

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
ODSEK ZA FIZIKU

Природно-математички факултет  
Радна заједница за научних послова

ПРИМЉЕНО: 30.06.1992.			
Орг јединица:	Број:	Доказ:	Вредност:
03	10/78		

STRUKTURNI FAZNI PRELAZ U MOLEKULSKOM KRISTALU  
FENANTRENA

MENTOR

PROF. DR AGNEŠ KAPOR

KANDIDAT

JUNGER ROZALIJA

NOVI SAD, JUNA 1992.

ZAHVALUJUJEM SE MENTORU PROF. DR. AGNEŠU  
KAPOR ZA SVESRDNU POMOC I NA SAVETIMA PRI  
IZRADI OVOG RADA

## S A D R Ž A J

	Strana
UOPŠTENO O FAZNIM PRELAZIMA.....	1
Kritični indeksi.....	9
Rushbrookova nejednakost.....	10
FAZNI PRELAZI DRUGOG REDA.....	11
Fenomenološka teorija faznih prelaza.....	16
ISTORIJAT ODREĐIVANJA FENANTRENA NA SOBNOJ TEMPERATURI.....	24
Eksperimentalni podaci.....	28
FAZNI PRELAZ U FENANTRENU.....	31
ZAKLJUČAK.....	39
LITERATURA.....	41

## UOPŠTENO O FAZNIM PRELAZIMA

Definiciju faznih prelaza dao je Ehrenfest. Prema ovoj definiciji neki termodinamički sistem ima fazni prelaz n-tog reda ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) za one vrednosti parametara sistema za koje odgovarajući termodinamički potencijal ima  $n - 1$  neprekidnih izvoda, dok  $n$ -ti izvod ima skok a  $(n+1)$  izvod divergira, tj. teži beskonačnosti.

U prirodi postoje uglavnom fazni prelazi prvog i drugog reda. U fazne prelaze drugog reda spadaju i tzv. kritične pojave i zato možemo izvršiti neku novu podelu faznih prelaza; tako danas govorimo o faznim prelazima prvog reda i o kritičnim pojavama.

Prvo ćemo opisati fazni prelaz prvog reda kod jednokomponentne supstancije. U tom cilju razmotrićemo termomehanički sistem tj. sistem čije je stanje opisano sa temperaturom, pritiskom i zapreminom.

U ravnotežnom stanju odgovarajući sistem je homogen, ali ima slučajeva kad je sistem u ravnoteži a sastoji se iz dva dela, različite homogenosti, među kojima postoji kontakt. Takva stanja supstance koja mogu koegzistirati u termodinamičkoj ravnoteži nazivamo faze.

U slučaju koegzistencije dveju faza one predstavljaju dva podsistema jednog istog termodinamičkog sistema, pri čemu važi jednakost pritiska obeju faza, tj.

$$P_1 = P_2 \quad (1)$$

Pored prethodnog uslova važi jednakost temperatura faza, tj.

$$T_1 = T_2 \quad (2)$$

kao i jednakost hemijskih potencijala

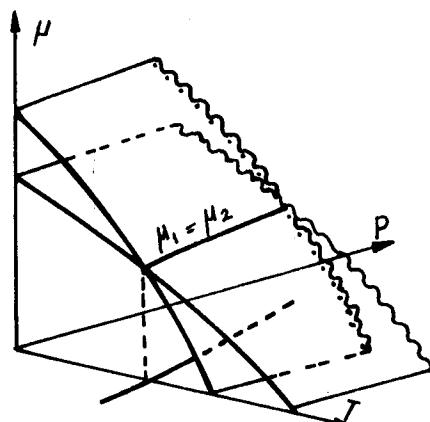
$$\mu_1 = \mu_2 \quad (3)$$

Poznato je da su temperatura i pritisak prirodne promenljive hemijskog potencijala i ako je pritisak i temperatura pri kojima faze koegzistiraju označava sa  $P$  i  $T$  onda prethodna tri uslova mogu se napisati u obliku

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$$

(4)

U prostoru  $(\mu, P, T)$  funkcija  $\mu_1(P, T)$  opisuje jednu a  $\mu_2(P, T)$  drugu površinu iznad  $P, T$  ravni. Ove dve površine se sekut učestvuju u sledećem crtežu:

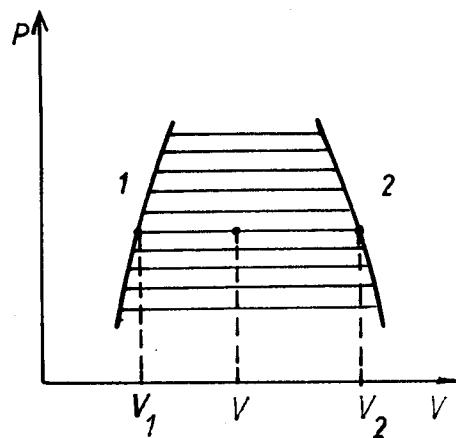


Slika 1. Linija tačaka faznih prelaza prvog reda

Projekcija linije preseka  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  na ravan  $P, T$  određuje tzv. krivu fazne ravnoteže. (Videti na prethodnoj slici.)

I sa jedne i sa druge strane krive fazne ravnoteže sistem je homogen dok za vrednosti pritiska i temperature kojima odgovaraju tačke na ovoj krivoj, sistem je nehomogen - tada koegzistiraju dve faze sistema. Drugim rečima ako sistem učestvuje u nekom reverzibilnom termodinamičkom procesu pri kome se pritisak i temperatura menjaju tako da odgovarajuća kriva u ravni  $(P, T)$  seče krivu fazne ravnoteže kaže se da se u sistemu dešava fazni prelaz prvog reda.

Ako se ravnoteža faza prikaže u  $P-V$  ravni, tada za datu količinu supstance stanjima u kojima faze koegzistiraju odgovaraće određena oblast u ravni a ne samo jedna kriva.



Slika 2. Kriva fazne ravnoteže u  $P, V$  ravni

U toku prelaza specifična zapremina faza se ne menja, tj. bilo koja količina faze 1 i bilo koja količina faze 2 imaju repespektivno specifične zapremine  $V_1/M$  i  $V_2/M$  gde je M ukupna masa posmatranog sistema. Ako se s x obeležava relativni udeo supstance u fazi 1 onda se dobija sledeća jednačina:

$$\frac{V}{M} = x \frac{V_1}{M} (1-x) \frac{V_2}{M} \quad (5)$$

iz ove jednačine se dobija odnos količine supstancije u fazi 1 u fazi 2:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_2 - V}{V - V_1} \quad (6)$$

Ovaj odnos naziva se još pravilo poluge.

Opšte je poznato da supstancije, npr. voda imaju tri agregatna stanja. Postavlja se pitanje pri kojim uslovima će koegzistirati sva tri stanja. Analogno koegzistenciji dve faze dobijaju se sledeći uslovi:

$$P_1 = P_2 = P_3 = P \quad T_1 = T_2 = T_3 = T \quad i \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (7)$$

Pošto je hemijski potencijal funkcija pritiska i temperature, prethodni uslovi mogu se napisati u sledećem obliku:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (8)$$

Ove su dve jednačine sa dve nepoznate čija rešenja daju izolovane tačke u P-T ravni. To su tzv. trojne tačke, tj. ona tačka u kojoj koegzistiraju sve tri faze. Za vodu trojna tačka ima sledeće vrednosti:  $P_{tr} = 610 \text{ Pa}$  i  $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$ .

Postojanje četvrte faze je isključeno jer iz uslova koegzistencije 4 faze dobiju se tri jednačine sa dve nepoznate. U ovom slučaju nemoguće je naći jedinstveno rešenje ovih jednačina.

Pri faznim prelazima prvog reda sistem absorbuje ili predaje okolini izvesnu količinu toplote. To je tzv. latentna toplota.

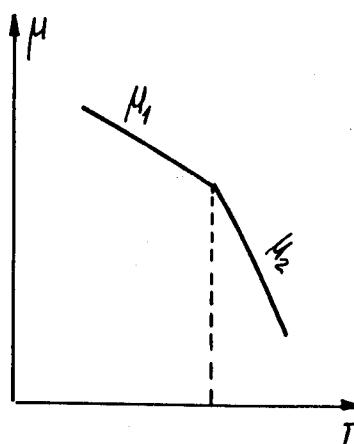
Količina razmenjene toplote data je sledećim izrazom:

$$Q = T (S_2 - S_1) \quad (9)$$

Ako se ovaj izraz podeli sa ukupnim brojem čestica u sistemu, tada se dobija izraz za količinu toplote po jednoj čestici:

$$q = T(S_2 - S_1) \quad (10)$$

Treba još odrediti kada će sistem apsorbovati a kada će predati okolini ovu količinu toplote. Ova analiza može se vršiti na primeru. Pretpostavlja se da faza 1 egzistira na nižoj temperaturi od faze 2, a pošto se fazni prelaz realizuje pri konstantnom pritisku, presek površina hemijskih potencijala sa ravni  $p = \text{const}$  dat je na slici 3:



Slika 3. Zavisnost hemijskog potencijala od temperature pri konstantnom pritisku koji odgovara faznom prelazu prvog reda

Na osnovu slike može se zaključiti da

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p > \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Ako se u jednačinu uvrsti izraz koji povezuje entropiju i praktičalni izvod hemijskog potencijala prema kome

$$s = \left[ - \frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p \quad (12)$$

dobija se

$$q = T \left[ -\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P \right] \quad (13)$$

Na osnovu uslova 13 dobija se da je  $q > 0$ .

Iz ovog primera može se zaključiti da će se energija absorbovati kod onih faznih prelaza prvog reda kod kojih sistem prelazi iz faze koja egzistira na nižoj temperaturi u fazu veće temperature.

### CLAUSIUS-CLAPEYRONOVA JEDNAČINA I FAZNI DIJAGRAMI

Diferenciranjem jednačine  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  po  $T$  dobija se

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dT} \quad (14)$$

$$\text{Koristeći relacije } s = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \text{ i } v = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \quad (15)$$

$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (16)$$

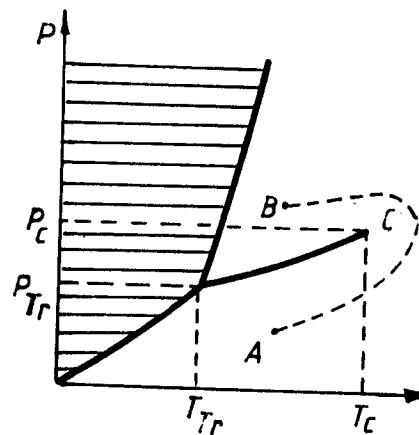
odakle sledi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad (17)$$

To je poznata Clausius-Clapeyronova jednačina koja određuje nagib krive fazne ravnoteže u  $(P, T)$  ravni. Iz ove jednačine sledi da je kriva fazne ravnoteže između tečnog i gasovitog agregatnog stanja neke supstancije tzv. kriva isparavanja ima uvek pozitivan nagib:  $\frac{dP}{dT} > 0$ . Zaista zapremina po čestici manja je u tečnom stanju nego u gasovitom ( $v_1 < v_2$ ) i pored toga tečno stanje egzistira samostalno na nižim temperaturama od temperatura samostalne egzistencije gasovite faze ( $q > 0$ ).

U opštem slučaju linija tačaka faznih prelaza prvog reda završ tzv. kritičnom tačkom ili prelazi u liniju kritičnih tačaka.

Fazni dijagrami u ravni (P, T) skoro za sve jednokomponentne supstance izgledaju kao na slici gde šrafirana oblast određuje čvrsto-kristalno stanje. Od ovog dijagrama odstupa samo fazni dijagram He, jer se on u blizini apsolutne nule nalazi u tečnom agregatnom stanju.



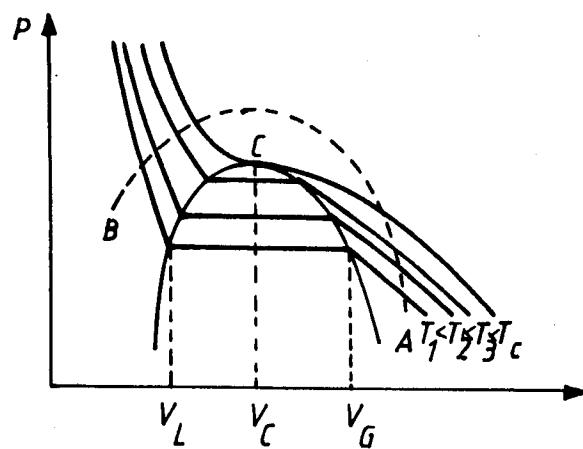
Slika 4. Standardni fazni dijagram jednokomponentnih sistema

Oblast egzistencije čvrste faze ograničena je krivom sublimacije (koja se proteže od koordinatnog početka  $T = 0$  i  $P = 0$  do trojne tačke) i krivom topljenja.

Kriva topljenja je kriva fazne ravnoteže tečne i čvrste faze. Kriva sublimacije i kriva topljenja sastaju se u trojnoj tački sa krivom isparavanja, koja predstavlja krivu fazne ravnoteže tečne i gasovite faze.

Početak krive isparavanja se nalazi u tački egzistencije sva tri agregatna stanja a završetak u tzv. kritičnoj tački. U blizini ove tačke sistem se ponaša veoma neobično. Iznad temperature  $T_c$  (kritična temperatura) i pritiska  $p_c$  (kritični pritisak) ne postoji različite faze supstancije, one su identične.

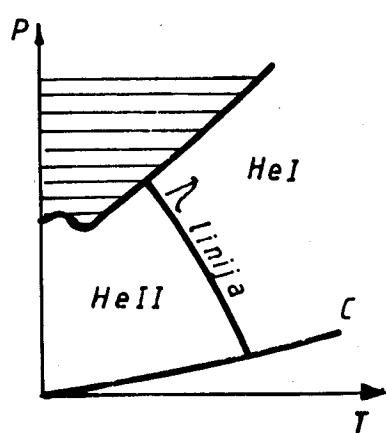
Na sledećoj slici je prikazano nekoliko izotermi koje odgovaraju temperaturama koja su manja od kritične i koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze. Vidi se da razlika između specifičnih zapremina tečne i gasovite faze smanjuje sa povećanjem temperature. Kada je temperatura jednak kritičnoj, specifične zapremine tečnosti i gasa postaju jednake, što znači da nestaje razlika među njima.



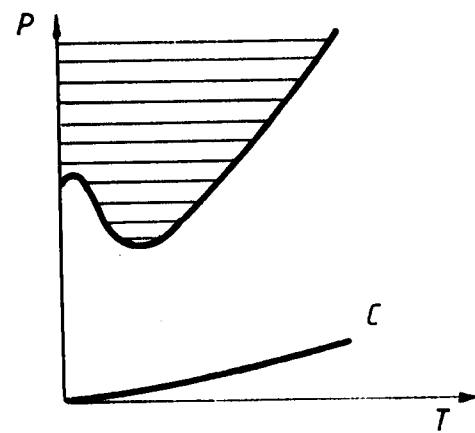
Slika 5. Shematski prikaz izotermi ( $T_1, T_2, T_3$ ) koje prolaze kroz oblast koegzistencije tečne i gasovite faze (oblast ograničena krivom  $K_LCK_G$ )

Postavlja se pitanje može li se i kriva topljenja završiti kritičnom tačkom. Na ovo pitanje nema još pouzdanog odgovora. Istina da ni pri najvećim pritiscima koji se mogu realizovati u laboratoriji nije primedeno da se kriva topljenja završava kritičnom tačkom.

Na sledećoj slici prikazani su fazni dijagrami  $\text{He}^4$  i  $\text{He}^3$ .



Slika 6. Fazni dijagram  $\text{He}^4$



Slika 7. Fazni dijagram  $\text{He}^3$

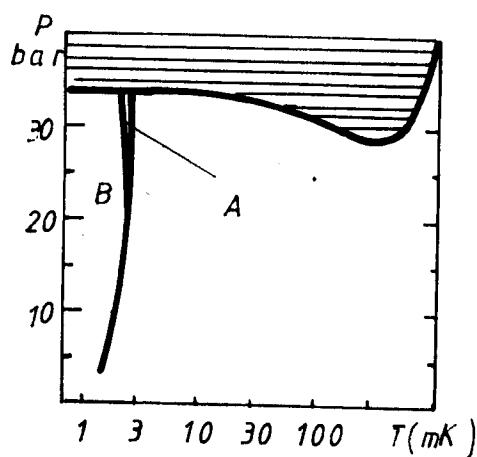
Kritična tačka tečnost-gas za  $\text{He}^4$  ima u ravni (P, T) sledeće koordinate:  $P_c = 2,24 \text{ atm}$  i  $T_c = 5,19 \text{ K}$ . Najinteresantnije je to da levo od tzv.  $\lambda$  linije koja se sa krivom isparavanja sastaje u tački A.:  $P=0,0497 \text{ atm}$  i  $T=2,172 \text{ K}$  a sa krivom topljenja u tački B,  $P=29,7 \text{ atm}$  i  $T=1763 \text{ K}$  pojavljuje tzv. superfluidna faza. Prelazak iz normalne faze (HeI) u superfluidnu fazu (HeII) i obratno praćen je nizom kritičnih pojava. U tom smislu  $\lambda$ -linija

predstavlja liniju kritičnih tačaka.

(Faznidijagrami na slikama 6. i 7. predstavljeni su nesrazmerno da se istaknu svi delovi dijagrama.)

Kritična tačka kojom se završava kriva fazne ravnoteže tečnost-gas za  $\text{He}^3$  leži skoro dva puta niže u ravni  $(P, T)$  jer je  $P_c = 1,133 \text{ atm}$  a  $T_c = 3,309 \text{ K}$ .

Kriva toljenja za  $\text{He}^3$  asimptotski seče  $P$  osu u tački  $P=33,87 \text{ atm}$  i  $T=0$ , što znači da možemo reći da u blizini absolutne nule  $\text{He}$  prelazi u čvrsto stanje tek pri pritisku od oko 34 atm. Na sledećoj slici prikazan je deo faznog dijagrama  $\text{He}$  prema postojećim eksperimentalnim podacima.



Slika 8. Fazni dijagram  $\text{He}^3$  u blizini absolutne nule

Na slici su prikazane oblasti A i B koje su odeljene tzv. linijom kritičnih tačaka od oblasti u kojoj se  $\text{He}^3$  ponaša kao Fermijeva tečnost. Oblasti A i B, koje se različito ponašaju u magnetnom polju, razdvojene su linijom faznog prelaza prvog reda. Postojanje ove dve faze otkriveno je 35 godina posle otkrića superfluidne  $\text{He}^4$  faze.

Osim navedene linije kritičnih tačaka kod nekih supstancija postoji u oblasti čvrste faze linija koja ovu oblast deli na dva dela, na deo koji odgovara feromagnetskoj i na deo koji odgovara paramagnetskoj fazi. Vrednosti temperature koje određuju liniju kritičnih tačaka poznate su kao Curie-ove temperature.

Osnovna karakteristika feromagnetske faze je postojanje spontane magnetizacije kada je spoljašnje magnetsko polje jednako nuli. Ako supstacija prelazi u paramagnetsku fazu, spontana polarizacija nestaje, a pri obrnutom prelazu spontana polarizacija se pojavljuje.

Feromagnetska i paramagnetska faza razlikuju se u spontanoj magnetizaciji  $M_0(T)$  koja teži nuli kada se povećava temperatura, tj. kada  $T \rightarrow T_c$ . Na sličan način konačna razlika specifičnih zapremina  $V_g/M - V_L/M$  odnosno razlika gustina  $\rho_L - \rho_g = \Delta\rho$  diskriminiše tečnu i gasovitu fazu neke supstance kada temperatura raste i približava se kritičnoj temperaturi odozdo ( $T - T_c^-$ ), tada  $\Delta\rho \rightarrow 0$ . Ovo je jedna formalna sličnost između kritične tačke kod feromagnetičkih i kritične tačke tečnost-gas.

### KRITIČNI INDEKSI

Ponašanje funkcija odziva opisuje se pomoću tzv. kritičnih indeksa ili kritičnih eksponenata. Prilikom opisivanja termodinamičkih stanja u blizini kritične tačke umesto uobičajenih termodinamičkih parametara uvode se veličine koje pokazuju odstupanje od kritičnih vrednosti parametara, tako za sistem tečnost-gas uzimaju se sledeći parametri:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad P = \frac{P - P_c}{P_c} \quad v = \frac{V - V_c}{V_c} \quad (18)$$

$T_c$  - kritična temperatura

$V_c$  - kritična zapremina

$P_c$  - kritični pritisak

Na osnovu eksperimentalnih i teorijskih rezultata razlike u gustini tečne i gasovite faze mogu se opisati pomoću stepene funkcije

$$\frac{\rho_L(T) - \rho_g(T)}{2\rho_c} = \mathcal{B}(-t)^\beta \quad T \rightarrow T_c^- \quad (19)$$

$\rho_c$  - kritična gustina

$\mathcal{B}$  - kritična amplituda (pozitivna konstanta)

$\beta$  - kritični indeks ili kritični eksponent (pozitivna konstanta)

$\mathcal{B}$  za skoro sve tečnosti iznosi 0,35.

$T_c^-$  - vrednost kritične temperature sa strane manjih vrednosti

Pretpostavlja se da u blizini kritične tačke gas-tečnost kompresibilnost divergira na sledeći način:

$$\frac{K_T}{K_{T_0}} = \begin{cases} \xi' (-t)^{-\gamma} & T < T_c \\ \xi t^{-\gamma} & T > T_c \end{cases} \quad \rho = \rho_L(T) \text{ ili } \rho = \rho_g(T) \quad (20)$$

gde su kritični indeksi  $\gamma$  i  $\gamma'$  pozitivni i različiti

$K_T$  je izotermmska kompresibilnost koju bi ista supstanca imala u stanju idealnog gasa kad bi pri kritičnim vrednostima parametara mogla da egzistira kao idealan gas.

Kritične amplitude variraju od supstance do supstance ali zato za skoro sve tečnosti iznosi 1,2. Postoje indikacije koje ukazuju da je  $\gamma \approx \gamma'$ .

Promena termodinamičkih parametara duž kritične izoterme opisuje se u slučaju kritične tačke tečnost-gas sledećom relacijom:

$$p = D \left| \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right| \operatorname{sgn}(\rho - \rho_c) \quad T = T_c \quad \rho = \rho_c \quad (21)$$

Osim kompresibilnosti i susceptibilnosti i toplotni kapaciteti divergiraju, u sistemu tečnost-gas dobija se sledeći izraz:

$$C_v = \begin{cases} \mathcal{A}(-t)^{-\alpha'} & T < T_c \\ \mathcal{A}t^{-\alpha} & T > T_c \end{cases} \quad \rho = \rho_L(T) \quad \rho = \rho_g(T) \quad (22)$$

Kritične amplitude  $\mathcal{A}$  i  $\mathcal{A}'$  zavise od vrste supstancije.  $\alpha'$  i  $\alpha$  su male pozitivne veličine za sistem tečnost-gas, u većini slučajeva  $\alpha \approx \alpha' = 0,01$ .

Ako neka veličina za neke paramtere postaje beskonačna, postavlja se pitanje kako izmeriti tu veličinu.

Danas u najboljim uslovima kritičnoj tački može se približiti tako da  $t$  bude manje od  $10^{-6}$ . Iz ovih eksperimenata može se zaključiti da li su i za manje vrednosti t eksperimentalni podaci koegzistentni sa podacima za veće  $t$  i da

#### RUSHBROOKE-OVA NEJEDNAKOST

Prvu relaciju među kritičnim indeksima magnetnih sistema utvrdio je G. Rushbrooke 1963. godine:

$$\chi_T (C_H - C_M) = T \alpha_H^2 \quad (23)$$

$\chi_T$  - izotermmska susceptibilnost

$C_H$  - toplotni kapacitet pri konstantnoj jačini magnetnog polja

$C_M$  - toplotni kapacitet pri konstantnoj magnetizaciji

$$\alpha_H = (\partial M / \partial T)_H$$

Ako se uzima da je  $C_M$  nenegativna veličina, dobija se sledeća nejednakost:

$$C_H \geq T \alpha_H^2 \chi_T^{-1} \quad (24)$$

U blizini kritične temperature za  $T \rightarrow T_c$  ako postoji kritični indeksi onda su tačne sledeće asymptotske relacije:

$$C_H \approx (-t)^{-\alpha'} \chi_T \approx (-t)^{-\gamma'} \alpha_H \approx (-t)^{\beta-1} \quad (25)$$

pa prethodna nejednakost može se napisati kao  
 $(-t)^{-\alpha'} \geq (-t)^{2\beta-2} (-t)^{\gamma'} \text{ odakle sledi}$

$$(-t)^{\alpha'+2\beta+\gamma'-2} \leq 1 \quad (26)$$

Ova nejednačina može biti tačna za proizvoljno male vrednosti t ako je tačna nejednakost

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (27)$$

Ovo je poznata Rushbrookova nejednakost. Ova nejednakost tačna je i za sisteme tečnost-gas.

#### FAZNI PRELAZI DRUGOG REDA

Prema Ehrenfestovoj definiciji u slučaju faznih prelaza drugog reda prvi izvodi termodynamickih potencijala su neprekidni, dok drugi izvodi skokovito menjaju svoje vrednosti, tj. entropija i zapremina menjaju se kontinualno, a latentna toplota jednaka je nuli ( $S_1 = S_2$ ). Zato Clausius-Clapeyronovu jednačinu ne možemo primeniti za analizu faznog dijagrama tamo gde se neka kriva faze ravnoteže završava tačkom faznog prelaza drugog reda.

Pošto se na desnoj strani relacije (16) pojavljuje odnos  $=0/0$  diferenciranjem brojitelja i imenitelja po T i P dobija se

$$\frac{dP}{dT} = \left[ \frac{\partial s_2}{\partial T} - \frac{\partial s_1}{\partial T} \right] / \left[ \frac{\partial v_2}{\partial T} - \frac{\partial v_1}{\partial T} \right] = \Delta C_p / \left[ T \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \quad (28)$$

$$\frac{dP}{dT} = \left[ \frac{\partial s_2}{\partial p} - \frac{\partial s_1}{\partial p} \right] / \left[ \frac{\partial v_2}{\partial p} - \frac{\partial v_1}{\partial p} \right] = - \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p / \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (29)$$

gde  $\Delta$  označava skok u drugim izvodima termodynamickih

potencijala

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \quad (30)$$

dobijaju se sledeće relacije:

$$\Delta C_p = -T \left( \frac{d P}{d T} \right)^2 \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (31)$$

$$\Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{d P}{d T} \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (32)$$

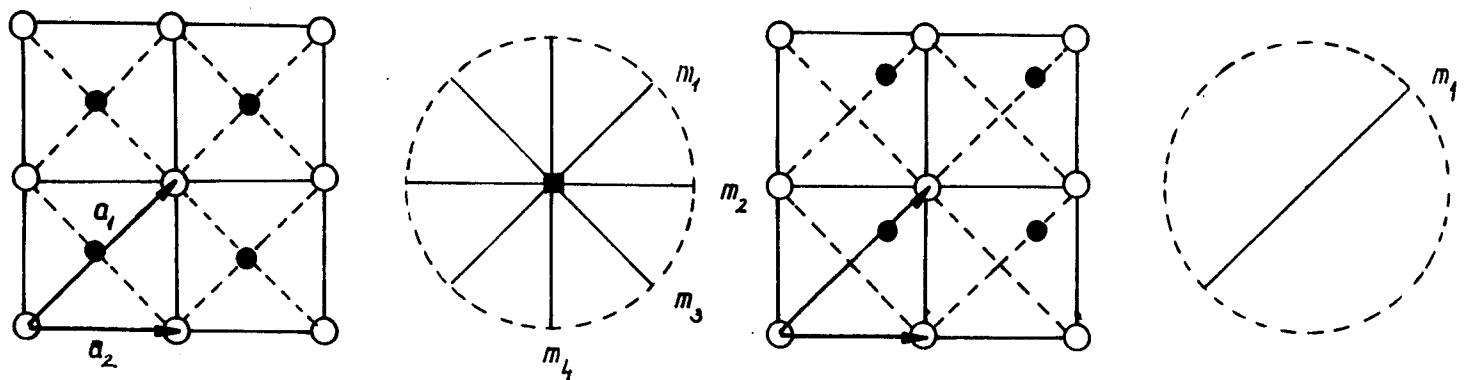
Prva od zadnje dve jednačine određuje skok topotognog kapaciteta u funkciji skoka izotermske kompresibilnosti a druga jednačina određuje skok koeficijenta topotognog širenja u funkciji od skoka izotermske kompresibilnosti u tački faznog prelaza drugog reda.

U nekim kristalima fazni prelaz drugog reda nastaje usled male, neprekidne deformacije kristalne rešetke. Rezultat takve deformacije je promena simetrije kristalne rešetke, tj. kristal u tački faznog prelaza gubi neke elemente simetrije koji su karakteristični za visokotemperaturnu fazu.

Ovi fazni prelazi drugog reda često su praćeni anomalijama različitih fizičkih osobina, npr. anomalijom topotognog kapaciteta, ~ modula elastičnosti, ~ dielektrične konstante, ~ koeficijenta topotognog širenja u tački faznog prelaza, o kojima će kasnije biti reči.

Na osnovu toga šta je uzrok promene smetnje kristalne rešetke u faznim prelazima, njih delimo na: fazne prelaze tipa pomeranja atoma i fazne prelaze tipa uređeno - neuređeno.

Ako promena simetrije kristalne rešetke u toku faznog prelaza drugog reda nastaje pomeranjem atoma od svojih ranijih položaja, radi se o faznim prelazima tipa pomeranja. Primer takvog prelaza prikazan je na sledećoj slici.



Slika br. 9 Elementi simetrije

Sa slike 9 se vidi da visokotemperaturna faza poseduje sledeće elemente simetrije: E, 4, 2,  $2^{-1}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ .

Ako pretpostavimo da se pri nekoj temperaturi jedna podrešetka pomera na proizvoljno malo rastojanje u pravcu  $a_1$  u odnosu na drugu podrešetku, tada kristal ima sledeće elemente simetrije: E i m - dijagonalna ravan simetrije.

Osnovnu nedeformisanu fazu nazivamo simetričnom a deformisanu asimetričnom (nesimetričnom) fazom.

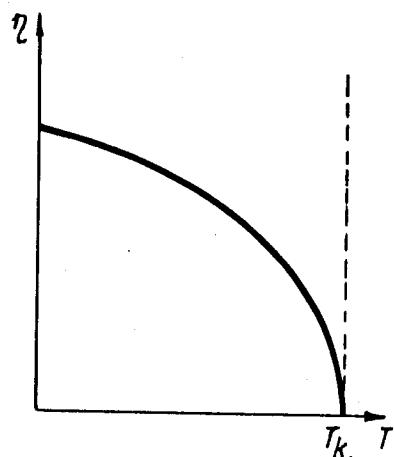
Koordinate čvorova rešetki u kristalografskom sistemu koordinata izmeniče se kao rezultat pomeranja na sledeći način:

$$n_1 a_1, n_2 a_2 \quad \text{za atome } \circ$$

$$(n_1 + \frac{1}{2} + \eta) a_1, n_2 a_2 \quad \text{za atome } \bullet$$

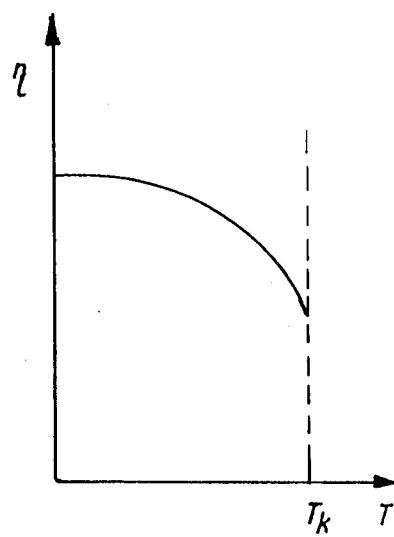
gde je  $\eta$  deo translacije  $a_1$  i naziva se parametrom uređenosti sistema i karakteriše fazni prelaz. Vrednost  $\eta = 0$  odgovara simetričnoj, a  $\eta \neq 0$  nesimetričnoj fazi.

Sa prethodne slike (br 9) se može videti da se  $\eta$  kontinualno menja sa temperaturom. Ova zavisnost prikazana je na slici br.10.



Slika br. 10 Temperaturna zavisnost parametara uređenosti kod faznih prelaza drugog reda

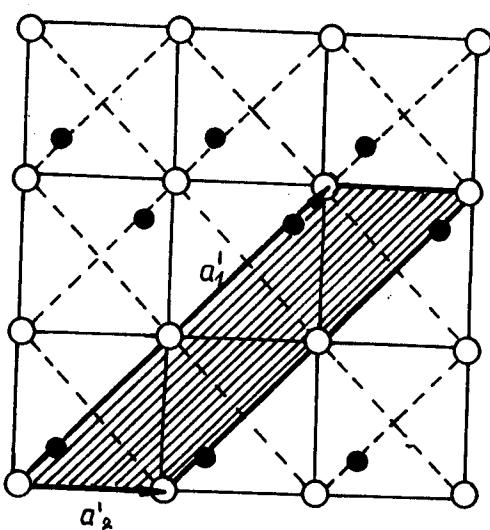
Pored ovakvog faznog prelaza postoje fazni prelazi prvog reda bliski faznim prelazima drugog reda. U ovom slučaju temperaturna zavisnost parametra uređenosti ima sledeći oblik:



Slika br. 11 Temperaturna zavisnost parametara uređenosti kod faznih prelaza bliskih faznim prelazima drugog reda

Ovi prelazi prvog reda mogu postati prelazima drugog reda npr. pri povišenju pritiska. Iako postoji takva mogućnost, ona se ne javlja kod svakog struktturnog faznog prelaza prvog reda, npr. ne javlja se pri prelazu  $\gamma$ -gvožđa u  $\alpha$ -gvožđe.

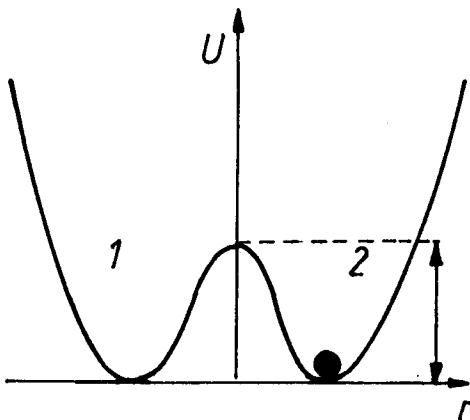
Fazni prelaz drugog reda može biti praćen promenom zapreminе elementarne čelije, npr. ako se u susednim redovima elementarnih čelija (sa prethodnog modela) centralni atomi pomeraju u suprotnim smerovima, dolazi do promene translacione simetrije.



Slika br.12 Povećanje zapremine elementarne čelije

Očigledno je da su nove elementarne translacije  $a'_1=2a_1$  i  $a'_2=a_2$ , tj. zapremina elementarne čelije se udvostručuje.

Promena simetrije kristala može nastati i usled preraspodele verovatnoće naletaženja atoma u različitim položajima u elementarnoj čeliji, npr. zamislimo da unutrašnji atomi u našem modelu kreću se u potencijalnoj jami koja je predstavljena na slici br.13.



Slika br. 13 Potencijalna jama

Pri dovoljno visokim temperaturama verovatnoća nalazeња atoma u obe jame jednaka je 1/2.

Pri snižavanju temperature broj čestica u položajima 1 i 2 sve više razlikuje. A u tački faznog prelaza veličina  $\eta$  postaje različita od nule.

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad (33)$$

$N_1$  i  $N_2$  – broj atoma koji se nalaze u položajima 1 i 2.

Strukturalni fazni prelazi kod kojih je promena simetrije rezultat preraspodele čestica po ranije jednakoverovatnim položajima, nazivaju se prelazima tipa uređeno-neuređeno.

Treba naglasiti da se ne može povući oštra granica među faznim prelazima pomerajnog tipa i tipa uređeno-neuređeno.

#### FENOMENOLOŠKA TEORIJA FAZNIH PRELAZA

Fenomenološka teorija faznih prelaza drugog reda polazi od pretpostavke da nesimetričnu fazu možemo predstavljati kao deformisani simetričnu fazu.

Nadalje ćemo objasniti na koji način je moguće predvideti karakter promene fizičkih osobina kristala, u oblasti temperature koja uključuje i temperaturu faznog prelaza ako je poznata promena simetrije u kristalu.

Termodinamičke osobine ravnotežnog sistema mogu se analizirati i pomoću termodinamičke funkcije koja zavisi od različitih promenljivih.

Promene uzavrsnosti od temperaturne funkcije definišu rad koji vrše spoljne sile na sistemu.

Elementarni rad jednak je

$$dA = X_i d\eta_i + d \left[ \frac{X_i^2}{8\pi} \right] \quad (34)$$

$\eta$  - parametar uređenosti

$X_i$  - parametar sistema

Diferencijal unutrašnje energije

$$d u (S, V, \eta_i) = T dS + PdV + X_i d\eta_i \quad (35)$$

a diferencijal Gibbsovog termodinamičkog potencijala

$$d \phi (T, P, \eta_i) = - SdT - VdP - \eta_i dX_i \quad (36)$$

S - entropija

V - zapremina

T - temperatura

P - pritisak

$$\eta_i = - \left[ \frac{\partial \phi}{\partial X_i} \right]_{P,T} \quad (37)$$

a uopštena susceptibilnost

$$\chi_{ij}^{P,T} = \left( \frac{d\eta_i}{dX_j} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial \phi^2}{\partial X_i X_j} \right)_{P,T} \quad (38)$$

za toplotni kapacitet pri stalnom pritisku

$$C_{P,x} = - T \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} \right]_{P,x} \quad (39)$$

zapreminska kompresibilnost pri konstantnoj temperaturi

$$\xi_{x,T} = \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} \right]_{x,T} \quad (40)$$

a koeficijent toplotnog širenja dat je sledećim izrazom:

$$K_x = - \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T} \right]_x \quad (41)$$

Analizirajmo sistem od  $N$  uzajamno interagujućih čestica ako je zadata potencijalna energija u funkciji radijusa vektora čestica

$$U = U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (42)$$

Pri fiksiranom pritisku za  $T \neq 0$  odgovara minimalna vrednost termodinamičkog potencijala  $\phi$ . Verovatnoća da vrednost radijusa vektora prve čestice bude između vrednosti  $r_1$ , i  $r_1 + dr_1$  a druge čestice između  $r_2$ , i  $r_2 + dr_2$  određena je sledećim izrazom:

$$dw = C \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / kT \} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (43)$$

Integracijom ove jednačine na levoj strani dobija se 1, odakle  $C = Z^{-1}$

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / kT \} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (44)$$

Gibbsov termodinamički potencijal dat izrazom

$$\phi(P, T) = -kT \ln Z \quad (45)$$

a raspodela verovatnoća ima sledeći oblik

$$dw = \exp \{ [\phi - U(r_1, r_2, \dots, r_N)] / kT \} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (46)$$

$\phi$  - ravnotežni termodinamički potencijal

Neravnotežno stanje sistema opisuje se termodinamičkim potencijalom koji pored promenljivih  $P$  i  $T$  sadrži i neke druge promenljive.

Umesto vektora položaja čestica pomoću linearnih transformacija uvodimo druge promenljive:

$$r_1, r_2, \dots, r_N \longrightarrow \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N \quad (47)$$

Ako stavimo da je  $\xi_1 = \eta$  (30), verovatnoća da se  $\eta$  nalazi između vrednosti  $\eta$  i  $\eta + d\eta$  a  $\xi_2$  između  $\xi_2$  i  $\xi_2 + d\xi_2$  data je sledećim izrazom:

$$dw = \exp \left[ -\frac{\phi(\eta, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N})}{kT} \right] d\eta d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_{3N} \quad (51)$$

Za raspodelu verovatnoće samo jedne promenljive važi sledeće:

$$dw(\eta) = d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\phi(\eta, \xi_2, \dots, \xi_{3N})}{kT} \right] d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_{3N} \quad (52)$$

Verovatnoća da se sistem nađe u stanju u kome  $\eta$  leži između vrednosti  $\eta$  i  $\eta + d\eta$

$$\phi(\eta) = -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{U(\eta, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N})}{kT} \right] d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_{3N} \quad (53)$$

$$dw = \exp \left[ -\frac{\phi(\eta)}{kT} \right] d\eta \quad (54)$$

Iz jednačine imamo da je

$$\phi(p, T) = -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\phi(\eta)}{kT} \right] d\eta \quad (55)$$

Neka je  $\eta_0$  ravnotežna vrednost promenljive  $\eta$ , tj. odgovara minimumu funkcije  $\phi(p, T, \eta)$ .

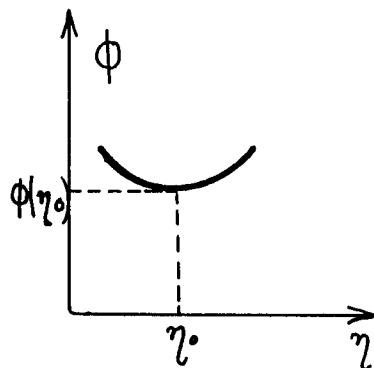
Ako razložimo funkciju  $\phi(\eta)$  u red po stepenima  $\eta$  u okolini tačke  $\eta = \eta_0$

$$\phi(\eta) = \phi(\eta_0) + \frac{1}{2} A(\eta - \eta_0)^2 + \dots = \phi(\eta_0) + \Delta\phi(\eta - \eta_0) \quad (56)$$

i korišćenjem jednačine (55) dobijamo sledeći izraz:

$$\phi(p, T) = \phi(\eta_0) - k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\Delta\phi(\eta - \eta_0)}{kT} \right\} d\eta \quad (57)$$

Prvi član na desnoj strani predstavlja minimum funkcije  $\phi(\eta_0)$ , a drugi član daje doprinos termodinamičkom potencijalu usled fluktuacije (odstupanja) parametra  $\eta$  od najverovatnije vrednosti  $(\eta_0)$ .



Slika br. 14. Minimum termodinamičkog potencijala u zavisnosti od parametara uređenosti

U poređenju sa prvim članom drugi je zanemarljivo mali, znači možemo pisati

$$\phi(p, T) = \phi(p, T, \eta_0) \quad (58)$$

Dokazano je da strukturu nesimetrične faze možemo dobiti iz simetrične faze malim deformacijama - pomeranjem ili preraspodelom atoma koji se opisuje parametrom uređenosti ( $\eta$ ).

Postojanje faznog prelaza možemo opisati na sledeći način: funkcija  $\phi(\eta)$  u simetričnoj fazi imaće minimum za  $\eta = 0$ , a u nesimetričnoj fazi za  $\eta \neq 0$ , pri čemu treba istaći da u drugom slučaju  $\phi(\eta)$  može da ima dva ili više minimuma, a strukturalni fazni prelaz opisuje se promenom funkcije

$$\phi = \phi(p, T, \eta) \quad (59)$$

pri čemu ona zadovoljava sledeći uslov: potencijal  $\phi$  kao skalarna veličina mora biti invarijantna u odnosu na bilo koje promene simetrične faze, tj.

$$\phi(\eta) = \phi(\eta^*) \quad (60)$$

$\eta^*$  - parametar uređenosti izmjenjen simetrijskom operacijom

Ako u okolini faznog prelaza drugog reda ograničimo se na analizu malih deformacija rešetke, tada termodinamički potencijal možemo razviti u stepeni red po  $\eta$ :

$$\phi(\eta) = \phi(0) + \phi'\eta + \frac{1}{2} \phi''\eta^2 \quad (61)$$

pri čemu  $\phi(\eta)$  zavisi i od pritiska i od temperature.

Pri ovim faznim prelazima zakon transformacije parametara uređenosti pomoću simetrijskih operacija u izvesnoj meri predodređuje izmenu fizičkih osobina kristala.

Ako se parametar uređenosti transformiše kao komponenta vektora, u toku faznog prelaza će se pojaviti spontana polarizacija. Pri feroelektričnim faznim prelazima parametar uređenosti proporcionalan je komponenti vektora polarizacije.

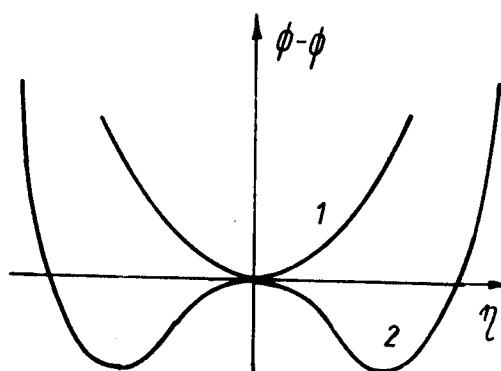
Treba napomenuti da u red termodinamičkog potencijala po stepenima  $\eta$  ne ulazi lienaran član, jer on pri simetrijskim operacijama m i 2 menja znak.

Prvi član u razvoju koji se razlikuje od nule biće kvadratni član

$$A(p, T)\eta^2 \quad A \neq 0$$

pri čemu je  $A(p, T)$  funkcija koja zavisi i od pritiska i od temperature.

Sa jedne strane prelazne tačke  $T_K^{15}$  (minimum funkcije  $\phi$ \*) crtežu br. 18), dok za temperature  $T < T_K$  manji od nule, tj.  $A(p_K, T) < 0$  (kriva br. 2 na crtežu br. 15).



Slika br. 15. Zavisnost termodinamičkog potencijala od parametra uređenosti: 1 -  $A(p, T) > 0$   
2 -  $A(p, T) < 0$

\* odgovara  $A(p_K, T) > 0$  kriva 1

Vidi se da imamo neophodan uslov postojanja tačke neprekidnog faznog prelaza, tj.

$$A(p_k, T_k) = 0 \quad (62)$$

Treći član u razvoju ne može postojati, jer menja znak pri operacijama m i 2.

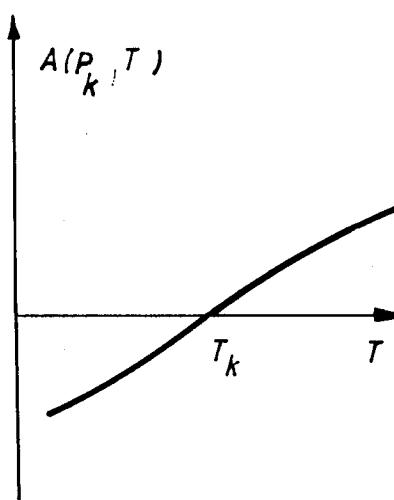
Sledeći član u razvoju je član četvrtog reda. Za koeficijent ovog člana važi  $B(p_k, T) > 0$ .

Uslov na  $P$ ,  $T$  dijagramu određuje liniju tačaka faznih prelaza drugog reda.

Termodinamički potencijal na osnovu prethodnih primedbi možemo napisati kao

$$\phi(p_k, T, \eta) = \phi_0(p_k, T) + A(p_k, T) \eta^2 + B(p_k, T) \eta^4 \quad (63)$$

Da bi se odigrao fazni prelaz drugog reda na temperaturi  $T = T_k$  i pritisku  $p = p_k$  sa promenom simetrije  $2/m-2$ , neophodno je da koeficijent  $A(p_k, T)$  kontinualno prelazi u nulu.



Slika br.16. Temperaturna zavisnost koeficijenta A

Tačan izgled zavisnosti koeficijenta od temperature i pritiska teško je utvrditi, međutim možemo iskoristiti razvoj u red po stepenima  $T - T_k$ . Tada dobijamo sledeće izraze:

$$A(p_k, T) = A(p_k, T_k) + A'(T - T_k) + \frac{1}{2} A''(T - T_k)^2 + \dots \quad (64)$$

$$B(p_k, T) = B(p_k, T_k) + B'(T - T_k) + \frac{1}{2} B''(T - T_k)^2 + \dots \quad (65)$$

Koristeći prethodno navedenu osobinu koeficijenata A i B  
 $A(p_k, T_k) = 0$  i  $B(p_k, T_k) > 0$  i ograničavajući se na prve članove razlaganja dobija se

$$\phi(p, T, \eta) = \phi_o(p_k, T) + \frac{1}{2} \alpha(T - T_k) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \dots \quad (66)$$

gde je

$$\alpha = 2 \left. \frac{\partial A(p_k, T)}{\partial T} \right|_{T=T_k} \quad \beta = 4 B \quad (67)$$

Brojevi u prethodnim izrazima olakšavaju dalji račun.

Potencijal  $\phi(p, T, \eta)$  je nepotpuna termodinamička funkcija koja sadrži promenljivu  $\eta$ , a koju treba isključiti koristeći uslov ravnoteže.

Ravnotežna funkcija data je izrazom

$$\phi(P, T) = \phi(P, T, \eta_o(p, T)) \quad (68)$$

gde  $\eta_o$  možemo odrediti iz sledećih uslova:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0 \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2} > 0 \quad (69)$$

$$\text{Očigledno je da } \eta_o = 0 \quad \text{za } T > T_k$$

$$\eta_o^2 = - \frac{\alpha(T - T_k)}{\beta} \quad T < T_k \quad (70)$$

Zato ravnotežni termodinamički potencijal ima sledeći oblik:

$$\phi(p_k, T) = \begin{cases} \phi_o(p_k, T) & \text{za } T > T_k \\ \phi_o(p_k, T) - \frac{(\alpha(T - T_k))^2}{4\beta} & \text{za } T < T_k \end{cases} \quad (71)$$

Fazni prelaz u fenantrenu je tipa uređeno-neuređeno, pri čemu dolazi do rotacije molekula, pa se može uzeti za parametar uređenosti na primer ugao rotacije, ili relativna orijentacija jednog molekula u dnosu na drugi.

## ISTORIJAT ODREĐIVANJA STRUKTURE FENANTRENA NA SOBNOJ TEMPERATURI

Fenantren je organsko jedinjenje sa molekularnom masom  $M_r = 178,2$  i tačkomtopljenja 374K. Pri normalnom pritisku i na sobnoj temperaturi fenantren egzistira u kristalnoj fazi. Monokristal fenantrena je bezbojan i transparentan.

Prvu strukturnu analizu kristala izvršio je Basak 1950. godine pomoću podataka dobijenih filmskom metodom za intenzitete difrakcionih refleksa monokristalnog uzorka. Međutim ovi podaci nisu bili dovoljno precizni za određivanje dužine veze, pa je Trotter 1963. godine ponovio difrakciono snimanje kristala.

Premda njegovim rezultatima monokristal pripada monoklinskoj strukturalnoj grupi sa sledećim parametrima celije:

$$a = 8,46 \text{ \AA}$$

$$b = 6,16 \text{ \AA}$$

$$c = 9,47 \text{ \AA}$$

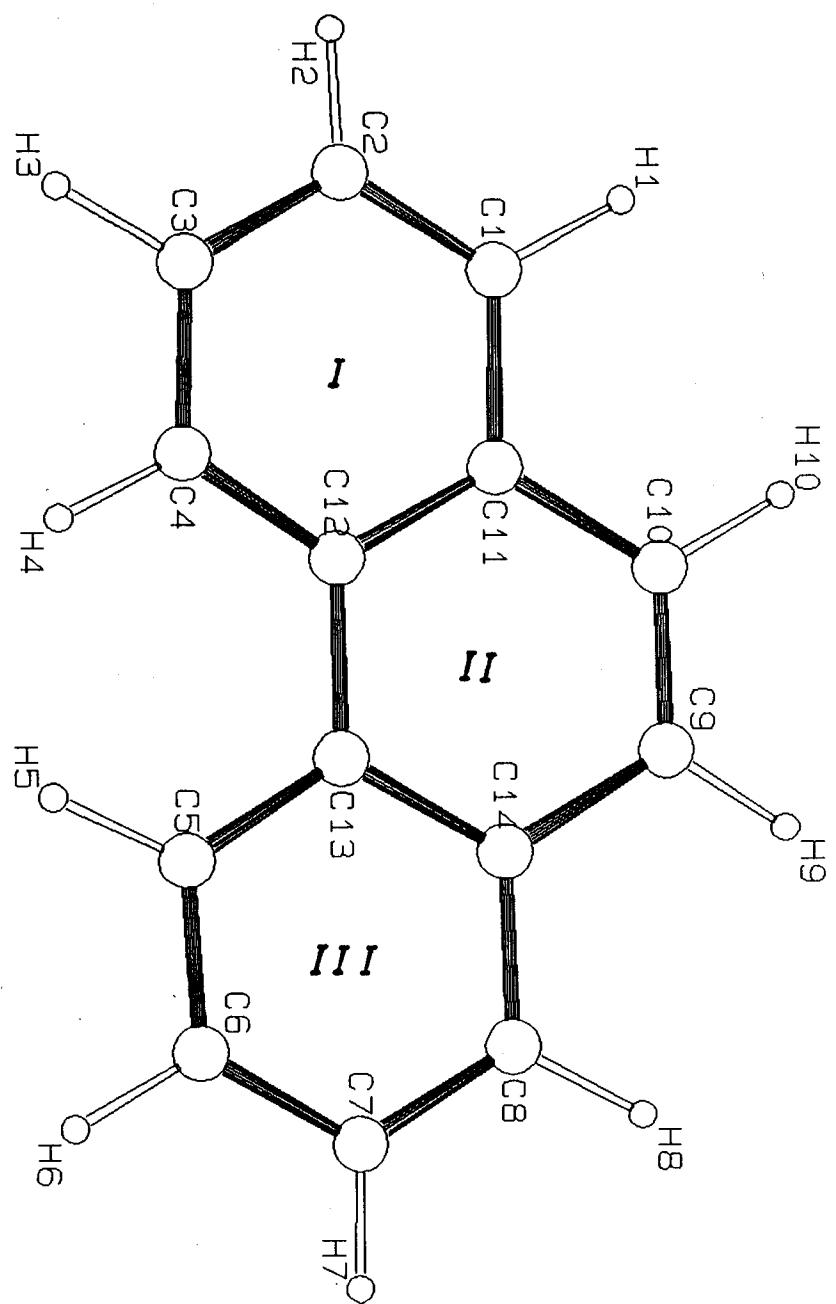
$$\beta = 97,7^\circ$$

Iz dužina veza i položaja atoma ugljenika on je zaključio da se molekul sastoji iz tri ugljenikova prstena. Numeracija atoma ugljenika prikazana je na slici br. 17.

Ovi prstenovi nisu sasvim planarni, već postoji mala distorzija među ravnima ovih prstena. Ali ipored ove distorzije molekul poseduje  $mm\bar{2}$  simetriju.

Da bi objasnili distorziju molekula u kristalu M. I. KAY, Y. OKAYA i D. E. COX izvršili su tačnija difrakciona merenja. Na osnovu toga i uvođenjem anizotropnog termalnog parametra u račun dali su popravku strukture (popravku položaja ugljenika).

Pošto položaje vodonika sa difrakcije X zračenja nisu mogli tačno odrediti, oni su izvršili difrakciju neutrona na kristalu fenantrena. Iz ovih podataka odredili su položaje atoma vodonika. Relativne koordinate ugljenika i vodonika date su u sledećoj tabeli.



Slika 17. Numeracija atoma u molekulu fenantrena

Tabela br. 1. Relativne koordinate ugljenika i vodonika (X, Y, Z)

	X	Y	Z
C(1)	0,1676(6)	0,3831(8)	-0,3039(5)
C(2)	0,0758(6)	0,2128(8)	-0,3558(5)
C(3)	0,0372(6)	0,0505(8)	-0,2654(5)
C(4)	0,0935(5)	0,0571(7)	-0,1210(5)
C(5)	0,2297(7)	0,0795(7)	0,1806(6)
C(6)	0,2970(6)	0,1035(8)	0,3289(5)
C(7)	0,3869(7)	0,2809(9)	0,3758(6)
C(8)	0,4133(8)	0,4421(8)	0,2815(7)
C(9)	0,3791(5)	0,5925(8)	0,0365(5)
C(10)	0,3222(6)	0,5763(8)	-0,1018(5)
C(11)	0,2267(5)	0,3936(7)	-0,1555(5)
C(12)	0,1908(4)	0,2279(6)	-0,0633(4)
C(13)	0,2554(5)	0,2422(7)	0,0873(4)
C(14)	0,3484(5)	0,4245(7)	0,1356(5)
H(1)	0,198(2)	0,516(3)	-0,375(2)
H(2)	0,028(2)	0,197(4)	0,465(2)
H(3)	-0,040(2)	-0,090(5)	-0,304(2)
H(4)	0,061(2)	-0,071(3)	-0,053(1)
H(5)	0,062(2)	-0,068(3)	0,155(1)
H(6)	0,271(2)	0,027(4)	0,404(1)
H(7)	0,432(1)	0,288(4)	0,487(1)
H(8)	0,488(2)	0,584(4)	0,314(2)
H(9)	0,448(1)	0,724(3)	0,079(2)
H(10)	0,348(2)	0,701(4)	-0,174(2)

\* Koordinate ugljenika izračunate su iz eksperimentalnih podataka difrakcije X zračenja, a koordinate vodonika iz podataka difrakcije neutrona

Tabela br. 2. Međuatomска растојања у молекулу фенантрена

Vrednosti u prvoj koloni su nekorigovane, a u drugoj koloni se nalaze vrednosti korigovane za kruta tela

VEZE	Nekorigovana međuatomска раст.(Å)	Korigovana međuatomска раст.(Å)
C(1) - C(2)	1,357(7)	1,365
C(2) - C(3)	1,385(7)	1,393
C(3) - C(4)	1,385(7)	1,391
C(4) - C(12)	1,400(6)	1,408
C(12) - C(11)	1,404(6)	1,412
C(11) - C(1)	1,426(6)	1,433
C(11) - C(10)	1,438(6)	1,446
C(10) - C(9)	1,335(7)	1,431
C(9) - C(14)	1,445(7)	1,453
C(14) - C(13)	1,412(6)	1,420
C(13) - C(12)	1,457(5)	1,464
C(13) - C(5)	1,408(6)	1,416
C(5) - C(6)	1,400(6)	1,406
C(6) - C(7)	1,371(7)	1,379
C(7) - C(8)	1,375(8)	1,382
C(8) - C(14)	1,418(7)	1,424
H(1) - C(1)	1,10(2)	1,10
H(2) - C(2)	1,04(2)	1,05
H(3) - C(3)	1,10(3)	1,11
H(4) - C(4)	1,06(2)	1,07
H(5) - C(5)	1,09(2)	1,10
H(6) - C(6)	1,10(2)	1,10
H(7) - C(7)	1,07(2)	1,07
H(8) - C(8)	1,11(3)	1,11
H(9) - C(9)	1,04(2)	1,04
H(10) - C(10)	1,06(2)	1,07

Iz ovih rezultata se vidi da je rastojanje između atoma H(4) i H(5) iznosi svega 2,04 Å, što je zantno manje od predviđenog Van der Waalsovog rastojanja, koje iznosi 2,4 Å. Ovo smanjenje dovodi do distorzije, tj. do odstupanja od ravanske strukture. Gornji prsten I je savijen oko ose C(2) - C(12) sa atomima C(3), C(4), H(3) i H(4) koji su udaljeni od ravni prstena. Isto to

važi i za III prsten koji je savijen oko C(13) - C(7), ali pokazuje još i dodatno savijanje oko C(13) - C(14).

Atomi u prstenovima I i III su planarni unutar 0,01 Å.

Uglovi između ravni prstenova imaju sledeće vrednosti: među prstenovima I i II  $1,2^\circ$ , među II i III  $1,2^\circ$ , a među III i I  $2,4^\circ$ . Pri objašnjenju uzroka distorzije Coulson i Haigh su pretpostavili da ona nastaje usled defekta H - H odbijanja, međutim razmatranjem različitih mogućih vodonik - vodonik potencijala došli su do zaključka da ovo odbijanje ne prouzrokuje distorziju. Pojava distorzije može se objasniti sa jačim potencijalom od onog koje daju testirane vrednosti i postojanjem izuzetno oštrog pika oko posmatranog H(4) - H(5) rastojanja na 2,04 Å.

Bilo je i takvih nagoveštaja da je H - H odbijanje anizotropno, jer pomeranje ovih atoma vodonika od ravni ne daje značajnije povećanje H-H veze od vrednosti koje dobijamo ako su vodonici u ravni.

Moguće je da član nekvadratne energije kristalnog polja igra važnu ulogu u strukturi molekula.

### EKSPERIMENTALNI PODACI

Monokristal fenantrena na sobnoj temperaturi snimali smo  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  zračenjem talasne dužine  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ .

Bez izlaganja principa difrakcije X zraka i izvođenja formule za metodu monokristala dobijamo izraz za međuravansko rastojanje kod oscilatorne metode snimanja monokristala.

$$d[\text{nm}] = \frac{n\lambda [\text{nm}]}{\frac{l}{n} [\text{cm}]} \sqrt{R^2 + (cm^2) l_n^2 [\text{cm}^2]} \quad (72)$$

$\lambda$  - talasna dužina korišćenog zračenja

R - poluprečnik kamere

n - red refleksa

$l_n$  - rastojanje između n-tog i nultog nivoa

Rezultati merenja i određivanja parametara elementarne celije prikazani su u sledećim tabelama:

Tabela 3 Rezultati merenja za osu a

Red refleksa	$l_n [\text{cm}]$	$a [\text{\AA}]$	$\Delta a^2 \cdot [A^2] \cdot 10^{-4}$
1	0,54	8,478	1,44
1	0,541	8,463	7,29
1	0,543	8,433	32,49
1	0,539	8,493	0,09
2	1,139	8,485	0,25
2	1,141	8,472	3,24
2	1,134	8,518	7,84
2	1,138	8,492	0,04
3	1,896	8,493	0,09
3	1,893	8,503	1,69
3	1,894	8,500	1
3	1,898	8,497	0,09
4	3,065	8,518	7,84
4	3,085	8,491	0,01
4	3,071	8,509	3,61
4	3,071	8,509	3,61

$$\bar{a} = 8,49 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$\bar{a} = 8,49 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$   
 Tabela 4. Rezultati merenja ose b

Red refleksa	$l_n [\text{cm}]$	$b[\text{\AA}]$	$\Delta b^2 [\text{\AA}^2] \cdot 10^{-4}$
1	0,75	6,132	10,89
1	0,758	6,136	8,41
1	0,754	6,161	0,16
1	0,757	6,143	4,84
2	1,679	1,186	4,41
2	1,684	6,16	0,25
2	1,677	1,191	6,76
2	1,679	6,186	4,41
3	3,306	6,17	0,25
3	3,282	6,191	6,76
3	3,312	6,166	0,36
3	3,298	6,178	1,69

$$b = 6,16 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Tabela 5 : Rezultati merenja za C osu

Red nivoa	$l_n [\text{cm}]$	$c[\text{nm}]$	$\Delta c^2 [\text{\AA}^2] \cdot 10^{-4}$
1	0,485	9,41	16
1	0,484	9,428	1,44
1	0,482	9,466	2,56
1	0,482	9,391	29,16
2	1,011	9,425	6,25
2	1,013	9,408	17,64
2	1,008	9,453	0,16
2	1,006	9,466	2,56
3	1,629	9,494	0,36
3	1,633	9,476	6,76
3	1,645	9,423	7,29
3	1,645	9,423	7,29
4	2,51	9,461	15,2
4	2,501	9,48	9
4	2,499	9,485	2,25
4	2,494	9,496	0,16

Određivanje ugla  $\beta$  vrši se sa snimka snimljenog Weisenbergovom metodom, pomoću formule koju nećemo izvoditi, samo ćemo dati u krajnjem obliku.

$$l_1 : 180 = k : \theta$$

$$\theta = \frac{180 \cdot l_2}{l_1} \quad \beta = 180 - \theta \quad (73)$$

Tabela br.6 Rezultati merenja za  $\beta$

$l_1$ [mm]	$l_2$ [mm]	$\theta$ [°]	$\beta$ [°]	$\Delta\beta^2$ [° <sup>2</sup> ]
90,12	41,74	83,36	96,64	1,166
89,12	40,82	82,45	97,55	0,029
89,74	40,60	81,44	98,56	0,7056
89,6	40,76	81,88	98,12	0,16

$$\bar{\beta} = (97,7 \pm 0,5)^\circ$$

Dobijene rezultate uporedićemo sa rezultatima PETRIČEK/

Tabela br.7 Upoređivanje naših rezultata sa rezultatima Petričeka

	248 K	295 K	339 K	344 K	Rezultat merenja
a [Å]	8,436(2)	8,441(2)	8,489(2)	8,506(2)	8,49(2)
b [Å]	6,127(2)	6,140(1)	6,204(1)	6,215(2)	6,16(2)
c [Å]	9,449(3)	9,438(1)	9,526(2)	9,525(2)	9,45(3)
$\beta$ [°]	98,29(3)	97,96 (1)	98,44 (2)	98,73 (2)	97,7 (5)

Rezultati naših merenja na sobnoj temperaturi (22 °C)=295 K dobro se slažu sa rezultatom PETRIČEKA. Odstupanja su u granicama standardne devijacije.

Takođe smo izračunali dužine hemijskih veza na osnovu poznatih koordinata atoma i korišćenjem programa MO (Molecular Orbital Calculation)

Tabela br. 8. Rezultati dužine veze Petričeka i M.O.

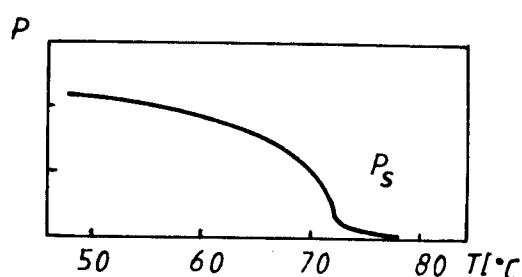
VEZE	REZULTATI PETRIČEKA O A	REZ. M.O. O A	VEZE	REZULTATI PETRIČEKA O A	REZ. M.O. O A
CC1-C(2)	1,345(7)	1,38	CC7-C(8)	1,352(8)	1,39
CC4-C(4)	1,416(4)	1,42	CC8-C(14)	1,412(4)	1,42
CC2-C(3)	1,374(8)	1,41	CC9-C(10)	1,338(5)	1,36
CC3-C(4)	1,375(4)	1,39	CC9-C(14)	1,425(7)	1,45
CC4-C(12)	1,385(7)	1,42	CC10-C(11)	1,419(7)	1,45
CC5-C(6)	1,378(4)	1,39	CC11-C(12)	1,406(7)	1,41
CC5-C(13)	1,399(7)	1,46	CC12-C(13)	1,454(6)	1,46
CC6-C(7)	1,389(9)	1,41	CC13-C(14)	1,415(7)	1,45

Velika odstupanja u dužini nekih veza javljaju se zbog konstantnih vrednosti kovalentnih poluprečnika atoma uzetih u programu M.o. Za atom ugljenika jednostrukе veze C-C ( $sp^3$ )=1,54 Å ; C-C ( $sp^2$ )=1,48 Å ; C-C(benzolov prsten)=1,39 Å je različita. Pri molekularno mehaničkom proračunu uzeti su u obzir i uticaji  $\pi$ -elektronskih orbitala ugljenika u kondenzovanim prstenovima, koji donekle skraćuju dužinu veze, ali nije uzet u obzir uticaj kristalnog polja.

#### FAZNI PRELAZ U FENANTRENU

Ispitivanjem temperaturne zavisnosti nekih fizičkih veličina, npr. polarizacije, dielektrične permeabilnosti indeksa dvojnog prelamanja fenantrena, otkriveno je da na temperaturi 72 °C odigrava se fazni prelaz drugog reda.

Temperaturna zavisnost polarizacije prikazana je na slici

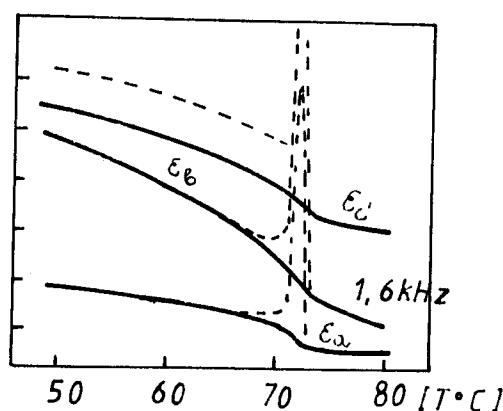


Slika br. 18. Temperaturna zavisnost polarizacije u fenantrenu

Oblik ove krive ostaje isti i pri sledećim zagrevanjima i hlađenjima. Merenja polarizacije bez prisustva polja pokazuju da postoji spontana polarizacija u izvrnutoj fazi, znači možemo očekivati dielektričnu anomaliju na  $T_c$ . Ali ako tokom hlađenja u okolini temperature  $T_c$  uzorak stavimo u dijagonalno električno polje jačine 5 kV/cm, ova temperaturna zavisnost pokazuje nereproducibilne promene između 60 °C i 80 °C. Uzrok ovih promena može biti električna provodljivost ili kvazi električno ponašanje u c'pravcu.

Na sobnoj temperaturi za dielektričnu permeabilnost dobijamo sledeće vrednosti:  $\epsilon_a = 3,1$ ,  $\epsilon_b = 3,0$ ,  $\epsilon_c = 3,6$ .

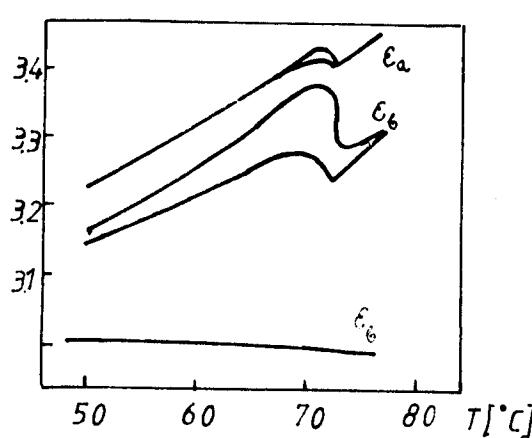
Tokom prvog zagrevanja javljaju se oštiri uzani pikovi permeabilnosti u sva tri pravca, ali tokom sledećih zagrevanja ti pikovi nestaju (slika).



Slika 19. Temperaturna zavisnost dielektrične permeabilnosti fenantrenu

Ako jednom korišćen uzorak ostavimo neko vreme, pikovi će se opet javiti samo prilikom zagrevanja.

Temperaturna zavisnost  $\epsilon_a$  i  $\epsilon_b$  data je na sledećoj slici:

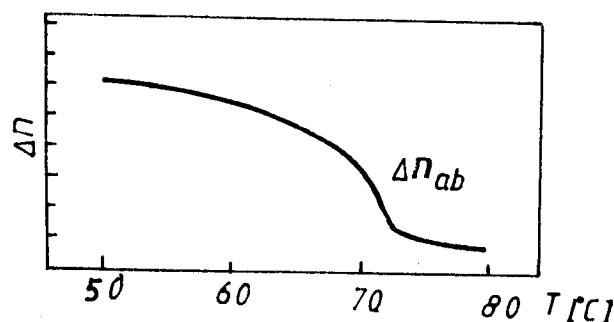


Slika br.20. Temperaturna zavisnost dielektrične permeabilnosti u fenantrenu ( $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_a$ )

Anomaliјe su jasno izražene ako uporedimo dobijene krive sa krivom temperaturne zavisnosti  $\epsilon_b$ , snimljene na 1 kHz. Najinteresantnija karakteristika je skok  $\epsilon_b$ -a tokom zagrevanja.

Optičke osobine mogu se izuzetno dobro reprodukovati tokom procesa zagrevanja.

Temperaturna zavisnost  $\Delta n_{ab}$  data je na sledećoj slici:



Slika 21. Temperaturna zavisnost indeksa dvojnog prelamanja u fenantru

Ponašanje  $\Delta n(T)$  pokazuje da na temperaturi  $30\text{ K}$  ispod temperature  $T_c$  indeks dvojnog prelamanja može se dobro opisati izrazom:

$$\Delta n \approx C T_c - T^{\alpha} \quad \alpha = 0,25 \quad (74)$$

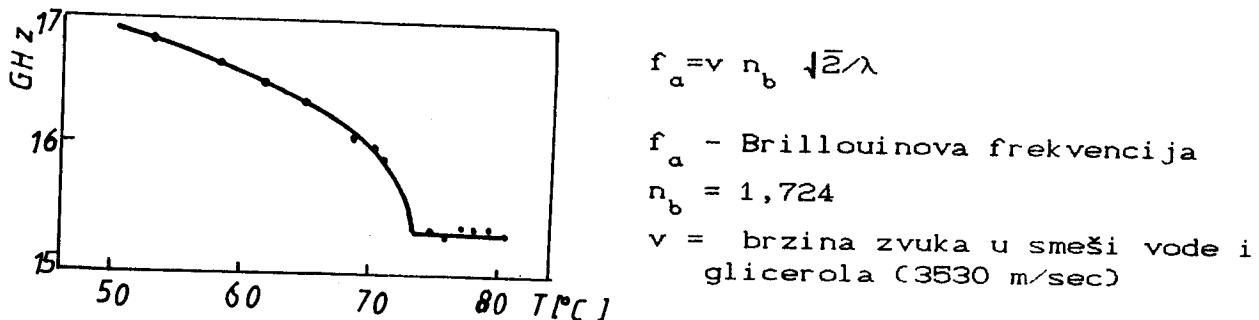
Pošto je  $\Delta n \approx \eta^2$ , za kritičnu vrednost parametara uređenosti dobija se  $\beta = 1,25$ . Ako bi prelaz bio bez promene simetrije dobilo bi se:

$$\Delta n \approx \eta \quad i \quad \beta = 0,25 \quad (75)$$

Postojanje spontane polarizacije je važna karakteristika feroelektričnog prelaza, znači ako je prelaz u fenantru feroelektričan, javiće se Curie-Weisova anomalija  $\epsilon_c$  na temperaturi  $T_c$ , međutim merenja permeabilnosti na frekvencijama 1 kHz i 0,5 Hz ne pokazuju takva svojstva. Izostanak anomalije objašnjava pseudoferoelektrični mehanizam. Prema ovom mehanizmu koeficijent f u članu  $fP\eta$  funkcije slobodne energije, gde je  $\eta$  parametar uređenosti, treba da je mali da bi dao malu vrednost  $P_s \approx f$ . U isto vreme Curie-Weissova konstanta proporcionalna je sa  $f^2$ , zbog toga je širina anomalije izuzetno uzana i može se

potisnuti termalnim fluktuacijama.

Oblik krive  $f_a(T)$  na slici br. 22. pokazuje da dodatak efektivnoj longitudinalnoj elastičnoj konstanti u c'pravcu od interakcionog člana  $x_1 \eta^2$  parametara uređenosti sa deformacijom  $x_1$  nije opažen. Totalni efekat faznog prelaza na ukupno širenje je slab i treba ga pripisati višim stepenima interakcionog člana koji je proporcionalan sa  $x_i^2 \eta^2$  ili nelinearnom članu elastičnosti koji je proporcionalan sa  $x_i x_j x_k$ .



Slika br. 22. Temperaturna zavisnost funkcije  $f_a$  (nije uzeta u obzir temperaturna zavisnost  $n_b$ )

Prikaz s-a koji se javljaju tokom prvog zagrevanja u sva tri pravca povezani su sa spoljašnjom kompenzacijom energije koja se ostvaruje na  $T_c$ .

Možemo zaključiti da je fazni prelaz u fenantrenu kontinualan uređeno-neuređene prirode. Visoka temperaturna, orijentaciono neuređena faza je verovatno centrosimetrična (grupa  $P_{21}/a$ ), a promena simetrije tokom faznog prelaza je  $2/m-2$ , a pošto je  $Z=2$ , za obe faze prelaz je feroelektričan ili pseudoferoelektričan.

Dielektrično ponašanje bez Curie-Weissove anomalije čak i na 0,5 Hz može se objasniti izuzetno malom vrednošću Kirijeve konstante koja je posledica jako slabe međusobne interakcije polarizacije sa parametrom uređenosti tokom pseudoferoelektričnog faznog prelaza. Sa druge strane to može značiti da prelaz nije feroelektričan, tj. visoka temperaturna faza nije sasvim centrosimetrična. Ipak fazni prelaz bez promene simetrije čini se manje verovatnim.

Da bi objasnili strukturni fazni prelaz u fenantrenu, Petriček i njegovi saradnici izmerili su intenzitete refleksa na snimku praha za 4 različite temperature za 248 K, 295 K, 339 K i 344 K. Merenja su pokazala da je intenzitet refleksa  $10\bar{2}$  najosetljiviji na promene temperature

$$I_{339}(10\bar{2}) = 0,41 \times I_{295}(10\bar{2})$$

$$I_{344}(10\bar{2}) = 0,006 \times I_{295}(10\bar{2})$$

$$I_{248K}(10\bar{2}) = 0,015 \times I_{295}(10\bar{2}).$$

Pored toga odredili su i parametre elementarne čelije na različitim temperaturama. Rezultati su dati u tabeli br. 7.

Iz tabele se vidi da promena parametara elementarne čelije u toku faznog prelaza nije značajna.

Intenzitet refleksa koji je direktno povezan sa elektronskom gustinom - na višim temperaturama od sobne - pokazuje drugi položaj molekula od položaja na sobnoj temperaturi. Ova dva položaja međusobno su povezana centrom inverzije (0,25; 0,0).

Zavisnost okupacionog faktora položaja od temperature prikazana je u sledećoj tabeli:

Tabela 9. Temperaturna zavisnost okupacionog faktora položaja

T[K]	P	1-P*
244	0,611(3)	0,389
295	1,000	0,00
339	0,842(5)	0,158
344	0,554(3)	0,446

\* Okupacioni faktor drugog mogućeg položaja molekula

Iz tabele se vidi da sa povećanjem temperature sve je veći broj onih molekula koji zauzimaju drugi položaj. Pri temperaturi 344 K otprilike polovina molekula nalazi se u prvom položaju a polovina u drugom. Ova dva položaja međusobno su povezana centrom inverzije na mestu (0,25; 0,0).

Izjednačavanje okupacionog faktora sa ova dva položaja vodi ka pojavljivanju centrosimetrične prostorne grupe.  $P2_1/a$ , tj. do pojave ogledalske ravni a. Tada dolazi do promene prostorne grupe, od  $P2_1$  nastaje  $P2_1/a$  prostorna grupa.

Iako merenja intenziteta ukazuju na drastično smanjenje intenziteta refleksa  $10\bar{2}$ , mi ipak nemamo kompletan dokaz o postojanju prostorne grupe  $P_{2_1}/a$ , jer ne možemo snimiti kristal na temperaturama većim od 344 K, pošto na tim temperaturama može da se ošteti kristal, može doći do istapanja ili do njegove sublimacije, međutim brzi test refleksa na ovim temperaturama pokazuje odsustvo  $10\bar{2}$  refleksa.

Pre nego što prikazujemo pakovanje niskotemperaturne faze upoznajmo se sa prostornim grupama ovih faza. Niskotemperaturna faza pripada prostornoj grupi  $P_{2_1}$ . Ona je asimetrična prostorna grupa, tj. nema centar inverzije.

Simetrijski položaj:

$$x, y, z \quad \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$$

Uslovi pogašenja refleksa za ovu prostornu grupu:

$hkl$ : nema uslova

$h0l$ : nema uslova

$0k0$ :  $2n+1$

Visokotemperaturna faza pripada primitivnoj simetričnoj prostornoj grupi  $P_{2_1}/a$ . Simetrijski položaji su:

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z} \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$$

Uslovi pogašenja za ovu prostornu grupu:

$hkl$ : nema uslova

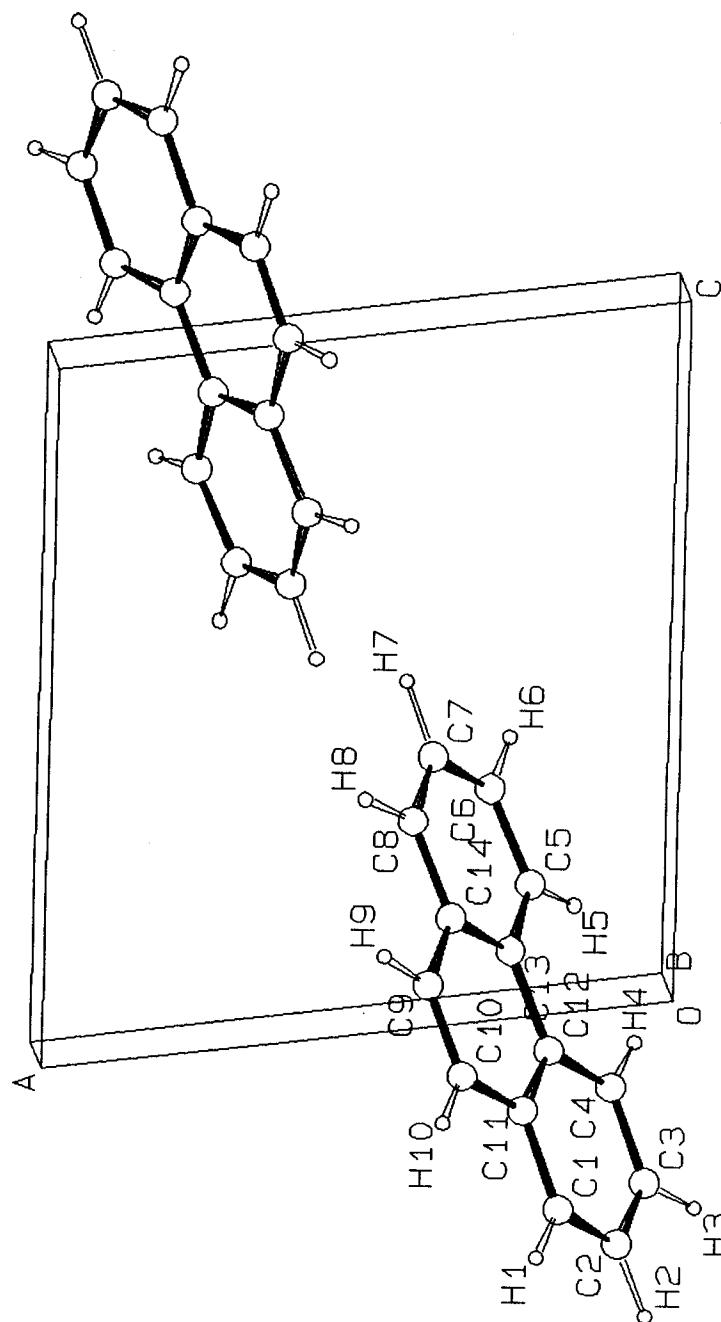
$h0l$ :  $2n+1$

$0k0$ :  $2n+1$

$h00$ :  $2n+1$

Na slici 23 prikazano je pakovanje niskotemperaturne faze u slučaju da se koordinata  $y$  bira tako da je jednaka 0 (ili 1) za atom C(1), kao odgovarajući izbor koordinatnog početka za prostornu grupu  $P_{2_1}$ . U tom slučaju podaci za sobnu temperaturu pokazuju da je drugi mogući položaj molekula povezan sa prvim preko centra inverzije u polžaju (0,25; 0; 0).

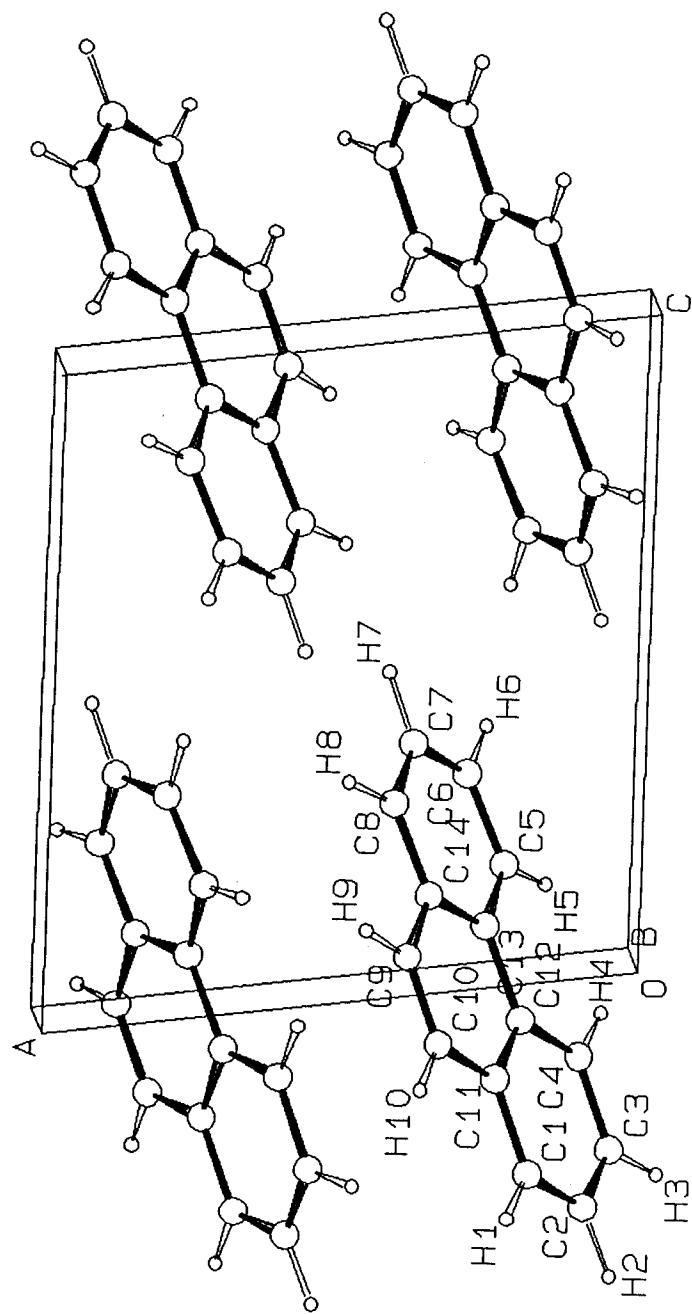
PHENANTHRENE C<sub>14</sub>-H<sub>10</sub> P2<sub>1</sub>/A



Slika 23. Pakovanje niksotemperaturne faze

Prisustvo centra simetrije dovodi do približno istog okupacionog faktora dva molekula koji odgovaraju centrosimetričnoj prostornoj grupi P2<sub>1</sub>/a.

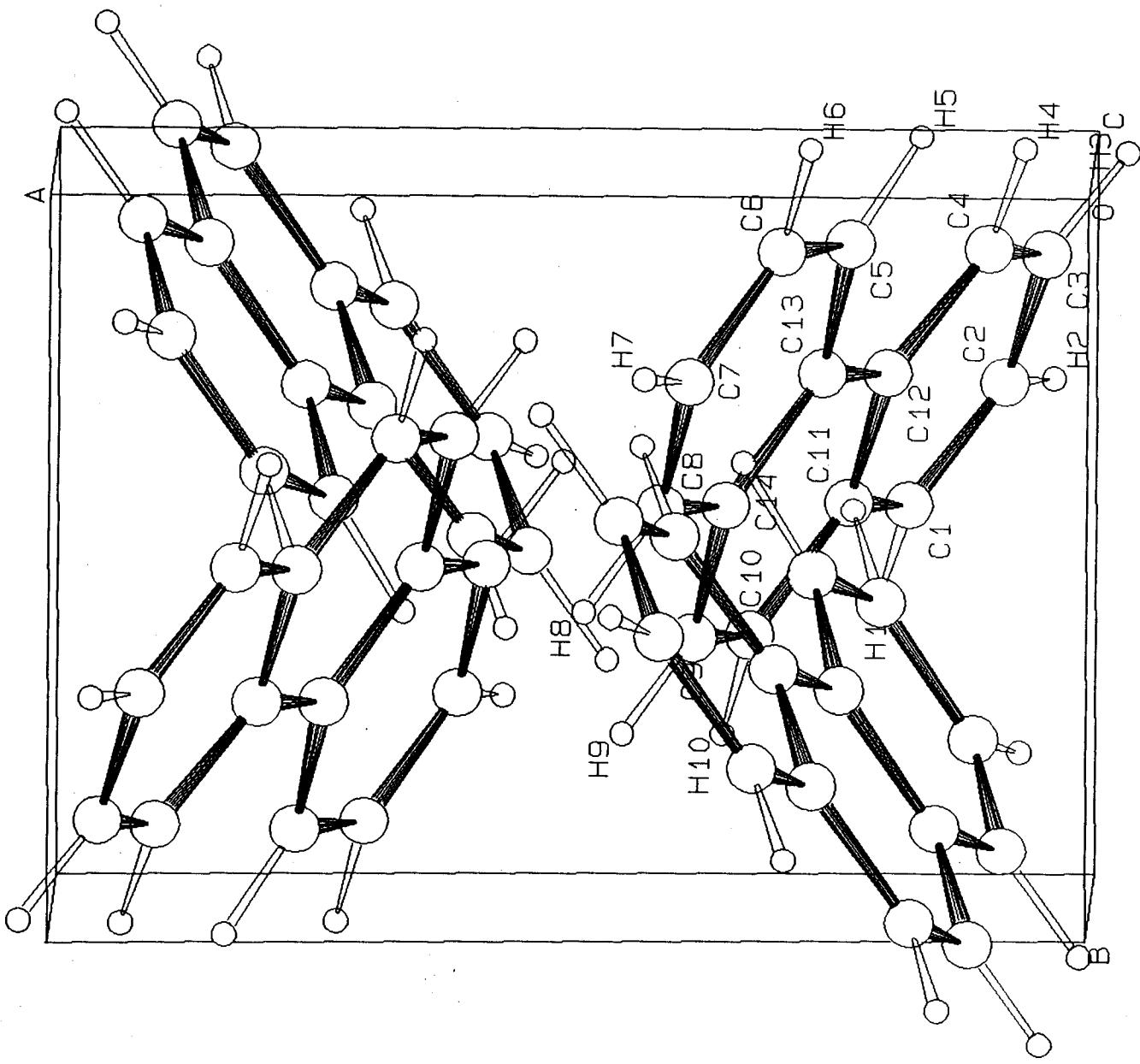
PHENANTHRENE C<sub>14</sub>-H<sub>10</sub> P21/A



Slika br. 24. Pakovanje visokotemperaturne faze fenantrena

Na slikama 24.a, b, c prikazano je pakovanje visokotemperaturne faze. Projekcija ove faze prikazano je duž osa a, b i c.

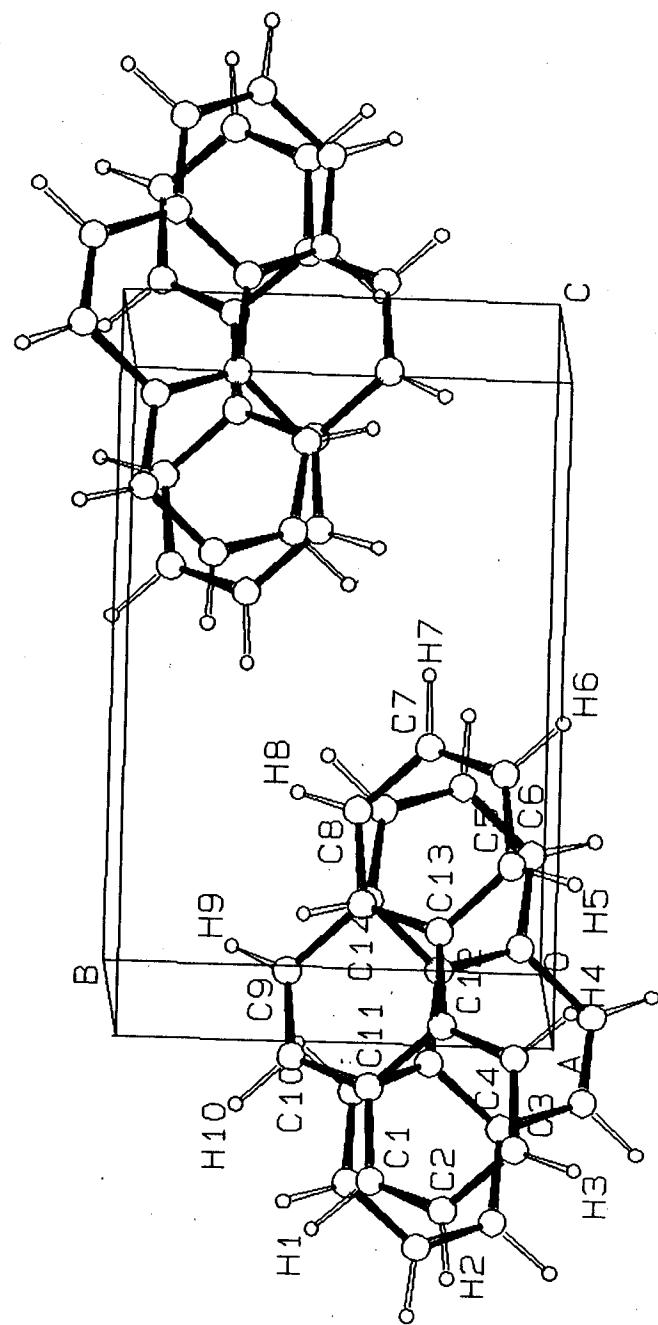
PHENANTHRENE C14-H10 P21/A



Slika br. 24. Pakovanje visokotemperaturne faze fenantrena

Na slikama 24.a, b, c prikazano je pakovanje visokotemperaturne faze. Projekcija ove faze prikazano je duž osa a, b i c.

PHENANTHRENE C14-H10 P21/A



Slika br. 24. Pakovanje visokotemperaturne faze fenantrena

Na slikama 24.a, b, c prikazano je pakovanje visokotemperaturne faze. Projekcija ove faze prikazano je duž osa a, b i c.

## Z A K L J U Č A K

U ovom radu je proučena struktura organskog kristala fenantrena na sobnoj temperaturi i opisane su njene promene na povišenoj temperaturi. Iz literature i drugih naučnih radova (J. Kroupa i drugi, Solid State Communications 66/10, 1988.) bilo je poznato da kristal pokazuje strukturni fazni prelaz na oko 71 °C.

U uvodnom delu rada dat je teorijski opis faznih prelaza kao i fenomenološki model faznih prelaza drugog reda, u koje spada i ovaj. U eksperimentalnom delu dati su rezultati određivanja parametara elementarne ćelije kristala fenantrena na sobnoj temperaturi (295 K) metodom difrakcije X zraka na monokristalu. Iz oscilatornih i Weissenbergovih snimaka dobijeni su sledeći parametri:

$$a = 8,49 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 6,16 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 9,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 97,7^\circ$$

koji se dobro slažu sa vrednostima datim u ranijem radu o fenantrenu (M. I. Kay Acta Cryst., 1971., B27).

Pojava faznog prelaza kod fenantrena uočena je na osnovu merenja spontane polarizacije i dielektrične permeabilnosti na temperaturama iznad sobne (Kroupa). Na osnovu ovih rezultata rešena je i kristalna struktura fenantrena na povišenim temperaturama (Petriček i drugi, Acta Cryst., 1990., B46) i nađeno je da se radi o promeni simetrije prostorne grupe sa  $P_{2_1}^1$  na  $P_{2_1}^1/a$ , koja se može objasniti uvođenjem centra inverzije u okolini tačke (0,25%; 0; 0). Centar inverzije sve više je definisan ako se temperatura uzorka povećava. Može se reći da je na temperaturi 71 °C (344 K) podjednako verovatan položaj molekula dobijen rešavanjem na sobnoj temperaturi kao i položaj drugog molekula koji je sa prvim povezan datim centrom inverzije, što je opisano promenom okupacionog faktora (tabela 9.).

U završnom delu rada nacrtano je pakovanje molekula u prostornoj grupi  $P2_1$  i  $P2_1/a$  korišćenjem programa Pluto.

Na osnovu teorijskog opisa strukturnog faznog prelaza i na osnovu rezultata difrakcionih merenja, posebno rezultata rešavanja struktura kristala na povišenoj temperaturi datih u radu Petriček, može se sa sigurnošću tvrditi da se u slučaju kristala fenantrena na temperaturi 344 K radi o faznom prelazu tipa uređeno-neuređeno.

## L I T E R A T U R A

- J. Trotter, Acta Cryst. 1963/16, 605-608 str.
- M. Kay i drugi, Acta Cryst. 1971. B27, 26-33. str.
- J. Kroupa i drugi, Solid State Communications. 1988. 66/10  
1003-1006 str.
- V. Petriček i drugi, Acta Cryst. 1990. B46 830-832 str.
- International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I, Kynoch  
Press, Birmingham, 1969.
- Sava Milošević, Osnovi fenomenološke termodinamike. UNiverzitet  
u Beogradu, 1979.
- Б. А. Струков, А. П. Леваняк, Физические основы сегнето-  
электрических явлений в кристаллах. Наука, Москва, 1983.
- L. D. Landau - E. M. Lifsic, Statisztikus fizika I.  
Tankonyvkiado, Budapest, 1981.
- Charles Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja. Savremena  
administracija, Beograd, 1970.