kvantnim brojevima m , analogno Zeemanovom efektu kod elektronskih energijskih nivoa, pošto energija zavisi od ovog kvantnog broja po formuli:

$$E_m = - g_I \mu_N m H \quad \dots \quad (37)$$

gde je g_I - nuklearni giromagnetski odnos, μ_N - nuklearni magneton.

Na sl.9. prikazano je cepanje pobudjenog nivoa $I_e = 3/2$ i osnovnog nivoa $I_g = 1/2$ kod jezgra Fe^{57} i prelazi koji odgovaraju selepcionom pravilu $\Delta m = 0, \pm 1$:



sl.9.

4. 3. 4. Uslovi pojave magnetnog cepanja [29,31]

U vremenski konstantnom magnetnom polju H magnetni moment jezgra prećedira oko pravca polja frekvencijom:

$$\omega_H = \frac{g_I \mu_N m}{\hbar} H \quad \dots \quad (38).$$

Da bi se za vreme srednjeg života jezgra u pobudjenom stanju mogla potpuno ukloniti degeneracija mora biti (za sve moguće m) ispunjen uslov:

$$\tau \omega_H \geq 1 \quad \dots \quad (39),$$

tj. mora spin načiniti nekoliko obrta oko pravca polja. Iz ovih uslova lako je pokazati da se hiperfino magnetno cepanje ($\Delta E > \Gamma$) može manifestovati u poljima H većim od nekoliko desetina kOe.

U realnim slučajevima postoji još jedan uslov koji ograničava ma-

nifestaciju magnetnog cepanja. Naime pravci atomskih magnetnih momenata fluktuiraju u svim magnetnim materijalima. U feromagnetskim (i antifero- i ferimagnetskim) kristalima fluktuacije magnetnog momenta oko srednjeg položaja su tako brze da jezgra "vide" samo srednju veličinu polja i zato je magnetno hiperfino cepanje isto kao u spoljašnjem konstantnom magnetnom polju. Povišavanjem temperature iznad Curiejeve (odn. Néelove) tačke u paramagnetskoj oblasti magnetno cepanje po pravilu nestaje zbog toga što spin elektrona haotično menja svoju orijentaciju.

Pod specijalnim uslovima može i u paramagneticima biti delimično ili potpuno očuvana magnetna hiperfina struktura, a to zavisi od odnosa frekvencija relaksacije za pojedine spinske nivoe ω_{ij} i karakteristične konstante hiperfine interakcije ω_H :

Za $\omega_{ij} \ll \omega_H$ može da nastane hiperfina struktura uslovljena superpozicijom strukture od svih spinskih nivoa, dok za $\omega_{ij} \gg \omega_H$, zbog srednje vrednosti polja $\langle H \rangle = 0$ ona mora da nestane.

4. 3. 5. Magnetno cepanje i superparamagnetizam [26, 27, 34]

Kako je pokazano u odeljku C.3.4., superparamagnetizam se manifestuje kada je $t_{obs} \geq \tau_0$. S druge strane magnetni kvantni brojevi nuklearnog spina nisu više dobro definisani ako je

$$\tau_H \geq \tau_0 \quad \dots (40)$$

gde je $\tau_H = \frac{2\pi}{\omega_H}$ - period Larmorove precesije nuklearnog spina oko pravca magnetnog polja H , a τ_0 - relaksaciono vreme za prelaz magnetnog momenta iz jednog pravca lake magnetizacije u drugi. Tako se u Mössbauerovom eksperimentu može uzeti da je $t_{obs} = \tau_H$.

Iz izraza (38) vidi se da je za Fe^{57} τ_H manje u pobudjenom stanju nego u osnovnom, pošto je $|\mu_e| < |\mu_g|$ [29], pa se uzima za $t_{obs} = \tau_{He}$. Uzimajući tipičnu vrednost $H = 500$ Koe pomoću (38) može se izračunati τ_{He} , pa unoseći ga u izraz (21), dobije se kritična veličina zrna $V_c \propto Fe_2O_3$ za datu temperaturu T [26]:

$$V_c = \frac{kT \ln(4 \cdot 10^{-4} K)}{2K} \quad \dots (41).$$

Vidi se da za određenu temperaturu T postoji kritična veličina zrna V_c iznad koje se u Mössbauerovom spektru pojavljuje svih 6 linija hiperfine strukture. Isto tako za datu veličinu zrna postoji temperatura ispod koje se pojavljuje ovakva struktura. U realnim uzorcima uvek postoji neka raspodela veličine zrna oko srednje vrednosti pa se prelaz ne dešava naglo, već izraz (41) određuje samo red veličine. U radu [26] snimanjem uzorka sa raznom veličinom zrna i pri raznim temperaturama određena je konstanta magnetne anizotropije $K = 4,4(\pm 0,3) \cdot 10^4$ erg cm^{-3} pod predpostavkom da ona ne zavisi od temperature i veličine čestica.



Uzimajući da su zrna sfernog oblika, dobije se iz (41) zavisnost kritičnog prečnika od temperature:

$$d_c = 20 \cdot T^{1/3} \quad [\text{\AA}] \quad \dots (42)$$

Uporedjujući vrednosti iz radova [26, 27, 35, 36] vidi se da je tačnost izraza (42) mala (grubo $\pm 50\%$), ali on ipak daje dobar red veličine. Tako, npr. za $T = 80^{\circ}\text{K}$ srednja vrednost dijametra zrna nekog uzorka kreće se od $40 - 130 \text{ \AA}$ ako on pokazuje superpoziciju sa jednakom zastupljenosću feromagnetsnog i superparamagnetsnog spektra.

D. E K S P E R I M E N T A L N I D E O

1. PREPARAT

Za sve eksperimente upotrebljeni preparat bio je fero oksalat dihidrat firme BDH, London u obliku praha, koji je očišćen od eventualnih primesa feri oksalata i oksalne kiseline ispiranjem vrelom destilovanom vodom na guču, sa obzirom da su primese lako rastvorljive u vodi. U prvom filtratu konstatovana je znatna prisutnost Fe^{3+} jona pomoću reakcije na rodanid ion (iz KCNS) u slabo kiseloj sredini: [37]



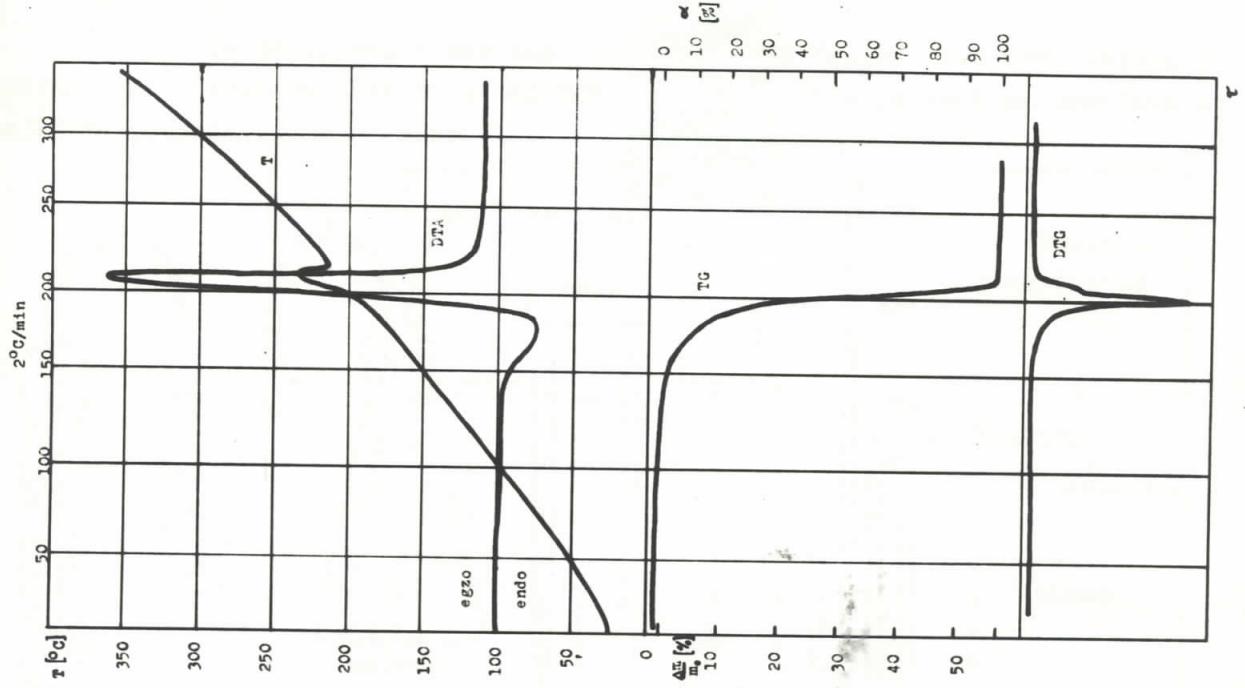
koja daje snažno crveno obojenje. Daljim ispiranjem obojenje je znatno opalo, ali nije sasvim nestalo, verovatno zato što ova veoma osetljiva reakcija pokazuje prisutnost tragova Fe^{3+} jona koji se permanentno stvara u vreloj suspenziji oksidacijom iz vazduha. Na kraju, preparat je ispiran alkoholom i sušen na 105°C oko 3 h.

2. TERMALNA ANALIZA

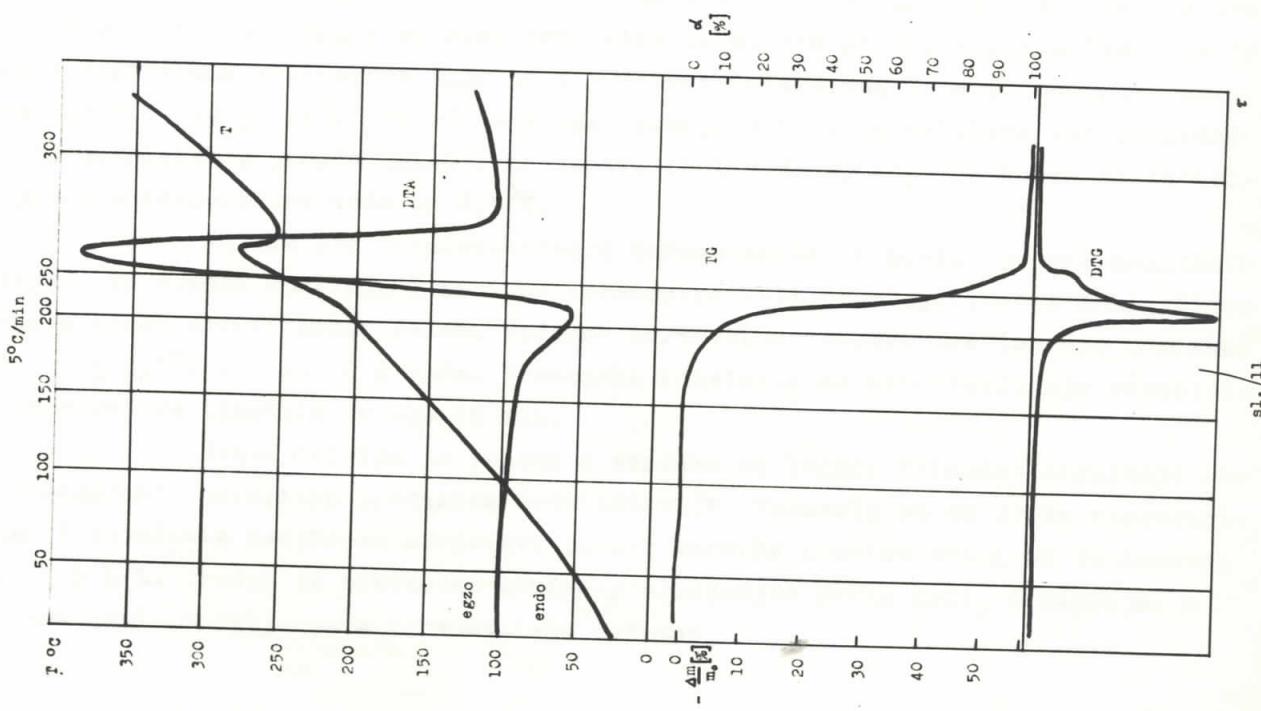
2. 1. Simultana termalna analiza

Pod simultanom termalnom analizom [38] podrazumeva se kontinuirano beleženje rezultata neizotermne termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne neizotermne termogravimetrijske analize (DTG) i diferencijalne termalne analize (DTA) u istoj vremenskoj bazi. Aparat upotrebljen u tu svrhu je Derivatograph firme Metrimpex, Budapest po sistemu F. Paulik, J. Paulik i L. Erdey. Njegov opis dat je u knjizi [38], a ovde će biti opisani samo uslovi rada.

Merenja su izvršena sa dve brzine grejanja $2^\circ\text{C}/\text{min}$ i $5^\circ\text{C}/\text{min}$ u intervalu temperature od $25 - 350^\circ\text{C}$. U oba slučaja uzorak je imao početnu masu oko 160 mg i bio je smešten u aluminijumski držač. Referentna supstancija za DTA bio je Al_2O_3 . Uzorak nije razredjivan inertnim dodacima. Grejanje je vršeno u vazduhu bez prinudne cirkulacije. Na slikama 10. i 11. prikazani su rezultati ove analize. TGA kriva pokazuje zavisnost mase preparata od vremena, DTG kriva pokazuje brzinu promene mase u arbitrarnej skali u zavisnosti od vremena, DTA kriva pokazuje razliku temperature ispitivanog uzorka i uzorka inertne supstancije u takodje arbitrarnej skali u zavisnosti od vremena, T kriva pokazuje zavisnost temperature ispitivanog uzorka od vremena.



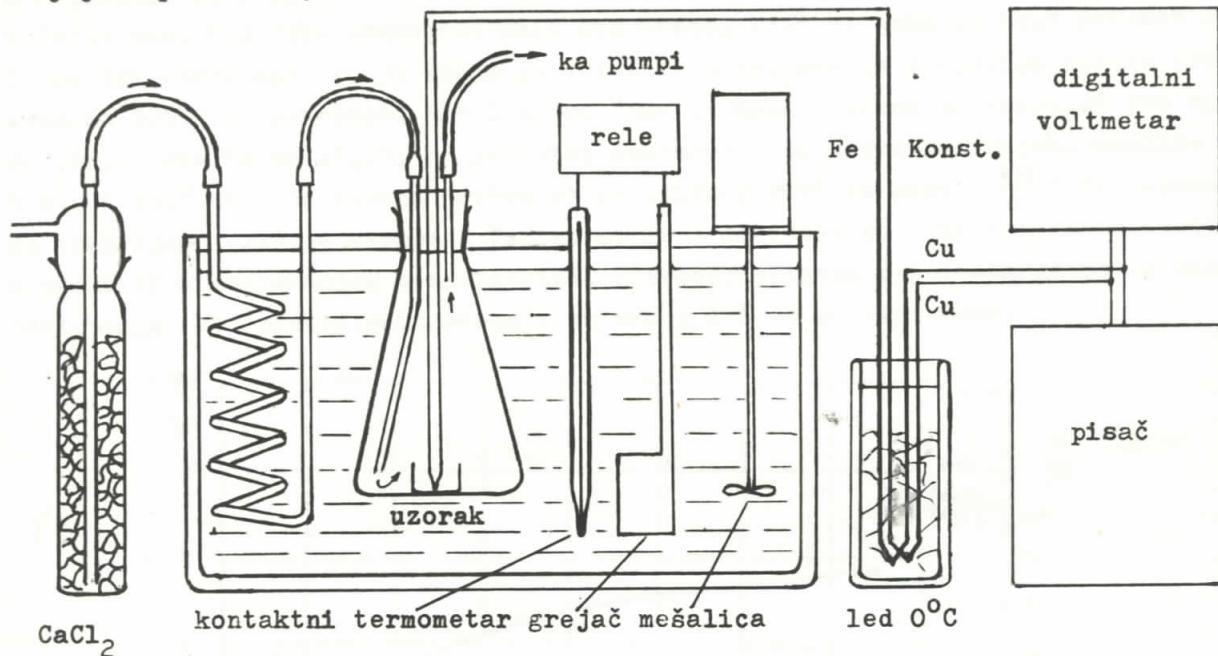
sl. 10



sl. 11

2. 2. Izotermna termogravimetrijska analiza pri pripremanju uzorka dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Za pripremanje uzorka dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ upotrebljen je modifikovani ultratermostat firme KUTESZ, Budapest, čija je šema sa pomoćnim uređajima predstavljena na slici 12.



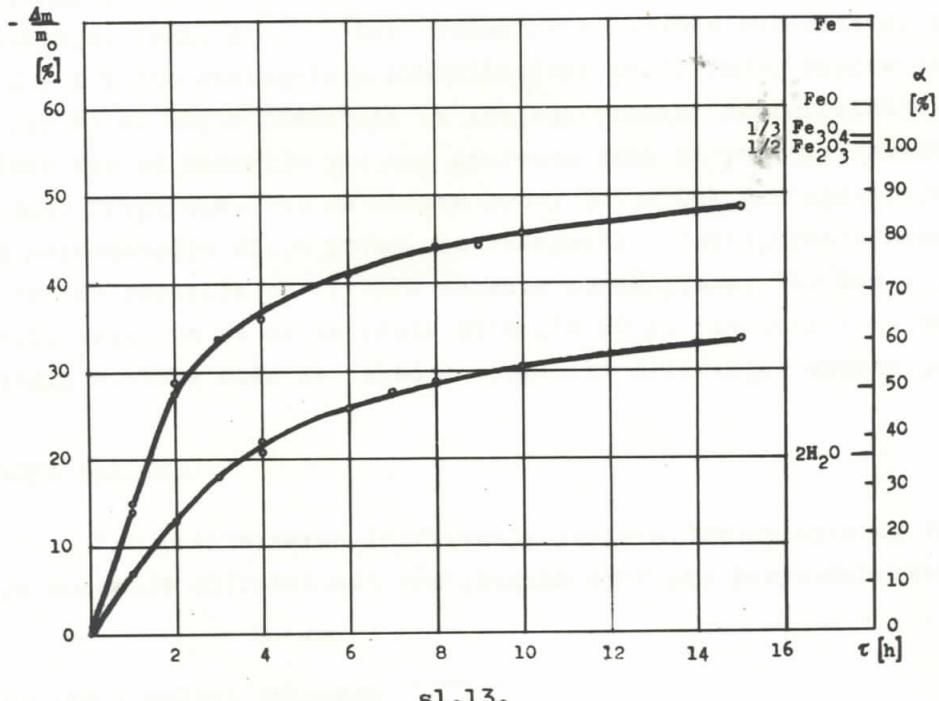
sl.12.

Preparat je bio ravnomerno rasporedjen po dnu staklene posude za vaganje $\varnothing 40$ mm sa debeljinom sloja od ≈ 2 mm i u količini od 1 g. Temperatura praha kontrolisana je preko elektromotorne sile termopara gvoždje-konstantan koja je merena digitalnim voltmetrom tipa LM 1450 firme Solartron. Tačnost merenja temperature bila je $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Pored toga ems termopara bila je beležena kontinuirano pomoću automatskog pisača $\text{JCl}-\text{Ol}$, sovjetske proizvodnje, koji je mogao da indiciра promene temperature veće od $0,5^\circ\text{C}$.

Automatsko termostatiranje termostatske tečnosti (propilen-glikol) odvijalo se pomoću kontaktog živinog termometra koji je uključivao i isključivao grejače preko elektronskog relea. Tačnost održavanja temperature (mereno u prahu) bila je $\pm 0,4^\circ\text{C}$ u toku 10 h rada. Vremenska konstanta za uspostavljanje ravnotežne temperature iznosila je oko 15 min.

Dekompozicija je vršena u vazduhu uz lagano prinudno strujanje radi otklanjanja gasovitih produkata dekompozicije. Pokazalo se da je za reproducibilnost rezultata neophodno održavati protok vazduha konstantnim i on je iznosio $18,5 \pm 1$ l/h. Vazduh je prethodno osušen prevodenjem preko CaCl_2 i zagrejan u sistemu cevi potopljenom u termostatsku tečnost.

Gubitak mase posle odredjenog vremena zagrevanja meren je na semi-mikrovagi tipa B6 firme Mettler, Zürich sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g. Primećeno je da masa dekomponovanog preparata pri stajanju na sobnoj temperaturi raste i posle oko 10 dana postiže maksimalnu vrednost. Ovaj konačni prirast mase kreće se od 1 % početne mase (pre dekompozicije) kod malo dekomponovanih preparata, pa do 12 % početne mase kod jako dekomponovanih preparata. Predpostavka da ovaj prirast mase treba pripisati apsorpciji vlage iz vazduha potvrđena je grejanjem takvih preparata na 105°C u termostatu oko 1 h, pri čemu je masa vraćena na vrednost pre apsorpcije. Grafik na sl.13. je rezultat izotermске termogravimetrijske analize na 146°C i 162°C i predstavlja zavisnost relativnog gubitka mase - $\frac{\Delta m}{m_0}$ i dekomponovane frakcije α (11) od vremena. Podaci do 10 h dobijeni su kontinualnim zagrevanjem, a preko 10 h zagrevanjem u nastavcima. Reproducibilnost rezultata je dosta dobra; odstupanja kod ponovljenih merenja su oko ± 1 % od početne mase.



sl.13.

2. 3. Interpretacija rezultata termalne analize

TG krive pokazuju samo jedan plato, što znači da proces dehidratacije i dekompozicije nisu razdvojeni. Plato odgovara gubitku od oko 57 %. Teorijska vrednost za Fe_2O_3 kao ostatak je 55,6 %, a za Fe_3O_4 je 57,2 %, tako da sama TG kriva ne može razlučiti krajnje proekte dekompozicije. Međutim, kako uz stvaranje Fe_3O_4 ide i Fe (12), što bi teorijski gubitak povećalo na vrednost izmedju 57,2 i 68,9 %, verovatnije je da je ostatak Fe_2O_3 . Ova predpostavka potvrđena je u radovima [14 - 18] rentgenskom analizom produkta zagrevanog do 900°C (sinterovanje !) bez promene mase.

DTG kriva pokazuje da je maksimalna brzina procesa pri oko 190°C i ne odgovara nekom specijalnom relativnom gubitku mase koji bi se mogao pripisati eliminaciji nekog od gasovitih produkata posebno.

DTA kriva pokazuje početak endotermске dehidratacije na oko 145°C , ali je pik prigušen vrlo velikim egzoternim pikom koji potiče od dekompozicije-oksidacije i počinje na oko 175°C a maksimalan je na oko 205°C . To ukazuje da se proces dehidratacije i dekompozicije odvijaju zajedno, ali da je proces dehidratacije u početku nešto brži. Veliki egzoterni pik ima, naravno, uticaj i na inače približno linearan rast T - krive.

Razlika u brzini zagrevanja utiče samo utoliko što su odgovarajuće temperature kod sporijeg zagrevanja nešto niže, usled manjeg uticaja toplotnog kapaciteta i toplotne provodljivosti.

Izotermne TG krive pokazuju da je u pitanju autokatalitička reakcija sa kratkim periodom inicijacije, što ukazuje da se stvaraju sitna zrna produkta dekompozicije. Ipak, zbog velike vremenske konstante termostata, nema podataka u oblasti 0 - 1 h što onemogućava kvantitativno tretiranje. Proces se usporava ranije nego što bi se moglo očekivati za krajnji produkt dekompozicije. Ovo se može tumačiti tako što se reakcija potpuno završava samo na površini kristalita i kada je ona potpuno okupirana, što se dešava brzo, dalji tok dekompozicije uslovljen je brzinom napredovanja sloja prema unutrašnjosti. Uopšte, konstatovana je velika zavisnost brzine reakcije od protoka vazduha iznad praha, što ide u prilog toj predpostavci. Reakcija se ne završava ni posle 20 h. Povećana apsorpciona moć dekomponovanih uzoraka može se takodje objasniti povećanjem ukupne površine.

3. RÖNTGENSKA ANALIZA

Kao preliminarno ispitivanje uzorka dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ izvršeno je snimanje difrakcionih röntgenskih spektara Debye-Scherrerovom metodom.

3. 1. Aparatura i uslovi snimanja

Za snimanje je upotrebljena kamera za prah Philips PW 1026 sa oboim 180 mm i kolimatorom sa prorezom. Röntgenska cev bila je sa Co - targetom ($\lambda_{K\alpha} = 1,790 \text{ \AA}$) da bi se sprečila fluorescencija uzorka koji sadrži Fe. Prah je smešten u kapilaru od Lindemannovog stakla $\varnothing 0,3 \text{ mm}$. Ekspozicija je trajala 30 - 45 min.

Fotometriranje snimaka izvršeno je na mikrofotometru tipa G III, firme Zeiss, ručno u koraku od 0,1 mm u oblasti od $6 - 40^{\circ}$ Braggovih. Ulazna putotina je bila $16 \times 0,8 \text{ mm}$ uz povećanje $7\times$.

3. 2. Fotometrijski dijagrami

Fotometrijski dijagrami prikazani su na slikama 14 - 25. Oni su normirani tako da je intenzitet najjače linije zajedno sa fonom uzet za 100. (pri tome je odbijen nulti fon). Ovo je učinjeno zato da bi se barem kvalitativno mogla pratiti promena odnosa fona i uredjene difrakcije. Kod jače dekomponovanih uzoraka, s obzirom na mali kontrast i veliko razvlačenje po ordinati došle su do izražaja nehomogenosti u emulziji filma, pa stoga kriva nije izvlačena kroz eksperimentalne tačke već izmedju njih.

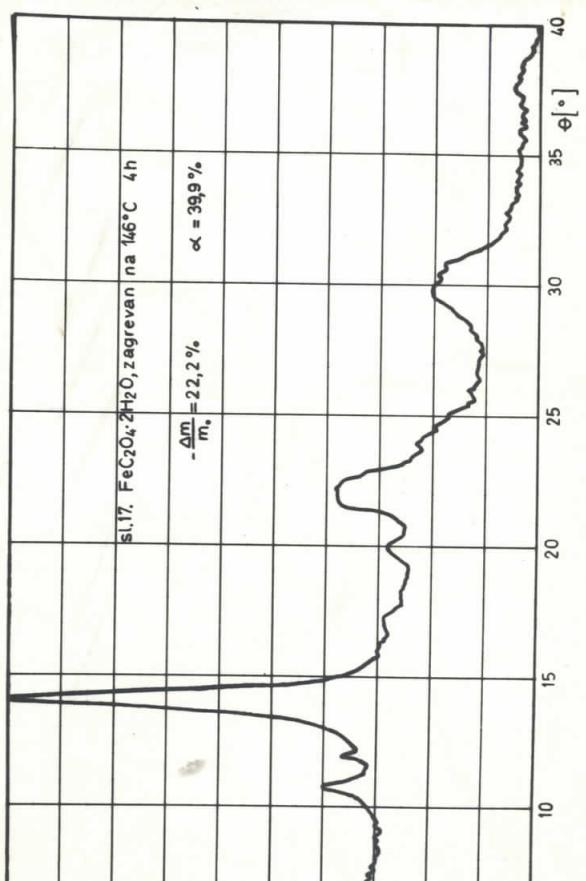
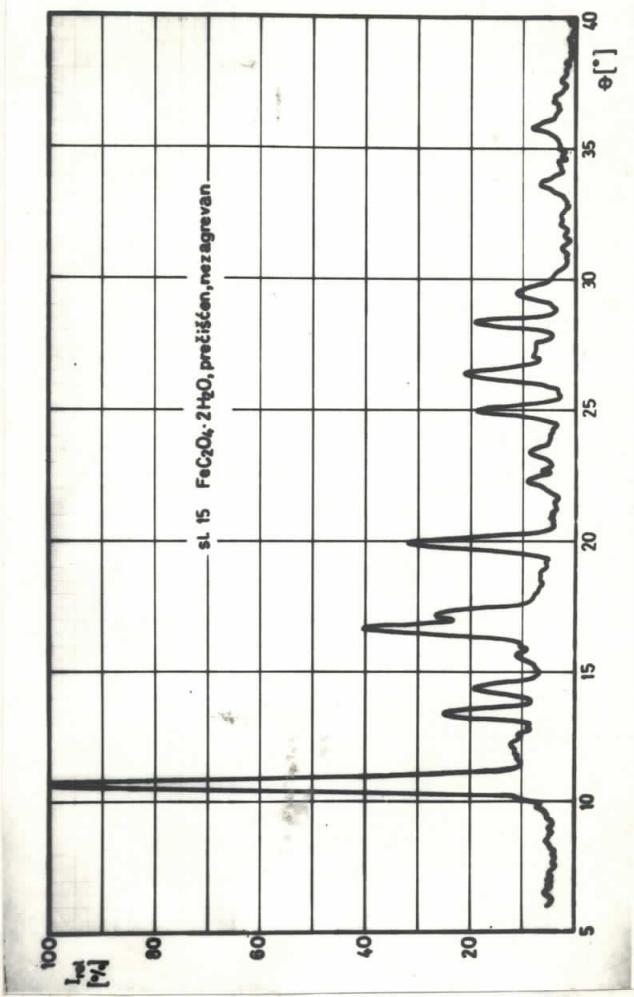
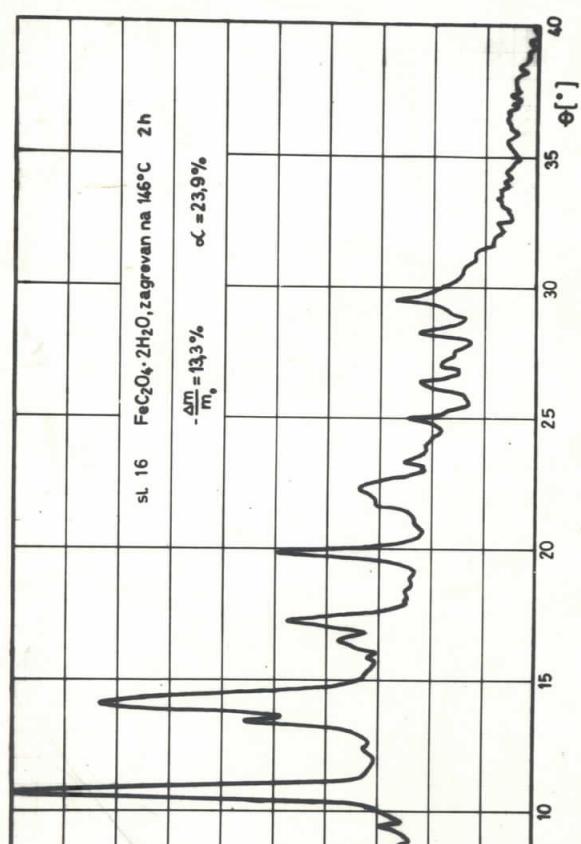
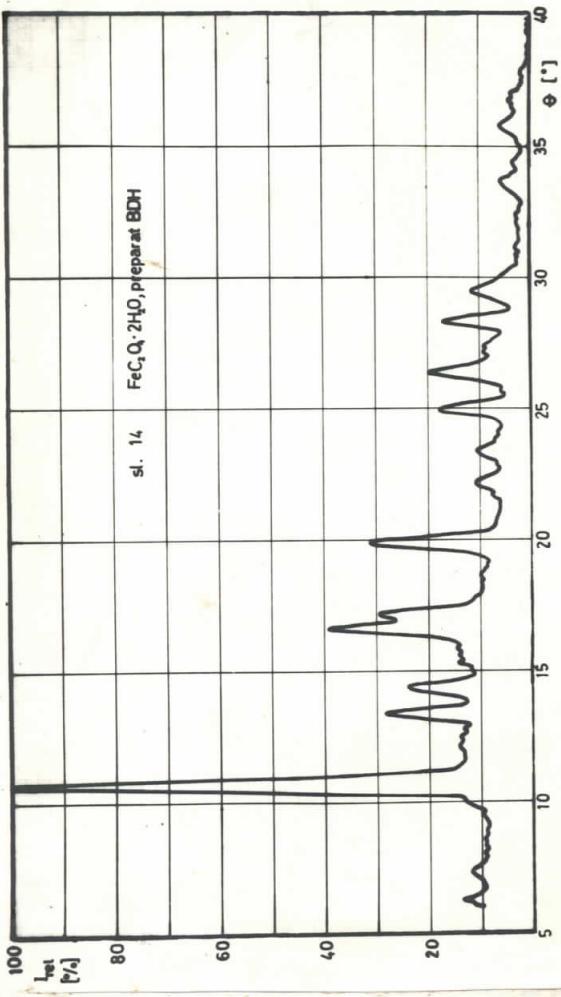
3. 3. Interpretacija rezultata röntgenske analize

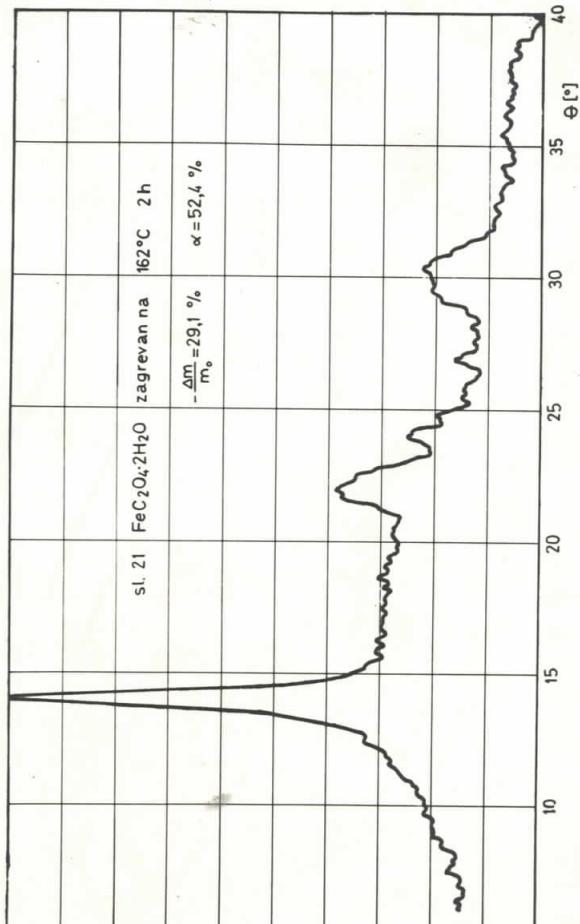
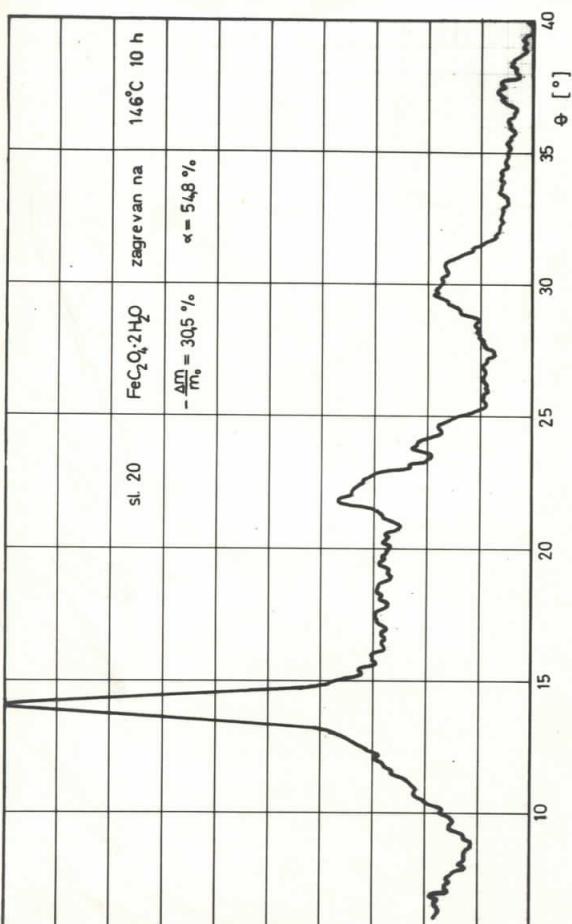
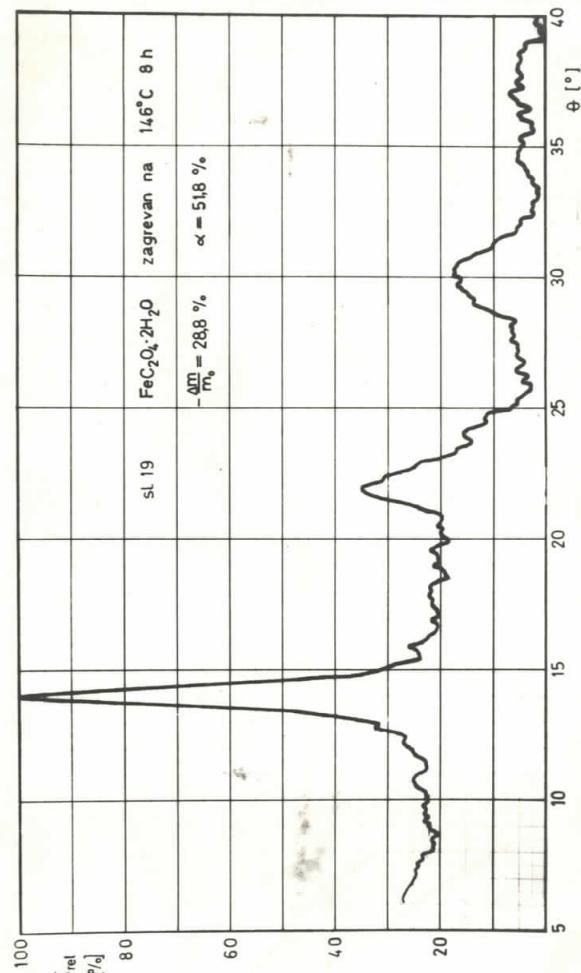
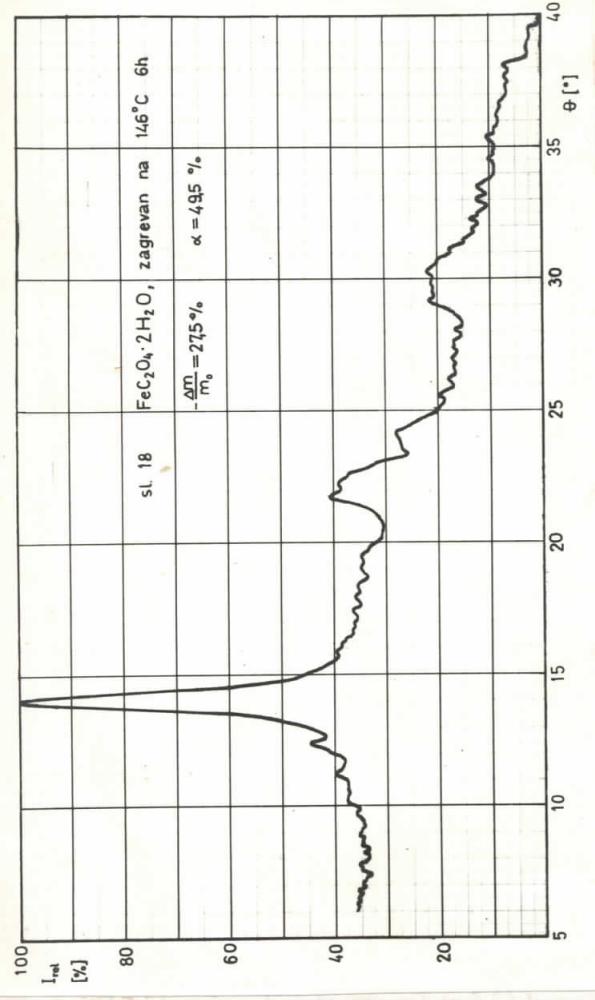
Uporedjivanjem slika 14 i 15 vidi se da prečišćavanje preparata nije rezultiralo nikakvim promenama u difrakcionom spektru. Promene u spektru proporcionalne su gubitku mase; na saturacionom delu krive izotermne TGA (sl.13) male su i relativne promene u spektrima. Takodje, uporedjujući sl.19 i 21 koje predstavljaju fotometrijske dijagrame uzoraka dekomponovanih na različitim temperaturama, ali sa približno istim gubitkom mase, vidi se da samo gubitak mase, a ne temperatura određuje oblik spektra. To je potvrda predpostavke da temperatura određuje samo brzinu hemijske promene a ne i tip procesa.

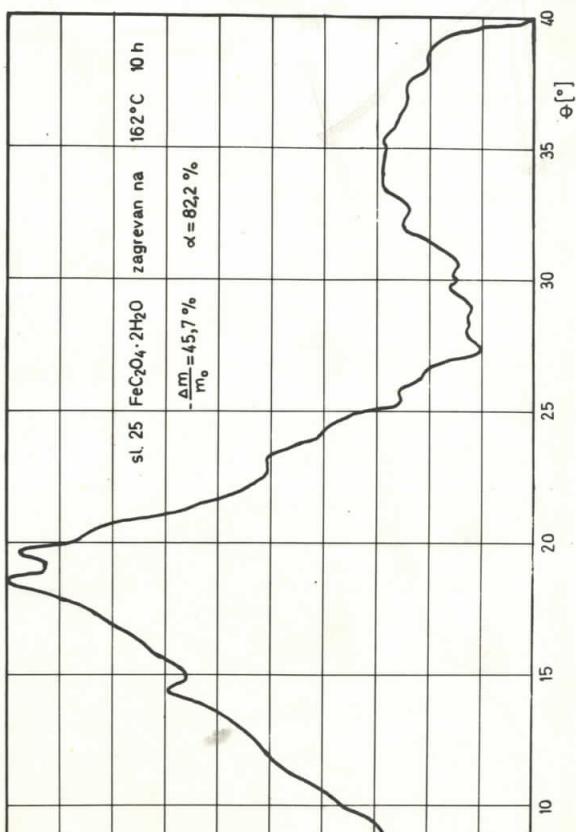
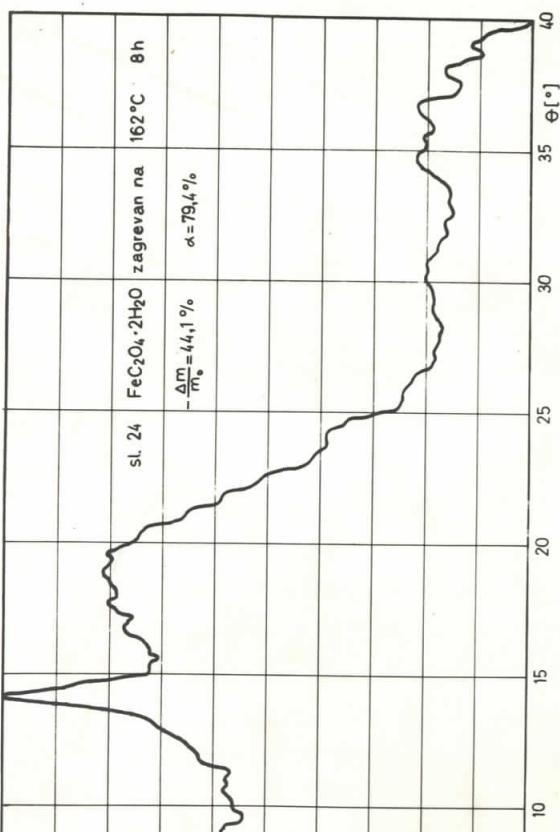
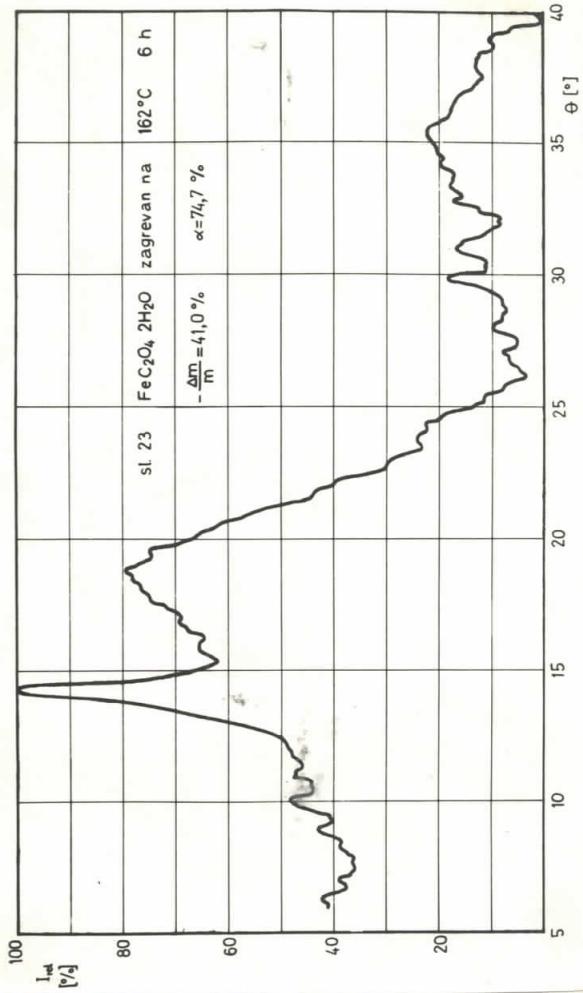
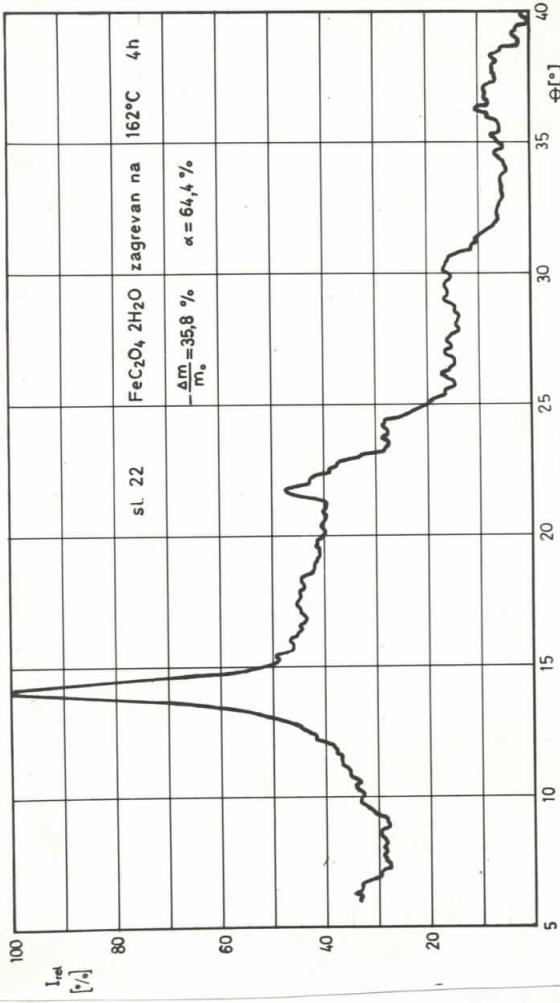
Očito je da, iako se nova faza verovatno stvara u početku samo na površini, jezgro kristala ne ostaje neoštećeno, na šta ukazuju promene relativnih intenziteta linija. Položaji linija ostaju gotovo nepromenjeni sve do potpunog razaranja spektra, pa je time potvrđena predpostavka o postojanju nestehiometrijskih stanja u kristalu [3,5,6].

Lako se može uočiti da sa napredovanjem dekompozicije raste udeo fona u ukupnom intenzitetu rasejanih X-zraka, a da nema pojave novih intenzivnih linija koje bi poticale od jezgara nove kristalne faze. Zaključak je da se nova faza izdvaja u amorfnom stanju, ili su njena jezgra toliko mala da ne zadovoljavaju uslove za difrakciju X-zraka.

Postoje razradjene metode za određivanje približne veličine mikrokristala upravo iz širine difrakcionih linija sve do $\approx 100 \text{ \AA}$ [23]. Ipak, u ovom slučaju one se ne mogu primeniti, jer je osnovni uslov za to sigurnost da je u pitanju samo jedna linija. Zbog toga, mora se ostati samo pri kvalitativnoj konstataciji da spektar najjače dekomponovanog uzorka (sl.25) ukazuje na veoma sitno zrno produkta dekompozicije.





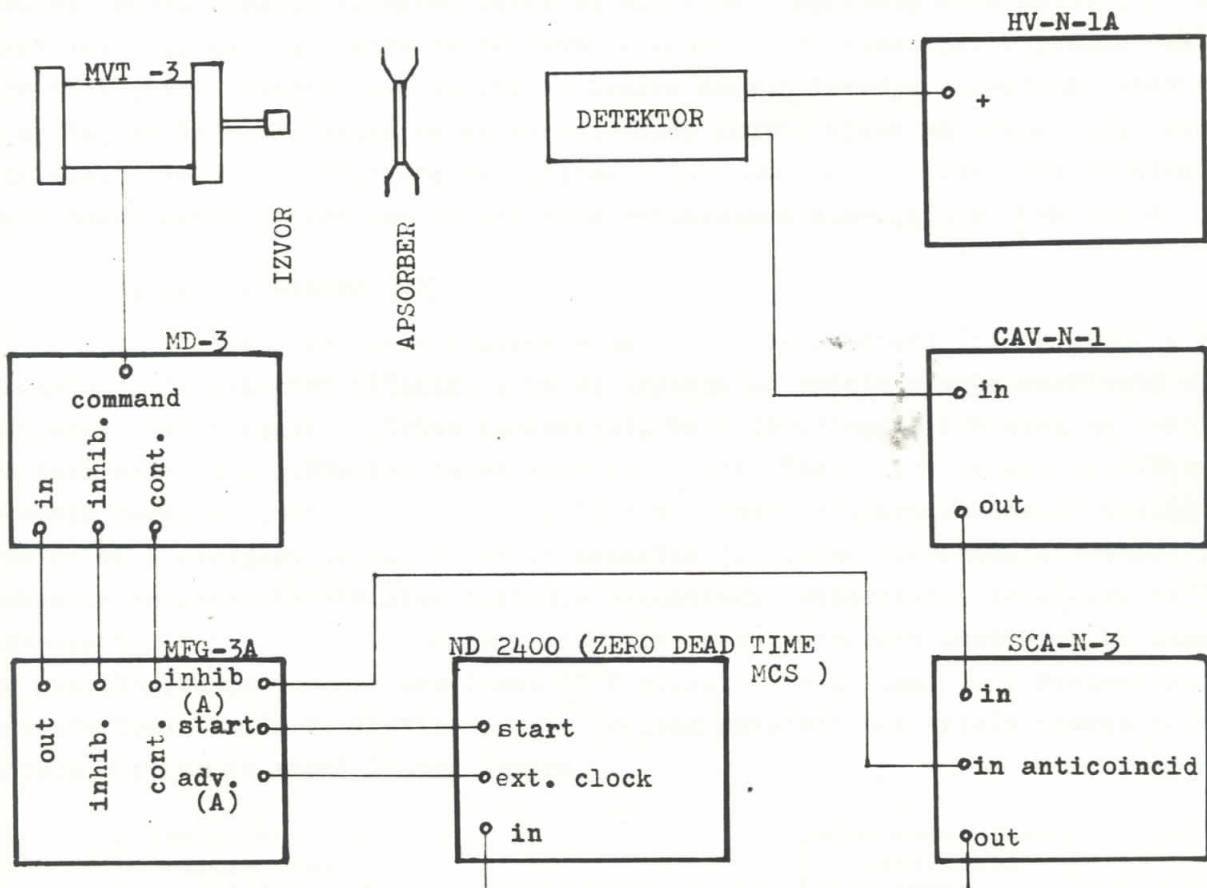


4. ANALIZA MÖSSBAUEROVIM METODOM

4. 1. Aparatura

4. 1. 1. Spektrometar

Za analizu Mössbauerovim metodom korišćen je spektrometar brzina sa konstantnim ubrzanjem. Njegova blok šema predstavljena je na sl.27.



sl.27.

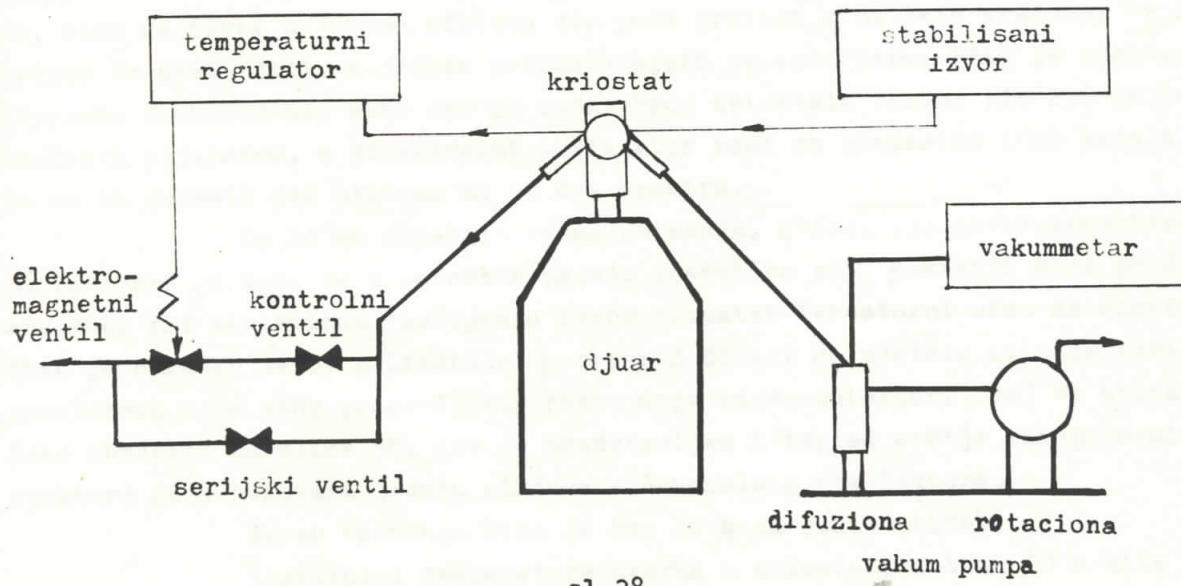
Izvor se priodično kreće pomoću linearног brzinskog pretvarača MVT-3 (Linear Velocity Transducer) koji radi na principu elektroakustičkog vibratora. Napon pogodnog oblika za pokretanje kalemova [29,42] se stvara u generatoru funkcija MFG3-A (Mössbauer Funktion Generator), pojačava i sinhronizuje sa kretanjem nosača izvora u pogonskoj jedinici pretvarača MD-3 (Transducer Driving Unit). γ -kvanti propušteni kroz apsorber registruju se scintilacionim detektorom sa NaI(Tl) kristalom. Visoki napon za fotomultiplikator obezbedjuje stabilisani izvor visokog napona HV-N-1-A. Impulsi koje daje detektor pojačavaju se u glavnom pojačivaču CAV-N-1 (Main Amplifier), a zatim se u stabilisanom jednokanalnom analizatoru SCA-N-3 (Stabilized Single Channel Analyser) izdvajaju oni koji odgovaraju energiji

14,4 KeV - tj. energiji prelaza sa prvog pobudjenog stanja Fe^{57} u osnovno. (Svi do sada opisani delovi su proizvod firme Elscint, Haifa).

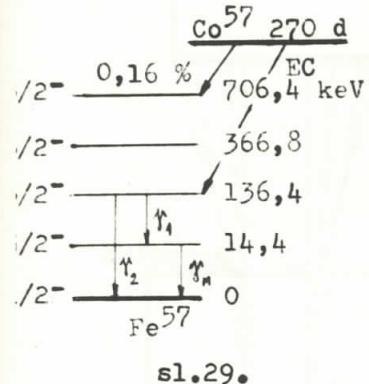
Višekanalni analizator ND 2400 čiji je ulazni deo višekanalni skaler sa nultim mrtvim vremenom (Zero Dead Time Multichannel Scaler), (firma Nuclear Data inc.) sortira impulse u memoriju sa 1024 kanala prema tome u kojem intervalu vremena su stigli. Odredjenom vremenskom intervalu pridružen je određeni interval brzine izvora (brzina linearno raste sa vremenom - ubrzanje konstantno), a radi takve sinhronizacije skaler je povezan sa generatorom funkcija. U jednom ciklusu kretanja izvor prebriše sve intervale brzina zadate izmedju određenih vrednosti i na taj način ceo spektar se snima odjednom. Ukupno vreme snimanja, tj. broj ciklusa, određen je zahtevom da razlike u odboru zbog statističkih fluktuacija budu mnogo manje od razlika uslovljениh rezonantnom apsorpcijom γ -kvanata.

4. 1. 2. Kriosistem [42]

Za održavanje apsorbera na niskoj temperaturi (izmedju 78° i 300°K) predviđen je kriostat (Elscint). On se sastoji od držača uzorka smeštenog u evakuisanoj komori (radi toplotne izolacije), koji je u tesnom kontaktu sa namotajem od cevi kroz koju cirkuliše tečni azot iz djuara. Tečni azot je pod pritiskom sopstvenih para, a njegov protok se reguliše sistemom igličastih ventila (sl.28.). Kontrolni i serijski ventil služe za manuelno približno podešavanje temperature, dok elektromagnetskim ventilom diriguje automatski temperaturni regulator koji informaciju o temperaturi u kriostatu dobija preko termopara smeštenog uz uzorak. Za stabiliziranje temperature iznad 80°K potrebno je i blago (ali ravnomerno) dodavanje toplote. To se postiže pomoću grejnog namotaja oko držača uzorka koji se napaja strujom iz stabilisanog izvora.



4. 1. 3. Izvor



sl.29.

Kao radioaktivni izvor rezonantnih γ -zraka služi izotop Co⁵⁷. Šema radioaktivnog raspada Co⁵⁷ posle kojeg se dobija jezgro Fe⁵⁷ u pobudjenom stanju data je na sl.29. [29]. U ovom eksperimentu upotrebljen je komercijalni izvor od 5 mCi Co⁵⁷ difundovanog u tanak sloj Pd.

4. 2. Izrada apsorbera

Izrada apsorbera od prethodno pripremljenih uzoraka dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vršena je na sledeći način:

Prah je istrljan u ahatnom tarioniku a zatim držan u vakum eksikatoru iznad P₂O₅ nekoliko sati radi odstranjivanja apsorbovane vlage. Nakon toga je umešan u pripremljenu dvokomponentnu smolu (100 tež. delova "araldita" + 18 delova očvršćivača). Masa je tretirana vakuumom radi odstranjivanja mehurića vazduha, a zatim je sipana u kalup od teflona gde se stvrdne za 24 h. Na taj način dobijao se apsorber u obliku diska Ø 22,5 × 1 mm. Količina praha je određivana tako da površinska gustina gvožđa (kao elementa) bude $\approx 7 \text{ mg cm}^{-2}$.

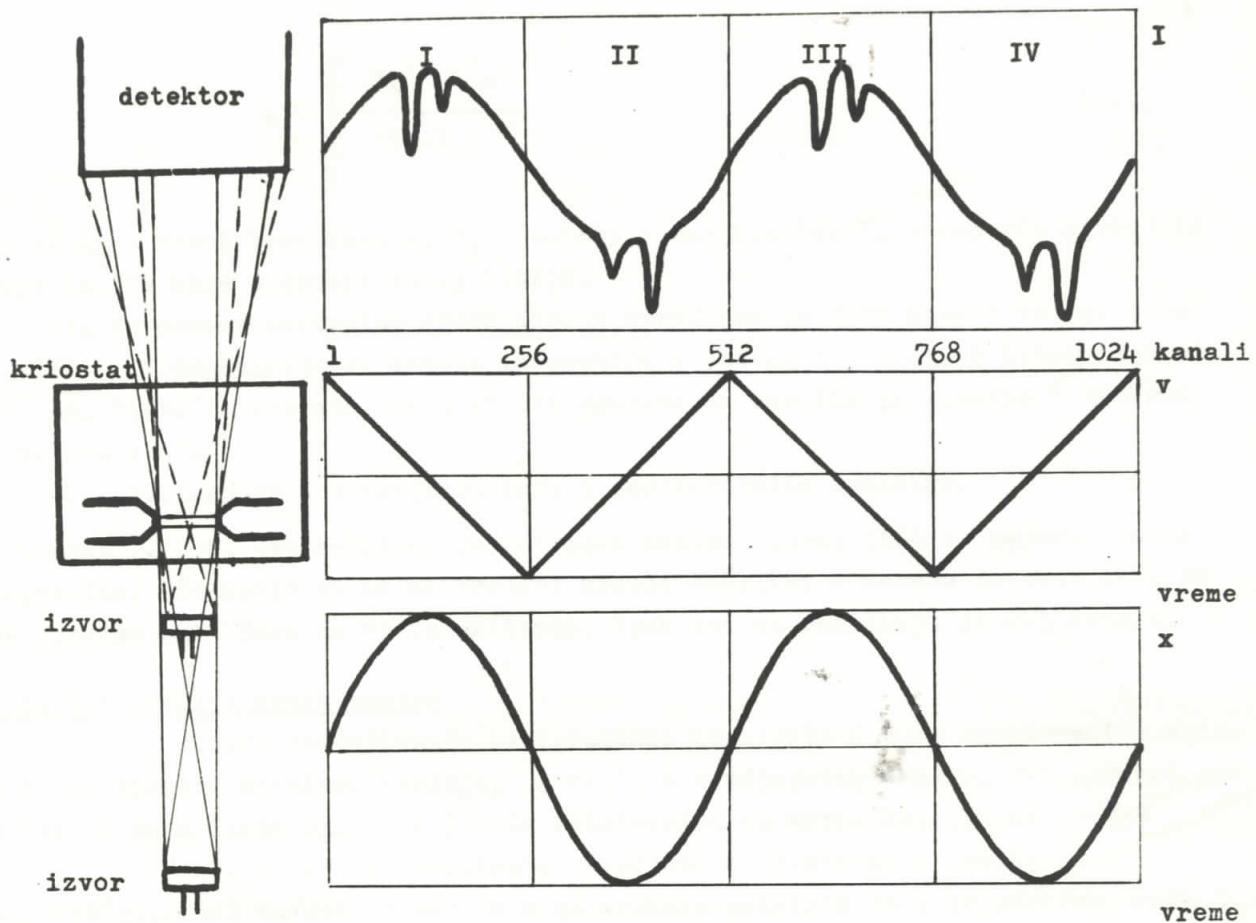
4. 3. Uslovi snimanja

Pošto je postojala mogućnost da se u spektrima pojavi magnetno hiperfino cepanje od $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, gde je razlika najudaljenijih komponenata 16,70 mm/sec [39], maksimalna brzina izvora postavljena je na $v_{\max} = \pm 10 \text{ mm/sec}$ u trouglastom modu, tako da izvor u jednom ciklusu dva puta prolazi kroz istu vrednost brzine jednom se udaljujući, a jednom približavajući se apsorberu. Kako je spektrometar ispravno funkcionsao samo ako je zadat broj intervala brzine bio 256 za ceo brzinski dijapazon, a višekanalni analizator radi sa minimalno 1024 kanala, morala su se snimati dva ciklusa sa po dva spektra.

Da bi se skratilo vreme snimanja, geometrija izvor-apsorber-detektor postavljena je tako da u detektor padaju praktično svi γ -kvanti koji prodju kroz apsorber pri minimalnom rastojanju izvor-kriostat (prostorni ugao sa konusom $\approx 20^\circ$). Time je narušen uslov kolimacije γ -zraka i dolazi do znatnog uticaja varijacije prostornog ugla zbog promenljivog rastojanja izvor-detektor. Ovaj se uticaj može lako shvatiti sa slike 30. gde je predstavljen i izgled serije (imaginarnih) spektara koja odgovara jednom ciklusu višekanalnog analizatora.

Vreme snimanja bilo je oko 20 h za jedan uzorak.

Stabilnost temperature uzorka u kriostatu u toku 20 h bila je bolja od $\pm 0,5^\circ\text{K}$.



sl.30.

4.4. Obrada podataka

Ovako snimljeni spektri zahtevaju čitav niz korekcija. Nekolinearnost snopa γ -zraka može dovesti do proširenja linija i male promene u vrednosti izomernog pomeranja [40], ali su one ovde zanemarene. Varijacija prostornog ugla dovodi do krivljenja spektara kako je to pokazano na sl.30. pri čemu kod približavanja izvora nastaje (naviše) konveksan, a kod udaljavanja konkavan spektar. Osim toga, istovremeno snimanje 4 spektra "razbacuje" podatke u četvorostruki broj kanala, pa je vreme za postizanje dovoljnò malih statističkih fluktuacija 4 puta duže, nego da podaci idu u jedan spektar. Sabiranje sva četiri spektra omogućuje dakle i korekciju varijacije prostornog ugla i skraćivanje snimanja na 1/4.

Teorijski, i-tom kanalu (spektar I) odgovaraju 513-i -ti (II), 512+i -ti (III) i 1024-i -ti (IV) kanal, ali u praksi kalibracione konstante jenake su samo za I i III, odnosno II i IV spektar, tako da gornji odnos ne važi. Zbog toga, sabiranje spektara vršeno je po sledećem programu:

-1. odredjeni su položaji centroida \bar{k} linija u svim spektrima, do na 0,1 kanal po formuli:

$$\bar{k} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i (I_i - I_\infty)}{\sum_{i=1}^n (I_i - I_\infty)} \quad \dots \quad (44),$$

gde je k_i - redni broj kanala, I_i - odbroj u tom kanalu, I_∞ - najveći odbroj iz grupe kanala koja odgovara dатој линији.

-2. Na osnovu centroide svake линије одредјено је који канали из спектара II, III и IV одговарају 1. каналу из спектра I (па на тај начин и i-том каналу).

-3. Узета је средња вредност тих бројева за све линије спектра и заокруже-на на цео број.

-4. Извршено је сабирање оdbroja у одговарајућим каналима.

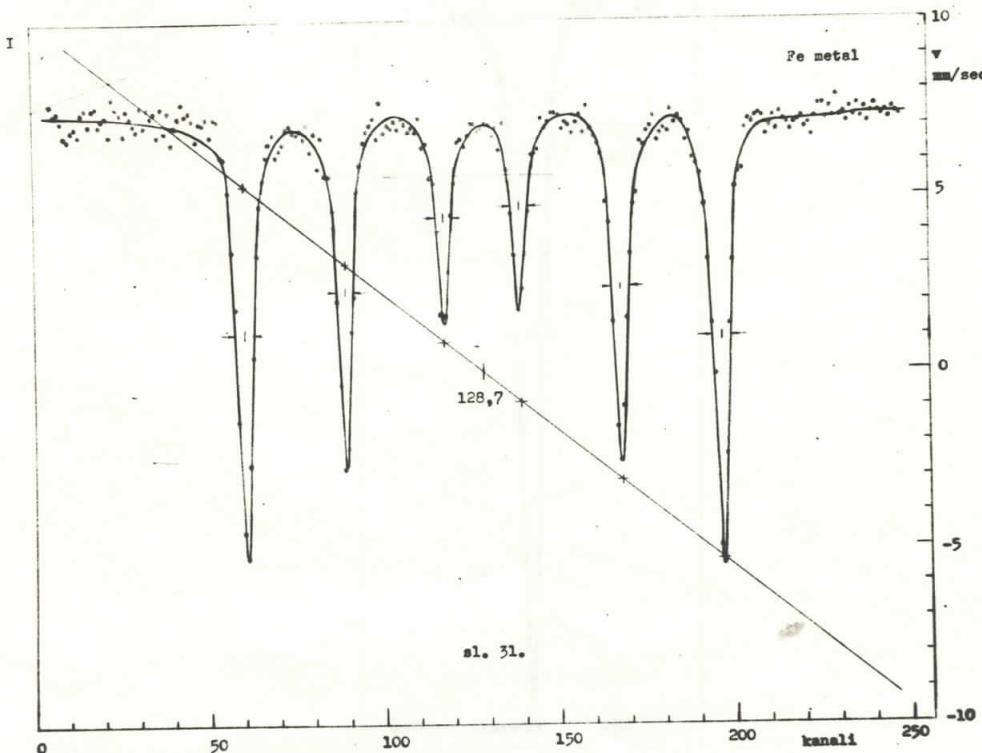
За кораке 1. и 4. употребљена је рачунска машина Monroe 1666 са одговарајућим програмима. Очекивало би се да бројеви канала добијени у кораку 3. буду исти за све спектре снимљене са истим условима. Ипак они се разликују за 2-3 канала.

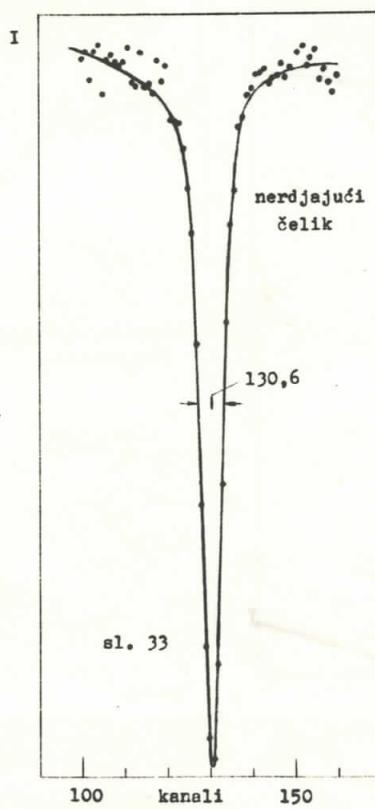
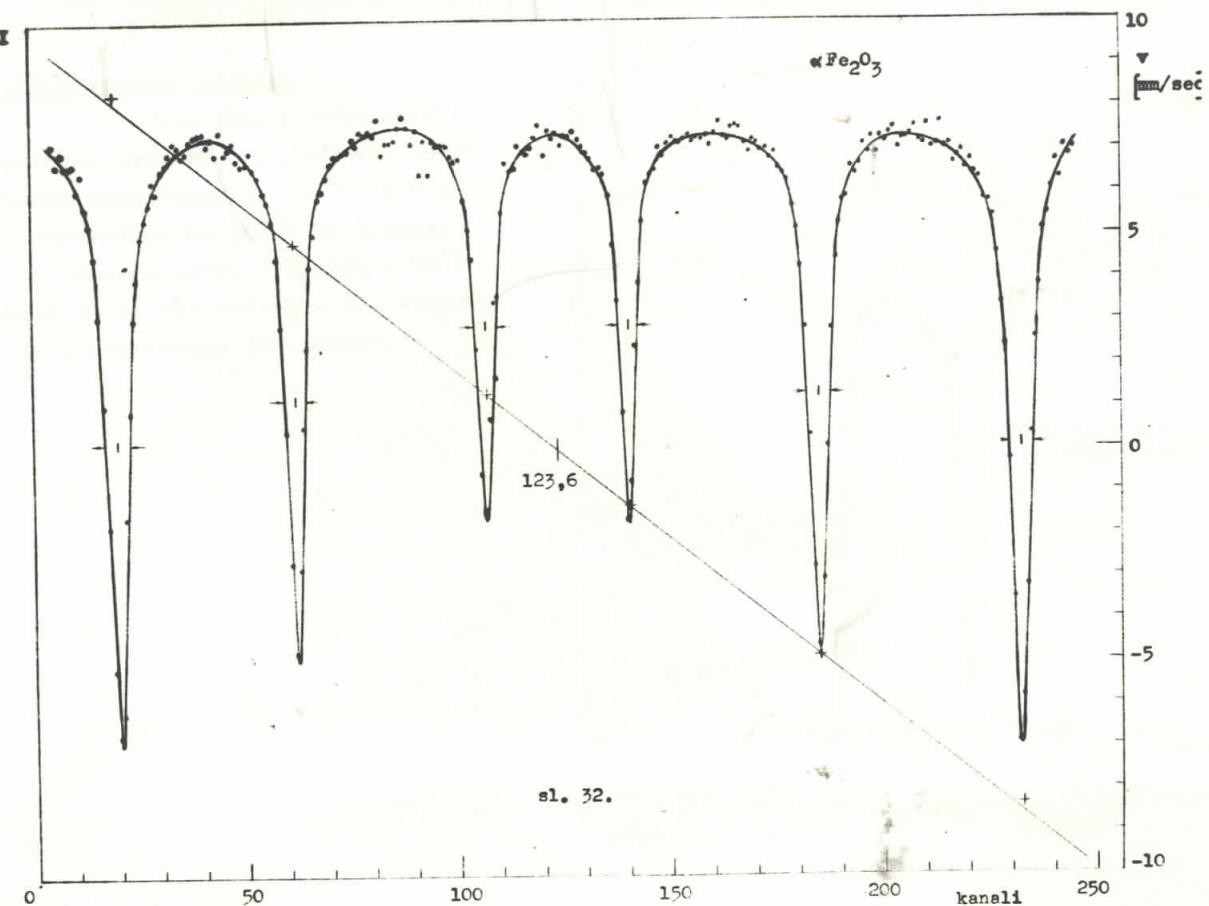
4. 5. Kalibracija spektrometra

Radi одредјivanja kalibracione konstante и нуле спектрометра сним-
ljeni су спекtri metalnog gvožđa, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i nerdjajućeg čelika. Оvi спektri при-
казани су на slikama 31, 32 i 33. За kalibraciju su korišćeni podaci iz [39].

Kalibraciona konstanta одредјена је графички и износи
 $K=0,0784(\pm 0,0002)$ mm/sec по каналу и из спектра metalnog Fe i из спектра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

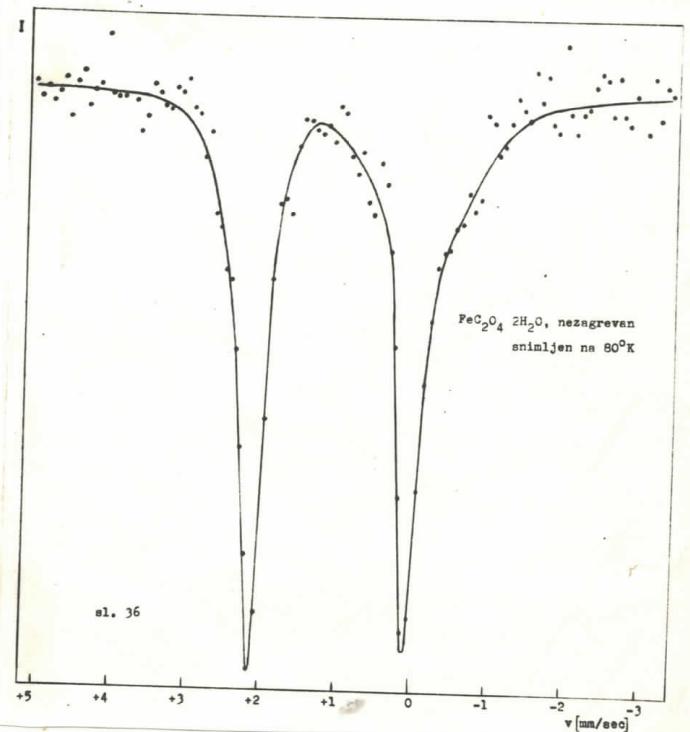
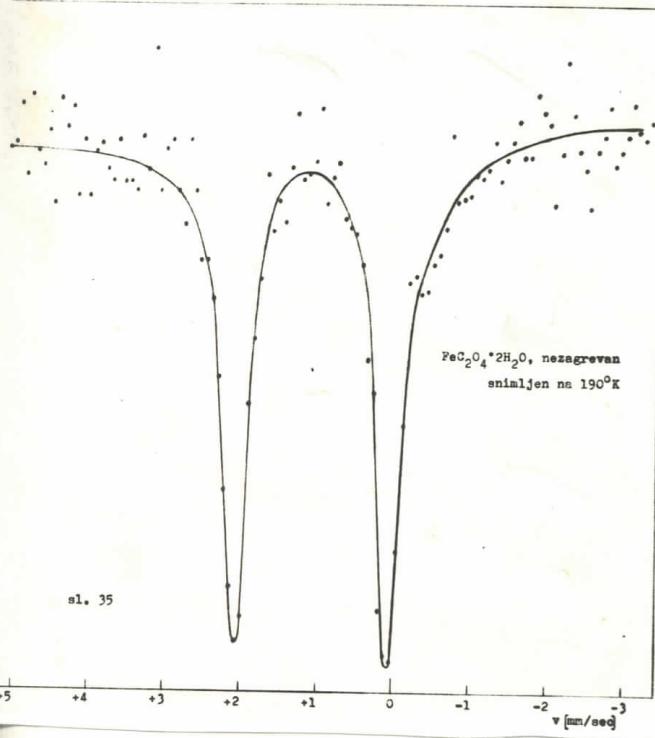
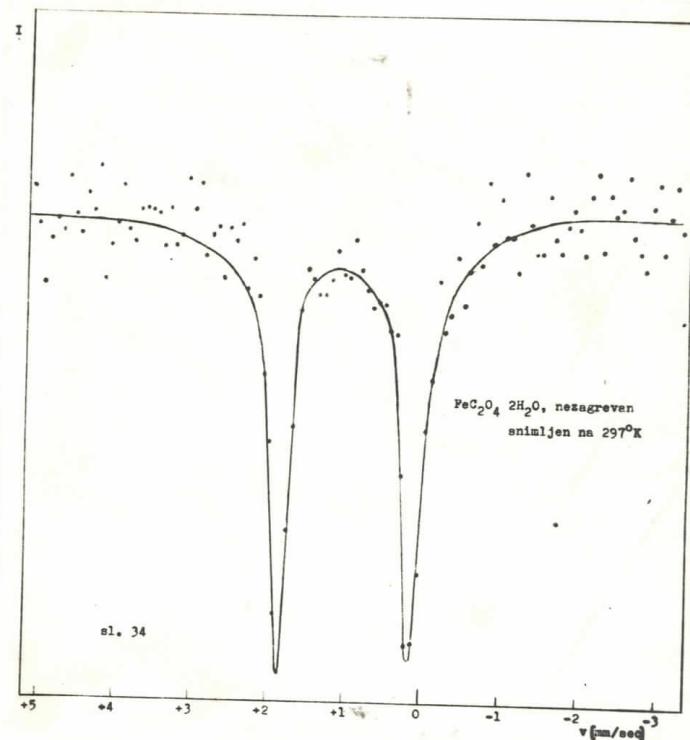
Nula спектрометра одредјена помоћу metalnog Fe је на 126,3 каналу,
помоћу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на 125,9, а помоћу nerdjajućег čelika на 126,9 каналу. Узето је да
је нула спектрометра на 126,5 каналу.

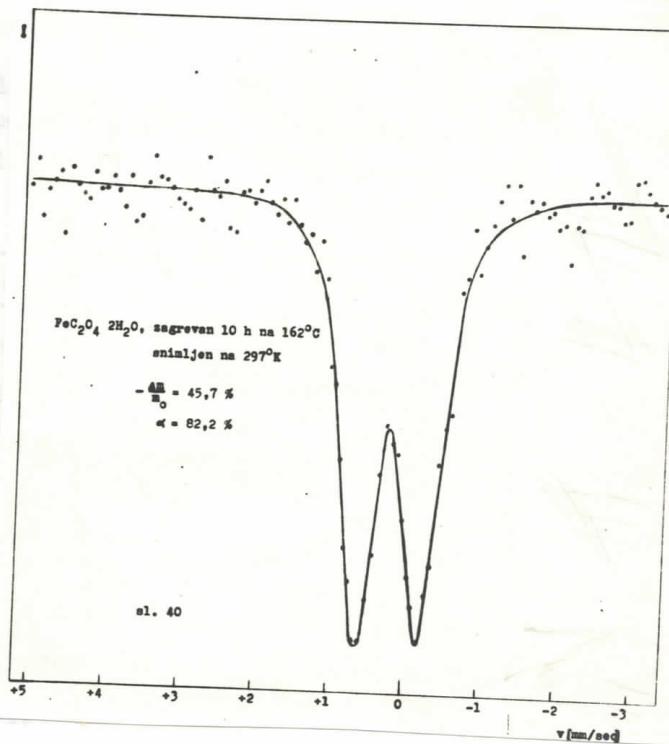
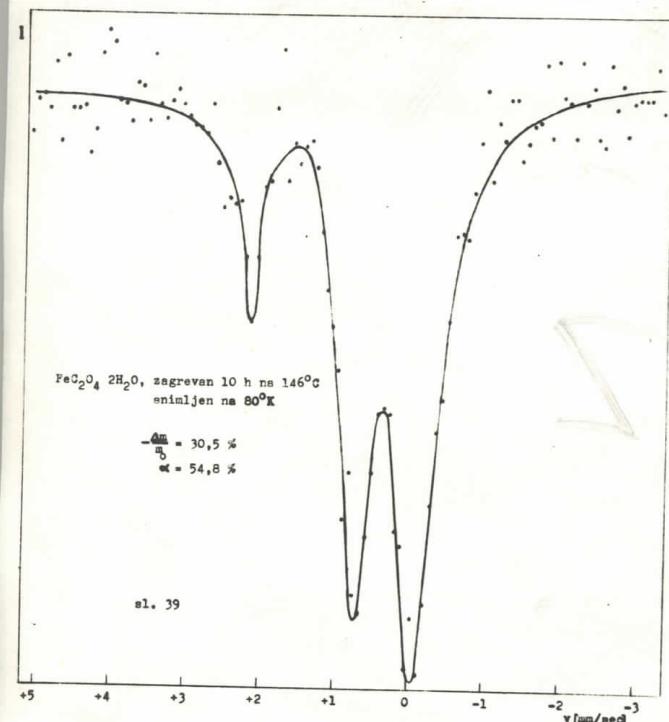
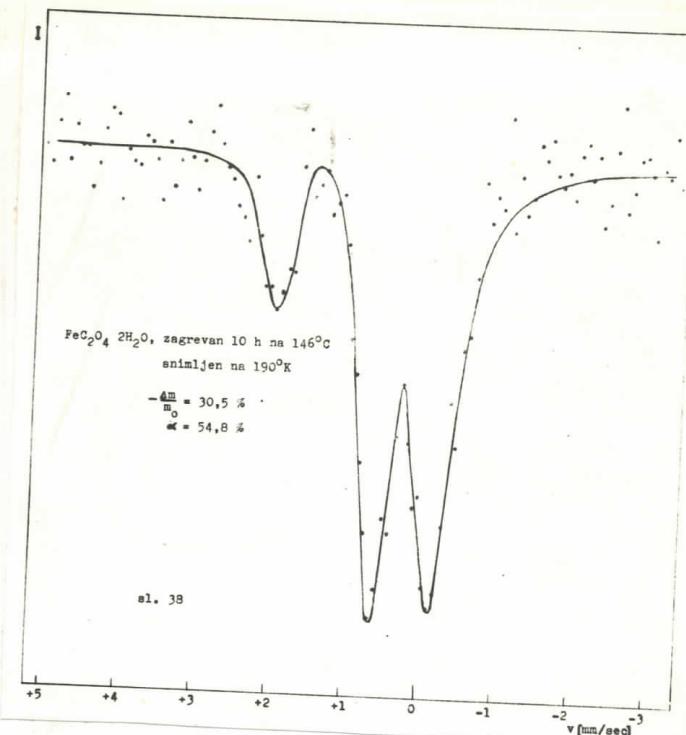
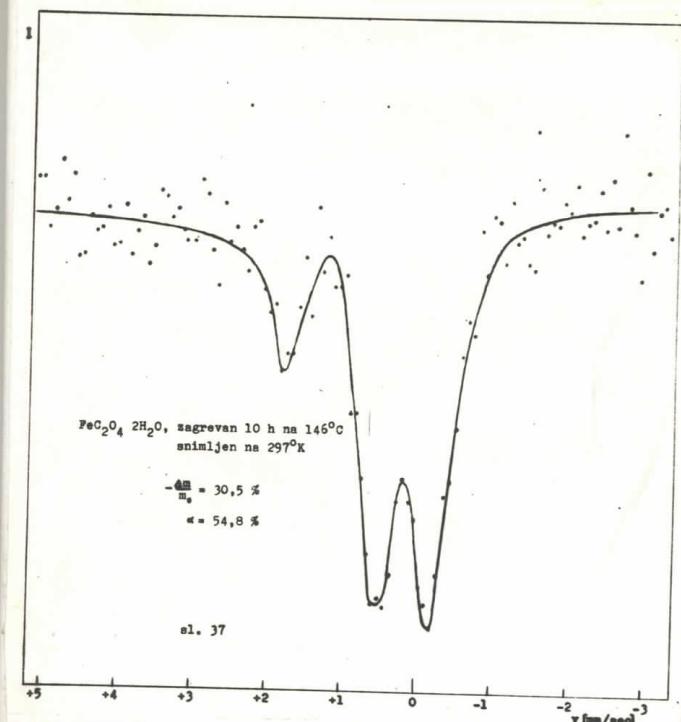




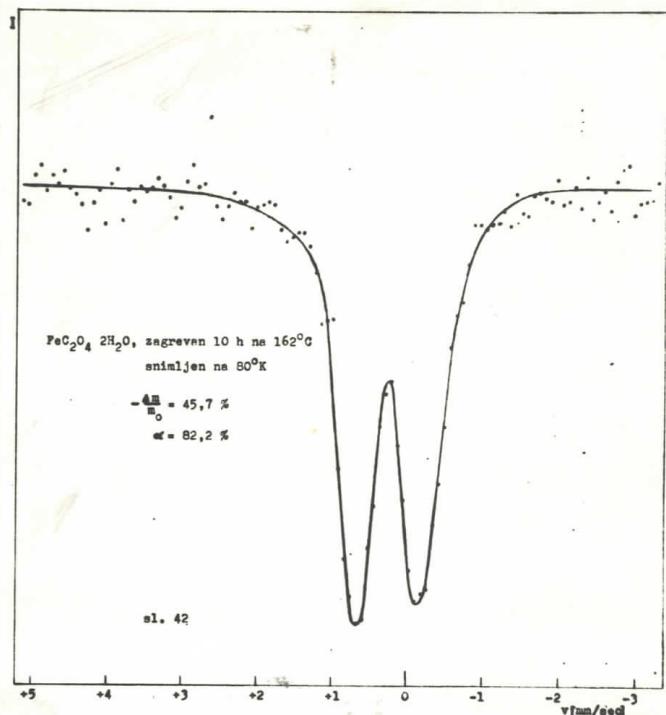
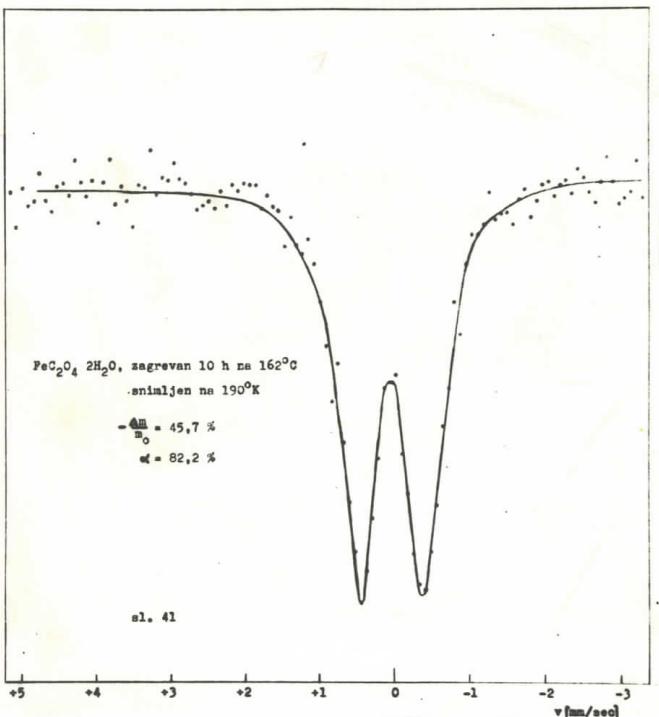
4. 6. Mössbauerovi spektri

Obradjeni i kalibrirani Mössbauerovi spektri nezagrevanog uzorka, uzorka zagrevanog na 146°C 10 h i uzorka zagrevanog na 162°C 10 h, snimljeni na temperaturama 297 , 190 i 80°K prikazani su na slikama 34 - 42. Intenzitet je u relativnim jedinicama.





Izdvajanje su provodjeno kroz 20,5 kanala. Između pozicija drugih vektora nema u-
tek dosta u odnosu na centar Fe³⁺, pa se ne može dobiti prepoznatljiva pozicija početka.



4. 7. Parametri Mössbauerovih spektara

Vrednosti izomernog pomeranja (u odnosu na centar spektra metalnog $\text{Fe } 297^\circ\text{K}$) i kvadrupolnih cepanja odredjenih iz Mössbauerovih spektara date su u tablici 1:

drugi autori:

uzorak	temp. snimanja	δ [mm/sec]	ΔE [mm/sec]	δ [mm/sec]	ΔE [mm/sec]
nezagrevan	297°K	$1,17 \pm 0,04$	$1,73 \pm 0,04$	$1,18 \pm 0,02$ [43] $1,203 \pm 0,013$ [33] $1,18 \pm 0,03$ [21]	$1,80 \pm 0,10$ [43] $1,76 \pm 0,03$ [21]
	190°K	$1,27 \pm 0,04$	$2,03 \pm 0,04$	$1,268 \pm 0,013$ [33] (za 166°K)	$1,942 \pm 0,01$ [33] (za 166°K)
	80°K	$1,29 \pm 0,04$	$2,12 \pm 0,04$	-	$2,13 \pm 0,1$ [43] (liq N_2)
$\Delta\frac{\text{m}}{\text{m}} = 45,7\%$ $\alpha = 82,2\%$	297°K	$0,39 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,04$	normalan $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0,360 \pm 0,003$ [39]
	190°K	$0,41 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,04$	$\text{zrno} \approx 50 \text{ \AA}$	$0,32 \pm 0,02$ [26]
	80°K	$0,41 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,04$	$\text{zrno} \approx 135 \text{ \AA}$	$0,322 \pm 0,004$ [26]

tabl.1.

Odstupanja su procenjena kao $\pm 0,5$ kanala. Izomerna pomeranja drugih autora nisu uvek data u odnosu na centar Fe , pa su na tu vrednost preračunata pomoću podataka iz [39].

4. 8. Interpretacija rezultata Mössbauerove analize

Za jedinjenja dvovalentnog gvožđa vrednosti izomernog pomeranja kreću se u granicama +1,1 do + 1,4 mm/sec (u odnosu na centar Fe) [29,31,33] i rastu pri snižavanju temperature. Vrednosti kvadrupolnog cepanja su od 2 - 3,5 mm/sec i rastu pri snižavanju temperature do 80°K [44,45]. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je tipičan predstavnik. Razlika u veličini komponenata kvadrupolnog dubleta koja se vidi na spektima na slikama 34 - 36 je mala i leži u granicama statističkih fluktuacija. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je paramagnetik i do pojave magnetnog hiperfinog cepanja dolazi tek na oko 4°K [43,46].

Za jedinjenja trovalentnog gvožđa vrednosti izomernog pomeranja su u granicama +0,30 - +0,45 mm/sec [29,31,33] i rastu sa snižavanjem temperature. (O temperaturnom ponašanju izomernog pomeranja konkretno $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ u dostupnoj literaturi nema podataka). Vrednosti kvadrupolnog cepanja trovalentnog gvožđa su male (0 - 0,60 mm/sec) i praktično nezavisne od temperature.

Kako je pokazano u teorijskom uvodu, zrna $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 < 150 \text{ \AA}$ pokazuju pojavu superparamagnetizma, tako da na sobnoj temperaturi hiperfina magnetna interakcija u spektru Mössbauera nestaje i preostaje samo kvadrupolni dublet. Na osnovu toga, u radovima [47,48] poredjenjem sa rezultatima radova [26,27,35,36] predpostavljen je da kvadrupolni dublet u spektru dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ treba pripisati ultra finim zrnima $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 < 100 \text{ \AA}$. Dalju potvrdu te predpostavke daje, konstatovana u ovom radu, činjenica da vrednost kvadrupolnog cepanja u spektru dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne zavisi od temperature. Bilo bi poželjno imati podatke o temperaturnom ponašanju izomernog pomeranja kod $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, jer je ovde konstatovano da se ono praktično ne menja sa temperaturom. Spektri na slikama 37 - 39 mogu se tumačiti kao superpozicija spektra nedekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i spektra ultra finih zrna $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, pri čemu je desna komponenta kvadrupolnog dubleta $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokrivena pikovima dubleta $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Odsustvo bilo kakvih tragova magnetne hiperfine interakcije i posred hladjenja apsorbera na 80°K ukazuje na to da dimenzije zrna $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ moraju biti još manje nego što je predpostavljen u [47,48]. Na osnovu formule (42) grubo se može proceniti da je gornja granica veličine zrna oko 30 Å.

5. SNIMANJE UZORAKA POMOĆU ELEKTRONSKOG MIKROSKOPA

Kao dopunsko ispitivanje, uzorci dekomponovanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ snimljeni su pomoću elektronskog mikroskopa.

5. 1. Priprema uzorka i uslovi snimanja

Upotrebljen je elektronski mikroskop EM 300, Philips. Snimljeni su isti oni uzorci koji su analizirani Mössbauerovom metodom. Uzorci su pripremljeni tako što je napravljena suspenzija (za nezagrevani uzorak u vodi, dekomponovani uzorci u absolutnom alkoholu) i mala kap suspenzije nanesena na podlogu koja se

sastoji od fine bakarne mrežice preko koje je napet kolodijumski film.

Napon snimanja iznosio je 80 KV a direktno povećanje oko 250000 x. Snimci su još fotografски povećani tako da je ukupno povećanje oko 380000 x. Obzirom na termičku osetljivost preparata, svetlosna jačina je morala biti mala, a to uslovljava duge ekspozicije (4 sec) i zbog nestabilnosti napona blago neoštare snimke. Zbog toga je fotografsko povećanje malo.

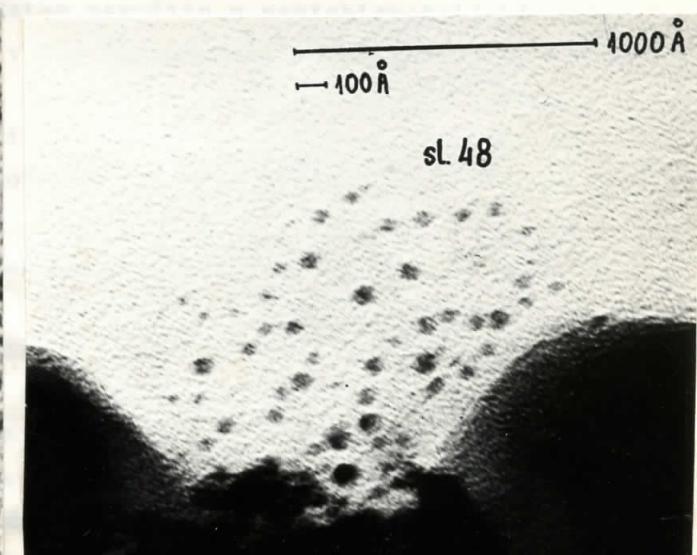
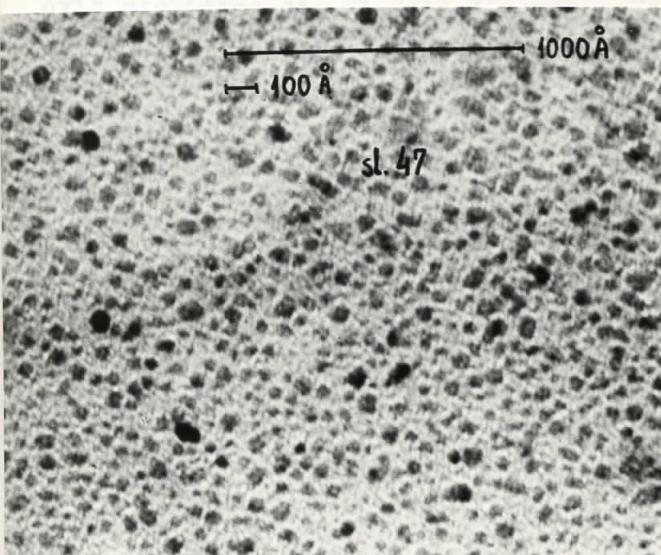
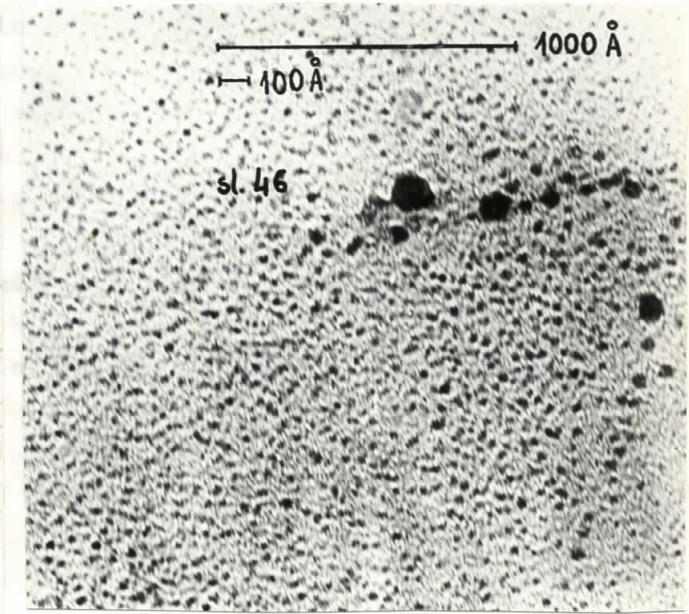
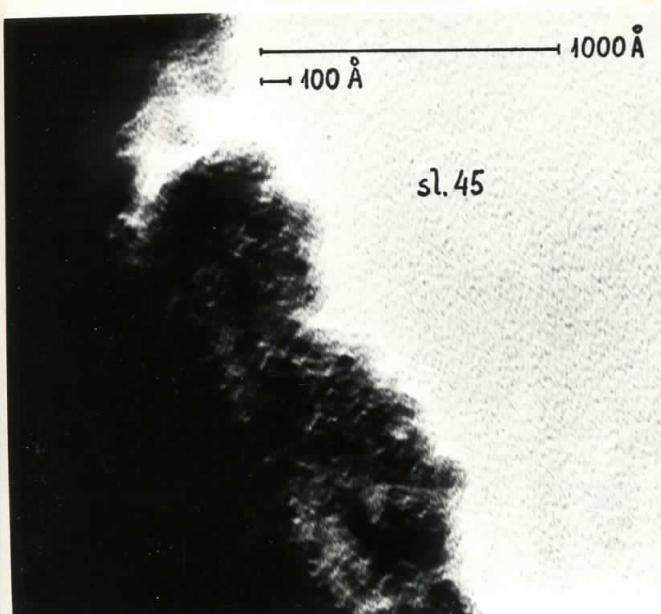
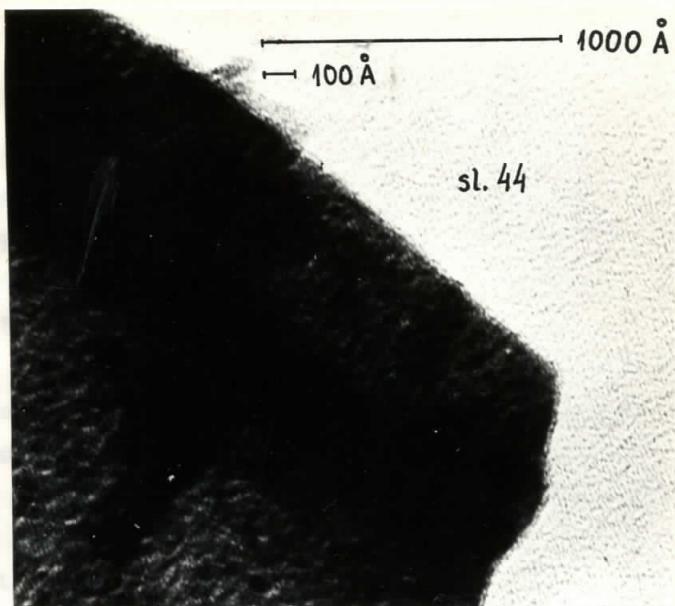
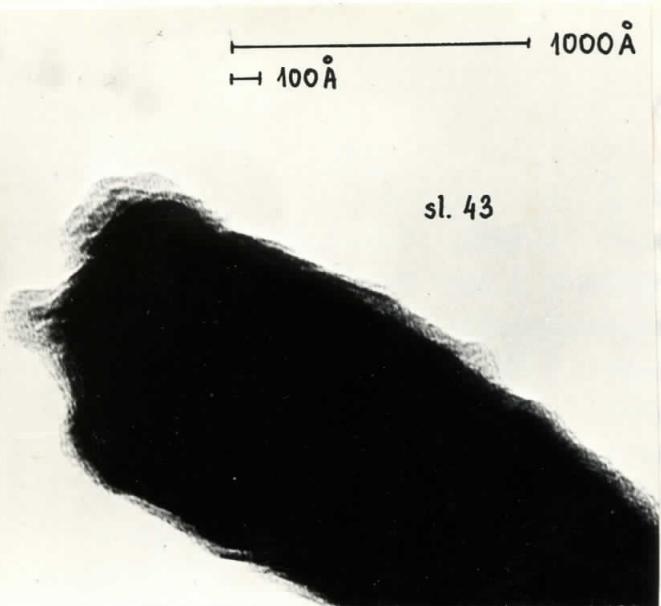
5. 2. Snimci

Na slikama 43 i 44 su snimci uzoraka nezagrevanog $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na slikama 45 i 46 su snimci uzorka zagrevanog 10 h na 146°C , a na slikama 47 i 48 uzorka zagrevanog 10 h na 162°C .

5. 3. Interpretacija snimaka

Na slici 43 je veoma mali kristal $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Veći kristali zbog težine propadaju kroz film). Njegova okolina je potpuno čista, a ivice su mu, zbog male debljine "providne" za elektrone. Približno paralelne pruge koje se tamo vide ukazuju na uredjenost. Na slici 44 je fragment kristala istog uzorka koji se, pogodjen elektronskim snopom velikog intenziteta, rasprsnuo na komadiće. Na taj način simulirana je termalna dekompozicija. Okolina je prekrivena fonom sitnih zrnaca reda veličine 10 \AA koji bi se mogao pripisati produktu dekompozicije, a sam fragment pokazuje sasvim uredjenu strukturu. Površina kristala na slici 45 je sasvim "rascvetana" a okolina prekrivena fonom sitnih zrnaca. Na slici 46 vidi se raspada jednog kristala sa postepenim usitnjavanjem čestica sve do fona. Slična situacija je na slici 47 koja je tipična za ovaj uzorak (10 h na 162°C), dok su očuvani kristali sasvim retki i izgledaju više kao nanos sitnih čestica, nego kao uredjena struktura.

Direktno posmatranje fluorescentnog ekrana pomoću lupe omogućava dodatno povećanje, a kako nestabilnost slike ne smeta mnogo pri tome, mogu se u vidnom polju razdvojiti zrnca koja se na snimcima vide kao naborana podloga. Ipak njihov oblik ne može se videti jer su im ivice difuzne.



D. Z A K L J U Č A K

Rezultati termalnih i röntgenskih metoda analize kvalitativno su indicirali da se produkt termalne dekompozicije $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ izdvaja u obliku veoma finih zrna. Mössbauerovi spekttri snimljeni na sobnoj temperaturi su ga identifikovali kao $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ u superparamagnetskom stanju i pokazali da je centralna hemijska promena oksidacija fero jona u feri jon. Ponašanje parametara Mössbauer-ovih spektara snimljenih na niskim temperaturama potvrdilo je ovu predpostavku, ali odsustvo magnetne hiperfine interakcije na 80°K pokazalo je da je zrno još sitnije nego što se očekivalo. Polazeći od opštih osobina superparamagnetskih čestica procenjeno je da dimenzije čestica moraju biti manje od grubo 30 \AA . Potvrdu toga dali su snimci uzoraka pomoću elektronskog mikroskopa, na osnovu kojih je procenjen red veličine čestica na 10 \AA .

Postoji dobro slaganje rezultata ovog rada sa rezultatima drugih autora. Tako, krive termalne analize gotovo su istovetne sa npr. onima u radu [20] ili [19]. Postoji razlika izmedju difrakcionih spektara nezagrevanog uzorka dobijenog u ovom radu i u radu [6] i ona se verovatno može pripisati različitom postupku preparata. Parametri Mössbauerovih spektara pokazuju vrlo dobro slaganje sa podacima u literaturi i pored male rezolucije (svega 110 kanala efektivno), što ukazuje i na valjanost postupka obrade podataka. Osim u radu [47] (čiji je nastavak ovaj rad) u dostupnoj literaturi (zaključno sa 1969. god.) ne postoji mössbauerски dokumentovana interpretacija termalne dekompozicije $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u vazduhu (dok za inertne atmosfere postoji [21]). Ipak, analogno je tumačena dekompozicija $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u radu [49].

Ovaj rad mogao bi da posluži kao elementarna osnova za dalja istraživanja (imajući na umu Mössbauerov metod uz pomoćna termalna i röntgenska ispitivanja), kao npr.:

- paralelno praćenje kvantitativnih podataka (rezultata TGA, hemijske analize, procenta uredjenosti na osnovu difrakcije X-zraka i odnosa $n_{\text{Fe}^{3+}}/n_{\text{Fe}^{2+}}$ iz Mössbauer-ovih spektara) što bi dalo dragocene podatke naročito o nestehiometrijskim stanjima,
- izlaganje produkta dekompozicije višoj temperaturi omogućilo bi verovatno da se dobije krupnije zrno (sinterovanje) i konstatuje magnetno cepanje u Mössbauerovom spektru. Osim toga mogao bi da se istraži do sada neobjašnjen proces koji nastaje u mase [14])
- interesantno bi bilo proveriti kako zavisi brzina dekompozicije od veličine kristala uzorka
- pravljenje anhidrovanog FeC_2O_4 u inertnoj atmosferi omogućilo bi da se prave interesantni podaci drugih autora o njegovoj dekompoziciji u inertnoj atmosferi, i s druge strane, da se njegovom dekompozicijom u vazduhu dobiju podaci interesantni za komparaciju sa dosadašnjim radovima.
- pokušati da se superparamagnetske čestice sličnih osobina dobiju i drugim putem (silika-gel, npr.) i da se eventualno nadje neki metod utvrđivanja njihovih dimenzija pomoću Mössbauerovog efekta.

E. LITERATURA

1. Ch. Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, 1970.
2. Chemistry of the Solid State, ed. W. E. Garner, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.
3. S. Carić, Č. Loboda: Rentgenostruktурно praćenje parcijalne neuredjenosti kristala kod nekih organskih soli, Zbornik radova prirodnno-matematičkog fakulteta, Novi Sad, 1971.
4. L. Landau, E. Lifšic: Statistička fizika, Naučna knjiga, Beograd, 1960.
5. S. Carić: Neizotermno procesi parcijalne dekompozicije kao mogućnost stvaranja vakancija u kristalu - slučaj termičke dekompozicije organskih soli Fe, Co, Ni, Godišnjak filozofskog fakulteta u Novom Sadu, knjiga XI/2, Novi Sad, 1968.
6. S. Carić: Doktorska disertacija, Beograd, 1963.
7. J. Eggert, L. Hock, G. M. Schwab: Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1964.
8. F. Lihl: Acta Phys. Austriaca 4 (1951) 360
9. J. Robin, J. Bénard: Compt. Rend. 232 (1951) 1830
10. R. A. Угай: Журналъ общей хим. 24 (1954) 1315.
11. J. Robin: Bull. Soc. Chim. Fr. (1953) 1078
12. A. Boullé, J. L. Doremieux: Compt. Rend. 248 (1959) 2211
13. J. L. Doremieux, A. Boullé: Compt. Rend. 250 (1960) 3184
14. D. Dollimore, D. Nicholson: J. Chem. Soc. (1962) 960
15. D. Dollimore, D. L. Griffiths, D. Nicholson: J. Chem. Soc. (1963) 2617
16. R. A. Brown, S. C. Bevan: J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 387
17. D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore: J. Chem. Soc. A (1967) 451
18. E. D. Macklen: J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1229
19. G. C. Nicholson: J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1599
20. E. D. Macklen: J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 2689
21. M. J. Halsey, A. M. Prichard: J. Chem. Soc. A (1968) 2878
22. D. Dollimore, D. L. Griffiths: J. Thermal Anal. 2 (1970) 229
23. N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster: The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs, MacMillan Co Ltd. London, 1960.
24. С. В. Вонсовский: Магнетизм, Наука, Москва 1971.
25. F. J. Morin: Phys. Rev. 78 (1950) 819
26. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist: Phys. Rev. 142-2 (1966) 327
27. T. Nakamura, S. Shimizu: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 42 (1964) 299
28. C. P. Bean, J. D. Livingston: J. Appl. Phys. 30 S (1950) 120 S
29. В. С. Шпинель: Резонанс гамма-лучей в кристаллах, Наука, Москва 1969.
30. Г. Фрауенфельдер: Эффект Мессбауера, Атомиздат, Москва 1964.
31. Химические применения мессбауэровской спектроскопии, ed. В. И. Гольданский, R. H. Herber, Мир, Москва 1970.

32. V. I. Goldansky: At. Energy Rev. 1.4. (1963) 3
33. F. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth: Angew. Chem. 75 (1963) 461
34. M. Blume: Phys. Rev. Letters 14 (1965) 96
35. G. Constatbaris, R. H. Lindquist, W. Kündig: Appl. Phys. Letters 7 (1965) 59
36. T. Nakamura, T. Shinjo, Y. Endoh, N. Yamamoto, M. Shiga, Y. Nakamura: Phys. Letters 12-3 (1964) 178
37. V. N. Njegovan, M. Mirnik, M. B. Ćelap: Kvalitativna naliza, Naučna knjiga, Beograd, 1961.
38. W. Wm. Wenlandt: Thermal Methods of Analysis, Interscience Publishers, New York, 1964.
39. A. H. Muir jr., K. J. Ando, H. M. Coogan: Mössbauer Effect Data Index 1958-1965, Interscience Publishers, New York, 1966.
40. J. J. Spijkerman, F. C. Ruegg, J. R. De Voe: Mössbauer Effect Metodology, ed I. J. Gruverman, 1 (1964) 115
41. T. Rabakezi: Diplomski rad, PMF Novi Sad, 1970.
42. Prospekti firme Elscint, Haifa
43. K. Ono, A. Ito: J. Phys. Soc. Jap. 19 (1964) 787
44. S. De Benedetti, G. Lang, R. Ingalls: Phys. Rev. Letters 6 (1961) 60
45. R. Ingalls: Phys. Rev. 133 A (1964) 787
46. F. de Barros, P. Zory, L. E. Campbell: Phys. Letters 7 (1963) 135
47. S. L. Carić, L. G. Marinkov: Primena metode Mössbauera na izučavanje parcijalno dekomponovanog fero oksalata, Zavod za fiziku i matematiku, Novi Sad, 1972.
48. M. Avramov: Diplomski rad, PMF, Novi Sad, 1972.
49. P. K. Gallagher, C. R. Kurkjian: Inorg. Chem. 5 (1966) 214

