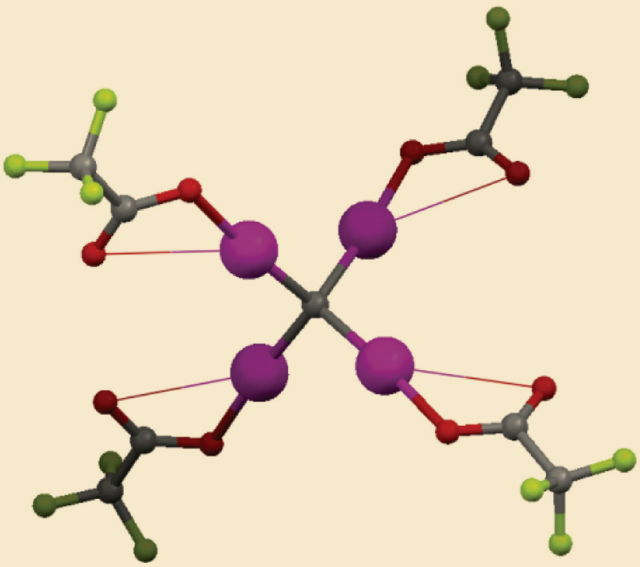
HRVATSKA AKADEMIJA ZNANOSTI I UMJETNOSTI
RAZRED ZA MATEMATIČKE, FIZIČKE I KEMIJSKE ZNANOSTI
HRVATSKA KRISTALOGRAFSKA ZAJEDNICA

KRISTALOGRAFIJA U HRVATSKOJ



Zagreb, 2013

KRISTALOGRAFIJA U HRVATSKOJ

Znanstveni skup *Kristalografija u Hrvatskoj* održan je 25. siječnja 2012.
povodom dvadesete obljetnice Hrvatske kristalografske zajednice
u Knjižnici Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti u Zagrebu

Odbor za pripremu skupa

Akademik Boris Kamenar

Dr. sc. Biserka Kojić Prodić

Dr. sc. Marija Luić, tajnica

Prof. dr. sc. Dubravka Matković Čalogović

Akademik Stanko Popović, predsjednik

Prof. dr. sc. Darko Tibljaš

Prof. dr. sc. Antun Tonejc

Dr. sc. Aleksandar Višnjevac

Urednik zbornika

Akademik Stanko Popović

CIP zapis dostupan u računalnome katalogu
Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu
pod brojem 828644

ISBN 978-953-154-157-2

Zbornik radova Kristalografija u Hrvatskoj tiskan je uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta, Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, te sredstvima projekata čiji su voditelji autori radova

HRVATSKA AKADEMIJA ZNANOSTI I UMJETNOSTI
RAZRED ZA MATEMATIČKE, FIZIČKE I KEMIJSKE ZNANOSTI
HRVATSKA KRISTALOGRAFSKA ZAJEDNICA

KRISTALOGRAFIJA U HRVATSKOJ

ZBORNIK RADOVA SA ZNANSTVENOG SKUPA

Zagreb, 2013.

SADRŽAJ

Predgovor – Izvješće o znanstvenom skupu *Kristalografija u Hrvatskoj* upućeno 9. veljače 2012. Upravi Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti ... 9

Program znanstvenog skupa *Kristalografija u Hrvatskoj* 11

Stanko Popović
Hrvatska kristalografska zajednica (- 1966 - 1991 - 2012)..... 17

Drago Grdenić
Profesor Mladen Paić i moj početak rentgenske strukturne analize u Zagrebu 1948. godine 29

Boris Kamenar
Međunarodna suradnja hrvatskih kristalografa – od svijeta smo primali ali mu i davali 33

Ivan Leban
Vezi med hrvaškimi in slovenskimi kristalografi 1992-2011..... 39

Gligor Jovanovski
Crystallography in Macedonia – Collaboration of Macedonian and Croatian Crystallographers 43

Dubravka Matković-Čalogović
Od malih molekula do proteina..... 55

Marina Cindrić
Mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi molibdena i vanadija 75

Marijana Đaković, Boris-Marko Kukovec, Željka Soldin, Zora Popović
Kompleksi metala s ligandima od biološkog značaja..... 85

Branko Kaitner, Dominik Cinčić, Vladimir Stilinović, Marija Zbačnik
Nekovalentne interakcije - sintaksa molekulskih kristala..... 103

Biserka Kojić-Prodić, Krešimir Molčanov
Međumolekulske interakcije u oblikovanju kristalnog pakiranja i svojstava molekula i kristala..... 113

Sanja Tomić, Marija Abramić, Hrvoje Brkić, Antonija Tomić
Sprega kristalografije i modeliranja u proučavanju bioloških makromolekula .. 129

Krešimir Molčanov, Biserka Kojić-Prodić
Dizajn kristala: podešavanje magnetskih svojstava pomoću π-interakcija..... 139

Marija Luić
Put kristalografije od mineralogije do biologije i medicine 151

Antun Tonejc
Rentgenska difrakcija prezasićenih čvrstih otopina metalnih slitina na bazi aluminija dobivenih vrlo brzim kaljenjem iz taline u prvih 20 godina postojanja Instituta za fiziku Sveučilišta..... 157

Željko Skoko, Stanko Popović
Fazne pretvorbe u slitinama aluminija 167

Anđelka Tonejc
Dvadeset godina istraživanja nanokristalnih materijala transmisijskom elektronskom mikroskopijom visokog razlučivanja na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu..... 181

Ivana Lončarek, Anđelka Tonejc, Željko Skoko, Nikolina Novosel, M. Mustapić, Emil Babić, Krešo Zadro, Mira Ristić
Istraživanje strukturnih karakteristika supravodiča magnezijevog borida dopiranog nanočesticama NiCoB 193

Stanko Popović
Razvoj i primjena rentgenskih difrakcijskih metoda 203

Vladimir Bermanec, Andrea Čobić, Nenad Tomašić
Promjene u kristalnoj strukturi metamiktnih minerala: od amorfizacije do rekristalizacije 215

Vladimir Bermanec, Nenad Tomašić, Vladimir Zebec, Darko Tibljaš
Novi minerali opisani na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu..... 225

Željka Žigovečki, Vladimir Bermanec, Nenad Tomašić
Kristalografska svojstva prirodnih romboedarskih karbonata 231

Darko Tibljaš, Vanja Biševac, Anita Grizelj, Dražen Balen
Kristalokemijska istraživanja filosilkata i njihova primjena u interpretaciji geoloških procesa 243

Dragutin Slovenec
Biotiti i produkti njihovih izmjena u različitim stijenama Papuka 253

Biserka Gržeta, Emilija Tkalčec, Jasminka Popović, Martina Vrankić
Strukturna istraživanja dopiranih nanomaterijala pomoću metoda usklađivanja difrakcijskih slika praha i nove metode difrakcijske kvantitativne analize 265

Jasminka Popović, Biserka Gržeta, Emilija Tkalčec, Anđelka Tonejc, Mirjana Bijelić
Struktura i mikrostruktura indijevog oksida dopiranog kositrom 279

Vjera Novosel-Radović
Razvoj industrijske kristalografije u Željezari Sisak 291

Stjepko Krehula, Svetozar Musić
Utjecaj metalnih kationa na fazna i mikrostrukturna svojstva željezovih oksida 301

Goran Štefanić, Svetozar Musić
Faktori stabilizacije visokotemperaturnih polimorfa cirkonijevog dioksida 311

Berislav Perić, Pavica Planinić, Régis Gautier
Jednodimenzijski magnetizam u heksanuklearnim klasterima tantala 325

Ognjen Milat, Krešimir Salamon, Mirko Stubičar i Dragan Kunstelj
Između nereda i reda - rentgenska i elektronska kristalografija materijala na Institutu za fiziku u Zagrebu 339

Zlatko Vučić, Jadranko Gladić, Davorin Lovrić
Rast kristala superionskih vodiča 351

Igor Djerdj, Jasminka Popović
Rasvjetljavanje strukture i svojstava nanokristalnih hibridnih materijala vanadija s aromatskim monokarboksilnim kiselinama 369

In memoriam:
Zvonimir Ban 383
Antun Bonefačić 385
Ljubo Golič 387
Boris Kamenar 389
Katarina Kranjc 391
Boris Matković 393
Živa Ružić Toroš 396
Stjepan Šćavničar 397
Mladen Topić 402

Međunarodna i domaća suradnja hrvatskih kristalografa 405

Recenzenti radova 427

PREDGOVOR

Izvješće o znanstvenom skupu *Kristalografija u Hrvatskoj* upućeno 9. veljače 2012. Upravi Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti

Poštovani članovi Uprave Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti,

25. siječnja 2012. održan je u Knjižnici Akademije cjelodnevni znanstveni skup *Kristalografija u Hrvatskoj*.

Uime Odbora Hrvatske kristalografske zajednice (HKZ) zahvaljujem Razredu za matematičke, fizičke i kemijske znanosti te Upravi Akademije na podršci za održavanje ovoga skupa, kojim je obilježena dvadeseta obljetnica HKZ-a.

Zahvaljujem akademiku Ivanu Gušiću, koji je vrlo nadahnutim govorom pozdravio skup uime akademika Zvonka Kusića, predsjednika Akademije.

Zahvaljujem akademiku Dragi Grdeniću, počasnom predsjedniku HKZ-a, koji je iznio svoja sjećanja na početke suvremenih istraživanja u kristalografiji u Hrvatskoj sredinom prošlog stoljeća.

Zahvaljujem službama Akademije na velikom zalaganju oko priređivanja ovoga znanstvenog skupa i na izvrsnoj tehničkoj pomoći tijekom skupa.

Zahvaljujem Odboru za pripremu skupa na velikom naporu i entuzijazmu da skup bude uspješan i da se održi na visokoj razini.

Srdačno zahvaljujem svim sudionicima, predavačima i predsjedateljima pojedinih sekcija na vrlo profesionalnoj i prijateljskoj suradnji i naporu da skup bude uspješan.

Na skupu je podneseno 40 priopćenja (Program skupa priložen) u kojima su prikazana istraživanja u kristalografiji u Hrvatskoj, povijesni pregled razvoja kristalografije u Hrvatskoj i u svijetu te povezanost hrvatskih kristalografa sa svijetom.

Bio sam vrlo ugodno iznenađen velikim odzivom na skup, kao i upornosti niza sudionika da izdrže do samog završetka skupa, do kasnih večernjih sati.

Isto tako bio sam vrlo impresioniran visokom razinom izlaganja te vjerujem da to mišljenje dijele i svi sudionici skupa.

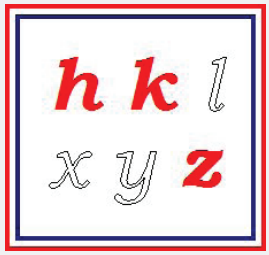
Naš znanstveni skup pokazao je da je kristalografija u Hrvatskoj već dugo umrežena u svjetsku znanost. To je rezultat dugotrajnog predanog rada i nastojanja svih članova HKZ-a da postignemo i održimo međunarodnu razinu istraživanja. To je rezultat i vrlo duge tradicije kristalografije u nas, jer su generacije znanstvenika tijekom niza desetljeća nastojale, unatoč nepovoljnim uvjetima, ostvariti kvalitetna istraživanja i održavati vezu sa svijetom. Duboko vjerujem da će naši mladi istraživači održati i unaprijediti postignutu razinu u nadolazećem vremenu. Potvrda je tome i odluka Europske kristalografske zajednice da se 29. Europski kristalografski sastanak, s tisuću sudionika, održi u Hrvatskoj, u Rovinju, 2015. godine.

Autorske će radove (opsega do 10 stranica, prema uputama iz časopisa *Acta Crystallographica*), na osnovi izlaganja na skupu, recenzirati seniorni članovi HKZ-a i znanstvenici izvan HKZ-a.

Zamolio sam, uime Odbora HKZ-a, Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti da se suglasi s tiskanjem Zbornika radova te da, u slučaju davanja suglasnosti za to, proslijedi zamolbu Upravi i Predsjedništvu Akademije na odobrenje.

S poštovanjem i zahvalnošću,

Stanko Popović,
Hrvatska kristalografska zajednica, predsjednik



HAZU
HKZ

HRVATSKA AKADEMIJA ZNANOSTI I UMJETNOSTI

RAZRED ZA MATEMATIČKE, FIZIČKE I KEMIJSKE ZNANOSTI

HRVATSKA KRISTALOGRAFSKA ZAJEDNICA

Znanstveni skup

KRISTALOGRAFIJA U HRVATSKOJ

povodom dvadesete obljetnice Hrvatske kristalografske zajednice

srijeda, 25. siječnja 2012. godine s početkom u 9.15 sati
u Knjižnici Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti,
Strossmayerov trg 14, Zagreb

Odbor za pripremu skupa

Boris Kamenar
Biserka Kojić Prodić
Marija Luić, tajnica
Dubravka Matković Čalogović
Stanko Popović, predsjednik
Darko Tibljaš
Antun Tonejc
Aleksandar Višnjevac

Program

Ujutro

Uvodna priopćenja 9.30 – 10.30 Predsjedavajući Stanko Popović

Stanko Popović:
Hrvatska kristalografska zajednica: - 1966 - 1991 - 2011

Drago Grdenić:
Uspomene na početke suvremene kristalografije u Hrvatskoj

Boris Kamenar:
Međunarodna suradnja hrvatskih kristalografa – od svijeta smo primali ali smo i davali

Ivan Leban, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani:
Vezi hrvatskih in slovenskih kristalografov

Gligor Jovanovski, Institute of Chemistry, Faculty of Science, Ss Cyril and Methodius University; Macedonian Academy of Sciences and Arts; Skopje:
Suradnja makedonskih i hrvatskih kristalografa

Nenad Judaš, Vladimir Stilinović:
Rodoslovno stablo hrvatske kristalografije

***Stanka* 10.30 – 10.50**

Priopćenja 10.50 – 11.50 Predsjedavajući Dubravka Matković-Čalogović, Branko Kaitner

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

Dubravka Matković-Čalogović:
Od malih molekula do proteina

Marina Cindrić:
Mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi molibdena i vanadija

Marijana Đaković, Boris-Marko Kukovec, Željka Soldin, Zora Popović:
Kompleksi metala s ligandima od biološkog značaja

Boris Kamenar, Draginja Mrvoš-Sermek, Ivan Vicković, Ante Nagl:
Azitromicin

Branko Kaitner, Dominik Cinčić, Vladimir Stilinović, Marija Zbačnik:
Nekovalentne interakcije - sintaksa molekulskih kristala

***Stanka* 11.50 – 12.00**

Priopćenja 12.00 – 13.30 Predsjedavajući Marija Luić, Antun Tonejc

Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Biserka Kojić-Prodić, Krešimir Molčanov:
Međumolekulske interakcije u oblikovanju kristalnog pakiranja i svojstava molekula i kristala

Sanja Tomić:
Sprega kristalografije i modeliranja u proučavanju bioloških makromolekula

Krešimir Molčanov, Biserka Kojić-Prodić:
Dizajn kristala: podešavanje magnetskih svojstava pomoću π-interakcija

Marija Luić:
Put kristalografije od mineralogije do biologije i medicine

Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

Antun Tonejc, Anđelka Tonejc:
Rentgenska difrakcija prezasićenih čvrstih otopina metalnih slitina dobivenih vrlo brzim kaljenjem iz taline u prvih 20 godina postojanja Instituta za fiziku Sveučilišta

Željko Skoko, Stanko Popović:
Fazne pretvorbe u metalnim slitinama aluminija

Anđelka Tonejc, Antun Tonejc, Igor Đerđ, Mile Ivanda, Aleksandra Turković, Svetozar Musić:
20 godina istraživanja nanokristalnih materijala mikroskopijom visokog razlučivanja na Fizičkom odsjeku

Ivana Lončarek, Anđelka Tonejc, AntunTonejc, Željko Skoko, Mira Ristić, M. Mustapić:
Istraživanje strukturnih karakteristika supravodiča magnezijevog borida dopiranog nanočesticama NiCoB

Stanko Popović:
Razvoj i primjena rentgenskih difrakcijskih metoda

Poslijepodne

Priopćenja 16.00 - 17.20 Predsjedavajući Biserka Gržeta, Darko Tibljaš

Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

Vladimir Bermanec, Andrea Čobić, Nenad Tomašić:
Promjene u kristalnoj strukturi metamiktnih minerala: od amorfizacije do rekristalizacije

Vladimir Bermanec, Nenad Tomašić, Vladimir Zebec, Darko Tibljaš:
Novi minerali opisani na Mineraloško-petrografskom zavodu

Željka Žigovečki, Vladimir Bermanec, Nenad Tomašić:
Kristalografska svojstva prirodnih romboedarskih karbonata

Darko Tibljaš, Vanja Biševac, Anita Grizelj, Dražen Balen:
Kristalokemijska istraživanja filosilkata i zeolita i njihova primjena u interpretaciji geoloških procesa

Vladimir Bermanec, Darko Tibljaš:
Akademik Stjepan Šćavničar (1923-2011) - doajen hrvatske kristalografije

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb

Dragutin Slovenec:
Biotiti i produkti njihovih izmjena u različitim stijenama Papuka

Grupa za difrakciju u polikristalima, Laboratorij za tanke filmove, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Biserka Gržeta, Emilija Tkalčec, Jasminka Popović, Martina Vrankić:
Strukturna istraživanja dopiranih nanomaterijala pomoću metoda usklađivanja difrakcijskih slika praha i nove metode difrakcijske kvantitativne analize

Jasminka Popović, Biserka Gržeta, Emilija Tkalčec, Anđelka Tonejc, Mirjana Bijelić:
Struktura i mikrostruktura indijevog oksida dopiranog kositrom (ITO)

***Stanka* 17.20 – 17.30**

Priopćenja 17.30 – 18.20 Predsjedavajući Andrea Moguš-Milanković, Ernest Meštrović

PLIVA, Zagreb

Ernest Meštrović:
Pregled aktivnosti vezanih uz kristalografiju u PLIVI

Laboratorij za istraživanje stakala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Andrea Moguš-Milanković i suradnici:
Električna svojstva i kristalizacija stakala

Željezara Sisak, Sisak

Vjera Novosel-Radović i suradnici:
Razvoj industrijske kristalografije u Željezari Sisak

Laboratorij za molekulsku fiziku, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Andreja Gajović, Mile Ivanda, Vlasta Mohaček Grošev, Davor Kirin, Krešimir Furić:
Sprega Ramanove spektroskopije i kristalografskih metoda u istraživanju funkcionalnih materijala

***Stanka* 18.20 – 18.30**

Priopćenja 18.30 – 19.40 Predsjedavajući Mira Ristić, Ognjen Milat, Igor Djerdj

Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Mira Ristić, Marijan Marciuš, Svetozar Musić, Mile Ivanda:
Nastajanje željezovih oksida oksidacijom površine alfa-željeza

Stjepko Krehula, Svetozar Musić:
Utjecaj metalnih kationa na fazna i mikrostrukturna svojstva željezovih oksida

Goran Štefanić, Svetozar Musić:
Faktori stabilizacije visokotemperaturnih polimorfa cirkonijevog oksida

Berislav Perić, Pavica Planinić, Régis Gautier:
Jednodimenzijski magnetizam u heksanuklearnim klasterima tantala

Institut za fiziku, Zagreb

Ognjen Milat, Krešimir Salamon:
Između nereda i reda; rentgenska i elektronska kristalografija u Institutu za fiziku u Zagrebu

Zlatko Vučić, Jadranko Gladić, Davorin Lovrić:
Rast kristala superionskih vodiča

Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Igor Djerdj:
Sinteza novih anorgansko-organskih hibridnih materijala i rasvjetljavanje njihove strukture kombinacijom PXRD-a i DFT-a

19.40 *Stanko Popović*: Završna riječ

HRVATSKA KRISTALOGRAFSKA ZAJEDNICA (- 1966 - 1991 - 2012)

Stanko Popović

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb;
Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Hrvatska kristalografska zajednica (HKZ) djeluje kao znanstveno vijeće *Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti*, članica je Europske kristalografske zajednice (*European Crystallographic Association* – ECA) te Međunarodne unije za kristalografiju (*International Union of Crystallography* – IUCr). HKZ okuplja oko stotinu članova, fizičara, kemičara, mineraloga, geologa, matematičara, biologa. Predmet istraživanja kristalografa jest kristalna struktura i mikrostruktura anorganskih, organometalnih i organskih – biološki važnih – spojeva, tehnologijski važnih materijala, odnos strukture i fizičkih, kemijskih, farmaceutskih i drugih svojstava.

Kristalografska istraživanja u Hrvatskoj imaju dugu tradiciju. Katedra za mineralogiju i geologiju Mudroslovnoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu osnovana je 1874. g., a predavanja iz kristalografije otpočeo je sljedeće godine Djuro Pilar (1846-1893). Istraživanja su u to vrijeme uključivala morfologiju i simetriju kristala primjenom optičke mikroskopije. Pod vodstvom Dj. Pilara izradili su disertacije mineralozi iz Bugarske G. Bončev i L. Vankov. Nakon Pilara, Katedru za mineralogiju i geologiju vodili su uvaženi profesori i akademici. Ljudevit Barić (1902-1984) istraživao je morfologiju, optička svojstva i genezu minerala te bitno unaprijedio metode poučavanja mineralogije i kristalografije. Mladen Paić (1905-1997) obranio je doktorat znanosti na Sorbonni u Parizu 1933. g. istražujući spojeve žive difrakcijom rentgenskih zraka u kristalnom prahu. Od 1946. g. obnaša dužnost predstojnika Fizičkog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (PMF) u Zagrebu.

U knjizi *Mojih pedeset godina kemije* Drago Grdenić je opisao svoja prva istraživanja u kemiji te odlazak na dvogodišnju specijalizaciju u Moskvu 1946. g., gdje je surađivao s profesorom A. N. Nesmejanovim, voditeljem Instituta za organsku kemiju Akademije znanosti Sovjetskog Saveza, u istraživanju organoživinih spojeva,

kao i s profesorom A. I. Kitajgorodskim, voditeljem Rentgenskog laboratorija u tom Institutu, u određivanju kristalne strukture tih spojeva. Nakon zaoštravanja odnosa između Sovjetskog Saveza i Jugoslavije, D. Grdenić morao se vratiti, posljednjim putničkim zrakoplovom, u Zagreb.

Laboratoriji za kristalografska istraživanja u Zagrebu u to su vrijeme billi vrlo skromno opremljeni. Ipak, u Fizičkom zavodu PMF-a u Zagrebu, na Marulićevu trgu 19, bio je instaliran transformator za visoki napon, kenotron i uspravna rentgenska cijev s Debye-Scherrerovom kamerom za snimanje difrakcijskih slika kristalnoga praha. Godine 1948. profesor W. A. Wooster, fizičar i kristalograf sa Sveučilišta u Cambridgeu, donio je u Zagreb, slikovito rečeno – u zamjenu za ljetovanje na Rabu – kameru *Unicam-25* za snimanje difrakcijskih slika oscilirajućeg/rotirajućeg kristala. D. Grdenić je tada mogao nastaviti istraživanja započeta u Moskvi, te je 1951. g. obranio doktorsku disertaciju *Rentgenografsko istraživanje nekih organoživinih spojeva*. Uskoro je u Zagreb stigao i prvi Weissenbergov goniometar za snimanje difrakcijskih slika monokristala. U Institutu *Ruđer Bošković* u Zagrebu instalirani su generatori visokog napona domaće proizvodnje *(Rade Končar)*, a i uvjeti za uvoz znanstvene opreme postali su povoljniji, iako još uvijek teški. Difrakcijske slike monokristala snimale su se filmskim tehnikama, intenziteti difrakcijskih maksimuma procjenjivali su se vizualno, odnosno mjerili su se fotometrom, a Fourierovi redovi za dobivanje projekcije elektronske gustoće računali su se pomoću Beevers-Lipsonovih vrpca. Sredinom šezdesetih godina nabavljen je Philipsov difraktometar za kristalni prah, što je omogućilo proširenje istraživanja.

Oko D. Grdenića i M. Paića u Zagrebu se postupno stvarala grupa kristalografa, među ostalima Stjepan Šćavničar, Boris Kamenar, Aleksandar Bezjak (strukturna analiza), Katarina Kranjc (raspršenje rentgenskih zraka pod malim kutom), Boris Matković, Antun Bonefačić (strukturna analiza), Zvonimir Ban, Milan Sikirica (metalni germanidi i silicidi), Mladen Topić (rast i svojstva kristala), Biserka Kojić Prodić (strukturna analiza), Stanko Popović, Božidar Pandić (difrakcija u kristalnom prahu), Antun Tonejc (rentgenska difrakcija brzo kaljenih metala i slitina), Anđelka Tonejc, Dragan Kunstelj i Ognjen Milat (transmisijska elektronska miroskopija i elektronska difrakcija), grupa dovoljna da se pristupi strukovnom udruživanju.

Na prijedlog D. Grdenića, Predsjedništvo tadašnje *Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti* (dalje: Akademije) osnovalo je 29. siječnja 1966. *Jugoslavenski centar za kristalografiju* (dalje: Centar) pri *Razredu za matematičke*, *fizičke i tehničke znanosti*, sa zadatkom unapređivanja kristalografije i njene primjene u znanosti i tehnici. Centar je obavljao svoje zadatke tako da je održavao redovite godišnje konferencije uz sudjelovanje znanstvenika iz inozemstva, izdavao svoj časopis *Izvještaj Centra*, promicao razvoj kristalografije i suradnju kristalografa te održavao i razvijao suradnju sa znanstvenicima u inozemstvu. Osnivački sastanak Centra održan je 30. svibnja 1966.

u Zagrebu (slika 1) i nazočilo mu je devetnaest kristalografa.[1] Za predsjednika Centra izabran je D. Grdenić, a za tajnika B. Kamenar.[2] Donesena je odluka o učlanjenju Centra u IUCr pod okriljem Akademije te odluka o održavanju 1. konferencije Centra.

Slika 1 Željko Marković, glavni tajnik Akademije, Drago Grdenić i Boris Kamenar

Na Skupštini IUCr-a održanoj 12. srpnja 1966., tijekom 7. Međunarodnog kongresa IUCr-a *(7th International Congress)* u Moskvi, Centar je primljen u punopravno članstvo te međunarodne udruge. Prijamu je nazočio B. Kamenar kao predstavnik Centra. Na kongresu u Moskvi članovi Centra, svi iz Hrvatske, podnijeli su devet priopćenja.

Prva konferencija Centra održana je u Zagrebu 19. i 20. prosinca 1966. Podnesena su četiri plenarna predavanja[3] te 22 kratka znanstvena i stručna priopćenja iz raznih područja kristalografije. Održan je razgovor o primjeni elektroničkih računala u kristalografiji, a na Skupštini Centra prihvaćen je Statut Centra.

U *Svjetskom imeniku kristalografa*, prema podatcima koje je prikupila Katarina Kranjc, u Jugoslaviji su 1965. g. bila 54 kristalografa. U istom imeniku, prema podatcima koje je prikupila Dubravka Matković Čalogović, u Jugoslaviji su 1990. g. bila

1 Zvonimir Ban, Ljudevit Barić, Aleksandar Bezjak, Drago Grdenić, Marija Herceg, Ivanka Jelenić, Boris Kamenar, Miroslav Karšulin, Katarina Kranjc, Stanko Popović, Biserka Prodić, Milan Sikirica, Stjepan Šćavničar, Emilija Tkalčec, Mladen Topić, Bogdan Zelenko, svi iz Zagreba, Stanko Grafenauer iz Ljubljane, Rajna Herak iz Beograda i A. Papo iz Sarajeva.

2 Uz D. Grdenića i B. Kamenara, u Odbor Centra izabrani su potpredsjednici Stanko Grafenauer, Miroslav Karšulin, Ilija Krstanović i Stjepan Šćavničar te članovi Ljudevit Barić, Aleksandar Bezjak, Katarina Kranjc, Ljubica Manojlović i Boris Matković.

3 Lj. Barić, *Razvitak kristalografije u Južnih Slavena*; D. Grdenić, *Suvremena kristalografija*; I. Krstanović, *Kristalografija serpentinskih minerala*; V. Marinković, *Istraživanje defekata u kristalima elektronskom difrakcijom i mikroskopijom*.

154 kristalografa, od toga 71 iz Hrvatske. Većina kristalografa bili su članovi Centra. Tijekom svih 25 godina postojanja Centar je djelovao iz Zagreba, a oko polovina svih njegovih članova bila je iz Hrvatske. Predsjednik Centra D. Grdenić i tajnik Centra B. Kamenar, zajedno s članovima Odbora Centra iz Hrvatske, vodili su sve djelatnosti Centra iz Zagreba. I članarina Centra u IUCr-u redovito je plaćana iz hrvatskih fondova za znanost.

Centar je svake godine priređivao znanstvene konferencije na kojima su uz domaće znanstvenike sudjelovali i znanstvenici iz inozemstva kao pozvani predavači iz priznatih kristalografskih laboratorija i kao podnositelji kratkih priopćenja. To je pridonosilo uspostavi poznanstava i međunarodne suradnje, što je otvaralo mogućnost specijalizacije u inozemstvu. Nakon prve konferencije u Zagrebu 1966. g. održane su sljedećih godina konferencije u ovim mjestima: u Zagrebu, Beogradu, Zagrebu, Bledu, Zenici, Novome Sadu, Opatiji, Portorožu, Kumrovcu, Dubrovniku, Budvi, Preddvoru, Parmi, Boru, Skoplju, Bledu, Plitvicama, Ljubljani, Sarajevu, Padovi, Mostaru, Novome Sadu, Puli te, konačno, zadnja, 25. konferencija, u Sisku 1990. g. Na 25. Skupštini Centra u Sisku D. Grdenić je izrazio želju da više ne bude predsjednik Centra. Na toj skupštini članovi Centra izrazili su svoju zahvalnost profesoru Grdeniću za osnivanje i vođenje Centra, za redovito održavanje godišnjih konferencija, za svekoliki razvoj kristalografije u nas i za afirmaciju naše kristalografije u inozemstvu, te su proglasili profesora Grdenića počasnim predsjednikom Centra. Za novog predsjednika Centra izabran je Boris Kamenar, a za tajnika Stanko Popović.

Ne treba se čuditi da su dvije konferencije Centra održane u Italiji. Naime, uspostavljena je izvrsna suradnja s talijanskim kristalografima, pa je dogovoreno da se svake treće godine, naizmjence u nas i u Italiji, održi zajednička kristalografska konferencija. Prva je održana 1973. g. u Trstu, druga 1976. g. u Dubrovniku, treća 1979. g. u Parmi, četvrta 1982. g. u Bledu, peta 1986. g. u Padovi i šesta, zadnja, 1989. g. u Puli. Osim one u Trstu, ostale su bile ujedno i konferencije Centra.

Na svim konferencijama Centra podneseno je oko tisuću kratkih priopćenja te stotinjak pozvanih predavanja. Iz inozemstva su bila 72 koautora pozvanih predavanja, i to 24 iz Italije, 12 iz Njemačke, 10 iz Velike Britanije, 5 iz Mađarske, po 4 iz Švicarske i SAD-a, 3 iz Francuske, po 2 iz Rusije, Ukrajine i Novog Zelanda te po 1 iz Poljske, Češke, Švedske i Danske. Spomenimo samo neke: Mario Nardelli (Parma), glavni urednik časopisa *Acta Cryst*., Giuseppe Allegra i Lucio Randaccio (Trst), Alajos Kalman (Budimpešta), urednik časopisa *Acta Cryst*., Sidney Cyril Abrahams (Oregon), predsjednik Odbora za nazivlje IUCr-a, predstavnik IUCr-a u IUPAC-u, Ivar Olovsson (Uppsala), ekspert za vodikovu vezu, Mihail A. Porai Košic i Juri T. Stručkov (Moskva), John R. Helliwell (Manchester), glavni urednik svih časopisa IUCr-a i predsjednik ECA-e, Charles Keith Prout (Oxford) te nobelovka Dorothy Hodgkin (Oxford; naslov predavanja *Growing points and sticking points in X-ray analysis*, Dubrovnik, 1976). D. Grdenić bio je u razdoblju 1955.-56. na studijskom boravku u laboratoriju Dorothy Hodgkin, kao i B. Kamenar u razdoblju 1964.-65. i 1971.-72.

Pozvana predavanja podnesena na konferencijama Centra, kao i sažetci kratkih priopćenja, redovito su objavljivani u časopisu *Izvještaj Centra*, koji se tiskao kao Akademijina edicija. Od broja **6** (1971) svi prilozi u *Izvještaju Centra* objavljivali su se na engleskom jeziku. Od broja **14** (1979) promijenjen je naziv časopisa u *Godišnjak Centra*. U časopisu su se redovito objavljivali zapisnici s godišnjih skupština Centra, bibliografija znanstvenih i stručnih radova te naslovi magistarskih i doktorskih radova naših kristalografa. Sve je to dragocjena građa za povijest razvoja znanosti u nas, osobito onih grana fizike, kemije i mineralogije gdje dominiraju metode kristalografije. Tijekom 25 godina izlaženja glavni urednik časopisa bio je D. Grdenić, pomoćni urednik B. Kamenar, a od 14. broja i S. Popović. U Uređivačkom odboru časopisa bili su uvaženi kristalografi članovi Centra. Časopis je odražavao uspješan i stalan razvoj kristalografije u nas. Tome je pridonijela i nabava suvremene istraživačke opreme (rentgenski difraktometri za snimanje difrakcijskih slika monokristala i kristalnog praha, elektronski mikroskopi i druga oprema, posebno za pripravu uzoraka i istraživanje fizičkih i drugih svojstava materijala), stasanje mlađih generacija kristalografa i specijalizacije u inozemstvu.

Evo što je o značenju kristalografije napisao D. Grdenić 1980. g. u *Vijestima Akademije* (god. 1, br. 2): "Određivanje složene kristalne strukture, kakvu imaju minerali, anorganski i organski spojevi, osobito oni od kojih je izgrađena živa priroda, postao je glavni cilj kristalografije… Rješenje tzv. problema faza i otkriće direktnih metoda, potpomognuto razvitkom automatske difraktometrije, omogućilo je određivanje strukture biološki aktivnih tvari složene molekulske građe kao što su vitamini, hormoni, enzimi, proteini i nukleotidi. Najveća otkrića moderne molekulske biologije počivaju na rezultatima rentgenske strukturne analize. To isto vrijedi i za fiziku čvrstog stanja, koja je jedna od najvažnijih grana suvremene fizike. Na poznavanju kristalne strukture temelji se tumačenje optičkih, električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava čvrstih tijela. Metali i njihove slitine, građevinski, keramički i vatrostalni materijali, poluvodiči, feriti, piezoelektrici, tekući kristali, materijali u kemijskoj tehnologiji vrlo različite primjene, također su predmet kristalografskog istraživanja, a njihov razvitak dobrim dijelom je zasluga primijenjene kristalografije. Razvile su se metode za rast kristala, koje omogućavaju pripremu monokristala kvarca, rubina, granata, silicija, germanija i drugih kristala bez kojih su nezamislivi mikrofoni, gramofoni, kristalni laseri, točni satovi, optički uređaji i druge naprave svakidašnjice." I nakon trideset godina ovaj prikaz kristalografije itekako je suvremen.

U sklopu međunarodne suradnje naših kristalografa treba posebno istaknuti vrlo aktivnu suradnju s IUCr-om i Europskim kristalografskim komitetom (*European Crystallographic Committee* – ECC),[4] koji je priredio *1. Europski kristalografski sastanak* (*1st*

4 ECC je osnovan tijekom 9. Kongresa IUCr (Kyoto, Japan) 1972.g.nakon nekoliko godina priprema u europskoj kristalografskoj zajednici. O tome opširno piše Andre Authier, prvi predsjednik ECC, u radu objavljenom u časopisu *Acta Crystallographica* **A66** (2009). U tom radu autor navodi: Osnivanje ECC nije bilo bez poteškoća, posebno zbog protivljenja predstavnika SSSR. Tijekom 8. Kongresa IUCr (Stony Brook, SAD) 1969.g.sovjetski kristalografi su izvršili snažan pritisak na B. Kamenara

European Crystallographic Meeting – ECM1) u Bordeauxu 1973. godine. Naši kristalografi redovito su sudjelovali s priopćenjima na kongresima IUCr-a, koji se održavaju svake treće godine, kao i na skupovima ECM, koji se održavaju u godinama kada nema kongresa IUCr-a. Možemo spomenuti i skupove *Europske konferencije o difrakciji u prahu* (*European Powder Diffraction Conference* – EPDIC), koji se održavaju svake druge godine. B. Kamenar je obnašao trogodišnje dužnosti potpredsjednika (1978-1981) i predsjednika (1981-1984) ECC-a, što je bilo veliko priznanje kristalografiji u nas.

Možda je najbolji primjer suradnje kristalografa Italije i bivše Jugoslavije priređivanje *13. Europskog kristalografskog sastanka (13th European Crystallographic Meeting)*. ECC je prihvatio prijedlog Centra da se ECM13 održi od 26. do 30. kolovoza 1991. u Ljubljani. Pri izboru mjesta održavanja skupa ECM13, Ljubljana je velikom većinom delegata u ECC-u nadglasala Enschede u Nizozemskoj. Načinjene su sve pripreme da se ECM13 održi u Cankarjevu domu u Ljubljani. Predsjednik Programskog odbora bio je Drago Grdenić, potpredsjednik Boris Kamenar, predsjednik Odbora za pripremu sastanka Ljubo Golič s timom koji su činili Ivan Leban, Venčeslav Kaučič, Franc Lazarini i Albert Prodan iz Ljubljane te Stanko Popović iz Zagreba i Vinko Rogić iz Mostara. Međutim, agresija Srbije, Crne Gore i Jugoslavenske narodne armije najprije na Sloveniju, a zatim još žešća na Hrvatsku, stavila je organizatore u vrlo težak položaj: ili odgoditi ECM13 ili ga premjestiti u neku od susjednih država. B. Kamenar je nazvao Lucija Randaccia, nepuna dva mjeseca prije planiranog održavanja ECM13, s molbom da se ECM održi u Trstu. Potvrdan odgovor iz Trsta stigao je vrlo brzo: rektor Sveučilišta u Trstu Giacomo Borruso dao je punu potporu Luciju Randacciu za održavanje sastanka u Trstu. Tijekom sastanka podneseno je 6 pozvanih predavanja (među njima i nobelovca Roberta Hubera, pod naslovom *Macromolecular crystallography at the intersection of Physics, Chemistry and Biology*), 76 usmenih priopćenja i 245 postera, svrstanih u 12 tematskih mikrosimpozija. Održan je i satelitski skup *Synchrotron Radiation in Crystallography*. To je bio velik uspjeh slovenskih i hrvatskih kristalografa, na čemu im je odano priznanje međunarodnih udruga, pojedinaca i talijanskog tiska.

Nakon rasplamsavanja agresije na Hrvatsku te odluke Sabora o uspostavljanju suverene i neovisne države Republike Hrvatske, hrvatski su kristalografi 21. listopada 1991. jednodušno predložili Predsjedništvu *Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti* (dalje: Akademija), preko *Razreda za matematičke, fizičke, kemijske i tehničke znanosti*, prestanak rada i ukidanje Jugoslavenskog centra za kristalografiju. Također su predložili da dosadašnji članovi Odbora Centra iz Hrvatske, Boris Kamenar, Stanko Popović, Biserka Kojić Prodić i Biserka Gržeta, budu Inicijativni odbor koji će Akademiji predložiti osnivanje hrvatske kristalografske udruge. Predsjedništvo HAZU odlučilo je 6. studenoga 1991. da Jugoslavenski centar za kristalografiju prestaje s radom (slika 2). Na prijedlog Inicijativnog odbora, uz punu uključenost u ta zbivanja i počasnog predsjed-

(predstavnika Centra) tražeći od njega da se suprostavi osnivanju ECC; umjesto ECC željeli su osnovati istočnoeuropsku udrugu kristalografa. B. Kamenar se tom pritisku odlučno usprotivio, te su i sovjetski kristalografi odustali od svojeg nauma.

nika D. Grdenića, Predsjedništvo Akademije osnovalo je 28. veljače 1992. *Hrvatsku kristalografsku zajednicu* (HKZ), kao znanstveno vijeće Akademije. Dana 24. travnja 1992. predstavnici kristalografa Hrvatske i Slovenije, Boris Kamenar, Stanko Popović, Ljubo Golič i Ivan Leban, na sastanku u dvorcu Mokrice dogovorili su održavanje redovitih godišnjih kristalografskih sastanaka, naizmjence u Sloveniji (*Slovenian-Croatian Crystallographic Meetings* – SCCM) i Hrvatskoj (*Croatian-Slovenian Crystallographic Meetings* – CSCM). Prvi sastanak održan je u Otočcu ob Krki 1. i 2. listopada 1992. Tijekom tog sastanka održana je i 1. godišnja skupština HKZ-a, na kojoj je izabran Odbor HKZ-a od 7 članova. Za predsjednika je izabran B. Kamenar, a za tajnika S. Popović.[5] HKZ je na istoj skupštini donio Pravila koja definiraju djelatnost udruge.

JUGOSLAVENSKI CENTAR
ZA KRISTALOGRAFIJU
Zagreb, Ul.Kralja Zvonimira 8/I

25. siječnja 1992.

Svim članovima dosadašnjeg Jugoslavenskog centra za kristalografiju

Na osnovi prijedloga hrvatskih kristalografa Predsjedništvo Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, Zagreb, na svojoj redovitoj sjednici održanoj 06. studenoga 1991.g. suglasilo se s prestankom rada Jugoslavenskog centra za kristalografiju, kojeg je ono osnovalo svojom odlukom od 29. siječnja 1966.g. Na istoj sjednici Predsjedništvo se suglasilo s osnivanjem Inicijativnog odbora, koji će predložiti osnivanje nove hrvatske kristalografske organizacije.

Uz kojegijalni pozdrav

Prof. Dr. Stanko Popović

Prof. Dr. Boris Kamenar

Slika 2 Obavijest kristalografima o prestanku rada Centra i osnivanju HKZ-a

Predsjednik i tajnik HKZ-a pripremili su potrebne prijedloge da HKZ bude primljen u članstvo u IUCr-u i u ECC-u (iz kojega je kasnije proistekla *European Crystallographic Association*, ECA). Glede toga, postojao je i problem u vezi s mogućnošću da kristalografska udruga u tadašnjoj Saveznoj Republici Jugoslaviji naslijedi članstvo

5 U Odbor su još izabrani Biserka Gržeta, Biserka Kojić Prodić, Antun Nagl, Vjera Novosel Radović i Stjepan Šćavničar kao potpredsjednik.

bivšeg Centra u ECC-u i IUCr-u, što je u opširnijoj prepisci s dužnosnicima ECC-a i IUCr-a spriječeno.[6] Tijekom skupa ECM14 u Enschedeu, ECC je primio HKZ (a također i Slovensko kristalografsko društvo) u punopravno članstvo; predstavnik HKZ-a pri primanju bio je S. Popović. To je zaista bio uspjeh, jer su se u pravilu društva iz novih država primala samo kao članice promatrači, ali su dvadesetpetogodišnji uspjesi hrvatskih kristalografa i njihova međunarodna prepoznatljivost bili odlučujući. Tijekom *Međunarodnoga kongresa IUCr-a (International Congress,* IUCr) u Beijingu od 21. do 29. kolovoza 1993. HKZ je primljen u punopravno članstvo u IUCr-u, uz nazočnost predsjednika HKZ-a Borisa Kamenara.

Slika 3 Sudionici SCCM15, Jezersko, 2006. g.

Nakon 1. znanstvenog sastanka, SCCM1, 1992. u Otočcu ob Krki, sljedeći godišnji sastanci održani su redom u mjestima Stubičke Toplice, Kranjska Gora, Trakošćan, Zreče, Umag, Radenci, Rovinj, Gozd Martuljek, Lovran, Bohinj, Plitvička Jezera, Bovec, Vrsar, Jezersko (slika 3), Petrčane (slika 4), Ptuj, Varaždin, Strunjan, Baška. Spo-

6 U pismu Howardu D. Flacku, tadašnjem tajniku ECC-a, S. Popović navodi: "As the secretary of the former Yugoslav Centre of Crystallography I would like to inform you the following: The Presidency of the former Yugoslav (now: Croatian) Academy of Sciences and Arts, Zagreb, founded on the 29th of January 1966 the Yugoslav Centre of Crystallography, as the association of Yugoslav Crystallographers. This association acted during 25 years under the Yugoslav Academy of Sciences and Arts, as the Adhering Body, until the end of 1991. On the 6th of November 1991, the Presidency of the Croatian Academy of Sciences and Arts, Zagreb, made a decision of ceasing the existence and activities of the Yugoslav Centre of Crystallography. The Presidency also decided to appoint members of the Iniciative Board (B. Kamenar, S. Popović, B. Kojić Prodić, B. Gržeta) who will suggest the necessary steps for foundation of the Croatian Crystallographic Association, as the successor of the Yugoslav Centre of Crystallography."

menimo da je sastanak održan u Kranjskoj Gori bio posvećen profesoru D. Grdeniću prigodom njegova 75. rođendana. Do sada je održano ukupno 20 znanstvenih sastanaka, na kojima je podneseno oko 950 kratkih usmenih izlaganja i 88 pozvanih predavanja – na pojedinom sastanku 4 – 5 pozvanih predavanja, 2 – 3 predavača iz Hrvatske i Slovenije te 2 – 3 iz trećih država. Neki od predavača bili su: Menahem Kaftory (Haifa), Carmelo Giacovazzo (Bari), predsjednik ECA-e i dobitnik Ewaldove nagrade IUCr-a, Istvan Hargittai (Budimpešta), Mariusz Jaskolski (Poznan), Nenad Ban (Zurich), William Duax (Buffalo), predsjednik IUCr-a, R. E. Dinnebier (Stuttgart), jedan od najcjenjenijih kristalografa u području difrakcije u prahu, Boštjan Kobe (Brisbane), Dmitrij Puškarovski (Moskva), predsjednik Međunarodne unije za mineralogiju *(International Union of Mineralogy).* Pozvana predavanja održalo je 6 znanstvenika iz Italije, po 5 iz Austrije, Njemačke, Velike Britanije i Švicarske, po 3 iz Češke Republike i SAD-a, 2 iz Mađarske te po 1 znanstvenik iz Makedonije, Ukrajine, Izraela, Rusije, Belgije, Nizozemske, Poljske, Finske, Singapura, Japana i Australije. Ostala pozvana predavanja održali su kristalografi iz Slovenije i Hrvatske. Službeni je jezik na sastancima engleski. Pozvana predavanja objavljuju se naizmjence u časopisima *Acta Chemica Slovenica* i *Croatica Chemica Acta*. Na tim sastancima sudjeluju i kristalografi iz niza trećih država; tako su na sastanku u Petrčanima bili kristalografi iz ukupno 13 država. Tim skupovima nazočilo je mnogo mladih znanstvenika, što je vrlo važno za daljnji razvoj kristalografije u Hrvatskoj i njenu afirmaciju u svijetu.

Slika 4 Sudionici CSCM16, Petrčane, 2007. g.

Na sastancima redovito sudjeluju i predstavnici proizvođača kristalografske opreme sponzorirajući sastanke, čime omogućuju redovito održavanje sastanaka bez kotizacije. Pokrovitelj sastanaka u Hrvatskoj redovito je *Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti* Akademije, a potporu daje i Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske, odnosno odgovarajuća ministarstva Slovenije.

Međunarodno priznanje kristalografiji u nas ogleda se i u tome da je Davor Balzar bio član Odbora za difrakciju u prahu IUCr-a, Stanko Popović bio je član Odbora EPDIC-a, Biserka Kojić Prodić urednica je časopisa *Acta Cryst. E, Structure Reports*, a Anđelka Tonejc članica je *Special Interest Group (SIG 4) on Electron Crystallography* ECA-e. Vrijedno je spomenuti da su članovi HKZ-a, na čelu sa Svetozarom Musićem, priredili 2008. g. vrlo uspješan znanstveni skup u Opatiji, *29. Europski kongres o molekulskoj spektroskopiji (29th European Congress of Molecular Spectroscopy)*, kojim je dan velik doprinos međunarodnoj prepoznatljivosti prirodnih znanosti u Hrvatskoj. Spomenimo da su kristalografi za svoj znanstveni rad dobili dvadesetak nagrada, i to: Državnu godišnju nagradu, Nagradu za životno djelo, Nagradu grada Zagreba, Nagradu HAZU, Medalju *Božo Težak* Hrvatskoga kemijskog društva. Prema *Hrvatskoj znanstvenoj bibliografiji*, niz kristalografa nalazi se na najvišim mjestima prema radovima objavljenim u međunarodnim časopisima. Novo je priznanje i održavanje radionice *Cambridge Structural Database* za mlade znanstvenike u Institutu *Ruđer Bošković* u ožujku 2010. g.; voditelj te radionice bio je član HKZ-a Aleksandar Višnjevac.

HKZ je sudjelovao u izdavanju svečanog broja *(Festschrift)* časopisa *Croatica Chemica Acta* **82,** svezak **2** (2009) posvećenog 90. obljetnici života akademika Drage Grdenića, a njeni su članovi bili autori niza radova. Urednica toga svečanog broja časopisa bila je članica HKZ-a Marina Cindrić.

Na 9. godišnjoj skupštini HKZ-a održanoj 11. siječnja 2006. akademik Boris Kamenar izrazio je želju da više ne bude predsjednik HKZ-a. Članovi HKZ-a na toj su skupštini izrazili zahvalnost Borisu Kamenaru na njegovu velikom doprinosu razvoju kristalografije u nas, sudjelovanju u svim aktivnostima Centra od 1966. g., na petnaestogodišnjem vođenju HKZ-a, na afirmaciji naše kristalografije u svijetu, te ga proglasili počasnim predsjednikom. Boris Kamenar i dalje aktivno sudjeluje u aktivnostima HKZ-a. Na istoj skupštini HKZ-a izabran je novi Odbor HKZ-a u sastavu Stanko Popović, predsjednik, Dubravka Matković Čalogović, potpredsjednica, Marija Luić, tajnica, Darko Tibljaš, Antun Tonejc, Aleksandar Višnjevac i Kristian Vlahoviček, članovi Odbora. Iz sastava Odbora očito je da su zastupljene bitne sastavnice kristalografije, fizika, kemija, mineralogija, biologija. Na 11. godišnjoj skupštini HKZ-a održanoj 11. svibnja 2009. produžen je mandat Odbora u istom sastavu za sljedeće tri godine.

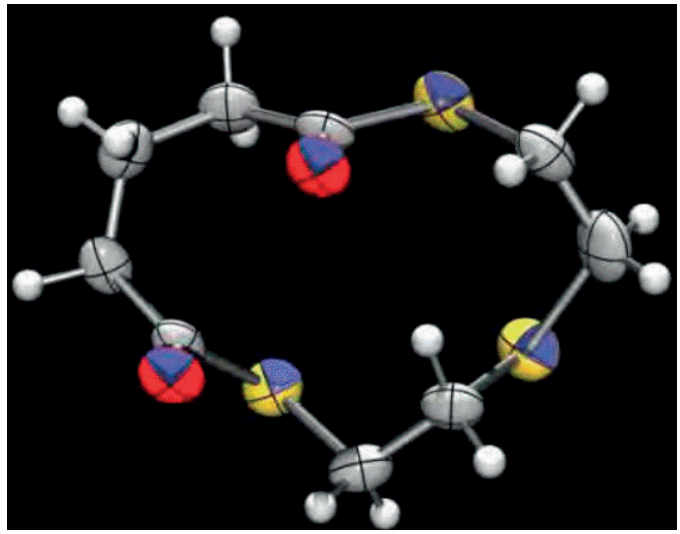
O djelatnostima *Hrvatske kristalografske zajednice* i godišnjim znanstvenim sastancima, CSCM-u i SCCM-u, redovito se objavljuju prikazi u glasilima međunarodnih udruga (*IUCr Newsletter, ECA e-Newsletter*). Na poziv Uredništva glasila *IUCr Newsletter* priređen je i objavljen opširan prikaz o kristalografiji u Hrvatskoj, pod na-

slovom *Crystallography in Croatia* (*IUCr Newsletter* Vol. **19** (2011) str. 5, 7, 9,11, 14-18), kao prvi prikaz kristalografije u 14 južnoeuropskih država.

Pojedinosti o djelatnostima, povijesti, članstvu i Odboru *Hrvatske kristalografske zajednice* mogu se saznati na stranici *www.hazu.hr/kristalografi*. Stranicu uređuju Ana Šantić, Aleksandar Višnjevac i Zoran Štefanić.

Dana 27. kolovoza 2011. u Madridu, na sjednici Savjeta *European Crystallographic Association* prihvaćen je velikom većinom glasova (tajnim glasovanjem) prijedlog HKZ-a da se *29. Europski kristalografski sastanak* (*29th European Crystallographic Meeting* – ECM29) održi u Rovinju od 23. do 28. kolovoza 2015. (slike 5, 6). Protukandidat Rovinju bio je Basel na prijedlog Švicarskoga kristalografskog društva. Prijedlog HKZ-a u Madridu podnio je i izvrsno obrazložio Aleksandar Višnjevac, predsjednik Kandidacijskog odbora, uz pomoć Marijane Đaković, tajnice Kandidacijskog odbora HKZ-a. Dobivanje organizacije znanstvenog skupa s tisuću sudionika veliko je priznanje radu hrvatskih kristalografa, koji je dugo prepoznatljiv u svijetu, kao i znanosti u Hrvatskoj. Potporu kandidaturi HKZ-a za održavanje skupa ECM29 dao je akademik Zvonko Kusić, predsjednik Akademije, prof. Ivo Josipović, predsjednik Republike Hrvatske, te dvadesetak udruga kristalografa iz Europe i svijeta. HKZ je imenovao Odbor za pripremu ECM29 (Aleksandar Višnjevac, predsjednik, Marijana Đaković i Ana Šantić, tajnice, te 12 članova); za predsjednicu ECM29 izabrana je Marija Luić, za predsjednicu međunarodnoga Programskog odbora izabrana je Dubravka Matković Čalogović. U Programskom odboru, koji će se imenovati u dogovoru s ECA-om, bit će nekoliko članova HKZ-a te kristalografi iz niza europskih država.

Slika 5 Štand HKZ-a u Madridu 2011. g. opremljen uz pomoć *Hrvatske turističke zajednice*



Slika 6 Tiolakton – kristalnu strukturu odredio je K. Molčanov, član HKZ-a (*Tetrahedron* **62** (2006) 2868; prikazano u Madridu tijekom prezentacije kandidature za ECM29)

Nema sumnje da su kristalografi u Republici Hrvatskoj tijekom gotovo pola stoljeća svojeg organiziranog djelovanja postigli velik napredak u razvoju hrvatske kristalografije i njene primjene. Velik doprinos tom napretku upravo je i dalo osnivanje i kontinuirano djelovanje strukovne udruge kristalografa, što je poticalo svijest i društvenu ulogu niza hrvatskih znanstvenika da pridonose općoj razini znanja i time promidžbi hrvatske znanosti u svijetu.

Zahvala: Autor najljepše zahvaljuje akademiku prof. em. Borisu Kamenaru, počasnom predsjedniku Hrvatske kristalografske zajednice, na nizu savjeta i preporuka, koji su pridonijeli bitnom poboljšanju ovoga rada.

PROFESOR MLADEN PAIĆ I MOJ POČETAK RENTGENSKE STRUKTURNE ANALIZE U ZAGREBU 1948. GODINE

Drago Grdenić

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb

Profesora Mladena Paića (1905-1997) upoznao sam ljeti 1947. godine, kad sam se iz Moskve vratio u Zagreb na školske praznike. U Moskvi sam bio od jeseni 1946. godine na poslijediplomskom studiju u Institutu za organsku kemiju Akademije znanosti SSSR-a kao stipendist savezne vlade u Beogradu. U Zagrebu sam tada, od studenog 1945. godine, bio asistent u Kemijskom zavodu Filozofskog fakulteta na Strossmayerovu trgu (od studenog 1946. godine Prirodoslovno-matematičkog fakulteta).

Predmet moje kandidatske disertacije bila je molekulska struktura organoživinih spojeva koje je istraživao akademik A. N. Nesmejanov (1899-1980), direktor Instituta i profesor organske kemije na Sveučilištu u Moskvi. Kako odrediti molekulsku strukturu difrakcijom rentgenskog zračenja na kristalu, učio me profesor A. I. Kitaigorodskii (1914-1985), fizičar, predstojnik Rentgenskog laboratorija u Institutu.

Kad sam, početkom srpnja 1948. nakon rezolucije Kominformbiroa, zadnjim putničkim zrakoplovom iz Moskve doletio u Beograd i vratio se u Zagreb, mogao sam nastaviti rentgensku strukturnu analizu zahvaljujući samo sretnim okolnostima.

Prva takva okolnost bio je Rentgenski laboratorij na prvom katu Fizičkog zavoda na Marulićevu trgu 19, što ga je predvidio moj profesor fizike Stanko Hondl (1875-1971), koji je vodio gradnju zgrade u politički nepovoljnim uvjetima od 1925. do 1937. godine. Laboratorij je opremio transformatorom za visoki napon, kenotronima i rentgenskom cijevi za radiografiju. U dijelu Laboratorija odvojenom žičanom ogradom bio je stol s uspravno postavljenom rentgenskom cijevi za strukturnu analizu s kamerom za snimanje polikristalnog uzorka Debye-Scherrerovom metodom.

Nedostajala je kamera za rentgenogram rotirajućeg kristala, tada nužna za strukturnu analizu. No i taj nedostatak bio je uklonjen također sretnom okolnošću.

Druga za mene sretna okolnost bilo je znanstveno područje profesora Mladena Paića, Hondlova nasljednika. Tijekom svoga šesnaestogodišnjeg boravka u Francuskoj, Paić se istaknuo upravo primjenom rentgenskog zračenja, i to Debye-Scherrerovom metodom i radiografijom metala i slitina. Izborom Mladena Paića 1945. godine za profesora eksperimentalne fizike i za predstojnika Fizičkog zavoda Filozofskog, a od 1946. godine Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, počela su istraživanja u Rentgenskom laboratoriju Fizičkog zavoda na Marulićevu trgu. Zahvaljujući profesoru Hondlu, Laboratorij je bio opremljen, a zahvaljujući profesoru Paiću, u Laboratoriju su počela istraživanja. Time također i moje istraživanje kojim sam nastavio (1948) strukturnu analizu organoživinih spojeva započetu u Moskvi. Doktorirao sam je doktoratom 1951. godine zahvaljujući gostoljubivosti profesora Paića i njegovim savjetima.

Diplomu inženjera kemije Paić je stekao 1929. godine na Kemijsko-inženjerskom odsjeku Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, danas Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

U arhivu Zavoda za analitičku kemiju toga fakulteta nalazi se zabilješka o naslovu Paićeve doktorske disertacije: *Primjena Debye-Scherrerove metode na kemijske probleme* iz 1932. godine. Ni u Zagrebu a ni u bivšoj državi nije bilo rentgenskog aparata za snimanje rentgenograma polikristalnog uzorka. Nema dvojbe da je Paić snimio rentgenograme u Parizu, u Laboratoriju za opću kemiju *(Laboratoire de Chimie Generale)* na pariškom sveučilištu Sorbonni.

Prvo Paićevo znanstveno priopćenje bilo je o živinu (II) sulfatu, objavljeno 1930. u *Comptes Rendus* Francuske akademije znanosti, kojim je odredio kristalni sustav i talište bezvodna živina sulfata. Sljedeće je godine u tom časopisu J. Mathieu, profesor na Sorbonni, u suradnji s Paićem, dopunio prethodna istraživanja novim podacima. Paić se odlučio istražiti bazični živin (II) sulfat, žuti kristalni prah empirijske formule $HgSO_4.2HgO$, koji nastaje hidrolizom živina (II) sulfata:

$$3\ HgSO_4 + 2\ H_2O = HgSO_4 \cdot 2HgO + 2\ H_2SO_4$$

Talog tog netopljivog bazičnog živina (II) sulfata bio je pod imenom *turpethum minerale* već u Paracelzusovo doba poznat kao lijek protiv kožnih bolesti. Ljekarnici i liječnici zvali su ga mineralnim da bi ga razlikovali od biljnog, koji su zvali *turpethum*, latiniziranim imenom lijeka preuzetog iz arapske medicine. Paić ga je, francuski, zvao *le turbith mineral*.

Znalo se da je spoj, a ne smjesa. Nije se znalo od kojih je iona ili molekula sastavljen. Mnogi su se kemičari time bavili. Istraživao ga je i H. L. LeChatelier (1850-1936), glasoviti francuski kemičar, pa nije neobično što se i mladi Paić odlučio time baviti, da bi se, kao stranac, potvrdio među francuskim kemičarima.

Upravo tada, tridesetih godina 20. stoljeća, takva su se kemijska pitanja počela rješavati rentgenskom strukturnom analizom, pa je to pokušao i Paić s turbitom. Svoja opažanja i mjerenja izložio je u već spomenutoj disertaciji, kojom je 1932. godine stekao doktorat tehničkih znanosti na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Tom disertacijom, prevedenom na francuski jezik, postao je na Sorbonni 1933. godine *docteur-des-sciences physiques*, doktor fizičkih znanosti.

Debyegrami su tada bili novina u kemiji, pa je Paić svojim pristupom nepoznatoj strukturi turbita bio suvremen, u tijeku znanstvenog napretka. No, nije tada pošao putem kemijske primjene rentgenskog zračenja. Istraživanja kojima se bavio pripadaju biofizici. Ipak, prevagnula je rentgenska radiografija u laboratorijima velikih francuskih tvrtki.

Treća za mene sretna okolnost bio je posjet W. A. Woostera, fizičara i kristalografa sa Sveučilišta u Cambridgeu. Zahvaljujući kristalnoj strukturi minerala gipsa, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 1930. godine on pripada povijesti ranije strukturne analize minerala, poslije Braggove strukture diopsida, $MgCaSi_2O_6$ 1928. godine. U zamjenu za svoje ljetovanje na Rabu, Wooster je 1948. donio kameru *Unicam-25* za snimanje rentgenograma rotirajućeg kristala. Tek tim instrumentom mogao sam u Zagrebu početi i dovršiti strukturnu analizu živina dietilenoksida, $Hg_2C_8H_{16}O_2$.

Na trideset rentgenograma s prekrivanjem, 1951. godine, izmjerio sam 139 refleksa *h0l* i zatim izračunao projekciju elektronske gustoće na ravninu (010) i odredio molekulsku strukturu spoja, kojem se do tada formula pisala HgC_4H_8O.

Za napredak rentgenske strukturne analize u nas bio je nuždan instrument poznat kao Weissenbergov goniometar. Njime se jednim rentgenogramom snime svi refleksi jedne zone, naprimjer refleksi *h0l*. Prema mojim uputama, 1953. godine bili su nacrtani dijelovi Weissenbergova goniometra da bi se izradili u mehaničkoj radionici Tehničke škole *Rade Končar*. Zahvaljujući mojem zauzimanju u Ministarstvu financija, konstruktori su plaćeni. Nasreću, izrada dijelova postala je nepotrebna nakon osnutka Instituta *Ruđer Bošković*. Kada sam pisao članak *Mojih pedeset godina kemije* za časopis *Kemija u industriji* (2000), u ormaru, u nekadašnjoj sobi profesora Paića, nacrta na paus-papiru više nije bilo.

Među prvim narudžbama iz Engleske za Institut *Ruđer Bošković* bio je i Weissenbergov goniometar. Njime je u Fizičkom zavodu, gostoprimstvom profesora Paića, rentgenograme snimao Stjepan Šćavničar (1923-2011), moj doktorand, za svoju disertaciju o strukturi živinih oksoklorida (1956).

Osim rentgenske strukturne analize difrakcijom, profesor Paić uveo je i određivanje veličine i oblika koloidnih čestica ogibom rentgenskih zraka pod malim kutom. Katarina Kranjc (1915-1989), asistentica na Medicinskom fakultetu, a tada moja kolegica u Rentgenskom laboratoriju, usavršila je metodu i postala svjetski poznata na tom području.

Profesor Paić nije napustio bazični živin sulfat. Njegov doktorand Antun Bonefačić (1925-2011) odredio je (1963) kristalnu strukturu i formulu $Hg_3O_2SO_4$, a ja sam ga u živinu kristalokemiju uvrstio kao sulfat polimernog trimerkuriranog oksonija. Konačno je tajna mineralnog turbita bila otkrivena.

MEĐUNARODNA SURADNJA HRVATSKIH KRISTALOGRAFA – OD SVIJETA SMO PRIMALI, ALI SMO MU I DAVALI[1]

Boris Kamenar

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb;
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Pedesetih i početkom šezdesetih godina prošlog stoljeća svjedočili smo naglom razvitku kristalografije, posebno rentgenske strukturne analize – od računovodstvenih strojeva za osnovne računske operacije do suvremenih elektronskih računala, od oscilacijskih i Weissenbergovih rentgenskih kamera do automatskih difraktometara za monokristalne i polikristalne uzorke, od *pješačkih metoda* računanja Pattersonovih i Fourierovih projekcija i utočnjavanja položaja atoma do suvremenih sustava računskih programa za trodimenzijska rješenja struktura velikih bioloških molekula i tvari s fizičkim, kemijskim i biološkim svojstvima *po mjeri*. Bilo je jasno: taj razvitak moramo pratiti i u njemu sudjelovati.

Ali kako? Svojim razvitkom i uključivanjem u sve oblike međunarodne znanstvene suradnje – od osobnih povezanosti sa stranim znanstvenicima, specijalizacija, duljih boravaka i usavršavanja u inozemnim laboratorijima te posjeta stranih znanstvenika do sudjelovanja na znanstvenim i stručnim konferencijama i kongresima, konačno preko međunarodnih znanstvenih udruga i asocijacija. Suradnici Drage Grdenića, u IRB-u u Strukturno-anorganskom odjelu, a na PMF-u u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, sintetizirali su nove kemijske spojeve i rješavali njihove strukture. Rezultati su objavljivani u svjetski poznatim časopisima, od svjetski priznatog časopisa *Nature* do časopisa *Acta Crystallographica*, glasila Međunarodne unije za kri-

[1] Ovo je kratak sadržaj izlaganja što ga je autor trebao održati na skupu *Kristalografija u Hrvatskoj*, ali ga je u tome spriječila bolest.

stalografiju. Spomenimo jedno od važnijih otkrića naših kristalografa iz toga doba: kao koordinacijski poliedar u acetilacetonatima teških metala s koordinacijom osam naši su kristalografi ustanovili Arhimedovu antiprizmu (Grdenić i Matković, 1958). Zabilježili su to mnogi autori, a istaknuo je to i L. Pauling u svom kapitalnom djelu *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals* (Pauling, 1962). Za koordinaciju osam do tada je bio poznat jedino trigonski dodekaedar. Bilo je to doba kada su upravo takva istraživanja zanimala kemičare.

Drugi svjetski rat je završen, rezultati istraživanja deklasificiraju se i objavljuju, posebno nakon *Konferencije o mirnodopskoj upotrebi atomske energije* održane 1955. godine u Ženevi. U tijeku istraživanja stereokemijske uloge nepodijeljenog elektronskog para u anorganskim spojevima kositra (II) i antimona (III) riješene su strukture većeg broja spojeva s nepodijeljenim elektronskim parom i s objašnjenjem djelovanja elektronskog para na strukturu molekule (Kamenar i Grdenić, 1961; Kamenar, Grdenić i Prout, 1969). Ističe se struktura antimonilova tartarata, povijesnog spoja poznatog pod imenom *tartarus emeticus* (sriješ za bljuvanje) Primjeri su citirani u 4. izdanju priručnika A. F. Wellsa *Structural Inorganic Chemistry.*

Priređen je velik broj novih živinih spojeva od alkilživina oksonija i sulfonija do permerkuriranog metana, acetaldehida i octene kiseline. Iz svih tih podataka Drago Grdenić je objavio nov pogled na značajke živine kristalokemije (Grdenić, 1965). Bila je to u to doba jedna od najcitiranijih publikacija jednog hrvatskog autora. Sve je to detaljno opisano u knjižicama Drage Grdenića, *Mojih pedeset godina kemije* (Grdenić, 2000), i Borisa Kamenara, *Sjećanja jednog kemičara* (Kamenar, 2011), te u radu Stanka Popovića, *Hrvatska kristalografska zajednica* (Popović, 2010).

Godine 1966., pri tadašnjoj Jugoslavenskoj akademiji znanosti i umjetnosti u Zagrebu, osnovali smo *Centar za kristalografiju*. Centar je na *7. kongresu Međunarodne unije za kristalografiju* u Moskvi, 1966. g., primljen u punopravno članstvo u Uniji. Iste je godine održana u Zagrebu i *1. znanstvena konferencija Centra*. Sve te aktivnosti zabilježene su u *Godišnjaku Centra*, u izdanju Akademije. Ta je aktivnost hrvatskih kristalografa zamijećena i u domovini i u svjetskim kristalografskim krugovima.

Godine 1972. na 7. *konferenciji Centra* sudjelovali su i naši gosti, predstavnici talijanskih kristalografa, i to profesori Giovanni Cocco (Perugia), Giuseppe Allegra (Trst) i Mario Nardelli (Parma). Na njihov poticaj započeli smo razgovore o trajnijoj suradnji kristalografa dviju država.

Sljedećoj, *10. konferenciji Centra* prisustvovao je novi predsjednik talijanskih kristalografa prof. Alessandro Vaciago (Rim). Tada je dogovoreno da se znanstvene konferencije talijanskih i jugoslavenskih kristalografa održavaju redovito svake treće godine, i to naizmjenično u Italiji i Jugoslaviji. Tako je *1. konferencija* održana u Trstu 1973. g., *2.* u Dubrovniku 1976. g., *3.* u Parmi 1979. g., *4.* u Bledu 1982. g., *5.* u Padovi 1986. g. te zadnja u Puli 1989. g. Evo kako je to obrazložio G. Allegra prigodom 40. obljetnice talijanske kristalografske asocijacije: *L'intervento di importanti studiosi del*

mondo, oltre a quelli di ambito italo-yugoslavo, ha garantito in modo eloquente l'alto livello scientifico dei Convegni (Sudjelovanje značajnih svjetskih znanstvenika, osim talijanskih i jugoslavenskih, jasno jamči visoku znanstvenu razinu ovih konferencija.). Bili smo počašćeni. Ta Italija velika je zemlja s dugotrajnom znanstvenom tradicijom.

Godine 1973. u Bordeauxu je održan *1. sastanak europskih kristalografa*. Inicijator i prvi izabrani predsjednik *Europskoga kristalografskog odbora* bio je prof. André Authier (Pariz), a zatim dr. Olga Kennard (Cambridge, Britanija). Potpisnik ovih redaka obnašao je dužnost potpredsjednika od 1978. do 1981., a od 1981. do 1984. predsjednika *Europskoga kristalografskog odbora*.

Godine 1986. bila nam je povjerena i organizacija *13. Europskoga kristalografskog sastanka*, i to natjecanjem između nas, Savezne Republike Njemačke, Velike Britanije i Nizozemske. Odlučili smo ga održati 1991. g. u Ljubljani. Sve su pripreme bile pred završetkom, ali smo se zbog ratnih prilika našli u teškom položaju: otkazati *Sastanak* ili ga premjestiti u neku blisku zemlju. U tome nam je pomogao svojim velikim zalaganjem istaknuti talijanski kristalograf i naš prijatelj prof. Lucio Randaccio iz Trsta, uz potporu rektora tršćanskog Sveučilišta: *Sastanak* je održan uTrstu, u zajedništvu Ljubljane i Trsta.

Zadnja konferencija Jugoslavenskog centra za kristalografiju održana je 1990. g. u Sisku. Na toj sam konferenciji izabran za predsjednika, a prof. Grdenić za počasnog predsjednika Centra. Godine 1991. Centar prestaje s radom, a odlukom Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti osniva se *Hrvatska kristalografska zajednica*. Bio sam njezin predsjednik do 2006. godine, kada je za predsjednika izabran prof. Stanko Popović. Hrvatska kristalografska zajednica odmah je, 1992. g., primljena u *Europsku kristalografsku zajednicu*, a sljedeće godine i u *Međunarodnu uniju za kristalografiju*. Tada se postavilo pitanje kako nastaviti sa znanstvenim kristalografskim skupovima, jer to je bio glavni dio sadržaja naše međunarodne suradnje. Potaknuo sam uspostavljanje redovitih godišnjih sastanaka hrvatskih i slovenskih kristalografa naizmjenično u Hrvatskoj i Sloveniji. Tijekom posljednjih dvadeset godina održano je 20 znanstvenih sastanaka hrvatskih i slovenskih kristalografa s međunarodnim sudjelovanjem. Te znanstvene konferencije afirmirale su se do te mjere da na njima kao aktivni sudionici sudjeluju mnogi vrlo uvaženi kristalografi Europe i svijeta. Izvješća o tim sastancima objavljuju se u časopisu *Newsletter*, glasilu Međunarodne unije za kristalografiju. Posjećuju nas kristalografi iz glasovitih svjetskih znanstvenih središta i obavještavaju nas o svojim istraživanjima.

Više desetaka hrvatskih kristalografa boravilo je i boravi u najpoznatijim znanstvenim centrima svijeta, najveći dio na višemjesečnim i višegodišnjim usavršavanjima. Danas hrvatski kristalografi čine zapaženu zajednicu kristalografa na međunarodnoj razini, što je iznimno važno za promicanje hrvatske znanosti u svijetu. Dobivali smo tako pomoć kolega iz svijeta, ali smo im to i vraćali kako našim znanstvenim rezultatima tako i nastojanjima da se našom pomoći riješe mnogi za-

nimljivi kristalografski problemi. Niz hrvatskih kristalografa održalo je stotine pozvanih predavanja na međunarodnim znanstvenim skupovima, na sveučilištima i u institutima u svijetu, na međunarodnim školama iz kristalografije. Desetci naših kristalografa vode međunarodne projekte ili surađuju na takvim projektima. Niz kristalografa radilo je i radi na prestižnim međunarodnim sveučilištima i u institutima. Naprimjer, u suradnji s poznatom britanskom farmaceutskom industrijom *Smith Kline and French* riješena je struktura histaminskog H2-receptorskog antagonista N-(4-imidazol-4-ilbutil)-N′-metiltiouree, tzv. burimamida. Bio je to novi tip lijeka aktivnog inhibitora histaminski stimulirane sekrecije želučane kiseline u čovječjem organizmu (Kamenar i dr., 1973). Velik je bio uspjeh rješenje strukture novog Plivina antibiotika azitromicina (Djokić i dr., 1988). Bilo je niz takvih zajedničkih istraživanja i istraživačkih projekata, posebno u kemiji žive, molibdena, željeza i nikla. Hrvatski kristalografi objavili su tisuće znanstvenih radova u prestižnim međunarodnim časopisima.

Hrvatska kristalografska zajednica, udruga s gotovo pedesetogodišnjom tradicijom (npr. Popović, 2010; rad u ovom zborniku), okuplja skoro stotinu kristalografa od kojih mnogi pripadaju srednjoj i mladoj generaciji. Tijekom posljednjeg kongresa Međunarodne unije za kristalografiju u kolovozu 2011. g. u Madridu Europska kristalografska zajednica prihvatila je prijedlog Hrvatske kristalografske zajednice da se *29. Europski kristalografski sastanak* održi u Rovinju 2015. g. Priređivanje tog znanstvenog skupa s oko tisuću sudionika dobili smo velikom većinom glasova u nadmetanju sa Švicarskim kristalografskim savezom.

Sve aktivnosti Hrvatske kristalografske zajednice vidljive su u nizu brojeva časopisa *Newsletter*, glasila Međunarodne unije. Na poziv Uredništva toga glasila priređen je i objavljen opširni prikaz o kristalografiji u Hrvatskoj, pod naslovom *Crystallography in Croatia* (IUCr *Newsletter* Vol. **19**, 2011), kao prvi prikaz kristalografije u 14 južnoeuropskih država (Naumov, 2011, str. 5, 7; Popović i dr., 2011, str. 7, 9, 11, 14-18).

Bilo je i niz dobrih pokušaja suradnje s domaćom industrijom. Za Radioindustriju, Zagreb, priređeni su monokristali germanija i silicija. Kristalografi su izradili stotine analiza, ekspertiza, elaborata, u suradnji s nizom domaćih znanstvenih, medicinskih i umjetničkih ustanova, kao i s nizom proizvodnih poduzeća.

Pregled suradnje hrvatskih kristalografa s inozemstvom kao i suradnje s ustanovama i poduzećima u Hrvatskoj nalazi se u prilogu ovoga Zbornika.

Literatura

Djokić, S., Kobrehel, G., Lopotar, N., Kamenar, B., Nagl, A., & Mrvoš. D. (1988). *J. Chem. Res.(S)*,152-153.

Grdenić, D. (1965). *Structural chemistry of mercury*, u *Quart. Rev. Chem. Soc. (London).*

Grdenić, D. & Matković, B. (1958). *Nature* 465-466.

Grdenić, D. (2000). *Mojih pedeset godina kemije*, Hrvatski kemičari i kemijski inženjeri, HKDI/*Kemija u industriji*, Zagreb.

Kamenar, B. (2011). *Sjećanja jednog kemičara*, Hrvatski kemičari i kemijski inženjeri, HKDI/*Kemija u industriji*, Zagreb.

Kamenar, B., & Grdenić, D. (1961). *J. Chem. Soc*. 3954-3958.

Kamenar, B., Grdenić, D., & Prout, C. K. (1969). *Acta Cryst*. **B26**, 181-188.

Kamenar, B., Prout, C. K., & Ganellin, C. R. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. **11**, 1734-1738.

Naumov, P. (2011). *Crystallography in South-Eastern Europe*; *International Union of Crystallography Newsletter* **19**, 5-7.

Pauling, L. (1962). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. izdanje, Cornell University Press, Ithaca, New York.

Popović, S. (2010). *Hrvatska kristalografska zajednica*, *Kemija u industriji* **59**, 514-518.

Popović, S., Matković-Čalogović, D., Tonejc, A., Bermanec, V., Slovenec, D., Kojić Prodić, B., Blažina, Ž., Musić, S., & Moguš Milanković, A. (2011). *Crystallography in Croatia*; *International Union of Crystallogrphy Newsletter*, **19**, 7, 9, 11, 14-18.

Wells, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 4. izdanje.

VEZI MED HRVAŠKIMI IN SLOVENSKIMI KRISTALOGRAFI 1992-2011

Ivan Leban

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani,
Ljubljana, Slovenija

Otočec, Stubičke Toplice, Kranjska gora, Trakošćan, Zreče, Umag, Radenci, Crveni otok, Gozd Martuljek, Lovran, Bohinj, Plitivička jezera, Bovec, Vrsar, Jezersko, Petrčane, Ptuj, Varaždin, Strunjan in Baška je dvajset mest, v katerih so bila slovensko-hrvaška oziroma hrvaško-slovenska kristalografska srečanja od leta 1992 naprej.

Po razpadu Jugoslavije in po 13. evropskem kristalografskem kongresu v Trstu (naj bi bil pa v Ljubljani) smo se leta 1992 na Mokricah profesorji Ljubo Golič, Boris Kamenar, Stanko Popović in sam odločili, da bomo nadaljevali s podobnimi srečanji izmenično eno leto v Sloveniji, drugo leto pa na Hrvaškem. Konec koncev je bilo 80 % članov nekdanjega *Jugoslovanskega centra za kristalografijo* iz Slovenije in Hrvaške. Četudi je bilo nekaj skeptičnosti, se je taka organizacija nadaljevala celih 20 let. Na vsaki konferenci sta bila vsaj dva tuja plenarna predavatelja, ter po eden iz Slovenije in Hrvaške. V povprečju je bilo na konferencah po 70 udeležencev. Posebna zanimivost teh konferenc je bila ta, da na njih ni bilo zahtevane finančne participacije udeležencev. Stalni del konference pa je bil tudi izlet in zaključna večerja. Konference so postale popularne med mladimi kristalografi in tudi kar nekaj tujih profesorjev iz Avstrije, Švice, Nemčije, Makedonije in Poljske so bili na njih stalni gosti. Vsaka konferenca je bila dokumentirana s Knjigo abstraktov z vsemi prispevki. Skoraj vsa poročila o konferencah so bila objavljena v *International Union of Crystallography Newsletter*. Imeli smo tudi nekaj stalnih komercialnih udeležencev, kar je pripomoglo k uspehu konferenc. Iz vsega navedenega je razvidno, da so vezi slovenskih in hrvaških kristalografov zelo dolgega veka in so trdne.

Vseeno pa bi na tem mestu opozoril na nek dogodek iz preteklosti. Pri letošnji obrazložitvi Nobelove nagrade za kemijo za kvazikristale Prof. Danu Schechtmanu se je nekajkrat omenilo ime našega dobrega znanca prof. Alana L. Mackaya, z

Birkbeck Collega Univerze v Londonu. Shechtman trdi, da Mackayevih ugotovitev leta 1982 še ni poznal. Mi pa smo jih že tedaj. Leta 1975 je Jugoslovanski center za kristalografijo v Kumrovcu, Hrvaška, organiziral 10. skupni sestanek jugoslovanskih kristalografov. Med vabljenimi plenarnimi predavatelji je bil tudi profesor Alan L. Mackay, naslov njegovega predavanja pa v prevodu *Posplošena kristalografija* (A. Mackay: *Generalised Crystallography*, *Izvj. Jugosl. centr. krist*. **10**, 1975, 15-36). Na koncu prispevka se je A. Mackay zahvalil jugoslovanskemu centru, da mu je omogočil objavo tega takrat kontroverznega dela. Mogoče je najbolj zanimiv del prispevka tisti, ki opisuje strukturne značilnosti trdnih snovi – v prostem prevodu je to takole: »Opis pravilne kristalne strukture je zelo enostaven. Z uporabo primernega koordinatnega sistema in asimetrične enote lahko s simetrijskimi operacijami prostorske skupine zapolnimo prostor. Obstoji samo 230 matematično izpeljanih prostorskih skupin, ki so zapisane v *International Tables of X-ray Crystallography*. Na žalost pa so *Mednarodne tabele* – kot odraz klasične kristalografije – zavrle nadaljnji razvoj kristalografije, trdi Mackay. Poglejmo primer: Tradicionalen opis kristalne strukture uporabljamo za neskončne kristale, četudi ima vsak naravni kristal določeno število napak, čeprav je lahko ta napaka samo – recimo – že zunanja ploskev. Zato se zavzemam za tak opis struktur, ki bi zajel vse strukturne oblike od skoraj idealnih kristalov preko kristalov z napakami do struktur, s katerimi opisujemo stekla in tekočine. Če na primer vzamemo delec-skupek atomov (cluster), v katerem je 55 atomov zlata, ima ta skupek atomov točno določeno strukturo, ki je sestavljena iz treh ikozaedričnih plasti, simetrija delca pa je 5*m*3*m*. Če dodamo več plasti, lahko dobimo strukturo ploskovno-centrirane kocke. Skupek atomov ima točno določeno strukturo, ki ni kristal niti ni molekula – ne kristalizira v eni izmed 230 prostorskih skupin (ali celo v eni od 32 točkovnih skupin), ki so navedene v *Mednarodnih tabelah*. Vendar to obstaja v naravi.

V tem prispevku je Mackay ostro napadel klasično kristalografijo. Realni naravni kristal namreč nima neskončne zgradbe in je le delec z asimetrično okolico. Že leta 1975 je torej Mackay opozoril kristalografe, da se preveč zanašajo na *Mednarodne tabele*, nas kristalografe pa je razdelil na dve skupini, *strukturščike* in *aparatčike*, katerih vodilo so bile zgoraj omenjene tabele, v katerih so točno definirane simetrijske operacije povezane s periodičnim ponavljanjem vzorca v treh razsežnostih. Mackaya je posebej zanimala petštevna simetrija, ki je *Mednarodne tabele* ne zajemajo – nekateri pa celo govore, da je ta simetrija pri kristalih prepovedana. Mackay je pri svojih razmišljanjih uporabil Penroseov vzorec, ki je samo z dvema romboma neperiodično pokril ravnino, z dvema romboedroma pa se lahko podobno zapolni prostor. Lokalno se pri tem pojavlja ti. prepovedana petštevna simetrija. To je Mackay objavil v članku *Kristalografija in Penroseov vzorec* (*Physica* **114A**, 1982, 609-613). V tem članku je tudi difrakcijska slika (optična difrakcija) Penroseovega vzorca, ki prikazuje desetštevno simetrijo, ki jo je kasneje zaznal z elektronskim mikroskopom Dan Shechtman na kvazikristalu kovinske zlitine.

In s tem je Alan Mackay dejansko napovedal tudi odkritje takih vrst kristalov. Vendar je že tako v zgodovini znanosti, da mnogi odlični znanstveniki niso bili deležni ustrezne pozornosti in niso bili nagrajeni za svoje odlično znanstveno delo.

S tem intermecom bi zaključil svojo predstavitev. Še naprej menim, da so sodelovanja med slovenskimi in hrvatskimi kristalografi še kako koristna in bi bilo prav, da se nadaljujejo tudi v prihodnosti. Tako bo naslednje srečanje v Sloveniji na Pokljuki. Želim Vam seveda mnogo uspehov in hvala za pozornost.

CRYSTALLOGRAPHY IN MACEDONIA – COLLABORATION OF MACEDONIAN AND CROATIAN CRYSTALLOGRAPHERS

Gligor Jovanovski

Macedonian Academy of Sciences and Arts, Skopje, Macedonia;
Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, SS Cyril and Methodius University, Skopje, Macedonia

Historical Overview

The first results reported by a Macedonian researcher using X-ray scattering measurements are those of Stefan Pocev of the Faculty of Technology and Metallurgy (SS Cyril and Methodius University) in Skopje, who worked (1970—1973) with professor Georg Johansson at the Royal Institute of Technology in Stockholm, Sweden. In 1973, Pocev published in *Acta Chemica Scandinavica* (Pocev & Johansson, 1973) the paper "*An X-ray Investigation of the Coordination and the Hydrolysis of the Uranium(IV) Ion in Aqueous Perchlorate Solutions*", followed by a short communication (Pocev, 1974) and another paper (Pocev *et al*. 1979) in the same journal. In 1978 Stefan Pocev completed his PhD thesis on determination of crystal structure of some mercurated oxonium and sulphonium salts at the University of Zagreb, and the results were published in the *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* (Kamenar *et al*. 1985).

From 1972 through 1974, Gligor Jovanovski from the Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics (SS Cyril and Methodius University) in Skopje stayed as a postgraduate student in the X-ray Laboratory of Professor Drago Grdenić and Professor Boris Kamenar at the University of Zagreb, where he worked on determination of the crystal structure of tetrakis(trifluoroacetoxymercury)methane, the first example of a carbon atom bound to four mercury atoms in a nearly regular tetrahedral arrangement (Grdenić *et al*. 1974; Grdenić *et al*. 1982) (see Fig. 1).

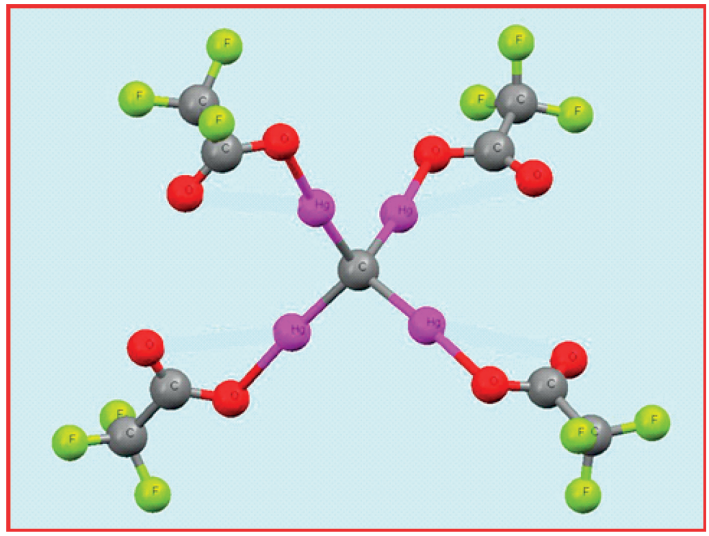


Figure 1 Crystal structure of $C(HgOCOCF_3)_4$

Later (1978—1981) Gligor Jovanovski continued the research on his PhD thesis at the same University, where he determined several crystal structures of metal saccharinate complexes (Jovanovski & Kamenar, 1982; Kamenar & Jovanovski, 1982; Kamenar *et al.*, 1982) (see Figures 2 and 3).

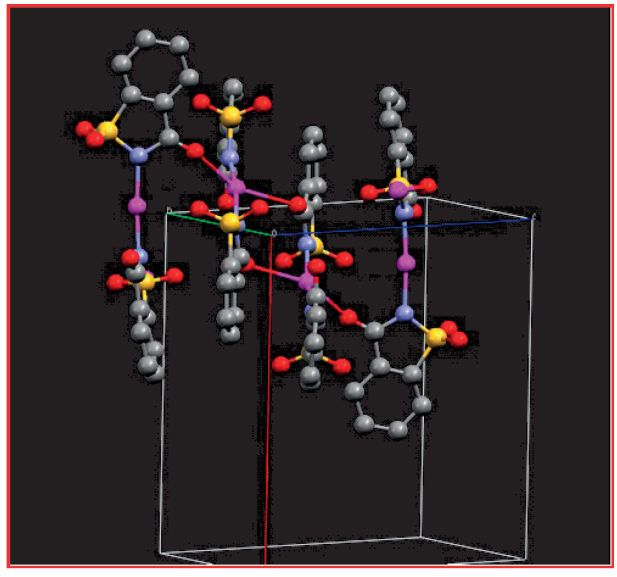


Figure 2 Crystal structure of $Hg(C_7H_4NO_3S)_2$ (C-grey; Hg-pink; S-yellow; N-blue; O-red)

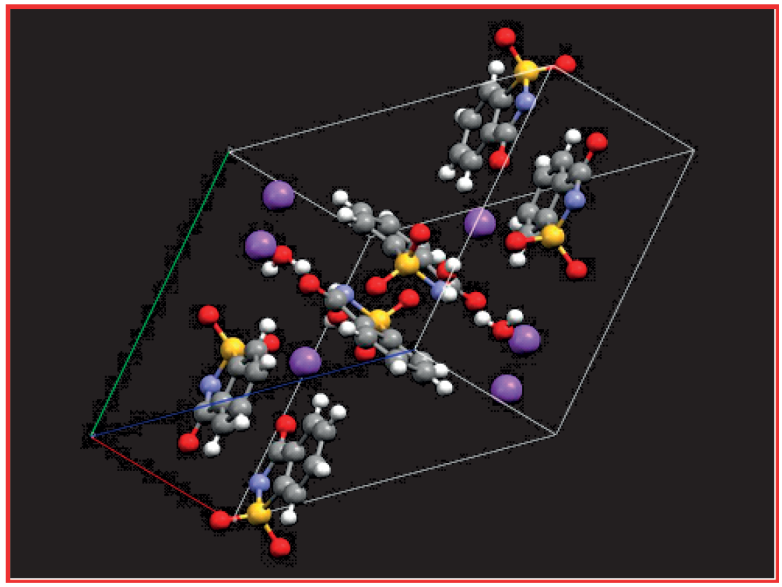


Figure 3 Crystal structure of $Na_3(C_7H_4NO_3S)_3 \cdot 2H_2O$ (C-grey; Na-violet; S-yellow; N-blue; O-red; H-white)-

After moving back to Skopje in the early 1980s, Jovanovski was the first professor to introduce a course in crystallography at the largest national University in Macedonia, the SS Cyril and Methodius University in Skopje. The course was included, as a part of the Structure of Molecules major, in the curricula at the Department of Chemistry of the Faculty of Natural Sciences and Mathematics. At that time (1975-1995), only two powder X-ray diffractometers were available in Macedonia–a *Jeol* instrument, operated by the Faculty of Natural Sciences, and a *Philips* instrument operated by the Faculty of Technology and Metallurgy. The two instruments were used for routine analyses, characterization, simple experiments and teaching.

In the following years, a small group of crystallography researchers was established at the Institute of Chemistry, including Gligor Jovanovski, Aneta Mirčeva, Orhideja Grupče, Panče Naumov, Petre Makreski and Tomče Runčevski. Sporadically, X-ray diffraction was employed for structure determination and characterization by other members of the Institute of Chemistry: Bojan Šoptrajanov, Vera Jordanovska, Vladimir Petruševski, Slobotka Aleksovska, Viktor Stefov, Gjorgji Petruševski and Sandra Dimitrovska-Lazova. Working mainly on the investigation of the structural characteristics of various sulfate and phosphate salts, they have published about 15 papers (e.g. Petruševski & Trenčevski, 1986; Petruševski, 1994; Aleksovska *et al*., 1997; Jovanovski *et al*., 1997; Aleksovska *et al*., 1998; Petruševski & Aleksovska 1999; Nyborg *et al*., 2000).

In addition, Macedonian crystallographers have also published about 30 papers related to miscellaneous studies, 6 of them being in collaboration with Croatian crystallographers (e.g. Penavić *et al*., 1986; Kaitner *et al*., 1992a; Kaitner *et al*., 1992b; Jordanovska *et al*., 2001; Naumov *et al*., 2002a; Jovanovski *et al*., 1987; Jovanovski *et al*., 1993; Stefov *et al*., 2004; Neumann *et al*. 2004; Petruševski *et al*., 2008; Naumov *et al*., 2010a).

Until 1989, when the country was still a part of SFR Yugoslavia, Professor Jovanovski has been a regular participant of the Annual Meetings of the Yugoslav Center of Crystallography, and he also organized one of the meetings (in 1981) in Skopje, Republic of Macedonia. Since 1996 Jovanovski has continuously participated in the Annual Croatian-Slovenian and Slovenian-Croatian Crystallographic Meetings, occasionally together with other Macedonian crystallographers (Stefan Pocev, Vera Jordanovska, Aneta Mirčeva, Orhideja Grupče, Panče Naumov, Petre Makreski and Tomče Runčevski). Very recently, a Division of Crystallography was established as part of the Society of Chemists and Technologists of Macedonia, which represents the crystallographers and structural chemists from the country.

Current Condition and Activities

Very recently (2011) three new powder X-ray diffractometers are available in Macedonia (Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Skopje; Faculty of Natural and Technical Sciences, Štip and National Conservation Center, Skopje). However, owing to the nearly two decades of economic transition, none of the national or private Universities in Macedonia (a total of about ten institutions) operates modern single crystal crystallographic equipment. The results of the small group of active Macedonian crystallographers have been obtained either during their research work in foreign universities, or as a collaboration with such institutions (Jovanovski & Naumov, 2011).

Dr. Panče Naumov and Dr. Petre Makreski, both supervised in the past by Professor Jovanovski, appear as the most promising young scientists that are currently active in the field. Recently (2011) Tomče Runčevski also became active in the field of X-ray powder diffraction working on his PhD Thesis at Max Planck Institute for Solid State Research in Stuttgart, Germany, supervised by Professor Dinnebier.

The main research subjects of Macedonian crystallographers have been related to chemical crystallography (especially, metal-coordination compounds as models for biological effects of food additives), inorganic compounds (spectra-structural correlations in isomorphous and isotypic series), organic compounds with interesting electronic, optical and other properties, solid-state reactivity (photochromism, thermochromism and related reactions), organic polymorphism of pharmaceuticals, and very recently, minerals that naturally occur in Macedonia.

A work on a few projects is currently active, including the preparation of a monograph *Minerals from the Republic of Macedonia with an Introduction to Mineralogy,* which is to be published soon (in English) by the Macedonian Academy of Sciences and Arts (see Figures 4 and 5). About 10 papers related to structural studies of Minerals from the Republic of Macedonia are published thereby, 7 of them being in collaboration with Croatian Crystallographers (e.g. Jovanovski *et al*., 2005; Naumov *et al*., 2007d; Jovanovski *et al*., 2009a; Jovanovski *et al*., 2009b; Makreski et al., 2009; Naumov *et al*., 2010b).

Figure 4 Mineral kyanite, Al_2SiO_5 (Čumovo locality, Macedonia)

Figure 5 Mineral fluorite, CaF_2 (Sivec locality, Macedonia)

One of the most active research groups of the Division of Crystallography in Skopje (G. Jovanovski, O. Grupče, P. Naumov) has contributed to the crystallographic research with over 40 publications in renowned international journals, which are mainly related to the rich coordination chemistry of saccharin (artificial sweetener with suspected carcinogenic activity), thiosaccharin and their mixed complexes with aromatic bases (e.g. Jovanovski & Šoptrajanov, 1986; Jovanovski *et al*., 1988a; Jovanovski *et al*., 1988b; Hergold-Brundić *et al*., 1989; Penavić *et al*., 1990; Jovanovski *et al*., 1990; Grupče *et al*., 1994; Jovanovski *et al*., 1998a; Jovanovski *et al*., 1998b; Grupče *et al*., 1999; Jovanovski *et al*., 1999; Jovanovski, 2000; Naumov & Jovanovski, 2000; Naumov & Jovanovski, 2001; Naumov *et al*., 2001;Naumov *et al*., 2002c; Icbudak *et al*., 2003; Jovanovski *et al*., 2004; Makreski *et al*., 2004; Naumov *et al*., 2005c; Naumov *et al*., 2006c). About 20 of the above mentioned papers are published in collaboration with Croatian crystallographers (D. Grdenić, B. Kamenar, M. Sikirica, B. Kaitner, M. Penavić, A. Hergold-Brundić, A. Nagl, D. Matković-Čalogović, V. Bermanec).

In 2000 P. Naumov moved to Tokyo Institute of Technology, where under the supervision of Yuji Ohashi, he received (2004) a PhD degree in diffraction methods. After forming a new laboratory for study of photoinduced phenomena and solid-state chemistry at the National Institute for Materials Science in Japan (2004—2007), since 2007 he is a leader of an independent research group at Osaka University (Japan). In 2009 Dr. Naumov was appointed Associate Professor from the external staff at the Institute of Chemistry in Skopje, continuing to collaborate with the researchers in Macedonia in the efforts to contribute to improvement of the conditions for crystallography research in the country. The current research interests of the group are related to materials exhibiting photoinduced and thermal phase transitions – promising candidates as future materials for the (opto)spintronics, X-ray photodiffraction and time-resolved diffraction using synchrotron X-rays (e.g. Wojciechowski *et al*., 2001; Ng *et al*., 2001; Naumov *et al*., 2002b; Naumov & Ohashi, 2004a; Naumov & Ohashi, 2004b; Naumov et al., 2005a; Naumov *et al*., 2005b; Naumov *et al*., 2006a; Naumov *et al*., 2006b; Naumov *et al*., 2007a; Naumov *et al*., 2007b; Naumov *et al*., 2007c; Naumov & Belik, 2008; Naumov *et al*., 2008; Naumov *et al*., 2009a; Naumov *et al*., 2009b; Yang *et al*., 2009; Naumov *et al*., 2010c; Naumov *et al*., 2010d; Laguna *et al*., 2010; Skoko *et al*., 2010).

As one of the outstanding reported structures from the Macedonian crystallographers [P. Naumov (Skopje, Tokio), G. Jovanovski (Skopje), O. Grupče (Skopje), together with B. Kaitner (Zagreb), D. A. Rae (Canberra) and S. W. Ng (Kuala Lumpur)], is determined crystal structure of the sweetener sodium saccharinate, $Na_{64}(C_7H_4NO_3S)_{64}\cdot 120H_2O$ (Naumov et al. 2005), an important commercial compound for which a long time the formula of a dihydrate had been assumed (see Fig. 6). The extremely complicated modulated structure with a unit cell of 15.6 nm^3 and $Z' = 16$ ($Z = 64$) was ranked #6 in the World's database of small-molecule structures with high Z' (University of Durham).

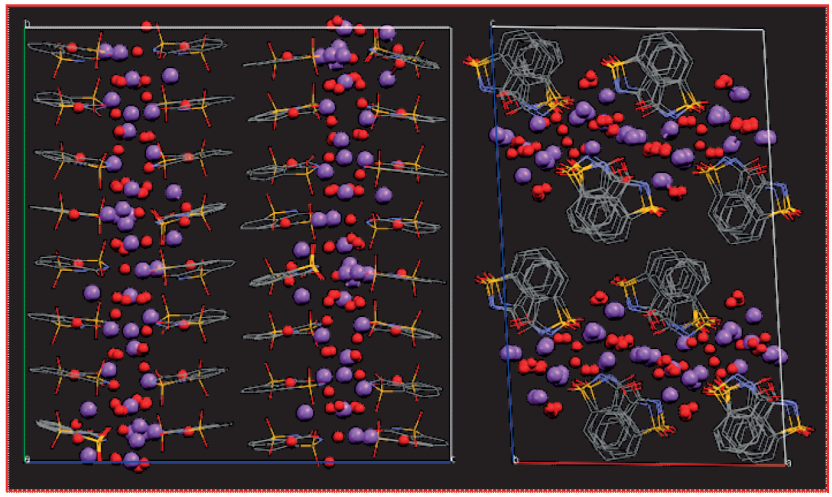


Figure 6 Crystal structure of the artificial sweetener sodium saccharinate, $Na_{64}(C_7H_4NO_3S)_{64}\cdot 120H_2O$ (Na-violet; O-red)

Another very recent example of the activity of the Division of Crystallography is the first direct observation of an all-solid autocatalytic reaction set, a group of photo-triggered reactions proceeding in the crystals of the natural mineral realgar (Naumov *et al*., 2010) (see Fig. 7).

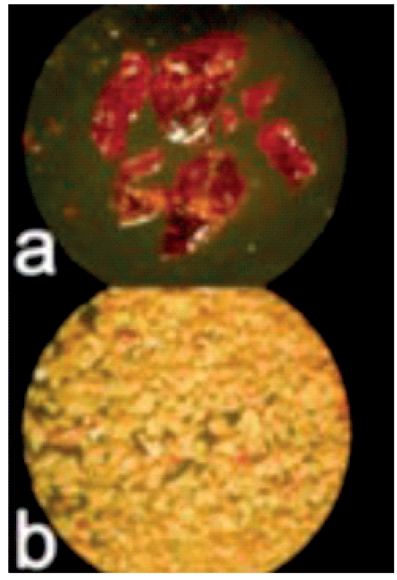


Figure 7 Crystals of Macedonian mineral realgar (As_4S_4) before exposure to visible light (a) and after photochemical conversion to pararealgar (b).

In summary, Macedonian crystallographers have published about 130 crystallographic papers, 36 of them (28%) being in collaboration with the Croatian crystallographers.

References

Aleksovska, S., Petruševski, V. M. & Pejov, Lj. (1997). *Croat. Chem. Acta*, **70**, 1009–1019.

Aleksovska, S., Nyburg, S. C., Pejov, Lj. & Petruševski, V. M. (1998). *Acta Crystallogr.* B**54**, 115–120.

Grdenić, D., Kamenar, B., Korpar-Čolig, B., Sikirica, M. & Jovanovski, G. (1974). *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **646**.

Grdenić, D., Kamenar, B., Korpar-Čolig, D., Sikirica, M. & Jovanovski, G. (1982). *Cryst. Struct. Comm*. **11**, 565–568.

Grupče, O., Penavić, M. & Jovanovski, G. (1994). *J. Chem. Crystallogr*. **24**, 581–586.

Grupče, O., Jovanovski, G., Kaitner, B. & Naumov, P. (1999). *Croat. Chem. Acta*, **72**, 465–476.

Hergold-Brundić, A., Kamenar, B. & Jovanovski, G. (1989). *Acta Crystallogr*. C**45**, 556–558.

Icbudak, H., Olmez, H., Yesilil, O. K., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., Ibrahim, A. R., Usman, A., Fun, H.-K., Chantrapromma, S. & Ng, S. W. (2003). *J. Mol. Struct*. 657, 255–270.

Jordanovska, V., Naumov, P., Kim, M.-J., Lee, H. J. & Ng, S. W. (2001). *Acta Crystallogr.*, E**57**, 045–047.

Jovanovski, G. & Kamenar B. (1982). *Cryst. Struct. Comm*. **11**, 247–255.

Jovanovski, G. & Šoptrajanov, B. (1986). *J. Mol. Struct*., **143**, 159–162.

Jovanovski, G., Thomas, J. & Olovsson, I. (1987). *Acta Crystallogr*. B**43**, 85–92.

Jovanovski, G., Hergold-Brundić, A. & Kamenar, B. (1988a). *Acta Crystallogr*. C**44**, 63–66.

Jovanovski, G., Kamenar, B., Ferguson, G. & Kaitner, B. (1988b). *Acta Crystallogr*., C44, 616–618.

Jovanovski, G., Šoptrajanov, B. & Kamenar, B. (1990). *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **8**, 47–66.

Jovanovski, G., Šoptrajanov, B., Kaitner, B. & Prangova, L. (1993). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res*. **23**, 1, 49–53 .

Jovanovski, G., Pocev, S. & Kaitner, B. (1997). *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **16**, 59–63.

Jovanovski, G., Naumov, P., Grupče, O. & Kaitner, B. (1998a). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 231–242.

Jovanovski, G., Naumov, P., Grupče, O. & Kaitner, B. (1998b). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 579–590.

Jovanovski, G., Hergold-Brundić, A., Grupče, O. & Matković-Čalogović, D. (1999). *J. Chem. Crystallogr*. **29**, 233–237.

Jovanovski, G. (2000). *Croat. Chem. Acta*, **73**, 843–868.

Jovanovski, G., Kaitner, B., Grupče, O. & Naumov, P. (2004). *Cent. Eur. J. Chem.*, **2**, 254–275.

Jovanovski, G., Makreski, P., Šoptrajanov, B., Kaitner, B. & Boev, B. (2005). *Contributions, Sec. Math. Tech. Sci. MANU*, **26**, 7–84.

Jovanovski, G., Makreski, P., Kaitner, B. & Šoptrajanov, B., (2009a). *Contributions, Sec. Math. Tech. Sci. MANU*, **30**, 7–34.

Jovanovski, G., Makreski, P., Kaitner, B. & Boev, B. (2009b). *Croat. Chem. Acta*, **82**, 363–386.

Jovanovski, G. & Naumov, P. (2011), *International Union of Crystallography – Newsletter*, 19(2), 19–21.

Kaitner, B., Jovanovski, G. & Janev, I. (1992a). *Acta Crystallogr*. C**48**, 127–129.

Kaitner, B., Jovanovski, G. & Janev, I. (1992b). *Acta Crystallogr*. C**48**, 129–131.

Kamenar, B. & Jovanovski, G. (1982). *Cryst. Struct. Comm*. **11**, 257–261.

Kamenar, B., Jovanovski, G. & Grdenić, D. (1982). *Cryst. Struct. Comm*. **11**, 263–268.

Kamenar, B., Kaitner, B. & Pocev, S. (1985). *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 2457–2458.

Laguna, A., Lasanta, T., Lopez-de-Luzuriaga, J. M., Monge, M., Naumov, P. & Olmos, M. E. (2010). *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 456–457.

Makreski, P., Jovanovski, G., Kaitner, B., Stafilov, T., Boev, B. & Cibrev, D. (2004). *N. Jb. Miner. Abh*., **180**, 215–243.

Makreski, P., Jovanovski, G. & Kaitner, B. (2009). *J. Mol. Struct*., **924-926**, 413–419.

Naumov, P. & Jovanovski, G. (2000). *Struct. Chem*. **11**, 19–33.

Naumov, P. & Jovanovski, G. (2001). *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 154–162.

Naumov, P., Jovanovski, G., Hanna, J. V., Razak, I. A., Chantrapromma, S., Fun, H.-K. & Ng, S. W. (2001). *Inorg. Chem. Commun*. **4**, 766–768.

Naumov, P., Ristova, M., Šoptrajanov, B., Drew, M. G. B. & Ng, S. W. (2002a). *Croat. Chem. Acta*, **75**, 701–711.

Naumov, P., Sekine, A., Uekusa, H. & Ohashi, Y. (2002b). *J. Am. Chem. Soc.,* **124**, 8540–8541.

Naumov, P., Cakir, S., Bulut, I., Bicer, E., Cakir, O., Jovanovski, G., Ibrahim, A. R., Usman, A., Fun, H.-K., Chantrapromma, S. & Ng, S. W. (2002c). *Main Group. Met. Chem*. **25**, 175–176.

Naumov, P. & Ohashi, Y. (2004a). *J. Phys. Org. Chem.,* **17**, 865–875.

Naumov, P. & Ohashi, Y. (2004b). *Acta Crystallogr.* B**60**, 343–349.

Naumov, P., Sakurai, K., Ohashi, Y. & Ng, S. W. (2005a). *Chem. Mater.* **17**, 5395–5397.

Naumov, P., Sakurai, K., Ishikawa, T., Takahashi, J., Koshihara, S.-Y & Ohashi, Y. (2005b). *J. Phys. Chem.,* A **109**, 7264–7275.

Naumov, P., Jovanovski, G., Grupče, O., Kaitner, B., Rae, D. A. & Ng, S. W. (2005c). *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1251–1254.

Naumov, P. & Ng, S. W. (2006a). *J. Coord. Chem.*, **59**, 1307–1309.

Naumov, P., Sakurai, K., Asaka, T., Belik, A. A., Adachi, S., Takahashi, J., Koshihara, S.-Y. (2006b). *Chem. Comm.*, **14**, 1491–1493.

Naumov, P., Jovanovski, G., Tančeva, S. & Ng, S. W. (2006c). *Z. Anorg. Allg. Chem*. **632**, 454–460.

Naumov, P., Sakurai, K., Tanaka, M. & Hara, H. (2007a). *J. Phys. Chem.,* B **111**, 10373–10378.

Naumov, P., Hill, P. J., Sakurai, K., Tanaka, M. & Ariga, K. (2007b). *J. Phys. Chem.,* A **111**, 6449–6455.

Naumov, P., Sakurai, K., Nukui, A. & Tanaka, M. (2007c). *Chem. Comm.,* **4**, 347–349.

Naumov, P., Makreski, P. & Jovanovski, G. (2007d). *Inorg. Chem*., **46**, 10624–10631.

Naumov, P., Yu, P. & Sakurai, K. (2008). *J. Phys. Chem.,* A**112**, 5810–5814.

Naumov, P. & Belik, A. A. (2008). *Inorg. Chem. Comm*., **11**, 465–469.

Naumov, P., Lee, S. C., Ishizawa, N., Jeong, Y. G., Chung, I. H. & Fukuzumi, S. (2009a). *J. Phys. Chem*., A**113**, 11354–11366.

Naumov, P., Ozawa, Y., Ohkubo, K. & Fukuzumi, S. (2009b). *J. Am. Chem. Soc.,* **13**1, 11590–11605.

Naumov, P., Petruševski, G. & Jovanovski, G. (2010a). *CrystEngComm*., **12**, 2325–2331.

Naumov, P., Makreski, P., Petruševski, G., Runčevski, T. & Jovanovski, G. (2010b). *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 11398–11401.

Naumov, P., Kowalik, J., Solntsev, K. M., Baldridge, A., Moon, J.-S., Kranz, C. & Tolbert, L. M. (2010c). *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 5845–5857.

Naumov, P., & Kochunnoonny, M. (2010d). *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 11566–11579.

Neumann, E., Stefov, V., Šoptrajanov, B., Engelen, B. & Lutz, H. D. (2004). *J. Mol. Struct.,* **708**, 105–111.

Ng, S. W., Naumov, P., Drew, M. G. B., Wojciechowski, G. & Brzezinski, B. (2001). *J. Mol. Struct*., **595**, 29–37.

Nyburg, S.C., Steed, J.W., Aleksovska, S. & Petruševski, V. M. (2000). *Acta Crystallogr.* B**56**, 204–209.

Penavić, M., Šoptrajanova, L., Jovanovski, G. & Šoptrajanov, B. (1986). *Acta Crystallogr*., C**42**, 1283–1284.

Penavić, M., Jovanovski, G. & Grupče, O. (1990). *Acta Crystallogr*. C**46**, 2341–2344.

Petruševski, V. & Trenčevski, K. (1986). *Croat. Chem. Acta* **59**, 867–881.

Petruševski, V. M. (1994). *Acta Crystallogr.* B**50**, 625–627.

Petruševski, V. M. & Aleksovska, S. (1999). *Croat Chem. Acta*, **72**, 71–76.

Petruševski, G., Naumov, P., Jovanovski, G. & Ng, S. W. (2008). *Inorg. Chem. Comm*., **11**, 81–84.

Pocev, S. & Johansson, G. (1973). *Acta Chem. Scand*. **27**, 2146–2160.

Pocev, S. (1974). *Acta Chem. Scand*. A, **28**, 932–933.

Pocev, S., Triolo, R. & Johansson, G. (1979). *Acta Chem. Scand*. A, **33**, 179–185.

Skoko, Z., Zamir, S., Naumov, P. & Bernstein, J. (2010). *J. Am. Chem. Soc.,* **132**, 14191–14202.

Stefov, V. Hergold-Brundić, A., Šoptrajanov, B. & Jovanovski, G. (2004). *J. Mol. Struct*. **707**, 109–114.

Wojciechowski, G., Brzezinski, B., Naumov, P., Chantrapromma, S., Ibrahim, A. R., Fun, H.-K. & Ng, S. W. (2001). *J. Mol. Struct.,* **598**, 153–159.

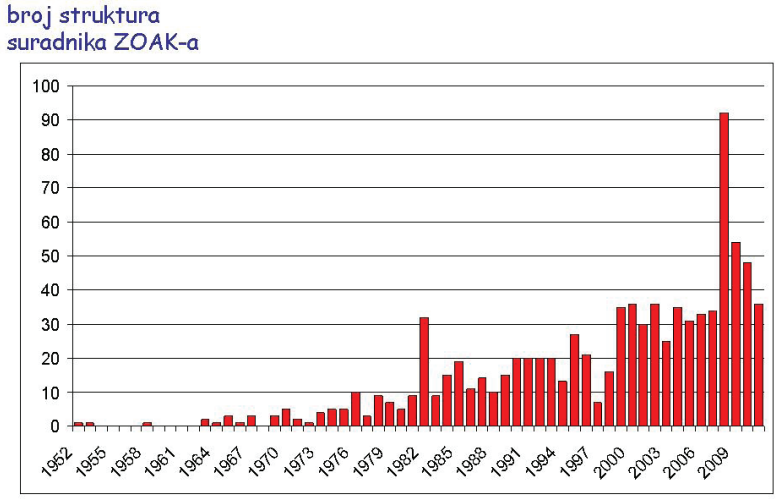
Yang, S.-Y., Naumov, P. & Fukuzumi, S. (2009). *J. Am. Chem. Soc.,* **131**, 7247–7249.

OD MALIH MOLEKULA DO PROTEINA

Dubravka Matković-Čalogović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

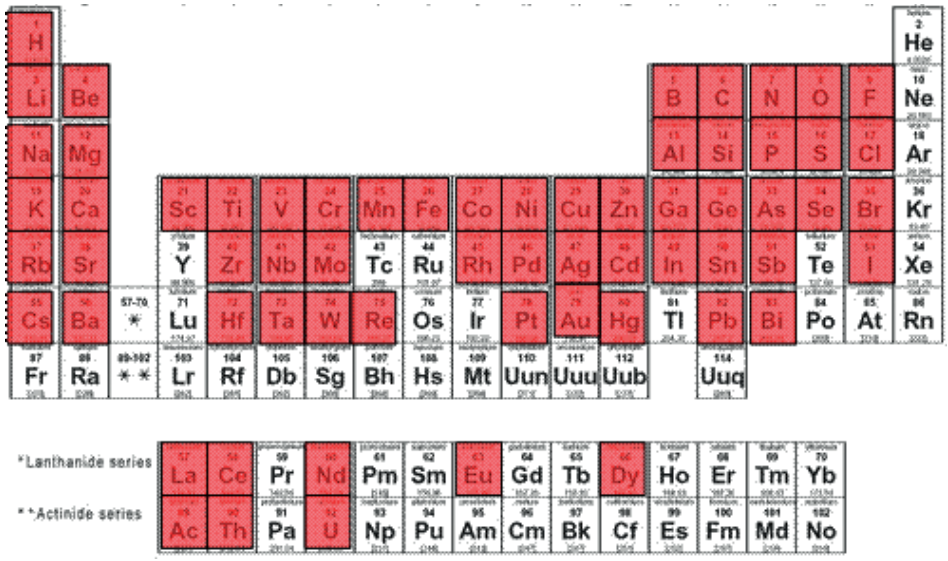
Dan je pregled kristalografskih istraživanja suradnika Zavoda za opću i anorgansku kemiju (ZOAK) te razvoj strukturnih istraživanja od malih molekula do proteina. Kako je naglasak dan na zadnjih 20 godina rada tako će i strukture proteina biti opširnije prikazane. U siječnju 2012. godine pretražene su baze podataka prema imenima suradnika Zavoda. Najviše kristalnih struktura pohranjeno je u *Cambridge Structural Database* (*CSD*, Allen, 2002), bazu koja pohranjuje organske i metalo-organske spojeve. U toj bazi su kristalografski podaci za 896 struktura (352 organska, 544 metalo-organska spoja) koje su objavili suradnici ZOAK-a. Dijagram koji prikazuje broj deponiranih struktura po godinama nalazi se na slici 1.



Slika 1 Broj struktura suradnika Zavoda za opću i anorgansku kemiju u *Cambridge Structural Database* od prve deponirane strukture 1952. godine do 2012. godine.

U anorganskoj bazi podataka, *Inorganic Crystal Structure Database* (Belsky, 2002), deponirana je 201 struktura. U bazi za biološke makromolekule, *Protein Data Bank* (*PDB,* Bernstein i dr. 1997) nalazi se 14 struktura bioloških makromolekula.

Strukture su vrlo raznolike o čemu svjedoči i broj različitih elemenata koji su se do sada pojavili u strukturama suradnika ZOAK-a (slika 2).

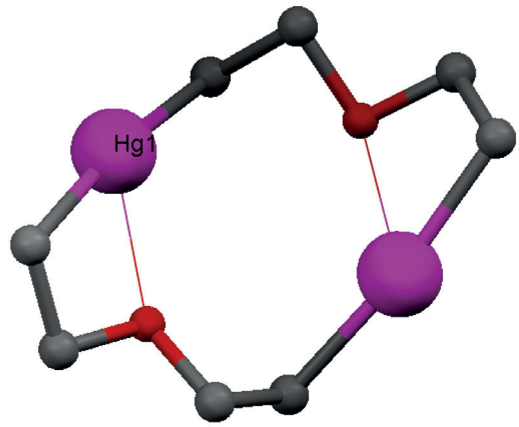


Slika 2 Elementi koji se javljaju u strukturama suradnika ZOAK-a označeni su crvenom bojom.

Rani radovi suradnika ZOAK-a

„Rano“ doba kristalografije u ZOAK-u traje dvadesetak godina, od prve deponirane strukture do nabavke prvih računala i difraktometra. U tom razdoblju broj struktura deponiranih u *CSD* nije velik, što ne čudi s obzirom na metode snimanja i rješavanja kristalnih struktura u to vrijeme (filmske tehnike snimanja difrakcijskih podataka; ručna obrada podataka).

Prva struktura suradnika ZOAK-a u bazi podataka je ona Drage Grdenića, “živin dietilenoksid” odnosno 1,7-dioksa-4,10-dimerkuraciklododekan (Grdenić, 1952), slika 3.



Slika 3 Struktura "živinog dietilenoksida" (1,7-dioksa-4,10-dimerkuraciklododekan).

Difrakcijski podaci za određivanje strukture „živinog dietilen oksida" dobiveni su iz oscilacijskih fotografija uz upotrebu mikrofotometra. Rentgenski uređaj na kojem su podaci snimljeni nalazio se u laboratoriju Mladena Paića. Položaji atoma žive nađeni su metodom „pokušaja i pogreške". Računata je dvodimenzijska Fourierova sinteza pomoću Beevers i Lipsonove metode, tzv. *stripse.* Struktura je objavljena u časopisu *Acta Crystallographica* (Grdenić, 1952). Točnija struktura, publicirana 30 godina kasnije, riješena je s difraktometarskim podacima (Grdenić & Bruvo, 1982).

Već iduće godine objavljena je struktura isključivo organskog spoja (bez teškog atoma) – ftalil uree (Grdenić & Bezjak, 1953). Kako tada još nisu bile razvijene *direktne metode* rješavanje se temeljilo na pretpostavci molekulske strukture, pretpostavci mogućeg pakiranja i Pattersonovoj sintezi.

Iste godine objavljen je članak u časopisu *Nature* o strukturi živinog oksiklorida u kojem se po prvi put opisuje trimerkurirani oksonijev kation. Kako je trebalo podatke korigirati zbog apsorpcije kristal je izbrušen u oblik prizme. To je pogotovo bilo važno zbog jako velike apsorpcije uslijed korištenja Cu$K\alpha$ zračenja. Struktura je riješena pomoću Pattersonove sinteze i Bezjakove metode. Formula tog spoja koja se do tada pisala kao $2HgCl_2 \cdot HgO$ zapravo je bila $[(ClHg)_3O]Cl$ (Grdenić & Šćavničar, 1953a, 1953b; Šćavničar & Grdenić, 1955). Struktura "dipiridinživinog(II) klorida" $HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ (Grdenić & Krstanović, 1955) pokazala je da se radi o živinom kloridu i kristalizacijskoj molekuli piridina. Godinu dana kasnije objavljene su dvije strukture u kojima se uz strukturu daje i analiza veze Hg-Hg: struktura živinog(I) nitrata dihidrata (Grdenić, 1956) u kojem se javlja monomerkurirani oksonijev ion $[H_2O\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}OH_2]^{2+}$ te struktura živinog(I) fluorida (Grdenić & Djordjević, 1956).

Struktura torijevog(IV) acetilacetonata u kojem 8 atoma kisika okružuje atom torija a koordinacija je Arhimedova antiprizma opisana je u radu u časopisu *Nature* (Grdenić & Matković, 1958). Još jedan vrijedan rad u *Nature* opisuje strukturu rompskog polimorfa melitne kiseline. Kako su kristali bili nestabilni, snimljeni su u kapilari s malo matičnice pomoću Weissenbergovog goniometra. Metoda pokušaja i pogreške zajedno s Pattersonovom sintezom dala je previše mogućih rješenja koje bi trebalo isprobati. *Direktna metoda* koju je razvio Bezjak (Bezjak, 1959) rezultirala je rješavanjem kristalne strukture (Bezjak & Grdenić, 1960) no metoda nije bila općenito primjenljiva.

Istraživane su i strukture u kojima je pretpostavljen utjecaj slobodnog (nepodijeljenog) elektronskog para na stereokemiju (Sidgwick-Powellovo pravilo). U kristalnoj strukturi stibnita, Sb_2S_3, nađen je utjecaj slobodnog elektronskog para. Atom antimona nalazi izvan bazne ravnine kvadratne piramide (Grdenić i Šćavničar, 1960). Istražene su i strukture u kojima je nađen utjecaj nepodijeljenog elektronskog para atoma kositra: $Cl_2SnOH_2 \cdot H_2O$ (Grdenić i Kamenar, 1960; Kamenar i Grdenić, 1961), $KCl \cdot KSnCl_3 \cdot H_2O$ (Grdenić i Kamenar, 1961; Kamenar i Grdenić, 1962) te racemični kalijev antimonilov tartarat (Grdenić i Kamenar, 1965) čija je točna struktura objavljena nakon sakupljanja trodimenzijskih podataka u Oxfordu (Kamenar et al., 1969).

Milan Sikirica i Zvonimir Ban otkrili su novu fazu u trokomponentnom sustavu metalnih silicida. Niz struktura ternarnih silicida i germanida započet je istraživanjem torijevih silicida (taj je rad započet na Institutu Ruđer Bošković) te je određen niz struktura, ThM_2Si_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu), (Ban i Sikirica, 1965). Intermetalna faza tipa $ThCr_2Si_2$ u literaturi se navodi kao poseban strukturni tip ternarnih silicida. 22 zapisa struktura u *ICSD* bazi pokazuje tu djelatnost. Ban se sa suradnikom Milanom Pušeljem posvetio istraživanju intermetalnih spojeva sa živom (27 struktura u bazi; npr. Pušelj & Ban, 1975) te peroksida cinka, kadmija i žive.

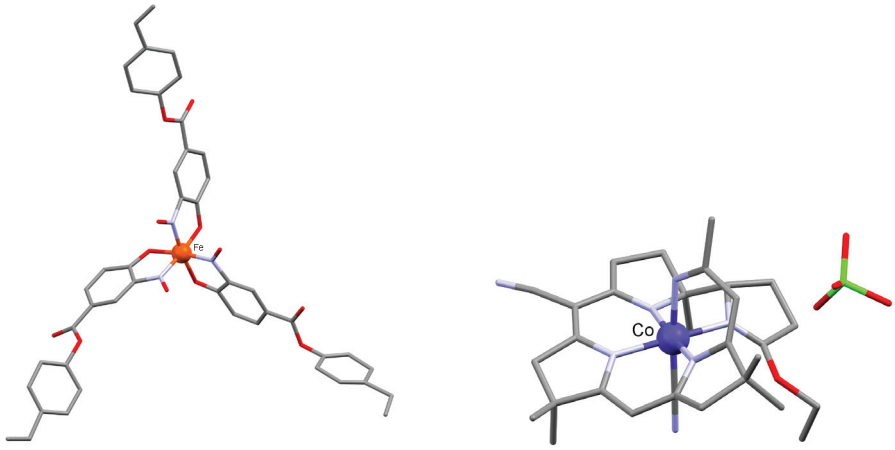
Milenko Bruvo je radio na strukturama acetata silicija, germanija, kositra i olova. Kako su to većinom spojevi ekstremno osjetljivi na vlagu bilo je vrlo teško izolirati ih i skupiti difrakcijske podatke no uspio je odrediti strukturu silicijeva tetraacetata (Kamenar & Bruvo, 1975).

Akademske godine 1981/82 u Zavodu boravi Bogdan Kotur sa Sveučilišta u Lvovu i radi na rješavanju kristalnih struktura ternarnih silicida i germanida sa skandijem (Kotur & Sikirica, 1982).

Prve strukture „većih molekula“

Drago Grdenić je 1955. bio na polugodišnjoj stipendiji u laboratoriju Dorothy Crowfoot Hodgkin na Sveučilištu u Oxfordu gdje je uspio kristalizirati kristale feroverdina, bakterijskog pigmenta. Iz Pattersonove projekcije odredio je položaj željezovih atoma te tako pomogao u rješavanju strukture koja je publicirana u časopisu *Nature* (Candeloro i dr., 1969), slika 4 (lijevo).

Boris Kamenar je dva puta boravio na Sveučilištu u Oxfordu kod Dorothy Hodgkin. Tijekom prvog boravka odredio je strukturu Eschenmoserovog „pseudokorina". Struktura (slika 4, desno) je pokazala da tijekom sinteze nije došlo do zatvaranja prstena korina (Kamenar i dr., 1965).



Slika 4 Lijevo je prikazana struktura feroverdina a desno Eschenmoserovog „pseudokorina".

Difraktometri i računala

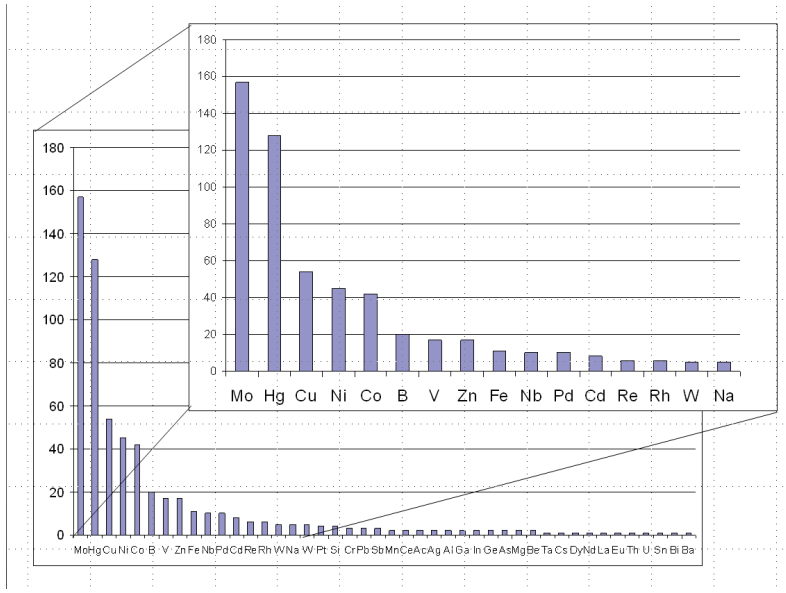
„Rano" doba kristalografije nekako završava dolaskom računala u Zagreb. 1972. stiže UNIVAC 1106 a 1974. UNIVAC 1110. U ZOAK 1974. godine stiže automatski četverokružni difraktometar Philips PW 1100. Time se vrijeme potrebno za određivanje kristalne strukture znatno skratilo i broj riješenih struktura stalno raste (slika 1). 1981. stiže i drugi difraktometar pa je jedan imao rentgensku cijev s anodom od molibdena a drugi od bakra što je bilo pogodno s obzirom na raznolikost istraživanih struktura. Sljedeći „faktor ubrzanja" su osobna računala prije dvadesetak godina čime izostaje bušenje kartica i nošenje istih u *Sveučilišni računski centar*, kao i donošenje teških ispisa na papiru iz Centra (dotične je nosila još i autorica ovog članka). Znatno brže skupljanje difrakcijskih podataka uslijedilo je nabavkom Oxford Diffraction Xcalibur 3 difraktometra s CCD detektorom 2002. godine. Za strukture proteina bilo je pak potrebno otići do sinkrotrona - Elettra u Trstu ili ESRF u Grenoblu.

Metalo-organski spojevi

Vrlo je zanimljiva analiza metalo-organskih spojeva deponiranih u *CSD* prema vrsti metala u strukturama suradnika ZOAK-a. Najviše je molibdenovih kompleksa

a samo nešto manje struktura živinih spojeva (slika 5). Pregled struktura molibdenovih spojeva dan je u prilogu Marine Cindrić *Mononuklearni i polinuklearni kompleksni spojevi molibdena i vanadija*. Grupa Zore Popović ima prilog *Kompleksi metala s ligandima od biološkog značaja* s analizom kompleksa žive, cinka, bakra, nikla i kadmija s heterocikličkim ligandima a grupa Branka Kaitnera *Nekovalentne interakcije - sintaksa molekulskih kristala.*

U ovom prilogu će stoga biti samo kratko opisane strukture nekih organoživinih spojeva.



Slika 5 Analiza metalo-organskih spojeva deponiranih u *CSD* prema vrsti metala u strukturama suradnika ZOAK-a.

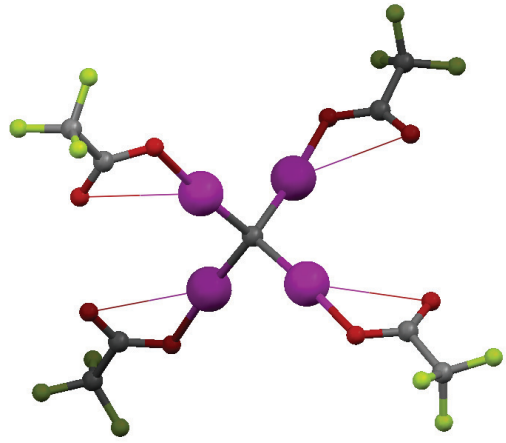
Strukture živinih spojeva

Drago Grdenić je 1965. g. objavio pregledni članak o strukturnoj kemiji žive u *Quarterly Review of the Chemical Society* u kojem navodi vrijednosti za kovalentni i van der Waalsov radijus atoma žive te uvodi koncept efektivne i karakteristične koordinacije koji je vrlo pogodan za opisivanje struktura žive. Taj je članak do danas citiran preko 600 puta.

Do danas je u *CSD* deponirano 130 struktura živinih spojeva te 23 spoja u *ICSD*. Na tim strukturama uz profesora Grdenića radili su mnogi suradnici ZOAK-a (Boris Kamenar, Cirila Djordjević, Zvonimir Ban, Milan Pušelj, Ante Nagl, Milan Sikirica, Milenko Bruvo, Ivan Vicković, Maja Penavić, Antonija Hergold-Brundić, Zora Popović, Branko Kaitner, Dubravka Matković-Čalogović te brojni diplomandi). Mnoge živine spojeve, čija je struktura određivana, sintetizirala je Branka Korpar-Čolig.

Iz brojnih struktura živinih spojeva izdvojila bih strukture trimerkurirnog acetaldehida i derivate tetrameruriranog metana. Tri različite strukture trimerkuriranog acetaldehida građene su od polimernih mreža ili lanaca u kojima se javlja i merkurirani oksonijev ion (Grdenić i dr., 1983, 1987; Matković-Čalogović, 1985). U reakciji Hofmannove baze, pretpostavljene formule $[CHg_4O(OH_2)](OH)_2$ – polimernog organoživinog spoja, s kiselinama dobivaju se dvije vrste produkata, soli te baze $[CHg_4O(OH_2)]X$ (X = halogenid, NO_3^-) ili derivati tetramerukriranog metana. Grdenić je sa suradnicima odredio prvu strukturu tetramerkuriranog derivata metana prikazanu na slici 6, $C(HgOCOCF_3)_4$ (Grdenić i dr., 1974, 1982). Jedan od autora je i Gligor Jovanovski sa Sveučilišta Sv. Kirila i Metodija u Skoplju, dugogodišnji suradnik ZOAK-a. Kasnije su riješene još 4 strukture, $C(HgCN)_4 \cdot H_2O$ (Grdenić i dr., 1978), $C(HgOCOCH_3)_4 \cdot 2H_2O$ (Grdenić i Sikirica, 1979) te $C(HgNO_3)_4 \cdot H_2O$ i $C(HgSO_4)_2(HgOH_2)_2$ (Matković-Čalogović, 1994; Grdenić i dr., 1996). Zanimljivo je da je struktura tetrakis(acetoksimerkurio)metana pomogla grupi Ade Yonath pri rješavanju strukture male ribosomske podjedinice (Tocilj i dr., 1999).

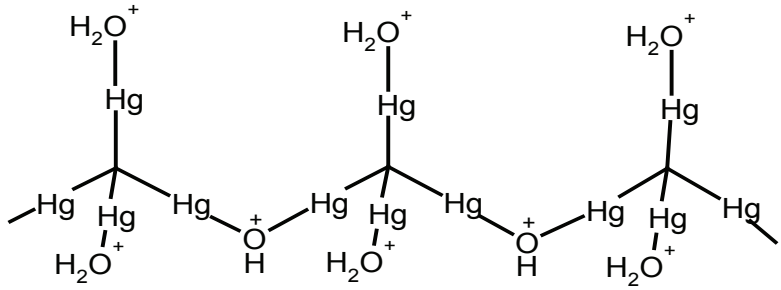
Stefan Pocev, također sa Skopskog sveučilišta, izradio je disertaciju na temu strukture tris(metilmerkurio)sulfonijeva perklorata (Kamenar i dr., 1985). Nađena je trigonska piramidalna struktura kationa $[(CH_3Hg)_3S]^+$.



Slika 6 Struktura tetrakis(trifluoracetoksimerkurio)metana, $C(HgOCOCF_3)_4$.

Da je to područje još uvijek aktualno govori i nedavna publikacija. Naime, otapanjem Hofmannove baze u trifluormetansulfonskoj kiselini priređeni su kristali $[CHg_4(OH)(OH_2)_2](CF_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$. Navedeni spoj sadrži jedinice tetramerkuriranog metana i prvi je polimerni derivat Hofmannove baze. U polimernim su lancima dvije susjedne jedinke tetramerkuriranog metana povezane OH skupinom dajući dimerkurirani oksonijev ion, –Hg–$(OH)^+$–Hg– (slika 7). Molekule H_2O vezane su na

preostala dva atoma žive koji ne sudjeluju u premošćivanju i predstavljaju monomerkurirane oksonijeve ione $-HgOH_2^+$ (Milić i dr., 2009). Ova struktura pomogla je definiranju formule Hofmannove baze, $[CHg_4O(OH_2)](OH)_2$.



Slika 7 $[CHg_4(OH)(OH_2)_2]_n^{3n+}$ kation u strukturi $[CHg_4(OH)(OH_2)_2](CF_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$.

Razvoj kristalografskih programa

U ZOAK-u se radilo i na razvoju kristalografskih programa, pa je Ivan Vicković osim na strukturama malih molekula radio i na razvoju kristalografskih algoritama i programa od trenutka kada su elektronička računala ušla u primjenu u području kristalografije. Prvi doprinosi odnose se na obradu i korekciju difrakcijskih maksimuma mjerenih na difraktometru proizvodnje Philips. Surađivao je s Carmelom Giacovazzom (Sveučilište u Bariju) na razvoju algoritama direktnih metoda koristeći semi-invarijantne reprezentacije što je kasnije rezultiralo u vrlo uspješnom paketu programa SIR za rješavanje struktura direktnim metodama. Za vrijeme dvogodišnjeg boravka na Sveučilištu u Groningenu u laboratoriju Jana Drentha razvio je novu metodu za skupljanje proteinskih difrakcijskih maksimuma mjerenih na difraktometru proizvodnje Enraf-Nonius koja naročitom orijentacijom kristala i uspješnim izbjegavanjem mrtvog kuta osigurava očitavanje svih očekivanih podataka. Za potrebe analize riješenih struktura napisao je program za detaljnu geometrijsku analizu molekulske strukture s posebnim nagalaskom na pretraživanje svih vodikovih veza i slabih interakcija u kristalnoj strukturi. U suradnji s Tončijem Balić-Žunićem napisao je paket računalnih programa za kristalokemijske proračune često tražene u kristalnim strukturama minerala. Zadržavajući isti interes za razvojem metodoloških aspekata kristalografije, u razvoju se nalazi metoda za automatsko određivanje koordinacijskog poliedra za slučajeve poznatih struktura s visokim koordinacijskim brojem.

Suradnja s Istraživačkim Institutom PLIVE - struktura azitromicina

Početkom 80-ih započinje Boris Kamenar suradnju s PLIVOM u području strukturne karakterizacije farmakološki važnih spojeva. Suradnji se priključuju Ante Nagl i Dubravka Matković-Čalogović. Izuzetno važan doprinos te suradnje je struktura azitromicina na kojoj su radili Ante Nagl, Ivan Vicković i Draginja Mrvoš-Sermek kojoj je to bila i doktorska disertacija (Djokić i dr., 1986; Djokić i dr., 1988; Mrvoš-Sermek, 1994). Nađeno je da je Beckmannovom pregradnjom eritromicina A došlo do proširenja aglikonskog prstena iz 14-ero u 15-ero člani prsten. Taj novi makrolidni antibiotik ušao je u široku upotrebu pod komercijalnim imenom Sumamed. Ta je struktura bila tema posebnog priopćenja na skupu Kristalografija u Hrvatskoj.

Od početka 90-ih intenzivira se suradnja s Istraživačkim Institutom PLIVE. Suradnja je formalizirana kroz ugovore o suradnji, zajedničkog projekta sufinanciranog od Ministarstva znanosti i PLIVE, te projekta "Razvoj metode pretraživanja polimorfa" financiranog od PLIVE (suvoditelji Ernest Meštrović, PMF i Mladen Vinković, PLIVA).

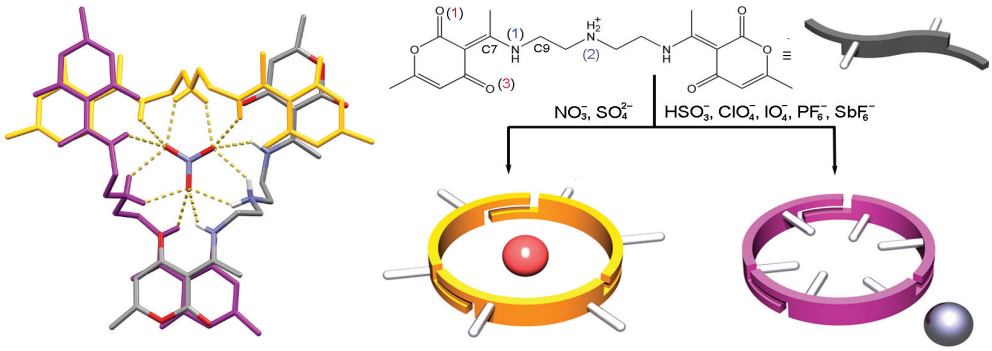
U okviru doktorskog rada Nade Košutić-Hulite kristalizirano je i riješeno više od 10 struktura semisintetskih makrolida. Za rješavanje su se po prvi put u Hrvatskoj počele koristiti metode molekulske zamjene, a interpretacija rješenja je bila potpomognuta računalnom vizualizacijom 3D mapa elektronske gustoće.

Projekt razvoja pretraživanja polimorfije je rezultirao s dva patenta kojima je zaštićeno intelektualno vlasništvo nad oko 20 novih kristalnih formi antibiotika azitromicina. Jedna od njih je monohidrat čija je kristalna struktura riješena iz difrakcijskih podataka praškastog uzorka (Dumić i dr. 2009).

Supramolekulska kemija

Molekulski receptori su kemijske vrste koje koriste nekovalentne interakcije da bi „prepoznale" i na specifičan način vezale određenu molekulu „gosta". U supramolekulskoj kemiji posebno mjesto zauzimaju receptori za anione zbog velike važnosti aniona u biološkim sustavima, te njihovom utjecaju na okoliš. Receptori za anionske vrste, za razliku od receptora za katione, do sada su slabo istraženi te je tim veći uspjeh suradnika ZOAK-a na tom području. Suradnja grupa Marine Cindrić i Dubravke Matković-Čalogović dovela je do rješavanja niza struktura takvog receptora pri čemu su mladi suradnici Krunoslav Užarević i Ivica Đilović dali vrlo značajan doprinos. U reakciji samoudruživanja s različitim oksoanionima, *N,N'*-3-azapentan-1,5-bis[3-(1-aminoetiliden)-6-metil-3*H*-piran-2,4-dion], H_3L, stvara komplementarno okruženje za pojedinog anionskog gosta kroz prilagodbu vlastite konformacije i stvaranje prstenastih trimernih supramolekulskih agregata, slika 8. Kada su hidrofilni anioni poput sulfata ili nitrata ciljani gosti, ligand zauzima takvu konformaciju da usmjeri donore vodikove veze (N–H) u unutrašnjost „prstena", prili-

kom čega ostvaruje 12 N–H···O vodikovih veza s anionom u sredini šupljine prstena (Užarević i dr., 2008). U nastaloj kubnoj strukturi ($a \approx 42$ Å, $V \approx 74000$ Å^3) molekule otapala i preostali anioni uključeni su u šupljine. Kada H_4L^+ reagira s perkloratom ili perjodatom u metanolu, nastaje drugi tip trimernog supramolekulskog „domaćina", u kojoj je središnja šupljina prazna, a anioni vezani C–H···O interakcijama u šupljinama u strukturi (Užarević i dr., 2011).



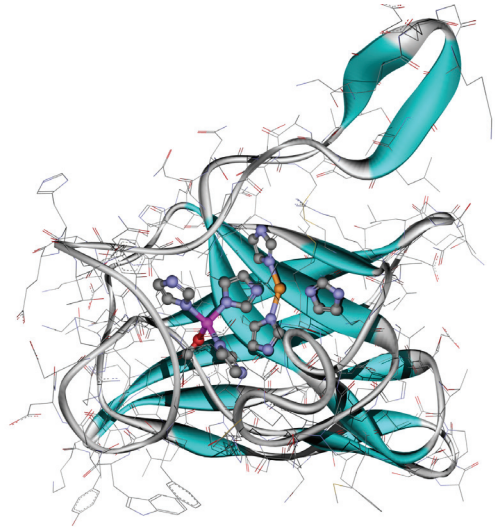
Slika 8 Lijevo je prikazana struktura supramolekulskog kompleksnog kationa $[(H_4L)_3NO_3]^{2+}$. Žutim crtkanim linijama prikazano je 12 N–H···O vodikovih veza s nitratnim anionom u sredini šupljine prstena. Desno je shema koja prikazuje konformacijske prilagodbe H_3L tijekom samoudruživanja s anionima različitih geometrija i elektronske gustoće.

Nenad Judaš je u suradnji s Tomislavom Friščićem (University of Cambridge) radio na trokomponentnoj modularnoj strategiji za povezivanje koordinacijskih kompleksa pomoću halogenskih veza prema O, S i π-akceptorima. Opisali su postupak koji postavlja temelje modularne sinteze koju odlikuje izrazita općenitost primjene (Lapadula i dr., 2010). Ovaj rad je vrlo bitan za područja kemije čvrstog stanja i supramolekulske kemije zato jer je to prvi primjer uspješnog dizajna sintetske strategije za pripravu metal-organskih kompleksa s halogenskim vezama. Također je istražio reaktivnost bakrovog(II) oksida u mehanokemijskim uvjetima. Ukazuje na katalitička svojstva vode pri aktiviranju bakrovog(II) oksida te na nastajanje solvatiranih međuprodukata kao bitan dio mehanokemijskih mehanizama u rekacijama bakrovog(II) oksida (Strobridge i dr., 2006). Zanimljiva je i suradnja s Nenadom Raosom na kompleksima bakra s aminokiselinama. Po prvi puta je opisana struktura jednog trimernog aminokiselinskog kompleksa bakra(II) (Judaš i Raos, 2006). Nadalje, to je i prvi primjer čvrste faze takvih kompleksa u kojoj se istodobno pojavljuju oba konfiguracijska izomera, tj. i *cis* i *trans* molekule. U istraživanje je uključio i studenta Filipa Topića koji je sintetizirao više spojeva sa *cis-trans-cis* trimernom jedinkom.

Proteinska kristalografija

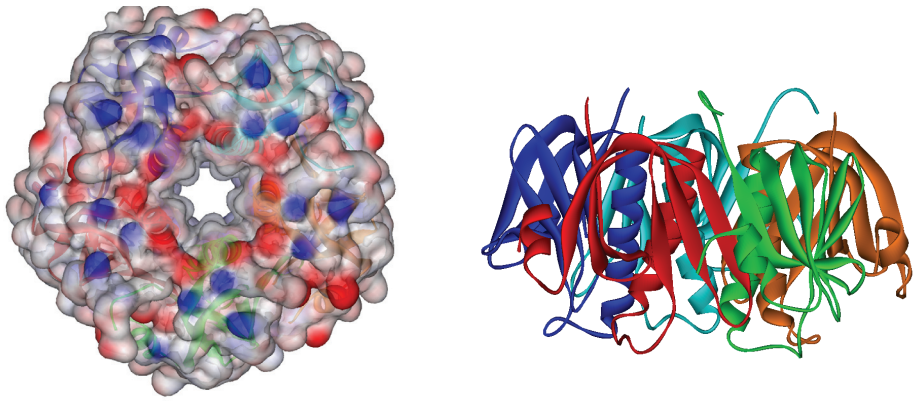
Boris Kamenar se zalagao da se u ZOAK-u razvije proteinska kristalografija. Dvije suradnice Zavoda odlaze na usavršavanje u inozemstvo u poznate grupe za proteinsku kristalografiju u Italiji. Dijana Matak-Vinković odlazi na Sveučilište u Paviju u laboratorij Martina Bolognesija gdje provodi dvije godine 1994-1996. Dubravka Matković-Čalogović odlazi 1997. g. na Sveučilište u Padovu u grupu Giuseppe Zanottija.

Boravak u Paviji, kao i godinu dana nakon povratka u Zagreb Dijana Matak-Vinković posvetila je istraživanju strukture i funkcije enzima iz porodice superoksid-dismutaza (SOD). Trogodišnji znanstveni rad rezultirao je prvom doktorskom disertacijom u Hrvatskoj iz područja strukturne biologije. Dijana Matak-Vinković je u Paviji odredila strukturu prve prokaritoske Cu,Zn-superoksid-dismutaze izolirane iz *Photobacterium leiognathi* (Bordo i dr., 1999) kao i čitav niz mutanata eukariotskih Cu,Zn-superoksid-dismutaza. Jedna od struktura mutanta $Lys_{120}Leu$ Cu,Zn-superoksid-dismutaza iz *Xenopus laevis* prikazana je na slici 9 (Matak-Vinković i dr., 1999). Superoksid-dismutaza je metaloenzim koji katalizira raspad superoksidnog radikala na molekulu kisika i vodikov peroksid, a enzim je važan obrambeni antioksidans u gotovo svim stanicama izloženim kisiku. Lys_{120} je oko 11 Å udaljen od katalitički važnog bakrovog iona i nalazi se na ulazu u kanal koji vodi prema aktivnom mjestu. Neutralizacija tog aminokiselinskog ogranka smanjuje aktivnost enzima prema negativno nabijenom substratu. Struktura $Lys_{120}Leu$ mutanta neznatno je narušena zamjenom aminokiseline. Glavna je posljedica mutacije promjena elektrostatskih svojstava katalitičkog centra.



Slika 9 Struktura mutanta Lys120Leu Cu,Zn-superoksid-dismutaze iz *Xenopus laevis*.

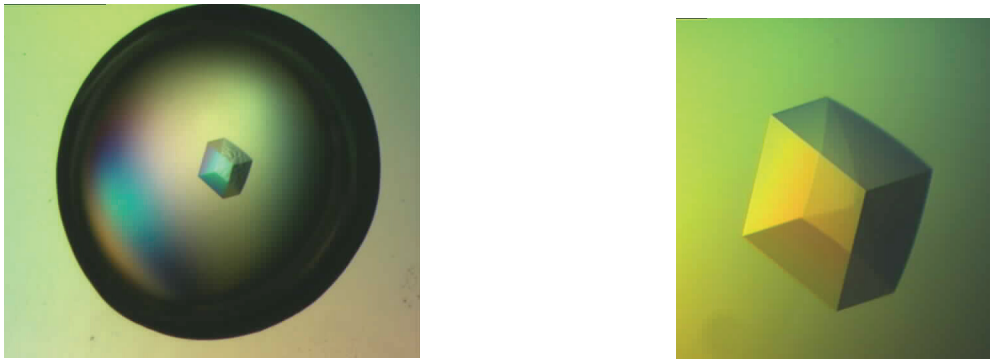
Dubravka Matković-Čalogović je u Padovi odredila strukturu dva kimerna proteina - B podjedinice termolabilnog enterotoksina iz *Escherichia coli* s dva različita peptida na COOH-terminalnom kraju koji imaju anti-herpes simplex virus aktivnost (Matković-Čalogović i dr., 1999). U jednom proteinu nonapeptid predstavlja COOH-terminalni slijed male podjedinice ribonukleotid-reduktaze herpes simplex virusa tipa 1 a u drugom polipeptid od 27 aminokiselina odgovara COOH-terminalnom kraju katalitičke podjedinice DNA polimeraze istog virusa. Netoksična B podjedinica termolabilnog enterotoksina iz *E. coli* je pentamer (slika 10) koji se veže na staničnu membranu i služi kao nosač tih peptida u stanicu. U asimetričnoj jedinici nalazi se jedan pentamer a strukture imaju vrlo velik udio otapala – oko 75%. Strukture su pokazale da su polipeptidi nesređeni te se u strukturi moglo odrediti svega nekoliko aminokiselinskih ostataka (slika 10) koji se nalaze na strani podjedinice koja se ne veže na membranske receptore.



Slika 10 Pentamer B podjedinice termolabilnog enterotoksina iz *Escherichia coli* s peptidom koji ima anti-herpes simplex virus aktivnost na COOH-terminalnom kraju. Lijevo je pogled duž osi 5-tog reda a desno pogled sa strane okomito na tu os.

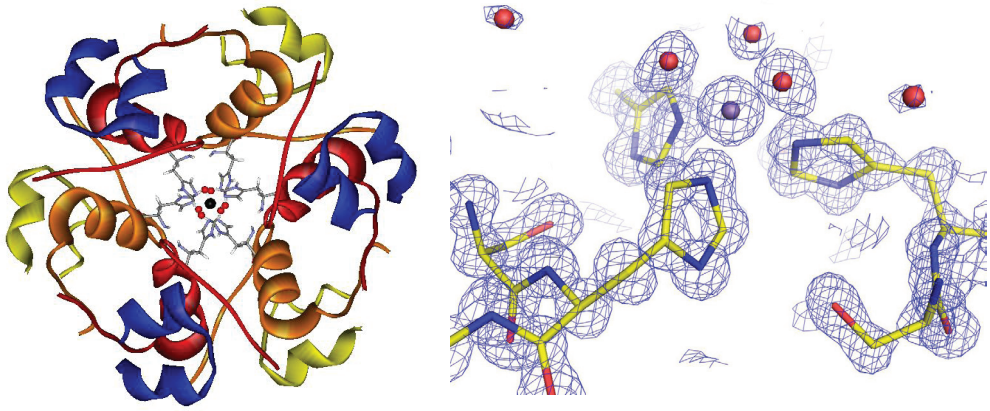
Nakon povratka u Zagreb Dubravka Matković-Čalogović predlaže projekt na temu proteinske kristalografije (2002 – 2007): *Strukturno istraživanje bioloških makromolekula; bioinformatika*). Troje suradnika izradili su svoje doktorske disertacije u okviru tog i sljedećeg projekta (2007 – 2012): *Strukturno istraživanje bioloških makromolekula metodom rentgenske difrakcije*). Biserka Prugovečki radi na istraživanju struktura derivata inzulina (Prugovečki, 2005), Dalibor Milić je na strukturama tirozin–fenol-liaze proučavao reakcijski mehanizam tog enzima (Milić, 2010) a Ivica Đilović je odredio strukturu goveđe 3,4-dioksigenaze 3-hidroksiantranilne kiseline (Đilović, 2011). 2011. godine grupi za proteinsku kristalografiju priključila se i Ivana Pulić koja radi na zajedničkom projektu s prof. Giuseppe Zanottijem (Padova) na temi strukturnih istraživanja proteina povezanih s hidrogenazom iz *Helicobacter pylori*.

Strukturno istraživanje inzulina započela je Dubravka Matković-Čalogović u suradnji sa supružnicima Eleanor i Guy Dodson na Sveučilištu u Yorku (UK). Nakon povratka u Zagreb istraživanju se pridružuje Biserka Prugovečki. Inzulin se u gušterači pohranjuje u obliku heksamera u kojem strukturnu ulogu ima cinkov ion. Još prije 70 godina otkriveno je da drugi metalni ioni mogu zamijeniti cinkov ion, no rijetki su strukturni radovi na tu temu. Priređeni su monokristali, niklovog, bakrovog, kobaltovog, manganovog, molibdenovog i vanadijevog derivata inzulina metodom difuzije para u visećoj kapi (slika 11). U niklovom (Prugovečki i dr., 2009), bakrovom, manganovom, vanadijevom i kobaltovom derivatu, oba metalna iona (koji su zamijenili cinkove ione) su oktaedarski koordinirani s tri His B10 / His D10 NE2 atoma i dodatno s tri molekule vode (slika 12 desno). U slučaju molibdenovog derivata inzulina atomi metala su također oktaedarski koordinirani s tri His B10 / His D10 NE2 atoma i tri kisikova atoma (Prugovečki, 2005). Navedeni derivati inzulina pripadaju T_6 formi inzulina (slika 12, lijevo).



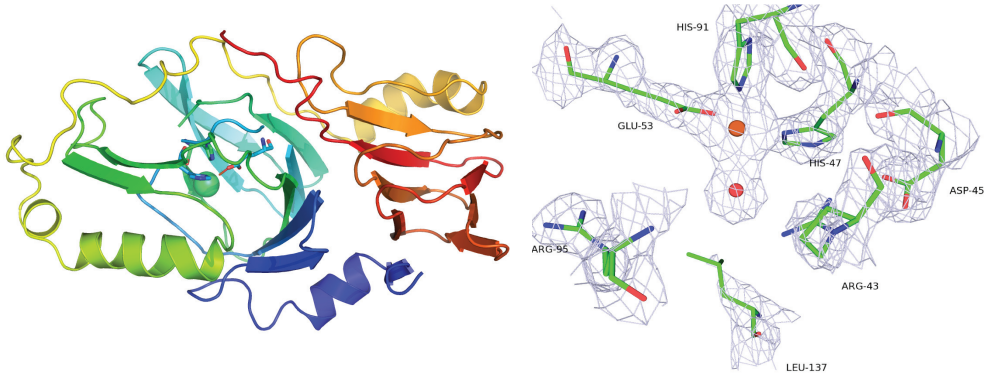
Slika 11 Kristal inzulina u kapljici matičnice.

Također su priređeni i monokristali klorovog-, bromovog- i jodovog-derivata inzulina (goveđeg i ljudskog) kristalizacijom uz dodatak odgovarajućeg natrijevog halogenida. Nađeno je da pripadaju T_3R_3 formi. Zanimljivo je da se pri niskim temperaturama (100 K) udvostruči *c*-os jedinične ćelije klorovog- i bromovog-derivata ljudskog inzulina. Značajno je napomenuti da je Biserka Prugovečki snimila bromov-derivat inzulina također i metodom difrakcije u polikristalnom uzorku te da su dobiveni dovoljno dobri podaci za indiciranje i utočnjavanje što je rijetkost u proteinskoj kristalografiji (Prugovečki i dr., 2005) .



Slika 12 Lijevo je prikazan heksamer inzulina u T_6 formi a desno 2*Fo*-*Fc* mapa elektronske gustoće oko atoma nikla (oktaedarski koordiniran s tri His i tri molekule vode) (Prugovečki i dr., 2009).

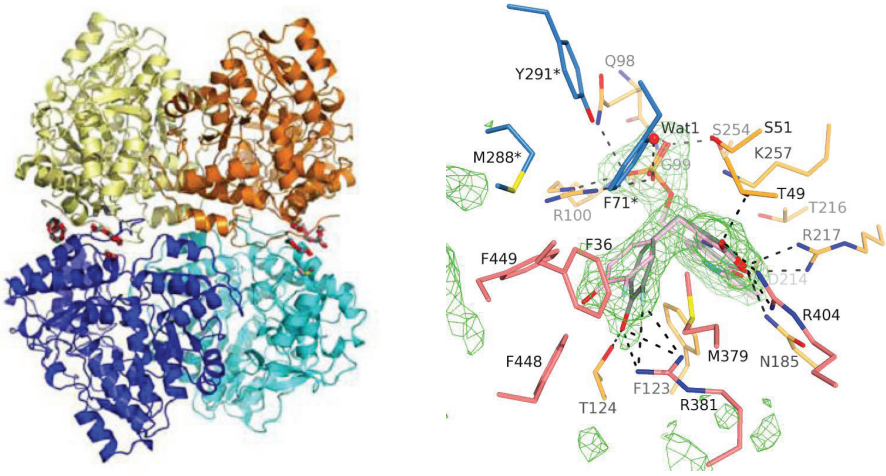
3,4-Dioksigenaza 3-hidroksiantranilne kiseline katalizira pretvorbu 3-hidroksiantranilne kiseline (2-amino-3-hidroksibenzojeva kiselina) u kinolinsku kiselinu (piridin-2,3-dikarboksilnu kiselinu). Sudjeluje u završnom koraku kinureninskog puta, gdje katalizira otvaranje benzenskog prstena i ugradnju obaju atoma iz molekule kisika. Enzim je od posebnog značaja jer je produkt reakcije koju katalizira povezan s brojnim neurološkim poremećajima. Zbog toga se kinureninski put smatra mogućom farmakološkom metom.



Slika 13 Struktura goveđe 3,4-dioksigenaze 3-hidroksiantranilne kiseline (lijevo) i aktivnog mjesta (desno). Prikazana je 2*Fo*-*Fc* mapa elektronske gustoće.

Goveđi enzim 3,4-dioksigenaze 3-hidroksiantranilne kiseline je monomer koji je izgrađen od 286 aminokiselina. Njegova kristalna struktura određena je pri rezoluciji od 2,5 Å (slika 13). Osnovni motiv je nalik na *β*-bačvu (engl. cupin barrel fold) koja je izgrađena od dvije antiparalelne *β*-ploče. Bočni ogranci dvaju histidina, jednog glutamata i molekula vode koordiniraju željezov ion. Spomenute aminokiseline koordiniraju metalne ione u svim poznatim dioksigenazama. Ovaj enzim je izvanredan primjer evolucije proteina: od bakterija i jednostavnih eukariota, gdje je dimer, struktura se kod viših eukariota mijenja u monomer koji sadržava sve komponente dimera. Enzim iz sisavaca je vjerojatno nastao kopiranjem gena poslije čega je uslijedila divergentna evolucija. Ovo je prva publicirana struktura tog enzima iz nekog eukariotskog organizma (Đilović i dr., 2009). Ova struktura riješena je u suradnji s Giuseppe Zanottijem (Padova).

Tirozin–fenol-liaza (TPL) je enzim ovisan o piridoksal-5′-fosfatu. Katalizira hidrolitičko cijepanje (β-eliminaciju) L-tirozina na fenol, piruvatni i amonijev ion, no također i mnoge druge kemijske reakcije s različitim prirodnim i sintetskim supstratima. β-Eliminacija L-tirozina napreduje kroz nekoliko međukoraka.



Slika 14 Molekula tirozin–fenol-liaze sastavljena je od četiri istovrsne podjedinice (lijevo). Desno je prikazano aktivno mjesto mutanta Y71F s vezanim kinonoidnim međuproduktom. Aktivno mjesto je neuređeno, no pretežno poprima zatvorenu konformaciju s „napetom“ geometrijom kinonoidnog međuprodukta (prikazan sivom bojom).

Istražene su trodimenzijske strukture različitih oblika TPL-a iz *Citrobacter freundii*, uključujući mutirane proteine i komplekse s ligandima. Utočnjene strukture modeliraju ključne međukorake reakcijskog mehanizma i daju detaljan uvid u strukturne promjene tijekom enzimske katalize (Milić i dr., 2006, 2008). Podaci ukazuju da je za reakciju β-eliminacije od velike važnosti znatna konformacijska promjena

proteinske podjedinice. Nađeno je da enzim služi za stabilizaciju prijelaznog, ali i za destabilizaciju osnovnog stanja. Publikacija Milić i dr. iz 2011. g. je jedna od rijetkih koja na temelju eksperimentalnih podataka jasno pokazuje da destabilizacija supstrata pridonosi katalitičkoj učinkovitosti enzima. Naime, riješena je struktura kinonoidnog međuprodukta koji predstavlja stanje enzima upravo prije cijepanja C-C veze u molekuli supstrata. Taj nestabilan međuprodukt „uhvaćen" je u čvrstom stanju namakanjem mutiranog enzima Y71F ili F448H u otopini supstrata 3-fluor-L-tirozina i naglim hlađenjem. Nađene su dvije različite geometrije kinonoidnog međuprodukta: „relaksirana" u otvorenom aktivnom mjestu i „napeta" u zatvorenom. U zatvorenom aktivnom mjestu dolazi do bliskih kontakata između enzima i liganda što stvara napetost u molekuli supstrata (slika 14). Stanje enzima nakon cijepanja C-C veze „uhvaćeno" je u strukturi ternarnog kompleksa TPL-a, alaninskog kinonoida i piridin *N*-oksida što predstavlja α-aminoakrilatni međuprodukt s vezanim fenolom. Kontakti enzim-ligand ostaju isti kao i u „napetom" kinonoidnom međuproduktu što znači da napetost stvorena zatvaranjem aktivnog mjesta olakšava eliminaciju fenola. Rad na strukturnom istraživanju enzima TPL-a načinjen je u suradnji s Alfredom Antsonom sa Sveučilišta u Yorku.

Preko 1000 struktura suradnika ZOAK-a

Na kraju mogu sa zadovoljstvom ustanoviti vrlo plodno istraživanje suradnika ZOAK-a u području kristalne strukturne analize. Od veljače 2012. našla sam nekoliko struktura koje sam bila omaškom propustila. Također sam ustanovila da se neke strukture (starije publikacije) ne nalaze u bazama podataka.

U bazama *CSD*, *ICSD* i *PDB* nalazi se 1111 struktura suradnika ZOAK-a - od malih molekula do proteina u razdoblju od 1952. do 2012. godine.

Literaturni navodi

Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* B**58**, 380-388.

Ban, Z. & Sikirica, M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 594-599.

Bernstein, F. C., Koetzle, T. F., Williams, G. J., Meyer Jr., E. E., Brice, M. D., Rodgers, J. R., Kennard, O., Shimanouchi, T. & Tasumi, M. (1977). *J. Mol. Biol.* **112**, 535.

Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L. & Luksch, P. (2002). *Acta Cryst.* B**58**, 364-369.

Bezjak, A. (1959). *Acta Cryst*. **12**, 765.

Bezjak, A. & Grdenić D. (1960). *Nature* **185**, 756-757.

Bordo, D., Matak, D., Djinovic-Carugo, K., Rosano, C., Pesce, A., Bolognesi, M., Stroppolo, M. E., Falconi, M., Battistoni, A., Desideri, A. (1999). *J. Mol. Biol*. **285**, 283-296.

Candeloro, S., Grdenić, D., Taylor, N., Thompson, B., Viswamitra, M. & Hodgkin, D. C. (1969). *Nature*, **224**, 589-591.

Djokić, S., Kobrehel, G., Lazarevski, G., Lopotar, N., Tamburašev, Z., Kamenar, A., Nagl, A & Vicković, I. (1986) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1881-1890.

Djokić, S., Kobrehel, G., Lopotar, N., Kamenar, A., Nagl, A & Mrvoš-Sermek, D. (1988). *J. Chem. Res.* 152-153; *J. Chem. Res.* 1239-1261.

Dumić, M., Vinković, M. Orešić, M., Meštrović, E., Danilovski, A., Dumbović, A., Knežević, Z., Lazarevski, G., Cinčić, D., Filić, D., Lazarić, K. & Bučar, D. K. (2009). U.S. Patent 7,569,549.

Đilović, I., Gliubich, F., Malpeli, G., Zanotti, G., Matković-Čalogović, D. (2009). *Biopolymers* **91,** 1189-1195.

Đilović, I. (2011). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Grdenić, D. (1952). *Acta Cryst*. **5**, 367-372.

Grdenić, D. (1965). *Quart. Rev.* **19,** 303–328.

Grdenić, D. & Bezjak, A. (1953). *Arhiv Kem*. **25**, 101-108.

Grdenić, D. & Šćavničar, S. (1953a). *Arhiv Kem*. **25**, 109-112.

Grdenić, D. & Šćavničar, S. (1953b). *Nature* **172**, 584.

Grdenić, D. & Krstanović I. (1955). *Arhiv Kem*. **27**, 143-148.

Grdenić, D. (1956). *J. Chem. Soc.* 1312-1316.

Grdenić, D. & Djordjević, C. (1956). *J. Chem. Soc.* 1316-1319.

Grdenić, D. & Matković, B. (1958). *Nature* **182**, 465-466.

Grdenić, D. & Šćavničar, S. (1960). *Proc. Chem. Soc.* 147-148.

Grdenić, D. & Kamenar, B. (1960). *Proc. Chem. Soc.* 312-313.

Grdenić, D. & Kamenar, B. (1961). *Proc. Chem. Soc.* 304.

Grdenić, D. & Kamenar, B. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 197-199.

Grdenić, D., Sikirica, M., Matković-Čalogović, D. & Nagl, A. (1983). *J. Organomet. Chem.* **253**, 283–289.

Grdenić, D., Matković-Čalogović, D. & Sikirica, M. (1987). *J. Organomet. Chem.* **319**, 1–8.

Grdenić, D., Kamenar, B., Korpar-Čolig, B., Sikirica, M. & Jovanovski, G. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 646-647.

Grdenić, D., Kamenar, B., Korpar-Čolig, B., Sikirica, M. & Jovanovski, G. (1982) *Cryst. Struct. Comm.* **11,** 565-568.

Grdenić, D., Sikirica, M. & Korpar-Čolig, B. (1978). *J. Organomet. Chem*. **153**, 1-7.

Grdenić, D., Sikirica, M. (1979). *Z. Kristallogr*. **150**, 107-114.

Grdenić, D., Korpar-Čolig, B. & Matković-Čalogović, D. (1996). *J. Organomet. Chem*. **522**, 297-302.

Grdenić, D. & Bruvo, M. (1982). *Acta Cryst.* B**38**, 252-254.

Judaš, N. & Raos, N. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 4892-4894.

Kamenar, B. & Bruvo, M. (1975). *Z. Kristallogr*. **141**, 97-103.

Kamenar, B. & Grdenić, D. (1961). *J. Chem. Soc.* 3954-3958.

Kamenar, B. & Grdenić, D. (1962). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1039-1045.

Kamenar, B., Grdenić, D. & Prout, K. (1969). *Acta Cryst.* **B26**, 181-188.

Kamenar, B., Hoskins, B. F. & Prout, C. K. (1965). *Proc. Roy. Soc,* **A288**, 331-333.

Kamenar, B., Kaitner, B., & Pocev, S. (1985). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2457-2458.

Kotur, B.Ya. & Sikirica, M. (1982). *Acta Cryst.* **B24**, 917-918.

Lapadula, G., Judaš, N., Friščić T. & Jones, W. (2010). *Chem. Eur. J.* **16,** 7400-7403.

Matak-Vinković, D., Bolognesi, M., Battistoni, A., Coda A. & Djinovic-Carugo K. (1999). *Croat. Chem. Acta* **72,** 251-258.

Matković-Čalogović, D. (1985). Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu.

Matković-Čalogović, D. (1994). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Matković-Čalogović, D., Loregian, A., D'Acunto, M., Battistutta, R., Tossi, A., Palù, G. & Zanotti G. (1999). *J. Biol. Chem.* **274**, 8764-8769.

Milić, D. (2010). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Milić, D., Matković-Čalogović, D., Demidkina, T. V., Kulikova, V. V., Sinitzina N. I., Antson A. A. (2006). *Biochemistry* **45**, 7544-7552.

Milić, D., Demidkina, T. V., Faleev, N., Matković-Čalogović, D., Antson A. A. (2008). *J. Biol. Chem*. **283**, 29206**-**29214.

Milić, D., Soldin, Ž., Giester, G., Popović, Z., Matković-Čalogović, D. (2009). *Croat. Chem. Acta* **82**, 337-344.

Milić, D., Demidkina, T. V., Faleev, N., Phillips, R., Matković-Čalogović, D., Antson, A. A. (2011). *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 16468**-**16476.

Mrvoš-Sermek, D. (1994). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Prugovečki, B. (2005). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Prugovečki, B., Dodson, E. J., Dodson, G. G., Matković-Čalogović, D. (2009). *Croat. Chem. Acta* **82**, 433-438.

Prugovečki, S., Beckers, D., Degen, T. & Prugovečki, B. (2005). *Acta Cryst.* A**61**, C54.

Pušelj, M. & Ban, Z. (1975). *J. Less-Common Met.*, **42**, 279-283.

Strobridge, F. C., Judaš, N. & Friščić, T. (2010). *CrystEngComm.* **12**, 2409-2418.

Šćavničar S. & Grdenić D. (1955). *Acta Cryst*. **8**, 275-279.

Tocilj, A., Schlünzen, F., Janell, D., Glühmann, M., Hansen, H. A. S., Harms, J., Bashan, A., Bartels, H., Agmon, I., Franceschi, F. & Yonath, A. (1999). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96,** 14252–14257.

Užarević, K., Đilović, I., Matković-Čalogović, D., Šišak, D., Cindrić M. (2008). *Angew. Chem. Int. Ed*. **47**, 7022-7025.

Užarević, K., Đilović, I., Bregović, N., Tomišić, V., Matković-Čalogović, D., Cindrić, M. (2011). *Chem. Eur. J*. **17,** 10889-10897.

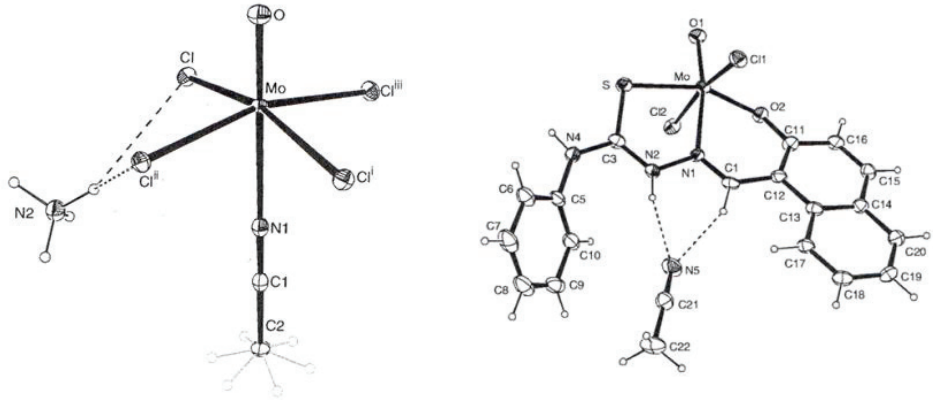
MONONUKLEARNI I POLINUKLEARNI KOMPLEKSNI SPOJEVI MOLIBDENA I VANADIJA

Marina Cindrić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

U proteklih dvadeset godina istraživanja na području sinteze i strukturne karakterizacije kompleksa molibdena i vanadija priređen je i identificiran velik broj mononuklearnih i polinuklearnih kompleksa. Istraživanja su opisana u devedesetak znanstvenih radova, a odvijala su se u okviru triju znanstvenih projekata, *Novi kemijski spojevi od katalitičkog i biološkog interesa* (1997-2002), *Sinteza i struktura kompleksa-katalizatora u kemijskim i biološkim reakcijama* (2002-2006), te *Novi kompleksi i materijali:biološki i industrijski katalizatori* (2007-2012). Iz samih imena projekata vidljivo je da je temeljni cilj istraživanja bila sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva koji bi mogli poslužiti kao potencijalni modelni sustavi katalizatora u biološkim odnosno industrijskim procesima.

Počeci strukturne kemije kompleksnih spojeva molibdena u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka PMF-a, Zagreb, vežu se uz 1973. godinu kada je riješena struktura dioksо*bis*(2,4-pentandionato)molibdena(VI) (B. Kamenar i dr., 1973) i ustanovljeno je da geometrija MoO_2^{2+} kationa nije linearna kao kod UO_2^{2+} kationa, već da se okso kisikovi atomi nalaze u *cis*-položaju. Od tada pa do danas priređen je i strukturno istražen čitav niz mononuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena viših oksidacijskih stanja, različitih stereokemija i koordinacija. Kao ligandi korištene su molekule koje kao potencijalne donore sadrže kisik, dušik i sumpor te koordiniraju metalni centar kao monodentatni, didentatni ili tridentatni odnosno polidentatni ligandi. Na slici 1 prikazana su dva mononuklearna okso kompleksa molibdena(V), a) $NH_4[MoOCl_4(CH_3CN)]$ i b) $[MoOCl_2\{C_{10}H_6(O)CH{:}NNHC{:}SNHC_6H_5\}] \cdot CH_3CN$, u kojima je molibden koordiniran monodentatnim odnosno monodentatnim i tridentatnim ligandima.

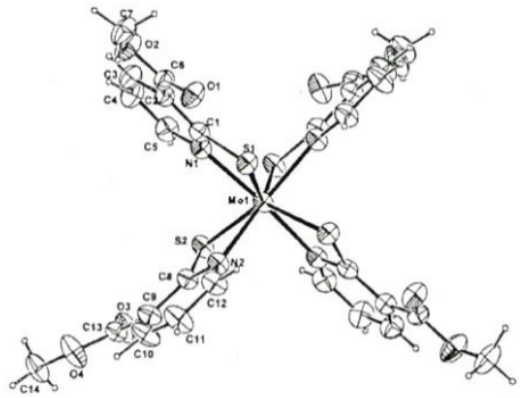


a) b)

Slika 1 Molekulska struktura: a) $NH_4[MoOCl_4(CH_3CN)]$; b) $[MoOCl_2\{C_{10}H_6(O)CH{:}NNHC{:}SNHC_6H_5\}] \cdot CH_3CN$ (V. Vrdoljak i dr., 2007).

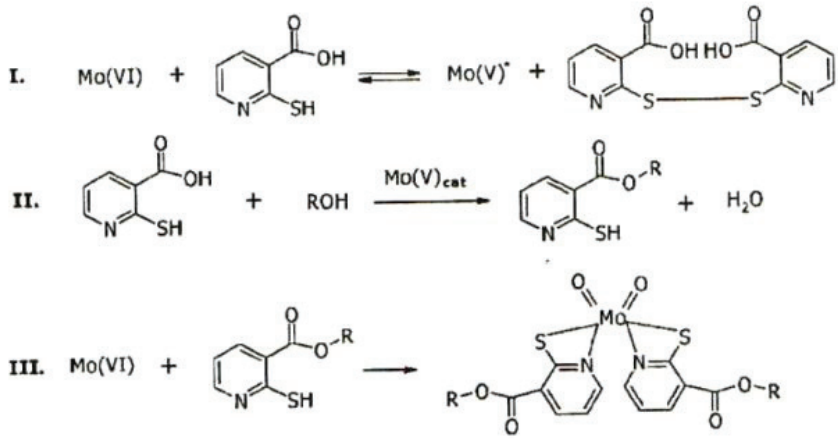
Najčešći koordinacijski broj koji se susreće kod kompleksa molibdena(VI) i (V) je šest. Kompleks $NH_4[MoOCl_4(CH_3CN)]$ nastao je kao reakcijski međuprodukt pri sintezi tiosemikarbazonskih kompleksa molibdena(V) (kompleks pod b) i predstavljao je jedan od rijetkih primjera strukturno istraženih oksohalogenidnih kompleksa molibdena(V). Svakako glavni razlog nedovoljne istraženosti ovog tipa kompleksa je njihova nestabilnost.

Interesantan primjer kompleksa molibdena(IV) predstavlja kompleks *tetrakis*(metil-2-merkaptonikotinato-*N,S,N',S',N'',S'',N''',S''')* molibden(IV) $[Mo(C_5H_3NSCOOCH_3)_4]$ (Cindrić i dr., 2002) koji je 2002. godine predstavljao tek drugi primjer kompleksa dodekaedarske koordinacije molibdena(IV), a koja je bila ostvarena preko četiri atoma dušika i četiri atoma sumpora (slika 2).



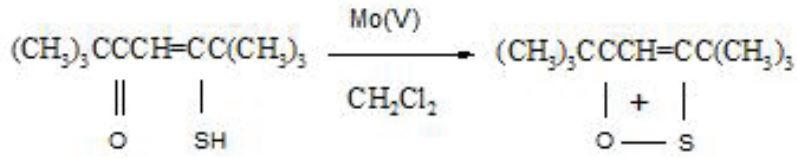
Slika 2 Molekulska struktura kompleksa $[Mo(C_5H_3NSCOOCH_3)_4]$.

Veliki broj kompleksa molibdena nastao je kao rezultat reakcija u kojima je molibden(V) kao Lewisova kiselina sudjelovao u reakcijama esterifikacije liganada kao što je npr. reakcija nastanka metil- odnosno etilmerkaptonikotinata (Cindrić i dr., 2001). Pretpostavljeni mehanizam reakcije prikazan je na slici 3:



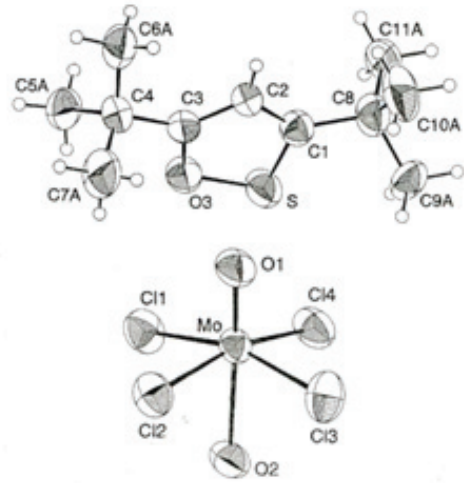
Slika 3 Katalitička uloga molibdena u esterifikaciji 2-merkaptonikotinske kiseline.

Drugi interesantan primjer je reakcija nastanka oksatiolijeva kationa iz tio-β-diketona uz prisutnost Mo(V) kao oksidansa (slika 4).



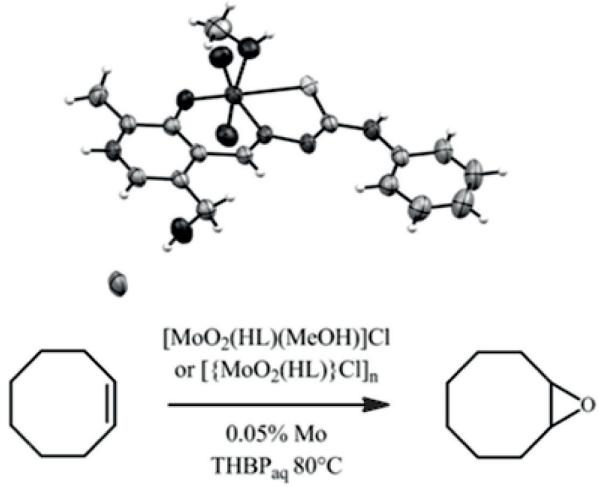
Slika 4 Reakcijska shema nastanka oksatiolijeva kationa.

Izolacija kompleksne soli molibdena(V), 3,5-di-tert-butil-1,2-oksatiolijevog akvatetraklorooksomolibdata(V) (Cindrić i dr., 1996), i strukturna karakterizacija predstavlja prvi primjer opisa strukture ove kationske vrste (slika 5).



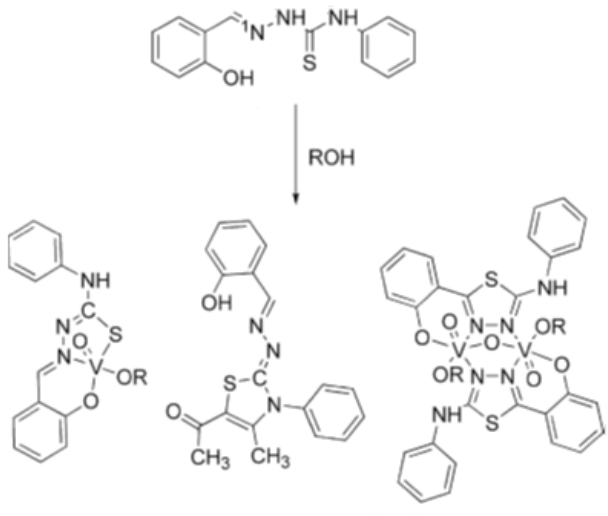
Slika 5 Molekulska struktura $[C_{11}H_{19}OS]^{+}[MoOCl_4(H_2O)]^{-}$.

Istraživanja katalitičkih svojstava kompleksnih spojeva molibdena(VI) s derivatima piridoksaltiosemikarbazona, kao ONS tridentatnim donorskim ligandima pokazala su da ovi kompleksi mogu biti pogodni pretkatalizatori u reakcijama epoksidacije u odsutnosti organskog otapala. Na slijedećoj slici dan je shematski prikaz jedne takve reakcije (slika 6).



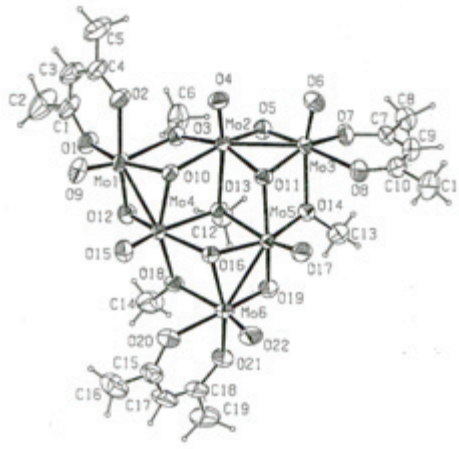
Slika 6 Epoksidacija uz kompleks molibdena(VI) kao pretkatalizator (Pisk i dr., 2011).

Dok su se kompleksi molibdena počeli strukturno istraživati pred više od četrdeset godina, kemijom vanadija i ispitivanjem njegovih spojeva započelo se 2004. godine. Poput molibdena, i za vanadij je karakteristično da kao Lewisova kiselina potiče reakcije ciklizacije organskih molekula kao što su npr. derivati tiosemikarbazona. Ovakvo ponašanje molibdena i vanadija posljedica je elektronskih konfiguracija njihovih atoma kao i lakoće prijenosa elektrona što rezultira velikim brojem različitih oksidacijskih stanja. Na slici 7 dan je shematski prikaz produkata reakcija vanadija(V) sa salicilaldehid 4-feniltiosemikarbazonom.



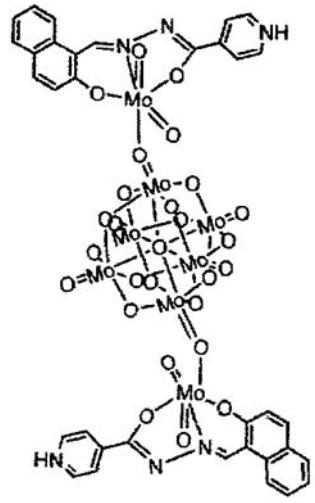
Slika 7 Mononuklearni i dinuklearni kompleksi vanadija(V) (Rubčić i dr., 2009).

U okviru istraživanja kemije spojeva molibdena i vanadija priređen je i strukturno identificiran velik broj polinuklearnih kompleksa molibdena te miješanih molibdovanadatnih kompleksa koordiniranih karboksilnim kiselinama, aminokiselinama i peptidima. Poznato je da molibden(VI) u vodenom mediju, a u ovisnosti o pH vrijednostima otopine, radi različite poliokso vrste. Postojanje poliokso vrsta kod molibdena(V) dosta je rijetko, pa je tako heksanuklearni kompleksni anion molibdena(V), $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_4(acac)_3]^-$, predstavljao prvu kompleksnu vrstu ovog tipa kojoj je određena kristalna struktura (slika 8).



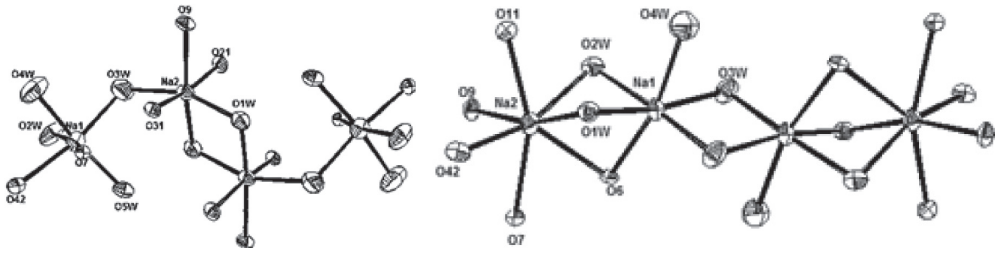
Slika 8 Molekulska struktura heksanuklearnog kompleksnog aniona molibdena (V) $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_4(acac)_3]^-$ (Cindrić i dr., 2000).

Ova heksanuklearna vrsta sastoji se od šest deformiranih oktaedara koji dijele zajedničke bridove i na taj način stvaraju veze metal-metal između tri para molibdenovih atoma. Heksanuklearne poliokso vrste najčešće susrećemo u kemiji molibdena(VI). Prvi primjer kompleksa (Vrdoljak i dr., 2010) u kojem je poliokso anion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ poslužio kao poveznica između dvaju mononuklearnih kompleksa molibdena(VI) koordiniranih tridentantnim hidrazonskim ligandima prikazan je na slici 9.



Slika 9 Molekulska struktura *bis(cis*-diokso(2-okso-1-naftaldehid izonikotinilhidrazonato *O,O′,N,N′*)molibden(VI)) heksamolibdata, $[\{MoO_2(HNIH)\}_2Mo_6O_{19}]$.

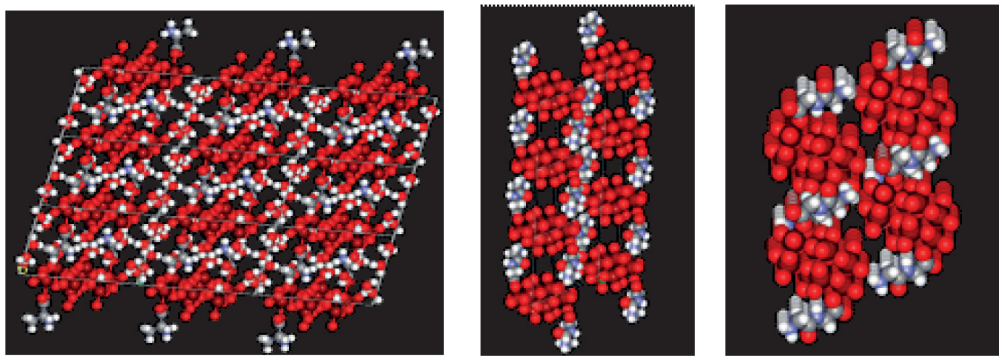
U nastavku istraživanja priređeni su i određena je struktura oktanuklearnim kompleksima molibdena(VI), $[Mo_8O_{26}L_2]^{2n-4}$, (n – naboj liganda), koordiniranim aminokiselinama metioninom (Kamenar i dr., 1990), alaninom i dipeptidom glicilglicinom (Cindrić i dr., 2006). Spojevi ovog tipa imaju jezgru γ-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ koja se sastoji od šest kondenziranih oktaedara sa 16 terminalnih položaja od kojih su dva terminalna položaja zauzeta ligandima L. Oktamolibdatni kompleks molibdena(VI) s metioninom, $[Hmorf]_4[Mo_8O_{24}(OH)_2(MetO)_2] \cdot 4H_2O$ (Hmorf - morfolinijev kation, MetO - metioninato anion), predstavljao je prvi kompleks kojem je određena kristalna struktura, a koji je sadržavao oktamolibdatnu jezgru na koju je bila vezana aminokiselina. Osim γ-oktamolibdatne jezgre, zajednička karakteristika ovih kompleksa je da su aminokiseline i dipeptid koordinirani na molibden kao monodentatni ligandi preko jednog kisikovog atoma karboksilatne skupine. S glicilglicinom izolirana su dva oktamolibdata s različitim sadržajem kristalne vode (12 i 15 molekula) i različitom koordinacijom molekula vode oko natrijevih kationa koji ulaze u sastav kompleksne vrste. Na slici 10 dan je prikaz koordinacije molekula vode oko Na^+ u a) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 12H_2O$ i b) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 15H_2O$.



a) b)

Slika 10 Koordinacija molekula vode oko Na^+ u: a) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 12H_2O$; b) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 15H_2O$.

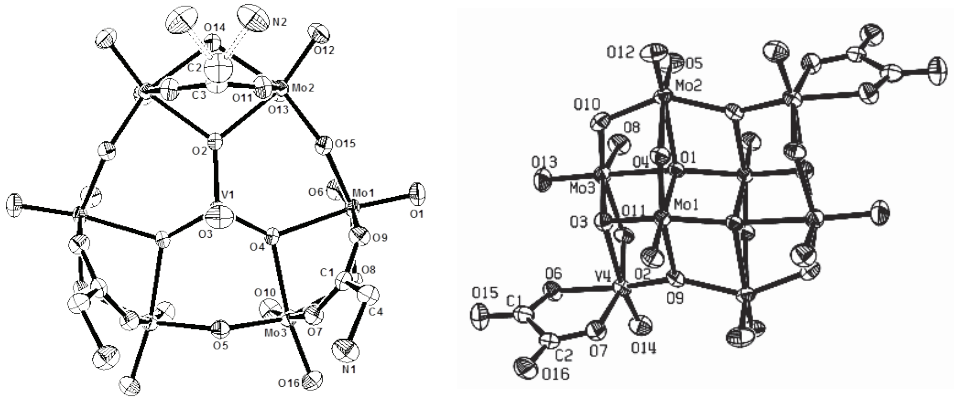
Važnost načina povezivanja strukturnih fragmenata došla je do izražaja kod istraživanja antitumorskih aktivnosti. Naime, ispitivanja su pokazala da se aktivnost smanjuje u nizu $Na_4[Mo_8O_{26}(ala)_2] \cdot 18H_2O > Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 15H_2O > Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 12H_2O$, a što se može pripisati strukturnim razlikama (slika 11).



a) b) c)

Slika 11 Pakiranje a) $Na_4[Mo_8O_{26}(ala)_2] \cdot 18H_2O$; b) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 15H_2O$; c) $Na_4[Mo_8O_{26}(glygly)_2] \cdot 12H_2O$.

Zbog sličnih vrijednosti ionskih radijusa molibdena(VI) i vanadija(V) supstitucija dvaju iona molibdena vanadijem u oktamolibdatima rezultirala je serijom molibdovanadata interesantnih struktura i svojstava. Tako su npr. priređeni molibdovanadatni kompleksi formule $K_2[HMO_6V^{IV}VO_{22}(NH_3CH_2COO)_3] \cdot 8H_2O$ (slika 12a, Cindrić i dr., 1999) u čijem sastavu je aminokiselina glicin, i molibdovanadat $K_6[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ (slika 12b, Cindrić i dr., 2002) u kojem je vanadij koordiniran oksalatom, a koji je nastao kao produkt katalitičke razgradnje askorbinske i/ili vinske kiseline.

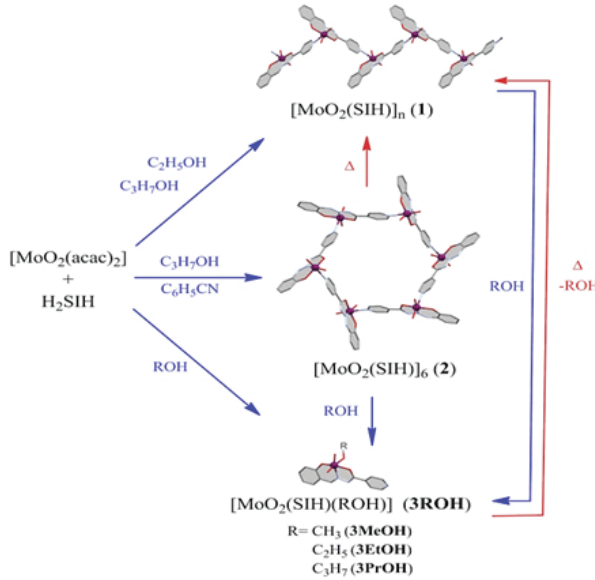


a b

Slika 12 a) $K_2[HMO_6V^{IV}VO_{22}(NH_3CH_2COO)_3] \cdot 8H_2O$; b) $K_6[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$.

U kompleksu $K_2[HMO_6V^{IV}VO_{22}(NH_3CH_2COO)_3] \cdot 8H_2O$ molibdovanadatni anion građen je od šest MoO_6 oktaedara zajedničkih bridova povezanih u obliku prstena u čijem središtu je VO_4 tetraedar i u kojem je oksidacijsko stanje vanadija +4 što upućuje da je tijekom reakcije došlo do oksido-redukcijske reakcije. Prisutnost V(IV) potvrđena je na

osnovi podataka iz EPR spektra. Oktaedri MoO_6 premošteni su glicinom preko njegove karboksilatne skupine. Za razliku od ovog kompleksa u kojem nalazimo tetraedar VO_4, kompleks $K_6[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ građen je od šest oktaedara MoO_6 i dva oktaedra VO_6 koji također dijele zajedničke bridove. Didentatni oksalatni anioni koordinirani su na ione vanadija(V). Najnovija istraživanja usmjerena su prema koordinacijskim polimerima i supramolekulskim strukturama (Vrdoljak i dr., 2011) s posebnim naglaskom na ispitivanja njihove stabilnosti tj. svojstava, ali i načina priprave kao i strukture. Shema 1, koja se nalazi u nastavku, ilustrira reverzibilnu transformaciju mononuklearnog kompleksa u koordinacijski polimer te mogućnost prevođenja supramolekulskog poligona u mononuklearni kompleks odnosno koordinacijski polimer.



Shema 1 (**1**) *cis*-diokso(2-oksobenzaldehid izonikotinilhidrazonato-*O,O′,N,N′*)molibden(VI), $[MoO_2(SIH)]_n$; (**2**) *heksakis-(cis*-diokso(2-oksobenzaldehid izonikotinilhidrazonato-*O,O′,N,N′*) molibden(VI)), $[MoO_2(SIH)]_6$; (**3**) (metanol)*cis*-diokso(2-oksobenzaldehid izonikotinilhidrazonato-*O,O′,N,N′*)molibden (VI), $[MoO_2(SIH)(ROH)]$.

U zaključku može se reći da su istraživanja dovela do izolacije i karakterizacije interesantnih mononuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva molibdena i vanadija. Neki od njih predstavljali su rijetke i strukturno neistražene kompleksne vrste dok su drugi potvrdili važnost i ulogu ovih metala u reakcijama koje su dovele do nastajanja novih organskih vrsta te vezu između građe tvari i njihove biološke aktivnosti. Najnovija istraživanja pokazala su da neki od istraživanih kompleksa molibdena mogu poslužiti kao vrlo dobri pretkatalizatori.

Na ovim istraživanjima koja je započeo akademik Boris Kamenar, osim autorice ovog teksta radili su i dali veliki doprinos u sintezi i identifikaciji velikog broja novih kompleksa, prof. Višnja Vrdoljak, dr. sc. Neven Strukan, dr. sc. Tanja Kajfež Novak, mr. sc. Maja Devčić te prof. Dubravka Matković Čalogović i doc. Biserka Prugovečki kao pridružene članice molibdensko-vanadijske grupe. Najmlađi članovi ove istraživačke grupe su doc. Mirta Rubčić, dr. sc. Krunoslav Užarević i prof. fizike i kemije Jana Pisk koji također nastavljaju ova istraživanja i od njih se tek očekuje značajniji doprinos. Ovu priliku koristim da se zahvalim svim ostalim bivšim i sadašnjim suradnicima koji su na bilo koji način sudjelovali u rješavanju naših znanstvenih problema te Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa bez čije financijske potpore ova istraživanja ne bi bilo moguće provesti.

Literaturni navodi:

Cindrić, M., Strukan, N., Kajfež, T. & Kamenar, B. (2002). *Struct. Chem*. **13**, 363-365.

Cindrić, M., Strukan, N., Kajfež, T., Giester, G. & Kamenar B. (2001). *Z. Anorg. Allg.Chem.* **627,** 2604-2608.

Cindrić, M. Matković-Čalogović, D. & Kamenar, B. (1996). *Inorg. Chim. Acta* **248**, 103-106.

Cindrić, M., Pavlović, G., Vrdoljak,V. & Kamenar, B. (2000). *Polyhedron* **19**, 1471-1478.

Cindrić M., Kajfež Novak, T., Kraljević, S., Kralj, M. & Kamenar, B. (2006). *Inorg. Chim. Acta* **359**, 1673-1680.

Cindrić, M., Strukan, N., Devčić, M. & Kamenar B., (1999). *Inorg. Chem. Commun*. **2**, 558-560.

Cindrić, M., Strukan, N., Vrdoljak, V., Devčić, M. & Kamenar B. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 705-710.

Kamenar, B., Penavić M. & Prout, C. K. (1973). *Cryst. Struct. Commun*. **2**, 41-44.

Vrdoljak, V., Milić, D., Cindrić, M., Matković-Čalogović, D. & Cinčić, D. (2007). *Polyhedron* **26**, 3363-3372.

Kamenar, B., Korpar-Čolig, B., Penavić, M. & Cindrić, M. (1990). *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1125-1130.

Pisk, J., Agustin, D., Vrdoljak, V. & Poli, R. (2011). *Advanced synthesis & catalysis*. **353**, 2910-2914.

Rubčić, M., Milić, D., Horvat, G., Đilović, I., Galić, N., Tomišić, V. & Cindrić, M. (2009). *Dalton Trans*. **44**, 9914-9923.

Vrdoljak, V., Prugovečki, B., Matković-Čalogović, D., Dreos, R., Siega, P. & Tavangacco, C. (2010). *Crystal growth & design.* **10**, 1373-1382.

Vrdoljak, V., Prugovečki, B., Matković-Čalogović, D., Pisk, J., D, R. & Siega, P. (2011). *Crystal growth & design.* **11**, 1244-1252.

KOMPLEKSI METALA S LIGANDIMA OD BIOLOŠKOG ZNAČAJA

Marijana Đaković, Boris-Marko Kukovec, Željka Soldin i Zora Popović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Uvod

Naša su istraživanja nastavak dugogodišnje uspješne znanstvene djelatnosti započete pod vodstvom akademika prof. dr. sc. D. Grdenića, potom kroz znanstveno-istraživački projekt *Spojevi posebnih svojstava-sinteza i struktura* u razdoblju 1990.-1995. u okviru kojeg je naš doprinos bio u sintezi i karakerizaciji različitih organoživinih spojeva tipa R_2Hg i RHgX (R = organska skupina; X = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, CH_3OCO^-, CF_3OCO^-) koji se antropogenim djelovanjem akumuliraju u prirodi ulazeći tako i u hranidbeni lanac, a zbog svoje lipofilne prirode lako prodiru u žive organizme i tako ih ugrožavaju.

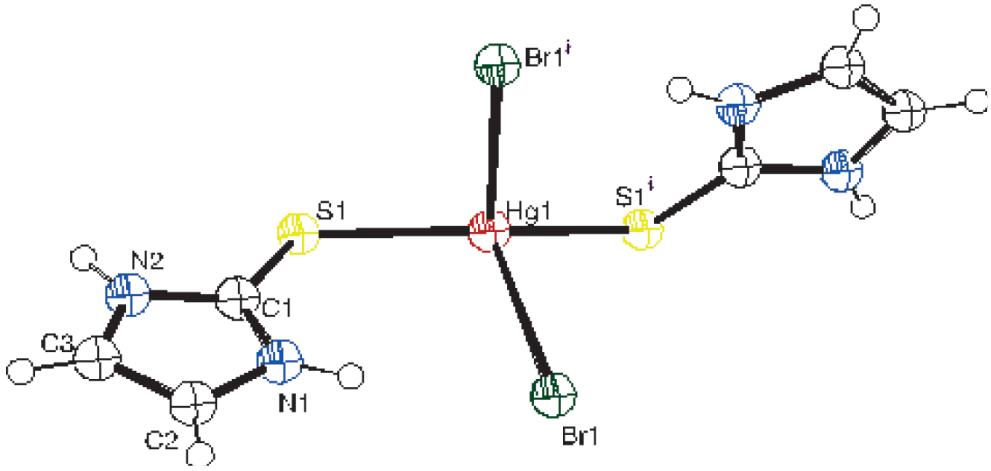
Biološki sustavi imaju čudesno razvijenu anorgansku kemiju. Poznavanje strukture molekula, prirode kemijske veze unutar molekula, jakost nekovalentnih interakcija omogućuje potpunije razumijevanje suodnosa strukture, svojstava, funkcije i biološke aktivnosti. Od posebnog je interesa poznavanje svojstava spojeva toksičnih metala kao što su živa i kadmij, koji se još uvijek ne mogu posve isključiti iz primjene u svakodnevnom životu, što je bila osnovna smjernica istraživanja na projektima: *Kemija žive u molekulskim sustavima od biološkog značaja* u razdoblju 1996.-2001. (119408), *Kemija metala 12. skupine u molekulskim sustavima od biološkog interesa* u razdoblju 2002.-2006. (0119633) i *Kemija metalnih kompleksa u reakcijama od biološkog značaja i novim materijalima* u razdoblju 2007.-2011. (119-1193079-1332). Što se prikupi više podataka u lancu prihvat - prijenos - akumulacija - pohrana anorganskih elemenata, posebice toksičnih, to će se oni moći efikasnije ukloniti ili supstituirati manje toksičnim.

Kompleksni spojevi žive(II) s heterocikličkim tionima i piridinkarboksilnim kiselinama

Toksičnost žive se očituje u njenim interakcijama s aminokiselinama, proteinima, enzimima i nukleinskim kiselinama. Živa najvećim dijelom inhibira enzime sa sulfhidrilnim skupinama zbog izrazitog afiniteta prema sumporovom atomu. Zbog toga, istraživanja na sustavima koji sadrže sumpor nude mogućnost pronalaženja supstancija koje bi se mogle uspješno rabiti kao antidoti u trovanju živom. U okviru naših istraživanja je pripravljeno i okarakterizirano preko 60 novih spojeva žive(II) s heterocikličkim tionima. Heterociklički tioni su spojevi koji se sastoje od egzocikličke tionske (tioketo) skupine i heterocikličke molekule koja sadrži dušik, kisik, sumpor ili različite kombinacije atoma navedenih elemenata. Istražena je kompeticija tiolatnog sumporovog atoma u odnosu na halogenidne i pseudohalogenidne atome te su ispitani čimbenici koji utječu na jakost veze živa-sumpor.

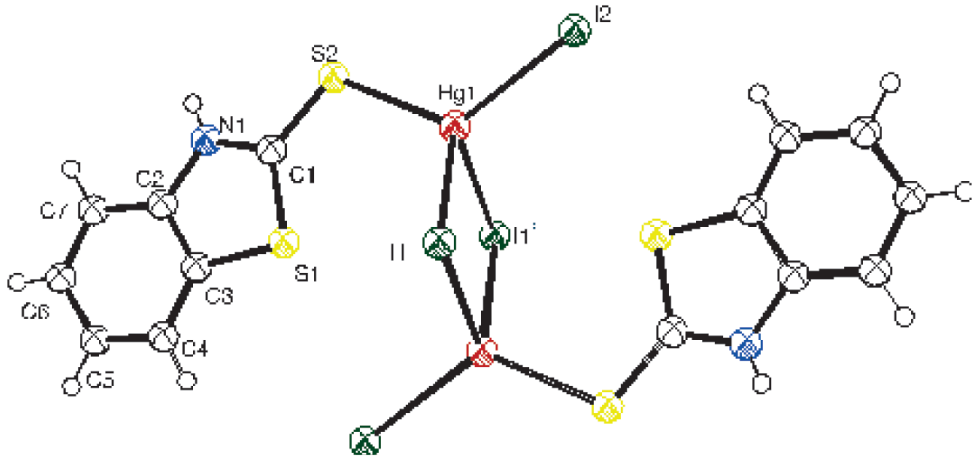
Istražene su reakcije živinih(II) halogenida (klorida, bromida i jodida), živinog(II) tiocianata i živinog(II) acetata sa sljedećim heterocikličkim tionima: 1,3-imidazol-2-tionom ($imtH_2$) i 1-metil-1,3-imidazol-2-tionom (meimtH) (Popović, i dr., 1999; Pavlović i dr., 2000), 3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tionom (H_4pymtH) (Popović i dr., 2000; Popović i dr., 2001; Matković-Čalogović, Popović i dr., 2001), 1,3-benzimidazol-2-tionom ($bzimtH_2$) (Popović, Soldin, Matković-Čalogović i dr., 2002), 1,3-benzotiazol-2-tionom (btztH) (Popović, Soldin, Pavlović i dr., 2002) i 1,3-tiazolidin-2-tionom (tzdtH) (Popović, Pavlović i dr., 2002). Iz reakcija sa živinim(II) halogenidima i živinim(II) tiocianatom nastaju adukti općih formula HgX_2L i HgX_2L_2, ($X = Cl^-$, Br^-, I^-, SCN^-; L = $imtH_2$, meimtH, H_4pymtH, $bzimtH_2$, btztH, tzdtH). Pripravljeni spojevi su u DMSO otopinama ispitani ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Ustanovljeno je da se ^1H i ^{13}C NMR spektri mogu upotrijebiti u svrhu određivanja stehiometrije spojeva koji postoje u otopinama. Naime, u kompleksima stehiometrije 1:1 opaženo je veće zasjenjenje tioketo-ugljikova atoma nego u kompleksima stehiometrije 1:2. Rentgenskom strukturnom analizom je za ove spojeve pronađeno nekoliko osnovnih strukturnih tipova. Struktura spojeva formule HgX_2L_2 je monomerna odnosno izgrađena od diskretnih molekula. Primjer ovakvog spoja je adukt živinog(II) bromida s $imtH_2$, $[HgBr_2(imtH_2)_2]$ (**1**) (slika 1) (Popović, i dr., 1999).

Za spojeve formule HgX_2L je utvrđeno da egzistiraju kao dimerne ili polimerne molekule s halogenim atomima u mostu. U $[HgI_2(btztH)]_2$ (**2**) (slika 2) živa ostvaruje tetraedarsku koordinaciju asocijacijom u binuklearni kompleks s premosnim jodovim atomima što je rjeđi slučaj u kompleksima koje stvara HgI_2. Mnogo je češća koordinacija [3+1] ili [3+2] što označava tri kovalentno vezana atoma na živin i jedan

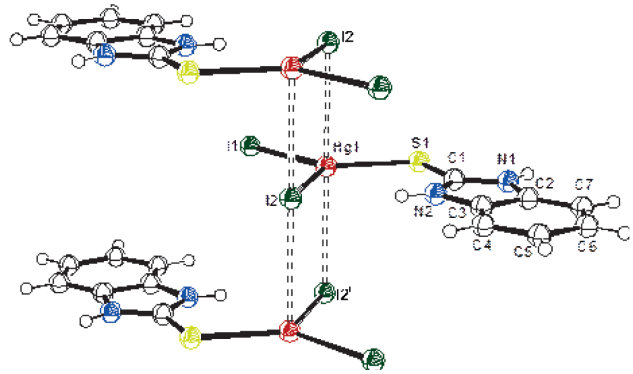


Slika 1 Molekulska struktura kompleksa $[HgBr_2(imtH_2)_2]$ (**1**), (*i*) 1–*x*, *y*, –*z*–1/2.

odnosno dva atoma na većoj udaljenosti od kovalentnih veza, a kraćoj od van der Waalsove. Kao primjer polimernog spoja možemo navesti kompleksni spoj HgI_2 s $bzimtH_2$, $[HgI_2(bzimtH_2)]_n$ (**3**) (slika 3). Koordinacija žive u ovom spoju je trigonsko-bipiramidalna [3+2], a do polimerizacije dolazi preko Hg···I kontakata.



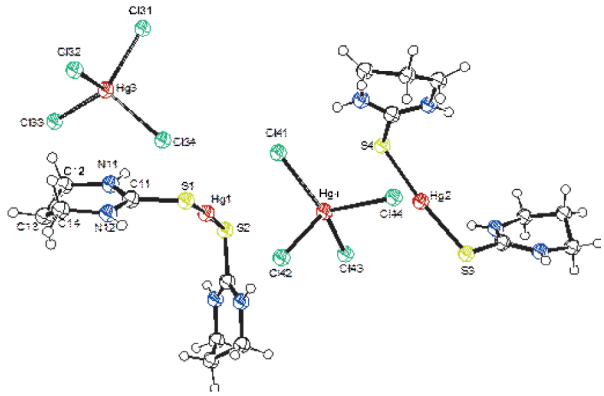
Slika 2 Molekulska struktura dimernog kompleksa $[HgI_2(bzimtH_2)]_n$ (**2**), (*i*) –*x*, –*y*, –*z*.



Slika 3 Struktura polimernog kompleksa $[HgI_2(bzimtH_2)]$ (**3**), (*i*) 1/2−*x*, *y*−1/2, 1−*z*, (*ii*) 1/2−*x*, *y*+1/2, 1−*z*.

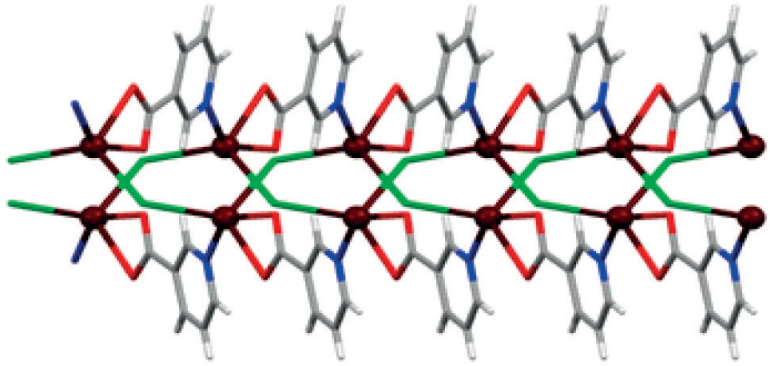
U strukturi spojeva $[HgX_2(H_4pymtH)]$ (X = Cl^-, Br^-) (Popović i dr., 2000) otkriven je jedinstveni i dotad nepoznati strukturni motiv. Kristalna struktura je izgrađena od dvije neovisne molekule kompleksnog kationa $[Hg(H_4pymtH)_2]^{2+}$ i tetrahalogenomerkuratnog aniona $[HgX_4]^{2-}$ (slika 4). Atomi žive iz kompleksnih kationa zbog interakcija s kompleksnim anionima pokazuju različite koordinacije tj. [2+4] i [2+3] u $HgCl_2(H_4pymtH)$ (**4**), odnosno [2+4] i [2+4] u $[HgBr_2(H_4pymtH)]$ (**5**).

Suprotno halogenidima i pseudohalogenidima živin(II) acetat gradi tipične tiolate, HgL_2 (L = $imtH^-$, $meimt^-$, $bzimt^-$, $btzt^-$, $tzdt^-$) u kojima su tiolatni ligandi vezani monodentatno preko egzo-sumporovog atoma. Deprotoniranjem btztH nastaje tiolatni spoj $[Hg(btzt)_2]$ u kojem živa ostvaruje svoju karakterističnu digonsku koordinaciju, ali u prisutnosti nekih dodatnih donora poput dušikova atoma rado je proširuje što je potvrđeno strukturnom analizom kompleksa $[Hg(btzt)_2(bipy)]$ (Popović, Soldin, Pavlović i dr., 2002).

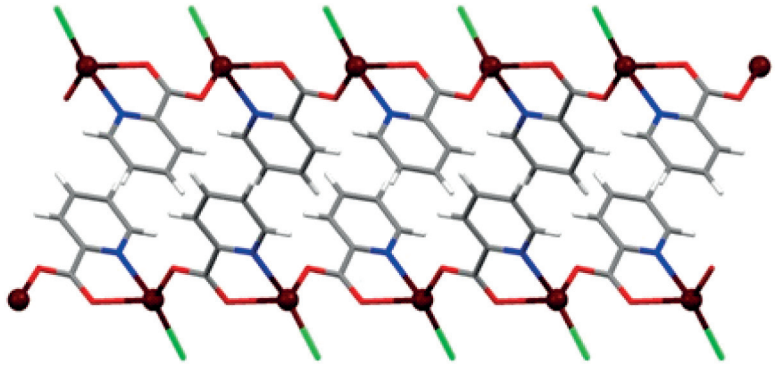


Slika 4 Struktura kompleksa $[HgCl_2(H_4pymtH)]$ (**4**), izgrađenog od kompleksnih kationa $[Hg(H_4pymtH)_2]^{2+}$ i tetrakloromerkuratnih aniona $[HgCl_4]^{2-}$.

Naša istraživanja smo proširili na piridinmono- i piridindikarboksilne kiseline u svrhu ispitivanja kompeticije halogenidnih liganada s *O*- i *N*-ligandima. Ustanovili smo da reakcijski produkti živinih(II) soli s piridinmonokarboksilnim i piridindikarboksilnim kiselinama ovise o molnom omjeru reaktanata, odabranim otapalima, pH-vrijednosti reakcijske smjese. Priređeni su karboksilati pikolinske (picH), nikotinske (nicH) i izonikotinske kiseline (izonicH). Pripravljeni su i spojevi općih formula: HgXL, HgX(L)(LH), HgX_2L(X = Cl^-, Br^-, I^-; L^- = pikolinat, nikotinat, izonikotinat; LH = neutralna molekula kiseline). $[HgBr(nic)]_n$ (**6**) (slika 5) je dvodimenzijski polimer u kojem živa pokazuje efektivnu [3+2] koordinaciju (Popović i dr., 2003) za razliku od $[HgCl(pic)]_n$ (**7**) (slika 6) (Matković-Čalogović, Pavlović i dr., 2001) u kojem su monomerne jedinice povezane u beskonačne lance.



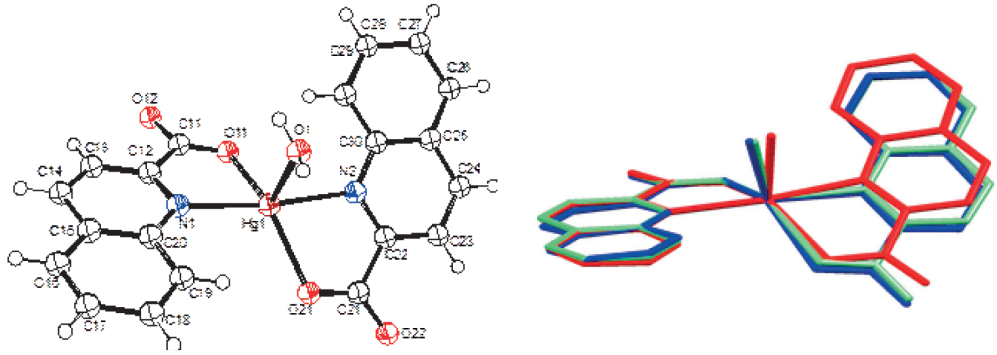
Slika 5 Dvodimenzijski polimer spoja $[HgBr(nic)]_n$ (**6**).



Slika 6 Polimerni lanci u strukturi spoja $[HgCl(pic)]_n$ (**7**).

I pikolinska i nikotinska kiselina djeluju kao tridentatni *N,O,O*-kelatni premosni ligandi, ali zbog različitog razmještaja karboksilne skupine u odnosu na dušikov atom iz piridinske jezgre ostvaruju različite polimerne strukture.

Rentgenskom strukturnom analizom spoja [HgI(pic)(picH)] (**8**) (Popović i dr., 2006) ustanovljena je supstitucija jodova atoma iz HgI_2 piridinkarboksilatnim ionom. Ovakva supstitucija je posve neočekivana s obzirom na izraziti afinitet živina atoma prema jodu. Od piridin dikarboksilnih kiselina istraženi su spojevi s piridin-2,6-dikarboksilnom (2,6-pydcH_2) kao [HgBr(2,6-pydcH)(H_2O)] (**9**) (Matković-Čalogović i dr., 2002), piridin-2,3-dikarboksilnom, piridin-2,4-dikarboksilnom, piridin-3,4-dikarboksilnom, piridin-2,5-dikarboksilnom te piridin-3,5-dikarboksilnom kiselinom u kojima je također ustanovljena kompeticija karboksilatnih monoaniona spomenutih kiselina s halogenim ligandima. Istražene su i reakcije $HgCl_2$ s 2-kinaldinskom kiselinom (quinH) (Soldin i dr., 2009). Iz reakcije u vodenoj otopini izoliran je spoj [Hg(quin)$_2$(OH_2)] (**10**). U asimetričnoj jedinici nalaze se 3 molekule spoja koje se strukturno samo neznatno razlikuju (slika 7). Koordinacija oko atoma žive je nepravilna trigonsko-bipiramidalna.



Slika 7 a) Struktura molekule kompleksa [Hg(quin)$_2$(OH_2)] (**10**), b) prikaz preklapanja triju simetrijski neovisnih molekula u asimetričnoj jedinici.

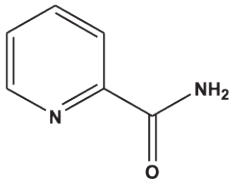
Kada je kao otapalo korišten etanol iz iste su rekcijske smjese izolirana tri različita spoja: [Hg(quin)$_2$(EtOH)]×H_2O (**11**), [HgCl(quin)(quinH)] (**12**) i [(quinH_2)($HgCl_3$)] 2quinH×H_2O (**13**). U strukturi spoja **13** pronađen je kompleksni kation (protonirana kinaldinska kiselina) i prateći merkuratni anion.

Nekovalentne interakcije u supramolekulskim sustavima

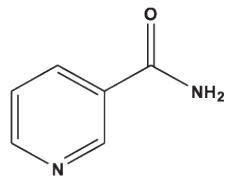
Međumolekulsko prepoznavanje te povezivanje molekula nekovalentnim interakcijama u supramolekulske strukture ključno je u razumijevanju kemije u biološkim sustavima kao i u brojnim područjima znanosti o materijalima, među ostalim i u farmaceutici. U tom kontekstu strukturna kemija amida pridobila je znatnu pažnju zbog svoje velike zastupljenosti u biološkim sustavima, te zbog 'samo-komplementarne' (*self-complementary*) prirode amidne skupine u supramolekulskom poveziva-

nju vodikovim vezama. Uloga amidne skupine u organskim sustavima do sada je dobro istražena. Ustanovljeno je da se amidne skupine prepoznaju te međusbno povezuju ostvarujući prstenaste [$R^2_2(8)$] ili, u manjem broju slučajeva, lančaste [C(4)] supramolekulske strukure. No, znatno je manje istražena uloga amidne skupine u prepoznavanju i povezivanju molekula kompleksnih spojeva u čvrstom stanju.

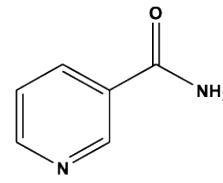
U našim dosadašnjim istraživanjima ograničili smo se na piridinkarboksamide (pikolinamid, nikotinamid i izonikotinamid; shema 1) te metale kasnog 3*d*-bloka i metale 12. skupine elemenata periodnog sustava.



pikolinamid (pia)



nikotinamid (nia)



izonikotinamid (isn)

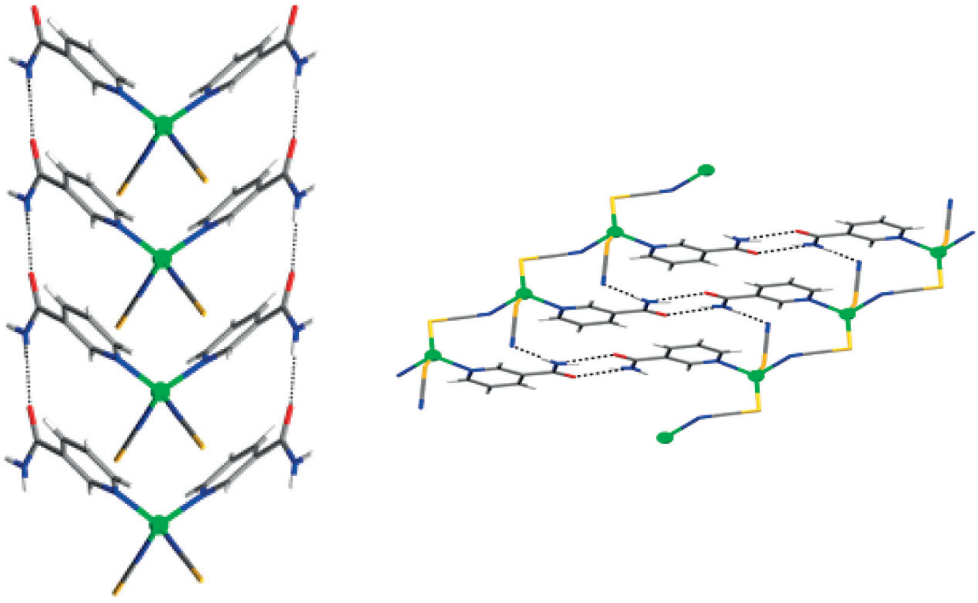
Shema 1 Piridinkarboksamidi.

Kod nikotinamida i izonikotinamida, zbog karboksamidne skupine u *m*- i *p*- položaju u odnosu na piridinski dušikov atom, izostaje mogućnost kelatiranja metalnih kationa, te posljedično, amidna skupina ostaje slobodna za sudjelovanje u ostvarivanju međumolekulskih interakcija. Iz skupine tiocianatnih kompleksnih spojeva s odabranim metalima strukturno su do sada okarakterizirani spojevi cinka i žive s nikotinamidom, $[Zn(NCS)_2(nia)_2]$ (**14**) i $[Hg(SCN)_2(nia)]_n$ (**15**) (Đaković i dr., 2008a) (slika 8), te bakra s izonikotinamidom, $[Cu(SCN)_2(isn)_2]_n$ (**16**) (Đaković i dr., 2010) (slika 9). Kod sva tri spoja amidna skupina ostvaruje uobičajene supramolekulske sintone neovisno radi li se o diskretnim (**14**) ili polimernim kompleksnim vrstama (**15**, **16**).

Kristalna struktura spoja **14** izgrađena je od diskretnih moleukula $[Zn(NCS)_2(nia)_2]$ u kojima su dvije molekule nikotinamida koordinirane na cinkov atom uobičajenim načinom vezanja preko dušikovog atoma piridinskog prstena. Tiocianatni anioni vezanjem preko dušikovog atoma upotpunjuju tetraedarsku koordinacijsku sferu cinkovog atoma. Supramolekulska struktura ostvaruje se povezivanjem diskretnih molekula lančastim amidnim motivima [C(4)] (slika 8a).

Kristalna struktura živinog spoja **15** izgrađena je od jednodimenzijskih polimernih vrsta $[Hg(SCN)_2(nia)]_n$ međusobno povezanih prstenastim $R^2_2(8)$ amidnim sintonima (slika 8b). Tetraedarsku koordinacijsku sferu živinog atoma grade dva sumpo-

rova atoma iz dva tiocianatna liganda, jednog premosnog te drugog terminalnog, i dva dušikova atoma, jedan iz piridinskog prstena nikotinamidnog liganda, te drugi iz premosnog tiocianatnatnog iona.

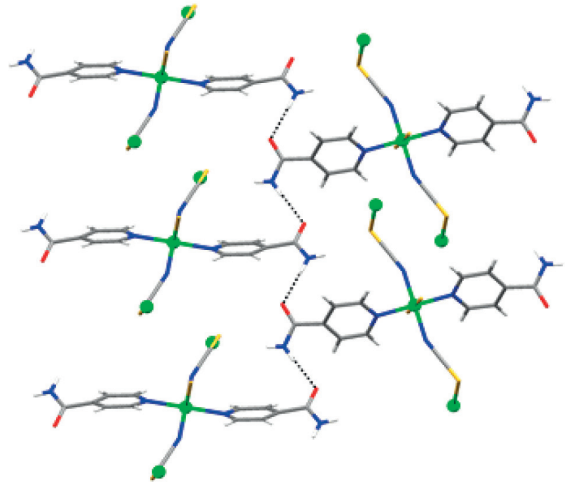


(a) (b)

Slika 8 Povezivenje (a) monomernih, $[Zn(NCS)_2(nia)_2]$ (**14**), i (b) polimernih, $[Hg(SCN)_2(nia)]_n$ (**15**), kompleksnih vrsta lančastim i prstenastim amidnim motivima u supramolekulske strukture.

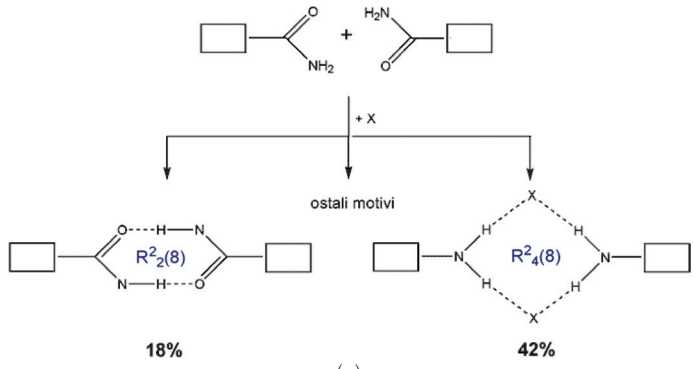
Bakrov spoj s izonikotinamidom $[Cu(SCN)_2(isn)_2]_n$ (**16**) dvodimenzijski je polimer u kojem su svaka dva bakrova atoma premoštena jednim tiocianatnim ligandom (μ-NCS-*N*,*S*) gradeći 16-člane $[Cu_4(SCN)_4]$ prstenove kao podstrukture. Oktaedarsku koordinacijsku sferu bakrovog atoma uz četiri tiocianatna, dva dušikova i dva sumporova, atoma nadopunjuju i dva piridinska dušikova atoma iz dva izonikotinamidna liganda. Susjedni dvodimenzijski polimeri međusobno su povezani lančastim [C(4)] amidnim motivima (slika 9).

Pikolinamid, posjedujući karboksamidnu skupinu u *o*-položaju u odnosu na piridinski dušikov atom, za razliku od nikotinamida i izonikotinamida ima mogućnost kelatiranja metalnih kationa, vezanjem preko piridinskog dušikovog i karboksamidnog kisikovog atoma. Na taj se način dostupnost amidne skupine u supramolekulskom povezivaju molekula kompleksa ograničava, te je od interesa istražiti utjecaj takve ograničenosti na ostvarivanje amidnih supramolekulskih motiva.

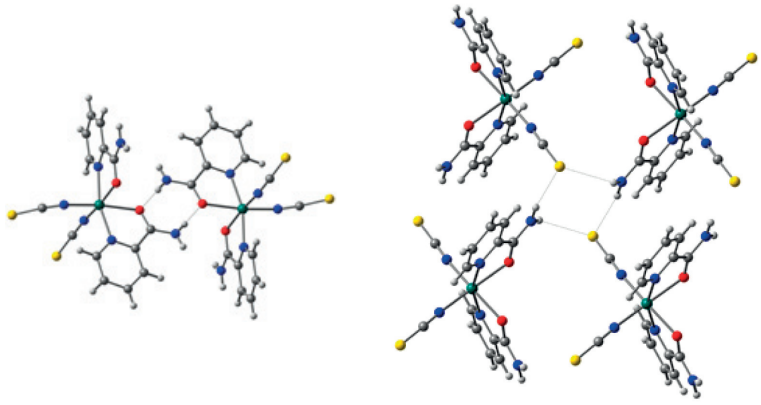


Slika 9 Povezivanje 2D slojeva bakrovog kompleksa, $[Cu(SCN)_2(isn)_2]_n$ (**16**), lančastim amidnim motivima [C(4)] u supramolekulsku strukturu.

Tiocianatni kompleksni spojevi s pikolinamidom do sada su najtemeljitije kristalografski opisani u našoj skupini. Istražili smo spojeve kobalta, $[Co(NCS)_2(pia)_2]$ (**17**), nikla, $[Ni(NCS)_2(pia)_2]$ (**18**), bakra, $[Cu(SCN)_2(pia)_2]$ (**19**), cinka, $[Zn(NCS)_2(pia)_2]$ (**20**), kadmija $[Cd(SCN)_2(pia)]_n$ (**21**) i žive $[Hg(SCN)_2(pia)]_2$ (**22**), i kod svih je ustanovljen uobičajen pia-*N*,*O* način koordiniranja pikolinamida (Đaković i dr., 2008b, 2011). No, samo kod spojeva cinka (**20**), kadmija (**21**) i žive (**22**) koordinacijske vrste povezuju se $R^2_2(8)$ sintonima u supramolekulske strukture. Iznimno, za cinkov spoj (**20**) pronađene su dvije polimorfne vrste (**20a**, $P2_1/c$, i **20b**, $C2/c$) koje istovremeno kristaliziraju iz reakcijske smjese. Molekule drugog cinkovog polimorfa (**20b**) povezane su drukčijim supramolekulskim sintonima, $R^2_4(8)$, koji su istovremeno pronađeni i kod ostalih tiocianatnih spojeva iz navedene skupine (**17**, **18** i **19**). Pretraživanjem kristalografske baze (*CSD database*) ustanovljeno je da je povezivanje molekula pikolinamidnih kompleksnih spojeva u tetramerne supramolekulske sintone $R^2_4(8)$ vrlo učestalo, te da je kod akva kompleksa, s kompleksnim kationom $[M(H_2O)_2(pia)_2]^{2+}$, većinom i neovisno o prisutnom anionu u kristalnoj strukturi (Đaković i dr., 2012). Računate vrijednosti energije vodikove veze dobivene DFT računima za cinkove polimorfe (**20a** i **20b**; Đaković i dr., 2011) objašnjavaju manju prisutnost amidnih dimera u odnosu na amidne tetramere u većem broju oktaedarskih pikolinamidnih kompleksnih spojeva [–7,50 kcal mol^{-1} / veza (tetramer, **20b**); –4,01 kcal mol^{-1} / veza (dimer, **20a**); Shema 2].



(a)



–4,01 kcal mol^{-1} / veza

–7,50 kcal mol^{-1} / veza

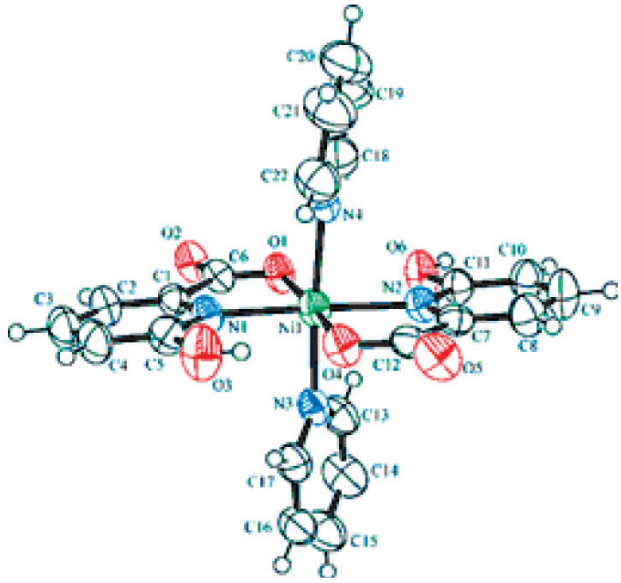
(b)

Shema 2 (a) Zastupljenost amidnih supramolekulskih motiva u kristalnim strukturama oktaedarskih pikolinamidnih kompleksnih spojeva. (b) Energije vodikovih veza dobivene DFT računima za cinkove polimorfe ([Zn(NCS)$_2$(pia)$_2$], **20a** i **20b**) objašnjavaju veću prisutnost amidinih tetramernih supramolekulskih motiva.

Polimorfija i pseudopolimorfija u kompleksima nikla(II) i kobalta(II) s derivatima pikolinske kiseline

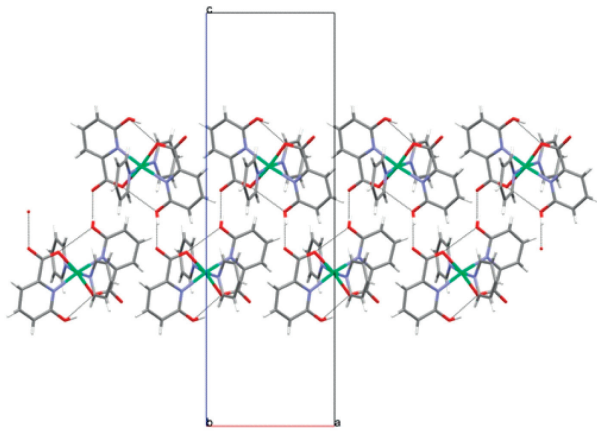
Polimorfija, mogućnost tvari da kristalizira u više različitih kristalnih oblika, od velikog je interesa poglavito u farmaceutskoj industriji, razvoju novih materijala, boja, pigmenata i dr. Naime, poznato je da fizička svojstva (talište, topljivost, gustoća, vodljivost) ovise o načinu povezivanju molekula u kristalnoj strukturi. Mogućnost definiranja uvjeta pri kojima nastaje određeni polimorfni oblik daje korisne informacije o njihovoj relativnoj stabilnosti. U tu svrhu priređeni su te strukturno okarakterizirani spojevi Co(II), Ni(II), Cu(II) s hidroksi, metil i bromo derivatima pikolinske kiseline.

Reakcijom $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sa 6-hidroksipikolinskom kiselinom (6-OHpicH) nastaje kompleks $[Ni(6\text{-}OHpic)_2(H_2O)_2]$ (**23**) (Kukovec, Vaz, Calhorda i dr., 2010). Otapanjem kompleksa **23** u piridinu uz dodatak acetona nastaje monoklinski polimorf ljubičastog kompleksa *trans*-$[Ni(6\text{-}OHpic)_2(py)_2]$ (**24b**). U istim uvjetima nastaje i piridinski solvat istog kompleksa $[Ni(6\text{-}OHpic)_2(py)_2] \cdot py$ (**25**). Kompleksi **24b** i **25** su primjer pseudopolimorfa, kao i sutaložnih polimorfa (nastaju istovremeno u istim uvjetima kristalizacije). No, kompleks **25** je i primjer iščezavajućeg polimorfa, jer njegova priprava nije ponovljiva. Rompski polimorf kompleksa *trans*-$[Ni(6\text{-}OHpic)_2(py)_2]$ (**24a**) nastaje polaganom difuzijom acetona u piridinsku otopinu kompleksa **23**. Niklov(II) ion je oktaedarski koordiniran u spojevima **24a, 24b** i **25**. 6-Hidroksipikolinatni ion je vezan *N,O*-bidentatno na niklov(II) ion, a molekule piridina su vezane u *trans* položaju (slika 10).



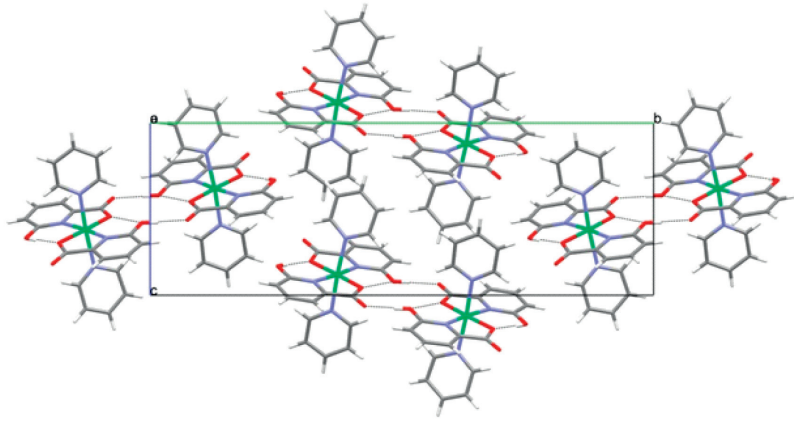
Slika 10 Molekulska struktura kompleksa $[Ni(6\text{-}OHpic)_2(py)_2]$ (**24a, 24b, 25**).

U kristalnoj strukturi rompskog polimorfa kompleksa **24a** molekule su povezane O–H···O vodikovom vezom u beskonačni cik-cak lanac u smjeru [100], pri čemu nastaje $C_1^1(8)$ graf-set motiv (slika 11).



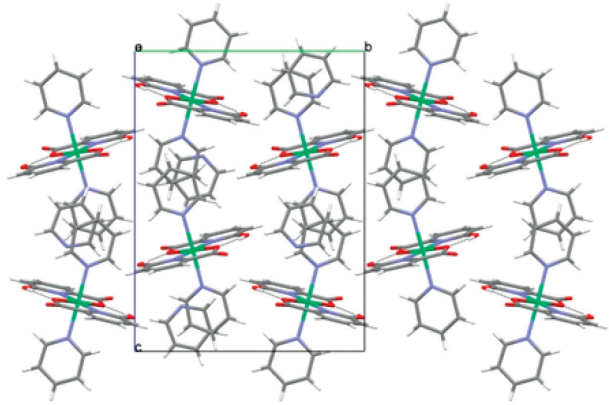
Slika 11 Projekcija kristalne strukture rompskog polimorfa kompleksa [Ni(6-OHpic)$_2$(py)$_2$] (**24a**) duž osi *b*.

U kristalnoj strukturi monoklinskog polimorfa kompleksa **24b**, po dvije molekule kompleksa su povezane O–H···O vodikovom vezom u centrosimetrične dimere, pri čemu nastaje $R_2^2(16)$ graf-set motiv (slika 12).



Slika 12 Projekcija kristalne strukture monoklinskog polimorfa kompleksa [Ni(6-OHpic)$_2$(py)$_2$] (**24b**) duž osi *a*.

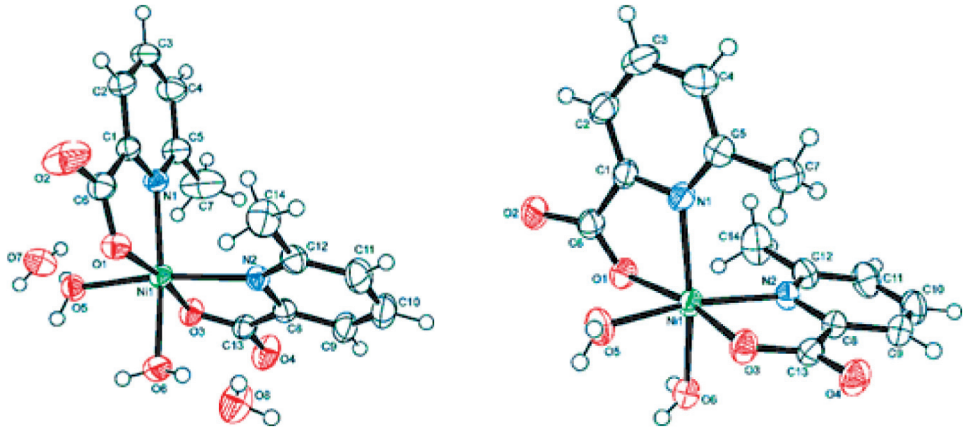
U kristalu molekule kompleksa **25** se povezuju preko O–H···O i C–H···O vodikovih veza. U strukturi su prisutne i π–π interakcije između piridinskih prstenova, dok su kristalne molekule piridina isto povezane s koordiniranim molekulama piridina pomoću π–π interakcija (slika 13) (Kukovec, Vaz, Calhorda i dr., 2010).



Slika 13 Projekcija kristalne strukture kompleksa [Ni(6-OHpic)$_2$(py)$_2$] · py (**25**) duž osi *a*.

6-Metilpikolinska kiselina (6-MepicH) s niklom(II) ne reagira u kiseloj vodenoj otopini već pH vrijednost treba biti barem 8 (uz dodatak amonijaka) (Kukovec, Vaz, Popović i dr., 2008). U tim uvjetima nastaje kompleks *cis*-[Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] · 2H$_2$O (**26**). Ako se kompleks **26** prekristalizira iz DMF-a dobije se kompleks *cis*-[Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**27**).

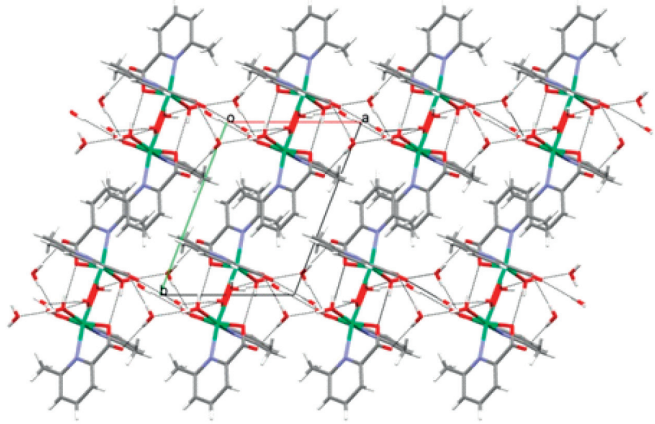
Kompleksi [Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] · 2H$_2$O (**26**) i [Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**27**) su pseudopolimorfi, jer sadrže različit broj kristalnih molekula vode. U kompleksima **26** i **27** niklov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva 6-metilpikolinatna iona i s dvije molekule vode u *cis* položaju (slika 14). 6-Metilpikolinatni ion je na niklov(II) ion vezan *N,O*-bidentatno.



(**26**) (**27**)

Slika 14 Molekulska struktura kompleksa [Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] · 2H$_2$O (**26**) i [Ni(6-Mepic)$_2$(H$_2$O)$_2$] (**27**).

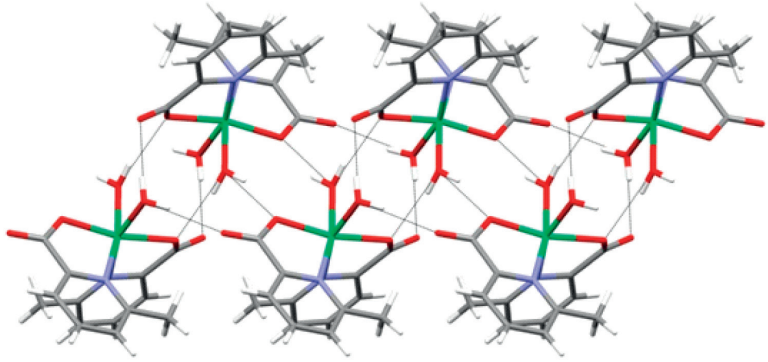
Po dvije molekule kompleksa su povezane u centrosimetrične dimere trima vodikovim vezama u kristalnoj strukturi kompleksa **26** (slika 15). Tako nastali dimeri se dalje povezuju O–H···O vodikovim vezama s molekulama vode u 2D mrežu u ravnini *ac*.



Slika 15 Projekcija kristalne strukture kompleksa $[Ni(6\text{-}Mepic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**26**) duž osi *c*.

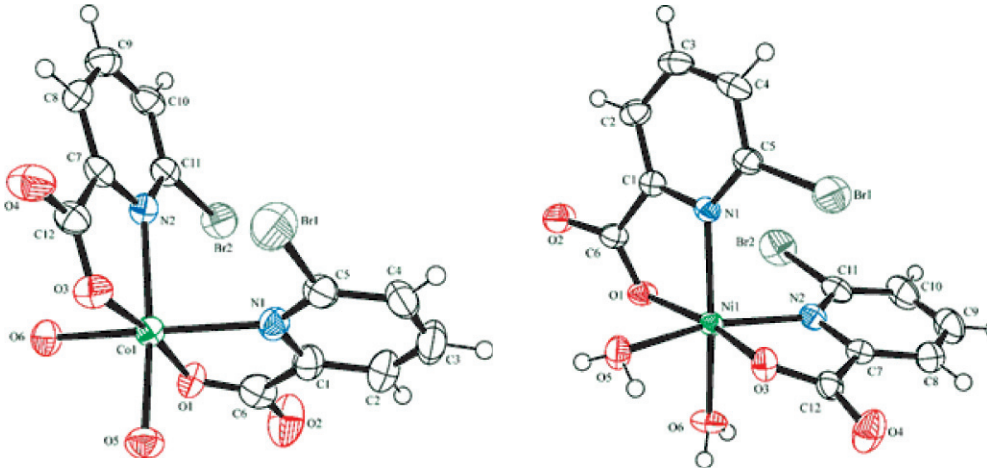
Po dvije molekule kompleksa se vežu u centrosimetrične dimere u kristalnoj strukturi kompleksa **27**. Takvi dimeri se povezuju u beskonačni lanac u smjeru [100]. Svaka molekula kompleksa je povezana sa četiri susjedne molekule pomoću osam O–H···O vodikovih veza (slika 16) (Kukovec, Vaz, Popović i dr., 2008).

Reakcijom kobaltova(II) acetata i 6-bromopikolinske kiseline (6-BrpicH) u vodenom mediju su pripravljeni polimorfi kompleksa $[Co(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (**28a, 28b**). Polimorf **28a** nastaje bez dodatka baze (pH=6), a polimorf **28b** uz dodatak amonijaka (pH=8) (Kukovec, Popović, 2009b).



Slika 16 Projekcija kristalne strukture kompleksa $[Ni(6\text{-}Mepic)_2(H_2O)_2]$ (**27**) duž osi *c*.

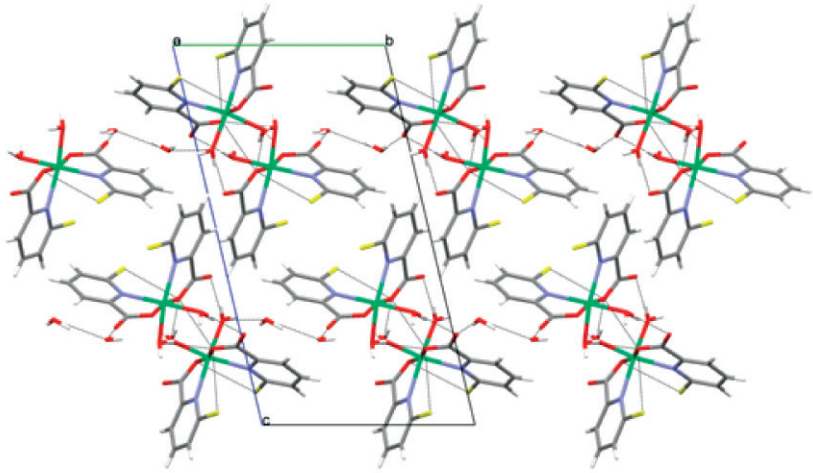
6-Bromopikolinska kiselina s niklom(II) reagira tek pri pH~8 (uz dodatak amonijaka) kad nastaje $[Ni(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (**29**) koji je kinetički favoriziran. Ako se kompleks **29** ostavi u svojoj matičnici nekoliko mjeseci, dolazi do rekristalizacije u novi pseudopolimorf $[Ni(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (**30**) koji je termodinamički stabilniji (Kukovec, Popović, 2009a). Kobaltov(II) ion u kompleksima **28a** i **28b** odnosno niklov(II) ion u spojevima **29** i **30** je oktaedarski koordiniran. 6-Bromopikolinatni ion je vezan *N,O*-bidentatno na metalni ion, a molekule vode su vezane u *cis* položaju u svim navedenim spojevima (slika 17).



(28a, 28b) **(29, 30)**

Slika 17 Molekulska struktura kompleksa $[Co(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2]$ **(28a, 28b)** i $[Ni(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2]$ (**29, 30**).

Molekule kompleksa u polimorfu **28a** se povezuju u dimere koji se dalje povezuju u beskonačne lance u smjeru [100]. Dva takva lanca su međusobno povezana vodikovim vezama preko kristalnih molekula vode. Takvi dvostruki lanci se udružuju u 3D supramolekulsku strukturu pomoću π–π interakcija između piridinskih prstenova. Međutim, za razliku od pakiranja polimorfa **28a**, takvi dvostruki lanci u polimorfu **28b** se povezuju i O–H···O vodikovim vezama, a ne samo π–π interakcijama (Kukovec, Popović, 2009b). Kompleks **29** je izostrukturan s polimorfom **28a**. Molekule kompleksa u spoju **30** se povezuju O–H···O vodikovim vezama u dimere koji se dalje povezuju u lance u smjeru [100]. Tako nastali lanci se povezuju preko kristalnih molekula vode u smjeru [010] pri čemu nastaje mreža u ravnini *ab* (slika 18) (Kukovec, Popović, 2009a).



Slika 18 Projekcija kristalne strukture kompleksa $[Ni(6\text{-}Brpic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (**30**) duž osi *a*.

Literaturni navodi

Đaković, M., Popović, Z., Giester, G. & Rajić-Linarić, M. (2008a). *Polyhedron* **27**, 465–470.

Đaković, M., Popović, Z., Giester, G. & Rajić-Linarić, M. (2008b). *Polyhedron* **27**, 210–222.

Đaković, M., Jagličić, Z., Kozlevčar, B. & Popović, Z. (2010). *Polyhedron* **29**, 1910–1917.

Đaković, M., Vila-Viçosa, D., Calhorda, M. J. & Popović, Z. (2011). *CrystEngComm* **13**, 5863–5871.

Đaković, M., Vinković, M., Roca, S., Popović, Z., Vicković, I., Vikić-Topić, D., Lukač, J., Đaković, N. & Kusić, Z. (2012). *J. Coord. Chem.* **65** 1017–1032.

Kukovec, B.-M., Popović, Z. (2009a). *J. Mol. Struct.* **930**, 121–125.

Kukovec, B.-M., Popović, Z. (2009b). *J. Mol. Struct.* **938**, 174–178.

Kukovec, B.-M., Vaz, P. D., Calhorda, M. J., Popović, Z. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 3685–3693.

Kukovec, B.-M., Vaz, P. D., Popović, Z., Calhorda, M. J., Furić, K., Pavlović, G., Rajić Linarić, M. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 3465–3473.

Matković-Čalogović, D., Pavlović, G., Popović, Z. & Soldin, Ž. (2001). 20th European Crystallographic Meeting, Kraków, Poland, Book of Abstracts, p. 116.

Matković-Čalogović, D., Popović, Z., Popović, J., Picek, I. & Soldin, Ž. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, m39-m40.

Matković-Čalogović, D., Popović, Z., Pavlović, G., Soldin, Ž. & Giester, G. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 409-411.

Pavlović, G., Popović, Z., Soldin, Ž. &. Matković-Čalogović, D. (2000). *Acta Cryst.* **C56,** 801-803.

Popović, Z., Matković-Čalogović, D., Pavlović, G., Soldin, Ž., Giester, G., Rajić, M. & Vikić-Topić, D. (2001). *Croat. Chem. Acta*, **74**, 359-380.

Popović, Z., Matković-Čalogović, D., Soldin, Ž., Pavlović, G., Davidović, N. & Vikić-Topić, D. (1999). *Inorg. Chim. Acta*, **294**, 35-46.

Popović, Z., Pavlović, G., Matković-Čalogović, D. & Soldin, Ž. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, m165-m167.

Popović, Z., Pavlović, G., Matković-Čalogović, D., Soldin, Ž., Rajić, M., Vikić-Topić, D. & Kovaček, D. (2000). *Inorg. Chim. Acta*, **306**, 142-152.

Popović, Z., Pavlović, G. & Soldin, Ž. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, m272-m274.

Popović, Z., Pavlović, G., Soldin, Ž., Popović, J**.,** Matković-Čalogović, D., & Rajić M. (2002). *Struct. Chem.* **13**, 415-424.

Popović, Z., Soldin, Ž., Matković-Čalogović, D., Pavlović, G., Rajić, M. & Giester, G. (2002). *Eur. J. Inorg. Chem.* 171-180.

Popović, Z., Soldin, Ž., Pavlović, G., Matković-Čalogović, D., Mrvoš-Sermek, D. & Rajić M. (2002). *Struct. Chem.* **13**, 425-436.

Soldin, Ž., Matković-Čalogović, D., Pavlović, G., Popović, J., Vinković, M., Vikić-Topić, D. & Popović Z. (2009). *Polyhedron*, **28,** 2735-2743.

NEKOVALENTNE INTERAKCIJE – SINTAKSA MOLEKULSKIH STRUKTURA

Branko Kaitner, Dominik Cinčić, Vladimir Stilinović i Marija Zbačnik

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Poznavanje nekovalentnih interakcija koje određuju načine pakiranja molekula u kristalima nuždan je preduvjet ciljanom dizajnu novih krutina. Uz jake i vrlo jake nabojem potpomognute vodikove veze koje često daju glavni doprinos energiji kristalnog pakiranja, druge interakcije, poput slabe vodikove veze ili dipolnih interakcija, mogu imati znatan utjecaj na slaganje i povezivanje molekulâ u kristalima, a time i na fizička svojstva kristalâ. Druge pak vrste međumolekulskih interakcija, poput halogenske veze, svojom snagom i usmjerenošću mogu parirati klasičnim vodikovim vezama i preuzeti ulogu glavnog doprinositelja energiji kristalne strukture.

1. Uvod

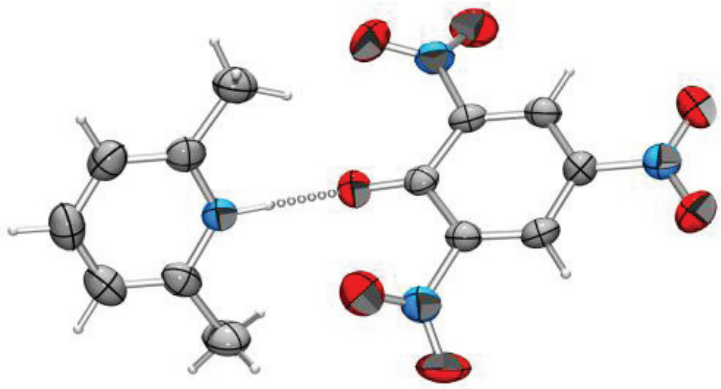
Cilj kristalnog inženjerstva jest ciljana sinteza novih materijala željenih fizičkih i kemijskih svojstava. Kako dotična svojstva proizlaze iz strukture materijala, temeljni se zadatak kristalnog inženjerstva svodi na proučavanje načinâ na koji se građevne jedinice (atomi, molekule, ioni) povezuju u kristale te pokušaj primjene tih spoznaja u tvorbi krutinâ unaprijed predvidljivih struktura (Desiraju, 1995).

Svaka stabilna kristalna struktura predstavlja minimum potencijalne energije. Ta je energija funkcija položaja svih atoma koji kristal sačinjavaju. Kako je makroskopski kristal sačinjen od mnoštva atoma, to je dotična energija funkcija velikog broja varijabli (za molekulski kristal volumena oko jednoga kubnog milimetra reda veličine 10^{20}). Stoga je izravno predviđanje kristalne strukture temeljem takove funkcije izvedbeno nemoguće – čak i kada bi točna funkcijska ovisnost potencijalne energije o svim atomskim položajima bila poznata, računske poteškoće vezane uza sustav s tolikim mnoštvom varijabli učinio bi svaki egzaktni račun minimuma funkcije ener-

gije praktički nemogućim. Stoga se problemu predviđanja kristalne strukture nužno pristupa uvođenjem određenih aproksimacija. Jedna skupina pristupâ pretpostavkom o savršenoj periodičnosti kristala drastično smanjuje broj varijabli te time omogućava računalni pristup predviđanju kristalne strukture. Drugi se pak pristupi temelje na dekompoziciji ukupne energije na doprinose pojedinih lokalnih interakcija. Kako se pojedinim interakcijama može pripisati veći doprinos nego li drugima, struktura se može aproksimirati kao rezultat uspostave upravo onih nekovalentnih interakcija među molekulama koje najviše doprinose ukupnoj energiji. Tako se nekovalentne interakcije mogu shvatiti kao „supramolekulsko ljepilo" koje molekule u kristalu drži na okupu, a njihovo poznavanje otkriva pravila slaganja molekula u kristale – upravo kako sintaksa daje pravila slaganja riječî u rečenice!

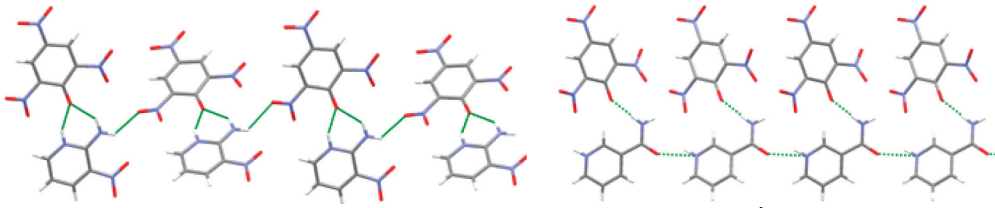
2. Nabojem potpomognuta vodikova veza

Vodikove su veze zbog svoje jakosti i usmjerenosti vjerojatno najčešće rabljene „supramolekulske spone" u kristalnom inženjerstvu. Posebno su međutim jake vodikove veze između nabijenih vrsta – nabojem potpomognute vodikove veze (*charge assisted hydrogen bonds*, *CAHB*; Gilli i Gilli, 2009). Tipični sustavi u kojima se javljaju takove vodikove veze soli su organskih kiselina i baza u kojima su prisutni protonirani kationi i anioni koji imaju negativno nabijena vezna mjesta koja mogu poslužiti kao izvrstni akceptori vodika (Cinčić i Kaitner, 2008a,b). Tako je u strukturama pikratâ piridina i njegovih derivata (Stilinović i Kaitner, 2011) u nedostatku dodatnih donora vodikove veze na piridinskom prstenu dominantna vodikova veza N^+—H···O^- koja spaja piridinijev kation i pikratni anion, a kristalna se struktura sastoji od diskretnih ionskih parova (slika 1).



Slika 1 Ionski par u strukturi 2,6-dimetilpiridinijeva pikrata.

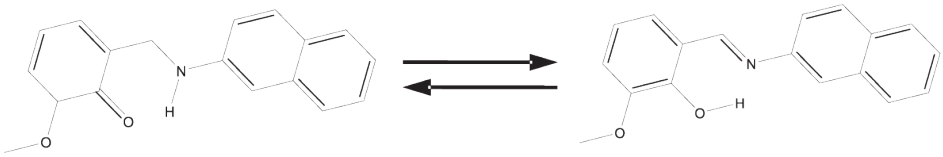
Prisutnost dodatnih donora vodika na piridinskomu prstenu može imati dvojak učinak; može dovesti do spajanja goreopisanih ionskih parova u lance (slika 2 a) ili pak može dovesti do razaranja ionskih parova i nastanka novih motiva u kojima se gubi nabojem potpomognuta vodikova veza oblika $N^+—H\cdots O^-$ u korist uspostave dviju nabojem potpomognutih vodikovih veza, jedne oblika $N^+—H\cdots X$ i druge $Y—H\cdots O^-$ (X,Y = O, N; slika 2 b), neovisno o tomu dolazi li pri tome do umetanja dodatne (neutralne) molekule u strukturu, ili pak izravnog povezivanja jednako nabijenih iona.



Slika 2 Lanci molekula u kristalnoj strukturi a) 2-amino-3-nitropiridinijeva pikrata i b) 3-karbamoilpiridinijeva pikrata.

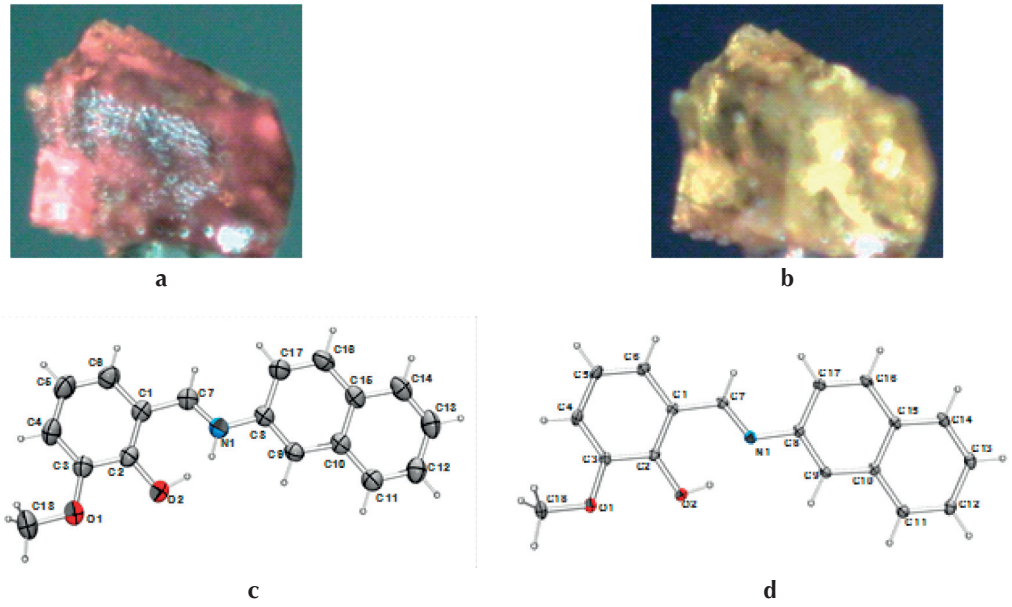
Prijenos elektrona između dva atoma (bilo između dvije molekule, bilo unutar samo jedne) nuždno dovodi do preraspodjele naboja u molekulama u kojima je do prijenosa protona došlo. Time se mijenja i apsorpcija elektromagnetskog zračenja molekule, što u obojenih tvari (tj. onih koje imaju apsorpcijske vrpce u vidljivom području elektromagnetskoga spektra) može dovesti do promjene boje.

U molekulama Schiffovih baza izvedenih iz *o*-hidroksialdehidâ i -ketonâ može doći do prijenosa elektrona duž unutarmolekulske vodikove veze, pri čemu se mijenja tautomerni oblik molekule:



Kako je u dva tautomera različita distribucija naboja, oni su često različito obojeni. U kristalima pojedinih Schiffovih baza na sobnoj temperaturi mogu biti prisutna oba oblika budući da je proton u strukturnom neredu raspodijeljen na dva položaja. Snižavanjem temperature jedan od tautomerâ nestaje, čime dolazi do promjene boje kristala, tj. dotični spojevi pokazuju pojavu termokromizma. Tako *N*-(2-naftil)-2-hidroksi-3-metoksibenzili-denamin (Zbačnik i Kaitner, 2011) pri sobnoj temperaturi postoji kao smjesa ketoaminskog i enoliminskog oblika i kristalizira u obliku crvenih

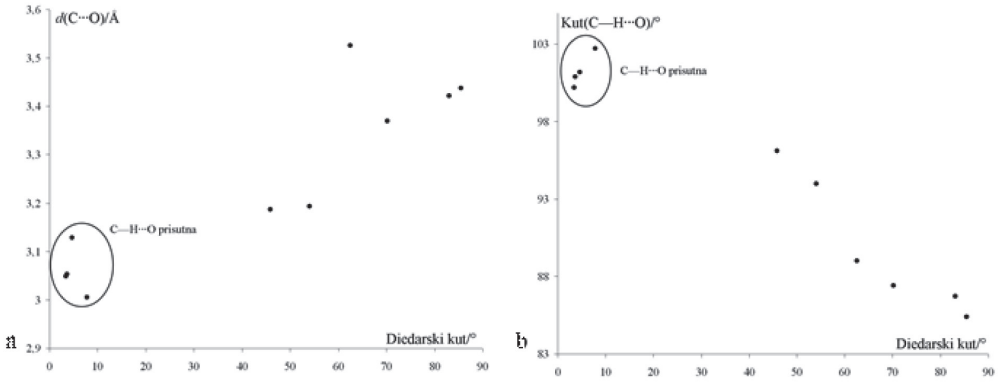
kristala, dok se hlađenjem na 110 K gubi ketoaminski oblik i kristal poprima žutu boju (slika 3).



Slika 3 Termokromizam *N*-(2-naftil)-2-hidroksi-3-metoksibenzili-denamina. a) Kristal spoja snimljen pri sobnoj temperaturi; b) isti kristal snimljen pri 110 K; c) molekulska struktura spoja pri sobnoj temperaturi – vodik u strukturnom neredu; d) molekulska struktura spoja pri 110 K.

3. Slaba vodikova veza

Dok jaka vodikova veza, ukoliko je prisutna, obično određuje temeljnu topologiju povezivanja molekula u kristalima, geometrija toga slaganja često će biti modificirana drugim interakcijama poput slabe vodikove veze. U goreopisanome tako primjeru strukturâ piridinijevih pikrata ionski su parovi povezani jakom vodikovom vezom, ali diedarski kut između ravnina piridinskog prstena i pikratnog aniona određen je upravo prisućem (ili odsućem) slabe vodikove veze tipa C—H···O između piridinskih *ortho*-ugljikovih atoma i pikratnih nitro skupina. Ukoliko je takova vodikova veza prisutna, što se može odrediti temeljem odgovarajućih udaljenosti C···O i kutova C—H···O, dva su prstena približno koplanarna (diedarski kut blizak 0°). Ukoliko pak dotične vodikove veze nema, diedarski kut je >60° (slika 4). Nepostojanje intermedijarnih kutova navodi na zaključak da je uzrok koplanarnosti zaista opisana slaba vodikova veza koja u slučajevima kada je uspostavljena nadjačava steričko odbijanje atomâ u *ortho*-položajima kationa i aniona.



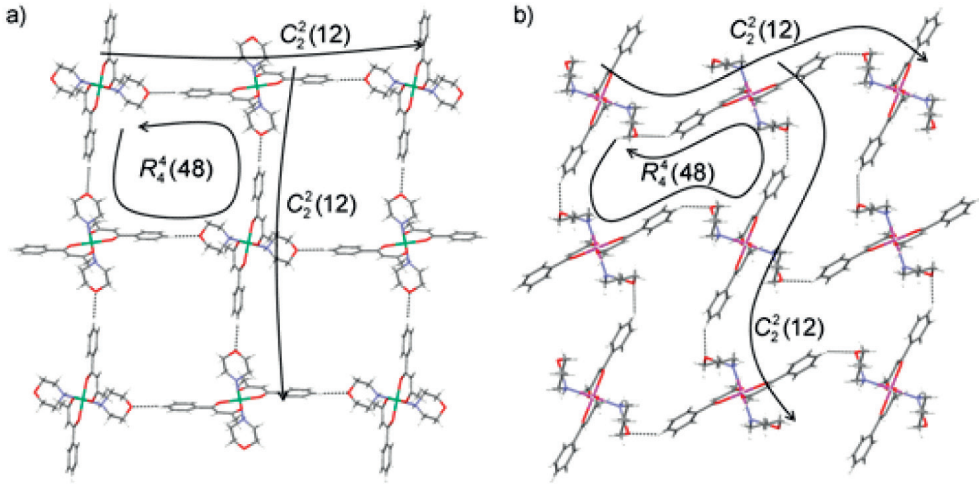
Slika 4 Ovisnost diedarskog kuta između kationa i aniona u piridinijevim pikratima o a) udaljenosti između piridinskih *ortho*-ugljikovih atoma i pikratnih kisikovih atoma iz nitro skupina te b) odgovarajućim kutovima C—H···O.

Ukoliko je jaka vodikova veza odsutna, struktura može biti posve određena slabim vodikovim vezama. Tako se u strukturama morfolinskih adukata benzoilacetonatâ dvovalentnih metala prve prijelazne skupine mogu uočiti približno kvadratične mreže nastale povezivanjem morfolinskih kisikovih atoma i benzoilnih ugljikovih atoma vodikovim vezama C—H···O (Cvrtila i ostali, 2012). Fleksibilnost i čvrstoću takovih mreža ilustrira činjenica da u morfolinskom solvatu bis(benzoilacetonato) bis(morfolin)-mangana(II) u šupljine dotičnih mreža ulaze molekule morfolina, dovodeći time do znatne deformacije geometrije mreže, no ne mijenjajući topologiju povezivanja (slika 5).

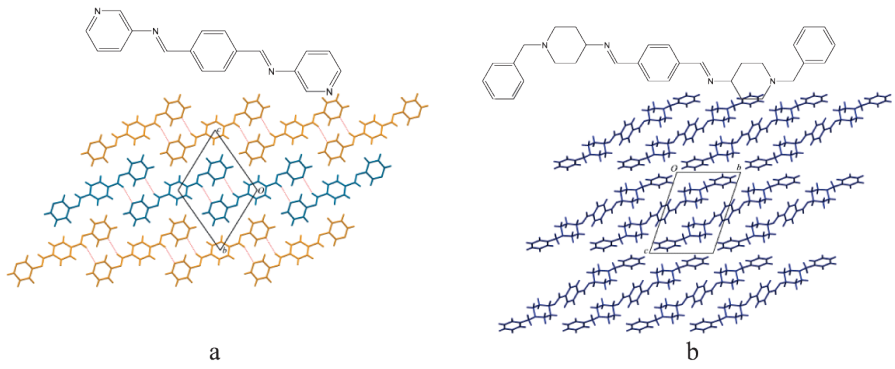
U pojedinim slučajevima slaba vodikova veza može imati i mjerljiv utjecaj na fizička svojstva tvarî. Tako se za dvije srodne Schiffove baze, od kojih jedna može tvoriti vodikove veze C—H···N, dok je kod druge molekule to sterički zapriječeno, pokazalo da prva ima više kako talište tako i entalpiju taljenja, iako su obje strukture vrlo slične (slika 6), a potonja molekula znatno veće molne mase (Stilinović i ostali, 2008).

4. Interakcija molekulskih dipolâ

U slučajevima molekula koje imaju velike dipolne momente, interakcija molekulskih dipola može imati velik utjecaj na kristalnu strukturu. Poteškoća s istraživanjem takovih sustava leži u činjenici da su skupine koje najviše doprinose molekulskom dipolnom momentu također i dobri donori ili akceptori vodikove veze, te je stoga teško proučavati sâm utjecaj molekulskih dipolâ na kristalno pakiranje.



Slika 5 Povezivanje molekula morfolinskih adukata benzoilacetonata dvovalentnih metala vezama C—H···O a) u čistim spojevima i b) u morfolinskom solvatu.

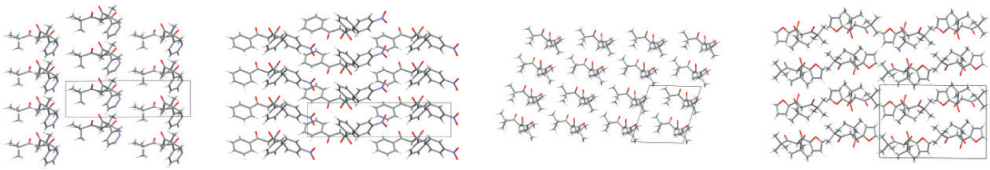


Slika 6 a) 1,4-bis((piridin-3-ilimino)metil)benzen i njegova kristalna struktura s naznačenim međumolekulskim vodikovim vezama C—H···N; b) 1,4-bis-((1-benzilpiperidin-4-ilimino)metil) benzen i njegova kristalna struktura.

Izvrstnim modelnim spojevima za proučavanje dipolnih interakcija u kristalima organskih molekula pokazali su se triacilmetani, 1,3,3′-triketoni s tri karbonilne skupine vezane na istomu metilenskom ugljiku. Oni u pravilu kristaliziraju kao triketonski tautomeri pri čemu je konformacija triketonske skupine (približne) sime-

trije C3 što osigurava maksimalan dipolni moment molekule (Kaitner i Stilinović, 2007; Stilinović i Kaitner, 2008). Karbonilne skupine koje su odgovorne za molekulski dipolni moment nalaze se u nutrini molekule te je tako onemogućeno (ili barem otežano) njihovo sudjelovanje u interakcijama poput vodikove veze. Uvođenje funkcionalnih skupina ne narušava geometriju triketonske skupine što omogućava neovistno promatranje dipolnih i ostalih interakcija.

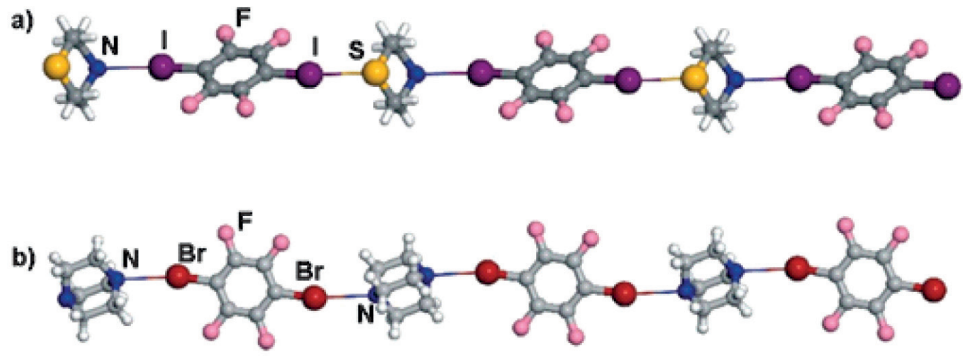
Molekule triacilmetanâ pakiraju se u lance u kojima su molekulski dipoli (približno) kolinearni. Ti se lanci dalje pakiraju bilo u polarne bilo u nepolarne trodimenzijske strukture u četiri osnovna tipa slagalina, ovisno o tomu jesu li dipoli duž lanca posve ili samo približno kolinearni, te jesu li dipoli u susjednim lancima postavljeni paralelno ili antiparalelno prema njima (slika 7). Udio polarnih struktura bitno je viši nego što je prosjek za molekulske kristale. Prisutnost donorâ i akceptorâ pogodnih za uspostavu vodikovih veza C—H···O ili C—H···N često dovodi do nastanka centrosimetričnih dimera. Suprotno rezultatima pojedinih ranijih istraživanja, nije zamijećena nikakova veza između dipolnog momenta i centrosimetričnosti strukture. Također nije zamijećena nikakova korelacija između iznosa molekulskog dipolnog momenta i potencijalne energije pakiranja, što ukazuje na to da energija dipolne interakcije ne predstavlja većinski udio energije rešetke (Stilinović, 2010).



Slika 7 Četiri tipa slaganja molekulskih dipola u kristalnim strukturama triacilmetanâ: a) kolinearno paralelno, b) kolinearno antiparalelno, c) nekolinearno paralelno, d) nekolinearno antiparalelno.

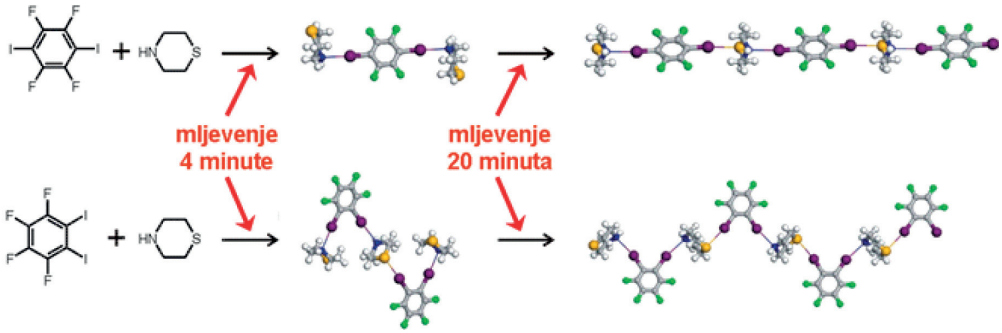
5. Halogenska veza

U posljednjih dvadesetak godina supramolekulske kemije zamjetno raste interes za nove nekovalentne interakcije, među kojima se ističu halogenske veze koje su po svojoj jakosti i geometriji usporedive s vodikovim vezama (Metrangolo i Resnati, 2001; Metrangolo i ostali, 2005; Cinčić i ostali, 2011). Tipična halogenska veza sastoji se od halogenog atoma (I ili Br) vezanog najčešće na aromatski sustav i skupine bogate elektronima (slika 8) (Metrangolo i ostali, 2006). U usporedbi s vodikovom vezom koja uglavnom raspolaže skromnim brojem akceptora (najčešće O ili N) broj akceptorskih skupina koje su na raspolaganju halogenskim vezama nešto je veći, a uz O i N najčešće se još pojavljuju S i Se (Messina i ostali, 2001).



Slika 8 Halogenska veza u strukturama a) kokristala tiomorfolina i 1,4-dijodtetrafluorbenzena i b) 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana i 1,4-dibromtetrafluorbenzena (Cinčić i ostali, 2008a).

Potencijal halogenskih veza u kristalnom inženjerstvu dobro opisuje primjer priprave višekomponentnih sustava koji su sačinjeni od 1,4-dijodtetrafluorbenzena i 1,4-dibromtetrafluorbenzena kao donora halogenske veze te tiomorfolina, tioksana, piperazina i morfolina kao akceptora halogenske veze (Cinčić i ostali, 2008a). Na primjeru tih spojeva pokazane su identične strukturne karakteristike za tri različita akceptora halogenske veze: O, S i NH skupina. U kombinaciji s dva strukturno ekvivalentna donora halogenske veze, I i Br, pripravljeno je sedam izostrukturnih molekulskih krutina. Kako se jakost halogenske interakcije u tim krutinama gotovo izravno odražava na njihova fizička i termička svojstva takvi su se sustavi pokazali iznimno pogodnima za usporedbu relativne jakosti halogenske veze s obzirom na vrstu donora i akceptora. Pokazalo se da su halogenske veze koje uključuju atom joda bitno jače od ekvivalentnih interakcija s atomom broma. Također, s obzirom na vrstu akceptora opažen je porast jakosti halogenske veze od S, O prema NH skupini. Relativna jakost halogenske veze s obzirom na vrstu akceptora (N i S) izučavana je i na primjeru višekomponentnih sustava koji su sačinjeni od 1,2-dijodtetrafluorbenzena i 1,4-dijodtetrafluorbenzena kao donora i tiomorfolina kao akceptora halogenske veze (Cinčić i ostali, 2008b). Pri tom je opisan mehanizam mehanokemijske sinteze višekomponentne molekulske krutine i prikazana je kompeticija između dvije supramolekulske interakcije u čvrstom stanju (slika 9). Kompeticija između slabije S···I halogenske veze i jače N···I halogenske veze rezultat je kinetički kontroliranog nastajanja reakcijskog međuprodukta. U obje mehanokemijske reakcije (1,2-dijodtetrafluorbenzen + tiomorfolin i 1,4-dijodtetrafluorbenzen + tiomorfolin) međuprodukti su molekulski kristali sačinjeni od diskretnih jedinki u kojima su molekule povezane jačim N···I halogenskim vezama. Slabije S···I halogenske veze nastaju daljnjom reakcijom u čvrstom stanju što rezultira povezivanjem diskretnih jedinki u beskonačne lance (slika 9).



Slika 9 Stupnjeviti mehanizam nastajanja lanaca molekula povezanih halogenskim vezama koje se sačinjavaju od jakih N···I i slabih S···I veza.

6. Literatura

Cinčić, D. i Kaitner, B. (2008). *Acta Cryst.* C**64**, o226–o229.

Cinčić, D. i Kaitner, B. (2008). *Acta Cryst.* C**64**, o561–o565.

Cinčić, D., Friščić, T. i Jones, W. (2008). *Chem. Eur. J.* **14**, 747–753.

Cinčić, D., Friščić, T. i Jones, W. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7524–7525.

Cinčić, D., Friščić, T. i Jones, W. (2011). *CrystEngComm* **13**, 3224 –3231.

Cvrtila, I., Stilinović, V. i Kaitner, B. (2012). *Struct. Chem.* **23**, 587–594.

Desiraju, G. R. (1995). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **34**, 2311–2327.

Gilli, G. i Gilli P. (2009). *The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*; Oxford University Press: Oxford.

Kaitner, B. i Stilinović V. (2007) *Acta Cryst.* C**63**, o353–o354.

Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T. i Resnati, G. (2005). *Acc. Chem. Res.* **38**, 386 – 395.

Metrangolo, P. i Resnati, G. (2001). *Chem. Eur. J.* **7**, 2511 –2519.

Metrangolo, P., Pilati T. i Resnati, G. (2006). *CrystEngComm* **8**, 946 –947.

Messina, M. T., Metrangolo, P., Panzeri, W., Pilati, T. i Resnati, G. (2011). *Tetrahedron* **57**, 8543 –8550.

Stilinović, V. i Kaitner, B. (2008). *Acta Cryst.* C**64**, o450–o452.

Stilinović, V. (2010). *Utjecaj međudjelovanja molekulskih dipolnih momenata na kristalne strukture triacilmetanâ, Doktorska disertacija*, Zagreb.

Stilinović, V. i Kaitner, B. (2011). *Cryst. Growth. Des.* **11**, 4110–4119.

Stilinović, V. Cinčić, D. i Kaitner, B. (2008). *Acta Chim. Slov.* **55**, 874–976.

Zbačnik, M. i Kaitner, B. (2011). *20th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Book of abstracts*, 35.

MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE U OBLIKOVANJU KRISTALNOG PAKIRANJA I SVOJSTAVA MOLEKULA I KRISTALA

Biserka Kojić-Prodić i Krešimir Molčanov

Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Priprava i strukturna karakterizacija velikog broja spojeva s kinoidnim skeletom, usmjerena primarno izučavanju dinamike vodikovih veza, omogućila nam je uvid u veoma zanimljive odlike njihove elektronske strukture, koja ima veliki utjecaj na međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju. Međutim, neke od tih interakcija nije moguće objasniti niti kvantificirati postojećim spoznajama o prirodi kemijske veze. Opazili smo međumolekulske razmake slijeda kinoidnih skeleta s vrijednostima ≤3,30 Å (π-interakcije-'stacking'), što je znatno kraće od zbroja van der Waalsovih radijusa ugljikovih atoma. Ta interakcija se kvalitativno može opisati kao prijenos naboja preko π-sustava. Napominjemo da kinoidni sustav nema odlike aromatskog prstena pa je i način njegova pakiranja ('stack') jedinstven i do sada nije opisan od drugih autora. Stoga je ovaj prikaz posvećen spoznajama i nedorečenostima međumolekulskih interakcija u kristalima. Često neusklađene definicije van der Waalsovih interakcija ili pak uzastopno redefiniranje vodikove veze jasno ukazuje da su nam još uvijek nedostupni dinamički aspekti tih interakcija. Kratkim pregledom želi se skrenuti pažnja na izuzetno važnu ulogu nekovalentnih interakcija; u glavnim postavkama navodimo što je poznato i ističemo nedostatak poznavanja dinamičkih aspekata tih interakcija. Izučavanje upravo ultra-brze dinamike međumolekulskih interakcija podstiče razvoj femtokemije i femtobiologije, što nužno uključuje razvoj ultra-brzih spektroskopija s laserskom pobudom atoma i molekula. Kombiniranjem femto- i ato-spektroskopija s teorijskim metodama pruža objašnjenja i najsloženijih, za život presudnih procesa, kao što je npr. fotosinteza. Te spoznaje su također i temelj za dizajniranje novih funkcionalnih materijala.

Uvod

Istraživanja dinamike vodikovih veza, koje su predmet naših istraživanja posljednjih desetak godina, potaklo nas je na traženje molekula koje možemo jednostavno i jeftino pripremiti, a da istovremeno imaju mogućnost prijenosa protona i/ili elektrona prilikom stvaranja vodikovih veza. Izbor je pao na kinoidne sustave, opće formule $H_2C_6X_2O_4$ (X = H, Cl, Br i odgovarajuće alkalne soli) i $H_2C_6X_4O_2$ (X = H, Cl, Br i odgovarajuće alkalne soli) koji imaju jedinstvenu elektronsku strukturu dobrih oksido-redukcijskih svojstava (Molčanov, Kojić-Prodić & Roboz, 2006; Molčanov & Kojić-Prodić, 2010; Biliškov, Kojić-Prodić, Mali, Molčanov & Stare, 2011; Molčanov, Sabljić & Kojić-Prodić, 2011.). Među ostalim osobitostima, te molekule tvore semikinonske radikale (kloranilni i bromanilni radikal-anioni) koje smo uspjeli stabilizirati kako bismo ih istraživali (Molčanov, Kojić-Prodić, Babić, Žilić & Rakvin, 2011.). U istraživanju kinoidnih sustava susreli smo se s prijenosom protona, prijenosom elektrona preko π-sustava, vodikovim vezama i jakim interakcijama multipola. U tim sustavima opaženo je paralelno slaganje kinoidnih prstenova licem-u-lice (stacking face-to-face) bez posmaka prstenova, praćeno znatnim skraćenjem međumolekulskih udaljenosti C···C u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa (≈0,3 Å). Otvoreno je pitanje karaktera interakcija prisutnih u tim sustavima, koje možda zadire i u redefiniranje prirode kemijske veze.

Određeno je pedesetak kristalnih struktura različitih kinoidnih molekula u kojima je opažen niz strukturnih osobitosti, koje su se odrazile i na magnetska i električna svojstva kristala alkalijskih soli kloranilne i bromanilne kiseline. Primjenom kristalnog inženjerstva, variranjem veličine molekula otapala i različitih alkalijskih kationa mijenjali smo magnetska svojstva tih kristala. Ključni motiv u kristalu, koji se može modulirati promjenom alkalijskog kationa i otapala, je slaganje kinoidnih prstenova u beskonačni slijed. Ovisno o prisutnom otapalu i kationu, međumolekulske udaljenosti kinoidnih prstenova mogu biti veće ili manje od zbroja van der Waalsovih radijusa. Promjene u karakteru međumolekulskih interakcija koje smo opazili nije moguće objasniti dosadašnjim spoznajama pa smo željeli skrenuti pažnju na važnost i ulogu tih interakcija, i ukazati na nove mogućnosti istraživanja u području strukturne dinamike i interakcije molekula.

Nije na odmet postaviti pitanje koliko dobro razumijemo kristalno pakiranje zbog veoma raznorodnih sila koje određuju svaku molekulu, kao i njihovo međusobno povezivanje. Priroda kemijske veze, iako temeljito i svestrano opisana, putem novih spoznaja kroz supramolekulsku kemiju i znanost o materijalima podliježe revolucionarnim promjenama; prijenos naboja preko π-sustava, multicentrične veze (Novoa i dr., 2002; Miller & Novoa, 2007.), kovalentne veze ugljika veće od broja četiri (Capdevila-Cortada, Novoa, Bell, Moore, Rheingold & Miller, 2011.) i karakter kemijskih veza u grafenima (Geim & Novoselov, 2007; Morita i dr., 2011.) intenzivno zaokupljaju teoretičare. Već sam primjer objašnjenja prirode interakcije u dimernom

anionu tetracijanoetilena sa sub-van der Waalsovim razmakom C···C od 2,89 Å pomoću četverocentrične veze ugljik-ugljik izvan je konvencionalnih interakcija (Novoa i dr., 2002; Miller & Novoa, 2007.).

Poznavanje dinamike elektrona ključno je u razumijevanju prirode kemijske veze kao i procesa nastajanja i preobrazbe kemijskih veza, a time i dinamike (bio)kemijskih reakcija. Značajan iskorak u tom pravcu je razvoj femtokemije, koji je započeo 1980-tih i praćen je razvojem ultra-brzih spektroskopija, ultra-brze elektronske i rendgenske difrakcije, koje bilježe femto- i ato-sekundne procese. Za razvoj istraživanja ultra-brzih dinamika posebno je zaslužan A. H. Zewail, što mu je 1999. donijelo Nobelovu nagradu. Njegov inicijalni doprinos razvoju 4-D elektronske difrakcije (Zewail & Thomas, 2009.) bio je prepoznat prestižnim priznanjem Američkog kemijskog društva - Pristley Medal 2011. U izučavanju kratkoživućih kemijskih vrsta i *in situ* kemijskih reakcija rendgenskom difrakcijom istaknuto mjesto pripada i doajenu kristalografije Philipu Coppensu, čiji je rad u ovom području nagrađen Ewaldovom nagradom Međunarodne unije za kristalografiju 2005., kao i nagradom *National Science Foundation, Creativity Award*, 2005.-2007. Razumijevanje brzih dinamika presudno je kako u kemiji i znanosti o materijalima, tako i u biologiji. Poznavanje procesa solvatacije, dinamike protona u vodikovim vezama u vodi (Knight & Voth, 2012.), kao temeljnom životnom i kemijskom mediju, samo su neka od važnih istraživanja obuhvaćenih femtokemijom i femtobiologijom (Castelman & Kimble, 2006).

Uloga međumolekuskih interakcija

Međumolekulske sile određuju odnos strukture i funkcije molekula i odgovorni su čimbenici u procesu 'prepoznavanja' (molecular recognition) tijekom kemijskih i bioloških reakcija, kao i organiziranja molekula u ansamble (Kojić-Prodić, Štefanić & Žinić, 2004.). Ovom prilikom primarno ćemo se posvetiti nekovalentnim interakcijama: van der Waalsovim, vodikovim vezama i π ···π interakcijama, koje smo opazili u spojevima kinonskog skeleta. Nismo se osvrnuli na CH-π interakcije, te one koje uključuju halogen···kisik i halogen···halogen, koje također mogu biti prisutne u kristalnom pakiranju molekula. Nekovalentne međumolekulske interakcije određuju svojstva molekula i kristala. Na tim interakcijama temelji se kristalno inženjerstvo i priprava novih funkcionalnih materijala, priprava supramolekula kao i razumijevanje svih kemijskih i bioloških procesa na razini atoma i molekula. Pri izučavanju (bio)kemijskih procesa bitno je spoznati njihov dinamički aspekt. Kako su mnogi od tih procesa na femtosekundnoj ljestvici pa i brži, do sada smo mogli pratiti početne reaktante i produkte ili, u iznimnim slučajevima, međuprodukte. Znanstvenici rade na uređajima s femtosekundnim laserima i mekim izvorima rendgenskih zraka i primjenjuju ih u izučavanju elektronske i molekulske dinamike.

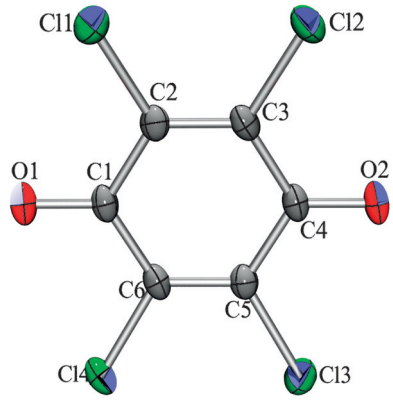
Slika 1 Prikaz složenih uređaja najnovije tehnologije, koje koristi A. Belkacemova grupa u Berkeley, Lab's Chemical Sciences Division, SAD u istraživanju ultrabrze dinamike atoma i molekula (preuzeto s http://ultrafast.lbl.gov/joomla/index.php).

Veoma zahtjevni eksperimenti, koji bi trebali dati odgovore na ta brojna pitanja temeljit će se na nelinearnoj višedimenzijskoj spektroskopiji uz korištenje rendgenskog zračenja, koji se razvijaju u A. Belkacemovoj grupi u Berkeley Lab's Chemical Sciences Division, SAD (slika 1). Trebamo znati kako se atomi vežu u molekule; kako reagiraju jezgre i elektroni; kako molekule međusobno reagiraju i transformiraju se; kako dolazi do prijenosa naboja; kako se prenose različiti oblici energije unutar molekule ili s jedne molekule na drugu. Najteže je pitanje, na koje još nema eksperimentalnog odgovora, kakva je međusobna povezanost i dinamika spomenutih procesa u vremenu i prostoru na elektronskom, atomskom i molekulskom nivou? Takvi eksperimenti razjašnjavaju sistem, tj. njegovo ponašanje pri apsorpciji i emisiji svjetla različitih frekvencija. Pri tome X-zrake trebaju imati ulogu promatrača, ali se same ne uključuju u reakciju. Izučavanje tijeka kemijskih reakcija na razini elektrona femtosekundnim spektroskopijama i računskim metodama, koje simuliraju pobuđena stanja elektrona i molekula, na fronti su istraživanja u kemijskoj dinamici. Spoznaje postignute ovim metodama imat će dalekosežne posljedice za kemiju, znanost o materijalima i biološke znanosti. Spomenimo samo od životno važnih procesa - fo-

tosintezu, koju će se pristupom elektronske dinamike moći razumjeti u potpunosti, a postignute spoznaje koristiti u oponašanju bioprocesa.

Unatoč važnoj ulozi međumolekulskih interakcija, u govoru i pisanoj riječi dolazi nerijetko do semantičke zbrke u korištenju nekih temeljnih pojmova.

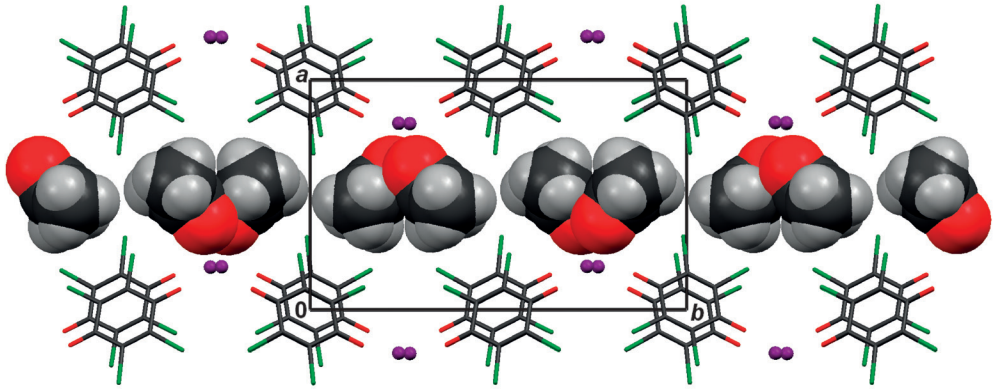
Kako se često susrećemo s pogrešno upotrebljenim pojmovima molekulske i kristalne strukture, na što su upozorili Dunitz i Gavezzotti (Dunitz & Gavezzotti, 2005.), koristimo i ovu priliku da istaknemo jasne definicije ovih temeljnih pojmova u kristalografiji. Prvi rezultat rendgenske strukturne analize je molekulska struktura istraživane molekule (slika 2) u kristalu.



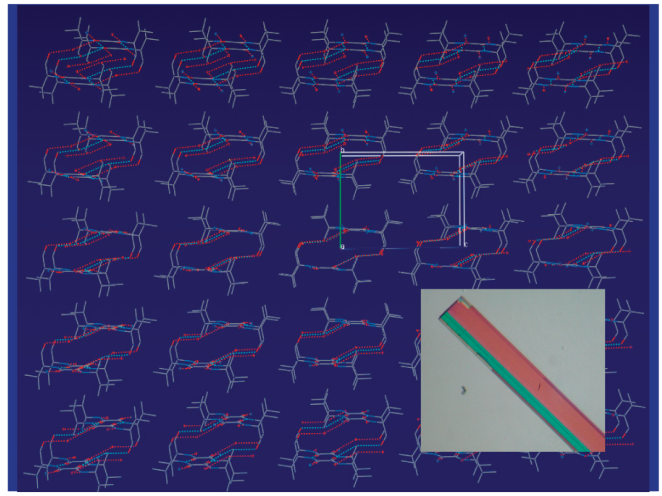
Slika 2 Molekulska struktura radikal-aniona tetraklorosemikinona u **$KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$** (Molčanov, Kojić-Prodić i dr., 2011.).

Vrlo često predavači, pokazujući molekulsku strukturu određenu metodom rendgenske difrakcije, kratko je tumače kao kristalnu strukturu, što je pogrešno. Kristalna struktura predstavlja ansambl individualnih molekula raspoređenih unutar jedinične ćelije kristala po pravilima simetrije, koja su određena simetrijom prostorne grupe (slika 3). Međumolekulske sile, koje povezuju i stabiliziraju simetrijski raspoređene individualne molekule odgovorne su za nastajanje supramolekulskog motiva - kristalnog pakiranja koji se proteže do makroskopske razine – kristala (slika 4).

Već i sama intramolekulska struktura određuje kristalnu strukturu nekog spoja na vrlo kompleksan način. Proces kristalizacije vođen je energijskim utroškom i također počiva na principu 'molekulskog prepoznavanja' koje ovisi o polarnosti otapala, polarnosti funkcionalnih skupina koje ulaze u nekovalentne interakcije molekula, obliku i veličini molekula (sterički faktori) po principu komplementarnosti (analogija ključ-brava; Fischer, 1894).



Slika 3 Kristalna struktura **$KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$** s prikazanim sfernim modelom molekula otapala (acetona). Molekule otapala zauzimaju oko ¼ volumena jedinične ćelije, uklopljene između kationa i radikala, tvoreći interakciju O3 [otapalo]···K^+ (Molčanov, Kojić-Prodić i dr., 2011.).



Slika 4 Međusobnim 'prepoznavanjem' molekule tvore ansamble koji se drže na okupu posredstvom međumolekulskih sila. Kristali su složeni od mnoštva supramolekula u periodičnom slijedu.

Mnogi kemijski spojevi mogu kristalizirati u više različitih kristalnih struktura–polimorfa, koji se međusobno razlikuju po fizičkim, kemijskim i biološkim svojstvima (Kojić-Prodić i dr., 1979.). Složeno je pitanje kako kemijski istovrsne molekule 'prepoznaju' jedna drugu i generiraju supramolekulski ansambl s različitim kristalnim pakiranjem. Sama činjenica da danas kristalografi mogu odrediti molekulsku i kristalnu strukturu svakog spoja vodi ka pitanju može li se predvidjeti kristalnu

strukturu pojedinog spoja, odnosno energijski procijeniti polimorfe i time odrediti dominantnu ili isključivu kristalnu strukturu. *Cambridge Crystallographic Centre* od 1999. organizira grupe znanstvenika da korištenjem različitih teorijskih pristupa predvide kristalne strukture ('blind test') za različite skupine kemijskih spojeva; u četvrtom takvom testu predviđanja kristalnih struktura malih organskih molekula sudjelovao je 31 znanstvenik, među kojima su bili G. R. Desiraju, S. L Price, i H. A. Scheraga (Day i dr., 2009.). GRACE je jedini softver koji je uspješno predvidio sve četiri kristalne strukture iz 4. 'slijepog testa' (Neumann, Leusen & Kendrick, 2008.) i dalje se razvija na komercijalnoj bazi. Predviđanje polimorfa osim teorijske važnosti ima i praktičnu primjenu u farmaceutskoj industriji i industriji boja, što je razumljivo s obzirom na različita kemijska, fizička i biološka, pa prema tome i farmakološka svojstva polimorfa. Uz razvoj metoda za predviđanje kristalnih struktura malih organskih molekula (Woodley & Catlow, 2008; Organov, 2010.) veoma intenzivno se radi na predviđanju sekundarne-, tercijarne- i kvarterne-strukture proteina na temelju primarne strukture-slijeda aminokiselina. Predviđanje 3D-strukture proteina, potpomognuto uvelike bioinformatikom, od velike je važnosti u dizajniranju lijekova i traženju ciljanog proteina za djelovanje lijeka te za biotehnologiju. Kako se radi o složenim sustavima, za određenu primarnu strukturu proteina uz informaciju o sekundarnim strukturama (helikoide, β-ploče, petlje) moguće je modelirati velik broj trodimenzijskih struktura. Koristeći Ramachandranova konformacijska ograničenja, primjenjujući neke biofizičke filtere, uzimajući u obzir potencijalnu energiju za dane konformacije proteina i minimizacijom energije za pojedine klastere konformacija, moguće je doći do modela, čiji su rezultati usporedivi s nativnim proteinima. Fizički koncepti i računski postupci određeni su krajnjim ciljevima modeliranja, kao što su npr. *ab initio* predviđanja, predviđanja sekundarne strukture i homologno modeliranje. Nije potrebno elaborirati da su u tim postupcima uključene informacije o geometrijskim parametrima i energiji međumolekulskih interakcija aminokiselina, koje grade proteine.

Odlike međumolekulskih interakcija

van der Waalsove interakcije

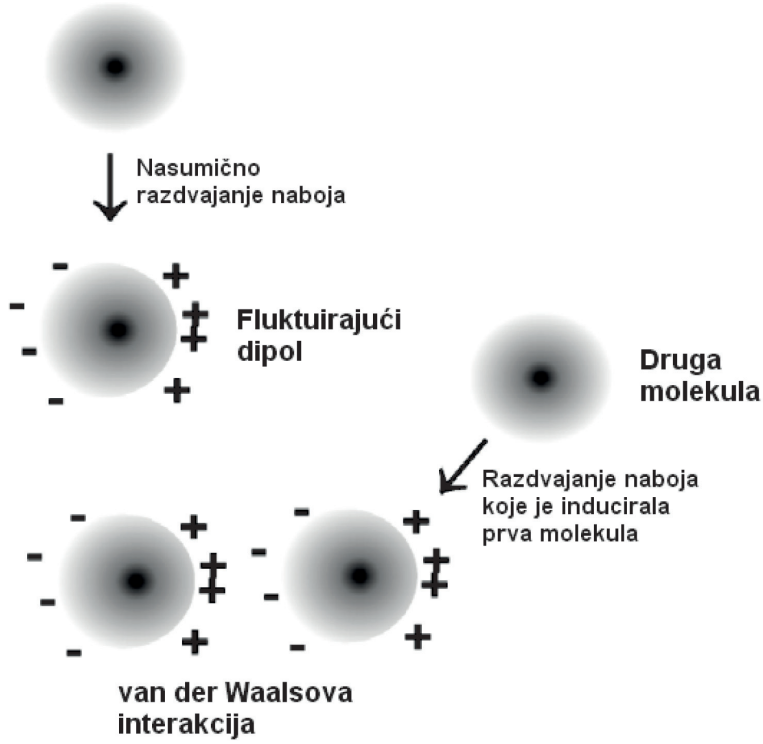
Međumolekulske interakcije, posebice van der Waalsove interakcije najčešće su spominjan pojam vezano uz van der Waalsove veze i radijuse, klastere, plinove, konstante, sile i drugo. Utjecaj van der Waalsovih spoznaja ne samo u molekulskim znanostima, nego i šire, prepoznatljiv je po eksponencijalnom porastu broja znanstvenih članaka, koji koriste te pojmove (Tang & Toennies, 2010). Van der Waals je prvi opisao međumolekulske sile u svojoj 37. godini života i postigao time doktorat na Sveučilištu u Leidenu. Djelovanjem tih sila među molekulama objasnio je ponašanje plinova i tekućina, kao i prijelaz tekućina u plinove i obrnuto, i bio je prva osoba, koja je uvjerljivo pokazala da su te sile presudne za razumijevanje svojstava mate-

rije. Njegova omiljena maksima bila je: "Materiju uvijek odlikuju sile privlačenja." Svojim pristupom interakcijama molekula postao je pionirom molekulskih znanosti. Mnogo godina kasnije, njegova je disertacija bila temelj za dodjelu Nobelove nagrade 1910.

U opisu i analizi međumolekulskih sila ograničit ćemo se na međudjelovanja u kondenziranom stanju - u kristalima. Izuzetno obimni podaci o kristalnim strukturama malih i velikih molekula (bioloških makromolekula i njhovih kompleksa) pohranjeni u bazama podataka (*Cambridge Structural Database*, *Protein Databank* i drugima) omogućavaju izučavanje međumolekulskih interakcija u raznovrsnim okruženjima. Ovisno o prirodi međumolekulskih interakcija poželjno je izučavanje proširiti spektroskopskim i računalnim metodama, kao i izučavanjem termodinamičkih svojstava. Na taj način moguće je proširiti spoznaje o prirodi tih interakcija i upostaviti odnos između strukture i funkcije molekula. Postignute spoznaje direktno su primjenjive u kristalnom inženjersvu i pripravi funkcionalnih molekula širokog raspona primjena.

Unatoč učestalom korištenju pojma van der Waalsovih interakcija, definicije u literaturi nisu uvijek konzistentne, a bitno je imati na umu da individualne molekule imaju različit karakter intramolekulskih veza, što se također nužno odražava na njihove međumolekulske interakcije. Stoga i van der Waalsovi radijusi za istu vrstu atoma nisu isti nego ovise o utjecaju susjednih molekula (slika 5) odnosno o kristalnom pakiranju. van der Waalsove sile kratkog su dosega (energije 0,5 - 40 kJ mol^{-1}). Možemo navesti tri kategorije interakcija koje su povezane s van der Waalsovim silama: i) interakcije permanentnih dipola (kao u vodi), ii) interakcije permanentnih dipola i elektronske gustoće (permanentni dipol polarizira elektronski oblak, što rezultira induciranim dipolima, koji reagiraju s izvornim permanentnim dipolima), iii) interakcije induciranih dipola (Dappe, Ortega & Flores, 2010). IUPAC-ova definicija van der Waalsovih interakcija, podudara se s ovdje navedenom. Sile između induciranih dipola [kategorija iii) u gornjoj definiciji] nazivaju se Londonove sile, koje su sinonim za disperzijske sile, i čine jednu kategoriju van der Waalsovih interakcija, ali nisu sinonim za van der Waalsove interakcije. Neujednačenost definicija i naziva u literaturi, koju smo djelomično ilustrirali ovdje, nije samo problem semantičke prirode. Složenost tih interakcija, koje je teško kvantificirati (problem potencijala) uzrok je nejasnoćama i doprinosi zbrci u nazivlju. Pojedini od ovih doprinosa ovise o kemijskoj prirodi molekula. Tako na primjer, u interakcijama grafen-grafen, ne možemo očekivati uopće utjecaj permanentnih dipola (jer ne postoje u grafitu). One su dominantno privlačne jer uključuju interakcije djelomično polarnih funkcionalnih grupa u molekulama kao i induciranih multipola nepolarnih molekula, što je posljedica dinamičke prirode elektrona. U većim atomima ili molekulama, valentni elektroni su u pravilu udaljeniji od jezgri nego u manjim atomima ili molekulama. Stoga su slabije vezani i lakše mogu tvoriti povremene dipole. Lakoća kojom se mijenja raspored elektrona u atomu ili molekuli naziva se polarizabilnost. Stoga disperzijske

sile nastoje biti jače između molekula koje se lako polariziraju, dok su slabije između molekula koje se ne mogu lako polarizirati.



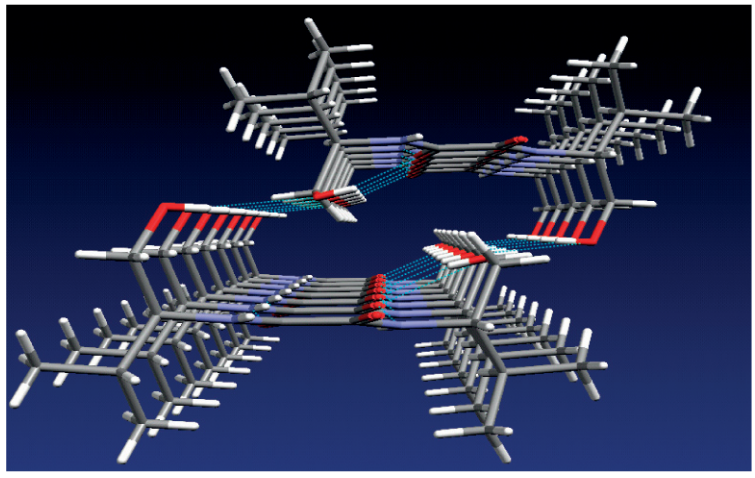
Slika 5 Pojednostavnjen prikaz prirode van der Waalsovih interakcija.

Oblik i veličina molekula također utječe na van der Waalsove sile; one su približno proporcionalne s veličinom molekula i obrnuto proporcionalne udaljenosti – r^{-6}. Odbojne sile, koje se također mogu pojaviti, nastaju zbog odbijanja elektrona u područjima, gdje se prekrivaju orbitale popunjenih ljuski (Paulijev princip) i uglavnom se mogu modelirati s r^{-12}. Vrijednosti međumolekulskih udaljenosti uspoređuju se sa zbrojem van der Waalsovih radijusa, što je najčešće korišten kriterij jer su te vrijednosti dostupne iz velikog broja kristalnih struktura pohranjenih u bazama podataka. Međutim, potrebno je prići kriteriju temeljenom na energiji međumolekulskih interakcija na molekulskoj površini (definiranoj Bondijevom analizom, 1964. i evaluacijom Rowlanda i Taylora, 1996.) određenoj van der Waalsovim udaljenostima. Dakle, neizostavno je promatrati potencijalnu energiju ovisno o međumolekulskoj udaljenosti – van der Waalsove potencijalne energije (Dance, 2003.). U jednostavnim slučajevima interakcije u kristalu mjerljive su međuatomskim udaljenostima između molekula, koje su jednake sumi van der Waalsovih radijusa, gdje van der Wa-

alsova energija ima vrijednosti blizu nule. Naravno postoje primjeri pakiranja gdje će, zbog prisutnosti funkcionalnih skupina, koje su Lewisove baze ili kiseline, ili se javlja prijenos naboja, kao i jaki multipoli ili izražene vodikove veze, sume van der Waalsovih radijusa biti znatno skraćene u odnosu na sume standardnih međuatomskih vrijednosti (Bondi, 1964; Rowland & Taylor, 1996.). Međutim, postoje primjeri pakiranja stabiliziranih interakcijama, koje potječu od kontakata znatno dužih od van der Waalsovih udaljenosti. Ovi primjeri ilustriraju složenost evaluacije van der Waalsovih radijusa i nalažu velik oprez pri korištenju kriterija temeljenog samo na ovom geometrijskom parametru.

Vodikove veze

Vodikova veza je privlačna interakcija između donora s kovalentno vezanim protonom *A*-H i najbližim elektronegativnim akceptorom *B*: *A*-H···*B* (Jeffrey & Saenger, 1991). Prostorna usmjerenost ove interakcije od posebnog je značenja u primjeni vodikovih veza u supramolekulskoj kemiji (slika 6) i kristalnom inženjerstvu.



Slika 6 α-Mreža vodikovih veza molekula *rac*.-*R*,*R*-*N*,*N*′-oksalil-di(valinola) s enantiomernim podjedinicama (Doktorska disertacija, Z. Štefanić, 2004).

To svojstvo može se pouzdano planirati u dizajnu željenog molekulskog ansambla. Koncept vodikove veze temelji se na principu relativne atomske elektronegativnosti, što je zagovarao i Pauling (1939.). Vodikova veza će nastati kad je elektronegativnost atoma *A* relativno prema atomu H u kovalentnoj vezi *A*-H takva da može privući elektrone i ostaviti proton djelomično 'nezasjenjen'. Da bi nastala vodikova veza, akceptor *B* mora imati usamljeni elektronski par ili polarizabilne

π-elektrone. Mnogo općenitija definicija, uglavnom temeljena na van der Waalsovim interakcijama, spominje se u prvoj knjizi napisanoj o vodikovim vezama Pimentela i McClellana (1960.): «Vodikova veza postoji između funkcionalne skupine *A*-H i atoma ili skupine *B* u istoj molekuli ili između molekula, ako postoji dokaz o nastajanju veze (udruživanje ili keliranje), te ako postoji dokaz da novonastali kontakt povezuje *A*-H i *B* tako da je u vezu uključen atom H, koji je već (kovalentno) vezan na *A*.» Očito je da samo općenita definicija može obuhvatiti sve opažene pojave vodikovih veza. Poznati primjeri nalažu da je potrebno uzeti u obzir i kovalentni doprinos osim elektrostatskog. Comptonovo neelastično raspršenje rendgenskih zraka u kristalima heksagonske modifikacije leda I_h (Bernal-Fowlerov led, Bernal & Fowler, 1933.) pokazalo je znatan doprinos kovalentnog karaktera vodikove veze (Isaacs, 1999). Uključujući dosegnute spoznaje Steiner (2002.) je prilagodio i pojednostavnio Pimentelovu i McClellanovu definiciju: «*A*-H···*B* interakcija je vodikova veza, ako je lokalnog karaktera i kad je *A*-H grupa proton donor grupi *B*.» Steinerova definicija je prikladna jer uključuje i ponešto rijedak, ali vrlo proturječan primjer simetrične vodikove veze, u kojoj se donor i akceptor ne mogu razlikovati; formalan ili realan prijenos elektrona u vodikovoj vezi je obrnutog smjera od doniranja protona. Steinerova definicija je prihvatljiva u dinamičkom aspektu vodikove veze pri čemu se stabilna vodikova veza *A*-H···*B* može zamisliti kao 'zamrznuto' stanje u reakciji, koja se odvija preko prijenosa protona:

$$A\text{–H}\cdots B \rightleftharpoons A^{-}\cdots\text{H–}B^{+}$$

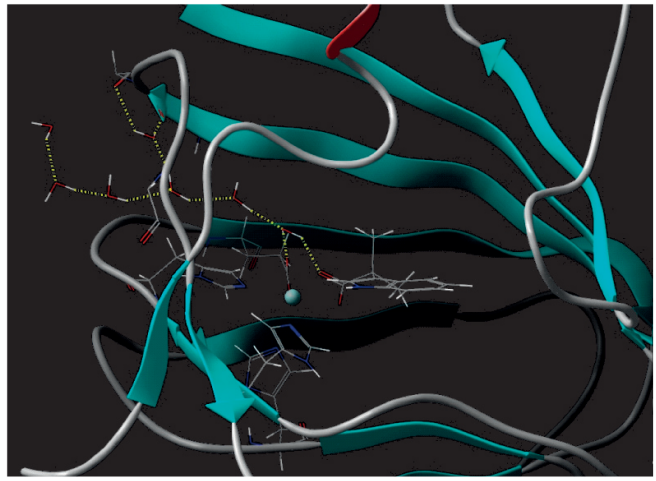
Primijenjen dinamički pristup prijenosa protona između A i B može se korelirati s jakošću vodikove veze. Interpretacija vodikove veze kao kemijske reakcije komplementarna je elektrostatskom konceptu vodikove veze. Također uključuje odnos kiselina-baza, protonski afinitet i parcijalno kovalentnu prirodu veze H···*B*. Veoma je praktično da to pomaže pri prepoznavanju interakcije kao vodikove veze.

U 2011. objavio je IUPAC svoju općenitu definiciju vodikove veze: "vodikova veza je privlačna interakcija između vodikovog atoma molekule ili funkcionalne skupine X-H pri čemu je X elektronegativniji od vodikovog atoma, te atoma ili skupine atoma iste ili različite molekule (Arunan i dr., 2011)."

Postignuti znanstveni rezultati vezani uz prijenos protona u organskim kemijskim reakcijama i biološkim sustavima obuhvaćeni su knjigom u dva toma *Hydrogen-Transfer Reactions*, objavljenom 2007. (Hynes i dr., 2007.). Velik broj objavljenih rezultata, ponekad proturječnih, dokazuje da je proces prijenosa protona (i vodika) kompleksan problem eksperimentalcima i teoretičarima. A. H. Zewail ponudio je veoma sažet opis: „Prijenos te male čestice izgleda jednostavan, ali u suštini je veoma kompleksan. Uglavnom dinamika se ne može opisati klasičnim pristupom jer taj proces uključuje gibanje više jezgara. Kao primjer, prijenos može ići tuneliranjem kroz reakcijsku barijeru, što zahtijeva kvantni pristup; vodikova veza nije izolirana i

nosi odlike kovalentne i/ili ionske veze i teško ju je opisati; opis gibanja atoma, premda uključuje vodikovu vezu, mora uzeti u obzir i druge utjecaje."

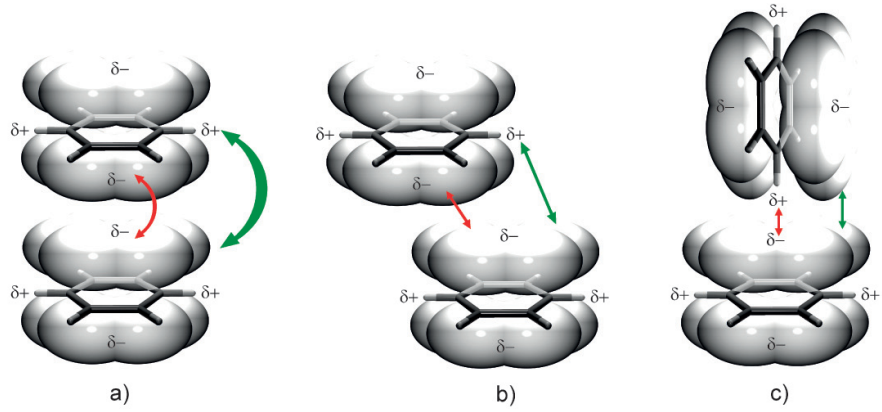
Teško je nabrojati sve uloge vodikovih veza u kemiji i životnim procesima pa nastojimo spomenuti one ključne. Vodikove veze odgovorne su za arhitekturu makromolekula i njihove interakcije. Ključni životni procesi temelje se na vodikovim vezama i prijenosu protona i elektrona: enzimska kataliza, ribozimska funkcija, transportne reakcije preko mreže vodikovih veza-molekulske 'žice' (slika 7), pohrana genskih informacija-vodikova veza definira komplementarnost G sa C te A s T, dok prijenos vodika između baza kontrolira genske mutacije.



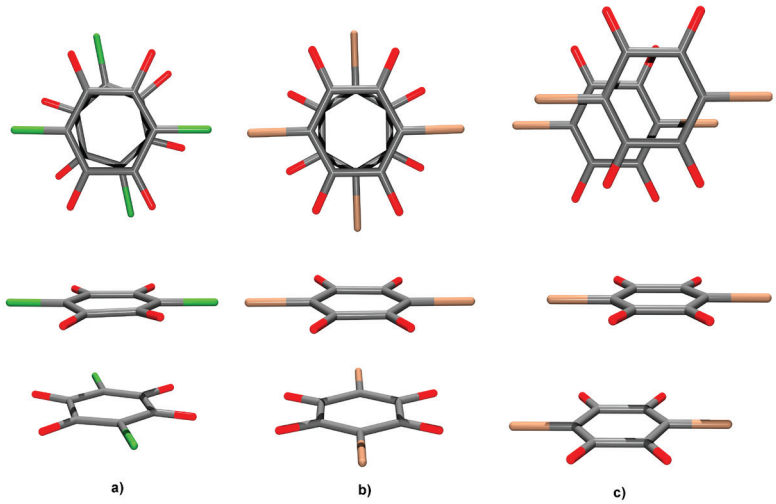
Slika 7 U procesu vezanja supstrata, indol-3-octene kiseline (auksin) u aktivno mjesto receptora ABP1 (Auxin Binding Protein) prijenos protona ide preko mreže vodikovih veza, koje služe kao 'molekulske žice' (Doktorska disertacija, Branimir Bertoša, 2007).

π…π *interakcije*

Za razliku od vodikovih veza, koje su relativno dobro definirane interakcije donor-proton···akceptor, postoje također nekovalentne interakcije između aromatskih prstenova, koje se opsežno istražuju zbog njihove uloge u biološkim makromolekulama, pri organiziranju molekula u supramolekulske ansamble, kao i za pripremu novih funkcionalnih materijala (Hunter & Sanders, 1990; Hunter, 1993, 1994; Głowka i dr., 1999; Janiak, 2000; Hunter i dr., 2001; Mayer i dr., 2003; Salonen i dr., 2011.). Od tri geometrijski različite mogućnosti slaganja za aromatske sustave energijski su prihvatljive dvije: paralelno složeni prstenovi s posmakom i geometrija oblika slova T (slika 8b i c), u kojima privlačne sile σ···π (između djelomično pozitivnog σ-skeleta i djelomično negativnog delokaliziranog elektronskog π-oblaka) nadvladavaju π···π repulzije (Hunter i dr., 2001; Mayer i dr., 2003; Salonen i dr., 2011).



Slika 8 Privlačne σ···π (zeleno) i odbojne π···π (crveno) interakcije između dva aromatska prstena u tri prostorna rasporeda: **a)** paralelni licem-u-lice, **b)** paralelni s posmakom, i **c)** T-oblik. Za aromatske prstenove **b)** i **c)** razmještaji su energetski povoljni (rezultantna sila je slabo privlačna), dok je **a)** nepovoljan (jaka odbojna sila).

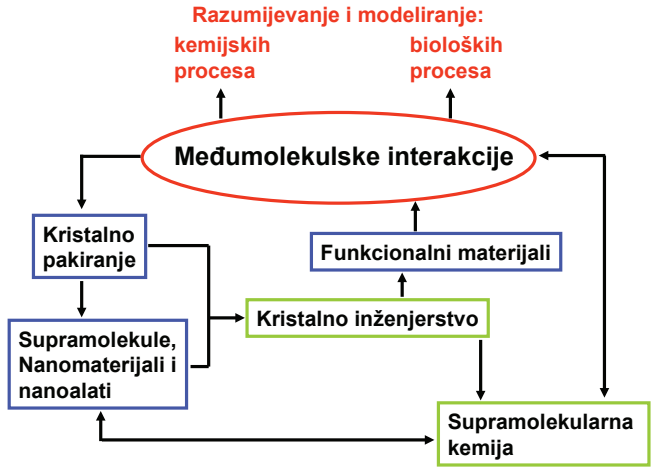


Slika 9 Pogled odozgo (gornji red) i sa strane (donji red) na par kinoidnih prstenova u interakciji (stack): a) hidrogenkloranilatni anioni u kalijevom hidrogenkloranilatu dihidratu (Molčanov i dr., 2009a) u približno 'zasjenjenoj' (*eclipsed*) orijentaciji; b) hidrogenbromanilatni anioni u rubidijevoj soli trihidratu imaju 'zakrenutu' (*staggered*) orijentaciju; c) bromanilatni dianioni u kalijevom bromanilatu dihidratu slažu se s posmakom slično onima, koje se javljaju u aromatskim π-interakcijama. Posmak bromanilatnih dianiona smanjuje djelovanje odbojnih π···π sila. Hidrogenbromanilatni prstenovi nemaju posmak, dok hidrogen kloranilatni prstenovi imaju posmak od oko 0,2 Å. Na slikama nisu prikazani vodikovi atomi OH skupina zbog strukturnog nereda.

Zanimljivo je da smo uočili da kinoidni prstenovi također mogu stvoriti geometrijski slične prostorne slagaline (stacking) kao i aromatski prstenovi, ali različitih geometrija jer imaju drugačiju elektronsku strukturu i nužno drugačije interakcije; aromatski sustavi imaju interakcije preko konjugiranih veza dok kinoidni sustavi imaju jasno izražene jednostruke i dvostruke veze. Tako neki kinoidni sustavi mogu tvoriti π···π interakcije s prostornim rasporedom licem-u-lice (slika 8a, slika 9) bez posmaka (Molčanov i dr., 2009a, 2011.); zbog osobitosti njihove elektronske strukture, privlačne sile σ···π nadjačale su odbojne sile π···π u rasporedu licem-u-lice (slika 8a, slika 9). Međutim, to je za aromatske sustave energijski neprihvatljivo i stoga nije ni opaženo.

Zaključak

S obzirom na mnoge nedorečenosti i manje nesuglasice oko definicija, koje se mogu protumačiti kompleksnošću nekovalentnih interakcija i još uvijek nedovoljnim poznavanjem dinamike tih interakcija slijedi da najzanimljivije spoznaje tek možemo očekivati. Razumijevanje nekovalentnih interakcija presudno je u razvoju mnogih znanstvenih discipina, što je imanentno fundamentalnim istraživanjima, ali istovremeno donosi velike mogućnosti primjene, kako sažeto prikazuje shema.



Literatura

Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H.G., Legon, A.C., Mennucci, B. & Nesbitt, D.J. (2011). *Pure Appl. Chem.* **83**,1637-1641.

Bernal, J. D. & Fowler, R. H. (1933). *J. Chem. Phys.* **1**, 515-548.

Bertoša, B. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu, 2007.

Biliškov, N., Kojić-Prodić, B., Mali, G., Molčanov, K. & Stare, J. (2011). *J. Phys. Chem.* A **115**, 3154-3166.

Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.

Capdevila-Cortada, M., Novoa, J. J., Bell, J. D., Moore, C. E., Rheingold, A. L. & Miller, J. S. (2011). *Chem. Eur. J.* **17**, 9326-9341.

Castleman, A.W. Jr. & Kimble, M. L. (2006). *Femtochemistry VII*: *Fundamental Ultrafst Proecesses in Chemistry*, *Physics, and Biology*, Elsevier, Amsterdam.

Dance, J. (2003). *New J. Chem.* **27**, 22-27.

Dappe, Y. J., Ortega, J. & Flores, F. (2010).*Weak Chemical Interactions and van der Waals Forces* in *Atomic Scale Modelling of Nanosystems and Nanostructured Materials*, Edts. Massobrio, C., Bulou, H. & Goyhenex, C., Springer, New York/Heidelberg.

Dunitz, J. & Gavezzotti, A. (2005). *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 1767-1787.

Fischer, E. (1894). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2985–2993.

Day, G. M., T. G. Cooper, A. J. Cruz-Cabeza, K. E. Hejczyk, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, J. S. Tan, R. G. Della Valle, E. Venuti, J. Jose, S. R. Gadre, G. R. Desiraju, T. S. Thakur, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, S. L. Price, A. J. Misquitta, P. G. Karamertzanis, G. W. A. Welch, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, J. van de Streek, A. K. Wolf & B. Schweizer, (2009). *Acta Cryst.* B**65**, 107-125.

Geim, A. K. & Novoselov, K.S. (2007). *Nature Materials* **6**, 183-191.

Głowka, M. L., Martynowski, D. & Kozłovska, K. (1999). *J. Mol. Struct.*, **474**, 81-89.

http://ultrafast.lbl.gov/joomla/9ndex.php.

Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. (1990). *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525-5534.

Hunter, C. A. (1994). *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 101-109.

Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J. & Urch, C. J. (2001). *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 651-659

Hynes, H. T., Klinman, J. P., Limbach, H.-H. & Schoven R. L., Eds. (2007). *Hydrogen-Transfer Reactions*, Wiley-VCH,

Isaacs, E. D., Shukla, A., Platzman, P. M. Hamann, D. R., Barbiellini, B., Tulk, C. A. (1999). *Phys. Rev. Lett.* **82**, 600-603.

Janiak, C. (2000). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3885-3896.

Jeffery, G. A. & Saenger, W. (1991). H*ydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer.

Knight, C. & Voth, G. (2012). *Acc. Chem. Res.* **45** (1), 101-109.

Kojić-Prodić, B., Kajfež, F., Belin, B., Toso, R., Šunjić, V. (1979). *Gazz. Chim. Ital.* **109**, 535-539.

Kojić-Prodić, B., Štefanić, Z. & Žinić, M. (2004). *Croat. Chem. Acta,***77**, 415-425.

Mayer, E. A., Castellano, R. K. & Diedrich, F. (2003). *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1210-1250.

Miller, J. S., & Novoa, J. J. (2007). *Acc. Chem. Res.* **40** (3), 189-196.

Molčanov, K. & Kojić-Prodić, B. (2012). *Acta Cryst.* B**68**, 57-65.

Molčanov, K., Sabljić, I. & Kojić-Prodić, (2011). *CrystEngComm*. **13**, 4211-4217.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B. & Meden, A. (2009a). *CrystEngComm*. **11**, 1407-1415.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B. & Meden, A. (2009b). *Croat. Chem. Acta*, **82** (2), 387-396.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B. & Roboz, M. (2006). *Acta Cryst.* B**62**, 1051-1060.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Babić, D., Žilić, D., & Rakvin, B. (2011). *CrystEngComm*. **13**, 5170-5178.

Morita, Y., Suzuki, S., Sato, K., & Takui, T. (2011). *Nature Chemistry*, **3**, 197-203.

Novoa, J. J., Lafuente, P., Del Sesto, R. E., & Miller, J. S. (2002). *CrystEngComm*. **4** (65) 373-377.

Organov, A. R. (2010). *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, Berlin, Wiley-VCH.

Pauling, L. (1939), *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca.

Pimentel, G. C. & McClellan, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco.

Rowland, R. S. & Taylor, R. (1996). *J. Phys. Chem.* **100**, 7384-7391.

Salonen, L. M., Ellermann, M. & Diedrich, F. (2011). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4808-4842.

Steiner, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48-76.

Štefanić, Z. (2004). Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, Sveučilište u Zagrebu,.

Tang, K.-T. & Toennies, J.-P. (2010). *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9574-9579.

Woodley, S. M. & Catlow, R. *Nature Materials* (2008). **7**, 937-946.

Zewail, A. H. & Thomas, J. M. (2009). *4-D Electron Microscopy*, Imp. College Press, London.

SPREGA KRISTALOGRAFIJE I MODELIRANJA U PROUČAVANJU BIOLOŠKIH MAKROMOLEKULA

Sanja Tomić[a], Marija Abramić[b], Hrvoje Brkić[c] i Antonija Tomić[a]

[a]Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
[b]Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
[c]Medicinski fakultet, Osijek

Iznijete su osnove metode molekulskog modeliranja i njezine povezanosti s rentgenskom strukturnom analizom. Na primjeru studije dva metaloenzima pokazano je kako se te metode nadopunjuju i na taj način omogućuju detaljan uvid u strukturu i dinamiku bioloških makromolekula i mehanizam biokatalize.

Ključne riječi: kristalografija, molekulsko modeliranje, metaloenzimi

Uvod

Modeliranje bioloških makromolekula nova je znanstvena disciplina koja posljednjih desetljeća bilježi gotovo eksponencijalni razvoj, ali i rast popularnosti među biofizičarima, biokemičarima i biolozima. Pored razvoja brzih računala sa značajnim resursima za skladištenje podataka, reda veličine TB, bez kojih modeliranje proteina i nukleinskih kiselina ne bi bilo moguće, presudnu ulogu u razvoju metode odigrala je kristalografija, kako proteinska tako i kristalografija malih molekula. Strukturni podaci dobiveni rješavanjem kristalnih struktura malih molekula omogućili su razvoj prvih empirijskih parametara bez kojih je modeliranje nezamislivo. Tercijarne strukture makromolekula određene difrakcijom X-zraka u monokristalima nezamjenjivo su ishodište za proučavanja biomolekula i njihovih kompleksa modeliranjem, a ujedno omogućavaju unapređenje same metode i točnosti parametara, čime se vjerodostojnost rezultata modeliranja povećava. U ovom smo radu na primjeru studije dva metaloenzima pokazali kako rezultati modeliranja nadopunjuju i *oživljavaju* rezultate rentgenske difrakcije smještajući makromolekule u uvjete slične onima koje imaju u živim organizmima.

Molekulsko modeliranje

Na sobnoj temperaturi biološke makromolekule mogu relativno lako mijenjati svoj oblik - konformaciju. Kako bismo istražili stabilnost pojedinih oblika molekule, te pratili njihovu izmjenu u vremenu, molekulu opisujemo kao klasičan objekt sastavljen od kuglica različitih svojstava međusobno povezanih oprugama. Vlastita potencijalna energija molekule, tzv. konformacijska energija, u tom je pristupu prikazana kao zbroj harmonijskih i periodičnih članova te elektrostatičke i van der Waalsove energije međudjelovanja:

$$U = \Sigma k_b(b-b_0)^2 + \Sigma k_a(a-a_0)^2 + \Sigma k_t[1+\cos(n\phi+\gamma)\ ] + \Sigma_{ij}[q_iq_j/R_{ij} + (A_{ij}/R_{ij}^{12} - B_{ij}/R_{ij}^{6})]\ . \quad (1)$$

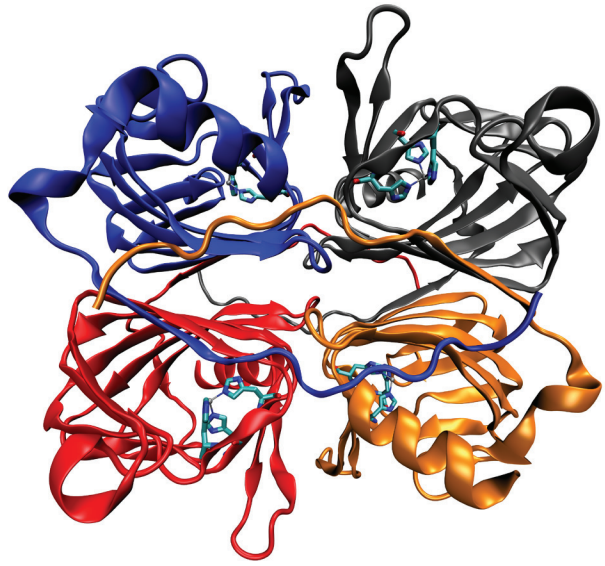
Harmonijski članovi odražavaju veze (prvi član u izrazu) i valentne kutove (drugi član) između kovalentno povezanih atoma u molekuli u ravnotežnom stanju, dok periodični član određuje moguće položaje četiri uzastopno povezana atoma. Konstante sile (k) i ravnotežne vrijednosti veza (b_0) i kutova (a_0) određuju se eksperimentalno, spektroskopskim, difrakcijskim i kalorimetrijskim mjerenjima, te kvantnomehaničkim računima. Kod velikih molekula, kao što su proteini i nukleinske kiseline, DNA i RNA, broj neveznih interakcija znatno je veći od veznih, pa je potrebno vrlo pažljivo odrediti parametre u izrazu za van der Waalsovu i elektrostatičku potencijalnu energiju, posljednja dva člana u izrazu (1).

Ukoliko promatramo sustav molekula, npr. molekulu proteina otopljenu u vodi ili pak vodenoj otopini natrijevog klorida što približno odgovara unutarstaničnoj tekućini, pored unutarnje potencijalne energije, molekule imaju i potencijalnu energiju koju određuju raspored i naboj okolnih molekula. Nadalje, kako bismo što vjernije simulirali fiziološke uvjete, te pratili razvoj sustava u vremenu, pridružujemo mu određenu temperaturu, T, i tlak, p. Na taj način, pored potencijalne, sustavu pridružujemo i kinetičku energiju razmjernu zadanoj temperaturi $E_k = N_s k_B T/2$, pri čemu je k_B Boltzmannova konstanta, a N_s broj stupnjeva slobode (umanjen za translacije i rotacije njegovog centra mase). Pored navedene energije, ovisne o zadanoj temperaturi, molekule u sustavu dobivaju ili gube dio kinetičke energije uslijed promjene potencijalne energije, što dovodi do zagrijavanja, odnosno do hlađenja sustava. No kako cilj nije simulacija izoliranog sustava, već sustava u kontaktu s okolinom, tijekom simulacija koriste se različiti regulatori topline i tlaka.

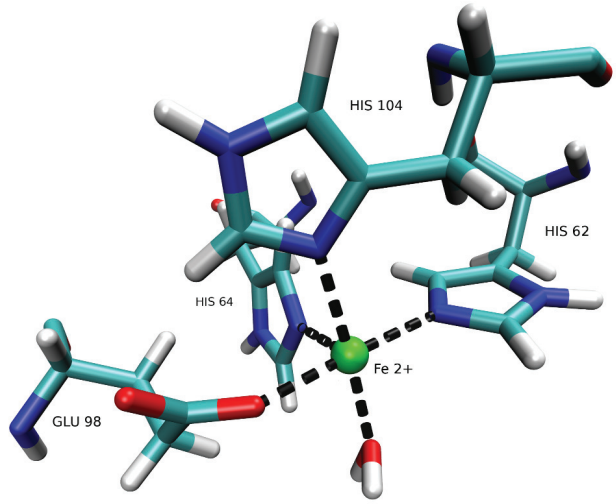
Kako bi se i najmanje promjene oblika proteina i nukleinskih kiselina vjerodostojno simulirale vremenski korak kod molekulsko-dinamičkih (MD) simulacija mora biti manji od najbržih gibanja u proteinu. Brzina kojom vibriraju atomi vodika vezani za atom ugljika je reda veličine 10^{-14} s, pa se stoga najčešće koristi vremenski korak u fs (10^{-15} s) pri MD simulacijama.

Modeliranje acetil-aceton dioksigenaze iz *Acinetobacter johnsonii* (Dke1)

Dke1 je enzim koji pomoću kisika razgrađuje/cijepa diketone, a među njima i acetil-aceton. Mjerenja aktivnost pokazala su da je enzim aktivan kao tetramer i upravo je struktura homotetramera (PDB_kod 3BAL, slika 1) pohranjena u proteinskoj bazi podataka (PDB, baza riješenih trodimenzijskih struktura bioloških makromolekula). Svaka od podjedinica ima oblik beta bačvice u kojoj se nalazi ion Zn^{2+} koordiniran s tri bočna ogranka histidina. Međutim, biokemijska i spektroskopska mjerenja su pokazala da je aktivni oblik enzima samo onaj koji u svakoj podjedinici sadrži ion željeza, Fe^{2+}. Stoga smo za potrebe modeliranja ione cinka zamijenili s ionima željeza i tako preuređen enzim simulirali u prisutnosti molekula vode. Tijekom simulacije došlo je do reorijentacije aminokiselinskog ostatka Glu98 i ulaska molekula vode u aktivno mjesto (vezno mjesto metala). Tijekom otprilike 20% ukupnog vremena simulacije ioni željeza bili su penta-koordinirani (slika 2), dok su preostalo vrijeme simulacije bili heksa-koordinirani. Pretraživanjem PDB baze slična koordinacija metalnog iona nađena je i u nekih srodnih enzima kao što su kvercetin dioksigenaza i aciredukton dioksigenaza, dakle oksigenaza čija je struktura riješena s ionom željeza u veznom mjestu metala.



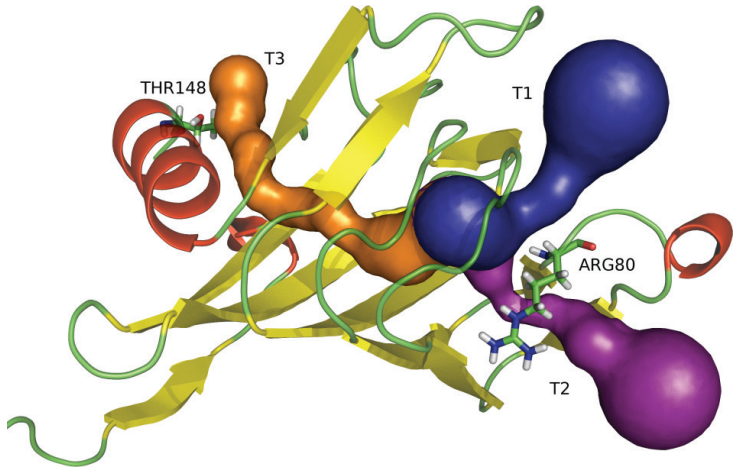
Slika 1 Homotetramer Dke1 određen difrakcijom X-zraka u monokristalu (PDB kod-3BAL). Istaknuti su ioni cinka (sive kuglice) s histidinima (štapići) koji ih koordiniraju.



Slika 2 Kordinacija iona željeza tijekom MD simulacije Dke1 bez vezanog liganda. Ion željeza prikazan je kao zelena kuglica, a aminokiselinski ostaci i voda, koji sudjeluju u njegovoj koordinaciji, kao štapići.

Enzimi kod kojih su uvedene točkaste mutacije, po jedan fenilalanin (Phe59, Phe115 i Phe119) iz/ili u blizini aktivnog mjesta zamijenjen s alaninom, pokazali su smanjenu aktivnost. Pretpostavljeno je da je razlog smanjenoj aktivnosti povećan ulazak molekula voda u aktivno mjesto enzima, naime smatralo se da voda u aktivnom mjestu ometa oksidaciju acetil-acetona. Kako bismo provjerili navedenu tvrdnju, sagradili smo kompleks Dke1 s acetil-acetonom. Kompleks je sagrađen na način da je, tijekom MD simulacije supstrat iz okolice proteina uvučen u aktivno mjesto, tj. prema ionu željeza, korištenjem slabe harmonijske sile između željeza i centra mase supstrata. Budući je sila bila vrlo slaba supstrat se vezao u aktivno mjesto ne remeteći pri tome raspored ostalih aminokiselinskih ostataka. U kompleksu željezo je također heksa-koordinirano, samo u koordinaciji umjesto Glu98 sudjeluje supstrat. Pažljivom analizom kompleksa uočeno je da fenilalanini koji su u promijenjenim proteinima mutirani u alanine sudjeluju u stabilizaciji supstrata, pa prema tome, vrlo vjerojatno i prijelaznog stanja enzima. Dakle, jedan od mogućih razloga smanjene aktivnosti navedenih (Phe->Ala) mutanata je oslabljena stabilizacija prijelaznog stanja. No, kako bismo detaljno istražili i ostale moguće razloge smanjene aktivnosti mutanata priredili smo i komplekse mutiranih proteina s acetil-acetonom i simulirali ih u prisutnosti molekula vode. Simulacije su pokazale da navedene mutacije ne utječu na način vezanja supstrata, ali ni na ulazak molekula vode u aktivno mjesto enzima (u prvoj koordinacijskoj sferi željeza u prosjeku je jedna molekula vode, dok se u radijusu od 5 Å smještaju 3-4 molekule vode, što je opaženo u svih kompleksa).

Međutim, putovi kojima molekule vode dolaze do aktivnog centra u kompleksima s promijenjenim proteinima ponešto su drukčiji. Utvrđeni su aminokiselinski ostaci bitni za usmjeravanje molekula vode oko proteina u aktivno mjesto, te su na taj način definirani tuneli za dolazak molekula vode (slika 3) (Brkić i dr., 2012). Pored razlika u putovima koje koriste molekule vode da bi stigle do aktivnog mjesta enzima, uočena je i razlika u transportu supstrata. Pokazano je da supstrat kod prirodnog, nemutiranog, tipa enzima s podjednakom vjerojatnošću koristi tunel T1, kojim molekula vode dolazi u aktivno mjesto, kao i hidrofobni tunel T3 (uz čiji rub su smješteni fenilalanini koje mutiramo), dok u mutiranih proteina supstrat pretežno koristi hidrofobni tunel T3.



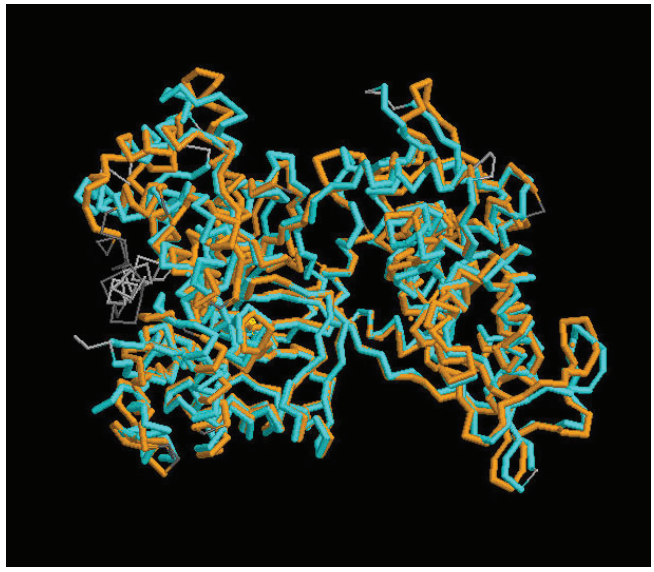
Slika 3 Monomer Dke1 s prikazom tunela koje koriste molekule vode i supstrat (acetil-aceton) na putu od površine enzima do aktivnog mjesta i natrag.

Produkti katalitičke reakcije također preferiraju ovaj tunel, što upućuje na pretpostavku da otežana izmjena produkata reakcije s reaktantima također može biti jedan od razloga smanjene aktivnosti mutanata. Detaljnom analizom intramolekulskih interakcija u kompleksima utvrđeno je da su interakcije pojedinih aminokiselinskih ostataka u aktivnom mjestu bitno promijenjene. Naime, interakcije između aminokiselinskih ostataka koji čine katalitičku trijadu, Glu98, His104 i Arg80 u kompleksima s mutiranim proteinima su smanjene, dok su njihove interakcije s aminokiselinama koje omeđuju tunele za ulazak molekula vode u aktivno mjesto pojačane. Dakle korištenjem molekulskog modeliranja s ishodištem u kristalnoj strukturi enzima, utvrđeni su razlozi smanjene enzimatske aktivnosti nekih fenilalaninskih mutanata Dke1 u odnosu na divlji tip.

Modeliranje ljudske dipeptidil-peptidaze III (h.DPP III)

Drugi primjer odnosi se na ljudsku dipeptidil-peptidazu III (DPP III), enzim koji hidrolizira peptide na način da odcjepljuje dipeptide s njihovog N-kraja, pri čemu su preferirani supstrati oligopeptidi s 3 – 8 aminokiselinskih ostataka. Navedeni enzim prisutan je u različitim tkivima sisavaca, a osim u sisavaca pronađen je u genomima velikog broja nižih eukariota i nekih prokariota (*MEROPS*, http://www.merops.ac.uk). Za sada nije otkriven jedino u arhejama i virusima. Pored uloge u završnom stadiju razgradnje proteina, indicirana je i uloga DPP III u regulaciji boli. Na to upućuje prisutnost tog proteina u području leđne moždine u kojem se nalaze neuropeptidi (endomorfin-1 i -2 i enkefalin), čiju hidrolizu DPP III vrlo uspješno katalizira. Pored fiziološke, za protein su indicirane i neke patofiziološke uloge, na primjer u nastanku očne mrene (katarakte) i povezanost s nekim tumorima (Abramić i dr., 2004). Cilj modeliranja bio je ispitati dinamička svojstva ljudske DPP III, odrediti vezanje sintetičkog supstrata, Arg_2-2-naftilamida (RRNA), i inhibitora, Tyr-Phe-NHOH, te istražiti razloge promijenjene aktivnosti H568N mutanta.

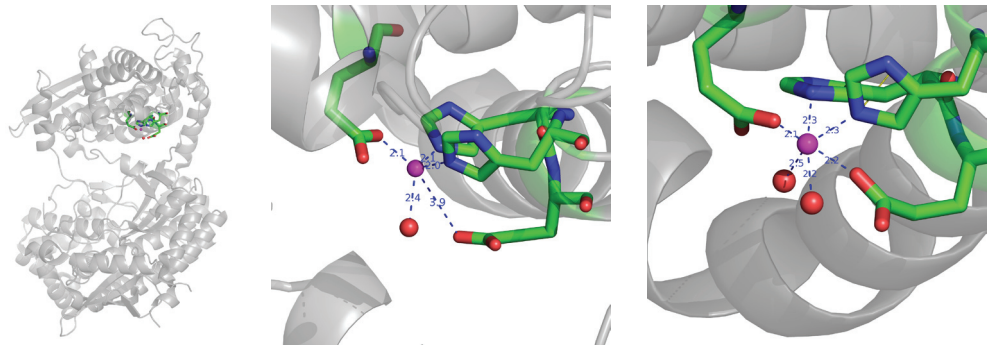
U PDB nalaze se dvije, difrakcijom X-zraka, riješene strukture DPP III, kvaščeva i ljudska. Sličnost njihovih aminokiselinskih sljedova relativno je niska, svega 33%, no njihove trodimenzijske strukture praktički su identične (slika 4), a sastoje se od dviju domena, manje katalitičke i veće, satelitske, među kojima je duboka udubina.



Slika 4 Preklopljene strukture dviju DPP III, kvaščeve (3CSK, narančasto) i ljudske (3FVY, tirkizno), određenih rentgenskom strukturnom analizom.

Pri dnu te udubine u katalitičkoj domeni smješteno je aktivno mjesto u kome se u obje strukture nalazi ion cinka. Istraživanjem aktivnosti enzima utvrđeno je da je cink nužan za katalitičku aktivnost DPP III. Navedena saznanja upućuju na nužnost vezanja supstrata u blizinu metalnog iona, pa okolinu veznog mjesta metalnog iona možemo smatrati veznim mjestom supstrata.

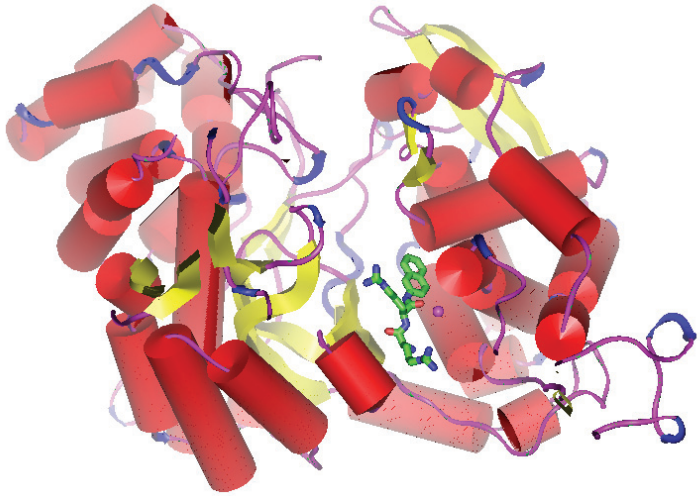
U navedenim strukturama dipeptidil-peptidaza, određenima rentgenskom difrakcijom u monokristalima, ion cinka koordiniran je s dva histidina, jednim glutamatom i jednom molekulom vode. Navedene aminokiseline pripadaju dvama od ukupno pet visoko očuvanih motiva koji karakteriziraju metalopeptidaze porodice M49; HEXXGH i EEXR(K)AE(D). Tijekom MD simulacija proteina u vodi dolazi do ulaska molekula vode u aktivno mjesto enzima i reorijentacije bočnog lanca još jedne glutaminske kiseline iz blizine metalnog iona te sudjelovanja njezine karboksilne skupine u koordinaciji Zn^{2+} što rezultira koordinacijon iona cinka s dva histidina, dvije glutaminske kiseline i molekulom vode (slika 5).



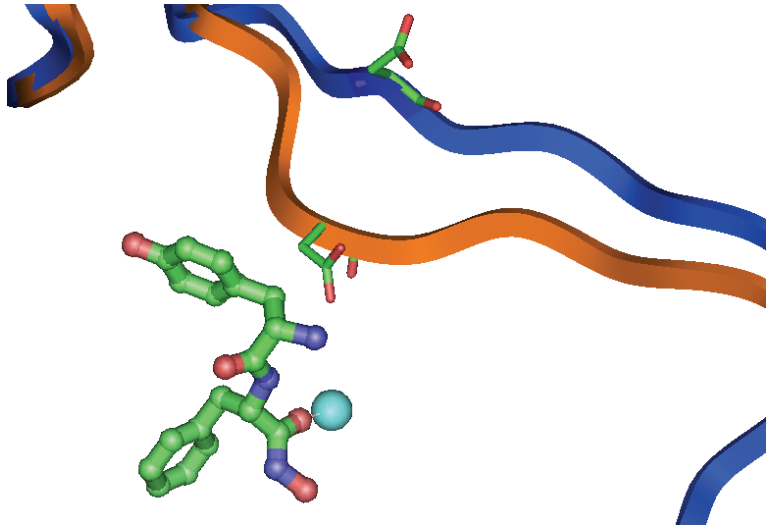
Slika 5 Struktura DPP III pohranjena u proteinskoj bazi podataka (PDB kod: 3FVY, slika lijevo). Koordinacija cinka(II) u aktivnom mjestu enzima u strukturi određenoj rentgenskom difrakcijom (u sredini), te u strukturi dobivenoj njenom minimizacijom (desno). Ion cinka i atomi kisika iz molekule vode prikazani su kao sfere ljubičaste i crvene boje.

Tijekom 100 ns simulacije ljudske DPP III uočeno je približavanje dviju i uspostavljanje niza neveznih interakcija među njima što dovodi do ukrućivanja proteina, tj. smanjenja lokalne fleksibilnosti (odgovara smanjenju faktora B pojedinih aminokiselinskih ostataka). No, primicanje domena nije uzrokovalo promjenu njihovih sekundarnih i tercijalnih struktura (Tomić i dr., u pripremi). Molekulsko-dinamičke simulacije na kompleksima pokazale su da vezanje liganada u aktivno mjesto enzima također pridonosi smanjenju njegove fleksibilnosti, no ujedno i zaustavlja približavanje domena. Naime, aminokiselinski ostaci koji kod slobodnog proteina reagiraju međusobno, u slučaju prisustva liganda reagiraju s njim (slika 6). Vezanjem

supstrata ili inhibitora u aktivno mjesto enzima dolazi do stvaranja vodikove veze između N-teminalne skupine liganda i aspartata 372. U odsutstvu liganda, petlja što se proteže duž uzvojnice koja povezuje dvije domene, dio koje je Asp372, pomiče se prema donjoj domeni (slika 7).



Slika 6 Vezanje supstrata u zatvorenu strukturu enzima DPP III. Kompleks je sagrađen korištenjem strukture DPP III dobivene nakon 70 ns simuliranja slobodnog enzima.



Slika 7 Dio strukture DPP III nakon 30 ns simulacije slobodnog enzima (plavo) i proteina u kompleksu sa supstratom RRNA (narančasto). Istaknut je Asp372.

Kinetička mjerenja su pokazala da enzim kod kojega je His568 (to je histidin koji se nalazi u neposrednoj blizini aktivnog mjesta, ali ne sudjeluje u koordinaciji metala) mutiran u asparagin ima smanjenju katalitičku aktivnost, te puno niži afinitet prema, inače jakom, inhibitoru DPP III, Tyr-Phe-NHOH. Rezultati modeliranja ukazuju na to da se supstrat (RRNA) u promijenjeni enzim (H568N) veže gotovo identično kao i u divlji tip, što upućuje na ulogu His568 u samoj reakciji, na način da ili sudjeluje u prijenosu vodika s vode na dušik peptidne veze koja se cijepa, ili stabilizira prijelazno stanje stvaranjem vodikove veze s karbonilnim kisikom iz veze koja puca (Tomić i dr., 2011). Vrijedno je spomenuti da His568 tijekom MD simulacija oscilira između dvije konformacije (rezultat rotacije oko Cβ-Cγ veze), u jednoj ima vodikovu vezu s Glu512, a u drugoj reagira s vezanim supstratom.

Simulacije kompleksa s inhibitorom ukazale su na različite načine vezanja inhibitora za promatrane enzime. Za divlji tip enzima inhibitor se veže na način da koordinira ion cinka. Takav način vezanja inhibitora pokazao se nestabilnim u slučaju mutiranog proteina, te se ligand vrlo brzo nakon početka simulacije udalji od cinka u smjeru satelitske domene gdje se usidri i ostane vezan tijekom daljnjeg tijeka simulacija. Kao i u slučaju kompleksa sa supstratom uočeno je postojanje dvaju konformera His568, međutim ovaj put kao rezultat rotacije oko Cα-Cβ veze.

Literatura

Abramić, M., Špoljarić, J. & Šimaga, Š. (2004). *Peroid. Biol*. **106** , 161-168.

Brkić, H., Buongiorno, D., Ramek, M, Straganz, G. & Tomić, S., (2012). *J. Biol. Inorg. Chem.* **17**, 801-815.

Tomić, A., Abramić, M., Špoljarić, J., Agić, D., Smith, D. M. & Tomić, S. (2011). *J. Mol. Recognit.* **24**, 804-814.

Tomić, A., González, M. &Tomić, S. *rad u pripremi*.

DIZAJN KRISTALA: PODEŠAVANJE MAGNETSKIH SVOJSTAVA POMOĆU π-INTERAKCIJA

Krešimir Molčanov[a], Biserka Kojić-Prodić[a], Darko Babić[a], Dijana Žilić[a], Boris Rakvin[a], Damir Pajić[b], Nikolina Novosel[b] i Krešo Zadro[b]

[a]Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
[b]Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Proučavali smo strukturu i magnetska svojstva solvata kalijeve, rubidijeve i amonijeve soli tetrakloro- ($Cl_4Q^{\bullet -}$) i tetrabromosemikinonskog radikala ($Br_4Q^{\bullet -}$). Magnetska svojstva kristala veoma su različita i mogu se ugađati kristalnim inženjerstvom: kristali mogu biti paramagnetski, 1D antiferomagnetski ili dijamagnetski, ovisno o udaljenosti među ravninama semikinoidnih prstenova radikalâ, koja se pak može modificirati promjenom veličine alkalijskih kationa i molekulâ otapala.

Elektronski spinovi susjednih prstenova spareni su, ako je udaljenost među njihovim ravninama manja od 3,30 Å; ako je veća, raspareni su. U kristalima acetonskih solvata, $KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$ i $RbCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$, postoje čvrsto vezani dimeri radikalâ sa spregnutim spinovima (singletno stanje), tako da su kristali dijamagnetski. Kod acetonitrilskog solvata, $NH_4Cl_4Q^{\bullet}\cdot MeCN$, nalaze se beskonačni stupci ekvidistantnih aniona (čije su ravnine međusobno udaljene za 2,227 Å), tako da su kristali antiferomagnetski. Najzanimljiviji primjer je solvat s etilmetilketonom, $KCl_4Q^{\bullet}\cdot EtCOMe$, u kojega se opaža kontinuirani reverzibilni prijelaz iz monokristala u monokristal u temepraturnom rasponu 120 – 170 K. Kod dijamagnetske niskotemperaturne faze (100 K), postoje čvrsto vezani dimeri, slični onima u $KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$. Kod paramagnetske visokotemperaturne faze, prisutni su beskonačni stupci ekvidistantnih radikala; zbog veće udaljenosti među prstenovima, elektronski spinovi nisu spareni. Sparivanje i rasparivanje spinova potvrđeno je kvantno-kemijskim računima *ab initio*.

Tetrahalogensemikinonski radikali u čvrstom stanju

Natrijevu i kalijevu sol tetraklorosemikinonskog radikala prvi su puta priredili Torrey i Hunter prije stotinu godina (Torrey & Hunter, 1912), reakcijom alkalijskog

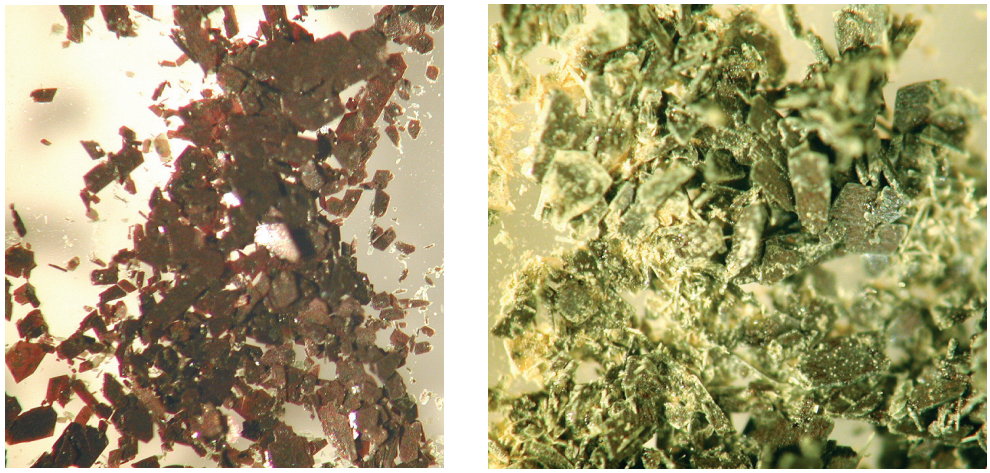
jodida i tetraklorkinona otopljenog u hladnom acetonu. Istaložile su se zelene soli čije su formule bile $NaC_6Cl_4O_2$ i $KC_6Cl_4O_2$, ali su se zagrijavanjem brzo raspale. U to vrijeme Lewisova teorija elektronskih parova još nije postojala, tako da se neobičnu prirodu spojeva s neparnim brojem elektrona nije uočilo. Da je riječ o radikalima, otkrilo se puno kasnije. Perhalogensemikinoni se intenzivno proučavaju posljednjih pola stoljeća, i pri tome se koriste različite tehnike: EPR (Matsunaga, 1960; André i dr., 1968; André & Weill, 1968), UV/Vis (André & Weill, 1969) i IR/Ramanova spektroskopija (Girlando i dr., 1978; Tripathi, 1981; Tripathi & Schuler, 1983; Schuler i dr., 1983) i računalne metode (Boesch & Wheeler, 1995; 1997; Katan i dr., 1996; O'Malley, 2001). Poznato je i nekoliko sustava s prijenosom naboja koji sadrže tetrakloro-1,4-benzokinon (Cl_4Q) (Girlando i dr., 1973; LeCointe i dr., 1995; Del Giacco i dr., 2000; Murata i dr., 2007; Horiuchi i dr., 2007) i tetrabromo-1,4-benzokinon (Horiuchi i dr., 2001; García i dr., 2005) i u kojima se pri odgovarajućim uvjetima može stabilizirati semikinonski radikal-anion. Kristalografska studija tetraklorosemikinonskog radikal-aniona – u njegovoj dobro poznatoj kalijevoj soli – pokušana je 1973. g. filmskom metodom (Weissenbergova kamera; Konno i dr., 1973). Zbog vrlo slabe kvalitete kristala izmjereno je vrlo malo refleksâ (146 od 1100 teorijski mogućih uporabom zračenja Cu$K\alpha$) pa se nije pouzdano moglo odrediti niti prostornu grupu.

Alkalijske soli tetrahalogenosemikinonskih radikala mogu kristalizirati s organskim otapalima (Hiroma & Kuroda, 1974; Sugano i dr., 1975). Fizička svojstva solvatâ bitno se razlikuju od svojstava nesolvatiranih soli (Hiroma & Kuroda, 1974; Sugano i dr., 1975). Za acetonski solvat kalijeve soli s tetraklorosemikinonom izmjerena je vrlo mala magnetska susceptibilnost (André & Weill, 1971). Kod nesolvatirane soli opaža se fazni prijelaz pri 220 K (André & Weill, 1968; 1969; 1971; Girlando i dr., 1978; Sugano i dr., 1975) pri kojem se magnetska svojstva mijenjaju. Kristalne strukture soli ipak se nisu dale odrediti; tek su 1980.g. Zanotti i Del Pra objavili strukturu acetonskoga solvata kalijevog tetraklorosemikinonata pri sobnoj temperaturi (Zanotti & Del Pra, 1980). Njegovu kristalnu strukturu pri niskoj temperaturi objavili smo nedavno (Molčanov i dr., 2011a).

U većini gore spomenutih studija, nije sasvim jasno koji je točno bio sastav uzorka; radikalske su soli, naime, *tamnocrvene* (slika 1a), a ne *zelene*, kako su ih 1912. opisali Torrey i Hunter (1912). Radikali, naime, lako disproporcioniraju i tom prilikom mijenjaju boju iz crvene u zelenu; zeleni je spoj ustvari kinhidron (sl. 1b).

Sami po sebi, semikinoni nisu dovoljno stabilni da bi mogli tvoriti kristale dovoljno stabilne za mjerenje rendgenskim metodama. Ipak, može ih se stabilizirati prijenosom elektrona. Posljednjih je godina opisano nekoliko kompleksa prijelaznih metala s *o*-semikinonskim radikalima (Shaikh i dr., 2004; Gupta i dr., 2005; Piskunov i dr., 2007; Min i dr., 2007; Morris i dr., 2009); nedavno smo opisali i kristalnu strukturu nesupstituiranog *p*-benzosemikinonskog radikala stabiliziranog vodikovom vezom s niskom energijskom barijerom (Molčanov i dr., 2006). Prijenos naboja značajno utječe na elektronsku strukturu i geometriju semikinonskog radikala, ne samo na veze C–O, nego i na sâm ugljikov kostur (O'Malley & Collins, 1996; O'Malley, 1997a, b; Molčanov i dr., 2006; Lin & O'Malley, 2008).

Kristali se na zraku raspadaju zbog gubitka acetona i potom nakon nekoliko dana, radikal se disproporcionira u kinhidronu nalik sol čija je formula $M_2C_6X_4O_2{\cdot}C_6X_4O_2$ (M je metal, a X = Br, Cl). Zagrijavanjem (Torrey & Hunter, 1912) ili dugim stajanjem na zraku (tjednima ili mjesecima) zelena sol polako oksidira natrag u tetrakloro-semikinon (žuti kristali, slika 1b). Analogni je primjer sustav *p*-benzosemikinon/kinhidron (Molčanov i dr., 2006): kristali radikala su crveni, a kinhidrona zeleni. *p*-Benzosemikinon kristaliziran iz protičnog otapala je crven (radikal), ali disproporcionira u kinhidron (zeleni) nakon nekoliko dana. To je jedinstveni primjer reverzibilne redoks-reakcije iz monokristala u monokristal (Molčanov i dr., 2006).



Slika 1 Kristali $KCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$: a) neposredno nakon vađenja iz acetonske otopine i b) nekoliko dana star uzorak koji se u međuvremenu pretvorio u $K_2C_6X_4O_2{\cdot}C_6X_4O_2$ (mali žuti kristalići su tetraklorkinon). Preuzeto iz Molčanov i dr. (2011a).

Podešavanje magnetskih svojstava kristalâ

Dijamagnetski: solvati s acetonom

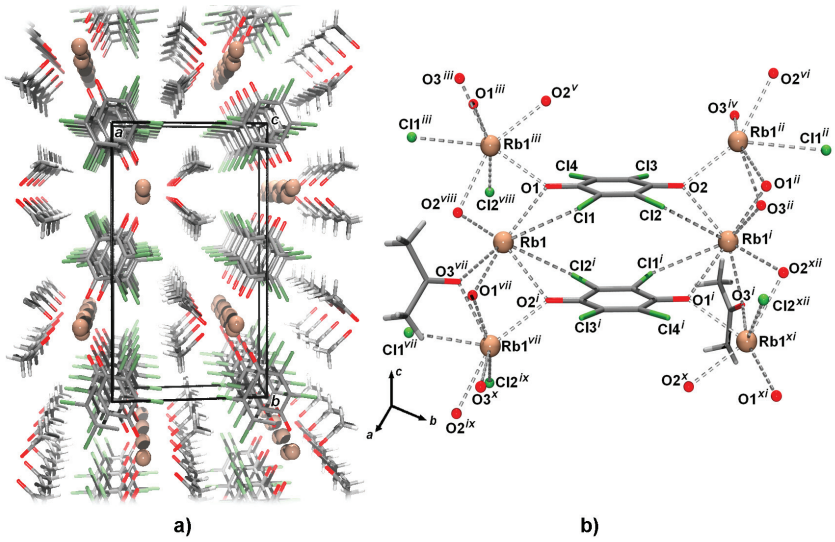
Priredili smo četiri solvata s acetonom: $KCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$, $RbCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$, $KBr_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ i $NH_4Cl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ (Molčanov i dr., 2011a) (tablica 1). U njihovim kristalnim strukturama nalaze se stupci anionâ, koji koordiniraju alkalijske katione; tako nastaju slojevi paralelni s kristalografskom ravninom (100) (slika 2a i 3). Zbog slojevite građe kristali su poput tankih listića (slika 1). Između slojeva nalaze se molekule acetona, koje se drže samo disperzijskim silama; zauzimaju oko četvrtinu volumena jedinične ćelije.

U svim se strukturama stupci radikal-anionâ protežu u smjeru [001] (slika 2 i 3). Sastoje se od parova prstenova s kratkim udaljenostima – udaljenost između središtâ prstenova je oko 3,2 Å (tablica 2), za 0,3 Å kraća od zbroja van der Waalsovih radijusa za ugljik. Takvi se dimeri slažu jedni na druge i drže vrlo slabim silama (udaljenosti

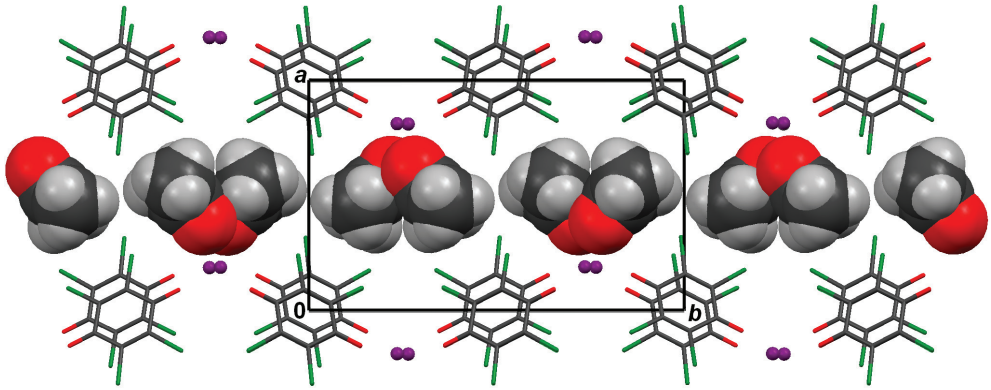
između parova prstenova su veće od 4,3 Å). Prstenovi su malo posmaknuti (tablica 2), znatno manje nego što je to uobičajeno kod aromatskih (tipične udaljenosti između središtâ su 3,6 – 4,1 Å, a posmak je uglavnom 1,6 – 1,8 Å) (Fujita & Awaga, 1999; Janiak, 2000; Molčanov i dr., 2009; 2011b). Upravo je ovakvo slaganje radikal-anionâ odgovorno za dijamagnetska svojstva kristala.

Magnetska su svojstva monokristalnih uzoraka istraživana spektroskopijom EPR, u temperaturnom rasponu 295 – 360 K. Pri sobnoj temperaturi, kod $KCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ i $RbCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$, signal je bio toliko slab da ga se jedva moglo razlučiti od šuma, i vjerojatno je posljedica defekata na površini kristala (slika 4). Pri temperaturi od 330, odnosno 350 K, signal bi naglo porasao za nekoliko redova veličine (slika 4). Promjena je ireverzibilna; hlađenjem su se uzorci ponašali paramagnetski. Kristali su se, naime, raspali jer je iz njih isparilo aceton. Kristali $KBr_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ raspadnu se na zraku već za 2 – 3 minute, tako da spektroskopska mjerenja nisu bila moguća. Kristali $NH_4Cl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ su toliko sitni da ih se nije moglo mjeriti niti rendgenskim metodama.

Dijamagnetizam pri sobnoj temperaturi posljedica je sparivanja elektronskih spinova u dimerima anionâ. Udaljenosti između ravnina prstenova iznose oko 3,1 Å, znatno manje od granične udaljenosti za sparivanje (oko 3,3 Å). Raspadom kristalne rešetke (zbog isparavanja acetona), povećavaju se udaljenosti među prstenovima, tako da se spinovi rasparuju. Amorfni uzorak je tada paramagnetski.



Slika 2 a) Kristalno pakiranje $RbCl_4Q^{\bullet}{\cdot}Me_2CO$ gledano u smjeru [001]. Molekule acetona drže se za katione slabim silama O3···Rb^+, a između slojeva paralelnih s (100) djeluju samo disperzijske interakcije. b) Fragment sloja s kationima i anionima u kojemu se vidi kako kationi premoštavaju dimer semikinonskih radikal-aniona. Rubidijevi su kationi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Preuzeto iz Molčanov i dr. (2011a).



Slika 3 Kristalna struktura $KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$ u kojoj su molekule acetona prikazane modelom van der Waalsovih sfera. Molekule otapala zauzimaju otprilike ¼ volumena jedinične ćelije. U kristalima se drže samo slabim interakcijama O3···K^+. Preuzeto iz Molčanov i dr. (2011a).

Tablica 1 Parametri jedinične ćelije i prostorna grupa solvatâ alkalijskih soli tetraklorsemikinonskog radikal-aniona (Molčanov i dr., 2011a; 2012).

Spoj	$KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$	$RbCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$	$KBr_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$	$NH_4Cl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$
a / Å	10,4655(1)	10,4749(1)	7,5940(2)	10,62(1)
b / Å	16,7229(2)	16,9600(1)	10,6229(4)	16,95(1)
c / Å	7,4574(1)	7,6663(1)	16,9280(5)	7,579(9)
α / °	90	90	91,426(3)	91,13(8)
β / °	102,892(1)	103,267(1)	91,085(3)	100,7(1)
γ / °	90	90	100,728(3)	91,47(8)
V / Å^3	1272,25 (3)	1325,60(2)	1340,92(7)	1339
Prost. grupa	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$	$P\,\bar{1}$	Nije određena

Spoj	$KCl_4Q^{\bullet}\cdot MeCOEt$ / 100 K	$KCl_4Q^{\bullet}\cdot MeCOEt$ / 200 K	$NH_4Cl_4Q^{\bullet}\cdot MeCN$
a / Å	7,9573(3)	4,05710(10)	3,7932(2)
b / Å	16, 6249(5)	16,5931(4)	16,7161(6)
c / Å	20,7201(7)	20,7334(4)	8,8555(3)
α / °	90	90	90
β / °	96,423(3)	96,925(2)	100,817(4)
γ / °	90	90	90
V / Å^3	2723,9(2)	1385,59(5)	551,53(4)
Prost. grupa	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/m$

Tablica 2 Geometrijski parametri interakcija π···π u dimerima radikalâ pri niskoj temperaturi.

Struktura	Cg[a]···Cg / Å	α^b	β^c	Cg···ravnina (Cg2) / Å	Posmak / Å	Sim. op.
$KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$	3,209 (1)	0,00	15,41	3,0981 (7)	0,838	$2-x, -y, 2-z$
$RbCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$	3,240 (1)	0,00	16,09	3,1129 (9)	0,898	$2-x, -y, 2-z$
$KBr_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$ (prstenovi A)	3,204 (7)	0,00	17,24	3,060 (5)	0,950	$1-x, 1-y, z$
$KBr_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$ (prstenovi B)	3,307 (7)	0,00	20,84	3,091 (5)	1,177	$2-x, 1-y, 1-z$
$KCl_4Q^{\bullet}\cdot$MeCOEt (100 K)	3,631(3)	0,6(2)	25,19	3,2719(19)	1,573	x, y, z
$KCl_4Q^{\bullet}\cdot$MeCOEt (200 K)	4,057(3)	0,00	43,33	3,477(2)	2,090	$1+x, y, z$
$NH_4Cl_4Q^{\bullet}\cdot$MeCN	3,793(2)	0,00	31,71	2,227(1)	1,993	$-1-x, 1-y, 1-z$

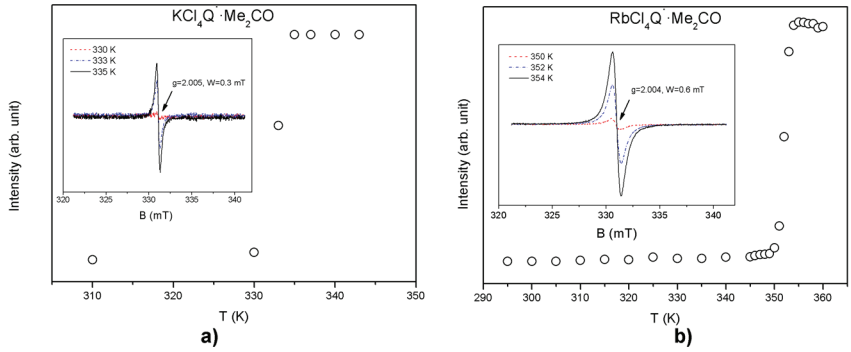
[a] Cg = centar mase kinoidnog prstena.

[b] α = kut između ravnina dvaju kinoidnih prstenova.

[c] β = kut između linije Cg···Cg i okomice na ravninu prvoga prstena.

Reverzibilni prijelaz iz dijamagnetskog u paramagnetski: solvat s etilmetilketonom

Iskustvo s acetonskim solvatima pokazalo je da male promjene u veličini kationa (K ili Rb) i supstituenata (Cl ili Br) na semikinonskom prstenu ne utječu znatno na kristalno pakiranje, pa, prema tome, niti na magnetska svojstva. Molekule otapala, koje su vrlo slabo vezane, mogle bi ga znatnije mijenjati, pa bi se tako moglo znatnije utjecati na strukturu i svojstva kristala. Ograničenje u izboru otapala je topljivost tetrahalogenkinona u njemu. Etilmetilketon je spoj vrlo sličan acetonu, a veći je od njega za jednu metilensku skupinu, tj. otprilike za 20 $Å^3$. Tetraklorkinon je u njemu prilično dobro topljiv.



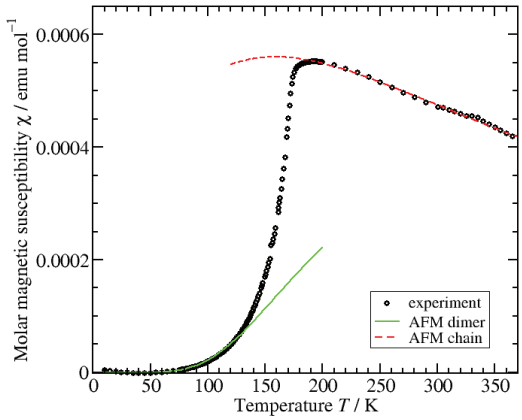
Slika 4 Intenziteti EPR signala ovisni o temperaturi za monokristale a) $KCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$ i b) $RbCl_4Q^{\bullet}\cdot Me_2CO$; *Umetnuto*: EPR spektri snimljeni pri temperaturama u blizini prijelaza iz dijamagnetske faze u paramagnetsku. Preuzeto iz Molčanov i dr. (2011a)

Priredili smo etilmetilketonski solvat kalijeve soli tetraklorsemikinonskog radikala, $KCl_4Q^{\bullet}\cdot MeCOEt$. Magnetska smo svojstva mjerili metodom SQUID u temperaturnom rasponu 4 – 370 K (slika 5). Pri niskim temperaturama (ispod 120 K) spoj je dijamagnetski; iznad 170 K je paramagnetski. Između 120 i 170 K događa se reverzibilni fazni prijelaz spin-Peierlsovog tipa (Bray i dr., 1975).

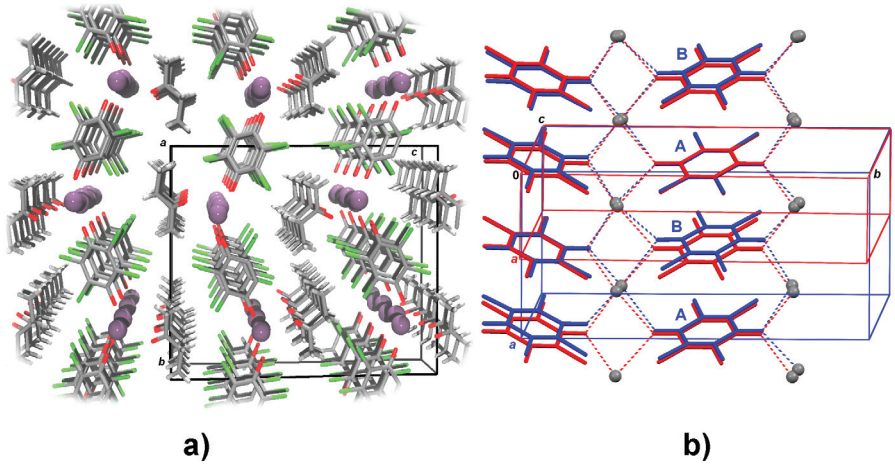
Postoje dvije polimorfne modifikacije $KCl_4Q^{\bullet}\cdot MeCOEt$, nisko- i visokotemperaturna. Kristalna struktura niskotemperaturne faze (mjerena pri 100 K) vrlo je slična acetonskim solvatima (slika 6a, tablica 3), ali se u asimetričnoj jedinici nalaze dvije simetrijski neovisne formulske jedinke (označene s A i B). Asimetrična jedinica visokotemperaturne faze (mjerena pri 200 K) sadrži samo jednu formulsku jedinku. Prema tome, jedinična ćelija niskotemperaturne faze dvostruko je veća od visokotemperaturne (slika 6b, tablica 1, donji red). Prijelaz je kontinuiran i reverzibilan; monokristal se promjenom temperature može nekoliko puta prevesti iz jedne faze u drugu.

Kod niskotemperaturne faze postoje dimeri radikalâ slični onima kod acetonskih solvata. Udaljenost između ravnina prstenova ovdje je 3,272(2) Å, a posmak 1,573 Å (slika 7a). Ova je geometrija vrlo blizu granične vrijednosti za sparivanje spinova (3,30 - 3,35 Å), tako da je za očekivati da bi je s porastom temperature mogla doseći. I zaista, to se događa. Kod visokotemperaturne faze dimerâ nema; stupci se sastoje od ekvidistantnih radikal-aniona. Udaljenosti među ravninama prstenova iznose 3,477 Å, a posmaci 2,090 Å (slika 7a). Kristalne strukture dobro se slažu s magnetskim svojstvima: kod niskotemperaturne faze, elektronski spinovi u dimerima radikalâ spareni su tako da su kristali dijamagnetski. Visokotemperaturna je faza paramagnetska, jer su udaljenosti među radikalima prevelike pa su spinovi raspareni.

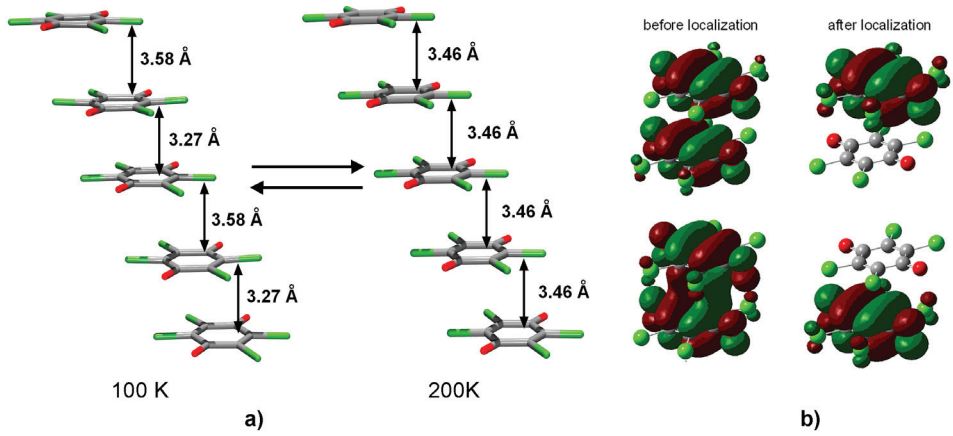
Magnetska svojstva i elektronska struktura radikala modelirani su kvantnokemijskim metodama (CAS-MP2). Postoje tri vrste kontakata, koje se modeliralo: dimer anionâ s bliskim kontaktom (LT-S) u niskotemperaturnoj fazi, par anionâ s velikom udaljenosti iz niskotemperaturne faze (LT-L) i par anionâ iz visokotemperaturne faze (HT). Spinove se modeliralo kao sparene (singletno stanje) i rasparene (tripletno stanje). Za bliski dimer nađena je velika razlika u energiji između singletnog i tripletnog stanja (slika 7b, tablica 3); sparivanje spinova je energijski vrlo povoljno. Za veće udaljenosti energije singletnog i tripletnog stanja praktički su jednake; spinovi su raspareni jer je entropijski doprinos rasparenih spinova veći.



Slika 5 Temperaturna ovisnost molne magnetske susceptibilnosti χ za $KCl_4Q^{\bullet}$· MeCOEt mjerene u magnetskom polju od 1T. Linije predstavljaju modele dimerâ sa sparenim spinovima pri niskoj temperaturi (zelena) i antiferomagnetskog lanca pri visokoj temperaturi (crvena).



Slika 6 a) Kristalno pakiranje $KCl_4Q^{\bullet}$·MeCOEt pri 100 K. Vide se slojevi kationâ i naslaganih anionâ koje odjeljuju molekule otapala. Motiv je vrlo sličan onome u $KCl_4Q^{\bullet}$·Me_2CO (slika 2a). b) Superpozicija kristalnog pakiranja niskotemperaturnog (plavo, dvije molekule A i B u asimetričnoj jedinici) i visokotemperaturnog polimorfa (crveno) $KCl_4Q^{\bullet}$·MeCOEt. Metodom najmanjih kvadrata preklopljen je anion visokotemperaturne faze s anionom A niskotemperaturne faze. Anion B niskotemperaturne faze je znatno pomaknut u odnosu na anion visokotemeraturne faze. Značajna razlika u strukturi dvaju polimorfa je udaljenost između radikal-aniona. Kalijevi su kationi prikazani kao sive kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika 7 a) Karakteristični π-stupci radikal-anionâ u $KCl_4Q^{\bullet}$·MeCOEt opaženi u dijamagnetskom polimorfu pri 100 K (dvije različite udaljenosti između ravninâ prstenova posljedica su dviju simetrijski neovisnih molekula u asimetričnoj jedinici) i u paramagnetskom polimorfu pri 200 K (postoje stupci ekvidistantnih radikal-aniona). b) Aktivne orbitale prije (lijevo, gornji red HOMO, donji red LUMO) i poslije (desno) lokalizacije prema Boysu za dimer semikinonskih radikal-aniona LT-S.

Tablica 3 Energije parova semikinonskih radikal-aniona iz $KCl_4Q^{\bullet}$·MeCOEt izračunate metodom CAS-MP2 (u kJ/mol, prikazana je razlika u odnosu na najnižu izračunatu vrijednost)

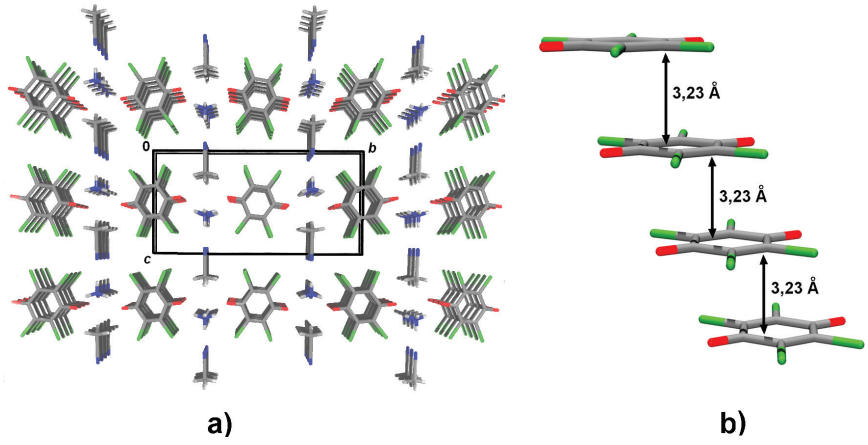
	singlet	triplet
LT-S	0	8,4
HT	14,3	15,0
LT-L	20,6	20,6

1D antiferomagnet: solvat s acetonitrilom

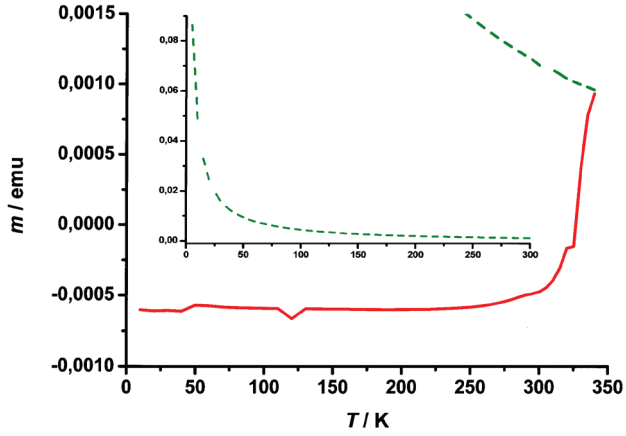
Manje molekule otapala mogle bi omogućiti bolji kontakt između anionâ. Stoga smo sintezu proveli u acetonitrilu, te smo dobili acetonitrilski solvat. Kristali kalijeve soli bili su premali i vrlo nestabilni, tako da ih se nije moglo mjeriti. Amonijev je kation malo veći od kalijevog, tako da bolje stabilizira kristalno pakiranje; k tome još može tvoriti i vodikove veze s radikal-anionima. Prema tome, kristalizirali smo i istraživali amonijevu sol, $NH_4Cl_4Q^{\bullet}$·MeCN.

Njezino se kristalno pakiranje nešto malo razlikuje od drugih dvaju solvata (tablica 1, zadnji red, druga prostorna grupa), ali također uključuje stupce aniona te slojeve koje tvore anioni i kationi povezani vodikovim vezama (slika 8a). Anioni ne tvore dimere, nego su u stupcima svi jednako razmaknuti; udaljenost među ravninama prstenova je 3,2271(15) Å (slika 8b, tablica 2). Takvo je slaganje tipično za antife-

romagnetske materijale; mjerenje magnetizma pokazalo je upravo antiferomagnetsko ponašanje u temperaturnom rasponu 4 – 330 K (slika 9). Iznad 330 K kristalna se struktura raspada jer acetonitril isparava. Promjena je ireverzibilna; budući da se raspadom kristala narušava periodičnost, magnetizam naglo poraste; nakon toga slijedi Curie-Weissov zakon kao i svi paramagnetski materijali. Kvantno-mehaničkim računom je nađeno da je energijska razlika između singletnog i tripletnog stanja za par anionskih prstenova 18,2 kJ/mol, bitno veća nego kod dimera u $KCl_4Q^{\bullet}$·MeCOEt. To je i za očekivati, jer su anioni ovdje znatno bliži.



Slika 8 a) Kristalno pakiranje $NH_4Cl_4Q^{\bullet}$·MeCN gledano u smjeru [100], b) stupac ekvidistantnih radikal-anionima s antiferomagnetski spregnutim spinovima u $NH_4Cl_4Q^{\bullet}$·MeCN.



Slika 9 Ovisnost magnetizma $NH_4Cl_4Q^{\bullet}$·MeCN o temperaturi. Crveno, puna linija: grijanje; zeleno, crtkana linija: hlađenje. Umetak: hlađenje raspadnutog uzorka od sobne temperature do 4 K pokazuje paramagnetsko ponašanje.

Zahvala

Zahvaljujemo dr. sc. Marijani Jurić, Lidiji Androš i Ernestu Sandersu na termogravimetrijskim mjerenjima kojima smo dokazali raspad kristalnih struktura zbog hlapljenja otapala.

Literatura

André, J. J. & Weill, G. (1968). *Mol. Phys.*, **15**, 97-99.

André, J. J. & Weill, G. (1969). *C. R. Acad. Sci. B*, **269**, 499-502.

André, J. J. & Weill, G. (1971). *Chem. Phys. Lett*., **9**, 27-30.

André, J. J., Clementz, J., R. Jesser, & Weill, G. (1968). *C. R. Acad. Sci. B*, **266**, 1057-1060.

Boesch, S. E. & Wheeler, R. A. (1995). *J. Phys. Chem.*, **99**, 8125-8134.

Boesch, S. E. & Wheeler, R. A. (1997). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8351-8359.

Bray, J. W., Hart, H. R. Jr., Interrante, L. V., Jacobs, I. S., Kasper, J. S., Watkins, G. D., Wee, S. H. & Bonner, J. C. (1975). *Phys. Rev. Lett*. **35**, 744-747.

Del Giacco, T., Elisei, F. & Lanzalunga, O. (2000). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1701-1708.

Fujita, W. & Awaga, K. (1999). *Science*, **286**, 261-262.

García, P., Dahaoui, S., Fertey, P., Wenger, E. & Lecomte, C. (2005). *Phys. Rev. B*, **72**, 104115.

Girlando, A., Morelli, L. & Pecile, C. (1973). *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 553-558.

Girlando, A., Zanon, I. Bozio, R. & Pecile, C. (1978). *J. Chem. Phys.*, **68**, 22-31.

Gupta, P., Das, A., Basuli, F., Castineiras, A., Sheldrick, W. S., Mayer-Figge, H. & Bhattacharya, S. (2005). *Inorg. Chem.*, **44**, 2081-2088.

Hiroma, S. & Kuroda, T. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **47**, 3014-3020.

Horiuchi, S., Kumai, R. & Tokura, Y. (2007). *Chem. Commun*., 2321-2329.

Horiuchi, S., Okimoto, Y., Kumai, R. & Tokura, Y. (2001). *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 665-670.

Janiak, C. (2000). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3885-3896.

Katan, C., Blöchl, P. E., Margl, P. & Koenig, C. (1996). *Phys. Rev. B*, **53**, 12112-12120.

Konno, M., Kobayashi, H., Marumo, F. & Saito, Y. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **46**, 1987-1990.

LeCointe, M., Lemée, M. H., Cailleau, H., Toudic, B., Toupet, L., Heger, G., Moussa, F., Schweiss, P., Kraft, K. H. & Karl, N. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**, 3374-3386.

Lin, T.-J. & O'Malley, P. J. (2008). *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **870**, 31-35.

Matsunaga, Y. (1960). *Can. J. Chem*., **38**, 1172-1176.

Min, K. S., DiPasquale, A. G., Golen, J. A., Rheingold, A. L. & Miller, J. S. (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2360-2368.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B. & Meden, A. (2009). *CrystEngComm*, **11**, 1407-1415.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B. & Roboz, M. (2006). *Acta Cryst B.*, **62**, 1051-1060.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Babić, D. Pajić, D., Novosel, N. & Zadro, K. (2012). *Cryst EngComm*.

Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Babić, D., Žilić, D. & Rakvin, B. (2011a). *CrystEngComm*, **13**, 5170-5178.

Molčanov, K., Sabljić, I. & Kojić-Prodić B. (2011b). *CrystEngComm*, **13**, 4211-4217.

Morris, A. M., Pierpoint, C. G. & Finke, R. G. (2009). *Inorg. Chem.*, **48**, 3496-3498.

Murata, T., Morita, Y., Yakizama, Y., Fukui, K., Yamochi, H., Saito, G. & Nakasuji, K. (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10837-10846.

O'Malley, P. J. & Collins, S. J. (1996). *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 296-300.

O'Malley, P. J. (1997a). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6334-6338.

O'Malley, P. J. (1997b). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9813-9817.

O'Malley, P. J. (2001). *Antioxidants & Redox Signaling*, **3**, 825-838.

Piskunov, A. V., Lado, A. V., Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K., Kuznetsova, O. V., Fukin, G. K. & Baranov, E. V. (2007). *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **56**, 97-103.

Schuler, R. H., Tripathi, G. N. R., Prebenda, M. F. & Chipman, D. M. (1983). *J. Phys. Chem.*, **87**, 5357-5361.

Shaikh, N, Goswami, S., Panja, A., Wang, X.-Y., Gao, S., Butcher, R. J. & Banerjee, P. (2004). *Inorg. Chem.*, **43**, 5908-5918.

Sugano, T., Ohta, T. & Kuroda H. (1975). *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 164-166.

Torrey, H. & Hunter, W. H. (1912). *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 702-716.

Tripathi, G. N. R. & Schuler, R. H. (1983). *J. Phys. Chem.*, **87**, 3101-3105.

Tripathi, G. N. R. (1981). *J. Chem. Phys.*, **74**, 6044-6049.

Zanotti, G. & Del Pra, A. (1980). *Acta Cryst. B.*, **36**, 313-316.

PUT KRISTALOGRAFIJE OD MINERALOGIJE DO BIOLOGIJE I MEDICINE

Marija Luić

Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, Zavod za fizičku kemiju,
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Kristalografija se počinje razvijati u okviru mineralogije, jedne od najstarijih prirodnih znanosti. Početkom 20. stoljeća na njen razvoj presudan utjecaj imaju otkrića u području fizike – otkriće rentgenskih zraka, njihove difrakcije u kristalima te objašnjenja tog fenomena (Braggov zakon). Prva određena kristalna struktura bila je struktura NaCl. Ona je pokazala da se ti kristali ne sastoje od molekula NaCl, kao što se mislilo, nego od pravilno poredanih iona Na^+ i Cl^- što je revolucionaliziralo teorijsku kemiju. 60-tih godina 20. stoljeća kristalografija počinje igrati sve važniju ulogu u razvoju molekulske biologije. Danas je kristalografija temelj i moderne strukturne biologije, te na strukturi baziranom dizajnu novih lijekova.

Kao što i samo ime kaže, kristalografija je znanost koja se bavi kristalima. Riječ KRISTAL dolazi od starogrčke riječi κρύσταλλος (*krystallos*), što znači led, ali i kvarc (gorski kristal). Naime, kristali, koje su ljudi najčešće imali prilike vidjeti u prirodi, bili su upravo kristali leda i kvarca pa nije čudo da su po njima i dobili ime. Zanimljivo je ovdje možda spomenuti i to da su se kristali i u našem jeziku prije nazivali LEDCI. Npr., Mijo Kišpatić 1877.g. u svom *Prirodopisu rudstva, Zorna obuka mladeži za školu i dom*, piše o "pravilnim mnogoplohim tjelesima, *ledcima*".

Mineralogija je jedna od najstarijih prirodnih znanosti. O tome svjedoči i više od 2000 g. stara rasprava o mineralima koju je napisao grčki filozof Teofrast, Aristotelov učenik. Ta je rasprava, nažalost, samo djelomično sačuvana. U njoj Teofrast spominje svoje prethodnike čiji rad nastavlja, što ukazuje na to da se ni Teofrast ne može smatrati začetnikom mineralogije, nego su to neki njegovi, nama nepoznati, preci. Mineralogija se bavi proučavanjem minerala, a minerale možemo kratko i jednostavno definirati kao sastavne dijelove stjenovite Zemljine kore. U stotinama godina dugoj povijesti proučavanja minerala, čovjek je ponekad zapadao i u razne zablude. Tako

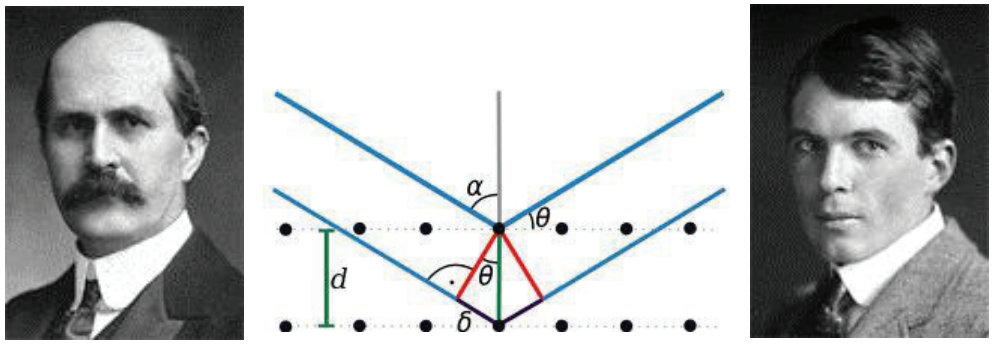
su se primjerice u srednjem vijeku mineralima pripisivala magijska svojstva. Godina koja se smatra godinom rođenja kristalografije kao moderne znanosti je 1669.g. Te godine dolazi do dva značajna otkrića, a do oba su došli danski znanstvenici: N. Steno (Stensen, 1631-1686) otkriva zakon o stalnosti plošnih kutova, a E. Bartolin (Bartholinus, 1625-1689) na kristalima kalcita s Islanda uočava važno optičko svojstvo - dvolom.

Krajem 19. i početkom 20. stoljeća dolazi do nekoliko za kristalografiju neobično važnih otkrića. Otkriće koje zasigurno predstavlja revoluciju u području kristalografije je otkriće rentgenskih zraka do kojeg je 1895g. došao Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923). Za to mu je otkriće 1901.g. dodjeljena i prva Nobelova nagrada za fiziku. Eksperimentirajući s katodnim zračenjem Röntgen je otkrio novu vrstu zraka koje je nazvao X-zrakama (slika 1). Bilo je to u kasnu jesen 1895.g. Radeći sa zatvorenom i zataljenom cijevi (kako bi izbjegao bilo kakvu svjetlost), Röntgen je primijetio da je papirnati tanjur koji je s jedne strane bio prekriven barijevim platinocijanidom, a slučajno se našao na putu zraka, postao fluorescentan, iako se nalazio više od 2 metra udaljen od nenabijene cijevi. Po njemu danas te zrake nazivamo rentgenskim zrakama. Koliko je to otkriće značajno za medicinu, posebice medicinsku dijagnostiku, spoznato je tek mnogo godina kasnije.

Slika 1 Wilhelm Conrad Röntgen i jedna od njegovih prvih rentgenskih slika, slika ruke njegove supruge Berte.

Vrlo brzo nakon otkrića rentgenskih zraka slijede još dva za kristalografiju iznimno značajna otkrića. Prvo je otkriće Maxa von Lauea (1879-1960) koji je 1912. g. pokazao da su kristali za rentgenske zrake isto što i optička mrežica za vidljivu svjetlost, odnosno da pri njihovom prolasku kroz kristal dolazi do ogiba odnosno difrakcije. Razlog tome je činjenica da su valne duljine rentgenskih zraka istog reda veličine kao i razmaci među mrežnim ravninama tj. atomima u kristalu. Taj je ekspriment izveden na kristalima minerala sfalerita, cink suflida (ZnS), a njime je

dokazana i valna priroda rentgenskih zraka. Godine 1914. Max von Laue je za to otkriće dobio Nobelovu nagradu za fiziku. Drugo otkriće je vezano uz rad oca i sina, Sir William Henry Bragga i William Lawrence Bragga, na analizi kristalne strukture na osnovi ogiba rentgenskih zraka za koje su, samo godinu dana nakon Maxa von Lauea, 1915.g. dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Oni su otkrili pravilnost po kojoj dolazi do difrakcije rentgenskih zraka u kristalu, a opisana je zakonom koji se po njima naziva Braggov zakon (slika 2) i osnova je za određivanje trodimenzijskih kristalnih struktura. Oni su odredili i prvu kristalnu strukturu – bila je to struktura minerala halita, odnosno kuhinjske soli, NaCl. Ta je struktura pokazala da se kristali sastoje od pravilno poredanih iona Na^+ i Cl^-, a ne, kako se mislilo, od molekula NaCl. Ova je spoznaja jako utjecala na razvoj teorijske kemije i dovela do rađanja još jedne grane kristalografije, a to je rentgenska kristalografija.

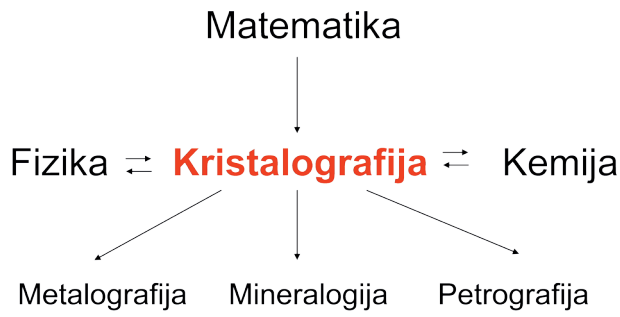


Slika 2 Braggov zakon, $n\,\lambda = 2d \sin\theta$, te William Henry Bragg (lijevo) i William Lawrence Bragg (desno).

Poznato je da je moguće mjeriti samo amplitude rentgenskih zraka difraktiranih u kristalu, dok se informacija o njihovoj fazi izgubi tj. nemoguće ju je eksperimentom odrediti. To je problem dobro poznat u kristalografiji pod imenom "problem faza u kristalografiji". Bez rješenja tog problema nema niti rješenja 3D-struktura kristala. Godine 1934. Arthur L. Patterson (1902-1966) je postavio jednadžbu koju danas nazivamo Pattersonova funkcija. Ona je s opravdanjem pobudila velike nade u otvaranje novih mogućnosti za lakše i brže rješavanja kristalnih 3D-struktura. Godinu dana kasnije D. Harker (1906-1991) je ukazao na postojanje nekih specijalnih slučajeva koji mogu znatno olakšati interpretaciju Pattersonove funkcije. Time je napravljen još jedan važan korak naprijed na putu rješavanja kristalnih struktura.

Odnos kristalografije i drugih znanosti u to vrijeme ilustirao je ruski kristalograf A.V. Šubnikov (slika 3, preuzeto iz F. Tućan, *Opća mineralogija*, 1951) iz 1940.g. Kristalografija je usko povezana s matematikom od koje je mnogo toga dobila i bez koje je njen razvoj nezamisliv, ali ne vrijedi i obrnuto. Ovdje svakako treba spomenuti da

je 230 mogućih prostornih grupa koje su dovoljne za opis svih do danas poznatih simetrija u kristalu izvedeno matematički krajem 19. stoljeća – 1890.g. je to napravio ruski matematičar Fedorov, a samo godinu kasnije 1891. Nijemac Schoenfliβ. Prostorne grupe služe kao matematička baza za strukturnu analizu. Što se tiče odnosa kristalografije s kemijom i fizikom – tu je njihov međusobni odnos drugačiji. Od fizike kristalografija "posuđuje" mnogo toga – međutim nešto joj i daje. Kemiji, međutim daje više nego što od nje prima. Što se pak tiče metalografije, mineralogije i petrografije – tu je veza slična kao s fizikom; kristalografija njima puno daje, a praktički ništa od njih ne prima.



Slika 3 Odnos kristalografije i drugih znanosti prema A.V. Šubnikovu

Sredinom prošlog stoljeća kristalografija se sve više počinje okretati prema kompleksnijim molekulama važnim za život – proteinima, a time i prema biologiji. John Desmond Bernal (1901-1971), Irac, koji je na Cambridgeu studirao matematiku i mineralogiju, u tome je odigrao krucijalnu ulogu i time zaslužio istaknuto mjesto među znanstvnicima 20-tog stoljeća. Smatra se pionirom rentgenske kristalografije u molekulskoj biologiji i pokretačem kristalografskih istraživanja virusa. Okupio je oko sebe niz mladih, talentiranih studenata koje je učio kristalografiji, a među kojima su bili Rosalind Franklin, Dorothy Hodgkin, Aaron Klug i Max Perutz, koji su ga zbog njegovog ogromnog znanja nazvali *Mudrac* (*Sage*). Kao što je poznato, svi su oni kasnije postigli izvanredne rezultate u znanosti i ostvarili briljantne karijere. Neki od njih dobili za svoj rad i Nobelovu nagradu: Max Perutz je (zajedno s Johnom Kendrewom) 1962 g. dobio Nobelovu nagradu za studij strukture hemoglobina i globularnih proteina, dok je Doroty Crowfoot Hodgkin 1964.g. dobila istu tu nagradu za određivanje struktura važnih biokemijskih supstanci. Od tada do danas određeno je više desetaka tisuća struktura važnih bioloških molekula. Kristalografija je danas temelj moderne strukturne biologije i na strukturi baziranom dizajnu

novih lijekova. Mnogi na tržištu poznati lijekovi kao npr. Tamiflu – lijek protiv gripe, Gleevec – onkološki terapeutik, Agenerase – inhibitor HIV proteaze, Viracept – lijek u tretmanu HIV-a i drugi, razvijeni su upravo na temelju poznavanja 3D-strukture bioloških makormolekula određenih metodom rentgenske kristalografije.

Važnost kristalografije i njenu povezanost s drugim znanostima moguće je ilustrirati i kratkom analizom 26 Nobelovih nagrada dodijeljnih vezano uz kristalografiju. Da podsjetim, od šest mogućih Nobelovih nagrada dvije se dodjeljuju za prirodne znanosti (fiziku i kemiju) i jedna za medicinu ili fiziologiju (ostale tri su za ekonomiju, mir i književnost). Od spomenutih 26 nagrada njih devet je dodjeljeno za fiziku, najviše početkom 20. stoljeća a posljednja je dodjeljna sada već davne 1994.g.; za kemiju ih je dodjeljeno 16, od toga šest u zadnjih 20 godina, s time da bi njih čak četiri sigurno bilo dodjeljeno za biologiju da takva nagrada postoji. Jedina "kristalografska" Nobelova nagrada dodjeljena za medicinu ili fiziologiju je ona F. Cricka, J. Watsona, i M. Wilkinsa iz 1962.g. za otkriće strukture DNA zavojnice, koja bi bez sumnje isto bila dodjeljena za biologiju. Ova jednostavna analiza, kao što vidimo, također ukazuje na put kristalografije od fizike preko kemije prema biologiji i medicini.

Za kraj, definicija kristalografije, kako je daje *International Union of Crystallography*, sigurno najmjerodavnija ustanova za to, glasi: Kristalografija je dio znanosti posvećen izučavanju molekulske i kristalne strukture i svojstava s mogućnošću dalekosežne primjene u mineralogiji, kemiji, fizici, matematici, biologiji i znanosti o materijalima. Napomenimo i to da je kristalografija bila i još uvijek jest jedna od najmultidisciplinarnijih znanosti koja povezuje najpropulzivnija područja znanstvenog istraživanja.

Literatura

IUCr: http://www.iucr.org/

Kišpatić, M. (1877). *Prirodopis rudstva*, Zorna obuka mladeži za školu i dom.

Tućan, F. (1951). *Opća mineralogija*, Zagreb.

RENTGENSKA DIFRAKCIJA PREZASIĆENIH ČVRSTIH OTOPINA METALNIH SLITINA NA BAZI ALUMINIJA DOBIVENIH VRLO BRZIM KALJENJEM IZ TALINE U PRVIH 20 GODINA POSTOJANJA INSTITUTA ZA FIZIKU SVEUČILIŠTA

Antun Tonejc

Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sredinom šezdesetih godina prošlog stoljeća znanstvenici s Fizičkog zavoda PMF-a izradili su uređaj, nazvan metoda dvostrukog klipa, za vrlo brzo kaljenje talina, s pomoću kojega su se na Institutu za fiziku Sveučilišta proizvodile prezasićene čvrste otopine, pretežno na bazi aluminija i ispitivale rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom radi utvrđivanja povećanja metastabilne topivosti i ispitivanja pretvorbe prezasićenih čvrstih otopina u ravnotežne faze.

Čvrste otopine

Ako se u kristalnu rešetku bilo kojeg elementa dodaju atomi nekog drugog elementa, tako da se nasumično raspoređuju na regularna mjesta u kristalnoj rešetki osnovnog elementa, dobivamo čvrstu otopinu. Razlikujemo potpunu međusobnu čvrstu topivost (slučaj bakra i nikla; slika 1), djelomičnu međusobnu topivost (slučaj Ag-Cu; slika 2), topivost samo jednog elementa (slučaj Al-Fe; slika 3) ili topivost uopće ne postoji (slučaj Bi-Cu; slika 4).

Još je 1926.g. W. Hume-Rothery (De Graef and McHenry, 2007) postavio tri empirička pravila (Hume-Rotheryeva pravila) kao ograničavajuće faktore za stvaranje čvrstih otopina u dvokomponentnim sistemima:

(a) faktor veličine: razlika atoma za više od 15% jako ograničava međusobnu topivost,

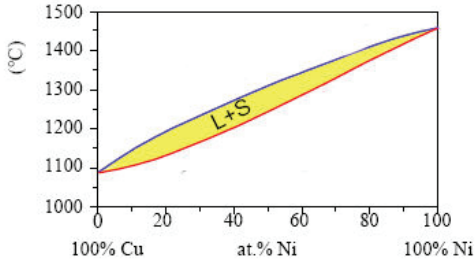
(b) utjecaj elektronegativnosti: velike razlike u elektronegativnosti atoma pogoduju stvaranju stabilnih intermetalnih faza i ograničavaju veću međusobnu topivost,

(c) relativni efekt valentnosti: element veće valencije lakše se topi u elementu manje valentnosti nego obrnuto,

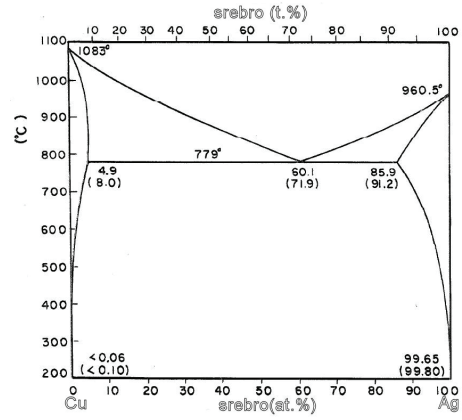
(d) nije H-R pravilo ali je samo po sebi razumljivo da elementi različitih Bravaisovih rešetki ne mogu biti potpuno međusobno topivi.

H-R pravila vrijede više kao ograničavajući faktori za stvaranje čvrstih otopina nego obrnuto. Tako je primjerice u sistemu Cu-Ag, koji zadovoljava sva H-R pravila (a-c) i imaju jednake Bravaisove rešetke, topivost prilično ograničena, pogotovo na sobnoj temperaturi, što predstavlja neobjašnjivo ponašanje. Iako je topivost Cu u Ag praktički zanemariva na sobnoj temperaturi (oko 0,2 at.%), kaljenjem iz područja čvrste topivosti na višim temperaturama može se relativno jednostavno dobiti metastabilnu topivost (zasićena čvrsta topivost) na sobnoj temperaturi, sve do 14,1 at.%, koliko iznosi maksimalna ravnotežna topivost Cu u Ag na 772°C (temperatura eutektika). Nije postojao, sve do 1960.g. način (vidjeti poglavlje ***Dobivanje prezasićenih čvrstih otopina*)** kako proširiti navedenu metastabilnu topivost na sobnoj temperaturi, odnosno dobiti prezasićenu čvrstu otopinu.

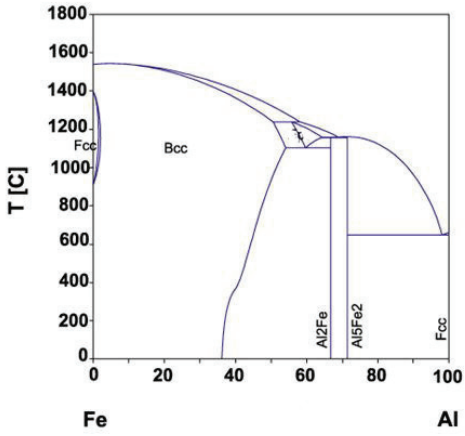
Otopljeni atomi su u principu veći ili manji od atoma matrice, tako da dolazi do promjene dimenzije jedinične ćelije s koncentracijom otopljenih atoma. Promjene je vrlo jednostavno mjeriti pomoću Debye-Scherrerove metode praška mjereći Braggov kut i nakon toga se s pomoću Braggove jednadžbe za rentgensku difrakciju



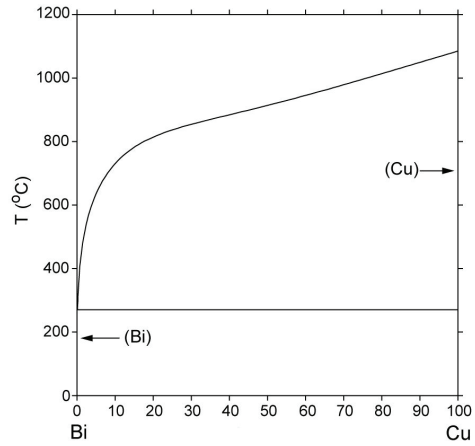
Slika 1 Fazni dijagram Cu-Ni.



Slika 2 Fazni dijagram Cu-Ag.



Slika 3 Fazni dijagram Fe-Al.

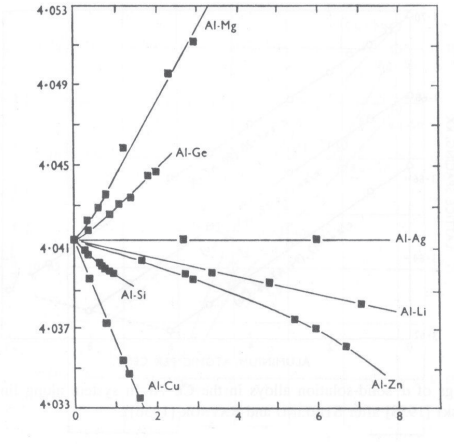


Slika 4 Fazni dijagram Bi-Cu.

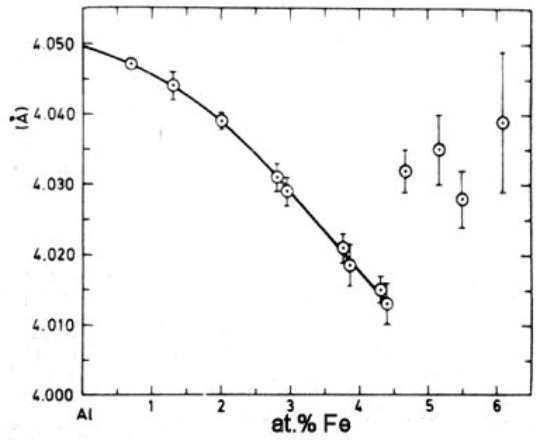
$$2\frac{a_o}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\vartheta = n\lambda$$

može izračunati brid jedinične ćelije a_o (h, k, i l su Millerovi indeksi).

Nakon otkrića rentgenske difrakcije, tijekom godina, ispitane su praktički sve topivosti u binarnim sistemima mjerenjem ovisnosti dimenzija jedinične ćelije o koncentraciji otopljenih elemenata i rezultati su objavljeni u mnogim priručnicima (Pearson, 1967). Na slici 5 je prikazana ovisnost brida jedinične ćelija aluminija o koncentraciji nekih otopljenih elemenata.



Slika 5 Ovisnost brida jedinične ćelije Al (u Å) o koncentraciji nekih otopljenih elemenata (u at.%).



Slika 6 Ovisnost brida jedinične ćelije prezasićene čvrste otopine Al-Fe o koncentraciji otopljenog željeza.

Dobivanje prezasićenih čvrstih otopina

1952. g. su Falkenhagen i Hofmann (1952) kao prvi uspjeli proizvesti prezasićene čvrste otopine, kaljenjem taline brzim lijevanjem u bakreni kalup. Procjenjuje se da su brzine kaljenja iznosile oko 25 000 K/s. Tim načinom su između ostalog uspjeli otopiti 0,082 at.% Fe u Al (maksimalna ravnotežna topivost iznosi 0,028 at.% na 655°C).

Pravu prekretnicu u dobivanju prezasićenih čvrstih otopina napravio je 1960.g. Duwez sa suradnicima na CALTECH-u (Passadena, California). Posebnom tehnikom nazvanom pištolj metoda, štrcali se male količine taline (oko 10 mg) prema zakrivljenoj bakrenoj površini, pod prikladnim kutom, i postigli odmah spektakularne rezultate. Između ostalog uspjeli su postići potpunu međusobnu topivost srebra i bakra (Duwez i dr., 1960). Do današnjeg dana navedeni članak ima 941 citat. Predecki sa suradnicima je 1965.g. (Predecki i dr., 1963) pokazao da se Duwezovim uređajem postižu brzine kaljenja veće od 10^6 K/s. Dobivanje prezasićenih čvrstih otopina otvorilo je nekoliko novih područja istraživanja, između ostalog ispitivanje fizičkih svojstava metastabilnih slitina i istraživanje prijelaza metastabilnih slitina u stabilna stanja prema faznim dijagramima.

Na samom početku šezdesetih godina je u Duwezovoj grupi boravio Jean Dixmier iz Orsaya (Faculté des Sciences, Orsay, France) i njegov povratak u Orsay se poklopio s poslijedoktorskim boravkom Antuna Bonefačića na Faculté des Sciences u Orsayu (1963-1965). Bonefačić od Dixmiera saznaje detalje Duwezove tehnike vrlo brzog kaljenja, koju povratkom u Zagreb krajem 1965.g., nastoji uključiti u znanstvena istraživanja na Fizičkom zavodu PMF-a. Zajedno s asistentom Mirkom Stubičarom rade nacrt uređaja (Bonefačić i dr., 1966) koji je napravljen početkom 1966.g. u Tehničkoj školi, Klaićeva 7, Zagreb (danas 1. tehnička škola Tesla), koja je raspolagala s vrlo dobrom strojarskom radionicom. Uređaj se razlikovao od Duwezove pištolj metode i nazvan je metoda dvostrukog klipa.

Znanstveni rad na Fizičkom zavodu iz eksperimentalne fizike čvrstog stanja seli se u proljeće 1967.g. s Marulićevog trga u novo izgrađeni Institut za fiziku Sveučilišta gdje se istovremeno postavlja i novi Siemensov difraktometar. Bonefačić zadužuje Tonejca da provjeri rad uređaja za vrlo brzo kaljenje.

Pregledom literature se uočava da mnogi elementi, među njima Fe, Ti, Ni, W i Pt, praktički nisu topivi u aluminiju na sobnoj temperaturi. Vrlo mala topivost postoji samo na temperaturama eutektika (0,026 at% Fe; ≈0,0 at% Ti; 0,023 at.% Ni; 0,15 at.% W; ≈0,0 at% Ti).

Tonejc počinje s kaljenjem taline aluminija s malim koncentracijama željeza i vrlo brzo se uočava uspješnost uređaja. Mjerenjem ovisnosti brida jedinične ćelije aluminija o koncentraciji željeza (slika 6) pokazalo se da se uspjelo otopiti do 4,4 at.% Fe. Ubrzo slijedi objavljivanje rezultata (tablica 1).

Nastavlja se s kaljenjem slitina Al-Ti, Al-Ni, Al-W i Al-Pt. Dvadeset godina kasnije se kaljenjem pokušalo dobiti metastabilnu jednostavnu kubnu strukturu u sistemu

Sn-Ge. Umjesto primitivne strukture dobivena je prezasićena čvrsta otopina Ga u Sn. Svi rezultati su prikazani u tablici 1 zajedno s brojem citata kao i posljednja godina u kojoj je rad citiran. Iako je od prvih objavljenih rezultata prošlo 43 godine, radovi i dalje pobuđuju pažnju.

Tablica 1

Sistem	topivost na sobnoj temp. (u at.%)	topivost dobivena vrlo brzim kaljenjem (u at.%)	godina objavljivanja	broj citata	godina zadnjeg citata
Al-Fe	≈0	4.4	Tonejc i Bonefačić (1969). *Journal of Applied Physics*	47	2011
Al-Ti	≈0	0.22	Tonejc i Bonefačić (1969). *Scripta Metallurgica*	22	2008
Al-Ni	≈0	7.7	Tonejc i dr. (1971). *Acta Metallurgica*	25	2006
Al-W	≈0	0.95	Tonejc (1972). *Journal of Materials Science*	14	2010
Al-Pt	≈0	2.2	Tonejci dr. (1974). *Journal of Materials Science*	4	2010
Sn-Ga	≈0	3.5	Bonefačić i dr. (1989). *Scripta Metallurgica*	3	2007

Fizička svojstva ravnotežnih i metastabilnih čvrstih otopina

a) Električna svojstva

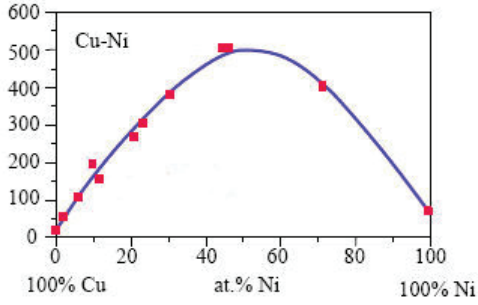
Čisti elementi u kristalnom stanju imaju svojstvena fizička svojstva. S obzirom da se otopljeni atomi ponašaju kao nečistoće odnosno defekti, fizička svojstva čvrstih otopina osjetno se razlikuju od svojstava čistih elemenata. Primjerice, kristalni potencijal će se deformirati na mjestu otopljenog atoma povećavajući učestalost raspršenja vodljivih elektrona i time povećanje otpornosti proporcionalnu koncentraciji x otopljenog elementa ($\rho \sim x(1\text{-}x)$; Nordheimovo pravilo iz 1931.g.; Šips (1991). Za male koncentracije ($x<<1$) može se smatrati da se otpornost mijenja linearno s koncentracijom ($\rho \sim x$) (primjer za slitinu Cu-Ni je prikazan na slici 7; Hansen i Anderko, 1958).

Naravno, mjerenja otpornosti za sve koncentracije moguća su samo u slučaju kada su elementi međusobno potpuno topivi, kao što je u slučaju bakra i nikla (slike 1 i 7). Ako su elementi samo djelomično topivi, kao što je slučaj u sistemu Ag-Cu (slika 2), onda je i mjerenje otpornosti moguće samo u području topivosti. U sistemima u kojima ne postoji topivost, primjerice u sistemu Al-Fe, mjerenje ovisnosti otpornosti aluminija o koncentraciji željeza potpuno je nemoguće. Sistem Al-Fe je posebno zanimljiv

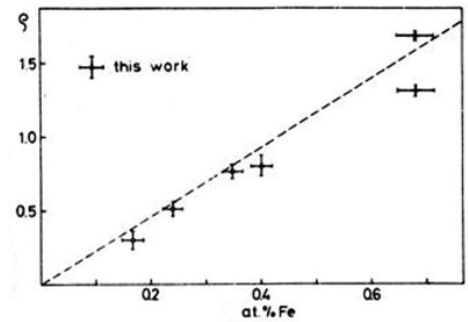
jer su Friedel i Anderson (Friedel-Andersonov model) teorijski izračunali kako bi se trebala ponašati relativna rezidualna otpornost *r* aluminija, definirana relacijom

$$\rho = \frac{R_{4.2}}{R_{273} - R_{4.2}}$$, gdje je *R* je otpor uzorka na temperaturi 4.2 odnosno 273 K,

dodavanjem željeza u matricu aluminija. S obzirom da se vrlo brzim kaljenjem uspjelo postići znatnu metastabilnu topivost Fe u Al, mogla se mjeriti rezidualna otpornost *r* aluminija u ovisnosti o koncentraciji otopljenog željeza i provjeriti Friedel-Andersonov model (Babić i dr., 1970; slika 8):



Slika 7 Ispunjenje Nordheimovog pravila u sistemu Cu-Ni: promjena otpornosti (u mΩ. m) s koncentracijom otopljenog elementa.



Slika 8 Ovisnost relativne rezidualne otpornosti Al o koncentraciji otopljenog Fe
------ Friedel-Andersonov model
\+ eksperimentalna mjerenja

b) Raspad metastabilnih čvrstih otopina

Rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom detaljno je istražen raspad prezasićenih čvrstih otopina a-(Al-Fe), a-(Al-Ni) i a-(Al-W) (Tonejc, 1971; Tonejc i dr., 1971; Tonejc, 1972). Prema faznim dijagramima očekivao bi se slijed

(prezasićena čvrsta otopina α-) → (Al+stabilna faza) .

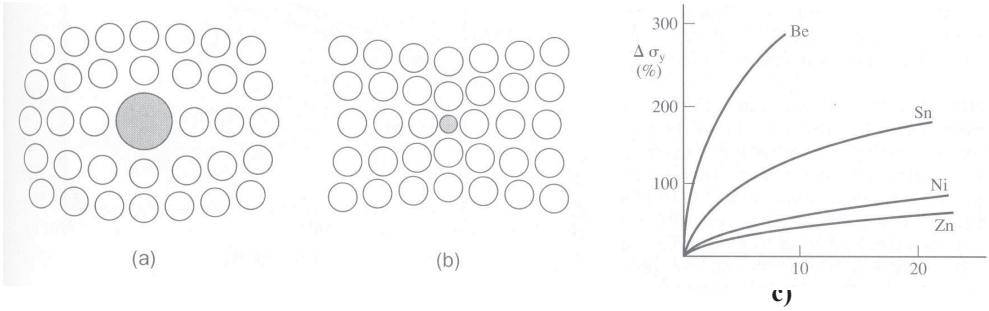
Međutim, u sva tri sistema raspad čvrstih otopina se odvija preko metastabilnih faza. Primjerice, u slučaju raspada prezasićenih čvrstih otopina a-(Al-Fe) i a-(Al-Ni) slijed glasi (Tonejc, Disertacija 1972):

α-(Al-Fe)→koherentni mikroprecipitati→(Al+metastabilna Al_6Fe)→(Al+stabilna Al_3Fe)

α-(Al-Ni)→(Al+ metastabilna rompska faza+ Al_3Ni)→(Al+stabilna Al_3Ni)

c) Mehanička svojstva

S obzirom da otopljeni atomi mogu biti veći ili manji od atoma osnovnog elementa (slika 9a i 9b,) dolazi do elastičnih deformacija kristalne rešetke koje djeluju kao prepreke za gibanje dislokacija što se odražava na mehanička svojstva, primjerice, povećava se granično naprezanje (slika 9c; povećanje graničnog naprezanja bakra o koncentraciji nekih otopljenih elemenata) (Hummel, R. H.,1997).

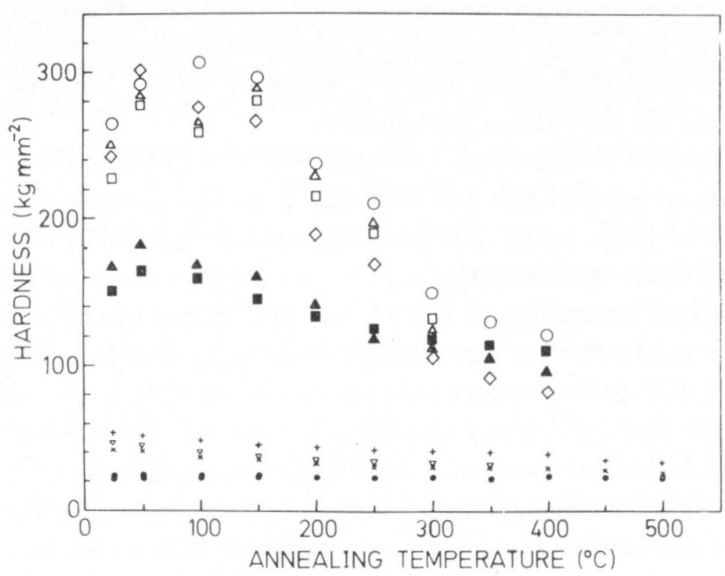


Slika 9 a: elastična deformacija rešetke za veći otopljeni atom; b: elastična deformacija rešetke za manji otopljeni atom; c: ovisnost graničnog naprezanja bakra o koncentraciji nekih otopljenih elemenata

Međutim, slitine pokazuju još bolja mehanička svojstva u početnim fazama raspada metastabilnih čvrstih otopina. Primjerice, proces prijelaza metastabilnih čvrstih otopina aluminija prema ravnotežnom stanju osnova je povećanju tvrdoće aluminija i njegove velike tehnološke primjene. Prvi je tu pojavu čisto slučajno uočio njemački metalurg Wilm 1911.g. (Guinier i Julien, 1989) u slitini Al+3.5t.%Cu+0.5t.%Mg+0.5t.%Mn+ 0.5t.%Si (duraluminij). Wilm nije uspio objasniti zašto se grijanjem na temperaturama nešto višim od sobne drastično poboljšavaju mehanička svojstva duraluminija. Tek 1919. su američki metalurzi P. D. Merica, R. G. Waltenburg i H. Scott (Barret i Massalski, 1966) uspjeli otkriti da se u procesu raspada metastabilne čvrste otopine počinje pojavljivati ravnotežna faza Al_2Cu. No problem je bio u tome što se u trenutku uočavanja ravnotežne faze Al_2Cu tvrdoća počela uočljivo smanjivati i to ponašanje se sve do 1938.g. nije uspjelo objasniti.

Objašnjenje su ponudili tek 1938.g. neovisno A. Guinier i G.P. Preston u člancima u časopisu *Nature* (Guinier, 1938; Preston, 1938). Pomoću rentgenske difrakcije su pokazali da se prilikom popuštanja čvrste otopine, prije nego što se formira ravnotežna faza Al_2Cu, prvo pojavljuju predprecipitati u obliku vrlo tankih kružnih/sfernih pločica bogatih bakrom u ravninama {100}, koji sprječavaju gibanje dislokacija i time poboljšavaju mehanička svojstava. Ti predprecipitati su kasnije nazvani Guinier-Prestonove zone.

Dobivanjem prezasićenih čvrstih otopina metodom vrlo brzog kaljenja moglo se proučavati i mehanička svojstva prilikom raspada čvrstih otopina. Na slici 10 je prikazano mjerenje mikrotvrdoće prilikom raspada čvrste otopine Al-3.6at%Ni) i uspoređeno s uzorcima čistog aluminija (Tonejc i dr., 1971).



Slika 10 Variation of microhardness (20 g load at room temperature) of different samples with varying annealing temperature after annealing for 10 min at each temperature. ○△◇□ Quenched flakes of Al–3.6 at.% Ni alloy containing only solid solution; ▲■ quenched flakes of Al–3.6 at.% Ni alloy containing Al_3Ni phase and no Ni atoms in solution; +▽× quenched flakes of pure aluminum; ● Al-single crystal.

Uočavaju se četiri vrste uzoraka koji pokazuju i uočljivo različite vrijednosti mikrotvrdoće.

Najmanju tvrdoću pokazuje monokristal aluminija (•), a nešto veću polikristalni uzorci (+, ∇, x) očito uslijed postojanja međukristalnih granica. Grijanjem tih uzorka tvrdoća se praktički ne mijenja.

Veću tvrdoću su pokazivali uzorci slitine koji nisu bili dovoljno brzo zakaljeni te su sadržavali osim nešto Ni u čvrstoj otopini i kristalite stabilne faze Al_3Ni. Grijanjem tih uzoraka je došlo do raspadanja postojeće čvrste otopine uslijed pojavljivanja metastabilnih predprecipitata i uočljiv je maksimum tvrdoće čija vrijednost počinje opadati s prijelazom u ravnotežnu fazu Al_3Ni.)

Najveću tvrdoću pokazuju uzorci koji u početku grijanja sadrže samo čvrstu otopinu (o, Δ, □, ◇). Tijekom grijanja, prije nego se pojavi stabilna faza Al_3Ni, po-

javljuje se vrlo izraženi maksimum, očito uslijed pojava predprecipitata, potpuno u skladu s Guinier-Prestonovim modelom zona.

Napomena

Metodom ultrabrzog kaljenja, tehnikom dvostrukog klipa i ispitivanjem strukturnih svojstava dobivenih uzoraka rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom, od 1965 do 1990.g., na Institutu za Fiziku Sveučilišta bavili su se Antun Bonefačić†, Dragan Kunstelj, Katarina Kranjc†, Mirko Stubičar, Anđelka Mejaški-Tonejc, Antun Tonejc (svi Fizički zavod, PMF, Zagreb), Ankica Kirin (Medicinski fakultet, Zagreb) i Onjen Milat (IFS, Zagreb).

Literatura

Babić, E., Krsnik, R., Leontić, B. and Tonejc, A. (1970). *Phys. Let.* **32A,** 5-6.

Barret, C.S. and Massalski, T. B. (1966). *Structure of Metals*, McGraw-Hill, New York.

Bonefačić, A., Tonejc, A., Kunstelj, D. and Stubičar, M. (1966). *Izvj. Jugoslav. Centr. Kristalogr.* **1,** 10.

Bonefačić, A., Tonejc, A. and Ogorelec, Z. (1989). *Scripta Metall.* **23,** 1121-1122.

De Graef, M. and McHenry, M. E. (2007). *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*, Cambridge University Press.

Duwez, P., Willens, R. H. and Klement, W. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 1136.

Falkenhagen, G. and Hofmann, W. (1952). *Z. Metallkunde* **43,** 69.

Guinier, A. (1938). *Nature* **142**, 569.

Hansen, M., Anderko, K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York.

Hummel, R. H. (1997). *Understanding Materials Science*, Berlin, Springer.

Pearson, W. B. (1967). *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys,* Pergamon Press, New York.

Predecki, P., Mullendore, A. W. and Grant, N. J. (1963). *Trans AIME* **227,** 362.

Šips, V. (1991). *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Zagreb, Školska knjiga.

Guinier, A. and Julien, R. (1989). *The Solid State*, Oxford University Press, London.

Preston, G.P. (1938). *Nature* **142**, 700.

Tonejc, A. (1971). *Met. Trans.* **2**, 437-440.

Tonejc, A. (1972). *J. Mater. Sci.* **7**, 1272-1298.

Tonejc, A. (1972). *Strukturna istraživanja nekih metastabilnih slitina kaljenih iz tekućeg stanja; Disertacija,* PMF, Zagreb.

Tonejc, A. and Bonefačić, A. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 419-420.

Tonejc, A. and Bonefačić, A. (1969). *Scripta Metall.* **3,** 145-147.

Tonejc, A. and Bonefačić, A. (1969). *Trans. AIME* **248**, 1664.

Tonejc, A., Ročak, D. and A. Bonefačić, (1971). *Acta Met.* **19**, 311-316.

Tonejc, A. M., Tonejc, A. and Bonefačić, A. (1974). *J. Mater. Sci.* **9**, 523-526.

FAZNE PRETVORBE U SLITINAMA ALUMINIJA

Željko Skoko i Stanko Popović

Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Mikrostruktura niza slitina aluminija istraživana je primjenom rentgenske difrakcije (XRD), transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i termičkih metoda.

Slitine Al-Ag-Zn, kaljene s temperature T_t, više od temperature čvrste otopine, na sobnu temperaturu (RT), sadrže Guinier-Prestonove zone (GPZ). Tijekom starenja slitine, GPZ rastu zadržavajući fcc strukturu i koherentnost s fcc fazom α. Istodobno, dolazi do stvaranja metastabilnih precipitata, ε' (hcp), heterogenom nukleacijom i izravnom pretvorbom iz GPZ. Brzo kaljene slitine, podvrgnute dugom starenju, istraživane su *in situ* tijekom grijanja od RT do T_t, kao i tijekom hlađenja do RT. Temperatura čvrste otopine ovisi o sastavu slitine. Opažena je temperaturna histereza za obratne fazne pretvorbe tijekom hlađenja.

Istraživana je mikrostruktura slitina Al-Zn s atomskim udjelom cinka, x(Zn), od 0,03 do 0,62. Slitine su (i) brzo kaljene i (ii) sporo hlađene s T_t do RT. Kaljene slitine s $x(\mathrm{Zn}) \leq 0{,}44$ sadrže GPZ koje starenjem rastu i prelaze u metastabilne odnosno stabilne precipitate. Za oba niza slitina istraživane su fazne pretvorbe tijekom grijanja od RT do T_t i tijekom hlađenja do RT. Opažena je temperaturna histereza za obratne fazne pretvorbe tijekom hlađenja. Temperaturna ovisnost mikrostrukture sporo hlađenih slitina različita je od one brzo kaljenih slitina. Opažene fazne pretvorbe, za slitine s $x(\mathrm{Zn}) \geq 0.44$ razlikuju se od onih koje predviđa fazni dijagram sustava Al-Zn prihvaćen u literaturi.

Ključne riječi: mikrostruktura, precipitati, slitine, Al-Zn, Al-Ag-Zn, rentgenska difrakcija, elektronska mikroskopija

1. Uvod

Raspad prezasićenih aluminijskih slitina često počinje stvaranjem GP zona koje su jezgre nukleacije metastabilnih precipitata koji rastu tijekom starenja i prelaze

u stabilnije faze; taj proces postepeno vodi do ravnotežnog stanja slitine. Promjene mikrostrukture povezane su s promjenama svojstava slitina. Zato je istraživanje kinetike mikrostrukture prezasićenih aluminijskih slitina od velikog interesa kako s fizičkog tako i s tehnologijskog gledišta.

Sustav Al-Zn (slika faznog dijagrama: Skoko i dr., 2009) je prikladan za proučavanje mehanizma i kinetike faznih pretvorbi u prezasićenim čvrstim otopinama, posebno i zato jer elementi kristaliziraju u različitim Bravaisovim rešetkama: Al - fcc, Zn - hcp. Mnoštvo informacija o ovom sustavu nalazi se u monografiji Löfflera (urednik; 1995) koja sadrži nekoliko stotina referenci. U ovom sustavu postoje tri procjepa netopljivosti (engl. *miscibility gap*) pa se mikrostrukturne promjene i njihova kinetika mogu proučavati u velikom rasponu koncentracija (Löffler i dr., 1992). Sustav Al-Zn omogućava istraživanje heterogene i homogene nukleacije te procesa rasta metastabilnih i stabilnih faza u ovisnosti o koncentraciji, termičkoj obradi i temperaturi starenja, T_a, prezasićenih slitina.

Cink ne stvara međumetalne spojeve s aluminijem, jer je međudjelovanje Al i Zn relativno slabo. Atomski radijus aluminija iznosi 0,143 nm, a cinka 0,134 nm. Ta razlika ima veliki utjecaj na mikrostrukturu slitina Al-Zn.

Slitine Al-Zn, u ravnotežnom stanju, koje se postiže produženim starenjem pri sobnoj (RT) ili povišenoj, T_a, temperaturi, jesu dvofazni sustavi: sastoje se od plošno centrirane kubne (fcc) faze α (matrica, M), s atomskim udjelom aluminija x(Al) ≈ 0,99, i heksagonske faze β (precipitati) s atomskim udjelom cinka x(Zn) ≈ 0,995. To znači da je uzajamna čvrsta topljivost Zn i Al pri RT mala. Topljivost Zn u Al povećava se s temperaturom i dostiže ≈ 67 at % pri ≈ 655 K, pa je najveća od svih elemenata s različitim Bravaisovim rešetkama (Löffler, 1995).

Slitine Al-Zn, brzo kaljene s temperature čvrste otopine, T_{SS}, na RT jesu prezasićene čvrste otopine cinka u aluminiju. Zato su metastabilne pa se raspadaju u dvofazni sustav, koji se sastoji od fcc faze α(M/GPZ) u metastabilnoj ravnoteži s gustim sustavom Guinier-Prestonovih zona (GPZ), koje imaju x(Zn) ≈ 0,70. Tijekom starenja, pri RT ili T_a, raspad brzo kaljenih slitina odvija se u nekoliko faznih pretvorbi. Najduži niz faznih pretvorbi tijekom raspada je sljedeći: sferne GPZ (fcc, potpuno koherentne s matricom, promjera 2 do 4 nm) → elipsoidne GPZ (fcc, potpuno koherentne s matricom) → romboedarski deformirana faza α'_R (djelomično koherentna s matricom, precipitati srednjeg promjera 10 nm) → metastabilna faza α' (fcc, djelomično koherentna s matricom) → faza β (ravnotežna heksagonska faza nekoherentna s matricom) (Löffler, 1995). Tijekom starenja pri sobnoj temperaturi može se očekivati izravan prijelaz velikih GPZ u precipitate β (Popović i dr., 1989; 1992). Brzina raspada ovisi o brzini kaljenja, zaostalim prazninama, početnom udjelu Zn i T_a (Löffler, 1995; Popović i dr., 1989; 1992; 1995a; 1995b).

Slitine Al-Ag-Zn, prema literaturi, nisu bile detaljno istraživane, premda je to sustav u kojem se stvaraju slični precipitati u širokom rasponu koncentracija. Bates i

Gould (1971) su pokazali da je precipitacijski niz sljedeći: GPZ → ε′ (hcp) → ε (hcp, ravnotežna faza), te da je faza α (matrica) deformirana oko GPZ. Stvaranje metastabilnih precipitata ε′ pomoću raspršenja rentgenskih zraka pod malim kutom (SAXS) proučavao je Kähkönen (1971). Precipitacijske procese u nizu slitina Al-Ag-Zn nakon kaljenja pratili su Popović i Passoja (1971) te Passoja i dr. (1974) rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom.

U ovom radu sažeto su prikazani rezultati istraživanja faznih pretvorbi i precipitacijskih procesa u slitinama Al-Zn i Al-Ag-Zn. Istraživana je mikrostruktura kaljenih slitina tijekom grijanja od RT do temperature čvrste otopine, T_{SS}, i hlađenja do RT i uspoređena je s mikrostrukturom sporo hlađenih slitina.

2. Eksperimentalni dio

Slitine Al-Ag-Zn, pripravljene od elemenata čistoće 5N, imale su omjer elektron/atom 2,9 (tablica 1). Omjeri Ag i Zn odabrani su na taj način da je moguće stvaranje precipitata u određenom stehiometrijskom sastavu, npr. Al_2AgZn ili AlAgZn za slitinu 3. Rastaljene slitine su prevedene u krutinu te homogenizirane pri T_t = 820 K. Uzorci slitina (fini prah) zagrijavani su u peći do T_t, brzo kaljeni, unutar peći, slobodnim padom u vodu pri RT, te stareni pri T_a = 420 K. Također, neki uzorci su sporo hlađeni unutar peći sedam dana do RT. Slitine, koje su kaljene s T_t na RT, starene su 50 dana pri T_a, zatim starene 38 godina pri RT, te istraživane *in situ* tijekom grijanja od RT do T_t i tijekom hlađenja do RT.

Tablica 1 Sastav slitina Al-Ag-Zn.

Slitina	Ag/at%	Zn/at%	Ukupni at% otopljenih atoma	Ag/Zn
1	4,44	1,11	5,55	4,00
2	4,00	2,00	6,00	2,00
3	3,33	3,33	6,66	1,00
4	2,50	5,00	7,50	0,50
5	1,43	7,15	8,58	0,20

Slitine Al-Zn pripravljene su od elementata čistoće 4N. Istraživane su slitine s udjelom Zn, x(Zn), od 0,03 do 0,62. Uzorci za XRD bili su: folije debljine 0,15 mm; fini prah veličine čestica od 10 do 50 μm; iglice izrezane iz folija veličine 10×0,20×1,5 mm^3. Uzorci su sporo zagrijavani u peći do T_t višoj od T_{SS} te homogenizirani 2 sata pri T_t. Zatim su uzorci brzo kaljeni, unutar peći, slobodnim padom u vodu pri RT (uzorci WQ) te istraživani odmah ili nakon starenja 11 mjeseci pri RT. Uzorci su također bili sporo hlađeni s T_t, unutar peći, do RT tijekom dva dana (uzorci SC). Mikrostruktura kaljenih i 11 mjeseci starenih uzoraka, kao i sporo hlađenih uzoraka, istraživana je *in situ* od RT do T_t, te od T_t do RT s pomoću XRD. Potanki opis termičke obrade uzoraka naveden je u radu Skoko i dr. (2009).

Difrakcijske slike snimane su difraktometrom Philips s visokotemperaturnim dodatkom, proporcionalnim detektorom i grafitnim monokromatorom, s Cu$K\alpha$ zračenjem. Uzorci za transmisijsku elektronsku mikroskopiju termički su obrađeni na isti način kao i oni za rentgensku difrakciju.

3. Rezultati i rasprava

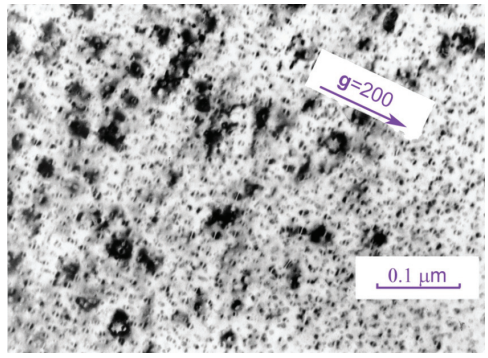
3.1 Slitine Al-Ag-Zn

U kaljenih slitina, starenih pri T_a, opažen je sljedeći precipitacijski niz: GPZ (fcc) → ε′ (hcp) → ε (hcp) (Popović i dr., 2008, 2009). Bridovi jedinične ćelije faza α, ε i ε′ ovise o sastavu slitine i o termičkoj obradi. Na slici 1 prikazane su GPZ i početni precipitati ε′. Linija bez kontrasta koja prolazi kroz GPZ ukazuje na deformiranu rešetku faze α oko zona. U slitina s Ag/Zn >1 GPZ su sfernog oblika; u slitina s Ag/Zn ≤ 1 GPZ su kubne i elipsoidne. Nakon kaljenja slitine GPZ su velike 3 do 4 nm pa su njihove difrakcijske linije široke (slika 2). Tijekom starenja difrakcijske linije GPZ postaju uže zbog rasta zona, do 6 nm za slitine 1 i 2 , te do 8 ili 9 nm za slitine 3, 4 i 5. Te vrijednosti dobivene su iz proširenja difrakcijskih linija i TEM slika. Neslaganje bridova jedinične ćelije faza u kaljenih slitina, $[a(\mathrm{GPZ}) - a(\alpha)]\,/a(\alpha)$, mijenja se od –0,004, slitina 1, do –0,020, slitina 5, zbog povećanog udjela Zn u GPZ. Neslaganje se smanjuje tijekom starenja zbog difuzije Zn iz zona.

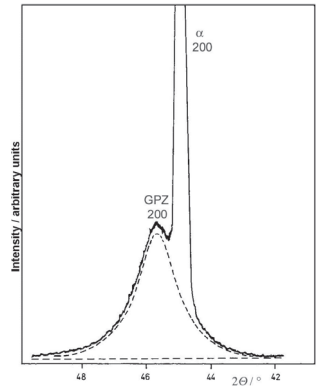
Orijentacija između precipitata ε ili ε′ i faze α je ova: ε, ε′{111}∥α{111}; ε, ε′ [110] ∥α[110]. Difrakcijske linije faze α razdvajaju se u dvije komponente tijekom starenja; komponenta pri većem difrakcijskom kutu odgovara kaljenoj slitini, a ona pri manjem kutu sporo hlađenoj slitini. Komponenta pri većem kutu, koja sadrži GPZ, prelazi tijekom starenja u onu pri manjem kutu, koja sadrži precipitate ε′. Razmak među komponentama je malen (≈ 0,3° pri $2\Theta \approx 138°$). Taj efekt je posljedica heterogene precipitacije ε′. Sličan efekt opažen je u slitinama Al-Cu (Popović i dr., 1970) i Al-Zn (Popović & Gržeta, 1999), za koje se razmak povećava s udjelom Zn.

Nakon dva dana starenja slitina 1 i 2 pri T_a uočljive su relativno uske difrakcijske linije 100, 002 i 101 faze ε′. Daljnjim starenjem pojavljuju se ostale difrakcijske linije faze ε′, čiji se položaj ne mijenja. Nađen je ovaj odnos parametara jedinične ćelije: $a(\varepsilon) > a(\varepsilon') > d_{\alpha 110}$, $c(\varepsilon) > c(\varepsilon')$. Za slitinu 3, difrakcijske linije 100 i 200 jesu uske, dok se one s $l \neq 0$ sastoje od uske i široke komponente. Ta pojava objašnjena je postojanjem dviju veličina precipitata ε′ s podjednakim bridovima jedinične ćelije. Opaženo je sljedeće: $c(\varepsilon) > c(\varepsilon')$; $a(\varepsilon) \approx a(\varepsilon') \approx d_{\alpha 110}$, što ukazuje na djelomičnu koherenciju među fazama α i ε′. Difrakcijske linije faze ε′ ne mijenjaju svoj položaj tijekom starenja. U slitina 4 i 5 difrakcijske linije faze ε′ uske su od početka starenja. Nakon produženog starenja, linije faze ε′ imaju usku i široku komponentu. Taj efekt je izraženiji za slitinu 5. Opaženo je $d_{\varepsilon' 100} \approx d_{\varepsilon 100}$ za široku komponentu, te $d_{\varepsilon' 100} \approx (d_{\alpha 100}/2)\sqrt{3}$ za usku komponentu. Tijekom starenja uska komponenta se približava širokoj koja ne mi-

jenja položaj ali postaje sve uža. Nakon produljenog starenja vrijedi odnos: $a(\varepsilon') \approx a(\varepsilon) \approx d_{\alpha 110}$, $c(\varepsilon) > c(\varepsilon')$. Uska komponenta difrakcijskih linija faze ε′ u slitinama 3, 4 i 5 odgovara precipitatima ε′ nastalima heterogenom nukleacijom, a široka komponenta precipitatima ε′ nastalima izravno iz GPZ. Nakon starenja pri 620 K i sporog hlađenja do RT te slitine pokazuju samo uske difrakcijske linije precipitata ε′ pri kutnim položajima bliskim onima za precipitate ε u slitina sporo hlađenih s T_t do RT.



Slika 1 GPZ (sitne pjege) i početni precipitati ε′ (veća zacrnjenja) u kaljenoj slitini 4.

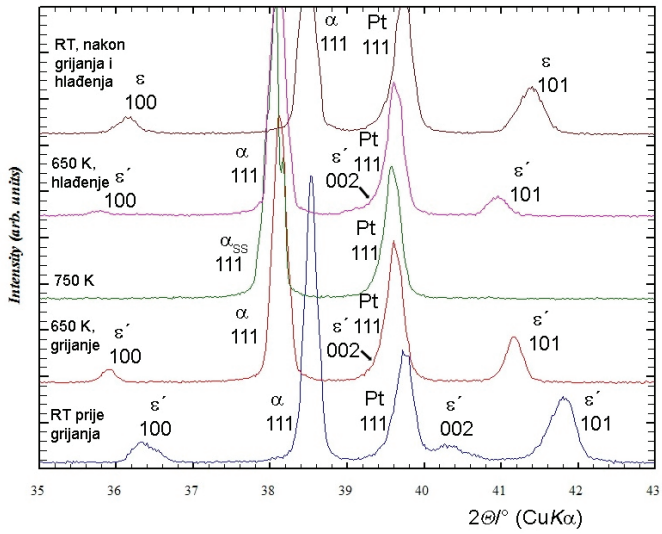


Slika 2 Difrakcijske linije 200 faze α i GPZ slitine 3 starene 8 sati pri T_a nakon kaljenja.

Navedeno je da je mikrostruktura kaljenih slitina, starenih pri T_a, različita od one sporo hlađenih slitina. Kristalna rešetka faze α deformirana je oko precipitata ε′, koji su različitih veličina. Difrakcijske slike slitina starenih 38 godina pri RT nisu se promijenile, osim što su difrakcijske linije postale malo uže. U istraživanju pri visokoj temperaturi posebna pažnja posvećena je slitinama 3, 4 i 5. Slika 3 prikazuje difrakcijske slike slitine 4 pri karakterističnim temperaturama. Porastom temperature difrakcijske linije faza α i ε′ postaju malo uže zbog oporavka kristalne rešetke.

Istodobno dolazi do pomaka difrakcijskih linija zbog toplinskog širenja. Koeficijent toplinskog širenja faze ε′, mjeren u intervalu od RT do 500 K, nešto je manji duž osi *a*, $\alpha_a = 23(3)\times10^{-6}$ /K, nego duž osi *c*, $\alpha_c = 26(3)\times10^{-6}$ /K. Toplinsko širenje faze α bilo je slično onome faze ε′ duž osi *a*. Iznad ≈ 500 K počinje postepeno otapanje faze ε′ u fazi α, što se očituje u naglom smanjenju intenziteta difrakcijskih linija faze ε′. Istodobno, dolazi do većeg pomaka difrakcijskih linija faze ε′ prema manjem Braggovom kutu. Otapanje atoma Zn iz precipitata ε′ u fazi α kompenzira ili čak mijenja smjer pomaka difrakcijslih linija faze α zbog toplinskog širenja. Temperatura čvrste otopine, T_{SS}, procijenjena iz ekstrapolacije intenziteta difrakcijskih linija faze ε′ prema nuli, ovisi o sastavu slitine i iznosi ≈ 720, 700 i 680 K za slitine 3, 4 i 5. Otapanje faze ε′ popraćeno je rastom kristalnih zrna faze α.

Tijekom hlađenja, uočena je temperaturna histereza: precipitacija počinje pri temperaturi nižoj 10 do 20 K od temperature pri kojoj se precipitati otapaju tijekom grijanja. Precipitacija faze ε′ tijekom hlađenja uzrokuje fragmentaciju zrna faze α. Temperaturna ovisnost bridova jedinične ćelije faze ε′ pri hlađenju razlikuje se od one tijekom grijanja. Nakon potpunog ciklusa grijanja i hlađenja slitina parametri jedinične ćelije precipitata ε′ vrlo su slični parametrima ravnotežne faze ε. Difrakcijske linije faze α neznatno su pomaknute prema manjem Braggovom kutu u odnosu na njihove položaje prije grijanja; to može značiti da manji udio Zn ostaje otopljen u fazi α. Difrakcijske linije precipitata koji nastaju u slitinama 3, 4 i 5, nakon potpunog ciklusa grijanja i hlađenja, nemaju više složene profile.



Slika 3 Difrakcijske slike slitine 4 pri karakterističnim temperaturama (Pt – grijač i nosač uzorka).

3.2 Slitine Al-Zn

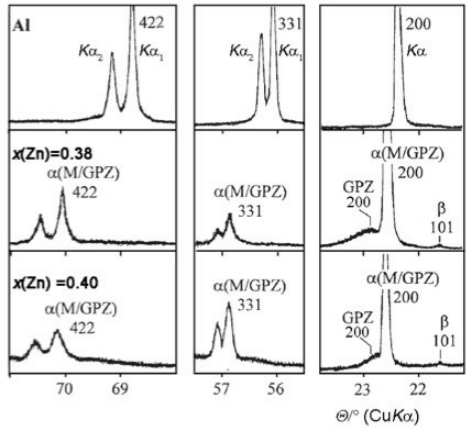
3.2.1. Sporo hlađene slitine. Ove slitine (uzorci SC) su dvofazni sustavi, α(M/β) i β, vrlo bliski ravnotežnom stanju. Brid jedinične ćelije faze α(M/β) manji je 0,12 % od brida ćelije Al i ne ovisi o početnom sastavu slitine. Bridovi jedinične ćelije faze β vrlo su bliski bridovima jedinične ćelije Zn. Difrakcijske linije obiju faza su vrlo uske što ukazuje na odsutnost deformacija kristalne rešetke.

3.2.2. Mikrostruktura kaljenih slitina. U kaljenim slitinama (uzorci WQ), koje su prezasićene čvrste otopine, proces raspada i stvaranja precipitata počinje odmah nakon kaljenja. U tim slitinama atomi Zn, ili nakupine atoma Zn, nisu nasumce raspoređeni unutar rešetke faze α, zbog defekata rešetke, granica zrna, dislokacija, dislokacijskih petlji, pogrešaka u slijedu slaganja mrežnih ravnina, parova Zn-praznina. Te činjenice su bitne za homogeni (GPZ i precipitati β) i heterogeni (precipitati β) tijek raspada prezasićene čvrste otopine, tj. za nukleaciju precipitata (Löffler, 1995). GPZ su prvi precipitati u slitinama s x(Zn) ≤ 0,44. U slitinama s većim x(Zn) proces raspada je puno brži i precipitacijski niz je skraćen. Brzina raspada slitine i stvaranje GPZ ovisi i o brzini kaljenja, zakaljenim prazninama i T_a, što bitno utječe na difuziju Zn u fazi α (Löffler, 1995; Popović i dr., 1992; 1993; Skoko i dr., 2009).

Kao primjer, dijelovi difrakcijskih slika (pri srednjem i velikom Braggovom kutu) brzo kaljenih slitina s x(Zn) = 0,38 i 0,40 prikazani su na slici 4. Za usporedbu, prikazane su i odgovarajuće difrakcijske slike čistog Al. Difrakcijske slike snimljene su unutar 30 minuta nakon kaljenja. Te slike ukazuju na dvofaznu slitinu, koju čini faza α (matrica), α(M/GPZ), i gusti sustav GPZ, koji su u međusobnoj metastabilnoj ravnoteži. Difrakcijske linije faze α(M/GPZ), koje su dovoljno uske pa su razdvojene u spektralni dublet, pomaknute su prema većem Braggovom kutu u odnosu na linije Al. Taj pomak se povećava s x(Zn). Srednji promjer početnih GPZ u slitini s x(Zn) = 0,24 iznosi oko 2 nm, a udaljenost između susjednih zona 8 do 10 nm (Popović i dr., 1989). Početni obujmni udjel GPZ iznosi ≈ 1 % obujma slitine. Slijedi da je većina atoma Zn otopljena u fazi α(M/GPZ), što uzrokuje pomak njenih difrakcijskih linija, a samo mali udjel atoma Zn nalazi se u GPZ, iako u GPZ ima ≈ 70 at% Zn (Löfller, 1995).

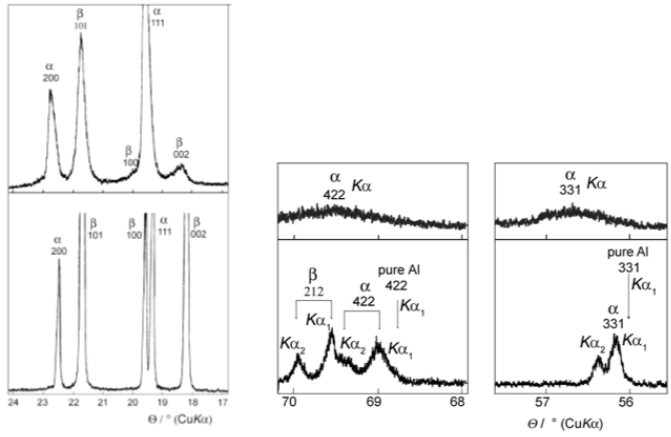
Prisutnost GPZ u kaljenim slitinama očituje se u širokim grbama koje se nalaze uz odgovarajuće difrakcijske linije faze α(M/GPZ) na strani većeg Braggovog kuta. Ti difrakcijski efekti u GPZ uočljivi su na slici 4. Brid jedinične ćelije GPZ manji je od brida jedinične ćelije faze α(M/GPZ) zbog većeg udjela Zn u zonama, a naglašeno proširenje difrakcijskih linija GPZ ukazuje na njihovu malu veličinu.

Dijelovi difrakcijske slike kaljene slitine Al-Zn (uzorak WQ) s x(Zn) = 0,48 prikazani su na slici 5. Ne uočava se difrakcijski efekt od GPZ. Umjesto toga, vide se intenzivne difrakcijske linije faze β, koja precipitira odmah nakon kaljenja. Difrakcijske linije faze α(M/β) su široke, zbog deformacija oko precipitata β, a to se proširenje povećava s Braggovim kutom (npr. difrakcijske linije α331, α422. Za usporedbu,



Slika 4 Difrakcijske slike Al i dviju slitina Al-Zn snimljene unutar 30 min nakon brzog kaljenja.

difrakcijske slike iste slitine, sporo hlađene s T_t (uzorak SC), također su prikazane na slici 5. Difrakcijske linije tog uzorka su uske i razdvojene u spektralni dublet. Bridovi jedinične ćelije faza α(M/β) i β slitine s x(Zn) =0,48 malo se razlikuju za uzorke WQ i SC zbog različitog udjela Zn, što se uočava na slici 5.



Slika 5 Difrakcijske slike kaljene (gore) i sporo hlađene (dolje) slitine Al-Zn s x(Zn)= 0.48.

Brid jedinične ćelije faze α(M/GPZ) kaljenih slitina linearno se smanjuje s početnim udjelom Zn u slitinama, pa je za slitinu s x(Zn)=0,44 manji za ≈1 % u odnosu na Al.

3.2.3. Starenje prezasićenih čvrstih otopina. Slitine s x(Zn) ≤ 0.44 brzo kaljene s T_t na RT jesu dvofazni sustavi, u kojima je faza α(M/GPZ) u metastabilnoj ravnoteži

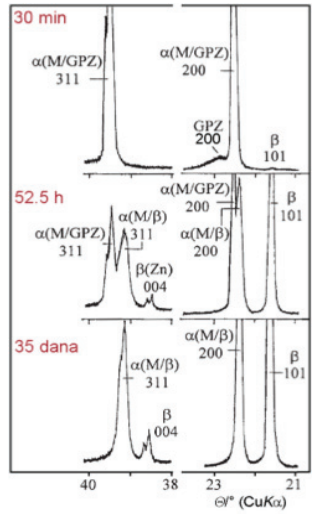
s gustim sustavom sfernih GPZ. Tijekom starenja ovih slitina, pri RT ili pri temperaturi do 350 K, intenzitet difrakcijskih linija faze α(M/GPZ) postupno se smanjuje; te linije postaju šire, ali se njihov kutni položaj ne mijenja. Istodobno, pojavljuju se difrakcijske linije faze α(M/β) pri Braggovim kutovima vrlo blizu onima faze α(M/β) u sporo hlađenim slitinama, kao i difrakcijske linije faze β pri Braggovim kutovima vrlo blizu onima faze β u sporo hlađenim slitinama. Difrakcijske linije faza α(M/GPZ) i α(M/β), koje imaju iste Millerove indekse, razdvojene su na difrakcijskim slikama zbog različitog brida jedinične ćelije ovih faza; to razdvajanje povećava se s x(Zn). Difrakcijske linije faza α(M/β) i β praktički se ne pomiču tijekom starenja. GPZ rastu tijekom starenja, ali, nakon što dostignu veličinu od ≈ deset nanometara i postaju elipsoidne, pretvaraju se u precipitate β (Ramlau i dr., 1984). Istodobno s tim procesom, faza β heterogeno precipitira u dislokacijskim petljama, uz granice zrna i uz ostale defekte rešetke. Npr., difrakcijske linije faze β uočljive su nakon 24 sata starenja pri RT za slitinu s x(Zn) = 0,24.

Tijekom početnog starenja, difrakcijske linije faze α(M/β) su vrlo široke, zbog deformacija oko precipitata β. Proširenje linija povećava se s Braggovim kutom. Daljnjim starenjem, difrakcijske linije faze α(M/β) postaju sve uže a njihov intenzitet se povećava zbog povećanja obujmnog udjela te faze i postepenog nestajanja deformacija oko precipitata β. Nakon produljenog starenja, difrakcijske linije faze α(M/β) razdvajaju se u spektralni dublet. Difrakcijske linije faze α(M/GPZ) postaju početnim starenjem šire zbog deformacija uslijed rasta GPZ, a tijekom daljnjeg starenja zbog smanjenja obujmnog udjela te faze. Broj i veličina precipitata β povećava se tijekom starenja na što ukazuje povećanje intenziteta difrakcijskih linija faze β. Difrakcijske linije faze β uske su čak i nakon vrlo kratkog vremena starenja.

Kao što je prethodno spomenuto, određeni broj precipitata β nastaje pretvorbom GPZ. Taj prijelaz može početi izmjenom fcc slijeda mrežnih ravnina {111} u GPZ u slijed hcp. Tako nastaju tanke lamele faze β u GPZ, s međusobnom orijentacijom {001}β∥{111}GPZ, što je u skladu s međusobnom orijentacijom faza α(M/β) i β. Iz bridova jedinične ćelije faza α(M/β) i β slijedi da je neslaganje (*misfit*) tih faza $|3c(\beta) - 2a[\alpha(M/\beta)]\sqrt{3}| \approx 5{,}5$ %. Zbog tog malog neslaganja, ravnine {001}β iz tankih pločica faze β mogu se nastavljati u fazu α(M/β) kao ravnine {111}α, čime se održava određeni stupanj koherencije i deformira kristalna rešetka faze α(M/β) oko pločica faze β. Kako protječe vrijeme starenja, precipitati β rastu te se međusobna koherentnost graničnog sloja između faza α(M/β) i β sve više narušava. Precipitati β mikrometarskih veličina nisu više koherentni s fazom α(M/β).

Primjer prijelaza metastabilnog dvofaznog sustava, α(M/GPZ) + GPZ, u stabilniji dvofazni sustav, α(M/β) + β, u slitini s x(Zn) = 0,38 prikazan je na slici 6. 30 minuta nakon kaljenja prisutne su difrakcijske linije faze α(M/GPZ) i široke grbe GPZ; nakon starenja od 52,5 sata pri RT slitina sadrži faze α(M/GPZ), α(M/β) , GPZ i β; nakon produženog starenja od 35 dana pri RT slitina je blizu ravnotežnom stanju i

sadrži fazu α(M/β) i precipitate β. Očita je razlika u proširenju odgovarajućih difrakcijskih linija faza α(M/GPZ) i α(M/β), kao što je prethodno opisano. Proces prijelaza metastabilnog sustava prema ravnotežnom sustavu naglo se ubrzava porastom x(Zn) odnosno porastom T_a. Brid jedinične ćelije faze α(M/β) u ravnotežnom sustavu ne ovisi o x(Zn), a veći je za 0,06 % od brida jedinične ćelije faze α(M/β) u sporo hlađenim slitinama.



Slika 6 Dijelovi difrakcijskih slika slitine Al-Zn s x(Zn) = 0,38 tijekom starenja pri RT.

3.2.4. Temperaturna ovisnost mikrostrukture brzo kaljenih-starenih slitina i sporo hlađenih slitina. Temperaturna ovisnost mikrostrukture slitina s x(Zn) ≤ 0,40 slična je za kaljene i sporo hlađene slitine te uglavnom slijedi (Skoko i dr., 2009) literaturni fazni dijagram (Löffler i dr., 1992). Niz pojedinosti o ponašanju tih slitina pri višoj temperaturi prikazano je npr. u radovima Popović i dr. (1993), Skoko i dr. (2009). U nastavku se navode bitni rezultati istraživanja temperaturne ovisnosti mikrostrukture slitina s većim x(Zn).

U skladu s faznim dijagramom prihvaćenim u literaturi (Löffler i dr., 1992), mogu se očekivati ove fazne pretvorbe od RT do stvaranja čvrste otopine, α_{SS}, pri T_{SS}:

za slitine s x(Zn) = 0,44, 0,48 i 0,54: $\alpha(M/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha(M/\alpha') + \alpha' \leftrightarrow \alpha_{SS}$;

za slitinu s x(Zn) = 0,62: $\alpha(M/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha_{SS}$.

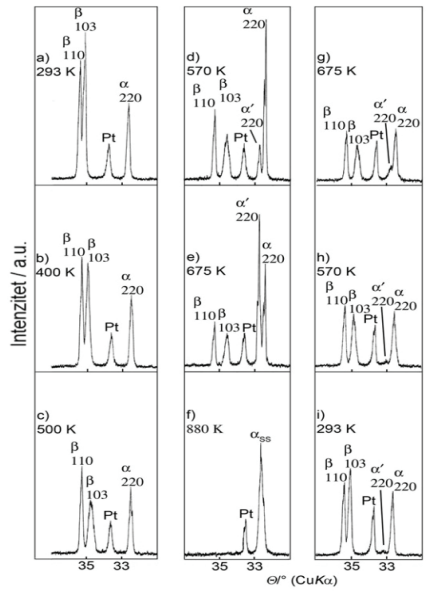
Međutim, opažen je ovaj niz faznih pretvorbi za slitine s x(Zn) = 0,44 i 0,48 (u kojima je Al većinski element) (Skoko i dr., 2009): $\alpha(M/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha(M/\alpha',\beta) + \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha_{SS}$.

Za slitine s x(Zn) = 0,54 i 0,62 (u kojima je cink većinski element) opažene su ove fazne pretvorbe (Skoko i dr., 2009): $\alpha(M/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha(M/\alpha',\beta) + \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha_{SS}$.

Dijelovi difrakcijskih slika slitine s x(Zn) = 0,44 pri karakterističnim temperaturama prikazani su na slici 7. Slitina je kaljena s T_t na RT i produženo starena 11 mjeseci pri RT prije *in situ* analize rentgenskom difrakcijom pri visokoj temperaturi.

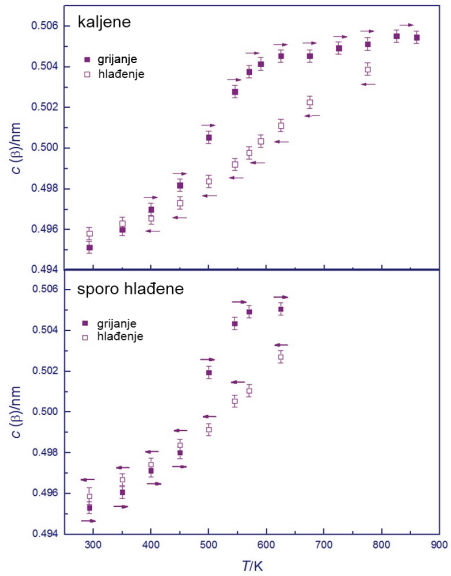
S porastom temperature uočava se smanjenje intenziteta difrakcijskih linija obje faze, α(M/β) i β, zbog pojačanog temperaturnog titranja atoma. Toplinsko širenje faze β je izrazito anizotropno; uzduž osi *c* nekoliko puta je veće nego uzduž osi *a*, što se npr. vidi iz temperaturne ovisnosti kutnog razdvajanja susjednih difrakcijskih linija β110 i β103 (slika 7).

Brid jedinične ćelije faze α(M/β) za kaljene i sporo hlađene slitine raste skoro linearno tijekom prvog grijanja do 490-500 K. Pri višoj temperaturi dolazi do djelomičnog otapanja Zn iz faze β u fazu α(M/β). Taj proces kompenzira porast ili čak uzrokuje smanjenje brida jedinične ćelije faze α(M/β) tijekom porasta temperature, jer su atomi Zn manji od atoma Al. Opaža se promjena oblika precipitata β s porastom temperature: proširenje difrakcijskih linija s $l \neq 0$ (npr. β002, β103) veće je nego proširenje linija s $l = 0$ (npr. β100, β110). Precipitati β postaju sve plosnatiji, tj. njihova dimenzija smjerom osi *c* se smanjuje s porastom temperature. Atomi Zn, koji napuštaju precipitate β i otapaju se u fazi α(M/β) većinom su oni koji tvore ravnine {001} kristalne rešetke faze β. Taj efekt nije opažen u slitina s x(Zn) ≤ 0,40. Koncentracija praznina u fazi β povećava se s porastom temperature te utječe na temperaturnu ovisnost bridova jedinične ćelije faze β u kaljenih slitina (slika 8).



Slika 7 Dijelovi difrakcijskih slika slitine Al-Zn s x(Zn) = 0,44 tijekom grijanja i hlađenja; slitina je prethodno kaljena s T_t na RT i starena 11 mjeseci pri RT (Pt – grijač i nosač uzorka).

Iznad ≈ 555 K nastaje nova faza, α' (fcc), u skladu s faznim dijagramom. Brid jedinične ćelije faze α', bogate cinkom, manji je 0,8 do 0,9% pri 560 K od brida jedinične ćelije faze α. Dakle, difrakcijske linije faze α' nalaze se pri nešto većem Braggovom kutu u odnosu na odgovarajuće difrakcijske linije faze α. U skladu s faznim dijagramom, slitine s x(Zn) = 0,44, 0,48 i 0,54 trebale bi iznad 555 K sadržavati fazu α u ravnoteži s fazom α', t. j. faza β trebala bi se u potpunosti pretvoriti u fazu α'. Slitina s x(Zn) = 0,62 trebala bi sadržavati faze α' i β. Međutim, rezultati u objavljenim radovima (Popović i Gržeta, 1999; Skoko i Popović, 2001; Skoko i Popović, 2006) pokazuju da dolazi samo do djelomične pretvorbe faze β, a vjerojatno i djelomične pretvorbe faze α(M/β), u fazu α' iznad 555 K. Dakle, faza α je u metastabilnoj ravnoteži s obje faze, α' i β (slika 7), te je zato označena α(M/α',β).



Slika 8 Temperaturna ovisnost brida c jedinične ćelije faze β kaljene i sporo hlađene slitine Al-Zn, x(Zn) = 0,48, tijekom prvoga grijanja i hlađenja.

S daljnjim porastom temperature kaljenih slitina, udjel Zn se povećava u fazi α(M/α',β), a vjerojatno i u fazi α'. Atomi Zn napuštaju fazu β, u kojoj koncentracija praznina raste, što kompenzira toplinsko širenje faze β (slika 8). U sporo hlađenih slitina, koncentracija praznina pri temperaturi iznad 555 K je manja nego u kaljenih slitina, te je utjecaj na toplinko širenje manji. Intenzitet difrakcijskih linija faze α' se povećava, a faza β i α(M/α',β) se smanjuje.

Čvrsta otopina, α_{SS} (fcc), nastaje pri višoj temperaturi za brzo kaljene nego za sporo hlađene slitine. Npr., za slitine s x(Zn) = 0,44 i 0,48, čvrsta otopina nastaje pri ≈ 880 K za brzo kaljene slitine i pri ≈ 725 K za sporo hlađene slitine.

Temperaturna ovisnost rentgenskih difrakcijkih slika a time i temperaturna ovisnost mikrostrukture kaljenih slitina različita je od one sporo hlađenih slitina, što se vidi na slici 8. Slika prikazuje temperaturnu ovisnost brida jedinične ćelije c faze β u slitini s x(Zn) = 0,48 tijekom prvog grijanja od RT do T_t i zatim hlađenja na RT. Dvije krivulje, koje pokazuju tu ovisnost, bliže su jedna drugoj za sporo hlađene slitine nego za kaljene slitine. Površina između tih krivulja je manja za sporo hlađene nego za kaljene slitine, a povećava se s x(Zn). Ta površina je razmjerna energiji potrebnoj za uklanjanje deformacija u slitini. Općenito, pri zadanoj temperaturi razlika mikrostrukturnih parametara tijekom grijanja i hlađenja manja je u sporo hlađenih nego u kaljenih slitina.

4. Zaključak

Slitine brzo kaljene s temperature T_t , više od temperature čvrste otopine, T_{SS}, do sobne temperature (RT) jesu prezasićene čvrste otopine. Proces raspada čvrstih otopina i stvaranja nestabilnih i stabilnih precipitata istraživan je primjenom XRD, TEM i termičkih metoda.

Kaljene slitine Al-Ag-Zn sadrže GPZ (fcc) koje tijekom starenja rastu i ostaju koherentne s fazom α (fcc) bogatom aluminijem. Istodobno, nastaju metastabilni precipitati ε′ (hcp) heterogenom nukleacijom i izravnim prijelazom iz GPZ. Bridovi jedinične ćelije faze ε′ i ravnotežne faze ε (hcp), koja nastaje u slitinama sporo hlađenima s T_t do RT, ovise o početnom sastavu slitine. Kaljene i produženo starene slitine, koje su dvofazni sustavi, α + ε′, istraživane su *in situ* pri visokoj temperaturi. Porastom temperature je uočeno: oporavak početne deformacije kristalne rešetke, anizotropija toplinskog širenja faze ε′, postepeno otapanje faze ε′ u fazi α iznad 500 K, stvaranje čvrste otopine, ovisnost T_{SS} o sastavu slitine. Tijekom hlađenja uočena je temperaturna histereza za obratne pojave. Ovisnost bridova jedinične ćelije faze ε′ o temperaturi tijekom grijanja različita je od one tijekom hlađenja. Nakon završenog ciklusa grijanja i hlađenja slitine bridovi jedinične ćelije faze ε′ vrlo su bliski onima faze ε.

Slitine Al-Zn s atomskim udjelom Zn, x(Zn), od 0,03 do 0,62 brzo su kaljene s T_t u vodu pri RT (uzorci WQ) odnosno sporo hlađene s T_t do RT (uzorci SC). Uzorci WQ jesu prezasićene čvrste otopine za x(Zn) ≤ 0,44. Nakon kratkog starenja, u uzorcima WQ nastaju GPZ bogate cinkom. Nakon produženog starenja uzorci WQ prelaze u kvazi-ravnotežno stanje i sadrže precipitate faze β. Brzina raspada prezasićenih slitina WQ naglo raste s x(Zn); njihova mikrostruktura ovisi o zaostalim deformacijama kristalne rešetke, zakaljenim prazninama i nejednolikoj prostornoj raspodjeli precipitata faze β. Uzorci SC također sadrže precipitate faze β, ali su bliže ravnotežnom stanju nego uzorci WQ nakon produženog starenja.

Mikrostruktura uzoraka SC i produženo starenih uzoraka WQ istraživana je *in situ* od RT do T_t te od T_t do RT. Tijekom grijanja opažene su ove bitne pojave: smanjenje intenziteta difrakcijskih linija zbog pojačanog titranja atoma, anizitropija

toplinskog širenja, promjena oblika precipitata β, djelomično ili potpuno otapanje precipitata, kompenzacija toplinskog širenja uslijed otapanja Zn u Al, fazne pretvorbe, stvaranje čvrste otopine. Tijekom hlađenja uočena je temperaturna histereza za obratne pojave. Temperaturna ovisnost mikrostrukture uzoraka SC različita je od one uzoraka WQ. Fazne pretvorbe u slitina s $x(\mathrm{Zn}) \geq 0{,}44$ nisu u skladu s faznim dijagramom prihvaćenim u literaturi. Za slitine s $x(\mathrm{Zn})=0{,}44$ i 0,48 utvrđen je niz $\alpha(\mathrm{M}/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha(\mathrm{M}/\alpha',\beta) + \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha_{SS}$, a za slitine s $x(\mathrm{Zn}) = 0{,}54$ i 0,62 niz $\alpha(\mathrm{M}/\beta) + \beta \leftrightarrow \alpha(\mathrm{M}/\alpha',\beta) + \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha' + \beta \leftrightarrow \alpha_{SS}$. Zaostale praznine, nakupine praznina, parovi praznina-Zn i sl. imaju bitnu ulogu u brzini difuzije atoma cinka. Defekti u kristalnoj rešetki faze α kao ponori za praznine, npr. dislokacije, granice zrna, nekoherentni dijelovi graničnog sloja precipitat−faza α, igraju bitnu ulogu u precipitacijskim procesima − raspadu prezasićene čvrste otopine.

Literatura

Bates, S. R. & Gould, R. W. (1971). *Advances in X-ray Analysis*, **14**, str. 146, Plenum Press, New York.

Kähkönen, H.A. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 396-397.

Löffler, H. (1995). *Structure and Structure Development in Al-Zn Alloys*, Akademie Verlag, Berlin.

Löffler, H., Wendrock, G. & Simmich, O. (1992). *Phys. Stat. Sol.* A**132**, 339-352.

Passoja, D. E., Popović, S. & Barrand, P. (1974). *Met. Trans.* **5**, 715-721.

Popović, S. & Gržeta, B. (1999). *Croatica Chemica Acta* **72,** 621-643.

Popović, S., Gržeta, B., Hanžek, B. & Hajster, S. (1999). *Fizika* (Zagreb) A**8**, 173– 182.

Popović, S., Gržeta, B., Ilakovac, V., Kroggel, R., Wendrock G. & Löfller, H. (1992) *Phys. Stat. Sol.* A**130,** 273-292.

Popović, S., Gržeta, B., Löffler, H. & Wendrock, G. (1993). *Phys. Stat. Sol.* A**140,** 341-352.

Popović, S., Gržeta, B., Löffler, H. & Wendrock, G. (1995a). *Fizika* (Zagreb) A **4,** 529-538.

Popović, S., Gržeta, B., Löffler, H. & Wendrock, G. (1995b). *Lattice Constant of the Al-rich fcc a-Phase in Contact with Various Kinds of Precipitates*; u Löffler (1995), 212-241.

Popović, S., Löffler, H., Gržeta, B., Wendrock G. & Czurratis, P.(1989). *Phys. Stat. Sol.* **A111,** 417-429.

Popović, S. & Passoja, D. E. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 427-434.

Popović , S., Passoja, D. E. & Barrand, P. (1970). *Fizika* **2,** 231-238.

Popović, S., Skoko, Ž. & Štefanić, G. (2008). *Acta Chim. Slov.* **55,** 793-800.

Popović, S., Skoko, Ž. & Štefanić, G. (2009). *Z. Kristallogr.* Suppl. **30,** 309-314.

Ramlau, R. & Löffler, H. (1981). *Phys. Stat. Sol.* A**68,** 531-536.

Skoko, Ž. & Popović, S. (2001). *Fizika* (Zagreb) A**10**, 191-202.

Skoko, Ž. & Popović, S. (2006). *Fizika (Zagreb)* A**15**, 61-72.

Skoko, Ž., Popović, S. & Štefanić, G. (2009). *Croatica Chemica Acta* **82,** 405-420.

DVADESET GODINA ISTRAŽIVANJA NANOKRISTALNIH MATERIJALA TRANSMISIJSKOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM VISOKOG RAZLUČIVANJA NA FIZIČKOM ODSJEKU PMF-a U ZAGREBU

Anđelka Tonejc

Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Prikazan je eksperimentalni rad na istraživanju i analizi nanokristalnih materijala elektronsko mikroskopskim metodama: transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM), mikroskopijom visokog razlučivanja (HRTEM), elektronskom difrakcijom (SAED) i energijski razlučujućom spektroskopijom (EDS).

1.Uvod

Nanokristalni (nC) materijali pokazuju mnoga fizička i kemijska svojstva fundamentalno drukčija i superiornija od istih tih materijala kada su amorfni ili kristalni. Razumijevanje fizičkih svojstava nC materijala moguće je ako se poznaju mnoga strukturna svojstva: veličina zrna/kristalita dimenzija 10^{-9} nm, oblik nanokristalita, struktura granice zrna, unutarnja naprezanja, utjecaj defekata, pojavljivanje faza. Ove informacije se mogu dobiti istovremeno koristeći rentgensku (XRD) i elektronsku difrakciju (ED) kao i elektronsku mikroskopiju visokog razlučivanja (HRTEM) s metodama za obradu slike visokog razlučivanja.

U brojnim radovima proučavali smo nanokristalni TiO_2 koji već ima važne praktične primjene: integrirani svjetlovodi, fotosenzori za plinove i vlagu, anorganske membrane, fotovoltaične ćelije, u kozmetici itd., a očekuju se i nove primjene čistog i dopiranog odnosno legiranog TiO_2. Ova istraživanja, uz znanstvenu, imaju i veliku tehnologijsku važnost. U tim radovima analizirali smo ovisnost veličine

nanokristala TiO_2 o postupku grijanja, posebno fazni sastav (brukit, anatas, rutil) i veličinu zrna u prozirnim filmovima TiO_2. Proučavali smo željezom dopirani TiO_2 pripravljen modificiranom sol-gel metodom (Tonejc, A. M. i dr., 2001) te filmovi TiO_2 dobiveni CVD postupkom (Djerdj i dr., 2005.). Pritom smo prvi put u nas primijenili tzv. Rietveldovu metodu (koja se inače koristi u rentgenskoj difrakciji u polikristalnim materijalima) u analizi elektronske difrakcije u nanomaterijalima. Iz tog istraživanja mogu se istaknuti slijedeći radovi: Tonejc, A.M. i dr. (2001), Djerdj i Tonejc (2006), Djerdj (2003), Djerdj i dr. (2006).

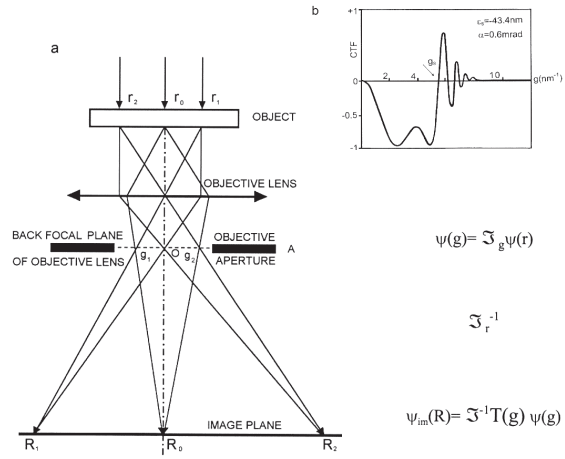
Istraživali smo: nC-TiO_2 praškaste čestice pripravljene sol-gel metodom, nC-CdS_xSe_{1-x} u amorfnoj matrici i nC-TiO_2 u amorfnoj matrici. Ovisno o veličini nanočestica CdS_xSe_{1-x} stakla poprimaju određenu boju. Raspodjela nC čestica određena niskofrekventnom Raman spekroskopijom (RS) uspoređena je s raspodjelom dobivenom s pomoću TEM i HRTEM (Ivanda i dr., 2002; Ivanda i dr., 2007).

U ovom radu prikazat ću dva rada u kojima su proučavani materijali dobiveni mehaničkim mljevenjem i ultra brzim kaljenjem iz tekućeg stanja. (Surinach i dr., 1995; Khalladi i dr., 1999; Tonejc i dr., 1999; Tonejc i dr., 1999). Opisat ću samo uvjete pripremanja uzoraka mehaničkim mljevenjem/legiranjem. Druge metode bit će spomenute u drugim radovima na ovom skupu.

2. Materijali i tehnike

2.1. Opis metode visokog razlučivanja

Slika visokog razlučivanja stvara se faznim kontrastom. Ovdje je važna funkcija prijenosa kontrasta koja utječe na konačnu sliku. Funkcija prijenosa kontrasta predstavlja utjecaj instrumenta na konačnu povećanu sliku. Zbog aberacija leća (sferne aberacije, kromatske aberacije), divergencije snopa, raspršenja elektronskog snopa, nehomogenosti brzine elektrona i defokusa, prijenos slike mrežnih ravnina rešetke je ograničen. U povećanoj slici vide se u kontrastu, kod najboljeg prijenosa kroz EM samo *d*-vrijednosti do Scherzerove granice d_s koja definira i zadnju granicu razlučivanja. Za 200 kV HRTEM teorijska granica bi bila kao valna duljina elektrona koja je ovisna o brzini elektrona, dakle λ (200kV)=0,00258 nm, ali stvarna iznosi d_s = 0.197 nm. Stvaranje slike u elektronskom mikroskopu, opis pomoću Fourierovih transformacija, prikazan je na slici 1. Danas (2012) je moguće doseći 0,08 nm do 0,05 nm u novim mikroskopima s korektorima aberacija (Transmisson Electron Aberration-Corrected Microscope - The TEAM projekt, http://ncem.lbl.gov/TEAM-project/). Više o metodi visokog razlučivanja može se pronaći u radu Tonejc, A. M. (1999).



Slika 1

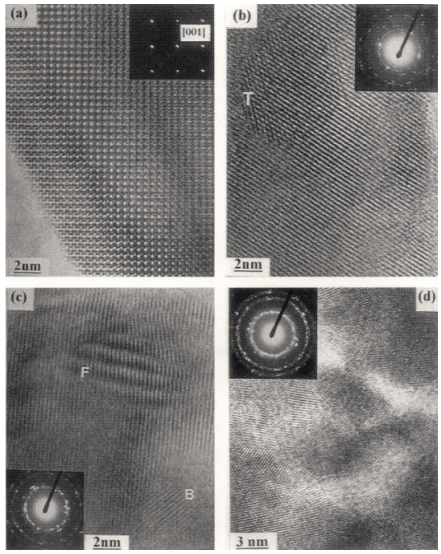
a) Stvaranje slike u elektronskom mikroskopu, opis pomoću Fourierovih transformacija; ψ (g) = $\Im_g$ ψ (r) je funkcija recipročnog prostora *g* u kojem se gleda elektronska difrakcija; povećana slika se stvara u ravnini slike i predstavlja inverzni Fourierov transformat konvolucije T(g) i ψ (g); b) funkcija prijenosa kontrasta T(g). Prva nultočka g_s funkcije T(g) definira točkasto razlučivanje elektronskog mikroskopa d_s (d_s =1/ g_s = 0,197 nm)

2.2. Priprema uzoraka mehaničkim mljevenjem prahova ZrO_2 - 10 mol % Y_2O_3, mjerenje i rezultati

Mlin za mehaničko mljevenje opisan je u odgovarajućoj literaturi (Tonejc, 2011). Uređaj se sastoji od platforme koja se vrti velikom kutnom brzinom. Na nju su učvršćena 2 mlina u kojima se nalazi sistem kuglica (od volfram karbida ili korunda), a pune se smjesom prahova koje želimo usitniti ili mljevenjem dobiti neku novu fazu, u vakuumu ili nekom plinu. Posude se vrte u suprotnom smjeru od platforme. Početkom primjene ove metode diskutiralo se kolika se temperatura postiže pri mehaničkom mljevenju. Interpretaciju koja i danas vrijedi dao je Tonejc i dr. (1991).

Prikazat ćemo eksperimentalne rezultate dobivene mehaničkim mljevenjem smjese prahova ZrO_2-Y_2O_3. ZrO_2 ima više polimorfa kod standardnog tlaka: monoklinski ZrO_2 prelazi na temperaturi 1150 ^{0}C u tetragonsku fazu (a_t =0.509 nm; c_t=0.5177 nm), a na temperaturi 2370 ^{0}C u kubnu fazu (*Fm*3*m*: a_c = 0.5124 nm). Navedeni fazni prijelazi u čistom ZrO_2 su povezani s velikim promjenama volumena, pa ovaj materijal zbog pucanja postaje neupotrebljiv na visokim temperaturama. Stabilizacija visokotemperaturne kubne faze je moguća legiranjem ZrO_2 i raznih oksida; međutim potrebne su temperature kalcinacije ili sinteriranja preko 1000^{0}C za pripremanje čvrstih otopina oksida u ZrO_2 (Tonejc i dr., 1996).

Međutim, mehaničkim mljevenjem na sobnoj temperaturi moguće je za samo 3 sata dobiti potpunu topivost, dakle kubnu čvrstu otopinu (ZrO_2 i Y_2O_3) na sobnoj temperaturi (slika 2d). Na slici 2 prikazani su rezultati analize uzoraka u slici visokog razlučivanja s odgovarajućim slikama elektronske difrakcije (SAED) u pojedinim fazama mehaničkog legiranja. Mi ćemo više pažnje posvetiti početnoj fazi mehaničkog legiranja, dakle uzorcima mljevenim 10 minuta; pri tome smo željeli odgovoriti na pitanje kako se odvija proces "mehaničkog legiranja" analizom slike visokog razlučivanja. Da se objasni proces reakcije u čvrstom stanju tijekom mehaničkog mljevenja-legiranja, potrebno je vidjeti kako Y_2O_3 prodire u rešetku m-ZrO_2 i kako dolazi do stvaranja tetragonskog ZrO_2 te kubne čvrste otopine (c-ZrO_2 SS).

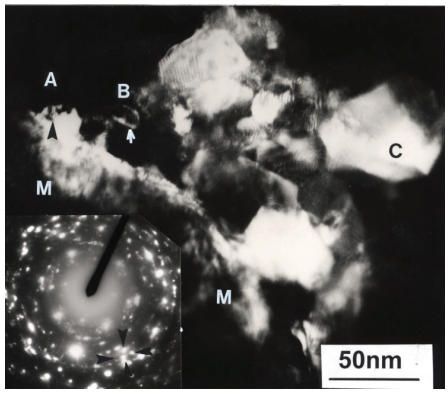


Slika 2

(a) m-ZrO_2 uzduž smjera [001] (veličina kristalita 200 nm);
(b) d_{111} slika rešetke uzorka praha m-ZrO_2-10 mol% Y_2O_3 mljevenog 10 minuta; tetragonski kristalit T je nalijepljen na kristalit m-ZrO_2; vide se deformirane i prekinute ravnine rešetke;
(c) mješavina prahova m-ZrO_2-10 mol% Y_2O_3 , mljevena 1 h; pogreška u slaganju ravnina ili antifazna granica F i kristalit B priljepljen na veći kristalit;
(d) mješavina prahova m-ZrO_2-10 mol% Y_2O_3 , mljevena 3 h; veličine kristalita od 2 do 12 nm.
Odgovarajuće slike elektronske difrakcije (SAD) su priložene.

Za istraživanje korišten je JEOL JEM 2010 200 kV mikroskop visokog razlučivanja, s konstantom sferne aberacije Cs=0.5 mm, a postiže se točkasto razlučivanje 0.19 nm te linijsko 0.14 nm. EDS detektor s berilijevim prozorom korišten je za kvalitativnu elementnu analizu. Na slici 1 prikazano je stvaranje slike u elektronskom mikroskopu, kao i funkcija prijenosa kontrasta (slika1b).

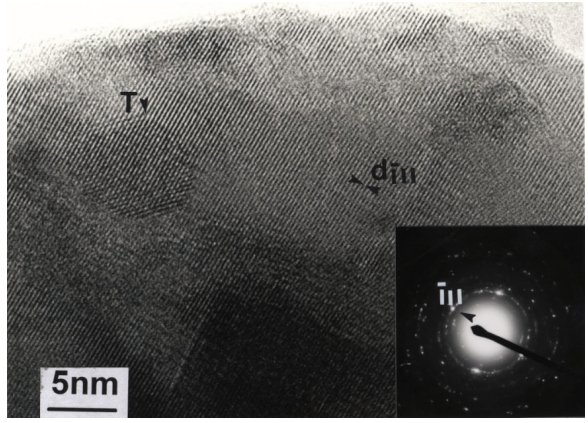
Za računalnu analizu slike visokog razlučivanja, tzv. *image processing*, koristili smo CRISP program (Hovmöller, 1992). HRTEM slike su snimljene pod najboljim Scherzerovim uvjetom. CRISP program izračunava Fourierov transformat (FT) tj. elektronsku difrakciju (vidi sliku 1) malog ograničenog područja HRTEM slike, koji daje informaciju o skupu difraktirajućih ravnina i sastavu faza (*d*-vrijednosti). S različitom veličinom maski za filtriranje moguće je odabrati određene spotove u FT slici te napraviti inverzni FT koji daje sliku difraktirajućih ravnina. Ako se uzmu



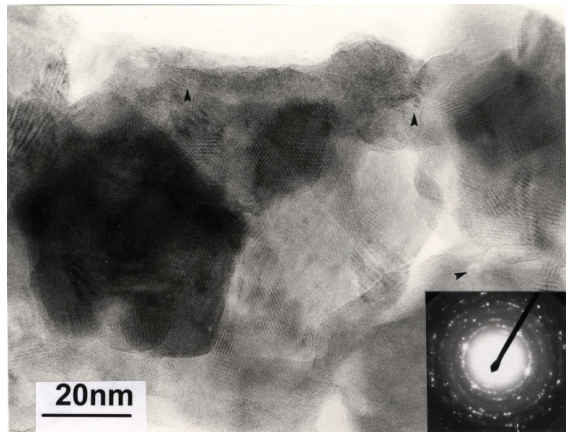
Slika 3
Slika tamnog polja dobivena s naznačenim refleksima u slici ED . Opažaju se kristaliti m-ZrO_2 (M), t-ZrO_2 i Y_2O_3 (A, B, C).

svi difraktirani spotovi iz Fourierovog transformata dobiva se rekonstruirana pročišćena slika odabranog područja. Jedan primjer je dan na slici 6.

Tijekom mljevenja prašaka ZrO_2-10mol% Y_2O_3 odvija se stalan proces lomljenja i spajanja zrna/kristalita koji se usitnjavaju do nanometarskih dimenzija što je potvrđeno s HRTEM i elektronskom difrakcijom. Na kraju procesa mljevenja nastaje kubna čvrsta otopina ZrO_2-10mol% Y_2O_3 dok se u početku mehaničkog mljevenja pojavljuje tetragonska čvrsta otopina (t-ZrO_2 SS) nakon 10 minuta mljevenja. Prva nastala zrna su čvrsta otopina t-ZrO_2 nukleirana na slojevima m-ZrO_2. Priložene su slike 3, 4, 5 i 6 uzoraka mljevenih 10 min.

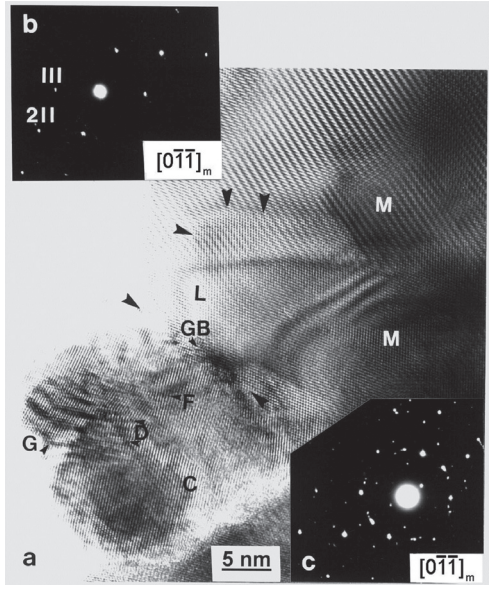


Slika 4
Nukleacija malog zrna T t-ZrO_2 na zrnu m-ZrO_2. Vide se ravnine ($\bar{1}11$), d = 0.316 nm. Priložena je odgovarajuća slika ED.



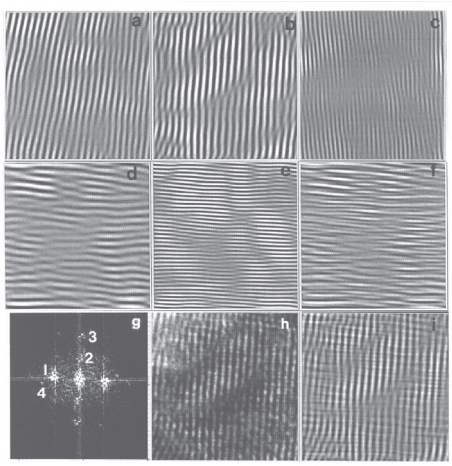
Slika 5 HRTEM slika $ZrO_2 + Y_2O_3$ (x=0.1), mljevenog 10 min, s pripadnom elektronskom difrakcijom. Veličina zrna m-ZrO_2 i t-ZrO_2 5 nm (zrna označena strelicama), veličina zrna Y_2O_3 od 5 do 60 nm.

Analizirane su i filtrirane HRTEM slike nekoliko područja. Analizirani su Fourierovi transformati (difrakcijske slike) nekoliko područja označenih GB, L, F na slici 6. Prikazat ćemo samo jedan set filtriranih slika. Analiza filtriranih slika područja pogrešaka u slaganju ravnina, F, dana na slici 7.



Slika 6

(a) HRTEM mješavine prahova m-ZrO_2 i Y_2O_3 mljevenih 10 min;
(b) ED slika područja M sa slike (a) u $[1\bar{1}\bar{1}]$ m-ZrO_2 orijentaciji;
(c) ED slika sa slike (a) blizu $[0\bar{1}\bar{1}]$ m-ZrO_2 i $[0\bar{1}\bar{1}]$ Y_2O_3 orijentacije;
GB granica zrna,
L - područje preklapanja slojeva ZrO_2 i Y_2O_3,
F - područje koje sadrži pogreške u slaganju ravnina.



Slika 7 Slike filtriranih ravnina rešetke područja F s pogreškom u slaganju ravnina. Filtriranje je dobiveno prema difrakcijskim spotovima sa slike (g).
(a) 1 ($\bar{1}$11) m- ZrO_2, *d*=0.316nm;
(b) 1(s većom maskom) ($\bar{1}$11) m- ZrO_2, (200)m-ZrO_2, i (400) Y_2O_3;
(c) 4 (431) Y_2O_3, *d*=0.208nm;
(d) 2 (110) m- ZrO_2, *d*=0.369 nm;
(e) 3 m-ZrO_2 + Y_2O_3, *d*=0.18 nm;
(f) superpozicija slika (d) i (e);
(g) FT područja pogrešaka u slaganju ravnina;
(h) pogreška u slaganju ravnina– originalna slika;
(i) rekonstrukcija originalne slike sa svim refleksima iz FT(g).

Sam proces legiranja na mikroskopskoj (nanometarskoj) razini bio je nepoznanica. Istraživanjem pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa visokog razlučivanja uzoraka iz pojedinih faza mljevenja i primjenom Fourierovog filtriranja iz elektronske difrakcijske slike tzv. *image processing*, pokazalo se na razini atomskih razmaka da se legiranje zbiva u granicama zrna, u tankim slojevima cirkonijeva i itrijeva oksida, koji se prekrivaju, na pogreškama u slaganju ravnina. Metoda je opisana u dva pregledna rada (Tonejc, A. M., 1999; Tonejc A. M., 2006).

Za pripravu čvrstih otopina ZrO_2-Y_2O_3, ZrO_2-CoO, ZrO_2-Fe_2O_3, ZrO_2-Al_2O_3 (Tonejc, i dr., 1996) kugličnim mlinom na sobnoj temperaturi ostvarili smo potpunu topljivost, kao i nanometarske veličine kristalita čak do veličine 5 nm. (Tonejc i dr., 1998; Tonejc, A. M. 1999).

Zaključci koji slijede iz analize slike 6 (područja GB, L, F) o procesu "legiranja" u prahovima ZrO_2–10 mol.%Y_2O_3, procesiranjem slike visokog razlučivanja (HRTEM *image processing analysis*): Legiranje monoklinskog cirkonijevog oksida s itrijevim oksidom i stvaranje nove tetragonske čvrste otopine ZrO_2 odvija se simultano. Stvaranje dislokacija (ZrO_2 ili Y_2O_3 ravnine) u granici zrna (GB) predstavlja jedan mogući mehanizam legiranja, kao i mješavina tankih slojeva, predložen 1990. g. (Desré i Yavary, 1990.; Fecht,1992). Drugi mehanizam legiranja (Schwarz, 1998) se događa preko segregacije Y_2O_3 na pogreškama u slaganju ravnina u m-ZrO_2 (što je prikazano filtriranjem na slici 7 u ovom radu). Usitnjavanje zrna je popraćeno naprezanjima u procesu kugličnog mljevenja te se formiraju defekti i pogreške u slaganju ravnina. Analizom Fourierovog filtriranja umetnute ravnine se indiciraju prema odgovarajućem FT.

Termodinamičko razmatranje o pojavljivanju visoko temperaturne faze na sobnoj temperaturi kao rezultat kugličnog mljevenja potvrđuje opažene prijelaze u slici visokog razlučivanja i elektronskoj difrakciji.

Analiza HRTEM procesiranja slike visokog razlučivanja mljevenog praška monoklinskog m-ZrO_2 i Y_2O_3 s raznim oksidima pokazuje prijelaz u tetragonsku t- ZrO_2 čvrstu otopinu, dobivenu kugličnim mljevenjem m-ZrO_2 i Y_2O_3. Sada je općenito prihvaćeno tumačenje da defekti (dislokacije, praznine, pogreške u slaganju ravnina, granice zrna, granice faza) pokreću te prijelaze. Defekti daju doprinos slobodnoj energiji, ΔG_d. Ako vrijedi uvjet da je zbroj slobodnih energija defekata i monoklinske m-ZrO_2 faze (G_m) veći od slobodne energije tetragonske faze (G_t), $\Delta G_d + G_m > G_t$, taj će se prijelaz dogoditi.

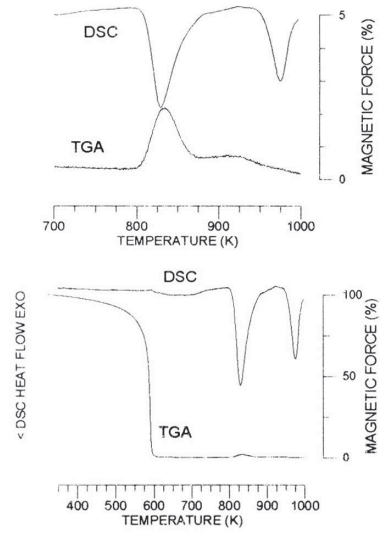
3. Nanokristalizacija amorfnih $Fe_{72.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ slitina - rezultati mjerenja

Amorfne trake su proučavane zbog svojih atraktivnih svojstava kao mekani magnetski materijali. Različitim termičkim tretmanima/popuštanjem ovi materijali prelaze u nanokristalno stanje s precipitatima veličine 10 nm koji su α-Fe (Si) faza utopljena u amorfnu matricu. U prikazanom radu proces popuštanja se prati raznim metodama: diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, termogravimetrijom, TEM-om i HRTEM-om s elektronskom difrakcijom (ED).

U ovom radu je promatran utjecaj raznih tretmana popuštanja na kinetiku kristalizacije ovih slitina. Važno je naglasiti da se procesom popuštanja, pojavljivanjem nanokristalnih precipitata α-Fe (Si), feromagnetsko svojstvo, Curieva temperatura, pomiče prema višim temperaturama a time poboljšava kvaliteta ovih traka koje služe za zapisivanje podataka u magnetskim trakama, disketama i hard diskovima računala (slitina na bazi kobalta).

Krivulje dobivene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom i termo gravimetrijom, prikazane na slici 8, jesu snimljene pri kontinuiranom grijanju amorfnih traka pri 20 K/min (Khalladi i dr., 1995). Iz DSC krivulje može se identificirati fero-paramagnetski prijelaz kao slabi endotermni vrh na 597 K.

U termogravimetrijskoj krivulji na slici 8 prvi pad u područje male magnetske sile odgovara fero-paramagnetskom prijelazu amorfne faze, a temperatura na kojoj se to opaža je Curieva temperatura amorfne faze. Slijedeći porast magnetizacije oko 845 K odgovara fero-paramagnetskom prijelazu nanokristalnih faza. Pojavljivanje nano precipitata pri seriji popuštanja, mjerena je gustoća i veličina tih precipitata iz TEM i HRTEM slike, te ED. Opažene gustoće i veličine precipitata bile su u skladu s mjerenjima DSC



Slika 8 DSC i TGA krivulje mjerenja pri kontinuiranom grijanju amorfne trake $Fe_{72.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ na 20 K/min.

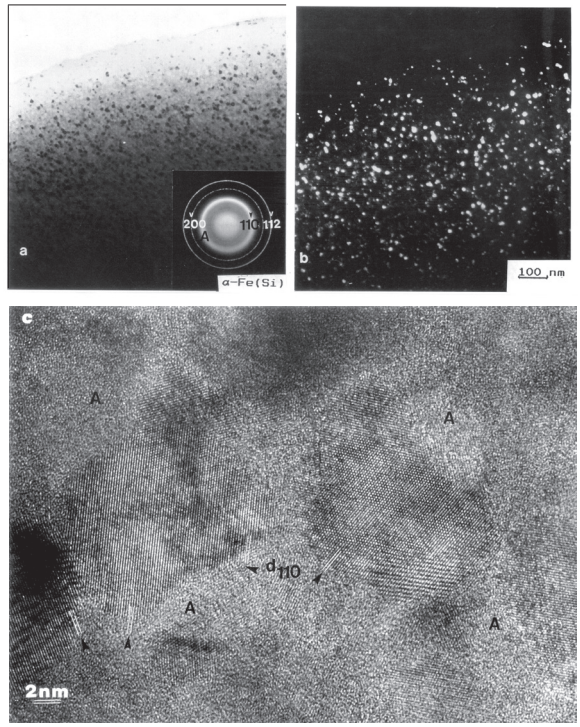
maksimuma. Kada broj precipitata opada pri određenim temperaturama popuštanja, DSC maksimum pri određenoj temperaturi pokazuje početak procesa nanokristalizacije (Surinach, 1995; Tonejc i dr., 1999; Tonejc i dr., 1999)

Na slikama 9 a, b, c, prikazana su mjerenja jednog uzorka. Iz elektronske difrakcije dobiva se da su precipitati veličine (8.8 ± 0.5) nm slitina na bazi željeza α -Fe (Si).

Zahvala

Zahvaljujem se svim kolegicama i kolegama navedenim u citiranoj literaturi, koji su svojom stručnosti i spremnosti za suradnju pridonijeli da navedeni radovi budu što bolji.

Također se zahvaljujem Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa RH što je financijski pomagalo kupnju rezervnih dijelova i popravke EM. Posebno zahvaljujem mr. inž. S. Žižeku, SCAN, R. Slovenija, serviseru JEOL mikroskopa, na dugogodišnjoj suradnji i popravcima EM.



Slika 9 Nanokristalizacija amorfnih slitina: $Fe_{72.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$; popuštana amorfna traka (60 min na 725 K i 30 min na 813 K): (a) slika svijetlog polja i odgovarajuća difrakcija; (b) slika tamnog polja, srednja veličina zrna 8,8 nm; (c) HRTEM slika istog područja; slika ravnina rešetke (100) α-Fe(Si), razmak d_{110} =0,203 nm, amorfno područje A.

4. Literatura:

Desré, P. J., and Yavari, A.R. (1990). *Phy. Rev. Lett.* 64,1533-1536.

Djerdj, I., Tonejc, A.M., Bijelić, M., Vraneša,V., and Turković, A. (2005). *Vacuum* **80,** 371-378.

Djerdj, I.(2003). *Disertacija,* Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Djerdj, I., and Tonejc, A.M. (2006). *J. Alloys and Compounds* **413**, 159-174.

Djerdj, I., Tonejc, A.M., and Tonejc, A. (2006). *In Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 211**,** urednici T. Weirich, J. S. Labar, X. Zou, Springer, str. 497-501.

Fecht, H.J. (1992). *Nature* **356,** 133-135.

Hovmöller, S. (1992). *Ultramicroscopy* **41**, 121-136.

Ivanda, M., Furić, K., Musić, S., Gotić, M., Ristić, D., Tonejc, A. M., Djerdj, I., Mattarelli, M., Montagna, M., Ferrari, M., Chiasera, A., Jestin,Y., Righini, G. C., Kiefer, W., and Goncalves, R. R. (2007). *J. Raman Spectroscopy* **38,** 647-659.

Ivanda, M., Tonejc, A. M., Djedj, I., Gotić, M., Musić, S., Mariotto, G., and Montagna, M. (2002). *Springer Lecture Notes in Physics:* Nanoscale Spectroscopy and Its Applications to Semiconductor Research, urednici Y. Watanabe, S. Heun, G. Salviati, and N. Yamamoto, Springer Verlag, str. 16-27.

Khalladi, A., Tong, A., Surinach, S., Tonejc, A. M., Tonejc, A., and Baró, M. D. (1999). *Materials Science Forum* **307,** 95-100.

Surinach, S., Otero, A., Baró, M.D., Tonejc, A.M., and Bagović, D. (1995). *Nanostructured Materials* **6**, 461-464.

Schwarz, R. B. (1998). *Mater. Sci. Forum* 269-272, 665-674.

Tonejc, A. (2011). *Metode pripreme i karakterizacije materijala-skripta.* http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/Karakterizacija.html.

Tonejc, A. (2011). *Fizika nanomaterijala*- skripta. http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/FMS%20PDS%20Studij.html.

Tonejc, A., Tonejc, A. M., and Dužević, D. (1991). *Scripta Metall. et Mater.* **25**, 1111-1113.

Tonejc, A. M., Ramšak, N., Prodan, A., Tonejc, A., Khalladi A, Surinach S., and Baró, M. D. (1999). *Nanostructured Materials* **12,** 667-680.

Tonejc, A. M., Ramšak, N., Prodan, A., Surinach, S., and Baró, M. D. (1999). *Materials Science and Engineering B* **63,** 238-246.

Tonejc, A.M. and Tonejc, A. (1996). *Mat. Sci. Forum* **225-227**, 497-501.

Tonejc, A. M., Tonejc, A., Farrants, G.W., and Hovmöller, S. (1998). *Mater. Sci. Forum*, **269-272**, 357-362.

Tonejc, A. M. (1999). *Acta Chim. Slov*. **46**(3), 435-461.

Tonejc, A. M.(2006). *Electron Crystallography, Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. **211**, urednici T. Weirich, J. S. Labar, X. Zou, Springer, 443-453.

Tonejc, A. M., Djerdj, I., and Tonejc, A. (2001). *Mater. Sci. Eng*. **B 85**, 55-63.

Tonejc, A. M., Djerdj, I., and Tonejc, A. (2001). *Mater. Sci. Eng*. **C 19**, 85-89.

Turković, A., Tonejc, A. M., Popović, S., Dubček, P., Ivanda, M., Musić S. and Gotić, M. (1997*). Fizika* **A 6**, 77-88.

ISTRAŽIVANJE STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA SUPRAVODIČA MAGNEZIJEVOG DIBORIDA DOPIRANOG NANOČESTICAMA NiCoB

Ivana Lončarek[a], AnđelkaTonejc[a], Željko Skoko[a], Nikolina Novosel[a], M. Mustapić[a], Emil Babić[a], Krešo Zadro[a] i Mira Ristić[b]

[a]Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb;
[b]Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Magnezij diborid (MgB_2) je supravodič koji se uz razna iznimna svojstva (velike vrijednosti gustoća kritičnih struja i polja, velika duljina koherencije i dr.) (Buzea i dr., 2001) odlikuje i relativno visokom temperaturom prijelaza u supravodljivo stanje, $T_c \approx 39$ K (Du, 2009) što ga čini idealnim kandidatom za široki spektar primjena.

Kako bi se poboljšala elektromagnetska svojstva tog supravodiča isti je dopiran nanočesticama NiCoB promjera $d = (17\pm3)$ nm, za koje je ranijim magnetskim mjerenjima utvrđeno superparamagnetsko ponašanje. Također valja naglasiti da se radilo o amorfnim nanočesticama, što je potvrđeno rentgenskom difrakcijom. Magnezijev diborid dopiran nanočesticama NiCoB masenog udjela 2,5 %, sintetiziran je tzv. metodom *praha u cijevi* (engl. *powder in tube*, PIT).

Uzorak je istraživan metodom rentgenske difrakcije (XRD), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) te energijske razlučujuće spektroskopije (EDS). U SEM modu rada je također izvršeno mapiranje uzorka u svrhu utvrđivanja prostorne raspodjele pojedinih kemijskih elemenata u uzorku.

1. Uvod

Zahvaljujući jedinstvenim svojstvima magnetske nanočestice nude široki spektar primjena (medicinska dijagnostika (Roca i dr., 2009), magnetsko navođenje lijekova na oboljelo područje (Moser i dr., 2002), magnetsko pohranjivanje podataka (Chomoicka i dr., 2010), senzori visoke osjetljivosti (Feng i dr., 2011) te su stoga i predmet intenzivnih znanstvenih istraživanja. Dopiranjem raznih materijala ma-

gnetskim nanočesticama poboljšavaju se njihova važna svojstva (npr. poboljšavanje elektromagnetskih svojstava supravodiča MgB_2, Snezhko i dr. 2005).

Budući da svojstva dopiranog supravodiča MgB_2, osim o kemijskom sastavu, ovise i o obliku i veličini nanočestica kojima se vrši dopiranje, prvi korak u istraživanju je stavljen upravo na strukturnu analizu istih, u ovom slučaju nanočestica NiCoB, budući da su one pokazale željena strukturna i magnetska svojstva. Detalji se mogu naći u radu Lončarek i dr. (2012). Također je bitno pripomenuti da su spomenute nanočestice pripravljene kemijskom redukcijom metalnih soli. Prednost je te metode u odnosu na ostale, poput na primjer kaljenja iz tekuće faze, da u konačnici dobivamo materijale s česticama nano-dimenzija (tj. veći omjer površine prema ukupnom volumenu) čime ujedno osiguravamo mogućnost šireg spektra primjena (Wu i dr., 2007). Zanimljiva je također činjenica da se promjenom uvjeta reakcije i kemijskog sastava ulaznih komponenti može kontrolirati oblik i dimenzije nanočestica koje nastaju kao produkt reakcije, čime se ujedno mijenjaju njihova svojstva.

U svrhu poboljšavanja elektromagnetskih svojstava supravodič MgB_2 dopiran je nanočesticama NiCoB koristeći metodu *praha u cijevi*. Na tako pripravljenom dopiranom supravodiču magnezijevog diborida provedena je detaljna strukturna analiza.

2. Priprava uzorka

Supravodič magnezijevog diborida dopiran je nanočesticama NiCoB (ranije pripravljenih metodom kemijske redukcije) metodom *praha u cijevi*. Prvo su prahovi magnezija (m=0,6416 g) i bora (m=0,5733 g) zajedno s prahom nanočestica NiCoB (m=0,0170 g) miješani u volfram-karbidovom kugličnom mlinu tijekom 90 minuta brzinom od 400 okr/min. Nakon toga su izmiješani prahovi usuti u željeznu cijev (zatvorenu na oba kraja s aluminijem) koja se potom izvlačila u žice različitih promjera (radi potrebe magnetskih mjerenja). Tako pripremljene žice su zatim izrezivane u komade različitih duljina koji su zatim stavljeni unutar željezne cijevi (čiji su krajevi zatvoreni pomoću preše) te su podvrgnuti jednosatnoj toplinskoj obradi pri temperaturi od 650 °C (temperatura potrebna do dođe do reakcije Mg i B) u inertnoj atmosferi argona. Za potrebe rentgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije i energijske disperzivne spektroskopije iz željeznih je cijevi izvađena jezgra (dakle uzorak MgB_2 dopiran nanočesticama NiCoB).

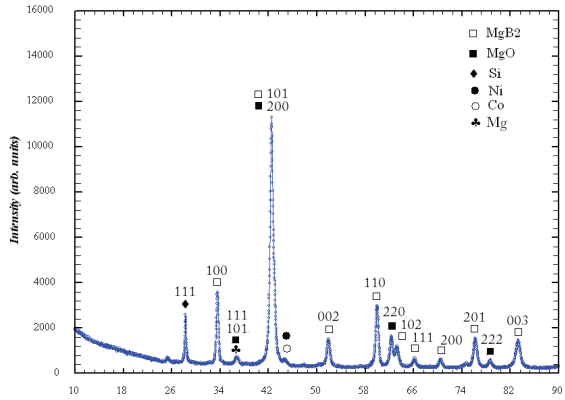
3. Eksperimentalni postav i mjerenje

Uzorak magnezijevog diborida dopiran nanočesticama NiCoB je u svrhu identifikacije prvo istražen rentgenskom difrakcijom u prahu s pomoću automatskog difraktometra za prah Philips PW 1820, u Bragg-Brentano geometriji. Snimanje je vršeno pri sobnoj temperaturi u kutnom području $10° \leq 2\theta \leq 90°$ u trajanju od 12 h s korakom detektora od 0,02°. Kao standard korišten je LaB_6.

U svrhu utvrđivanja morfologije uzorka te njegovog kemijskog sastava korišten je pretražni elektronski mikroskop, FE-SEM Jeol JSM 7000F, s EDS sustavom za mikroanalizu, INCA 350. Identifikacija elemenata analizom karakterističnih rentgenskih zraka izvršena je s pomoću baze podataka karakterističnih linija kemijskih elemenata. Nakon identifikacije prisutnih elemenata u uzorku izvršeno je mapiranje površine uzorka u trajanju od oko 15 do 20 minuta po elementu, pri čemu su skenirana 33 različita područja uzorka te je ukupni rezultat u vidu prosječne vrijednosti istih prikazan elementnim mapama (različite prostorne raspodjele pojedinih elemenata u uzorku kojima su pridodane različite boje radi bolje preglednosti) i zbirnim EDS spektrom.

4. Rezultati i rasprava

Difrakcijska slika magnezijevog diborida dopiranog nanočesticama NiCoB (slika 1) pokazuje da se radi o kristalnom uzorku koji čine dominantna faza MgB_2 (JCPDS 74-0982) te sekundarna faza MgO (JCPDS 87-0653). Sekundarna faza je najvjerojatnije rezultat oksidacije uzorka. U uzorku je opažen i vrlo mali udio Mg (JCPDS 35-0821) što navodi na zaključak da sav magnezij nije reagirao do kraja prilikom sinteze MgB_2. Slučaj stvaranja faze MgO te opažanja čistog Mg prilikom sinteze čistog MgB_2 i MgB_2 dopiranog raznim dopandima navodi se i u literaturi (Dou i dr., 2005; Zhu i dr., 2001). Također valja naglasiti da je uz navedene faze opažen i Si, koji dolazi od nosača uzorka. Ni odnosno Co (JCPDS 88-2326 odnosno 88-2325) čine manjinsku fazu uzorka što možemo protumačiti vrlo malim udjelom dopiranja (2,5 masenih %).



Slika 1 Difrakcijska slika uzorka MgB_2/NiCoB.

Nadalje, iz difrakcijskih linija 100 pri kutu 2θ=33,6° i 002 pri kutu 2θ=51,9° (slika 1) s pomoću programa *X'Pert HighScore Plus*, Version 2.1 (PANalytical 2004), određene su veličine kristalita MgB_2 korištenjem Scherrerove jednadžbe:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\cos\theta \cdot B}$$

k - korekcijski faktor za koji je odabrano 0,9
λ - valna duljina rentgenskog zračenja
θ - Braggov kut
B - poluširina difrakcijskog maksimuma
L_{hkl} - veličina kristalita u kristalnom smjeru okomito na (*hkl*)

Prije toga, učinjena je korekcija za instrumentalno proširenje. Rezultati su prikazani u tablici 1.

Tablica 1
Veličine kristalita MgB_2 mjerene iz određenih difrakcijskih linija za uzorak MgB_2/NiCoB te kvantitativni udjeli pojedinih faza koje čine uzorak.

			Udio faza			
Uzorak	Veličina u smjeru 100 (nm)	Veličina u smjeru 002 (nm)	MgB_2	MgO	Mg	Ni ili Co
MgB_2/NiCoB	34	22	82%	16%	1%	1%

Kvantitativni udjeli pojedinih faza prisutnih u uzorku određeni su Rietveldovom metodom te su također prikazani u tablici 1. Iz tablice 1 je vidljivo da veličina kristalita MgB_2 varira od ≈ 20 do ≈ 35 nm u raznim smjerovima (tj. za različite *hkl*), što navodi na zaključak da kristaliti nemaju sferni oblik već su izduženi duž određenog smjera. Veličinu kristalita MgO nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja difrakcijske linije 200 te faze s difrakcijskom linijom 101 faze MgB_2 (ostale difrakcijske linije su bile premalog intenziteta). Rietveldovom analizom je također bilo teško utvrditi pripada li difrakcijska linija pri 2θ kutu ≈ 46° elementu Ni ili Co budući da je intenzitet te linije vrlo slab a radi se o izostrukturnim elementima. Međutim potvrđeno je da je u uzorku MgB_2/NiCoB sigurno prisutna manja količina Ni ili Co, što je i očekivano s obzirom na malu koncentraciju dopiranja od 2,5 mas. %.

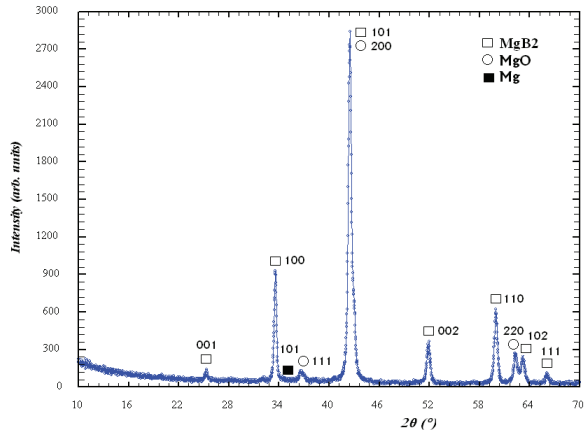
Kako bi se utvrdilo je li došlo do ugradnje nanočestica NiCoB u kristalnu strukturu supravodiča MgB_2, Rietveldovom metodom određeni su bridovi jedinične ćelije čistog $Mg_{0,95}B_2$ i dopiranog MgB_2 (tablica 2). Njihovom je usporedbom utvrđeno da do ugradnje nije došlo budući da nije opažena značajnija promjena bridova jedinične

ćelije. Pretpostavlja se da su nanoprecipitati MgO, Mg te Ni odnosno Co (opaženi rentgenskom difrakcijom dopiranog supravodiča MgB_2; slika 1) smješteni na granicama zrna ispitivanog supravodiča MgB_2 kao što je to navedeno u literaturi (Zhu i dr., 2001; Liao i dr., 2003; Li i dr., 2001).

Tablica 2
Bridovi jedinične ćelije čistog $Mg_{0,95}B_2$ i MgB_2 dopiranog nanočesticama NiCoB.

Uzorak	Bridovi jedinične ćelije (Å)
$Mg_{0,95}B_2$	a=3,085(2); c=3,524(9)
MgB_2/NiCoB	a=3,085(7); c=3,521(9)

Valja naglasiti da je pri Rietveldovoj analizi korišten $Mg_{0,95}B_2$ sintetiziran ranije spomenutom PIT metodom pri čemu su korišteni prahovi magnezija i bora miješani u nestehiometrijskom omjeru (uzorci miješani u stehiometrijskom omjeru imali su višak magnezija, koji nije reagirao, te stoga u konačnici i neodgovarajući omjer magnezija i bora). Difrakcijska slika ispitivanog $Mg_{0,95}B_2$ prikazana je na slici 2.



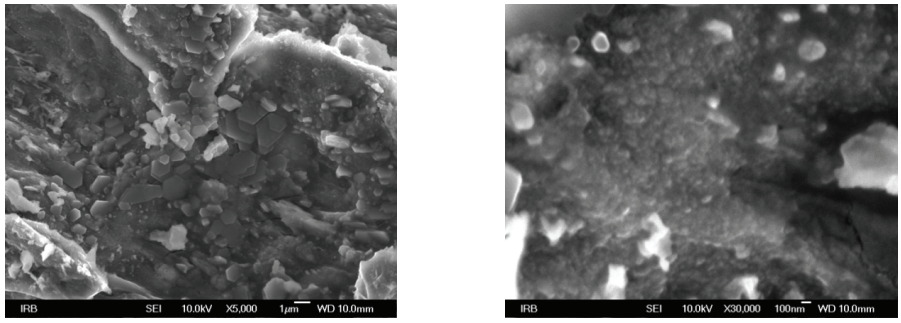
Slika 2 Difrakcijska slika čistog uzorka $Mg_{0,95}B_2$.

Na slici 2 je jasno vidljivo da MgB_2 čini dominantnu fazu u uzorku. Uz sekundarnu fazu MgO također je opažena i manja količina čistog magnezija. Kvantitativni udjeli spomenutih faza prisutnih u uzorku, određenih Rietveldovom metodom, prikazani su u tablici 3.

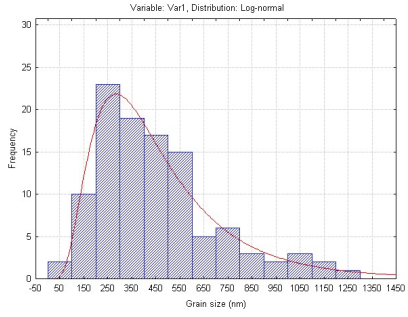
Tablica 3
Kvantitativni udjeli faza prisutnih u čistom uzorku $Mg_{0,95}B_2$.

	Udio faza		
Uzorak	MgB_2	MgO	Mg
$Mg_{0,95}B_2$	83%	16%	1%

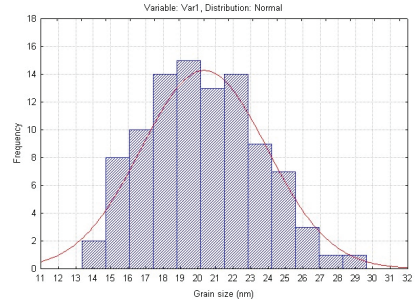
Analizom FE-SEM slike dijela uzorka MgB_2/NiCoB (slika 3a) utvrđeno je da prosječni promjer heksagonskih tvorevina iznosi (290 ± 20) nm (slika 4). Usporedimo li taj rezultat s prethodnim rezultatom rentgenske difrakcije vidimo da se radi o nakupinama kristalita. Na slici 3b uz ranije navedene heksagonske tvorevine opažamo i sferne nanočestice, za koje pretpostavljamo da bi mogle biti nanočestice NiCoB kojima smo dopirali supravodič MgB_2. Pripadna raspodjela veličine istih mjerena sa slike 3b predočena je na slici 5, s koje je jasno vidljivo da prosječna veličina nanočestica iznosi (20 ± 3) nm.



Slika 3 FE-SEM slike uzorka MgB_2/NiCoB pri povećanjima od 5 000x (a) i 30 000x (b).

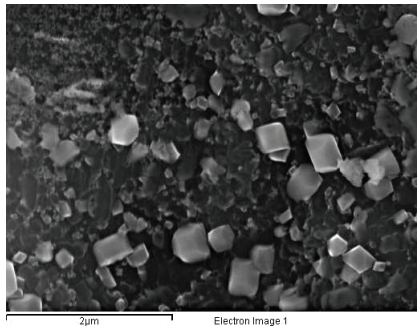


Slika 4
Raspodjela heksagonskih nakupina

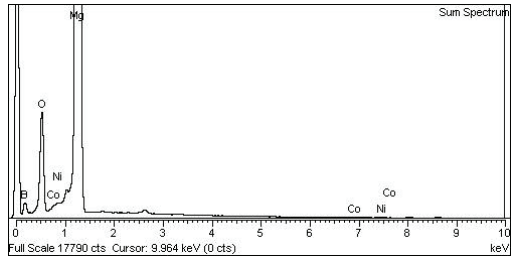


Slika 5
Raspodjela nanočestica NiCoB.

Kemijski sastav uzorka istražen je s pomoću energijske razlučive spektroskopije. Uz prisutnost očekivanih kemijskih elemenata, Mg, Ni, Co, B (energije najintenzivnijih difrakcijskih linija za Mg i B iznose $E(K\alpha_1)$ = 1,254 keV i $E(K\alpha_1)$ = 0,185 keV, dok su energije za Ni i Co $E(L\alpha_1)$ = 0,849 keV i $E(L\alpha_1)$ = 0,775 keV); u oba je uzorka opažena je i manja količina Cl ($E(K\alpha_1)$ = 2,622 keV) te nešto O (posljedica oksidacije uzorka; $E(K\alpha_1)$ = 0,523 keV). Prisutnost klora može se objasniti korištenjem metalne soli $CoCl_2$ prilikom sinteze nanočestica NiCoB. Rezultati EDS analize određenog područja uzorka MgB_2/NiCoB predočeni su na slici 6 (a, b i c). Promotrimo li odnose atomskih udjela elemenata Mg i B, te uzevši u obzir činjenicu da jedan dio Mg sudjeluje u stvaranju faze MgO (što je u skladu s ranijim rezultatom rentgenske difrakcije) vidimo da su isti bliski očekivanom omjeru 1: 2. Također je vidljivo da u promatranom uzorku ima vrlo malo Ni i Co (što ne čudi budući da MgB_2 dopiran s 2,5 mas. % nanočestica NiCoB) koji su prisutni u omjeru 1: 1, a što bi uz prisutnost opaženog bora moglo upućivati da su to uistinu nanočestice NiCoB.



Element	Težin. udio %	Atom. udio %
B K	33,50	50,72
O K	13,41	13,72
Mg K	52,64	35,44
Co K	0,22	0,06
Ni K	0,23	0,06
Ukupno	100	

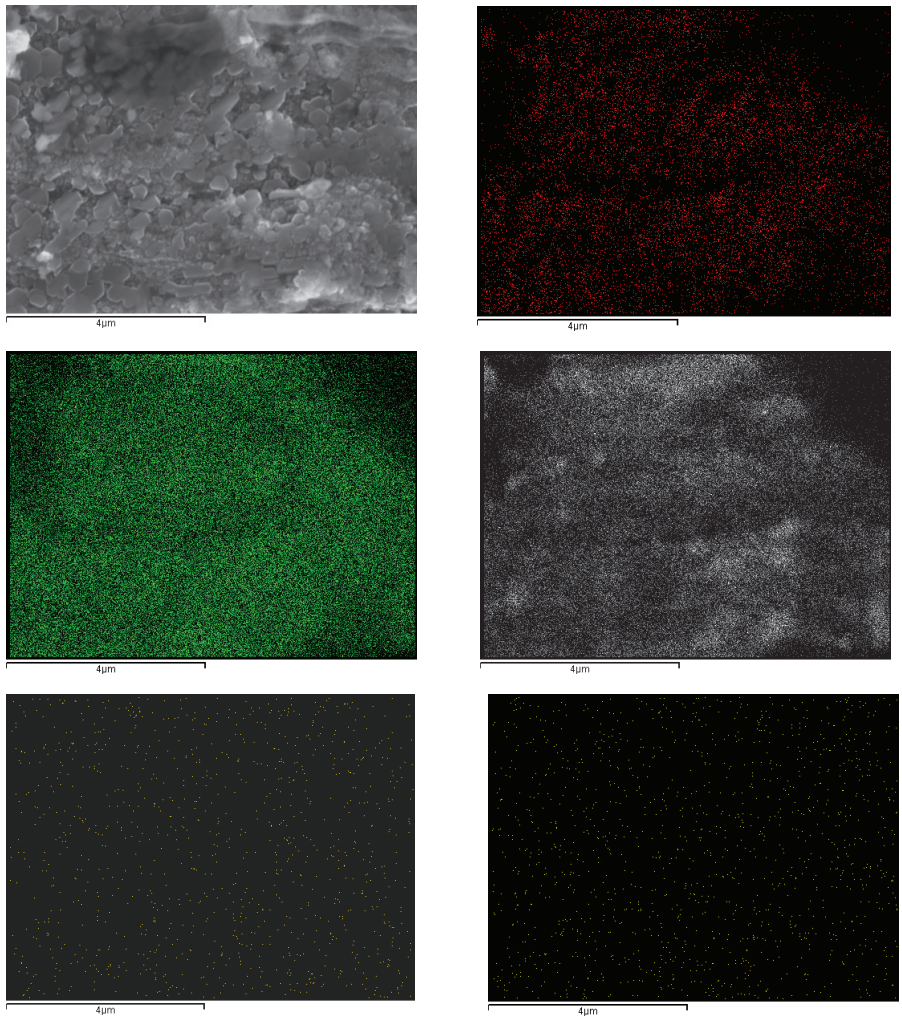


Slika 6

Rezultati EDS analize određenog područja uzorka MgB_2/NiCoB predočeni u vidu tablice s kvantitativnim udjelima elemenata koji čine uzorak i pripadnog EDS spektra

Kako bi se utvrdio kemijski sastav dviju različitih morfologija prisutnih u uzorku (FE-SEM slike 3 a i b) učinjena je i EDS analiza tih dijelova uzorka. Rezultati iste ukazuju na to da su heksagonske tvorevine sastavljene od MgB_2. Na tom malom dijelu uzorka opaženo je i dosta O što uz višak opaženog Mg upućuje na formiranje

MgO (koji je najvjerojatnije smješten na granicama zrna MgB_2 kao što je to navedeno ranije), što je u skladu s ranijim rezultatom rentgenske difrakcije. EDS spektar dijela uzorka koji obuhvaća sferne nanočestice potvrđuje prisutnost Co, Ni i B što ukazuje na to da se doista radi o nanočesticama NiCoB. Rezultati EDS analize u vidu tablice s kvantitativnim udjelima elemenata prisutnih u uzorku u ovom slučaju nisu prikazani budući da nemaju jednaku važnost kao oni koji slijede iz zbirnog EDS spektra.



Slika 7

Slika površine uzorka MgB_2/NiCoB na kojoj je izvršeno mapiranje (a) uz priložene mape za B (b), Mg (c), O (d), Ni (e) i Co (f).

Raspodjele pojedinih elemenata kao rezultat mapiranja dijela površine uzorka MgB_2/NiCoB (slika 7a) predočene su na slikama 7b, 7c, 7d, 7e i 7f. Usporedbom slika 7a, 7b i 7c jasno je vidljivo da su heksagonske nakupine sastavljene od bora i magnezija (koji je prisutan u nešto većoj koncentraciji). Promotrimo li sliku 7d opažamo i prisutnost manje količine kisika na mjestima koja ujedno odgovaraju ranije opaženom magneziju, što nas navodi na zaključak da je uz MgB_2 formiran i MgO a što se slaže s rezultatom rentgenske difrakcije. Očigledni višak magnezija (slika 7c) možemo objasniti time da prilikom sinteze MgB_2 dio magnezija nije reagirao do kraja, što se također slaže s rezultatom rentgenske difrakcije. Iz slika 7e i 7f je vidljivo da su Ni i Co jednoliko raspoređeni duž uzorka te da su njihove koncentracije približno jednake (nema razlike u intenzitetima signala spomenutih elemenata), što bi uz dodatnu pretpostavku da manji dio opaženog bora sudjeluje u stvaranju NiCoB upućivalo na to da su to uistinu željene nanočestice.

Zaključak

Metodom kemijske redukcije proizvedene su NiCoB amorfne sferne nanočestice željenih dimenzija ~ 20 nm (što odgovara duljini koherencije supravodiča MgB_2) što je ranije potvrđeno rentgenskom difrakcijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i energijskom razlučujućom spektroskopijom. Tim je česticama dopiran supravodič MgB_2 koristeći metodu *praha u cijevi*. Usporedbom bridova jedinične ćelije čistog $Mg_{0,95}B_2$ i MgB_2 dopiranog nanočesticama NiCoB utvrđeno je da nije došlo do ugradnje nanočestica u kristalnu strukturu ispitivanog supravodiča. Pretražnom elektronskom mikroskopijom supravodiča MgB_2 dopiranog nanočesticama NiCoB opaženo je da uzorak čine heksagonske nakupine MgB_2 prosječnih dimenzija (290 ± 20) nm s veličinom kristalita od 20 do 35 nm te jednoliko raspoređene sferne nanočestice NiCoB, a što je potvrđeno energijskom razlučujućom spektroskopijom te mapiranjem u SEM modu rada. Nadalje, rentgenskom difrakcijom i energijskom razlučujućom spektroskopijom utvrđeno je da su osim MgB_2 nakupina formirani i MgO, Mg te Ni odnosno Co nanoprecipitati (najvjerojatnije smješteni na granicama zrna ispitivanog supravodiča) koji također imaju bitnu ulogu u poboljšavanju elektromagnetskih svojstava ispitivanog supravodiča.

Zahvala

Ovo istraživanje provedeno je u sklopu projekta "*Poboljšanje elektro-magnetskih svojstava supravodiča MgB_2 pomoću dopiranja magnetskim nanočesticama*", financiranog od strane fonda "Jedinstvo uz pomoć znanja" (UKF 1B 01/07) Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

Literatura

Buzea, C. & Yamashita, T. (2001). *Sci. Technol*. **14**, 115-146.

Chomoicka, J., Drbohlavova, J., Huska, D., Adam, V., Kizek, R. & J. Hubalek, J.(2010). *PubMed* **62**, 144-149.

Dou, S. X., Soltanian, S.,Zhao, Y., Getin, E., Chen, Z., Scherbackova, O.& Horvat, J.(2005). *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 710-715.

Du, W., *Magnesium Diboride (MgB_2) Superconductor Research*, etided by S. Suzuki &K. Fukuda, pp. 1-18. Nova Science Publishers

Feng, J., Wang, Y. Q., Li, F. Q., Shi, H. P. & Chen, X. (2011). *J. Phys.: ConferenceSeries* **263,** 1-5.

Li, J. Q., Li, L., Zhou, Y. Q., Ren, Z. A., Che, G. C. & Zhao, Z. X. (2001). Chin. Phys.Lett. **18**, 680-683.

Liao, X. Z., Serquis, A., Zhu, Y. T., Huang, J. Y., Civale, L., Peterson, D. E. & Mueller, F. M. (2003). *J. Appl. Phys*. **93**, 6208.

Lončarek, I., Tonejc, A. M., Tonejc, A., Skoko, Ž., Novosel, N., Mustapić, M., BabićE. & Zadro, K., *rad u pripremi*

Moser, A., Takano, K., Margulies, D. T., Albrecht, M., Sonobe, Y., Ikeda, Y.,Sun, S. & Fullerton, E. (2002). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 157- 167.

Roca, A. G., Costo, R., Rebolledo, A. F., Veintemillias-Verdauger, S., Tartaj, P.,González-Carreño, T., Morales & M. P., Serna, C. J. (2009). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 224002.

Wu, Z., Li,W., Zhang, M & Tao, K. (2007). *Front. Chem. Eng. China* **1**, 87-95.

Zhu, Y., Wu, L., Volkov, V., Li, Q., Gu, G., Moodenbaugh, A. R., Malac, M., Suenaga M. & Tranquada, J. (2001). *Physica C.* **356**, 239-253.

RAZVOJ I PRIMJENA RENTGENSKIH DIFRAKCIJSKIH METODA

Stanko Popović

Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb;
Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Razvijene su originalne metode rentgenske difrakcije za točno mjerenje periodičnosti u kristalu, za kvantitativnu faznu analizu višefaznih sustava te za istraživanje utjecaja mikrostrukture na profile difrakcijskih maksimuma. Te metode su primijenjene u istraživanju procesa precipitacije u prezasićenim čvrstim otopinama, faznih pretvorbi i faznih dijagrama metalnih slitina, metalnih oksida, poluvodičkih i koloidnih sustava, minerala i biominerala. Ostvarena su nova znanstvena saznanja kao i modifikacija faznih dijagrama niza sustava prethodno prihvaćenih u literaturi.

Uvod

U istraživanju mikrostrukture kristalnih tvari često se ukazuje potreba za jednostavnim metodama rentgenske difracije s pomoću kojih se mogu postići pouzdani rezultati. To posebno vrijedi za istraživanje mikrostrukture pri nestandardnim uvjetima, npr. pri visokoj ili niskoj temperaturi i visokom tlaku. Razvijene su originalne difrakcijske metode istraživanja mikrostrukture materijala za:

A) točno mjerenje periodičnosti u kristalu,
B) kvantitativnu faznu analizu višefaznog sustava,
C) istraživanje utjecaja mikrostrukture na profil difrakcijskih maksimuma.

Razvijene metode primijenjene su u vlastitim istraživanjima što je pridonijelo novim saznanjima kao i modifikaciji niza saznanja prethodno prihvaćenih u literaturi.

A) Točno mjerenje periodičnosti u kristalu

Točnost mjerenja periodičnosti u kristalu - parametara jedinične ćelije kristala - uvjetovana je uporabom difrakcijskih maksimuma pri velikim Braggovim kuto-

vima, Θ. Naime, parametar jedinične ćelije, odnosno međumrežni razmak, d, ovisi o sinusu Braggovog kuta pa za zadanu pogrešku u očitavanju kuta, $\Delta\Theta$, točnost parametra raste s kutom: $\Delta d/d = -\cot\Theta \times \Delta\Theta$. Osim toga, većina aberacija položaja difrakcijskih maksimuma (sustavne aberacije u eksperimentu) smanjuje se s porastom Θ. To omogućava umanjenje rezultantne aberacije ekstrapolacijom parametra jedinične ćelije prema vrijednosti $\Theta = 90°$, ili primjenom računskih korekcija ako je poznata ovisnost aberacija o Θ (npr. Warren, 1969; Klug i Alexander, 1974). Pri velikim vrijednostima Θ razdvojene su sastavnice spektralnog dubleta $K\alpha_1\alpha_2$, što uklanja problem pridruživanja točne valne duljine opaženom difrakcijskom maksimumu. Opće je načelo da se pojedine aberacije mogu svesti na minimum povoljnom konstrukcijom/modifikacijom difrakcijskog uređaja i izborom postupka. U nastavku su opisane dvije metode točnog mjerenja periodičnosti u kristalu.

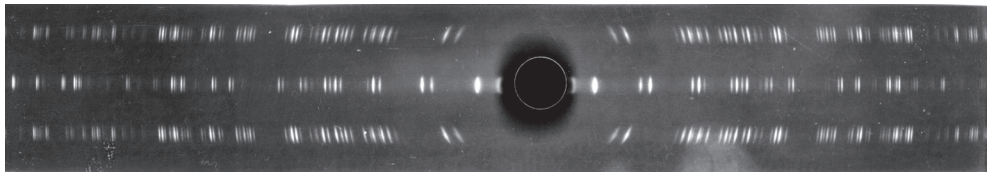
A1) Uporaba nultih slojnih linija difrakcijske slike rotacije jediničnog kristala

Debye-Scherrerova kamera za dobivanje difrakcijske slike kristalnog praha konstruirana je s visokom preciznošću pa je moguća dobra kontrola većine aberacija položaja difrakcijskih maksimuma. Kamera za dobivanje difrakcijske slike rotacije jediničnog kristala nije izrađena s takvom preciznošću. Međutim, u obje metode pojavljuje se problem jednoznačnog indiciranja difrakcijskih maksimuma pri velikim vrijednostima Θ. Difrakcijska slika kristalnog praha često i ne sadrži maksimume pri velikim vrijednostima Θ, posebno za uzorke niže simetrije. Za difrakcijsku sliku jediničnog kristala dobivenu Weissenbergovom kamerom, s filmom u asimetričnom položaju, indiciranje dirfakcijskih maksimuma je jednoznačno; međutim, pojavljuju se znatne pogreške u mjerenju Braggovih kutova, a prisutne su i geometrijske aberacije. U originalnoj metodi (Popović, 1974; Popović i dr., 1974) ujedinjene su prednosti navedenih tehnika što rezultira u točnosti većoj za red veličine od one u standardnim metodama.

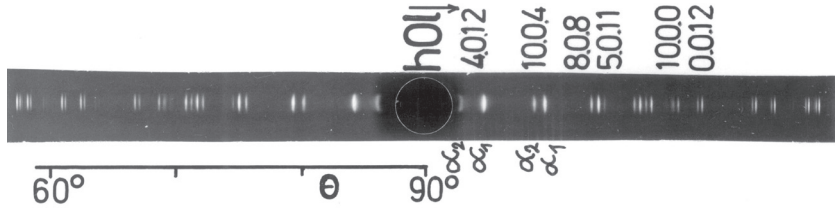
U Debye-Scherrerovu kameru uloži se goniometarska glava s malim jediničnim kristalom pa se kristal može dovesti u željenu orijentaciju prema upadnom snopu rentgenskih zraka. To omogućuje snimanje nultih slojnih linija difrakcijskih slika rotacije kristala oko njegovih kristalnih osi. Film se postavlja u asimetrični položaj prema upadnom snopu što omogućuje određivanje stvarnog polumjera filma odnosno uklanjanje utjecaja stezanja filma tijekom njegove obrade. Sastavnica pomaka osi vrtnje kristala od osi filma okomito na upadni snop uklanja se snimanjem difrakcijske slike na dva filma: drugi (*desni*) film je uložen u kameru tako da je zakrenut oko svoje osi za 180° u odnosu na prvi (*lijevi*) film. Pomak difrakcijskih maksimuma uslijed apsorpcije snopa u kristalu i divergencije snopa smanjuje se izborom što manjeg kristala i kolimatora malog promjera. Mali jedinični kristal daje u većini slučajeva oštre difrakcijske maksimume za koje je spektralni dublet potpuno razlučen pri većim/velikim vrijednostima Θ. Indiciranje difrakcijskih maksimuma u većini

slučajeva je jednoznačno, usporedbom intenziteta i položaja difrakcijskih pjega na difrakcijskoj slici rotacije i odgovarajućoj Weissenbergovoj difrakcijskoj slici. Tijekom snimanja difrakcijskih slika potrebno je održavati temperaturu uzorka stalnom.

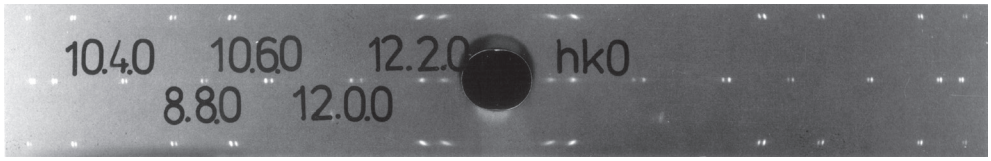
Parametri jedinične ćelije kubnog, tetragonskog i heksagonskog kristala mogu se dobiti s pomoću samo jedne difrakcijske slike rotacije kristala i to oko kristalne osi *a*. Za rompske i monoklinske kristale potrebne su difrakcijske slike oko dvije osi, a za triklinske kristale treba snimiti difrakcijske slike oko sve tri osi. Npr. za monoklinski kristal nulta slojna linija difrakcijske slike oko osi *c* sadrži maksimume *hk*0 te se mogu odrediti parametri *a* sinβ i *b*; nulta slojna linija difrakcijske slike oko osi *b* sadrži maksimume *h*0*l* te se mogu odrediti parametri *a* sinβ, c sinβ i cosβ. Za provjeru, može se snimiti i nulta slojna linija difrakcijske slike oko osi *a* s maksimumima 0*kl* iz kojih se mogu izvesti parametri *b* i *c* sinβ. Mjere se Braggovi kutovi Θ svih povoljnih difrakcijskih maksimuma. Da bi se postigle podjednake točnosti za sve parametre jedinične ćelije potrebno je odabrati difrakcijske maksimume tako da je zbroj kvadrata njihovih Millerovih indeksa *h*, *k* i *l* istog reda veličine. Poželjno je da je broj odabranih difrakcijskih maksimuma nekoliko puta veći od broja parametara jedinične ćelije koji se određuju. Uvodi se kutna ovisnost rezultantne aberacije te primjenjuje postupak najmanjih kvadrata kojim se umanjuju slučajne pogreške u eksperimentu/mjerenju. Pojedinom difrakcijskom maksimumu može se pridružiti neka *težina* koja je to veća što je Θ veći. Dodatne pojedinosti opisane metode i odgovarajući matematički formalizam prikazani su u radovima Popović (1974) i Popović i dr. (1974).



Slika 1 Nulta slojna linija (i prve slojne linije) difrakcijske slike rotacije rompskog kristala $KThP_3O_{10}$ oko osi *b* (Ružić-Toroš i dr., 1974).



Slika 2 Nulta slojna linija difrakcijske slike rotacije rompskog kristala $KThP_3O_{10}$ oko osi *b* s označenim Millerovim indeksima (Ružić-Toroš i dr., 1974).



Slika 3 Nulta slojna linija (i prve slojne linije) difrakcijske slike rotacije kubnog kristala $(NH_4)_3HfF_7$ s označenim Millerovim indeksima (Popović i Šljukić, 1976).

Metoda je provjerena i primijenjena na nizu kristala različite simetrije (Popović, 1974, 1976; Popović i Šljukić, 1976; Popović i dr., 1974; Ružić-Toroš i dr.,1974; slike 1-3). Mjereni su Braggovi kutovi Θ difrakcijskih maksimuma iznad 50° na lijevom i desnom filmu te su u daljnjem postupku uzete srednje vrijednosti tih mjerenja. Vrijednosti jednog te istog parametra jedinične ćelije izvedene iz difrakcijskih slika rotacije oko dviju osi, npr. vrijednosti parametra $a \sin\beta$ monoklinskog kristala određene iz slika rotacije oko osi c i oko osi b, razlikovale su se u većini slučajeva oko 0,01 %. Određivanje parametara jedinične ćelije niza politipova biotita iz nulte slojne linije difrakcijskih slika rotacije oko osi a i b navedeno je u radu prof. D. Slovenca u ovom zborniku (Popović i Slovenec, 1981).

A2) Uporaba parova difrakijskih maksimuma/linija

Određivanje parametara jedinične ćelije s pomoću difraktometra za kristalni prah zahtijevalo bi apsolutno mjerenje Braggovih kutova Θ, što je teško ostvarivo zbog netočne procjene iznosa aberacija položaja difrakcijskih maksimuma/difrakcijskih linija. Međutim, relativna mjerenja mogu se ostvariti znatno točnije nego filmskim tehnikama. Razvijena je metoda (Popović, 1971, 1973) koja se osniva na mjerenju kutnog razmaka, δ, između dvaju redova difrakcijskih maksimuma, m i n, koji pripadaju istom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d_0, a mogu potjecati od različitih valnih duljina rentgenskog zračenja, λ_1 i/ili λ_2 . Iz Braggovih jednadžbi za taj par difrakcijskih linija, $m\,\lambda_1 = 2\,d_0 \sin\Theta_{01}$ i $n\,\lambda_2 = 2\,d_0 \sin\Theta_{02}$, slijedi izraz za (približnu) vrijednost međumrežnog razmaka skupa mrežnih ravnina:

$d^2 = (B_1 - B_2 \cos\delta) / (4 \sin^2\delta)$, gdje je $B_1 = (m\lambda_1)^2 + (n\lambda_2)^2$, $B_2 = 2\,mn\,\lambda_1\,\lambda_2$. (*)

Izračunati međumrežni razmak d ovisi samo o izmjerenom kutnom razmaku δ između para difrakcijskih linija, $\delta = \delta_0 + \Delta\delta = \Theta_2 - \Theta_1 = \Theta_{02} - \Theta_{01} + (\Delta\Theta_2 - \Delta\Theta_1)$ gdje je δ_0 pravi kutni razmak, Θ_1 i Θ_2 opaženi Braggovi kutovi, a $\Delta\delta$, $\Delta\Theta_1$ i $\Delta\Theta_2$ razlike između opaženih i pravih vrijednosti koje su posljedica aberacija neizbježnih u eksperimentu. Može se koristiti zračenje $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta_1$ iz iste rentgenske cijevi. Za prvu difrakcijsku liniju para linija odabere se ona koja ima najveći Braggov kut. Druga difrakcijska linija para odabere se ≈ 10 do ≈ 20° od prve linije prema manjim kutovima. Odabrane difrakcijske linije mogu se snimiti u relativno kratkom vremenu u kojemu se temperatura uzorka bitno ne promijeni. Izmjereni razmak δ između para

linija neovisan je o netočnosti nulte točke kutne ljestvice difraktometra i o još nekim aberacijama povezanim s detektorom zračenja. I ostale kutno ovisne aberacije pomiču obje difrakcijske linije para linija u istom smislu, pa kutni razmak δ sadrži samo razliku rezultantnih aberacija u dva promatrana kutna položaja, koja je manja od rezultantne aberacije u svakom pojedinom kutnom položaju: $|\Delta\delta| < |\Delta\Theta_1|$, $|\Delta\delta| < |\Delta\Theta_2|$ za δ od ≈ 10 do ≈ 20°. Tim postupkom izbjegavaju se apsolutna kutna mjerenja a umjesto njih uvodi se mjerenje relativnog položaja susjednih difrakcijskih linija. Osjetljivost metode slijedi iz navedene jednadžbe za d^2 (*):

$\Delta d/d = - \cos\Theta_1 \cos\Theta_2 \Delta\delta / \sin\delta$. Točnost međumrežnog razmaka d ovisi ne samo o točnosti kojom se mjeri δ nego i o iznosu δ.

Naredni korak je odabiranje nekoliko parova difrakcijskih linija kod velikih vrijednosti Braggovog kuta, iz dostupnih redova difrakcijskih linija koje pripadaju zadanom skupu mrežnih ravnina, te mjerenje kutnog razmaka δ za svaki par. Slijedi uvođenje kutne ovisnosti rezultantne aberacije, npr. u obliku $\Delta\delta = K_1 \cot\Theta + K_2 \cos\Theta$ ako se pretpostavi da su dominantne aberacije ravna površina uzorka i pomak uzorka od osi difraktometra. K_1 i K_2 su konstante razmjernosti koje se određuju zajedno s međumrežnim razmakom. Primjenom postupka najmanjih kvadrata umanjuju se slučajne pogreške neizbježne u eksperimentu/mjerenju. Vrijednost dobivena za međumrežni razmak može se usporediti po točnosti s vrijednostima koje slijede primjenom standardnih ali mnogo duljih i zamornijih metoda.

Za uzorak kubne simetrije mogu se koristiti sve difrakcijske linije pri velikom Braggovom kutu te odrediti brid jedinične ćelije. Da se odrede parametri jedinične ćelije uzorka niže simetrije potrebno je mjerenje dvaju ili više međumrežnih razmaka koji pripadaju skupovima mrežnih ravnina različitih orijentacija. Jedinični kristal oblika pločice ili prizme može se lako orijentirati u difraktometru te se može snimiti nekoliko redova difrakcijskih maksimuma od zadanog skupa mrežnih ravnina. U takvom slučaju indiciranje difrakcijskih maksimuma je jednostavno a intenziteti su dovoljno veliki i kod najvećih Braggovih kutova. Isto vrijedi i za kristalni prah s izrazitom usmjerenom orijentacijom kristalita. Opširniji prikaz ove metode i odgovarajući matematički formalizam opisani su u izvornim radovima (Popović, 1971, 1973).

Treba naglasiti da se rezultantna aberacija mora pažljivo odabrati za zadani difraktometar. Izbor rezultantne aberacije ovisi i o tome definira li se kutni položaj difrakcijske linije njenim vrhom ili težištem (npr. Wilson, 1964; Popović, 1973). Težište ima teorijsku prednost jer su pojedine aberacije zbrojive te njihova kutna ovisnost poznata. Međutim, težište bitno ovisi o mjerenju ordinata u repovima difrakcijskog profila kao i o kutno ovisnim faktorima u izrazu za raspodjelu intenziteta u difrakcijskoj liniji. Iako je utjecaj aberacija na vrh difrakcijske linije poznat samo približno, ipak se preporuča da se kutni položaj difrakcijske linije definira njenim vrhom. Valne duljine rentgenskog zračenja prihvaćene u literaturi odnose se na vrh spektralne raspodjele zračenja (Warren, 1969).

Metoda je primijenjena u nizu vlastitih istraživanja, npr.: procesi precipitacije i fazne pretvorbe u prezasićenim metalnim slitinama pri visokoj temperaturi (npr. Popović, 1985; Popović i dr., 1992, 1993; Popović i Gržeta, 1999; Skoko i dr., 2009), politipizam filosilikata (Popović i Slovenec, 1981), mikrostruktura i fazne pretvorbe u poluvodičkim spojevima (npr. InSe, In_2Se_3, In_2Se_3-Ga_2Se_3, Popović, Tonejc i dr., 1979; Tonejc i dr., 1980), mikrostruktura i fazni dijagrami metalnih oksida (npr. Al_2O_3-Fe_2O_3, Popović i dr., 1995; m-ZrO_2, Popović i dr., 1996).

Za obje opisane metode, A1 i A2, izrađeni su računalni programi (FORTRAN 5) za obradu eksperimentalnih podataka.

B) Metoda dopiranja u kvantitativnoj faznoj analizi višefaznog sustava

Razvijene su tri metode kvantitativne fazne analize s pomoću kojih se određuju udjeli faza u višefaznom uzorku: (1) istodobno određivanje udjela više faza jednokratnim dopiranjem (Popović i Gržeta, 1979, 1989); (2) određivanje udjela dominantne faze (Popović i dr., 1983); (3) polukvantitativna fazna analiza dopiranjem stranom tvari (Gržeta i Popović, 1985). U ovom radu prikazana je metoda (1).

Neka se polikristalni uzorak sastoji od više faza označenih velikim slovima i neka te oznake predstavljaju i njihove masene/molne udjele:

$$A + B + C + ... + X + Y + ... = 1 \text{ (ishodni uzorak).}$$

Za dvije faze, npr. Y i X, omjer njihovih udjela razmjeran je omjeru ukupnog (integriranog) intenziteta jedne difrakcijske linije faze Y i jedne difrakcijske linije faze X:

$$Y / X = K_{YX}\, I_Y / I_X.$$

Množitelj K_{YX} ovisi o instrumentu, uzorku i fazama Y i X i općenito nije poznat te prethodna jednadžba nije izravno primjenljiva u faznoj analizi.

Ako se želi odrediti udjel faze X, ishodni uzorak se dopira poznatim udjelom te faze, X_a. Prethodne jednadžbe poprimaju oblik:

$$A_d + B_d + C_d + ... + X_d + X_a + Y_d = 1 \text{ (dopirani uzorak),}$$

$$Y_d / (X_d + X_a) = K_{YX}\, I_{Y,\,d} / I_{X,\,d+a},$$

a vrijedi i jednakost $Y_d / X_d = Y / X$. Udjel faze X zadan je izrazom

$$X = X_a\, R_{YX} / (P - P\, R_{YX}),$$

gdje je

$$P = (1 - X_a),\ R_{YX} = (I_{Y,\,d} / I_{X,\,d+a}) (I_X / I_Y).$$

Mjeri se intenzitet jedne difrakcijske linije faze X i jedne difrakcijske linije (referentne) faze Y izvornog i dopiranog uzorka. Ako se mjeri intenzitet više difrakcijskih linija obje faze postiže se veća točnost i uklanja u znatnoj mjeri utjecaj usmjerene orijentacije kristalita:

$$X = X_a / (P\, K - P),$$

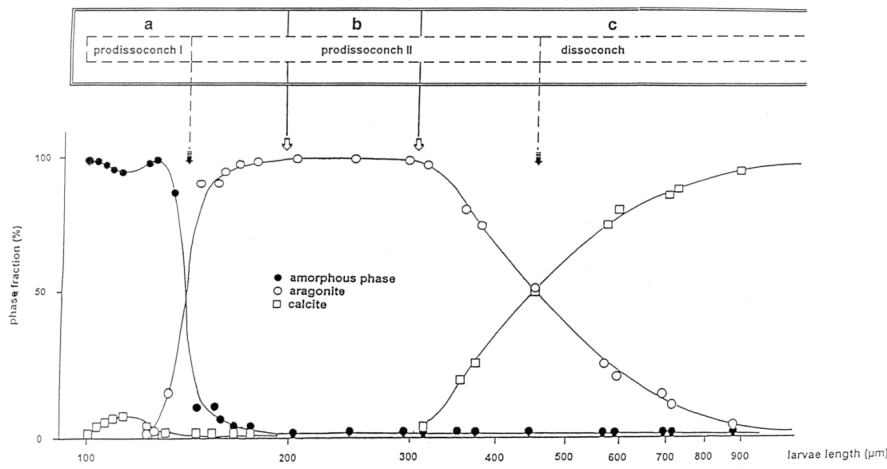
gdje je K nagib pravca

$$I_{X,\,d+a} / I_{Y,\,d} = K\, I_X / I_Y .$$

Poopćenje metode omogućuje istodobno određivanje udjela više faza jednokratnim dopiranjem. Snimi se difrakcijska slika ishodnog uzorka i načini djelomična ili potpuna identifikacija faza u uzorku. Odaberu se difrakcijske linije (u principu one s najvećim intenzitetom koje se međusobno ne prekrivaju) onih faza čije se udjele želi odrediti. Uzorak se dopira poznatim udjelima tih faza te se snimi, pod jednakim uvjetima, difrakcijska slika dopiranog uzorka. Mjere se intenziteti odabranih difrakcijskih linija ishodnog i dopiranog uzorka te određuje fazni udjel pojedine faze, prema gornjoj jednadžbi za *X*; sada je *P* udjel ishodnog uzorka u dopiranom uzorku, odnosno, 1 – ukupni udjel, u dopiranom uzorku, svih dodanih udjela. *Y* je bilo koja faza koja se ne dodaje, pa služi kao referentna faza. U principu, ako se ishodni uzorak dopira poznatim udjelima svih faza osim s referentnom fazom, moguće je odrediti udjele svih faza. Metoda omogućuje određivanje udjela neidentificiranih faza kao i udjel amorfne faze.

Dodatne pojedinosti opisa metode i rasprava o točnosti metode nalaze se u izvornim radovima (Popović i Gržeta, 1979, 1989). Metoda je uvrštena u software difraktometra Philips.

Metoda je primijenjena u nizu vlastitih istraživanja metalnih slitina, metalnih oksida, poluvodičkih sustava, koloidnih sustava i dr. Može se spomenuti niz istraživanja procesa biomineralizacije, npr. određivanje faznog sastava ljušture kamenice *Ostrea edulis*, od embrija i ličinke u inkubacijskom (bijela i siva razvojna faza) i planktonskom stadiju (D-oblik) te prihvata na podlogu i procesa pretvorbe u odraslu jedinku, do veličine ljušture od ≈ 1 mm (Medaković i dr., 1997, slika 4).



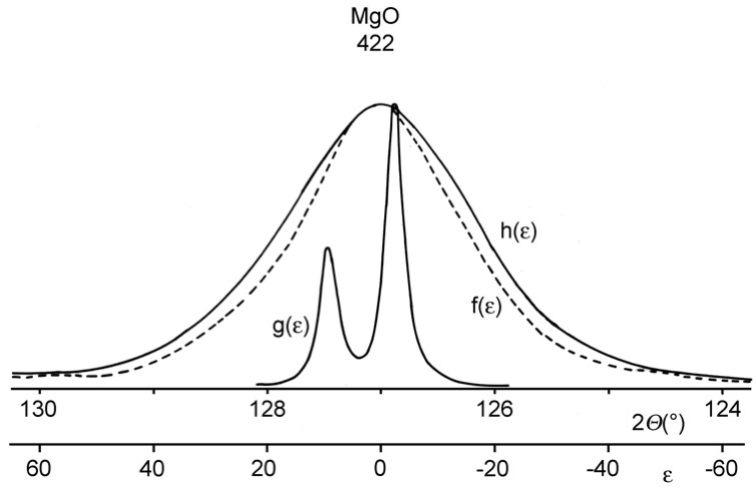
Slika 4 Ovisnost udjela amorfne faze, aragonita i kalcita u ljušturi Ostrea edulis o razvojnom stadiju (veličini ljušture) od embrija do pretvorbe u odraslu jedinku (Medaković i dr., 1997).

C) Istraživanje utjecaja mikrostrukture na profil difrakcijskih maksimuma/linija

Opaženi profil difrakcijske linije, $h(\varepsilon)$, jednak je konvoluciji instrumentalnog profila, $g(\varepsilon)$, i čistog difrakcijskog profila, $f(\varepsilon)$, uzrokovanog malim kristalitima, deformacijama i defektima u kristalu te pogreškama u slijedu mrežnih ravnina (npr. Warren, 1969):

$$h(\varepsilon) = \int f(t)\, g(\varepsilon - t)\, \mathrm{d}t.$$

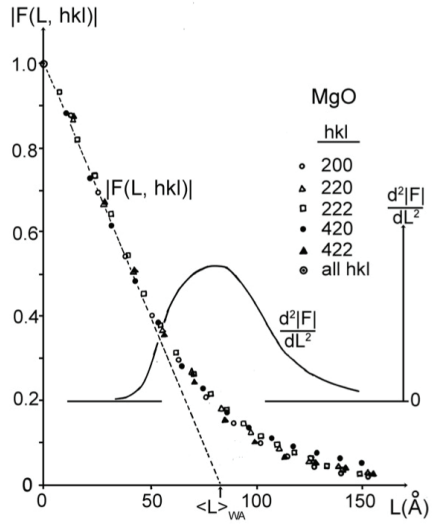
Profil $f(\varepsilon)$ može se izvesti iz mjerenih profila $h(\varepsilon)$ i $g(\varepsilon)$ Fourierovom transformacijom, tzv. Stokesovim postupkom, bez ikakvih pretpostavki u opisu mjerenih profila. Primjer izvođenja profila $f(\varepsilon)$ prikazan je na sl. 5. Istraživana je mikrostruktura kubnog MgO, pripravljenog žarenjem magnezijevog karbonata pri 600 °C, s izrazito proširenim difrakcijskim linijama; za instrumentalne profile korišten je MgO pripravljen žarenjem magnezijevog karbonata pri 1300 °C (Popović, 1977; Popović i dr., 2011). Na sl. 6 prikazana je ovisnost Fourierovih koeficijenata $|F(L,hkl)|$ pet profila $f(\varepsilon)$ MgO_{600} dobivenih Stokesovim postupkom o udaljenosti L okomitoj na odgovarajuće skupove mrežnih ravnina. Svi Fourierovi koeficijenti leže na istoj krivulji pa je mala veličina kristalita dominantan uzrok proširenja difrakcijskih linija. Na sl. 6 naznačena je veličina kristalita, $\langle L \rangle_{WA}$, te raspodjela kristalita po veličini $\mathrm{d}^2|F|/\mathrm{d}L^2$ u MgO_{600}, izvedene primjenom metode Warrena i Averbacha (Warren, 1969).



Slika 5 Difrakcijski profili 422 MgO: $h(\varepsilon)$ _ MgO_{600}, $g(\varepsilon)$ _ MgO_{1300}, $f(\varepsilon)$ određen Stokesovim postupkom (Popović, 1977; Popović i dr., 2011).

Čisti difrakcijski profil, $f(\varepsilon)$, definira se kao konvolucija profila $p(\varepsilon)$, uzrokovanog malom veličinom kristalita, i profila $s(\varepsilon)$, uzrokovanog deformacijama u kristalu:

$$f(\varepsilon) = \int p(t)\, s(\varepsilon - t)\, \mathrm{d}t.$$



Slika 6 Fourierovi koeficijenti pet profila MgO_{600} u ovisnosti o udaljenosti L okomitoj na odgovarajuće skupove mrežnih ravnina (Popović, 1977; Popović i dr., 2011).

Za rješenje te jednadžbe potrebno je pretpostaviti matematički oblik profila $p(\varepsilon)$ i $s(\varepsilon)$. Uz pretpostavku (koja je često navodi u literaturi) da je $p(\varepsilon)$ Cauchyeva funkcija a $s(\varepsilon)$ Gaussova funkcija slijedi da su ukupne širine profila $f(\varepsilon)$, $p(\varepsilon)$ i $s(\varepsilon)$ povezane jednadžbom:

$$\beta_i^2 = \beta_i \beta_{pi} + \beta_{si}^2.$$

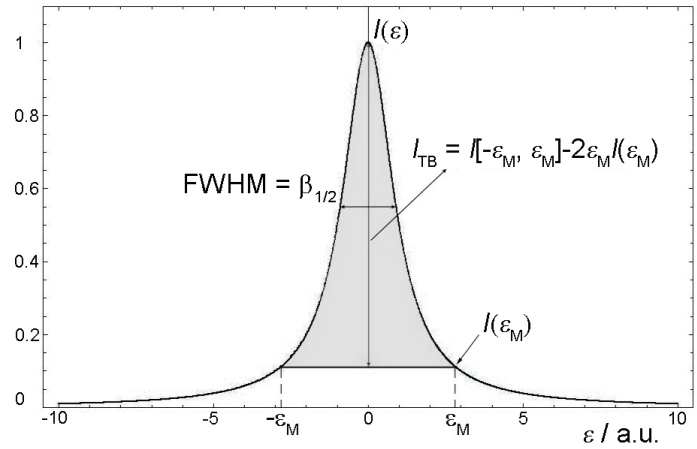
Uvrste li se u tu jednadžbu poznati izrazi za ukupnu širinu profila,

$\beta_{pi} = \lambda / (L_{hkl} \cos\Theta)$ za $p(\varepsilon)$ (Scherrerova jednadžba), te $\beta_{si} = 4 e_{hkl} \tan\Theta$ za $s(\varepsilon)$ (Wilsonova jednadžba), gdje je L_{hkl} veličina kristalita a e_{hkl} deformacija, slijedi (Popović, 1984; Balzar i Popović, 1996; Popović i dr., 2011):

$$\gamma^2 / \sin^2\Theta = \lambda \gamma / (L_{hkl} \sin^2\Theta) + (4 e_{hkl})^2, \quad \gamma = \beta_i \cos\Theta.$$

Ovisnost $\gamma^2 / \sin^2\Theta$ o $\gamma / \sin^2\Theta$ je pravac, iz čijeg nagiba se određuje L_{hkl}, a iz odsječka na ordinati e_{hkl}. U konstrukciji pravca mogu se koristiti svi dostupni redovi difrakcijskih maksimuma od zadanog skupa mrežnih ravnina odnosno svi difrakcijski maksimumi uzorka kubne simetrije.

U analizi profila difrakcijskih linija često je neizbježno rezanje (engl. *truncation*) repova profila i s tim povezana precijenjena pozadina (engl. *background*) profila (sl. 7). Neka su repovi difrakcijskog profila odrezani u točkama $-\varepsilon_M$ i ε_M te je visina pozadine profila precijenjena za $I(\varepsilon_M)$. Umjesto teorijske ukupne širine profila, $\beta_i = I(-\infty, +\infty) / I(0)$, tada se mjeri i koristi u daljnjem postupku ukupna širina profila označenog na sl. 7 sivo (površine ~ I_{TB}), β_{iTB}. Određeni su omjeri β_{iTB} i β_i za nekoliko zvonolikih funkcija kojima se u literaturi opisuju difrakcijski profili i to za $I(\varepsilon_M) / I(0) = 0{,}01$ (Popović i dr., 2011; tablica 1).



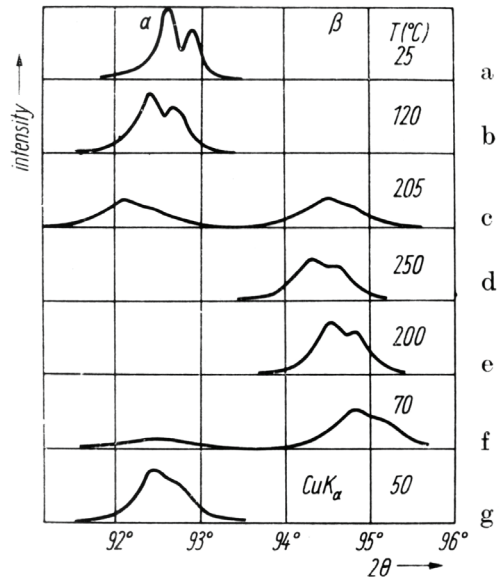
Slika 7 Zvonoliki profil difrakcijske linije čiji su repovi odrezani u točkama – ε_M i ε_M pa je visina pozadine profila precijenjena za $I(\varepsilon_M)$

Tablica 1 (Popović i dr., 2011)

Funkcija	β_{iTB}/β_i za $I(\varepsilon_M)/I(0) = 0{,}01$
Cauchy	0.873
pseudo-Voigt	0.914
Voigt	0.915
Cauchy²	0.948
Gauss	0.973

Slijedi da pogreška zbog rezanja repova i precijenjene pozadine profila više utječe na funkcije koje se koriste za opis proširenja difrakcijskih linija zbog malih kristalita (Cauchyeva funkcija), nego na funkcije kojima se opisuje proširenje zbog deformacija u kristalu (Cauchyeva kvadratna i Gaussova funkcija). Pogreška za Voigtovu i pseudo-Voigtovu funkciju je između one za Cauchyevu i Gaussovu funkciju. Ove činjenice se često zanemaruju u analizi proširenja difrakcijskih linija, u prilagodbi difrakcijskih profila matematičkim funkcijama kao i u određivanju i utočnjavanju kristalne strukture, te općenito nisu uzete u obzir u odgovarajućim računalnim programima.

Kao primjer istraživanja proširenja difrakcijskih linija može se spomenuti fazna pretvorba $\alpha \leftrightarrow \beta$ indijevog selenida (sl. 8, Popović i dr., 1971; Popović, Tonejc i dr., 1979). Uočava se pomak difrakcijskih linija s promjenom temperature zbog toplinskog širenja. Fazna pretvorba $\alpha \rightarrow \beta$ pojavljuje se pri ≈205 °C tijekom grijanja uzorka, a fazna pretvorba $\beta \rightarrow \alpha$ pri ≈70 °C tijekom hlađenja uzorka što ukazuje na veliku temperaturnu histerezu. Tijekom faznih pretvorbi uočava se veliko proširenje difrakcijskih linija zbog izrazite neuređenosti u kristalitima uzorka, pa je razdvajanje spektralnog dubleta $K\alpha_1\alpha_2$ jedva uočljivo.



Slika 8 Fazna pretvorba α ↔ β indijevog selenida
(Popović i dr., 1971; Popović, Tonejc i dr., 1979).

Zahvala

Autor se zahvaljuje svim kolegicama i kolegama navedenim u citiranoj literaturi, koji su svojom stručnosti i nesebičnom spremnosti za suradnju pridonijeli da navedeni radovi budu što je moguće bolji.

Literatura

Balzar, D. and Popović, S. (1996). *J. Appl. Cryst.* **29**,16-23.

Gržeta, B. and Popović, S. (1985). *J. Appl. Cryst*. **18**, 80-84.

Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York.

Medaković, D., Popović, S., Gržeta, B., Plazonić, M. and Hrs Brenko, M. (1997). *Marine Biology* **129,** 615-623.

Popović, S. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4,** 240-241.

Popović, S. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 122-128.

Popović, S. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7,** 291-292.

Popović, S. (1976). *Kem. Ind.* **8,** 453-466.

Popović, S. (1977). *Analysis of XRD line broadening, Izvj. Jugoslav. Centr. Krist., JAZU,* **12,** 47-80.

Popović, S. (1984). *Croat. Chem. Acta* **57**, 749-755.

Popović, S. (1985). *Cryst. Res. Technol.* **20**, 552-555.

Popović, S., Čelustka, B. and Bidjin, D. (1971). *Phys. Stat. Sol.* **A6**, 301-304.

Popović, S. and Gržeta, B. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12,** 205-208.

Popović, S. and Gržeta, B. (1989). In: *X-ray and Neutron Structure Analysis in Material Science*, Editor J. Hašek, Plenum Press, New York, 29-41.

Popović, S. and Gržeta, B. (1999). *Croat. Chem. Acta* **72**, 621-643.

Popović, S., Gržeta, B. and Balić Žunić, T. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16,** 505-507.

Popović, S., Gržeta, B., Ilakovac, V., Kroggel, R., Wendrock, G. and Loffler, H. (1992). *Phys. Stat. Sol.* **A130**, 273-292.

Popović, S., Gržeta, B., Löffler, H. and Wendrock, G. (1993). *Phys. Stat. Sol.* **A140,** 341-352.

Popović, S., Gržeta, B., Štefanić, G., Czakó-Nagy, I. and Musić, S. (1996). *J.Alloys and Compounds* **241,** 10-15.

Popović, S., Ristić, M. and Musić, S. (1995). *Materials Letters* **23,** 139-142.

Popović, S., Skoko, Ž. and Štefanić, G. (2011). *Z. Kristallogr. Proc.* **1,** 55-62.

Popović, S. i Slovenec, D. (1981). *Geol.vjesnik*, **33**, 195-201.

Popović, S. and Šljukić, M. (1976). *Phys. Stat. Sol.* **A34,** K91-K92.

Popović, S., Šljukić, M. and Hanic, F. (1974). *Phys. Stat. Sol.* **A23,** 265-274.

Popović, S., Tonejc, A., Gržeta, B., Čelustka, B. and Trojko, R. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12,** 416-420.

Ružić Toroš, Ž., Kojić Prodić, B., Liminga, R. and Popović, S. (1974). *Inorganica Chimica Acta* **8**, 273-278.

Skoko, Ž., Popović, S. and Štefanić, G. (2009). *Croat. Chem. Acta* **82**, 405-420.

Tonejc, A., Popović, S. and Gržeta, B. (1980). *J. Appl. Cryst.***13,** 24-30.

Warren, B. E. (1969). *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading.

Wilson, A. J. C. (1964). *Advances Methods in Crystallography*, Ed. Ramachandran, G. N., Academic Press, New York.

PROMJENE U STRUKTURI METAMIKTNIH MINERALA: OD AMORFIZACIJE DO REKRISTALIZACIJE

Vladimir Bermanec, Andrea Čobić i Nenad Tomašić

Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

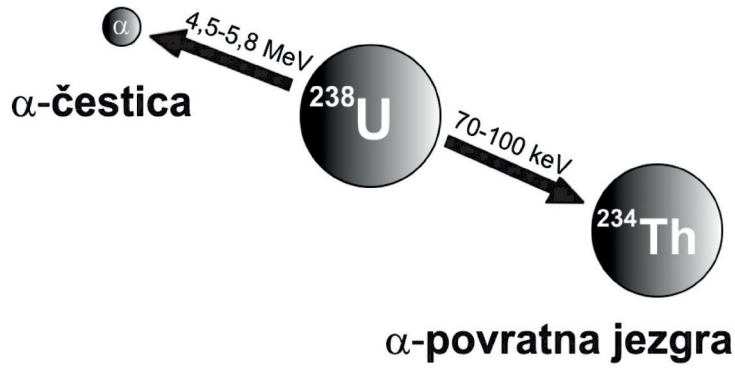
Metamiktni minerali, obilježeni amorfizacijom kristalne strukture uslijed zračenja proisteklog iz raspada radionuklida prisutnih u strukturi, interesantni su zbog svojih kristalokemijskih svojstava, ali i procesa amorfizacije koji su od osobitog značenja za imobilizaciju i skladištenje radioaktivnog materijala. Identifikacija primarne predmetamiktne strukture može se ponekad provesti na netretiranom uzorku unutar očuvanih kristaliziranih domena u metamiktnom matriksu, najčešće upotrebom tehnika transmisijske elektronske mikroskopije. S druge strane, postupnom rekristalizacijom zagrijavanjem u nekontroliranim ili kontroliranim atmosferskim uvjetima moguće je na osnovi produkata rekristalizacije, iako ne uvijek jednoznačno, zaključiti o originalnoj strukturi minerala. Rekristalizacija u hidrotermičkim uvjetima pokazala se prikladnom i uspješnom za metamiktne minerale koji u strukturi sadrže vodu.

Ključne riječi: metamiktni minerali, amorfizacija, rekristalizacija

Uvod

Metamiktni minerali nisu česta pojava u svijetu minerala. Radi se o mineralima koji imaju djelomično oštećenu ili pak potpuno uništenu kristalnu strukturu. To je posljedica radioaktivnog zračenja u strukturi prisutnih radionuklida, uglavnom uranija i torija. Udio tih elemenata u mineralu može dosezati i preko 10 %, no opaženo je da je i svega nekoliko postotaka dovoljno za amorfizaciju kristalne strukture

minerala. Istraživanja (Ewing, 1994) su pokazala da je α-raspad dominantan proces odgovoran za metamiktizaciju. U raspadu nastaje α-čestica i α-povratna jezgra, koje se udaljuju u suprotnim smjerovima od raspadajuće jezgre (slika 1). Iako α-čestica ima veću energiju (4,5-5,8 MeV), pri metamiktizaciji mnogo učinkovitija je α-povratna jezgra (70-100 keV), koja se zbog očuvanja količine gibanja povlači unatrag i izaziva do nekoliko tisuća pomaka atoma u strukturi (Weber i dr., 1998; Gögen & Wagner, 2000). U takvom procesu oslobađa se energija uglavnom kroz elastične kolizije u područjima veličine 30-40 nm, pri čemu nastaje tzv. kaskada atomskih kolizija (Ewing i dr., 2004). Akumulacijom takvih događaja dolazi do postupne amorfizacije strukture, koja se u ovom slučaju naziva metamiktizacija. Gledano prema sistematici minerala, ova pojava najrašireniji je u mineralnom razredu oksida te u silikata. Od oksida gotovo se u pravilu radi o složenim oksidima Nb, Ta, Ti i elemenata rijetkih zemalja (REE), u koje se uobičajeno ubrajaju lantanidi i itrij. Primjeri su minerali iz grupa piroklora, aeschynita, euksenita, fergusonita i samarskita. Upravo na strukturnim položajima gdje se nalaze REE, dolaze uranij i torij, koji u strukturu ulaze kroz različite tipove supstitucija. Te su supstitucije vrlo često složene, a još uključuju kalcij, željezo i neke druge prijelazne elemente. Istraživanja su pokazala kako takvoj amorfizaciji osobito pridonosi složenost pojedine kristalne strukture, pri čemu se podrazumijeva veći broj zasebnih kationskih položaja na kojima se može supstituirati veći broj različitih kationa (Wang i dr., 1991).



Slika 1 Shematski prikaz α-raspada jezgre urana. U raspadu nastaju α-čestica i α-povratna jezgra koji su dominantni čimbenici metamiktizacije.

Povijest istraživanja metamiktnih minerala seže još u početak 19. stoljeća kada je poznati švedski kemičar Berzelius (1815) izučavao mineral gadolinit zbog njegovog pirognomičnog ponašanja (isijavanje zbog zagrijavanja). Prvi je pojam „metamik-

tno" spomenuo Brøgger (1893) u danskoj enciklopediji. Pojam u slobodnom prijevodu s grčkog jezika („međuzmiješan") odnosi se na „izmiješano" stanje strukture takvih minerala, od kristaliziranih, djelomično kristaliziranih do potpuno amorfnih.

Nekoliko je razloga zašto su metamiktni minerali zanimljivi za istraživanje. Prvi je intrinsično mineraloški: odrediti kristalokemijska svojstva minerala, kako bi se mogli potpuno opisati i svrstati unutar postojeće mineraloške klasifikacije. Drugi je vezan za jedan od osnovnih geoloških problema, određivanje apsolutne starosti. Mnogi se kemijski sustavi danas koriste u tu svrhu, a svakako je jedan od najstarijih datiranje pomoću uranija i torija. Tu se koriste minerali koji ta dva elementa sadrže u svojoj strukturi, poput npr. cirkona, u kojem oni dijelom zamjenjuju cirkonij. Kod određivanja starosti potrebno je izvršiti precizna kemijska mjerenja udjela tih elemenata u pojedinom mineralu, ali i produkata njihovog radioaktivnog raspada. Pokazano je da djelomična metamiktizacija strukture minerala poput cirkona može utjecati na točnost takvih mjerenja, budući da amorfizacijom struktura postaje „poroznija" te podložnija kemijskim izmjenama u kojima se pojedini elementi izlužuju iz minerala (Nasdala i dr., 2001) . Stoga je značajno prije kemijske kvantifikacije odrediti stanje kristalne strukture takvih minerala, kako bi se izbjegle moguće netočnosti u određivanju starosti.

Treći razlog istraživanja metamiktnih minerala, koji je značajno doprinio proširivanju istraživanja njih samih kao i procesa metamiktizacije, jest imobilizacija i dugoročno skladištenje radioaktivnog materijala, osobito onog iz nuklearnih elektrana i zaliha naoružanja. Taj problem, od osobitih implikacija na ljudsko zdravlje i okoliš, potaknuo je potragu za pogodnim mineralnim matriksom (matricom) koji bi u sebe na dulji rok čvrsto vezao radionuklide, a za to je potrebna dugotrajna postojanost kristalne strukture na utjecaj zračenja.

U ovom pregledu prikazani su neki aspekti istraživanja domaćih autora unutar problematike metamiktnih minerala, i to prije svega na području određivanja njihovih kristalokemijskih značajki: određivanje predmetamiktne strukture minerala te produkata i mehanizama rekristalizacije. Radi se prije svega o složenim oksidima Nb, Ta, Ti i REE te allanitu-(Ce) (tablica 1).

Tablica 1 Kratki pregled minerala koji se spominju u radu: naziv, kemijska formula i prostorna grupa.

Mineral	Kemijska formula	Prostorna grupa
aeschynit-(Y)	$(Y,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2O_6$	*Pbnm*
euksenit-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	*Pbcn*
polikras-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	*Pbcn*
fergusonit-(Y)	$(Y,Ca,Th,U)(Nb,Ta)O_4$	$I4_1/a$, *C2/c*
samarskit-(Y)	$(Y,Fe,U,Th)(Nb,Ta)O_4$	*Pbcn, P2/c (?)*

Mineral	Kemijska formula	Prostorna grupa
piroklor	$(Ca,Na,REE,U,Th)_2Nb_2O_6(OH,F)$	*Fd-3m*
brannerit	UTi_2O_6	*C2/m*
allanit-(Ce)	$CaCeFeAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	$P2_1/m$
gadolinit-(Y)	$Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$	$P2_1/a$
cirkon	$ZrSiO_4$	$I4_1/amd$

Metode istraživanja

U istraživanju metamiktnih minerala tradicionalno se primjenjuje rendgenska difrakcija, i to prije svega ona u praškastim uzorcima. Naime, rijetko se pronalaze uzorci metamiktnih minerala u obliku monokristala s očuvanom vanjskom kristalnom morfologijom. Budući da rendgenska difrakcija u značajno ili potpuno metamiktiziranim mineralima daje nedostatne difrakcijske podatke, uzorke je potrebno rekristalizirati. Rekristalizacija se obično provodi na zraku ili u kontroliranim uvjetima (neutralna atmosfera: struja dušika ili argona; blago reduktivna atmosfera: struja smjese argona i vodika). Uspješnost takve rekristalizacije značajno varira od minerala do minerala: za neke minerale moguće je postići potpunu rekristalizaciju originalne strukture, za druge dolazi do rekristalizacije originalne strukture uz kristalizaciju dodatnih faza, a za neke dolazi do izrazitih promjena tijekom rekristalizacije tako da u konačnici rekristalizirana faza ne odgovara originalnoj strukturi. Posljednji slučaj osobito je čest u minerala koji u svojoj strukturi sadrže vodu, obično u obliku hidroksilne skupine. Za takve minerale prikladno je provesti rekristalizaciju u hidrotermičkim uvjetima, koja se odvija u vodenom mediju i pri nižim temperaturama, tako da voda ostaje u strukturi, a što potiče rekristalizaciju originalne kristalne strukture. U praćenju svih tih procesa vrlo se uspješno koristi standardna rendgenska difrakcija, a rezultatima značajno doprinose i podaci prikupljeni metodama vibracijske spektroskopije, poput Ramanove i infracrvene spektroskopije.

Također, za proces rekristalizacije i odabir prikladnih uvjeta za takve eksperimente od osobite važnosti su termičke metode (termogravimetrijska i diferencijalna termička analiza), koje ukazuju na optimalne temperature rekristalizacije, ali upućuju i na popratne procese koji se pritom događaju, poput oksidacije, dehidracije ili razgradnje.

U slučaju metamiktnih minerala osobito je značajno načiniti iscrpnu kemijsku analizu, i to iz dva razloga. Prvo, kemijskom analizom moguće je odrediti točan sastav minerala, što je prva informacija o njegovom identitetu, budući da su strukturni podaci nepoznati zbog amorfizacije. U mnogih mineralnih grupa razrađene su klasifikacijske sheme na osnovi kemijskog sastava minerala. One vrlo točno svrstavaju nepoznati metamiktni mineral u određenu grupu (Ewing, 1976; Ercit, 2005). S druge strane, detaljne kemijske analize mogu utvrditi alteracije (izmjene) originalnog ke-

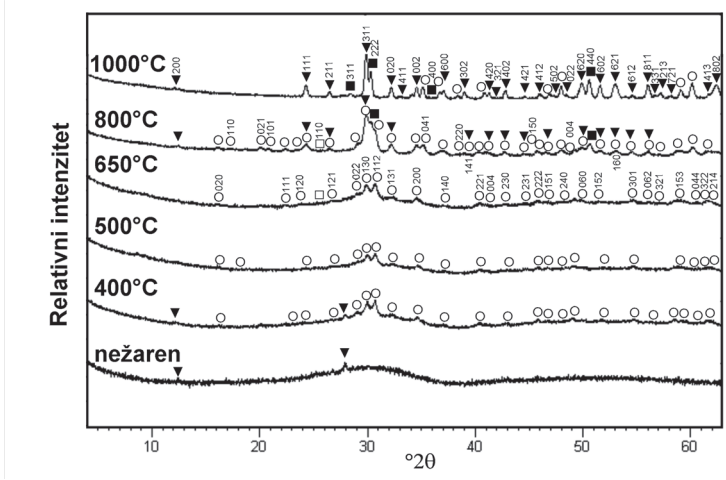
mijskog sastava minerala, ali i prisutnost minijaturnih uklopaka drugih mineralnih faza u istraživanom uzorku. Upravo zbog ovog posljednjeg, danas se gotovo standardno koristi elektronska mikrosonda (EMPA), u kojoj se uzorak pobuđuje uskim elektronskim snopom te je moguće vrlo točno odrediti kemijski sastav vrlo malenog dijela uzorka.

Međutim, danas je metoda izbora u proučavanju metamiktnih minerala transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), osobito tehnike visokog razlučivanja (HRTEM) i elektronske difrakcije (npr. elektronska difrakcija odabranog područja, SAED). Njima je moguća direktna potraga za ostacima predmetamiktne strukture u jako amorfiziranim uzorcima, za koje je najčešće nemoguće prikupiti podatke rendgenskom difrakcijom prije provedene rekristalizacije uzorka.

Rezultati i rasprava

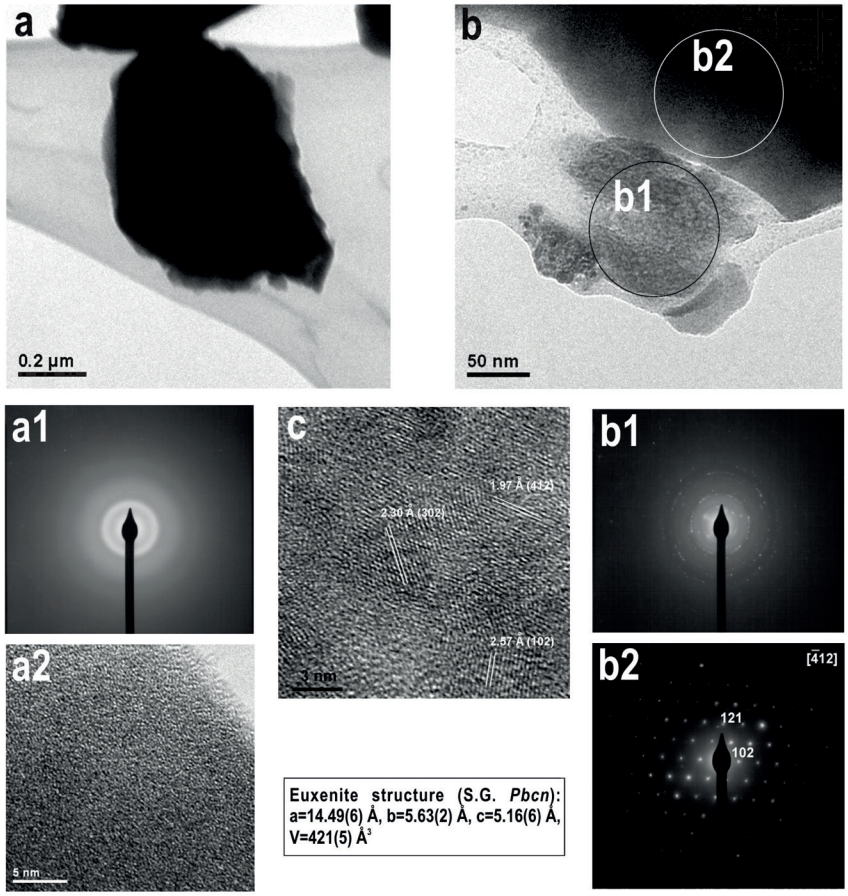
Identifikacija predmetamiktne strukture

Identifikacija mineralne faze i predmetamiktne strukture jedan je od temeljnih zadataka istraživanja metamiktnih minerala i osnova za svako daljnje istraživanje. No, tu leži i najveći problem; amorfizacija uzrokovana zračenjem često u potpunosti uništi kristalnu strukturu minerala, te ako je nešto i preostalo, ograničeno je na male domene. Ponekad se radi o područjima promjera od samo nekoliko desetaka nanometara ili čak i manjim.



Slika 2 Niz rendgenograma uzorka polikrasa-(Y) koji pokazuju postupnu rekristalizaciju minerala sa strukturom euksenita. Nerekristalizirani uzorak pokazuje samo dva mala difrakcijska maksimuma koja pripadaju strukturi euksenita, no cijeli uzorak se doima gotovo potpuno amorfno. Tek je rekristalizacijom moguće identificirati strukturu euksenita, kojoj prethodi struktura aeschynita, a kristaliziraju i druge faze) (O - aeschynit, ▼ - euksenit, ■ - piroklor, □ - brannerit).

Rendgenska difrakcija tu ne pomaže, osim u slučaju nepotpune metamiktizacije, kada se u najboljem slučaju vidi više proširenih difrakcijskih maksimuma ili pak samo nekoliko njih (slika 2). To je ponekad dovoljno za raspoznavanje originalne mineralne faze, no često to i nije slučaj. Tek je rekristalizacijom moguće doznati o čemu je riječ, iako i tako dobiveni rezultati mogu biti višeznačni (Tomašić i dr., 2004).

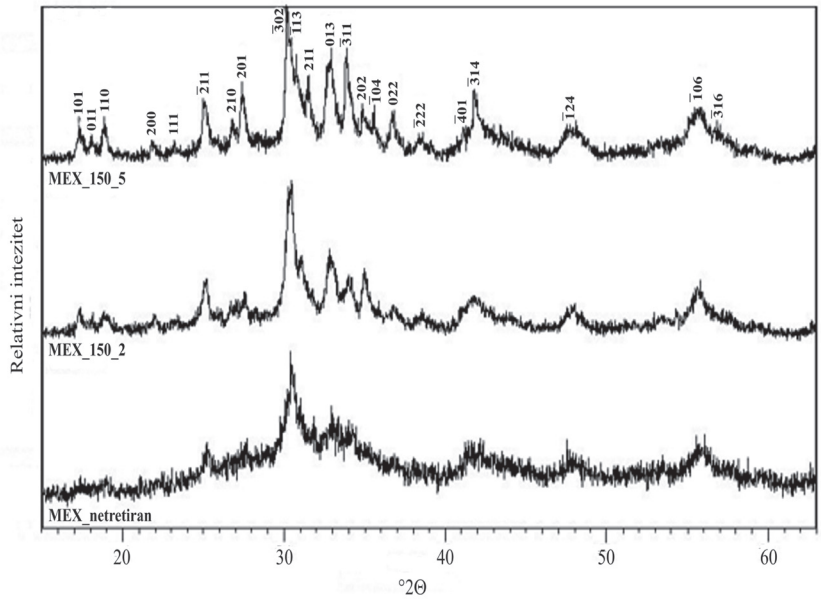


Slika 3 Slike metamiktiziranog euksenita-(Y) načinjene pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa: a) amorfno zrno s karakterističnim nedostatkom elektronske difrakcije (a1) i nepostojanjem mrežnih ravnina (a2); b) zrna s ostacima predmetamiktne strukture, što se uočava i pomoću elektronske difrakcije (b1, b2) te na slici visokog razlučivanja (c). Parametri jedinične ćelije izračunati su iz difrakcijske slike b1 (preuzeto iz Tomašić i dr., 2008).

U takvim slučajevima značajan doprinos daju tehnike transmisijske elektronske mikroskopije (slika 3), koje nisu bile dostupne u vrijeme početka istraživanja metamiktnih minerala. Kombiniranjem HRTEM i elektronske difrakcije moguće je precizno odrediti otočaste domene originalne mineralne faze sačuvane u metamiktnom matriksu.

Produkti i mehanizmi rekristalizacije metamiktnih minerala

Rekristalizacija je postupak koji se sveobuhvatno primjenjuje u izučavanju metamiktnih minerala. Služi za identifikaciju u metamiktizaciji potpuno amorfiziranih minerala, ali iz nje se može ponešto naučiti i o samom procesu metamiktizacije, naravno, idući obrnutim smjerom. Rekristalizacija metamiktnih minerala prema svojem ishodu, može se podijeliti u nekoliko skupina: a) rekristalizacija jedne faze, obično one očekivane i vjerojatno originalne; b) rekristalizacija jedne dominantne faze (vjerojatno se radi o originalnoj strukturi) uz kristalizaciju dodatnih faza; c) djelomična rekristalizacija očekivane mineralne faze uz naknadni raspad iste na nekoliko novih faza. Prvi spomenuti slučaj je idealan, budući da se u tom slučaju radi o originalnoj metamiktiziranoj fazi. U drugom slučaju to je teže tvrditi, zbog rekristalizacije novih faza, a vrlo često se događa da s porastom temperature rekristalizacije u sustavu dolazi do faznog prijelaza. Pojava dodatnih faza može upućivati i na kemijske izmjene u mineralu koje su se dogodile tijekom i nakon metamiktizacije, a koje su dovele do promjene izvornog kemijskog sastava minerala. Za identifikaciju takvih promjena značajno pomaže spacijalna kemijska analiza elektronskom mikrosondom, koja je u pravilu opremljena i detektorom elektrona raspršenih unatrag (BSE), čime je moguće na osnovi kontrasta razlikovati nehomogenosti u mineralnom uzorku. Posljednji slučaj je često vrlo nezahvalan za strukturna određivanja, pa čak i za izračun osnovnih parametara jedinične ćelije, i to zbog nemogućnosti dovođenja uzorka do potpune rekristalizacije. To se osobito često događa kod hidratiziranih minerala, poput allanita-(Ce), koji u strukturi sadrži hidroksilnu skupinu. Ona zagrijavanjem napušta strukturu, a pri višim temperaturama izgledna je i oksidacija željeza. U takvim slučajevima, istraživanja su ukazala na pogodnost hidrotermičke rekristalizacije (Janeczek & Eby, 1993; Čobić i dr., 2010). Vodene otopine zagrijane do 200°C dovoljne su za rekristalizaciju takvih struktura uz zadržavanje strukturne vode (slika 4).



Slika 4 Postupna hidrotermička rekristalizacija allanita-(Ce). Rendgenogrami prikazuju netretirani uzorak, uzorak zagrijan u hidrotermičkim uvjetima na 150°C 2 sata (MEX_150_2), te na istoj temperaturi 5 sati (MEX_150_5) (modificirano prema Čobić i dr., 2010).

Istraživanja minerala fergusonita-(Y) (Tomašić i dr., 2006) pokazala su da se u procesu rekristalizacije mogu zapaziti dva mehanizma. Prvi je epitaksijski rast, koji je karakterističan za dijelove minerala u kojima postoje očuvane domene predmetamiktne strukture. Drugi uočeni mehanizam je nukleacija-kristalni rast, koji obilježava rekristalizacija u potpuno amorfoziranim područjima minerala.

Zaključak

Metamiktni minerali su zbog specifičnog stanja svoje strukture već dva stoljeća stalna inspiracija mineraloških istraživanja. Dosadašnja istraživanja ukazala su na različite mogućnosti utvrđivanja originalne strukture tih minerala uništene raspadom radionuklida u njihovom sastavu. Direktno dolaženje do takvih podataka omogućuju tehnike transmisijske elektronske mikroskopije, pronalaženjem i identifikacijom očuvanih domena predmetamiktne strukture u amorfnom matriksu. Tradicionalne metode rendgenske difrakcije uglavnom su usmjerene na identifikaciju produkata rekristalizacije, koja se odvija ili zagrijavanjem u nekontroliranim i kontroliranim atmosferskim uvjetima ili pak u hidrotermičkim uvjetima. Hidrotermička

rekristalizacija osobito se pokazala učinkovitom u istraživanju hidratiziranih minerala, budući da se na taj način omogućava zadržavanje kristalne vode u strukturi.

Zahvala

Autori su zahvalni svim istraživačima koji su svojim trudom potpomogli realizaciju istraživanja metamikntih minerala: dr. sc. Andreja Gajović načinila je analize Ramanovom spektrometrijom, a zajedno s dr. sc. Dangsheng Suom omogućila je snimanje uzoraka transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Dr. sc. Maša Rajić Linarić načinila je termičke analize, dok su prof. dr. sc. Theodoros Ntaflos i dr. sc. Radek Škoda zaslužni za rezultate dobivene elektronskom mikrosondom. Istraživanja su potpomognuta projektima Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

Literatura

Berzelius, J. (1815). *Afhandl. Fys. Kem. Min.* **4**, 217–236.

Brøgger, W. C. (1893). *Salmonsens Store Illustrerede Konverstaionslexicon.* **1**, pp. 742–743.

Čobić, A., Bermanec, V., Tomašić, N. & Škoda, R. (2010). *Can. Mineral.* **48**, 513-521.

Ercit, T. S. (2005). *Can. Mineral.* **43**, 1291–1303.

Ewing, R. C. (1976). *Can. Mineral.* **14**, 111–119.

Ewing, R. C. (1994). *Nucl. Instrum. Meth.* **B 91**, 22–29.

Ewing, R. C., Weber, W. J. & Lian, J. (2004). *J. Appl. Phys.* **95**, 5949–5971.

Gögen, K. & Wagner, K. A. (2000). *Chem. Geol.* **166**, 127–137.

Janeczek, J. & Eby, R. K. (1993). *Phys. Chem. Mineral.* **19,** 343-356.

Nasdala, L., Wenzel, M., Vavra, G., Irmer, F., Wenzel, T. & Kober, B. (2001). *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 125–144.

Tomašić, N., Gajović, A., Bermanec, V. & Rajić Linarić, M. (2004). *Can. Mineral.* **42**, 1847–1857.

Tomašić, N., Gajović, A., Bermanec, V., Rajić Linarić, M., Su, D., Ntaflos, T. & Schlögl, R, (2006). *Phys. Chem. Mineral.* **33**, 145–159.

Tomašić, N., Bermanec, V., Gajović, A. & Rajić Linarić, M. (2008). *Croat. Chem. Acta* **81**, 391**-**400.

Wang. L. M., Eby, R. K., Janeczek, J., Ewing, R. C. (1991). *Nucl. Instrum. Meth.* **B59/60**, 395-400.

Weber, V. J., Ewing, R. C., Catlow, C. R. A., Diaz de la Rubia, T., Hobbs, L.W., Kinoshita, C., Matzke, Hj., Motta, A. T., Nastasi, M., Salje, E. K. H., Vance, E. R. & Zinkle, S. J. (1998). *J.Mater. Res.* **13**, 1434–1484.

NOVI MINERALI OPISANI NA MINERALOŠKO-PETROGRAFSKOM ZAVODU GEOLOŠKOG ODSJEKA PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Vladimir Bermanec, Nenad Tomašić, Vladimir Zebec i Darko Tibljaš

Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

U posljednjih su tridesetak godina istraživači iz Mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu otkrili i opisali osam novih minerala. To su sljedeći minerali: rebulit, hennomartinit, kornit, dorallcharit, tuzlait, n'chwaningit, nežilovit i nioboaeschynit-(Y). Svi novi minerali su prošli međunarodnu recenziju te ih je priznala Komisija za nove minerale, klasifikaciju i nomenklaturu Međunarodne mineraloške asocijacije.

Ključne riječi: novi minerali, Mineraloško-petrografski zavod, Zagreb

Pronalazak novih minerala značajan je događaj, kako za samog istraživača, tako i za znanstvenu zajednicu. Međutim, put do same spoznaje o novom mineralu kao i njegovom kasnijem potvrđivanju i uvrštavanju na popis važećih mineralnih vrsta je dugačak. Kako bi se pronađena tvar uopće mogla smatrati mineralom, treba zadovoljavati sljedeće pretpostavke: tvar mora biti krutina nastala geološkim procesima, mora biti određenog kemijskog sastava i kristalografskih značajki (Nickel & Grice, 1998). U okviru Međunarodne mineraloške asocijacije (IMA) djeluje povjerenstvo koje se bavi novim mineralima, nomenklaturom i klasifikacijom minerala (*Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification, CNMNC*). Stoga, u slučaju pretpostavke de je pronađen novi mineral, njegov detaljan opis treba uputiti navedenom povjerenstvu. Podaci se šalju u obliku ispunjenog obrasca, u kojem je potrebno de-

taljno opisati sljedeće podatke: kemijski sastav (rezultati kvalitativne i kvantitativne analize), kristalografske parametre strukture minerala, fizička svojstva (gustoća, kalavost, tvrdoća, lom, boja, sjaj i ostalo), optička svojstva (indeksi loma, dvolom, optički karakter, kut optički osi i sl.), detaljan opis mjesta pronalaska (tipski lokalitet) i mineralne zajednice u kojoj je mineral pronađen, odnos prema drugim sličnim mineralima, popis relevantne literature i drugo. Poslani prijedlog prolazi recenzijski postupak dvadesetak članova povjerenstva te se o prijedlogu na kraju glasuje. U slučaju prihvaćanja minerala, podatke o novom mineralu potrebno je objaviti u obliku znanstvenog rada u nekom od uvaženih mineraloških časopisa. Pri tome, nužno je uredništvu časopisa predočiti potvrdu Povjerenstva o priznavanju novog minerala.

U ovom pregledu ukratko će biti prikazani novi minerali opisani na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Rebulit, $Tl_5Sb_5As_8S_{22}$

Mineral iz razreda sulfida, kristalizira u monoklinskom sustavu ($P2_1/c$, a = 17,441 (5), b = 7,363 (2), c = 32,052 (7) Å, β = 105,03 (7)°). Mineral je pronađen u okolici Allchara u Makedoniji (Balić-Žunić i dr., 1982). Pojavljuje se u obliku malih tamnosivih kristalića metalnog sjaja.

Hennomartinit, $SrMn_2^{3+}[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$
Kornit, $(K,Na)(Na,Li)_2(Mg,Mn^{3+},Fe^{3+},Li)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

Radi se o dva manganom bogata silikata pronađena u rudniku Wessels, smještenom u pustinji Kalahari u Južnoj Africi (Armbruster i dr., 1993). Hennomartinit je rompski mineral (*Cmcm*, a = 6,245 (1), b = 9,031 (2), c = 14,404 (2) Å) i javlja se u obliku nepravilnih zrna veličine do 1 mm. U tankim presjecima je proziran te pokazuje pleokroizam u žutosmeđoj do tamno cvenosmeđoj boji.

Kornit je monoklinski amfibol ($C2/m$, a = 9,94 (1), b = 17,80(2), c = 5,302 (4) Å, β = 105,5 (2)°). Javlja se u obliku svežnjića vrlo tankih vlakana (5-20 μm) duljine do 0,2 mm. Mineral je tamnocrven do smeđeružičast, a u mikroskopskom preparatu je pleokroitičan.

Oba minerala nastala su hidrotermičkim izmjenama manganske rude.

Dorallcharit, $Tl_{0,8}K_{0,2}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Dorallcharit je član grupe alunita, pronađen u okolici Allchara u Makedoniji (Balić-Žunić, 1994). Kristalizira heksagonski ($R\bar{3}m$, a = 7,3301 (3), c = 17,6631 (7) Å). Mineral se javlja u zemljastim do sitnozrnatim agregatima (zrna veličine manje od 10

μm). Zlatnožute je boje i jasne bazalne kalavosti. Dorallcharit se javlja kao produkt izmjene u ležištima talijevih suflida i sulfosoli.

Tuzlait, $NaCa[B_5O_8(OH)_2]\cdot 3H_2O$

Tuzlait je slojeviti borat koji kristalizira u monoklinskom sustavu ($P2_1/c$, a = 6,506 (1), b = 13,280 (3), c = 11,462 (3) Å, β = 92,97°). Otkriven je u rudniku soli u Tuzli kao jedan od produkata dijageneze dolomitnog lapora (Bermanec i dr., 1994). Pojavljuje se u obliku žilica (slika 1), a mineral je bezbojan do bijel. Ima savršenu bazalnu kalavost, a tvrdoća mu je 2-3. Kemijski je povezan s pentaboratima probertitom i ulexitom.

Slika 1 Uzorak tuzlaita iz Tuzle. Mineral se nalazi u svijetlom označenom proslojku.

N'chwaningit, $Mn_2^{2+}SiO_3(OH)_2\cdot H_2O$

Mineral je lančasti silikat (inosilikat) s rompskom simetrijom ($Pca2_1$, a = 12,672 (9), b = 7,217 (3), c = 5,341 (2) Å). Pronađen je u rudniku N'chwaning koji je smješten unutar manganskog pojasa u Kalahariju, Južna Afrika (Nyfeler i dr., 1995). Javlja se u obliku agregata koji se sastoje od svijetlosmeđih iglica veličine 1,0×0,1×0,05 mm^3. Mineral ima savršenu kalavost paralelno bočnom i prednjem pinakoidu.

Nežilovit, $PbZn_2(Mn^{4+},Ti^{4+})_2Fe_8O_{19}$

Nežilovit je član grupe magnetoplumbita koji je pronađen u Nežilovu u Makedoniji (Bermanec i dr., 1993; Bermanec i dr., 1996). Mineral je heksagonski ($P6_3/mmc$, a = 5,902 (2), c = 23,185 (8) Å). Javlja se u obliku malih pločastih kristala heksagonskog oblika veličine do 1 mm, koji su crni i magnetični.

Slika 2 Uzorak nioboaeschynita-(Y) iz Bear Lakea u Kanadi. Uočava se staklasti izgled, tipičan za metamiktne minerale.

Nioboaeschynit-(Y), [(Y,Ln),Ca,Th](Nb,Ta,Ti,Fe)$_2$(O,OH)$_6$

Nioboaeschynit je metamiktni mineral koji pripada grupi aeschynita. Otkriven je pegmatitima kod Bearl Lake Diggings u Ontariju u Kanadi (Bermanec i dr., 2008). Rekristalizacijom je utvrđeno da pripada rompskom sustavu (*Pbnm*, *a* = 5,279 (3), *b* = 10,966 (5), *c* = 7,443 (3) Å). Mineral se javlja u obliku djelomično razvijenih kristala veličine do 1 cm, tamno smeđecrvene boje, staklastog sjaja te je iznimno krt i školjkastog loma (slika 2).

Pored navedenih minerala koje su otkrili i opisali istraživači tijekom svog zaposlenja na Mineraloško-petrografskom zavodu, treba svakako istaknuti i Darka Šturmana, našeg vrsnog mineraloga koji je kratko vrijeme radio na Zavodu prije nego što je iselio u Kanadu. Tamo je do umirovljenja radio na Department of Mineralogy and Geology, Royal Ontario Museum. Tijekom svojeg rada u toj instituciji opisao je oko pedesetak novih minerala, pri čemu treba istaknuti da dva minerala nose naziv prema našim uvaženim profesorima. Baricit (Sturman & Mandarino, 1976), nazvan prema profesoru Ljudevitu Bariću, magnezijski je fosfat $(Mg,Fe^{2+})_3(PO_4)_2{\cdot}8H_2O$ pronađen na Yukonu. Radi se o bezbojnom do svijetloplavom mineralu koji kristalizira monoklinski (*C*2/*m*, *a* = 10,075 (4), *b* = 13,416 (8), *c* = 4,670 (4) Å, β = 104,83(3)°) u obliku pločica paralelnih bočnom pinakoidu. Marićit (Sturman i dr., 1977), nazvan prema profesoru Luki Mariću, isto tako je fosfat pronađen u Yukonu, $NaFePO_4$, bezbojan, siv ili blijedosmeđ. Radi se rompskom mineralu (*Pmnb*, *a* = 6,867, *b* = 8,989, *c* = 5,049 Å), koji se javlja u obliku nodula.

Literatura:

Armbruster, T., Oberhansli, R., Bermanec, V. & Dixon, R. (1993). *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt*. **73**, 349-355.

Balić-Žunić, T., Moelo, Y., Lončar, Ž. & Micheelsen, H. (1994). *Eur. J. Mineral.* **6**, 255-263.

Balić-Žunić, T., Šćavničar, S. & Engel, P. (1982). *Z. Kristallogr.* **160**, 109-125.

Bermanec, V., Armbruster, T., Tibljaš, D., Sturman, D. & Kniewald, G. (1993). *Am. Mineral*. **79**, 562-569.

Bermanec, V., Balen, D., Šćavničar, S. & Tibljaš, D. (1993). *Eur. J. Mineral.* **5**, 957-960.

Bermanec, V., Holtstan, D., Sturman, D., Criddle, A. J., Malcolm, E. B. & Šćavničar, S. (1996). *Can. Mineral.* **34**, 1287-1297.

Bermanec, V., Tomašić, N., Kniewald, G., Back, M. & Zegler, G. (2008). *Can. Mineral.* **46**, 395-402.

Nickel, E. H. & Grice, J. D. (1998). *Can. Mineral.* **36**, 913-926.

Nyfeler, D., Armbruster, T., Dixon, R. & Bermanec, V. (1995). *Am. Mineral.* **80**, 377-386.

Sturman, B. D. & Mandarino, J. A. (1976). *Can. Mineral*. **14**, 403-406.

Sturman, B.D., Mandarino, J. A. & Corlett, M. I. (1977). *Can. Mineral*. **15**, 396-398.

KRISTALOGRAFSKA SVOJSTVA PRIRODNIH ROMBOEDRIJSKIH KARBONATA

Željka Žigovečki Gobac, Vladimir Bermanec i Nenad Tomašić

Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Pojmom romboedrijski karbonati obuhvaćeni su minerali iz grupe kalcita i grupe dolomita. Prirodni romboedrijski karbonati zapravo su čvrste otopine u sustavu $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$. Analizom prirodnih romboedrijskih karbonata rentgenskom difrakcijom u prahu uzorci se mogu potvrditi kao romboedrijski karbonati, ali se kod nekih uzoraka javlja problem određivanja kristalnog razreda ($\bar{3}2/m$ ili $\bar{3}$). Problem se javlja zbog toga što su difrakcijski maksimumi karakteristični za uređenu strukturu, odnosno kristalni razred $\bar{3}$, relativno slabi i ponekad ih je teško uočiti, a također su mogući višestruki uzroci smanjenja njihovog intenziteta. Osim krajnjih članova sustava, $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$, poznatih pod imenima kalcit, siderit, magnezit i rodokrozit, u prirodi se, ponajviše u epitermičkim rudnim ležištima kao prateći minerali, nalaze kristali romboedrijskih karbonata, koji su makroskopski homogeni, ali su zapravo kompozitni, odnosno sastoje se od više mineralnih faza. Sređivanje strukture kratkog do srednjeg dosega zapaženo u takvim prirodnim uzorcima vjerojatno je povezano s građom određene faze prisutne u takvom kompozitnom uzorku koja se najvjerojatnije sastoji od domena različitog sastava, dimenzija do 60 nm, među kojima ima i onih dolomitne strukture. Što se kristali prirodnih romboedrijskih karbonata kemijskim sastavom više približavaju krajnjim članovima sustava $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$, to je na njima razvijeno više raznovrsnih kristalnih formi. Sedlaste, odnosno savinute plohe morfološki osnovnoga romboedra prisutne na kristalima romboedrijskih karbonata kompleksnog kemijskog sastava odraz su njihove kemijske i strukturne nehomogenosti.

1. Uvod

Romboedrijskim (romboedarskim) karbonatima nazivaju se karbonatni minerali koji kristaliziraju u kristalnim razredima($\bar{3}2/m$ i $\bar{3}$. Najčešće kristalografske forme u kojima spomenuti minerali kristaliziraju upravo su romboedri, bio to morfološki osnovni romboedar, ili neki od preostalih osamdesetak dosad zabilježenih romboedara. Na kristalima navedenih minerala redovito je razvijena savršena kalavost smjerom morfološki osnovnog romboedra.

Prirodni romboedrijski karbonati odlikuju se složenim kemijskim sastavom, oni su zapravo čvrste otopine u sustavu $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$. Iako je kristalna struktura krajnjih članova relativno jednostavna, postojanje čvrstih otopina među članovima navedenih mineralnih grupa i nepotpuna definiranost ankerita i kutnohorita, dovodi u pitanje samu nomenklaturu i eventualnu diskreditaciju ta dva minerala.

2. Klasifikacija, nomenklatura te osnovne strukturne značajke romboedrijskih karbonata

Razred karbonata dijeli se na više tipova, među kojima su i karbonati tipa AXO_3, koji sadrže i grupu kalcita te karbonati tipa $AB(XO_3)_2$, koji sadrže i grupu dolomita (Palache i dr., 1951). Grupa kalcita sastoji se od slijedećih minerala (Back & Mandarino, 2008): kalcit $CaCO_3$, gaspeit (Ni, Mg, Fe^{2+})CO_3, magnezit $MgCO_3$, otavit $CdCO_3$, rodokrozit $MnCO_3$, siderit $FeCO_3$ i smithsonit $ZnCO_3$. Grupa dolomita sastoji se od slijedećih minerala (Back & Mandarino, 2008): dolomit $CaMg(CO_3)_2$, ankerit $Ca(Fe^{2+},Mg,Mn^{2+})(CO_3)_2$, kutnohorit $Ca(Mn^{2+},Mg,Fe^{2+})(CO_3)_2$, minrecordit $CaZn(CO_3)_2$ i norsethit $BaMg(CO_3)_2$.

2. 1. Kristalna struktura romboedrijskih karbonata

Strukturu kalcita prvi je odredio Bragg (1914). Uobičajeno je da se njegova struktura uspoređuje sa strukturom kubičnog (kubnog) minerala halita NaCl (Bragg, 1937). Ako se prostorna dijagonala jedinične ćelije NaCl skrati tako da kutovi između bridova jedinične ćelije umjesto 90° budu 101°55′, te se Na^+ iz NaCl zamijeni s Ca^{2+}, a Cl^- s grupama CO_3^{2-}, postiže se predodžba o strukturi kalcita. Skraćena prostorna dijagonala, koja je i dalje ostala trigira, sada predstavlja kristalografsku os *c*, okomito na koju leže slojevi oktaedara u čijim su središtima atomi kalcija (slika 1A). Takvi slojevi izmjenjuju se sa slojevima grupa CO_3^{2-}. Unutar istog sloja trokutaste grupe CO_3^{2-} su jednako orijentirane, a u sljedećem su zakrenute za 180º (u odnosu na one iz prethodnog sloja). Atomi kalcija ispunjavaju oktaedarske prostore između slojeva kisika, izbjegavajući koordinaciju s dva kisika iz iste grupe CO_3^{2-}. Oktaedri istog oktaedarskog sloja međusobno su neovisni, nisu povezani ni bridovima, ni vrhovima. Oktaedri iz dva susjedna oktaedarska sloja povezani su grupama CO_3^{2-},

odnosno svaki oktaedar dijeli 3 vrha s oktaedrima iz sloja ispod i 3 vrha s oktaedrima iz sloja iznad. Ovakav raspored atoma u kristalnoj strukturi kalcita rezultira simetrijom kristalnog razreda $\bar{3}\,2/m$ i prostorne grupe $R\bar{3}c$.

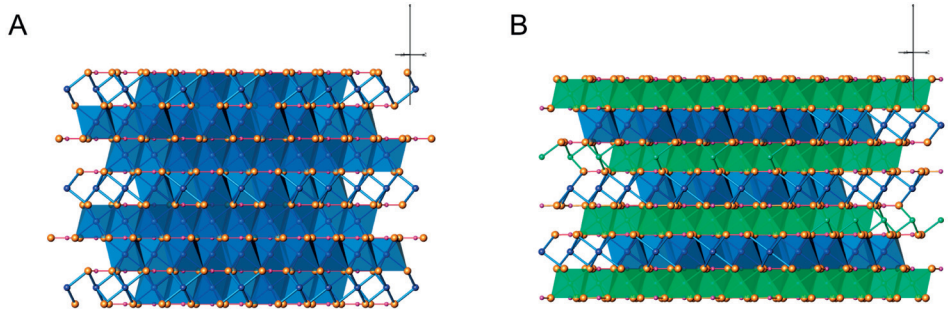
Drugi minerali iz grupe kalcita jednake su strukture kao i kalcit (Palache i dr., 1951; Reeder, 1983), i u njihovoj kristalnoj strukturi duž [0001], okomito na kristalografsku os *c* leže slojevi u središtima čijih oktaedara su dvovalentni kationi elementa karakterističnog za određeni mineral.

Strukturu dolomita, iako ju je pretpostavio već Bragg (1914), odredili su Wyckoff & Merwin (1924). Strukturu dolomita $CaMg(CO_3)_2$ najlakše je izvesti iz kalcitne tako da se atome kalcija u svakom drugom oktaedarskom sloju zamijeni atomima magnezija (Reeder, 1983). U tako dobivenoj strukturi dobro su uočljiva dva različita kationska strukturna položaja, koji su dogovorno označeni kao A i B. Na oba položaja kationi su u koordinaciji pravilnog oktaedra, čiji svaki vrh čini atom kisika iz različitih grupa CO_3^{2-}. Na položaju A u strukturi nalazi se Ca, dok položaje B u strukturi zauzima Mg (Bragg, 1937). Dakle, slojevi u središtima čijih oktaedara su ioni kalcija pravilno se izmjenjuju duž [0001] sa slojevima u čijim su oktaedarima ioni magnezija (slika 1B) (Reeder, 1983). Ovakav raspored atoma u kristalnoj strukturi dolomita rezultira simetrijom kristalnog razreda $\bar{3}$ i prostorne grupe $R\bar{3}$.

Pretpostavlja se (Palache i dr., 1951; Reeder, 1983) da su i ostali minerali iz grupe dolomita (osim norsethita) jednake strukture kao i dolomit, te da se i u njihovoj kristalnoj strukturi okomito na [0001] izmjenjuju međusobno paralelni oktaedarski slojevi u središtima čijih oktaedara su ioni jednog elementa sa slojevima u središtima čijih oktaedara su ioni drugih dvovalentnih elementa.

Za strukturu dolomita, upravo zbog pravilnog rasporeda Mg^{2+} i Ca^{2+} na dva različita kationska položaja u strukturi, kaže se da je uređena.

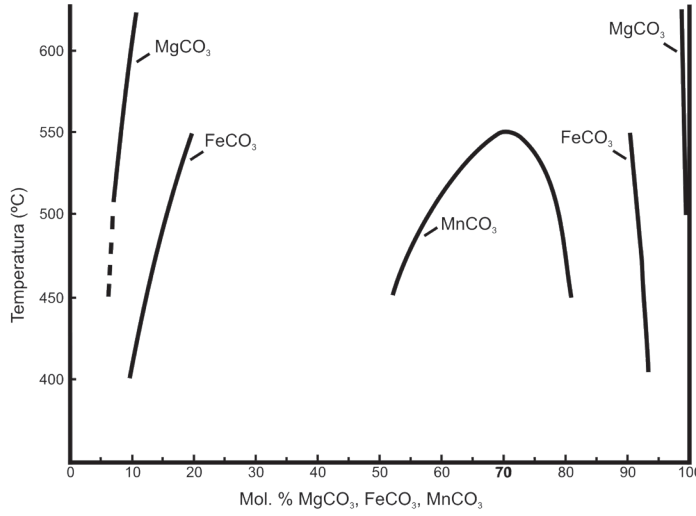
Kristalografskim svojstvima romboedrijskih karbonata, ponajprije utočnjavanjem njihove strukture bavili su se sustavno Graf (1961) te Effenberger i dr. (1981).



Slika 1 (A) Kristalna struktura kalcita. (B) Kristalna struktura dolomita. Plavom bojom označeni su oktaedri [CaO_6], a zelenom bojom oktaedri [MgO_6], narančasta boja označava O, a ružičasta C. Pogled duž [$10\bar{1}0$]. Crtež napravljen pomoću softvera ATOMS (Shape Software, 2000).

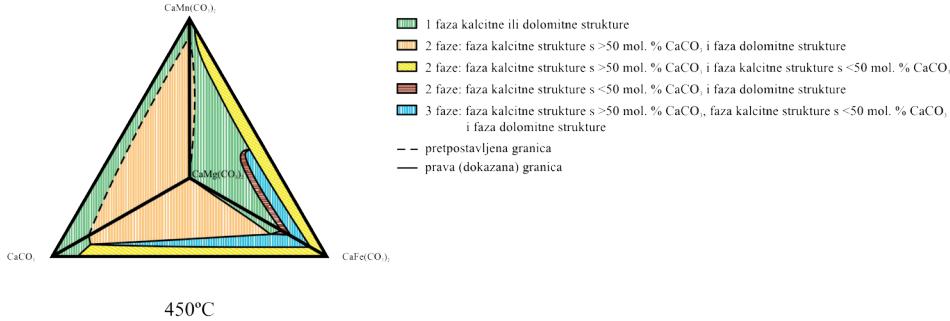
2.2. Čvrste otopine u sustavu $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$

Čvrste otopine između karbonata romboedrijske skupine bile su dugo vremena pretpostavljane na osnovi kemijskog sastava prirodnih uzoraka te male razlike u ionskim radijusima Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} i Fe^{2+}, ali su tek postepeno eksperimentalno dokazivane, počevši s jednostavnijim, dvokomponentnim sustavima (Goldsmith & Graf, 1957; Goldsmith & Heard, 1961; Goldsmith i dr., 1955; Graf & Goldsmith, 1955; Harker & Tuttle, 1955a; 1955b; Rosenberg, 1963a; 1963b) (slika 2), preko trokomponentnih (Goldsmith & Graf, 1960; Goldsmith i dr., 1962; Rosenberg, 1967) pa sve do četverokomponentnog sustava $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$-$MnCO_3$, koji odgovara sastavu većine prirodnih karbonata (Rosenberg, 1968) (slika 3).



Slika 2 Čvrste otopine u sustavu $CaCO_3$-$MgCO_3$ (Harker & Tuttle, 1955b), $CaCO_3$-$MnCO_3$ (Goldsmith & Graf, 1957) te $CaCO_3$-$FeCO_3$ (Rosenberg, 1963a). Na dijagramu nije prikazan dolomit. (prema Rosenberg, 1963a).

Kod ovdje navedenih eksperimenta, kojima se željelo dokazati postojanje čvrstih otopina odnosno prisutnost samo jedne faze određenog kemijskog sastava pri danim uvjetima temperature i tlaka, javio se, osobito pri proučavanju tro- i četverokomponentnih sustava, problem određivanja kristalnog razreda ($\bar{3}$ 2/*m* ili $\bar{3}$) u kojemu prisutna faza kristalizira.



Slika 3 Čvrste otopine u četverokomponentnom sustavu $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$-$MnCO_3$ na Ca-bogatom dijelu sustava prikazane pomoću tetraedra. Plohe tetraedra čine sustavi: $CaCO_3$-$CaMg(CO_3)_2$-$CaFe(CO_3)_2$ (Rosenberg, 1967), $CaCO_3$-$CaMg(CO_3)_2$-$CaMn(CO_3)_2$ (Goldsmith & Graf, 1960; Rosenberg, 1968) te $CaFe(CO_3)_2$-$CaMg(CO_3)_2$-$CaMn(CO_3)_2$ (Rosenberg, 1968) pri temperaturi od 450ºC. (prema Rosenberg, 1968).

3. Rentgenska difrakcija u prahu u istraživanju strukture romboedrijskih karbonata

Rentgenska difrakcija u prahu služi za identifikaciju romboedrijskih karbonata, a time ujedno i za razlikovanje minerala iz grupe kalcita (koji kristaliziraju u kristalnom razredu $\bar{3}/2m$, prostornoj grupi $R\bar{3}c$) od minerala iz grupe dolomita (koji, s izuzetkom norsethita, kristaliziraju u kristalnom razredu $\bar{3}$, prostornoj grupi $R\bar{3}$). Naime, zbog različite kristalne strukture, u minerala grupe dolomita javljaju se difrakcijski maksimumi kojih na rentgenogramima minerala iz grupe kalcita nema (Graf, 1961; Goldsmith & Graf, 1958), odnosno ti maksimumi su pogašeni u prostornoj grupi $R\bar{3}c$ (International Union of Crystallography, 1983). To su maksimumi s Millerovim indeksima $h\bar{h}0l$, gdje je $h+l$ djeljiv s 3, a l neparan, te maksimumi $000l$, gdje je l djeljiv s 3 (Lipmann, 1973; International Union of Crystallography, 1983) (tablica 1).

Od takvih maksimuma, koji ukazuju na dolomitni tip strukture, dovoljno jaki da mogu biti vidljivi na rentgenogramu praha jesu 0003 ,$10\bar{1}1$, $01\bar{1}5$ te $02\bar{2}1$ (Chai & Navrotsky, 1996; Graf, 1961; Goldsmith & Graf, 1958; Goldsmith i dr., 1962). Navedeni maksimumi dolomita su dobro vidljivi zbog relativno veće razlike u raspršenju rentgenskih zraka na atomima kalcija i magnezija (Bradley i dr., 1953; Goldsmith & Graf, 1958). Problem se javlja kad u sustav ulazi željezo i/ili mangan, a to je slučaj kada se kemijski sastav mijenja od čistog dolomita prema hipotetskom ankeritu ili kutnohoritu. Tada maksimumi koji ukazuju na uređenost strukture slabe (Chai & Navrotsky, 1996; Goldsmith & Graf, 1960; Goldsmith i dr., 1962). Slabljenje tih maksimuma događa se zbog pojačanog raspršenja rentgenskih zraka na atomima željeza

i mangana u odnosu na raspršenje na atomima magnezija, čime razlika u raspršenju prema onoj na atomina kalcija postaje manja pa oni maksimumi koji svoj intenzitet prihranjuju tom razlikom oslabljuju (Bradley i dr., 1953; Graf, 1961; Goldsmith & Graf, 1958; Goldsmith i dr., 1962). No, uzrok slabljenja maksimuma može biti i ulazak mangana i/ili željeza i na mjesto kalcija u strukturi, što narušava dolomitnu strukturu, a što je rjeđe prisutno, ali također zabilježeno (Schindler, 1970; Wildeman, 1970; Lumsden & Lloyd, 1984; Prissok & Lehmann, 1986), kao i nered zbog narušene pravilnosti izmjene kationskih slojeva duž [0001] (Goldsmith & Graf, 1958). Za takav mineral ne može se sa sigurnošću tvrditi da je dolomitne strukture (Goldsmith & Graf, 1958). Relativno mali intenziteti maksimuma koji ukazuju na uređenost strukture na rentgenogramu praha i mogući višestruki uzroci njihovog slabljenja glavni su problem pri definiranju strukture proučavanog romboedrijskog karbonata, a samim time i njegovog imena u okviru danas prihvaćene nomenklature.

Tablica 1 Millerovi indeksi difrakcijskih maksimuma na rentgenogramu praha karbonata iz grupe kalcita i grupe dolomita izraženih na osnovi heksagonske jedinične ćelije. Zadebljano su označeni oni koji su mogući samo za dolomitni tip strukture (prema Lippman, 1973).

Millerovi indeksi difrakcijskih maksimuma
0003
10$\bar{1}$1
01$\bar{1}$2
10$\bar{1}$4
0006
01$\bar{1}$5
11$\bar{2}$0
11$\bar{2}$3
02$\bar{2}$1
20$\bar{2}$2
10$\bar{1}$7
02$\bar{2}$4
01$\bar{1}$8
11$\bar{2}$6
0009
20$\bar{2}$5

Položaj difrakcijskog maksimuma s mrežnih ravnina $10\bar{1}4$, ujedno i maksimuma najvećeg intenziteta, jako je osjetljiv na izomorfnu zamjenu kationa, te se u svrhu utvrđivanja vrste izomorfne zamjene gleda upravo njegov položaj (Runnels, 1970). Postoje pokušaji (Morelli, 1967) da se bez kemijske analize romboedrijskog karbonata izomorfna zamjena određenog kationa s drugim pretpostavi iz rentgenograma dobivenog difrakcijom u prahu, ali zbog složenog sustava zamjena kationa, takvi pokušaji ne daju uvijek jednoznačni zaključak.

U mnogobrojnim dosadašnjim sustavnim analizama umjetno priređenih romboedrijskih karbonata (Chai & Navrotsky, 1996; Goldsmith & Graf, 1960; Goldsmith i dr., 1962; Graf, 1961; Rosenberg 1967; 1968), kao i onih prirodnih (Farkas i dr., 1988; Frondel & Bauer, 1955; Howie & Broadhurst, 1958; Peacor i dr., 1987; Schoklitsch, 1935; Tsusue, 1967; Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010) rentgenskom difrakcijom u prahu, javio se problem povezan uz tumačenje kristalne strukture, odnosno prostorne grupe u kojoj kristaliziraju proučavani minerali. Razlog tome je uočavanje samo ponekih difrakcijskih maksimuma koji ukazuju na pripadnost karbonata dolomitnoj skupini, tj. kristalnom razredu $\bar{3}$. Na rentgenogramima praha makroskopski homogenih, ali dokazano kompozitnih kristala prirodnih romboedrijskih karbonata građenih od više mineralnih faza u većini slučajeva (Tsusue, 1967, Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010), od difrakcijskih maksimuma svojstvenih dolomitnoj strukturi uočava se samo maksimum 0003, dok se samo u rijetkim slučajevima, uz 0003, uočava i difrakcijski maksimum $10\bar{1}1$ (Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010).

Prisutnost navedenih difrakcijskih maksimuma svojstvenih dolomitnoj strukturi vjerojatno je povezana s građom takvog minerala koji se najvjerojatnije sastoji od domena različitog sastava, među kojima ima i onih dolomitne strukture, kao što su na uzorku ankerita iz Erzberga (Austrija) zaključili Kucha & Wieczorek (1984). U nekima od prisutnih domena može postojati uređivanje strukture, ali dimenzije takvih domena koje se kreću od 20 do 60 nm (Kucha & Wieczorek, 1984) premala su područja koherentnog raspršenja da bi se difrakcijski maksimumi s njihovih mrežnih ravnina vidjeli na difraktogramu praha (Drits i dr., 2005). Također, prilikom kemijske analize elektronskom mikrosondom, gdje je promjer elektronskog snopa obično znatno veći od 60 nm, takva područja ne mogu biti razlučena. No, sama pojava difrakcijskih maksimuma dolomitne strukture vjerojatno je sumarna difrakcija s mrežnih ravnina različitih domena.

4. Problem ankerita i kutnohorita

Kao pripadnici romboedrijskih karbonata, posebnu pažnju privlače minerali ankerit i kutnohorit. Ova dva minerala navedena su na važećem popisu Međunarodne mineraloške asocijacije (IMA-CNMNC, 2009), no u literaturi su prisutne proturječnosti vezane uz njihov kemijski sastav i kristalnu strukturu.

Ankerit prvi put kao zasebnu mineralnu vrstu izdvaja Mohs (1825), opisujući ga kao "dolomit u kojem je dio Mg zamijenjen sa Fe". No vrlo brzo nakon toga Bořický (1876) uočava problematiku definiranja ankerita s obzirom na kemijski sastav. Schoklitsch (1935) prvi analizira ankerit metodom rentgenske difrakcije te mu pripisuje kristalnu strukturu jednaku onoj dolomita. Howie & Broadhurst (1958) također rentgenskom difrakcijom proučavaju strukturu ankerita te ističu problem nomenklature, gdje prirodne uzorke romboedrijskih karbonata koji sadržavaju Ca, Mg i Fe različiti autori, s obzirom na udio željeza, nazivaju različitim nazivima (dolomit, ankerit, željezoviti dolomit). Beran & Zemann (1977) prvi utočnjavaju strukturu ankerita kao minerala formule $Ca_{1,05}(Fe_{0,63}Mg_{0,27}Mn_{0,05})_{0,95}(CO_3)_2$, a utočnjavanju strukture pristupaju polazeći od pretpostavke kako je ankerit mineral dolomitne strukture, usprkos tome što je već tada bila poznata činjenica o nemogućnosti postojanja $CaFe(CO_3)_2$ kao uređene faze, tj. faze dolomitnog tipa strukture (Goldsmith i dr., 1962; Rosenberg, 1967). Kucha & Wieczorek (1984) na istom uzorku primjenom elektronske mikroskopije i difrakcije dokazuju postojanje malih domena $CaFe(CO_3)_2$ veličine od 20 do 40 nm pa do maksimalno 50-60 nm, ali uz domene $CaMg(CO_3)_2$ i $CaCO_3$ sličnih dimenzija, koje pomažu njihovoj stabilizaciji. Davidson i dr. (1993) pri 30 kbar i 845°C sintetiziraju $CaFe(CO_3)_2$, ali neuređen, dakle, kalcitnog tipa strukture.

Kutnohorit kao zasebnu mineralnu vrstu izdvaja Bukowský (1901, 1902). On predlaže spomenuto ime za pretpostavljeni manganski krajnji član dolomitne grupe, dakle mineral pretpostavljene kemijske formule $CaMn(CO_3)_2$ i dolomitnog tipa strukture. Frondel & Bauer (1955) bave se strukturnim proučavanjima prirodnih uzoraka rentgenskom difrakcijom pri čemu uočavaju neke difrakcijske maksimume koji upućuju na dolomitni tip strukture, no također zapažaju i kako se odnos Ca:(Mn,Mg,Fe) udaljava od 1:1, što govori da struktura nije dolomitna. Žák & Povondra (1981) upotrebom elektronske mikroskopije i elektronske mikroanalize u uzorcima kutnohorita pronalaze nehomogenosti na mikroskopskoj razini, tj. uočavaju područja različitog kemijskog sastava. Peacor i dr. (1987) metodom rentgenske difrakcije proučavaju kristalnu strukturu uzoraka kutnohorita s različitih lokaliteta, no samo kod nekih uočavaju neke difrakcijske maksimume koji ukazuju na dolomitni tip strukture te također ističu problem nomenklature. Farkas i dr. (1988) utočnjavaju strukturu kutnohorita, polazeći od pretpostavke kako je kutnohorit mineral strukture tipa dolomita i u konačnici dolaze do zaključka kako je struktura kutnohorita slična onoj dolomitnoj, ali da se kationi nalaze nepravilno raspoređeni na dva različita položaja u strukturi (što proturječi jedno drugom).

Na službenom popisu minerala Komisije za nove minerale, nomenklaturu i klasifikaciju (IMA-CNMNC, 2009) mineral ankerit naveden je kemijskom formulom $CaFe^{2+}(CO_3)_2$, a u svoj ovdje nabrojanoj literaturi, odnosno svi prirodni dosad proučavani uzorci nazvani ankerit imaju kemijsku formulu u kojoj uz Fe^{2+} stoje i Mg i Mn^{2+}. Na istom popisu minerala (IMA-CNMNC, 2009) mineral kutnohorit naveden

je kemijskom formulom $CaMn^{2+}(CO_3)_2$, a u svoj ovdje nabrojanoj literaturi, odnosno svi prirodni dosad proučavani uzorci imaju kemijsku formulu u kojoj uz Mn^{2+} stoje i Mg i Fe^{2+}. Treba naglasiti da i kod prirodnih uzoraka zvanih ankerit i kutnohorit stehiometrijski odnos Ca:(Mg,Fe^{2+},Mn^{2+}) ne zadovoljava omjer 1:1. Obično molni udio $CaCO_3$ u takvom četverokomponentnom sustavu iznosi 55-60%, a u samo par slučajeva zabilježeno je da on iznosi približno, ali ipak manje od 50% (Frondel & Bauer, 1955; Reeder & Dollase, 1989; Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010).

Isto tako na popisu minerala Komisije za nove minerale, nomenklaturu i klasifikaciju (IMA-CNMNC, 2009) stoji da i ankerit i kutnohorit kristaliziraju u kristalnom razredu $\bar{3}$, dakle, da im je struktura dolomitnog tipa (uređena). No, važnija je činjenica da su prirodni uzorci nazivani ankerit i kutnohorit zapravo kompozitni kristali sastavljeni od više faza (Beran, 1975; Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010), među kojima zaista ima i onih dolomitne strukture (Kucha & Wieczorek, 1984). A utočnjavanja strukture ankerita (Beran & Zemann, 1977) i kutnohorita (Farkas *i dr.*, 1988) kojima se došlo do takvog zaključka vršena su na takvim višefaznim uzorcima, a ne na pojedinoj mineralnoj fazi (!).

4. 1. Kompozitno građeni kristali

Pod dosadašnjim imenima poznati kao ankerit i kutnohorit, zapravo su kompozitno građeni kristali, odnosno u različitim dijelovima istoga kristala bilo kutnohorita (Shibuya & Harada, 1976; Tsusue, 1967; Žák & Povondra, 1981; Žigovečki Gobac, 2010) ili ankerita (Beran, 1975; Žigovečki Gobac, 2010) postoje nepravilna područja različitog kemijskog sastava.

U skladu s rezultatima dosadašnjih istraživanja takvih makroskopski homogenih, a mikroskopski heterogenih kristala elektronskom difrakcijom (Kucha & Wieczorek, 1984) postoji mogućnost dvodimenzijskog uređivanja strukture, koje uključuje male domene dolomitnog tipa strukture, a što može biti uzrok pojave difrakcijskih maksimuma 0003 i $10\bar{1}1$. Istim istraživanjima dokazane su izdvojene domene $CaCO_3$, postojanjem kojih se može protumačiti više od 50 mol. % $CaCO_3$ prisutnih u jednom takvom na elektronskoj mikroprobi uočenom homogenom području.

Uzroci pojave ovakvih makroskopski homogenih kristala, razvijenih najčešće u formi morfološki osnovnog romboedra savinutih ploha vjerojatno su slični kao i kod "nestehiometrijskih dolomita" koji također pokazuju prisutnost više faza i više od 50 mol. % $CaCO_3$ prisutnog u tim fazama. Drits i dr. (2003) objašnjavaju postojanje "nestehiometrijskih dolomita" upravo kombinacijom kinetičkih faktora koji uključuju lokalnu kemijsku heterogenost čvrstih otopina, doseg neuređenosti strukture te različite strukturne i kemijske nesavršenosti. Lippmann (1973) također navodi kako postoje omjeri $CaCO_3$ i $MgCO_3$ u "nestehiometrijskom dolomitu", odnosno magnezijem bogatom kalcitu koji pokazuju veći udio zastupljenosti u prirodi ("preferirani omjeri", npr. $CaCO_3$:$MgCO_3$ = 55:45 ili 80:20), čiju pojavu ne zna objasniti. No, po-

stojanje magnezijem bogatog kalcita s drukčijim kemijskim sastavom od "preferiranog" objašnjava kao višefazni sustav, koji se sastoji od faze "preferiranog omjera" te stehiometrijskog dolomita i/ili kalcita, što kasnije potvrđuju Drits i dr. (2003). Faza "preferiranog omjera" u slučaju kompozitnih kristala romboedrijskih karbonata iz rudnika Stari Trg, Trepča, Kosovo, koja pokazuje određeni doseg sređivanja strukture, vidljiv u obliku difrakcijskog maksimuma 0003 na rentgenogramu praha, sadrži 55 do 61 mol. % $CaCO_3$ (Žigovečki Gobac, 2010).

5. Primjer istraživanja kristalografskih svojstava romboedrijskih karbonata iz rudnika Stari Trg, Trepča, Kosovo

Istraživani uzorci različitih romboedrijskih karbonata iz rudnika Stari Trg, Trepča, Kosovo, dolaze u vidu kristala s lijepo razvijenim kristalnim plohama. Na osnovi morfologije, boje, paragenetskih značajki, morfometrijske analize (goniometrijskih mjerenja) i rentgenske difrakcije u prahu, uzorci su razvrstani u 30 skupina. Predstavnici navedenih skupina dalje su bili podvrgnuti sljedećim analizama: skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji, kemijskoj analizi elektronskom mikrosondom, termogravimetrijskoj te diferencijalnoj termičkoj analizi.

Za određivanje kristalografskih svojstava romboedrijskih karbonata iz rudnika Stari Trg poslužila je rentgenska difrakcija u prahu. Rentgenskom difrakcijom uzorci su potvrđeni kao romboedrijski karbonati, ali se uočio problem određivanja kristalnog razreda ($\bar{3}2/m$ ili $\bar{3}$) u kojem neki od istraživanih minerala kristaliziraju.

Romboedrijski karbonati u rudniku Stari Trg zapravo su čvrste otopine u sustavu $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$, a razlikuju se kalcit, siderit i rodokrozit te makroskopski homogeni, ali kompozitni kristali karbonata građeni od više mineralnih faza, koji su prema dosadašnjoj nomenklaturi nazivani ankerit i kutnohorit. Kod takvih kompozitnih kristala na mikrometarskim udaljenostima izmjenjuju se mineralne faze različitog kemijskog sastava, a takva homogena područja ne pokazuju (uvijek) pravilnu zonalnu izmjenu.

Kristali kalcita, koji se kemijskim sastavom približavaju krajnjem članu $CaCO_3$ (91-97 mol. % $CaCO_3$) a sadrže i podređenu količinu (1-7 mol. %) $MnCO_3$, jesu homogeni i pokazuju morfološku raznolikost. Varijacije u morfologiji mogu se povezati s razlikama u kemijskom sastavu.

Gotovo čisti kalcit (95 mol. % $CaCO_3$) te manganom bogati (koji sadrži Mg i Fe) kalcit (60-78 mol. % $CaCO_3$ i 19-32 mol. % $MnCO_3$) javljaju se i kao jedna od mineralnih faza u kompozitnim, ali makroskopski homogenim uzorcima. Kompozitni uzorci sastoje se od barem jedne mineralne faze u kojoj s 55-61 mol. % dominira $CaCO_3$. Na rentgenogramima praha takvih uzoraka prisutan je difrakcijski maksimum 0003, koji ukazuje na sređivanje strukture, a vjerojatno je nastao sumarnom difrakcijom s mrežnih ravnina različitih domena, koje su sastavni dio jedne takve mineralne faze.

Rodokrozit iz rudnika Stari Trg sadrži 78-80 mol. % $MnCO_3$. On se javlja ili samostalno, ili s karbonatnim fazama u kojima dominira $CaCO_3$ zajednički gradi kristale.

Među uzorcima siderita iz rudnika Stari Trg izdvajaju se oni gotovo čisti, koji sadrže 94-96 mol. % $FeCO_3$, te oni koji sadrže i 19-47 mol. % drugih krajnjih članova i pokazuju nehomogenost na mikroskopskoj razini.

Što se kristali kemijskim sastavom više približavaju krajnjim članovima sustava $CaCO_3$-$FeCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$, to je na njima razvijeno više raznovrsnih kristalnih formi. Na kristalima romboedrijskih karbonata kompleksnog kemijskog sastava prisutne su sedlaste, odnosno savinute plohe morfološki osnovnoga romboedra, koje su odraz njihove kemijske i strukturne nehomogenosti.

Literatura

Back, M. E. & Mandarino, J. A. (2008). *Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008.* Tucson: The Mineralogical Record Inc.

Beran, A. (1975). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 250-265.

Beran, A. & Zemann, J. (1977). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **24**, 279-286.

Bořický, E. (1876). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1**, 47-58.

Bradley, W. F., Burst, J. F. & Graf, D. L. (1953). *Am. Mineral.* **38**, 207-217.

Bragg, W. L. (1914). *Proc. R. Soc. London* A, **89**, 468-489.

Bragg, W. L. (1937). *Atomic structure of minerals.* London: Cornell University Press.

Bukowský, A. (1901): *Věstnik III. sjezdu českých přírodozpytcův a lékařů v Praze.* 293.

Bukowský, A. (1902): *Roční zpráva Cís. Král. Vyšší Realky v Kutné Hoře.* 3-12.

Chai, L. & Navrotsky, A. (1996). *Am. Mineral.* **81**, 1141-1147.

Davidson, P. M., Symmes, G. H., Cohen, B. A., Reeder, R. J. & Lindsley, D. H. (1993). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5105-5109.

Drits, V. A., McCarty, D. K., Sakharov, B. & Milliken, K. L. (2005). *Can. Mineral.* **43**, 1255-1290.

Effenberger, H., Mereiter, K. & Zemann, J. (1981). *Z. Kristal.* **156**, 233-243.

Farkas, L., Bolzenius, B. H., Schäfer, W. & Will, G. (1988). *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **12**, 539-546.

Frondel, C. & Bauer, L. H. (1955). *Am. Mineral.* **40**, 748-760.

Goldsmith, J. R. & Graf, D. L. (1957). *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 310-334.

Goldsmith, J. R. & Graf, D. L. (1958). *J. Geol.* **66**, 678-693.

Goldsmith, J. R. & Graf, D. L. (1960). *J. Geol.* **68**, 324-335.

Goldsmith, J. R. & Heard, H. C. (1961). *J. Geol.* **69**, 45-74.

Goldsmith, J. R., Graf, D. L. & Joensuu, O. I. (1955). *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 212-230.

Goldsmith, J. R., Graf, D. L., Witters, J. & Northrop, D. A. (1962). *J. Geol.* **70**, 659-688.

Graf, D. L. (1961). *Am. Mineral.* **46**, 1283-1315.

Graf, D. L. & Goldsmith, J. R. (1955). *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 109-128.

Harker, R. I. & Tuttle, O. F. (1955a): *Am. J. Sci.* **253**, 209-224.

Harker, R. I. & Tuttle, O. F. (1955b): *Am. J. Sci.* **253**, 274-282.

Howie, R. A. & Broadhurst, F. M. (1958). *Am. Mineral.* **43**, 1210-1214.

IMA-CNMNC (2009). *IMA-CNMNC List of Mineral Names*, http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/IMA2009-01%20UPDATE%20160309.pdf

International Union of Crystallography (1983). *International tables for crystallography.* Dordrecht: D. Reidel Publishing Company.

Kucha, H. & Wieczorek, A. (1984). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **32**, 247-258.

Lippman, F. (1973). *Sedimentary carbonate minerals.* Berlin: Springer-Verlag.

Lumsden, D. N. & Lloyd, R. V. (1984). *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1861-1865.

Mohs, F. (1825). *Treatise on mineralogy – The natural history of the mineral kingdom. Vol. 1.* Edinburgh: Archibald Constable and Co.

Morelli, G. L. (1967). *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **23**, 315-332.

Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951). *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana – Yale University 1837 – 1892. 7th edition. Vol. 2. Halides, nitrates, borates, carbonates, sulfates, phosphates, arsenates, tungstates, molibdates, etc. Carbonates*, edited by C. Berman, H. Berman & C. Frondel, str. 132-299. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Peacor, D. R., Essene, E. J. & Gaines, A. M. (1987). *Am. Mineral.* **72**, 319-328.

Prissok, F. & Lehmann, G. (1986). *Phis. Chem. Miner.* **13**, 331-336.

Reeder, R. J. (1983). *Carbonates: Mineralogy and chemistry. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates*, edited by R. J. Reeder, pp. 1-47. Washington D. C.: Mineralogical Society of America.

Reeder, R. J. & Dollase, W. A. (1989). *Am. Mineral.* **74**, 1159-1167.

Rosenberg, P. E. (1963a). *Am. J. Sci.* **261**, 683-689.

Rosenberg, P. E. (1963b). *Am. Mineral.* **48**, 1396-1400.

Rosenberg, P. E. (1967). *Am. Mineral.* **52**, 787-796.

Rosenberg, P. E. (1968). *Am. Mineral.* **53**, 880-889.

Runnels, D. D. (1970). *J. Sediment. Petrol.* **40**, 1158-1166.

Schindler, P. (1970). *Am. Mineral.* **55**,1889-1896.

Schoklitsch, K. (1935). *Z. Kristal.* **90**, 433-445.

Shape Software (2000). *ATOMS, V. 5.1.* Kingsport, Tennesse.

Shibuya, G. & Harada, S. (1976). *J. Mineral. Soc. Jap.* **13**, 1-25.

Tsusue, A. (1967). *Am. Mineral.* **52**, 1751-1761.

Wildemann, T. R. (1970). *Chem. Geol.* **5**, 167-168.

Wyckoff, R. W. G. & Merwin, H. E. (1924): *Am. J. Sci.* **5**, **8**, 447-461.

Žák, L. & Povondra, P. (1981). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **28**, 55-63.

Žigovečki Gobac, Ž. (2010). Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.

KRISTALOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA FILOSILIKATA I NJIHOVA PRIMJENA U INTERPRETACIJI GEOLOŠKIH PROCESA

Darko Tibljaš[a], Vanja Biševac[a], Anita Grizelj[b] i Dražen Balen[a]

[a]Mineraloško-petrografski zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb;
[b]Hrvatski geološki institut, Zagreb

Posljednjih desetak godina u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta provode se kristalokemijska istraživanja filosilikata, temeljena prvenstveno na metodi difrakcije rendgenskih zraka u praškastim uzorcima, koja u svijetu imaju vrlo veliku primjenu kako u istraživanjima ležišta nafte tako i u petrološko-geotektonskim istraživanjima. Za uspješnu provedbu takvih istraživanja bilo je potrebno standardizirati metode pripreme i snimanja uzoraka te provesti međulaboratorijsku kalibraciju instrumenta. Tim istraživanjima obuhvaćene su stijene iz Savskog bazena, koje su pretrpjele dijagenetske promjene, te stijene s Medvednice i Papuka koje su pretrpjele promjene vrlo niskog do niskog stupnja metamorfoze.

Ključne riječi: illit, smektit, interstratificirane gline, filosilikati, Küblerov indeks, dijageneza, metamorfizam vrlo niskog i niskog stupnja

Uvod

U Mineraloško-petrografskom zavodu (MPZ) Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta provode se kristalokemijska istraživanja minerala čiji rezultati se primjenjuju u interpretaciji geoloških procesa koji su doveli do nastanka tih minerala. U posljednjih desetak godina jedno od težišta istraživanja bilo je na filosilikatima i to u okviru bilateralnih projekata HAZU s Mađarskom akademijom znanosti u kojima su sudjelovali djelatnici MPZ-a (*Comparative metamorphic petrogenetic study of the complexes in the southern part of the Tisia Unit, as well as the Internal*

Dinarides and the Bükk Unit and their relative position during metamorphism; *Comparative metamorphic petrogenetic study of Internal Dinarides, Bükk Unit and Tisia; Metamorphic evolution of crystalline basement complexes in the area of the Pannonian Basin and the Internal Dinarides*). Ta su istraživanja rezultirala izradom dvije doktorske disertacije (Grizelj, 2008; Biševac, 2009) te nekoliko članaka u istaknutim znanstvenim časopisima (Judik i dr., 2006; Biševac i dr., 2009, 2010; Grizelj i dr., 2011).

Osnovne kristalokemijske značajke filosilikata

Filosilikati, minerali iz razreda silikata, odlikuju se, kao što im i samo ime kaže, listićavom građom. SiO_4 tetraedri, u kojima dio iona Si može biti zamijenjen ionima Al, osnovna su strukturna jedinica silikata. Kod filosilikata ti tetraedri povezani su preko tri vrha u tzv. tetraedarski sloj (T). Takvi slojevi tetraedara u strukturama filosilikata povezani su s tzv. oktaedarskim slojevima (O), izgrađenim od iona, najčešće Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} i Fe^{3+}, u oktaedarskom okruženju i zajedno s njima tvore pakete koji mogu biti T-O ili T-O-T, ovisno o tome da li je oktaedarski sloj vezan na jedan ili dva tetraedarska sloja.

Sami paketi, ovisno o naboju koji je posljedica zamjena iona u tetraedarskom i/ili oktaedarskom sloju, mogu biti povezani na različite načine pa unutar podrazreda filosilikata razlikujemo više grupa minerala. Tako su npr. u grupi kaolina-serpentina i grupi pirofilita-talka, koje se međusobno razlikuju po građi paketa, neutralni paketi povezani slabim vodikovim odnosno van der Waalsovim vezama. Ukoliko je naboj paketa >0,6 (na formulsku jedinicu s T_4O_{10}) među paketima se nalaze čvrsto vezani kationi koji kompenziraju negativan naboj paketa i povezuju ih, kao što je to kod minerala iz grupe tinjaca (Rieder i dr., 1998). Paketi mogu biti povezani i slojem kationa u oktaedarskom okruženju kao što je to kod klorita ili izmjenjivim kationima okruženim promjenjivom količinom vode kao što je to kod minerala iz grupe smektita.

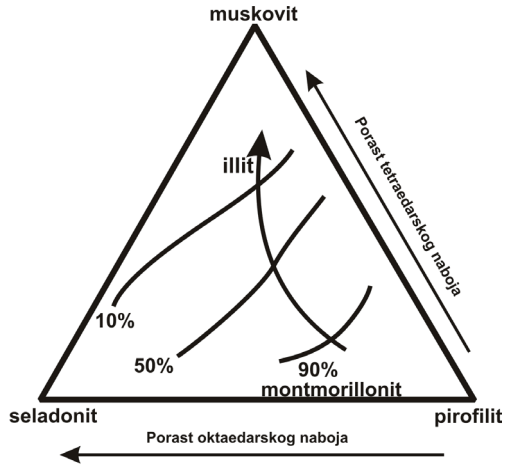
Iako su provedena istraživanja obuhvatila i druge predstavnike filosilikta u ovom su radu ukratko prezentirani rezultati vezani uz illite i smektite. Prema danas važećoj nomenklaturi (Rieder i dr., 1998) illit je zapravo ime serije koja obuhvaća dioktaedarske tinjce s manjkom međuslojnih kationa. Maksimalno pojednostavljeno, riječ je o predstavnicima tinjaca, što znači da je u njihovoj strukturi prisutan T-O-T paket, relativno velikog naboja (0,6 – 0,85), ali manjeg nego kod pravih tinjaca. Među paketima je čvrsto vezani kation, najčešće kalij, a debljina paketa je 10 Å. Idealizirana formula illita je $K_{0,65}Al_2 \square Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}(OH)_2$ s tim da su moguće promjene sastava ograničene sljedećim izrazima $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + {}^{VI}R^{3+}) < 0,25$ te $^{VI}Al/(^{VI}Al + {}^{VI}Fe^{3+}) > 0,6$.

Grupa smektita ima više predstavnika od kojih je montmorillonit, idealizirane formule $R^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, najpoznatiji. Struktura smektita se odlikuje T-O-T paketima čiji je naboj manji nego kod illita, pa među pakete može ući promjenjiva količina vode ili neke druge polarne molekule te slabo vezani izmjenjivi

kationi. Debljina paketa ovisi o količini vode (ili vrsti organske molekule) među paketima i međuslojnom kationu i može varirati (najčešće od ~10 do ~18 Å), odnosno ti minerali pokazuju svojstvo bubrenja.

Zbog činjenice da su svi filosilikati izgrađeni od manje-više istih tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, njihovi različiti predstavnici odlikuju se vrlo sličnim dimenzijama jedinične ćelije duž kristalografskih osi *a* i *b*, što kod filosilikata omogućava pojavu interstratifikacije tj. duž *c** izmjenjuju se paketi karakteristični za jedan mineral s onima koji su karakteristični za neki drugi. Treba naglasiti da nije riječ o jednostavnim fizičkim smjesama dvaju minerala. Najpoznatiji primjer su interstratificirani illit-smektit (I-S). Ovisno o načinu izmjenjivanja razlikuju se uređene interstratifikacije, kod kojih se različiti paketi izmjenjuju na pravilan način, te neuređene tj. one kod kojih dolazi do nasumičnog pojavljivanja određenog tipa paketa. Kod uređenih interstratifikacija fiksnog omjera komponenti zapravo se radi o novim mineralima veće periodičnosti npr. rectorit je uređena interstratifikacija dioktaedarskog tinjca i dioktaedarskog smektita (50:50). Za označavanje uređenosti koristi se tzv. Reichweite (R) vrijednost (Jadgozinski, 1949) koja kaže kakva je vjerojatnost da iza sloja tipa A slijedi sloj tipa B, odnosno na koliko susjednih slojeva se proteže utjecaj sloja A. R=0 znači da sloj kojeg promatramo nema nikakvog utjecaja na to kakav će biti sljedeći sloj, pa iza A može doći ili A ili B (nasumično slaganje – neuređena interstratifikacija). Ako je R=1, iza A nužno mora doći B, pa tek tada ponovno može doći A što možemo pisati kao ISIS, a za R=3 između dva sloja tipa A moraju biti najmanje tri tipa B (ISII). Rendgenogrami interstratificiranih filosilikata mogu se objasniti primjenom Méhringovog principa (Méhring, 1949) prema kojem se difrakcijski maksimumi interstratificiranog materijala nalaze između difrakcijskih maksimuma komponenti koje ga izgrađuju, a gdje točno ovisi o udjelu pojedinih komponenti. Iz toga proizlazi da su položaj i izgled difrakcijskih maksimuma ovisni o tipu interstratifikacije, pa se na temelju očitanih položaja ili usporedbom opaženih s računskim rendgenogramima može odrediti tip interstratifikacije.

Sastav illita, smektita i interstratificiranih glina može se predočiti na trokomponentnom dijagramu (slika 1), na kojem se razlikuju dioktaedarske T-O-T faze prema naboju paketa te prema tome je li naboj nastao u oktaedarskom ili tetredarskom sloju. Razlikuju se minerali velikog naboja (1), tinjci (muskovit i seladonit), te s druge strane pirofilit čiji je paket bez naboja. Illit je tinjac s manjkom naboja, dok smektit (montmorillonit) ima mali naboj. Između njih se nalaze interstratificirani materijali, čiji naboj paketa pada s porastom udjela smektitne komponente.



Slika 1 Naboj paketa različitih dioktaedarskih minerala (modificirano prema Moore & Reynolds, 1997). Strelica pokazuje trend promjena mineralnog sastava s porastom temperature.

Primjena filosilikata u interpretaciji geoloških procesa

U geološkim sredinama uslijed porasta temperature smektit vremenom prelazi u interstratificirane gline i to prvo neuređene s velikim udjelom smektitne komponente. Dalje nastaju sve uređenije interstratifikacije u kojima raste udio ilitne komponente pa illit nižeg odnosno višeg *kristaliniteta* te naposljetku muskovit (Frey, 1987; Moore i Reynolds, 1997; Środoń, 2007 i u njima navedene reference). Glavni faktor koji uvjetuje te promjene je temperatura, ali utjecaj na ovaj tip reakcije ima i čitav niz drugih faktora, kao što su vrijeme izloženosti povišenoj temperaturi, dostupnost kalija, prisutnost fluida, propusnost stijena te prisutnost organske tvari. Na slici 1 iscrtan je trend koji pokazuje promjenu mineralnog sastava s porastom temperature. Metoda *kristaliniteta* illita je empirijska metoda razvijena 60-tih godina prošlog stoljeća za praćenje tih promjena i to prvenstveno za potrebe istraživanja nafte. Temelji se na činjenici da se porastom debljine domena koje koherentno raspršuju rendgensko zračenje smanjuje širina prvog difrakcijskog maksimuma illita/muskovita (10 Å). *Kristalinitet* se može izražavati pomoću različitih indeksa, ali najrašireniji je Küblerov indeks (KI) (Kübler, 1964), koji je zapravo širina navedenog difrakcijskog maksimuma na polovici njegove visine (FWHM) izražena u °$\Delta 2\theta$ Cu$K\alpha$. Brojčana vrijednost KI pada sa stupnjem termičkih promjena tj. s porastom *kristaliniteta*.

U stijenama se uslijed porasta temperature paralelno s promjenama mineralnog sastava mijenja i organska tvar koja najprije prelazi u kerogen, a iz njega, u tzv. naftnom prozoru na temperaturama između približno 60 i 160°C, nastaje nafta. Na nešto višim temperaturama još nastaje plin, a na još višim organska tvar je uništena.

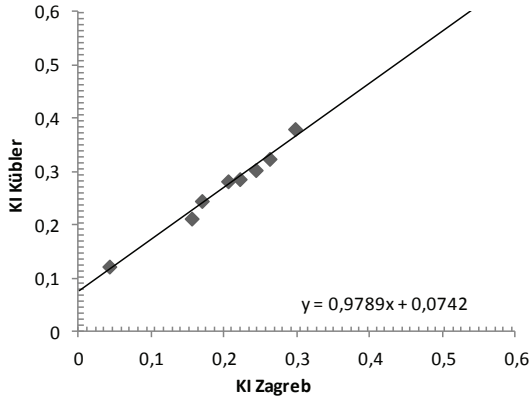
Te se promjene registriraju i po stupnju pougljenjenja, stupnju vitrinitne refleksije i promjeni boje organske tvari (TAI) (Barić, 2006).

Ekonomska važnost nafte dovela je do potrebe korelacije promjena organske tvari i mineralnog sastava (Kübler i Jaboyedoff, 2000 i tamo navedene reference). Stijene iz zone dijageneze koja uključuje promjene do kojih dolazi na temperaturama do oko 200°C odlikuju se KI > 0,42 °Δ2θ Cu$K\alpha$. Unutar te zone dolazi do promjena vezanih uz smektit i interstratificirane gline (Środoń, 2007 i tamo navedene reference). Na temperaturama oko 65°C, što je otprilike i donja granica naftnog prozora, započinje proces ilitizacije. Na približno 100°C neuređeni I-S prelazi u R1 I-S s oko 55-65% ilitnih slojeva, a na približno 170°C, što odgovara gornjoj granici naftnog prozora nastaje I-S s R>1 koji sadrži manje od 15% smektitnih slojeva. Do ~200°C tj. do granice zone dijageneze i anhizone udio smektitnih slojeva pada na 5%. U anhizoni udio smektita se dalje smanjuje, ali je smanjenje širine maksimuma, odnosno KI do 0,25 °Δ2θ Cu$K\alpha$, na granici anhi- i epizone, koja se nalazi na približno 300°C, prvenstveno posljedica rasta kristalita. Ta granica odgovara granici vrlo niskog i niskog stupnja metamorfoze.

Mjerenje KI je relativno brzo i jednostavno, ali za pravilnu interpretaciju i primjenu metode potrebno je uzeti u obzir brojne faktore koji mogu utjecati na mjerene vrijednosti KI. Dio su geološki faktori na koje ne možemo utjecati, ali se o njima mora voditi računa pri interpretaciji rezultata. Naime, mjerene KI vrijednosti osim o temperaturi ovise i o stresu kojem su stijene bile izložene, vremenu izloženosti, litologiji, kemijskim karakteristikama illita, prisutnosti minerala koji imaju difrakcijske maksimume blizu ilitnom (npr. paragonit, biotit) te o trošnosti uzoraka.

Drugo su eksperimentalni faktori, kako oni koji su vezani uz pripremu uzoraka, tako i oni koji se tiču instrumentalnih postavki. Uvjeti pripreme uzoraka i snimanja moraju biti u skladu s preporukama (Kisch, 1991) i moraju biti uvijek isti da bi se rezultati dobiveni u nekom laboratoriju mogli uspoređivati, kako međusobno, tako i s onima načinjenim u drugim laboratorijima. Faktor pripreme uzoraka uključuje usitnjavanje, separaciju frakcije potrebne za mjerenje i pripremu visoko orijentiranih preparata. KI se tradicionalno mjeri na zraku sušenim orijentiranim preparatima frakcije < 2 μm, kako bi se umanjio utjecaj detritičnih tinjaca, vodeći računa o preporučenoj količini materijala na preparatima (Lezzerini i dr., 1995). Na rezultate utječu i uvjeti snimanja (Kisch, 1990), pa su sva mjerenja provedena na Philipsovom X-pert PRO difraktometru korištenjem istih instrumentalnih postavki (vrijeme i korak snimanja, prorezi, monokromatizacija, napon na rendgenskoj cijevi, struja kroz cijev). Budući da sama metoda zahtijeva statistički pristup, svi uzorci, uključujući standarde, snimaju se više puta. Očitavanje KI bilo je ručno. Da bi se mjerene vrijednosti mogle uspoređivati s onima iz drugih laboratorija provedena je kalibracija pomoću 8 poliranih međulaboratorijskih standarda (Kisch, 1990; 1991, Kisch i dr., 2004) (sli-

ka 2), a promjene karakteristika instrumenta prate se opetovanim snimanjem tzv. CIS standarda (Warr i Rice, 1994).

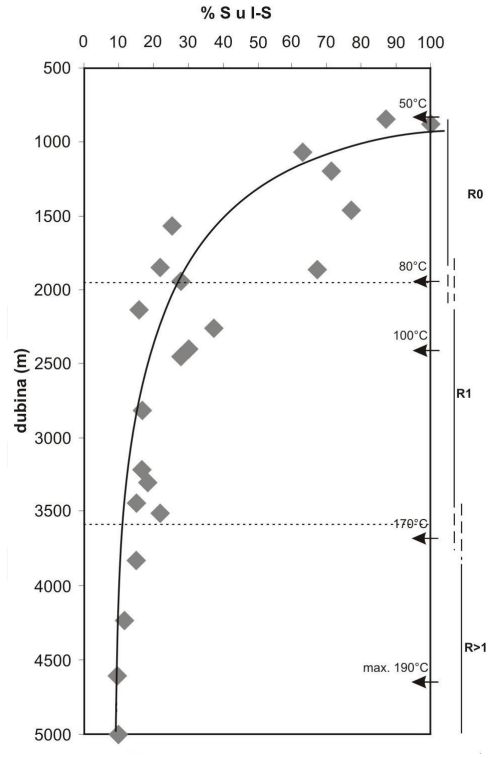


Slika 2 Rezultati kalibracije KI vrijednosti standardnih uzoraka izmjerenih u Zagrebu na Küblerovu ljestvicu.

Primjeri primjene kristalokemijskih karakteristika filosilikata u interpretaciji geoloških procesa

Među kristalokemijskim istraživanjima filosilikata provedenim u Zagrebu jesu i ona povezana s istraživanjima dijagenetskih procesa povezanim uz istraživanja nafte koja su provedena u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena, bazena koji je rezultat zalučne ekstenzije do koje je došlo uslijed kolizije Europske ploče s kontinentalnim fragmentima na jugu. U bazenu je prisutno više dubokih depresija, među kojima su i savska i dravska, ispunjenih s nekoliko tisuća metara neogenskih i kvartarnih naslaga. Na naslagama u susjednim državama provedena su istraživanja procesa ilitizacije smektita, ali u hrvatskom dijelu nije bilo publiciranih radova koji su se bavili navedenom problematikom. Provedena su istraživanja na materijalima iz nekoliko bušotina iz Savskog bazena kako bi se utvrdile promjene mineralnog sastava s dubinom zalijeganja sedimenata. Tip interstratificiranih glina određivan je na temelju položaja difrakcijskih maksimuma korištenjem odgovarajućih dijagrama iz literature (Środoń, 1981; 1984). Istraživanja su pokazala da se s porastom dubine mijenja mineralni sastav, među ostalim i tako da se smanjuje udio smektita u interstratificiranim glinama. Ustanovljeno je da se mijenja i uređenost interstratifikacija i to od neuređenih I-S preko R1 do R>1. Promjene u mineralogiji su korelirane s vitrinitnom refleksijom i TAI. Na temelju tih mjerenja su na dubinama od ~1800 i 3600-3800 m, na kojima dolazi do promjene uređenosti I-S iz R0 u R1 odnosno R1 u R>1, određene temperature od 80 odnosno 170°C (slika 3). Uočena su i određena odstupanja od linije trenda, prvenstveno pri nižim temperaturama, koja su prvenstveno posljedica

prisutnosti više različitih I-S u istom uzorku, koji imaju različito porijeklo. Dio I-S je nastao u bazenu prije navedenim procesima, a dio je detritičan. Prisutnost više različitih I-S u uzorcima otežava određivanja tipa I-S i čini interpretaciju rezultat daleko težom, pogotovo ukoliko se ne koriste metode temeljene na usporedbi opaženih i računskih rendgenograma (Lanson i dr., 2009).

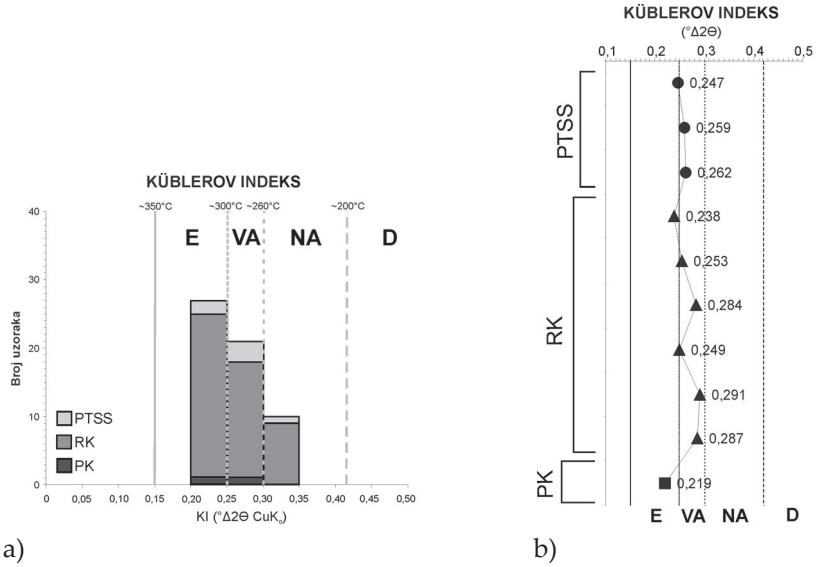


Slika 3 Promjena udjela smektita u I-S s porastom dubine uzorkovanja u bušotinama iz Savske potoline. Prikazane temperature određene su mjerenjima vitrinitne refleksije i TAI (prema Grizelj, 2008).

Opisane metode istraživanja nisu vezane samo uz naftnu problematiku. One imaju važnu primjenu i u rješavanju petroloških i geotektonskih pitanja i to prvenstveno pri istraživanju dijagenetskih i metamorfnih procesa vrlo niskog stupnja, koji se odvijaju na temperaturama nižim od temperatura karakterističnih za facijes zelenih škriljavaca (~400°C). Takvi procesi rezultiraju nastankom sitnozrnatih mineralnih parageneza koje u većini slučajeva ne mogu biti identificirane pomoću petrografskog mikroskopa. Minerali iz tih parageneza često su okarakterizirani nedostatkom kemijske i strukturne ravnoteže. Nadalje, u klastičnim metasedimentnim

stijenama promjene u mineralnom sastavu te teksturi i strukturi stijene često su nedovoljno uočljive, čineći na taj način primjenu standardnih kriterija koji se obično koriste u višim stupnjevima metamorfizma (indeks minerali i mineralne parageneze) nemogućom.

Primjer takvih istraživanja su ona provedena na stijenama čiji se izdanci mogu naći na Papuku. Na Papuku i ostalim slavonskim planinama uz ostale nalaze se i stijene koje pripadaju Tisiji, geotektonskoj jedinici, složene građe, koja tvori podlogu velikog dijela Panonskog bazena. Za tu se geotektonsku jedinicu dugo smatralo da nije bila izložena metamorfnim procesima u razdoblju krede, no istraživanja u ostalim dijelovima bazena (npr. Árkai, 2001) dokazala su prisutnost krednog metamorfizma vrlo niskog stupnja.



Slika 4 Grafički prikaz a) stupnja termičkih promjena registriranih u stijenama s Papuka na temelju KI te b) varijacija KI u stijenama koje pripadaju različitim kompleksima. E- epizona, VA – visoka anhizona, NA – niska anhizona, D – zona dijageneze, PK – psunjski kompleks, RK – radlovački kompleks, PTSS – permotrijaske i trijaske sedimentne sekvence. Prema Biševac i dr. (2009, 2010).

Na Papuku i drugim slavonskim planinama na temelju strukturnih istraživanja Jamičić (1983, 1988) je izdvojio tri kompleksa: psunjski, papučki i radlovački. Težište naših istraživanja bilo je na niskometamorfnom radlovačkom kompleksu, ali su na profilu uz Kutjevačku rijeku osim stijena tog kompleksa analizirane i metamorfne stijene koje se nalaze u njegovoj podini (psunjski kompleks) i permotrijaske i donjotrijaske sedimentne stijene iz njegove krovine. Budući da istraživanja temeljena na KI zahtijevaju statistički pristup za pouzdanu interpretaciju bilo je potrebno analizi-

rati veći broj uzoraka iz svakog od navedenih kompleksa. Analize su pokazale da su sve analizirane stijene, bez obzira na njihovu tektono-stratigrafsku pripadnost, bile podvrgnute metamorfnom događaju na granici vrlo niskog i niskog stupnja metamorfoze (slika 4). Metodom K/Ar datiranja frakcije < 2 μm illita/bijelog tinjca pokazano je da je spomenuti metamorfizam donjokredne starosti (~100-80 milijuna godina) (Biševac i dr., 2010) te da je najvjerojatnije usko povezan s procesima navlačenja u sklopu evolucije Tisije. Takvi procesi su već ranije zabilježeni u mađarskom dijelu Panonskog bazena u radovima koji se bave evolucijom Tisije (npr. Árkai, 2001).

Zahvala

Provedena istraživanja omogućila je financijska pomoć Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa putem znanstvenih projekata 0119412, 119-1191155-1156 i 181-1811096-1093. Autori su zahvalni H. Kischu i L.N. Warru na ustupljenim međulaboratorijskim standardima za kalibraciju instrumenta za potrebe određivanja KI. Također zahvaljujemo kolegama iz Mađarske akademije znanosti P. Árkaiju, K. Judik i K. Baloghu na iznimnoj pomoći, kako pri uhodavanju metoda istraživanja, tako i u prikupljanju eksperimentalnih podataka i njihovoj interpretaciji. Na pomoći pri mjerenju vitrinitne refleksije zahvaljujemo D. Španiću iz INA-e.

Reference

Árkai, P. (2001). *Acta Geol. Hung*. **44**, 329-344.

Barić, G. (2006). *Naftna geologija*. Zagreb: INA-Industrija nafte.

Biševac, V. (2009). *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu.

Biševac, V., Balen, D., Tibljaš, D. & Španić, D. (2009). *Geol. Croat.* **62**, 63-72.

Biševac ,V., Balogh, K., Balen, D. & Tibljaš, D. (2010). *Geol. Carpathica*, **61**, 469-481.

Frey, M. (1987). *Low Temperature Metamorphism*. New York: Blackie.

Grizelj, A. (2008). *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu.

Grizelj, A., Tibljaš, D., Kovačić, M. & Špani ć, D. (2011). *Clay Miner.* **46**, 59-72.

Jadgozinski, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 201-207.

Jamičić, D. (1983). *Geol. vjesn*. **36**, 51-72.

Jamičić, D. (1988). *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu.

Judik, K., Balogh, K., Tibljaš, D. & Árkai, P. (2006). *Acta Geol. Hung*. **49**, 207-221.

Kisch, H. J. (1990). J. *Metamorph. Geol*. **8**, 31-46.

Kisch, H. J. (1991). *J. Metamorph. Geol*. **9**, 665-670.

Kisch, H.J., Árkai, P. & Brime, C. (2004). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt*. **84**, 323-331.

Kübler, B. (1964). *Rev. Inst. Franc. Pétrol.* **19**, 1093-1112.

Kübler, B. & Jaboyedoff, M. (2000). *C. R. Acad. Sci. Paris Earth Planet. Sci*. **331**, 75-89.

Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret F. & Drits V.A.(2009). *Am. J. Sci*. **309**, 476-516.

Lezzerini, M., Sartori, F. & Tamponi, M. (1995). *Eur. J. Mineral*. **7**, 819-823.

Méring, J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 371-377.

Moore, D.M. & Reynolds, C.R. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford: University Press.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov. Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. & Wones, D.R. (1998). *Can. Mineral*. **36**, 905-912.

Środoń, J. (1981). *Clay Miner*. **16**, 297-304.

Środoń, J. (1984). *Clays Clay Miner*. **32**, 337-349.

Środoń, J. (2007). *EUROCLAY 2007, Invited lectures*. Aveiro, 74-82.

Warr, L.N. & Rice, H. (1994). *J. Metamorph. Geol*. **12**, 141–152.

BIOTITI I PRODUKTI NJIHOVIH IZMJENA U RAZLIČITIM STIJENAMA PAPUKA

Dragutin Slovenec

Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Tinjci serije biotita izdvojeni iz različitih stijena Papuka analizirani su kemijski i termički, istražen je politipizam biotita, a razmotreni su i procesi kloritizacije i vermikulitizacije ovih tinjaca. Snimanjem rendgenskih Weissenbergovih difrakcijskih slika devedeset listića biotita određeni su uz jednostavne politipove i brojni složeni politipovi i epitaksijski rast politipova. U procesu kloritizacije biotita dominantna je reakcija u kojoj iz dva biotitska paketa nastaje jedan kloritski. Proces vermikulitizacije biotita odvija se uz stvaranje interstratificiranih (miješanoslojevitih) biotita-vermikulita s različitim udjelima vermikulitnih slojeva.

Uvod

U Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko geološko naftnog fakulteta provode se istraživanja raznih grupa i asocijacija minerala. Između ostalih to su minerali glina (npr. Slovenec i dr., 1997), antičke i srednjovjekovne keramike (npr. Sondi i Slovenec, 2003) i dr. Ipak, najopsežnije su, u suradnji s Institutom Ruđer Bošković, Zagreb, provedena istraživanja tinjaca, posebno biotita, u različitim stijenama Papuka. Neki rezultati tih istraživanja kratko su prikazani u ovom radu.

Minerali serije biotita jedni su od glavnih minerala u mnogim magmatskim i metamorfnim stijenama, a nalaze se i u pegmatitima. To su filosilikati, a ubrajaju se u podgrupu trioktaedarskih pravih tinjaca. Prema danas važećoj nomenklaturi (Rieder i dr., 1998) biotit je ime serije između annita, $KFe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, i flogopita, $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, te siderofilita, $KFe_2^{2+}Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$, i eastonita, $KMg_2Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$. U slojevitoj kristalnoj strukturi između negativno nabije-

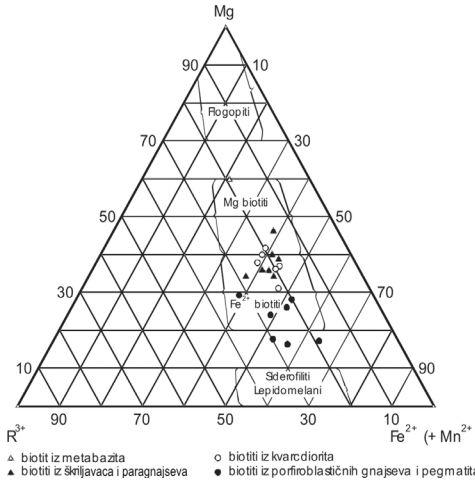
nih slojeva 2:1 ili *TOT* slojeva (dvije tetraedarske mreže i između njih jedna oktaedarska mreža) nalaze se ioni K^+. Dominantni oktaedarski kationi su Fe^{2+} i Mg^{2+}. Debljina jediničnog paketa iznosi ~ 10 Å (1 nm).

Za analize su izdvojeni biotiti iz dvadesetjednog uzorka stijena. Vrste stijena jesu: porfiroblastični gnajs (6 uzoraka), paragnajs (6 uzoraka), kvarcdiorit (6 uzoraka), škriljavac, metabazit i pegmatit (po 1 uzorak). Udio biotita u tim uzorcima varira od približno 5 do približno 25 masenih postotaka. Izdvojeni uzorci biotita poslužili su za određivanje kemijskog sastava, istraživanja primjenom rendgenske difrakcije u monokristalu i u prahu te za termičke analize. U 4 uzorka stijena istražen je proces hidrotermičke alteracije biotita u klorit. U uzorku pegmatita istražen je proces površinskog trošenja biotita u vermikulit.

Kemijski sastav biotita

Danas se kemijski sastav bilo kojeg minerala u stijeni može brzo i točno odrediti s pomoću elektronske mikrosonde (EPMA). Međutim, potkraj sedamdesetih godina prošlog stoljeća takav instrument nije nam bio dostupan. Stoga je raznim postupcima iz svakog uzorka stijene izdvojen čisti ili gotovo čisti biotit. Separacija je trajala oko dvije godine. Kemijskom analizom mokrim postupkom (*wet* analysis) izdvojenih faza određeni su udjeli ovih komponenata: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O i K_2O. Gubitak žarenjem izražen je kao H_2O^{1100}. Broj iona u formuli biotita izračunat je na bazi 12 (O, OH), s tim što je uz silicij u tetraedarsku koordinaciju vezan samo aluminij. Po formulskoj jedinici (f.j.) uzorci sadrže od 1,22 do 1,48 tetraedarskih kationa Al^{3+}. Dominantni oktaedarski kationi su Fe^{2+} i Mg^{2+}. Od manjinskih oktaedarskih kationa najzastupljeniji su Al^{3+} (od 0,17 do 0,36 kationa po f.j.) i Fe^{3+} (od 0,06 do 0,37 kationa po f.j.). Omjer Mg/Fe za uzorke biotita iz porfiroblastičnih gnajseva je < 0,5 i ovi uzorci, kao i uzorak iz pegmatita, sadrže najviše željeza. Najviše magnezija sadrži biotit iz metabazita (Mg/Fe = 2,17). U svim ostalim uzorcima biotita omjer Mg/Fe je u rasponu od ~ 0,6 do ~ 1,1.

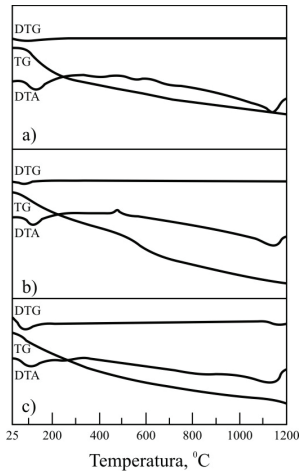
Položaj analiziranih uzoraka biotita u trokomponentnom dijagramu oktaedarskih kationa po M.D. Fosteru (cit. Guidotti i dr., 1975) prikazan je na sl. 1. Međutim, u skladu s danas važećom nomenklaturom (Rieder i dr., 1998), u sastavu analiziranih uzoraka biotita prevladavaju annitna i flogopitna komponenta, a udjeli siderofilitne i eastonitne komponente su manji.



Slika 1 Položaj biotita s Papuka u trokomponentnom dijagramu oktaedarskih kationa: $R^{3+}(Al+Fe^{3+}+Ti)$ – Mg – $(Fe^{2+}+Mn)$. Dijagram po M.D. Fosteru (cit. Guidotti i dr., 1975), te je za tinjce upotrijebljena tada važeća klasifikacija i nomenklatura (Slovenec, 1982).

Termičko ponašanje biotita

Čiste faze biotita (promjer baze smrvljenih listića biotita < 40 μm) iz tri uzorka različitih stijena (porfiroblastični gnajs, paragnajs i pegmatit) analizirane su metodama diferencijalnotermičke (DTA), termogravimetrijske (TG) i derivativne termogravimetrijske (DTG) analize pomoću Mettlerovog termičkog analizatora. Termogrami uzoraka prikazani su na sl. 2.



Slika 2 Termogrami biotita s Papuka: (a) biotit iz porfiroblastičnog gnajsa, (b) biotit iz paragnajsa, (c) biotit iz pegmatita (Slovenec i Halle, 1979).

Prema podacima u literaturi, DTA krivulja biotita pokazuje egzotermički efekt kod temperature od 400 do 600 °C (oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+}) i endotermičke efekte kod ~ 650 °C (dehidroksilacija) i između 1100 i 1200 °C (razaranje strukture). Međutim, termičko ponašanje analiziranih biotita razlikuje se od onog opisanog u literaturi. Termoanalitičke krivulje pokazuju da je u cijelom temperaturnom području do 1200 °C gubitak mase gotovo kontinuirani proces, osim za gubitak vlage (i DTG krivulja je ravna crta osim u području od 25 do 140 °C). To ukazuje da su oksidacija (prirast mase) i dehidroksilacija (gubitak mase) gotovo istovremeni kontinuirani procesi sve do razaranja strukture i djelomičnog taljenja (endotermički efekt između 1100 i 1200 °C).

Politipizam biotita

U kristalnoj strukturi tinjaca sloj 2:1 monoklinske simetrije može se postaviti u odnosu na susjedni u jednu od šest mogućih orijetancija s relativnom rotacijom sloja oko osi okomite na sloj za 0°, ±60°, ±120° i 180°. Uz uvjet da su slojevi međusobno zakrenuti samo pod jednim od šest mogućih kutova, može se izdvojiti šest jednostavnih načina slaganja slojeva; s tim u vezi razlikuje se šest jednostavnih politipova: 1*M*, 2*O*, $2M_1$, $2M_2$, 3*T* i 6*H*. Simboli *M*,*O*,*T* i *H* znače redom monoklinsku, rompsku, trigonsku i heksagonsku simetriju, a brojevi ispred simbola pokazuju broj paketa u jediničnoj ćeliji. U složenim politipovima, koji su česti kod trioktaedarskih tinjaca, postoje dva ili više kutova rotacije slojeva. U nekom politipu s N jediničnih paketa u jediničnoj ćeliji paketi se redaju u rotacijskom slijedu koji se ponavlja nakon svakog N-tog paketa.

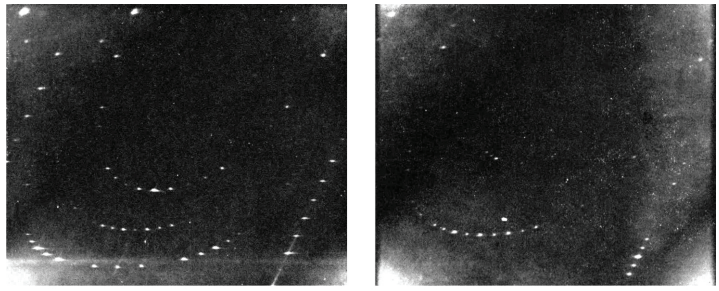
Uz politipove s pravilnim slaganjem paketa česte su i strukture s djelomično uređenim ili potpuno neuređenim slaganjem, a označavaju se 1*Md*. Kod takvih struktura nema definirane periodičnosti *c*, izuzev periodičnosti u jednom paketu.

Kod određivanja politipova biotita s Papuka primijenjena je rendgenska difrakcija u monokristalu uz snimanje difrakcijskih slika zasebnih listića (kalotina) s pomoću Weissenbergova goniometra. Difrakcijske slike ukupno devedeset listića biotita, u pravilu četiri ili pet listića iz svakog uzorka stijene, snimljene su oko osi 5,3 Å i osi 9,2 Å, paralelnih s ravninom (001). Osi 5,3 Å paralelne su sa smjerovima <100> odnosno <110>, a osi 9,2 Å paralelne su sa smjerovima <010> odnosno <310>. Duž tih osi postoji periodično ponavljanje svakih 5,3 Å odnosno 9,2 Å. Za snimanje su odabirani listići homogenog izgleda i ravnih baznih ploha promjera 0,2-0,3 mm. Međutim, i neki odabrani listići iz paragnajseva i škriljavca bili su malo iskrivljeni te su difrakcijske pjege na snimcima bile toliko nehomogene da politip nije bilo moguće identificirati. Iskrivljenost listića vjerojatno je i uzrok što se podaci o politipovima biotita iz metamorfnih stijena, dobiveni difrakcijom u monokristalu, gotovo ne nalaze u literaturi.

U više slučajeva snimljene su difrakcijske slike nulte, prve i druge slojne linije oko sve tri osi 5,3 Å i oko sve tri osi 9,2 Å. Po simetriji difrakcijskih slika, u slučajevima

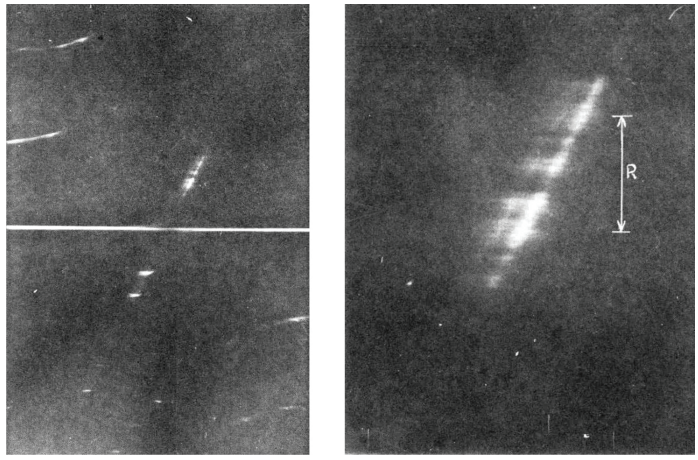
kad je to bilo moguće, određena je difrakcijska grupa. Broj paketa u jediničnoj ćeliji određen je prema difrakcijskim maksimumima *hkl* s $k \neq 3n$ (Slovenec i Popović, 1981a).

Od jednostavnih politipova utvrđeni su politipovi 1*M*, $2M_1$ (sl. 3) i 3*T*. Međutim, znatan broj snimaka, na kojima su registrirani difrakcijski maksimumi složenih politipova, ima neobičan izgled. Na primjer, na snimku druge slojne linije oko osi 9,2 Å listića biotita iz metabazita (sl. 4) na donjem kraku niza paralelnog osi *c** nalaze se



(a) (b)

Slika 3 Rendgenske Wiessenbergove difrakcijske slike politipa biotita $2M_1$: (a) nulta slojna linija, snimak oko osi *a*; (b) druga slojna linija, snimak oko osi *b* (Slovenec i Popović, 1981b).



Slika 4 Rendgenska Weissenbergova difrakcijska slika epitaksijskog rasta politipa biotita sa sedamnaest paketa u jediničnoj ćeliji i politipa 1*M* (biotit iz metabazita, Papuk); druga slojna linija, snimak oko osi *b* politipa 1*M*. Na desnoj slici prikazan je samo dio snimka s krakom niza paralelnog osi *c** (niz registriran na pravcu) povećan pet puta. Razmak R odgovara jediničnom paketu od 10 Å politipa 1*M* (Slovenec, 1983).

maksimumi 02*l* politipa 1*M*, a na gornjem kraku jesu maksimumi politipa sa sedamnaest paketa u jediničnoj ćeliji. Takva pojava nije bila opisana u literaturi. Listić biotita pažljivo je raskalan i načinjen je snimak druge slojne linije jedne kalotinice oko iste osi 9,2 Å, tj. oko osi b_{1M}; u oba kraka niza paralelnog osi c^* registrirani su samo maksimumi 02*l* politipa 1*M*. Na snimku nulte slojne linije oko osi a_{1M} (ista kalotinica) u nizu 0*kl* s $k \neq 3n$ opažaju se samo maksimumi politipa 1*M*. Slijedi da listić biotita predstavlja epitaksijski rast politipa 1*M* i politipa sa sedamnaest paketa u jediničnoj ćeliji. Rendgenske zrake difraktirane u jednom politipu apsorbirane su pri prolazu kroz drugi politip zbog znatnog sadržaja željeza. Epitaksijski rast raznih politipova opažen je u nizu slučajeva; najčešći je epitaksijski rast uređenih s djelomično uređenim ili neuređenim politipovima. Od složenih politipova utvrđeni su politipovi s tri, četiri, pet, šest, sedam, osam, devet, jedanaest, dvanaest, trinaest, četrnaest, sedamnaest i dvadest paketa u jediničnoj ćeliji.

U tablici 1 prikazan je udio politipova 1*M*, $2M_1$ i 3*T*, ukupni udio jednostavnih politipova i udio složenih politipova u pojedinim grupama stijena. Vidi se iz tablice da je u porfiroblastičnim gnajsevima i u pegmatitu najčešći politip biotita politip $2M_1$, znatno češći od složenih politipova, a politip 1*M* u ovim stijenama nije opažen. S druge strane, u uzorcima paragnajseva, škriljavca i metabazita najčešći politipovi su složeni politipovi, politip 1*M* je čest, a politip $2M_1$ rjeđe se nalazi. Pitanje je koji čimbenici utječu na rast određenog politipa? U ovom slučaju to vjerojatno nije temperatura. Naime, temperature stvaranja porfiroblastičnih gnajseva i paragnajseva određene prema geotermometru biotit-granat su bliske i iznose približno 600 °C (Slovenec, 1982). Međutim, evidentno je da je u stijenama stvorenim u sredini bogatoj hlapljivim komponentama (pegmatit i porfiroblastični gnajsevi) najčešći politip biotita politip $2M_1$, te da biotiti iz ovih stijena sadrže najviše željeza.

Tablica 1 Udio politipova 1*M*, $2M_1$ i 3*T*, ukupni udio jednostavnih politipova i udio složenih politipova biotita u ukupnom broju politipova biotita registriranih u pojedinim grupama stijena Papuka (izraženo u postocima)

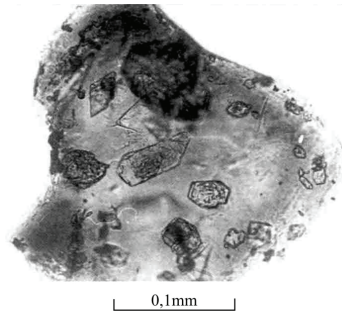
Politipovi	Porfiroblastični gnajsevi i pegmatit	Kvarcdioriti	Paragnajsevi, škriljavac i metabazit
1*M*		9	23
$2M_1$	66	27	9
3*T*	3	6	
Jednostavni politipovi ukupno	69	42	32
Složeni politipovi	31	58	68

Provedena istraživanja su pokazala da se u većini stijena Papuka tinjci serije biotita nalaze kao smjese različitih, jednostavnih i složenih politipova. Međutim, prema većini podataka u literaturi najčešći politipovi biotita su politipovi 1*M*, 1*Md*, rjeđe 3*T* i rijetko $2M_1$. Ti podaci temelje se uglavnom na rezultatima dobivenim primjenom rendgenske difrakcije u prahu. Međutim, treba reći, da se primjenom rendgenske difrakcije u prahu ne mogu identificirati složeni politipovi biotita, a ne mogu se ni međusobno razlikovati najčešći jednostavni politipovi biotita, politipovi 1*M* i $2M_1$ (Slovenec i Popović, 1981b).

Parametri subćelije 1*M* politipa biotita izvedeni su iz nulte slojne linije snimaka rotacije oko osi *a* i *b* postupkom koji su opisali Popović i Slovenec (1981). Za različite politipove biotita uzete iz istog uzorka stijene (listići biotita imaju isti kemijski sastav) parametri $c \sin\beta$, *a* i *b* bili su praktički jednaki. To znači da parametri ovise o kemijskom sastavu, a ne o politipu biotita. Slijedi da se na osnovi parametara subćelije 1*M* mogu uspoređivati uzorci biotita različitog kemijskog sastava bez obzira na broj paketa u jediničnoj ćeliji.

Hidrotermička alteracija biotita u klorite

Uobičajeni produkti hidrotermičke alteracije biotita su kloriti. Odabrana su četiri uzorka stijena (dva uzorka porfiroblastičnih gnajseva i po jedan uzorak paragnajsa i kvarcdiorita) u kojima je s pomoću optičkog mikroskopa utvrđeno da je klorit nastao iz biotita. Iz ova četiri uzorka izdvojene su frakcije satavljene gotovo samo od listića klorita. Pregledom ovih listića s pomoću optičkog mikroskopa opaženo je da oni sadrže mnoštvo sitnih kristalića od kojih neki imaju oblik klina. Prema indeksima loma svjetlosti i po difrakcijskim slikama zasebnih listića koje su dobivene pomoću Gandolfijeve kamere utvrđeno je da su to kristalići titanita, $CaTi[OSiO_4]$ (sl. 5). U listićima svježeg ishodnog biotita iz istog uzorka stijene titanit nije opažen. Izdvojeni listići klorita bitno odstupaju od monokristalnog stanja. Međutim, primjenom difrakcije u prahu utvrđeno je da kloriti pripadaju politipu II*b* koji je stabilan kod temperature više od 150 °C. U skladu s tim prijelaz biotita u klorit je hidrotermički proces.



Slika 5 Optička mikrofotografija kristalića titanita u listiću klorita (Slovenec, 1988).

Glavne kemijske komponente klorita i ishodnih biotita u sva četiri uzorka određene su s pomoću elektronske mikrosonde. Izračunate su strukturne kemijske formule biotita i klorita. Na primjer, formule biotita i klorita iz kvarcdiorita jesu:

biotit: $(K_{0,90}Na_{0,03}Ca_{0,04})(Fe^{2+}_{1,17}Fe^{3+}_{0,15}Mg_{0,99}Al_{0,28}Mn_{0,03}Ti_{0,16})[Al_{1,34}Si_{2,66}O_{10}](OH)_2$,

klorit: $(Fe^{2+}_{2,28}Fe^{3+}_{0,29}Mg_{2,06}Al_{1,19}Mn_{0,05}Na_{0,12}Ti_{0,01})[Al_{1,38}Si_{2,62}O_{10}]\ (OH)_8$.

Poznato je da je kemijski sastav ishodnih biotita glavni čimbenik koji određuje sastav klorita. Isto tako, poznato je, da produkt transformacije može naslijediti strukturne elemente primarnog minerala. Veblen i Ferry (1983) su pomoću TEM uočili dva mehanizma prijelaza biotita u klorit i označili ih „mehanizam 1" i „mehanizam 2". Kod mehanizma 1 postoji rast međuslojne oktaedarske mreže koja nadomješta K između dva *TOT* sloja. Pri tome jedan biotitski paket postaje jedan kloritski paket. To rezultira povećanjem volumena za oko 40 %. Kod mehanizma 2, dva biotitska paketa daju jedan kloritski paket tako, da nakon izlaska K međuslojna oktaedarska mreža nastaje uklanjanjem obje tetraedarske mreže jednog *TOT* sloja. To rezultira smanjenjem volumena za oko 30 %. Koji je od ova dva mehanizma u nekom slučaju prevladavajući može se utvrditi i analizom podataka o kemijskom sastavu klorita i ishodnih biotita. U slučaju transformacije biotita u klorite u četiri analizirane stijene Papuka utvrđeno je da je dominantna reakcija u kojoj iz dva biotitska paketa nastaje jedan kloritski, tj. dominantan je mehanizam 2 (Slovenec, 1988). Nakon izlaska K i otapanja obje tetraedarske mreže jednog *TOT* sloja slijedi preraspodjela elemenata u *ogoljeloj* oktaedarskoj mreži i u oktaedarskoj mreži *TOT* sloja koji se prenosi u klorit – prvenstveno izlazi Ti, a ulazi Al. Ovaj proces vodi smanjenju volumena te između kloritskih slojeva nastaje prazni prostor u koji migraraju Ti, Si i Ca stvarajući kristaliće titanita. Kalcij potječe iz plagioklasa koji alterira u *sericit*. Sav preostali Si izlazi iz listića i vjerojatno kristalizira kao kvarc. Preostali Al može sudjelovati u stvaranju interkaliranih oktaedarskih hidroksidnih mreža (mehanizam 1), ili se zajedno s K ugrađuje u *sericit*. Sav Na iz biotita ostaje u kloritu. Tetraedarske mreže klorita naslijeđene su iz biotita nepromijenjene.

Mi smo analizirali klorite i iz nekoliko hidrotermičkih žila i ni u jednom slučaju u listićima klorita nije opažen titanit. Slijedi da listići klorita koji direktno kristaliziraju iz hidrotermičke otopine ne sadrže titanit po čemu se ovi kloriti mogu razlikovati od klorita nastalih transformacijom.

Površinsko trošenje biotita

Procesima površinskog trošenja biotit prelazi u vermikulit, listićasti mineral zlatnožute boje poznat kao *macino zlato*. Na primjeru vermikulitizacije biotita iz jednog uzorka pegmatita Papuka pokazano je da se taj proces odvija postupno uz stvaranje

interstratificiranog (miješanoslojevitog) biotita-vermikulita sa sve većim udjelom vermikulitnih slojeva (sl. 6).

Pripremljen je uzorak koji je uz biotit sadržavao vermikult i interstratificirane minerale. Mokrim postupkom određen je kemijski sastav tog uzorka. Pored toga utvrđeno je da je Mg^{2+} dominantni zamjenjivi međuslojni kation u vermikulitu. Analizom podataka o kemijskom sastavu spomenute smjese minerala i podataka o kemijskom sastavu svježeg biotita moglo se zaključiti da su strukturne promjene u biotitu rezultat promjena kemijskog sastava. Istovremeno s oksidacijom dijela Fe^{2+} u Fe^{3+} dolazi do izluživanja međuslojnih kationa, a zatim i kationa iz oktaedarske mreže. Postupno premještanje jako hidratnih iona Mg^{2+} u međuslojni prostor rezultira vertikalnim širenjem strukture i povećanjem debljine jediničnih paketa s približno 10 Å na približno 14,3 Å. Redoslijed izluživanja pojedinih elemenata u odnosu na Al, za kojeg je pretpostavljeno da nije izlužen, bio je ovaj: Ca > K > Ti > Fe > Mg > Si. Izluživanje se vjerojatno odvijalo u neutralnoj do slabo kiseloj sredini, jer u jače kiseloj sredini redoslijed izluživanja elemenata može biti drukčiji.

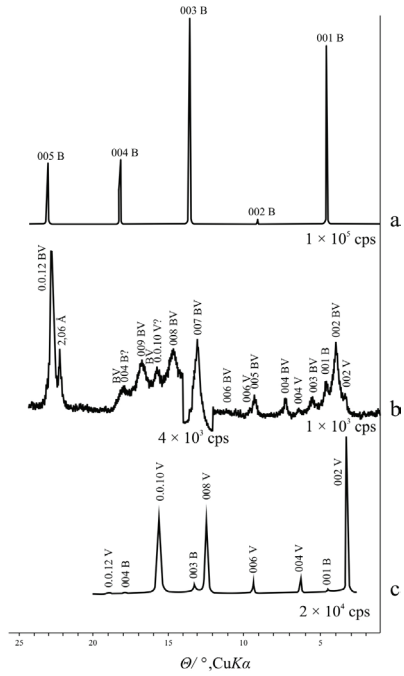
Zaključci

Analizirani uzorci biotita predstavljaju niz čvrstih otopina s prevladavajućom annitnom i flogopitnom komponentom. Najviše željeza sadrže uzorci biotita iz porfiroblastičnih gnajseva i pegmatita.

U porfiroblastičnim gnajsevima i u pegmatitu najčešći politip biotita je politip $2M_1$, a politip $1M$ nije opažen. U uzorcima paragnajseva i u uzorku škriljavca najčešći politipovi su složeni politipovi, politip $1M$ je čest, a politip $2M_1$ rjeđe se nalazi. Moguće je da rast politipa $2M_1$ uzrokuje sredina bogata hlapljivim komponentama i visoki sadržaj željeza. Neobičan izgled Weissenbergovih difrakcijskih slika epitaksijskog rasta politipova posljedica je apsorpcije rendgenskih zraka; zrake difraktirane u jednom politipu apsorbirane su pri prolazu kroz drugi politip zbog visokog sadržaja željeza. Provedena istraživanja su pokazala da se biotiti u stijenama nalaze kao smjese različitih politipova. Osim toga pokazano je da se primjenom difrakcije u prahu ne mogu identificirati složeni politipovi, a ne mogu se ni međusobno razlikovati politipovi $1M$ i $2M_1$.

Prilikom zagrijavanja biotita oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} (prirast mase) i dehidroksilacija (gubitak mase) su gotovo istovremeni kontinuirani procesi sve do razaranja strukture (endotermički efekt između 1100 i 1200 °C).

U procesu hidrotermičke kloritizacije biotita dominantna je reakcija u kojoj iz dva biotitska paketa nastaje jedan kloritski. Izluženi Ti, Si te Ca iz alteriranog plagioklasa stvaraju unutar listića nastalog klorita sitne kristaliće titanita.



Slika 6 Rendgenske difrakcijske linije 00*l* biotita i produkata njegove izmjene u uvjetima površinskog trošenja (biotit iz pegmatita, Papuk): (a) listić neizmijenjenog biotita; (b) listić koji uz malo biotita i vermikulita sadrži interstratificirani biotit–vermikulit s približno 50 % vermikulitnih slojeva; (c) listić koji sadrži vermikulit i vrlo malo biotita. B = biotit, BV = interstratificirani biotit – vermikulit, V = vermikulit (Slovenec, 1976).

Vermikulitizacija biotita odvija se postupno uz stvaranje interstratificiranog biotita-vermikulita s različitim udjelima vermikulitnih slojeva. U procesu vermikulitizacije utvrđen je ovaj redoslijed izluživanja pojedinih elemenata: Ca > K > Ti > Fe > Mg > Si.

Literatura

Guidotti, C.V., Cheney, J.T. & Conatore, P.D. (1975). *Amer. Miner.,* **60**, 849-853.

Popović, S. i Slovenec, D. (1981). *Geol.vjesnik*, **33**, 195-201.

Rieder, M., Cavazzni, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Gugganheim, S., Koval, P.Y., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. & Wones, D.R. (1998). *Clays Clay Miner.,* **46**, 586-595.

Slovenec, D. (1976). *Geol. vjesnik*, **29**, 243-267.

Slovenec, D. (1982). *Geol. vjesnik*, **35**, 133-152.

Slovenec, D. (1983). *Geol. vjesnik*, **36**, 219-222.

Slovenec, D. (1988). *Geol. vjesnik*, **41**, 87-98.

Slovenec, D. & Halle, R. (1979). *J. Thermal Anal*., **17**, 177-179.

Slovenec, D. i Popović, S. (1981a). *God. Jugosl. centr. kristalogr.,* **16**, 71-72.

Slovenec, D. i Popović, S. (1981b). *Geol. vjesnik*, **33**, 195-201.

Slovenec, D., Popović, S. & Tadej, N. (1997). *N. Jb. Miner. Abh.,* **171**, 323-339.

Sondi, I. & Slovenec, D. (2003). *Archiometry*, **45**, 251-262.

STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA DOPIRANIH NANOMATERIJALA POMOĆU METODA USKLAĐIVANJA DIFRAKCIJSKIH SLIKA PRAHA I NOVE METODE DIFRAKCIJSKE KVANTITATIVNE ANALIZE

Biserka Gržeta[a], Emilija Tkalčec[b], Jasminka Popović[a] i Martina Vrankić[a]

[a]Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
[b]Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Dopiranje materijala izabranim atomima često uzrokuje pojavu novih povoljnih svojstava koje polazni materijali nisu imali, te je istraživanje strukture dopiranih materijala od velike važnosti za razumijevanje njihovih svojstava. Dopirani materijali se često ne mogu prirediti u obliku jediničnog kristala pa se njihova strukturna istraživanja uglavnom vrše uz korištenje rentgenske difrakcije u prahu i primjenu Rietveldove metode za utočnjavanje kristalne strukture. Rietveldova metoda također omogućuje analizu proširenja difrakcijskih linija i kvantitativnu faznu analizu smjese. U radu je prikazano nekoliko primjera provedenih strukturnih istraživanja tehnološki zanimljivih dopiranih nanomaterijala: SnO_2 dopiranog antimonom, ganita dopiranog kobaltom ili manganom, te mulita dopiranog kromom. Tijekom strukturnih istraživanja polikristalnih materijala autori su razvili i nekoliko originalnih metoda kvantitativne analize temeljenih na usklađivanju difrakcijskih slika praha, koje su također opisane.

Ključne riječi: oksidi, ganit, mulit, rentgenska difrakcija u prahu, Rietveldova metoda, kristalna struktura, kvantitativna difrakcijska analiza

1. Uvod

Poznato je da u novije vrijeme postoji velik interes za pronalaženje novih materijala za primjenu u najrazličitijim područjima: od elektronike, elektroindustrije,

keramičke industrije, automobilske i avio industrije pa sve do medicine. Vezano uz to, niz istraživanja iz područja fizike i kemije usmjereno je prema pripravi novih materijala i istraživanju njihovih svojstava, ali isto tako i prema iznalaženju postupaka kojima će već poznati materijali poboljšati neka svojstva i time postati interesantni za suvremene tehnologije. Jedan od takvih postupaka je dopiranje. Dopiranje je uvođenje stranog atoma u strukturu polaznog materijala. Ono djelomično utječe na promjenu strukture, ali često drastično mijenja pojedina svojstva materijala. Dopirani materijali već imaju široku primjenu u različitim industrijama i u svakodnevnom životu, no njihova struktura u svim slučajevima nije razjašnjena, kao ni povezanost strukture i svojstava takvih materijala. Razlog tome je što se dopirani materijali najčešće ne mogu prirediti u obliku jediničnog kristala, pa se njihova kristalna struktura ne može riješiti uobičajenim postupcima rješavanja kristalne strukture. Početak rješavanja ovog problema seže u 1969. godinu kad je objavljena metoda za utočnjavanje kristalne strukture iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka (Rietveld, 1969). Rietveldova metoda se sastoji u usklađivanju teorijske difrakcijske slike praha materijala, izračunate na osnovi modela njegove kristalne strukture, s eksperimentalnom difrakcijskom slikom praha tog materijala. U procesu usklađivanja strukturni model se utočnjava, tj. približava se stvarnoj kristalnoj strukturi. Rietveldova metoda također omogućuje određivanje veličine kristalita i deformacije kristalne rešetke, te kvantitativnu faznu analizu višekomponentnog materijala. U Hrvatskoj se Rietveldova metoda počinje koristiti početkom 90-tih godina prošlog stoljeća (Gržeta i Toraya, 1994; Gržeta i dr., 1996), a danas je uobičajeni alat u svakodnevnom radu naših kristalografa koji istražuju strukturna svojstva polikristala.

Autori ovog rada u zadnjih desetak godina intenzivno istražuju strukturna svojstva izabranih dopiranih polikristalnih materijala zanimljivih za tehnološke primjene: (*a*) transparentnih vodljivih oksida, (*b*) luminiscentnih materijala i (*c*) keramika za visokotemperaturne i/ili elektroničke primjene. Nanočestični uzorci navedenih materijala priređivani su pomoću sol-gel postupka i odgovarajućeg termičkog tretmana. Istraživanja strukture priređenih uzoraka vršena su prvenstveno pomoću rentgenske difrakcije (XRD) u praškastom uzorku i Rietveldove metode za utočnjavanje kristalne strukture uz korištenje programa PFLS (Toraya & Marumo, 1980) i X'Pert HighScore Plus (PANalytical, 2004). Uz to su korištene EPR ili Mössbauer spektroskopija, koje su u pojedinim slučajevima dale informacije o stupnju ionizacije i neposrednom okruženju dopirajućeg atoma. U radu će biti prikazani neki primjeri ovih strukturnih istraživanja.

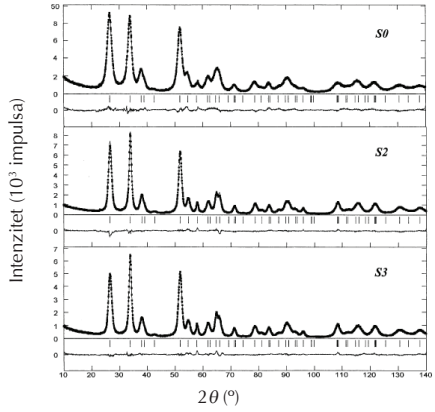
Pored istraživanja dopiranih materijala, razvijeno je nekoliko novih metoda za rentgensku difrakcijsku kvantitativnu analizu koje se temelje na usklađivanju difrakcijskih slika praha, te će i one biti prikazane.

2. Strukturna istraživanja dopiranih nanomaterijala

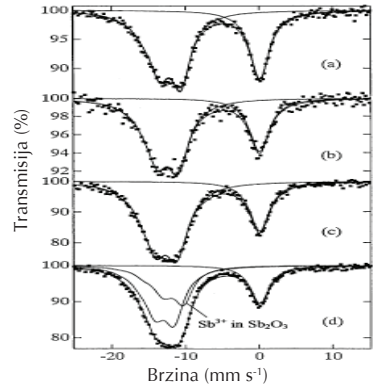
2.1. SnO_2 dopiran kositrom

Kositar oksid dopiran antimonom je transparentni vodljivi oksid poznat pod nazivom ATO (engl. *antimony tin oxide*). Polazni spoj, SnO_2, je poluvodič širokog energijskog procjepa (E_g = 3,97 eV), transparentan za elektromagnetsko zračenje valne duljine veće od 330 nm (Orel i dr., 1994). Ima tetragonsku strukturu tipa rutila, prostorne grupe $P4_2/mmm$ (Baur, 1956). Ako se dopira antimonom, postaje vodič, a optička transparentnost mu ostaje sačuvana. ATO se može koristiti u solarnim ćelijama i solarnim kolektorima, za grijaće elemente avionskih prozora itd. (Chopra i dr., 1983).

Priređeni su praškasti nanokristalni uzorci ATO koji su sadržavali 0, 3,1, 6,2, 11,9 i 14,0 at% Sb (uzorci S0-S4) koji su detaljno ispitani pomoću XRD i ^{121}Sb-Mössbauer spektroskopije (Gržeta i dr., 2002; Gržeta i dr., 2007). Difrakcijske linije su bile proširene. Proširenje linija je imalo anizotropni karakter kakav su ranije uočili Geurts i dr. (1984) za kisikom deficitarni SnO_2. Svi uzorci su imali tetragonsku strukturu tipa rutila. Dopiranje SnO_2 sa Sb uzrokovalo je porast parametara jedinične ćelije. Rietveldovo utočnjavanje je pokazalo da parametar zaposjednuća kisika na mjestu 4*f* u dopiranim uzorcima ima vrijednost manju od 1. Na osnovi toga i detaljnog izračuna balansa naboja, ustanovljeno je da u promatranim dopiranim uzorcima ioni Sb^{3+} i Sb^{5+} supstitucijski zamjenjuju ion Sn^{4+}, pri čemu je ion Sb^{3+} dominantan. Na slici 1 prikazan je grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja, a u tablici 1 navedene su karakteristične međuatomske udaljenosti metal-kisik u uzorcima S0, S2 i S3. ^{121}Sb-Mössbauer spektroskopija je potvrdila da dopirani uzorci sadrže oba iona antimona, Sb^{3+} i Sb^{5+}, pri čemu je Sb^{3+} dominantan (slika 2). Također je utvrđeno da u neposrednom okruženju ugrađenih iona Sb^{3+} postoje stereokemijski aktivni nespareni elektroni.



Slika 1 Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorke S0, S2 i S3.



Slika 2 ^{121}Sb-Mössbauer spektri za (a) uzorak S1, (b) uzorak S2, (c) uzorak S3 i (d) uzorak S4 koji je sadržavao i mali udio nečistoće (3 mol% Sb_2O_3).

Tablica 1 Izabrane međuatomske udaljenosti (Å) i njihove standardne devijacije za uzorke S0, S2 i S3.

Uzorak	Međuatomske udaljenosti (Å)	
	Četiri udaljenosti $(Sn\text{-}O)_1$	Dvije udaljenosti $(Sn\text{-}O)_2$
SnO_2*	2,052(5)	2,056(7)
S0	2,051(2)	2,052(2)
	Četiri udaljenosti $(Sn/Sb\text{-}O)_1$	Dvije udaljenosti $(Sn/Sb\text{-}O)_2$
S2	2,051(2)	2,060(3)
S3	2,051(2)	2,061(3)

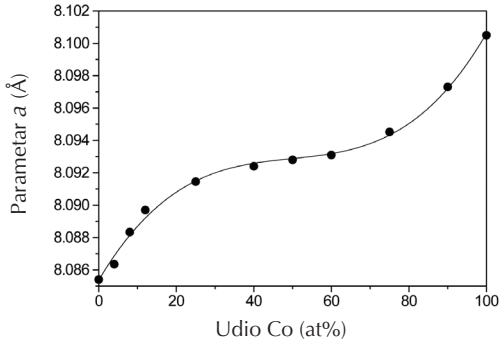
*Preuzeto iz Baur (1956)

2.2. Ganit dopiran kobaltom

Cink aluminat, $ZnAl_2O_4$, poznat je pod mineraloškim nazivom ganit. To je poluvodič širokog energijskog procjepa (E_g = 3,9 eV). Ako se dopira ionima Co^{2+}, Mn^{2+} ili ionima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminiscencije i može se koristiti kao katodoluminiscentni materijal (Müller, 2002). Priroda luminiscentnog zračenja ovisi o tome na kojem je mjestu ganitne strukture ugrađen dopirajući kation. Zato je od velike važnosti ispitati kako dopirajući kationi zaposjedaju kationska mjesta ganitne strukture.

Ganit ima kubnu strukturu tipa spinela, prostorne grupe $Fd\bar{3}m$ (O'Neill & Dollase, 1994; Sickafus i dr., 1999). Spinelna struktura se može opisati općom formulom AB_2X_4. Jedinična ćelija normalne spinelne strukture sadrži 32 aniona X^{2-} u fcc slagalini u kojoj 8 od 64 tetraedarska intersticijska mjesta zauzimaju kationi A^{2+}, a 16 od 32 oktaedarska intersticijska mjesta zauzimaju kationi B^{3+}. Spineli mogu imati i određeni stupanj nesređenosti kationa u strukturi koji se opisuje pomoću parametra inverzije δ (Verwey & Heilmann, 1947). Parametar inverzije je definiran kao udio trovalentnih kationa B^{3+} na tetraedarskim kationskim mjestima. Na taj način općenita formula spinela ima oblik $^{IV}[A_{1-\delta}B_\delta]\ ^{VI}[B_{2-\delta}A_\delta]\ X_4$.

Priređeni su uzorci ganita dopirani s 0, 4, 8, 12, 25, 40, 50, 60, 75, 90 i 100 at% Co (uzorci GC0-GC10) i izvršeno je detaljno istraživanje njihovih strukturnih osobina (Popović i dr., 2009). Svi uzorci su imali kubnu strukturu tipa spinela. Uočen je nejednoliki porast parametra jedinične ćelije s porastom udjela Co (slika 3).



Slika 3 Parametar jedinične ćelije ganita dopiranog kobaltom u ovisnosti o udjelu Co.

EPR spektroskopija je pokazala da ioni Co^{2+} zaposjedaju i tetraedarsko i oktaedarsko mjesto, tj. da struktura ganita dopiranog kobaltom ima određeni stupanj inverzije. Rietveldovim utočnjavanjem strukture je ustanovljeno da parametar inverzije spinelne strukture raste od 0,037 do 0,248 s porastom udjela Co od 0 do 100 at%. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke GC0, GC1 i GC8 navedeni su u tablici 2.

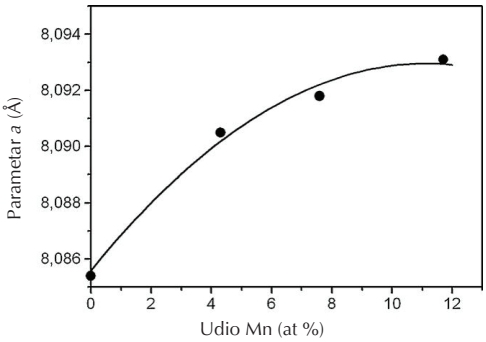
Tablica 2 Rezultati Rietveldovog utočnjavanja kristalne strukture za uzorke GC0, GC1 i GC8.

Uzorak	δ	R_{wp}	At. položaj	Wyc. položaj	Zaposjednuće	$x=y=z$	B_{iso}(Å^2)
GC0	0	0,059	^{IV}A	8*a*	1 Zn	0,125	0,97(2)
			^{VI}B	16*d*	1 Al	0,5	0,29(3)
			O	32*e*	1 O	0,2644(1)	0,53(5)
GC1	0,037(4)	0,068	^{IV}A	8*a*	0,003 Co + 0,96 Zn + 0,037 Al	0,125	0,90(1)
			^{VI}B	16*d*	0,0185 Co + 0,9815 Al	0,5	0,45(2)
			O	32*e*	1 O	0,2640(1)	0,48(3)
GC8	0,150(4)	0,059	^{IV}A	8*a*	0,6 Co + 0,25 Zn + 0,15 Al	0,125	0,58(2)
			^{VI}B	16*d*	0,075 Co + 0,925 Al	0,5	0,68(2)
			O	32*e*	1 O	0,2625(1)	0,67(3)

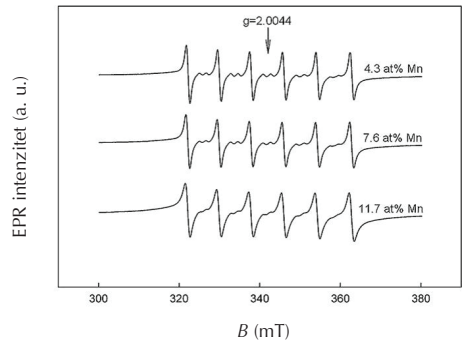
Udaljenosti metal-kisik u strukturnim oktaedrima rasle su s porastom udjela Co na istovjetan nejednoliki način kao i parametar jedinične ćelije, dok su se udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima smanjivale s porastom udjela Co. Iz toga se može zaključiti da veze metal-kisik u strukturnom oktaedru dominantno utječu na veličinu parametra jedinične ćelije ganita. To je potpuno opravdano jer su veze M-O u oktaedru gotovo paralelne s kristalnim osima [100], [010] i [001].

2.3. Ganit dopiran manganom

Priređeni su uzorci ganita dopirani s 0, 4,3, 7,6 i 11,7 at% Mn (uzorci GM0-GM3) te su ispitani pomoću XRD i EPR spektroskopije (Popović i dr., 2011). Svi uzorci su imali kubnu spinelnu strukturu. Dopiranje manganom uzrokovalo je porast jedinične ćelije (slika 4). EPR spektri uzoraka GM1, GM2 i GM3 (slika 5) su pokazali da je mangan u tim uzorcima ugrađen kao Mn^{2+} ion, dok su matematički generirani rezidualni spektri $EPR_{(7,6\ at\%\ Mn)}$- $EPR_{(4,3\ at\%\ Mn)}$ i $EPR_{(11,7\ at\%\ Mn)}$- $EPR_{(4,3\ at\%\ Mn)}$ ukazali da je Mn^{2+} ugrađen na dva različita kationska mjesta strukture ganita, oktaedarsko i tetraedarsko.



Slika 4 Ovisnost parametra jedinične ćelije dopiranih uzoraka ganita o udjelu Mn.



Slika 5 EPR spektri za dopirane uzorke ganita koji sadrže 4,3, 7,6 i 11,7 at% Mn.

Struktura uzoraka GMO-GM3 je utočnjena pomoću Rietveldove metode uz istovremenu analizu proširenja difrakcijskih linija. Ustanovljeno je da dopiranje manganom inducira određeni stupanj inverzije strukture, parametar inverzije δ rastao je od 0,030 za 4,3 at% Mn do 0,056 za 11,7 at% Mn. Udaljenosti metal-kisik povećavaju se i u tetraedru i u oktaedru s porastom udjela dopirajućeg kationa Mn^{2+} što je u skladu s veličinama kationa na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu. Veličina kristalita u uzorcima smanjivala se od 18,1 do 13,5 nm, dok je deformacija kristalne rešetke rasla od 0,07 do 0,21 % s porastom nivoa dopiranja od 0 do 11,7 at% Mn.

2.4. Mulit dopiran kromom

Mulit je materijal vrlo važan u tehnologiji klasičnih i naprednih keramika za primjene na viskom temparaturama (Schneider i dr., 1994) zbog njegovog malog koeficijenta termičkog rastezanja, niske toplinske vodljivosti, velike mehaničke čvrstoće i kemijske stabilnosti, te velike otpornosti na puzanje pri visokim temperaturama (Tkalčec i dr., 1998). To je alumosilikat s promjenjivim omjerom udjela Al_2O_3

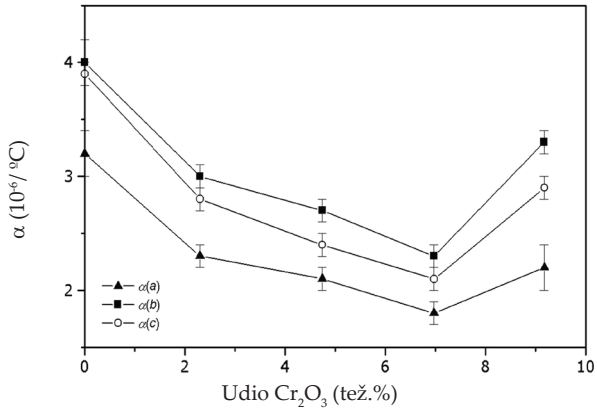
i SiO_2. Kristalizira u rompskom sustavu, u prostoranoj grupi *Pbam* (Ďurović, 1962; Sadanaga i dr., 1962). Struktura mulita je izgrađena od lanaca oktaedara AlO_6 koji se pružaju paralelno s kristalografskom osi *c* i koji su povezani s lancima tetraedara $(Al,Si)O_4$ što se također pružaju paralelno s kristalografskom osi *c*. U strukturu mulita mogu se ugraditi različiti metalni kationi što utječe na svojstva mulita (Schneider i dr., 1994).

Tkalčec i dr. (2006) su priredili uzorke kromom dopiranog mulita koji su sadržavali 0, 2,30, 4,74, 6,97 i 9,17 tež.% Cr_2O_3 (uzorci U0-U4). Svi uzorci su imali rompsku strukturu karakterističnu za mulit. Dopiranje kromom povećalo je parametre jedinične ćelije. Rietveldovo utočnjavanje strukture je pokazalo da ioni Cr^{3+} supstitucijski zamjenjuju ion Al^{3+} u AlO_6 oktaedru, što rezultira povećanjem udaljenosti metal-kisik u $(M1)O_6$ oktaedru i smanjenjem udaljenosti metal-kisik u T^*O_4 tetraedru mulitne strukture (tablica 3).

Tablica 3 Međuatomske udaljenosti (Å) u strukturi uzoraka mulita U0-U4 uz uobičajenu literaturnu notaciju pojedinih kristalografskih mjesta u strukturi mulita.

Udaljenost	Uzorak				
	U0	U1	U2	U3	U4
Oktaedar $(M1)O_6$					
$M1\text{-}O_{ab}$ (4)	1,896(1)	1,901(1)	1,905(1)	1,907(1)	1,906(2)
$M1\text{-}O_d$ (2)	1,948(2)	1,950(2)	1,958(2)	1,963(2)	1,967(3)
Srednja vrijednost:	1,913(2)	1,917(2)	1,923(2)	1,926(2)	1,926(3)
Tetraedar TO_4					
$T\text{-}O_{ab}$ (1)	1,694(2)	1,689(2)	1,684(2)	1,689(2)	1,697(4)
$T\text{-}O_d$ (2)	1,721(1)	1,725(1)	1,724(1)	1,725(1)	1,724(2)
$T\text{-}O_c$ (1)	1,662(1)	1,664(1)	1,667(1)	1,662(1)	1,663(2)
Srednja vrijednost:	1,700(2)	1,701(2)	1,700(2)	1,700(2)	1,702(4)
Tetraedar T^*O_4					
$T^*\text{-}O_{ab}$ (1)	1,802(6)	1,780(7)	1,799(8)	1,791(8)	1,819(2)
$T^*\text{-}O_d$ (2)	1,771(3)	1,794(3)	1,777(4)	1,786(4)	1,783(8)
$T^*\text{-}O_{c^*}$ (1)	1,795(12)	1,698(13)	1,631(14)	1,609(15)	1,592(30)
Srednja vrijednost:	1,785(10)	1,767(11)	1,746(12)	1,743(12)	1,744(25)

Uzorci mulita U0-U4 ispitivani su i pomoću *in situ* XRD u temperaturnom području 480-940 °C u svrhu određivanja ovisnosti koeficijenta toplinskog rastezanja, α, o udjelu ugrađenog kroma (Gržeta i dr., 2007). Toplinsko rastezanje mulita dopiranog kationima Cr^{3+} bilo je manje od toplinskog rastezanja nedopiranog mulita. Koeficijenti toplinskog rastezanja duž sve tri kristalografske osi, $\alpha(a)$, $\alpha(b)$ i $\alpha(c)$, najmanji su za uzorak koji sadrži 6,97 tež.% Cr_2O_3 (slika 6).



Slika 6 Ovisnost koeficijenata toplinskog rastezanja $\alpha(a)$, $\alpha(b)$ i $\alpha(c)$ mulita o udjelu Cr_2O_3 za uzorke U0-U4.

3. Metode kvantitativne analize temeljene na usklađivanju difrakcijskih slika praha

Originalna Rietveldova metoda (Rietveld, 1969) je razvijena za utočnjavanje kristalne strukture iz praškastih uzoraka. No kasnije je prepoznat potencijal te metode i za provođenje kvantitativne fazne analize višekomponentne smjese (Werner i dr., 1979; Hill & Howard, 1987). U Rietveldovoj metodi vrši se usklađivanje izmjerene difrakcijske slike u širokom području Braggovog kuta s izračunatom difrakcijskom slikom. Međutim, usklađivanje difrakcijske slike u malom kutnom području također može biti korisno za provođenje difrakcijske kvantitativne (fazne ili elementne) analize. Ovdje će biti prikazana takva tri originalna postupka za kvantitativnu analizu.

3.1. DOP-FIT metoda za kvantitativnu faznu analizu

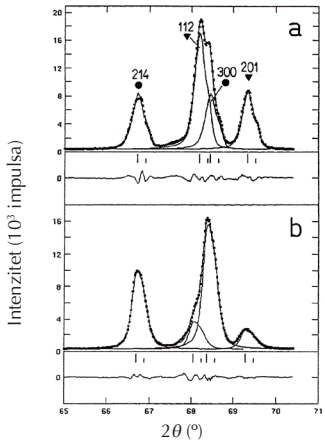
Jedna od dobro poznatih metoda rentgenske kvantitativne fazne analize je metoda dopiranja u kojoj se originalna smjesa dopira s određenim udjelom komponente čiji se udio u smjesi želi odrediti. Metodu su uveli Copeland & Bragg (1958), dok su je Bezjak & Jelenić (1971) pojednostavili. Popović & Gržeta (1979) predložili su poopćenu metodu dopiranja u kojoj se težinski udio jedne komponente u originalnoj smjesi, recimo komponente X, može odrediti prema izrazu

$$X = \frac{X_a}{P} \quad \frac{R_{YX}}{1 - R_{YX}} \tag{1}$$

gdje je X_a poznati težinski udio komponente X koji se dodaje originalnoj smjesi, R_{YX} sadrži omjere difrakcijskih intenziteta komponente X i bilo koje nedodavane kom-

ponente Y u difrakcijskim slikama originalne smjese i dopirane smjese, a *P* je udio originalne smjese u dopiranoj smjesi.

U originalnoj metodi dopiranja koristile su se samo difrakcijske linije koje se ne preklapaju niti s jednom drugom difrakcijskom linijom. U slučaju višekomponentne smjese često je teško pronaći neprekloplјene difrakcijske linije, što predstavlja problem i ograničenje metode. Problem se može riješiti usklađivanjem eksperimentalne i teorijske difrakcijske slike u uskom području Braggovog kuta pomoću programa PROFIT (Toraya, 1986) čime se postiže razlučivanje pojedinih difrakcijskih linija. Novi pristup u metodi dopiranja nazvan je DOP-FIT metodom (Gržeta i dr., 1996). Primjer određivanja težinskog udjela α-Al_2O_3 u binarnoj smjesi (ZnO + α-Al_2O_3) pomoću DOP-FIT metode prikazan je na slici 7 i u tablici 4.



Slika 7 Rezultat razlučivanja difrakcijskih linija u uskom području Braggovog kuta: (*a*) za originalnu smjesu, (*b*) za smjesu dopiranu s α-Al_2O_3. Difrakcijske linije faze ZnO su označene s ▼, a difrakcijske linije faze α-Al_2O_3 s •.

Tablica 4 Određivanje udjela faza u binarnoj smjesi ZnO + α-Al_2O_3.

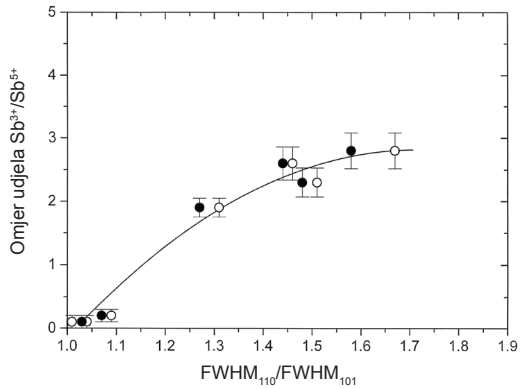
Komponenta Spoj	A ZnO	B α-Al_2O_3
Mjerene difrakcijske linije	112 201	214 300
Originalna smjesa (poznato)	A=1/2	B=1/2
Dopirani uzorak		B_a=2/3
	P=1−B_a=1/3	
Određeni težinski udjeli	A=1−B A=0,523	B=0,477

3.2. Metoda za brzo određivanje omjera udjela kationa Sb^{3+} i Sb^{5+} u uzorcima ATO

Metoda je proizašla iz naših strukturnih istraživanja uzoraka SnO_2 dopiranih antimonom, ATO (Gržeta i dr., 2002; Gržeta i dr., 2007) opisanih u § 2.1. Svi prire-

đeni uzorci ATO su imali proširene difrakcijske linije, a proširenje je imalo anizotropni karakter. Za sve uzorke difrakcijska linija 110 bila je najšira, a linija 101 najuža. Vrijednosti širina difrakcijskih linija na polovici visine maksimuma, FWHM (engl. *full-width at half-maximum*), precizno su određene pomoću programa WPPF za razlučivanje difrakcijskih linija u širokom području Braggovog kuta (Toraya, 1986) i programa PROFIT za razlučivanje difrakcijskih linija u uskom području kuta (Toraya, 1986). Pomoću ^{121}Sb-Mössbauer spektroskopije određeni su omjeri udjela kationa Sb^{3+} i udjela kationa Sb^{5+} (omjer udjela Sb^{3+}/Sb^{5+}) za sve uzorke. Uočeno je da omjer udjela Sb^{3+}/Sb^{5+} u uzorcima raste s porastom omjera širina difrakcijskih linija 110 i 101, $FWHM_{110}/FWHM_{101}$ (slika 8). Iz grafičkog prikaza na slici 8 slijedi jednadžba:

$$\text{Omjer udjela } Sb^{3+}/Sb^{5+} = 19{,}9\,FWHM_{110}/FWHM_{101} - 5{,}8\,(FWHM_{110}/FWHM_{101})^2 - 14{,}1. \quad (2)$$



Slika 8 Odnos između vrijednosti omjera $FWHM_{110}/FWHM_{101}$ i omjera udjela Sb^{3+}/Sb^{5+} za uzorke ATO. Vrijednosti određene pomoću programa PROFIT prikazane su otvorenim kružićem, a vrijednosti određene pomoću programa WPPF punim kružićem.

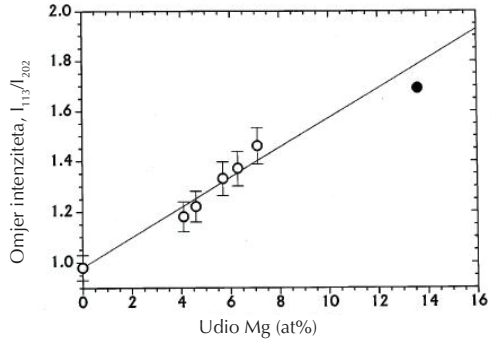
Izraz (2) i grafički prikaz na slici 8 omogućuju brzo određivanje omjera udjela Sb^{3+}/Sb^{5+} u uzorcima ATO.

3.3. Metoda za određivanje udjela Mg u magnezijskom kalcitu

Metoda je proizašla iz naših strukturnih istraživanja skeleta morskih ježinaca *Sterechinus neumayeri* prikupljenih s morskog dna u zaljevu McMurdo, Ross Island, na Antarktici tijekom siječnja 1999. Prikupljeni uzorci skeleta ježinaca razvrstani su prema dijelovima skeleta (ljuska, bodlje, zubi). Uzorci su usitnjeni i snimljeni pomoću XRD. Ustanovljeno je da svi uzorci sadrže magnezijski kalcit $(Ca,Mg)CO_3$ kao dominantnu fazu i vrlo malu količinu feldspara (Gržeta i dr., 2004). Rietveldovo utočnjavanje je pokazalo da razvrstani uzorci sadrže magnezijski kalcit s različitim udjelima Mg: od 3,9 at% Mg u primarnim bodljama do 7,3 at% u unutarnjem zubu. Promjena udjela Mg u uzorcima magnezijskog kalcita uzrokovala je znatnu promjenu omjera intenziteta dviju (susjednih) difrakcijskih linija, 113 i 202. Ustanovljeno je da omjer integriranih intenziteta tih dviju difrakcijskih linija, I_{113}/I_{202}, za magnezijski

kalcit linearno raste s porastom udjela Mg (slika 9). Iz grafičkog prikaza na slici 9 slijedi jednadžba:

$$\text{Udio Mg (at\%)} = 16{,}841\ (\ I_{113}/I_{202}\ ) - 16{,}504. \qquad (3)$$



Slika 9 Ovisnost omjera integriranih intenziteta difrakcijskih linija 113 i 202, I_{113}/I_{202}, za magnezijski kalcit o udjelu Mg. Puni kružić predstavlja literaturni podatak (Blanchard, 1991).

Jednadžba (3) i grafički prikaz na slici 9 služe za brzo određivanje udjela Mg u magnezijskom kalcitu u području do ~15 at% Mg.

4. Zaključak

Opisani primjeri strukturnih istraživanja polikristalnih (praškastih) uzoraka dopiranih materijala zorno pokazuju da je XRD praškastih uzoraka moćna metoda za karakterizaciju suvremenih dopiranih materijala koji se najčešće ne mogu pripraviti u obliku jediničnog kristala. Uz korištenje Rietveldove metode dolazi se do podataka o kristalnoj strukturi takvih materijala, veličini kristalita, deformaciji kristalne rešetke, te o faznom sastavu u slučaju višefaznog uzorka. Prikazani su primjeri strukturnih istraživanja transparentnog vodljivog oksida: SnO_2 dopiranog antimonom, luminiscentnog materijala: ganita dopiranog kobaltom ili manganom, te keramičkog materijala mulita dopiranog kromom. Za ove ispitivane materijale ustanovljeno je oksidacijsko stanje dopanda i kristalografsko mjesto u polaznoj strukturi na koje se dopand ugrađuje, te je na taj način objašnjen mehanizam dopiranja u pojedinim slučajevima. Tijekom strukturnih istraživanja praškastih uzoraka pomoću XRD, autori su razvili i originalne metode za: (1) primjenu metode dopiranja za rentgensku kvantitativnu faznu analizu u slučaju preklopljenih difrakcijskih linija, (2) određivanje omjera udjela Sb^{3+}/Sb^{5+} u uzorcima ATO i (3) određivanje udjela Mg u magnezijskom kalcitu, koje se temelje na usklađivanju difrakcijskih linija u uskom području Braggovog kuta, a mogu biti vrlo korisne za potrebe brze kvantitativne analize (fazne ili elementne).

5. Literatura

Baur, W. H. (1956). *Acta Cryst* A**9,** 515-520.

Bezjak, A. & Jelenić, I. (1971). *Croat. Chem. Acta* **43**, 193-198.

Blanchard, F. (1991). *Grant-in-Aid*, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, USA. Powder Diffraction Data File, Card No. 43-697.

Chopra, K. L., Major, S. & Pandya, D. K. (1983). *Thin Solid Films* **102**, 1-46.

Copeland, L. E. & Bragg, R. H. (1958). *Anal. Chem*. **30**, 196-201.

Ďurovič, S. (1962). *Kristallografiya* **7**, 339-349.

Geurts, J., Rau, S., Richter, W. & Schmitte, F. J. (1984). *Thin Solid Films* **121**, 217-225.

Gržeta, B. & Toraya, H. (1994). *Croat. Chem. Acta* **67**, 273-288.

Gržeta, B., Popović, S. & Toraya, H. (1996). *Mater. Sci. Forum* **228-231**, 49-54.

Gržeta, B., Toraya, H., Brničević, N., Bašic, I. & Planinić, P. (1996). *J. Appl. Cryst*. **29**, 37-41.

Gržeta, B., Tkalčec, E., Goebbert, C., Takeda, M., Takahashi, M., Nomura, K. & Jakšić, M. (2002). *J. Chem. Phys. Solids* **63**, 765-772.

Gržeta, B., Medaković, D. & Popović, S. (2004). *Mater. Sci. Forum* **443-444**, 55-58.

Gržeta, B., Popović, J., Tkalčec, E. & Ivanković, H. (2007). *Am. Mineral*. **92**, 412-415.

Gržeta, B., Tkalčec, E., Goebbert, C., Takeda, M. & Takahashi, M. (2007). *Z. Kristallogr. Suppl*. **26**, 67-72.

Hill, R. J. & Howard, C. J. (1987). *J. Appl. Cryst*. **20**, 467-474.

Müller, G. (2002). *Electroluminescence II, Semiconductors and Semimetals*, p. 60-68, Academic Press, New York.

O'Neill, H. St. C. & Dollase, W. A. (1994). *Phys. Chem. Min*. **20**, 541-555.

Orel, B., Lavrenčič-Štangar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P. & Kosec, M. (1994). *J. Non-Cryst. Solids* **167**, 272-288.

PANalytical (2004). *X'Pert HighScore Plus Program, version 2.1*., Almelo, Netherlands.

Popović, J., Tkalčec, E., Gržeta, B., Kurajica, S.& Rakvin, B. (2009). *Am. Mineral*. **94**, 771-776.

Popović, J., Gržeta, B., Rakvin, B., Tkalčec, E., Vrankić, M. & Kurajica, S. (2011). *J. Alloys Comp.* **509**, 8487-8492.

Popović, S. & Gržeta, B. (1979). *J. Appl. Cryst*. **12**, 205-208.

Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst*. **2**, 65-71.

Sadanaga, R., Tokonami, M. & Takéuchi, Y. (1962). *Acta Cryst*. **15**, 65-68.

Schneider, H., Okada, K. & Pask, J. (1994). *Mullite and Mullite Ceramics*, p. 186, Wiley, Chichester.

Sickafus, K. E. & Wills, J. M. (1999). *J. Am. Ceram. Soc*. **82**, 3279-3292.

Tkalčec, E., Nass, R., Krajewski, T., Rein, R. & Schmidt, H. (1998). *J. Europ. Ceram. Soc.* **18**, 1089-1094.

Tkalčec, E., Gržeta, B., Popović, J., Ivanković, H. & Rakvin, B. (2006). *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 828-835.

Toraya, H. (1986). *J. Appl. Cryst*. **19**, 440-447.

Toraya, H. & Marumo, F. (1980). *Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol*. **5**, 55-60.

Verwey, E. J. W. & Heilmann, E. L. (1947). *J. Chem. Phys*. **15**, 174-180.

Werner, P. -E., Salomé, S., Malmros, G. & Thomas, J. O. (1979). *J. Appl. Cryst*. **12**, 107-109.

STRUKTURA I MIKROSTRUKTURA INDIJEVOG OKSIDA DOPIRANOG KOSITROM

Jasminka Popović[a], Biserka Gržeta[a], Emilija Tkalčec[b], Anđelka Tonejc[c] i Mirjana Bijelić[c]

[a]Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
[b]Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb;
[c]Fizički zavod, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

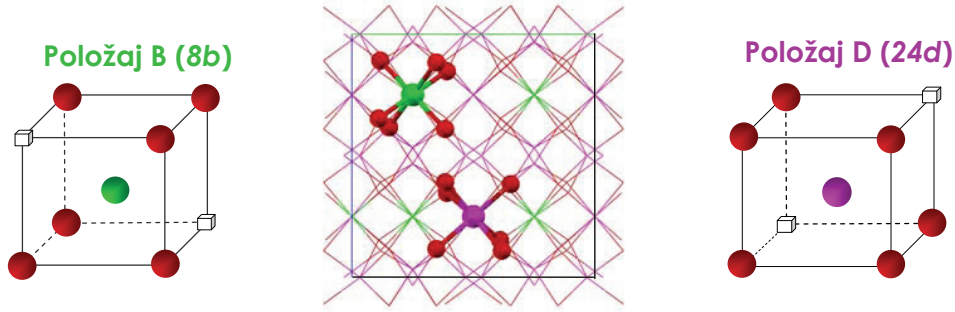
Izvršena su strukturna istraživanja nanokristalnih uzoraka indijevog oksida dopiranih s 0-12,3 at% Sn kako bi se ispitao mehanizam ugradnje dopanada u ovisnosti o njihovom oksidacijskom stupnju i udjelu. Uzorci su priređeni sol-gel metodom. Ispitani su prvenstveno pomoću rentgenske difrakcije, te dodatno pomoću ^{119}Sn-Mössbauer spektroskopije i transmisijske elektronske mikroskopije. Kristalne strukture uzoraka su riješene/utočnjene pomoću Rietveldove metode. Mehanizam ugradnje kositra u indijev oksid jako ovisi o udjelu dopanda u uzorku. Do udjela od 7,8 at% kation Sn^{4+} preferirano zaposjeda kationsko mjesto D strukture In_2O_3, a nakon tog udjela preferirano zaposjeda mjesto B. Dopiranje kositrom inducira ugradnju intersticijskog kisika u početnu strukturu In_2O_3.

Ključne riječi: rentgenska difrakcija u prahu, Rietveldova metoda, indijev oksid dopiran kositrom

Uvod

Indijev oksid, In_2O_3, dopiran kationima Sn^{4+}, poznat pod nazivom ITO (engl. *indium tin oxide*), jedan je od najčešće korištenih transparentnih vodljivih oksida, TCO (engl. *transparent conductive oxides*). ITO pokazuje izuzetnu kombinaciju optičkih i električnih svojstava. Karakteriziran je visokom električnom vodljivošću (~10^4 Ω^{-1} cm^{-1}) i velikom optičkom propustnošću (>80%) u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Koristi se npr. kao transparentna elektroda u solarnim ćelijama i

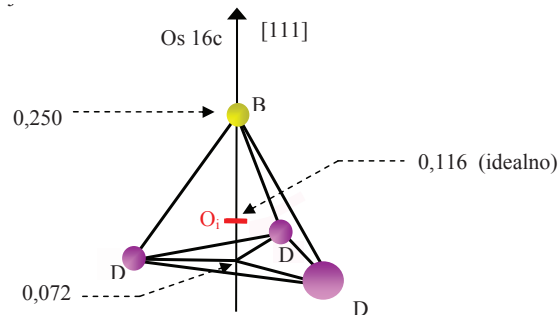
kolektorima, kao transparentni grijaći element avionskih prozora te u proizvodnji računalnih zaslona s višebojnim prikazom (Chopra i dr.,1983; Fan i dr., 1975). Indijev oksid kristalizira u kubnom sustavu u prostornoj grupi *Ia*-3 (Marezio, 1966). Jedinična ćelija sadrži 80 atoma (32 kationa In^{3+} i 48 aniona O^{2-}). Kationi su raspoređeni na dva neekvivalentna oktaedarska mjesta. Jedna četvrtina kationa locirana je na trigonski komprimiranim oktaedarskim mjestima koja se označavaju kao mjesta B (Wyckoffov položaj 8*b*), dok se preostale tri četvrtine nalaze na vrlo deforminranim oktaedarskim mjestima koja se označavaju kao mjesta D (Wyckoffov položaj 24*d*). Kationi indija, na mjestima B i D, smješteni su u središtima deformiranih kocki čijih je šest vrhova okupirano s kisikovim anionima, dok su preostala dva vrha prazna. U slučaju mjesta B, kisikove su praznine smještene duž prostorne dijagonale, dok se u slučaju mjesta D nalaze duž plošne dijagonale. 48 kiskovih aniona locirano je na Wyckoffovom položaju 48*e*, dok se strukturne kisikove praznine nalaze na Wyckoffovom položaju 16*c*. Struktura In_2O_3 prikazana je na slici 1.



Slika 1 Struktura indijevog oksida, In_2O_3: shematski prikaz kationskih položaja B i D.

Dopiranje indijevog oksida kationima Sn^{4+} narušava ravnotežu ukupnog naboja zbog različitih valencija kationa indija i kositra. Višak pozitivnog naboja kompenzira se ugrađivanjem intersticijskih aniona kisika, O_i, u strukturu. Anionski intersticijski model razvili su Subbarao i suradnici (1965) te De Witt (1977) u kojem kationi kositra i intersticijski anioni kisika predstavljaju defekte u strukturi. Franck i Köstlin (1982) su s pomoću mjerenja električne vodljivosti tankih filmova ITO u ovisnosti o parcijalnom tlaku kisika potvrdili intersticijski model, te dodatno uveli model klastera defekata u opis strukture uzoraka ITO. Umjesto da se promatraju kao pojedinačni izolirani točkasti defekti, predloženo je postojanje njihovih neutralnih klastera $\left(2Sn^{\bullet}O_i''\right)^{x}$ unutar strukture, pri čemu se superskripti $\cdot, ', ^{x}$ odnose na naboj defekata (Kröger i Vink, 1957). Položaj intersticijskog kisika prema Warschkowu i suradnicima (2006) je kisikova praznina u strukturi In_2O_3. Jedan kation B smješten je na osi 16*c*, na položaju $x=y=z=0{,}250$, dok preostala tri kationa D leže u ravnini koja presjeca os 16*c* u točki $x=y=z=0{,}072$. S obzirom na takvu geometriju, za položaj intersticijskog

kisika može se odabrati točka na osi 16*c* koja je ekvidistantna od sva četri kationa. To je točka na $x=y=z=0{,}116$ i smatra se "idealnim" položajem (slika 2). Autori predlažu hipotezu da pomak kisikovog aniona prema većim ili manjim vrijednostima $x=y=z$ u odnosu na idealni položaj, ukazuje na mjesto u kojem dolazi do zamjene kationa In^{3+} s kationom Sn^{4+}. Ugradnja kationa Sn^{4+} na položaj B trebala bi dovesti do pomaka kisikovog aniona prema većoj vrijednosti $x=y=z$, dok je pomak prema manjim vrijednostima posljednica ugradnje kationa Sn^{4+} na položaj D. Isti su autori koristeći DFT (engl. *density functional theory*) računali energije nastajanja različitih klastera defekata. Ustanovljeno je da je energija nastajanja klastera defekata u strukturi minimalna (- 1,91 eV) za klaster koji se sastoji od intersticijskog kisika i dva kationa Sn^{4+}na mjestima D.



Slika 2 Položaj intersticijskog kisikovog aniona, O_i. Preuzeto iz Warschkow i dr., 2006.

Veliki broj eksperimentalnih istraživanja proveden je u svrhu određivanja mehanizma ugradnje kationa Sn^{4+} u strukturu In_2O_3. Nadaud i suradnici (1998) su ispitivali strukturne promjene In_2O_3 uslijed dopiranja s kationima Sn^{4+} pomoću ^{119}Sn-Mössbauerove spektroskopije, EXAFS-a i neutronske difrakcije. Na temelju provedenih mjerenja zaključuju da se Sn^{4+} preferirano ugrađuje na položaj D. Binczycka i suradnici (2005) proveli su istraživanje na seriji uzorka In_2O_3 dopiranih u rasponu od 0,5 do 10 at% Sn pomoću ^{119}Sn-Mössbauerove spektroskopije i rentgenske difrakcije te također zaključuju da se u uzorcima s malim udjelom dopiranja (do 5,5 at% Sn) kationi Sn^{4+} preferirano ugrađuju na kationski položaj B. González i suradnici (2001; 2004) proveli su strukturnu studiju na nanokristalom uzorku indijevog oksida dopiranog s 8,6 at% Sn s pomoću sinkrotronske rentgenske difrakcije, TOF-neutronske difrakcije i EXAFS-a. Nije nađena dodatna faza SnO_2, a sinkrotronska mjerenja dokazala su da ne dolazi ni do izlučivanja $In_4Sn_3O_{12}$, čije bi se prisutstvo moglo uočiti isključivo na temelju sinkrotronskih podataka visoke rezolucije jer se gotovo sve linije te faze u potpunosti preklapaju s difrakcijskim linijama ITO-a. Rietveldovim utočnjavanjem neutronskih i rentgenskih podataka nađeno je da kationi Sn^{4+} preferiraju ugradnju na položaj B.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Priprava uzoraka indijevog oksida dopiranog kositrom

Serija uzoraka indijevog oksida dopiranog kositrom (ITO), s udjelima kositra od 0, 2,1, 4,0, 6,0, 7,8, 9,7, 11,1 i 12,3 at%, priređena je metodom sol-gel. U sintezi su korišteni indijev klorid, $InCl_3$, i kositrov klorid, $SnCl_4$. Dobiveni gel je grijan 2 h na 300 °C.

2.2. Metode istraživanja uzoraka indijevog oksida dopiranog kositrom

Udio kositra u priređenim uzorcima određen je PIXE spektroskopijom s pomoću nuklearnog mikroskopskog uređaja s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim Si(Li) detektorom. Priređeni uzorci indijevog oksida dopirani kositrom su okarakterizirani pomoću difrakcije rentgenskog zračenja na sobnoj temperaturi korištenjem automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu$K\alpha$ zračenjem. Difrakcijske slike uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (Koch-Light Lab. Ltd., čistoće 99.999%) kao unutarnjim standardom, snimane su u koracima od 0,02° (2θ) u području 2θ od 15 do 120° s fiksnim vremenom od 10 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinične ćelije i za analizu proširenja difrakcijskih linija (u tom slučaju silicij je služio kao standard za instrumentalno proširenje). Parametri jedinične ćelije su određeni korištenjem programa UNITCELL (Toraya, 1993) a utočnjeni pomoću programa WPPF (Toraya, 1986). Iste difrakcijske snimke upotrebljene su i za utočnjavanje strukture Rietveldovom metodom pomoću programa X'Pert HighScore Plus, verzija 2.1. U sklopu Rietveldovog utočnjavanja provedena je i detaljna analiza proširenja difrakcijskih linija uzoraka ITO. Određene su veličine kristalita i deformacije kristalne rešetke za sve priređene uzorke.

Lokalno okruženje kositra u uzorcima ITO istraživano je s pomoću ^{119}Sn Mössbauerove spektroskopije. Mössbauer spektri snimani su na sobnoj temperaturi s pomoću transmisijskog Mössbauer spektrometra, uz uporabu $Ca^{119m}SnO_3$ kao izvora. Priređeni uzorci također su istraživani metodama transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i elektronske difrakcije pomoću elektronskog mikroskopa JEOL JEM-2010 200 kV s katodom od lantanovog heksaborida. Uzorci su dispergirani u etanolu i miješani u ultrasoničnoj kupelji. Dispergirane čestice nanešene su na bakrenu mrežicu presvučenu amorfnim slojem ugljika. Mikrografske snimke su napravljene na vrlo osjetljivim pločama Kodak OM 163. Snimke su očitavane pomoću optičkog pretraživača (skenera) UMAX Power Look III.

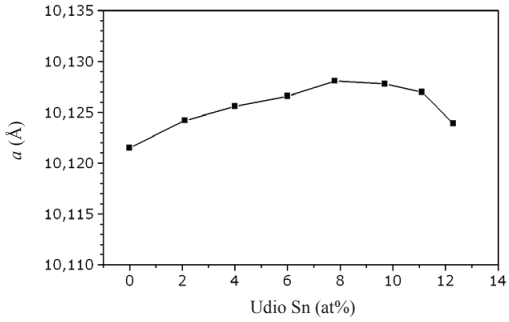
3. Rezultati i rasprava

Kemijski sastav priređene serije uzoraka indijevog oksida dopiranog kositrom određen je PIXE spektroskopijom. Oznake i sastav uzoraka prikazani su u tablici 1.

Tablica 1 Udio kositra u priređenim uzorcima S0-S7 dobiven PIXE spektroskopijom

Oznaka uzorka	at% Sn
S0	0
S1	2,14(6)
S2	4,0(1)
S3	6,0(2)
S4	7,8(2)
S5	9,7(3)
S6	11,1(3)
S7	12,3(4)

Difrakcijske snimke priređenih uzoraka su pokazale da svi istraživani uzorci imaju strukturu tipa In_2O_3. U uzorcima nisu primijećene dodatne faze. Za priređene uzorke S0-S7 provedeno je određivanje i utočnjavanje parametra jedinične ćelije. Ovisnost parametra jedinične ćelije indijevog oksida dopiranog kositrom u uzorcima ITO u ovisnosti o udjelu kositra prikazan je na slici 3.

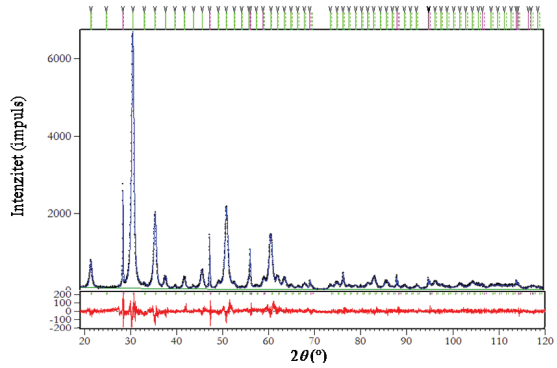


Slika 3 Promjena parametra jedinične ćelije indijevog oksida dopiranog kositrom u ovisnosti o udjelu Sn u uzorcima S0-S7.

Parametri jedinične ćelije rastu s porastom udjela dopiranja do 7,8 at% Sn, a za veće udjele Sn se smanjuju. Zamjena kationa In^{3+} s kationima Sn^{4+} trebala bi rezultirati smanjenjem parametra jedinične ćelije ukoliko se uzimaju u obzir isključivo ionski radijusi In^{3+} i Sn^{4+}. Uočeno ponašanje parametra jedinične ćelije očito nije uvjetovano isključivo razlikom ionskih radijusa, već ovisi i o mjestu na kojem dolazi do zamjene kationa In^{3+} kationima Sn^{4+} (mjesto B ili mjesto D), o ugradnji kisikovih intersticijskih aniona te odbojnim silama kationa prisutnih u strukturi.

Kristalne strukture uzoraka S0-S7 utočnjene su Rietveldovom metodom. Kao početni model za uzorak S0 korištena je struktura čistog In_2O_3 koju je odredio Ma-

rezio (1966). Budući da su udarni presjeci za rentgensko raspršenje za katione In^{3+} i Sn^{4+} gotovo jednaki, kation Sn^{4+} nije bio uveden u strukturni model uzoraka ITO, već je udio Sn^{4+} u strukturi određen posredno kao što će biti opisano. Međutim, za uzorke dopirane kositrom (S1-S7) u strukturni model su pored strukturnog kisika uključena i mjesta intersticijskog kisika, koji komepenzira postojeću razliku naboja nastalu uslijed zamjene kationa In^{3+} s kationima Sn^{4+}. Koordinata (16*c* 0,116 0,116 0,116) uzeta je kao početni položaj intersticijskog kisika. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak S3 prikazani su na slici 4.



Slika 4 Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak S3. Mjereni intenzitet označen je crnim točkama, izračunati intenzitet punom plavom linijom, a njihova razlika crvenom linijom. Okomite zelene linije označavaju položaje difrakcijskih linija ITO-a, a ljubičaste označavaju položaje linija silicija.

Utočnjeni strukturni parametri tj. atomske koordinate, parametri zaposjednuća, temperaturni fakori te vrijednost R_{wp} za sve priređene uzorke prikazani su u tablici 2.

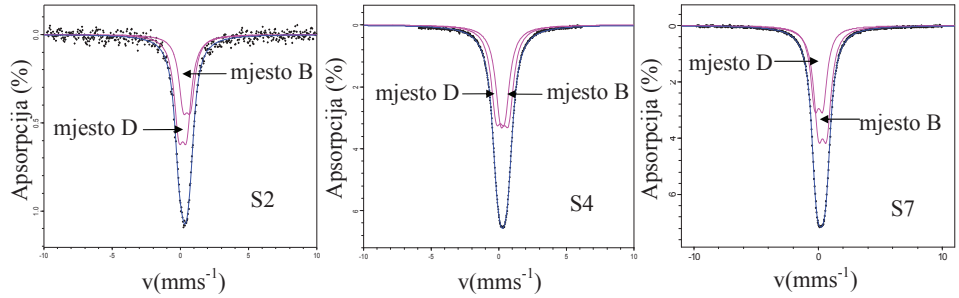
Tijekom Rietveldovog utočnjavanja, temperaturni faktor za intersticijski anion kisika, O_i, bio je fiksiran na vrijednost strukturnog faktora aniona kisika O1 jer nije bilo moguće utočniti temperaturne parametre za kristalografska mjesta malog zaposjednuća. Primijećeno je da su atomske koordinate za intersticijski kisikov atom u uzorku S1 pomaknute od "idealnog" položaja prema manjim vrijednostima *x,y,z*, što ukazuje da se kationi Sn^{4+} preferirano zamjenjuju s kationima In^{3+} na položaju D. Također je uočeno da koordinate *x,y,z* intersticijskog kisika, O_i, rastu s porastom udjela kationa Sn^{4+}, no ne postaju veće od vrijednosti $x=y=z=0{,}116$, što ukazuje na promjenu omjera zaposjednuća mjesta D i B kationima Sn^{4+} u korist mjesta B.

Tablica 2 Rezultati Rietveldovog utočnjavanja. Strukturni parametri i pripadajuće standardne devijacije za nedopirani indijev oksid (uzorak S0) i indijev oksid dopiran kationima Sn^{4+} (uzorci S1-S7). R_{wp} je faktor koji opisuje kvalitetu utočnjavanja (Young i dr., 1982)

Uzorak	R_{wp}	Atomski položaj	Zaposjednuće	x	y	z	B_{iso}(Å^2)
S0	0,0723	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,29(3)
		In2	1	0,46671(5)	0,000000	0,250000	0,46(2)
		O1	1	0,3915(4)	0,1557(4)	0,3816(4)	0,36(9)
S1	0,0783	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,24(3)
		In2	1	0,46687(5)	0,000000	0,250000	0,36(2)
		O1	1	0,3910(5)	0,1554(4)	0,3812(5)	0,27(9)
		O_i	0,02(1)	0,08(1)	0,08(1)	0,08(1)	0,27(9)
S2	0,0727	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,24(3)
		In2	1	0,466824)	0,000000	0,250000	0,38(2)
		O1	1	0,3898(5)	0,1557(3)	0,3800(4)	0,51(1)
		O_i	0,038(2)	0,08(2)	0,08(2)	0,08(2)	0,51(1)
S3	0,0777	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,24(3)
		In2	1	0,46705(5)	0,000000	0,250000	0,50(2)
		O1	1	0,3898(5)	0,1563(4)	0,3813(5)	0,54(7)
		O_i	0,056(4)	0,083(7)	0,083(7)	0,083(7)	0,54(7)
S4	0,0793	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,37(3)
		In2	1	0,46753(6)	0,000000	0,250000	0,43(2)
		O1	1	0,3896(6)	0,1559(4)	0,3812(6)	0,67(8)
		O_i	0,073(6)	0,087(3)	0,087(3)	0,087(3)	0,67(8)
S5	0,0772	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,34(4)
		In2	1	0,46761(6)	0,000000	0,250000	0,46(3)
		O1	1	0,3888(5)	0,1557(4)	0,3811(5)	0,66(6)
		O_i	0,105(3)	0,089(4)	0,088(4)	0,088(4)	0,66(6)
S6	0,0798	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,31(4)
		In2	1	0,46782(7)	0,000000	0,250000	0,43(3)
		O1	1	0,3892(6)	0,1556(5)	0,3833(7)	0,59(8)
		O_i	0,111(4)	0,091(5)	0,091(5)	0,091(5)	0,59(8)
S7	0,0756	In1	1	0,250000	0,250000	0,250000	0,34(5)
		In2	1	0,46841(7)	0,000000	0,250000	0,49(3)
		O1	1	0,3884(6)	0,1554(5)	0,3817(7)	0,61(7)
		O_i	0,130(6)	0,093(4)	0,093(4)	0,093(4)	0,61(7)

Na temelju Rietveldovog utočnjavanja dobivene su kemijske formule za uzorke S1-S7 koje se mogu izraziti općom formulom: $(In_{1-x}Sn_x)_2O_3(O_i)_x$, gdje je x zaposjednuće mjesta intersticijskog kisika. Prema navedenoj formuli i ustanovljenoj količini intersticijskog kisika određena je količina ugrađenog kositra u svakom ITO uzorku. Udio kationa Sn^{4+} koji je određen na temelju Rietveldovog utočnjavanja strukture i udio određen pomoću PIXE analize uzoraka slažu se unutar standardne devijacije.

Svi uzorci istraženi su s pomoću ^{119}Sn-Mössbauer spektroskopije. Spektri za odabrane ITO uzorke prikazani su na slici 5.



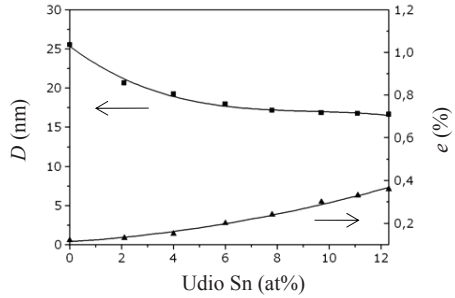
Slika 5 ^{119}Sn-Mössbauer spektri za ITO uzorke S2, S4 i S7.

Zbog postojanja dva neekvivalentna kristalografska kationska položaja (B i D) u strukturi In_2O_3, Mössbauer spektri su razlučeni kao dva dubleta. Asignacija dubleta izvršena je na temelju rada Binczycke i suradnika (2005). Vrijednosti izomernog pomaka (*d*) od 0,06 do 0,47 mm s^{-1} pokazuju da je kositar u svim uzorcima ITO prisutan u oksidacijskom stanju Sn(IV). Vrijednosti kvadrupolnog cijepanja (e^2qQ) za oba dubleta rastu s porastom udjela kationa Sn^{4+} u uzorcima, što ukazuje na značajne promjene u okruženju iona kositra. Najvažnija razlika u Mössbauerovim spektrima je u omjeru relativnih površina dubleta B i D. Za uzorke do 7,8 at% Sn relativna površina dubleta D, A_D, veća je od relativne površine dubleta B, A_B, što je pokazatelj preferirane supstitucije kationa Sn^{4+} na mjestu D (A_D+A_B=100%). Za uzorak sa 7,8 at% Sn relativne površine dubleta B i D su jednake, dok je za uzorke s udjelom Sn većim od 7,8 at% opažen suprotni trend što ukazuje na preferiranu ugradnju kationa Sn^{4+} na položaj B iznad 7,8 at% Sn. Rezultati dobiveni na temelju Rietveldovog utočnjavanja i Mössbauer spektroskopije odlično se slažu s rezultatima računanja energije nastajanja klastera defekata u strukturi ITO, koje su proveli Warchkow i suradnici (2006). Naime, navedeni autori su izračunali da je energija nastajanja klastera defekata u strukturi minimalna (-1.91 eV) za klaster koji se sastoji od intersticijskog kisika i dva kationa Sn^{4+} na mjestima D, što ukazuje da se kationi Sn^{4+} preferirano zamjenjuju s kationima In^{3+} na mjestu D u uzorcima s malim udjelom kationa Sn^{4+}.

Na temelju rezultata ovog istraživanja može se predložiti i objašnjenje ponašanja parametra jedinične ćelije u ovisnosti o udjelu dopiranja u uzorcima. Ponašanje parametara jedinične ćelije ITO uzoraka uvjetovano je: (*i*) povećanjem odbojnih sila između kationa zbog većeg efektivnog naboja Sn^{4+} u odnosu na In^{3+}, (*ii*) ugradnjom intersticijskog kisika u strukturu, (*iii*) mogućim nastajanjem neutralnih klastera defekata koji djelomično zasjenjuju susjedni naboj. Za uzorke s malim udjelom Sn (do 7,8 at%), efekti (*i*) i (*ii*) su dominantni, dok za uzorke s većim udjelom Sn (iznad 7,8 at%) efekt (*iii*) postaje dominantan što rezultira smanjenjem parametra jedinične ćelije.

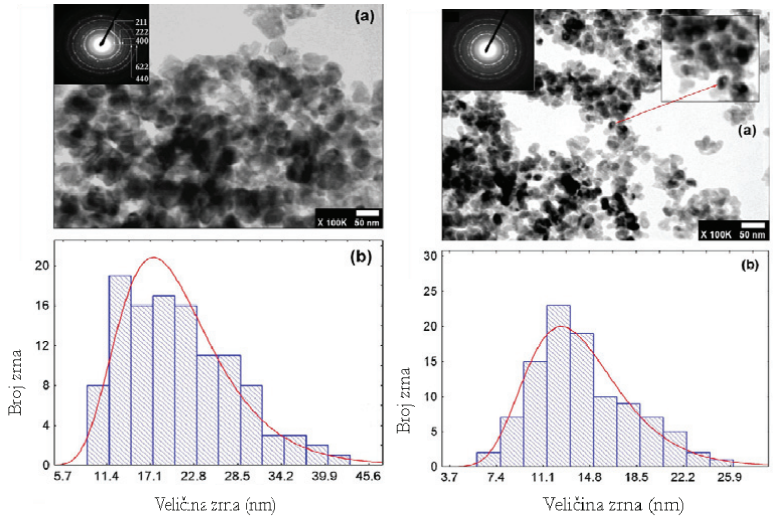
Na difrakcijskim snimkama uzoraka S0-S7 uočeno je proširenje difrakcijskih linija, što ukazuje na to da se uzorci sastoje od nanokristalnih čestica. Proširenje linija postaje izraženije s porastom udjela Sn u ITO uzorcima. Promjena veličine kristalita i

deformacije kristalne rešetke indijevog oksida dopiranog kationima Sn^{4+} u ovisnosti o udjelu dopiranja prikazana je na slici 6.



Slika 6 Promjena veličine kristalita *D* i deformacije *e* kristalne rešetke indijevog oksida u ovisnosti o udjelu kationa Sn^{4+} u uzorcima S0-S7.

Veličina kristalita smanjuje se s povećanjem udjela kositra od 25,50(1) nm za S0 do 16,81(5) nm za S7, dok se deformacija kristalne rešetke povećava od 0,112(6) % za S0 do 0,369(9) % za S7. Veličine zrna u uzorcima određene su iz snimaka svijetlog polja dobivenih pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa. Na slici 7 prikazana je snimka svijetlog polja, elektronska difrakcija s odabrane površine te raspodjela veličina zrna za nedopirani indijev oksid (uzorak S0) i indijev oksid dopiran s 4 at% Sn (uzorak S2) .



Slika 7 a) Slika svijetlog polja uzorka S0 (lijevo) i za uzorak S2 (desno); elektronska difrakcijska slika odabrane površine dana je u umetku. b) Raspodjela veličina zrna po intervalima za uzorak S0 (lijevo) i za uzorak S2 (desno).

Vrijednosti veličina zrna i pripadajuće standardne devijacije za uzorke S0, S1, S2, S3, S4 i S7 dobivene iz snimaka svijetlog polja prikazane su u tablici 3.

Tablica 3 Veličina zrna indijevog oksida dopiranog kationima Sn^{4+} u uzorcima S0-S4 i S7.

Uzorak	Udio Sn (at%)	TEM povećanje	Broj čestica	Veličina zrna *D* (nm)
S0	0	100 k	115	20,8(7)
S1	2,1	100 k	80	19,2(6)
S2	4,0	100 k	110	14,1(4)
S3	6,0	200 k	41	13,9(5)
S4	7,8	300 k	41	13,1(7)
S7	12,3	100 k	134	9,7(3)

Iz slika svjetlog polja istraživanih uzoraka vidljivo je da su za čisti In_2O_3 zrna gotovo sfernog oblika. S ugradnjom kationa Sn^{4+} u uzorke, zrna postaju izduljena, a granica zrna manje uočljiva. Elektronskom difrakcijom potvrđeno je da ne dolazi do izlučivanja dodatnih faza u uzorcima, čak ni u uzorcima s većim udjelom dopiranja. Uspoređujući rezultate analize proširenja difrakcijskih linija i veličina zrna određenih s pomoću TEM dolazi se do zaključka da su zrna u stvari pojedinačni kristaliti, tj. da su uzorci potpuno nanostrukturni.

4. Zaključak

Uzorci indijevog oksida, In_2O_3, dopirani s 2,1, 4,0, 6,0, 7,8, 9,7, 11,1 i 12,3 at% Sn bili su kubni, izostrukturni s čistim In_2O_3. Parametar jedinične ćelije je rastao s udjelom dopanda do 7,8 at% Sn^{4+}, nakon čega se smanjivao. To je ukazivalo na to da ugradnja Sn^{4+} na kationska mjesta B i D strukture In_2O_3 nije uniformna. Utočnjavanje strukture s pomoću Rietveldove metode pokazalo je prisutnost intersticijskog kationa kisika u strukturi. Na osnovi položaja intersticijskog kisika za pojedine dopirane uzorke, došlo se do zaključka da Sn^{4+} preferirano zamjenjuje In^{3+} na mjestu D za udjele kositra do 7,8 at% Sn^{4+}, dok za veće udjele Sn^{4+} mjesto B postaje preferirano mjesto za ugradnju kationa Sn^{4+}. Difrakcijske linije indijevog oksida dopiranog kositrom bile su proširene; proširenje se povećavalo s udjelom ugrađenog Sn^{4+}. Veličina kristalita određena analizom proširenja difrakcijskih linija i veličina kristalnih zrna određena s pomoću elektronskog mikroskopa bile su gotovo jednake. Na osnovi toga može se zaključiti da su zrna ustvari pojedinačni kristaliti, tj. da su uzorci potpuno nanostrukturni. Također, deformacija kristalne rešetke dopiranih uzoraka In_2O_3 rasla je s udjelom dopirajućih kationa Sn^{4+}. Ovo može biti potaknuto većim brojem (klasteriranih) defekata u strukturi uzoraka s većim nivoom dopiranja.

5. Literatura

Binczycka, H., Uhrmacher, M., Ellidrisi-Moubtassim, M. L., Jumas, J. C. & Schaaf, P.(2005). *Phys. Stat. Sol.* **242**, 1100-1106.

Chopra, K. L., Major, S. & Pandya, D. K. (1983). *Thin Solid Films* **102**, 1-46.

De Witt, J. H. W. (1977). *J. Solid State Chem*. **20**, 143-147.

Fan, J. C. C. & Bachner, F. C. (1975). *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1719-1722.

Franck, G. & Köstlin, H. (1982). *Appl. Phys. A* **27**,197-202.

Gonzales, G. B., Cohen, J. B., Hwang, J. H., Mason, T. O., Hodges, J. P. & Jorgensen, J. D. (2001). *J. Appl. Phys.* **89**, 2550-2550.

Gonzales, G. B., Mason, T. O., Quintana, J. P., Warschkow, O., Ellis, D. E., Hwang, J. H., Hodges, J. P. & Jorgensen, J. D. (2004). *J. Appl. Phys.* **96**, 3912-3920.

Kröger, F. A., Vink, H. J. (1957). *Solid State Physics -Advances in Research and Applications,* Academic Press, New York.

Marezio, M (1966). *Acta Cryst*. **20**, 723-727.

Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J. & Roisnel, T. (1998). *J. Sol. St. Chem*.**135**, 140-148.

Subbarao, E. C., Sutter, P. H. & Hrizo, J. (1965). *J. Am. Ceram. Soc.* **48**,443-448.

Toraya, H. (1993). *J. Appl. Cryst*. **26**, 583-590.

Toraya, H. (1986). *J. Appl. Cryst.* **19**, 440-447.

Warschkow, O., Miljacic, Lj., Ellis, D. E., Gonzales, G. B. & Mason, T. O. (2006). *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 616-619.

Young, R. A., Prince, E. & Sparks, R.A. (1982). *J. Appl. Cryst*. **5,** 357-359.

RAZVOJ INDUSTRIJSKE KRISTALOGRAFIJE U ŽELJEZARI SISAK

Vjera Novosel-Radović

Ulica Matije Gupca 11, Sisak

Dan je kratki prikaz razvoja industrijske kristalografije u Željezari Sisak uz navod literature i rezultata dobivenih pri razradi potrebnih metoda analize uzoraka različitog porijekla. Opisani su rezultati mikrostrukturnih promjena pri hladnom valjanju cijevi/ toplotnoj obradi visoko čvrstog čelika mikrolegiranog s Cr – Nb – Mo. Uzorci su istraživani, izravno i/ ili nakon pripreme, rentgenskom difrakcijom metodom filma ili s pomoću difraktometra s detektorom. Dobiveni rezultati su upotrebljeni za određivanje optimalnih uvjeta prerade cijevi.

Uvod

Tijekom 1962. godine unutar Željezare Sisak osnovan je Laboratorij za ispitivanje svojstava i strukture materijala. Novoosnovani laboratorij je opremljen donacijom UNESCO-a (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization). Bio je to uređaj za difraktometriju (sa četiri priključka: vertikalni difraktometar, univerzalne ravne kamere, Debye-Scherrerove kamere, rentgenski spektrometar), tipa *Norelco*. Potrebitost svakodnevne prakse i rad u okviru projekata rađenih za Europsku ekonomsku zajednicu, Berk Akademiju Freiberg, Opće udruženje crne metalurgije Jugoslavije, Samoupravne interensne zajednice, Metalurški fakultet u Sisku, Metalurški fakultet Zenica/ Ljubljana, te brojni diplomski i magistarski radovi, kao i izradbe u okviru doktorskih disertacija te niza ekspertiza u zemlji i izvan zemlje tražila su kupnju novih instrumenata. Kupljen je uređaj za difrakciju s dva vertikalna difraktometra za rad pri sobnoj i povišenoj temperaturi, tipa *Philips*; poluautomatski rentgenski spektrometar, tipa *Philips*, i pretražni elektronski mikroskop i mikroanalizator, tipa *Jeol*.

S obzirom na opremljenost, djelatnost laboratorija razvijala se u tri smjera: *rentgenska difrakcija* (Novosel i dr., 1972, 1978, 1991); *spektrometrija emisije rentgenskih*

zraka (Novosel i dr., 1979, 1985, 1987, 1990) i *pretražna elektronska mikroskopija* (Tudja, 1976). Unutar svakog smjera razvijana je upotrebljivost osnovnih metoda potrebitih u karakterizaciji: *rude* (Novosel i dr., 1988; Ćosić i dr., 1982), *sintera* (Novosel i dr., 1980), *troske* (Novosel i dr., 1986; Rastovčan i dr., 2001), *vatrostalnog materijala* (Đozić i dr., 1989), *kovarine* (Novosel i dr., 1978), *korozije* (Borić i dr., 1979; Derniković i dr., 1986; Malina i dr., 2000; 2003), *katalizatora* (Novosel 1993), *grafita* (Ugarković i dr., 1991), *livnog praha* (Krajcar i dr., 1987, 1988), *zagada* (Mikšić i dr., 1989; Sofilić i dr., 2004, 2005.), *normalizacija* (Novosel i dr., 1985), *toplinski obrađenih visoko čvrstih čelika* (Malina i dr., 1996), *zaštitnog magnetitnog filma cijevi cijevnog sustava toplana/ termoelektrana* (Novosel i dr., 1990), *pucanja cijevi unutar cijevnih sustava* (Novosel i dr., 1986, 2006), *lijeva* (Unkić i dr., 1985; Grozdanić i dr., 1992), *zaostalih naprezanja* (Novosel i dr., 1995, 1997) i *starenje veziva uporabljenih u spektrometriji emisije rentgenskih zraka* (Novosel i dr., 2009).

U početnoj fazi rada laboratorija svojom stručnošću i savjetima mnogo su pridonijeli dr. sc. Stanko Popović i dr.sc. Boris Matković, kojima ovim putem izražavam zahvalnost. Unutar laboratorija radilo je 30 djelatnika (3 doktora znanosti, 5 magistra znanosti, 3 inženjera a ostali stručno osoblje).

1990. godine u Sisku je održan 25. godišnji sastanak kristalografa. Na sastanku aktivno su sudjelovali dr.sc. Jaroslav Fiala (Češka) i dr.sc. P. Klimanek (Njemačka). Tom prigodom gosti su detaljno pregledali laboratorij te se upoznali s radom. Ugodno su bili iznenađeni raznovrsnošću tema koje se obrađuju unutar laboratorija i/ ili u suradnji s drugima. Dr.sc. J. Fiala je iskazao svoje utiske objavljenom *noticom* u časopisu *Powder Diffraction* 1992.

Od 1994. godine laboratorij započinje suradnju s *International Centre for Diffraction Data*, koja traje i danas.

Početkom Domovinskog rata (zbog raznih razloga) broj djelatnika je smanjem na tri. Taj broj ostaje do 2002. godine kada se djelatnost laboratorija gasi usporedo s pogonima Željezare Sisak.

U tom periodu obrađene su i teme (iz mnoštva) koje će biti prikazane u nastavku.

Eksperiment

Na uzorcima hladno vučenih cijevi i toplinski tretiranim uzorcima visoko čvrstog čelika, te čelika 316 L i katalizatora prikazana je primjena metode rentgenske difrakcije u praksi, pri postizanju njihove optimalne kakvoće, odnosno iznalaženju uzroka pucanja cijevi iz čelika 316 L i deaktivacije katalizatora (UOP - R - 62). Istraživani uzorci su izravno i/ ili tretiranjem njihove površine (brušenjem, poliranjem, nagrizanjem ili usitnjavanjem) istraženi uporabom filmske metode (tzv. povratne refleksije) ili pomoću difraktometra s detektorom uz uporabu Co$K\alpha$ zračenja. Difrakcijske slike potom su analizirane vizualno, te primjenom postupka Warrena i

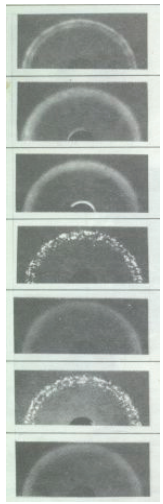
Averbacha (1952), Williamsona i Smallmana (1956) i Kima (1979). Neki uzorci su istraženi i uporabom pretražne elektronske mikroskopije.

Rezultati

U preradi metala valjanjem i/ ili izvlačenjem zabilježene promjene debyevskog prstena 310 Fe nisu samo posljedica promjene veličine zrna i usmjerenosti već i prisutnosti mikrostrukturnih promjena (deformacije kristalne rešetke, gustoće dislokacija, pogrešaka u slijedu mrežnih ravnina), koje izravno utječu na svojstva i kakvoću metala. Za smanjenje njihova utjecaja preporučuje se uporaba zagrijavanja metala u procesu njegove obrade. Tako se pri hladnom vučenju cijevi vrši zagrijavanje tijekom druge i treće provlake na temperaturi 900°C tijekom 5 minuta. Nastale promjene na difrakcijskim slikama bilježe se kao nastanak usmjerene orijentacije zrna, slika 1(1 - 1), pojava difrakcijskog prstena nakon prve, druge i treće provlake, slika 1 (1 - 2, 1 - 3, 1 - 5), uz pojavu $K\alpha_1\alpha_2$ dubleta, diskontinuiranosti prstena uslijed pojave niza točaka gotovo jednake veličine i intenziteta, slika 1 (1 - 4, 1 - 6). Nakon četvrte provlake, slika 1 (1 - 7), te su pojave manje izražene. Prema Warrenu (1959) zapažene pojave posljedica su porasta deformacija i nastanka niza novih dislokacija.

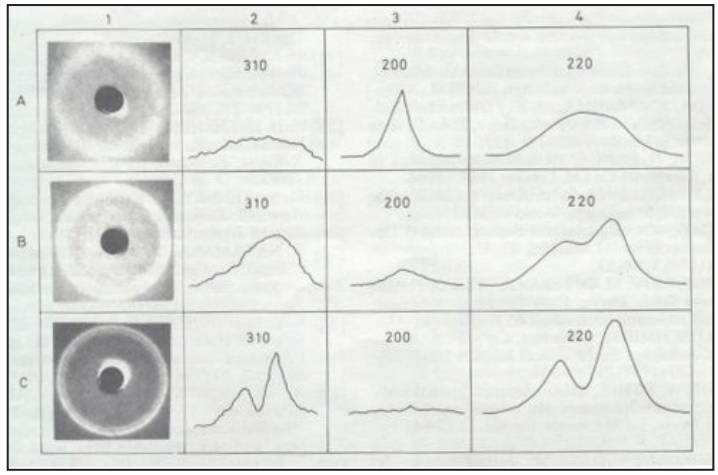
Na to upućuju dobiveni rezultati računatih veličina zrna, D, i gustoća dislokacija, ρ. Porastom broja provlaka smanjuje se veličina zrna od 6,80 do $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ cm, a istodobno povećava gustoća dislokacija od 1,67 do $6{,}49 \times 10^{12}$ cm^{-2}. Žarenjem se povećava veličina zrna, a smanjuje gustoća dislokacija na $7{,}57\ 10^{9}$ cm^{-2}. Na taj način prisutne dislokacije su uređene, ali ne i uklonjene.

Nasuprot tome u postizanju optimalnih mehaničkih i toplo tehničkih svojstava uzorci visoko čvrstog čelika mikrolegiranog Cr – Nb – Mo toplinski su tretirani. Uzorci grupe *A*, slika 2, samo su valjani.



Slika 1 Promjena debyevskog prstena 310 Fe zbog mijenjanja srednje veličine zrna, D, gustoće dislokacija, ρ, u procesu hladnog valjanja cijevi.

Uzorci grupe *B* su uzorci grupe *A*, ali kaljeni (900°C/ 30 minuta, ulje) i popuštani (670°C/ 60 minuta, zrak), a grupe *C* su valjani uzorci grupe *A*, normalizirani (900°C/ 60 minuta, zrak), kaljeni (830°C/ 60 minuta, ulje) te popuštani (700°C/ 60 minuta, solna kupelj). Zabilježeni debyevski prstenovi 310 Fe ukazuju na difuznost za valjani uzorak, slika 2A. U uzorku *B* difuznost je manje izražena, dok se u uzorku *C* zapaža razlučivanje dubleta, slika 2C. Na ova zapažanja u cijelosti upućuju i njihovi fotometrijski zapisi, slika 2 - 2. Zabilježeni profili difrakcijske linije 200 austenita ukazuju na njegovu prisutnost od 9,1 % u valjanom uzorku *A*, slika 2 - 3. U tretiranom uzorku *B* njegov maseni udio se toplinskim tretiranjem smanjuje na 2,3 %, dok se u uzorku *C* nalazi na granici mjerljivosti. Izračunati postotak vezanog ugljika u martenzitu također se smanjuje s toplinski tretiranjem od 0,31 % u uzorku *A* na 0,03 % u uzorku *C*, a izmjerena i izračunata tetragonalnost od 1,04 u uzorku *A* na 1,01 u uzorku *C*.

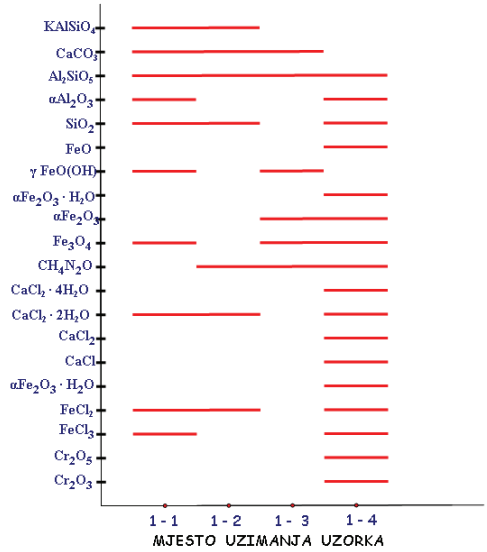


Slika 2 1 – Debyevski prsten 310 Fe; 2 – mikrofotometrijski zapis prstena 310 Fe; 3 – profil difrakcijske linije 200 Fe; 4 – profil difrakcijske linije 220 Fe s uvjetima toplinske obrade HSLA čelika: *A* – valjan, *B* – valjan (900°C/ 30 minuta, ulje) – popuštan (670°C/ 60 minuta, zrak), *C* – valjan normaliziran (900°C/ 60 minuta, zrak) – kaljen (830°C/ 60 minuta, ulje) – popuštan (700°C/ 60 minuta, solna kupelj).

Zbog toga se mijenja i profil difrakcijske linije 220, slika 2 - 4. Dolazi do izoštrenja i razdvajanja spektralnog dubleta. Parametar jedinične ćelije martenzita također se mijenja (2,8709 do 2,8669 Å i poprima vrijednost približno jednaku onoj za ferit (2,8664 Å).

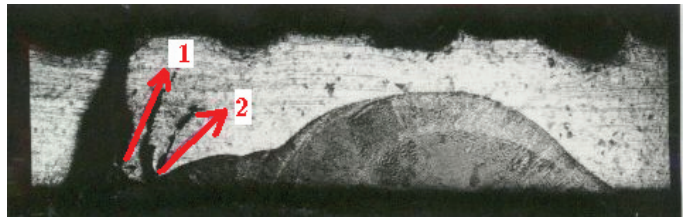
Za vrijeme eksploatacije cijevnog sustava izrađenog iz austenitnog čelika 316 L u proizvodnji uree zapažena je pojava pucanja/ curenja cijevi. Za iznalaženje uzroka uzimani su uzorci na mjestu najvećih oštećenja u obliku izlučnog taloga/ sedimenta,

te dijelova cijevi i zavara. Rezultati fazne analize, slika 3, uz ostale identificirane faze ukazuju na prisutnost klorida formule: $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ i $CaCl_2 \cdot 4H_2O$.



Slika 3 Raspodjela faza unutar istraženih uzoraka taloga.

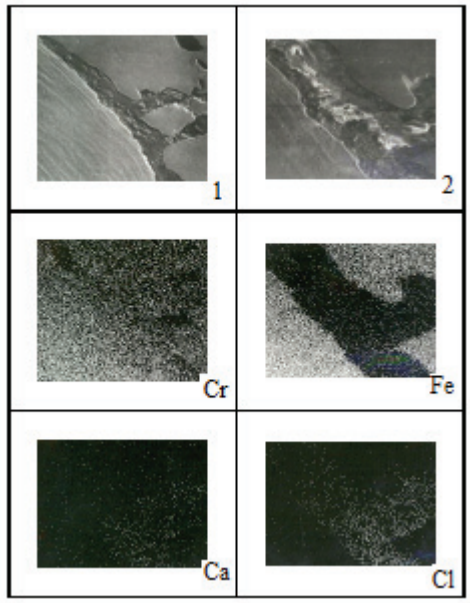
Na njihovu prisutnost upućuju i uzorci uzetih na mjestu zavara, slika 4, i snimci pretražne elektronske mikroskopije, slika 5.



Slika 4 Metalografska snimka u zoni zavara.

Prisutnost agresivne komponente klorida u austenitnom čeliku 316 L (Matuli i dr., 2001) izravno utječe na oštećenje materijala kao posljedica međukristalne i transkristalne korozije.

Istraživan je uzrok deaktivacije katalizatora UOP – R – 62. Za istraživanje upotrebljen je realni i modelni uzorak toplinski tretiran. Izmjerene vrijednosti širine na polovici visine, FWHM, refleksa 440 Al_2O_3, tablica 1, ukazuju na promjenu vrijednosti s temperaturom zagrijavanja.



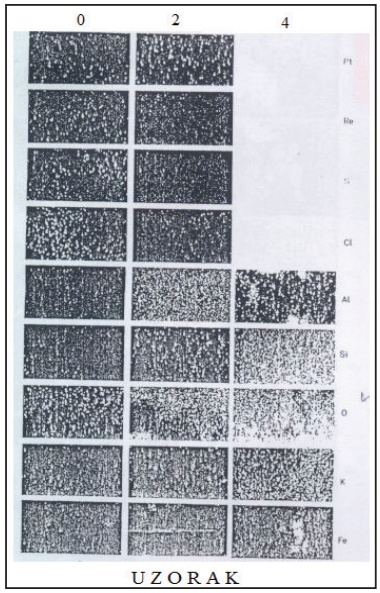
Slika 5 Elektronski snimak pukotine u zoni zavara (SEI 1 - 200, 2 - 500 X) i karakterističnog rentgenskog zračenja: Cr*K*α, Fe*K*α, Ca*K*α i Cl*K*α.

Tablica 1 Vrijednosti FWHM

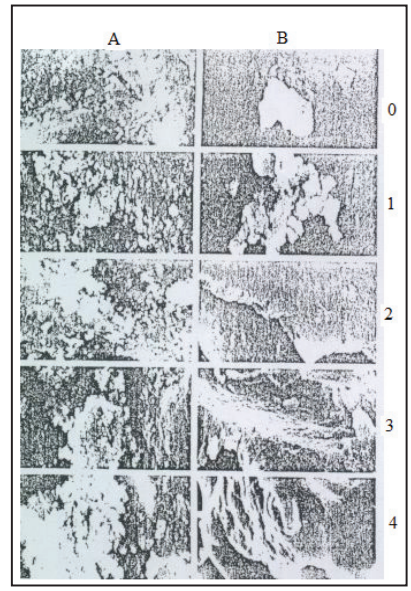
REALNI UZORAK	FWHM/°2θ	MODELNI UZORAK	
		°C	FWHM/°2θ
1	2,510	20	2,510
2	1,940	600	2,495
3	1,500	900	1,700
4	0,710	1100	0,890

Elektronski snimci raspodjele Pt i Re po površini katalizatora ukazuju na nehomogenu raspodjelu porastom temperature zagrijavanja, slika 6, i promjenu mikrostrukture po površini i vertikalnom presjeku zrnca katalizatora, slika 7.

Prema Brownu i Spackmannu (1992), zabilježene promjene u morfologiji nosača katalizatora izravno utječu na raspodjelu Pt i Re, te njihovu katalitičku aktivnost. Porastom temperature katalitička aktivnost bitno se smanjuje.



Slika 6 Elektronski snimci raspodjele Pt i Re po površini realnog – 2 i 4, modelnog – 0, uzorka katalizatora UOP – R – 62.



Slika 7 Elektronski snimci deaktiviranog katalizatora UOP – R – 62 u snopu sekundarnih elektrona (SEI – 2000 X); A – površina, B – vertikalni presjek zrnca katalizatora; 0 – model, 1, 2, 3, 4 – realni uzorak.

Zaključak

Dan je kratak pregled razvoja industrijske kristalografije u Željezari Sisak, kao i prikaz karakterističnih rezultata dobivenih na uzorcima iz svakodnevne prakse. Na osnovu tih rezultata može se zaključiti da je velika primjenjivost metoda rentgenske difrakcije, spektrometrije emisije rentgenskih zraka i pretražne elektronske mikroskopije i mikroanalize kako u osnovnim tako i u primijenjenim i razvojnim istraživanjima. Njihovom uporabom određuje se i kontrolira tekstura valjanja i izvlačenja, faza i njihovih faznih transformacija, unutarnja naprezanja, zaostali austenit, tetragonalnost martenzita i maseni udio ugljika u martenzitu. Nadalje, izvršena je karakterizacija: rude, sintera, troske, kovarine, livnog praha, makro i mikro uključaka, grafita i petrokoksa. Definirani su optimalni uvjeti hladnog valjanja cijevi i toplinskog tretiranja mikrolegiranih visoko čvrstih čelika. Istraženi su uzroci pucanja/ curenja cijevi plinovoda, toplovoda kao i tankog i eko filma. Metode rentgenske difrakcije gotovo uvijek poprimaju istraživački karakter u uvjetima kada standardne metode ne mogu u potpunosti odgovoriti na postavljena pitanja (uzroci korozije, deaktivacije katalizatora, pucanje/ curenje cijevi zavarenih spojeva . . .).

Literatura

Borić, S., Novosel – Radović, Vj., Zorko, I. (1979). *Metalurgija* **18**, 11 – 15.

Brown, A. S., Spackmann, M. A. (1991). *Acta Cryst*. A **47**, 17 – 22.

Ćosić, M., Navala, D., Novosel – Radović, Vj. (1982). *Metalurgija* **21**, 35 – 43.

Derniković, B., Novosel – Radović, Vj. (1986). *Zaštita materijala* **27**, 177 – 185.

Đozić, Đ., Novosel – Radović, Vj., Čop, M. (1989). *Metalurgija* **28**, 39 – 47.

Fiala, J. (1992). *Powder Diffraction* **7**, 241.

Grozdanić, V., Novosel – Radović, Vj., Dimitrović, R. (1992). *AFS transaction* **17**, 256 – 271.

Kim, C, (1979). *J. Heat Treating* **2**, 43 – 50.

Krajcar, J., Ivančan, A., Kovačić, V., Novosel – Radović, Vj. (1987). *Metalurgija* **26**, 17 – 22.

Krajcar, J., Novosel – Radović, Vj., Ivančan, A., Dmitrović, R. (1988). *Metalurgija* **27**, 69 – 73.

Malina, J., Novosel – Radović, Vj., Malina, M. (1996). *Metalurgija* **38**, 161 – 166.

Malina, J. Novosel – Radović, Vj., Malina, M. (2003). Laboratory Testing of Low Allloyed OCTG steel for Resistance to Sulfide Stress Corroaion. Urednik Tuleja, S. *Corossion of under ground structure*, Košice, Slovakia, str. 47 – 52.

Malina, M., Malina, J., Novosel – Radović, Vj. (2000). *Hydrogen Embrittelement of Line Pipe Steel*. Urednik G. V. Karapenka Nan Verana, str. 3 – 38.

Matula, M., Svoboda, C., Daglert, J., Hyspecka, L., Stonwska, Z., Tuna, L., Vondarek, V. (2001). *Mater. Charact*. Elsevier Science Inc., New York.

Mikšić, V., Novosel – Radović, Vj. Sofilić, T., Nenadić, N., Stojadinović, D. (1989). Study Pollutants Composition at Work Place of Blast Furnice. Urednik L. J. Brasser & W. C. Mulder. *Man and His Eco System*, Elsevier, Amstrdam, str. 175 – 180.

Novosel – Radović, Vj., (1972). *Kemijska industrija* **8**, 334 – 337.

Novosel – Radović, Vj., Krajcar, B., Sokolean, D., Dužić, K. (1978). Phase Analysis in Everyday experience in Metallurgy. Urednik Z. Bojarski & T. Bold. *Conference on Applied Crystallography*. Vol. 2, Kozubnik, Poljska, Silesian University Katowice. str. 847 – 865.

Novosel – Radović, Vj., Rustinja, R. (1979). *Metalurgija* **18**, 11 – 17.

Novosel – Radović, Vj., Maljković, Da., Nenadić, N. (1985). *Spectrochem. Acta* **40** B, 701 – 704.

Novosel – Radović, Vj., Križanić, R., Preloščan, A. (1978). *REM. H*, 555 – 557.

Novosel – Radović, Vj., Sever, S., Sokolean, D. (1980). *RGM*. 4, 559 – 562.

Novosel – Radović, Vj., Balenović, M., Šafar, F. (1985). *Metalurgiija* **21**, 35 – 43.

Novosel – Radović, Vj., Sofilić, T., Kocijaničić, J., Pejnović, M. (1986). *Metalurgija* **24**, 307.

Novosel – Radović, Vj., Maljković, Da. (1987). *X – Ray Spectrom*. 16, 211 – 215.

Novosel – Radović, Vj., Sofilić, T., Kocijančić, J., Pejnović, M. (1988). *Metalurgija* **27**, 57 – 60.

Novosel – Radović, Vj., Maljković, Da. (1990). *Metalurgija* **27**, 57 – 60.

Novosel – Radović, Vj., Iharoš, A., Dimitrović, R., Hrvatov – Crljenica, N. (1990). Metode analize zaštitnog magnetitnog filma. Urednik Seith. *Safety and Reliability in Engineering*, Cavtat. str. 563 – 576.

Novosel – Radović, Vj.,(1993). *Powder Diffraction*. **8**, 14 – 17.

Novosel – Radović, Vj., Krajcar, B., Radović, N. (1995). Efekt površininskog sloja na mjerenje zaostalih naprezanja rentgenskom difrakcijom. Urednik K. Grubišić & Š. Andrić, Rovinj, HDTZ. str. 215 – 229.

Novosel – Radović, Vj., Radović, N., Hrvatov – Crljenica, N., Bauman, D. (1997). *ECE*.1, 83 – 85.

Novosel – Radović, Vj., Krajcar, B., Iharoš, A., Nenadić, N. (1986). *Strojarstvo* **28**, 29 – 34.

Novosel – Radović, Vj., Nenadić, N., Šafar, F. (1991). Deterctibility of Phase in Protective Magnetite Thin Film Samples. Urednik R. Delhez & Mittemeier, *Matibl Forum. Trans. Publications*, Zürich, str. 53 – 60.

Novosel – Radović, Vj., Radović, N., Marjanović, T., Iharoš, A. (2006). Study of appearance crach of steam superheater tube. Urednik D. Eennedy. MEDOG, Dublin, Ireland, str. 1 – 6.

Novosel – Radović, Vj., Radović, N., Balen, M., Šafar, F. (2009). *Acta Chim. Slov*. **56**, 301 – 304.

Rastovčan – Mioč, A., Cerjan – Stefanović, Š., Novosel – Radović, Vj., Mioč, B., Sofilić, T. (2001). *Croat. Chem. Acta* **74**, 419 – 430.

Sofilić, T., Rastovčan – Mioč, A., Novosel – Radović, Vj., Jenko, M. (2004). *J. Hazard Materials* B**199**. 59 – 70.

Sofilić, T., Novosel – Radović, Vj., Cerjan – Stefanović, Š., Rastovčan – Mioč, A. (2005). *Materiasl in Tehnology*. **39**, 149 – 154.

Tudja, M. (1976). Uvođenje i razrada metoda scanning elektronskog mikroskopa s dodatkom za elektronsku mikroanalizu te njihova primjena u crnoj metalurgiji. Izdao IMS, Sisak.

Ugarković, D., Rađenović, A., Novosel – Radović, Vj. (1991). *Carbon* **31**, 903 – 911; 913 – 921.

Unkić, F., Pavlović, P., Novosel – Radović, Vj., Dmitrović, R. (1985). *Ljevarstvo* **32**, 33 – 38.

Warren, B. E., Averbach, B. L. (1952). *J. Appl. Phys*. **23**, 496 – 501.

Warren, B. E. (1959). X – Ray Studies of Deformed Metals. U: *Progress In Metal Physics*, Vol. **8**, Pergamon Press, New York.

Willianson, G. K., Smallman, R. E. (1956). *Philosophical Magazine* **1**, 34 – 36.

UTJECAJ METALNIH KATIONA NA FAZNA I MIKROSTRUKTURNA SVOJSTVA ŽELJEZOVIH OKSIDA

Stjepko Krehula i Svetozar Musić

Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Željezovi oksidi vrlo su česti u prirodi gdje imaju i važne uloge u raznim prirodnim procesima. Zahvaljujući svojim korisnim svojstvima imaju i veliku tehnološku primjenu. Svojstva željezovih oksida ovise o kristalnoj strukturi, veličini i obliku čestica, a mogu se modificirati i ugradnjom metalnih kationa u strukturu. U ovom radu korištena je metoda dobivanja monodisperznih čestica getita, α-FeOOH, u lužnatom mediju za istraživanje utjecaja prisutnosti raznih metalnih kationa na fazni sastav produkata, na ugradnju kationa u kristalnu strukturu željezovih oksida te na oblik i veličinu nastalih čestica.

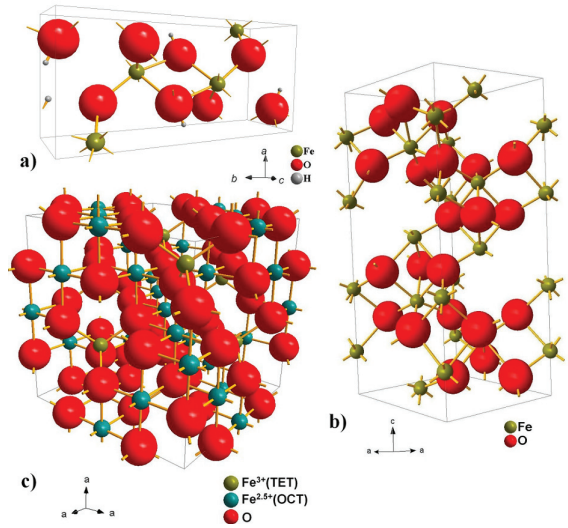
Uvod

Pod pojmom željezovi oksidi (Cornell & Schwertmann, 2003), osim željezovih oksida u užem smislu koji u svojoj strukturi sadrže isključivo atome željeza i kisika, obično se podrazumijevaju i željezovi oksihidroksidi i hidroksidi (tablica 1). Osim hidroksilnih iona, neki željezovi oksihidroksidi (akaganeit, Schwertmannit) mogu sadržavati i druge anione (kloridne, fluoridne, sulfatne) ugrađene u kristalnu strukturu. U svim navedenim željezovim oksidima atomi željeza nalaze se u oksidacijskom stanju +3, osim u $Fe(OH)_2$ i FeO (vistit) gdje se nalaze u oksidacijskom stanju +2. Poseban je slučaj miješani Fe(II)-Fe(III) oksid Fe_3O_4 (magnetit) u kojem je jedna trećina željezovih atoma u oksidacijskom stanju +2, a dvije trećine u oksidacijskom stanju +3. Zbog velikog udjela kisika i željeza u Zemljinoj kori i njihove termodinamičke stabilnosti (hematit i getit su najstabilniji), željezovi oksidi vrlo su rasprostranjeni u prirodi.

Tablica 1 Željezovi oksidi.

Oksihidroksidi i hidroksidi	Oksidi
Getit, α-FeOOH	Hematit, α-Fe_2O_3
Lepidokrokit, γ-FeOOH	Magnetit, Fe_3O_4
Akaganeit, β-FeOOH	Maghemit, γ-Fe_2O_3
Schwertmannit, $Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$	β-Fe_2O_3
δ-FeOOH	ε-Fe_2O_3
Feroksihit, δ′-FeOOH	Vistit, FeO
Visokotlačni FeOOH	
Ferihidrit, $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	
Bernalit, $Fe(OH)_3$	
$Fe(OH)_2$	

Kristalna struktura većine željezovih oksida temelji se na heksagonskoj ili kubnoj gustoj slagalini iona O^{2-} s ionima Fe^{3+} smještenim u oktaedarske ili tetraedarske šupljine između aniona. Strukture značajnih željezovih oksida prikazane su na slici 1. Getit, α-FeOOH, kristalizira u rompskom kristalnom sustavu (slika 1a), prostorna grupa *Pbnm*, s parametrima jedinične ćelije a = 4,605 Å, b = 9,952 Å, c = 3,021 Å (Sampson, 1969). Struktura getita temelji se na heksagonskoj gustoj slagalini slojeva iona O^{2-} u smjeru [100] (smjer kristalografske osi a) s ionima Fe^{3+} smještenim u jednu polovinu postojećih oktaedarskih šupljina. Hematit, α-Fe_2O_3, kristalizira u trigonskom kristalnom sustavu, prostorna grupa $R\bar{3}c$. Jedinična ćelija može se prikazati kao heksagonska (a = 5,038 Å, c = 13,772 Å) (Blake i dr., 1966) (slika 1b) ili romboedarska (a = 5,427 Å, α = 55,3°) (Cornell & Schwertmann, 2003). Struktura hematita temelji se na heksagonskoj gustoj slagalini slojeva iona O^{2-} u smjeru [001] (smjer kristalografske osi c) s ionima Fe^{3+} smještenim u dvije trećine od ukupnog broja oktaedarskih šupljina. Magnetit, Fe_3O_4, kristalizira u kubnom kristalnom sustavu, prostorna grupa $Fd3m$, s parametrom jedinične ćelije a = 8,3941 Å (Fleet, 1981). Struktura magnetita temelji se na kubnoj gustoj slagalini slojeva iona O^{2-} u smjeru [111]. Magnetit ima strukturu inverznog spinela kod koje ioni Fe^{3+} zauzimaju jednu osminu od ukupnog broja tetraedarskih šupljina, a u polovinu od ukupnog broja oktaedarskih šupljina smješteni su zajedno ioni Fe^{3+} i Fe^{2+}. Između iona Fe^{3+} i Fe^{2+} u oktaedarskim položajima dolazi do brzog prijenosa elektrona tako da se kationi željeza u oktaedarskim položajima mogu smatrati ekvivalentnima s nabojem 2.5+ (slika 1c).



Slika 1 Prikaz jediničnih ćelija a) getita (α-FeOOH), b) hematita (α-Fe_2O_3) i c) magnetita (Fe_3O_4).

Različit raspored atoma u strukturama navedenih željezovih oksida rezultira i njihovim različitim svojstvima. Tako je npr. magnetit crne boje (jako apsorbira zračenje svih valnih duljina u vidljivom dijelu spektra), hematit može biti crvene, purpurne, smeđe, sive ili crne boje (ovisno o veličini i obliku kristalita i čestica) dok boja getita obuhvaća razne nijanse žute i smeđe boje (ovisno o veličini i obliku kristalita i čestica). Oblik kristala i čestica željezovih oksida uvjetovan je njihovom kristalnom strukturom. Tako su čestice magnetita (kubna jedinična ćelija) uglavnom jednako dugačke u svim smjerovima (sferne, kockaste, oktaedarske). Čestice hematita (heksagonska ili romboedarska jedinična ćelija) mogu biti sferne, kockaste, romboedarske, ali i izdužene (vretenaste) ili spljoštene (diskovi) u smjeru kristalografske osi *c*. Čestice getita (rompska jedinična ćelija) uglavnom su izdužene u smjeru kristalografske osi *c* (štapićaste, letvičaste, igličaste). Magnetska svojstva željezovih oksida također su ovisna o strukturi. Magnetit je ferimagnetičan na sobnoj temperaturi tako da se čestice magnetita mogu privlačiti pomoću magneta. Hematit (slabo feromagnetičan) i getit (antiferomagnetičan) nemaju tako jasno izražena magnetska svojstva. Magnetska svojstva jako su ovisna i o veličini čestica (superparamagnetizam u slučaju nanometarskih čestica). Struktura utječe i na električna svojstva: getit i hematit su poluvodiči, a magnetit je, zbog malog razmaka između valenetne i vodljive vrpce (0,1 eV), gotovo vodič.

Zbog svojih specifičnih svojstava (adsorpcijskih, kemijskih, magnetskih itd.) željezovi oksidi imaju bitnu ulogu u prirodnim procesima (adsorpcija, akumulacija i

oslobađanje raznih iona u tlu i vodama, utjecaj na pH vrijednost tla, pohrana željeza u organizmima, magnetska navigacija i povećavanje tvrdoće zubi u nekim organizmima itd.) (Cornell & Schwertmann, 2003). Isto tako njihova svojstva omogućila su im široku tehnološku primjenu. Koriste se kao sirovina za proizvodnju željeza i čelika, pigmenti za proizvodnju boja, premaza i bojila (za hranu, kozmetiku, beton, gumu, plastiku itd.), materijali za magnetsko snimanje (magnetske vrpce), katalizatori (sinteza NH_3, proizvodnja H_2, sinteza ugljikovodika, razne reakcije oksidacije i dehidrogenacije itd.), senzori za plinove (ugljikovodike i CO), adsorbensi, abrazivi, ferofluidi, magnetske nanočestice za razne biomedicinske primjene, itd. (Cornell & Schwertmann, 2003; Buxbaum & Pfaff, 2005; Sharrock & Bodnar, 1985; Li i dr., 2003; Zhang i dr., 2004; Laurent i dr., 2008).

Svojstva željezovih oksida ovisna su o kristalnoj strukturi, veličini i obliku kristalita i čestica, ali i o ugradnji metalnih kationa u kristalnu rešetku i vezanju aniona i drugih molekula na površini čestica. Da bi različita svojstva nekog polikristalnog materijala bila dobro definirana, poželjno je da su čestice u materijalu što je više moguće jednake veličine i oblika (uniformne). Isto tako, kod istraživanja utjecaja nekog dodatka na promjenu mikrostrukturnih svojstava materijala poželjno je imati referentni uzorak s dobro definiranim uniformnim česticama. U našoj prijašnjoj publikaciji (Krehula i dr., 2002) opisali smo novu metodu za sintezu uniformnih štapićastih čestica getita (α-FeOOH) korištenjem jake organske lužine tetrametilamonijevog hidroksida (TMAH). Ova se metoda pokazala pogodnom za sintezu čestica getita uske raspodjele veličina i u našoj sljedećoj publikaciji koja se bavila ovim sustavom (Krehula & Musić, 2008, *J. Cryst. Growth*), ali isto tako i u radovima drugih autora koji su navedenu metodu koristili (Thies-Weesie i dr., 2007; van den Pol i dr., 2008). Istu smo metodu koristili za istraživanje utjecaja prisutnosti kationa različitih metala na mikrostrukturna svojstva nastalih uzoraka željezovih oksida što je objavljeno u nekoliko publikacija (Krehula et al. 2005-2012).

Priprava i analiza uzoraka

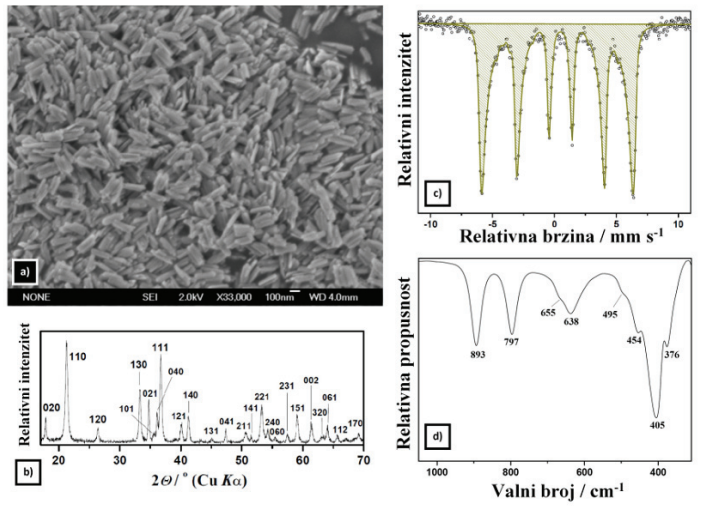
U tipičnom eksperimentu otopina Fe(III) klorida i otopina soli drugog metala pomiješane su u odgovarajućim omjerima i razrijeđene re-destiliranom vodom do volumena od 30 ml. U dobivenu otopinu dodano je 10 ml 25 %-tne (m/m) otopine TMAH, tako da je konačna koncentracija $FeCl_3$ bila 0,1 mol dm^{-3}, a TMAH-a približno 0,7 mol dm^{-3}. Dobivena suspenzija snažno je miješana oko 10 minuta, a zatim je prelivena u autoklav s teflonskim uloškom. Autoklav je grijan 2 sata (u nekim eksperimentima i duže, do 72 sata) pri temperaturi od 160 °C. Nakon hlađenja istaloženi uzorak dobro je ispran re-destiliranom vodom uz pomoć centrifuge. Dobiveni uzorci sušeni su minimalno 1 dan pri 60 °C.

Za analizu praškastih uzoraka željezovih oksida korištene su rentgenska difrakcija u prahu (XRD), Mössbauerova spektroskopija, infracrvena spektroskopija s

Fourierovom transformacijom (FT-IR), visokorezolucijska pretražna elektronska mikroskopija (FE-SEM) i spektroskopija karakterističnog rentgenskog zračenja (EDS).

Rezultati i rasprava

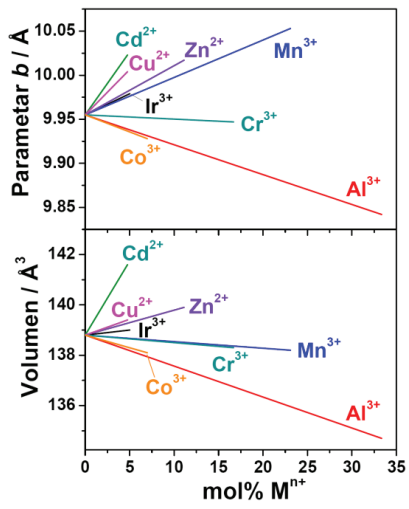
Referentni uzorak letvičastih čestica α-FeOOH (nastao bez dodatka metalnih kationa), karakteriziran različitim instrumentalnim tehnikama, prikazan je na slici 2. Dodatak različitih metalnih kationa u navedeni sustav prouzročio je sljedeće promjene u odnosu na referentni uzorak: a) ugradnja metalnih kationa u strukturu α-FeOOH (obično pri nižim koncentracijama metalnih kationa), često praćena promjenom veličine i oblika čestica α-FeOOH, b) nastajanje drugih faza (obično pri višim koncentracijama metalnih kationa): α-Fe_2O_3 (u prisutnosti Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ir^{3+}), ferihidrita (u prisutnosti Cr^{3+}), ferita (u prisutnosti Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) ili $AgFeO_2$ (u prisutnosti Ag^{+}). Rezultati fazne analize uzoraka prikazani su u tablici 2.



Slika 2 Referentni uzorak getita (α-FeOOH) karakteriziran pomoću a) FE-SEM, b) XRD, c) Mössbauerove spektroskopije i d) FT-IR spektroskopije.

Tablica 2 Fazni sastav uzoraka određen pomoću XRD te Mössbauerove i FT-IR spektroskopije (G = getit, H = hematit, FH = ferihidrit, F = ferit, D = $AgFeO_2$). Radijusi kationa dani su u drugom stupcu (koordinacijski broj VI, visoko spinsko stanje) (Shannon, 1976).

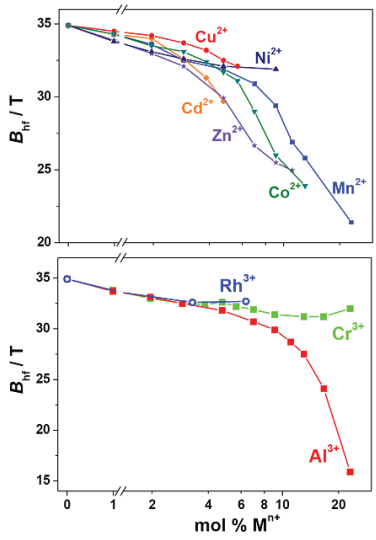
KATION	*r* / Å	MNOŽINSKI UDIO 100·[M]/([M]+[Fe])					
		1-2	3-5	6-10	11-20	21-30	31-50
Al^{3+}	0,535	G	G	G	G + H	G + H	H + G
Cr^{3+}	0,615	G	G	G	G + FH	G + FH	-
Mn^{2+}	0,83	G	G	G	G	G	G + F
Co^{2+}	0,745	G	G	G + F	G + F	-	-
Ni^{2+}	0,69	G	G	G + F	-	-	-
Cu^{2+}	0,73	G	G + H	H	H	-	-
Zn^{2+}	0,74	G	G	G	G + F + H	-	-
Ru^{3+}	0,68	G + H	-	-	-	-	-
Rh^{3+}	0,665	G	G	G + H	-	-	-
Pd^{2+}	0,86	G + H	-	-	H + G	-	-
Ag^{+}	1,15	G + D	G + D	G + D	G + D	G + D	D + G
Cd^{2+}	0,95	G	G + H	H	-	-	-
Ir^{3+}	0,68	G	G + H	G + H	-	-	-
Pt^{4+}	0,625	G	G	-	-	-	-



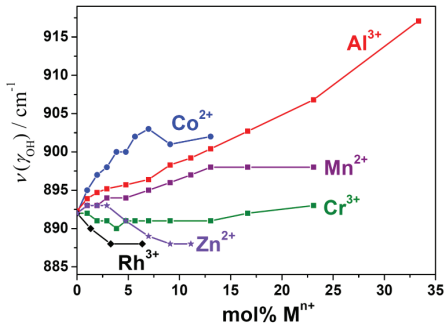
Slika 3 Ovisnost veličine jedinične ćelije α-FeOOH o udjelu pojedinog metalnog kationa u početnom reakcijskom sustavu za sintezu α-FeOOH.

Ugradnja metalnih kationa u strukturu α-FeOOH uzrokovala je promjenu veličine jedinične ćelije (slika 3), iznosa hiperfinog magnetskog polja (HMF) (slika 4) i položaja infracrvenih apsorpcijskih vrpci (slika 5).

Promjena parametara i volumena jedinične ćelije određena je na temelju promjene položaja difrakcijskih linija na XRD slikama. U prvom je redu uzrokovana razlikom u veličini kationa Fe^{3+} (0,645 Å) i ugrađenog kationa (tablica 1). Kation Al^{3+} značajno je manji od kationa Fe^{3+} pa dolazi do znatnog smanjenja parametra *b* i volumena jedinične ćelije. Zbog sličnih strukturnih i kemijskih svojstava aluminija i željeza, aluminij se dobro ugrađuje u strukturu α-FeOOH (preko 30 mol%). I u slučaju drugih kationa promjena veličine jedinične ćelije getita u skladu je s radijusom ugrađenog kationa. Iznimka su jedino



Slika 4. Ovisnost hiperfinog magnetskog polja (HMF) u dopiranom α-FeOOH o udjelu pojedinog metalnog kationa u početnom reakcijskom sustavu za dvovalentne (gore) i trovalentne katione (dolje).

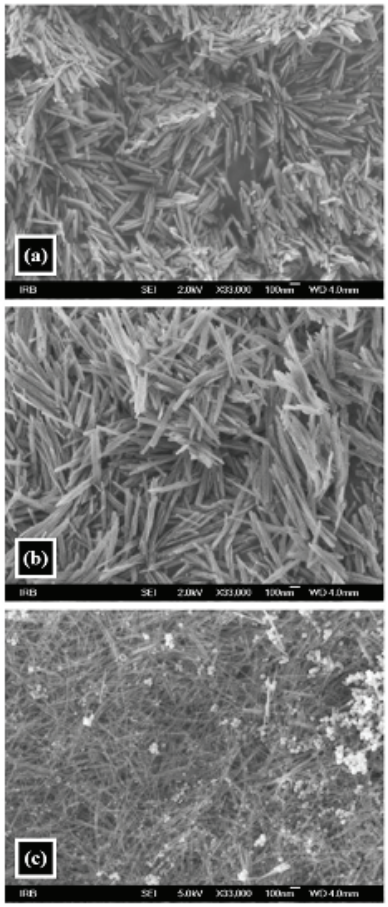


Slika 5. Ovisnost valnog broja vibracije savijanja OH skupina u dopiranom α-FeOOH o udjelu pojedinog metalnog kationa u početnom reakcijskom sustavu.

kationi koji se mogu lako oksidirati Co^{2+}, Mn^{2+}). Iako je kation Co^{2+} znatno veći od kationa Fe^{3+}, α-FeOOH s ugrađenim kationima kobalta pokazao je značajno smanjenje parametra *b* i volumena jedinične ćelije. Budući da se Co^{2+} lako oksidira u Co^{3+}, može se pretpostaviti da se kobalt ugrađuje u strukturu α-FeOOH u obliku Co^{3+} iona, što je u skladu sa smanjenjem jedinične ćelije, a također i u skladu s istraživanjima drugih autora (Iwasaki & Yamamura, 2002). Isto tako se kationi Mn^{2+} (znatno veći od kationa Fe^{3+}) prisutni u početnoj otopini oksidiraju u reakcijskoj smjesi i ugrađuju u strukturu α-FeOOH kao kationi Mn^{3+} (radijus 0,645 Å).

Ugradnja metalnih kationa u strukturu α-FeOOH uzrokovala je smanjenje vrijednosti HMF (određenih iz Mössbauerovih spektara) za sve istraživane katione (slika 4). Strani kationi supstituirani na mjesto kationa željeza prekidaju ili smanjuju antiferomagnetično sprezanje između paramagnetskih kationa Fe^{3+} preko aniona O^{2-}. Smanjenje HMF najizraženije je za dijamagnetske katione Al^{3+}, Zn^{2+} i Cd^{2+} koji ne sadrže nesparene elektrone. Strmo smanjenje HMF za α-FeOOH s ugrađenim paramagnetskim kationima Co^{2+} uzrokovano je velikim smanjenjem čestica u smjerovima okomitim na kristalografsku os *c* (slika 6c). Prestanak smanjivanja i rast HMF s povećanjem udjela kationa Cr^{3+} uzrokovan je zadržavanjem tih kationa u strukturi ferihidrita čime se smanjuje broj kationa Cr^{3+} ugrađenih u α-FeOOH. Najveći udio ugradnje u strukturu α-FeOOH pokazali su kationi naboja 3+ koji imaju jednak naboj kao i kationi željeza koje zamjenjuju u strukturi α-FeOOH. Dobra ugradnja kationa mangana i kobalta također se može uzeti kao pokazatelj za njihovu ugradnju u strukturu α-FeOOH u oksidacijskom stanju 3+.

Položaj infracrvenih (IR) apsorpcijskih vrpci u FT-IR spektrima također se mijenjao s promjenom udjela metalnih kationa u sustavu. Zamjena kationa željeza kationom nekog drugog metala u strukturi α-FeOOH utječe na promjenu jakosti vodikove veze koja spaja hidroksilnu (OH) skupinu vezanu na jedan metalni kation s kisikom vezanim na drugi metalni kation (M-O-H···O-M). S promjenom jakosti ove vodikove veze mijenja se i energija, odnosno položaj (valni broj) vibracije savijanja OH skupina (slika 5). Iz slike je vidljivo da različiti kationi različito utječu na položaj ove IR vrpce tj. na jakost vodikove veze u α-FeOOH. Osim o svojstvima ugrađenog kationa, IR vrpce, koje odgovaraju vibracijama kristalne rešetke, ovise i o obliku čestica α-FeOOH.



Slika 6. Čestice dopiranog α-FeOOH sintetizirane u prisutnosti (a) 2 mol% Cu^{2+}, (b) 11 mol% Mn^{2+}, (c) 13 mol% Co^{2+} (prisutne su i sitne čestice kobaltovog ferita).

Ugradnja raznih metalnih kationa u strukturu α-FeOOH imala je velik utjecaj na oblik i veličinu čestica što je praćeno pretražnom elektronskom mikroskopijom (FE-SEM). Izduženje čestica α-FeOOH u smjeru kristalografske osi *c* (slika 6) opaženo je u slučaju ugradnje kationa Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ir^{3+} i Ru^{3+}.

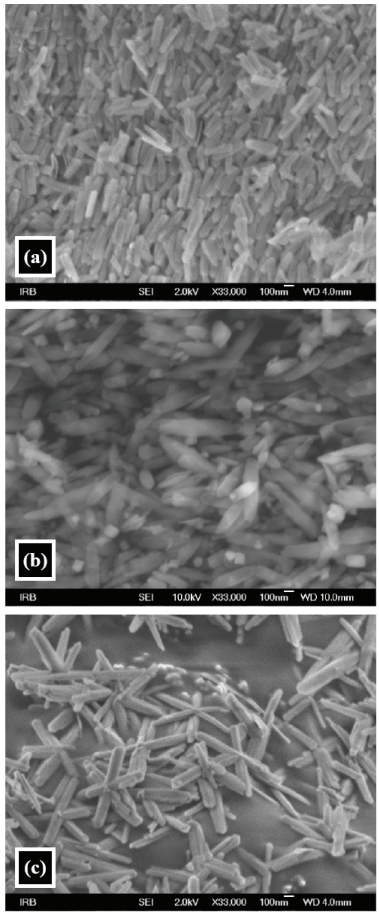
U slučaju kationa Cr^{3+} i 5 mol% kationa Ir^{3+} opaženo je povećanje i dužine i širine čestica dopiranog α-FeOOH (slike 7a i 7b). Čestice dopirane kationima Cr^{3+} istovremeno su se i vidljivo stanjile što je primijećeno isključivo u slučaju kationa kroma. U prisutnosti visokih udjela kationa Mn^{2+} opažene su znatno povećane čestice srasle u zvjezdasti oblik (slika 7c).

Čestice dopiranog hematita (α-Fe_2O_3) nastale su u prisutnosti većih udjela nekih kationa (tablica 1). U prisutnosti 7 mol% kationa Cd^{2+} ili Cu^{2+} nastale su prilično uniformne romboedarske čestice veličine oko 100 nm (slike 8a i 8b). Čestice oblika diska nastale su u prisutnosti 43 mol% Al^{3+}.

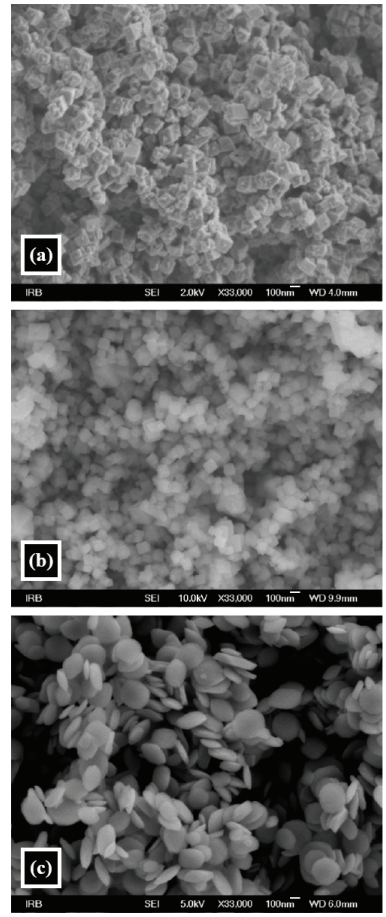
Zaključak

Prisutnost metalnih kationa tijekom sinteze getita uzrokovala je (a) promjenu faznog sastava, (b) ugradnju metalnih kationa u strukturu getita i drugih nastalih faza, i (c) promjenu veličine i oblika čestica. Ugradnja metalnih kationa

u strukturu getita uzrokovala je promjenu veličine jedinične ćelije, smanjenje hiperfinog magnetskog polja i promjene energija IR vibracija.



Slika 7 Čestice dopiranog α-FeOOH sintetizirane u prisutnosti (a) 7 mol% Cr^{3+}, (b) 5 mol% Ir^{3+} (prisutne su i sitnije romboedarske čestice α-Fe_2O_3), (c) 23 mol% Mn^{2+}



Slika 8 Čestice dopiranog α-Fe_2O_3 sintetizirane u prisutnosti (a) 7 mol% Cd^{2+}, (b) 7 mol% Cu^{2+}, (c) 43 mol% Al^{3+}.

Literatura

Blake, R.L., Hessevick, R.E., Zoltai, T. & Finger, L.W. (1966). *Amer. Miner.* **51**, 123-129.

Buxbaum, G. & Pfaff, G. (urednici) (2005). *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, Njemačka.

Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, drugo izdanje, Wiley-VCH, Weinheim, Njemačka.

Fleet, M.E. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 917-920.

Iwasaki, K. & Yamamura, T. (2002). *Mater. Trans.* **43**, 2097-2103.

Krehula, S., Popović, S. & Musić, S. (2002). *Mater. Letters* **54**, 108-113.

Krehula, S. & Musić, S. (2005). *J. Alloys Comp.* **403**, 368-375.

Krehula, S. & Musić, S. (2006). *J. Alloys Comp.* **416**, 284-290.

Krehula, S., Musić, S., Popović, S. & Skoko, Ž. (2006). *J. Alloys Comp.* **420**, 260-268.

Krehula, S. & Musić, S. (2006). *J. Alloys Comp.* **426**, 327-334.

Krehula, S. & Musić, S. (2007). *J. Alloys Comp.* **431**, 56-64.

Krehula, S. & Musić, S. (2007). *J. Mol. Struct.* **834-836**, 154-161.

Krehula, S. & Musić, S. (2007). *Croat. Chem. Acta* **80**, 517-527.

Krehula, S. & Musić, S. (2008). *J. Cryst. Growth* **310**, 513-520.

Krehula, S. & Musić, S. (2008). *Clay Miner.* **43**, 95-105.

Krehula, S. & Musić, S. (2009). *J. Alloys Comp.* **469**, 336-342.

Krehula, S. & Musić, S. (2009). *J. Mol. Struct.* **924-926**, 201-207.

Krehula, S. & Musić, S. (2010). *J. Mol. Struct.* **976**, 61-68.

Krehula, S. & Musić, S. (2010). *Mater. Chem. Phys.* **123,** 67-76.

Krehula, S. & Musić, S. (2011). *J. Mol. Struct.* **993**, 382–389.

Krehula, S. & Musić, S. (2012). *J. Alloys Comp*. **516**, 207– 216.

Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. & Muller, R.N. (2008). *Chem. Rev.* **108**, 2064–2110.

Li, P., Miser, D.E., Rabiei, S., Yadav, R.T. & Hajaligol, M.R. (2003). *Appl. Catal.* **B 43,** 151-162.

Sampson, C.F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1683-1685.

Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.

Sharrock, M.P. & Bodnar, R.E. (1985). *J. Appl. Phys.* **57**, 3919-3924.

Thies-Weesie, D.M.E., de Hoog, J.P., Mendiola, M.H.H., Petukhov, A.V. & Vroege, G.J. (2007). *Chem. Mater.* **19**, 5538-5546.

van den Pol, E., Thies-Weesie, D.M.E., Petukhov, A.V., Vroege, G.J. & Kvashnina, K. (2008). *J. Chem. Phys.* **129**, 164715.

Zhang, W., Singh, P., Paling, E. & Delides, S. (2004). *Miner. Eng.* **17**, 517–524.

FAKTORI STABILIZACIJE VISOKOTEMPERATURNIH POLIMORFA CIRKONIJEVOG DIOKSIDA

Goran Štefanić i Svetozar Musić

Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Dan je kratak pregled naših istraživanja vezanih uz cirkonijev dioksid, ZrO_2, koja se mogu podijeliti na istraživanja vezana uz utjecaj kationa manjeg ionskog radijusa na stabilnost visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2, te istraživanja utjecaja različitih sintetskih putova (termička razgradnja, sol-gel postupak, hidrotermička kristalizacija, mehanokemijska sinteza, itd.) na formiranje i stabilnost tetragonskog ZrO_2 pri sobnoj temperaturi. Dobiveni rezultati su korišteni za kritičko preispitivanje predloženih modela stabilizacije visokotemperaturnih polimorfa cirkonijevog dioksida pri sobnoj temperaturi.

1. Uvod

S obzirom na temperaturu, ZrO_2 se javlja u 3 polimorfa: monoklinskom ($P2_1/c$), tetragonskom ($P4_2/nmc$) i kubnom ($Fm\bar{3}m$). Na sobnoj temperaturi je termodinamički stabilan monoklinski polimorf (m-ZrO_2). Tetragonski polimorf (t-ZrO_2) je termodinamički stabilan unutar temperaturnog područja od 1170 °C do 2370 °C, a kubni polimorf (c-ZrO_2) od 2370 °C do temperature taljenja na ~2680 °C. Pretežno kovalentna priroda veze Zr-O favorizira koordinaciju 7 Zr iona, prisutnu u m-ZrO_2. U visokotemperaturnim polimorfima Zr ion je okružen s jednim kisikom više, pa smanjenje njegovog koordinacijskog broja ima stabilizacijski utjecaj. Najefikasniji način smanjivanja koordinacijskog broja Zr iona je stvaranje čvrstih otopina s kationima manjeg oksidacijskog broja (unose kisikove praznine) i većeg ionskog radijusa (praznine se preferirano vežu uz manji cirkonijev kation) (Ho, 1982) kao što su kationi Y^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ce^{4+} itd. Ovisno o udjelu i tipu kationa može se postići stabilizacija tetragonskog ili kubnog polimorfa.

Zbog svojih izuzetnih svojstava (čvrstoća, tvrdoća, žilavost, kemijska otpornost, visoka temperatura taljenja, velika ionska i mala elektronska vodljivost, itd.) keramike temeljene na stabiliziranom ZrO_2 imaju široku industrijsku primjenu. Materijali dobiveni od stabiliziranog ZrO_2 se primjenjuju u izradi nosećih i rezaćih dijelova alata, temperaturno otpornih prevlaka, refraktornih materijala, senzora za kisik, elektrokeramika, dentalnih keramika, pigmenata, sintetskog dragog kamenja (zamjena za dijamant) (Stevens, 1986).

U ovom radu je dan kratak pregled naših istraživanja vezanih uz ZrO_2 (Štefanić i dr., 1995-2011; Popović i dr., 1996, 1997; Musić i dr., 2000) koja se mogu podijeliti na istraživanja utjecaja kationa manjeg ionskog radijusa na stabilnost visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2, te istraživanja vezana uz formiranje i stabilnost *t*-ZrO_2 pri sobnoj temperaturi.

2. Priprava i analiza uzoraka

Uzorci vezani uz istraživanje sustava ZrO_2-MO_x (M se odnosi na metalni kation manjeg ionskog radijusa s oksidacijskim brojem 2, 3 ili 4) su pripravljani sutaloženjem iz otopina soli ili alkoksida s različitim množinskim udjelima kationa. Gelovi dobiveni sutaloženjem su ispirani, sušeni preko noći pri ~100 °C i podvrgnuti termičkom tretmanu na odabranim temperaturama do maksimalnih 1300 °C.

Uzorci vezani uz istraživanje načina formiranja i faktora stabilnosti tetragonskog ZrO_2 pri sobnoj temperaturi su dobiveni primjenom različitih sintetskih putova: termička razgradnja (na zraku i u vakuumu), sol-gel postupak (uz variranje temperature, pH vrijednosti, vremena, tipa aniona), hidrotermička kristalizacija (uz variranje pH vrijednosti, temperature, vremena, ionske jakosti), mehanokemijska sinteza (uz variranje vremena, energije, tipa kuglica), itd.

Dobiveni uzorci su analizirani rentgenskom difrakcijom u prahu, infracrvenom spektrometrijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (FE-SEM), spektrometrijom karakterističnog rentgenskog zračenja (EDS), ^{57}Fe Mössbauerovom spektrometrijom, Ramanovom spektrometrijom, razlikovnom termičkom analizom (DTA), termogravimetrijskom analizom, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom , Branauer, Emmett, Teller (BET) analizom.

Podaci dobiveni rentgenskom difrakcijom u prahu su obrađivani različitim računalnim metodama. Veličine kristalnih domena i mikronaprezanja u kristalnoj rešetki su procjenjivani iz analize proširenja difrakcijskih linija (Balzar i dr., 2004).

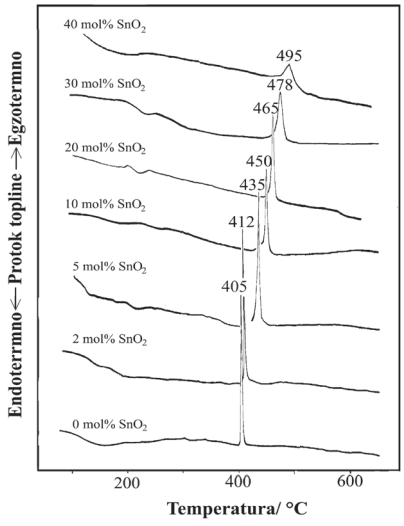
Kvantitativna analiza kristalnih faza u uzorcima je provedena primjenom Rietveldove metode usklađivanja difrakcijskih slika (Rietveld, 1969). Volumni udjeli cirkonijevih polimorfa su određivani i iz integralnih intenziteta najjačih linija (Toraya i dr., 1984). U svrhu preciznog određivanja parametara jedinične ćelije difrakcijske slike uzoraka s dodanim standardom (silicij ili korund) su usklađivane primjenom Le Bailove i Pawlyeve metode usklađivanja difrakcijskih slika (Le Bail i dr., 1988; Toraya i dr., 1986).

3. Utjecaj kationa manjeg ionskog radijusa na stabilnost visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2 pri sobnoj temperaturi

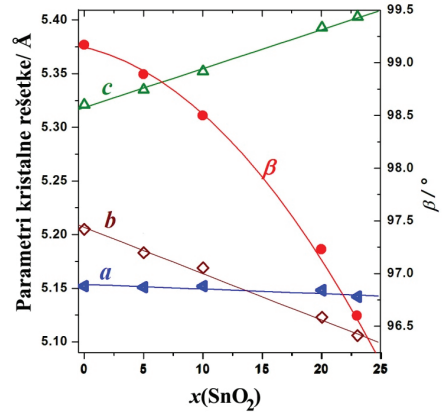
Čvrste otopine cirkonijevog dioksida s kationima većeg ionskog radijusa (ioni Y^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sc^{3+} i Ce^{4+}) su pomno istraživane zbog svoje potencijalne primjenjivosti. Naša istraživanja su se koncentrirala na sustave u kojima je radijus dopiranog kationa manji od radijusa cirkonijevog iona (84 pm, CN = 8; 72 pm, CN = 6). Proučavanje utjecaja takvih kationa je složenije, jer, pored stabilizacijskog efekta unošenja kisikovih praznina, imamo prisutan i destabilizacijski efekt povezivanja tih praznina s manjim dopiranim kationom. Dodatni problem predstavlja vrlo mala topljivost takvih kationa u termodinamički stabilnim sustavima. Problem male topljivosti može se zaobići koncentriranjem na metastabilne sustave dobivene kristalizacijom amorfnih preteča (prekursora). Topljivost dopiranih kationa u takvim metastabilnim sustavima je znatno povećana i omogućava proučavanje njihovog utjecaja na rešetku cirkonijevog dioksida.

3.1. Utjecaj četverovalentnih kationa

Utjecaj četverovalentnih kationa je praćen preko iona kositra (69 pm, CN = 6). Dobiveni rezultati su pokazali da temperatura kristalizacije raste s porastom udjela kositra (slika 1). Ugradnja Sn^{4+} iona ne dovodi do stabilizacije niti faze *t*-ZrO_2 niti *c*-ZrO_2 već do asimetrične distorzije *m*-ZrO_2 rešetke (slika 2). Maksimalna topljivost Sn^{4+} iona u ZrO_2 rešetci, procijenjena na ~25 mol%, dobivena je u



Slika 1 DTA krivulje uzoraka iz sustava ZrO_2–SnO_2 sa sadržajem kositra između 0 i 40 mol%. Položaj egzotermnog maksimuma ukazuje na početak kristalizacije amorfnog prekursora u rešetku *m*-ZrO_2 tipa.



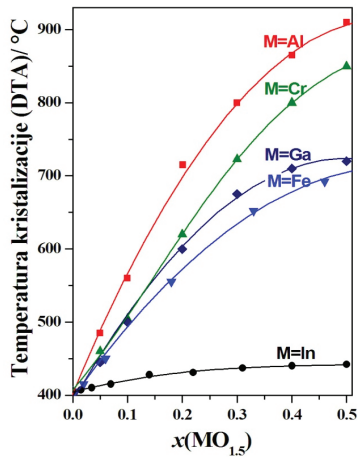
Slika 2 Ovisnost parametara jedinične ćelije *m*-ZrO_2 rešetke o udjelu ugrađenih Sn^{4+} iona.

produktima kristalizacije amorfnih prekursora (500°C). Porast temperature dovodi do smanjenja granice topljivosti koja je u produktu dobivenom nakon žarenja na 1000°C procijenjena na ~8 mol%. Smanjenje granice topljivosti je praćeno s djelomičnom stabilizacijom metastabilne faze *t*-ZrO_2, što je pripisano utjecaju površinskih interakcija ZrO_2-SnO_2 koje otežavaju ugradnju kisika iz atmosfere u rešetku ZrO_2 i time sprječava prijelaz *t*-ZrO_2→*m*-ZrO_2 tijekom hlađenja.

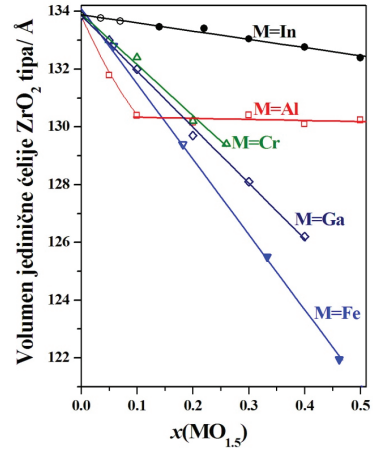
3.2. Utjecaj trovalentnih kationa

Utjecaj trovalentnih kationa praćen je preko iona Al^{3+} (54 pm, CN = 6), Cr^{3+} (61.5 pm, CN = 6), Ga^{3+} (62 pm, CN = 6) i Fe^{3+} (64.5 pm, CN = 6) s manjim ionskim radijusom od iona Zr^{4+}, te iona In^{3+} (80 pm, CN = 6) s nešto većim ionskim radijusom. Topljivost kationa manjeg ionskog radijusa unutar rešetke ZrO_2 je vrlo mala u termodinamički stabilnim sustavima dobivenim nakon žarenja s temperatura većih od 1000 °C što onemogućava stabilizaciju visokotemperaturnih polimorfa ZrO_2. Usprkos zanemarivoj topljivosti, porast udjela kroma u sustavu ZrO_2-Cr_2O_3 dobivenom nakon 2 sata žarenja pri 1100 °C dovodi do djelomičnog stabiliziranja metastabilne faze *t*-ZrO_2, udio koje raste s porastom udjela kroma. Opažena stabilizacija je pripisana jakim površinskim interakcijama koje sprječavaju ugradnju kisika iz atmosfere u rešetku ZrO_2, a koja potiče prijelaz *t*-ZrO_2→*m*-ZrO_2 tijekom hlađenja na zraku (vidi poglavlje 4.1.).

Polažaji egzotermnog maksimuma u DTA krivuljama pokazuju da temperatura kristalizacije amorfnih prekursora sustava ZrO_2-$MO_{1.5}$ (M = Al, Cr, Ga, Fe, In)



Slika 3 Utjecaj množinskog udjela iona Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} i In^{3+} na temperaturu kristalizacije amorfnih prekursora ZrO_2.

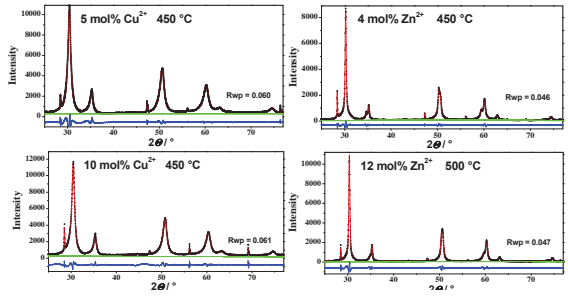


Slika 4 Utjecaj množinskog udjela iona Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} i In^{3+} na volumen jedinične ćelije čvrstih otopina tipa *t*-ZrO_2 (otvoreni simboli) i *c*-ZrO_2 (puni simboli).

raste s porastom udjela dopiranog kationa, te da se brzina tog rasta povećava sa smanjenjem ionskog radijusa dopiranog kationa (slika 3). Temperatura kristalizacije najbrže raste u prisutnosti iona Al^{3+}, od 405 °C za čisti ZrO_2 do 915 °C za uzorak s 50 mol% $AlO_{1.5}$, a najmanje u prisutnosti In^{3+} iona (porast od ~40 °C kod uzorka s 50 mol% $InO_{1.5}$). Fazna analiza, provedena rentgenskom difrakcijom i Ramanovom spektrometrijom, pokazala je da ugradnja manjih iona Al^{3+}, Cr^{3+} i Ga^{3+} djelomično stabilizira fazu *t*-ZrO_2 no ne može stabilizirati *c*-ZrO_2. Ugradnja većih iona Fe^{3+} i In^{3+} stabilizira, pored faze *t*-ZrO_2, i fazu *c*-ZrO_2 u čvrstim otopinama s više od 20 mol% Fe^{3+} iona i više od 15 mol% In^{3+} iona. Granica topljivosti iona M^{3+} u rešetki ZrO_2 opada sa smanjenjem ionskog radijusa dopiranog kationa. Maksimalna topljivost, dobivena u metastabilnim čvrstim otopinama nakon kristalizacije amorfnih prekursora, procijenjena je na ~55 mol% za In^{3+} ione, ~50 mol% za Fe^{3+} ione, 43 mol% za Ga^{3+} ione, 26 mol% za Cr^{3+} ione i 10 mol% za Al^{3+} ione. Granica topljivosti M^{3+} u ZrO_2 naglo opada s porastom temperature, procijenjena na ~2 mol% za Fe^{3+} ione nakon žarenja na 1100 °C. Rezultati preciznog određivanja parametara jedinične ćelije su pokazali da ugradnja istraživanih M^{3+} iona dovodi do smanjenja parametara jedinične ćelije rešetke ZrO_2, no samo kod Fe^{3+} iona smanjenje prati Vegardov zakon (slika 4). Do smanjenja parametara rešetke ZrO_2 dolazi i prilikom ugradnje In^{3+} iona iako taj kation prema Shannonu (1976) ima nešto veći ionski radijus od Zr^{4+} iona.

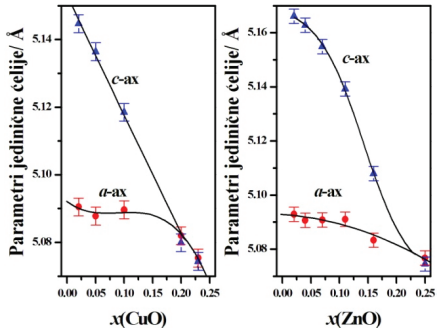
3.3. Utjecaj dvovalentnih kationa

Utjecaj dvovalentnih kationa praćen je preko iona Ni^{2+} (69 pm, CN = 6), Cu^{2+} (73 pm, CN = 6) i Zn^{2+} (74 pm, CN = 6). Kao i kod trovalentnih kationa temperatura kristalizacije amorfnih prekursora sustava ZrO_2-MO raste s porastom udjela dopiranog kationa, a brzina tog porasta se povećava sa smanjenjem ionskog radijusa (porast od ~200 °C kod uzorka s 30 mol% NiO i ~100 °C kod uzorka s 30 mol% ZnO). Rezultati fazne analize su pokazali da topljivost ispitivanih kationa unutar rešetke ZrO_2 također opada sa smanjenjem ionskog radijusa. Granice topljivosti, dobivene u produktima kristalizacije amorfnih prekursora, procijenjene su na ~25 mol% za Zn^{2+}, 23 mol% za Cu^{2+} i 5 mol% za Ni^{2+} ione, no s porastom temperature topljivost se naglo smanjuje. Ramanovi spektri ukazuju na tetragonsku simetriju svih čvrstih otopina tipa ZrO_2, no rezultati preciznog

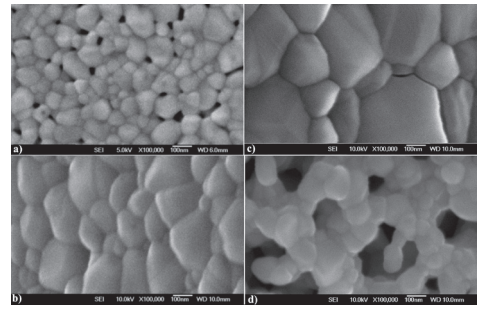


Slika 5 Rezultati utočnjavanja difrakcijskih slika čvrstih otopina tipa *t*-ZrO_2 s različitim udjelima Cu^{2+} (lijevo) i Zn^{2+} (desno) i Si standardom.

određivanje parametara jedinične ćelije (slika 5) ukazuju na izjednačavanja parametra *a* i *c* kod čvrstih otopina s 20 ili više mol% Cu^{2+} i Zn^{2+} iona (slika 6). Rezultati FE-SEM analize pokazuju da, za razliku od četverovalentnog iona kositra, prisutnost dvovalentnih kationa znatno ubrzava proces sinteriranja ZrO_2 čestica (slika 7).



Slika 6 Ovisnost parametara *a* i *c* kristalne rešetke tipa *t*-ZrO_2 o udjelu Cu^{2+} iona (lijevo) i Zn^{2+} iona (desno).



Slika 7 FE-SEM analiza: a) ZrO_2 (1000 °C), b) ZrO_2 s 30 mol% ZnO (1000 °C), c) ZrO_2 (1200 °C) i d) ZrO_2 s 50 mol% SnO_2 (1200 °C).

4. Formiranje i stabilnost tetragonskog ZrO_2 pri sobnoj temperaturi

Prijelaz *t*-ZrO_2→*m*-ZrO_2 se odvija uz minimalne pomake atoma (nedifuzijski ili martenzitski prijelaz) i ne može se spriječiti naglim hlađenjem. Usprkos tome pri sobnoj temperaturi se često uz *m*-ZrO_2 javlja i metastabilni *t*-ZrO_2. Ta metastabilna faza ima važnu ulogu u izradi keramičkih materijala s povećanom žilavošću poznatih i kao "keramički čelik" (Garvie, 1975). Stres koji se javlja u materijalu za vrijeme pucanja može dovesti do transformacije sitnih metastabilnih kristala *t*-ZrO_2 raspoređenih unutar tog materijala. Ta transformacija dovodi do volumnog širenja (3-5%) što rezultira stvaranjem velikog broja mikropukotina oko transformiranog zrnca. Nastale mikropukotine raspršuju energiju nastalu djelovanjem vanjske sile i time povećavaju žilavost materijala. Ukoliko je stabilnost kristala *t*-ZrO_2 premala ili prevelika transformacija će se javiti prerano ili do nje neće niti doći. Zbog toga je važno odrediti faktore koji utječu na stabilizaciju metastabilnog *t*-ZrO_2.

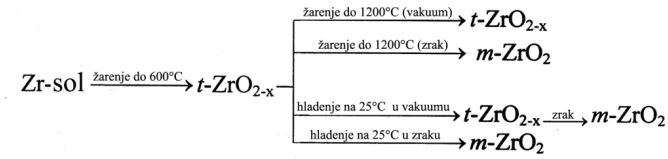
Razlozi javljanja metastabilne faze *t*-ZrO_2 pri sobnoj temperaturi su detaljno istraživani. Predloženo je više modela stabilizacije koji naglašavaju utjecaj: anionskih nečistoća (SO_4^{2-}, OH^-, PO_4^{3-}) (Cypres i dr., 1963; Srinivasan i dr., 1991; Parida & Pattnayak, 1996), veličine kristala (manje površinske energije polimorfa *t*-ZrO_2) (Garvie, 1965, 1978, 1985; Bailey i dr., 1976; Scian i dr., 1994), napetosti u kristalnoj rešetki (Mitsuhasi 1974; Wang & Lin, 1994), sličnost između strukturnih parametara polaznog materijala i *t*-ZrO_2 (Livage i dr., 1968; Tani i dr., 1983; Denkewicz i dr., 1990) i defekata u kristalnoj rešetki (Torralvo i dr., 1984; Osendi i dr., 1985).

Cilj naših istraživanja je bio utvrditi utjecaje različitih sintetskih putova (termička razgradnja, sol-gel postupak, hidrotermička kristalizacija, mehanokemijska sinteza, itd.) na formiranje i stabilizaciju *t*-ZrO_2, te na temelju dobivenih rezultata kritički ispitati predložene modele javljanja metastabilne faze *t*-ZrO_2 pri sobnoj temperaturi.

4.1. Termička razgradnja cirkonijevih soli (utjecaj polazne strukture)

Većina modela stabilizacije *t*-ZrO_2 pri sobnoj temperaturi je nastala na osnovi proučavanja termičkog ponašanja cirkonijevog oksihidroksida. Amorfna priroda tog materijala znatno otežava uvid u mehanizam nastajanja metastabilnog *t*-ZrO_2. Livage i suradnici (1968) su na temelju funkcija radijalne raspodjele atoma zaključili da postoji strukturna sličnost između cirkonijevog oksihidroksida i *t*-ZrO_2, no kasnije istraživanje Zenga i suradnika (1995) pripisalo je veću sličnost *m*-ZrO_2.

Produkti termičke razgradnje cirkonijevih soli su bili iznenađujuće malo istraživani, a pružali su mogućnost jasnijeg uvida u odnos polazne strukture i formiranja metastabilnog *t*-ZrO_2. To je bio povod našim istraživanjima faznog razvoja produkata termičke razgradnje cirkonijevih soli (Štefanić, 1996a, 1999c). Soli su žarene pri odabranim temperaturama do konačnih 1300°C. Dobiveni rezultati su pokazali da, u svim slučajevima, prijelaz u ZrO_2 ide preko amorfnog međuprodukta nastalog nakon razgradnje strukture polazne soli. Rezultati *in situ* fazne analize su pokazali da, bez obzira na strukturne razlike, amorfni međuprodukti svih proučavanih soli kristaliziraju u metastabilni *t*-ZrO_2. Daljnjim žarenjem ili hlađenjem na zraku ta metastabilna faza postepeno prelazi u termodinamički stabilni *m*-ZrO_2, no ukoliko se ti isti procesi provedu u vakuumu (~2×10^{-3} Pa) do prijelaza ne će doći. Rezultati fazne analize dobiveni za vrijeme žarenja cirkonijevih soli na zraku ili u vakuumu mogu se prikazati slijedećom shemom:



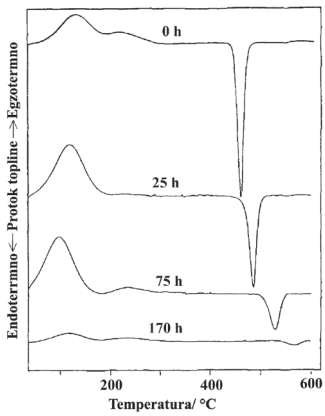
Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da odsutnost kisika (stvaranje kisikovih praznina u rešetki ZrO_2) ima veći utjecaj na stabilizaciju tetragonskog polimorfa od strukture polazne cirkonijeve soli.

4.2. Hidrotermička sinteza ZrO_2 (topotaktički model kristalizacije)

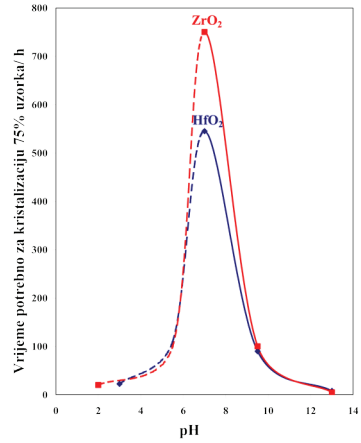
Predložena su dva mehanizma hidrotermičke kristalizacije ZrO_2: putem otapanja i taloženja u kiselom mediju, što rezultira formiranjem *m*-ZrO_2, te direktnom topotaktičkom kristalizacijom cirkonijevog oksihidroksida u neutralnom i lužnatom

mediju, koja rezultira formiranjem metastabilnog *t*-ZrO_2 (Tani i dr., 1983; Denkewicz i dr.,1990).

U našim istraživanjima praćena je, pored faznog sastava, i kinetika procesa hidrotermičke kristalizacije ZrO_2 i, izostrukturnog, HfO_2. Tetragonski polimorf HfO_2 (stabilan iznad 1720 °C) se rijetko javlja pri sobnoj temperaturi, svi produkti kristalizacije HfO_2 su bili monoklinske simetrije, što je olakšalo uvid u mehanizam procesa kristalizacije. Stupanj kristalizacije je određivan iz površine egzotermnog maksimuma u DSC krivuljama (slika 8). Dobiveni rezultati su pokazali da se procesi kristalizacije ZrO_2 i HfO_2 odvijaju znatno brže u kiselom i lužnatom mediju nego u neutralnom mediju (slika 9), što je u dobrom slaganju s pH ovisnošću njihove topljivosti (Adair i dr., 1988). Na temelju te povezanosti, može se zaključiti da se proces hidrotermičke kristalizacije ZrO_2 i HfO_2 odvija mehanizmom otapanje/taloženje unutar cjelokupnog pH područja. Javljanje metastabilnog *t*-ZrO_2 nije posljedica topotaktičke kristalizacije već stabilizacijskog djelovanja OH^- i Na^+ iona.



Slika 8 DSC krivulje uzoraka dobivenih hidrotermičkim tretiranjem (100 °C) cirkonijevog oksihidroksida pri pH=9,5.



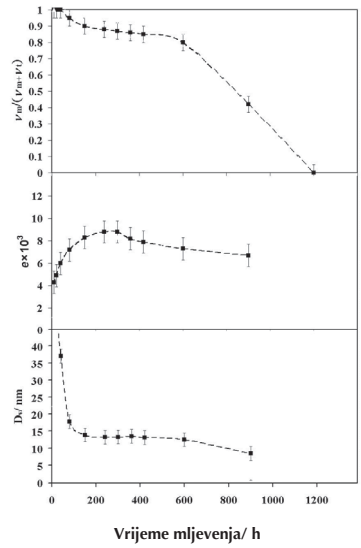
Slika 9 Ovisnost vremena potrebnog za kristalizaciju 75% uzorka ZrO_2 (100°C) i HfO_2 (120°C) o pH vrijednosti suspenzije.

4.3. Utjecaj veličine kristalnih zrnaca i deformacije unutar kristalne rešetke ZrO_2

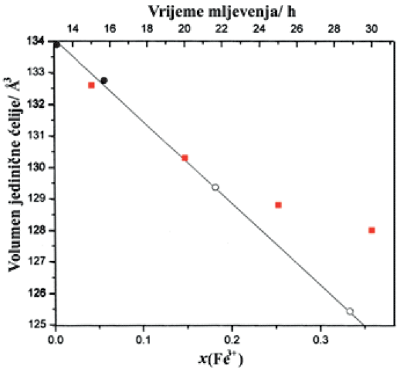
Ranija istraživanja su pokazala da proces mljevenja dovodi do prijelaza iz *m*-ZrO_2 u *t*-ZrO_2 (Bailey i dr., 1972), a iznijeta je i tvrdnja o direktnom prijelazu u *c*-ZrO_2 (Bid & Pradhan, 2002; Liu i dr., 2004), što je pripisano utjecaju smanjivanja veličine kristalnih zrnaca zbog niže površinske energije visokotemperaturnih polimorfa (Garvie, 1965).

Budući da je dobivanje c-ZrO_2 pri sobnoj temperaturi, bez stabilizacije ugradnjom kationa manjeg oksidacijskog broja, jako teško, cilj našeg istraživanja je bio kritički preispitati tvrdnje o direktnom prijelazu m-$ZrO_2 \rightarrow c$-ZrO_2 uzrokovanom kugličnim mljevenjem, te utvrditi (ukoliko do prijelaza dolazi) što ga uzrokuje.

Čisti prah m-ZrO_2 je podvrgnut kugličnom mljevenju (omjer kuglice/prašak = 20:1, brzina = 500 okretaja u minuti) tijekom različitih vremena do najviše 30 sati. Rezultati fazne analize su pokazali da proces mljevenja dovodi do prijelaza m-ZrO_2 u t-ZrO_2, a daljnjim mljevenjem i u c-ZrO_2. Kombiniranje rezultata kvantitativne fazne analize i analize proširenja difrakcijskih linija je pokazalo da prijelaz m-$ZrO_2 \rightarrow t$-$ZrO_2 \rightarrow c$-ZrO_2 nije u direktnoj vezi sa smanjenjem veličine kristalnih zrnaca i povećanjem deformacije u kristalnoj rešetki (slika 10). Rezultati preciznog određivanja parametara jedinične ćelije su pokazali da se volumen jedinične ćelije dobivenih t-ZrO_2 i c-ZrO_2 smanjuje s povećanjem vremena mljevenja. Takvo smanjenje je karakteristično za ugradnju iona manjeg radijusa (vidi poglavlje 3). Rezultati EDS analize su pokazali da se nakon nekoliko sati mljevenja u uzorcima javlja željezo kao nečistoća uslijed trošenja kuglica i posudice. Rezultati Mössbauerove spektrometrije su pokazali da se te čelične trunke postepeno oksidiraju, prvo u ione Fe^{2+}, a zatim u Fe^{3+}. U poglavlju 3 je pokazano da ugradnja iona Fe^{3+} u rešetku ZrO_2 dovodi do stabilizacije, prvo tetragonskog, a zatim kubnog polimorfa ZrO_2, što je praćeno sa smanjenjem volumena jedinične ćelije. Kod uzoraka mljevenih više od 20 sati došlo je do ugradnje dovoljne količine iona Fe^{3+} za stabilizaciju kubnog ZrO_2 (slika 11). Dobiveni rezultati su pokazali da do stabilizacije t- i c-ZrO_2 ne dolazi uslijed smanjenja veličine kristalnih zrnaca i rasta deformacija u rešetki već uslijed ugradnje iona Fe^{3+} nastalih uslijed trošenja i oksidacije čeličnih kuglica.



Slika 10 Utjecaj vremena mljevenja na volumni udio m-ZrO_2 (gore), deformaciju u kristalnoj rešetki (sredina) i veličine kristalnih domena (dolje).



Slika 11 Utjecaj vremena mljevenja (gore) na volumen jedinične ćelije produkata t- ili c-ZrO_2 (■) i odgovarajući utjecaj ugradnje Fe^{3+} iona (dolje) na volumen jedinične ćelije čvrstih otopina tipa t-ZrO_2 (•) i c-ZrO_2 (□).

5. Zaključak

Kao i kod čvrstih otopina s kationima manje valencije i kod čistog ZrO_2 unošenje i zadržavanje kisikovih praznina unutar rešetke ZrO_2 ima najveći utjecaj na stabilizaciju visokotemperaturnih polimorfa pri sobnoj temperaturi. Rezultati više studija su pokazali da, bez obzira na strukturne razlike, produkti termičke razgradnje cirkonijevih soli kristaliziraju u metastabilni *t*-ZrO_2. Do prijelaza u *m*-ZrO_2 dolazi tijekom hlađenja ili daljnjeg grijanja u prisustvu zraka (kisika). Provedbom istih procesa u vakuumu ili prekrivanjem površine zrnaca ZrO_2 s tvarima koje stvaraju jake površinske veze (Cr_2O_3, SnO_2, SO_4^{2-}) metastabilni *t*-ZrO_2 se zadržava. Utjecaji veličine zrnaca i deformacija u kristalnoj rešetki se nisu mogli jasno povezati s formiranjem *t*-ZrO_2. Utvrđeno je da hidrotermička kristalizacija metastabilnog *t*-ZrO_2 nije topotaktički proces (odvija se mehanizmom otapanje/taloženje) već rezultat stabilizacijskog djelovanja Na^+ i OH^- iona.

Literaturna vrela

Adair, J.H., Denkewicz, R.P., Arrigada, F.J. & Osseroasare, K. (1988) *Ceram. Trans., Ceramic Powder Science*, **1**, str. 135.

Bailey, E., Lewis, D., Librant, Z. M. & Porter, L. J. (1972). Phase Transformations in Milled Zirconia. *Trans. J. Brit. Cerum. Soc.* ***71,*** *25-30.*

Bid, S. & Pradhan, S. K. (2002). Preparation and microstructure characterization of ball-milled ZrO_2 powder by the Rietveld method: monoclinic to cubic phase transformation without any additive. *J. Appl. Cryst*. **35,** 517-525.

Cypres, R. Wollast, R. & Raucq, J. (1963). Beitrag zur Kenntnis der polymorphen Umwandlungen des reinen Zirkonoxids. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **40,** 527-532.

Denkewicz Jr., R. P., TenHuisen, K. S. & Adair, J. H. (1990). Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO_2 and t-ZrO_2. *Journal of Materials Research* **5**(11), 2698-2705.

Garvie, R. C. (1965). The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *Journal of Physical Chemistry* **69**(4), 1238-1243.

Garvie, R. C. (1978). Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *Journal of Physical Chemistry* **82**(2), 218-224.

Garvie, R. C., Hannink, R. H. & Pascoe, R. T. (1975). Ceramic steel? *Nature* **258**(5537), 703-704.

Ho, S.-M. (1982). On the structural chemistry of zirconium oxide. *Materials Science and Engineering* **54**(1), 23-29.

Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L. (1988). Ab-initio structure determination of Li-$SbWO_6$ by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **23**(3), 447-452.

Liu, X., Wang Z. & Bian, X. (2004). Monoclinic to cubic phase transformation of ZrO_2 induced by ball milling. *J. Mater Sci.* **39,** 2585-2587.

Musić, S., Štefanić, G., Vdović, N. & Sekulić, A. (2000). Effects of γ-irradiation on the electrokinetic and thermal behaviour of zirconium hydroxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **59**(3), 837-846.

Parida, K. M. & Pattnayak, P. K. (1996). Effect of H_3PO_4 on textural and acidic properties of ZrO_2. *Journal of Colloid and Interface Science* **182**(2), 381-387.

Popović, S., Gržeta, B., Štefanić, G., Czakó-Nagy, I. & Musić, S. (1996). Structural properties of the system *m*-ZrO_2-α-Fe_2O_3. *Journal of Alloys and Compounds* **241**(1-2), 10-15.

Popović, S., Štefanić, G. & Musić, S. (1997). A search for solid solutions in the α-Al_2O_3-*m*-ZrO_2 system by XRD. *Materials Letters* **31**(1-2), 19-22.

Rietveld, H.M. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst*. **2**, 65-71.

Scian, A. N., Aglietti, E. F., Caracoche, M. C., Rivas, P. C., Pasquevich, A. F. & Lopez Garcia, A. R. (1994). Phase transformations in monoclinic zirconia caused by milling and subsequent annealing. *Journal of the American Ceramic Society* **77**(6), 1525-1530.

Shannon, R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32,** 751-767.

Srinivasan, R., Taulbee, D. N. & Davis, B. H. (1991). The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia. *Catalysis Letters*, **9**, 1-7.

Stevens, R.(1986) *Zirconia and Zirconia Ceramics*. Drugo izdanje. Magnesium Elektron Ltd. Twickenham, U.K.

Štefanić, G., Popović, S. & Musić, S. (1995). The effect of mechanical treatment of zirconium(IV) hydroxide on its thermal behaviour. *Thermochimica Acta* **259**(2), 225-234.

Štefanić, G., Musić, S., Popović, S. & Furić, K. (1996a). Formation of ZrO_2 by the Thermal Decomposition of Zirconium Salts. *Croatica Chemica Acta* **69**(1), 223-239.

Štefanić, G., Musić, S. & Sekulić, A. (1996b). Influence of precipitation chemistry and ball-milling on the thermal behavior of zirconium hydroxide. *Thermochimica Acta* **273**(1-2), 119-133.

Štefanić, G., Musić, S., Popović, S. & Sekulić, A. (1997a). FT-IR and laser Raman spectroscopic investigation of the formation and stability of low temperature *t*-ZrO_2. *Journal of Molecular Structure* **408-409**, 391-394.

Štefanić, G., Popović, S. & Musić, S. (1997b). Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO_2. *Thermochimica Acta* **303**(1), 31-39.

Štefanić, G., Popović, S. & Musić, S. (1998a). Influence of Cr_2O_3 on the stability of low temperature *t*-ZrO_2. *Materials Letters* **36**(5-6), 240-244.

Štefanić, G., Musić, S., Gržeta, B., Popović, S. & Sekulić, A. (1998b). Influence of pH on the stability of low temperature *t*-ZrO_2. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59**(6-7), 879-885.

Štefanić, G., Musić, S., Gržeta, B., Popović, S. & Sekulić, A. (1998c). XRD and Laser Raman Spectroscopy Investigation of the Stability of Low Temperature *t*-ZrO_2. *Croatica Chemica Acta* **71**(3), 789-806.

Štefanić, G., Musić, S., Popović, S. & Nomura, K. (1999a). A study of the ZrO_2-Fe_2O_3 system by XRD, ^{57}Fe Mossbauer and vibrational spectroscopies. *Journal of Molecular Structure* **480-481**, 627-631.

Štefanić, I. I., Musić, S., Štefanić, G. & Gajović, A. (1999b). Thermal behavior of ZrO_2 precursors obtained by sol-gel processing. *Journal of Molecular Structure* **480-481**, 621-625.

Štefanić, G., Gržeta, B., Popović, S. & Musić, S. (1999c). *In situ* Phase Analysis of the Thermal Decomposition Products of Zirconium Salts. *Croatica Chemica Acta* **72**(2-3), 395-412.

Štefanić, G., Gržeta, B. & Musić, S. (2000a). Influence of oxygen on the thermal behavior of the ZrO_2-Fe_2O_3 system. *Materials Chemistry and Physics* **65**(2), 216-221.

Štefanić, G., Štefanić, I. I. & Musić, S. (2000b). Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature *t*-ZrO_2. *Materials Chemistry and Physics* **65**(2), 197-207.

Štefanić, G., Gržeta, B., Nomura, K., Trojko, R. & Musić, S. (2001a). The influence of thermal treatment on phase development in ZrO_2-Fe_2O_3 and HfO_2-Fe_2O_3 systems. *Journal of Alloys and Compounds* **327**(1-2), 151-160.

Štefanić, G. & Musić, S. (2001b). Thermal behavior of the amorphous precursors of the HfO_2-Fe_2O_3 system. *Thermochimica Acta* **373**(1-2), 59-67.

Štefanić, G. & Musić, S. (2002). Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO_2. *Croatica Chemica Acta* **75**(3), 727-767.

Štefanić, G., Musić, S. & Gajović, A. (2005a). Thermal behavior of the amorphous precursors in the ZrO_2- $CrO_{1.5}$ system. *Journal of Molecular Structure* **744-747**, 541-549.

Štefanić, G., Molčanov, K. & Musić, S. (2005b). A comparative study of the hydrothermal crystallization of HfO_2 using DSC/TG and XRD analysis. *Materials Chemistry and Physics* **90**(2-3), 344-352.

Štefanić, G., Musić, S. & Trojko, R. (2005c). The influence of thermal treatment on the phase development in HfO_2-Al_2O_3 and ZrO_2-Al_2O_3 systems. *Journal of Alloys and Compounds* **388**(1), 126-137.

Štefanić, G., Musić, S. & Molčanov, K. (2005d). The crystallization process of HfO_2 and ZrO_2 under hydrothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **387**(1-2), 300-307.

Štefanić, G., Musić, S. & Gajović, A. (2006). Structural and microstructural changes in monoclinic ZrO_2 during the ball-milling with stainless steel assembly. *Materials Research Bulletin* **41**(4), 764-777.

Štefanić, G., Musić, S. & Gajović, A. (2007a). A comparative study of the influence of milling media on the structural and microstructural changes in monoclinic ZrO_2. *Journal of the European Ceramic Society* **27**(2-3), 1001-1016.

Štefanić, G., Didović, M. & Musić, S. (2007b). The influence of thermal treatment on the phase development of ZrO_2-NiO precursors. *Journal of Molecular Structure* **834-836**, 435-444.

Štefanić, G., Musić, S. & Ivanda, M. (2008a). Thermal behavior of the amorphous precursors of the ZrO_2-SnO_2 system. *Materials Research Bulletin* **43**(11), 2855-2871.

Štefanić, G. & Musić, S. (2008b). Thermal behavior of the amorphous precursors of the ZrO_2-$GaO_{1.5}$ system. *Journal of Alloys and Compounds* **460**(1-2), 444-452.

Štefanić, G., Musić, S. & Ivanda, M. (2009). Phase development of the ZrO_2-ZnO system during the thermal treatments of amorphous precursors. *Journal of Molecular Structure* **924-926**, 225-234.

Štefanić, G., Musić, S. & Ivanda, M. (2010). Effect of Cu^{2+} ion incorporation on the phase development of ZrO_2-type solid solutions during the thermal treatments. *Journal of Alloys and Compounds* **491**(1-2), 536-544.

Štefanić, G., Štefanić, I. I., Musić, S. & Ivanda, M. (2011). Structural and microstructural changes in the zirconium-indium mixed oxide system during the thermal treatment. *Journal of Molecular Structure* **993**(1-3), 277-286.

Toraya, H., Yoshimura, M., Somiya, S. (1984). Calibration curve for quantitative-analysis of the monoclinic-tetragaonal ZrO_2 system by X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C119-C121.

Toraya, H. (1986). Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: Application to X-ray powder diffraction dana. *J. Appl. Cryst*. **19**, 440–447.

Zeng, Y. , Fagherazzi, G. & Polizzi, S. (1995). The local structure characterization and resulting phase-transition mechanism of amorphous ZrO_2. *J. Mater. Sci.* **30**, 2153-2158.

JEDNODIMENZIJSKI MAGNETIZAM U HEKSANUKLEARNIM KLASTERIMA TANTALA

Berislav Perić[a *], Pavica Planinić[a] i Régis Gautier[b]

[a]Laboratorij za kemiju čvrstog stanja i kompleksnih spojeva,
Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
[b]Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France

U ovom je radu dana analiza strukture i magnetskih svojstava paramagnetskih klastera Ta_6X_{15} (X = Cl, Br), kao kandidata za jednodimenzijske Heisenbergove antiferomagnete. Hipoteza o magnetskoj niskodimenzionalnosti temelji se na opažanju da parovi najbližih susjednih klastera koji su usmjereni duž inverzijskih osi trećeg reda imaju najveće razlike u energijama stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja (E_{BS}–$E_{T'}$). Iako je prostorna grupa kristalne strukture kubna, inverzijske osi trećeg reda se ne sijeku. Izračunate su razlike E_{BS}–$E_{T'}$ za tri moguća smjera magnetskog međudjelovanja (za dva motiva prvih najbližih susjeda i za motiv slijedećih najbližih susjeda). Kristalna struktura se ne kosi s postojanjem antisimetričnog Dzialoshinsky-Moriyinog međudjelovanja u motivu gdje se predviđa najjače izotropno međudjelovanje. Trenutno dostupni eksperimentalni podaci u skladu su s teorijskim izračunima danim u ovom radu.

Uvod

Izučavanje magnetizma uvijek predstavlja izazov u znanosti o materijalima jer izvor te pojave leži duboko u kvantnoj relativističkoj teoriji (Dirac, 1928). Već je stotinjak godina poznato da klasična mehanika uopće ne predviđa odaziv sustava nabijenih čestica na vanjsko magnetsko polje (van Leeuwen, 1921). Poradi zamršenosti kvantnih metoda i kompleksnosti materijalnih (višečestičnih) sustava (~10^{23} čestica), nužno je uvesti aproksimacije i dodatne koncepte koji ovise o vrstama materijala koji

se istražuju. U izolatorima i poluvodičima polazi se od slike da su izvori magnetizma spinski nespareni elektroni lokalizirani u vrlo malom dijelu prostora u materijalu, te da mogu djelovati međusobno, tvoreći uređenja elementarnih magnetskih momenata. Najčešća pretpostavka je da su ti elektroni delokalizirani na atomskoj razini, te se elementarni magnetski momenti pripisuju atomima kao magnetskim centrima. U materijalima koji sadrže paramagnetske metalne klastere, u novije se vrijeme magnetizam objašnjava pretpostavkom da su spinski nespareni elektroni delokalizirani preko svih atoma koji sačinjavaju metalni klaster, te su elementarni magnetski momenti pripisani cjelokupnim klasterskim jedinkama (Sinzig i dr., 1998; Köhler i dr., 2009; Perić i dr., 2011; Fontaine i dr., 2011). U suvremenijim teorijskim analizama molekulskih magneta temeljenih na organskim radikalima također se pretpostavlja da su spinski nespareni elektroni delokalizirani preko skupine od nekoliko atoma, a uvodi se i tzv. *first-principles bottom-up*-postupak pomoću kojega se makroskopska svojstva (magnetska susceptibilnost i specifični toplinski kapacitet) modeliraju temeljem poznavanja kristalnih struktura i upotrebe kvantno-kemijskih računskih metoda (Novoa i dr., 2011; Deumal i dr., 2002). Osnovni koraci tog postupka (Novoa i dr., 2011) uključuju:

1) analizu kristalne strukture za identifikaciju svih jedinstvenih (simetrijski povezanih), bliskih parova radikal···radikal prisutnih u kristalnoj strukturi;
2) računanje magnetskih međudjelovanja radikal···radikal (J_{ij}) kvantno-kemijskim računskim metodama za sve nađene jedinstvene parove;
3) određivanje magnetske topologije kristala i odabir minimalnog magnetskog modela (Hamiltonijana);
4) računanje makroskopskih magnetskih svojstava (susceptibilnosti i/ili specifičnog toplinskog kapaciteta) iz energijskog spektra dobivenog dijagonalizacijom matrične reprezentacije Hamiltonijana na minimalnom modelu, te na proširenim modelima koji su u skladu s kristalnom strukturom.

Naši radovi o magnetskim svojstvima halogenidnih paramagnetskih klastera niobija i tantala (Perić i dr., 2011; Fontaine i dr., 2011) uglavnom slijede ovaj postupak, osim što je korak 4 zamijenjen pristupom visokotemperaturnog razvoja u red (*high temperature series expansion* – HTSE, Oitmaa i dr., 2006; Lueken, 1999; Eifert i dr., 2002) za izračun magnetske susceptibilnosti. Ovaj pristup u osnovi počiva na egzaktnom razvoju susceptibilnosti u red potencija od x ($x=J/kT$) za neku beskonačno periodičnu kristalnu rešetku, ali ovisi također i o strukturi, tj. magnetskoj topologiji kristala, na isti način kao i postupak *first-principles bottom-up*. Iznimno, u topologiji jednodimenzijskih lanaca nađenih u strukturama spojeva $CsNb_6Cl_{12}O_2$ i $Rb_{0.816}Nb_6Cl_{12}O_2$ (Fontaine i dr., 2011) koristi se općeprihvaćeni Bonner-Fisherov model magnetske susceptibilnosti (Bonner & Fisher, 1964), koji se ne zasniva na HTSE-razvoju, odnosno izraz (Kahn, 1993)

$$\chi_{BF} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \qquad (1)$$

gdje su N_A, μ_B i k Avogadrov broj, Bohrov magneton odnosno Boltzmannova konstanta, a g je g-faktor paramagnetskog klastera. Za taj model vrijedi pretpostavka da nespareni elektron jednog magnetskog centra, i, međudjeluje s nesparenim elektronom susjednog magnetskog centra, j, po Heisenbergovom spinskom Hamiltonijanu oblika:

$$\hat{H} = -J\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j \qquad (2)$$

U ovome će radu biti prikazana analiza kristalnog slaganja spojeva Ta_6Cl_{15} i Ta_6Br_{15}, te izračun razlika u energiji stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja [koja su povezana s parametrom magnetskog međudjelovanja J (Novoa i dr., 2011; Noodleman, 1981; Noodleman & Davidson, 1986)] za klasterske parove najbližih i slijedećih najbližih susjeda. Zatim će biti dan prijedlog osnovnog magnetskog modela i usporedba s osnovnim mjerenjima magnetske susceptibilnosti koja su objavljena 1968 (Bauer & Schnering, 1968). Ti spojevi kristaliziraju u kubnoj prostornoj grupi visoke simetrije *Ia*3*d* (Bauer & Schnering, 1968; Schnering i dr., 1999), u kojoj su unatoč prisutnosti velikog broja simetrijskih operacija (230-a od 230 prostornih grupa), moguća slaganja jednodimenzijskih strukturnih motiva (O'Keeffe i dr., 2001; O'Keeffe i dr., 2002; Delgado Friedrichs i dr., 2002). U prostornoj grupi *Ia*3*d* elementi simetrije su raspršeni u prostoru, te su specijalne točke (Wyckoffovi položaji) uglavnom niske točkaste simetrije. Najsimetričniji položaji u toj prostornoj grupi imaju simetrije S_6 i D_3, koje mogu biti sukladne s jednodimenzijskim strukturnim motivima. Naglasak u analizi strukturnog slaganja bit će na ispitivanju odnosa jedinstvenih klasterskih parova prema elementima simetrije koji prolaze kroz njih. Razlike u energiji stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja računat će se na razini teorije funkcionala elektronske gustoće (DFT), te će se na temelju dobivenih rezultata predložiti magnetski model za navedene spojeve. Također će se diskutirati poboljšanja ovog modela, koja su u skladu sa strukturnim podacima i simetrijom jedinstvenih klasterskih parova.

Pojedinosti računanja

Parametri magnetskog međudjelovanja u dimerima $[\{Ta_6X_{12}X_6\}_2]^{6-}$ (dvije vrste) i $[\mu\text{–}X\{Ta_6X_{12}X_5\}_2]^{5-}$ (X = Cl, Br) računati su pomoću programa ADF, verzija 2010 (te Velde i dr., 2001). Strukture dimera modelirane su prema objavljenim kristalografskim podacima (Schnering i dr., 1999) i nisu optimizirane. Pri izračunu je korištena teorija funkcionala elektronske gustoće (DFT) gdje su korelacijska energija i energija izmjene računate pomoću nelokalnog funkcionala PBE (Perdew i dr., 1996), ili hibridnog funkcionala B3LYP (Becke, 1993; Stephens i dr., 1994). Korišten je trostruki-ζ

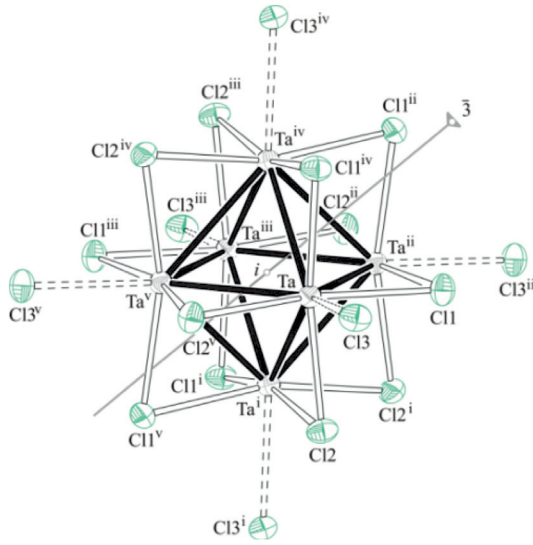
bazni skup TZP koji sadrži polarizacijske funkcije za sve atome u strukturi. Aproksimacija zamrznute jezgre (*frozen-core approximation*; te Velde i dr., 2001) je korištena pri tretiranju svih duboko ležećih elektronskih stanja na atomima Ta (1s–4d), Br (1s–3p) i Cl (1s–2p) (Baerends i dr., 1973). Korišteni su skalarni relativistički računi regularne aproksimacije nultog reda (*zero-order regular approximation*, ZORA) (van Lenthe i dr., 1993; van Lenthe i dr., 1994). Kriterij konvergencije za energiju pri scf-ciklusima bio je manji od 10^{-6} eV.

Rezultati i diskusija

Strukturna analiza

a) Struktura klastera

Kristalna struktura spojeva Ta_6X_{15} (X = Cl, Br) sastoji se od klasterskih jedinki $[Ta_6X^i_{12}X^a_6]^{3-}$ (oznake „i" i „a" dolaze od „innen", tj. unutarnji i „äußere", tj. vanjski). Molekulska struktura jedinke $[Ta_6Cl^i_{12}Cl^a_6]^{3-}$ prikazana je na slici 1.



Slika 1 Klasterska jedinka $[Ta_6Cl^i_{12}Cl^a_6]^{3-}$ u spoju Ta_6Cl_{15} (analogna jedinki $[Ta_6Br^i_{12}Br^a_6]^{3-}$ u spoju Ta_6Br_{15}), prikazana pomoću programa Ortep-3 (Farrugia, 1997). Elipsoidi su nacrtani s 50% vjerojatnosti. Veze Ta–Ta su označene crnom bojom, Ta–Cl^i bijelom s punim rubnim crtama sive boje, a Ta–Cl^a bijelom s isprekidanim sivim rubnim crtama. Također je prikazana inverzijska os trećeg reda (siva tanka crta), te centar inverzije u sredini klastera. Simetrijski kodovi: (i) $-y, -z, -x$; (ii) z, x, y; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) y, z, x; (v) $-z, -x, -y$.

Klasterska jedinka je deformirane oktaedarske simetrije, tj. egzaktna joj je točkasta simetrija S_6 (simetrija Wyckoffovog položaja (a) u prostornoj grupi $Ia\bar{3}d$). U toj su simetriji svi atomi Ta kao i svi vanjski ligandni ioni X^a (prikazani oznakama Cl3 na

slici 1) međusobno ekvivalentni, tj. povezani inverzijskom osi trećeg reda koja prolazi kroz jedinku. Što se tiče unutarnjih ligandnih atoma X^i, postoje dvije simetrijski nezavisne skupine (svaka sa 6 atoma; označeni kao Cl1 i Cl2 na slici 1). Atomi Cl1 više su priklonjeni smjeru inverzijske osi trećeg reda i tvore dva trokuta: jedan s jedne, a drugi s nasuprotne strane klasterske jedinke kroz čija središta prolazi spomenuta os. Atomi Cl2 tvore heksagon koji siječe središte klasterske jedinke (tj. centar inverzije na slici 1), i koji je okomit na inverzijsku os. U takvoj simetriji postoje dvije nezavisne veze Ta–Ta: Ta–Ta^i, koja iznosi 2,9188(6) Å (Ta_6Cl_{15}) odnosno 2,9588(7) Å (Ta_6Br_{15}), te Ta–Ta^{ii}, koja iznosi 2,9177(6) Å (Ta_6Cl_{15}) odnosno 2,9561(8) Å (Ta_6Br_{15}). Također postoje četiri nezavisne veze Ta–X^i: Ta–Cl1 [2,439(2) Å], Ta–$Cl1^{iv}$ [2,447(2) Å], Ta–Cl2 [2,433(2) Å] i Ta–$Cl2^v$ [2,424(2) Å]. Analogne veze u spoju Ta_6Br_{15} iznose: 2,578(2) Å (Ta–Br1), 2,586(2) Å (Ta–$Br1^{iv}$), 2,572 (2) Å (Ta–Br2) odnosno 2,568(2) Å (Ta–$Br2^v$). Deformacija klasterske jedinke (s obzirom na idealnu oktaedarsku simetriju) može se primijetiti i po tome što neki halogeni atomi leže izvan ravnine definirane četirima ekvatorijskim metalnim atomima. Tako npr. atom $Cl2^V$ odstupa za 0,107(2) Å od ravnine definirane atomima Ta, Ta^{ii}, Ta^{iii} i Ta^v, dok vanjski ion Cl3 odstupa za 0,165(2) Å u suprotnom smjeru (simetrijski su kodovi dani na slici 1). Slična su odstupanja nađena i u spoju Ta_6Br_{15}: $Br2^V$ odstupa za 0,132(2) Å od spomenute ravnine, a vanjski ion Br3 odstupa 0,200(1) Å u suprotnom smjeru. Vanjski ion Cl3 (Br3) otklonjen je od idealnog smjera definiranog oktaedrom metalnih atoma (smjer Ta···Ta^{iii}); kut Ta^{iii}···Ta–Cl3 iznosi 175,52° [analogni kut u spoju Ta_6Br_{15} iznosi 175,13(2)°], što značajno odstupa od vrijednosti za idealnu oktaedarsku simetriju O_h (180°). To je posljedica specifičnog rasporeda susjednih klastera koji dijele vanjske ligandne ione sa središnjom jedinkom. Veze između tantalovih atoma i vanjskih liganada (Ta–X^a) su jednake (posljedica inverzijske osi trećeg reda) i iznose 2,5988(8) Å (Ta–Cl3) odnosno 2,8044(7) Å (Ta–Br3).

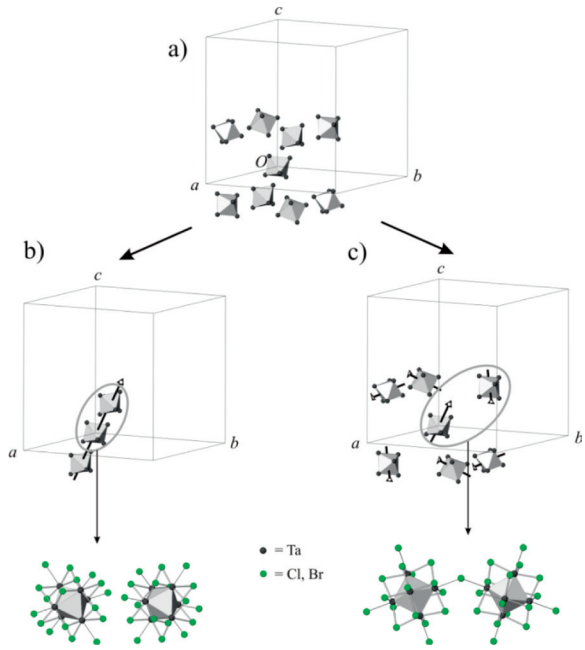
b) Analiza kristalnog slaganja

Centar središnje klasterske jedinke $[Ta_6X^i_{12}X^a_6]^{3-}$ nalazi se u ishodištu (Schnering i dr., 1999), što je Wyckoffov položaj (a) u prostornoj grupi $Ia\bar{3}d$. Najbliži ekvivalentni Wyckoffovi položaji u odnosu na ovaj u ishodištu nalaze se na koordinatama (1/4, 1/4, 1/4), (–1/4, 1/4, 1/4), (1/4, –1/4, 1/4), (1/4, 1/4, –1/4), (–1/4, –1/4, 1/4), (–1/4, 1/4, –1/4), (1/4, –1/4, –1/4) i (–1/4, –1/4, –1/4) (slika 2a). Udaljenost između ishodišta (središnje jedinke) i bilo kojeg od ovih susjednih položaja (najbližih susjednih jedinki) je jednaka i iznosi 8,8014(4) Å za spoj Ta_6Cl_{15} odnosno 9,2271(9) Å za spoj Ta_6Br_{15}. (Udaljenost je dana izrazom $a\sqrt{3}/4$, gdje je a brid jedinične ćelije). Navedeni susjedni položaji nalaze se u vrhovima kocke opisane oko ishodišta. Kako su svi ovi položaji simetrijski ekvivalentni, na prvi bi se pogled moglo zaključiti da su i svi parovi sastavljeni od središnje i bilo koje susjedne jedinke također simetrijski ekvivalentni. Međutim, to nije točno, jer je točkasta simetrija Wyckoffovog položaja (a) S_6, odnosno postoji samo jedna inverzijska os trećeg reda koja prolazi kroz središnju klasterku jedinku

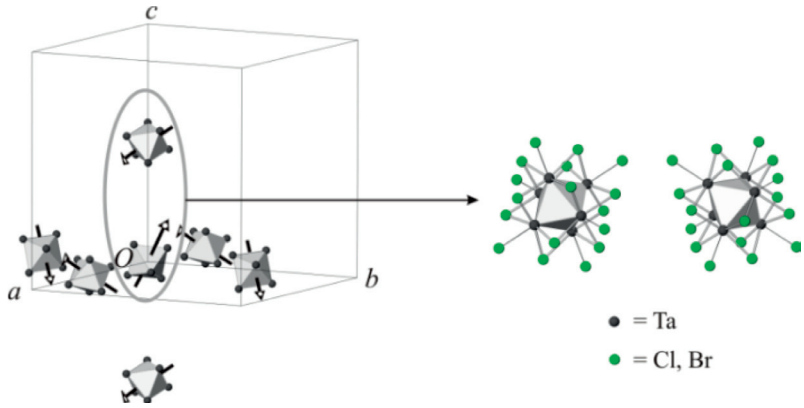
i koja sama ne može povezati sve parove kao simetrijski ekvivalentne. U stvarnosti, postoje dvije vrste para najbližih susjednih jedinki.

Par sastavljen od središnje jedinke i one na položaju (1/4, 1/4, 1/4) (slika 2b), preko spomenute je inverzijske osi trećeg reda ekvivalentan paru sastavljenom od središnje jedinke i one na položaju (–1/4, –1/4, –1/4). U svakoj susjednoj jedinki nalaze se i dodatni centri inverzije, te se duž inverzijske osi trećeg reda stvara jednodimenzijski motiv koji sastavljaju samo parovi ovakvog tipa. Par nije centrosimetričan, već postoje tri osi drugog reda koje prolaze kroz središte para i koje su okomite na inverzijsku os trećeg reda. To proizlazi iz simetrije Wyckoffovog položaja (b), D_3, gdje je smješteno središte para [koordinate (1/8, 1/8, 1/8)]. Oktaedri metalnih atoma u tom su paru okrenuti jedan prema drugome tako da su im dvije plohe paralelne i to one koje su ujedno okomite i na inverzijsku os trećeg reda. U toj orijentaciji premošćujući atomi Cl1 (Br1) jedne jedinke dolaze u blizak kontakt s atomima $Cl1^{vi}$ ($Br1^{vi}$) druge jedinke. Ti kontakti iznose 3,527(3) Å ($Cl1\cdots Cl1^{vi}$) odnosno 3,680(2) Å ($Br1\cdots Br1^{vi}$) [simetrijski kod: (vi) 1/4–*y*, 1/4–*x*, 1/4–*z*]. Zanimljivo je da klasterske jedinke u ovom paru ne dijele međusobno niti jedan vanjski ligandni ion X^a.

Par sastavljen od središnje klasterske jedinke i one na položaju (–1/4, 1/4, 1/4) (slika 2c), preko iste je inverzijske osi trećeg reda ekvivalentan bilo kojem paru sastavljenom od središnje jedinke i jedinke na nekom od položaja (1/4, –1/4, 1/4), (1/4, 1/4, –1/4), (–1/4, –1/4, 1/4), (–1/4, 1/4, –1/4) ili (1/4, –1/4, –1/4). Kako kroz svaku ovu susjednu klastersku jedinku opet prolazi inverzijska os trećeg reda (ali ne u istom smjeru kao i kroz središnju), ovakva povezanost klastera stvara trodimenzijsku strukturnu mrežu. Niti ovaj par nije centrosimetričan jer mu središte leži na Wyckoffovom položaju (g) [koordinate (–1/8, 1/8, 1/8)], koji ima točkastu simetriju C_2. Najznačajnija karakteristika ovog para jest da postoji jedan vanjski ligandni ion X^a koji se dijeli među susjednim klasterima (premošćuje dva klastera). Time se brojnost vanjskih ligandnih iona smanjuje na polovicu u odnosu na same klasterske jezgre $[Ta_6X^i_{12}]$, što je u skladu sa Schäferovim obilježavanjem $[Ta_6X^i_{12}X^{a-a}_{6/2}]$ (Schäfer & Schnering, 1964). Kut koji stvaraju dvije veze Ta–X^a na ionu X^a iznosi 138,98(7)° u Ta_6Cl_{15}, odnosno 138,22(4)° u Ta_6Br_{15}, što svjedoči o velikoj zakrenutosti klasterskih jezgara (oktaedara tantalovih atoma) u paru. Niti jedan par ploha sa susjednih oktaedara nije međusobno paralelan, iako postoje neki bliski međuklasterski kontakti, napose između pojedinih premošćujućih atoma Cl2 (Br2). Tako udaljenosti $Cl2\cdots Cl2^{vii}$ odnosno $Br2\cdots Br2^{vii}$ iznose samo 3,145(3) Å odnosno 3,307(2) Å [simetrijski kod: (vi) 1/4–*x*, –1/4+*z*, 1/4+*y*].



Slika 2 a) Raspored osam najbližih susjednih klasterskih jedinki koji okružuju središnju jedinku smještenu u ishodištu; b) jednodimenzijski motiv karakterističan za jedinke koje su smještene duž inverzijske osi trećeg reda koja prolazi kroz središnju jedinku, te par klastera karakterističan za taj motiv; c) trodimenzijski raspored ostalih šest najbližih klasterskih jedinki koje nisu smještene duž inverzijske osi trećeg reda, te par klastera karakterističan za taj motiv. Radi jasnoće, u prikazima slaganja nacrtani su samo oktaedri tantalovih atoma.



Slika 3 Raspored šest slijedećih najbližih susjednih klasterskih jedinki koje okružuju središnju jedinku smještenu u ishodištu i par klastera karakterističan za taj motiv. Radi jasnoće, u prikazu slaganja nacrtani su samo oktaedri tantalovih atoma.

Drugi susjedi (slijedeći najbliži istovrsni Wyckoffovi položaji u odnosu na položaj u ishodištu) smješteni su na položajima (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (–1/2, 0, 0), (0, –1/2, 0) i (0, 0, –1/2) (slika 3), te se nalaze u vrhovima oktaedra opisanog oko središnje jedinke. Udaljenost između središnje i bilo koje od ovih drugih susjednih jedinki je jednaka i iznosi 10,1630(5) Å za spoj Ta_6Cl_{15} odnosno 10,6545(10) Å za spoj Ta_6Br_{15}. (Udaljenost je dana izrazom *a*/2, gdje je *a* brid jedinične ćelije.) Točkasta simetrija Wyckoffovog položaja u ishodištu (S_6), može povezati svaki par sastavljen od središnje i bilo koje od ovih drugih susjednih jedinki. Ovakav raspored parova stvara trodimenzijsku strukturnu mrežu jednostavne kubne rešetke (scc). Središta parova nalaze se na Wyckoffovom položajima (f) koji su točkaste simetrije C_2, koja je time i molekulska simetrija ovog para. Niti jedan par ploha sa susjednih oktaedara nije međusobno paralelan, a najbliže međurklasterske udaljenosti su Cl1···Cl3^{viii}, Cl3···Cl3^{ix} i Cl1···Cl1^{x} [Br1···Br3^{viii}, Br3···Br3^{ix} i Br1···Br1^{x}], koje iznose 3,884(3), 4,128(2) i 4,276(3) Å [4,043(2), 4,2841(15) i 4,465(2) Å] [simetrijski kodovi: (viii) –1/4+*y*, 1/4–*x*, –1/4–*z*; (ix) *x*, 1–*y*, –1/2–*z*; (x) 1/2–*x*, *y*, –*z*].

Izračun magnetskog međudjelovanja

Za tri karakteristična para susjednih klasterskih jedinki (dva para najbližih susjeda i jedan par slijedećih najbližih susjeda), procjena jakosti magnetskog međudjelovanja računa se s pomoću tehnike slomljene simetrije (*broken symmetry technique*, Novoa i dr., 2011; Noodleman, 1981; Noodleman & Davidson, 1986). Ova tehnika spada u tzv. *spin-dimer*-pristupe (temelji se na proračunu magnetskog međudjelovanja dvaju magnetskih centara u jednom dimeru), a najčešće se upotrebljava u okviru teorije funkcionala elektronske gustoće (DFT) (Whangbo i dr., 2003). Zasniva se na dvama samousuglašenim DFT-proračunima energije; jednom za tripletno stanje i drugi put za stanje slomljene simetrije (stanje u kojem spinovi elektrona na jednom klasteru imaju jednu vrijednost, a spinovi elektrona na drugom klasteru suprotnu vrijednost). Parametar magnetskog međudjelovanja povezan je s razlikom izračunatih energija tih stanja slijedećim izrazom (Novoa i dr., 2011; Noodleman, 1981; Noodleman & Davidson, 1986)

$$J = \frac{2\left(E_{BS} - E_{T'}\right)}{1 + S_{ab}^2} \qquad (3)$$

gdje su E_{BS} i $E_{T'}$ energije stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja, a S_{ab} je integral prekrivanja magnetskih orbitala u stanju slomljene simetrije. Razlika E_{BS}–$E_{T'}$, u graničnom je slučaju potpune delokalizacije magnetskih orbitala (S_{ab} = 1) jednaka vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja *J*. Vrijednosti E_{BS}–$E_{T'}$ računate za tri različita para klasterskih jedinki u spojevima Ta_6Cl_{15} i Ta_6Br_{15}, te za dva tipa funkcionala elektronske gustoće, dane su u tablici 1. Hibridni funkcional B3LYP korišten je zbog njegovog svojstva dobrog predviđanja jakosti magnetskih međudjelovanja

u organskim radikalima, koji su na razini predviđanja dobivenih pomoću točnijih metoda kao što su CASSCF i CASPT2 (Novoa i dr., 2011). Nelokalni funkcional PBE korišten je zbog njegove računalne efikasnosti u okviru programa ADF.

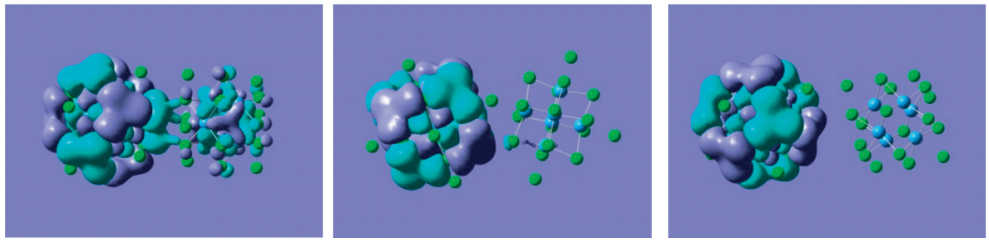
Tablica 1 Razlike u energiji stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja (E_{BS}–$E_{T'}$, eV) za tri karakteristična para susjednih klasterskih jedinki u spojevima Ta_6Cl_{15} i Ta_6Br_{15}, koji su prikazani na slikama 2 i 3.[a]

klasterski par	najbliži susjedi, 1. tip (slika 2b)		najbliži susjedi, 2. tip (slika 2c)		slijedeći najbliži susjedi (slika 3)	
funkcional	PBE	B3LYP	PBE	B3LYP	PBE	B3LYP
Ta_6Cl_{15}	$-1.6424\cdot10^{-2}$	$-4.449\cdot10^{-3}$	$1.04\cdot10^{-4}$	$6.1\cdot10^{-5}$	$-5.64\cdot10^{-4}$	$-1.30\cdot10^{-4}$
Ta_6Br_{15}	$-3.0188\cdot10^{-2}$	$-6.659\cdot10^{-3}$	$1.29\cdot10^{-4}$	$6.7\cdot10^{-5}$	$-1.216\cdot10^{-3}$	$-2.57\cdot10^{-4}$

[a]Vrijednosti su zaokružene prema preciznosti izračuna energije za pojedino stanje

Iz tablice 1 vidljivo je da je, bez obzira na korišteni funkcional i vrstu halogenog atoma, razlika E_{BS}–$E_{T'}$ najveća za prvi tip para najbližih susjednih klastera (slika 2b), da je manja za par slijedećih najbližih susjednih klastera (slika 3), te da je najmanja za drugi tip para najbližih susjednih klastera (slika 2c). Račun pokazuje da je stanje slomljene simetrije u paru najbližih susjeda prvog tipa i u paru slijedećih najbližih susjeda stanje niže energije, što označava antiferomagnetski karakter međudjelovanja. Za par najbližih susjeda drugog tipa tripletno stanje je nešto stabilnije (feromagnetski karakter), ali razlika je mala i nalazi se unutar točnosti metode izračuna. Vrijednosti razlika E_{BS}–$E_{T'}$ pri upotrebi funkcionala B3LYP su manje nego pri upotrebi funkcionala PBE, ali bi se te vrijednosti trebale još korigirati faktorom $2/(1+ S_{ab}^2)$ [izraz (3)], koji također ovisi o funkcionalu korištenom pri računu (Caballol *i dr.*, 1997). Iz tablice 1 može se uočiti da su sve razlike u energijama veće za spoj Ta_6Br_{15} nego za spoj Ta_6Cl_{15}. To je u suglasnosti s hipotezom da su upravo premošćujući halogeni atomi presudni za prijenos magnetskog međudjelovanja u paramagnetskim heksanuklearnim klasterima tantala (Perić *et al*. 2011). Brom inducira veće preklapanje nesparenih molekulskih orbitala a_{2u}-simetrije sa susjednih klastera zahvaljujući tome što su njegove atomske p_z-orbitale iz elektronske ljuske većeg rednog broja u odnosu na klorove [p_z-orbitale su sastavni dio molekulskih orbitala a_{2u}-simetrije (Ogliaro *i dr.*, 1998)]. Važnost doprinosa atomskih orbitala s halogenih atoma na premošćujućim položajima vidljiva je i na slici 4, gdje su prikazane jednostruko zaposjednute molekulske orbitale (SOMO-orbitale) u stanju slomljene simetrije s tri vrste dimera u spoju Ta_6Cl_{15}. Na slici 4a, koja prikazuje SOMO-orbitalu u dimeru karakterističnom za par najbližih susjeda prvog tipa, preklapanje je najveće i to upravo na mjestima koja zauzimaju premošćujući klorovi atomi oznake

Cl1, tamo gdje se ostvaruju interklasterski kontakti Cl1···Cl1[vi] (vidi analizu kristalnog slaganja). U dimeru karakterističnom za par najbližih susjeda drugog tipa (slika 4b) preklapanje orbitala je znatno manje, iako atomi oznake Cl2 preko kontakata Cl2···Cl2[vii] dolaze veoma blizu jedan drugome (vidi analizu kristalnog slaganja).



a) b) c)

Slika 4 Jednostruko zaposjednute orbitale dimera $[\{Ta_6Cl_{12}Cl_6\}_2]^{6-}$ karakterističnog za par najbližih susjednih klastera prvog tipa (a) i za par slijedećih najbližih susjednih klastera (c), te dimera $[\mu\text{–}Cl\{Ta_6Cl_{12}Cl_5\}_2]^{5-}$ karakterističnog za par najbližih susjednih klastera drugog tipa (b). Zelene i plave kuglice predstavljaju atome klora odnosno tantala.

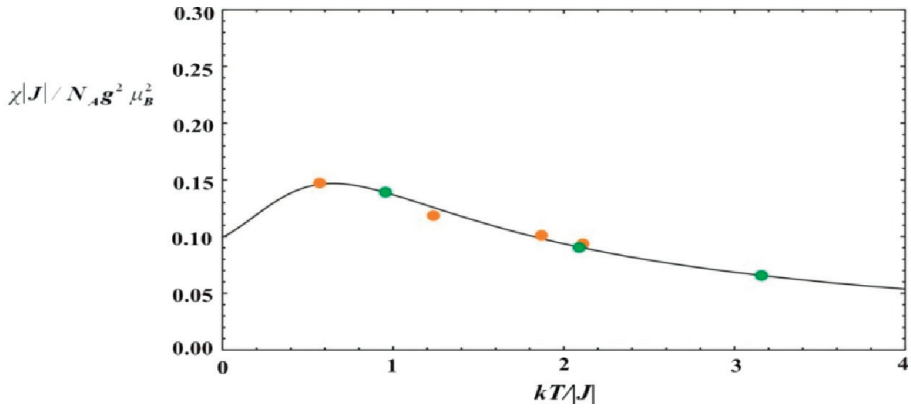
Određivanje magnetskog modela i usporedba s eksperimentalnim podacima

Na temelju izračunanih razlika E_{BS}–$E_{T'}$ možemo zaključiti da je magnetsko međudjelovanje ovim spojevima uglavnom antiferomagnetsko i da se najvećim dijelom prenosi kroz jednodimenzijske motive sukladne s inverzijskim osima trećeg reda, a koje čine samo parovi najbližih susjednih klastera prvog tipa. Svi parovi su simetrijski ekvivalentni, te zaključujemo da bi spinski Hamiltonijan (u vanjskom magnetskom polju B) oblika

$$\hat{H} = -J_{ns(1)} \sum_{i,j \in ns(1)} \hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j - g\mu_B B \sum_i S_i^z \qquad (4)$$

ispravno opisivao magnetska svojstva ovih sustava. Oznaka *ns*(1) označava *najbliže susjede prvog tipa* a $J_{ns(1)}$ je parametar magnetskog međudjelovanja u takvom paru. Hamiltonijan (4) sadrži u sebi Heisenbergov Hamiltonijan (2), koji bi trebao ispravno opisivati međudjelovanje među ovim klasterima, jer su nespareni spinovi lokalizirani na molekulskim orbitalama klastera a_{2u}-simetrije (Ogliaro i dr., 1998). Naime, u pravilu magnetski centri u kojima nema doprinosa kutne količine gibanja **L**, međudjeluju Heisenbergovim oblikom spinskog Hamiltonijana (Kahn, 1993; de Jongh & Miedema, 1974). Na temelju toga može se zaključiti da bi magnetska susceptibilnost ovih spojeva trebala slijediti Bonner-Fisherov model (1), jer se on zasniva na jednodimenzijskom Heisenbergovom Hamiltonijanu (4). U radu Bauera i Schneringa iz 1968 dana su i mjerenja magnetske susceptibilnosti za oba spoja (Ta_6Br_{15} i Ta_6Cl_{15}), pri nekoliko temperatura u rasponu od 90 do 633 K (Bauer & Schnering, 1968, tablica 2).

Podaci mjereni pri temperaturama nižim od 300 K (ostale temperature su isključene iz analize zbog upitne termičke stabilnosti samih klastera), predočeni su na slici 5, kao reducirana susceptibilnost ($\chi|J|/N_A g^2 \mu_B{}^2$) u odnosu na reduciranu temperaturu ($kT/|J|$). Ovih nekoliko eksperimentalnih točaka dosta dobro prijanja uz teorijski Bonner-Fisherov model, napose one za Ta_6Cl_{15}. Parametri međudjelovanja (navedeni na slici 5) nalaze se između vrijednosti E_{BS}–$E_{T'}$ računanih pomoću tehnike slomljene simetrije korištenjem funkcionala PBE ili B3LYP (tablica 1, prvi tip najbližih susjeda, 1eV ~ $1.16 \cdot 10^4$ K). Budući da te razlike treba još korigirati s $2/(1+S_{ab}{}^2)$, što je veće od 1, zaključujemo da funkcional B3LYP daje dosta dobro slaganje s vrijednostima navedenim u opisu slike 5.



Slika 5 Mjerena reducirana magnetska susceptibilnost ($\chi|J|/N_A g^2 \mu_B{}^2$) u odnosu na mjerenu reduciranu temperaturu ($kT/|J|$) za spoj Ta_6Cl_{15} (zelene točke) i spoj Ta_6Br_{15} (smeđe točke) na temelju podataka iz literature (Bauer & Schnering, 1968, tablica 2), uz g = 2 i J = 93.5 K za Ta_6Cl_{15} te J =157,3 K za Ta_6Br_{15}. Puna crta predstavlja Bonner-Fisherov model za susceptibilnost antiferomagnetskog Heisenbergovog lanca (1).

Poboljšanje magnetskog modela (4) može se učiniti na dva načina: (a) dodavanjem dodatnih Heisenbergovih međudjelovanja među drugim jedinstvenim parovima u strukturi (slijedećih po jakosti) ili (b) uračunavajući doprinose mogućih dodatnih oblika međudjelovanja među klasterima. Poboljšanje pod (a) znači proširivanje modelnog Hamiltonijana (4) oblikom oblikom

$$\hat{H} = -J_{ns(1)} \sum_{i,j \in ns(1)} \hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j - J_{sns} \sum_{i,k \in sns} \hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_k - g\mu_B B \sum_i S_i^z \qquad (5)$$

gdje *sns* označava *slijedeće najbliže susjede* a J_{sns} je karakteristični parametar magnetskog međudjelovanja u takvom paru. Naime, prema tablici 1, međudjelovanje između slijedećih najbližih susjeda trebalo bi biti slijedeće međudjelovanje po jakosti.

Doprinos međudjelovanja J_{sns} u krivulji magnetske susceptibilnosti očekuje se pri temperaturama do 14 K (tablica 1, 1eV ~ $1{,}16 \cdot 10^4$ K). Nadalje, kako parovi slijedećih najbližih susjeda tvore trodimenzijsku strukturu jednostavne kubne rešetke (scc, vidi analizu kristalnog slaganja), mogući su fazni prijelazi u magnetski uređena stanja. Pri temperaturama višim od 14 K ove fazne prijelaze ne očekujemo, jer je dominantno međudjelovanje duž jednodimenzijskih strukturnih motiva, a poznato je da jednodimenzijski magnetski sustavi (bez obzira na oblik Hamiltonijana) nemaju uređenja pri konačnim temperaturama (Landau & Lifshitz, 1958; de Jongh & Miedema, 1974). Pri temperaturama koje su znatno više od desetak K, član $-J_{sns}\Sigma \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_k$ u Hamiltonijanu (5) mogao bi se zamijeniti oblikom srednjeg molekulskog polja ($-J_{sns}\Sigma \langle \boldsymbol{S}_k \rangle S_i^z$), te bi očekivana krivulja magnetske susceptibilnosti ostala Bonner-Fisherov model [izraz (1) uz $x = J_{ns(1)}/kT$], ali popravljena za dodatno međulančano međudjelovanje J_{sns} (Carlin & Duyneveldt, 1977):

$$\chi = \frac{\chi_{BF}}{1 - \dfrac{6 J_{sns} \chi_{BF}}{N_A g^2 \mu_B^2}} \tag{6}$$

U ovom smo izrazu uzeli da je $z = 6$, jer je to broj slijedećih najbližih susjeda koji okružuju središnju klasterku jedinku (slika 3).

Drugi način poboljšanja osnovnog modela (4) jest uvođenje dodatnih oblika magnetskog međudjelovanja. Najpoznatiji takav oblik je Dzialoshinsky-Moriyino (DM) međudjelovanje (Dzialoshinsky, 1958; Moriya, 1960) koje se javlja kao posljedica miješanja niskoležećih stanja u spinskom dimeru preko spin-orbitalne sprege koja je zanemarena u Heisenbergovom Hamiltonijanu (2). DM-međudjelovanje se opisuje dodatnim članom oblika $\mathbf{D} \cdot \boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j$ u dimeru gdje je izraženo Heisenbergovo međudjelovanje, te bi poboljšani magnetski model imao oblik:

$$\hat{H} = \sum_{i,\, j \in ns(1)} \left(-J_{ns(1)} \hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j + \mathbf{D} \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_i \times \hat{\boldsymbol{S}}_j \right) - g \mu_B B \sum_i S_i^z \tag{7}$$

Vektor **D** je tzv. Dzialoshinsky-Moriyin vektor kojemu postojanje i usmjerenje u prostoru ovisi o simetriji magnetskih centara *i* i *j* (u ovom slučaju o simetriji para najbližih susjednih klastera koji je usmjeren duž inverzijske osi trećeg reda). Iznos tog vektora (a time i sama jakost DM-međudjelovanja) je reda veličine $\Delta g J/g$ (Moriya, 1960), gdje je g g-faktor klastera, Δg anizotropija g-faktora, a J je parametar izotropnoga, Heisenbergovog međudjelovanja. Par najbližih susjednih klastera za koji se predviđa jako magnetsko međudjelovanje (1. tip, slika 2b) ima simetriju D_3 (vidi analizu kristalnog slaganja) i u takvoj simetriji **D**-vektor može biti konačan i usmjeren duž inverzijske osi trećeg reda (Moriya, 1960). Ovo potencijalno DM-međudjelovanje može utjecati na ponašanje magnetske susceptibilnosti pri niskim temperaturama (Feyerherm i dr., 2000; Affleck & Oshikawa, 1999), te na eventualnu pojavu slabog feromagnetizma u uređenju.

Zaključak

Na temelju kristalnih struktura i izračunanih razlika u energiji između stanja slomljene simetrije i tripletnog stanja za različite parove najbližih susjednih klasterskih jedinki i za par slijedećih najbližih klasterskih jedinki u spojevima Ta_6X_{15} (X = Cl, Br) možemo zaključiti da su ovi spojevi potencijalni jednodimenzijski antiferomagneti, iako je struktura sukladna s kubnom prostornom grupom visoke simetrije ($Ia\bar{3}d$). Jednodimenzijski magnetizam nije u suprotnosti sa strukturom jer se inverzijske osi trećeg reda ne sijeku. Izračuni energija temeljeni na dva funkcionala za energiju korelacije/izmjene (PBE i B3LYP) pokazuju da je najjače antiferomagnetsko međudjelovanje među parovima klastera koji leže duž inverzijske osi trećeg reda, zatim da je slijedeće po jakosti međudjelovanje između slijedećih najbližih susjeda, te da je međudjelovanje najslabije između klastera koji predstavljaju najbliže parove, ali one koji nisu usmjereni duž inverzijskih osi trećeg reda. Međulančano magnetsko međudjelovanje preko slijedećih najbližih susjeda moglo bi dovesti do pojave uređenja pri niskim temperaturama (ispod 14 K). U parovima najbližih klasterskih jedinki poslaganih duž inverzijske osi trećeg reda također bi moglo postojati i dodatno Dzialoshinsky-Moriyino međudjelovanje, s **D**-vektorom usmjerenim duž inverzijske osi. Dostupni podaci mjerene magnetske susceptibilnosti u skladu su s jednodimenzijskim antiferomagnetizmom, ali bi se detaljnija analiza susceptibilnosti pri nižim temperaturama mogla učiniti jedino dodatnim mjerenjima susceptibilnosti, te karakterizacijom drugim tehnikama (npr. $^{35/37}$Cl i/ili $^{79/81}$Br NMR-om u čvrstom stanju).

Literatura

Affleck, I. & Oshikawa, M. (1999). *Phys. Rev. B* **60**, 1038–1056.

Baerends, E. J., Ellis, D. E. & Ros, P. (1973). *Chem. Phys.* **2**, 41–51.

Bauer, D. & Schnering, H.–G. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 259–276.

Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652.

Bonner, J. C. & Fisher, M. E. (1964). *Phys. Rev.* **135**, A640–A658.

Caballol, R., Castell, O., Illas, F., Moreira, P. R. & Malrieu, J. P. (1997). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7860–7866.

Carlin, R. L. & van Duyneveldt, A. J. (1977). *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, New York: Springer-Verlag.

Delgado Friedrichs, O., Plevert, J. & O'Keeffe, M. (2002). *Acta Cryst.* **A58**, 77–78.

Deumal, M., Bearpark, M. J., Novoa, J. J. & Robb, M. A. (2002). *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1299–1315.

Dirac, P. A. M. (1928). *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **117**, 610–624.

Dzialoshinsky, I. (1958). *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241–255.

Eifert, T., Hüning, F., Lueken, H., Schmidt, P. & Thiele, G. (2002). *Chem. Phys. Lett.* **364**, 69–74.

Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.

Feyerhehm, R., Abens, S., Günther, D., Ishida, T., Meiβner, M., Meschke, M., Nogami, T. & Steiner, M. (2000). *J. Phys., Condens. Matter*, **12**, 8459–8509.

Fontaine, B., Cordier, S., Gautier, R., Gulo, F., Halet, J–F., Perić, B. & Perrin C. (2011). *New J. Chem.* **35**, 2245–2252.

de Jongh, L. J. & Miedema, A. R. (1974). *Adv. Phys.* **23**, 1–260.

Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*, 1st ed. New York: Wiley–VCH.

Köhler, J., Simon, A. & Whangbo, M. H. (2009). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 2396–2398.

Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. (1958). *Statistical Physics*, London, Pergamon Press.

van Leeuwen, H. J. (1921). *J. Phys. Radium* **2**, 361–377.

van Lenthe, E, Baerdens, E. J. & Snijders, J. G. (1993). *J. Chem. Phys.* **99**, 4597–4610.

van Lenthe, E, Baerdens, E. J. & Snijders, J. G. (1994). *J. Chem. Phys.* **101**, 9783–9792.

Lueken H.(1999). *Magnetochemie*, 1st ed. Stuttgart: Teubner.

Moriya, T. (1960). *Phys. Rev.* **120**. 91–98.

Noodleman, L. (1981). *J. Chem. Phys.* **74**, 5737–5743.

Noodleman, L. & Davidson, E. R. (1986). *Chem. Phys.* **74**, 5737–5743.

Novoa, J. J., Deumal, M. & Jornet-Somoza, J. (2011). *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3182–3212.

Ogliaro, F., Cordier, S., Halet, J.–F., Perrin, C., Saillard, J.–Y. & Sergent, M. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 6199–6207.

Oitmaa, J., Hamer, C. & Zheng W. (2006). *Series Expansion Methods for Strongly Interacting Lattice Models*, 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press.

O'Keeffe, M., Plevert, J., Teshima, Y., Watanabe, Y. & Ogama, T. (2001). *Acta Cryst.* **A57**, 110–111.

O'Keeffe, M., Plevert, J. & Ogawa, T. (2002). *Acta Cryst.* **A58**, 125–132.

Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). **77**, 3865–3868.

Perić, B., Cordier, S., Cuny, J., Gautier, R., Gizouarn, T. & Planinić, P. (2011). *Chem. Eur. J.* **17**, 6263–6271.

Schäfer, H. & Schnering, H.–G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 833–849.

Schnering, H.–G., Vu, D., Jin, S.–L. & Peters, K. (1999). *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **214**, 15–16.

Sinzig, J., De Jongh, L. J., Ceriotti, A., Della Pergola, R., Longoni, G., Sterner, M. & Albert, K. (1998). *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3211–3214.

Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. (1994). *J. Phys. Chem*. **98**, 11623–11627.

te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., van Gisbergen, S. J. A., Fonseca Guerra, C., Baerends, E. J., Snijders, J. G. & Ziegler, T. (2001). *J. Comput. Chem.* **22**, 931–967.

Whangboo, H.–G., Koo, H.–J. & Dai, D. (2003). *J. Solid State Chem.* **176**, 417–481.

IZMEĐU NEREDA I REDA - RENTGENSKA I ELEKTRONSKA KRISTALOGRAFIJA NA INSTITUTU ZA FIZIKU U ZAGREBU (†)

Ognjen Milat i Krešimir Salamon, Mirko Stubičar* i Dragan Kunstelj*

Laboratorij za strukturna istraživanja, Institut za fiziku, Zagreb
* Odjel fizike metala I, Institut za fiziku, Zagreb (od 1968. do 1990.)

(†)*U znak sjećanja na umrle kolege kristalografe s Instituta za fiziku, naše suradnike, voditelje i profesore: prof. dr. Katarinu Kranjc, prof. dr. Davora Duževića, prof. dr. Antuna Bonefačića*

Ključne riječi: elektronska mikroskopija i difrakcija, stupanj kristalnog uređenja, amorfna struktura, periodični i neperiodični kristali

Elektronska kristalografija (EC) je specifična metoda i tehnika koja ima dugu tradiciju na Institutu za fiziku u Zagrebu. To je metoda kvantitativnog određivanja kristalne strukture, koja rezultira mapom elektrostatičkog potencijala u jediničnoj ćeliji, analogno mapi elektronske gustoće u rentgenskoj kristalografiji (XRC). Teorijski, EC kombinira strukturnu informaciju, koja je sadržana u obliku elektronske difrakcije (ED), s informacijom sadržanom u pripadnim slikama visokog razlučivanja (HREM). Praktično, to je optička metoda vizualizacije lokalne kristalne strukture u obliku njene dvodimenzijske (2D) projekcije. Nasuprot tehnikama XRC, kojima defekti, djelomični nered, dodatno uređenje, neperiodičnost i modulacija u realnoj kristalnoj strukturi čine metodološku poteškoću, tehnike EC su najmoćnije u karakterizaciji upravo takvih odstupanja od *idealne*, periodične, strukture. U radu su opisani neki primjeri naših ranijih ali i nedavnih strukturnih istraživanja: potpuno neuređeni (amorfni) i djelomično uređeni kristali, fazni prijelazi tipa red-nered u trodimenzijskim (3D) periodičnim kristalima i dvodimenzijskim liotropskim tekućim kristalima, difrakcijske sličnosti i razlike nanokristalne faze prema amorfnoj fazi, neperiodični red kvazikristala, vrsta i doseg uređenja u slojevitim naslagama.

1. Uvod

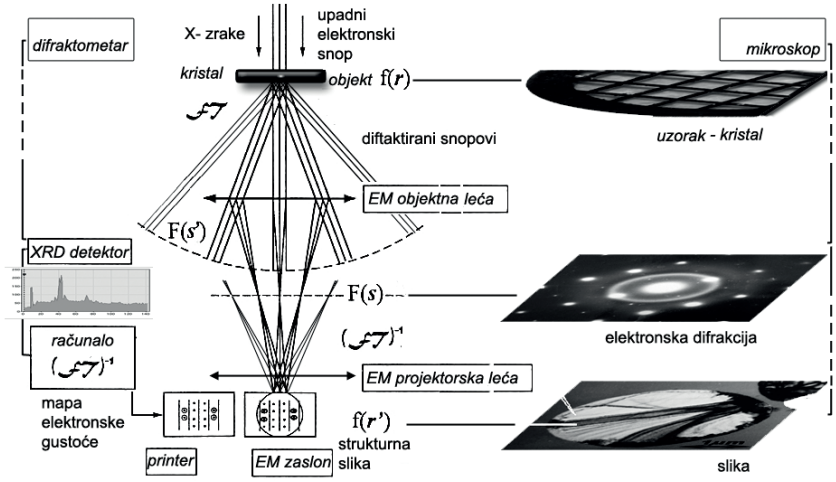
Kristalografija se na Institutu za fiziku u Zagrebu (prije: Institutu za fiziku Sveučilišta), od svojih početaka 1960/70-ih godina osnivala, osim na tehnici rentgenske difrakcije (XRD), naglašeno i na tehnici transmisijske elektronske mikroskopije (TEM). Ove se dvije tehnike plodonosno nadopunjuju naročito pri istraživanju nepravilnosti periodične kristalne strukture (točkastih, linijskih, ravninskih defekata), i/ili lokalnih varijacija u strukturi neravnotežnih metastabilnih faza, te dodatnog uređenja (domene, nadstrukture, sumjerljive i nesumjerljive modulacije) u fazama funkcionalnih materijala neobičnih fizičkih svojstava.

U to su se vrijeme dominantno istraživali učinci brzog hlađenja, s naglaskom na povezanost neravnotežne strukture i fizičkih svojstva tako dobivenih metala i metalnih slitina (najčešće s aluminijem kao glavnom komponentom). Uređaji za vrlo (ultra) brzo kaljenje (UBK) kućne izrade omogućavali su brzine hlađenja od oko 10^6 °C/s (Franetović 1979), a u pripravljenim uzorcima nađene su metastabilne kristalne i amorfne faze. Struktura UBK uzoraka uglavnom je istraživana ili nekom od tehnika XRD, ili tehnikom ED. U grupi koju su činili A. Bonefačić, K. Kranjc, A. Kirin, D. Dužević, M. Stubičar, D. Kunstelj, V. Franetović, A. Tonejc, A.M. Tonejc, O. Milat, (i dijelom: M. Očko, Z. Vučić), svi su koristili XRD osim D. Kunstelja (isključivo TEM), te D. Duževića, A.M. Tonejc, O. Milata (obje tehnike: XRD i TEM). Instrumentaciju su činili rentgenski difraktometri i kamere za monokristal i prah: *Siemens*, *Univac*, *Anton Paar*, te elektronski mikroskop *Philips* EM300.

2. Kristalografija rentgenskim difraktometrom i elektronskim mikroskopom

Od posebnog je interesa uočiti sličnosti i razlike u kristalografskom istraživanju tehnikama XRD i TEM, te istaknuti njihove usporedne prednosti i slabosti.

Sličnost je vidljiva na slici 1 (Milat 1995), s tim što je ekvivalentna valna duljina elektrona energije 200 keV oko sto puta manja od rentgenske Cu$K\alpha$, pa je difrakcijska informacija sažeta u manjem kutnom intervalu ($2\Theta < 3°$). Zato se ne rasprostire po cijelom prostornom kutu kao u rentgenskoj difrakciji, nego je usmjerena naprijed i propagira se duž optičke osi kroz stražnju žarišnu ravninu objektivne leće, te dalje kroz projekcijsku leću, do zaslona mikroskopa. Razlika, koja se ne vidi na sl. 1, proizlazi iz 10^6 puta jače interakcije upadnog elektrona (200 keV) u odnosu na upadni X-foton (8keV; Cu$K\alpha$) s elektronima i atomima u kristalnoj rešetci uzorka, pa je volumen za mjerljivu difrakciju razmjerno manji. Zato je i vidljivost lokalne nepravilnosti (nereda, neperiodičnosti, ...), ili nadstrukturnog uređenja, kroz pojavu difraktiranog intenziteta (difuznog ili točkastog nadrefleksa) između osnovnih čvorova recipročne rešetke, puno veća u ED (vidi sl. 2, 4, 5) u odnosu na XRD.



Slika 1 Prikaz kristalografske analize rentgenskom difrakcijom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom. U sredini je skicirano kako raspršenje upadnog snopa/zrake u niz difraktiranih snopova predstavlja Fourierovu analizu, t.j. direktnu transformaciju FT $\{f(\boldsymbol{r})\} \rightarrow F(\boldsymbol{s}')$. Lijevo je shematizirano kako XRD detektor registrira difrakcijsku informaciju i prenosi u računalo, gdje se inverznom transformacijom FT^{-1} $\{F(\boldsymbol{s}')\} \rightarrow f(\boldsymbol{r}')$ određuje kristalna struktura. Desno je skicirano kako se obje transformacije zbivaju unutar mikroskopa: direktna - kroz difrakciju $F(\boldsymbol{s})$ u stražnjoj žarišnoj ravnini objektivne leće, pa inverzna kojom se strukturna slika $f(\boldsymbol{r}')$ stvara na zaslonu unutar mikroskopa; tu realnu sliku možemo preko CCD kamere prikazati i na vanjskom monitoru. Sasvim desno je slikoviti prikaz dva alternativna oblika strukturne informacije o kristalu kao objektu: kroz difrakciju u recipročnom, ili sliku (povećanu) u direktnom prostoru.

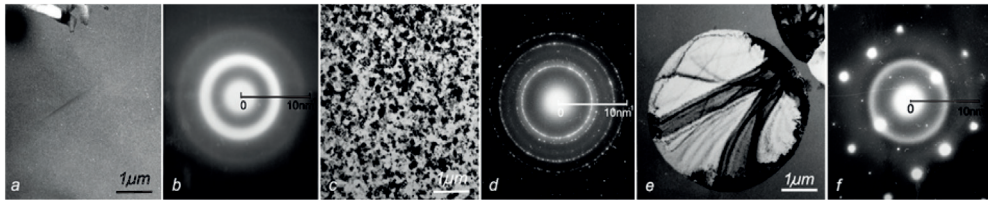
Međutim, prejaka interakcija upadnog visokoenergijskog elektrona s elektronima i atomima materijala uzrokuje dinamičnost difraktiranog intenziteta, pa ni strukturna slika nije jednoznačna (Amelinckx 1992); jako ovisi o instrumentalnim uvjetima (žarišna daljina objektiva, položaj objektivnog otvora, ...), i o uzorku (debljina kristala, otklon od zonske orijentacije,...).

Dodatno treba spomenuti mogućnost *in situ* eksperimenata u elektronskom mikroskopu: moguće je analizirati difrakcijsku sliku i sliku s istog odabranog djelića materijala – kristala; i to pri grijanju/hlađenju (sl. 4) ili nagibanju oko izabrane kristalografske osi (sl. 5). I sve to "preskakivanjem" iz recipročnog prostora difrakcije u direktni prostor slike, pritiskom prsta na preklopnik DIFF/IM!

3. Uređenje i kristalizacija amorfne metalne slitine Zr-Fe

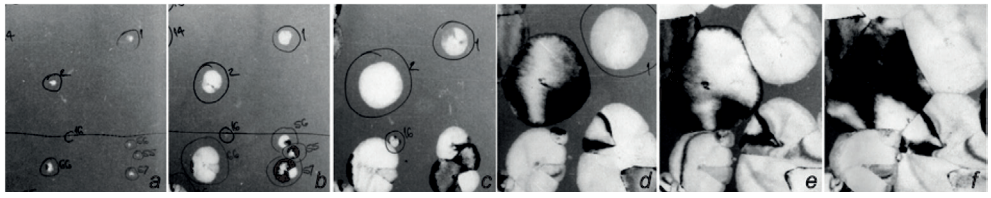
Kućnom izradom uređaja za vrlo brzo kaljenje metodom levitacije (Milat 1977) bilo je moguće zagrijavati do 1800 °C te rastaliti uzorke metala i metalnih slitina

mase od 50mg do 5g (bez kontakta taljevine sa stijenkama reaktorske posude), te ih zakaliti brzinom od 10^6 °C/s. Osim tada već poznate slitine $Pd_{.80}Si_{.20}$, zakaljena je u amorfno stanje (prvi puta u svijetu) i čisto metalna slitina $Zr_{.75}Fe_{.25}$ (Milat 1978), sl. 2a, b.



Slika 2 Kristalizacija amorfne slitine $Zr_{.75}Fe_{.25}$; elektronsko-mikroskopijske slike s pripadnim difrakcijskim slikama; (a) beskontrastno područje amorfne faze, s difuznim raspršenjem (b); (c) sitnozrnata polikristalna faza s *prstenastom* difrakcijskom slikom (d); (e) veliki monokristal faze Zr_3Fe s *točkastom* difrakcijskom slikom (f). Okrugli kristal u (e) izrastao je nukleacijom i radijalnim rastom iz okolne amorfne faze pri *in situ* grijanju na 350°C. Kontrast tamnih pruga u (e) odražava ispupčenje diskolikog kristala, a pravokutna mreža svijetlih točaka-spotova u (f) otkriva njegovu kubnu strukturu sa simetrijom *Pm*3*m* (s podrešetkom *Fm*3*m*). Označene su mjere u direktnom i recipročnom prostoru.

U difrakcijskim profilima snimljenim tehnikom XRD uvijek su, uz difuzne maksimume, bili registrirani i tragovi kristalnih linija. Elektronska difrakcija je pokazala da su samo najtanji dijelovi uzorka potpuno amorfne strukture dok su deblji dijelovi polikristalni sa zrnima veličine $\approx 10^{-1}$μm (sl. 2c, d). Amorfni profili (sl. 2b) analizirani su vlastitom verzijom računalnog programa po G.G. Johnsonu Jr. Ustanovljeno je da se struktura i ove slitine može zadovoljavajuće opisati modelom topološki neuređene politetraedarske slagaline koji dobro opisuje strukturu amorfne slitine s metaloidnim komponentama.

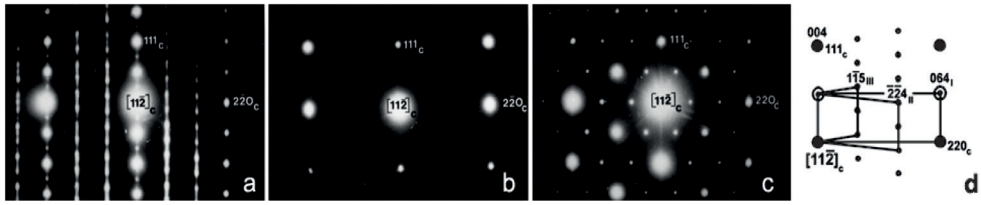


Slika 3 Kinetika rasta kubnih kristala Zr_3Fe iz amorfne faze $Zr_{.75}Fe_{.25}$ pri izotermnom popuštanju na 350°C u elektronskom mikroskopu. U (a) nukleacija je inducirana početnim pregrijavanjem 1 min na 390°C; rast okruglih kristala praćen je mjerenjem njihovih dijametara (do koalescencije) u snimkama od (b) do (f), slijedom 4, 8, 16, 32, i 64 minute grijanja. Širina svake sličice je 4,5 μm.

Nađena je zavidna stabilnost amorfne faze jer trenutno kristalizira tek zagrijavanjem na oko 400°C. Kinetika rasta velikih okruglih monokristala *in situ* grijanjem na 350°C (sl. 3), otkriva spori aktivacijski proces u napredovanju granice kristalna-amorfna faza (Milat 1979).

4. Superstrukturno uređenje mobilnih kationa Cu_{1-x} u Cu-Se rešetci superionskog kristala $Cu_{2-x}Se$

Problem određivanja kristalne strukture niskotemperaturne faze β-$Cu_{2-x}Se$ datira *od davnine* kada je ustanovljeno (Rahlfs 1936) da niti jedna jednostavna struktura, poput kubne (antifluoritne), ne može objasniti tadašnje eksperimentalne XRD nalaze.



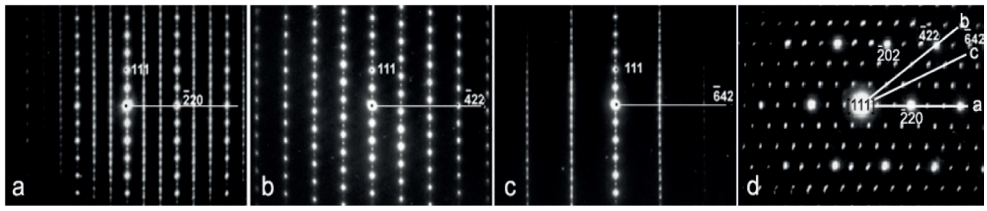
Slika 4 Transformacija strukture kristala $Cu_{2-x}Se$ je dokumentirana *in situ* grijanjem u elektronskom mikroskopu; (a) i (c) - difrakcijske slike niskotemperaturne monoklinske β-faze na sobnoj temperaturi; (b) difrakcijska slika visokotemperaturne kubne α-faze na 150°C; osnovni spotovi indicirani su pomoću kubne podrešetke α-faze. Vrpce nadstrukturnih refleksa u (a), i slabi spotovi između osnovnih u (c), odražavaju reorijentaciju domenskog uređenja Cu_{1-x} kationa u β-fazi po trigonskim međumjestima unutar različitih ravnina {111} podrešetke; odsustvo nadstrukturnih spotova u (b) posljedica je neuređenosti Cu_{1-x} kationa po svim intersticijskim mjestima imobilne Cu-Se rešetke, i njihove mobilnosti u α-fazi. U (d) je skica preklapanja čvornih mreža triju domenskih varijanti monoklinske rešetke β-faze pomoću kojih je interpretirana difrakcijska slika (a).

Naime, takvom jednostavnom strukturom visoke kubne simetrije, *Fm*3*m*, moguće je karakterizirati strukturu visokotemperaturne faze α-$Cu_{2-x}Se$. U ovoj se fazi iznad 140°C (za $x \approx 0$) iskazuje svojstvo tzv. superionske vodljivosti. Ono se može strukturno objasniti u modelu mobilnosti Cu kationa po višestruko brojnijim međumjestima unutar Cu-Se kubnog skeleta-kaveza simetrije *F*$\bar{4}$3*m* (Borchert 1945) zvanog imobilni podsistem.

Naše EM&D istraživanje (Milat 1990) trebalo je ustanoviti strukturni model niskotemperaturne (ionski nevodljive) faze, te dati razumijevanje strukturne promjene pri faznom prijelazu iz visokotemperaturne (tzv.superionske) α faze, u niskotemperaturnu β fazu.

Analizom elektronskih difrakcijskih slika snimljenih pri *in situ* grijanju i hlađenju unutar mikroskopa (slika 4) za nekoliko uzoraka kristala $Cu_{2-x}Se$, s rastućom nestehiometrijskom devijacijom x, po prvi su put vizualizirane strukturne promjene pri

faznom prijelazu $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ (Vučić 1981). Vrpce nadrefleksa s učetverostručenjem periodičnosti duž osi [*hhh*]*, skraćene za 1,5% u sl. 4a, odražavaju slojevitu uređenost Cu-kationa s utrostručenjem perioda unutar romboedarski razvučenih četveroslojeva (111) Cu-Se ravnina; isčezavanje nadrefleksa s anuliranjem skraćenja duž osi [*hhh*]* u sl. 4b odražava promjenu red-nered u kationskom podsistemu s isčezavanjem romboedarskog istegnuća kubnog Cu-Se skeleta; slabi spotovi na sl. 4c odražavaju preusmjerenje kationskog uređenja ali s romboedarskim istegnućem duž druge osi [$\bar{1}$11], tj. druge prostorne dijagonale kubne ćelije Cu-Se skeleta.

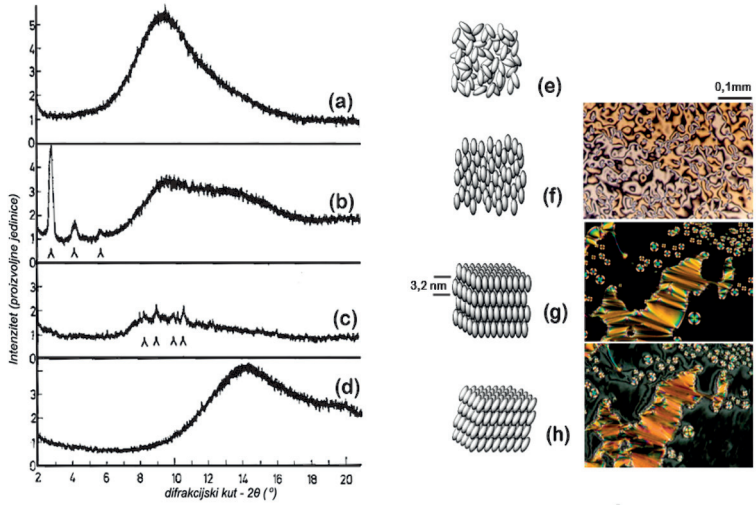


Slika 5 Studij recipročnog prostora faze β-$Cu_{2-x}Se$ kroz tri difrakcijske zone snimljene nagibanjem kristala unutar mikroskopa, oko zajedničke $[111]_c$ osi kubne podrešetke. Nagibna os koincidira s pravcem kroz središnje vrpce spotova u (a), (b), i (c), a izlazi okomito iz središnje točke ravnine (d), u kojoj su označeni polutragovi odgovarajućih recipročnih ravnina (a), (b) i (c).

Razumijevanje strukturnih promjena svodi se na sljedeće (Milat 1987): romboedarsko istegnuće imobilnog Cu-Se skeleta duž jednog smjera [111] ima za posljedicu zatvaranje kanala za Cu-kationsku difuziju duž okomitih <$\bar{1}$10> smjerova. To rezultira imobillizacijom Cu-kationa po podskupinama međumjesta, s potrostručenjem periodičnosti unutar slojeva podskupa ravnina (111). Takvim sređivanjem može nastati dvanaest varijanti monoklinske nadrešetke (parametri jedinične ćelije objavljeni u radu Milat, 1987). Naime, simetrijska analiza redukcije simetrije s kubne T^2_d ($F\bar{4}3m$) na monoklinsku C^3_s (Cm), pri faznom prijelazu prvog reda $\alpha \rightarrow \beta$, pokazuje da postoje četiri puta po tri orijentacijske varijante monoklinske nadćelije (Gladić 1992). Po tri varijante monoklinskih domena grupiraju se u okviru svake od četiri simetrijski ekvivalentne romboedarske deformacije.

5. Slojevito molekulsko uređenje u liotropskom tekućem kristalu

Struktura koloidnih precipitata jedno-, dvo-, i tro- valentnih dodecil benzensulfonata, t.j. soli dodecil benzen-sulfonske kiseline (HDBS) s metalnim kationima, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, i/ili Al, istraživana je tehnikama polarizacijske mikroskopije, svjetlosnog raspršenja, rentgenskog raspršenja pod malim kutom (SAXS) i rentgenske difrakcije na sobnoj temperaturi (Težak 1984a, slika 6).



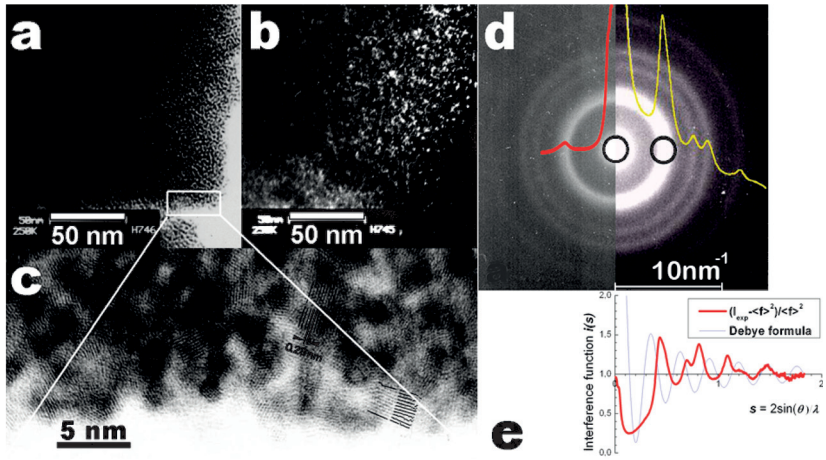
Slika 6 Uređenje u fazi liotropskog tekućeg kristala karakterizirano pomoću rentgenske difrakcije: (a) potpuno neuređena tekuća faza koncentriranog deterdženta (HDBS kiselina); (b) 2D uređena faza $Mg(DBS)_2$ soli u vodenoj otopini; (c) djelomično uređena 3D kristalna faza u isušenom talogu $Mg(DBS)_2$ soli; (d) nered u tekućoj fazi H_2O. Markirani refleksi na niskim kutovima u (b) opisuju višeslojno uređenje organskih molekula karakteristično za smektičke faze -A i -C tekućih kristala - skice (g) i (h); (f) je skica nematičke faze djelomično orijentiranih molekula bez međuslojnog uređenja. Uz skice su pripadne mikroskopske slike s karakterističnim kontrastom u polariziranoj svjetlosti (širina slika 500 μm). (e) je skica izotropne faze t.j. nereda – s odsustvom i orijentacijskog molekulskog uređenja.

Opažene su i karakterizirane dvije djelomično kristalizirane faze za $Mg(DBS)_2$; osim djelomično neuređene 3D kristalne faze u sasušenim talozima (sl. 6c) pri izvjesnim precipitacijskim uvjetima, nađeno je da postoji šire područje koncentracija DBS^-/Mg^{2+}, gdje je uljasti precipitirani materijal u fazi liotropskog tekućeg kristala. Oblik molekulskog uređenja u precipitiranoj uljastoj fazi razotkriva se u XRD slici (slika 6b), karakterističnom za smektik fazu A tekućeg kristala. Naime, markirani maksimumi na niskom kutu predstavljaju više redove difrakcijskih maksimuma za slojevitu strukturu s međuslojnim razmakom (debljinom sloja) od 3,2 nm; opaženo je da ovaj međuslojni razmak jako ovisi o valenciji kationa. Molekulsko uređenje unutar pojedinog sloja je djelomično i ograničeno na prve susjede, a između susjednih slojeva je vrlo slabo. Prosječni međurazmak susjednih molekula unutar slojeva proizlazi iz položaja difuznog maksimuma na kutu od oko 9° (2Θ) i iznosi oko 0,9 nm (Težak 1984b).

U ovisnosti o stupnju molekulskog uređenja mijenjaju se optička svojstva tekućih kristala; od prozirnosti do nepropusnosti za neke boje vidljive svjetlosti, te u drugim dijelovima spektra izvan vidljivog područja.

6. Nanokristali faze WC_{1-x} u amorfnoj naslagi tankog W-C filma na Si-podlozi

Struktura tankih filmova volfram karbida, dobivenih mangetronskim nanošenjem na razne podloge (staklo, monokristalni silicij, čelik, zlato, ...) istraživana je tehnikama rentgenske i elektronske difrakcije (Radić 1998). Difrakcijski profili snimljeni XRD tehnikom pokazivali su difuzne maksimume karakteristične za amorfne strukture,



Slika 7 Nanokristalna struktura tankog filma volframovog karbida WC_{1-x} analizirana elektronskim mikroskopom: (a), (b) i (c) slike u direktnom prostoru, (d) difrakcijska slika- recipročni prostor. Neuređenost strukture odražava se u difuznosti prstenova u (d) (lijevo – kraća, desno – duža ekspozicija); radijalni profil intenziteta u (d) i interferencijska funkcija u (e) ukazuju na nanokristalnu strukturu nasuprot potpuno amorfne strukture. To potvrđuju sve slike, a posebno (b) - slika *tamnog polja*, gdje svijetle točkice predstavljaju nanokristale osvijetljene kroz necentrično postavljen objektivni otvor (kružić na difrakcijskom maksimumu u (d). Označene su mjere u direktnom i recipročnom prostoru.

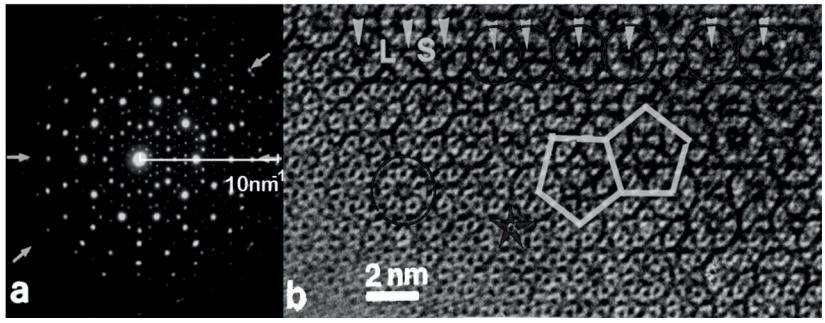
ali i za jako neuređene kristalne faze WC, W_2C i WC_{1-x}. Elektronsko mikroskopijska istraživanja uzoraka W-C nanosa na Au i Cu podloge otkrila su kompaktne grozdove (agregate) nanokristala kubne faze β-W_2C (slika 7). Opažena je ujednačena veličina kristalita od 2,9 nm, i to oslikavanjem u tzv. *svijetlom polju* –BF (sl. 7a), u *tamnom polju* –DF (sl. 7b), u *visokom razlučivanju* –HREM (sl. 7c), i difrakciji –ED (sl. 7d). Iako sve slike pokazuju isto, t.j. – nanokristale faze β-W_2C, (što je i razumljivo jer prikazuju isto mjesto istog uzorka), vrijedi istaknuti razlike između ovih vidova oslikavanja i informacija sadržanih u njima. HREM slika (sl. 7c), s velikim povećanjem i visokim razlučivanjem, dobivena je propuštanjem cijele difrakcijske informacije prikazane u sl. 7d; zato se može razlučiti razmak kristalnih ravnina od 0,23 nm. BF slika (sl. 7a) dobivena je kroz mali centrirani otvor propuštanjem samo središnjeg dijela difraktiranog intenziteta, a DF slika (sl. 7b) propuštanjem dijela difrakcijskog maksimuma kroz mali necentrični otvor označen na sl. 7d. Zato se na DF slici vide kao svijetle

točkice samo oni nanokristali koji su orijentirani tako da im difrakcijski maksimum upravo prolazi kroz necentrični otvor; sve drugo je tamno, pa tamne točkice na sl. 7b predstavljaju okolne nanokristale koji su tako orijentirani, da difraktiraju u ostatak prstenastog maksimuma blokiranog necentričnim otvorom. Ovakvo se oslikavanje koristi u elektronskoj mikroskopiji kao bitan dokaz nanokristalne strukture nasuprot amorfnoj strukturi. I difrakcijski difuzni prstenovi na sl. 7d, iako naizgled sliče raspršenju u amorfnoj tvari (usporedi sl. 2b), ipak ukazuju na nanokristalnu strukturu jer zapravo predstavljaju niz proširenih fcc linija kubne faze β-W_2C. Pripadni difrakcijski profil nije moguće opisati Debyevom formulom (sl. 7e) za statistički neuređenu strukturu (Milat 2007).

7. Zabranjena simetrija petog reda i neperiodičnost dekagonskog kvazikristala AlCuCo

Odnos nereda nasuprot redu u kristalnim strukturama posebno je interesantan u slučaju neperiodične strukture kakva se opaža u kvaziperiodičnim kristalima, za koje se uvriježio naziv *kvazikristali*. Iako istraživanje strukture kvazikristala nije vezano uz Institut za fiziku, osim preko imena autora, *susret* s kvazikristalima datira od 1992. godine (Milat 1996), kroz međunarodnu suradnju.

Kao i u regularnih kristala, istraživanje čijih struktura se povijesno temeljilo (a i danas se temelji) na analizi difrakcijskih maksimuma, tj. na razumijevanju strukturne informacije u recipročnom prostoru, tako se i u kvaziperiodičkih kristala lakše može razumjeti i analizirati višedimenzijska difrakcijska slika (sl. 8a), nego njihova višedimenzijska struktura u direktnom prostoru, te pripadna 2D projekcija (sl. 8b).



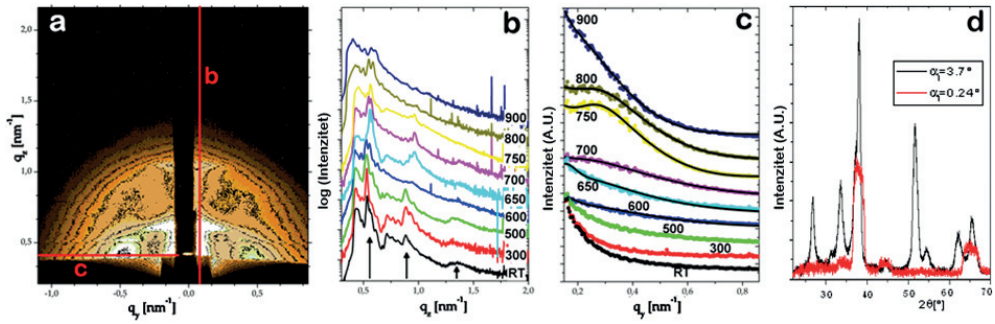
Slika 8 Neperiodično strukturno uređenje u dekagonskom kvazikristalu $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, kako se opaža u elektronskoj difrakcijskoj slici (a) i mikroskopijskoj slici (b), za *zabranjenu* os petog (desetog) reda. U (a), osim što nema 2D periodičnosti u mreži difrakcijskih spotova, ne postoji niti 1D periodičnost ni u jednom recipročnom smjeru. Omjer razmaka spotova duž nekog istaknutog smjera svodi se na *zlatni rez*: $\tau = 1.618...$ (omjer dijagonale *L*, i stranice *S*, peterokuta). To odgovara neperiodičnim slijedovima motiva *kotača* na slici (b), s dotičućim i preklapajućim razmacima *L* i *S*; vidi se visoka uređenost motiva, te pravilan, ali samo neperiodični red (nered) u njihovom ponavljanju.

8. Uređenje u tankim filmovima i višeslojnim nanosima na debeloj podlozi

Karakterizacija strukture tankog filma i/ili višeslojnih naslaga na debeloj podlozi je zahtjevno istraživanje jer podrazumijeva opis same površine (hrapavost, kompozicijska i morfološka nehomogenost), potpovršinskog sloja (ili slojeva) s jednom ili više međuslojnih granica i lateralnih nehomogenosti unutar svakog sloja, te strukturnih karakteristika (hrapavost, oštrina) međugranice sloja i podloge.

Kako je riječ o strukturnim karakteristikama u širokom rasponu dimenzija, od razine atoma (10^{-1} nm) preko nanostrukture (10^{0}-10^{2} nm) do mikrostrukture (10^{-1}-10^{0} μm), primjenjuje se tehnika raspršenja rentgenskog zračenja pod malim kutom uz okrznjujući upadni kut, tzv.: GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*). Prateće tehnike su rentgenska reflektancija, XRR (*X-ray Reflectivity*), i difrakcija, GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*). Sve tri navedene tehnike i prateće metode analize, razvijene su na Institutu (Salamon 2009a), na tragu iskustva i institutske tradicije (K. Kranjc, M. Stubičar), a zahvaljujući preuređenju i modernizaciji stare Kratkyjeve kamere (iz 1960-ih godina).

Primjer GISAXS istraživanja - formiranja i karakterizacije germanijskih nanoprecipitata, prikazan je na slici 9 a,b,c. Naime, priređeni su višeslojni germanosilikatni nanosi (Ge:SiO_2) (Salamon 2009b) s ciljem dobivanja monodisperznih nanočestica Ge, kao osnove za neuobičajena optička svojstva novih materijala s takvim nanosima. Termičkom obradom na povišenim temperaturama inducirana je precipitacija čestica Ge unutar slojeva SiO_2.



Slika 9 Uređenje u tankim višeslojnim nanosima (filmovima) Al/nSi/pSi/SnO_2 na SiO_2 podlogu. (a) GISAXS raspršenje snimljeno 2D detektorom (s jednog uzorka, za upadni kut α_i= 0,37°; sjena po sredini potječe od vertikalnog atenuatora). Označeni su normalni i lateralni tragovi –b, i –c, duž kojih su profilirani 1D spektri prikazani na slikama (b) i (c), za niz uzoraka grijanih na označenim temperaturama. Strukturu slojeva po dubini određuju maksimumi u (b), a precipitaciju čestica unutar slojeva odražava pojava maksimuma u lateralnim spektrima (c). U (d) su 1D difrakcijske slike (2Θ: 23-70°; λCu$K\alpha$) s jednog te istog uzorka ali za dva upadna kuta; pod manjim kutom (α_i= 0,37°) vide se samo difrakcijske linije aluminija iz završnog zaštitnog filma (do dubine 50 nm), a pod većim upadnim kutom (α_i= 3,7°) vide se dominantno difrakcijske linije SnO_2, koji čini podpovršinski aktivni sloj do dubine od 400 nm.

Analiza veličine precipitiranih čestica, njihova oblika, i lateralne i dubinske korelacije, izvedena je iz 2D spektara raspršenja pod malim kutom (sl. 9a), preko normalnih i lateralnih profila (sl. 9b, c). Maksimumi u normalnim profilima karakteriziraju debljinu sveukupnog višeslojnog nanosa i debljinu svakog pojedinog sloja, te homogenost i hrapavost međuslojnih granica. Maksimum u lateralnim profilima otkriva pojavu nanočestičnih precipitata koje mogu imati uređenu kristalnu strukturu ili neuređenu strukturu; sama SiO_2-matrica je amorfna.

Izborom određenog upadnog okrznjujućeg kuta moguće je analizirati slojeve po dubini; za najniži upadni kut $\alpha_i < 0{,}24°$ dobivaju se podatci samo za nanometarski tanki površinski sloj, kako to pokazuje difrakcija u vanjskom zaštitnom sloju aluminija na sl. 9d; za viši upadni kut zračenje prodire dublje u potpovršinski sloj, pa registrirani spektri odražavaju strukturne karakteristike integralno do različite dubine.

9. Zaključak

Elektronsko-mikroskopijske slike i difrakcijske slike savršenih periodičnih kristalnih faza, kao i potpuno neuređenih – amorfnih faza, jednolične su i neinteresantne, zapravo - *dosadne*. Tek ih nepravilnosti – defekti i neperiodičnosti čine *interesantnim*!

Literatura

Amelinckx S., Milat O. & Tendeloo van G. (1992). *Ultramicroscopy* **51,** 90-108.

Borchert W. (1945). *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **106,** 5-27.

Franetović V., Milat O., Ivček D. & Bonefačić, A. (1979). *Journal of Materials Science Letters* **14**, 498-500.

Gladić J., Milat O., Vučić Z. & Horvatić V.(1992). *Journal Sol. State Chemistry* **91,** 213-224.

Milat O. & Dužević D. (1977). *Elektrotehnika* **5,** 420-423.

Milat O. (1978a). *Magistarski rad: Strukturna svojstva Zr-Fe slitine kaljene metodom levitacije***,** Zagreb 1978.

Milat O. & Kunstelj D. (1978b). *Fizika* **10** (Suppl. 2), 305-310.

Milat, O., Vučić, Z. & Ruščić, B. (1987). *Solid State Ionics* **23,** 37-47.

Milat O. (1990). *Doktorski rad: Istraživanje superstrukturnog uređenja u niskotemperaturnim fazama nekih čvrstih elektrolita*, Zagreb 1990.

Milat O., Tendeloo van G., Landuyt van J. & Amelinckx S. (1995). U: *Proc. Multinational Congress on Electron Microscopy,* Stara Lesna 1995. Ur. V. Ciampor, Slovak Academic Press, Bratislava 1995, str. 86-90.

Milat O. (1996). *Matematičko-fizički list*, **187**, 159-166.

Milat O., Salamon K. & Radić N. (2007). U: *Proc. 8th MCM* Prague 2007. Ur. Hozak P. (ISBN: 978-80-239-9397-4) Prague, str. 289-290.

Salamon K. (2009a). *Doktorski rad: Raspršenje X-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nano-strukture i morfologije tankih heterogenih površinskih slojeva*, Zagreb 2009.

Salamon K., Milat O., Buljan M., Desnica U.V., Radić N., Dubček P. & Bernstorff S. (2009b). *Thin Solid Films* **517,** 1899-1903.

Radić N., Gržeta B., Milat O., Ivkov J. & Stubičar M. (1998). *Thin Solid Films* **320,** 192-197.

Rahlfs P. (1936). *Zeitschriff für Physikall. Chem.* **B31** H3, 157-163.

Težak Đ., Strajnar F., Šarčević D., Milat O. & Stubičar M. (1984a). *Croatica Chemica Acta* **57**, 93-107.

Težak Đ., Strajnar F., Milat O. & Stubičar M. (1984b). *Progress in Colloid & Polymer Science* **69,** 100-105.

Vučić, Z., Milat, O., Horvatić, V. & Ogorelec, Z. (1981). *Physical Review*, **B24**, 5398-5401.

RAST KRISTALA SUPERIONSKIH VODIČA

Zlatko Vučić, Jadranko Gladić i Davorin Lovrić

Institut za fiziku, Zagreb

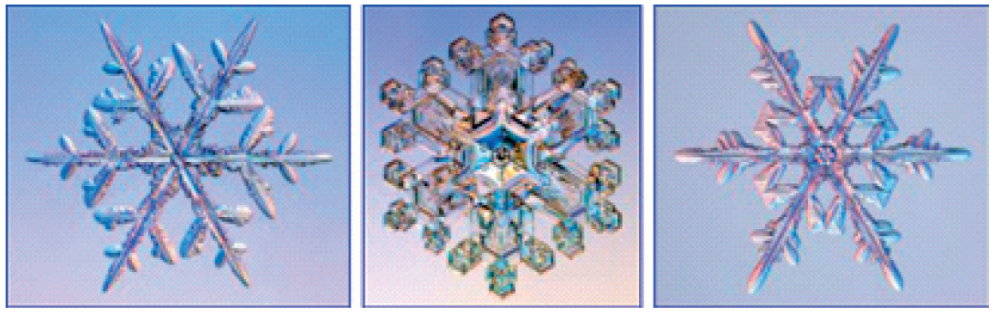
U radu se istražuju temeljna pitanja rasta monokristala u uvjetima konstantne temperature. Za predložak je uzet $Cu_{2-x}Se$, predstavnik skupine bakar i srebro halkogenida, superionskih vodiča s visokom difuzivnosti metalnih atoma na temperaturama od 420 K do 1450 K. Glavno im je svojstvo sposobnost brze relaksacije površinskih perturbacija, a da su pri tome makroskopskih dimenzija. Osim spomenutih halkogenida samo su kristali ^4He u okruženju superfluidnog helija makroskopski, centimetarski, kristali s tim svojstvom.

Poticaj za istraživanje je nedavno nađeni eruptivni način rasta faceta na kristalima ^4He, na mK temperaturama, kojima srednji okidni tlak za erupciju raste s temperaturom. To je anomalna ovisnost, suprotna očekivanjima u okviru klasičnog pristupa rastu kristala, pa se za objašnjenje posegnulo za kvantnim efektima.

Eksperimenti rasta na kristalima $Cu_{2-x}Se$ pokazali su tijekom rasta oscilacije u brzini rasta faceta. Kristali na površini kojih koegzistiraju atomski glatki, ravni (facete) i hrapavi, zaobljeni (terase, stepenice i kinkovi) dijelovi površine su bili oblika bliskog ravnotežnom. Oscilacije ukazuju na izglednu sličnost s eruptivnim rastom. Uzbudljivost nalaza leži i u činjenici da se oscilacije pojavljuju na visokim temperaturama gdje zasigurno nisu značajni kvantni efekti. Zahvaljujući *in situ* praćenju rasta gotovo od klice pa do promjera od 2 mm opaženo je snažno kontinuirano izobličenje prema poliedarskom obliku koje je teško opaziti u lokalnim opažanjima, a kamoli *ex situ*. Tretirajući kristal u rastu kao samoregulirajući sustav, opisali smo kinetiku faceta makroskopskom jednadžbom gibanja koja počiva na tri sile koje tijekom rasta istodobno djeluju na facetu. Faceta se u tim uvjetima ponaša kao pobuđivani (tjerani) harmonijski oscilator s kritičnim gušenjem.

Kristali

Kristali su oduvijek plijenili pažnju svojom ljepotom, a nerijetko i zbog praktične uporabljivosti. Među najljepše primjerke kristala, koji su monokristali, spadaju snježne pahuljice. Na sl.1 (Libbrecht 1999) prikazano je nekoliko makroskopskih snježnih kristala, oblikom heksaedarske simetrije (6. reda), ali i oblicima koji se mijenjaju s povećanjem udaljenosti od centra pahuljice. Pahuljice, naime, nastaju i rastu kondenzacijom molekula vodene pare u promjenjivim uvjetima temperature, tlaka i koncentracije vodene pare u oblacima i svaki segment oblika tijekom rasta zapis je i odraz uvjeta pod kojima je nastao.



Slika 1 Monokristali snježnih pahuljica.

Velik je broj raznorodnih kristala koje ljudi odavno poznaju i koriste. Sve do 19. stoljeća znanstveni interes, prije kao znatiželja i umjetnost, bio je rijetko zastupljen čak i u akademskim krugovima (Chernov, 2001; Sheel, 1993). Nešto intenzivnije istraživanje kristala počinje nakon otkrića rentgenskih zraka. Mikroskopska slika atomske/molekulske građe kristala iznjedrila je prve atomske modele kristalne površine te prodore u razumijevanju njegovih često neobičnih i raznorodnih oblika. Što zbog primjene, što zbog odgovora na temeljna pitanja o građi kristala, javila se potreba za laboratorijskim uzgojem kristala. Uvedene su prve metode za rast makroskopskih kristala, kao što su na primjer metode Czochralskog i Bridgmana.

Prava elektronička revolucija događa se pedesetih godina 20. stoljeća otkrićem poluvodiča i lasera. Ona je u bitnom oslonjena na kristale i znanje o kristalima. Primjena kritično ovisi o kvaliteti kristala od kojih su elektronički elementi izgrađeni. Radi se o monokristalima Si ili Ge visoke čistoće i strukturne savršenosti, koji su baza za veliku grupu prvih poluvodičkih elemenata, te kristalnim rubinskim rezonatorima (Al_2O_3) za plinske lasere. Porast znanja o kristalima i razvoj metoda za rast imaju za posljedicu brzo rastuću integriranu elektroniku i fotoniku. Uz snažan razvoj metoda karakterizacije kristalne površine i oblika sa sve boljim prostornim razlučivanjem razvijaju se mnoge nove metode za pripravu kristala kao na primjer CVD (*chemical vapor deposition*) i MBE (*molecular beam epitaxy*).

Zadnjih dvadesetak godina svjedoci smo poplave u istraživanju kristala i kristalnih oblika kao i metoda rasta u raznim uvjetima, a sve u funkciji postizanja željenih oblika i zahtijevane kvalitete. Većina elektroničkih elemenata računalne tehnologije i fotonike zasnovana je na razvoju metoda rasta strukturno savršenih jednokomponentnih i višekomponentnih poluvodičkih kristala. Nanokristali su sve češće zastupljeni u istraživanjima rasta kristala, a domet njihove primjene je nedokučiv (Williams 2004).

Danas je istraživanje kristala, a pogotovo njihovog rasta, jedno od najraširenijih i najproduktivnijih polja interdisciplinarnih znanstvenih istraživanja, a uključuju posebno ili isprepleteno: fiziku odnosno njene specifične grane, kristalografiju, mehaniku i dinamiku fluida, zatim matematiku, pa kemiju, kemijsko inženjerstvo, biologiju, ... Smatra se da oko 70% svih znanstvenika i istraživača radi izravno ili neizravno na istraživanjima rasta kristala. Radi se o industriji ogromnih proizvodnih i novčanih ulagačkih kapaciteta rasprostranjenih na tisućama raznorodnih proizvoda. Na primjer, za potrebe poluvodičke industrije, godišnje se proizvede 10.000 tona kristala Si i oko 600 tona kristala GaAs. Utilitarnost je glavna pokretačka sila procesa spoznaje o kristalima i njihovom rastu kao i procesnih probitaka. Rast kristala u primjeni doživljava takvu eksploziju da raste potreba za povezivanjem raznorodnih specijalista jer, pokazuje se, razumijevanje rasta na fundamentalnoj razini zamjetno zaostaje za partikularnim praktičnim spoznajama.

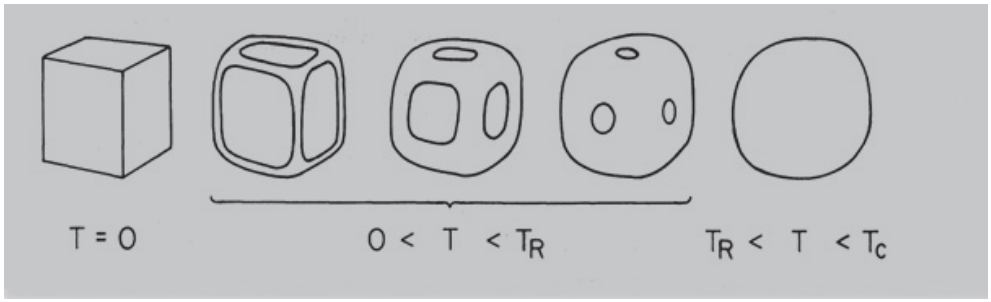
Rast kristala

Bez obzira na važnost kristala u našem životu, bez obzira radi li se o prirodnim ili sintetičkim draguljima ili pak za život važnim biološkim ili farmakološkim tvarima, kristal je krutina, i termodinamički gledano oblik je krute faze u ravnotežnom p,T faznom dijagramu. Pretpostavimo, jednostavnosti radi, da se radi o monokristalu i to o sustavu s jednom vrstom atoma koji je okružen nekristalnom fazom (tekućom ili parovitom) te smješten u zatvoreni volumen. Na određenoj temperaturi i tlaku uspostavi se termodinamička ravnoteža pa u volumenu koegzistiraju kristal i njegova nekristalna faza. Zbog izjednačenosti kemijskog potencijala atomima je svejedno u kojoj se fazi nalaze. To je uobičajeno objašnjenje ravnoteže faza na liniji koegzistencije dviju faza i to, naravno, nije potpuna definicija ravnoteže.

Naime, kristal ima svoju površinu koja ga razdvaja od nekristalne faze i izmjena atoma se obavlja upravo na površini. Tu vladaju sile koje se razlikuju od onih u njegovoj unutrašnjosti, pa atomi na površini imaju drukčiju energiju od onih u unutrašnjosti. Kristal u okruženju izotropne i nekristalne faze, na jednakoj temperaturi i tlaku, nastojat će minimizirati veličinu svoje površine jer se na taj način snižava površinska, pa time i ukupna energija. Sustav postiže istinsku ravnotežu u kojoj je i oblik kristala u ravnoteži. Kad bi se radilo o kapljici tekuće tvari u ravnoteži s parovitom fazom minimizacija energije odnosno površine rezultirala bi (u bestežin-

skom stanju) savršenim sfernim oblikom. Površinske sile (sile površinske napetosti) uravnotežile bi oblik kapljice tako da bi u svakoj točki površine kemijski potencijal bio jednak.

Za razliku od tekućine kod kristala se površinskim silama suprotstavljaju kristalne sile koje žele sačuvati raspored atoma koji reproducira temeljnu simetriju kristala. Jakost kristalnih sila ovisi o relativnoj orijentaciji kristalnih ravnina, odnosno o gustoći i jakosti kemijskih veza između paralelnih ravnina određene orijentacije. Dakle, oblik kristala je rezultat natjecanja kristalnih i površinskih sila. Njihov posrednik je temperatura koja djeluje u korist površinskih sila. Tako je ravnotežni oblik kristala na T=0 (ili na dovoljno niskim T) poliedar dok je oblik na temperaturama većim od T hrapavljenja (T_R) sferoid (oblutak koji podsjeća na poliedar iz kojeg je nastao 'erozijom' bridova). T_R može biti i niža i viša od T taljenja (Za većinu tvari je viša!).

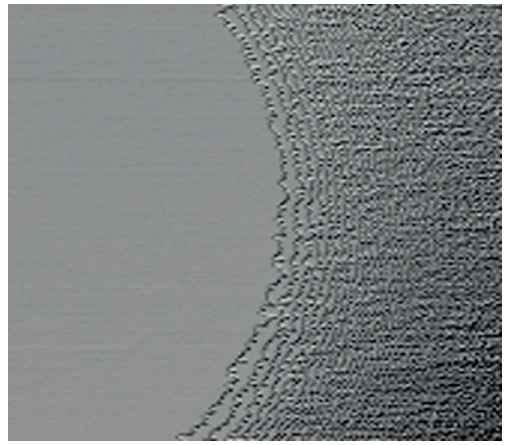


Slika 2 Ovisnost oblika kristala o temperaturi. (Rottman i dr., 1984)

Na sl. 2 prikazan je slijed oblika u ovisnosti o temperaturi za kristal kubne simetrije (O_h). Na temperaturama nižim od T_R vidljiva je koegzistencija ravnih atomski glatkih ploha - faceta i zaobljenih atomski hrapavih ploha. Ilustracija glatkosti i hrapavosti vidljiva je na STM snimci (sl. 3) ruba facete monokristala olova (Pb) na 383K (Edmundts i dr., 2001).

Makroskopska zaobljenost se ostvaruje slijedom mikroskopskih jednoatomnih stepenica razdvojenih terasama promjenjive, sve manje prosječne širine kako se udaljavamo od ruba facete. Za svaku stepenicu karakteristični su meandri koji se pak realiziraju učestalim jednoatomnim lomovima duž stepenice, takozvanim kinkovima.

Ravnotežni oblik kristala, oblika u kojem koegzistiraju ravne i zaobljene plohe, teško je u praksi dostižan. Ravnotežni oblik je onaj oblik koji je neovisan o termodinamičkoj prošlosti, veličini i ne mijenja se s vremenom (Wortis, 1988). Naime, u ravnoteži kristal i okolina izmjenjuju čestice (atome) tako da je struja čestica na kristal po iznosu jednaka onoj koja odlazi s kristala. Na kristalnoj površini, ovisno o temperaturi i tlaku, nalazi se određena koncentracija adsorbiranih čestica

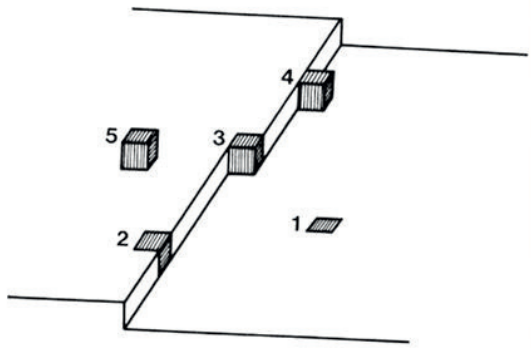


Slika 3 Monokristal Pb - STM snimka. Glatka faceta i zaobljeni dio površine s terasama, stepenicama i kinkovima.

s vrlo kratkim vremenom boravka u tom stanju. Svako izobličenje na površini kristala osjeća se kao infinitezimalno lokalno povećanje kemijskog potencijala, što stvara silu, koja izobličenje (nakupina jedne ili više čestica) nastoji pomaknuti u područje nižeg kemijskog potencijala. Najčešći mehanizam je površinska difuzija ili kombinacija desorpcije pa difuzije kroz nekristalnu fazu. Prepreke takvim transferima jesu potencijalne barijere/energijski pragovi koje bez temperaturnih fluktuacija nije moguće preskočiti (Chernov, 1984). Vjerojatnost da kristal postigne istinski ravnotežni oblik je to veća što je temperatura viša i, treba dodati, što su dimenzije kristala manje (put za difuziju kraći).

Za proučavanje rasta kristala pretpostavit ćemo da je predložak na kojem promatramo rast kristal ravnotežnog oblika, na površini kojeg koegzistiraju facete i zaobljeni dijelovi površine. Na taj način zaobišli smo nukleaciju koja je problem za sebe i izlazi iz okvira ovog rada. Također, prešutno smo pretpostavili da ćemo kristal, koliko god se tijekom rasta izobličio, smatrati kao da je oblikom blizu ravnoteže. Rast kristala započinje povećanjem kemijskog potencijala faze koja okružuje kristal iznad ravnotežnog, to jest česticama se 'sugerira' da će u tim uvjetima na površini kristala naći mjesta niže energije. Struja čestica na površinu kristala zamjetno nadjača struju onih koji odlaze s kristala. Rast je započeo.

Temeljni princip ugradnje čestica u kristal sadržan je u odnosu energije koju čestica oslobodi prelaskom iz okoline na kristal, $\Delta\mu$, i energije potrebne da se izgradi nova površina, Δe_s. Nova površina je lokalno povećanje površine kristala zbog ugradnje nove čestice. (Ekvivalentan pristup je povezan s brojem i jakošću kemijskih veza prvih, drugih i inih susjeda koje treba prekinuti da bi se oslobodio atom s određenog položaja na površini.)



Slika 4 Energijski neekvivalentna mjesta za prihvat čestica: na faceti i terasama (1,5), na stepenicama (2,4 i kink 3) (Markov, 2003).

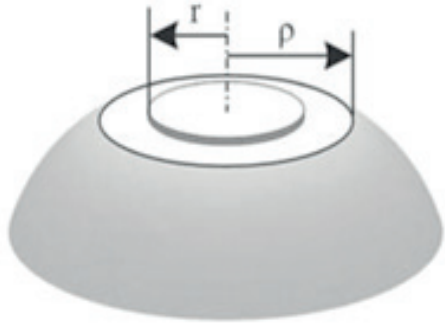
Pažljiva analiza dijela površine kristala otkriva da postoji 5 energijski neekvivalentnih mjesta za prihvat čestica (Markov, 2003). Dva od njih su na facetama/ terasama (1, 5), a tri se nalaze na stepenicama (sl. 4). Mjesta 1 i 2 se spontano popunjavaju i nisu ključna za brzinu rasta. Naime, veličina koja se mjeri u eksperimentu je ili volumna brzina rasta ili/(i) brzina rasta dijela kristalne površine određene orijentacije okomito na površinu. Brzina rasta povezuje se s nametnutom razlikom kemijskog potencijala, a koeficijent razmjernosti se naziva kinetički koeficijent (Chernov, 2004). Mjesta 3, 4 i 5 su vrlo često zaposjednuta pri rastu, ali bitno različito pridonose brzini rasta. Najprijemčivije mjesto je mjesto broj 3, jednoatomni lom stepenice, koje se naziva kink. Zauzimanjem tog mjesta ne mijenja se lokalna površina pa se ono lako popunjava čak i za infinitezimalno malu razliku kemijskog potencijala (μ-μ_{eq}), odnosno malu supersaturaciju ($\sigma = (\mu\text{-}\mu_{eq})/\ \mu_{eq}$). Već na umjerenim temperaturama broj kinkova na stepenicama termički je saturiran pa rast koji počiva na kinkovima nema ograničenja jer svaki okupirani kink rađa novi (osim u rijetkim događajima anihilacije (mjesto 2). Brzina rasta linearna je funkcija supersaturacije. Zaobljeni dijelovi površine kristala, koji su atomski hrapavi, puni su kinkova. Rast hrapavih površina za koje vrijedi linearna veza brzine rasta i supersaturacije nazivamo NORMALNIM načinom rasta.

Mjesta na kristalnoj površini označena brojevima 4 i 5 i njihovo zauzimanje traži da je adsorpcijom oslobođena energija dovoljno velika da može formirati novu površinu (koja je dva puta veća za mjesto 5 nego za mjesto 4). Da bi se ispunio taj zahtjev mora se ostvariti kooperativni efekt adsorpcije na atomski glatkoj faceti, a to je moguće tek nakon što supersaturacija nadraste određenu kritičnu vrijednost. Pokazuje se da je kooperativni događaj kao tvorevina nestabilan jer je potencijalna barijera koju treba probiti/prijeći da bi novostvoreni otočić (sl. 5) opstao to manja što je supersaturacija veća.

Potencijalna barijera ovisi o energiji za formiranje stepenice po jedinici duljine ($\beta(T)$), te o temperaturi (T) i supersaturaciji (σ) kao što se vidi u izrazu za brzinu rasta (v_n).

$$v_n = k_1 \sigma \exp\left[-k_2 \frac{\beta^2}{3k_B T\sigma}\right]$$

Brzina rasta pri aktivacijskom (sloj-po-sloj) rastu: β - energija za formiranje stepenice po jedinici duljine, σ - supersaturacija, T - temp. k_1, k_2, k_B - konstante.

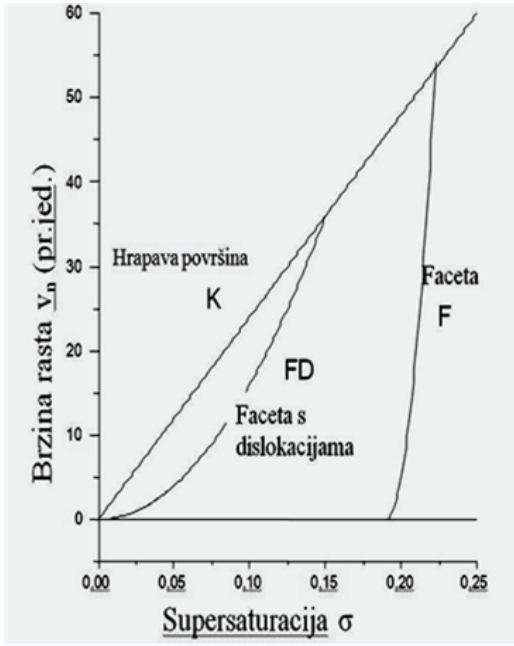


Slika 5 Nukleacija na faceti polumjera ρ okruženoj hrapavom zakrivljenom površinom. Monosloj čestica - otočić polumjera *r*.

Drugim riječima, što je supersaturacija viša (iznad kritične) češće se na faceti formiraju stabilni otočići koji onda brzo rastu u širinu. Dakle, rast na atomski glatkim plohama (facetama) je po svojoj prirodi aktivacijski. Nakon što je formiran stabilni otočić rast se odvija kao kod normalnog rasta na rubu otočića sve dok se cijela faceta ne prekrije novim slojem (sl. 5). Nakon toga slijedi novi aktivacijski događaj. Takav način rasta naziva se SLOJ-PO-SLOJ ili termički aktivacijski način rasta.

Osim dva navedena načina rasta postoji još i kontinuirani rast na facetama s vijčanom dislokacijom koja tijekom rasta opstaje. Brzina rasta kvadratično je ovisna o supersaturaciji. Iako je to daleko najzastupljeniji način rasta ovdje se njime ne ćemo baviti.

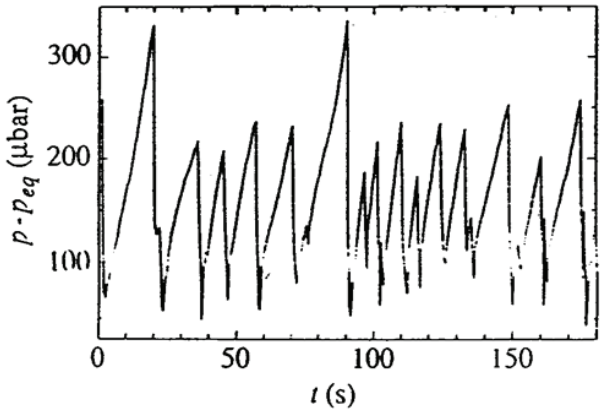
Treba još spomenuti da nakon što je supersaturacija prerasla drugi prag, to jest kad je brzina rasta opet linearno ovisna o supersaturaciji, počinje način rasta koji ne ovisi o stanju površine i koji se naziva kinetičko hrapavljenje. Brzina pristizanja čestica je tako velika da se adsorbirane čestice zatrpavaju novopridošlim, stvarajući tako dovoljnu gustoću kinkova na površini da se rast odvija nesmetano (sl. 6) (Mutaftschiev, 2001).



Slika 6 Brzina rasta različitih površina u ovisnosti o supersaturaciji.

Poticaj za istraživanje rasta na kristalima superionskog vodiča bakar selenida ravnotežnog oblika

Nedavno su objavljeni rezultati istraživanja rasta atomski glatkih faceta kristala helija, slobodnih od dislokacija, koji se nalazi u okruženju superfluidnog helija na temperaturama od 2 do 250 mK (Rutuu i dr., 1996). Rast hcp kristala ^{4}He na c - facetama tipa (0001) odvija se u bakrenom cilindru koji je umočen u superfluidni helij u kriostatu s trostrukim stijenkama. Rast različitim prosječnim brzinama rasta kontrolira se strujom He atoma izazvanom izvana nametnutim tlakom. Mjeri se ili tlak tik iznad facete u superfluidnom heliju, pri većim brzinama rasta, ili pomak facete interferometrijski, pri manjim brzinama rasta. Za brzine rasta iznad 1 nm/s i odgovarajuću supersaturaciju rast facete karakteriziraju oscilacije tlaka iznad facete (sl. 7) što ukazuje na uzastopne eruptivne događaje rasta facete za 200 do 2000 novih atomnih slojeva. Erupcija se događa u vremenu kraćem od sekunde. Između erupcija mjereni tlak gotovo linearno raste. Erupcije bi se mogle tumačiti termičkim probojem barijere za formiranje novog sloja kad srednji okidni tlak ne bi rastao s povećanjem temperature. Naime, za aktivacijski način rasta srednji probojni tlak bi trebao padati s porastom temperature. Stoga je, za takvo anomalno ponašanje predložen mehanizam kvantne nukleacije. Opaženi način rasta na facetama kristala ^{4}He predložen je kao novi, a nazvan je eruptivnim.



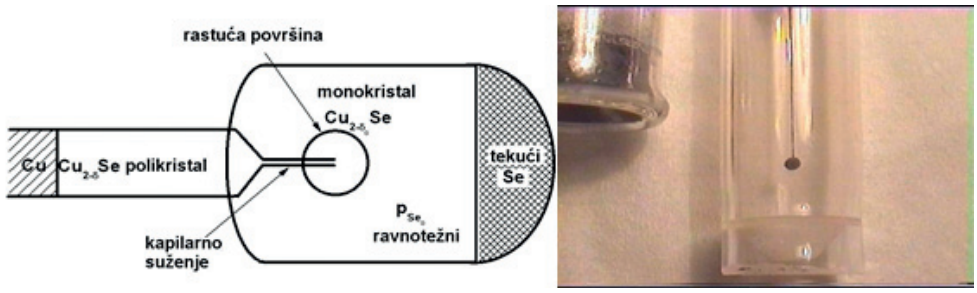
Slika 7 Oscilacije tlaka superfluidnog helija uz facetu (0001) kristala ^{4}He na 2 mK pri prosječnoj brzini rasta od 170 nm/s - eruptivni način rasta (Rutuu i dr., 1996).

Važno je istaći da su kristali helija jedni od rijetkih makroskopskih (u slučaju He centimetarskih) kristala koji vrlo brzo (~ 1s) postižu ravnotežni oblik. Jednako velikom kristalu na pr. olova bi za to trebalo oko 3 godine. Stoga se rast na kristalima metala istražuje kad su oni mikroskopskih dimenzija (manje od 10 μm). Uporaba optičkih metoda je na rubu razlučivosti pa su *in situ* eksperimenti neizvedivi ili u najmanju ruku rijetki. Bez obzira na sumnje nekih autoriteta iz tog područja (Balibar i dr., 2005) u interpretaciju eruptivnog rasta na kristalima He rezultati traže barem neizravnu provjeru. Možda je bolje reći da traže odgovor na pitanje: Ima li još koji sustav koji bi pokazao slično ponašanje ili je eruptivni rast specifičnost helija?

Istražujući dugi niz godina strukturna i transportna svojstva bakar i srebro halkogenida, materijala koje nazivamo superionski vodiči s mješovitom (i elektronskom i ionskom) vodljivošću, pokazalo se izglednim da bi oni mogli biti dobar makroskopski predložak za istraživanje rasta kristala (Horvatić i dr., 1984, 1989; Milat i dr., 1987; Vučić i dr., 1982). Imaju sljedeća svojstva: lako se pripreme u obliku monokristala, zbog visoke volumne difuzivnosti metalnih atoma relaksacijsko vrijeme za površinske perturbacije kristala milimetarske veličine je reda nekoliko minuta, optičke metode mjerenja su primjenjive, područje temperatura u kojem postoji koegzistencija faceta i zaobljenih ploha je između 600 K i 830 K, što isključuje kvantne efekte, a omogućuje *in situ* mjerenja tijekom rasta. Sve navedeno čini ovu vrstu superionskih vodiča idealnim sustavom za komplementarna istraživanja mogućih novih fenomena rasta. (Ohachi i dr., 1983; Vučić i dr.,1999).

Rast monokristala bakar selenida prilagođenom Ohachijevom metodom (Ohachi i dr.,1979) odvija se u uspravnoj prozirnoj kvarcnoj cijevnoj peći s rijetko vijčano namotanom žicom grijača, u koju je koaksijalno smještena kvarcna kiveta (na slici 8

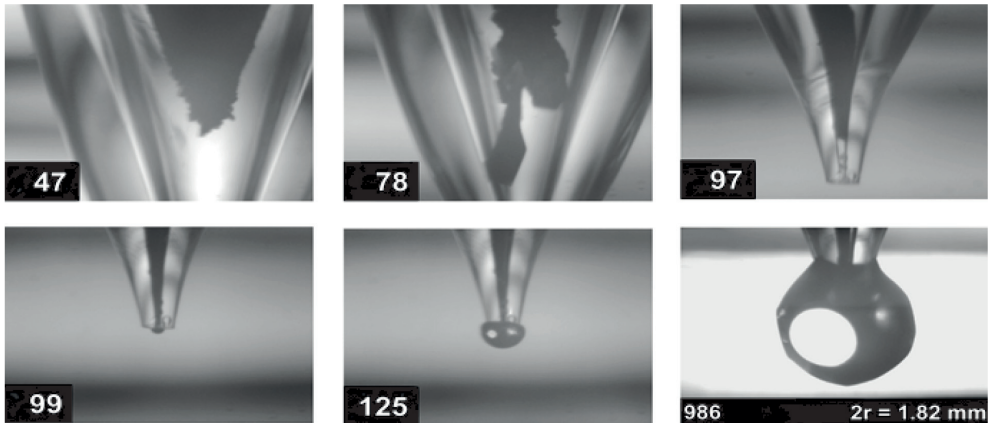
kiveta je shematski prikazana vodoravnom) i to na temperaturi od oko 800 K. Bitni dio kivete je kvarcna cjevčica s kapilarnim suženjem koje je promjera 20-200 μm. U nju se do suženja utisne polikristal bakar selenida, a potom komad bakra. Uloga bakra je da fiksira najviši kemijski potencijal i da bude izvor atoma Cu za rast kristala. Oko kapilare zavarena je komora koja na dnu sadrži rastaljeni Se. Temperatura Se odabere se tako da ravnotežni tlak para bude ujedno i ravnotežni tlak para kristala u rastu. Tako odabrani tlak para čini donju fiksnu točku kemijskog potencijala i svi preduvjeti za rast su ispunjeni. Obilje Se molekula u pari osigurava da svaki atom Cu koji volumnom difuzijom kroz polikristal dođe na donju površinu polikristala bude kao molekula bakar selenida ugrađen u površinu kristala.



Slika 8 Shematski prikaz kivete za rast monokristala bakar selenida i fotografija naraslog kristala promjera 2 mm.

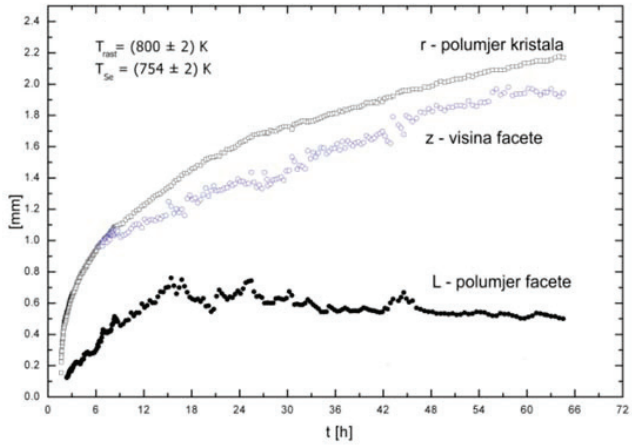
Budući da je struja atoma bakra 5 redova veličine manja od struje molekula Se koja stiže na površinu kristala, kristal raste na način da struja Cu atoma kontrolira volumnu brzinu rasta. Od velikog broja monokristalića koji započnu rast na površini polikristala, onaj kristalić koji rastući najbrže prvi dosegne kapilarno suženje ispuni ga u cijelosti i spriječi dotok selena drugima te zaustavi njihov rast. On jedini izviri iz kapilarnog otvora i raste u slobodan volumen obujmljujući vrh kapilare (sl. 9) (Vučić i dr., 1999).

Njegov makroskopski sferični oblik, ali i mikroskopski detalji posljedica su djelovanja i površinskih i kristalnih sila. Fiksna razlika kemijskog potencijala osigurava konstantan dotok Cu atoma za rast. Usprkos povećavanju volumena kristala u rastu, dakle duljine puta za difuziju atoma, struja čestica je u dobroj aproksimaciji (bolje od 0,2%) konstantna jer ju dominantno određuje najveći otpor za difuziju - kapilarno suženje (koje se ne mijenja tijekom rasta). Stalni dotok atoma Cu ne znači da je gradijent kemijskog potencijala okomito na površinski sloj facete konstantan. Kako polumjer kristala raste tako se i vanjska, nametnuta supersaturacija smanjuje i to obrnuto razmjerno kvadratu polumjera. Dimenzije kristala tijekom rasta i facete koja se jasno zrcali na površini sferičnog kristala mjerimo mikroskopom s radnom udaljenosti od



Slika 9 Slijed slika rasta monokristalne klice na površini polikristala u kapilari (do 97 min.), kao polukugla (99 min.), kuglasti kristal s facetama (t >125 min.). Faceta: sjajna kružna površina.

oko 10 cm i malim povećanjem objektiva (1,6-5 puta). Umjesto okulara ugrađena je CCD kamera spojena na računalo koja bilježi snimke cijelog kristala i facete (Vučić i dr., 1999). Rezultati jednog tipičnog eksperimenta prikazani su na slici 10.



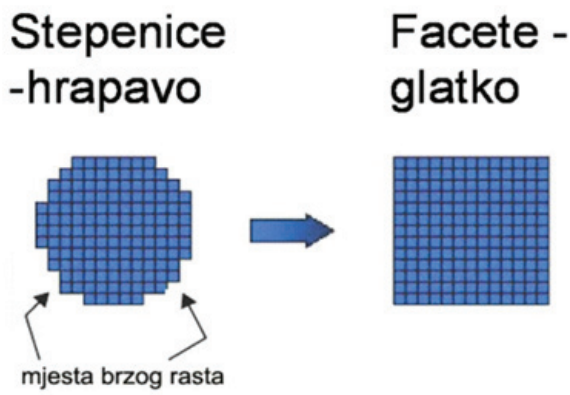
Slika 10 Eksperimentalni rezultati. Mjerenja dimenzija tijekom rasta kuglastog monokristala bakar selenida na 800 K.

Iz ovisnosti polumjera o vremenu rasta moguće je izračunati volumnu brzinu rasta koja se pokazuje konstantnom u intervalu od 5 dekada. Visina facete (udaljenost od centra kristala) je izvedena iz eliptične projekcije facete, koja je inače krug kad se

promatra okomito na facetu, i stoga je gruba aproksimacija. Relativno točna mjerenja odnose se na polumjer facete. Tijekom rasta polumjer facete pokazao je neobično svojstvo. Najprije je prosječni polumjer rastao brže nego što bi se očekivalo kad bi se pretpostavilo da treba slijediti ravnotežni polumjer. Nakon otprilike 15 sati rasta dosegnuo je maksimum (kristal je izgledao popločeniji facetama), a potom je stagnirao te se polako i postupno primicao ravnotežnoj vrijednosti (vidi sl. 13). Najzanimljivija pojava bile su oscilacije promjera facete koje su započele nakon što je kristal rastao više od 3 sata. Oscilacije su bile nepravilne u vremenu i u amplitudi. Pažljivijim pregledom ovisnosti visine facete o vremenu u intervalima kad polumjer facete oscilira, uz određenu numeričku obradu dobije se rezultat po kojem visina facete ima izmjene bržeg rasta i zastoja u rastu. Deriviranjem te krivulje dobiju se oscilacije brzine rasta od nule (mirovanja facete) do brzine 4 nm/s što je u slaganju s prosječnom brzinom u tom intervalu od oko 2 nm/s.

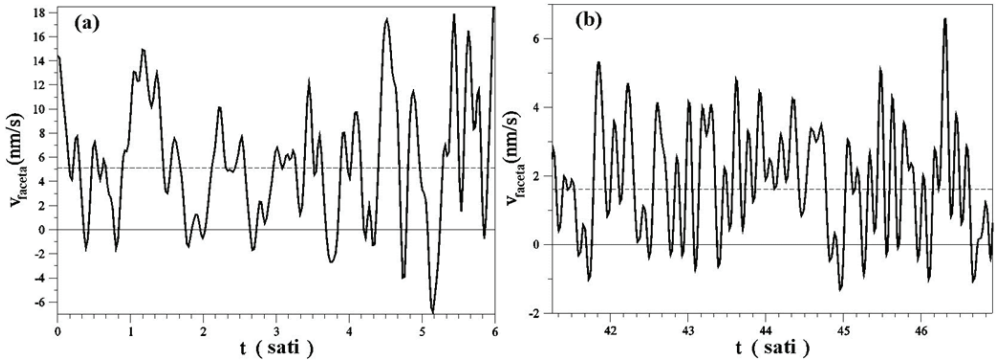
Treba uočiti povezane događaje: osciliranje u brzini rasta visine facete i pridruženo osciliranje promjera facete. Još preciznije, kad promjer facete raste visina facete ostaje nepromijenjena. Ta pojava naziva se kinetičko facetiranje (sl. 11) i ono se pojavljuje uvijek kad trenutna nametnuta supersaturacija nije dovoljna za nukleaciju novog sloja na faceti. Tek kad lokalna supersaturacija dosegne kritičnu vrijednost nukleacija je moguća. Na kvalitativnoj razini upravo tako treba tumačiti i pojavu oscilacija promjera facete i s njom spregnutu oscilaciju brzine rasta visine facete. Za potpunu usklađenost potrebno je objasniti nastanak dovoljno velike lokalne supersaturacije u uvjetima kad se vanjska nametnuta supersaturacija smanjuje s povećanjem polumjera sfernog kristala i poprima premale vrijednosti za nukleaciju novog sloja na faceti. Tajnu smo razotkrili proučavajući modelni sferni kristal u čiju sredinu upuštamo struju atoma Cu (kao što je i u eksperimentu) i računamo koncentraciju atoma Cu od centra do površine duž radijalnog smjera za slučaj kad je površina potpuno hrapava (Lovrić i dr., 2007). Koncentracija uz rub površine obrnuto je razmjerna udaljenosti od centra i izotropna po azimutu. Uvođenjem faceta s uvjetom zabrane izlaska struje na površinu facete (kao kad se postavi uska brana u riječni tok) koncentracija na unutarnjoj strani, ispod facete, počinje rasti pa dakle i supersaturacija. Koncentracija raste s kvadratom polumjera facete i dosiže vrijednosti proboja. Nakon što ostvari prvi proboj slijedi niz uzastopnih proboja koji ne prestaju bez obzira na trajanje rasta.

Efekte oscilacije brzine rasta istraživali smo uporabom digitalne laserske interferometrije (DLI) što znači da smo koristili dva snopa čije smo faze uspoređivali. Jedan se reflektirao na faceti koja djeluje kao zrcalo koje se pri rastu kristala pomiče okomito na svoju ravninu, a drugi se reflektirao na referentnom zrcalu. Dva snopa su interferirala dajući interferencijsku sliku s konstantnom gustoćom pruga. Pruge su se snimale CCD kamerom sa svrhom da se zabilježi promjena faze interferograma što je ekvivalentno pomaku facete (Vučić i dr., 2005; Gladić i dr., 2007).



Slika 11 Shematski prikaz kinetičkog facetiranja. Hrapavi dijelovi rastu dok faceta miruje ako supersaturacija nije prevelika.

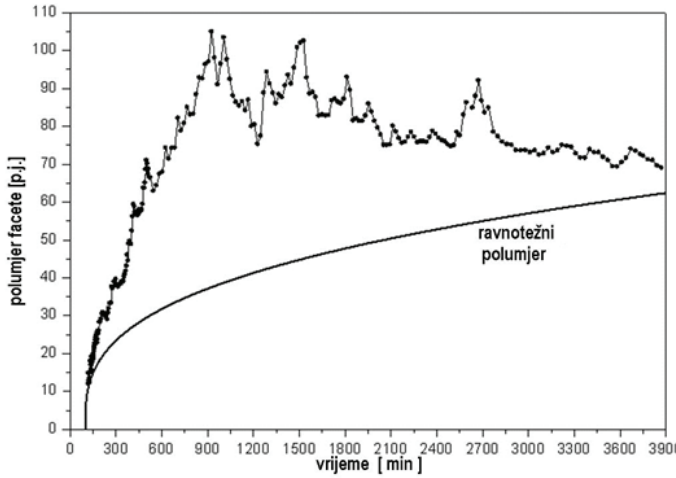
Projekt uporabe DLI kao i programa za analizu interferograma je obiman i u mnogim elementima originalan. Metodu za računalno izračunavanje faze iz interferograma smo poboljšali i tako pouzdanost/preciznost poboljšali za red veličine (od 10 nm na 0,3 nm). Učestalost uzorkovanja interferograma smo odabrali na 30 slika/s kako bismo otklonili većinu mehaničkih vibracija, posebno karakterističnu frekvenciju antivibracijskog stola (5 Hz). Eksperimentalno još uvijek konstrukcijski pokušavamo smanjiti utjecaj i mehaničkih i termičkih vibracija kako bi rezultati bili što pouzdaniji.



Slika 12 Oscilacije brzine rasta oko prosječne (crtkano) za kristale koji su rasli različitim volumnim brazinama rasta: (a) 0,19 mm³/h i b) 0,024 mm³/h).

Na sl. 12 prikazane su brzine rasta visine facete za dva različita kristala koji rastu različitim volumnim brzinama 0,19 mm^3/h i 0,024 mm^3/h. Uz ograničenu razlučivost vidljivo je da sporije rastući kristal oscilira brže i s manjom amplitudom oscilacija što se i očekuje u okviru modela kinetičkog facetiranja. Naime, za umjerene supersaturacije kristal je to izobličeniji što je prosječna brzina rasta veća pa mu je za povratak u ravnotežu potrebno više materijala odnosno vremena. Brže rastući kristal ima veću tromost pa su oscilacije brzine rasta i veće po amplitudi i rjeđe po učestalosti.

Ovim rezultatom smo razriješili prvi dio zagonetke i po prvi put našli (sl. 12) da oscilatorno ponašanje facete pri rastu nije privilegija kristala He već se vjerojatno može naći svugdje gdje se pojavljuje kinetičko facetiranje. Ostaje problem naziva eruptivni rast što je, čini se, terminološko pitanje. Naime, prijenos materijala u količini od nekoliko stotina slojeva ide putem koji ima otpornost na difuziju koja je nedvojbeno veća od one kod He, a ovisi o vrsti kristala i mehanizmu difuzivnosti. Za odgovor na drugi dio pitanja koji se odnosi na anomalnu ovisnost srednjeg probojnog potencijala s temperaturom, a koji je objašnjen kvantnim argumentima, potrebno je istražiti rast na različitim temperaturama i s još boljom razlučivošću.



Slika 13 Polumjer facete tijekom rasta. Usporedba s ravnotežnim polumjerom (puna crta). Učinak kinetičkog facetiranja jasno je vidljiv sve do 600-800 minuta.

Vratimo se sada na početak rasta kristala netom nakon što je izašao iz kapilare. U tom segmentu rasta (sl. 6), supersaturacija je prilično velika pa se događa rast koji nazivamo kinetičko hrapavljenje. Facete se naziru i rastu s vremenom u skladu s ravnotežnim odnosima u kristalu. To traje otprilike sve dok vanjska nametnuta supersaturacija ne padne ispod kritične vrijednosti, kada više nije dovoljna za stvaranje novih slojeva na faceti. Zbog već opisanog kinetičkog facetiranja polumjer facete raste brže od ravnotežnog i započinje proces akumulacije Cu atoma ispod facete.

Nakon nešto više od 3 sata, započinju proboji odnosno oscilacije u brzini rasta. Svakom proboju facete prethodi snažnije proširenje polumjera facete. U tom smislu proširenje polumjera i posljedičan porast visine facete komplementarne su i nerazdvojive pojave.

Gledano makroskopski, vidimo da se kristal tijekom rasta ponaša konzervativno. Bez obzira o kojim mikroskopskim procesima je riječ faceta je kao makroskopski objekt podvrgnuta raznim silama i pokazuje tromost. Kako lokalna supersaturacija, koja je uzrok rastu facete, nije mjerljiva odnosno samo je modelno poznata, pokušajmo opisati trajektoriju facete tijekom rasta kristala na način da nju uvedemo implicitno u opis gibanja. Pokušajmo dakle napisati jednadžbu gibanja prebrojavajući sile koje bi mogle djelovati na facetu i pridonijeti njenom gibanju.

$m\ddot{z} = F_{DF} + F_{RF} + F_{FF}$

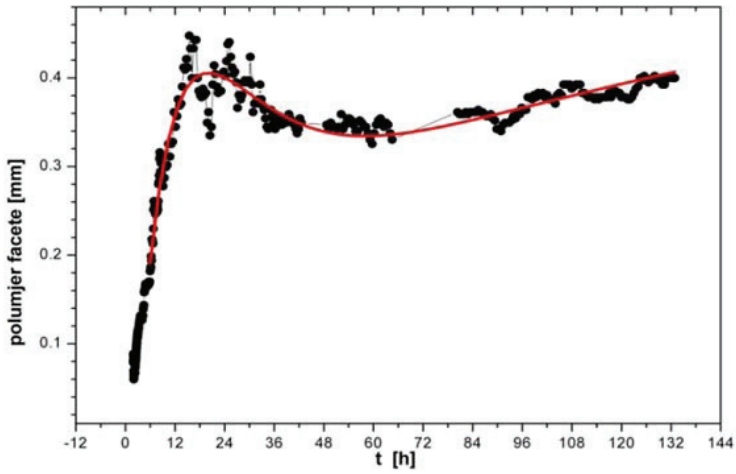
Jednadžba gibanja:

$F_{DF} \approx A/(z_{eq})^2$, $F_{RF} = -K(z-z_{eq})$, $F_{FF} = -M\,\dot{z}$ (z -položaj facete, z_{eq} -ravnotežni položaj facete, $\dot{z}$ - brzina rasta facete).

Prije svega tu je vanjska nametnuta sila, 'driving force' (*DF*) koja osigurava stalan dotok materijala potrebnog za rast i koja je detaljno poznata. Zatim, tu je sila koja djeluje proporcionalno otklonu facete od položaja ravnoteže, tzv. povratna sila ili 'restoring force' (*RF*). Nadalje, tu je sila koja se protivi svakom pomaku facete i opisuje disipaciju energije pri prijenosu materijala s mjesta više na mjesto niže energije, tzv. sila trenja ili 'friction force' (*FF*). U prvom koraku pretpostavili smo da povratna sila linearno raste s odmakom facete od ravnotežnog položaja i da je sila trenja razmjerna brzini facete. Treba napomenuti da je ova slika kinetike okvirna, prvenstveno s ciljem da pokuša opisati prosječnu trajektoriju facete ne opisujući eksplicitno oscilacije brzine rasta, ali ih implicitno uključujući.

Dobivena jednadžba gibanja odgovara jednadžbi pobuđivanog harmonijskog oscilatora sa smetnjom. U okviru navedenih pojednostavljenja jednadžba je egzaktno rješiva. Prilagodba eksperimentalnim rezultatima daje vrlo dobro slaganje (sl. 14). Parametri dobiveni iz prilagodbe pokazuju da se radi o kritičnom gušenju odnosno da se nakon izobličenja kinetičkim facetiranjem sustav optimalno brzo relaksira tj. najbrže teži svom ravnotežnom obliku.

Prikazani rezultati ohrabruju i sugeriraju daljnje istraživanje. Prvo, potrebno je poboljšati točnost mjerenja kako bi se što točnije odredila trajektorija, i facete tijekom rasta i njenog promjera. Drugo, nužno je istražiti temperaturnu ovisnost amplitude i frekvencije oscilacija brzine rasta i to na dovoljno niskim temperaturama kako bi se uloga termičkih efekata smanjila do razine da drugi mehanizmi (ako uopće postoje) postanu učinkoviti i uočljivi. Treće, potrebno je elastičnom koeficijentu povratne sile, a i koeficijentu trenja, dati mikroskopsko fizičko tumačenje.



Slika 14 Usporedba rješenja modelne jednadžbe gibanja (crvena crta) i eksperimentalnih podataka za polumjer facete tijekom rasta kuglastog kristala

Literatura

Balibar, B., Alles, H. & Parshin, A. Ya. (2005). *Rev. Mod. Phys*. **77,** 317- 370.

Chernov, A. A. (1984). *Modern Crystallography III (Crystal Growth),* Springer, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo.

Chernov, A. A. (2001). *J. Materials Science: Materials in Electronics*, **12**, 437-449.

Chernov, A. A. (2004). *J. Crystal Growth*, **264,** 499-518.

Emundts, A., Bonzel, H. P., Wynblatt, P., Thürmer, K., Reutt-Robey, J. &Williams, E. D. (2001). *Surface Science,* **481**, 13-24.

Gladić, J., Vučić, Z. & Lovrić, D. (2007). *Opt. Lasers Eng*., **45,** 868.

Horvatić, M. & Vučić, Z. (1984). *Solid State Ionics,* **13,** 117-125.

Horvatić, M., Aviani, I. & Ilić, M. (1989). *Solid State Ionics,* **34,** 21-24.

Libbrecht, K. G. (1999). SnowCrystals.com., Caltech, USA.

Lovrić, D., Vučić, Z. & Gladić, J. (2007). *J. Crystal Growth*, **304**, 497-503.

Lovrić, D., Vučić, Z. & Gladić, J. (2008). *J. Crystal Growth*, **310**, 3391-3397.

Markov, I. V. (2003). *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*; drugo izdanje. World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd., Singapore, NJ, London.

Milat, O., Vučić, Z. & Ruščić, B. (1987). *Solid State Ionics* **23,** 37-47.

Mutaftschiev, B. (2001). *The atomistic nature of crystal growth, Springer series in Material Science, Ch. 19*, Springer -Verlag, Berlin-Heidelberg-NY.

Ohachi, T. &Taniguchi, I. (1983). *J. Crystal Growth* **65,** 84-88.

Ohachi, T. &Taniguchi, I. (1979). U: *Fast Ion Transport in Solids*, Ur: P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Elsevier North Holland, Amsterdam, 597-600.

Rottman, C. & Wortis, M. (1984). *Phys. Rev. B*, **29**, No.1, 328-339.

Ruutu, J. P., Hakonen, P. J., Babkin, A. V., Parshin, A. Ya., Penttilä, J. S., Saramäki, J. P. &Tvalashvili, G.(1996). *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4187-4190.

Scheel, H. J. (1993). in *Handbook of Crystal Growth*. Urednik D. T. J. Hurle. **Vol. 1a** (North Holland).

Vučić, Z., Horvatić, V. &Ogorelec, Z. (1982). *J. Physics C: Solid State Phys.***15,** 3539- 3546.

Vučić, Z. & Gladić, J. (1999). *J. Crystal Growth* **205,** 136-152.

Vučić, Z. & Gladić, J. (2005). *Appl. Opt*. **44,** 6940–6947.

Williams, E. D. (2004) *MRS Bulletin*, September, 621-629.

Wortis, M. (1988). *Equilibrium crystal shapes and interfacial phase transitions.* U*: Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. **7**; Ur. R.Vanselow, R. Howe, Springer-Verlag, Berlin, 367-405.

RASVJETLJAVANJE STRUKTURE I SVOJSTAVA NANOKRISTALNIH HIBRIDNIH MATERIJALA VANADIJA S AROMATSKIM MONOKARBOKSILNIM KISELINAMA

Igor Djerdj i Jasminka Popović

Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Dva nova nanokristalna anorgansko-organska hibrida, $VO(C_{14}H_9COO)_2$ i $VO(C_{10}H_7COO)_2$ su sintetizirani solvotermički, a njihove strukture su rasvijetljene kombinacijom rentgenske difrakcije u prahu i DFT optimizacije geometrije. Strukture sadrže 1D lance vrhom povezanih tetraedara u slučaju $VO(C_{10}H_7COO)_2$ i vrhom povezanih oktaedara u slučaju $VO(C_{14}H_9COO)_2$ orijentiranih duž rompske/monoklinske osi c. Oba hibrida imaju vlaknastu morfologiju, pri čemu se vlakna saastoje od manjih individualnih monokristala orijentiranih paralelno u smjeru rasta duž kristalne osi c. Spojevi su termički stabilni do 350 °C pri čemu su opažene termički još stabilnije primjese spojeva vanadija u najvišem oksidacijskom stanju.

Ključne riječi: anorgansko-organski hibridi, rješavanje strukture kombinacijom XRD i DFT, metalo-organske mreže

1. Uvod

Novi hibridni anorgansko-organski materijali nastaju prožimanjem organskog i anorganskog dijela na molekulskoj ljestvici. Rezultirajuća povoljna svojstva upravo su posljedica kombinacije, najčešće vrlo različitih, svojstva organske i anorganske sastavnice. Metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*, MOF) nastaju povezivanjem metalnih centara preko organskih liganada u različite 1D, 2D i 3D topologije (Long i dr., 2009; Tranchemontagne i dr., 2009; O'Keeffe, 2009). Molekulski pristup sinteze MOF-ova omogućuje priređivanje gotovo neograničenog broja novih hibridnih materijala za različite primjene. Ovo područje istraživanja bilježi nezapamćenu stopu aktivnosti i širenja, s nekoliko radova objavljenih svaki dan do-

vodeći do udvostručenja broja publikacija svakih 5 godina (Kepert, 2010). Brzi rast posljedica je značajne fleksibilnosti sintetskih putova, a time i kontrole nad strukturom i svojstvima, čime se otvorio jedinstven put racionalnom dizajnu materijala. Fleksibilnost se očituje u značajnoj strukturnoj i kemijskoj raznolikosti molekulskih sustava rijetko prisutne u ostalim, „tradicionalnim" granama kemije materijala. Glede primjene MOF-ova, fokus je stavljen na pohranu industrijski važnih plinova poput vodika, metana i acetilena (Lin i dr., 2010; Murray i dr., 2010; Lin i dr., 2007; Cychosz i dr., 2010; Uemura i dr., 2009; Li i dr., 2008; Yan i dr., 2009; Yan i dr., 2010). Također, razvijaju se nove sintetske strategije koje bi prevladale trenutne nedostatke (termička nestabilnost, manjak slobodnih koordinacijskih mjesta za vezanje supstrata) u primjeni metalo-organskih hibrida kao katalizatora (Ma i dr., 2010; Shultz i dr., 2009; Hwang i dr., 2008; Corma i dr., 2010). Istražuje se i ugrađivanje atomskih i molekulskih sastavnica zanimljivih elektronskih i/ili magnetskih svojstava (primjerice lokalizirani elektroni, delokalizirani pi-sustavi, redoks-aktivne vrste) u MOF-ove s ciljem dobivanja novih naprednih optoelektroničkih i magnetskih materijala (Roques i dr., 2010; Ouellette i dr., 2009; Jihnston i dr., 2008; Zhang i dr., 2007; Riou-Cavellec i dr., 1999; Cheetham i dr., 1998; Li i dr., 1998, Djerdj i dr., 2009, Cao i dr., 2009). Nadalje, ugradnja prijelaznih metalnih centara zajedno s ciljanim odabirom funkcionaliziranih organskih liganada dovodi do pojave zanimljivih luminiscentnih i fotokemijskih svojstava (Allendorf i dr., 2009; Blake i dr., 2010; Lan i dr., 2009; Chen i dr., 2009; Wang i dr., 2008; Chandler i dr., 2007; Horcajada i dr., 2010). Dok za pojedine primjene MOF-ova, kao što je pohrana vodika i selektivna apsorpcija plinova, veličina kristalita nije važna, postoje sustavi u kojima je dobro definirana i kontrolirana veličina zrna od presudnog značaja. Uspješno smanjivanje MOF-ova na nanometarski režim omogućuje transport kroz kapilarni i limfni sustav te stanični unos čineći ih uspješnim nanovektorima za isporuku terapeutskih agensa u ciljane dijelove tijela (Horcajada i dr., 2010; McKinlay i dr., 2006; Horcajada i dr., 2008).

Velik broj radova izvješćuje o sintezi, strukturi i primjeni anorgansko-organskih hibrida i / ili MOF-ova s vanadijem kao metalnim ionom. Najatraktivniji su oni u kojima se kao poveznice koriste tereftalati (Barthelet i dr., 2002,; Barthelet i dr., 2004; Alaerts i dr., 2007), izoftalati (Barthelet i dr., 2004), 1,4-benzendikarboksilna kiselina, benzoična kiselina (Barthelet i dr., 2003, Djerdj i dr., 2009), 1,2,4,5-benzentetrakarboksilna kiselina (Cevik i dr., 2007) itd. Na primjer, trodimenzijski vanadotereftalat, MIL-47, zanimljiv je zbog značajne poroznosti i prisutnosti 1D anorganskih podmreža izgrađenih od beskonačnih trans lanaca oktaedara povezanih putem OH skupina što dovodi do antiferomagnetskog uređenja (Barthelet i dr., 2002). MIL-71, koji se sastoji od centara vanadija, fluora i 1,4-benzendikarboksilne kiseline, prvi je kristal u grupi hibridnih vanadokarboksilata s dvodimenzijskom mrežom, izgrađenom od beskonačnih oktaedarskih lanca. Pri tome značajnu ulogu odigrao je fluor premošćujući oktaedarske lance što je rezultiralo u nastanku 2D oktaedarskih mreža (Bar-

thelet i dr., 2003). Imajući u vidu koordinacijske mogućnosti vanadija zajedno s prikupljenim informacijama o načinima povezivanja organskih molekula s jednom ili više karboksilnih skupina, jasno je da upravo taj sustav predstavlja izvrsnu platformu za pripravu novih anorgansko-organskih hibridnih materijala. Nadalje, strukturna raznolikost potječe od činjenice da vanadij postoji u oksidacijskim stanjima u rasponu od 2+ do 5+, tvoreći ponekad spojeve s mješovitim okisidacijskim brojem (Djerdj i dr., 2012). Ovaj doprinos predstavlja nadopunu /nadogradnju našeg istraživanja spojeva vanadija i tereftalne kiseline (Djerdj i dr., 2012) uključujući detaljno objašnjenje strukture i magnetskih svojstva dobivenog novog hibridnog materijala. Osim toga predstavljamo i izvorni pristup rješavanju strukture iz difrakcijske slike praha koju karakterizira profinjenost kombiniranja metoda globalne optimizacije i Rietveldovog utočnjavanja početnog modela optimizacijom geometrije s pomoću teorije funkcionala gustoće (DFT).

2. Eksperimentalni dio

2.1. Sinteza materijala

Sinteza materijala izvršena je u suhoj komori (O_2 i H_2O<0.1 ppm). 2 mmola vanadijevog(V)oksiizopropoksida i 3 mmola 9-antracenkarboksilne kiseline ili 1-naftalenkarboksilne kiseline dodani su u 20 mL o-ksilena uz jako miješanje, nakon čega je dobivena otopina prenesena u autoklave. Nakon zatvaranja autoklavi su izvađeni iz suhe komore i preneseni u laboratorijsku peć gdje je provedena termička obrada na 180 °C tijekom 48 sati. Dobivene suspenzije su centrifugirane, isprane u etanolu i sušene na 60 °C na zraku tijekom jednog dana. U slučaju korištenja 9-antracenkarboksilne kiseline dobiven je tamno zeleni prah dok je korištenje 1-naftalenkarboksilne kiseline rezultiralo u nastajanju svijetlo zelenog praha. Elementna analiza u tež.% za ($VO(C_{14}H_9COO)_2$): C, 70.41; H, 3.45; V, 9.88; računato (tež.%): C, 70.74; H, 3.56; V, 10.00. Elementna analiza u tež.% za ($VO(C_{10}H_7COO)_2$): C, 64.86; H, 3.34; V, 12.25; računato (tež.%): C, 64.56; H, 3.45; V, 12.45.

2.2. Karakterizacija

Priređeni uzorci okarakterizirani su s pomoću difrakcije rentgenskih zraka na sobnoj temperaturi korištenjem automatskog difraktometra Xpert PRO (PANalytical) s Cu$K\alpha$ upadnim zračenjem. Difrakcijske slike uzorka snimane su u koracima od 0.008° (2θ) u području 2θ od 3 do 90° s fiksnim vremenom skupljanja podataka po koraku. Morfologija i veličina čestica ispitane su s pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa FE-SEM SUPRA 35VP (Carl Zeiss) opremljenog s EDX spektrometrom (EDXS, Inca 400, Oxford Instruments). TEM mjerenja provedena su s pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa napona 200 kV (Model JEM-2100, JEOL, Japan) također opremljenog s EDX spektrometrom. Uzorci za TEM su raspršeni u etanolu i

miješani u ultrazvučnoj kupelji. Raspršene čestice nanešene su na bakrenu mrežicu presvučenu amorfnim slojem ugljika. Kemijski sastav određen je na temelju rezultata elementne analize. CHN elementna analiza napravljena je s pomoću instrumenta Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Udio vanadija određen je atomskom emisijskom spektrometrijom s pomoću induktivno spregnute plazme (ICP-AES) na instrumentu Atomscan 25, Thermo-Jarrell Ash. Infracrveni spektri uzorka dobiveni su s pomoću FTIR spektrometra (FTS 6000). Simultana termogravimetrijska analiza (TGA) i diferentna termička analiza (DTA) provedene su s pomoću instrumenta Netzsch Jupiter 449. Analize su provedene u temperaturnom rasponu od 40 do 600 °C s brzinom grijanja 10 °C u minuti u atmosferi zraka.

Prvih 15 difrakcijskih linija $VO(C_{14}H_9COO)_2$ i $VO(C_{10}H_7COO)_2$ indicirane su s pomoću programa WDICVOL04 (Boultif i dr., 2004). U slučaju $VO(C_{14}H_9COO)_2$ kao rješenje odabrana je monoklinska jedinična ćelija s pokazateljem valjanosti indiciranja (*figure of merit*, MoF) [M(15) =13.0, F(15) =21.0 (0.008936, 82)], dok je za $VO(C_{10}H_7COO)_2$ najveći FoM [M(15) =26.0, F(15)= 33.0(0.007238, 63)] imala jedinična ćelija u rompskom sustavu. Parametri jedinične ćelije za $VO(C_{14}H_9COO)_2$ iznose *a*=31.748(1) Å, *b* =9.875(1) Å, *c* =7.028(2) Å, β= 91.53(4)°, a za $VO(C_{10}H_7COO)_2$ iznose *a* =10.087(2) Å, *b*=25.410(4) Å, *c*= 6.831(2) Å. Monoklinska struktura riješena je u prostornoj grupi *C*2/*c* (15), dok je rompska struktura kristalizirala u prostornoj grupi $P2_1cn$ (33). Strukture su riješene s pomoću metode globalne optimizacije koristeći program FOX (Favre-Nicolin i Černý, 2002). Na temelju volumena jediničnih ćelija, 2202.6 (4) $Å^3$ i 1750.9(6) $Å^3$, te činjenice da volumen po nevodikovom atomu iznosi od 15 do 20 $Å^3$, određeni su brojevi kemijskih jedinki po jediničnoj ćeliji; u oba slučaja nađeno je da *Z* iznosi 4. Početna struktura $VO(C_{14}H_9COO)_2$ modelirana je uzimajući u obzir multiplicitete kristalografskih položaja u određenoj prostornoj grupi; atom V postavljen je na Wyckoffov položaj 4*a*, atom O na specijalni položaj 4*e* dok je molekula antracenkarboksilata, $C_{14}H_9CO_2$, tretirana kao kruto tijelo sa svim atomima u općem položaju 8*f*. Početna struktura $VO(C_{10}H_7COO)_2$ modelirana je s pomoću tri kruta tijela: jedinka VO i dvije neovisne molekule $C_{10}H_7CO_2$. Svi atomi smješteni su u opći položaj 4*a*. Strukture dobivene nakon provedene optimizacije u FOX-u procesirane su nadalje geometrijskom optimizacijom pomoću DFT-a da bi se utvrdio/potvrdio točan koordinacijski poliedar oko metalnog centra. Nadalje, geometrijski optimizirane strukture utočnjene su Rietveldovom metodom u programu FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 2001). Utočnjavanje je provedeno uz ograničenja zadana na temelju DFT optimizacije koja je u slučaju oksonaftalenkarboksilata ukazala na tetraedarsko okruženje vanadijevog centra dok je u slučaju oksoantracenkarboksilata koordinacija vanadija bila oktaedarska. U skladu s tim Rietveldovo utočnjavanje provedeno je bez utočnjavanja četiri V-O veze čija duljina je postavljena na 1.7 Å, a kut među njima na 109.5°. U slučaju oksoantracenkarboksilata jedino ograničenje je postavljeno na duljinu veze metal-karboksilatni kisikov atom (2 Å) jer se i vanadij i premosni

kisikovi atomi nalaze u specijalnim položajim 4*a* tj. 4*e*. Na utočnjavanje molekule $C_{14}H_9CO_2$ i $C_{10}H_7CO_2$ postavljenja su djelomična ograničenja; koordinate ugljikovih atoma nisu bile utočnjavane da bi se očuvala planarnost ugljikovog kostura dok su položaji kisikovih atoma utočnjavani uzimajući u obzir da duljina veze C-O ne bude veća od 1.33 Å. Difrakcijski profili opisani su Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigtovom funkcijom. Primijećena anizotropija u proširenju difrakcijskih linija uzrokovana je nejednolikim veličinama kristalita koje se mogu opisati modelom koji pretpostavlja postojanje igličastih koherentnih domena. Vodikovi atomi dodani su s pomoću programa OLEX2 (Dolomanov i dr., 2009).

3. Rezultati i rasprava

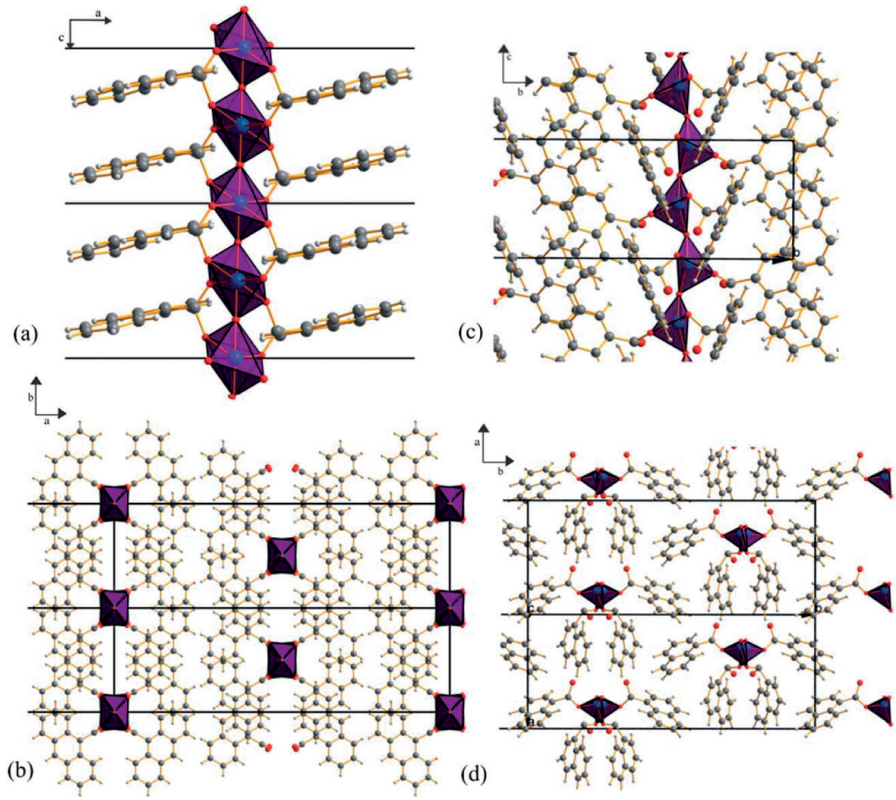
Struktura $VO(C_{14}H_9COO)_2$ riješena je pomoću rentgenske difracije u polikristalu. Nađeno je da kompleks kristalizira u C-centriranoj prostornoj grupi *C*2/*c* s jednim kationom vanadija V(IV), jednom neovisnom molekulom antracenkarboksilata i jednim strukturnim premosnim O atomom u asimetričnoj jedinici. Kristalogrski podaci dani su u tablici 1:

Tablica 1 Kristalografski podatci za priređene spojeve.

Ime spoja	Vanadij oksonaftalenkarboksilat	Vanadij oksoantracenkarboksilat
kemijska formula	$VO(C_{10}H_7COO)_2$	$VO(C_{14}H_9COO)_2$
empirijska formula	$VC_{22}H_{14}O_5$	$VC_{30}H_{18}O_5$
prostorna grupa	$P2_1cn$ (33)	$C2/c$ (15)
molekulska masa	409.28	509.40
Z	4	4
kristalni sustav	rompski	monoklinski
parametri jedinične ćelije (Å)	a = 10.087(2) b = 25.410(4) c = 6.831(2)	a = 31.748(1) b = 9.875(1) c = 7.028(2) β = 91.53(4) °
volumen ćelije (Å^3)	1750.9(6)	2202.6(4)
gustoća (g/cm^3)	1.553	1.536
broj refleksa	480	415
broj utočnjenih parametara	80	92
broj ograničenih veza	44	29
broj ograničenih kutova	38	22

Ime spoja	Vanadij oksonaftalenkarboksilat	Vanadij oksoantracenkarboksilat
prosječna prividna veličina kristalita (nm)	20.3 nm	42.8 nm
standardna devijacija veličine – mjera anizotropije (nm)	0.4 nm	4.9 nm
R_p, R_{wp}, R_{exp}, R_B (%)	3.42, 4.59, 2.23, 8.13	5.40, 7.34, 2.83, 10.79
χ^2	4.2	6.7

Vanadij je koordiniran s dva premosna kisika u specijalnim položajima 4*e* i četiri karboksilatna kisika koja potječu od 4 simetrijski ovisna (8*f*) antracenkarboksilata. Opisana koordinacija vanadijevog centra prikazana je na slici 1a.



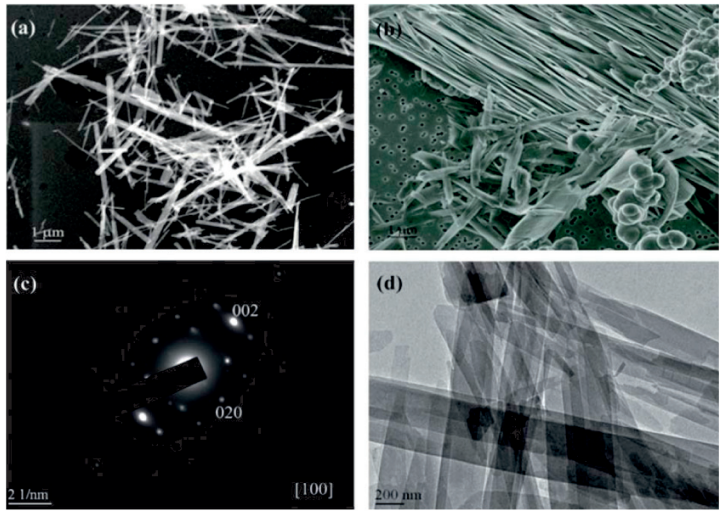
Slika 1 Prikaz projekcija kristalnih struktura riješenih spojeva. (a)-(b)vanadij-oksoantracenkarboksilat; (c)-(d) vanadij-oksonaftalenkarboksilat.

Svaki strukturni kisikov atom vezan je na dva metalna atoma tvoreći beskonačne metal-kisik-metal lance duž kristalografske osi *c*. Potpuno deprotonirani antracenkarboksilat djeluje kao bidentatni premošćujući ligand povezujući dva vanadijeva centra. Antracenkarboksilati leže gotovo paraleno lancu čineći poprilično guste slojeve duž ravnina {304} onemogućujući klatriranje molekula otapala. Isto je vidljivo iz BET mjerenja koja su pokazala relativno malu specifičnu površinu od 126 $m^2 g^{-1}$. U strukturi su nađene pi-pi interakcije između antracenskih prstena koji se nalaze na udaljenostima 3.351 Å što dodatno stabilizira kristalnu strukturu spoja.

Kristalna struktura drugog kompleksa, $VO(C_{10}H_7COO)_2$, sastoji se iz anorganskog dijela tj. V-O-V lanaca duž kristalografske osi *c* u kojima je metalni centar još dodatno koordinaran s potpuno deprotoniranim naftalenkarboksilatnim jedinkama. Asimetrična jedinica sadrži vanadijev atom na općem položaju 4*a*, dva neovisna naftalenkarboksilna aniona (4*a*) te jedan kisikov anion. Geometrijska optimizacija pomoću DFT-a odigrala je ključnu ulogu tijekom rješavanja strukture ovog kompleksa. Osnovna razlika između rješenja dobivenog iz XRD podataka primjenom metoda u direktnom prostoru u programu FOX i onog nađenog pomoću DFT optimizacije je u koordinacijskom broju oko metalnog centra i modu vezanja karboksilatnog liganda. Optimizirane duljine veza V-O iznose 1.989 Å, 2.033 i 2.713 Å dok one dobivene iz XRD podataka iznosile su 1.616, 1.888 i 1.981 Å. Nađeno je da dodatni strukturni kisik ne čini dvije podjednake veze s dva susjedna metalna centra (1.932 i 1.952 Å) već da je pomaknut čineći jednu jaku vanadilnu vezu (1.597 Å) i jednu znatno slabiju V-O vezu (2.393 Å). Rietveldovo utočnjavanje u kojem je kao početni strukturni model korištena struktura dobivena geometrijskom optimizacijom pomoću DFT-a rezultiralo je u odličnom slaganju računate difrakcijske slike s eksperimentalnom difrakcijskom slikom.

Sustavi smanjene dimenzionalnosti često pokazuju anizotropiju proširenja difrakcijskih linija tj. veličine kristalita nerijetko su nejednolike u različitim kristalografskim smjerovima (Djerdj i dr., 2008). Nađeno ponašanje opisuje se modelom igličastih koherentnih domena koji pretpostavlja da su morfološki kristaliti oblika iglica čija os odgovara smjeru rasta kristala. Smjer te osi određen je iz XRD na način da se u krivulji razlike nakon preliminarnog Rietveldovog utočnjavanja odabere najoštriji maksimum, a nakon čega se utočnjavanje nastavlja variranjem smjera osi cilindra sve dok se ne postigne najbolje slaganje sa eksperimentalnom krivuljom. Za $VO(C_{14}H_9COO)_2$ najveća vrijednost veličine kristalita je u smjeru [002] (smjer kristalografske osi *c*) što predstavlja najvjerojatniji smjer rasta kristalita tj. osi nanovlakna. Ova značajka je u skladu s predloženim modelom paralelnog 1D lanca orijentiranog duž osi *c*. Iako je ista os rasta, [002], nađena za $VO(C_{10}H_7COO)_2$, Rietveldovo utočnjavanje daje za prosječnu izotropnu veličinu kristalita 20.3 nm i vrlo nisku vrijednost standardne devijacije od 0.4 nm. To povlači da nanovlakna ovog hibrida nemaju jedinstven smjer rasta kristalita tj. različita vlakna rastu u različitim smjerovima.

Mikrostrukturna svojstva, koja uključuju morfologiju i lokalnu kristalnost također su istražena s pomoću transmisijske elektronske mikroskopije, TEM (STEM), SEM, i elektronske difrakcije. STEM slike priređenih uzoraka, $VO(C_{10}H_7COO)_2$ i $VO(C_{14}H_9COO)_2$, prikazane su na slici 2a i 2b. Uzorak $VO(C_{10}H_7COO)_2$ je poprilično homogen i sastoji se od dugačkih nanovlakana duljine do 10 μm te širine čak do 300 nm dok su kod $VO(C_{14}H_9COO)_2$ pored vlakana također primjećene i sferične nakupine.

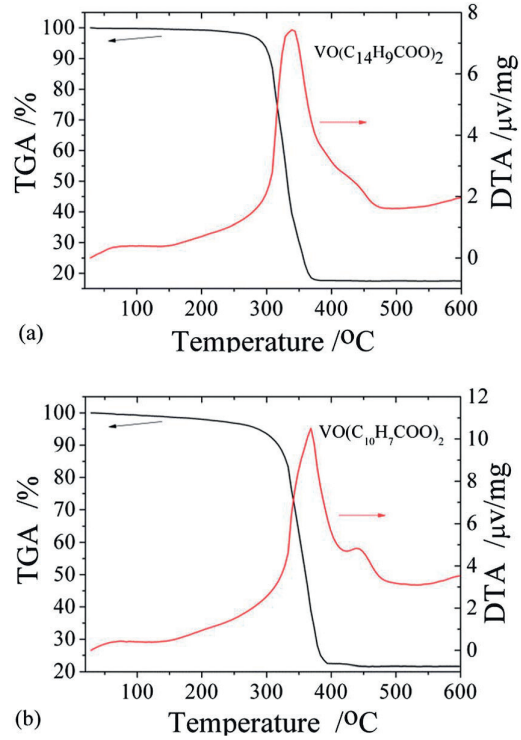


Slika 2 (a) STEM slika uzorka vanadij oksonaftalenkarboksilata; (b) SEM slika vanadij oksoantracenkarboksilata; (c) Indicirana elektronska difrakcija vanadij oksoantracenekarboksilata u smjeru osi zone [100]; (d) HRTEM slika $VO(C_{14}H_9COO)_2$.

Na temelju magnetskih, termičkih i strukturnih mjerenja zaključeno je da nanovlakna predstavljaju glavnu fazu, $VO(C_{10}H_7COO)_2$, dok sferične čestice pripadaju primjesama nađenim u uzorku. Na snimkama s većim povećanjem primjećuje se da promjer nanovlakana nije jednolik, već je primjećena raspodjela vlakana s promjerom od 50 do 250 nm. Na slici 2c je prikazana slika elektronske difrakcije (za $VO(C_{14}H_9COO)_2$) na kojoj se primjećuju diskretne difrakcijske točke koje ukazuju na monokristalnost dijela istraživanog individualnog vlakna.

Termička stabilnost spojeva istražena je termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferentnom termičkom analizom (DTA). Spoj $VO(C_{14}H_9COO)_2$ raspada se u jednom koraku što je zaključeno na osnovi uočenog egzotermnog maksimuma na T=339 °C prikazanog na slici 3(a). Primjećen je i asimetričan maksimum na 438°C koji se pripisuje raspadu termički stabilnije kristalne nečistoće koja je također prisutna u uzorku u znatnom manjem udjelu. Upravo ta faza vjerojatno sadrži vanadij u oksidacijskom stanju +5, što je potvrđeno i mjerenjima DC magnetizacije. Nađeni gubitak mase

82.6 tež.% odgovara predloženoj empirijskoj formuli spoja uz pretpostavku raspada u najstabilniji V_2O_5 (računati gubitak mase iznosi 82.2%).

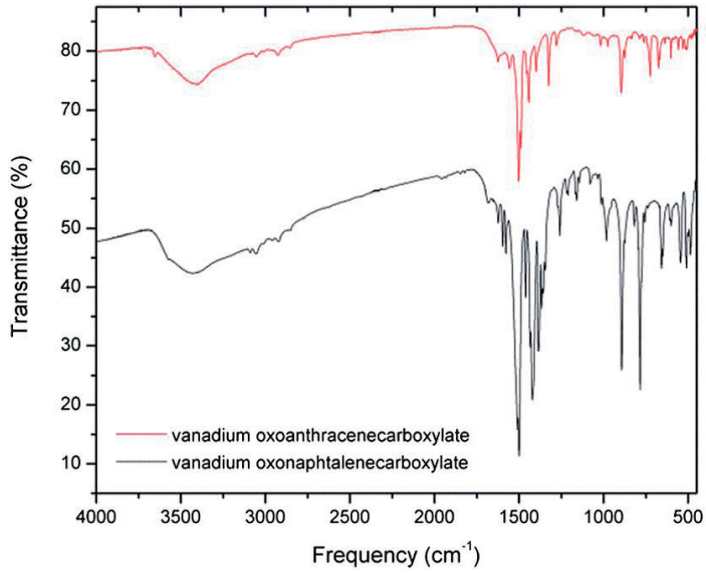


Slika 3 Termičko ponašanje: (a) $VO(C_{14}H_9)COO_2$; (b) $VO(C_{10}H_7COO)_2$.

Spoj $VO(C_{10}H_7COO)_2$ termički je stabilniji od $VO(C_{14}H_9COO)_2$ te se raspada u jednom koraku pri T=368°C. U ovom uzorku također je primijećena dodatna kristalna faza koja se raspada pri T=438°C (slika 3(b)). Takvi rezultati termičke analize u skladu su s provedenim magnetskim mjerenjima.

Dodatni uvid i razumijevanje načina vezivanja i koordinacije metalnog centra na organske ligande dobiveni su na temelju analize infracrvenih spektara priređenih spojeva. IR spektri priređenih spojava prikazani su na slici 4.

Veliki broj apsorpcijskih vrpci ukazuje na složenost ovakvih anorgansko-organskih hibidnih sustava. Prisutnost aromatskih prstenova u strukturi očituje se u pojavi apsorpcijskih vrpci uslijed C-H i C=C-C vibracija u IR spektrima. Linije koje odgovaraju istezanju C-H veze primjećuju se na 3000 cm^{-1}. Pored istezanja C-H veza, prisustvo aromatskih prstenova u strukturi vidljivo je na temelju još dva područja u infracrvenim spektrima koja odgovaraju: a) deformacijama veza izvan ravnine u području od 900-675 cm^{-1} (poznate kao „oop" vrpce; engl. *out-of-plane deformation*) i



Slika 4 FT-IR spektri istraživanih spojeva.

b) savijanju C-H u ravnini aromatskog prstena. Aromatski prstenovi također uzrokuju pojavu apsorpcijskih vrpci u području 1600-1585 cm^{-1} i 1500-1400 cm^{-1} uslijed istezanja C-C veza aromatskih prstenova (Nakamoto, 2009). Vrijednosti se slažu s literaturnim podacima za 9-antracenkarboksilnu kiselinu, 1-naftalenkarboksilnu kiselinu te poznatim metalnim kompleksima sa spomenutim organskim kiselinama (Pinna i dr., 2005; Toccheto i dr., 2000; Caravati i dr., 2005.). Iz infracrvenih spektara također je moguće ekstrahirati jednu jako važnu informaciju o načinu vezivanja karboksilne skupine na metalni centar. Tijekom istraživanja spoja $VO(C_6H_5COO)_2$ zaključili smo da razlika u frekvencijama apsorpcijskih linija koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom istezanju karboksilatne COO- skupine od 180 cm^{-1} ukazuje na bidentatno vezivanje organskog liganda na metalni centar. U skladu s tim, možemo zaključiti da je primijećena razlika $\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$, koja iznosi 182 cm^{-1} u slučaju vanadij oksoantracenkarboksilata, posljedica bidentatnog vezivanja antracenkarboksilne kiseline na metalni centar. U slučaju vanadij oksonaftalenkarboksilata razlika između apsorpcijkih vrpci bila je značajno veća, Δ=238 cm^{-1}, te je ukazivala na monodentatno vezivanje organskog liganda, koje je i kasnije potvrđeno s pomoću strukturne analize i geometrijske optimizacije pomoću DFT-a.

4. Zaključak

Reakcija vanadij(V) okso-alkoksida s dvije fleksibilne aromatske monokarboksilne kiseline rezultira nastankom dvaju različitih nanokristalnih anorgansko-organ-

skih hibrida. Kristalne strukture ovih spojeva riješene su s pomoću laboratorijske rentgenske difrakcije, XRD, na jedan nekonvencionalan način kombinacijom direktnih metoda, DFT optimizacije geometrije i u zadnjem koraku ograničenim Rietveldovim utočnjavanjem. Takva kombinacija komplementarnih pristupa pokazala se presudnom za uspješno rješavanje kristalne strukture iz difrakcijske slike praha jer metoda rješavanja iz difrakcijske slike monokristala nije bila primjenjiva zbog nanokristalne prirode spojeva.

5. Literatura

Alaerts, L., Kirschhock, C.E.A., Maes, M., van der Veen, M.A., Finsy, V., Depla, A., Martens, J. A., Baron, G.V., Jacobs, P.A., Denayer J.E.M., De Vos, D.E. (2007). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4293-4297.

Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta R.K., Houk, R.J.T. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1330-1352.

Barthelet, K., Adil, K., Millange, F., Serre, C., Riou C., Ferey, G. (2003) *J. Mater. Chem.*, **13**, 2208 -2212.

Barthelet, K., Marrot, J., Ferey G., Riou, D. (2004). *Chem. Commun.*, 520-521.

Barthelet, K., Marrot, J., Riou D., Ferey, G. (2002). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 281-284.

Blake, A. J., Champness, N. R., Easun, T. L., Allan, D. R., Nowell, H., George, M. W., Jia, J., Sun, X. Z. (2010). *Nat. Chem.*, **2**, 688-694.

Boultif , A., Louer, D. (2004). *J. Appl. Cryst.*, **37**, 724-731.

Cao, M. H, Djerdj, I., Jaglicic, Z., Antonietti M., Niederberger, M. (2009). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6166-6172.

Caravati, M., Grunwaldt, J.-D, Baiker, A. (2005). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 278-285.

Cevik, S., Poyraz, M., Sari M., Buyukgungor, O. (2007). *J. Chem. Cryst.*, **37**, 497-502.

Chandler, B.D., Yu, J.O., Cramb D.T., Shimizu, G.K.H. (2007). *Chem. Mater.* **19**, 4467-4473.

Cheetham, A. K., Ferey, G., Loiseau, T. (1998). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3268-3292.

Chen, B. L., Wang, L. B., Xiao, Y. Q., Fronczek, F. R., Xue, M., Cui Y. J., Qian, G. D. (2009). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 500-503.

Corma, A., Garcia, H., Xamena, F.X.L. (2010). *Chem. Rev.*, **110**, 4606-4655.

Cychosz, K.A., Matzger, A J. (2010). *Langmuir*, **26**, 17198-17202.

Djerdj, I., Cao, M. H., Rocquefelte, X., Cerny, R., Jaglicic, Z., Arcon, D., Potocnik, A., Gozzo F., Niederberger, M. (2009). *Chem. Mater.*, **21**, 3356-3369.

Djerdj, I., Sheptyakov, D., Gozzo, F., Arcon, D., Nesper, R. Niederberger, M. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11364-11375.

Djerdj, I., Skapin, S. D., Ceh, M., Jaglicic, Z., Pajic, D., Kozlevcar, B., Orel, B., Orel, Z. C. (2012). *Dalton Trans.*, **41**, 581-589.

Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.*, **42**, 339-341.

Hong, D.-Y, Hwang, Y.K., Serre, C., Férey G., Chang, J.-S. (2009). *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1537-1552.

Horcajada, P., Serre, C., Maurin, G., Ramsahye, N. A., Balas, F., Vallet-Regi, M., Sebban, M., Taulelle, F., Ferey, G. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6774-6780.

Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J.S., Hwang, Y.K., Marsaud, V., Bories, P.N., Cynober, L., Gil, S., Ferey, G, Couvreur, P., Gref, R. (2010). *Nat. Mater.*, **9**, 172-178.

Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., Férey, G. (2006). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5974-5978.

Hwang, Y.K., Hong, D.Y., Chang, J.S., Jhung, S.H., Seo,Y.K., Kim, J.,Vimont, A., Daturi, M., Serre,C., Ferey, G. (2008). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 4144-4148.

Johnston, L.L., Brown, K.A., Martin, D.P., LaDuca, R.L. (2008). *J. Mol. Struct.*, **882**, 80-87.

Kepert,C.J. in *Porous Materials*, ed. Bruce, D.O.H.D, Walton, R.I., John Wiley & Sons, 2011, str. 1- 67.

Lan, A. J., Li, K. H., Wu, H. H., Olson, D. H., Emge, T. J., Ki, W., Hong M. C., Li, J. (2009). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 2334-2338.

Li, G., Yu, W.B., Ni, J., Liu, T.F., Liu,Y., Sheng, E.H., Cui, Y. (2008). *Angew. Chem. Int., Ed.*, **47**, 1245-1249.

Lii, K. H., Huang, Y. F., Zima, V., Huang, C. Y, Lin, H. M., Jiang, Y. C., Liao F. L., Wang, S. L. (1998). *Chem. Mater.*, **10**, 2599-2609.

Lin, W. B., Rieter W. J., Taylor, K. M. L. (2009). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 650-658.

Lin, X., Jia, J.H., Hubberstey, P., Schroder, M., Champness, N.R. (2007). *CrystEngComm*, **9**, 438-448.

Lin, X.A., Champness, N.R., Schroder, M. *Hydrogen, Methane and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Framework Materials*, Springer, 2010.

Long, J. R., Yaghi, O. M. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214.

Ma, L., Lin, W. (2010) *Top. Curr. Chem.*, **293**, 175–205

McKinlay, A. C., Morris, R. E., Horcajada, P., Ferey, G., Gref, R., Couvreur P., Serre, C. (2010). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6260-6266.

McKinlay, A. C., Xiao, B., Wragg, D. S., Wheatley, P. S., Megson I. L., Morris, R. E. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10440-10444.

Murray, L.J., Dinca, M., Long, J. R. (2010). *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1294-1314.

O'Keeffe, M. (2009) *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1215-1217.

Ouellette, W., Prosvirin, A.V., Whitenack, K., Dunbar, K.R., Zubieta, J. (2009). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 2140-2143.

Pinna, N., Garnweitner, G., Beato, P, Niederberger M., Antonietti, M. (2005). *Small*, **1**, 112-121.

Riou-Cavellec, M., Riou, D., Ferey, G. (1999). *Inorg. Chim. Acta*, **291**, 317-325.

Rodriguez-Carvajal, J., Laboratorie Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2001.

Roques, N., Mugnaini, V., Veciana, J. *Magnetic and Porous Molecule-Based Materials*, Springer, 2010.

Shultz, A. M., Farha, O.K., Hupp, J.T., Nguyen, S.T. (2009). *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4204-4205.

Tocchetto, A., Glisenti, A. (2000) *Langmuir*, **16**, 6173-6182.

Tranchemontagne, D.J., Mendoza-Cortes, J.L., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1257-1283.

Uemura, T., Yanai, N., Kitagawa, S. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1228-1236.

Wang, J., Lin, Z.J., Ou, Y.C., Yang, N.L., Zhang Y.H., Tong, M.L. (2008) *Inorg. Chem.*, **47**, 190-199.

Xiao, B., Wheatley, P. S., Zhao, X. B., Fletcher, A. J., Fox, S., Rossi, A. G., Megson, I. L., Bordiga, S, Regli, L., Thomas K. M., Morris, R. E. (2007). *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1203-1209.

Yan, Y., Lin, X., Yang, S.H., Blake, A.J., Dailly, A., Champness, N R., Hubberstey, P., Schroder, M. (2009). *Chem. Commun.*, 1025-1027.

Yan,Y., Telepeni, I., Yang, S. H., Lin, X., Kockelmann, W., Dailly, A., Blake, A.J., Lewis, W., Walker, G.S., Allan ,D.R., Barnett, S.A., Champness, N R., Schroder, M. (2010). *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4092-4094.

Zhang, X.M., Hao, Z.M., Zhang, W.X., Chen, X.M. (2007). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 3456-3459.

PROF. DR. SC. ZVONIMIR BAN (1934. – 1989.)

U punoj zrelosti svog znanstvenog stvaralaštva, u 56. godini života, umro je Zvonimir Ban, redoviti profesor anorganske kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Unatoč njegovoj dugoj i teškoj bolesti, vijest o smrti 8. lipnja 1989. srušila je sve nade u moguće ozdravljenje. Naša je znanost izgubila oduševljenog i uspješnog pionira u istraživanju međumetalnih spojeva, a njegovi suradnici širokogrudnog sugovornika, poticatelja i iskrenog prijatelja.

Zvonimir Ban rodio se 7. travnja 1934. u Zagrebu. Nakon osnovne i srednje tehničke škole bio je dvije godine tehničar u tvornici *Chromos* u Zagrebu. Ambiciozni mladić nije se time zadovoljio: položio je gimnazijsku maturu i 1954. g. upisao studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Pri svršetku studija boravio je tri mjeseca u laboratorijima ICI-a u Engleskoj. Diplomskim radom *Dobivanje monokristala silicija metodom lebdeće zone* (1959.), što ga je izradio u Institutu *Ruđer Bošković*, stupio je u područje istraživanja metala.

Kao suradnik Instituta *Ruđer Bošković* bavio se istraživanjem anorganskih refraktorija kao što su silicidi, karbidi i boridi prijelaznih i teških metala i na toj je problematici doktorirao s temom *Sinteza čistih silicida i borida teških metala* (1963., mentor prof. Drago Grdenić). Kao docent Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu boravio je 1964/65. kao *gostujući znanstvenik* u Institutu za tehnologiju države Massachusetts (*Massachusetts Institute of Technology*, Cambridge, SAD).

Od 1966. je godine kao vanjski suradnik Instituta *Ruđer Bošković* vodio istraživanja visokotemperaturnih materijala, pripravu i svojstva potencijalnih nuklearnih goriva, uranova karbida, sulfida, nitrida i fosfida. Usto je radio na istraživanju međumetalnih ternarnih spojeva dobivenih iz binarnih spojeva tipa AB_2 i AB_5 supstitucijom trećim metalom. Iniciranjem proučavanja torij-karbohidrata učinio je pionirski korak u istraživanju metalnih hidrida u nas.

Na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu posvetio se istraživanjima kristalne strukture višekomponentnih amalgama, iz čega je rezultirala i teza o postanku nafte u vezi sa živom. Godine 1974. izabran je za izvanrednog profesora.

Godine 1973/74. boravi u Institutu za tehnologiju države Kalifornije (*California Institute of Technology,* Pasadena, SAD), gdje radi na vrlo složenoj kristalnoj strukturi intermetalida. Poslije izbora za redovnog profesora (1980.) boravi godinu dana kao *gostujući profesor* na Sveučilištu države Indijane i na Sveučilištu Purdue (*Indiana University* i *Purdue University*, Indianapolis, SAD). Razvio je brojne znanstvene kontakte zahvaljujući nizu programa i projekata, npr. sa Sveučilištem u Bloomingtonu te Sveučilištem države Floride (*Bloomington University, University of Florida,* Thalahasee). U nadolazećem razdoblju osobito je aktivno surađivao s Laboratorijem za čvrsto stanje Instituta u Vinči i s Institutom za fiziku Sveučilišta u Krakovu.

Objavio je oko pedeset često citiranih znanstvenih radova. Bio je voditelj tridesetak diplomskih i osam magistarskih radova te četiri doktorske disertacije. Bio je član niza društvenih i stručnih organizacija, odbora i povjerenstava. Svojim radom ostavio je dubok trag u znanosti. Bio je iznimno dinamična ličnost, širokog horizonta, izvrsne memorije, informativan i pun ideja. Veselio se svakom uspjehu suradnika. Oni su mu uvijek bili dobrodošli sa svojim nedoumicama i pitanjima na koja je rado odgovarao, u svako doba, u laboratoriju ili kod kuće. Za znanost je uvijek imao vremena.

Nama preostaje da se sa zahvalnošću i tugom sjećamo dragog i plemenitog lika prof. dr. sc. Zvonimira Bana.

Matija Paljević, *Godišnjak Jugoslavenskog centra za kristalografiju, JAZU, Zagreb,* **24** (1989) 86-87.

PROF. DR. SC. ANTUN BONEFAČIĆ (1925. – 2011.)

Dana 25. svibnja 2011., samo tri dana prije svog 86. rođendana, u Zagrebu je preminuo Antun Bonefačić, redoviti profesor PMF-a u Zagrebu, vrstan nastavnik, eksperimentalni fizičar i kristalograf. Kao njegov asistent od njegova povratka s poslijedoktorskog studija u Francuskoj 1965. g., kratko ću se osvrnuti na njegov znanstveni i nastavni rad na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu.

Antun Bonefačić rođen je 28. svibnja 1925. u Njivicama na otoku Krku. Diplomirao je fiziku 1951. g. na PMF-u u Zagrebu. Bio je profesor fizike u gimnaziji u Dubrovniku te asistent na Tehničkome fakultetu u Sarajevu i na Farmaceutskome fakultetu u Zagrebu. Na Fizički odsjek PMF-a u Zagrebu došao je 1960. g. te je doktorirao 1963. g. na Sveučilištu u Zagrebu s temom *Rentgenografska strukturna analiza nekih živa (II) sulfata* pod mentorstvom profesora Mladena Paića. Izabran je za docenta 1965. g., za izvanrednog profesora 1970. g. te za redovitog profesora 1975. g. Od 1961. do 1964. g. bio je vanjski suradnik Instituta *Ruđer Bošković* te od 1964. do 1981. g. pročelnik Odjela fizike metala I u Institutu za fiziku Sveučilišta u Zagrebu. Bio je na dvogodišnjem poslijedoktorskom studiju (1963-1965) u Laboratoriju za fiziku čvrstog stanja *(Faculté des Sciences,* Orsay*)* u Francuskoj, kod čuvenoga profesora Andréa Guiniera. Proučavao je difuzno rentgensko raspršenje uzrokovano toplinskim titranjem kristalne rešetke, što je i rezultiralo vrijednim radom *X-ray study of diffuse streak diffraction pattern from silicon single crystals, Acta Cryst*. A**22**(1969)589-594. Boravio je (1985-1986) u svojstvu eksperta na Sveučilištu u Tlemcenu u Alžiru.

Tijekom boravka u Orsayu upoznao se s idejama profesora Duweza iz CALTECH-a o mogućnosti kaljenja slitina brzinama hlađenja (kaljenja) većim od 10^6 K/s. Na osnovi tih ideja profesor Bonefačić je, po povratku u Zagreb, na Fizičkom odsjeku PMF-a potaknuo izradu uređaja za kaljenje metalnih slitina metodom *dvaju klipova*. Taj uređaj postaje glavni izvor priprema uzoraka metastabilnih prezasićenih čvrstih otopina, pogotovo prijelaznih metala u aluminiju, za mnoge diplomske radove te magistarske i doktorske disertacije, kao i za velik broj znanstvenih radova.

Obnašao je dužnost pročelnika Fizičkog odsjeka PMF-a, prodekana PMF-a i predstojnika Fizičkog zavoda PMF-a u Zagrebu. Vodio je niz kolegija iz fizike na

dodiplomskom i poslijediplomskom studiju na PMF-u u Zagrebu te na Strojarsko-brodograđevnom fakultetu u Zagrebu i Metalurškom fakultetu u Sisku. Priredio je niz ljetnih škola i simpozija iz fizike. Objavio je 56 znanstvenih radova, pretežno u međunarodnim časopisima, te 10 stručnih radova, a podnio je 45 priopćenja na znanstvenim skupovima iz područja istraživanja mikrostrukture i kristalne strukture anorganskih spojeva, s osobitim naglaskom na metalne slitine. Spomenimo samo najvažnije radove: A. Bonefačić, *The crystal structure of mercuric sulphate monohydrate, Acta Cryst.* **14**(1961)116-119; A. Bonefačić i dr., *Segregation of solutes in Al-Ni and Al-Sn alloys, J. Mater. Sci.* **10**(1975)243-247. Godine 1971. primio je Republičku nagradu *Ruđer Bošković* za znanost. Umirovljen je 1995. g.

Brojne generacije studenata i asistenata, od kojih su mnogi postali redoviti profesori, sjećat će se profesora Bonefačića kao vrsnog profesora i znanstvenika.

Antun Tonejc, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

PROF. DR. SC. LJUBO GOLIČ (1932. – 2007.)*

Dear Madam Golič, dear family Golič, dear ladies and gentlemen, dear friends. Let me say a few words at this sorrowful event, as the representative of the Croatian Crystallographic Association. I understand Slovenian language, but do not know to speak it correctly. So, please allow me to address you here in English, which is traditionally the official language of the Slovenian-Croatian Crystallographic Meetings.

Let me express my deep condolence to Madam Golič and to the family of Professor Golič, and to his colleagues, coworkers, students and friends.

Professor Golič came to the end of his very fruitful life, during which he created a great work in teaching, in science, in organization. He was the first-class scientist, highly recognized and respected in international scientific and crystallographic community, persistently promoting the development of crystallography, not only in Slovenia, as his work had a great impact on neighbouring university centres.

I met Professor Golic for the first time almost forty years ago, when he attended one of the first crystallographic conferences, organized at that time by the so-called Yugoslav Centre of Crystallography, acting under the auspices of the Croatian Academy of Sciences and Arts. That was the association gathering crystallographers in the former state and organizing annual scientific meetings. Professor Golič attended most of those meetings, together with Professor Jurij Brenčič and their younger coworkers and colleagues Franc Lazarini, Ivan Leban, Slavko Kaučič, Primož Šegedin and others. We were always very happy to meet him and his younger colleagues again and again, discussing with him crystallographic matters, as well as many other topics, among which the climing of mountain peaks deserved a special attention. As a well-known mountain lover, Professor Golič liked very much to inform the friends from Croatia how to reach peaks in the Julian Alps, and asked for information on secret peaks and paths in the Velebit mountain range in Croatia.

In 1974 Professor Golič succeded to obtain the automatic X-ray diffractometer in Ljubljana, to install the instrument, to create a modern X-ray laboratory and to gather excellent young coworkers. That was the first instrument of that kind in the South-East Europe, and that event had a tremendeous impact on the development of crystallography in Slovenia and neighbouring countries. Professor Golič took the

advantage of the automatic diffractometer very soon, in relation to tiresome old film techniques. During the next crystallographic conference, held in Kumrovec in 1975, he and his coworkers presented twelve oral contributions on crystal structures solved by X-ray diffraction. For his scientific and teaching activity Professor Golič received the highest awards in Slovenia.

Scientific investigations in crystallography in the former state and regular annual conferences were recognized by the European crystallographic community. That was the decisive fact to choose Ljubljana as the venue of the 13th European Crystallographic Meeting in 1991 in competition with the Netherlands. Professor Golič was the Chair of the Organizing Committee for that Meeting, and the Secretariat Office of the Meeting acted in Ljubljana. Unfortunately, the attack of the Yugoslav National Army on Slovenia and later on Croatia pressed the Organizers to announce that the Meeting would take place in Trieste, only two months before the Meeting date. The change of the Meeting place in such a short time was a very difficult task for Professors Golič and Boris Kamenar and their colleagues in the Organizing and Programme Committiees, but with their tremendeous effort the Meeting was successfully organized. The crystallographers in Trieste helped very much by offering the University halls at the disposal of the Organizing Committee, having in mind a very positive experience achieved through six common conferences of Italian and Yugoslav crystallographers.

After desintregation of Yugoslavia, Professors Golič, Boris Kamenar, Ivan Leban and me gathered in the spring of 1992 in the castle of Mokrice and decided to continue annual crystallographic gatherings, now as Slovenian-Croatian Meetings (when the venue is in Slovenia) or Croatian-Slovenian Meetings (when the venue is in Croatia). In that same year, the Slovenian Crystallographic Society and the Croatian Crystallographic Association became full members of the European Crystallographic Association, and the next year the full members of the International Union of Crystallography. The first joint Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting was held in Otocec ob Krki in autumn 1992, and the 16th one in Petrčane, near Zadar, a month ago. Professor Golič supported a continuity of these Meetings very much. The last Meeting he attended was the one in Jezersko, last year. These Meetings have been recognized by the international community, and they are attended by many crystallographers from other countries.

Crystallographers and scientists from related fields, as well as other colleagues and friends will keep memory of Professor Ljubo Golič. His coworkers and students, inspired with his enthusiasm and love to crystallography, will continue his great work. All of us miss him very much.

[*]Stanko Popović, govor na komemoraciji prof. Ljubi Goliču, Fakultet za kemiju i kemijsku tehnologiju Sveučilišta u Ljubljani *(Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani)* 27. srpnja 2007.

AKADEMIK PROF. DR. SC. BORIS KAMENAR (1929. – 2012.)

Zauvijek nas je napustio, 12. srpnja 2012. godine, professor emeritus Boris Kamenar, redoviti član *Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti*, predsjednik i počasni predsjednik *Hrvatske kristalografske zajednice*, dobitnik brojnih nagrada i priznanja, *Republičke nagrade za znanstveni rad Ruđer Bošković*, *Nagrade grada Zagreba*, *Državne nagrade za životno djelo*. Neumitna sudbina bila je ovaj puta jača, iako je doslovno do zadnjega daha promišljao o svojoj kemiji i kristalografiji, o položaju i značaju znanosti u društvu. Veselio se svakom novom uspjehu svojih sljedbenika u kristalografiji, kemiji i znanosti općenito.

Rođen je u Sušaku 20. veljače 1929. godine, gdje je završio osnovno i srednje školovanje. Diplomirao je na *Tehničkom fakultetu* u Zagrebu 1953. godine. Vodio je *Laboratorij za kemijska i mehanička istraživanja* tvornice *Vulkan* u Rijeci. U *Odjelu strukturne i anorganske kemije* u *Institutu Ruđer Bošković* izabran je za asistenta 1956. godine. Doktorirao je temom *Nova metoda za dobivanje čistog silicija i bora* 1960. godine pod mentorstvom profesora Drage Grdenića. Na *Kemijskom odsjeku*, u *Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu* izabran je za docenta 1962., za izvanrednog profesora 1966. te za redovitog profesora 1972. godine. Vodio je predmete: *Opća kemija, Opća i anorganska kemija, Anorganska kemija, Kristalokemija i anorganska stereokemija, Organometalni spojevi*. Vodio je poslijediplomski sveučilišni studij *Kemije* te predavao predmete: *Moderne metode anorganske kemije, Odabrana poglavlja kristalokemije, Difrakcija rentgenskih zraka u monokristalnom i polikristalnom uzorku.* Kao dugogodišnji nastavnik i profesor kemije odgojio je brojne naraštaje studenata, magistara i doktora znanosti. Obnašao je dužnosti pročelnika *Kemijskog odsjeka PMF-a*, predstojnika *Zavoda za opću i anorgansku kemiju*, prodekana i dekana *PMF-a*. Djelovao je kao dopredsjednik i predsjednik *Hrvatskog kemijskog društva* i član Uredništva časopisa *Croatica Chemica Acta*. Bio je član *Kraljevskog kemijskog društva* (London) i *Američkog kemijskog društva*. Za člana suradnika *Hrvatske* (tada: *Jugoslavenske*) *akademije znanosti i umjetnosti* izabran je 1975., za izvanrednog člana 1988. a za redovitog člana 1991. godine.

Kristalografiju i našu *Hrvatsku kristalografsku zajednicu* volio je iznad svega i stalno se brinuo i zalagao za njen razvoj. Zajedno s profesorom Dragom Grdenićem osno-

vao je u okviru Akademije *Jugoslavenski centar za kristalografiju* daleke 1966. godine. Obnašao je dužnost tajnika *Centra* do njegova gašenja 1991. godine. U tom razdoblju sudjelovao je u priređivanju godišnjih kristalografskih konferencija, uključujući šest konferencija s kristalografima Italije i *Europskog kristalografskog sastanka* 1991. godine. Poznavao je mnogo uglednih znanstvenika-kristalografa u Europi i svijetu. Bio je gostujući znanstvenik/profesor u *Laboratory of Chemical Crystallography, University of Oxford* (1964.-1965.) kod nobelovke Dorothy Hodgkin, na *All Souls College - University of Oxford* (1971.-1972.), te na *University of Auckland*, Novi Zeland (1980.) i *Massey University*, Palmerston North, Novi Zeland (1989.-1990., 1995.-1996.). Zalagao se za osnivanje *Europske kristalografske zajednice* i bio njen predsjednik i dopredsjednik (1978.-1984.). Po osnutku Republike Hrvatske sudjelovao je u osnivanju *Hrvatske kristalografske zajednice* 1992. godine i njenom prijamu u punopravno članstvo u *ECA* i *IUCr*. Bio je predsjednik *Hrvatske kristalografske zajednice* od osnutka do 2006. godine i sudjelovao u organizaciji godišnjih kristalografskih sastanaka s međunarodnim sudjelovanjem zajedno s kristalografima iz Republike Slovenije.

Na početku svoje znanstvene djelatnosti profesor Kamenar se bavio pionirskim istraživanjem priređivanja čistog silicija i bora s ciljem primjene u poluvodičkim sklopovima. Glavno područje njegova istraživnja bila je rentgenska strukturna analiza anorganskih, kompleksnih i organskih spojeva. U sklopu rješavanja kristalnih struktura zanimao se za utvrđivanje stereokemijske funkcije nepodijeljenog elektronskog para. Istraživao je kristalne strukture kompleksnih spojeva prijelaznih metala, osobito kompleksnih spojeva molibdena. Treba istaknuti radove o kristalnoj strukturi organskih spojeva od biološkog i farmakološkog interesa, npr. nove makrocikličke antibiotike iz reda azalida. Objavio je 160 znanstvenih radova u nizu prestižnih međunarodnih časopisa (npr. *Acta Crystallographica, Inorganica Chimica Acta, Zeitschrift für Kristallographie, Proc. Royal Society (London), J. Chem. Soc. Dalton Trans., Polyhedron, Croatica Chemica Acta*), te oko 20 stručnih radova. Podnio je preko 200 priopćenja na znanstvenim skupovima, te oko 30 pozivnih predavanja, većinom u inozemstvu. Bio je voditelj niza znanstvenih projekata. U *Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti* obnašao je dužnost voditelja *Odbora za međunarodnu suradnju*. Velikim zalaganjem pridonio je uspostavi veza *Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti* s akademijama niza europskih država.

Svoju znanstvenu i nastavničku djelatnost opisao je u knjižici *Sjećanja jednog kemičara* u posebnom izdanju *Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa* i časopisa *Kemija u industriji*, Zagreb, 2011. godine.

Professor emeritus Boris Kamenar nas je neizmjerno zadužio svojim predanim radom i djelovanjem u kristalografskoj, kemijskoj i općenito u znanstvenoj zajednici.

Zadržat ćemo Profesora Kamenara u našem trajnom sjećanju.

Stanko Popović, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
Dubravka Matković-Čalogović, Kemijski odsjek,
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

PROF. DR. SC. KATARINA KRANJC (1915. – 1989.)

Dana 23. ožujka 1989. zauvijek nas je napustila dr. sc. Katarina Kranjc, umirovljena redovita profesorica fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Vjerna, uvažena i omiljena članica Jugoslavenskog centra za kristalografiju od njegova osnutka (1966), Katarina Kranjc pripadala je onoj maloj grupi kristalografa iz redova fizičara, kemičara i mineraloga koja je u Zagrebu počela djelovati krajem četrdesetih i početkom pedesetih godina i koja je pokrenula osnivanje Centra. Katarina Kranjc izuzetno se isticala svojim područjem istraživanja. U pogledu nabave opreme često je bila osamljena i upućena na kamere i uređaje vlastite konstrukcije. Uvela je nove tehnike iz vodećih svjetskih laboratorija, ali je mnogima i sama bila autor. Cijelog života zanimalo ju je ono što se može doznati iz rentgenskog difrakcijskog eksperimenta i u tome i jest njen glavni doprinos kristalografiji uopće, a posebno u našoj znanstvenoj sredini.

Katarina Kranjc rođena je u Zagrebu 1915. g., diplomirala je fiziku, tada IV. nastavnu grupu predmeta, na Filozofskom fakultetu u Zagrebu 1936. g. Dvije godine bila je asistentica volonterka na Medicinskom fakultetu, godinu dana instruktorica u gimnaziji, a studirala je i apsolvirala matematiku na istom fakultetu. Od 1939. g. službovala je u gimnazijama u Korenici, Zagrebu i Banjoj Luci, a zatim je (1943) postavljena za asistenticu u Zavodu za fiziku Veterinarskog fakulteta u Zagrebu. Na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu izabrana je za docenticu 1956. g., za izvanrednu profesoricu 1960. g., za redovitu profesoricu 1975. g., te je sve do mirovine, 1985. g., bila nastavnica mnogim generacijama fizičara, matematičara, kemičara, biologa, geologa i mineraloga. S velikim žarom sudjelovala je u poslijediplomskom studiju od 1958. g. u Institutu *Ruđer Bošković*, zatim na Strojarsko-brodograđevnom i Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, te u Sarajevu i Skoplju.

Tema njezine doktorske disertacije bilo je proučavanje ogiba rentgenskih zraka pri malom kutu na polidisperznim sustavima (1954). Na „mali kut" vraćala se cijelog života, usavršavala tehniku eksperimenta i metodu interpretacije rezultata. Zatim je

izučavala teorijske mogućnosti Berg-Barettove topografije kristalne površine i uvela u nas tu metodu istraživanja mozaičnosti kristala, broja i raspodjele dislokacija, područja rasta, feroelektričnih, feromagnetskih i antiferomagnetskih domena. Teorijski je razmatrala teškoće vezane uz metodu „malog kuta", kao što su kolimacijske pogreške i ogib na sfernim česticama nehomogene elektronske gustoće. U kasnijem razdoblju bila je zaokupljena teorijskim i eksperimentalnim istraživanjem deformacije aluminijske matrice oko precipitata pri raspadu slitina AlNi, te je istraživala utjecaj deformacije na elektronsku difrakcijsku sliku. Pomoću *moiré* pruga istraživala je topotaktičke odnose između precipitata i matrice. Za modeliranje i kompjutorsku simulaciju tih odnosa izradila je vlastite programe. Svoja istraživanja objavila je u tridesetak znanstvenih radova u uglednim časopisima (K. Kranjc, *Acta Cryst.* **7** (1954) 709; *J. Appl. Cryst.* **1** (1968) 227; *J. Appl. Cryst.* **17** (1984) 307) i izložila ih na nizu znanstvenih skupova. Iz svojeg područja rada i interesa objavila je niz stručnih radova i prikaza. Velik je i dragocjen znanstveni doprinos Katarine Kranjc, jer je njime otvorila nove mogućnosti istraživanja difrakcijom rentgenskih zraka.

Nećemo zaboraviti njen nesebičan rad za *World Directory of Crystallographers* u funkciji urednice za Jugoslaviju, i to tijekom nekoliko izdanja. Marljivo je i temeljito skupljala podatke o svakom članu Jugoslavenskog centra za kristalografiju.

S Katarinom Kranjc gubimo dragu prijateljicu, dobru kolegicu, vrsnu nastavnicu i uglednu znanstvenicu. Svoje veliko znanje i iskustvo uvijek je rado prenosila mlađima. Ljubav prema struci bila je izvor njene snage, upornosti i izdržljivosti sve do kraja života. U svom radnom poletu zaboravljala je na sebe i nekom čudnom samozatajnošću nikada nije davala prednost svojim osobnim problemima. S Katarinom Kranjc nestao je iz naše sredine jedan divan čovjek, pošten i samoprijegoran, pun jednostavne ljudske dobrote.

Stjepan Šćavničar, *Godišnjak Jugoslavenskog centra za kristalografiju, JAZU, Zagreb,* **24** (1989) 85-86.

DR. SC. BORIS MATKOVIĆ (1927. – 2005.)

Dr. sc. Boris Matković rođen je 1927. g. u Zagrebu, gdje je maturirao u klasičnoj gimnaziji 1945. g. te diplomirao na Kemijsko-tehnološkom odjelu Tehničkog fakulteta 1951. g. Doktorsku disertaciju *Kristalna struktura acetilacetonata četverovalentnog cirkonija, cerija, torija i urana, određena metodom rentgenske difrakcije,* uz mentorstvo profesora Drage Grdenića, obranio je 1961. g. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Po diplomiranju radio je pet godina u Tvornici cementa u Podsusedu i u Tvornici boja i lakova *Chromos* u Zagrebu. Od 1956. g. do umirovljenja 1993. g. djelovao je kao znanstveni asistent, znanstveni suradnik (od 1963), viši znanstveni suradnik (od 1969) i znanstveni savjetnik (od 1975) u Institutu *Ruđer Bošković* u Zagrebu, gdje se bavio istraživanjem kristalnih struktura i vezivnih materijala metodama rentgenske difrakcije. Proveo je dvije godine na Državnom sveučilištu u Washingtonu (*Washington State University,* Pullman, Washington, SAD), gdje se bavio neutronskom difrakcijom i suvremenim računalnim programima za istraživanje kristalne strukture. Proveo je i jednu godinu na Sveučilištu države Illinois (*University of Illinois* at Urbana-Champaign, SAD), gdje je istraživao razvoj čvrstoća u vezivnim materijalima, uglavnom elektronskom mikroskopijom visokog razlučivanja. Tijekom tog boravka u SAD-u predložio je znanstveni projekt *Razvoj čvrstoća u cementima*, koji je bio zajednički hrvatsko-američki projekt od 1977. do 1993. g., s potporom Republičkog fonda za znanstveni rad i Savezne uprave za autoceste Ministarstva prometa SAD-a *(U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration).*

Objavio je 55 znanstvenih radova u vrhunskim međunarodnim časopisima te 36 stručnih radova.

Dr. sc. B. Matković bio je pročelnik Odjela za čvrsto stanje i voditelj Rendgenskog laboratorija te član Znanstvenog vijeća IRB-a. Bio je član Hrvatskoga kemijskog društva, Hrvatske kristalografske zajednice, *American Ceramic Society* te Uređivačkog odbora časopisa *Croatica Chemica Acta* (1967-1994). Nagrađen je Republičkom nagradom *Ruđer Bošković* za znanstveni rad u području prirodnih znanosti 1971. g.

U naponu stvaralačkog zanosa doživljava osobnu tragediju kada ostaje bez svoje gospođe. Nastavlja istraživanja s još većim žarom i potpuno im se predaje. Volio je

beskrajno svoj Rendgenski laboratorij te svoje kolegice i kolege u njemu, želio je da Rendgenski laboratorij postane prepoznatljiv po svojoj izvrsnosti u Hrvatskoj i u inozemstvu, a to je ustvari i bio.

Znanstvena djelatnost dr. sc. B. Matkovića obuhvaća nekoliko naoko različitih, ali ipak povezanih, područja.

(a) Kristalna strukturna analiza

Dr. sc. B. Matković istraživao je metodama rentgenske difrakcije kristalne strukture niza spojeva, posebno onih s mogućom koordinacijom osam (središnji atom koordiniran s osam susjednih atoma u liku Arhimedove antiprizme), te je odredio strukturu torijeva acetilacetonata (rad objavljen u časopisu *Nature*), kao i izostrukturnih acetilacetonata cirkonija, cerija i urana. To je bila tema njegove doktorske disertacije. Istraživao je i kalijeve i natrijeve fosfate torija, urana, cirkonija i hafnija, što je imalo vrlo velik međunarodni odjek, posebno stoga što je tada otkrivena feroelektričnost natrijeva fosfata (bez vodikove veze) koja je objašnjena njegovom kristalnom strukturom. Dr. sc. B. Matković istraživao je neke kristalne strukture i neutronskom difrakcijom (kadmijev nitrat tetrahidrat, živin hidroksid nitrat). Iz ovog područja dr. sc. B. Matković objavio je impozantan broj znanstvenih radova u najvažnijim međunarodnim časopisima (*Nature*, *Acta Cryst*., *Chem. Comm*., *Z. Kristallogr*., *Inorg. Chem*., *Inorg. Chim. Acta*, *J. Less Common Metals* i dr.), s vrlo velikom citiranošću.

(b) Razvoj čvrstoća u cementima

Istraživanje vezivnih materijala upotpunjava znanstveni profil dr. sc. Borisa Matkovića i čini ga prepoznatljivim hrvatskim znanstvenikom u međunarodnim krugovima. Ta istraživanja započeo je na Sveučilištu države Illinois *(University of Illinois),* te ih je prenio u Zagreb i na njima radio do kraja svoje karijere, u okviru hrvatsko-američkog znanstvenog projekta. Istraživao je tzv. Sorel cemente, gdje je utvrdio uvjete stvaranja one faze koja daje vezivu željena svojstva. Istraživao je i portland cemente, gdje je dikalcijev silikat glavna komponenta, postigavši bitna poboljšanja fizičkih i kemijskih svojstava veziva dopiranjem pogodnim dodatcima. Ova istraživanja imaju vrlo veliku znanstvenu vrijednost, kao i veliko tehnološko značenje (radovi u časopisima *Nature*, *J. Amer. Ceram. Soc*., *Adv. Chem. Res.).*

(c) Fazna analiza humanih biominerala

Metodama rentgenske difrakcije i IR spektroskopije dr. sc. B. Matković istraživao je fazni sastav bubrežnih i žučnih kamenaca, u suradnji sa znanstvenim istraživanjima u bolnicama. U tom području dobiveni rezultati pružili su dragocjene podatke o genezi biominerala, što je bilo bitno u postupku liječenja, a sadržano je u nizu vrlo vrijednih radova.

(d) Otpadni materijali

Dr. sc. B. Matković istraživao je mogućnosti za recikliranje otpadnih industrijskih materijala u građevinarstvu, što je u uskoj vezi s njegovim istraživanjem vezivnih materijala (b). U ovom području objavio je niz vrlo zapaženih stručnih radova.

Dr. sc. B. Matković sudjelovao je niz godina u nastavi na dodiplomskom (Građevinski fakultet, uveo i predavao kolegij *Kemija materijala*) i poslijediplomskom studiju u Zagrebu (kolegij *Eksperimentalne metode u kristalnoj strukturnoj analizi*), te je tako izravno prenosio rezultate svojeg znanstvenog rada na studente. Bio je mentor za izradu dvaju diplomskih radova, sedam magistarskih radova i četiri doktorske disertacije. Pod njegovim vodstvom akademske su stupnjeve dobivale ne samo osobe iz znanstvenih ustanova nego i one iz proizvodnih pogona.

Dr. sc. Boris Matković spremno je prihvaćao rasprave o znanstvenim problemima, uvažavao je i drukčija mišljenja, pa prema njima spremno prilagođavao svoje zaključke. Planirao je istraživanja vrlo pažljivo, do najmanjih pojedinosti, ništa nije prepuštao slučaju, a u pisanju znanstvenih radova težio je savršenstvu, uporno poboljšavajući rukopis do oblika kojim je bio zadovoljan i iza kojega je stajao svojim znanstvenim dignitetom.

Odlazak u mirovinu 1993. g. za dr. sc. Borisa Matkovića nije značio prestanak znanstvenog interesa. Bio je spreman za nove ideje, rasprave i savjete, suradnju i pomoć. Nekoliko dana prije vječnog odlaska bio je u laboratoriju u IRB-u i sudjelovao u raspravi o tekućoj problematici tehnologijsko-istraživačkog projekta o aluminatnim vezivnim materijalima, na kojem je aktivno sudjelovao. Veselio se predstojećem posjetu Tvornici cementa u Puli, koji se, nažalost, neće ostvariti uz njegovu nazočnost. Svima će nam nedostajati njegovo veliko znanje, nepresušan optimizam i nesebična spremnost za pomoć.

Dr. sc. Boris Matković ostavlja vrlo velik znanstveni, tehnološki i nastavnički opus. Treba istaći da je najveći dio tog opusa načinjen u Zagrebu te da je dr. sc. B. Matković na osnovi svojih radova bio pozivan da sudjeluje u međunarodnoj znanstvenoj suradnji, u obliku zajedničkih znanstvenih projekata, predavanja i gostovanja. Dr. sc. B. Matković nije samo od svijeta primao već je i mnogo pridonosio svjetskom znanju. Sudjelovao je u postavljanju temelja kristalne strukturne analize u Hrvatskoj, s bitnim utjecajem na razvoj kristalografije i kemije u nas i u svijetu.

Poštivat ćemo i cijeniti izuzetan doprinos znanosti dr. sc. Borisa Matkovića. Uvijek će biti u našem sjećanju kao dragi kolega te skroman i plemenit čovjek, koji je uvijek imao toliko puno razumijevanja za druge.

Stanko Popović, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

DR. SC. ŽIVA RUŽIĆ TOROŠ (1944. – 1999.)

Dr. sc. Živa Ružić Toroš rođena je 24. prosinca 1944. u Zagrebu, gdje je završila gimnaziju i studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija bila je stipendistica Instituta *Ruđer Bošković,* pa je diplomski rad izradila u Rendgenskom laboratoriju Odjela za čvrsto stanje Instituta. Diplomski rad pod naslovom *Neka fizičko-kemijska svostva acetilacetonata četverovalentnih metala* obranila je na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u ožujku 1969. i potom se zaposlila kao asistentica poslijediplomandica u Rendgenskom laboratoriju Instituta *Ruđer Bošković*. Svoj magistarski rad *Kristalna struktura kalij torij (IV) trifosfata* izradila je u Rendgenskom laboratoriju pod voditeljstvom dr. sc. Biserke Kojić-Prodić i obranila ga u ožujku 1972. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Doktorski rad *Kristalne strukture peroksofluorotantalata(V)* izrađen je također pod mentorstvom dr. B. Kojić-Prodić i obranjen je 1974. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu.

Na temelju svoje znanstvene aktivnosti u području kemijske kristalografije i postignutih akademskih stupnjeva napredovala je 1972. u zvanje asistentice, potom 1976. u zvanje više asistentice, 1977. u zvanje znanstvene suradnice i 1981. u zvanje više znanstvene suradnice. Djelovala je kao voditeljica Rendgenskog laboratorija od 1982. do 1990. obavljajući predano tu funkciju s punim uvažavanjem svojih suradnika. Kao rezultat istraživanja, koje je obuhvaćalo kristalografiju i strukturnu kemiju anorganskih soli, metalnih kompleksa i nekih biološki aktivnih spojeva, objavila je šezdesetak znanstvenih radova, uglavnom u inozemnim časopisima, pretežno u časopisu *Acta Crystallographica*. Kako u vrijeme njezine aktivnosti nama nisu bile dostupne metode računalne grafike, s posebnom vještinom i zadovoljstvom posvetila se i grafičkoj prezentaciji i obradi kristalnih struktura. Sudjelovala je u organizaciji regionalnih kristalografskih skupova. U okviru stručne djelatnosti izradila je veći broj analiza sastava kristalnih uzoraka metodom rentgenske difrakcije za potrebe industrije.

Zasnovala je obitelj i bila majka sina Mislava, rođenog 1974., koji je diplomirao primijenjenu matematiku na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu 2001.

Zbog teške bolesti, povukla se u prijevremenu mirovinu u rujnu 1993. Unatoč velikoj upornosti i želji da pobijedi bolest, preminula je 9. prosinca 1999.

Biserka Kojić-Prodić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

AKADEMIK PROF. DR. SC. STJEPAN ŠĆAVNIČAR (1923. – 2011.)

Dana 14. veljače 2011. u 88. godini života u Zagrebu je u svojemu domu preminuo akademik Stjepan Šćavničar, vrstan kristalograf i mineralog, dugogodišnji član Jugoslavenskog centra za kristalografiju i Hrvatske kristalografske zajednice u kojima je obnašao dužnost potpredsjednika.

Ubrajao se među danas rijetke profesore zaljubljenike u svoju struku i kao takav načinio je, samozatajno, velik napredak za mineralogiju i kristalografiju u Hrvatskoj. Kroz serije njegovih predavanja prošle su generacije studenata, od kojih su neki još više zavoljeli kristalografiju i mineralogiju. Nama, koji smo svoj prvi ispit polagali kod njega, posebno je teško pala činjenica da ga više nema.

Stjepan Šćavničar rođen je 31. listopada 1923. u Štrigovi pokraj Čakovca u Međimurju, koje je također neizmjerno volio. Pred kraj života još se više vraćao u Međimurje, a znao se u razgovorima sjetiti svojih mladih dana koje je provodio u roditeljskom domu. Što je bio više bolestan i slab, ta su ga sjećanja sve više zaokupljala.

Diplomirao je geologiju na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu 1951. godine. Tako je postao jedan od prvih diplomiranih studenata nakon 2. svjetskog rata. Vrlo rano počeo je sudjelovati u nastavi, čak i prije diplomiranja. Poslije diplome počeo je poučavati mineralogiju i kristalografiju. Osobito ga je privlačila kristalografija i izučavanje kristalnih struktura. To je očito i iz njegova doprinosa osuvremenjivanju zadnjeg izdanja knjige profesora Frana Tućana, koja je ugledala svjetlo dana tri godine nakon smrti autora. Kolik je bio njegov doprinos, a i doprinos profesora, danas također akademika Drage Grdenića, može se vidjeti usporedbom prvog i drugog izdanja knjige. Tada se vjerojatno uvježbao da pogrešku pronađe jednim pogledom na stranicama punim teksta, što je zadivilo mnoge njegove sugovornike.

Poslije doktorata 1956. godine Stjepan Šćavničar je kao asistent započeo predavati na Geološkom odjelu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Dobivši stipendiju francuske vlade, proveo je na *Sorbonni* u Parizu na specijalizaciji akademsku godinu 1956/57. S profesorom Jeanom Wyartom (1902-1992), kod kojeg je boravio u Laboratoriju za mineralogiju i kristalografiju u Parizu, postao

je i ostao prijatelj do kraja života. Zajednički su uspjeli prvi put umjetno prirediti, modernim postupkom, uz visoku temperaturu i visoki tlak, u hidrotermičkim uvjetima, kristale berila. Taj njihov pionirski postupak nebrojeno su puta ponavljali i citirali mnogi znanstvenici širom svijeta. U svojoj skromnosti profesor Šćavničar vrlo je rijetko spominjao taj rad, iako je to izuzetno znanstveno dostignuće. Među nama samo su rijetki studenti koji su, tragajući za drugim izvorima podataka, pronašli taj rad, kao i rad o kristalnoj strukturi stibnita. U to vrijeme takvi su radovi bili u vrhu svjetske znanosti, jer su bili rijetki, a rijetki su bili i zbog toga što su se autori morali boriti sa zahtjevnim i mukotrpnim računanjima, a bez pomoći računala. Uz izuzetno dobro razumijevanje rentgenske difrakcije i veliku strpljivost, naš je profesor metode utočnjavanja kristalnih struktura naučio kako naše tako i mnoge francuske stručnjake. Na taj je način postao poznat i među znanstvenicima u europskim okvirima.

Nakon povratka iz Pariza profesor Šćavničar je napredovao od asistenta (1960-1965) preko izvanrednog profesora (1965-1969) do redovitog profesora. Uz to je obavljao dužnosti predstojnika Mineraloško-petrografskog zavoda od 1974. sve do umirovljenja 1994. godine. Tijekom toga dugoga perioda vođenja Zavoda broj se zaposlenika Zavoda povećao, što je rezultiralo i proširenjem aktivnosti, kako u nastavi, tako i u znanstvenoistraživačkom radu. Zbog svojih brojnih zasluga u znanstveno-obrazovnom procesu, 2000. godine izabran je u zvanje *professor emeritus*.

Stjepan Šćavničar vodio je i razvijao još jednu znanstvenu jedinicu, Zavod za istraživanje materijala, u vrijeme osnivanja Instituta *Ruđer Bošković* u Zagrebu (1952-1974). Pod njegovim vodstvom oba su odjela – Mineraloško-petrografski zavod PMF-a i Zavod za istraživanje materijala – opremljena najmodernijom opremom koja je uključivala instrumente za analizu materijala. Treba naglasiti da je vodio grupe mladih istraživača koji su razvijali nove metode i analitičke postupke za kristalografska i mineraloška istraživanja materijala. Pojedini dijelovi opreme za rentgensku difrakciju i danas su u upotrebi ili bi se još mogli koristiti. Njegovi doprinosi istraživanju kristalnih struktura otvorili su mogućnosti za suradnju i osnivanje brojnih znanstvenih grupa i znanstvenika, kako u Hrvatskoj, tako i izvan nje.

Profesor Šćavničar uvijek je poticao eksperimentalni rad kako bi bolje razumio neke mineralne grupe (zanimali su ga amfiboli, tinjci, minerali glina, karbonati, nastanak boksita, zeoliti…), ali i kristalnu kemiju pojedinih minerala kao što su barijski silikati, neki fosfati, sulfidi, oksidi…

Potrebno je naglasiti da je preseljenje Mineraloško-petrografskog zavoda PMF-a s mjesta gdje je i osnovan, na sadašnju lokaciju na Horvatovcu, potaknuto kad je Stjepan Šćavničar bio njegov predstojnik. Međutim, samo preseljenje završilo je kada je profesor već bio u mirovini. Nakon njegova umirovljenja i preseljenja Zavoda na novu lokaciju profesor je pronašao svoje mjesto kako u nastavi tako i u razvoju Zavoda. Sve do svoje smrti želio je svratiti, barem povremeno, na Zavod i u svoju sobu, gdje je uredio malu knjižnicu u kojoj su se nalazile birane knjige iz područja

mineralogije, kristalografije i primijenjene mineralogije, uz odgovarajuće knjige iz matematike, fizike i kemije. Nažalost, iza njega su ostali i neki od znanstvenih problema koje je želio riješiti, ali nije stigao.

Svoju sklonost eksperimentima pokazivao je i neprekidnim zanimanjem za novu opremu i njezinu nabavu. Posebno je bila zanimljiva neprekidna borba s administrativnim preprekama kod osiguranja sredstava, narudžbi, transporta, carinjenja i, konačno, dostave instrumenata. Nakon toga nastupio je „slatki" period, kada je profesor morao osobno otvarati svaku dostavljenu kutiju, a mi, mladi asistenti, pomagali smo mu. Morali smo razumjeti funkciju svakog dijela prije nego što se postavi u radni položaj, često uz sukobljena mišljenja o načinu korištenja. Naši „sukobi" u tijeku podešavanja difraktometara i spektrometara nisu se pretakali u netrpeljivost nego u još više poštovanja, jer smo došli do više razine razumijevanja, a u konačnici i do boljih uvjeta za rad.

Stjepan Šćavničar je u periodu od 1968. od 1970. g. bio prodekan PMF-a te dekan Prirodoslovnih odjela od 1984. do 1986. g. Kao dekan fakulteta imao je stratešku ulogu u pogledu dugoročnog razvoja znanosti i tehnologije u Hrvatskoj.

Bio je oštar u raspravama, ali umjeren, prijateljski, tolerantan, širokih pogleda i bistrog uma do kraja života. Iako mu je, vjerojatno zbog porijekla i zahvaljujući francuskim danima, ostala ljubav prema dobrim vinima, bolest ga je spriječila da u tome uživa u svojim zadnjim danima. Iako smo mu prijateljski znali savjetovati da mu za njegove probleme s niskim tlakom može dobro činiti poneka čašica dobrog vina uz obrok, on je slušao savjete liječnika. Tako je i u vrijeme posjeta profesor nudio poneko piće, ali ga sam nije uzimao.

Studenti nisu uvijek lako pratili njegova predavanja, koja su ipak bila vrlo živopisna i zanimljiva. Rado je pričao o suvremenim istraživanjima i u učionici, što je osobito bilo zanimljivo, pogotovo naprednijim studentima. Njegova predavanja postala su legendarna po silnoj energiji koju je trošio na objašnjenja. U nedostatku opreme ili pribora rado se poslužio vlastitim rukama, pa je to ponekad bilo i vrlo duhovito. Ne samo studenti mineralogije nego i drugi studenti koji su imali sreću slušati njegova predavanja sjećat će se toga i prizivati uspomene.

To se osobito tiče nas, koji smo pod njegovim mentorstvom izradili svoje diplomske radove, magisterije i doktorate. To nije bilo jednostavno niti su to bili rutinski radovi u smislu ponavljanja nekih postupaka. Svaki takav rad bio je mali znanstveni rad za sebe. Stoga nije čudo da smo nakon obranjenih radova mogli objaviti i zajedničke znanstvene radove. Bio je zahtjevan kada su se pisali znanstveni radovi, ali je ponekad teško skrivao ponos kada smo načinili nešto vrijedno pažnje.

Za svoj dugogodišnji i nesebičan rad primio je i brojna priznanja i nagrade, od kojih treba spomenuti samo najvažnije:

1973. godine Šćavničar postaje izvanredni član HAZU (tadašnje JAZU), a 1990. godine izabran je za redovitog člana HAZU.

Stjepan Šćavničar nositelj je Znanstvene nagrade *Ruđer Bošković* koju je dobio 1971. godine, nakon čega je 1989. dobio i priznaje kao zaslužni profesor Sveučilišta u Zagrebu te Nagradu za životno djelo 1991. godine i počasnu povelju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu 1996. godine.

Profesor Šćavničar bio je član osnivač Hrvatske kristalografske zajednice, znanstvenog vijeća HAZU. Osim toga bio je i prvi predsjednik Hrvatskoga mineraloškog odjela Hrvatskoga geološkog društva te predsjednik Geokemijskog odbora HAZU, zatim jedan od osnivača Grupe za gline i Zeolitne udruge te počasni član Hrvatskoga geološkog društva.

Godinama je bio član Uređivačkog odbora *Geološkog vjesnika* (sada *Geologia Croatica*) (od volumena 37 za 1984. godinu do volumena 43 za 1990. godinu).

Profesor Šćavničar bio je dugogodišnji član Američke mineraloške zajednice *(Mineralogical Society of America)*, kao i brojnih drugih stručnih udruga u Hrvatskoj i u svijetu. Nominiran je za znanstvenika godine 2002. godine *(IBC Cambridge – International Biographical Center).*

Osim što se njegovim odlaskom osjeća praznina u znanstvenom i nastavnom djelovanju, kao što će to osjećati i svi oni koji su ga poštovali i bolje poznavali, iza profesora Stjepana Šćavničara ostali su ožalošćeni njegova supruga Biserka (rođena Morić), kći Jasna i dva unuka.

Sjećajmo se brojnih lijepih trenutaka koje smo proveli s pokojnim akademikom Šćavničarom!

Stjepan Šćavničar dobio je Nagradu za životno djelo 1991. godine.

Nagrada zaslužnom profesoru

Professor emeritus

Vladimir Bermanec, Geološki odsjek,
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

DR. SC. MLADEN TOPIĆ (1934. – 2005.)

Prerano je otišao na vječni počinak dragi prijatelj, plemenit i skroman čovjek, ugledan znanstvenik dr. sc. Mladen Topić, znanstveni savjetnik u Institutu *Ruđer Bošković*. Ostavio je iza sebe veliko znanstveno djelo radeći doslovno do zadnjeg daha u svojem laboratoriju, u svojem IRB-u.

Osvrnimo se ukratko na životni put dr. sc. Mladena Topića. Rođen je u Splitu, u predjelu Manuš, gdje je proveo svoje rano djetinjstvo. Split je utisnuo u Mladenovu osobnost temperamentni dalmatinski kolorit za cijeli život. Obitelj je morala napustiti Split kada je Mladenu bilo osam godina zbog prijetnji talijanskih okupatora njegovu ocu, profesoru hrvatskoga jezika i književnosti. U Zagrebu je Mladen završio osnovnu školu i gimnaziju, te je diplomirao anorgansku kemiju na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (1957). Cijeli svoj radni vijek proveo je u IRB-u kao asistent, znanstveni suradnik (1970), viši znanstveni suradnik (1980) te znanstveni savjetnik (1993). Doktorsku disertaciju iz polja kemije (1965) obranio je na PMF-u u Zagrebu. Proveo je šest mjeseci na specijalizaciji u Institutu za kristalografiju Akademije znanosti Sovjetskog Saveza u Moskvi (1963-64) istražujući rast kristala, utjecaj primjesa na rast kristala te (di)električna svojstva kristala. Kao gostujući znanstvenik boravio je dvije godine (1971-73) u prestižnom *Center for Surface and Coatings Research, Lehigh University*, Betlehem, Pennsylvania, SAD. Po odlasku u mirovinu nastavio je svoja istraživanja u IRB-u; govorio je da bi mu život bio isprazan kad bi prekinuo svoju istraživačku djelatnost. Na Veliki petak 2005. g., nakon još jednog eksperimenta, čestitao je svojim prijateljima u IRB-u nastupajući blagdan. Nažalost, to su bili njegovi posljednji susreti s kolegama u IRB-u, gdje je proveo dugih 48 godina. Na sam Uskrs, 27. ožujka, zauvijek je zatvorio svoje oči. Prestalo je kucati srce istaknutog znanstvenika, plemenitog i skromnog čovjeka, koji je toliko volio život, svoje kolegice i kolege, svoj laboratorij i IRB, svoj znanstveni rad, svoj Split i Zagreb, svoju domovinu. Ostavio je tužnu svoju obitelj, suprugu Branku, sina Sašu (dipl. inž. strojarstva), kćer Martinu (dipl. inž. kemije), unučice, rodbinu, prijatelje i kolege, znanstvenu zajednicu.

Dr. sc. Mladen Topić počeo je svoju znanstvenu djelatnost u godinama kada su se stvarali temelji Instituta *Ruđer Bošković*. U to doba trebalo je ulagati mnogo entuzijazma i samoprijegora da se stvore uvjeti za znanstveni rad. Stvarali su se laboratoriji i odjeli, izgrađivala instrumentacija, osmišljavala knjižnica. Nije bilo sredstava za nabavu ni osnovne, a pogotovo kapitalne opreme. Dr. sc. M. Topić imao je izrazito velik talent za gradnju instrumentacije. Izgradio je uređaje za kontrolirani rast kristala (zahvaljujući njemu, izrasli su kristali veliki desetak centimetara), za istraživanje (di)električnih, feroelektričnih, piezoelektričnih svojstava kristala, za studij termički poticane depolarizacijske struje u dielektricima. Ti uređaji, koje je dr. sc. M. Topić projektirao i dizajnirao potpuno sam, izgrađeni su dijelom u radionici IRB-a, a niz dijelova izradio je dr. sc. M. Topić sam. Kalorimetrom što ga je izgradio na Sveučilištu *Lehigh (Lehigh University)* još su se dugo koristili drugi znanstvenici nakon povratka dr. sc. M. Topića u Zagreb. Svatko tko je vidio te uređaje bio je zadivljen njihovim izgledom, dizajnom i funkcionalnošću; ti su uređaji vjerojatno nadmašivali tadašnje komercijalne uređaje. Dr. sc. M. Topić stalno je modificirao svoje uređaje u nizu detalja, jer je uvijek težio da budu bolji te da mu koriste u sve složenijim eksperimentima. Pomoću svojih uređaja mogao je npr. istraživati relaksacijske pojave u dielektricima u vrlo širokom rasponu temperatura.

Dr. sc. M. Topić objavio je oko 50 znanstvenih radova koji su citirani u CC. Ti se radovi odnose na istraživanje kontroliranog rasta jediničnih kristala i utjecaja ciljanih primjesa na rast kristala, istraživanje piezoelektričnih i feroelektričnih svojstava kristala i kristalnih keramika te istraživanje relaksacijskih procesa u čvrstom stanju mjerenjem pojavnih električnih svojstava. Njegovi znanstveni radovi predstavljaju velik doprinos kemiji i fizici čvrstog stanja, sa znatnim odjekom u znanstvenoj zajednici. Na novogodišnjoj čestitki časopisa *Physica Status Solidi* (1973), odaslanoj u cijeli svijet, bila je slika iz jednog od radova dr. sc. M. Topića.

Dr. sc. M. Topić bio je istinski znanstvenik koji je svojim istraživanjima pristupao vrlo studiozno. Planirao ih je do najmanjih detalja, a eksperimente je ponavljao do pune reproducibilnosti. Tijekom pisanja znanstvenog rada uporno je poboljšavao rukopis gotovo do savršenstva, do oblika kojim je bio zadovoljan i iza kojega je stajao svojim znanstvenim profilom. Divili smo se toj njegovoj osobini i cijenili njegovu upravo fanatičnu upornost u otkrivanju znanstvene istine. Gotovo svi njegovi radovi proistekli su iz njegovih vlastitih zamisli i ideja; gotovo u svim koautorskim radovima njegov doprinos bio je dominantan. Težio je proizvesti radove na koje može biti ponosan te koji su objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima.

Posljednje dvije godine istraživao je relaksacijske procese u prirodnoj celulozi (razne vrste drva) s velikim entuzijazmom, kao u mladim danima, ali smiren i neopterećen sastancima i drugim obvezama. Pričao je o rezultatima tih istraživanja s velikim zanosom, ali, nažalost, te rezultate nije stigao i objaviti.

Dr. sc. M. Topić bio je vrlo drag i omiljen među kolegama. Ostat će nam u sjećanju njegova duhovitost i njegov blagi humor kojim je pratio događaje u IRB-u i u društvu, njegove ljudske slabosti i vrline. Istinski se zalagao za važnost osnovnih istraživanja u IRB-u i u Hrvatskoj. Bio je znanstvenik s velikim životnim iskustvom, te je uvijek bilo i te kako korisno poslušati njegove savjete, ideje, analize. Zalagao se za potpunu znanstvenu istinu i etiku, bez odstupanja.

Dr. sc. Mladen Topić proživio je svoj život uspravno, s potpunim moralnim integritetom i kao znanstvenik i kao čovjek. Nedostaje nam sada i nedostajat će nam u budućnosti, kao svijetao primjer znanstvenika i čovjeka. Neka nas njegov duh i njegovo djelo nadahnjuju da slijedimo njegov primjer! Velika mu hvala.

Svetozar Musić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Stanko Popović, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

MEĐUNARODNA I DOMAĆA SURADNJA HRVATSKIH KRISTALOGRAFA

Odbor za pripremu znanstvenog skupa *Kristalografija u Hrvatskoj* uputio je članovima Hrvatske kristalografske zajednice zamolbu da dostave podatke o svojoj međunarodnoj i domaćoj suradnji, prema ovim natuknicama:

Međunarodna suradnja

1.1. Dulji boravak/boravci u nekom inozemnom/oj laboratoriju/ustanovi: naziv laboratorija/ustanove te razdoblje boravka.
1.2. Institucija, fond i dr. koji su financirali/sufinancirali boravak u inozemnom/oj laboratoriju/ustanovi.
1.3. Područje istraživanja za vrijeme boravka u inozemnom/oj laboratoriju/ustanovi.
1.4. Je li strani partner sudjelovao u projektima u RH, te ako jest, u kojima?
1.5. Funkcija u Europskoj kristalografskoj zajednici ili Međunarodnoj uniji za kristalografiju ili u njihovim tijelima/odborima i u kojem vremenskom razdoblju.
1.6. Ostale relevantne pojedinosti ako nisu obuhvaćene prethodnim točkama.

Suradnja s gospodarstvom Republike Hrvatske

2.1. Suradnja s gospodarstvom u RH; suradna strana te vremensko razdoblje suradnje.
2.2. Naslov (okvirni) zajedničkog projekta s gospodarstvom.

Veliki broj članova Hrvatske kristalografske zajednice dostavio je tražene podatke, koji su navedeni u nastavku. Podatci za neke znanstvenike uzeti su iz Spomenice Prirodoslovno matematičkog fakulteta *120 godina nastave prirodoslovlja i matematike na Sveučilištu u Zagrebu*, PMF, Zagreb, 1996.g.

Dr. sc. Davor Balzar

Professor, Department of Physics & Astronomy, University of Denver, 2112 E Wesley Ave, Denver, CO, SAD.
Postigao doktorat iz fizičkih znanosti, fizika čvrstog stanja, na Fizičkom odsjeku, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb, 1993. (voditelji S. Popović i H. Ledbetter, SAD).

1.1.a) National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, SAD; gostujući istraživač (1990. – 1993.; te u kasnijem razdoblju).
1.1.b) Department of Physics & Astronomy, University of Denver, CO, SAD.
1.3. Alloys, ceramics, data collection and processing, defects, disorder, epitaxy, ferroelectrics, imaging, instrumentation, materials science, metals, minerals, neutron scattering, oxides, physical crystallography, powder diffraction, residual stress, Rietveld method, small-angle scattering, surfaces, synchrotron radiation, texture, thin films, X-ray diffraction, X-ray optics.
1.5. Član *IUCr Commission on Powder Diffraction*; vodio IUCr *Round Robin* : D. Balzar i dr., *Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample; J. Appl. Cryst.* **37**(2004)911-924.

Prof. dr. sc. Zvonimir Ban

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1.a) Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, SAD (1964.-1965., poslijedoktorski studij).
b) California Institute of Technology, Pasadena, SAD (1973.-1974., poslijedoktorski studij).
c) Indiana University, Indianopolis (1980., gostujući profesor).

Prof. dr. sc. Antun Bonefačić

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1.a) Dvogodišnji poslijedoktorski studij (1963.-1965.) u Laboratoriju za fiziku čvrstog stanja, Faculté des Sciences, Orsay, Francuska, kod profesora André Guiniera.
b) Ekspert na Sveučilištu u Tlemcenu, Alžir (1985.-1986.).
1.3. Difuzno rentgensko raspršenje uzrokovano toplinskim titranjem kristalne rešetke.

Dr. sc. Mario Cetina

Zavod za primijenjenu kemiju,Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb

1.1 Department of Chemistry, Nanoscience Centre, University of Jyväskylä, Finska, 01.01.– 30.06.2010.

1.2. Boravak financirao prof. Kari Rissanen, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, iz sredstava svog projekta.

1.3. Rentgenska strukturna analiza platinskih i paladijevih kompleksa te resorcinarena i sličnih molekula i iona koje tvore komplekse domaćin-gost itd.

Dr. sc. Dominik Cinčić

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1. Materials Chemistry Group, University of Cambridge, Department of Chemistry, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW125, UK; 7.1.-7.4.2007.

1.2. MZOŠ Republike Hrvatske i Pfizer(UK).

1.3. Supramolekulska kemija u čvrstom stanju, mehanokemijska sinteza.

2.1. PLIVA/Hrvatska, 2000.-2003.
Alkaloid/Makedonija 2008.-

2.2. 2000.–2001., Protokol za pretraživanje polimorfije (voditelj E. Meštrović, Pliva, Hrvatska d. d.).
2003., Pretraživanje polimorfnih, pseudopolimorfnih, i amorfnih formi farmaceutski interesantnih spojeva te njihovih soli (voditelj E. Meštrović, Pliva Hrvatska d. d.).

Dr. sc. Marijana Đaković

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1. a) Institut für Organische Chemie, Universität Leipzig, Leipzig, Njemačka, (01. 09. 1996. - 01. 11. 1996.).
b) Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Beč, Austrija (01. 03. 1998. - 10. 07. 1998.).

1.2. a) DAAD.
b) ÖAD.

1.3. a) Sinteza epoksida analognih muskarinu iz kamfolenskih i fenkolenskih spojeva.

b) IR spektroskopija, TG/DTA metode, rentgenska strukturna analiza.

1.5. Individualni član ECA od 2008. godine.

1.6. ECM29, 2015, Rovinj : tajnica Kandidacijskog odbora; tajnica Organizacijskog Odbora; članica Programskog odbora.

Dr. sc. Igor Đerđ

viši znanstevi suradnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1.a) Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany, 01.10. 2005. -31. 12. 2006.

b) Department of Materials, ETHZ, Zurich, Switzerland, 01. 01. 2007.-30. 06. 2009.

c) National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenija, 01. 03. 2010.-28. 02. 2011.

1.2. U instituciji pod a) Max Planck stipendija, u instituciji pod b) regularni radni odnos, a u instituciji pod c) grant od Ad Futura.

1.3. Fizikalna kemija: koloidna kemija, istraživanje novih materijala, strukturna karakterizacija, kristalografija.

Dr. sc. Andreja Gajović

znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1. Institut Jožef Stefan, Odsek K7, Nanostrukturni materijali, Ljubljana, Slovenija (1. 4. 2007. – 31. 3. 2008.).

1.2. Javni sklad Republike Slovenije za razvoj kadrov in štipendije, „Ad futura".

1.3. Elektronska mikroskopija, sinteza nanometarskih multifunkcionalnih materijala i to hidrotermička sinteza serije getit, hematit, $BiFeO_3$.

1.4. Hrvatsko-Slovenski bilateralni projekt 2010-2011 „Korelacija strukture i svojstava nanostrukturiranih perovskita".

1.6. Dugoročna suradnja s Fritz Haber Institute of Max Planck Society (FHI-MPG), Berlin, Njemačka, koja uključuje niz kraćih boravaka (po 1-2 tjedna), ukupno oko 6-7 mjeseci, te 3 bilateralna projekta. Suradnja traje od 2000. godine a nastavlja se posljednjim bilateralnim projektom koji počinje 2012. godine. Područje istraživanja su oksidi prijelaznih materijala kao materijali za senzore, a u FHI-MPG se izvode mjerenja elektronskom mikroskopijom visokog razlučivanja.

Akademik Drago Grdenić, prof. em.

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, redoviti član

1.1. a) Institut organske kemije Akademije nauka SSSR, Moskva (1946.-1948.)
b) University of Oxford, Velika Britanija (1955.-1956.)
1.6. Predsjednik Jugoslavenskog centra za kristalografiju

Dr. sc. Biserka Gržeta

znanstvena savjetnica, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1. a) Department of Physics, University of Sheffield, Sheffield, U K; gost dr. sc. Neila Cowlama; 01.10.1981.-25.05.1982.
1.2. a) Ministarstvo znanosti RH, Institut Ruđer Bošković i University of Sheffield, UK.
1.3. a) Istraživanje reda kratkog dosega u metalnim staklima pomoću raspršenja rentgenskog zračenja u amorfnoj tvari. Nakon ovog boravka, B. Gržeta uvela istraživanje reda kratkog dosega u amorfnim tvarima u Institut Ruđer Bošković. Održala pozvano predavanje na 25. Konferenciji Jugoslavenskog Centra za kristalografiju**,** Sisak, 1990.
1.4. a) Neformalno sudjelovanje u tadašnjem našem tekućem IRB projektu, rezultat: zajednički radovi.
1.1. b) Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan, gost Prof. dr. sc. Hidea Toraye; 14.12.1992.-14.06.1993.
1.2.b) Ministarstvo znanosti RH, Institut Ruđer Bošković i Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan.
1.3.b) Primjena Rietveldove metode i ostalih metoda usklađivanja difrakcijskih slika praškastih uzoraka u strukturnoj analizi materijala.
Nakon ovog boravka, B. Gržeta uvela primjenu Rietveldove metode u Institut Ruđer Bošković, a time i u Hrvatsku. Održala pozvano predavanje na 2. Hrvatsko-slovenskom kristalografskom sastanku, Stubičke Toplice, 1993.
1.4.b) Neformalno sudjelovanje na našem tadašnjem tekućem IRB projektu, rezultat: zajednički radovi.

Ostala međunarodna suradnja:

Neformalna suradnja s Prof. dr. sc. Masuom Takedom, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Chiba, Japan. Rezultat: nekoliko zajedničkih radova.

1.5. Članica ustanove International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, USA, od 2000 (po pozivu).

Članica tri radna komiteta ICDD, od 2000.:

- X-ray Diffraction Methods Technical Subcommittee;
- Metals and Alloys Technical Subcommittee;
- Ceramisc Technical Subcommittee.

Delegat Hrvatske kristalografske zajednice na zasjedanju Opće skupštine Međunarodne unije za kristalografiju na XXI Kongresu IUCr, Osaka, Japan, 2008.

1.6. Pozvano sudjelovanje B. Gržete s pismenim prilogom u časopisu *Zeitschrift für Kristallographie* povodom 125. godišnjice izlaženja ovog časopisa: *Z. Kristallogr*. **217** (2002) 313.

Plenarno predavanje na:

Quinto Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Cristalografia, Guanajuato, Meksiko, 2005.

Pozvana predavanja :

- Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan, 1993.
- Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., Meksiko, 2005.
- 8th European Powder Diffraction Conference, Uppsala, Švedska, 2002.
- Pozvano predavanje dr. sc. Jasminke Popović na 10th European Powder Diffraction Conference, Ženeva, Švicarska, 2006.

2.1. a) Zajednički tehnologijski projekt s tvornicom "Istra cement", Pula.

2.2. a) Karakterizacija aluminatnog cementnog klinkera pomoću Rietveldove metode.

Voditelj projekta: dr. sc. Biserka Gržeta.

Suradne ustanove: Institut Ruđer Bošković, Zagreb, i tvornica "Istra cement", Pula

Financiranje: MZOŠ RH i tvornica "Istra cement", Pula.

Trajanje projekta: 2003.-2005. g.

2.1. b) Edukacijski tečaj za djelatnike farmaceutske industrije PLIVA.

Naziv tečaja: Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku kao analitička metoda u proizvodnji.

Predavači: dr. sc. Biserka Gržeta i dr. sc. Jasminka Popović

Mjesto i vrijeme održavanja tečaja: PLIVA d. d., Zagreb, 07.-14.12.2009.

Financiranje tečaja: PLIVA d. d., Zagreb

2.1.c) Rentgenska difrakcijska fazna analiza tijekom zadnjih nekoliko godina za:

Arheološki muzej, Zagreb;

Jadranski Galenski laboratorij, Rijeka;

CHROMOS-Svjetlost, Lužani;
METRIS - Centar za istraživanje metala, Pula;
ELEKTRODA – Tvornica dodatnih materijala za zavarivanje, Zagreb;
Tehnologijsko-razvojni centar, Osijek;
Hrvatski institut za tehnologiju, Zagreb.
Izvršitelji ovih analiza: dr. sc. Biserka Gržeta i dr. sc. Jasminka Popović

Prof. dr. sc. Branko Kaitner

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1. Chemistry Department, University of Guelph, Ontario, Kanada; akad. god. 1979/1980; 1985/1986; 1990/1991.
1.2. NSERC Kanada.
1.3. Kristalografija malih molekula.
1.6. Hrvatsko-makedonski bilateralni projekt – Minerali iz Makedonije – spektroskopska i strukturna karakterizacija; 2005/2006.

Akademik Boris Kamenar, prof.em.,

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, redoviti član

1.1. Gostujući znanstvenik/profesor:
- Laboratory of Chemical Crystallography, University of Oxford, Velika Britanija (1964.-1965., kod nobelovke Dorothy Hodgkin).
- All Souls College, University of Oxford, Velika Britanija(1971.-1972.)
- Sveučilište Auckland, Novi Zeland (1980).
- Sveučilište Massey, Palmerston North, Novi Zeland (1989.-1990., 1995.-1996.)

1.5. Podpredsjednik i predsjednik Europskog kristalografskog komiteta (1978.-1984.)
1.6. Tajnik i predsjednik Jugoslavenskog centra za kristalografiju; predsjednik Hrvatske kristalografske zajednice (1992.- 2006.)

Dr. sc. Biserka Kojić-Prodić

znanstvena savjetnica, priznata znanstvenica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1. a) 1988. Synchrotron Station DESY, Prof. A. Yonath, Hamburg, Visiting Scientist;
b) 1983-1984. University of Utrecht, Chemistry Department, Prof. J. Kroon, Nizozemska, Visiting Scientist;

c) 1976-1977. Medical Foundation of Buffalo, Buffalo, USA,Texas Christian University, Fort Worth, USA;

d) 1972. University of Uppsala, Chemistry Department, Švedska, grupa prof. I. Olovssona.

1.2. a) Njemačka institucija u kojoj je boravila;

b) Nizozemska institucija u kojoj je boravila;

c) Američke institucije u kojima je boravila;

d) Republička zajednica za znanost, Hrvatska.

1.3. a) Proteinska kristalografija (Ada Yonath);

b) Kristalografija - vodikove veze i računalne metode u kemiji - molekulska dinamika;

c) Računalne metode u kristalografiji (H. Hauptman) i kristalografija (W.L. Duax);

d) Kristalografija - mjerenje na automatskim difraktometrima (dr. R. Liminga) i vodikove veze (I. Olovsson i Å. Kvick).

1.4. b) Zajednički projekt s Europskom Unijom 1991.-1994. i projekti Odnos strukture i svojstava bioloških molekula, MZT, Hrvatska, 1990/97 te Strukture i svojstva (bio)molekula, MZT, Hrvatska, 1997.-2002.

c) Odnos strukture i svojstava bioloških molekula, MZT, Hrvatska, 1990/97 te Strukture i svojstva (bio)molekula, MZT, Hrvatska, 1997-2002.

d) Odnos strukture i svojstava bioloških molekula, MZT, Hrvatska, 1990/97 te Strukture i svojstva (bio)molekula, MZT, Hrvatska, 1997-2002.

1.5. a) Member of the International Commission for Chemical Crystallography of the International Union of Crystallography 1981/1991.

b) Co-Editor *Acta Crystallographica*, 2004 -

1.6. Međunarodni znanstveni projekti u kojima je kristalografija bila dominanta ili ravnopravna istraživačka metoda:

Glavni istraživač na medjunarodnim i domaćim znanstvenim programima (kronološki) ili sudionica na projektu*

- Odnos strukture i aktivnosti, 1972-2001, PLIVA, Istraživački institut;
- Conformation and Configuration of Bioorganic Molecules, 1986-1991, Ruhr Universitaet Bochum, Bilateral Cooperation with Germany;
- Structure-Activity Relationships of Auxin and its Derivatives 1988/92, National Science Foundation, USA;
- Conformation and Molecular Dynamics of Biologically Active (Plant) Glycosides, University of Utrecht, 1991/94, European Community, Brusseles;
- Protein-Ligand Recognition and Interaction, Freie Universitaet Berlin 1996.-1998., Bilateral Cooperation with Germany;

- *Biomolecular Recognition of Auxin and Related Phytohormones, 1995.-1997., European Molecular Biology Laboratory, Heidelberg, Bilateral Cooperation, Germany;
- Odnos strukture i svojstava bioloških molekula, MZT, Hrvatska, 1990/97;
- Strukture i svojstva (bio)molekula, MZT, Hrvatska, 1997.-2002.;
- Geometrie des aktiven Zentrums und Stereoselectivitaet von zwei Triacylglycerin Lipasen aus Mikroorganismen, 1997/2000, Die Volkswagen – Stiftung;
- Structure and properties of biomolecules, Institut Jožef Stefan, 2000/2002, Dr. D. Turk, Bilateral Cooperation with Slovenia;
- *Molecular Enzymology and Genetic Engineering of Bacterial Hydrolases, Technical University of Graz, Institute of Biotechnology, Prof. H. Schwab, 2002/2005, 2006/2007 Bilateral Cooperation with Austria;
- Functional Organisation of Noncovalent Complexes of Bacterial Lipases, University of Vienna, Institute of Analytical Chemistry, Prof. G. Allmaier, 2002/2005, Bilateral Cooperation with Austria;
- Struktura i dinamika (bio)molekula, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, 2002.-2006.;
- Molecular Basis for Biocatalysis by Microbial Lipases, University of Düsseldorf, 2003/2004, Prof. K.-E. Jaeger, Bilateral Cooperation with Germany;
- Novel bioflavonoids: (bio)chemical characterisation, structure/activity correlation and biotechnological application, Indian Institute of Technology , Kanpur, Indija, 2005/2008, Dr. Padma Vankar, Bilateral Cooperation with India;
- Enzimska kataliza-modelni sustavi: prijenos protona u vodikovim vezama s niskom energijskom barijerom, Fakulteta za naravoslovije in tehnologijo, Oddelek za kemijo, Ljubljana, Slovenija, 2006/2007, Prof. dr. Anton Meden, Bilateralna suradnja sa Slovenijom;
- * MALDI mass spectrometry in the analysis of proteins and cells, University of Technology, Vienna, Austria, 2008/2009, Prof. dr. G. Allmaier, Bilateral Cooperation with Austria;
- *Organski radikali kao novi funkcionalni materijali: priprava i karakterizacija, Kemični Inštitut, Ljubljana, Slovenija, 2012.-2013., dr. J. Stare-K. Molčanov, Bilaterlna suradnja sa Slovenijom;
- * Multidisziplinäre Studie zur Untersuchung der Biokatalyse mit bakterieller Hydrolasen der GDSL-Superfamilie, Institut für Molekulare Enzymtechnologie, Centrum Jülich, Njemačka, 2012.-2013., dr. F. Kovačić-dr. B. Bertoša.

2.1. Odnos strukture i aktivnosti, 1972.-2001., PLIVA, Istraživački institut.
2.2. Odnos strukture i aktivnosti.

Prof. dr. sc. Katarina Kranjc

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1. a) Laboratorij za fiziku čvrstog stanja, Faculté des Sciences, Orsay, Francuska, kod profesora André Guiniera.
1.1. b) Birkbeck College, London, kod profesora Alana Mackaya.

Dr. sc. Boris-Marko Kukovec

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1 Centre for Supramolecular Chemistry Research, Department of Chemistry, University of Cape Town, South Africa, 14. lipnja 2010.-13. lipnja 2011.
1.2. University of Cape Town, University Research Committee-Accredited Research Group (URC-ARG) Fellowship.
1.3. Supramolekulska kemija, rentgenska strukturna analiza, termička analiza, koordinacijski polimeri, velike supramolekulske nakupine 4-sulfonatokaliks[4]arena s primjenom u prijenosu i pohrani manjih molekula.

Dr. sc. Marija Luić

znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1. a) 1983.-1986. Istituto Mineralogico, Universita' di Bari , Italia, prof. Carmelo Giacovazzo.
b) 1993.-1996. Institut für Kristallographie, Freie Universität, Berlin, Njemačka, prof. Wolfram Saenger.
1.2. a) Pomoć Ministarstva znanosti i obrazovanja, CNR (Centro nazionale delle ricerche) Italija, International center for theoretical physics, Trieste, Italija.
b) Stipendija od Juelich Forschungszentrum-a, Njemačka.
1.3. a) razvoj direktnih metoda u kristalografiji (direktne metode u rješavanju kristalnih struktura s efektima nadstrukture).
b) proteinska kristalografija (kristalizacija, rješavanje i utočnjavanje struktura bioloških makromolekula).
1.5. Predsjednica 29. Europskog kristalografskog sastanka, ECM29, Rovinj, 2015.

Dr. sc. Ivanka Matijašić

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1.1. Istituto di Strutturistica Chimica, Università di Parma, Italija (1975/76).
1.2. Kristalne strukture organskih i organometalnih spojeva.

Dr. sc. Boris Matković

znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1. Proveo dvije godine (1960ih) na Washington State University, Pullman, Washington, SAD, gdje se bavio neutronskom difrakcijom i suvremenim računalnim programima za istraživanje kristalne strukture. Proveo je i jednu godinu (1970ih) na University of Illinois at Urbana-Champaign, SAD, gdje je istraživao razvoj čvrstoća u vezivnim materijalima, elektronskom mikroskopijom visokog razlučivanja. Tijekom boravka u SAD predložio znanstveni projekt *Razvoj čvrstoća u cementima*, koji je bio zajednički hrvatsko-američki projekt od 1977. do 1993. g., s potporom Republičkog fonda za znanstveni rad i U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, SAD.
2. Suradnja: Tvornica cementa, Podsused, Chromos, Zagreb, Jucema, Zagreb, Durolit, Zagreb (vezivni materijali; ugovori), Klinički bolnički centar, Zagreb, domovi zdravlja (bubrežni i žučni kamenci), Elektroprivreda, Hrvatska (otpadni materijal).

Prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

1.1 a) University of Kansas Medical Center, Kansas City, KS, SAD; 2007.-2008.(10 mjeseci);
b) University of York, York, UK, 2001.-2002. (6 mjeseci);
c) Università degli Studi di Padova, Padova, Italija, 1997.- 1998. (15 mjeseci).
1.2. a) University of Kansas Medical Center (Fulbrightova stipendija);
b) University of York (Stipendija društva The Royal Society);
c) Università degli Studi di Padova (Stipendija Sveučilišta u Padovi).
1.3. a) kloniranje, pročišćavanje i kristalizacija membranskog proteina;
b) proteinska kristalografija;
c) proteinska kristalografija.
1.4. Na istraživačkom projektu Strukturno istraživanje bioloških makromolekula metodom rentgenske difrakcije; 119-1193079-1084 (2007.-) sudjeluju:

Prof. Giuseppe Zanotti (Università degli Studi di Padova),
Dr Alfred Antson (University of York).

1.5. Predsjednica programskog odbora ECM29, Rovinj, 2015.

1.6. Članica odbora za pripremu nekih Hrvatsko-slovenskih kristalografskih sastanaka (15., 18., 19., 20.)

Dr. sc. Ognjen Milat

znanstveni savjetnik, Institut za fiziku, Zagreb

1.1. a) Elektronenmikroskopie Centrum, Rijksuniversitaet Antwerpen (Belgija) 01.01. – 31. 12. 1991.

b) EMAT/RUCA (Electron Microscopy Center for Materials) Antwerp (Belgija) 15.02. 1992. – 15.02.1993.

c) EMAT (Electron Microscopy Center for Materials), University of Antwerp (Belgija) 01.05-30.10.1995.

1.2. a) Belgijska vlada (Belgian State Science Policy Office) „Incentive Program fot High Tc superconductors“: SU/03/017 (01.01.-31.06.1991.) Belgian National Science Foundation (NFWO): IUAP-48 (11.07.1991.- 31.12.1991.)

b) European Community Commission - DG XII: S/C I1*913167

1.3. Elektronska mikroskopija movih materijala.
Modulacije strukture i parcijalno uređenje u visoko-temparaturnim supravodljivim kupratima.

Prof. dr. sc. Ante Nagl

Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb

1.1. a) Institut für Kristalographie und Petrographie, Universität Bern, Switzerland (1977. – 1978., dvije godine) uz obranu doktorata.

b) Department of Chemistry, Texas Christian University, USA;
jedna i pol godina (1987. – 1988.).

1.2. a) Švicarsko ministarstvo znanosti, stipendija.

b) Fondacija „Robert Welch“.

1.3. Rentgenska strukturna analiza.

Dr. sc. Vjera Novosel – Radović

umirovljenica, Željezara Sisak

1.4. a) Suradnja u okviru projekta EEZ na temu *Usavršavanje lijevanja čelika pod livnim prahom*. Glavni nositelj prof. dr. sc. J. Krajcar. 1970. – 1980. godina.

b) Suradnja na temu *Crna metalurgija i rentgenska difrakcija* – Berkacademie Freiberg.

Dr. sc. H. Oettel. 1976. – 1987. godine.

c) Suradnja na temu *Utjecaj vremena ozračivanja na upotrebljivost uzoraka u spektrometriji emisije rentgenskih zraka.* Eisenforschungs Institut – Gliwice 1985. – 1988. – prof. dr. sc. J. Jurczyk.

1.5. Suradnja od 1994. godine s *International Centre Diffraction Data*.

1.6. 10-dnevno studijsko putovanje, 1974., DDR, posjet laboratoriju, Freiberg, Freital, Risa, Henigsdorf, u okviru razmjene Institut za metalurgiju u Sisku – Berkacademie Freiberg.

2.1. – Metalurški institut Ljubljana: 1968., 1969. – *Rentgensko ispitivanje uključaka* – dr. sc. T. Lavrić.

– Termoelektrana Sisak 1972. – 2002. Termoelektrana Zagreb, Termoelektrana Rijeka.

A. Kontić, M. Rajković.

- Kontrola zaštitnog magnetitnog filma u početnoj fazi rada i fazi havarije pucanja cijevi i/ ili curenja.
- Industrija nafte Sisak i Rijeka. Kontrola cijevnih sistema i katalizatora (kroz duži vremenski period) 1980. – 2002.
- Đuro Đaković u iznalaženju uzorka pojave pucanja boca za plin, montaže uređaja, pojave korozije i pucanja cijevi u sistemima izrađenim iz austenitnog čelika do 2002., ing. A. Belić.
- Kutina, Uzrok korozije cijevnih sustava, do 2002. – ing. A. Antolović.
- TPK, Kontrola cijevnih sistema prije i nakon ugradnje i uporabe do 2002. – dr. sc. S. Jakšić.

2.2. – Udruženje željezara Beograd

- Unapređenje analitike uvođenjem suvremenih fizičkih metoda, Sisak, 1971., 1972.
- Primjena rentgenske difrakcije u crnoj metalurgiji. Sisak 1974.
- Priprema uzoraka rude u analizi spektrometrijom emisije rentgenskih zraka. Sisak, 1975.
- Priprema uzoraka troske za analizu spektrometrijom rentgenskih zraka. Sisak, 1978.

- Fazna analiza polikristalnih uzoraka difrakcijom rentgenskih zraka, Sisak, 1980.

– NIR Fond za naučno istraživački rad Željezare Sisak
  - Kvantitativa analiza kvarca u industrijskoj prašini difrakcijom rentgenskih zraka, Sisak, 1968.
  - Kvantitativna analiza željeznih oksida difrakcijom rentgenskih zraka, Sisak 1969.
  - Primjena ravnih kamera za studij metala difrakcijom rentgenskih zraka, Sisak 1969.
  - Primjena rentgenske difrakcije u procesu hladne prerade i rekristalizacije, Sisak 1973.
  - Metode analize zaostalih naprezanja – I. dio 1975., II. dio 1975. Sisak.
  - Istraživanje mikrostrukturnih parametara čelika, Sisak 1976.
  - Uvođenje programa kontrole sintera difrakcijom rentgenskih zraka, Sisak 1981.
  - Izbor metoda u određivanju kemijskog sastava prašine u radnoj sredini, Sisak 1987.
  - Promjena zaostalih naprezanja tijekom eksploatacije cijevnog sistema kotla, Sisak 1995.
  - Mikrostrukturna transformacija za vrijeme austenizacije Ni, Mo, Cu – duktilnog liva, Sisak, 1997.
  - Utjecaj termomehaničke obrade na fazni sastav mikrolegiranog čelika, Sisak, 2000.

– Zajednički projekt pogona Visoke peći Željezare Sisak i Laboratorija za ispitivanje svojstava i strukture - Paulin, dipl. ing.
  - Kvantitativna analiza: Ca, Si i Fe u uzorcima željezne rude spektrometrijom emisije rentgenskih zraka, Sisak 1976.
  - Kvantitativna analiza: CaO, SiO_2, MgO i Fe u uzorcima sintera spektrometrijom emisije rentgenskih zraka, Sisak, 1977.
  - Kvantitativno određivanje: CaO, SiO_2, MgO i Fe u mješavini spektrometrijom emisije rentgenskih zraka i C na leko uporabi, Sisak, 1978.

Dr. sc. Berislav Perić

znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1 a) Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Austria (suradnja s Dr. Geraldom Giesterom), veljača 2001.

b) Fachgebiet Kristallographie, Fachbereich Geowissenschaften Universität Bremen, Njemačka (suradnja s Dr. Volkerom Kahlenbergom – sada na Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Austria), rujan 2002.

c) Chimie du Solide et Matériaux, Université de Rennes 1, Francuska (suradnja s Dr. Stéphaneom Cordierom), travanj 2009, travanj2010.

1.2.a) i b) Ministarstvo znanosti obrazovanja i sporta RH, Temeljni projekt ministarstva: "Supravodljivi oksidi" (voditelj Dr. Nevenka Brničević).

c) Hrvatsko-Francuski znanstveno-istraživački projekt "Cogito", Partnerstvo Hubert Curien: „Fizičko-strukturna istraživanja mješovito-halogenidnih klastera metalnih atoma kao građevnih blokova" (voditelji: Dr. Stéphane Cordier i Dr. Berislav Perić).

1.3. kristalografija - snimanja na Enraf-Nonius Kappa CCD (Dr. Gerald Giester), Stoe IPDS (Dr. Volker Kahlenberg) ili Bruker APEX-II (Dr. Stéphane Cordier) difraktometrima: heksanuklearni klasterski spojevi niobija i tantala.

1.4. Preko bilateralne suradnje u okviru Cogito programa, suradnja je povezana s temeljnim projektom ministarstva znanosti RH „Višenuklearni sustavi, sinteza i svojstva" (dr.sc. Pavica Planinić).

1.6. U suradnji b) u t. 1.1. Dr. Voler Kahlenberg se odazvao pozivu i aktivno sudjelovao na 12. Hrvatsko-Slovenskom kristalografskom sastanku, Plitvice, 2003.

Prof. dr. sc. Stanko Popović, prof.em.

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb;
Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, redoviti član

1.1.
- srpanj 1968. - svibanj 1969: Metallurgy Department, University of Manchester, Velika Britanija;
- veljača 1970: Slovenská Akadémia Vied, Bratislava, Slovačka;
- više kraćih boravaka u razdoblju 1983.-1993: Martin Luther Universität, Halle, Njemačka;
- 1989: kraći boravak kao pozvani predavač tijekom ljetne kristalografske škole, Burgas, u organizaciji Bugarske akademije nauka.

1.2. Boravak u Manchesteru financirala je Međunarodna agencija za atomsku energiju; ostale boravke financirale su ustanove boravka.

1.3. Istraživanje mikrostrukture i faznih pretvorbi metalnih slitina i metalnih oksida rentgenskom difrakcijom i elektronskom mikroskopijom.

1.4. Prof. Hans Löffler, Halle, Njemačka, na projektu istraživanja metalnih slitina.

1.5. Član Odbora European Powder Diffraction Conferences, 2000. – 2009.
Delegat HKZ na općim skupštinama IUCr i sastancima Savjeta ECA.

1.6. - Voditelj projekta u okviru hrvatsko (PMF, Zagreb)-američke (NIST, SAD) suradnje: Microstructure-property relationships in metallic alloys and compounds, 1995. - 1998.
- Član i predsjednik odbora za pripremu više međunarodnih znanstvenih skupova (European Crystallographic Meeting 13, Ljubljana-Trst 1991.; Jugoslavensko-talijanska kristalografska konferencija, Pula, 1989.; European Powder Diffraction Conference 11, Varšava, 2008.; Hrvatsko-slovenski kristalografski sastanci, od 1992.-).
- Tajnik (1992.-2006.) i predsjednik Hrvatske kristakografske zajednice (od 2006. -).

2.1. Dugogodišnja suradnja s nizom ustanova (Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; Medicinski fakultet; Restauratorski zavod Hrvatske) i gospodarskih tvrtki (Zagreb: INA, PLIVA, OKI, JUCEMA, Chromos, Durolit, Tvornica laboratorijske opreme; Ivanić Grad: IVASIM; Hrastnik, Slovenija: Tovarna kemičnih izdelkov): kvalitativna i kvantitativna fazna analiza te mikrostruktura niza materijala rentgenskom difrakcijom.

Prof. dr. sc. Zora Popović

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

1.1. Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford;
akademska god.: 1980/1981; Prof D. M. P. Mingos (mentor).

1.2. Fond za naučni rad RH.

1.3. Rad na sintezi i karakterizaciji organometalnih spojeva osjetljivih na vlagu i zrak (rad u inertnoj atmosferi i visokom vakuumu).

1.6. Iz skupine gostujućih istraživača Prof D.M.P. Mingosa s kojima sam u to vrijeme surađivala izdvajam Prof. Mariu Jose Calhorda iz Lisabona, s kojom sam kasnije uz financijsku potporu MZOŠ RH imala bilateralni projekt: *Transition metal complexes in molecular systems of biological interest* (2007.-2009.) iz kojeg su objavljena 4 znanstvena rada u *Crystal Growth & Design* (2), *Crystal Engineering Communication*, *Polyhedron* (prihvaćen) i priređen rad za *Crystal Engineering Communication.*

Također sam s hrvatske strane voditeljica dvaju bilateralnih projekata s Republikom Kinom, oba s Prof. Ye Liu iz Shanghai-ja:

Synthesis of transition-metal-complex-functionalized ionic liquids and their application in homogenous catalysis (završen; 2009.-2011.) rezultati kojega su objavljeni u 5 znanstvenih radova u *Materials Research Bulletin, ChemCatChem, Catalysis Communications (2), ACS Catalysis,* dok je jedan rad u recenzijskom postupku u *Green Chemistry.*

Drugi, aktualni projekt nosi naziv: *Preparation of chiral ionic liquids and their applications to asymmetric arylation of aldehydes with arylboronic acid* (u potpori Ministarstava znanosti, obrazovanja i športa RH i R. Kine za razdoblje 2011.-2013.).

Dr. sc. Biserka Prugovečki

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Institute of Molecular Agrobiology, Singapur; 18.03.1998.-19.09.1998.
1.2. Institute of Molecular Agrobiology, Singapur.
1.3. U navedenom institutu radila u grupi za proteinsku kristalografiju pod vodstvom doc. dr. sc. Kunchithapadam Swaminathana.

Dr. sc. Milan Pušelj

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart, kod prof. K. Schuberta, gdje je doktorirao.
1.3. Kristalna struktura međumetalnih spojeva i metalnih peroksida.

Dr. sc. Mira Ristić

znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

2.1. Pliva Hrvatska, 2008 - ...
Brodogradilište Viktor Lenac, 2008 - ...
2.2. Pliva Hrvatska: projekt Karakterizacija Fe-disaharidnih kompleksa Mossbauerovom spektroskopijom.

Prof. dr. sc. Milan Sikirica

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Nema duljih boravaka u inozemnim ustanovama. No, u Zavodu za opću i anorgansku kemiju godinu dana (1980/1981) boravio je prof. Bogdan Kotur, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Lvov, Lomonosov Str. 6, 290005, Ukrajina.

Ta je suradnja rezultirala sljedećim radovima:

- Kotur, B.Ya.; Gladisevskij, E.I.; Sikirica, M.: A Note on the Crystal Structure of Two Sc Cu Si Phases, *J. Less-Common Met.* **81** (1981) 71-78.

- Kotur, B.Ya.; Sikirica, M.: Nickel Scandium Germanide $Sc_3Ni_4Ge_4$. A New Ternary Germanide with the $Gd_6Cu_8Ge_8$ - Type Structure, *Acta Crystallogr.* **B38** (1982) 917-918.
- Kotur, B.Ya.; Sikirica, M.: $Sc_2Cr_4Si_5$ with the $V_6Si_5(Nb_2Cr_4Si_5)$ Structure Type, *J. Less-Common Met.* **83** (1982) L29-L31.
- Kotur, B.Ya.; Bodak, O. I.; Sikirica, M.; Bruvo, M.: Fazy so strukturoj tipa Mn_5Si_3 v sistemah Sc-V-Si(Ge), *Dokl. Akad. Nauk Ukrainskoj USSR, serija B*, (**1983**) No 10, 47-50.
- Kotur, B.Ya.; Sikirica, M.: Kristalličeskaja struktura sojedinjenija Sc_2FeSi_2, *Kristallografija* **28** (1983) 798-800.
- Kotur, B.; Sikirica, M.; Bodak, O, I.; Gladisevskij, E.I.: Kristalličeskaja struktura sojedinjenija $Sc_3Ni_{11}Si_4$, *Kristallografija*, **28** (1983) 658-661.
- Kotur, B.Ya.; Gladisevskij, E.I.; Sikirica, M.: Struktura silicida $Sc_6Ni_{18}Si_{11}$ - novyj strukturnyj tip intermetalličeskih sojedinjenij, *Kristallografija* **31** (1986) 796-799.

Dr. sc. Željko Skoko

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Osaka University, Graduate School of Engineering, Department of Material and Life Science, u grupi prof. dr. sc. Panče Naumova; listopad 2009. – srpanj 2010.

1.2. Osaka University, Graduate School of Engineering, Department of Material and Life Science.

1.3. Proučavanje termosalientnog efekta u oksitropium bromidu, kao i raznih fotoaktivnih sustava metodama rentgenske difrakcije u jediničnom kristalu i polikristalu, te ostalim analitičkim metodama (IR, NMR, DSC, ...)

Prof. dr. sc. Mirko Stubičar

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, SAD (1990).
Max Planck Institut fur Metallforshung, Sttutgart, Njemačka (1991).

Prof. dr. sc. Stjepan Šćavničar, prof. em.

Mineraloško petrografski zavod, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb; Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, redoviti član

1.1. Laboratorij za mineralogiju i kristalografiju, Sveučilište Sorbonne; Nacionalni centar za telekomunikacijska istraživanja, Pariz; (1956.-1957.). Studijski boravci u Velikoj Britaniji.

Prof. dr. sc. Emilija Tkalčec-Čižmek, prof. u mirovini

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

1.1. Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Njemačka; 1992.-1999.

1.2. Universität des Saarlandes. Saarbrücken, Njemačka.

1.3. Sol-gel tehnike pripreme stakala, keramike, biaktivne keramike i poluvodičkih prevlaka (ITO, ATO) na metalima i legurama. Metode određivanja mikrostrukture materijala dobivenih sol-gel postupcima.

Rietveldova metoda utočnjavanja strukturnih parametara, *grazing-incidence X- ray diffraction*. Elektronska mikroskopija i difrakcija, (SEM, TEM, HRTEM, EDS), nuklearna magnetska rezonancija (MAS–NMR) i rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).

1.1. Mineralogisch-Petrographysches Institut, Universität Kiel, Njemačka; 1983. (5 mjeseci).

1.2. German Academic Exchange Service (Akademischer Austausch Dienst (DAAD).

1.3. Rentgenske metode određivanja silikatnih struktura.

1.1. Otto Schott Institut, Friedrich Schiller Universität, Njemačka; 1979. (6 mjeseci).

1.2. German Academic Exchange Service (Akademischer Austausch Dienst (DAAD).

1.3. Elektronska mikroskopija i difrakcija bioaktivne staklo-keramike.

Dr. sc. Sanja Tomić

znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

1.1. U razdoblju od 01.09.1991. do 28.02.1992. boravila kao stipendist NUFFIC zaklade na Rijkuniversiteit-u (Laboratory of Crystal and Structural Chemistry) u Utrechtu, Nizozemska.

U razdoblju od 01.09.1996. do 31.12.1997. boravila kao stipendist Alexander von Humboldt zaklade u European Molecular Biology Laboratory, Heidelberg, u grupi dr. R. C. Wade. U istom laboratoriju boravila kao stipendist EMBL-a od 01.01.1998. do 30.06.1998.

1.2. NUFFIC zaklada i Alexander von Humboldt zaklada.

1.3. Nizozemska – kristalografija i modeliranje (*ab initio* i empirijsko) na šećernim derivatima indol-3-octene kiseline.
Njemačka – modeliranje bioloških makromolekula.

1.4. S dr. R. C. Wade surađivala kasnije na niz bilaterlnih (HRV-NJEM) projekata, a trenutačno surađuje na zajedničkom projektu koji financira Alexander von Humboldt zaklada.

2.1. U nekoliko navrata (tijekom razdoblja 2000.-2008.) surađivala kao konzultant s farmaceutskom industrijom (Pliva, GlaxoSmithKline).

Prof. dr. sc. Anđelka Tonejc

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. a) 1974. -1976. Faculty of Science, Laboratory of Solid State Physics, Orsay, Paris, France (Head of Department: Prof. Dr. A. Guinier);
b) 1990.-2011. Institut Jožef Stefan (dr. Viktor Kraševec, dr. Albert Prodan, dr. Miran Čeh);
c) 28.08. - 12.09.1993. JEOL Tokyo, Japan - Advanced Course in High Resolution Electron Microscopy (HREM) and Electron Diffraction; JEOL certificate No. 93213/1993;
d) 1995. lipanj, Department of Chemistry, Stockholm University, Sweden, Electron Crystallography School (main topic: HREM image processing using CRISP);
e) 1996. siječanj/veljača, Postgraduate study at Physics Department, Autonomous University of Barcelona, Bellaterra. (Electron Microscopy in Materials Science);
f) 2004.lipanj, International school of Crystallography, *Electron Crystallography*, Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials; the 36th International Crystallographic Course, Erice, Sicily, Italija, 2004.; pozvani predavač.

1.2. a) Stipendija SFRJ; b)Projekti MZ; c) JEOL Tokyo, Japan; d) Projekt MZ;
e) Projekt prof. M.D. Baro; f) NATO School- Ettore Majorana Foundation and Centre for Scientific Culture;

1.3. Microstructural and structural investigation of nanocrystalline materials by HRTEM, ED and XRD.

1.4. c) Tvornica JEOL, Japan; e) Španjolski projekt MZ; f) NATO projekt.

1.6. Representative of Croatia in Special Interest Group (SIG) on Electron Crystallography (od 2000.- nadalje).
Representative of Croatia in Women in Physics at International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) (2001-2010).

Prof. dr. sc. Antun Tonejc

Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. Section de Recherche en Métallurgie Physique, Centre d´Etudes Nucléaires de Saclay, Saclay, Francuska 1973.-1975.
1.2. Centre d´Etudes Nucléaires de Saclay.
1.3. Superplastična svojstva metala i slitina.
2.1. Tvornica lakih metala, Šibenik, 2005.-2007.
2.2. Tanke trake legure 5052.

Dr. sc. Mladen Topić

znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Proveo šest mjeseci na specijalizaciji u Institutu kristalografije Akademije znanosti Sovjetskog Saveza u Moskvi (1963.-64.), istražujući rast kristala, utjecaj primjesa na rast kristala, te (di)električna svojstva kristala. Kao gostujući znanstvenik boravio je dvije godine (1971.-73.) u prestižnom Center for Surface and Coatings Research, Lehigh University, Betlehem, Pennsylvania, SAD.

Prof. dr. sc. Ivan Vicković

Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Zagreb

1.1. a) 1976.-1977. Dept. of Chemistry, Univ. di Torino, Italia, prof. D. Viterbo.
b) 1983.-1984. Dept. of Chemistry, Texas Christian Univ. Fort Worth, Texas, USA, prof. W.H. Watson.
c) 1989.-1991. Lab. of Chemical Physics, Univ. of Groningen, The Netherlands, prof. Jan Drenth.
1.2. a) Stipendija talijanske vlade.
b) Robert A. Welch Foundation, Houston, Texas, USA.
c) Fond nizozemske vlade.
1.3. a) Razvoj metodoloških aspekata i paketa računalnih programa za direktne metode.
b) Kristalografija malih molekula važnih u genetici biljaka.
c) Razvoj metodoloških aspekata i paketa računalnih programa za strategiju skupljanja podataka u proteinskoj kristalografiji.

Radove u zborniku *Kristalografija u Hrvatskoj* recenzirali su:

Dinko Babić
Dražen Balen
Vladimir Bermanec
Biserka Kojić Prodić
Marija Luić
Dubravka Matković Čalogović
Ognjen Milat
Svetozar Musić
Stanko Popović
Mira Ristić
Goran Štefanić
Darko Tibljaš
Nenad Tomašić
Antun Tonejc
Ljerka Tušek Božić
Zlatko Vučić

Znanstveni skup Kristalografija u Hrvatskoj - zbornik radova
(2012 ; Zagreb)

Nakladnik
Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti
Zrinski trg 11, 10000 Zagreb

Za nakladnika
Akademik Pavao Rudan, glavni tajnik

Grafički urednik
Aco Zrnić

Lektura hrvatskoga teksta
Maja Silov Tovernić

Tisak
Tiskara Zelina d.d.

Naklada
300 primjeraka

Zagreb, veljača 2013.

ISBN 978-953-154-157-2

Ilustracija na koricama
Struktura tetrakis(trifluoracetoksimerkurio)metana, $C(HgOCOCF_3)_4$
/slika 6 na stranici 61 u radu *Od malih molekula do proteina*
autorice Dubravke Matković-Čalogović; D. Grdenić i dr. (1974,1982)/