

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	13 СЕП 2000
ОРГАНИЗ ЈЕД.	БРОЈ
0603	61/10

Milica Vučinić

FIZIČKE KARAKTERISTIKE I STRUKTURA  
ČVRSTIH RASTVORA  
 $(Al_{1-x}Fe_x)$  NITRATA NONAHIDRATA

magistarska teza

Novi Sad 2000.

*Ovim putem želim da se zahvalim:*

*dr Agneš Kapor redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći tokom izrade ovog rada na strpljenju i razumevanju svih mojih nedoumica,*

*dr Miodragu Mitiću naučnom saradniku INN Vinča na pomoći u merenju i obradi rezultata magnetnih merenja,*

*dr Dragoslavu Petroviću redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, rukovodiocu poslediplomskih studija, na korisnim sugestijama,*

*dr Darku Kaporu redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na korisnim sugestijama i na brdu literature,*

*dr Nini Furmanovoj sa Instituta za kristalografiјu Ruske Akademije Nauka i dr Andreju Szytuli sa Univerziteta u Krakovu, koji su mi omogućili da izvesna merenja obavim u njihovim laboratorijama,*

*mr Srđanu Rakiću asistentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na moralnoj podršci,*

*kao i svima ostalima koji su mi na bilo koji način pomogli tokom izrade magistarske teze.*

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. O ČVRSTIM RASTVORIMA .....	3
1.1. Polimorfizam .....	3
1.2. Izotipija, homeotipija i heterotipija .....	4
1.3. Izomorfizam .....	4
1.4. Čvrsti rastvori .....	5
1.5. Faktori koji uslovjavaju izomorfnu zamenu atoma .....	8
1.6. Fazni dijagrami čvrstih rastvora .....	9
1.7. Slobodna energija čvrstih rastvora .....	13
1.8. Osnove kvantitativne energetske teorije izomorfizma .....	16
2. SINTEZA I OSNOVNE FIZIČKE KARAKTERISTIKE ČVRSTIH RASTVORA ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	18
2.1. Sinteza .....	18
2.2. Gustina čvrstih rastvora ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	18
2.3. Termička ispitivanja čvrstih rastvora ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	21
3. RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA ČVRSTIH RASTVORA ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	27
3.1. Difrakcija na monokristalu .....	27
3.2. Difrakcija na čvrstih rastvorima .....	29
3.3. Rezultati rendgenostrukturne analiza čvrstih rastvora ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	38
4. MAGNETNE OSOBINE ČVRSTIH RASTVORA ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	51
4.1. Magnetizam prelaznih metala .....	51
4.2. Zeeman-ov efekat prvog i drugog reda .....	54
4.3. Susceptibilnost paramagnetika .....	55
4.4. Curie-Weiss-ov zakon za razređene magnetne sisteme .....	58
4.5. Magnetne osobine koordiniranih jona .....	59
4.6. Magnetne karakteristike kompleksnih jedinjenja koja sadrže jone $\text{Fe}^{3+}$ .....	62
4.7. Merenje magnetne susceptibilnosti čvrstih rastvora ( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{(H}_2\text{O)}_6\text{(NO}_3\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	65
5. ZAKLJUČAK .....	78
LITERATURA .....	81

## UVOD

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja nekih fizičkih osobina, strukture i magnetnih svojstava čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Rad predstavlja deo višegodišnjeg sistematskog ispitivanja dvokomponentnih čvrstih rastvora nastalih mešanjem komponenti  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u različitim masenim i molarnim odnosima. Osnovni cilj ovih ispitivanja je težnja za uspostavljanjem veze između fizičkih osobina i strukture posmatranih čvrstih rastvora. Na ovaj način ispitane su principijelne mogućnosti primene pomenutih dvokomponentnih čvrstih rastvora u tehnici, mada ovo polje ostaje otvoreno za dalja konkretna ispitivanja.

- Na početku prve glave uvedeni su pojmovi kao polomorfizam, izomorfizam koji istorijski i smisalo prethode pojmu čvrstih rastvora. U okviru prve glave date su osnovne karakteristike čvrstih rastvora generalno i po pojedinim podgrupama. Razmatrani su faktori koji utiču na izomorfnu zamenu atoma (jona) tj. faktori koji omogućavaju ili onemogućavaju formiranje čvrstih rastvora, u tom smislu posebno je razmatrana slobodna energija čvrstih rastvora.
- U okviru druge glave dati su podaci relevantni za sintezu ispitivanih čvrstih rastvora kao i rezultati merenja gustine i termičkih karakteristika ispitivanih materijala. Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem tačaka topljenja izvršeno je određivanje klase kojoj pripadaju čvrsti rastvori  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- Na početku treće glave definisani su pojmovi uređenosti na blizinu i na daljinu kod čvrstih rastvora i date su osnovne postavke difrakcije X-zraka na čvrstim rastvorima. Rezultati strukturnih izraživanja, koji su od velike važnosti za tumačenje fizičkih osobina ispitivanih čvrstih rastvora, dati su u okviru ove glave.
- Magnetne osobine ispitivanih čvrstih rastvora prikazane su u okviru četvrte glave. Date su teorijske osnove magnetizma slobodnih jona (atoma) prelaznih metala i jona u kristalnom polju sa posebnim osvrtom na slučaj jona  $\text{Fe}^{3+}$  u oktaedarskom okruženju. Prikazani su rezultati merenja temperaturske zavisnosti magnetne susceptibilnosti ispitivanih čvrstih rastvora, napravljena je i paralela između strukture i magnetnih osobina ispitivanih materijala.

Način obrade i prikazavanja rezultata je u skladu sa najnovijom preporukom Međunarodne Unije za Čistu i Primenjenu Fiziku (International Union of Pure and Applied Physics – SUNAMCO Commission) kao i sa preporukom Američkog Nacionalnog Instituta za Standarde i Tehnologiju ( United States Department of Commerce – National Institute of Standards and Technology).

# 1. O ČVRSTIM RASTVORIMA

Ispitivani uzorci spadaju u grupu čvrstih rastvora, stoga će u okviru ove glave biti date osnovne karakteristike ovih materijala. Pojam čvrstih rastvora ne može se uvesti a da se prethodno ne uvedu pojmovi kao polimorfizam i izomorfizam, koji su istorijske i smisalne prethodnice čvrstim rastvorima.

## 1.1 POLIMORFIZAM

Polimorfizam je sposobnost elementa ili hemijskog jedinjenja da postoji u različitim kristalnim formama. Polimorfne modifikacije se razlikuju po fizičkim osobinama (na primer tvrdoća, cepljivost, gustina) kao i po unutrašnjoj strukturi kristala. Svaka polimorfna modifikacija pri određenim fizičko-hemijskim uslovima predstavlja stabilnu fazu. Prelaz iz jedne modifikacije u drugu odvija se pri određenoj temperaturi i pritisku uz apsorpciju ili emisiju toplote tako da polimorfne prelaze možemo proučavati pomoću termičke analize. U većini slučajeva za vreme odvijanja polimorfног prelaza temperatura ostaje konstantna kao i kod procesa topljenja i kristalizacije. Proces prelaza jedne modifikacije u drugu može biti reverzibilan (enantiotropan) i ireverzibilan (monotropan). U nekim slučajevima kod polimorfnih prelaza je moguće pothlađivanje kao i kod procesa kristalizacije iz tečnog stanja. Brzina polimorfног prelaza zavisi od temperature. Ponekad znatan uticaj na temperaturu polimorfног prelaza pokazuje promena pritiska (povećanje pritiska utiče ili na povećanje ili na snižavanje temperature prelaza) [1]. Utvrđeno je da se polimorfni prelazi odvijaju tako da povećanje pritiska uslovljava prelaz u formu koja ima manju zapreminu. Osim temperature i pritiska na obrazovanje različitih polimorfnih modifikacija utiče i hemijski sastav rastvora iz koga nastaje kristalizacija kao i prisustvo primesa.

Polimorfni prelazi sa neznatnim (malim) pomeranjem jona, atoma ili molekula nazivaju se *pomerajni*, za razliku od *rekonstruktivnih* - povezanih sa nastajanjem potpuno različite strukture. U nekim slučajevima polimorfni prelazi su povezani sa promenom međusobne polarizacije jona usled čega se menja odnos jonskih radijusa katjona i anjona što uslovljava promenu strukture i spoljašnjeg oblika kristala. Kao primer može poslužiti prelaz kalcit – aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ).

Po Buerger-u [1] polimorfni prelazi mogu se podeliti u sledeće kategorije.

1. Prelazi sa promenom koordinacionog broja. Pri niskim temperaturama i visokim pritiscima stabilne su forme sa većim koordinacionim brojem dok su pri visokim

temperaturama i normalnom pritisku stabilne forme sa manjim koordinacionim brojem.

2. Prelazi bez izmene koordinacionog broja. Kao primer može poslužiti trigonalni kvarc i heksagonalni kvarc. Obe modifikacije poseduju isti koordinacioni poliedar – oktaedar  $\text{SiO}_4$ .
3. Prelazi prouzrokovani rotacijom strukturih jedinica, postoje kod jonskih i molekulskih kristala. Ovakvi prelazi su prisutni kod nekih nitrata i halogenida amonijaka.
4. Prelazi tipa “uređeno – neuređeno” sastoje se u izmeni rasporeda čestica u kristalnoj strukturi. Odgovarajuće polimorfne modifikacije malo se razlikuju u pogledu fizičkih osobina i strukture.
5. Prelazi prouzrokovani izmenom karaktera hemijske veze, obično su povezani sa promenom koordinacionog broja.
6. Prelazi koji dovode do obrazovanja politipnih modifikacija, sastoje se u tome da se u slojevitim strukturama menja uzajamna orientacija slojeva. Kao primer mogu poslužiti varijacije u strukturi grafita ( dvoslojno i troslojno pakovanje).

## 1.2 IZOTIPIJA, HOMEOTIPIJA I HETEROTIPIJA

Izotipnim ili izostrukturnim nazivamo kristale koji imaju isti tip strukture. Izostrukturni kristali spadaju u istu prostornu grupu i odnos parametara elementarnećelije ( $a : b : c$ ) je isti ili se ne razlikuje mnogo.

Homeotipija predstavlja slučaj kada strukture ne poseduju sličnost potrebnu da bi ih nazvali izostrukturnim. Kao primer može se navesti homeotipija dijamanta i cinksulfida. Poseban slučaj homeotipije predstavlja tzv antiizomorfizam. U ovom slučaju jedinjenja imaju isti tip strukture ali položaje katjona zauzimaju anjoni i obrnuto.

Heterotipija je prisutna kod kristala koji imaju potpuno različite strukture, na primer  $\text{NaCl}$  i  $\text{CsCl}$ .

## 1.3 IZOMORFIZAM

Pojam izomorfizma uveo je Mitscherlich 1819. godine [1, 2]. Prvobitno shvatanje izomorfizma odnosilo se na istu spoljašnju formu i gotovo jednake uglove između ravni spoljašnjeg habitusa. Ove sobine su prvo ustanovljene kod hemijski srodnih jedinjenja sa jednakom stehiometrijom hemijskog sastava. Razvojem nauke pojmom izomorfizma je povezan sa osobinom nekih materijala da grade izomorfne smeše – sinonim za čvrste

rastvore. Ustanovljeno je da izomorfne smeše mogu graditi i jedinjenja koja nemaju slične hemijske formule i čiji kristali nemaju istu spoljašnju formu.

Otkrićem difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima i dokazom o postojanju unutrašnje građe kristala, pojam izomorfizma se povezuje sa sposobnošću zamene jona, atoma ili molekula jonima, atomima ili molekulima druge vrste u položajima u kristalnoj rešetki. Slične, veoma smeće pretpostavke o shvatanju izomorfizma na atomskom nivou (mada postojanje atoma još nije bilo dokazano) dali su još Mitscherlich i Mendeljejev. Rendgenostrukturnom analizom je utvrđeno da izomorfne smeše mogu graditi ne samo izostruktturni već i homeotipni i heterotipni kristali. Kao primer izomorfnih smeša nastalih od homeotipnih jedinjenja može se navesti  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_3$ . Primeri heterotipnih jedinjenja koja grade dvokomponentne izomorfne smeše:  $\text{KCl}$  (tip  $\text{NaCl}$ ) –  $\text{TlCl}$  (tip  $\text{CsCl}$ ),  $\text{LiJ}$  (tip  $\text{NaCl}$ ) –  $\text{AgJ}$  (tip sfalerita),  $\text{CsCl} - \text{RbCl}$  (tip  $\text{NaCl}$ ).

Definicije izomorfizma su različite kod različitih autora. Sveobuhvatna definicija izomorfizma je da je to *pojava statističke zamene atoma (jona) dva ili više hemijskih elemenata ili dva različito nanelektrisana jona istog elementa u čvorovima kristalne rešetke*. Na osnovu prethodne definicije izomorfnim se smatraju jedinjenja koja imaju osobinu da grade čvrste rastvore.

#### 1.4 ČVRSTI RASTVORI

Čvrstim rastvorima nazivamo smešu kristala tj. homogenu jednofaznu fizičku smešu dve ili više supstanci koje se nalaze u kristalnom stanju. Kriterijum homogenosti se ogleda u zahtevu da atomi "primeše" budu statistički raspoređeni u kristalnoj rešetki sa određenim udelom u sastavu elementarne celije. Svakoj komponenti rastvora odgovara određena hemijska formula, a odnos komponenata rastvora se izražava racionalnim brojem.

Ako pri formiraju čvrstih rastvora ne postoje ograničenja u pogledu procentualne zastupljenosti neke od komponenata, govorimo o *čvrstim rastvorima neograničene rastvorljivosti* (mešljivosti). Stvaranje čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti objašnjava se bliskim atomskim (jonskim) radijusima i sličnim osobinama atoma (jona) koji zamenjuju jedni druge u kristalnoj rešetki. Pri niskim temperaturama sposobnost obrazovanja čvrstih rastvora neograničene mešljivosti često se smanjuje, snižavanjem temperature dolazi do raslojavanja.

Pri većim razlikama u razmerama čestica obrazuju se *čvrsti rastvori ograničene rastvorljivosti*. Takvi čvrsti rastvori postoje samo u određenom intervalu koncentracija (procentualnog sadržaja) polaznih komponenti.

Po načinu popunjavanja pozicija u kristalnoj strukturi razlikujemo tri osnovna tipa čvrstih rastvora.

*Čvrsti rastvori zamene* – nastaju zamenom u kristalnoj strukturi atoma (jona) jednog elementa atomima (jonima) drugog elementa. Po pravilu, u rastvorima zamene strukturni tipovi su identični, pojmovi rastvorak i rastvarač gube smisao. Čvrsti rastvori zamene mogu biti ograničene i neograničene mešljivosti. Kod čvrstih rastvora zamene broj atoma (jona) po elementarnoj ćeliji ostaje konstantan u celoj oblasti koncentracija. Parametri i zapremina elementarne ćelije za ovaj tip rastvora su linearne funkcije hemijskog sastava rastvora (pravilo Vegard-a) [3]. Odstupanja od ovog pravila ne iznose više od nekoliko procenata. Kod čvrstih rastvora zamene možemo očekivati istovremeno povećanje i smanjenje vrednosti svih perioda elementarne ćelije kao i kombinaciju (npr. jedna perioda raste dok se preostale dve smanjuju).

Gustina čvrstih rastvora zamene i njihova optička svojstva su takođe linearne funkcije sastava, što omogućava određivanje procentualnog odnosa komponenti bez hemijske analize.

*Čvrsti rastvori ubacivanja (intersticijski)* – u ovom slučaju atomi, joni ili molekuli popunjavaju slobodna mesta (šupljine) u kristalnoj strukturi rastvarača. Najčešće rastvore ubacivanja obrazuju atomi različiti po dimenzijama. Čvrste rastvore ubacivanja obrazuju prelazni metali sa atomima nemetala, posebno: C, N, B, H (imaju male atomske radijuse u poređenju sa metalima), tipičan primer je austenit ( $\gamma$ -Fe, C). Atomi nemetala zauzimaju oktaedarske (jedna na svaki atom metala) i tetraedarske šupljine (dve po atomu metala). Zbog netrpeljivosti rešetke prema deformacijama koje bi nastale u slučaju popunjenošći svih šupljina retko kad su sve šupljine zauzete. U tom slučaju može nastati uređenje u rasporedu popunjenošnih i nepopunjenošnih mesta. Pri malom sadržaju nemetala dobijaju se čvrsti rastvori na osnovu rešetke metala, strukturno nove faze nastaju pri većem sadržaju nemetala. Primećeno je empirijsko pravilo da ukoliko je odnos radijusa metala i nemetala  $< 0.59$  nastaju proste strukture gustog pakovanja: kubna površinski centrirana  $K_B=12$ , kubna zapreminska centrirana  $K_B=8$ , heksagonalna  $c/a=1.633$   $K_B=12$  i prosta heksagonalna  $c/a=1$   $K_B=8$  [4].

Kod čvrstih rastvora ubacivanja broj atoma po elementarnoj ćeliji se povećava sa povećanjem procentualnog sadržaja rastvorka, zapremina elementarne ćelije raste (linearna zavisnost zapremine od sadržaja rastvorka nije uvek zastupljena).

*Čvrsti rastvori odbijanja (oduzimanja)* – nastaju nepotpunjavanjem strukturnih pozicija u procesu obrazovanja čvrstih rastvora. Ovaj tip čvrstih rastvora se sreće relativno retko. Broj atoma po elementarnoj ćeliji se smanjuje sa povećanjem

procentualnog sadržaja vakancija. Kao primer može se navesti sistem  $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{MgCl}_2$ , u kristalnoj strukturi dva  $\text{Li}^+$  jona zamenjuju jedan  $\text{Mg}^{2+}$  uz obrazivanje jedne oktaedarske šupljine.

Čvrsti rastvori ubacivanja i odbijanja često se u literaturi sreću pod zajedničkim nazivom čvrsti rastvori (faze) sa promenljivim brojem atoma po elementarnoj celiji. Zajednička osobina ovih faza je nemogućnost obrazovana čvrstih rastvora neograničene mešljivosti kao i izražena težnja ka stvaranju visokokoordiniranih gusto pakovanih struktura. U slučaju ovih faza pojам izomorfizma se koristi kao sinonim za ulazak atoma jednog materijala u kristalnu strukturu drugog.

Postoje čvrsti rastvori kombinovanog tipa kod kojih je prisutna zamena atoma (jona) uz istovremeno ubacivanje u intersticijski prostor ili nepotpunjavanje mesta u kristalnoj rešetki. Kao primer čvrstog rastvora kombinovanog tipa može se navesti čvrsti rastvor neograničene mešljivosti  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  od komponenata  $\beta \text{ PbF}_2 - \alpha \text{ BiF}_3$ . U ovom slučaju prisutno je istovremeno ubacivanje jona  $\text{F}^-$  u oktaedarske šupljine u strukturi  $\beta\text{-PbF}_2$  i zamena dvovalentnih katjona  $\text{Pb}$  trovalentnim katjonima  $\text{Bi}$ .

U pogledu strukture nastalih izomorfnih smeša razlikujemo dva slučaja.

1. Struktura nastalog čvrstog rastvora se razlikuje od strukture polaznih komponenata (čvrsti rastvori zamene, odbijanja i ubacivanja).
2. Struktura izomorfne smeše je identična sa strukturom jedne ili obe polazne komponente (čvrsti rastvori zamene).

Poseban slučaj obrazovanja izomorfnih smeša od materijala sa različitim tipom strukture je proces izopolimorfizma koji nastaje kada jedna od komponenti postoji u obliku više polimorfnih modifikacija. Često je jedna od polimorfnih modifikacija izostrukturalna sa drugom komponentom. Primer izopolimorfizma (izodimorfizma) je smeša kristala Ni i Co. Na sobnoj temperaturi Ni i Co imaju različite strukture dok na visokim temperaurama kobalt prelazi u polimorfnu modifikaciju izostrukturalnu sa niklom.

Ukoliko se radi o čvrstim rastvorima jonske zamene razlikujemo dva slučaja

1. *Izovalentnu izomorfnu zamenu* - zamenjuju se joni različitih elemenata jednake valentnosti. U čvrstom rastvoru  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  joni  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  zamenjuju jedan drugog.
2. *Heterovalentnu izomorfnu zamenu* – zamenjuju se joni istog ili različitih elemenata različite valentnosti. Pri zameni jona različite valentnosti zbir nanelektrisanja zamenjenih pozitivnih jona mora biti jednak zbiru nanelektrisanja negativnih jona koji su učestvovali u zameni. Fersman [5] je primetio da sklonost ka heterovalentnom izomorfizmu imaju joni elemenata na dijagonalama (s leva na desno) u periodnom

sistemu npr  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  i  $\text{Zr}^{4+}$  ( parovi jona imaju skoro jednake jonske radijuse).

## 1.5 FAKTORI KOJI USLOVLJAVA JU IZOMORFNU ZAMENU ATOMA

Postoje četiri faktora koji u najvećoj meri uslovljavaju pojavu izomorfne zamene. Razmotrićemo ih redom po njihovom značaju.

*Hemijska indiferentnost atoma* različitih hemijskih elemenata predstavlja osnovni fizičko-hemijski uslov koji određuje principijelnu mogućnost ispoljavanja izomorfne zamene pri obrazovanju čvrstih rastvora. Kriterijum hemijske indiferentnosti proizilazi iz definicije idealnog rastvora. Rastvor smatramo idealnim ako je međudejstvo različitih čestica jednakо dejstvu između identičnih čestica. Strogo tumačenje ovog uslova isključuje mogućnost obrazovanja hemijskih jedinjenja od atoma polaznih komponenti. Kriterijum hemijske indiferentnosti ne zahteva potpuno odsustvo međudejstva atoma koji ispoljavaju izomorfizam. Mogućnost nastanka metalne i kovalentne veze među atomima komponenti ne predstavlja prepreku ostvarivanju ograničenog izomorfizma.

Zlato i aluminijum su izostruktturni (kubna površinski centrirana struktura tipa Cu) sa praktično jednakim atomskim radijusima Au (1.46 Å) i Al (1.43 Å) ali ne obrazuju čvrste rastvore zbog mogućnosti stvaranja niza hemijskih jedinjenja sa jakim hemijskim vezama.

Faktor *razmere atoma* je po važnosti odmah iza prethodnog. Goldschmidt je izveo empirijski zaključak da ispoljavanje izomorfne zamene zahteva da razlika radijusa atoma (jona) koji zamenjuju mesta u kristalnoj rešetki ne prelazi 15% u odnosu na atom (jon) manjih razmara. Pri obrazovanju čvrstih rastvora ubacivanja razlika u radijusima treba da je znatno veća.

Za ispoljavanje izomorfizma je važno u kakvom okruženju se nalaze atomi u polaznim komponentama i kakve ih sile povezuju međusobno. Izomorfne smeše mogu biti obrazovane samo u slučaju ako je *priroda međuatomskih veza* u polaznim komponentama jednaka ili slična. Može se zaključiti da izomorfne smeše obrazuju jonski kristali sa jonskim, kovalentni sa kovalentnim itd. pri ovome treba imati u vidu da veze nisu čisto jonske, kovalentne ili metalne već da se govori o preovlađujućem karakteru jedne od njih.

Klasičan primer odsustva izomorfizma usled neispunjavanja uslova sličnosti prirode hemijskih veza je smeša  $\text{NaCl} - \text{PbS}$ . Pomenuta jedinjenja su izostruktorna sa veoma bliskim vrednostima perioda kristalne rešetke. Atomski radijusi Na i Pb kao i

radijusi Cl i S su veoma bliski. Činjenica da je NaCl u osnovi jonsko jedinjenje a PbS kovalentno ima presudnu ulogu za neispunjavanje izomorfizma. Na neispunjavanje izomorfizma u pomenutom primeru utiče i činjenica da Na i Pb kao i S i Cl obrazuju red jedinjenja – odnosno nisu hemijski indiferentni.

U pogledu strukturnih ograničenja na ispoljavanje izomorfizma ne postoji uniformno pravilo ali može se reći da je za neograničenu mešljivost pogodno da komponente budu izostruktурне. Izovalentni izomorfizam zahteva izostrukturnost komponenti dok kod heterovalentnog izomorfizma razlikujemo dva slučaja. Prvi, kada su komponente izostruktурне i ne dolazi do promene broja atoma po elementarnoj ćeliji. Kao primer može se navesti istovremena zamena  $\text{Na}^+$  -  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  -  $\text{Al}^{3+}$  u mineralima plagioklasa [2]. U drugom slučaju, kada komponente imaju različitu stehiometriju i različite strukture, nastaju izomorfne smeše sa promenljivim brojem atoma po elementarnoj ćeliji.

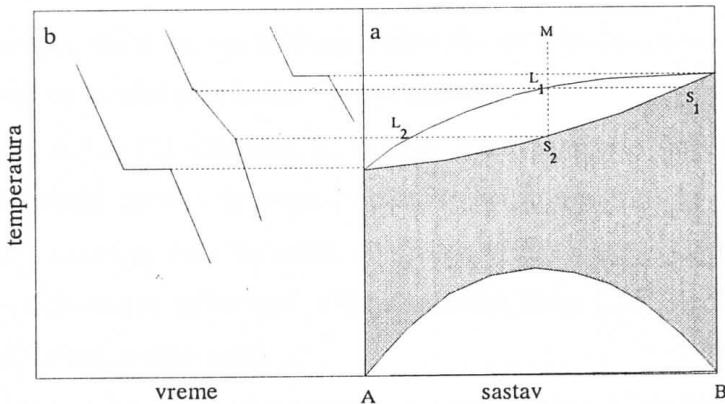
Ispoljavanje ograničenog izomorfizma ne zahteva nikakva strukturalna ograničenja.

Pored pomenutih postoje i drugi manje značajni faktori koji utiču na ispoljavanje izomorfizma kao što su razlika u pogledu *valentnosti* i *polarizacije* atoma (jona) koji se zamenjuju u kristalnoj rešetki. Ustanovljeno je da kod heterovalentnog izomorfizma dolazi do lakše međusobne zamene jona ukoliko im se valentnost ne razlikuje za više od jedan [2]. Kod sistema koji sadrže dvo - ili višeivalentne katjone uočen je značajan uticaj polarizacije jona. Povećanjem međusobne razlike u pogledu radijusa takvih jona sve je veći uticaj polarizacione sposobnosti jona koji zauzimaju iste kristalografske pozicije u kristalnoj rešetki čvrstih rastvora, na stabilnost kristalne rešetke.

## 1.6 FAZNI DIJAGRAMI ČVRSTIH RASTVORA

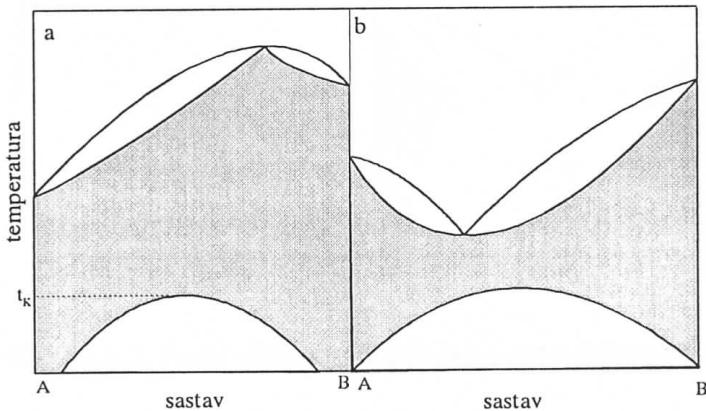
Tipičan fazni dijagram čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti dat je na slici 1.6.1.a) [1]. Oblast egzistencije čvrstog rastvora je osenčena. Pri hlađenju rastopa sastava M na temperaturi koja odgovara  $L_1$  počinju da se izdvajaju kristali čvrstog rastvora sastava  $S_1$ . Sa dijagrama se vidi da su formirane klice čvrstih rastvora bogatije komponentom sa višom tačkom topljenja u odnosu na sastav polaznog rastopa. U procesu daljeg hlađenja sastav rastopa se menja od  $L_1$  do  $L_2$  a sastav čvrstog rastvora od  $S_1$  do  $S_2$ . Ukoliko se kristalizacija odvija dovoljno sporo ranije formirani kristali čvrstog rastvora usled unutrašnje difuzije takođe menjaju sastav. Konačni rezultat kristalizacije je homogeni čvrsti rastvor istog sastava kao i polazni rastop. Brzom kristalizacijom dobijamo smešu kristala različitog sastava (u opsegu  $S_1 - S_2$ ). Krive hlađenja ovakvog

sistema, prikazane na slici 1.6.1.b), imaju dve tačke pregiba koje odgovaraju temperaturama početka i kraja kristalizacije.



Slika 1.6.1. Fazni dijagram čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti

Poznati su primeri faznih dijagrama dvokomponentnih sistema koji grade čvrste rastvore kod kojih se krive očvršćavanja i topljenja seku u jednoj tački. U toj tački je sastav obe faze jednak i kristalizacija se odvija izoternski kao i kod polaznih komponenti. Fazni dijagrami takvih sistema su prikazani na slici 1.6.2 [1].



Slika 1.6.2. Fazni dijagram čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti

a – sa maksimumom na krivoj likvidusa

b – sa minimumom na krivoj likvidusa

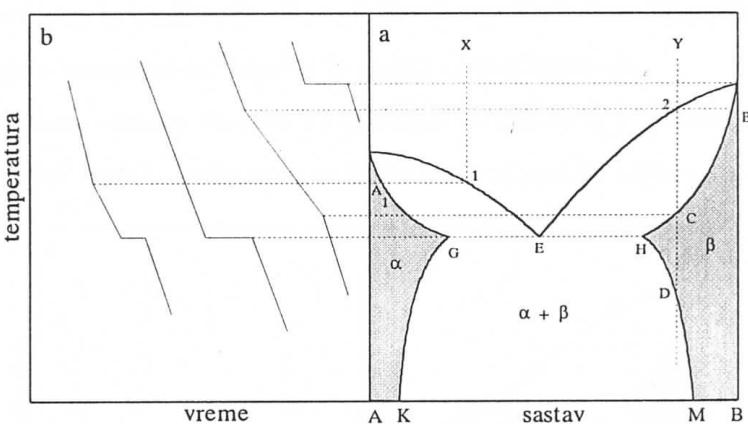
U procesu hlađenja čvrstog rastvora veoma često dolazi do raslojavanja tj. do razdvajanja na dve izomorfne smeše različitog sastava. Sastav dobijenih čvrstih rastvora na određenoj temperaturi određuje se na osnovu krive raspada (prikazana na slici 1.6.1). Maksimum krive raslojavanja određuje tzv. kritičnu temperaturu –  $t_K$  (slika 1.6.2). Uočljivo je da se sa snižavanjem temperature oblast nemešljivosti povećava; pri dovoljno

niskoj temperaturi u nekim slučajevima u procesu raslojavanja može se dobiti nehomogena smeša polaznih komponenti.

Kod čvrstih rastvora ograničene rastvorljivosti razlikujemo dva osnovna tipa faznih dijagrama: neidealni eutektički i peritektički.

Na slici 1.6.3.a) [2] prikazan je tipičan fazni dijagram neidealnog eutektičkog sistema. Iz rastopa čiji sastav odgovara eutektičkoj tački izotermički kristališe homogena smeša dva čvrsta rastvora ( $\alpha$  i  $\beta$ ) svaki obogaćen jednom od komponenti. Sastav ovih čvrstih rastvora određen je tačkama G i H (eutektička linija GH zajedno sa krivama GK i HM određuje oblast nemešljivosti).

Tok kristalizacije zavisi od sastava polaznog rastopa. U slučaju rastopa sastava X kristalizacija počinje u tački 1 uz izdvajanje čvrstog rastvora sastava  $A_1$ . Snižavanjem temperature sastav rastopa se menja po krivoj likvidusa od 1 do eutektičke tačke E dok se sastav čvrstog rastvora menja od  $A_1$  do G. Dalje hlađenje eutektičke smeše dovodi do njenog raslojavanja.



Slika 1.6.3. Fazni dijagram neidealnog eutektičkog sistema

U slučaju rastopa sastava Y kristalizacija počinje u tački 2 i završava se u tački C kristalizacijom čvrstog rastvora istog sastava kao i polazni rastop. Daljim snižavanjem temperature u tački D dolazi do raslojavanja čvrstog rastvora  $\beta$ . Na slici 1.6.3.b) prikazane su krive hlađenja za razmatrani sistem.

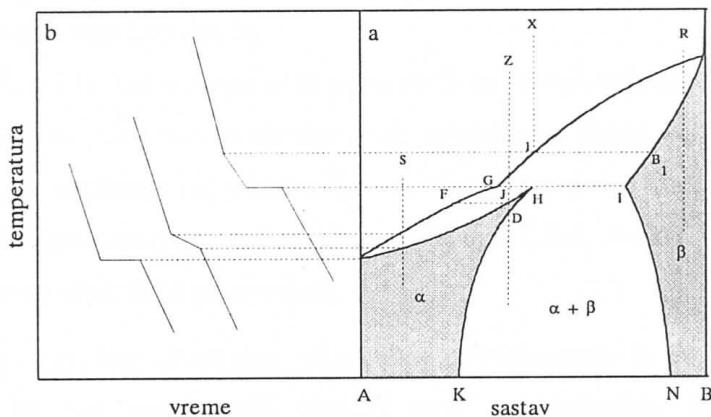
Na slici 1.6.4.a) prikazan je fazni dijagram peritektičkog sistema [1]. Peritektička reakcija karakteristična za ove sisteme sastoji se u tome da iskristalisani čvrsti rastvor izotermički reaguje sa rastopom obrazujući novu kristalnu fazu sastava bliskog sastavu rastopa. Tečnost sastava G reaguje sa čvrstom rastvorom  $\beta$  koji je obogaćen komponentom sa višom tačkomtopljenja. Kao rezultat ove reakcije dobija se čvrsti rastvor  $\alpha$  (obogaćen drugom komponentom) sastava koji odgovara tački H na faznom

dijagramu. Linija GHI naziva se peritektička linija, a tačka G - tačka prelaza. Linije HK, HI i IN ograničavaju oblast nemešljivosti. Odsečak HI određuje interval koncentracija u kome ni pod kakvim uslovima ne mogu nastati čvrsti rastvori.

Rastop sastava X koji odgovara peritektičkoj tački počinje kristalizaciju pri temperaturi koja odgovara tački 1. Pri tome se izdvajaju kristali čvrstog rastvora  $\beta$  sastava  $B_1$ . Daljim snižavanjem temperature sastav rastopa se menja po krivi likvidusa od 1 do G, a sastav izomorfne smeše  $\beta$  po krivi solidusa od  $B_1$  do I. U tačkama G i I nastaje peritektička reakcija i formira se čvrsti rastvor  $\alpha$  sastava H uz potpuno iščezavanje rastopa i izomorfne smeše  $\beta$ . Daljim snižavanjem temperature čvrsti rastvor peritektičke tačke se raslojava.

Kristalizacija rastopa sastava Z, koji leži u koncentracionom intervalu GH takođe dovodi do peritektičke reakcije. U ovom slučaju pri peritektičkom prelazu iščezava izomorfna smeša  $\beta$  ali ostaje višak rastopa usled čega pri daljem snižavanju temperature čvrsti rastvor  $\alpha$  menja sastav od H do J, dok rastop menja sastav po krivi likvidusa od G do F, kada se završava kristalizacija. Nastali čvrsti rastvor  $\alpha$  ima isti sastav kao i polazni rastop. Snižavanjem temperature u tački D dolazi do raslojavanja.

Kristalizacijom rastopa sastava S i R dolazi do izdvajanja kristala čvrstih rastvora  $\alpha$  odnosno  $\beta$ . Na slici 1.6.4.b) prikazane su krive hlađenja peritektičkog sistema.



Slika 1.6.4. Fazni dijagram peritektičkog sistema

Pored gore detaljno objašnjenih tipova faznih dijagrama treba spomenuti daltonidne i bertolidne faze. Daltonidima se nazivaju hemijska jedinjenja dok daltonidne faze po Kurnakov-u predstavljaju čvrste rastvore komponenti u hemijskom jedinjenju [6]. Osnovna karakteristika ovih faza je postojanje singularne tačke na dijagramima sastav - svojstvo. Za razliku od daltonidnih, bertolidne faze nemaju singularnu tačku. Postoje tri različita tumačenja (definicije) bertolidnih faza [6].

1. Bertolidna faza je hemijsko jedinjenje promenljivog sastava. Faza obuhvata sve sastave koji leže u oblasti homogenosti.
2. Bertolidna faza je čvrsti rastvor produkata disocijacije hemijskog jedinjenja i predstavlja prelaz između izomorfnih smeša i hemijskih jedinjenja.
3. Bertolidna faza predstavlja čvrsti rastvor jedne od komponenata u "pseudo" hemijskom jedinjenju (jedinjenje nije homogeno).

Faze koje predstavljaju neprekidne čvrste rastvore daltonidnih i bertolidnih faza nazivaju se faze Kurnakov-a.

## 1.7 SLOBODNA ENERGIJA ČVRSTIH RASTVORA

Slobodna energija idealnog kristala je data izrazom [7]:

$$F = F_0 + F_{\text{osc}} + F_{\text{el}} . \quad (1.7.1)$$

Prvi član u prethodnoj jednačini predstavlja energiju međudejstva čestica u položaju ravnoteže i najčešće se računa preko potencijalne energije para čestica. Energija kristalne strukture uglavnom je određena ovim članom. Drugi član jednačine (1.7.1) predstavlja energiju oscilacija kristalne rešetke koja je data izrazom [7]:

$$F_{\text{osc}} = k T \sum_v \ln(1 - \exp\{-hv/kT\}) , \quad (1.7.2)$$

gde je  $k$  - Boltzmann-ova konstanta.

Sumiranje se vrši po frekvencijama svih normalnih oscilacija rešetke. Ovaj član je teško izračunati na osnovu podataka o strukturi ali ukoliko se snimi IC spektar materijala računanje energije oscilacija ne predstavlja veći problem. Treći član u izrazu (1.7.1) je elektronska slobodna energija, teško ju je izračunati čak i ako je poznata zonska struktura i raspored elektrona po nivoima.

Uvođenje primese u kristalnu rešetku ne dovodi samo do promene sva tri člana slobodne energije već uvodi novi član u izraz za slobodnu energiju smeše tzv konfiguracionu slobodnu entropiju (često se koristi sinonim entropija mešanja). Entropiju mešanja (mera neuređenosti sistema) određujemo na osnovu Boltzmann-ove jednačine [2]:

$$\Delta S_M = R \ln W , \quad (1.7.3)$$

gde je  $W$  - broj načina raspoređivanja atoma primese u kristalnoj rešetki,

$R$  – univerzalna gasna konstanta.

Ako je taj raspored slučajan (regularni čvrsti rastvori) entropija mešanja je jednaka entropiji idealne smeše koja se određuje statističkim metodama. Entropija mešanja regularnog dvokomponentnog čvrstog rastvora data je izrazom [2, 7]:

$$\Delta S_M = -R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x], \quad (1.7.4)$$

gde je  $x$  - procentualni udeo jedne od komponenata

Izraz za slobodnu energiju dvokomponentnog čvrstog rastvora, po jednoj čestici, možemo napisati u obliku [7]:

$$f = (1-x)f_A + xf_B + \Delta V + kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] + Y(x, T), \quad (1.7.5)$$

$$Y(x, T) = \Delta f_{def} + \Delta f_{osc} + \Delta f_{klast} + \Delta f_{konf} + \Delta f_{ele}. \quad (1.7.6)$$

Prva dva člana u jednačini (1.7.5) predstavljaju slobodnu energiju mehaničke smeše komponenti u odgovarajućem procentualnom odnosu. Treći član predstavlja promenu potencijalne energije međudejstva izazvane ulaskom primese u kristalnu rešetku. U većini slučajeva ovaj član najviše utiče na slobodnu energiju mešanja koja predstavlja razliku slobodne energije čvrstog rastvora i mehaničke smeše komponenti odgovarajućeg sastava. Promena potencijalne energije može se izračunati pod pretpostavkom da su primese raspoređene statistički neuređeno i da nije došlo do deformacije rešetke.

Funkcija  $Y(x, T)$  (u retkim slučajevima ima odlučujući značaj na ispoljavanje izomorfizma) je napisana u razvijenom obliku da bi se ukazalo na složenost problema. Prvi član ( $\Delta f_{def}$ ) uračunava deformaciju rešetke koja utiče na promenu položaja i intenzitet difrakcionih maksimuma kao i na difuzno rasejanje rendgenskih zraka. Drugi član ( $\Delta f_{osc}$ ) uračunava izmene oscilatornog spektra. Obrazovanje klastera takođe utiče na slobodnu energiju izomorfne smeše ( $\Delta f_{klast}$ ). Četvrti član ( $\Delta f_{konf}$ ) se javlja kod organskih čvrstih rastvora kod kojih se u specijalnim položajima nalaze molekuli. Ovaj član uračunava promenu slobodne energije usled promene konformacije molekula nastale kao posledica ubacivanja primese. Poslednji sabirak izraza (1.7.6) ( $\Delta f_{ele}$ ) uračunava izmene u prostornoj raspodeli elektrona.

Slobodna energija čvrstih rastvora može se izračunati metodama statističke fizike za konkretnu strukturnu šemu obrazovanja čvrstih rastvora. Naveden je primer u slučaju da primesne čestice zauzimaju dva kristalografski neekivalentna položaja ( $B_1$  i  $B_2$ ) u elementarnoj ćeliji komponente koja igra ulogu rastvarača, (slučaj ispitivanih čvrstih rastvora  $Al_{1-x}Fe_x(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ).

Vrednosti energije međudejstva u zavisnosti od stepena uređenosti dvokomponentnog čvrstog rastvora date su preko [7]:

$$E(B_1 B_1 B_1 \dots B_1) = \frac{1}{2} N z \left[ (1-x) V_{AA} - x (V_{AA} - 2V_{AB_1}) \right] = E_0$$

$$E(B_2 B_1 B_1 \dots B_1) = E_0 + z (V_{AB_2} - V_{AB_1}) , \quad (1.7.7)$$

.....

$$E(B_2 B_2 B_2 \dots B_2) = E_0 + N_B z (V_{AB_2} - V_{AB_1})$$

gde je  $N_B$  - broj čestica primese,

$V_{AA}$ ,  $V_{AB_1}$ ,  $V_{AB_2}$  - potencijali međumolekulskog dejstva,

$E(B_1 B_1 B_1 \dots B_1)$  - energija međudejstva sistema kada su sve primesne čestice

u položaju  $B_1$ ,

$E(B_2 B_1 B_1 \dots B_1)$  - energija međudejstva sistema kada se jedna primesna čestica nalazi u položaju  $B_2$  a sve ostale u položaju  $B_1$ .

Nalaženje statističke sume stanja  $Z$ , svodi se na izračunavanje sume reda [7]:

$$Z = \frac{N!}{N_A! N_B!} \left[ \exp \left\{ - \frac{E(B_1 B_1 B_1 \dots B_1)}{kT} \right\} + \frac{N_B!}{1!(N_B - 1)!} \exp \left\{ - \frac{E(B_2 B_1 B_1 \dots B_1)}{kT} \right\} + \dots + \frac{N_B!}{2!(N_B - 2)!} \exp \left\{ - \frac{E(B_2 B_2 B_1 \dots B_1)}{kT} \right\} + \dots + \exp \left\{ - \frac{E(B_2 B_2 B_2 \dots B_2)}{kT} \right\} \right]. \quad (1.7.8)$$

Uvrštavanjem izraza (1.7.7) u jednačinu (1.7.8) dobijamo konačan izraz za  $Z$ :

$$Z = \frac{N!}{N_B! N_A!} \exp \left\{ - \frac{E_0}{kT} \right\} \left[ 1 + \exp \left\{ - \frac{z(V_{AB_2} - V_{AB_1})}{kT} \right\} \right]^{N_B}. \quad (1.7.9)$$

Slobodnu energiju dobijamo logaritmovanjem prethodnog izraza:

$$F = -kT \ln Z = N \left( \begin{array}{l} \frac{z}{2} [(1-x)V_{AA} - x(V_{AA} - 2V_{AB_1})] - \\ - kT x \ln \left[ 1 + \exp \left\{ - \frac{z(V_{AB_2} - V_{AB_1})}{kT} \right\} \right] + \\ + kT(1-x) \ln(1-x) + kT x \ln x \end{array} \right). \quad (1.7.10)$$

Treba napomenuti da je pri izvođenju izraza (1.7.10) zanemaren član  $Y(x, T)$  koji figuriše u izrazu za slobodnu energiju (1.7.5). Poređenjem izraza (1.7.5) i (1.7.10) vidi se da u razmatranom slučaju prvi i drugi član u izrazu (1.7.10) zajedno predstavljaju slobodnu

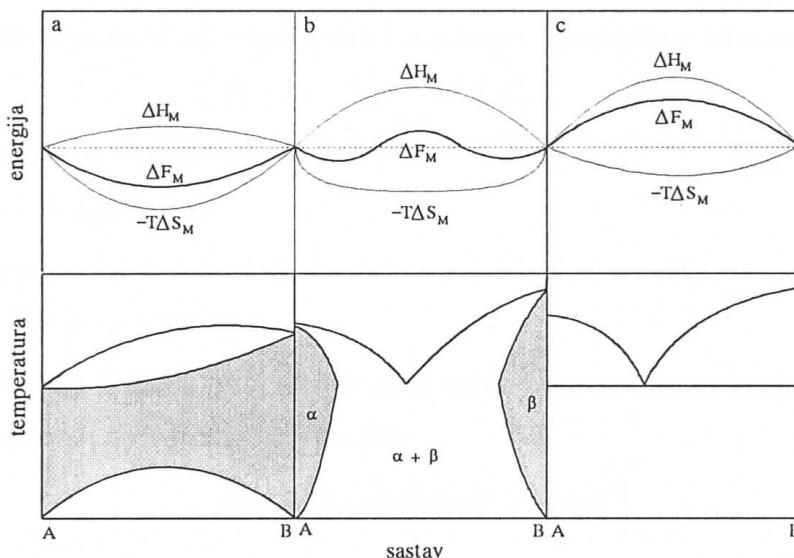
energiju mehaničke smeše komponenti i potencijalnu energiju međudejstva usled ulaska primese u kristalnu rešetku.

## 1.8 OSNOVE KVANTITATIVNE ENERGETSKE TEORIJE IZOMORFIZMA

Osnovu kvantitativne teorije izomorfizma predstavlja postavka da je ponašanje izomorfne smeše određeno izmenom slobodne energije [2]:

$$\Delta F_M = \Delta H_M + T\Delta S_M, \quad (1.8.1)$$

gde su  $\Delta F_M$  i  $\Delta H_M$  slobodna energija i toplota mešanja respektivno.



Slika 1.8.1. Odnos između termodinamičkih funkcija mešanja  
i tipa dijagrama nastalog čvrstog rastvora [2]

Na slici 1.8.1 je prikazano nekoliko varijanti odnosa topline i entropije mešanja (za  $T=\text{const}$ ) u subsolidusnoj oblasti i odgovarajući tipovi dijagrama stanja. Varijanta a) ( $\Delta H_M > 0, \Delta H_M < T\Delta S_M, \Delta F_M < 0$ , u celoj oblasti koncentracija) odgovara čvrstom rastvoru neograničene mešljivosti koji se snižavanjem temperature raslojava. 1.8.1 b) odgovara raspodu čvrstog rastvora na temperaturi eutektika na dve faze čiji sastavi zavise od položaja minimuma krive  $\Delta F_M$ . Varijanti 1.8.1 c) ( $\Delta H_M > 0, \Delta H_M > T\Delta S_M, \Delta F_M > 0$ ) odgovara dijagram stanja prostog eutektika, gde ne dolazi do obrazovanja čvrstog rastvora. Razmatrani su samo najtipičniji slučajevi za  $\Delta H_M > 0$  (obrazovanje čvrstih rastvora uz apsorpciju energije). U slučaju  $\Delta H_M < 0$  nastaju čvrsti rastvori neograničene mešljivosti, čak i do veoma niskih temperatura. Sledi zaključak da što je  $\Delta H_M$  pozitivnije manja je verovatnoća za ispoljavanje neograničenog izomorfizma.

Osnovni zadatak termodinamičke analize konkretnih sistema je proračun (predviđanje) oblasti nemešljivosti, što je moguće ukoliko su poznate vrednosti termodinamičkih funkcija i njihova promena sa temperaturom. Termodinamičke funkcije mogu biti određene eksperimentalno ili računski iz eksperimentalnih dijagrama stanja ili na osnovu statističke termodinamike.

Toplotu mešanja prema uopštenom pristupu [2], računamo kao razliku energije disocijacije (atomizacije) čvrstog rastvora ( $E_{\text{CR}}$  - energija koja se izdvaja pri obrazovanju kristala iz gasa individualnih atoma) i energije mehaničke smeše čistih komponenti odgovarajućeg sastava:

$$\Delta H_M = E_{\text{CR}} - (1-x)E_A - xE_B. \quad (1.8.2)$$

Energija atomizacije zavisi od niza faktora i uopštem obliku data je izrazom:

$$E = E_J + E_K + \Delta E + E_V, \quad (1.8.3)$$

$E_J$  - efektivna jonska energija (Madelung-ova energija)

$E_K$  - energija kovalentne veze

$\Delta E$  - energija prenosa naelektrisanja ka elektronegativnijem atomu

$E_V$  - Van der Waals-ova energija.

Ne ulazeći u detalje izvođenja dat je konačan izraz za toplotu mešanja izomorfne smeše u uopštenom i uprošćenom obliku [2]:

$$\Delta H_M = (1-x)x \left[ a(\Delta \varepsilon)^2 + b(\Delta r)^2 \right], \quad (1.8.4)$$

gde su  $\Delta \varepsilon$  i  $\Delta r$  razlike elektronegativnosti i jonskih (atomskih) radijusa, a i b – konstante (pozitivni brojevi).

Veličina u uglastoj zagradi prethodne jednačine često se naziva energija mešanja. Ne ulazeći u razmatranje fizičkog smisla koeficijenata a i b prethodni izraz objašnjava empirijski utvrđeno pravilo da što je manja razlika atomskih (jonskih) radijusa i sličniji karakter hemijske veze komponenti, manja je toplota a samim tim i energija mešanja tj. veća je verovatnoća da će doći do obrazovanja izomorfne smeše.

## 2. SINTEZA I OSNOVNE FIZIČKE KARAKTERISTIKE ČVRSTIH RASTVORA $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

### 2.1 SINTEZA

Čvrsti rastvori  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  dobijeni su kristalizacijom iz vodenih rastvora polaznih komponenti  $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Merc 99,9%) i  $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Kemika 99,9%). Polazne komponente su mrvljene u prah i u određenim molarnim odnosima (92:2, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 50:50, 25:75) zajedno rastvarane u destilovanoj vodi. Laganim isparavanjem na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku u periodu od 2 - 3 nedelje iskristalisali su mešoviti kristali  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  sa  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.50; 0.75$ . Ovim postupkom dobijeni su monokristali različitih dimenzija u obliku šestougaonih ploča.

Dobijeni kristali čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  su crvene boje, zbog prisustva gvožđa.

Mešoviti kristali  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  kao i polazna jedinjenja su veoma higroskopni pa se moraju čuvati u eksikatoru. Treba naglasiti da polazna jedinjenja ne postoje u kristalnom obliku koji sadrži više od devet molekula vode pa vlaga koju uzorci upiju iz vazduha ne ulazi u kristalnu rešetku već je razara. Naime, poznato je da [8] aluminijum nitrat pri normalnim uslovima postoji samo u kristalnom obliku sa devet molekula vode, dok za gvožđe pored pomenutog postoje još i sledeći nitrati:  $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  – rombičan (temperatura topljenja  $t=60.5$  [°C]) i  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  - kubni ( $t=35$  [°C])

### 2.2 GUSTINA ČVRSTIH RASTVORA $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

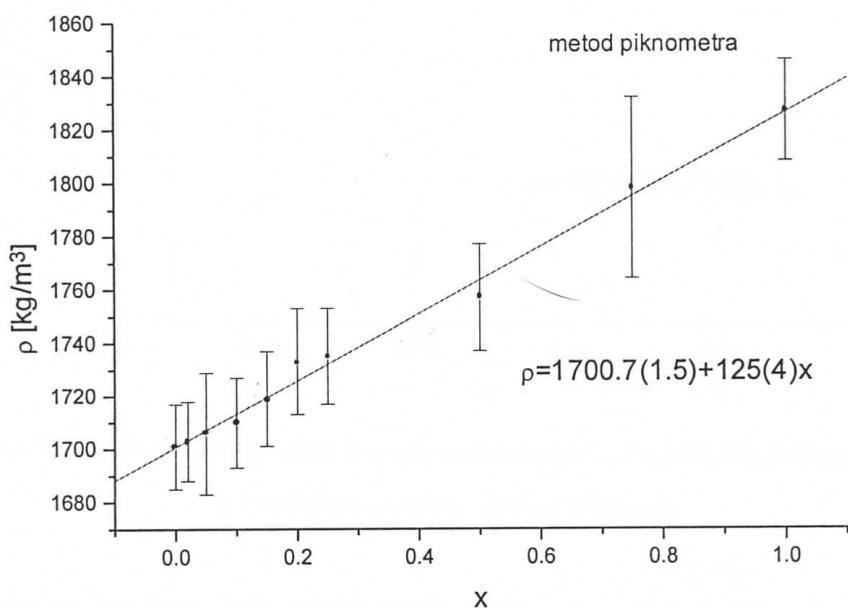
Gustina čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  određena je metodom piknometra i metodom lebdenja.

Kao referentna tečnost kod metode piknometra [9] korišten je hlor-benzol ( $C_6H_5Cl$ ) pošto se posmatrani čvrsti rastvori ne rastvaraju u njemu. Gustina hlor-benzola ( $\rho=1098.65(2)$  kg/m<sup>3</sup> na temperaturi  $T=298$  [K]) određena je piknometarskom metodom, korištena je voda kao referentna tečnost ( $\rho_v=997.68$  [kg/m<sup>3</sup>] na temperaturi  $T=298$  [K] [10]). Za merenje mase su korištene analitičke terazije tačnosti  $\tau=2$  [mg]. Greške pojedinih

merenja izračunate su kao srednje kvadratne greške indirektno merene veličine. Greške prikazane u tabelama 2.2.1 i 2.2.2 predstavljaju standardne devijacije srednjih vrednosti. Rezultati merenja gustine čvrstih rastvora piknometarskom metodom za  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$  prikazani su u tabeli 2.2.1 i na slici 2.2.1 zajedno sa vrednostima za  $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$  [11].

Tabela 2.2.1. Gustine čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(No_3)_3 \cdot 3H_2O$   
određene metodom piknometra

$x$	$\rho$ [ $kg/m^3$ ]
0.00	1701(16)
0.02	1703(15)
0.05	1706(23)
0.10	1710(17)
0.15	1719(18)
0.20	1733(20)
0.25	1735 (18)
0.50	1757(20)
0.75	1798(34)
1.00	1827(19)

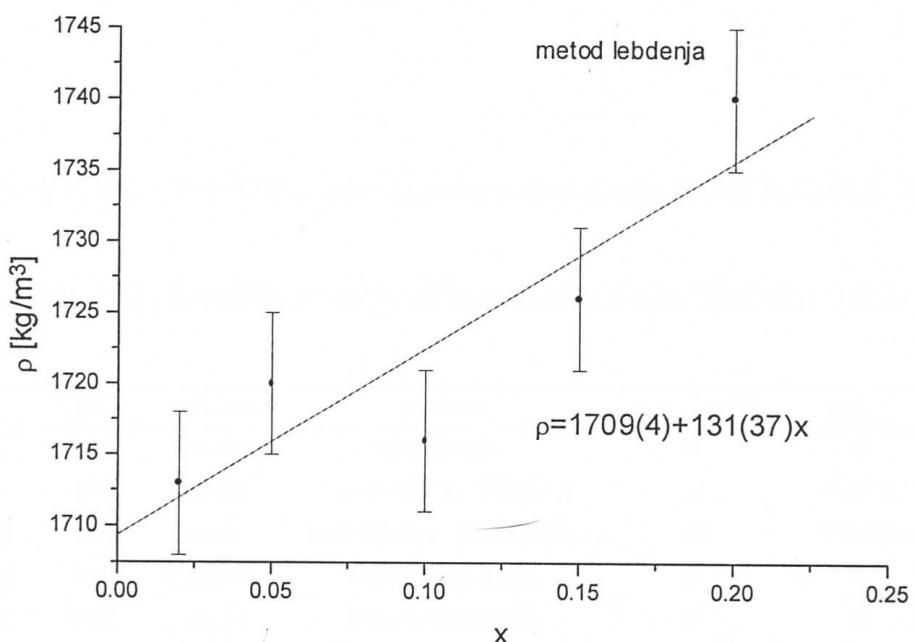


Slika 2.2.1. Zavisnost gustine čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(No_3)_3 \cdot 3H_2O$   
od sadržaja gvožđa- piknometarski metod

Za metodu lebdenja [8] korištene su tečnosti metilen-jodid ( $\text{CH}_2\text{J}_2$   $\rho = 3330 \text{ [kg/m}^3]$  [10]) i hlor-benzol. Rezultati merenja gustine čvrstih rastvora piknometarskom metodom za  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$  prikazani su u tabeli 2.2.2 i na slici 2.2.2.

Tabela 2.2.2. Gustine čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
određene metodom lebdenja

$x$	$\rho \text{ [kg/m}^3]$
0.02	1713(5)
0.05	1720(5)
0.10	1716(5)
0.15	1726(5)
0.20	1740(5)



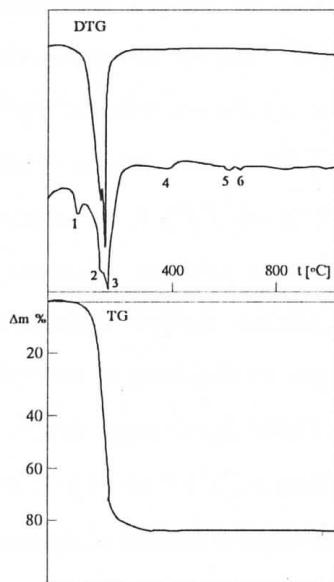
Slika 2.2.2. Zavisnost gustine čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
od sadržaja gvožđa- metod lebdenja

Greške parametara fitovanja linearnih zavisnosti gustine ispitivanih čvrstih rastvora od sadržaja gvožđa prikazanih na slikama 2.2.1 i 2.2.2 određene su metodom najmanjih kvadrata primjenjenog programa ORIGIN40.

## 2.3 TERMIČKA ISPITIVANJA ČVRSTIH RASTVORA

$(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Na slici 2.3.1 i u tabeli 2.3.1 dati su rezultati termičke dekompozicije jedinjenja  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [12].



Slika 2.3.1. DTA TG i DTG krive za polazno jedinjenje  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

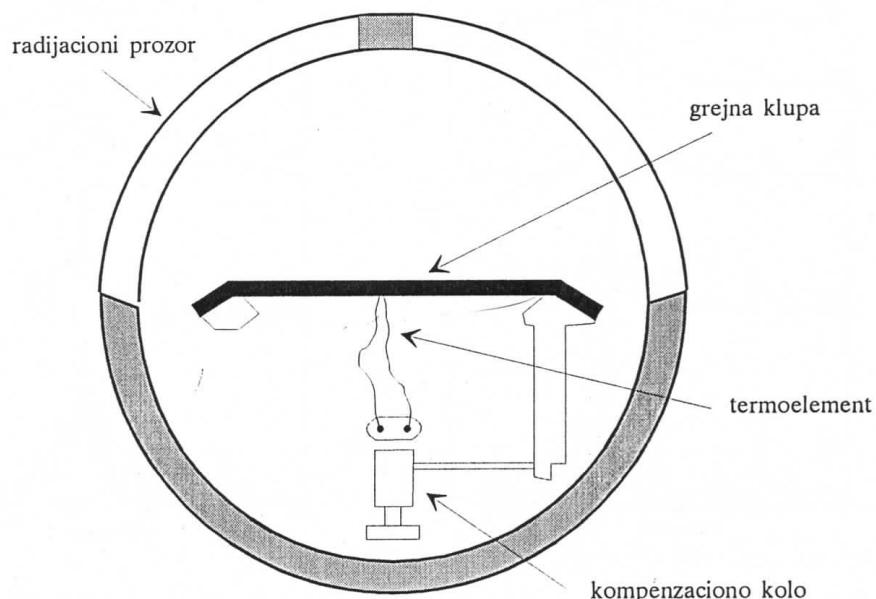
Tabela 2.3.1. Rezultati termičke dekompozicije  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

t [°C]	efekat	proces	$\Delta m_{\text{exp}} [\text{°C}]$	$\Delta m_{\text{cal}}$
1	40	endo	topljenje	0
2	135	endo	izdvajanje $9\text{H}_2\text{O}$	41
3	145	endo	izdvajanje $3\text{NO}_2 + \text{O}_2$	42
4	460	endo	rekristalizacija	0
5	675	endo	rekristalizacija	0
6	705	endo	rekristalizacija	0
		FeO	17	17.78

Rezultati DTA analize polazne komponente  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pokazuju da je moguć samo istovremeni gubitak svih devet molekula vode što je veoma važno jer bi u protivnom na nekoj temperaturi čvrsti rastvor mogao postati višefazni (poznati su nitrati gvožđa sa šest molekula vode).

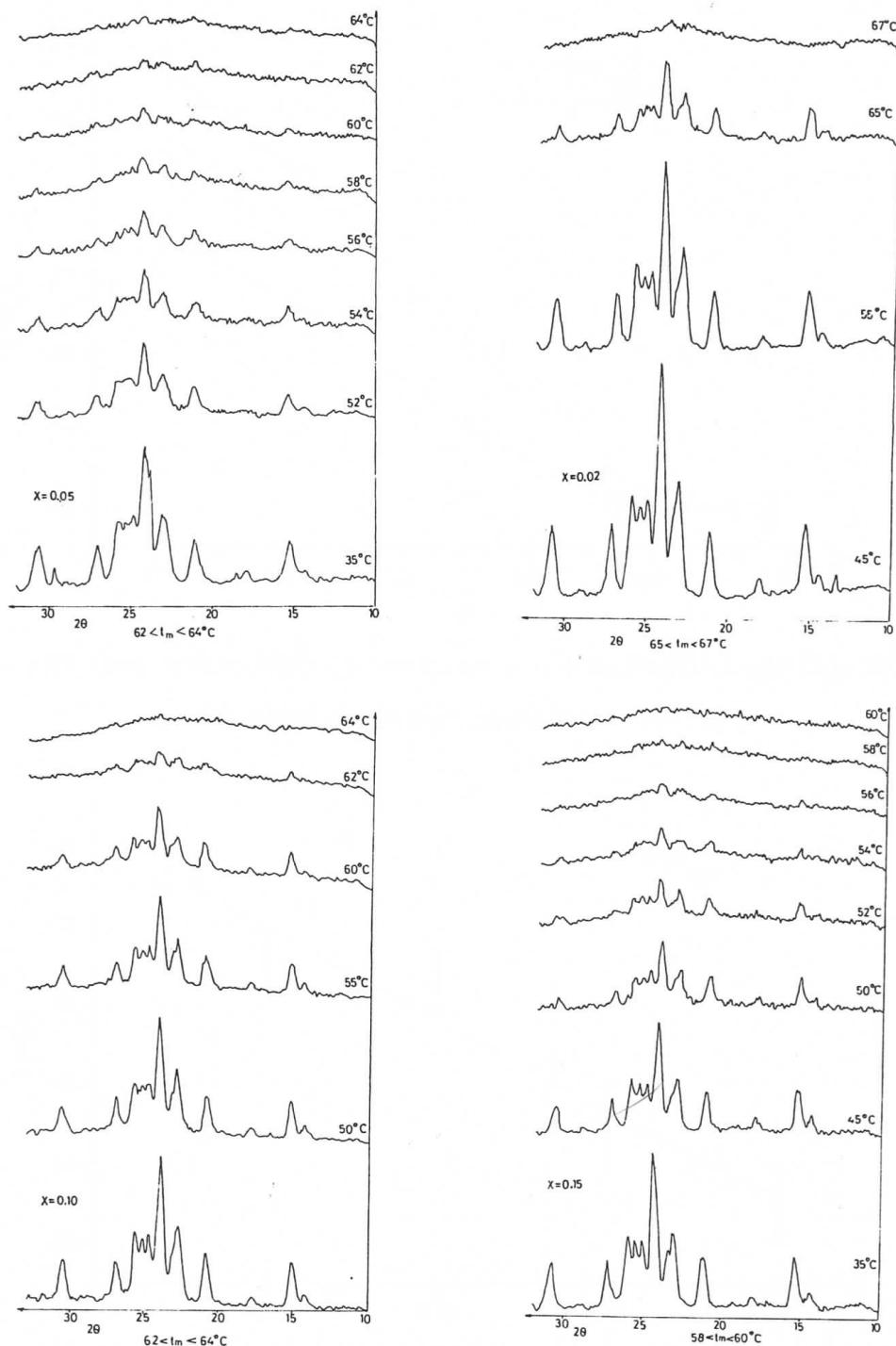
Temperature topljenja polaznih jedinjenja su prema [10] za  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $t = 72-73$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] i  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $t = 41$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], podaci su dati za atmosferski pritisak. Temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  određene su metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha [9, 11]. Metoda se zasniva na činjenici da intenzitet difrakcionih maksimuma opada sa povećanjem temperature i da na temperaturi faznog prelaza difrakcioni maksimumi nestaju sa difraktograma praha zbog razaranja kristalne rešetke. Korišten je difraktometar za prah PHILIPS PW 1350,  $\text{CuK}_\alpha$  zračenje i (odgovarajući) Ni filter. Kao nosač uzorka korištena je pločica od tantala sa termoparom Pt-10% RhPt. Tolerancija termopara u intervalu 0-600 [ $^{\circ}\text{C}$ ] iznosi 3 [ $^{\circ}\text{C}$ ] a u intervalu od 600-1600 [ $^{\circ}\text{C}$ ] linearno se povećava od 3 [ $^{\circ}\text{C}$ ] do 8 [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Razlika temperature uzorak-termopar zavisi od otpora prenošenja toplote između pločice i uzorka, od toplotne provodljivosti samog uzorka i disipacije toplote uzorka. Zato je preporučljivo da uzorak bude tanak i homogen. Difraktometar je povezan sa vakuum pumpom tako da su merenja vršena i na niskim pritiscima. Brzina zagrevanja uzorka je bila 1 [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]. Temperatura uzorka je menjana u koracima od 10 [ $^{\circ}\text{C}$ ] ili 5 [ $^{\circ}\text{C}$ ] u početnoj fazi merenja, a u blizini tačke topljenja u koraku od 2 [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Snimanje je vršeno u ugaonom intervalu  $2\theta = 10 - 32$  [ $^{\circ}$ ].

Na slici 2.3.2 dat je shematski prikaz kamere za difrakciju na prahu koja je korištena u eksperimentu, naznačeni su samo bitni elementi.



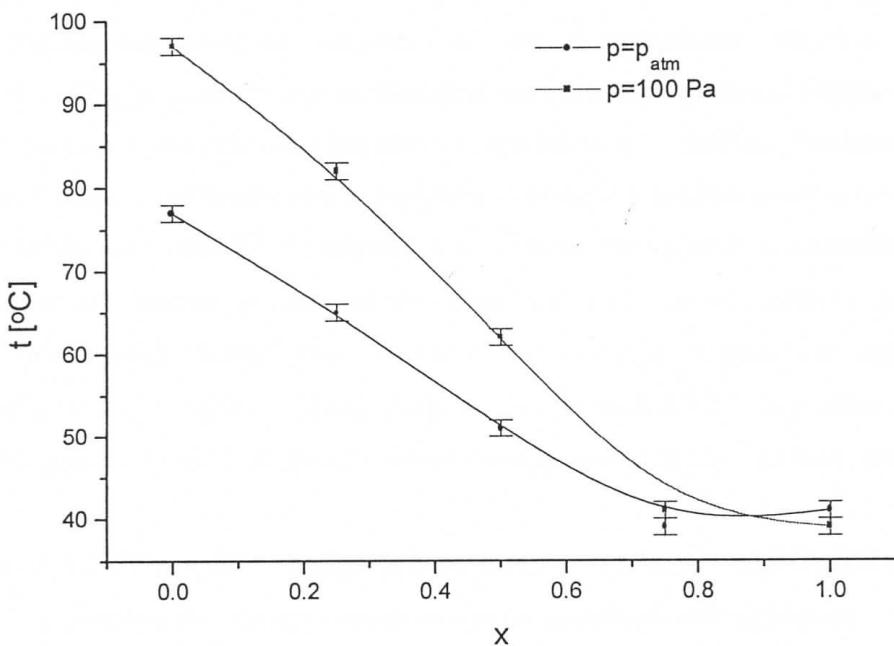
Slika 2.3.2. Shematski prikaz kamere HTK 10 za difrakciju na prahu

Na slici 2.3.3 prikazani su difraktogrami praha na osnovu kojih su određene temperature topljenja ispitivanih čvrstih rastvora za  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15$ .

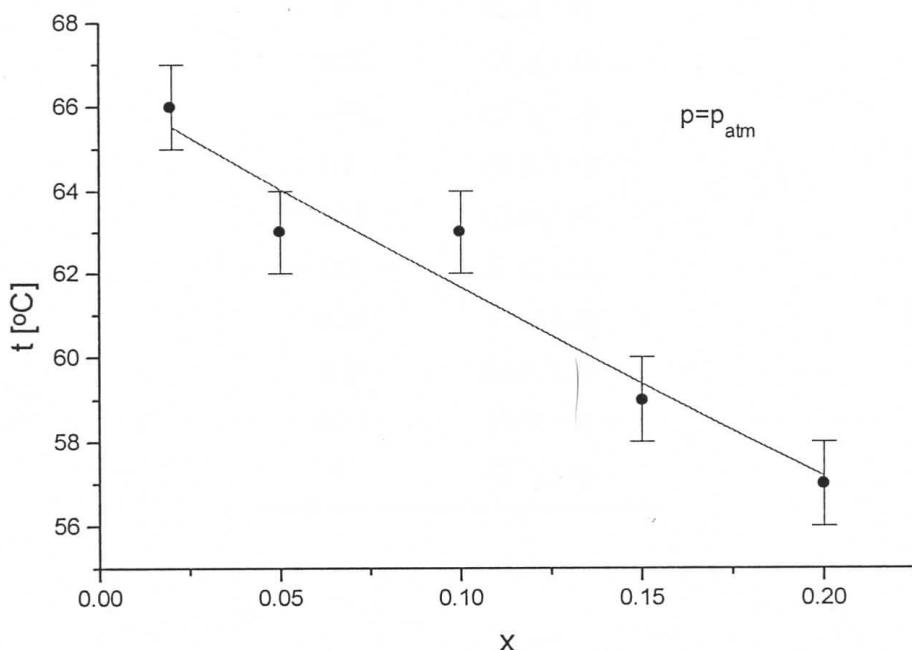


Slika 2.3.3 Promena intenziteta difrakcionih maksimuma čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sa temperaturom

Na graficima 2.3.4 i 2.3.5 prikazani su rezultati određivanja temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  za  $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$  [11] kao i za  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$ .



Slika 2.3.4 Temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , na atmosferskom pritisku i pritisku od 100 [Pa].

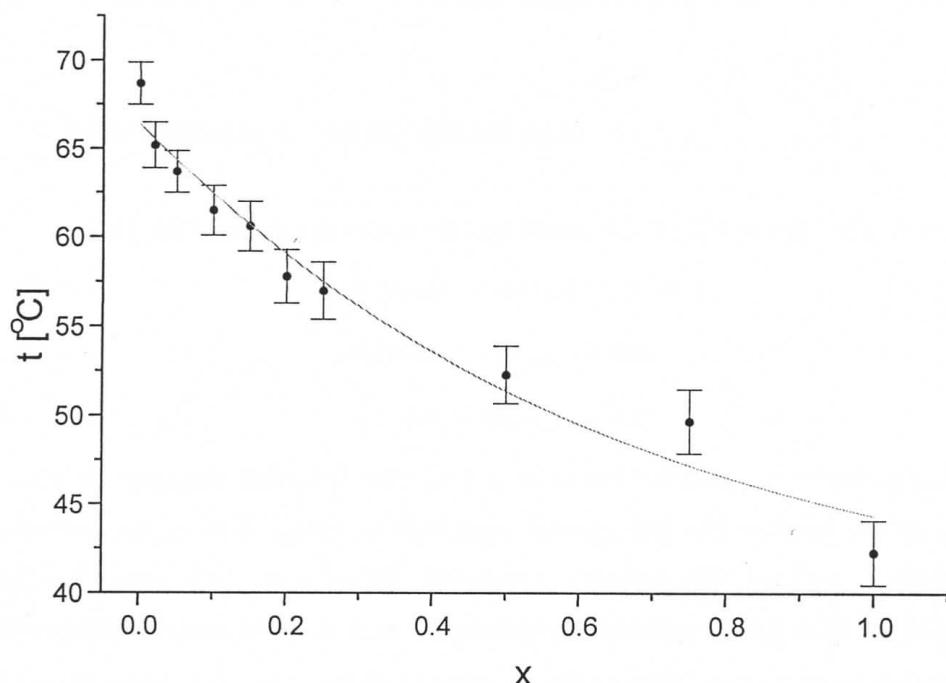


Slika 2.3.5. Temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa

Pored prethodno pomenute metode, temperature topljenja čvrstih rastvora određene su i metodom vizuelnog praćenja promene uzorka sa temperaturom [9]. Posmatranje uzorka vršeno je pomoću polarizacionog mikroskopa KARL ZEISS JENA kod koga je postolje za preparat zamenjeno grejnom klupom sa termoregulatorom Mettler. Određivanje temperature topljenja izvršeno je posmatranjem uzoraka u propuštenoj svetlosti za slučajeve paralelno i ukršteno postavljenih polarizatora i analizatora. U slučaju paralelnog postavljanja polarizatora i analizatora temperatura topljenja je očitana u trenutku iščezavanja oštih ivica većine polikristalnih zrna. Za polarizator i analizator postavljene međusobno pod ugлом  $90^{\circ}$ , temperature faznog prelaza čvrsto-tečno agregatno stanje očitane su u trenutku potpunog zatamnjivanja vidnog polja. Rezultati određivanja temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  prikazani su u tabeli 2.3.2 i na grafiku 2.3.6. Greške merenja prikazane u tabeli 2.3.2 predstavljaju standardne devijacije srednjih vrednosti.

Tabela 2.3.2. Temperature topljenja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
metod vizuelnog posmatranja polarizacionim mikroskopom

x	t[C°]
0	68.7(1.2)
0.02	65.2(1.3)
0.05	63.7(1.2)
0.1	61.5(1.4)
0.15	60.6(1.4)
0.2	57.8(1.5)
0.25	57.0(1.6)
0.5	52.3(1.6)
0.75	49.7(1.8)
1	42.3(1.8)



Slika 2.3.6. Temperature topanja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , metod vizuelnog posmatranja polarizacionim mikroskopom

Na osnovu dobijenih rezultata merenja temperature topanja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sa obe pomenute metode, može se zaključiti da ispitivani čvrsti rastvori spadaju u grupu čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti. Uočeno je takođe da temperature topanja čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  veoma zavise od spoljašnjeg pritiska.

### 3. RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA

#### ČVRSTIH RASTVORA $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

##### 3.1 DIFRAKCIJA NA MONOKRISTALU

Analitički izraz za difrakciju na kristalnoj rešetki dat je pomoću tri jednačine [4]:

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_{01}) = n\lambda \quad (3.1.1)$$

$$b(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_{02}) = m\lambda \quad (3.1.2)$$

$$c(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_{02}) = p\lambda \quad (3.1.3)$$

gde su  $a, b, c$  periode kristalne rešetke a  $n, m, p$  celi brojevi. Za kristalnu rešetku koja je trodimenzionalna, da bi došlo do difrakcije moraju biti zadovoljena sva tri uslova, što je ispunjeno samo duž zajedničkih izvodnica difrakcionih konusa. Difrakcionala slika dobijena difrakcijom na monokristalu sastoji se od niza tačaka koje su raspoređene po kružnici ili elipsi, što zavisi od toga kako površina detektora preseca difrakcionali konus (kao detektor se koristi fotografksa ploča, film ili scintilacioni brojač).

Bragg-ov model difrakcije zamenjuje difrakciju na kristalnoj rešetki refleksijom sa familije paralelnih ravnih. Osnovna jednačina, koja se korisiti za izračunavanje međuravanskog rastojanja, poznata kao Bragg-ova formula, data je u matematičkom obliku [4, 9]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1.4)$$

gde je  $d$  – međuravansko rastojanje,

$\theta$ -ugao pod kojim X - zračenja pada na odgovarajuću familiju ravnih.

Difrakcionali maksimumi pored informacija o međuravanskim rastojanjima u kristalu, dobijenih na osnovu ugla rasejanja ( $2\theta$ ), sadrže i informacije o položajima atoma unutar elementarne ćelije kristala. Poslednja informacija se dobija na osnovu podataka o intenzitetu difrakcionih maksimuma koji pre svega zavisi od geometrije kristalne rešetke ali i od drugih faktora.

Opšti izraz za intenzitet difrakcionih maksimuma ima oblik [13]:

$$I = AML_p |F|_{hkl}^2 \quad (3.1.5)$$

gde je  $A$  - apsorpcioni faktor,

$M$  – faktor multipliciteta,

$L_p$  – Lorentz – polarizacioni faktor,

$F_{hkl}$  - strukturni faktor.

Pored koherentno rasejanog rendgenskog zračenja, čiji je intenzite dat izrazom (3.1.5), postoji i difuzno rasejanje čiji je intenzitet mnogo manji u poređenju sa koherentnim, i zbog toga se zanemaruje u konkretnim proračunima pri rešavanju ili utačnjavanju strukture.

Značenja svakog od faktora u jednačini (3.1.5) data su redom u narednom tekstu.

Apsorpcioni faktor  $A$  - uračunava slabljenje intenziteta X-zraka usled apsorpcije pri prolasku kroz uzorak i zavisi od veličine i sastava uzorka kao i od metode koja se primenjuje.

Faktor multipliciteta  $M$  - kvantitativno opisuje činjenicu da se kod kristala više simetrije može dogoditi da se na istom mestu sakupljaju informacije sa različitim ravni povezanih simetrijskim transformacijama.

Lorentz - polarizacioni faktor  $L_p$  - dat je izrazom [14]:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (3.1.6)$$

koji zavisi od ugla rasejanja pa se često naziva i ugaoni ili trigonometrijski faktor. Brojilac prethodnog izraza opisuje delimičnu polarizaciju reflektovanog snopa za slučaj nepolarizovanog upadnog snopa. Obično se smatra da je taj uslov ispunjen kada se neposredno koristi karakteristično X-zračenje. Imenilac izraza (3.1.6) je određen geometrijskim uslovima snimanja i zove se Lorentz-ov faktor, i u prethodnom izrazu je dat za metod praha. Lorentz - polarizacioni faktor zavisi od vremena ekspozicije koje je opet određeno geometrijom primenjene metode snimanja kao i od efekta polarizacije upadnog zračenja.

Izračunavanje apsorpcionog i Lorentz-polarizacionog faktora ne zahteva poznavanje strukture, dok je faktor multipliciteta dat u tablicama za različite klase simetrije.

Strukturni faktor  $F_{hkl}$  - karakteriše sumarni efekat rasejanja X-zračenja po jediničnoj ćeliji kristala i predstavlja kompleksnu veličinu koja je određena amplitudom i faznim uglom. Amplitudu strukturnog faktora dobijamo iz podataka o intenzitetu difrakcionih maksimuma, izraz (3.1.5). Faza strukturnog faktora predstavlja rezultujući efekat faznih razlika između upadnog i rasejanog snopa X-zračenja na pojedinim elektronima. Strukturna analiza prepostavlja sferno simetrične atome što omogućava da se efekat rasejanja grupe atoma može aproksimirati sumom pojedinačnih uticaja atoma. Ovaj faktor zavisi od položaja atoma (jona) u elementarnoj ćeliji i računa se pomoću relacija [13, 14]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}, \quad (3.1.7)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (3.1.8)$$

gde je N – broj atoma po jediničnoj čeliji,

$h, k, l$  - Miller-ovi indeksi,

$x_j, y_j, z_j$  - relativne koordinate svakog atoma unutar jedinične čelije

$f_j$  – atomski faktor rasejanja j -tog atoma.

Elektronski omotač atoma slabi intenzitet difrakcije jer rasejava zrake u svim pravcima. Faktor koji karakteriše ovu pojavu je atomski faktor rasejanja -  $f$ . Za  $\theta=0$  [°] svi elektroni rasejavaju u fazi i atomski faktor rasejanja tada ima maksimalnu vrednost jednaku broju elektrona, sa povećanjem ugla rasejanja amplituda talasa rasejanog na jednom atomu se smanjuje pri čemu je oblik te zavisnosti određen raspodelom elektronske gustine u atomu. Analitički izraz za ovaj faktor je komplikovan te se u praksi koristi grafik zavisnosti  $f$  od  $\sin \theta / \lambda$  ( $\lambda$  - talasna dužina inicijalnog zračenja). Pri određivanju  $f$  treba obratiti pažnju da li se radi o neutralnim atomima ili o jonima (uzeti u obzir stepen ionizacije atoma).

Atomski faktor rasejanja je funkcija temperature [14]:

$$f_{\text{ef}} = f \exp \left\{ -\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}. \quad (3.1.9)$$

$B$  - Debye-Wallerov temperaturni faktor pretstavlja amplitudu izotropnih oscilacija atoma (zavisi od temperature i vrste atoma). Treba napomenuti da se ovaj faktor razlikuje za različite atome u istim kristalografskim položajima kao i za iste atome u različitim kristalografskim položajima. Ovaj faktor uračunava slabljenja intenziteta difrakcije kao posledicu izotropnih oscilacija atoma (amplituda oscilovanja je upravo proporcionalna temperaturi). Pošto atomi osciluju različitim amplitudama u različitim pravcima izotropni temperaturski faktor se zamenjuje anizotropnim faktorom opisanim sa šest parametara  $B_{ij}$ . Uračunavanje anizotropije oscilovanja pojedinih atoma veoma je komplikovano i često se utičnjavaju samo položaji i izotropni temperaturski faktori atoma, naročito za neorganska jedinjenja sa malim brojem različitih atoma, što obezbeđuje dovoljnu tačnost u rešavanju strukture.

### 3.2 DIFRAKCIJA NA ČVRSTIM RASTVORIMA

Pre razmatranja specifičnosti difrakcije rendgenskog zračenja na čvrstim rastvorima treba uvesti pojmove koji opisuju uređenost u rasporedu čestica u čvorovima kristalne rešetke čvrstih rastvora. Na visokim temperaturama ravnotežno stanje čvrstog

rastvora karakteriše se haotičnim rasporedom atoma rastvarača i rastvorka. Na niskim temperaturama nastaje uređenje atoma po položajima. Razlikujemo dve vrste uređene raspodele atoma u čvrstom rastvoru:

1. uređenost na blizinu,
2. uređenost na daljinu.

#### Parametar uređenosti na blizinu $\xi$

Prepostavimo da je kristalna rešetka takva da je koordinacioni broj svih položaja jednak i iznosi  $z$ . Smatraćemo da je 50%-tni binarni rastvor u stanju potpune bliske uređenosti ako je svaki atom komponente A okružen atomima komponente B. Pri potpunoj neuređenosti polovina broja najbližih suseda svakog atoma su atomi A, a polovina atomi B. U opštem slučaju, pri nepotpunoj uređenosti i nepotpunoj neuređenosti u proseku je broj raznoimenih suseda  $p$ , a broj istoimenih suseda  $q$ . Odnos  $q/z$  može se smatrati merom neuređenosti, a  $p/z$  merom uređenosti rastvora. Da bi se veličina koja opisuje uređenje menjala od 0 do 1 uvodi se *parametar uređenosti na blizinu* koji se definiše kao [4]:

$$\xi = \frac{p - q}{z} = \frac{p - q}{p + q}. \quad (3.2.1)$$

Pri  $\xi = 1$  imamo potpuno uređeni čvrsti rastvor, a pri  $\xi = 0$  potpuno neuređen.

#### Parametar uređenosti na daljinu $\eta$

Uređenost na daljinu je određena rasporedom atoma po položajima određene vrste u rešetki. Za slučaj binarnog 50%-tnog čvrstog rastvora neophodno je prisustvo dva specijalna položaja u kristalnoj rešetki. Najprostiji slučaj je zapreminski centrirana kubna rešetka, sa specijalnim položajima  $(0, 0, 0)$  i  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . Neka je broj atoma svake pojedine vrste  $N$ . Pri potpunoj uređenosti  $N$  atoma vrste A biće raspoređeni u jednom specijalnom položaju, a  $N$  atoma vrste B u drugom specijalnom položaju. Pri nepotpunoj uređenosti na položajima jednog tipa imaćemo  $N_1 < N$  atoma vrste A i  $N_2 = N - N_1$  atoma vrste B. Istovremeno, na položajima drugog tipa smeštaju se  $N_2$  atoma vrste A i  $N_1$  atoma tipa B. *Parametar uređenosti na daljinu* definiše se kao odnos [4]:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N} = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad (3.2.2)$$

viška broja atoma koji "pravilno" zauzimaju svoje položaje nad brojem "nepravilno raspoređenih" atoma, prema ukupnom broju atoma koji zauzimaju date pozicije. Pri takvoj definiciji koeficijent uređenosti na daljinu" se menja u granicama od 0 - za potpuno neuređene do 1 - za potpuno uređene na daljinu čvrste rastvore.

Brojne vrednosti parametara uređenosti na blizinu i daljinu, određene iz uslova termodinamičke ravnoteže

Brojne vrednosti parametra uređenosti na određenoj temperaturi su određene uslovima termodinamičke ravnoteže i vezane su za vrednost izmene energije sistema pri promeni uređenosti. Ako sa  $U_{AB}$  označimo uzajamnu potencijalnu energiju raznoimenih atoma vrste A i B, a odgovarajuće energije za atome istih vrsta sa  $U_{AA}$  i  $U_{BB}$ , onda je npr. u najблиžem okruženju atoma vrste A odnos broja istoimenih i raznoimenih suseda moguće oceniti po Boltzmann-ovoј formulи kao [4]:

$$\left(\frac{q}{p}\right)_A = \exp\left\{-\frac{U_{AA} + U_{AB}}{kT}\right\}, \quad (3.2.3)$$

u okruženju atoma vrste B isti odnos je dat kao:

$$\left(\frac{q}{p}\right)_B = \exp\left\{-\frac{U_{BB} + U_{AB}}{kT}\right\}. \quad (3.2.4)$$

Za 50%-tni rastvor obe veličine su iste. Ako se uzme u obzir da prenos jednog atoma iz "pravilnog" u "nepravilan" položaj raskida z veza tipa AB i stvara z istoimenih veza (tipa AA) kojima u proseku odgovara energija  $\frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$ , dobija se vrednost [4]:

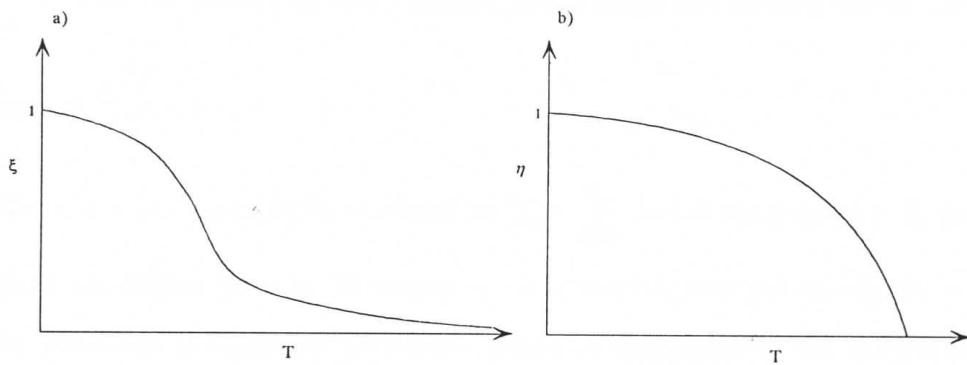
$$\left(\frac{q}{p}\right) = \exp\left\{-\frac{U_0}{kT}\right\}, \quad (3.2.5)$$

gde je  $U_0 = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$  tzv. "energija zamene" rastvora. Pomoću tako napisanog izraza za odnos  $\frac{p}{q}$  dobija se formula temperaturske zavisnosti koeficijenta uređenosti na blizinu  $\xi$  [4]:

$$\xi = \frac{p-q}{z} = \frac{p-q}{p+q} = \frac{\frac{1-p}{q}}{1+\frac{p}{q}} = \frac{1-\exp\left\{\frac{U_0}{kT}\right\}}{1+\exp\left\{\frac{U_0}{kT}\right\}} = \operatorname{th}\left(-\frac{U_0}{2kT}\right). \quad (3.2.6)$$

Na slici 3.2.1 [4] date su temperaturske zavisnosti parametara uređenosti na blizinu i daljinu. Uočljivo je da parametar uređenosti na blizinu ( $\xi$ ) monotono opada sa povećanjem temperature i teži nuli kada  $T \rightarrow \infty$ . Primetimo još da karakter ovog parametra zavisi od znaka  $U_0$ .  $U_0 < 0$  i  $\xi > 0$  odgovara slučaju takve težnje u raspodeli da su atomi (joni) jedne vrste okruženi najviše atomima (jonima) druge vrste.  $U_0 > 0$

odnosno  $\xi < 0$ , znači da je u blizini svakog atoma povećan broj istoimenih suseda. Slučaj  $\xi = -1$  odgovara razlaganju (raslojavanju) čvrstog rastvora na polazne sastojke.



Slika 3.2.1. Temperaturska zavisnost a) parametra uređenosti na blizinu  
b) parametra uređenosti na daljinu

Ako razmatramo termodinamičku ravnotežu za određivanje vrednosti parametra uređenosti na daljinu  $\eta$ , posmatramo određeni položaj u kristalnoj rešetki. Odnos broja "nepravilno" smeštenih atoma date vrste  $N_2$  prema broju "pravilno" smeštenih, po Boltzmann-ovoј formuli iznosi [4]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left\{-\frac{V}{kT}\right\}, \quad (3.2.7)$$

pri čemu je  $V$ -srednja vrednost povećanja potencijalne energije atoma u "nepravilnom" položaju nad energijom istog atoma u "pravilnom" položaju. U datom slučaju javlja se teškoća u određivanju veličine  $V$  pošto ona sama zavisi od koeficijenta uređenosti na daljinu. U graničnom slučaju kada postoji potpuna uređenost za sve atome osim jednog probnog ( $\eta = 1$ ) u proseku za atome oba tipa dobija se  $V = V_0 = z|U_0|$ , gde je  $z$ -koordinacioni broj. U drugom graničnom slučaju ( $\eta = 0$ ) tj. pri potpunoj neuređenosti očigledno je  $V = 0$ , jer se položaji različitih tipova ne razlikuju međusobno. U prvoj aproksimaciji može se za  $V$  uzeti zavisnost [4]:

$$V(\eta) = V_0 \cdot \eta, \quad (3.2.8)$$

koja je u saglasnosti sa gore navedenim graničnim slučajevima. U toj aproksimaciji temperaturska zavisnost koeficijenta uređenosti na daljinu određena je obrascem [4]:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N} = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{1 - \frac{N_2}{N_1}}{1 + \frac{N_2}{N_1}} = \frac{1 - \exp\left\{-\frac{V}{kT}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{V}{kT}\right\}} = \operatorname{th} \frac{V_0 \eta}{2kT}. \quad (3.2.9)$$

Data formula se bitno razlikuje od izraza (3.2.6), pošto  $\eta$  ulazi u argument funkcije th. Rešenje se može dobiti iterativnim postupkom, ili kao presek krivih  $y = \text{th}x$  i  $y = \frac{2kT}{V_0}x$ . Lako se uočava da oba napisana izraza imaju zajedničko rešenje različito od nule samo za  $\frac{2kT}{V_0} < 1$ .

Kriva  $\eta = \eta(T)$  ima nultu vrednost za  $T_c = \frac{V_0}{2k}$ . Iznad temperature  $T_c$  parametar

uređenosti na daljinu je nula. Promena  $\eta$  sa temperaturom predstavljena je na slici (3.2.1.b). Promena je analogna zavisnosti spontane magnetizacije od temperature kod feromagnetika ili spontane polarizacije kod senjetoelektrika. Pomenute pojave spadaju u kategoriju tzv. kooperativnih pojava (uslovljenih uzajamnim dejstvom velikog broja čestica; kod feromagnetika i senjetoelektrika interakcija dovodi do paralelne orijentacije magnetnih tj. dipolnih momenata). Rad potreban za obrtanje jednog magnetnog dipola zavisi od stepena paralelne orijentacije svih ostalih. Slično tome, rad koji je potrebno uložiti da bi preveli atom iz položaja koji odgovara uređenom stanju u položaj u kome je to stanje narušeno, zavisi od samog stepena uređenosti.

#### Strukturni faktor čvrstih rastvora

Razmotrićemo uticaj specifičnosti strukture čvrstih rastvora na veličinu strukturnog faktora. Kao što je ranije rečeno, strukturni faktor zavisi od relativnih položaja atoma unutar elementarne celije kristala kao i atomskih faktora rasejanja. Atomski faktor rasejanja može se napisati u obliku [7]:

$$\bar{f}_{\text{ef}} = f \exp \left\{ -\frac{1}{2} \bar{u}^2 (2\pi \vec{r}^*)^2 \right\}, \quad (3.2.10)$$

koji omogućava određivanje srednjeg kvadratnog pomeranja čestica  $\bar{u}^2$  iz položaja ravnoteže. U prethodnoj jednačini  $\vec{r}^*$  označava vektor recipročne rešetke za koji je ispunjen uslov difrakcije  $2\pi \vec{r}^* = \Delta \vec{k}$ , gde je  $\Delta \vec{k}$  - razlika talasnih vektora upadnog i rasejanog zračenja. "Bežanje" atoma (jona) iz čvorova kristalne rešetke je posledica

- topotnih oscilacija
- statističkih deformacija rešetke.

Merenjem na različitim temperaturama ova dva efekta mogu biti razdvojena. U tu svrhu napisaćemo efektivni atomski faktor rasejanja u obliku [7]:

$$f_{\text{eff}} = \bar{f}_k \exp \left\{ 2\pi \bar{r}^* \bar{u}_T \right\} \exp \left\{ 2\pi \bar{r}^* \bar{u}_d \right\}, \quad (3.2.11)$$

gde je  $\bar{u}$  - trenutno rastojanje atoma (jona) od položaja ravnoteže u čvorovima kristalne rešetke.

Prvi činilac  $(\bar{f}_k)$  prethodne jednačine je srednji atomski faktor, drugi  $(2\pi i \vec{r}^* \vec{u}_T)$  je temperaturski faktor, dok je treći činilac  $(2\pi i \vec{r}^* \vec{u}_d)$  određen deformacijama rešetke. Za kvalitativnu procenu strukture čvrstih rastvora, proveru tipa i procenu udelu zamenjenih (ubačenih) atoma dovoljno je uračunati samo prvi činilac. Prethodnu jednačinu možemo napisati i obliku [7]:

$$f_{\text{eff}} = \bar{f}_k \exp\{-M_T\} \exp\{-M_d\}. \quad (3.2.12)$$

Beznosikova i Iveronova su odredile vrednosti  $M_T + M_d$  za čvrste rastvore bakra i cinka [15]. Eksperimenti su pokazali da krive  $M_T + M_d$ , za sve ispitivane rastvore, opadaju znatno brže sa povećanjem  $\sin \theta / \lambda$ , u odnosu na krive čisto temperaturskog faktora bakra. Razlika među krivama je veća što je veći sadržaj cinka. Može se navesti podatak da je za  $\beta$  - mesing sa 46.6% cinka faktor  $\exp\{-M_T - M_d\}$  približno dva puta veći u donosu na  $\exp\{-M_T\}$  čistog bakra. Za najveći broj čvrstih rastvora uočeno je da su statistička pomeranja dva puta manja od toplotnih [7]. Interesantno je da kod nekih čvrstih rastvora statistička pomeranja prevazilaze razliku poluprečnika međusobno zamenjujućih atoma (jona).

Elementarne ćelije čvrstih rastvora se razlikuju jedna od druge ali ukoliko kristale čvrstih rastvora posmatramo kao prostornu rešetku istih "srednjih" čestica, prostorna rešetka i elementarna ćelija ne gube svoj smisao. Tu srednju rešetku i njene elemente simetrije nalazimo rendgenostrukturnom analizom. Ilustrovaćemo to na primeru dvokomponentnog rastvora  $A_{1-x}B_x$  u slučaju dva kristalografska položaja  $\vec{r}_i$  i  $\vec{r}_j$ , multipliciteta  $n$  i  $m$ . Neka u položaju  $n$  imamo  $p_A$  udeo atoma A i  $p_B$  udeo atoma B. U ovom slučaju strukturu amplitudu možemo napisati u obliku [7]:

$$\begin{aligned} F_{hkl} = & (f_A p_A + f_B p_B) \sum_{i=1}^n \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_i\} + \\ & + (f_A (1-x-p_A) + f_B (x-p_B)) \sum_{j=1}^m \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_j\}. \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

U slučaju potpune neuređenosti zauzetost svakog položaja atomima obe vrste je proporcionalna procentualnom udelu komponenti pa struktura amplituda dobija oblik [7]:

$$\begin{aligned} F_{hkl} = & \left( \frac{1}{2}(1-x)f_A + \frac{1}{2}xf_B \right) \left[ \sum_{i=1}^n \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_i\} + \sum_{j=1}^m \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_j\} \right] = \\ = & \bar{f} \left[ \sum_{i=1}^n \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_i\} + \sum_{j=1}^m \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_j\} \right]. \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

U slučaju postojanja delimičnog daljeg poretka čvrstih rastvora strukturu amplitudu možemo napisati u obliku [7]:

$$F_{hkl} = \left[ \bar{f} + \frac{m}{n+m} \eta(f_A - f_B) \right] \sum_{i=1}^n \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_i\} + \\ + \left[ \bar{f} + \frac{n}{n+m} \eta(f_A - f_B) \right] \sum_{j=1}^m \exp\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}_j\}, \quad (3.2.15)$$

gde je  $\eta$  - koeficijent uređenosti na daljinu definisan izrazom (3.2.2).

Prelazak neuređeno - uređeno stanje izomorfne smeše može se detektovati posmatranjem difraktograma praha. Pored promene intenziteta difrakcionih linija koja je uvek prisutna, propratni efekat uređenja čvrstih rastvora je pojava odsustva nekih linija na difraktogramu praha neuređenog čvrstog rastvora (ne mora uvek biti ispoljeno). Pojava je prvo uočena kod dvokomponentnih rastvora metala koji imaju relativno jednostavne strukture visoke simetrije. Linije prisutne kod uređenih izomorfnih smeša nazvane su *superstrukturne* a izomorfne smeše *superstrukturama* [7].

Određivanje parametra uređenosti na daljinu biće objašnjeno na primeru Cu<sub>3</sub>Au koji kristališe u površinski centriranoj kubnoj rešetki. U slučaju potpune uređenosti atomi Au zauzimaju položaj (0,0,0) a atomi Cu položaje (0.5, 0.5, 0); (0, 0.5, 0.5); (0.5, 0, 0.5). Za slučaj potpune neuređenosti struktura amplituda ima oblik [7]:

$$F_{hkl} = \left[ \frac{f_{Au} + 3f_{Cu}}{4} + \frac{3}{4} \eta(f_{Au} - f_{Cu}) \right] + \left[ \frac{f_{Au} + 3f_{Cu}}{4} + \frac{1}{4} \eta(f_{Cu} - f_{Au}) \right] \cdot \\ \cdot (\exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(h+l)\} + \exp\{\pi i(l+k)\}) \quad (3.2.16)$$

Za indekse  $h, k, l$  jednakе parnosti dobija se da intenziteti difrakcionih maksimuma ne zavise od stepena daljeg poretka. Strukturalna amplituda u ovom slučaju dobija oblik :

$$F_{hkl} = f_{Au} + 3f_{Cu}. \quad (3.2.17)$$

Indeksi  $h, k, l$  mešovite parnosti određuju superstrukturne refleksе za koje strukturalni faktor ima oblik:

$$F_{hkl} = \eta(f_{Au} - f_{Cu}). \quad (3.2.18)$$

Vrednost koeficijenta uređenosti na daljinu u konkretnom primeru određuje se iz odnosa amplituda strukturalnih faktora (dobijenih iz merenja intenziteta difrakcionih maksimuma) koji odgovaraju Miller-ovim indeksima mešovite i jednakе parnosti.

#### Difuzno rasejanje na čvrstim rastvorima

Proučavanjem difuznog rasejanja rendgenskog zračenja na čvrstih rastvorima mogu se dobiti podaci o bližem poretku u rasporedu čestica, kao i termodinamičke veličine koje koristimo za određivanje dijagrama stanja. Da bi objasnili karakter difuznog rasejanja potpuno neuređenog čvrstog rastvora polazimo od najprostijeg

slučaja, dvokomponentnog rastvora  $A_{1-x}B_x$  koji ukupno ima  $N$  atoma. Proces razuređenja možemo jednostavno opisati premeštanjem  $2(1-x)xN$  čestica tako da će se na difraktogramu praha, u poređenju sa uređenom izomorfnom smešom, pojaviti dodatno difuzno rasejanje intenziteta [7]:

$$2(1-x)xN(f_A - f_B)^2. \quad (3.2.19)$$

Može se izvesti zaključak da ukoliko imamo ubačenu određenu količinu nekog atoma u matricu koja se sastoji od atoma druge vrste, difuzno rasejanje će biti proporcionalno broju ubačenih atoma i kvadratu strukturnog faktora atoma "gosta".

Eksplicitni izraz za difuzno rasejanje je oblika [4, 7]:

$$I_D = I_e \sum_{L_1} \sum_{L_2} (F_{L_1} - \bar{F})(F_{L_2} - \bar{F})^* \exp\left\{2\pi i \vec{r}^* (\vec{r}_{L_1} - \vec{r}_{L_2})\right\}, \quad (3.2.20)$$

gde je  $F_{L_i}$  - amplituda rasejanja i-tog čvora rešetke,

$\bar{F}$  - srednja amplituda rasejanja elementarne celije,

$\vec{r}_{L_i}$  - radijus vektor i-tog specijalnog položaja.

Sumiranje u prethodnoj jednačini je izvršeno po svim specijalnim položajima u elementarnoj celiji kristala.

Izračunavanje intenziteta difraktovanog zračenja kako koherentnog, tako i difuzno rasejanog, na osnovu zadane strukture je relativno jednostavno. Za dati bliži poredak možemo relativno lako izračunati intenzitet difuznog rasejanja. Obrnuto, odrediti stepen bližeg poretku na osnovu intenziteta difraktovanog zračenja, u opštem slučaju je veoma teško. U tu svrhu jednačinu (3.2.20) transformišemo uvođenjem parametara koji opisuju raspodelu čestica pojedinih komponenti u čvorovima rešetke. Intenzitet difuznog rasejanja izražen preko parametra uređenosti na blizinu ( $\xi$ ) dat je u obliku [7]:

$$I_D = N |F_A - F_B|^2 (1-x)x \sum_r \xi(r) \exp\left\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}\right\} = K \sum_r \xi(r) \exp\left\{2\pi i \vec{r}^* \vec{r}\right\}. \quad (3.2.21)$$

Izmereno  $I_D$  nije povezano samo sa bližim poretkom već u sebi sadrži deo koji zavisi od toplotnih oscilacija i statističkih deformacija. Merenje intenziteta difuzno rasejanog rendgenskog zračenja može se obaviti u blizini bilo kog čvora recipročne rešetke. Merenja u blizini nultog ugla su najpogodnija jer je u toj oblasti intenzitet Compton-ovog, toplotnog i deformacionog rasejanja najmanji. Merenje treba vršiti u vakuumu da bi se izbeglo rasejanje na česticama vazduha. Compton-ovo rasejanje može se lako računski eliminisati, dok upoređivanje sa difuznim rasejanjem čistih komponenti omogućava obračunavanje toplotnog rasejanja ako prepostavimo da temperaturne oscilacije u kristalu sa i bez primesa podjednako utiču na difuzno rasejanje. Uticaj

statističkih deformacija rešetke na difuzni fon ne može se obračunati. Jedina mogućnost koja ostaje u konkretnom proračunu je neuračunavanje ovog efekta egzaktno.

Jednostavnim transformacijama prethodni izraz možemo prikazati u obliku reda:

$$I_D = K \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i} \xi_{x_i y_i z_i} \exp\{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\}, \quad (3.2.22)$$

gde su  $x_i, y_i, z_i$  – vrednosti koordinata čvorova rešetke kristala, a  $h, k, l$  - koordinate tačaka u recipročnom prostoru odnosno Miller-ovi indeksi.

Eksperimentalno određene vrednosti intenziteta difuznog rasejanja (u funkciji koordinata recipročnog prostora) daju mogućnost određivanja parametra uređenosti na blizinu za svaki od specijalnih položaja na osnovu relacije [7]:

$$\xi_{x_i y_i z_i} = K^{-1} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 I_D(h, k, l) \exp\{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} dh dk dl. \quad (3.2.23)$$

Na osnovu izloženog može se zaključiti da se parametar uređenosti na daljinu i parametar uređenosti na blizinu mogu eksperimentalno odrediti na osnovu difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima i to upoređivanjem intenziteta difrakcionih linija koje odgovaraju indeksima mešovite i jednake parnosti, odnosno merenjem intenziteta difuznog rasejanja na malim uglovima.

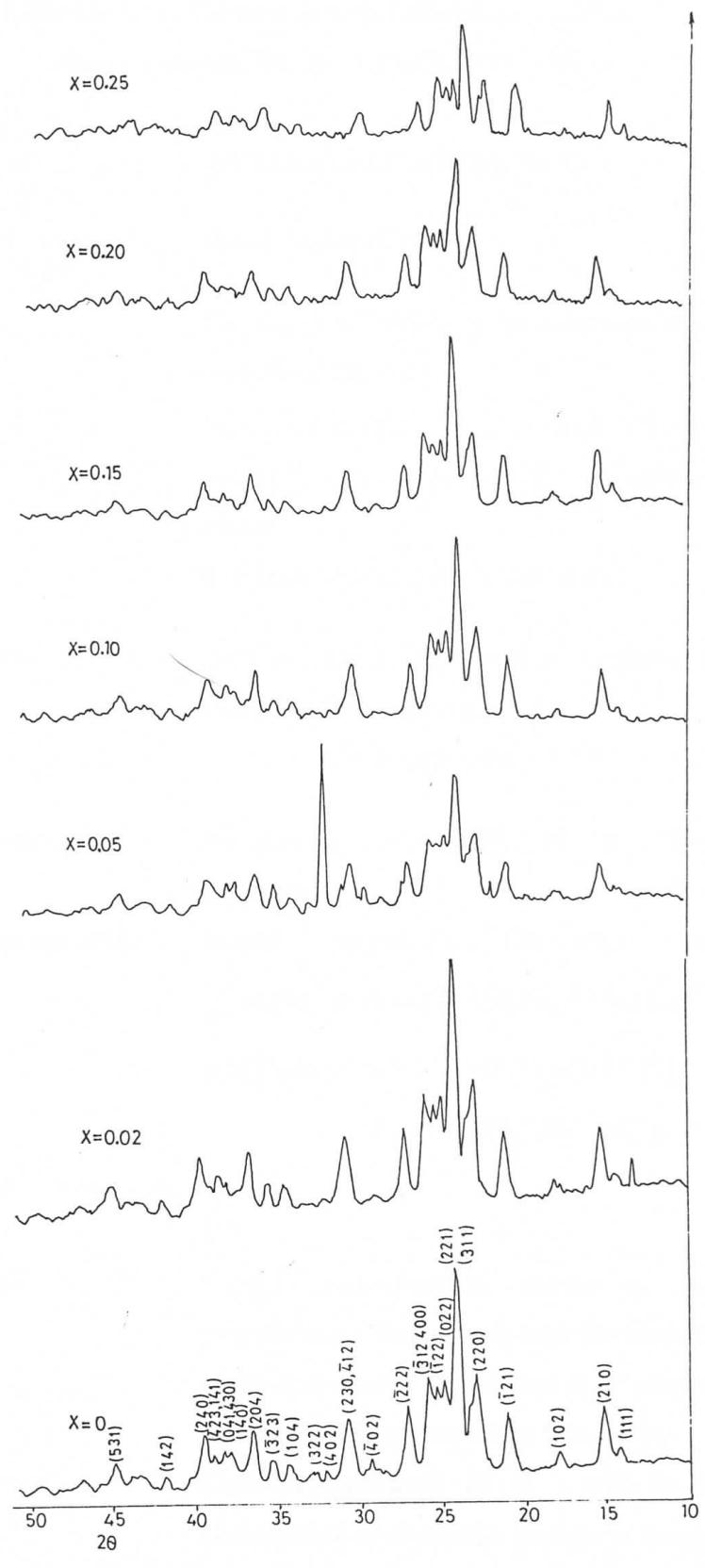
### 3.3 REZULTATI RENDGENOSTRUKTURNE ANALIZE

#### ČVRSTIH RASTVORA $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Polazne komponente  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  su izostrukturne, kristališu u monoklinskoj singoniji u prostornoj grupi  $\text{P}2_{1/c}$  [17, 18]. Joni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  zauzimaju specijalne položaje (a) (0, 0, 0); (0, 0.5, 0.5) i (d) (0.5, 0, 0.5); (0.5, 0.5, 0) u pomenutoj prostornoj grupi. Zauzetost (okupacioni faktor) svakog od specijalnih položaja je 0.5 [19].

Snimanjem difraktograma praha čvrstih rastvora i poređenjem sa difraktogramima praha polaznih komponenti uočeno je da pored razlike u intenzitetima difrakcionih maksimuma postoje mala pomeranja u položajima istih. Pošto pojava novih ili nestanak već postojećih difrakcionih maksimuma nije primećen zaključeno je da su čvrsti rastvori izostrukturni sa polaznim komponentama. Na slici 3.3.1 prikazani su snimljeni difraktogrami praha za uzorce sa  $x=0.0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ . Na difraktogramu praha  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  svakom difrakcionom maksimumu su pripisani odgovarajući Miller-ovi indeksi.

Kristalna struktura čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  određena je metodom difracije X-zraka na monokristalu. Podaci koji su korišteni za utačnjavanje strukture čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  snimljeni su na Institutu za kristalografsku Rusku Akademiju Nauka. Treba napomenuti da je uzorak zbog velike higroskopnosti, za vreme snimanja bio zatopljen u kvarcnoj kapilari. Sakupljeni podaci predstavljaju intenzitete sa raznih kristalnih ravni i to tako da je za svaku kristalnu ravan definisanu Miller-ovim indeksima ( $hkl$ ) određen intenzitet reflektovanog zračenja  $F_o^2$  i greška merenja intenziteta  $\sigma(F_o^2)$ . Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka uočava se da su intenziteti sakupljeni sa ravni kod kojih je  $(h+k)$  ili  $(k+l)$  ili  $(h+l)$  parno, u proseku mnogo jači od intenziteta sakupljenih sa ravni kod kojih su date kombinacije neparne, što predstavlja potvrdu da centralni joni ( $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$ ) zauzimaju dva nezavisna seta specijalnih položaja u datoј prostornoj grupi. U tabeli 3.3.1 dati su podaci o uslovima snimanja i rešavanja strukture čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



Slika 3.3.1. Difraktogrami praha čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

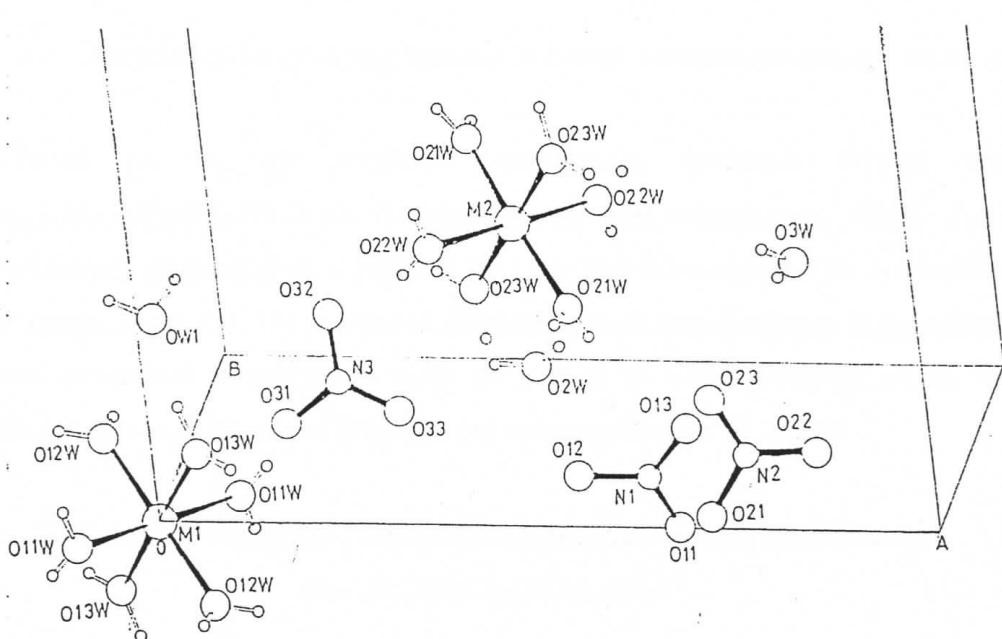
Tabela 3.3.1. Uslovi snimanja i rešavanja strukture

čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

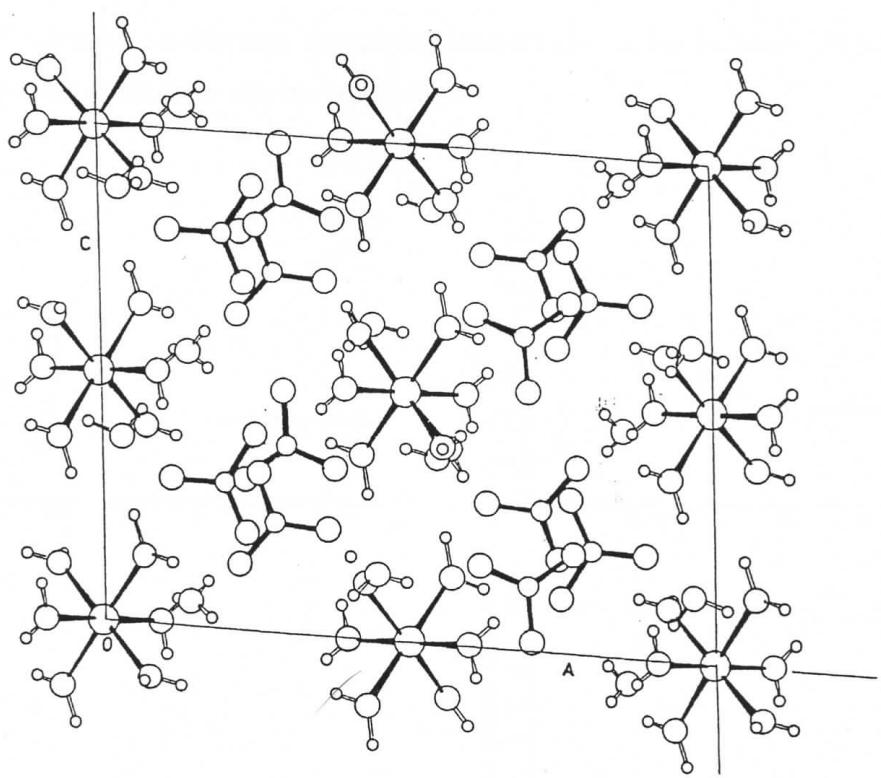
uzorak	$(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
difraktometar	Enraf-Nonius CAD-4
zračenje	Mo $K_\alpha$ ( $\lambda=0.7107$ [Å]) monohromatizovano grafitnim monohromatorom
metod snimanja	$\omega/2\theta$ skeniranje ( $2\theta_{\max} = 59.8$ [ $^\circ$ ]) korigovano na apsorpciju ( $\mu=4.50$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]) i Lorentz-polarizacioni efekat
veličina kristala	0.25 [mm] $\times$ 0.30 [mm] $\times$ 0.08 [mm]
broj snimljenih refleksa	3094 sa 2936 $I > 2\sigma(I)$ koji su korišteni za rešavanje i utačnjavajne strukture
opseg hkl	$-19 \leq h \leq 19 \quad 0 \leq k \leq 13 \quad 0 \leq l \leq 15$
metod rešavanja strukture	Direktna metoda SHELX86 [20] (Sheldrick, 1986) programa
metod utačnjavanja strukture	Metod najmanjih kvadrata minimiziranjem $\sum w(\Delta F)^2$ pomoću SHELXL-93 [21] (Sheldrick, 1993) programa $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2]$ ; $P = (Max(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ .
broj parametara koji su utačnjavani	277
prosec utačnjavanja	Položaji nevodoničnih atoma su utačnjavani sa anizotropnim temperaturskim faktorima. Svi položaji vodoničnih atoma su dobijeni iz $\Delta F$ mape i utačnjeni sa izotropnim temperaturskim faktorima.
kriterijum utačnjavanja	Konačne vrednosti za R i wR su 0.047 i 0.13. Maksimalna elektronska gustina u konačnoj $\Delta F$ mapi iznosi $0.76$ [ $e\text{\AA}^{-3}$ ].

Položaj struktturnih jedinica u elementarnoj čeliji čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  prikazan je na slici 3.3.2. Zbog preglednosti slike prikazan je samo jedan osnovni motiv vodeći računa o numerisanju nevodoničnih atoma. Atomi kiseonika koji pripadaju molekulima vode iz neposrednog (oktaedarskog) okruženja metalnih jona imaju oznake OWij, kiseonici iz kristalne vode imaju oznake OWi dok kiseonici iz nitratnih grupa imaju oznake Oij. Jon metala u specijalnom položaju (a) (0, 0, 0); (0, 0.5, 0.5) ima oznaku M1, dok u specijalnom položaju (d) (0.5, 0, 0.5) (0.5, 0.5, 0) oznaku M2.

Na slici 3.3.3 dat je grafički prikaz strukture ispitivanog čvrstog rastvora. Data je projekcija na a-c ravan, (b-osa je normalna na ravan crteža). Vidi se (slike 3.3.2 i 3.3.3) da su joni metala  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , koji se nalaze u specijalnim položajima, okruženi sa po šest molekula vode koji formiraju oktaedar. Sa slike 3.3.3 se takođe može videti da kristali čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  imaju slojevitu građu, naime uočljivo je da se slojevi oktaedara i nitratnih grupa paralelnih b-c ravni, međusobno smenjuju.



Slika 3.3.2. Položaj struktturnih jedinica u elementarnoj čeliji čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Slika 3.3.3. Grafički prikaz strukture ispitivanih čvrstih rastvora, projekcija na a-c ravan

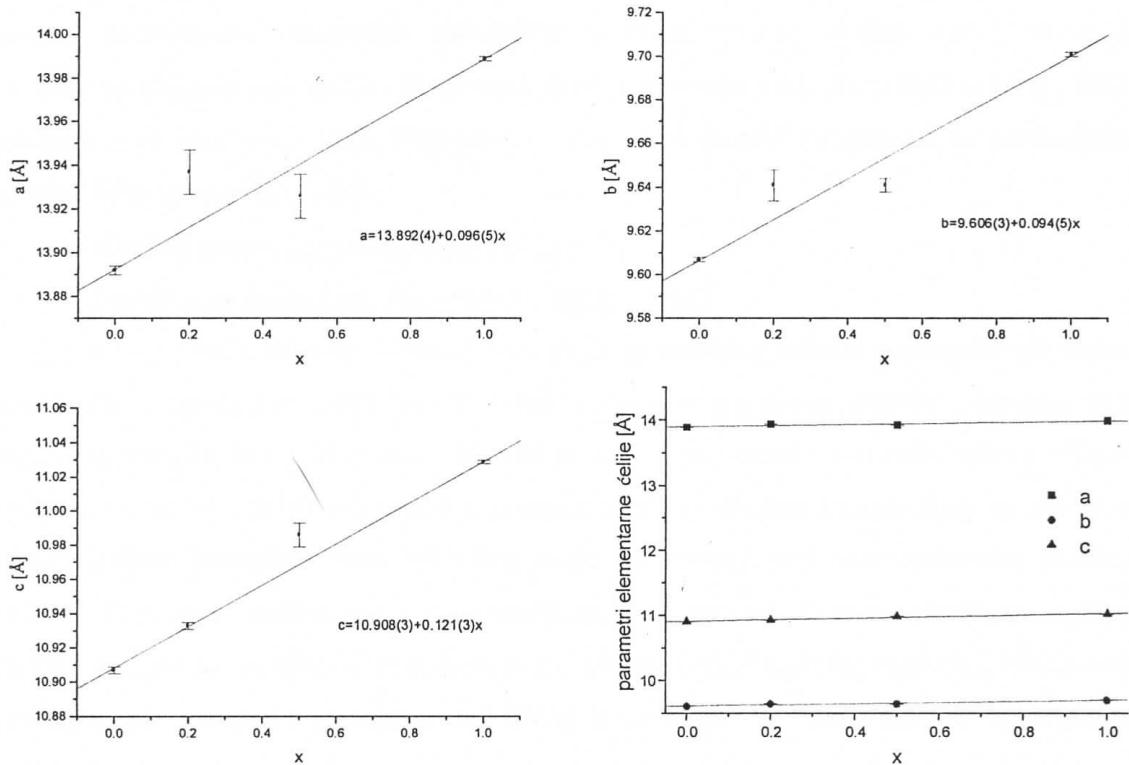
Jedan od osnovnih rezultata utačnjavanja strukture čvrstog rastvora  $(Al_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  su vrednosti parametara elementarne celije. Vrednosti ovih parametara prikazane su u tabeli 3.3.2 i na slici 3.3.4 zajedno sa vrednostima za polazne komponente [17, 18] (vrednosti dobijene rešavanjem strukture iz monokristala). Vrednosti prametara elementarne celije za uzorak sa  $x=0.2$  dobijene su na osnovu filmskih snimaka oscilatornom i Weissenberg-ovom metodom [8, 22, 23].

Tabela 3.3.2. Parametri i zapremina elementarne celije čvrstih rastvora

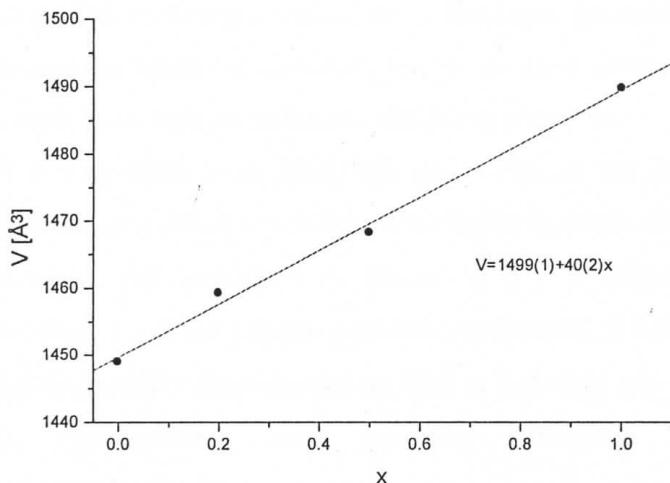


$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]
0.0	13.892(2)	9.607(1)	10.907(2)	95.51(2)	1448.93(1)
0.2	13.937(10)	9.641(7)	10.933(2)	96.6(2)	1459.29(2)
0.5	13.926(10)	9.641(3)	10.986(7)	95.46(6)	1468.29(2)
1.0	13.989(1)	9.701(1)	11.029(1)	95.51(2)	1489.80(1)

Greške parametara elementarne čelije (osim vrednosti za  $x=0.02$ ) prikazane u tabeli 3.3.2 određene su metodom najmanjih kvadrata minimiziranjem  $\sum w(\Delta F)^2$  pomoću programa SHELXL-93. Greške određivanja zapremlje elementarne čelije računate su kao srednje kvadratne greške indirektno merene veličine.



Slika 3.3.4. Parametri elementarne čelije čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Slika 3.3.5. Zapremina elementarne čelije čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa

Na osnovu grafičkog prikaza na slici 3.3.4 uočljivo je da vrednosti parametara elementarne ćelije ispitivanih čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  rastu sa povećanjem procentualnog sadržaja gvožđa, ali se ne može tvrditi da postoji linearna zavisnost između vrednosti perioda elementarne ćelije i procentualnog sadržaja gvožđa (Vegard-ovo pravilo). Odstupanje od Vegard-ovog pravila duž određenog kristalografskog pravca ukazuje da u ispitivanim čvrstim rastvorima najverovatnije postoji preferentna okupacija specijalnih položaja jonima jedne vrste. Promena zapremine elementarne ćelije ispitivanih čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  prikazana na slici 3.3.5 sledi Vegard-ovo pravilo za porast zapremine sa povećanjem procentualnog saržaja gvožđa.

#### Analiza geometrije kristalne strukture

##### čvrastog rastvora $(Al_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

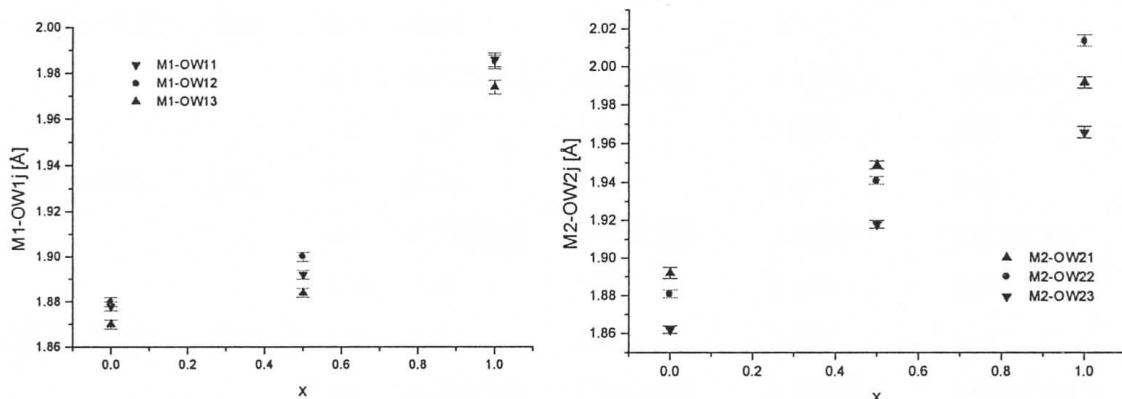
Na osnovu priložene tabele 3.3.3 u kojoj je izvršena analiza geometrije oktaedara smeštenih u specijalne položaje (a) i (d) uočava se promena dužine hemijske veze centralni metalni jon - kiseonik Mi-OWij, kao i promena valentnih uglova. Prema podacima koji se odnose na polazne komponente i podacima izračunatim za ispitivani kristal dužine hemijskih veza Mi-OWij rastu sa povećanjem procentualnog sadržaja gvožđa. Promena dužine veza u oktaedrima u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa prikazana na slici 3.3.6 pokazuje za uzorak  $(Al_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  veću procentualnu promenu rastojanja Mi-OWij u okteadru 2, smeštenom u specijalnom položaju (d).

Upoređujući međusobno dužine veza u oktaedrima (tabela 3.3.3) uočljivo je da su, za svako x, veze M1–OW13 (specijalni položaj (a)) i M2–OW23 (specijalni položaj (d)) kraće u odnosu na preostale dve veze u oktaedrima. Može se zaključiti da je prisutna aksijalna deformacija oktaedara, mada se u izvesnim proračunima opravdano može koristiti aproksimacija idealnog oktaedra jer promene u dužinama veza u oktaedrima nisu tolike da uvek zahtevaju proračune u aksijalnoj simetriji.

Podaci o dužinama veza Mi-OWij iskorišteni su za izračunavanje zapremine oktaedara u svakom specijalnom položaju. Pri računu je uzeto da su svi valentni uglovi u odnoci na centralni ion jednaki i da iznose 90 [°]. Dobijene vrednosti zapremina prikazane su u tabeli 3.3.4. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3.3.4 uočava se da je kod  $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  oktaedarska šupljina u položaju (d) veća u odnosu na istu u položaju (a). Procentualno veća promena rastojanja Mi-OWij za uzorak  $(Al_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  u okteadru smeštenom u specijalnom položaju (d) može se objasniti prepostavkom da u pomenutom čvrstom rastvoru joni većeg radijusa ( $Fe^{3+}$ ) preferentno zauzimaju položaj (d).

Tabela 3.3.3. Dužine veza [ $\text{\AA}$ ] i uglovi [ $^\circ$ ] u oktaedrima oko specijalnih položaja  
 (a) (0, 0, 0) i (d) (0.5, 0, 0.5) u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa

x	0	0.5	1
OKTAEDAR 1 specijalni položaj (0,0,0),			
M1-OW11	1.878(2)	1.892(2)	1.986(3)
M1-OW12	1.880(2)	1.900(2)	1.985(3)
M1-OW13	1.870(2)	1.884(2)	1.974(3)
$\angle$ OW11-M1-OW12	90.2(1)	90.4(1)	89.8(1)
$\angle$ OW11-M1-OW13	89.6(1)	89.5(1)	89.1(1)
$\angle$ OW12-M1-OW13	89.8(1)	89.8(1)	90.0(1)
OKTAEDAR 2 specijalni položaj (0.5,0,0.5)			
M2-OW21	1.892(3)	1.949(2)	1.992(3)
M2-OW22	1.881(2)	1.941(2)	2.014(3)
M2-OW23	1.862(2)	1.918(2)	1.966(3)
$\angle$ OW21-M2-OW22	90.1(1)	89.9(1)	90.1(1)
$\angle$ OW21-M1-OW23	91.9(1)	92.2(1)	89.0(1)
$\angle$ OW22-M2-OW23	90.5(1)	90.8(1)	87.8(1)



Slika 3.3.6. Dužine veza u oktaedrima u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa

Tabela 3.3.4. Zapremine oktaedara smeštenih u specijalne položaje (a) i (d)  
 u zavisnosti od procentualnog sadržaja gvožđa

x	$V_a$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$V_d$ [ $\text{\AA}^3$ ]
0	8.80(2)	8.83(2)
0.5	9.03(2)	9.67(2)
1	10.38(3)	10.56(3)

### Vodonične veze

U tabeli 3.3.5 date su moguće vodonične veze, njihova dužina i uglovi, za čvrsti rastvor  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zajedno sa vrednostima za polazna jedinjenja [17, 18]. Oko kriterijuma za utvrđivanje vodoničnih veza nema opšte saglasnosti. Tako npr. dužina vodonične veze može iznositi 2.26 [ $\text{\AA}$ ] kod vodonik-fluorida, što je do sada najjača poznata veza, pa do 3 [ $\text{\AA}$ ] kod DNK [24]. Ni oko ugla vodonične veze nema preciznih merila, nego se ugao kreće u širokom intervalu 90 – 180 [ $^\circ$ ].

Tabela 3.3.5. Vodonične veze u čvrstima rastvorima  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

X-H ... Y	x	X-H [ $\text{\AA}$ ]	H ... Y [ $\text{\AA}$ ]	X ... Y [ $\text{\AA}$ ]	$\angle \text{X-H} \dots \text{Y}$ [ $^\circ$ ]
OW11-H111 ... O22	0.0	0.88	1.85	2.719	174
	0.5	0.818(35)	1.919(35)	2.736(2)	177.1(33)
	1.0	0.90	1.84	2.719	167
OW11-H112 ... O23	0.0	0.80	1.96	2.753	173
	0.5				
	1.0	0.81	1.92	2.729	177
OW12-H122 ... O31	0.0	0.84	1.89	2.717	170
	0.5	0.727(30)	2.030(30)	2.730(2)	161.7(32)
	1.0	0.87	1.89	2.739	166
OW13-H131 ... O13	0.0	0.76	1.92	2.667	167
	0.5	0.718(28)	1.958(28)	2.668(3)	170.1(29)
	1.0	0.73	1.93	2.649	168
OW21-H211 ... O33	0.0	0.84	1.89	2.702	164
	0.5	0.724(33)	2.015(33)	2.706(2)	159.8(32)
	1.0	0.92	1.82	2.688	156
OW22-H221 ... O11	0.0	0.79	1.94	2.725	171
	0.5	0.738(41)	1.986(41)	2.723(2)	176.5(44)
	1.0	0.77	1.94	2.711	178
OW22-H222 ... O12	0.0	0.84	1.87	2.700	170
	0.5	0.792(32)	1.911(33)	2.701(3)	174.9(31)
	1.0	0.76	1.94	2.700	174
OW23-H232 ... O21	0.0	0.83	1.88	2.647	172
	0.5	0.720(31)	1.934(30)	2.646(3)	170.1(36)
	1.0	0.81	1.83	2.632	171

X-H ... Y	x	X-H [Å]	H ... Y [Å]	X ... Y [Å]	$\angle$ X-H ... Y [°]
OW1-HW11 ... OW3	0.0	0.68	2.08	2.756	172
	0.5	0.818(28)	2.060(28)	2.853(3)	163.4(26)
	1.0	0.79	2.11	2.884	166
OW1-HW12 ... OW3	0.0	0.79	2.07	2.846	172
	0.5	0.818(36)	1.947(36)	2.763(3)	175.3(38)
	1.0	0.8	1.95	2.749	177

X-H ... Y	x	X-H [Å]	H ... Y [Å]	X ... Y [Å]	$\angle$ X-H ... Y [°]
OW12-H122 ... OW1	0.0	0.81	1.89	2.693	174
	0.5	0.907(38)	1.795(39)	2.696(3)	171.5(36)
	1.0	0.80	1.90	2.689	173
OW13-H132 ... OW1	0.0	0.85	1.84	2.648	159
	0.5	0.888(35)	1.823(34)	2.664(2)	157.2(36)
	1.0	0.85	1.80	2.640	168
OW21-H212 ... OW2	0.0	0.81	1.86	2.667	172
	0.5	0.837(39)	1.845(39)	2.674(3)	171.2(38)
	1.0	0.88	1.81	2.673	167
OW23-H232 ... OW2	0.0	0.77	1.88	2.648	174
	0.5	0.804(45)	1.851(44)	2.647(2)	170.3(42)
	1.0	0.85	1.79	2.630	171

X-H ... Y	x	X-H [Å]	H ... Y [Å]	X ... Y [Å]	$\angle$ X-H ... Y [°]
OW2-HW21 ... O33	0.0	0.74	2.06	2.756	158
	0.5	0.836(41)	2.019(40)	2.762(3)	147.7(36)
	1.0	0.79	2.03	2.776	156
OW2-HW22 ... O32	0.0	0.72	2.07	2.780	176
	0.5	0.846(37)	1.940(38)	2.778(2)	170.8(37)
	1.0	0.79	2.00	2.785	168
OW3-HW31 ... O21	0.0	0.73	2.14	2.857	169
	0.5	0.858(40)	2.041(38)	2.686(3)	160.2(36)
	1.0	0.81	2.10	2.878	161
OW3-HW32 ... O31	0.0	0.77	2.22	2.902	148
	0.5				
	1.0	0.76	2.28	2.928	143

Vodonične veze prisutne u ispitivanim čvrstим rastvorima možemo svrstati u jednu od sledećih grupa: OWij-H...Oij, OWi-H...OWi, OWi-H...Oij, OWij-H...OWi, gde je OWij- kiseonik iz vode u oktaedru oko metalnog jona, Oij – kiseonik iz nitratne grupe, OWi kiseonik iz kristalne vode. Na osnovu podataka iz tabele 3.3.5 uočava se da najslabije vodonične veze pripadaju tipu OWi-H...Oij (kristalna voda – kiseonik iz nitratne grupe) i OWi-H...OWi (vodonične veze među molekulima kristalne vode), dok se za vodonične veze OWij-H...Owi ( voda iz oktaedarskog okruženja – kristalna voda) može reći da spadaju u grupu jačih vodoničnih veza ( $1.89 \text{ [\AA]} > \text{H...OWi} > 1.79 \text{ [\AA]}$ ). Vodonične veze OWij-H...Oij imaju značajnu ulogu u strukturi ispitivanih čvrstih rastvora jer povezuju slojeve oktaedara i nitratnih grupa. Veze između slojeva oktaedara i nitratnih grupa ne idu uvek direktno, već u toj sponi učestvuju molekuli kristalne vode. U odnosu na polazne komponente kod čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dolazi do kidanja dve vodonične veze. Vodonična veza OW3-HW32...O31 je jedna od najslabijih vodoničnih veza i veoma male promene rastojanja nastale kao posledica ubacivanja gvožđa dovode do njenog kidanja. Vodonična veza OW11-H112...O23 jedna je od jačih vodoničnih veza u ispitivanim materijalima koja je usmerena duž prostorne dijagonale elementarne celije.

#### Okupacioni faktori specijalnih položaja

Važna osobina koju treba razmotriti su okupacioni faktori specijalnih položaja. Kako je već pomenuto u prvoj glavi distribucija jona u čvrstim rastvorima u najvećoj meri je određena dimenzijama jona i prirodom hemijske veze. Pored pomenutih postoje i drugi faktori koji utiču na distribuciju jona u čvrstim rastvorima. Kao primer može se navesti čvrsti rastvor  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  [25] kod koga je primećeno da  $\text{Ga}^{3+}$  ion iako ima veći jonski radijus od  $\text{Al}^{3+}$  jona, preferentno zauzima tetraedarska mesta manje raspoložive zapremine. Ovakva preferentna distribucija jona istog stepena jonizacije objašnjava se činjenicom da je udeo kovalentne veze u vezi Ga-O veći nego u vezi Al-O, kao i smanjenjem odbojne sile među katjonima ovakvom preferentnom distribucijom.

U slučaju ispitivanih čvrstih rastvora za očekivati je da vrednosti okupacionih faktora specijalnih položaja budu u skladu sa molarnim odnosima komponenti zadatim prilikom sinteze. Okupacioni faktori specijalnih položaja utaćnjavani su polazeci od vrednosti 0.5 za oba jona. Temperaturski faktori oscilovanja jona u specijalnim položajima uzeti su isti za isti položaj. Jedino ograničenje u procesu utaćnjavanja je činjenica da simetrija ne sme biti narušene tj. "ukupni" okupacioni faktor svakog specijalnog položaja mora biti jednak 0.5. U tabeli 3.3.6 date su vrednosti okupacionih faktora specijalnih položaja dobijene utaćnjavanjem strukture čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 3.3.6. Okupacioni faktori specijalnih položaja (a) (0, 0, 0) i (d) (0.5, 0, 0.5)

K <sub>a</sub> (Fe1)1	K <sub>a</sub> (Al1)	K <sub>d</sub> (Fe2)	K <sub>d</sub> (Al2)
0.074(3)	0.426(2)	0.246(3)	0.254(3)

Vrednosti okupacionih faktora prikazane u tabeli 3.3.6 ukazuju na preferentnu zauzetost položaja (a) jonima Al<sup>3+</sup>. Preferentna okupacija položaja (d) jonima Fe<sup>3+</sup> (veći jonski radijus r(Fe<sup>3+</sup>)=0.67 [Å] u odnosu na jonski radijus r(Al<sup>3+</sup>)=0.57 [Å] [24]) može se objasniti razlikom u dužini veza Fe2-OW2j i Fe1-OW1j (tabela 3.3.3) što ukazuje na veću oktaedarsku šupljinu u položaju (d) (tabela 3.3.4). Okupacioni faktori prikazani u tabeli 3.3.6 ukazuju na mogućnost da čvrsti rastvor (Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O nije iskristalisao u zadatom molarnom odnosu već u odnosu (Al<sub>0.68</sub>Fe<sub>0.32</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Rezultati distribucije katjona u čvrstim rastvorima (Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O [27] upućuju na isti zaključak mada je odstupanje od zadatih molarnih odnosa manje, razlog verovatno leži u činjenici da razlika jonskih radijusa Al<sup>3+</sup> i Cr<sup>3+</sup> manja nego u slučaju Al<sup>3+</sup> i Fe<sup>3+</sup>.

#### Parametri uređenosti na blizinu specijalnih položaja

Na osnovu dobijenih vrednosti za okupacione faktore specijalnih položaja izračunati su parametri uređenosti na blizinu za svaki od specijalnih položaja. Pretpostavljeno je da bi u slučaju potpuno uređenog čvrstog rastvora specijalni položaj (a) zauzimali joni Al<sup>3+</sup> a položaj (d) joni Fe<sup>3+</sup>, shodno rezultatima prikazanim u tabeli 3.3.6. U aproksimaciji kubne površinski centrirane rešetke joni Al<sup>3+</sup> smešteni u specijalni položaj (a) imaju 12 najbližih suseda koji se svi nalaze u specijalnom položaju (d), joni Fe<sup>3+</sup> smešteni u položaj (d) takođe imaju 12 najbližih suseda od kojih 8 zauzimaju specijalni položaj (d) a 4 specijalni položaj (a). Parametri uređenosti na blizinu izračunati su pomoću izaza (3.2.1) koji za specijalne položaje (a) i (d) u aproksimaciji kubne površinski centrirane rešetke dobija oblike:

$$\xi_a = \frac{K(Fe)2 - K(Al)2}{0.5}, \quad (3.3.1)$$

$$\xi_b = \frac{8K(Al)2 - 8K(Fe)2 + 4K(Al)1 - 4K(Fe)1}{6}. \quad (3.3.2)$$

Izračunate vrednosti parametara uređenosti na blizinu prikazane su u tabeli 3.3.7.

Tabela 3.3.7. Vrednosti parametara uređenosti na blizinu specijalnih položaja (a) i (d) u strukturi čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\xi_a$	$\xi_d$
-0.016	0.245

Vrednost parametra uređenosti na blizinu specijalnog položaja (a) je bliska nuli i ukazuje na veliku neuređenost u pogledu rasporeda jona  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  u prvoj koordinacionoj sferi oko ovog položaja. Izračunata vrednost razmatranog parametra za specijalni položaj (d) ukazuje na postojanje delimične uređenosti na blizinu u neposrednom okruženju ovog specijalnog položaja.

Greške prikazane u tabelama 3.3.3, 3.3.5, i 3.3.6 određene su metodom najmanjih kvadrata primjenjenih programa SHELXL-93 i CSU (program za računanje rastojanja između atoma unutar elementarne celije, uglova između veza, mogućih vodoničnih veza i sl.). Greške određivanja zapremine oktaedara u specijalnim položajima prikazane u tabeli 3.3.4 određene su kao srednje kvadratne greške indirektno merene veličine.

Utačnjavanje strukture čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vršeno je i na osnovu podataka praha koji su snimljeni u Laboratoriji za teorijsku i eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja INN Vinča. Utačnjavanje strukture je vršeno korišćenjem programskog paketa Fullprof [26, 27]. Zbog specifičnosti samog uzorka, veliki amorfni pik i veliki broj pikova koji se preklapaju, analiza difraktograma praha i utačnjavanje strukture nisu sprovedeni sa zadovoljavajućom tačnošću.

## 4. MAGNETNE OSOBINE ČVRSTIH RASTVORA $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### 4.1 MAGNETIZAM PRELAZNIH METALA

Magnetne osobine materijala na određenoj temperaturi, u prisustvu ili van magnetnog polja zavise od uređenosti indukovanih ili permanentnih magnetnih momenata elektronskog oblaka atoma. Nuklearni magnetizam je takođe prisutan ali ga zbog mnogo manjeg sopstvenog magnetnog momenta nukleona (nuklearni magneton je 1836.109 puta manji od Bohr-ovog magnetona) možemo zanemariti. Magnetizacija (rezultujući magnetni moment po jedinici zapremine) može biti *spontana*, karakteristično za klasu fero i feri magnetnih materijala i *indukovana* spoljašnjim magnetnim poljem u slučaju paramagnetika.

Ukupni ugaoni moment pojedinačih atoma(jona)  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  određen je ukupnim spinским  $\vec{S} = \sum_j \vec{s}_j$  i orbitalnim  $\vec{L} = \sum_j \vec{l}_j$  (angularnim) momentom. Kvantni brojevi koji karakterišu date momente su:

$S$ -ukupni spinski kvantni broj koji uzima vrednosti  $S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ ,

$L$ -ukupni orbitalni kvantni broj koji uzima vrednosti  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ ,

$J$ - kvantni broj ukupnog ugaonog momenta koji uzima vrednosti  $J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S|$ .

Hund-ova pravila zajedno sa Pauli-jevim principom omogućavaju da se nađe osnovno energetsko stanje atoma (jona) tj. odrede kvantni brojevi  $S, L, J$  za to stanje. Prema prvom Hund-ovom pravilu najnižu energiju poseduje term najvećeg multipliciteta sa maksimalnom vrednošću ukupnog spina atoma, uz ispunjenje Pauli-jevog principa. U slučaju dva terma iste multipletnosti nižu energiju ima term sa većim ukupnim orbitalnim momentom (drugo Hund-ovo pravilo). Prema trećem Hund-ovom pravilu za stanja koja u podljesuci imaju manje od polovine elektrona najnižu energiju ima term koji odgovara antiparalelnoj orijentaciji  $\vec{S}$  i  $\vec{L}, J = |L - S|$  i obrnuto za stanja koja su popunjena više od polovine najnižu energiju ima term sa paralelnom orijentacijom  $\vec{S}$  i  $\vec{L}, J = |L + S|$ .

Magnetni momenti koji su povezani sa orbitalnim i spinskim momentima količine kretanja dati su sledećim jednačinama [30]:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_L &= -\frac{e\hbar}{4\pi m_e} \vec{L} = -\mu_B \vec{L} \\ \mu_L &= \mu_B \sqrt{L(L+1)}\end{aligned}\tag{4.1.1}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_S &= -2\mu_B \vec{S} \\ \mu_S &= 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} ,\end{aligned}\quad (4.1.2)$$

gde je  $\mu_B$  Bohr-ov magneton, brojna vrednost  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$  [J/T].

Karakteristično za spinski magnetni moment je da je dva puta veći od očekivanog prema klasičnoj teoriji.

Ukupni magnetni moment atoma (jona) dat je sa [30]:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S . \quad (4.1.3)$$

Faktor 2 koji figuriše u izrazu (4.1.2) za spinski magnetni moment uzrokuje da vektori ukupnog ugaonog momenta i ukupnog magnetnog momenta nisu kolinearni. Zbog precesije magnetnog momenta oko pravca polja, srednja vrednost (po vremenu) komponente normalne na pravac polja jednaka je nuli.

Za ponašanje materijala u spoljašnjem magnetnom polju odgovorna je projekcija magnetnog momenta na pravac magnetnog polja koji se dogovorom uzima za pravac zose. Izrazi za ukupni magnetni moment slobodnog atoma (jona) i njegovu z komponentu dati su kao [30]:

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} , \quad (4.1.4)$$

$$\mu_Z = gM_J\mu_B , \quad (4.1.5)$$

gde je  $M_J$ -kvantni broj projekcije ukupnog ugaonog momenta atoma (jona) na pravac magnetnog polja koji uzima vrednosti  $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ ,

$g$ -žiromagnetni (Lande-ov) faktor, računa se pomoću izraza [31]:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} . \quad (4.1.6)$$

U tabeli 4.1.1 date su eksperimentalne i teorijske vrednosti efektivnog magnetnog momenta ( $\mu_{\text{eff}}$ ) u jedinicama  $\mu_B$  za neke od jona prelaznih metala zajedno sa odgovarajućim vrednostima ukupnog spinskog i orbitalnog kvantnog broja kao i kvantnog broja ukupnog ugaonog momenta. Iz tabele se vidi da eksperimentalne vrednosti  $\mu_{\text{eff}}$  dosta odstupaju od teorijski proračunatih preko kvantnog broja ukupnog orbitalnog momenta dok se dosta dobro slažu sa proračunima za čisto spinski magnetizam. Ovakvi rezultati upućuju na zaključak da orbitalni magnetizam kod ovih jona ne daje svoj puni doprinos efektivnom magnetnom momentu ( $\mu_{\text{eff}}$ ), pojava je poznata kao "zamrzavanje" orbitalnog magnetnog momenta [32, 33].

Tabela 4.1.1. Eksperimentalne i teorijske vrednosti efektivnog magnetnog momenta u jedinicama  $\mu_B$  za neke od jona prelaznih metala [31]

jon	$S$	$L$	$J$	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	$\mu_{\text{eff}}(\text{eksp})$
Ti <sup>3+</sup>	1/2	2	3/2	1.55	1.73	1.65 ... 1.80
V <sup>4+</sup>						1.68 ... 1.78
V <sup>3+</sup>	1	3	2	1.63	2.83	2.75 ... 2.85
Cr <sup>3+</sup>	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.70 ... 3.90
V <sup>2+</sup>						3.80 ... 3.90
Mn <sup>3+</sup>	2	2	0	0	4.90	4.90 ... 5.00
Fe <sup>3+</sup>	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.70 ... 6.00
Mn <sup>2+</sup>						5.65 ... 6.10
Fe <sup>2+</sup>	2	2	4	6.70	4.90	5.10 ... 5.70
Co <sup>2+</sup>	3/2	3	9/2	6.63	3.87	4.30 .. 5.20
Ni <sup>2+</sup>	1	3	4	5.59	2.83	2.80 ... 3.50
Cu <sup>2+</sup>	1/2	2	5/2	3.55	1.73	1.70 ... 2.20

U centrosimetričnom električnom polju svi pravci su ravnopravni i sve komponente orbitalnog momenta impulsa su konstante kretanja. U necentralnom polju (npr. kristalno polje) nemamo više osu simetrije beskonačnog reda, komponente momenta impulsa nisu više konstante kretanja i njihova vrednost može biti nula. Treba napomenuti da kvadrat totalnog orbitalnog momenta impulsa u ovom slučaju ostaje konstatna kretanja. Pri potpunom "zamrzavanju" orbitalnih momenata pod uticajem jakog električnog polja kristalne rešetke, srednja vrednost projekcije orbitalnog magnetnog momenta na pravac magnetnog polja jednaka je nuli. Orbitalni magnetni moment kao da je "zamrznut" kristalnim poljem i spoljašnje magnetno polje ne može da promeni njegovu orijentaciju. Neophodan uslov za "zamrzavanje" je da interakcija orbitalnog magnetnog momenta sa spoljašnjim magnetnim poljem bude značajno manja od energije interakcije usled dejstva kristalnog polja što je izraženo veličinom cepanja energetskih nivoa u kristalnom polju. Što je razlika ove dve energije manja, veća je verovatnoća da spin na račun spin-orbitalne interakcije povuče deo orbitalnog magnetizma sa sobom tj., dolazi do delimičnog odmrzavanja. Ova pojava je prisutna kod jedinjenja koja sadrže jone Co<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> a takođe i kod jedinjenja koja sadrže Cr<sup>3+</sup>. Fizički smisao "zamrzavanja" orbitalnog momenta impulsa kristalnim poljem kod prelaznih metala ogleda se u tome da elektroni nemaju (istovremeno) na raspolaganju svih pet d orbitala, već (prvo) one koje se nalaze u nižem multipletu.

"Zamrzavanje" orbitalnog momenta je izraženo kod svih prelaznih 3d metala i njihovih jedinjenja jer su kod njih nespareni 3d elektroni izloženi jakom dejstvu

kristalnog polja [33] čija energija prevazilazi energiju spin-orbitalne interakcije. Pojava "zamrzavanja" orbitalnog momenta kod 4f elemenata nije izražena zbog ekranizacije "unutrašnjih" 4f elektrona spoljašnjim 5s i 6p podljuskama koje ih štite od uticaja okolnih atoma (jona). Izuzetak predstavljaju joni  $\text{Sm}^{2+}$  ( $4f^6$ ) i  $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ).

Kod razblaženih magnetnih sistema, gde je energija magnetokristalne interakcije uporediva ili veća od energije izmenske interakcije, efekat "zamrzavanja" orbitalnog momenta javlja se u nizu slučajeva, na šta ukazuju merenja susceptibilnosti i specifične toplote [34, 35].

#### 4.2. ZEEMAN-ov EFEKAT PRVOG PRVOG REDA

Magnetno polje razdvaja nivoe multipleta kako slobodnih atoma (jona) tako i onih smeštenih u čvorovima kristalne rešetke, pojava poznata kao *Zeeman-ov efekat prvog reda*. U homogenom magnetnom polju dolazi do uklanjanja degeneracije, naime multiplet atoma (jona) okarakterisan kvantnim brojem  $J$  cepta se u potpunosti na  $2J + 1$  podnivoa koji su određeni jednom od vrednosti  $M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$ . Zeeman-ov efekat prvog reda se ogleda u orientaciji magnetnog momenta atoma (jona) u odnosu na pravac spoljašnjeg magnetnog polja, tj. projekcija momenta količine kretanja na pravac magnetnog polja je konstanta kretanja, tako da  $M_J$  u potpunosti karakteriše podnivoe u magnetnom polju.

Vrednosti efektivnih magnetnih momenata izolovanih magnetnih jona zavise od vrednosti veličine energetskog razmaka između multipleta osnovnog terma ( $h\nu$  - za različite vrednosti  $J$ ) u poređenju sa  $kT$ , i u tom smislu možemo izdvojiti tri slučaja [30]:

##### 1. $h\nu \gg kT$

Popunjeno je samo najniži nivo i efektivni magnetni moment je dat izrazom:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B. \quad (4.2.1)$$

U slučaju da je orbitalni magnetizam zamrznut, magnetne osobine potiču samo od spinske komponente i prethodna jednačina dobija oblik :

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B. \quad (4.2.2)$$

##### 2. $h\nu \ll kT$

Ako je  $h\nu$  mnogo manje od  $kT$ , nivoi su podjednako popunjeni, orbitalni i spinski magnetizam su potpuno raspregnuti ,

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\mu_B. \quad (4.2.3)$$

### 3. $h\nu \approx kT$

Magnetni moment se određuje na osnovu Boltzmann-ove raspodele po kojoj je naseljenost nivoa  $\sim \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right)$ .

Prethodne tvrdnje važe pod pretpostavkom da  $(2J+1)$ -struka degeneracija pojedinih multipleta nije skinuta.

Pored razdvajanja stanja degenerisanih po  $J$  magnetno polje utiče na prostorni raspored elektrona u osnovnom stanju tj. menja njegovu energiju (*Zeeman-ov efekat drugog reda*). Teorija perturbacije za energiju stanja za dato  $M_J$  u magnetnom polju daje opšti izraz [36]:

$$E_n = E_n^0 + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2, \quad (4.2.4)$$

gde je prvi član energija stanja van magnetnog polja, drugi i treći član predstavljaju energiju Zeeman-ove interakcije prvog i drugog reda (uvek je mnogo manja u poređenju sa  $kT$ ).

Treba napomenitu da susceptibilnost kristalnih uzoraka nije skalarna veličina, pošto razdvajanje multipleta zavisi od orijentacije kristala u magnetnom polju (pojava poznata kao magnetna anizotropija). Matrica koja odgovara tensoru magnetne susceptibilnosti je simetrična pa se može naći ortogonalni koordinatni sistem u kome su svi elementi osim dijagonalnih jednak nuli. Ukoliko se pravac magnetnog polja poklapa sa kristalografskom osom koja je prirodna osa kvantizacije ugaonog momenta dolazi do potpunog razdvajanja svih degenerisanih nivoa. Ako je pravac polja normalan na tu osu dolazi do razdvajanja samo nekih nivoa i to samo u slučaju određenih grupa simetrije [36, 37]. Merenjem magnetne susceptibilnosti praškastih uzoraka dobijaju se rezultati koji odgovaraju aritmetičkoj sredini vrednosti dijagonalnih elemenata (glavnih vrednosti) tensora susceptibilnosti (u bilo kom koordinatnom sistemu).

## 4.3 SUSCEPTIBILNOST PARAMAGNETIKA

Proučavanje ponašanja materijala u magnetnom polju u suštini je razmatranje kolektivnog efekta. Potrebno je saznanja o ponašanju atoma u magnetnom polju uopšiti na slučaj sistema velikog broja neinteragujućih čestica.

Hamiltonian sistema čestica prostog paramagnetička i njegove svojstvene vrednosti dati su sa [31]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu}\vec{H}, \quad (4.3.1)$$

$$E_n^{(1)} = -g\mu_B nH, \quad (4.3.2)$$

gde je  $n$  - kvantni broj koji određuje projekciju momenta impulsa atoma (jona) na pravac spoljašnjeg magnetnog polja. U daljem tekstu su razmatrani konkretni slučajevi kada  $n$  uzima vrednosti  $M_J$  i  $M_S$ .

Koristeći aparat statističke fizike koji za sumu stanja jedne čestice daje [31]:

$$Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n^{(1)}}{kT}\right\} = Sp\left(\exp\left\{-\frac{\hat{H}}{kT}\right\}\right), \quad (4.3.3)$$

u slučaju prostog paramagnetizma tj. za ansambl od  $N$  neinteragujućih čestica (po jedinici zapermine) suma stanja predstavlja proizvod sume stanja pojedinih čestica,

$$Z = Z_1^N, \quad (4.3.4)$$

za magnetizaciju koju računamo preko slobodne energije Helmholtz-a ( $F$ ) dobijamo sledeći izraz [31]:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_1^N = -NkT \ln Z_1, \quad (4.3.5)$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = N \frac{\sum_n \frac{dE_n^{(1)}H}{dH} \exp\left\{-\frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right\}}{\sum_n \exp\left\{-\frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right\}}. \quad (4.3.6)$$

Za magnetnu susceptibilnost  $\chi$  ansambla od  $N$  neinteragujućih čestica dobija se izraz [33]:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{H} \frac{\sum_n E_n^{(1)} \exp\left\{-\frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right\}}{\sum_n \exp\left\{-\frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right\}}. \quad (4.3.7)$$

U slučaju da je ispunjen uslov  $hv \gg kT$   $n = M_J$ . Ukoliko je orbitalni magnetizam zamrznut  $n = M_S$ . Sumirajući prethodnu jednačinu po vrednostima  $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$  osnovnog multipleta, gde su energije date preko (4.3.2), za susceptibilnost ansambla od  $N=N_A$  neinteragujućih čestica dobija se poznati izraz za Curie-jev zakon u oblasti visokih temperatura gde je magnetna energija mnogo manja od toplotne [31]:

$$\chi = \frac{N_A \mu^2}{3kT} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T}, \quad (4.3.8)$$

gde je  $C$  - Curie-va konstanta koja u ovom slučaju iznosi:

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}. \quad (4.3.9)$$

Vrednost magnetnog momenta, obračunatog po molu magnetnih čestica, izražena u jedinicama Bohr-ovog magnetona u slučaju prostog paramagnetika računa se preko [31]:

$$\frac{\mu}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3\chi k T}{N_A \mu_B^2}} = \sqrt{\frac{3kC}{N_A \mu_B^2}}. \quad (4.3.10)$$

Ukoliko prepostavimo postojanje interakcije među magnetnim momentima atoma i bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja jednačina (4.3.8) prelazi u poznati izraz za Curie-Weiss-ov zakon koji opisuje ponašanje takvih materijala u paramagnetroj fazi [31, 33]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (4.3.11)$$

gde je  $\theta$  - Curie-Weiss-ova temperatura prelaza u paramagnetu fazu, koja je u prvoj aproksimaciji određena integralom izmene kao i brojem najbližih magnetnih suseda[31].

Izraz za susceptibilnost prostog paramagnetika koji uračunava Zeeman-ov efekat drugog reda dobija se uvrštavanjem izraza (4.2.4) za energiju stanja slobodnog jona u magnetnom polju u jednačinu (4.3.7). Pri tome uvodimo aproksimaciju [38]:

$$\exp\left\{-\frac{E_n}{kT}\right\} \approx \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E_n^0}{kT}\right\}, \quad (4.3.12)$$

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}\right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E_n^0}{kT}\right\}}{\sum_n \exp\left\{-\frac{E_n^0}{kT}\right\} \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT}\right)}. \quad (4.3.13)$$

Pošto smo se ograničili na paramagnete supstance kod kojih je magnetizacija u nultom polju jednaka nuli sledi da je član :

$$\sum_{J,M_J} E_n^{(1)} \exp\left\{\frac{E_n^0}{kT}\right\} = 0. \quad (4.3.14)$$

Odbacujući članove višeg reda po  $H$  jednačina (4.3.13) dobija oblik [38]:

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(-2E_n^{(2)} + \frac{E_n^{(1)2}}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{E_n^0}{kT}\right\}}{\sum_n \exp\left\{-\frac{E_n^0}{kT}\right\}}. \quad (4.3.15)$$

Pošto Zeeman-ov efekat drugog reda uračunava uticaj viših multipleta na osnovni term pored sumiranja po  $M_J$  za osnovni multiplet vrši se i sumiranje po ostalim multipletima (za sve vrednosti  $J$ ). Sumirajući prethodnu jednačinu po  $M_J$  znajući da je  $E_n^{(1)}$  dato preko (4.3.2) dobijamo Van Vleck-ovu jednačinu za paramagnetu susceptibilost [39]:

$$\chi = \frac{N \sum_J (2J+1) \left( \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{kT} + \alpha_J \right) \exp\left\{-\frac{E_J}{kT}\right\}}{\sum_J (2J+1) \exp\left\{-\frac{E_J}{kT}\right\}}, \quad (4.3.16)$$

gde je

$$\alpha_J = -\frac{2}{2J+1} \sum_{M_J} E_n^{(2)}. \quad (4.3.17)$$

U slučaju da je razdvajanje multipleta veliko u poređenju sa  $kT$ , viši multipleti nisu popunjeni, Van Vleck-ova jednačina dobija jednostavniji oblik jer se svi članovi višeg reda mogu zanemariti te dobijamo [39]:

$$\chi = N \left( \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \alpha_J \right). \quad (4.3.18)$$

$\alpha_J$ -pedstavlja temperaturski nezavisan Van Vleck-ov paramagnetizam i ima značajnu vrednost ukoliko je magnetni moment neperturbovanog osnovnog stanja jednak nuli.

Van Vleck-ov temperaturski nezavisan paramagnetizam je reda veličine dijamagnetne korekcije ali sa suprotnim predznakom. Prisutan je i u slučaju sparenih elektrona ukoliko njihov elektronski oblak ne poseduje sfernosimetričnu raspodelu, što je zbog kristalnog okruženja ispunjeno gotovo uvek.

#### 4.4. CURIE-WEISS-ov ZAKON ZA RAZREĐENE MAGNETNE SISTEME

Razređeni magnetni sistemi nastaju ako se u matricu dijamagnetcog materijala ubacuju magnetni joni. Ukoliko se magnetni joni pri izomorfnoj zameni raspoređuju na slučajan način za razređene magnetne sisteme sa malom koncentracijom magnetnih jona susceptibilnost se ponaša po Curie-jevom zakonu [ 40]:

$$\chi_x = \frac{C(x)}{T}, \quad (4.4.1)$$

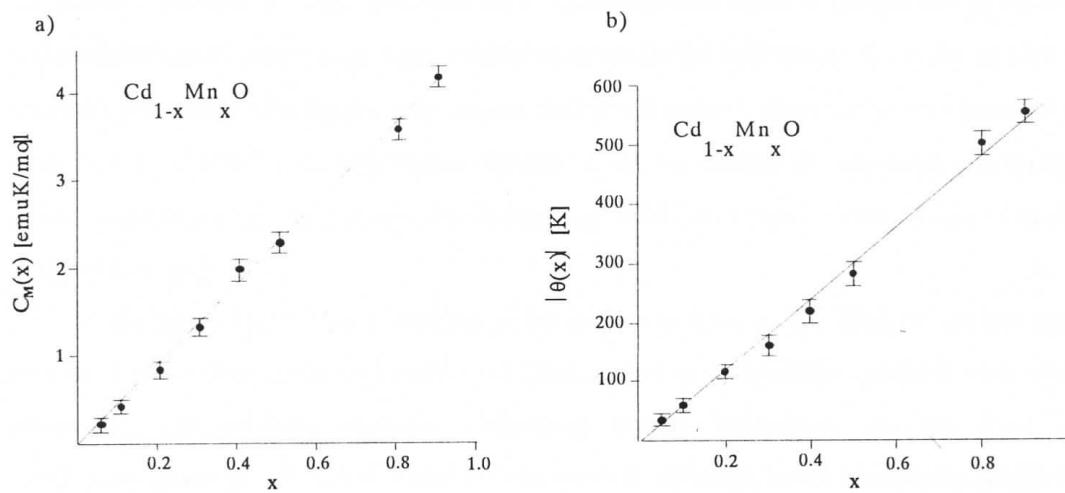
$$C(x) = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)x}{kT} = C_0 x, \quad (4.4.2)$$

gde je  $x$  koncentracija magnetnih jona.

Iako se radi o razređenim magnetnim materijalima interakcije između magnetnih jona su moguće i u dobroj aproksimaciji se može pretpostaviti linearna zavisnost Curie-Weiss-ove temperature od koncentracije magnetnih jona. Curie-Weiss-ov zakon za razređene magnetne sisteme ima oblik [40]:

$$\chi_x = \frac{C(x)}{T - \theta(x)} = \frac{C_0 x}{T - \theta(x)} \approx \frac{C_0 x}{T - \theta_0 x}. \quad (4.4.3)$$

Treba naglasiti da Curie-Weiss-ov zakon važi u visokotemperaturskoj oblasti za koju je  $|\theta(x)| \ll T$ . Linearna zavisnost Curie-jeve konstante i Curie-Weiss-ove temperature od koncentracije magnetnih jona pokazatelj je homogene (slučajne) raspodele magnetnih jona u kristalnoj rešetki. U slučaju grupisanja (klasterizacije) magnetnih jona vrednosti Curie-Weiss-ove temperature dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka bile bi veće od vrednosti izračunatih pomoću izraza (4.4.2). Na slici 4.4.1 prikazane su zavisnosti a) Courie-jeve molarne konstante, b) Courie-Weiss-ove paramagnetne temperature od koncentracije magnetnih jona u magnetnim poluprovodnicima  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  [41].



Slika 4.4.1. Zavisnosti a) Courie-jeve molarne konstante, b) Courie-Weiss-ove paramagnetne temperature od koncentracije magnetnih jona u čvrstim rastvorima  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

#### 4.5. MAGNETNE OSOBINE KOORDINIRANIH JONA

Joni prelaznih metala vrlo često grade kompleksna jedinjenja i zbog toga je vrlo značajno razmatrati uticaj kristalnog polja jer kristalno polje delimično ili u potpunosti skida degeneraciju d orbitala po  $J$ . Broj nivoa koji nastaju uklanjanjem degeneracije zavisi od simetrije ligandnog polja, što je simetrija viša manje nivoa nastaje i obrnuto. Raspodela elektrona po novonastalim nivoima zavisi od energetskog razmaka između njih te u nizu slučajeva kod kompleksnih jedinjenja imamo zavisnost  $\chi(T)$  koja se značajno razlikuje od zavisnosti dobijene za aproksimaciju slobodnog jona [42].

Zeeman-ov efekat prvog reda kod kompleksnih jedinjenja svodi se na razdvajanje magnetnim poljem onih nivoa koji su u ligandnom polju ostali degenerisani. Energija Zeeman-ovske interakcije je nekoliko redova veličine manja od energije razdvajanja nivoa usled kristalnog polja i spin-orbitalne interakcije.

Hamiltonian jona kompleksnih jedinjenja u spoljašnjem magnetnom polju ima oblik [33]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{cub}} + \hat{V} + \lambda \hat{S} \cdot \hat{L} + \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) H. \quad (4.5.1)$$

$\hat{H}_0$ -predstavlja Coulomb-ovsku interakciju između centralnog metalnog jona (jednoelektronska aproksimacija) i liganda. Drugi i treći član u (4.5.1) opisuju potencijalnu energiju u kristalnom polju kubne i nižih simetrija (određeni tačkastom grupom simetrije kristalografskih položaja koje zauzimaju magnetni joni). Član koji opisuje spin-orbitalnu interakciju preko operatora ukupnog spinskog i orbitalnog momenta uračunava prisustvo ostalih nesparenih elektrona u perifernoj podljusci.  $\lambda$  je jednoelektronski parametar spin-orbitalne interakcije koji zavisi od vrste atoma (jona) i stepena jonizacije. Za ljske popunjene manje od pola  $\lambda$  ima pozitivnu vrednost ( $\lambda > 0$ ) i obrnuto. U slučaju polupotpunjene ljske,  $\lambda = 0$ , ne dolazi do cepanja osnovnog stanja usled spin-orbitalne interakcije. Poslednji član u (4.5.1) opisuje interakciju sa spoljašnjim magnetnim poljem.

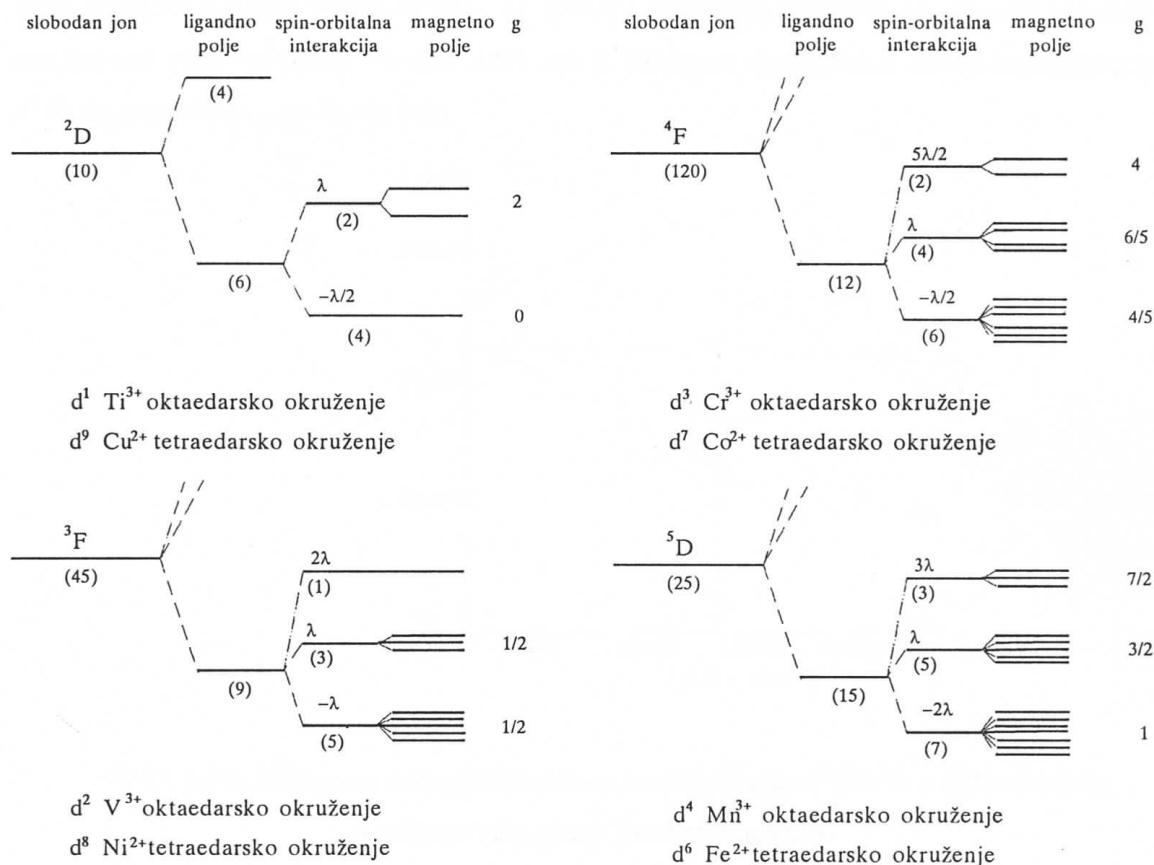
U slučaju d elektrona kristalno polje je jače u odnosu na spin-orbitalnu spregu i u nekim slučajevima može biti veće i od Coulomb-ove interakcije među d elektronima. U zavisnosti od veličine cepanja osnovnog terma kristalnim poljem kod jona sa konfiguracijama  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  i  $d^7$  karakteristično je postojanje nisko i visokospinskih stanja.

- U slučaju da je ligandno polje dovoljno jako tako da je energetski povoljnije sparivanje elektrona nego prelazak u više stanje, nastaju niskospinska stanja.
- U srednjim ligandnim poljima gde je ispunjen uslov da je energija Coulomb-ove interakcije među d elektronima veća od energije cepanja osnovnog terma u kristalnom polju, elektroni popunjavaju orbitale po Hund-ovom pravilu. Vrednost spina je maksimalna moguća, nastaju visokospinska stanja.
- Termin slabo ligandno polje koristi se kod retkih zemalja gde je ispunjen uslov da je energija spin-orbitalne interakcije mnogo veća od energije cepanja osnovnog terma u kristalnom polju.

Na slici 4.5.1 prikazano je cepanje osnovnog terma jona prelaznih metala u (srednjim) ligandnim poljima tačkastih grupa simetrije  $O_h$  i  $T_d$  [43].

Na ponašanje 3d jona kompleksnih jedinjenja u magnetnom polju može uticati Jahn-Teller-ov efekat. U uprošćenoj formi možemo reći da se ovaj efekat ispoljava u deformisanju nelinearnih molekula u težnji za energetski povoljnijom konfiguracijom što ima za posledicu snižavanje orbitalne degenaracije. Jahn-Teller-ov teorema [44] tvrdi da ako je osnovno stanje jona u kristalnom polju degenerisano tada kristalno okruženje jona ne može biti stabilno. U praksi to znači da ukoliko nemamo pravilan koordinacioni

polieder zbog sniženja simetrije postoji dodatno cepanje nivoa. Teorija grupa daje mogućnost određivanja broja nivoa nastalih ovakvim cepanjem ali ne i energetske razmake između njih. Elektronski spektri kompleksnih jedinjenja kod kojih postoji Jahn-Teller-ov efekat odgovaraju idealnom okruženju, uzrok toga je što se elektronski prelazi odvijaju mnogo brže nego oscilacije liganada oko ravnotežnih položaja. Ukoliko u toku oscilovanja koordinacionog poliedra usled međudejstva sa drugim poliedrima i ostatkom kristalne rešetke nastanu povoljni uslovi za "zamrzvanje oscilacija" u jednom od maksimuma, deformacije poliedara se mogu detektovati rendgenostrukturnom analizom.



Slika 4.5.1. Cepanje osnovnog terma jona prelaznih metala u kristalnom polju tačkastih grupa simetrije  $O_h$  i  $T_d$

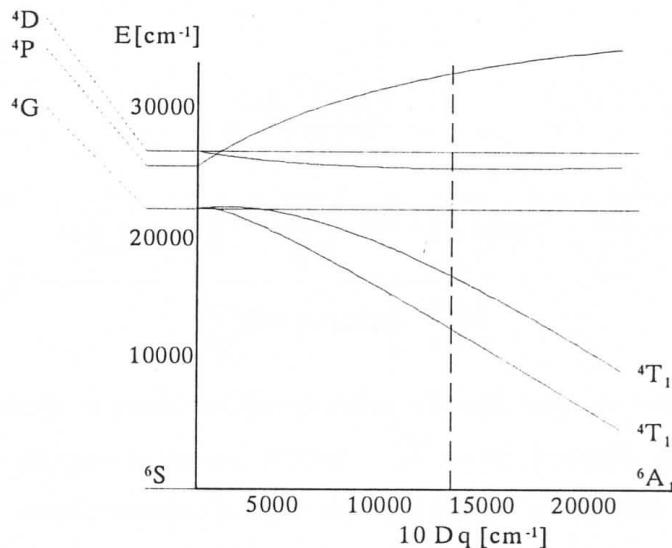
Kao primeri koordinacionih jedinjenja gde je centralni metalni ion okružen identičnim ligandima sa izraženom deformacijom koordinacionog poliedra mogu se navesti soli  $[NH_4]_2[M(H_2O)_6](SO_4)_2$ , gde je centralni metalni ion  $M=Cu^{2+}$  ili  $Ni^{2+}$ . Za kompleksno jedinjenje sa  $M=Cu^{2+}$  (oktaedar poseduje centar simetrije) dužine veza centralni metalni ion voda iz okruženja iznose: 2.027 [Å], 2.078 [Å], i 2.190 [Å] [45]. Kod kompleksnih jedinjenja sa  $M=Ni^{2+}$  centralnim metalnim jonom utvrđena je manje

izražena aksijalna deformacija koordinacionog oktaedra, dužine veze u oktaedrima iznose: 2.037 [Å] i 2.066 [Å] [46].

#### 4.6. MAGNETNE KARAKTERISTIKE KOMPLEKSNIH JEDINJENJA KOJA SADRŽE JONE $\text{Fe}^{3+}$

Joni sa 5d elektronima imaju osnovno stanje  $^6\text{S}$  ( $L=0$ ). Magnetni moment ovih jona u prvoj aproksimaciji zavisi samo od spinske komponente.

$\text{Fe}^{3+}$  ion ima elektronsku konfiguraciju  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 3d^5$ , osnovni term  $^6\text{S}_{5/2}$ . Prvo pobuđeno stanje nalazi se na  $\sim 10^4$  [cm $^{-1}$ ] i zbog toga možemo zanemariti termičku naseljenost viših termova. Na slici 4.6.1 dat je dijagram energetskih nivoa konfiguracije d $^5$  u oktaedarskom okruženju [47].



Slika 4.6.1. Dijagram energetskih nivoa konfiguracije d $^5$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) u oktaedarskom okruženju (dijagram Tanabe-Sugano)

U zavisnosti od vrednosti parametra cepanja kristalnog polja moguće je i visokospinsko i niskospinsko stanje. Vrednosti čisto spinskih magnetnih momenata za ova stanja su:

	konfiguracija	spinski magnetni moment
visokospinsko	$t_{2g}^3 e_g^2$	5.92
niskospinsko	$t_{2g}^5$	1.73

Eksperimentalno dobijane vrednosti efektivnih magnetnih momenata za visokospinko stanje su temperaturski nezavisne (osnovni term  $^6\text{A}_1$ ) i kreću se u intervalu 5.7 – 6.0 [ $\mu_B$ ] [31], dok se za niskospinsko stanje (osnovni term  $^2\text{T}_2$ ) kreću u

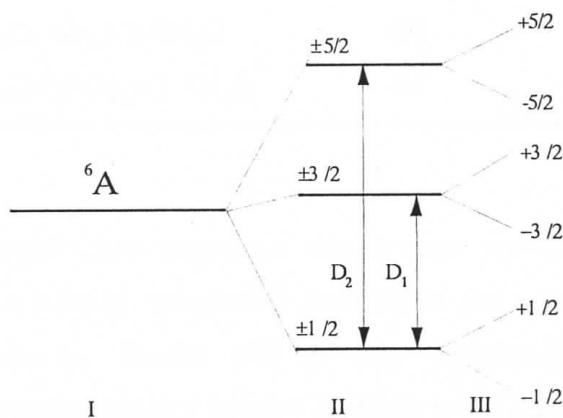
intervalu  $2.4\text{--}2.73$  [ $\mu_B$ ] i zavise od temperature[48]. Kao primeri za  $\text{Fe}^{3+}$  ion u oktaedarskom okruženju mogu se navesti  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 2.25$  i  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$   $\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 5.85$  [30].

Ukoliko se  $d^5$  joni nađu u kristalnom polju simetrije niže od kubne dolazi do pojave dodatnog efekta nazvanog razdvajanje u nultom polju. Efekat cepanja osnovnog terma, kao i u slučaju Van Vleck-ovog paramagnetizma nastaje usled perturbacije koju unose pobuđeni nivoi. Na slici 4.6.1 data je šema razdvajanja terma  ${}^6\text{A}_1$  u nultom polju [42]. Vrednosti parametra D se kreću u intervalu od  $0.01$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] do  $10$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] [42], poređenja radi energija Zemanovske interakcije je reda veličine  $1$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Eksperimentalno je utvrđeno da razdvajanje u nultom polju ima značajniji uticaj na tok magnetne susceptibilnosti i veličinu efektivnog magnetnog momenta samo u niskotemperaturskoj oblasti. Vodeći računa da je  $J = S$  i  $g \approx 2$  mogu se koristiti izrazi (4.3.8) i (4.3.16) koji za  $L=0$  prelaze u [31], [39]:

$$\chi = \frac{4N_A \mu_B^2 S(S+1)}{3kT}, \quad (4.6.1)$$

$$\chi = \frac{N \sum_S (2S+1) \left( \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{kT} + \alpha_S \right) \exp\left\{-\frac{E_S}{kT}\right\}}{\sum_S (2S+1) \exp\left\{-\frac{E_S}{kT}\right\}}. \quad (4.6.2)$$

Kao dobra aproksimacija u visokotemperaturskoj oblasti, gde je magnetna energija mnogo manja od toplotne, u ovom slučaju može se koristiti izraz (4.6.1). U niskotemperaturskoj oblasti, ukoliko je razdvajanje u nultom polju reda veličine ili veće od Zeeman-ovske interakcije, koristi se izraz (4.6.2) koji uračunava uticaj viših multipleta.



Slika 4.6.1. Razdvajanje osnovnog terma orbitalnog singleta jona  $\text{Fe}^{3+}$  pravilnim (I), aksijalno deformisanim oktaedarskim kristalnim poljem (II) i magnetnim poljem(III).

Energetski procepi između stanja sa različitim vrednostima projekcije spinskog momenta na pravac polja mogu se dobiti metodom elektron paramagnetne rezonance (EPR). Cepanje osnovnog terma u magnetnom polju se može odrediti i sa krive temperaturske zavisnosti recipročnog susceptibiliteta korišćenjem izraza (4.6.2). U slučaju  $\text{Fe}^{3+}$  jona viši multipleti se nalaze na velikom rastojanju u odnosu na osnovno stanje pa je član  $\alpha_s = 0$  te izraz (4.6.2) dobija oblik:

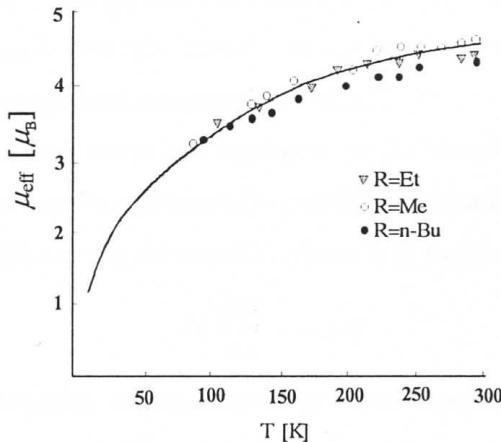
$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4kT} \left[ \frac{1 + 9 \exp\{-D_1/kT\} + 25 \exp\{-D_2/kT\}}{1 + \exp\{-D_1/kT\} + \exp\{-D_2/kT\}} \right]. \quad (4.6.3)$$

U velikom broju kompleksa jona  $\text{Fe}^{3+}$  eksperimentalni rezultati ukazuju na stvaranje klastera. Ekperimentalno dobijene krive zavisnosti molarnog susceptibiliteta kod niza  $\text{Fe}^{3+}$  kompleksa slede Curie-Weiss-ov zakon sa veoma velikim vrednostima  $\theta$ . Treba napomenuti da je Wello [49] ove rezultate dobio za komplekse koji su sadržali ili tri atoma trovalentnog Fe ili tri atoma trovalentnog Cr.

Tabela 4.6.1. Vrednosti Curie-Weiss-ove temperature ( $\theta$ ) i integrala izmene ( $\mathcal{J}$ ) za neke od razmatranih kompleksa [48]

kompleks	$\theta$ [K]	$\mathcal{J}$ [K]
$\text{Fe}_3(\text{OCH}_3)_9$ $(\text{Fe}_3(\text{OMe})_9)$	-198	-15
$\text{Fe}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_9$ $(\text{Fe}_3(\text{OEt})_9)$	-190	-15
$\text{Fe}_3(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_9$ $(\text{Fe}_3(\text{On-Bu})_9)$	-168	-15
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{ClCOO})_6]\text{NO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-577	-39
$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6]\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	-593	-41
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-131	-15
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6]\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-93	-14

Ovako velike vrednosti Curie-Weiss-ove temperature (tabela 4.6.1) nisu se mogle objasniti interakcijom između magnetnih jona jer se oni nalaze na relativno velikim međusobnim rastojanjima. Kanbe [50] je dao objašnjenje ovih rezultata pod pretpostavkom da se magnetni joni grupišu u triade  $n=3$  i da izmensko dejstvo postoji između jona jedne triade dok izmenska interakcija među triadama ne postoji. Na slici 4.6.2. je prikazana temperaturska zavisnost magnetnih momenata kod  $\text{Fe}_3(\text{OR})_9$  kompleksnih jedinjenja [48].



Slika 4.6.2. Temperaturska zavisnost magnetnih momenata  $\text{Fe}_3(\text{OR})_9$  kompleksnih jedinjenja

#### 4.7. MERENJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI ČVRSTIH RASTVORA $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$

Većina metoda za merenje magnetne susceptibilnosti zasniva se na merenju mehaničke sile koja deluje na uzorak u nehomogenom magnetnom polju. Osnovne metode koje se koriste za merenje magnetne susceptibilnosti su *Faraday-eva i Gouy-eva metoda*.

Gouy-eva metoda se koristi za uzorke većih dimenzija. Jedan kraj uzorka se nalazi u homogenom magnetnom polju a drugi van polja, tako da na uzorak deluje sila u pravcu njegove dužine i u smeru porasta magnetnog polja. Ova metoda zahteva poznavanje vrednosti magnetnog polja u krajnjim tačkama uzorka kao i dimenzija i mase uzorka.

Merenje magnetne susceptibilnosti uzorka  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$  izvršeno je standardnom Faraday-evom metodom. U nastavku teksta su date osnovne postavke i karakteristike ove metode.

##### Faraday-eva metoda

Ukoliko uzorak malih razmara postavimo u nehomogeno magnetno polje na njega će delovati sila usmerena u pravcu gradijenta polja [51]:

$$F = \chi m H \frac{dH}{dz}, \quad (4.7.1)$$

gde je  $m$  - masa uzorka,  $\chi$  - susceptibilnost uzorka po jedinici mase a  $dH/dz$  - gradijent magnetnog polja u pravcu z ose.

Ova jednačina predstavlja osnovu Faraday-eve metode merenja susceptibilnosti koja se kao i većina drugih metoda zasniva na merenju promene mehaničke sile koja deluje na uzorak u nehomogenom magnetnom polju.

Jedan od zahteva koji mora biti ispunjen je da uzorak bude dovoljno mali i da magnetno polje, pomoću posebne geometrije polskih nastavaka bude tako profilisano da obezbeđuje relativno veliku (veću od uzorka) oblast u kojoj je zadovoljen uslov [51]:

$$H \frac{dH}{dz} = \text{const} . \quad (4.7.2)$$

Primena jakih magneta, sa pomenutim polskim nastavcima određene geometrije, obezbeđuje velike vrednosti gradijenta polja što povećava silu koja deluje na uzorak i omogućuje veću osetljivost pri merenju.

Male dimenzije uzorka omogućavaju da se ovim metodom izvrše merenja ne samo dija- i paramagnetika već i fero- i ferimagnetka.

Metod je posebno pogodan za primenu na uzorcima u čvrstom stanju koji se spraše i presuju u tablete i na taj način se anulira anizotropni efekat.

Kod Faraday-eve metode za razliku od Gouy-eve metode nije neophodno znati vrednost jačine magnetnog polja u tački gde se nalazi uzorak već vrednost proizvoda jačine magnetnog polja i njegovog gradijenta. I pri najbolje planiranom eksperimentu ova vrednost nije idealno jednaka u celom prostoru koji zauzima uzorak. Grešku koja proističe iz toga lako je kompenzovati ukoliko se veličina (4.7.2) izmeri kompenzacijonom metodom korišćenjem standarda poznate susceptibilnosti čije su dimenzije i oblik što sličnije uzorku. Pri tome se pravi neizbežna greška povezana sa malom razlikom u položaju ova dva uzorka. Rešenje za ovaj problem je u korišćenju magneta takvog oblika koji pored gore navedenih uslova obezbeđuju maksimalno moguću oblast izodinamičnosti. Susceptibilnost po jedinici mase uzorka pri merenju kompenzacijonom (standardnom Faraday-evom) metodom računa se na osnovu izraza [51]:

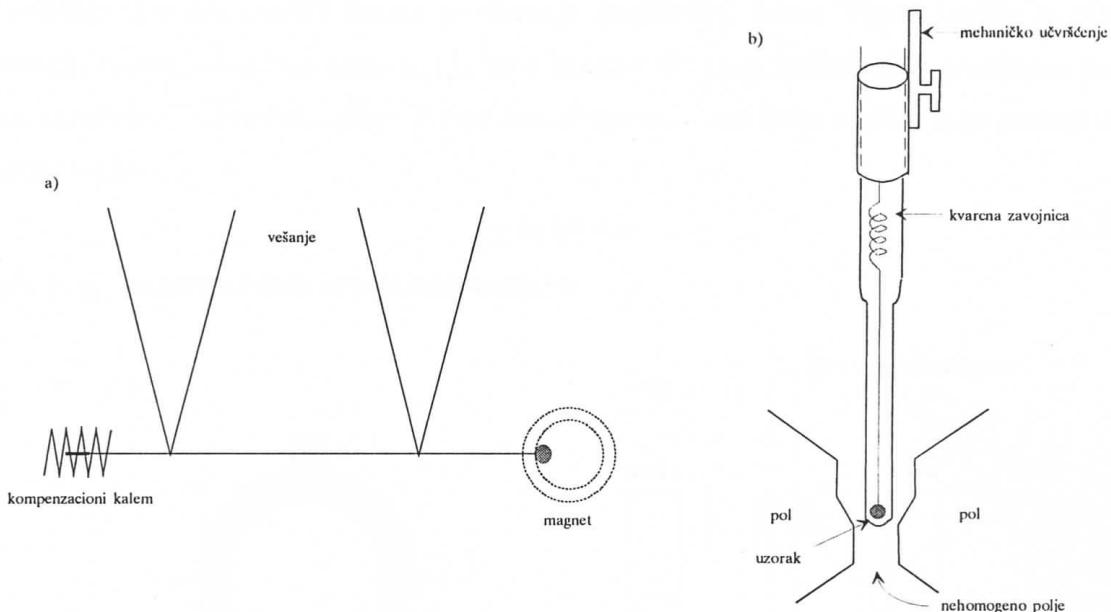
$$\chi = \chi_0 \frac{m_0 F}{m F_0}, \quad (4.7.3)$$

gde su  $m$  i  $m_0$  mase uzorka i standarda a  $F$  i  $F_0$  odgovarajuće ponderomotorne sile (razlike težina uzorka u polju i van njega) dok je  $\chi_0$  susceptibilnost po jedinici mase materijala koji je korišten kao standard.

U poslednje vrema dosta se koriste elektrodinamičke vase kod kojih se na jednom kraju poluge nalazi uzorak a na drugom se nalazi stalni magnet u čijoj blizini je na nosaču postavljen solenoid. Promena mase uzorka određuje se jačinom struje koju treba propustiti kroz solenoid da bi se poluga vratila u prvobitni položaj. Ovakva

konstrukcija omogućava merenje sile koja deluje na uzorak u horizontalnom pravcu (slika 4.7.1 a)). Metod zasnovan na merenju horizontalne sile uz pomoć bifilarnog vešanja razradio je Weiss. Merenje sile ostvaruje se nultom metodom, kod koje se sila koja deluje na uzorak u nehomogenom magnetnom polju kompenzuje silom interakcije dva kalema, nepokretnog i pokretnog vezanog za polugu koja nosi uzorak.

Za merenje promene sile koja deluje u vertikalnom pravcu pored standardne metode koja meri promenu mase uzorka u i van polja često se koristi metoda kod koje se mikroskopom meri istezanje kvarcne zavojnice o koju je obešen uzorak (slika 4.7.1 b) .



Slika 4.7.1. Faraday-eva metoda sa a) horizontalnim vešanjem b) kvarcnom niti

#### Merenje magnetne susceptibilnosti uzorka $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Merenje magnetne susceptibilnosti uzorka  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  izvršenu je na Institutu za fiziku Univerziteta u Krakovu, na mernom uređaju SQUID [52] (skraćeno od - Superconducting Quantum Interference Device). Merenje je izvršeno u temperaturskom intervalu 4.6 - 280 [K] u magnetnom polju jačine 1 [T].

SQUID (slika 4.7.2 b)) je uređaj koji se pojavio sa razvojem tehnologije superprovodnih materijala i zbog svoje velike osetljivosti ubrzo postao jedan od standardnih (ako ne i najboljih) uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti i jačine magnetnog polja.

Osnova funkcionisanja SQUID-a leži u činjenici da talasni paket kojim se opisuje sistem Cooper-ovih parova ima veliku dužinu koherencije (nalik talasnem paketu kojim se opisuje laserski zrak), dakle to je fazno uređen sistem. To dopušta mogućnost da se

odredi fazna razlika između tačaka X i Y koje se nalaze na zatvorenoj kružnoj konturi kojom teče superstruja *gistine j*. Može se pokazati [53] da ova fazna razlika u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja iznosi:

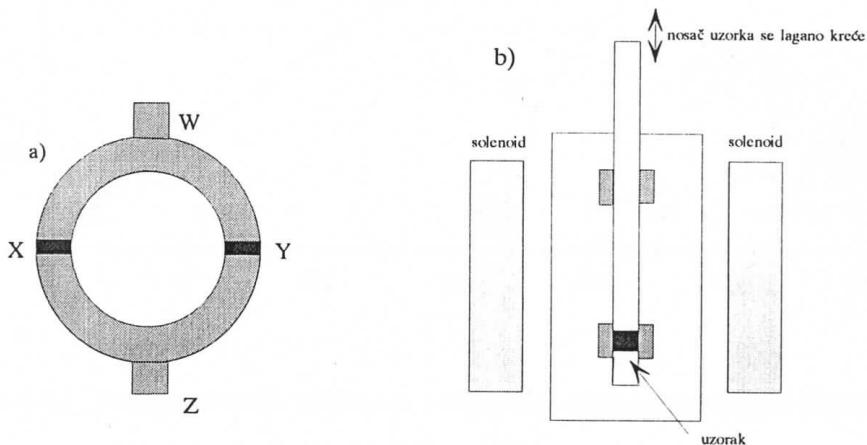
$$\Delta\phi_{XY} = \frac{4\pi m_e}{hn_s e} \int_X^Y jdI + \frac{4\pi e}{h} \int_S BdS , \quad (4.7.4)$$

gde je  $n_s$  - elektronska gustina a  $m_e$  - masa elektrona.

Pomenuta fazna razlika mora zadovoljiti kvantni uslov  $\Delta\phi_{XY} = 2\pi n$  ( $n$  - ceo broj) To konkretno znači da, ako možemo izmeriti faznu razliku između tačaka X i Y, dobijamo izuzetno osjetljiv senzor za merenje magnetnog fluksa. Fazna razlika se može odrediti merenjem jačine superstruje kroz tanku ( $10^{-9}$  [m]) izolatorsku membranu kroz koji tuneluju Cooper-ovi parovi. Jačina ove struje zavisi od fazne razlike koja postoji duž barijera i data je sa

$$i = i_C \sin \Delta\phi , \quad (4.7.5)$$

gde je  $i_C$  konstanta koja karakteriše barijeru.

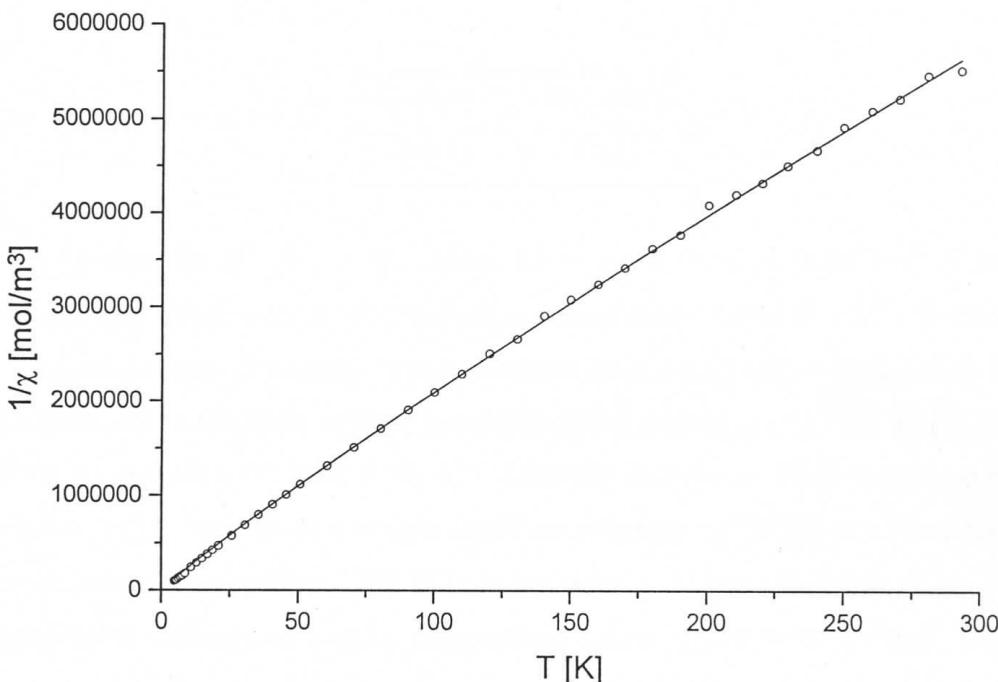


Slika 4.7.2 SQUID susceptometar

Na slici (4.7.2 a)) prikazano je superprovodnikolo sa dve identične tačke membrane X i Y. Superstruja se kod ulaza W deli na dva (identična) dela, jedan prolazi kroz tačku X a drugi kroz tačku Y. Struja koja prolazi kroz Y se izlaže dejstvu promenljivog magnetnog polja za razliku od struje koja prolazi kroz X. Na izlazu Z se dobija superstruja koja je rezultat slaganja dve međusobno fazno pomerene struje (analogno interferencionaloj slici u optičkom eksperimentu). Merenjem struje na izlazu Z može se veoma precizno odrediti razlika jačine magnetnog polja između tačaka X i Y. U praksi se obe tačke (putanje struje) X i Y postavljaju u isto stacionarno magnetno polje ali se u blizini jedne od membrana postavlja uzorak čija magnetizacija menja fluks polja u

okolini jedne od tačaka. Promena fluksa uzrokovana prisustvom uzorka , može se na ovaj način veoma precizno izmeriti što ovu metodu čini danas najosetljivijom za merenje jačine polja, magnetizacije i susceptibilnosti. Nedostaci ove metode leže u činjenicama da se senzor mora održavati na konstantnoj niskoj temperaturi, kao i da je kod svih visokoosetljivih metoda, problem zaštite od spoljašnjih smetnji veoma komplikovan.

Rezultati merenja magnetne susceptibilnosti uzorka  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  prikazani su na slici 4.7.3.



Slika 4.7.3. Temperaturska zavisnost recipročne molarne susceptibilnosti  
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Temperaturska zavisnost recipročne molarne susceptibilnosti  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 4.7.3) pokazuje izvesno odstupanje od linearne zavisnosti (Curie-Weiss-ovog zakona). Odstupanje ni kvalitativno ni kvantitativno nije takvo i toliko da bi ukazalo da ispitivani uzorak u datom tempareturskom intervalu ima fazni prelaz iz paramagnetne u neku drugu fazu. U jedinjenju  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  na jedan jon gvožđa dolazi 39 atoma (koji unose samo dijamagnetični doprinos) te se radi o magnetno veoma razblaženom jedinjenju. Zbog velikih vrednosti perioda joni  $\text{Fe}^{3+}$  nalaze se na dosta udaljeni jedni od drugih što u mnogome smanjuje mogućnost izmenske interakcije. U strukturama polazne komponente  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  utvrđena je aksijalna deformacija oktaedarskog

okruženja centralnog metalnog jona koja za posledicu ima efekat razdvajanja u nultom polju. Fitovanje eksperimentalnih podataka izvršeno je pomoću izraza (4.6.3) koji uračunava efekat razdvajanja u nultom polju u slučaju međusobno neinteragujućih jona (u para fazi). Fitovanje temperaturske zavisnosti recipročne susceptibilnosti  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  izvršeno je korišćenjem programskog paketa TABLE2 CURVE. Parametri fitovanja prikazani su u tabeli 4.7.1.

Tabela 4.7.1. Parametri fitovanja temperaturske zavisnosti recipročne susceptibilnosti



$D_1$ [ cm <sup>-1</sup> ]	$D_2$ [ cm <sup>-1</sup> ]
80(3)	12(1)

Obzirom da je  $D_1 > D_2$  (slika 4.6.1) jasno je kod jona  $\text{Fe}^{3+}$  u jednjenu  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nivo  $S=\pm 1/2$  najniži, a potom dolaze nivoi  $S=\pm 5/2$  i  $S=\pm 3/2$ .

Merenje susceptibilnosti čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  izvršeno je u Laboratoriji za teorijsku i eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja INN Vinča. Izmereni su uzorci za  $x=0.15; 0.20; 0.25; 0.50; 0.75$ . Merenja su vršena Fardejevom metodom u polju jačine 1 [T]. Mereno je u temperaturskom intervalu od 78 [K] (temperatura tečnog azota) do sobne temperature (298 [K]) sa korakom  $\sim 20$  [K]. Za etalon je uzet  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Susceptibilnost etalona na sobnoj temperaturi iznosi  $\chi_0 = 2.84 \cdot 10^{-6} [\text{m}^3/\text{kg}]$ . Regulacija temperature uzorka vršena je tako što se kroz kriostat u kome se nalazio uzorak propuštao azot u gasovitim stanju. Pre nego što bi došao na uzorak gas bi prošao kroz toplotni izmenjivač koji je napunjen tečnim azotom. Gasoviti azot se u izmenjivaču hlađi do temperature bliske temperaturi tečnog azota. Gas zatim polazi preko grejača koji ga zagreva do željene temperature.

Rezultati merenja magnetne susceptibilnosti po jedinici mase dobijeni pomoću izraza (4.7.3) moraju se u cilju poređenja rezultata, daljom obradom prevesti u susceptibilnost po molu magnetnih jona (u ovom slučaju jona  $\text{Fe}^{3+}$ ). Prevođenje se vrši množenjem sa onom masom uzorka koja sadrži  $N_A$  magnetnih jona tj. sa vrednošću jednog gram-jona  $\text{Fe}^{3+}$ . Vrednost jednog gram-jona  $\text{Fe}^{3+}$  u čvrstim rastvorima  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  računa se preko izraza:

$$1 \text{ gram-jon} = M(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + \frac{1-x}{x} M(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}), \quad (4.7.6)$$

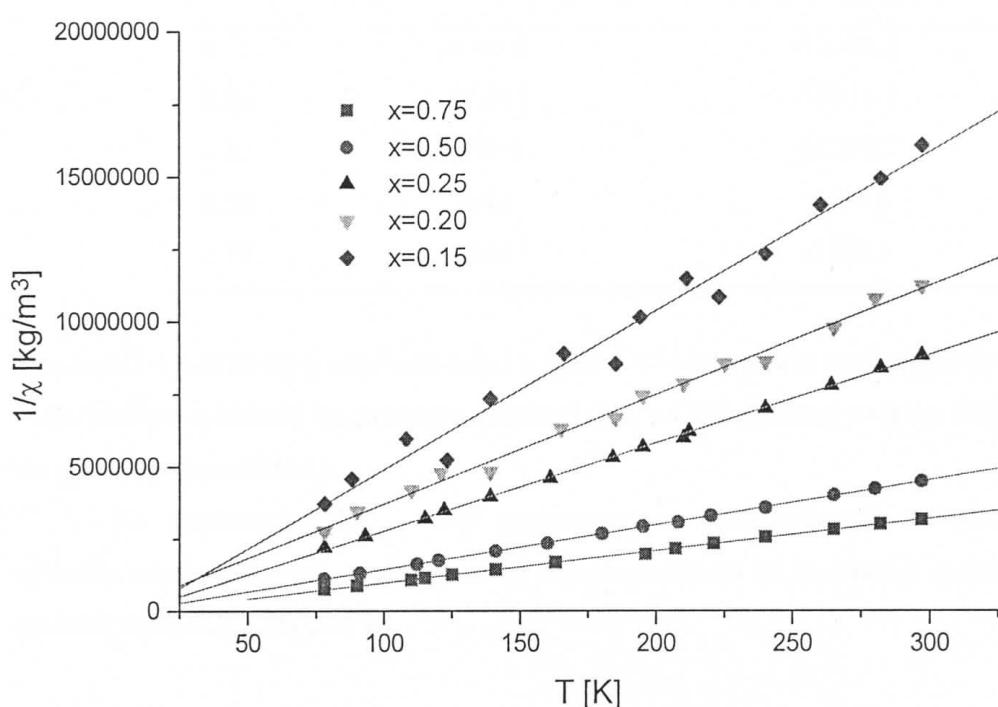
gde je  $M$  oznaka za molarnu masu.

Vrednosti gram-jona  $\text{Fe}^{3+}$  za čvrste rastvore  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  prikazane su u tabeli 4.7.2.

Tabela 4.7.2. Vrednosti gram-jona  $\text{Fe}^{3+}$  za čvrste rastvore  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

x	1 gram-jon $\text{Fe}^{3+}$
	$(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0.15	2528.85
0.20	1903.85
0.25	1528.85
0.50	778.85
0.75	528.85

Grafički prikaz nekorigovane vrednosti inverzne masene susceptibilnosti čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dat je na slici 4.7.4. Greške pojedinih merenja prikazanih na slici 4.7.4, uslovljene jedino greškom merenja mase  $\Delta m = 5 \cdot 10^{-5}$  [g], zbog relativno malih vrednosti nisu prikazane na grafiku.



Slika 4.7.4. Nekorigovane vrednosti inverzne masene susceptibilnosti za uzorke  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Dijamagnetni doprinosi, po gram-jonu, jona i atoma koji ulaze u sastav čvrstih rastvora preuzeti su iz [42]. Uračunavanje dijamagnetne korekcije urađeno je vodeći računa da u jednom gram-jonu  $\text{Fe}^{3+}$  čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ima:

- 1 gram-jon  $\text{Fe}^{3+}$
- $\frac{1-x}{x}$  gram-jon  $\text{Al}^{3+}$
- $3\left(\frac{1-x}{x} + 1\right)$  gram-jon  $\text{N}^{5+}$
- $18\left(\frac{1-x}{x} + 1\right)$  gram-jona  $\text{O}^{2-}$
- $18\left(\frac{1-x}{x} + 1\right)$  gram-jon  $\text{H}^+$

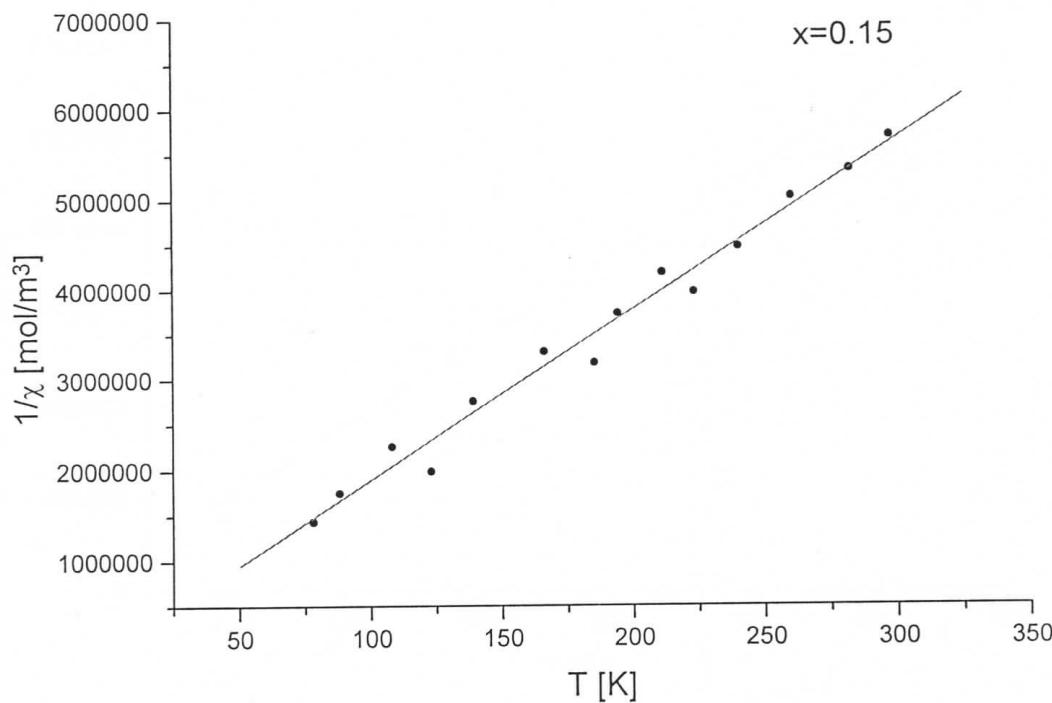
Izračunate dijamagnetne korekcije za čvrste rastvore  $(\text{Al}_{1x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  prikazane su u tabeli 4.7.3.

Tabela 4.7.3. Vrednost dijamagnetne korekcije za čvrste rastvore  
 $(\text{Al}_{1x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

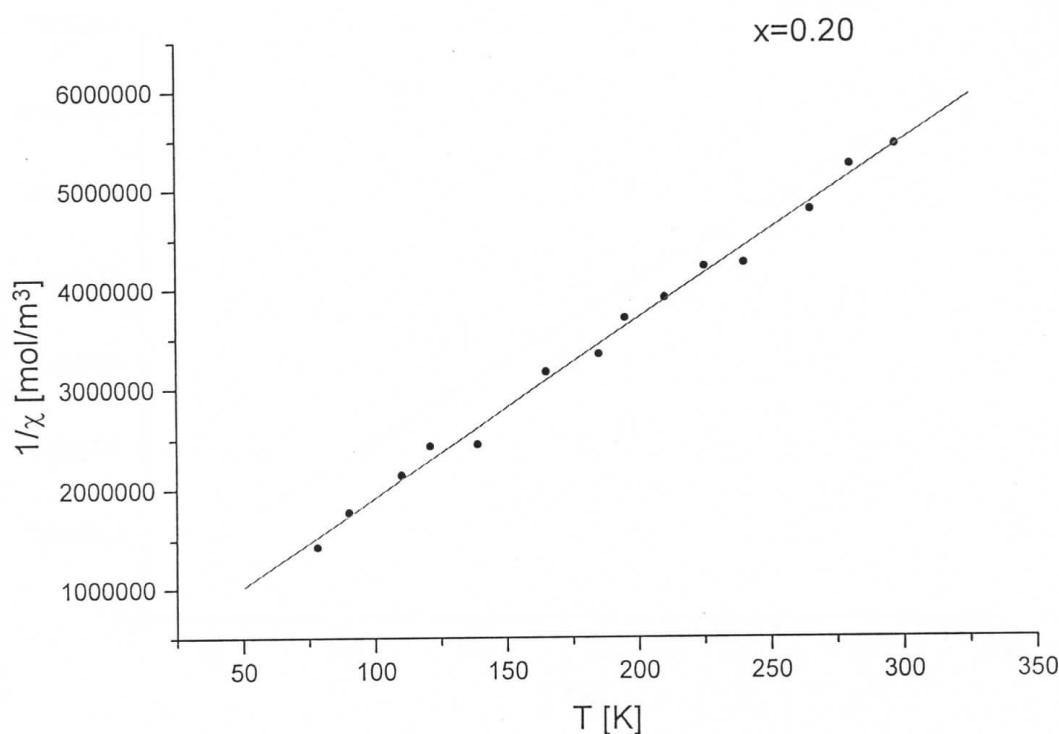
$x$	$\chi_d [10^{-6} \text{ emu/gram-jonu}]$	$\chi_d [10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}]$
0.15	-1463.3	-18388.4
0.20	-1099.5	-13816.7
0.25	-881.2	-11073.5
0.50	-444	-5579.5
0.75	-299	-3757.3

Vrednosti u prethodnoj tabeli date su i u CGS i u SI sistemu iz razloga što su u velikom broju radova iz oblasti magnetizma rezultati dati u CGS sistemu pa je to učinjeno i ovde zbog lakšeg upoređivanja.

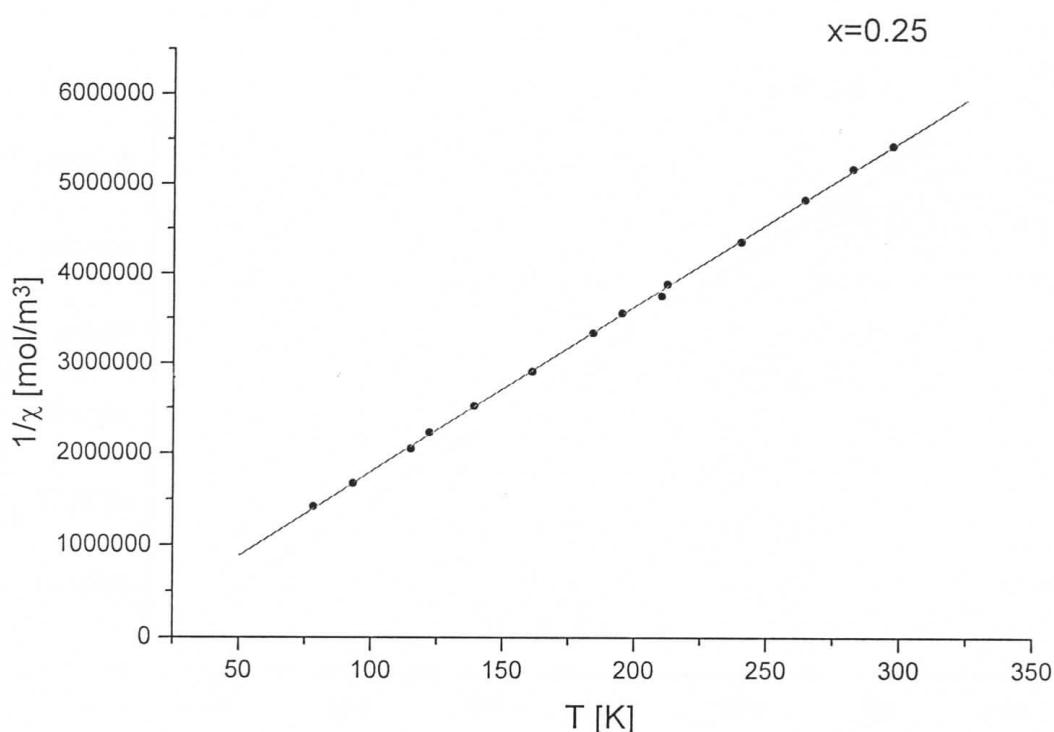
Na graficima 4.7.5 – 4.7.9 prikazane su temperaturske zavisnosti inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za ispitivane čvrste rastvore za  $x = 0.15; 0.20; 0.25; 0.50; 0.75$ .



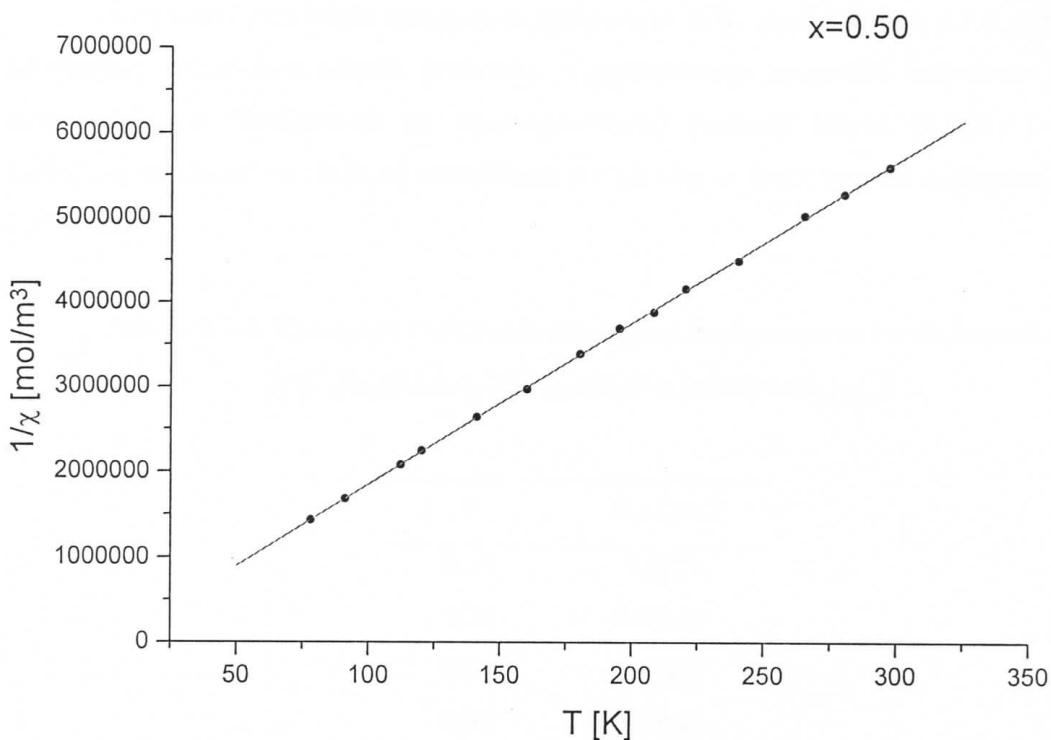
Slika 4.7.5. Temperaturska zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za uzorak  $(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



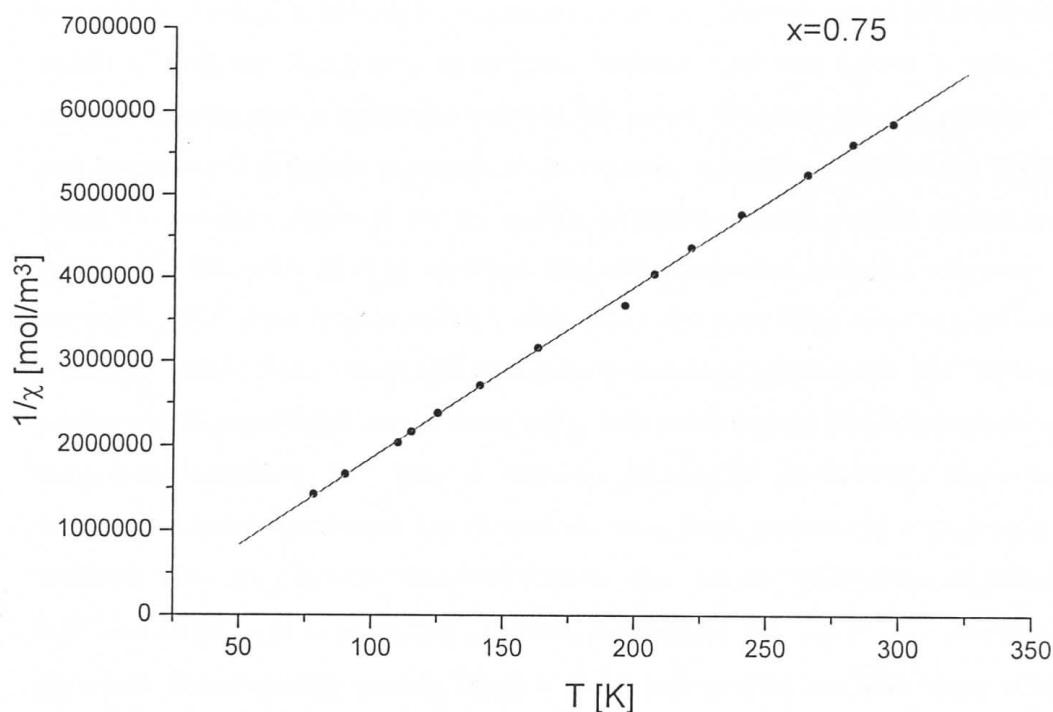
Slika 4.7.6. Temperaturska zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za uzorak  $(\text{Al}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Slika 4.7.7. Temperaturska zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za uzorak  $(\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Slika 4.7.8. Temperaturska zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za uzorak  $(\text{Al}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Slika 4.7.9. Temperaturska zavisnost inverzne molarne susceptibilnosti korigovane na dijamagnetizam za uzorak  $(\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

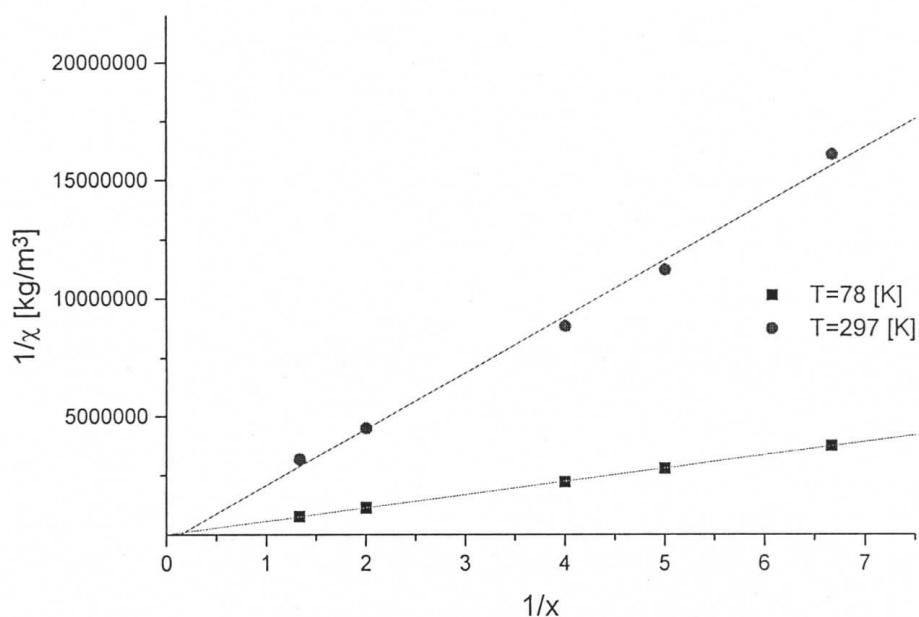
Vrednosti efektivnih magnetnih momenata prikazane u tabeli 4.7.4 dobijene su fitovanjem eksperimentalnih podataka temperaturske zavisnosti inverzne molarne susceptibilnosti (korigovane na dijamagnetizam) pomoću izraza (4.3.11) i (4.3.10). Dobijene vrednosti se slažu sa teorijskom vrednošću za čisto spinski magnetni moment  $\text{Fe}^{3+}$  jona.

Tabela 4.7.4. Vrednosti efektivnih magnetnih momenata za čvrste rastvore  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u jedinicama [ $\mu_B$ ]

x	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]
0.15	5.9(2)
0.20	5.90(9)
0.25	5.93(3)
0.50	5.78(2)
0.75	5.67(2)
1.00	5.88(3)

Na osnovu tabele 4.7.4 uočljivo je da su efektivni magnetni momenti uzoraka sa  $x=0.50$  i  $0.75$  manji u odnosu na vrednosti dobijene za ostale uzorke. Uzrok ovome treba tražiti u strukturi ispitivanih materijala. Rešena struktura (glava 3. slika 3.3.3) nam pokazuje da se joni u specijalni položaj (d) mogu grupisati na dva načina: ravni koje sadrže samo (d) položaje smenjuju se sa ravnima u kojima na četiri (a) položaja dolazi jedan (d) položaj. Jasno je da pri malim koncentracijama gvožđa efekat grupisanja u ravni neće biti jako izražen te stoga efektivni magnetni moment odgovara momentu slobodnog  $\text{Fe}^{3+}$  jona (uzorci  $x=0.15; 0.20; 0.25$ ). Pri povećanju koncentracije gvožđa kao posledica preferentne okupacije specijalnog položaja (d) jonima  $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do većeg popunjavanja ravni koje sadrže samo (d) položaje što ima za posledicu nastanak slojevite magnetne strukture.  $\text{Fe}^{3+}$  joni u ravnima interaguju međusobno tako da se javlja određena lokalna uređenost što dovodi do smanjenja efektivnog magnetnog momenta. Nažalost merenja pri ovim monconcentracijama nisu mogla biti izvršena na temperaturama nižim od  $70$  [K] gde bi se moglo očekivati odstupanje od Curie-Weiss-ovog zakona. Sa porastom koncentracije gvožđa iznad  $\sim 80\%$  joni gvožđa sve više ulaze u položaje (a) tako da se slojevitost gubi i interakcije u svim pravcima su približno jednake pa se  $\text{Fe}^{3+}$  joni ponašaju kao slobodni (neinteragijući).

Zavisnost recipročne masene susceptibilnosti od recipročnog procentualnog ( $1/x$ ) udela gvožđa (slika 4.7.10) prikazana je za dve temperature  $T = 78$  [K] i  $T = 297$  [K].



Slika 4.7.10. Zavisnost recipročne masene susceptibilnosti od recipročnog procentualnog udela gvožđa u sastavu čvrstih rastvora( $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Vrednosti efektivnih magnetnih momenata dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka recipročne masene susceptibilnosti od procentualnog ( $1/x$ ) udela gvožđa u sastavu čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , prikazane su u tabeli 4.7.5. Fitovanje eksperimentalnih vrednosti izvršeno je pomoću izraza (4.4.3).

Tabela 4.7.5. Vrednosti efektivnih magnetnih momenata jona  $\text{Fe}^{3+}$ , u jedinicama [ $\mu_B$ ], u čvrstim rastvorima  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

T [K]	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ ]
78	5.91(5)
297	5.7(2)

Greške efektivnih magnetnih momenata prikazanih u tabelama 4.7.4 i 4.7.5 predstavljaju standardne devijacije parametara fitovanja određenih metodom najmanjih kvadrata primjenjenog programa ORIGIN40.

Vrednosti efektivnih magnetnih momenata jona  $\text{Fe}^{3+}$ , date u tabelama 4.7.4 i 4.7.5 upućuju na zaključak da se  $\text{Fe}^{3+}$  ion u oktaedarskom okruženju molekula vode, u posmatranim čvrstim rastvorima  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nalazi u visokospinskom stanju. Kristalno polje je slabo u poređenju sa spin-orbitalnom interakcijom tj. ne dolazi do sparivanja elektrona i obrazovanja niskospinskog stanja.

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru kompleksnih istraživanja čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  izvršena je sinteza uzoraka sa  $x=0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.50; 0.75$  molarnim udelom gvožđa. Čvrsti rastvori  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  dobijeni su sporom kristalizacijom iz zasićenih vodenih rastvora polaznih izostrukturnih komponenti  $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Merc 99.9%) i  $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Kemika 99.9%) na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku u periodu od 2 - 3 nedelje.

Gustina čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  određena je metodom piknometra i metodom lebdenja. Rezultati dobijeni primenom ovih metoda pokazuju linearnu zavisnost porasta gustine ispitivanih čvrstih rastvora sa povećanjem procentualnog udela gvožđa.

Temperature topljenja ispitivanih čvrstih rastvora  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  određene su metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha na atmosferskom pritisku i sniženom pritisku od 100 [Pa] i metodom vizuelnog praćenja promene uzorka sa temperaturom. Utvrđeno je da povećanje procentualnog sadržaja gvožđa snižava tačku topljenja ispitivanih čvrstih rastvora kao i da ispitivani čvrsti rastvori spadaju u grupu čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti. Uočeno je takođe da temperature topljenja ispitivanih čvrstih rastvora veoma zavise od spoljašnjeg pritiska.

Poređenjem difraktograma praha čvrstih rastvora sa difraktogramima praha polaznih komponenti zaključeno je da se radi o izostrukturnim jedinjenjima u odnosu na polazne komponente. Čvrsti rastvori kao i polazne komponente kristališu u monoklinskoj singoniji i pripadaju prostornoj grupi  $P2_{1/c}$  kojoj joni metala zauzimaju specijalne položaje (a) (0,0,0) i (d) (0.5,0,0.5).

Parametri elementarne ćelije čvrstog rastvora  $(Al_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  dobijeni su rešavanjem strukture iz monokristala, dok su parametri elementarne ćelije čvrstog rastvora  $(Al_{0.8}Fe_{0.2})(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  dobijeni na osnovu filmskih snimaka oscilatornom i Weissenberg-ovom metodom. Vrednosti parametara elementarne ćelije ispitivanih čvrstih rastvora rastu sa povećanjem procentualnog sadržaja gvožđa. Odstupanje od linearne zavisnosti (Vegard-ovog pravila) duž kristalografskih osa ukazuje da u ispitivanim čvrstim rastvorima postoji preferentna okupacija specijalnih položaja jonima jedne vrste. Promena zapremine elementarne ćelije čvrstih rastvora sledi Vegard-ovo pravilo za porast zapremine sa povećanjem procentualnog sadržaja gvožđa.

Analiza geometrije kristalne strukture polaznih komponenti i čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ukazuje da postoji aksijalna deformacija oktaedarskog okruženja oko metalnih jona u specijalnim položajima. Za specijalne položaje (a) i (d) uočena je različita funkcionalna zavisnost porasta rastojanja centralni metalni jon – kiseonik iz okruženja ( $\text{M}_i\text{-OW}_{ij}$ ) sa porastom udela gvožđa.

Vrednosti okupacionih faktora specijalnih položaja ukazuju na preferentnu zauzetost položaja (a) jonica  $\text{Al}^{3+}$ . Preferentno ugrađivanje jona  $\text{Fe}^{3+}$  većeg jonskog radijusa u specijalni položaj (d) može se objasniti većom oktaedarskom šupljinom u položaju (d) u strukturi  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Vrednosti parametara uređenosti na blizinu svakog od specijalnih položaja ukazuju na slab stepen bliske uređenosti u pogledu rasporeda metalnih jona oko specijalnih položaje (a) i (d) u strukturi čvrstog rastvora  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Merenje magnetne susceptibilnosti polazne komponente  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  izvršeno je SQUID susceptometrom dok je merenje magnetne susceptibilnosti čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sa  $x=0.15; 0.2; .25; 0.5; 0.75$  izvršeno standardnom Faraday-evom metodom.

Analiza temperaturske zavisnosti recipročne magnetne susceptibilnosti uzorka  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u širokom temperaturnom intervalu (4.6 – 280 [K]) pokazuje da se uzorak u posmatranom temperaturskom intervalu nalazi u paramagnetnoj fazi kao i da se ponaša u skladu sa Van Vleck-ovom teorijom paramagnetizma.

Vrednosti efektivnih magnetnih momenata dobijene su fitovanjem temperaturske zavisnosti inverzne molarne susceptibilnosti čvrstih rastvora na Curie-Weiss-ov zakon kao i analizom zavisnosti recipročne masene susceptibilnosti od recipročnog procentualnog udela gvožđa, na temperaturama 78[K] i 297 [K]. Dobijene vrednosti efektivnog magnetnog momenta jona  $\text{Fe}^{3+}$  su bliske teorijskoj vrednosti za čisto spinski magnetni moment slobodnog  $\text{Fe}^{3+}$  jona sa  $S=5/2$ . Može se zaključiti da se  $\text{Fe}^{3+}$  ion u oktaedarskom okruženju molekula vode, u ispitivanim čvrstim rastvorima, nalazi u visokospinskom stanju tj. da je kristalno polje kod čvrstih rastvora  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  slabo u poređenju sa spin-orbitalnom interakcijom.

Smanjenje efektivnog magnetnog momenta kod uzorka sa  $x=0.50$  i  $0.75$  molarnim udelom gvožđa može se objasniti pretpostavkom da u strukturi ispitivanih čvrstih rastvora sa velikom koncentracijom gvožđa dolazi do formiranja magnetnih slojeva što se može zaključiti na osnovu podataka dobijenih rešavanjem strukture  $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Na ovaj način pokazana je veza između strukture i niza fizičkih osobina i karakteristika ispitivanih čvrstih rastvora: gustine, temperature topljenja, parametra uređenosti na blizinu, temperaturske zavisnosti magnetne susceptibilnosti u paramagnetroj fazi, veličine efektivnih magnetnih momenata. Ovakva ispitivanja otvaraju mogućnost donošenja opštih zaključaka, predskazivanja osobina i projektovanja materijala sa željenim fizičkim karakteristikama.

Od velikog značaja za dalja istraživanja i stvaranje još potpunije slike o čvrstim rastvorima  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bila bi strukturna i magnetna ispitivanja u oblasti niskih temperatura. Naime u niskotemperaturskoj oblasti može se očekivati tzv. "cross over" efekat tj. ispoljavanje dvodimenzionalnog feromagnetizma. Specifična struktura ispitivanih materijala stvara potrebu izgradnje teorijskog modela, posebno u odnosu na magnetne karakteristike.

## LITERATURA

- [1] Пенкаля Т., Очерки кристаллохимии, Издательство "Химија", Ленинград, 1974
- [2] Макаров Е. С., Изоморфизам атома в кристаллах, Атомиздат, Москва, 1973
- [3] Vegard L., Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, Z.Phys., v 5, p 17, 1921
- [4] Пинес Б. Я., Лекции по структурному анализу, Изд. Унив. имени А. М. Горького, Харьков, 1957
- [5] Ферсман А. Е., Геохимия – в кн.: Избр. труды Г. III – IV М., Изд. АН СССР, 1958
- [6] Курнаков Н. С., Введение в физико – химический анализ, Изд. 4М. – П., АН СССР, 1940
- [7] Китайгородский А. И., Смешанные кристаллы, Изд. "Наука", Москва, 1983
- [8] Handbook of Chemistry and Physics. 70<sup>th</sup> edition, (CRS Press Inc., Boca Ration, Florida), 1989 – 1990
- [9] S. Carić, D. Petrović, S. Lukić, Fizika čvrstog stanja – Eksperimentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd, 1990
- [10] Handbook of Chemistry and Physics. 55<sup>th</sup> edition, (CRS Press, Cleveland), 1974 – 1975
- [11] A. Mihajlović, S. Rakić and A. Kapor, Rev. Res. Fac. Sci. Ser. Phys., v 26, p 62, 1996
- [12] D. M. Petrović, S. R. Lukić, S. Carić, D. Lazar, Faculty of Science – University of Novi Sad, Review of Research, v 17, p 1, 1987
- [13] Д. Ж. Гласкер, К. Трубал, Анализ Кристаллической структуры Изд. „Мир”, Москва, 1974
- [14] В. М. Анищик, Г. А. Гуманский, Структурный анализ, Изд. БГУ им. В. И. Ленина, Минск, 1974
- [15] Безносикоба А. В., Иверонова В. И., ЖЭФ 1938, т. 8, с. 81
- [16] Krivoglaz M. A., The Theory of X-ray and Thermal Neutron Diffraction Scatering from Real Crystals. – N. Y.: Plenum Press, 1969
- [17] D. Lazar, B. Ribar, B. Prelesnik, Redetermination of the Structure of Hexaaquaaluminium (III) Nitrate Trihydrate, Acta Cryst., C47, p 2282, 1991
- [18] Neil J. Hair, James K. Beattie, Structure of Hexaaquairon (III) Nitrate Trihydrate, Inorganic Chemistry, Vol 16, No 2, p 245, 1977

- [19] International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry,  
Second revised edition, D. Reidel Publishing Company, Boston, 1987
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for the solution of crystal structures,  
Univ. of Cambridge, England, 1986
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-9, A program for the Refinement og Crystal Structures,  
Univ. of Göttingen, Germany, 1986
- [22] N. F. M. Henry, H. Lipson W. A. Wooster, The Interpretation of X-Ray Diffraction  
Photographs, Mac Millan & Co., London, 1960
- [23] М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа,  
Издательство Московского Универзитета, 1960
- [24] W.C. Hamilton, J.A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. Benjamin,  
INC. New York, 1968
- [25] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa and T. Yamanaka, Acta Cryst., B 55, p 266-272, 1999
- [26] Физические величины—справочник, Энергоатомиздат, Москва 1991
- [27] S Rakić, A. Kapor, N. Furmanova, Z. Kristallogr.NCS, 213, p 449-451, 1998
- [28] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystall., 2, p 65, 1969
- [29] J. Rodríguez-Carvajal, An introduction to the program FullProf,  
Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CRNS), 1997
- [30] D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1987
- [31] Смарт Дж, Эффективное поле в теории магнетизма, Москва, Мир, 1968
- [32] Китель Ч, Введение в физику твердого тела, Москва, Наука, 1978
- [33] Вонсовски С. В., Магнетизм, Москва, Наука, 1971
- [34] Тейпор К., Дарби М., Физика редкоземельных соединений Москва, Мир, 1997
- [35] Touborg P., Phys. Rev., 16, p 1201-1211, 1977
- [36] Калинников В. Т., Ракитин Ю.В., Введение в магнетохимию, Москва,  
Наука, 1980
- [37] Ельяшевич М. А., Спектр редких земель, Москва, Госуд. издат. техн.-теорет.  
лит., 1973
- [38] Carlin R. L. J. Chem. Educ., 43, p 521, 1966
- [39] Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities,  
Oxford University Press, 1948

- [40] Абрагам А., Блини Б., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Москва, Мир, 1973
- [41] Kusigerski V., Spasojević V., and M Mitrić, J. Phys.: Condens. Matter, 8, p 10581-10588, 1996
- [42] Ракитин Ю.В., Калинников В. Т., Современная магнетохимия, Санкт Петербург, Наука, 1994
- [43] B. N. Figgis, Nature, 182, p 1568 – 1570, 1958
- [44] Jahn H.A., Teller E., Proc. Roy. Soc., A161, p 220, 1937
- [45] Webb M. W., Kay H. F., Grimes N. W., Acta Crystallographica, 18, part 4, p 740 – 742, 1965
- [46] Maslen E. N., Ridout S. C., Watson K. J., More F. H., Acta Crystallographica, C 44, part 3, p 412 – 415, 1988
- [47] Берсукер И. Б., Строение и свойства координационных соединений, Ленинград, 1971
- [48] А. Б. Нейдинг, Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов, Итоги науки, Москва, 1970
- [49] Welo L. A., Phil. Mag., [7] 6, p 481, 1928
- [50] Kanbe K., Journ. Phys. Soc.Japan, 5, p 48, 1950
- [51] Е. Т. Чернышев, Е. Н. Чечурина, Н. Г. Черные娃, Н. В. Студенцов, Магнитные измерения, Издательство Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете министров СССР, Москва, 1969
- [52] M McElfresh, Fundamentals of Magnetism and ... Magnetic Property measurement, Quantum Design, San Diego, 1994
- [53] J. Crangle, Solid State Magnetism, Edward Arnold, London, 1991

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRIDNO-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):

Nučna oblast (NO):

Naučnadiciplina (ND):

Predmetna odrednica/

Ključne reči (PO):

Čuva se (ČU):

Važna napomena (VN):

Izvod (IZ):

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća (DP):

Datum odbrane (DO):

Članovi komisije(KO):

Monografska dokumentacija

Tekstualni štampani materijal

Magistarska teza

Milica Vučinić

dr Agneš Kapor redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

FIZIČKE KARAKTERISTIKE I STRUKTURA ČVRSTIH RASTVORA ( $Al_{1-x}Fe_x$ ) NITRATA NONAHIDRATA

Srpski (latinica)

Srpski

SRJ

Vojvodina

2000

Autorski reprint

Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet

Trg D. Obradovića 4

(5/ 83/ 53/ 18/ 17/ 23)

Fizika

Fizika kondenzovane materije

izomorfne smeše, čvrsti rastvori, izostrukturalnost, magnetna susceptibilnost, magnetni moment

Biblioteka Instituta za fiziku, PMF Novi Sad

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja gustine, temperature topljenja, strukture i magnetnih svojstava čvrstih rastvora ( $Al_{1-x}Fe_x(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ). Gustina ispitivanih čvrstih rastvora određena je metodom piknometra i metodom lebdenja. Temperature topljenja ispitivanih materijala određene su metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha i metodom vizuelnog praćeja promene uzorka sa temperaturom. Utvrđeno je da su čvrsti rastvori izostrukturni sa polaznim komponentama i da kristališu u prostornoj grupi  $P2_{1/c}$ . Magnetna susceptibilnost uzorka  $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  izmerena je na SQUID susceptometru dok su susceptibilnosti čvrstih rastvora izmerene standardnom Faraday-evom metodom. Rezultati magnetnih mrenja ukazuju da se materijali u ispitivanom temperaturskom intervalu nalaze u paramagnetonoj fazi kao i da se  $Fe^{3+}$  joni nalaze i u visokospinskom stanju.

20. 04. 2000.

Predsednik: dr Dragoslav Petrović

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Agneš Kapor

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Željko Škrbić

vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number (ANO):  
Identification number (INO):  
Document type (DT): Monography document  
Type of record (TR): text printed material  
Contents code (CC): M. A. degree  
Author (AU): Milica Vučinić  
Mentor (MN): dr Agneš Kapor professor of Faculty of Natural Sciences & Mathematics  
Title (TI): PYISICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SOLID SOLUTION ( $Al_{1-x}Fe_x$ ) NITRATE NONAHYDRATE  
Language of text (LT): Serbian  
Language of abstract (LA): Serbian  
Country of publication (CP): SRJ  
Locality of publication (LP): Vojvodina  
Publication year (PY): 2000  
Publisher (PU): Author reprint  
Publ. place (PP): University of Novi Sad  
Physical desctiption (PD): Faculty of Natural Sciences & Mathematics  
Scientific field (SF): scuare D. Obradovića 4  
Scientific discipline (SD): (5/ 83/ 53/ 18/ 17/ 23)  
Condensed matter physics  
Subject/ Key words (SKW): isomorphus mixture, solid solution, isostructural, magnetic susceptibility, magnetic moment  
Holding data (HD): Institute of Physics library  
Note (N):  
Abstract(AB): This document contents results of structure investigation of solid solution  $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ . Also contents density, melting point and magnetic measurement results for these materials. Density measured by floating and picnometer methods. Melting point determined from different temperatures powder difractograms. It is established solid solution are isostructural with initial components, crystallize in space group  $P2_{1/c}$ . Sample  $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  magnetic susceptibility measured on SQUID susceptometer, susceptibility solid solution measured standard Faraday method. Magnetic measurement rasults point out the samples are paramagnetic within tempature range measurement, also  $Fe^{3+}$  ions are in highspin state.  
Accepted by the Scientific Board on (ASB): 20.04.2000.  
Defended (DE):  
Thesis defend board (DB): President: dr Dragoslav Petrović  
full professor of Faculty of Natural Sciences & Mathematics  
Member: dr Agneš Kapor  
full professor of Faculty of Natural Sciences & Mathematics  
Member: dr Željko Škrbić  
associate professor of Faculty of Natural Sciences & Mathematics