

# Analiza uzoraka jednomolekulskih magneta rentgenskom difrakcijom

Damir Pajić

*Sveučilište u Zagrebu*

*Prirodoslovno matematički fakultet*

*Fizički odsjek*

*Bijenička c. 32, Zagreb*

Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici čvrstog stanja  
Poslijediplomski studij

27.09.2002.

## Sažetak

Pomoću difrakcije u praškastim uzorcima istraživana je struktura molekulskih kristala  $Mn_{12}$ -acetata i  $Mn_{12}$ -formijata, koji spadaju u noviju klasu magnetskih materijala - jednomolekulske magnete. Kvalitativnom difrakcijskom faznom analizom utvrđeno je da se u uzorcima nalaze i primjese manganovih oksida. Iz poznate strukture  $Mn_{12}$ -acetata izračunati su položaji difrakcijskih maksimuma i utvrđeno je izvrsno slaganje s izmjerenom difrakcijskom slikom, što potvrđuje da je uzorak dobro sintetiziran. U izmjerenoj difrakcijskoj slici  $Mn_{12}$ -formijata utvrđeno je postojanje difrakcijskih linija uzrokovanih manganovim oksidima, a njihovim uklanjanjem ostaju linije iz kojih bi trebalo odrediti strukturu tog novog spoja.

## 1 Uvod

Temelj rentgenske difrakcije kao metode u kemijskoj analizi je činjenica da svaka tvar proizvodi jedinstvenu difrakcijsku sliku. Posebna prednost difrakcijske analize je u detekciji prisutnosti određene tvari baš u obliku u kojem se ona nalazi, a ne samo analiza elemenata, koju bi dala analitička kemija. Također, difrakcija razlikuje i različite alotropske modifikacije.

Difrakcijska analiza je stoga korisna kad god je potrebno odrediti stanja kemijske kombinacije elemenata u određenoj fazi ili same faze u kojima su oni prisutni. Primjenjuje se u analizi ruda, gline, minerala, slitina, oksida, industrijske prašine, lijekova, pigmenta, veziva,... U usporedbi s uobičajenom kemijskom analizom, ova ima prednosti jer je točnija, brža, zahtijeva manju količinu uzorka i nije destruktivna.

Najuobičajenije je u analizi koristiti praškaste uzorke jer je do njih najlakše doći i ne treba posezati za složenim metodama kristalizacije.

Pored toga rentgenska difrakcija može se koristiti i za određivanje kristalne strukture tvari te parametara kristalne rešetke, što ju čini polaznom metodom u karakterizaciji uzoraka pri raznim istraživanjima, a posebno na području čvrstog stanja.

Povijest istraživanja magnetskih materijala nedavno je obogaćena još jednom novom skupinom: jednomolekulskim magnetima. Za njih je karakteristično magnetsko uređenje unutar jedne

molekule, koje mogu biti gotovo nezavisne jedna od druge ili koje mogu međudjelovati. Kod  $Mn_{12}$ -acetata zanimljiva je pojava kvantnog tuneliranja spina vidljiva na makroskopskoj razini (npr. [1]). Zamjena acetatnog liganda formijatnim zanimljiva je zbog promjene udaljenosti među metalnim ionima.

Istraživanje pojava u jednomolekulskim magnetima usko je povezano s njihovom strukturom. Zapravo, magnetska svojstva slijede iz sastava, ali isto tako i iz razmještaja atoma unutar molekule, a i slaganja molekula u kristal. Stoga je potrebno pristupiti i strukturnoj analizi novog jednomolekulskog magneta.

## 2 Kvalitativna difrakcijska fazna analiza

Identifikaciju uzorka možemo izvršiti snimanjem njegove difrakcijske slike i njenim uspoređivanjem sa skupom difrakcijskih slika iz banke podataka dotad snimljenih poznatih uzoraka [2]. Ukoliko nađemo da ona odgovara nekoj već prije snimljenoj, možemo reći da se vjerojatno radi o toj tvari. Naravno, poželjno je da je skup poznatih slika čim veći. U velikom skupu mora postojati i definirana klasifikacija koja će omogućiti što brže pronalaženje poznate tvari kojoj odgovara nepoznata. Prvi takav sustav uveo je Hanawalt 1936. godine.

Svaka difrakcijska slika praškastog uzorka karakterizirana je skupom kutnih položaja difrakcijskih linija  $2\theta$  i njihovih relativnih intenziteta  $I$ . Obično se najintenzivnijem difrakcijskom maksimumu pridijeli oznaka 10. Kutni položaji linija prevedeni su u međuravninske razmaka  $d$  pridružene svakoj liniji, jer razmaci ne ovise o valnoj dužini zračenja. Hanawalt je opisao svaku difrakcijsku sliku baš pomoću  $d$  i  $I$  najintenzivnijih linija, gdje svakom  $d$  u indeksu stoji pripadni  $I$ , te je poredao tvari u padajućem nizu po  $d$  najintenzivnije linije. Za uspješnost ove metode u identifikaciji spoja kristalna struktura ne mora biti poznata.

Izgradnju skupa difrakcijskih slika poduzela je tvrtka Dow Chemical Company. Kad je industrija 1941. uvidjela da su ti podaci od velike potencijalne vrijednosti, mnoga društva su počela surađivati u izgradnji ove banke podataka. Do 1969. Američko društvo za testiranje i materijale (ASTM) prikupilo je značajan opseg podataka u obliku kartica. Skup kartica u kojem se na svakoj od njih nalaze podaci o jednoj tvari dobio je ime Powder Diffraction File (PDF). Do 1976. u njemu se nakupilo 26000 kartica. Danas (2002.) se u PDF-4 nalaze podaci za oko 140000 tvari, a CD s bazom podataka i pripadajućim programima prodaje se za 5000 američkih dolara. O banci podataka brinu se Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) i International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Hanawalt je odlučio svaku tvar opisati trima najintenzivnijim difrakcijskim linijama, to jest odgovarajućim međuravninskim razmacima  $d_1$ ,  $d_2$  i  $d_3$ , te njihovim relativnim intenzitetima  $I_1$ ,  $I_2$  i  $I_3$ . Kartice su svrstane u grupe intervala po padajućem  $d_1$ , zatim unutar svake grupe po padajućim vrijednostima  $d_2$ , i na kraju po padajućim  $d_3$ . Kako je rasla veličina datoteke, karticama su pridjeljivani nasumični ili kronološki brojevi te je bilo nužno koristiti Hanawaltov priručnik za pretraživanje. Podaci s tih kartica bili su dostupni na karticama veličine 8cm x 13cm (slika 1), na mikrofilmovima, u knjigama [3]. Priručnici su navodili kartice po abecednom redu naziva elemenata, spojeva i vrsta spojeva ili po numeričkom nizu vrijednosti  $d_1d_2d_3$  (i permutirano) čime se je poboljšalo mogućnosti pronalaženja u slučaju višefaznih uzoraka.

Finkova metoda numeričkog pretraživanja ne upotrebljava intenzitete, ali zato koristi osam difrakcijskih linija.

U svakom slučaju, identifikacija nepoznate tvari započinje snimanjem difrakcijske slike, bilo Debye-Scherrer kamerom ili difraktometrom ili bilo kojim drugim uređajem. Uzorak bi trebalo pripremiti sa što sitnijim zrcima i bez preferirane orijentacije radi izbjegavanja izobličenja relativnih intenziteta. Inače, izobličenje može biti uzrokovano i samim uređajima ili različitim

**PDF Card Format**

6 7 8				NaCl		★			
2.82	1.99	1.63	3.26	Sodium Chloride		(Melite)			
100	55	15	13	Sodium Chloride		(Melite)			
d. CuK $\alpha_1$ $\lambda$ 1.5405 Filter Ni Dia. $\theta$ off f. Swanson and Fayat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)				d A	l/l <sub>1</sub>	hkl	d A	l/l <sub>1</sub>	hkl
s. Cubic S.G. Fm $\bar{3}m$ (225) 5.6402 $a_0$ $b_0$ $c_0$ $A$ $C$ $\beta$ $\gamma$ $Z$ 4 $D_n$ 2.164 f. Ibid.				3.258	13	111			
D new $\beta$ 1.542 $e\gamma$ Sign mp Color Colorless f. Ibid.				2.821	100	200			
ACS reagent grade sample recrystallized twice from drochloric acid. ray pattern at 26°C rck Index, 8th Ed., p. 956. ilite-galena-periclase group.				1.994	55	220			
				1.701	2	311			
				1.628	15	222			
				1.410	6	400			
				1.294	1	531			
				1.261	11	420			
				1.1515	7	422			
				1.0855	1	511			
				0.9969	2	440			
				.9533	1	531			
				.9401	3	600			
				.8917	4	620			
				.8601	1	533			
				.8503	3	622			
				.8141	2	446			

Slika 1: Primjer kartice iz Powder Diffraction File-a.

izvorima zračenja, na što treba paziti. Nakon toga odrede se međuravninski razmaci i relativni intenziteti, te se pristupi bazi poznatih uzoraka radi pretraživanja. Prvo se odredi kojoj grupi  $d_1$  pripada nepoznati uzorak. Zatim se pronade najbliža vrijednost za  $d_2$ . Nakon pronalaženja i najbliže vrijednosti  $d_3$ , usporede se relativni intenziteti. Ako je uočeno dobro slaganje, pronade se označenu karticu i na njoj usporede sve poznate vrijednosti sa svim izmjerenim vrijednostima  $d_i$  nepoznate tvari. Ako se sve to dobro slaže, identifikacija je vjerojatno uspješno obavljena.

U slučaju kada se u uzorku nalazi mješavina faza, analiza je nešto složenija. Pronađemo li sve tri najintenzivnije linije kod poznate tvari, ali uz neslaganje intenziteta, te tri linije ne pripadaju istoj fazi u nepoznatom uzorku. Tada se pretpostavlja da najjača linija odgovara jednoj fazi, sljedeća drugoj fazi, i treća opet recimo prvoj. Kada utvrdimo identitet prve faze, što moramo potvrditi usporedbom svih izmjerenih linija na ukupnoj slici s poznatim linijama za tu tvar, promatramo preostale linije i tražimo kojoj tvari one pripadaju. Ovdje se može javiti poseban problem ukoliko se linije različitih faza preklapaju. Iskustvo govori da se opisanim načinom identifikacija uzorka koji se sastoji od oko pet faza može izvršiti sa sigurnošću od 95%, dok je sigurnost identifikacije tvari za koju postoji gotova kartica i 99%.

Pretraživanje poznatih difrakcijskih slika brzo se odvija primjenom računala. Johnson i Vand razvili su još davno FORTRAN-ski program koji, kad se priključi na bazu podataka, postaje vrlo učinkovit: u nekoliko minuta može prepoznati više faza u uzorku.

Osim ograničenja, u postupku se javljaju i različite pogreške koje su uglavnom uzrokovane lošim mjerenjem, bilo intenziteta ili kutova, a i pogreškama u banci podataka. Banka podataka se stalno nadopunjuje i korigira. Pri mjerenju treba paziti na već spomenute probleme. Uglavnom, kad god postoji sumnja u točnost analize, poželjno je napraviti uzorak za koji se misli da smo identificirali, te izmjeriti njegovu difrakcijsku sliku i usporediti ju sa slikom uzorka koji smo htjeli identificirati.

### 3 Kvantitativna difrakcijska fazna analiza

Kvantitativna analiza kao rezultat daje i parametre sustava, kao što su recimo konstante rešetke, a ne samo vrstu tvari. Za višefazni uzorak kvantitativna analiza podrazumijeva pronalaženje udjela pojedinih faza, a temelji se na činjenici da relativni intenziteti difrakcijskih linija pojedine faze ovise o koncentraciji te faze. Ta ovisnost nije linearna. Mnogo parametara utječe na intenzitet, a razmatranja izlaze iz okvira ovog rada. Problemi koji se ovdje javljaju jesu između ostalog usrednjenje intenziteta i usrednjenje po orijentaciji ukoliko u uzorku postoji preferirani smjer. Oni se mogu djelomično riješiti povećanjem rezolucije mjerenja i okretanjem uzorka tijekom mjerenja. To je ovdje bilo važno napomenuti zbog anizotropnosti uzoraka  $Mn_{12}$ -acetata i  $Mn_{12}$ -formijata na kojima su vršena mjerenja.

### 4 Razmak kristalnih ravnina kod $Mn_{12}$ -acetata

Snimljena je i promjerena difrakcijska slika praškastog uzorka  $Mn_{12}$ -acetata. Na njoj su primijećeni mnogi difrakcijski maksimumi iz kojih se mogu određivati parametri kristalne rešetke, ali i struktura molekule. Za tu tvar struktura je već poznata [4], a tamošnji rezultati koriste se ovdje za djelomičnu provjeru/potvrdu kristalne strukture i sastava priređene tvari.

U radu [4] utvrđeno je da  $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$  (skraćeno  $Mn_{12}$ -acetat) kristalizira u tetragonskom sustavu. Uzimanjem 1172 difrakcijska maksimuma dobivena snimanjem monokristala određena je kristalna struktura i položaji atoma unutar molekule. Parametri jedinične ćelije su  $a = 17.319\text{Å}$  i  $c = 12.388\text{Å}$ . Koristeći te poznate parametre i simetriju rešetke, u ovom radu se izračunavaju međuravninski razmaci, to jest određuju se položaji difrakcijskih maksimuma koji bi se trebali pojaviti na slici. Izračunate vrijednosti uspoređujemo s vrijednostima dobivenim pri mjerenju difrakcijske slike (slika 2).

Razmaci  $d_{hkl}$  među susjednim ravninama u skupu ravnina određenom indeksima  $h, k, l$ , za tetragonski sustav računaju se iz formule

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1)$$

$h, k$  i  $l$  su cijeli brojevi koji poprimaju vrijednosti takve da je  $\sin \Theta_{hkl} < 1$ , gdje  $\Theta$  zadovoljava Braggov zakon

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl}. \quad (2)$$

U provedenim mjerenjima korišteno je standardno zračenje  $CuK\alpha$  linije čija je valna duljina  $\lambda = 1.542\text{Å}$ . Izračunati  $d_{hkl}$  dani su u tablici 1, i to poredani u padajućem nizu. Iz simetrije slijedi da zamjenom mjesta  $h$  i  $k$ ,  $d$  ostaje isti, kao i za one trojke  $h, k, l$  za koje  $h^2 + k^2$  daje iste vrijednosti. Takve su ravnine stoga izbačene iz tablice, a u stupcu  $m$  napisano je koliko kombinacija  $h, k, l$  daje isti  $d_{hkl}$ . Podaci su prikazani samo do  $d = 3.21\text{Å}$ . Tada difrakcijski maksimumi već postaju jako gusti, a pitanje je i koje od izračunatih vrijednosti možemo razabrati unutar mjenog signala, jer signal već postaje usporediv sa šumom.

Moguće je uočiti glavne značajke. Međuravninske udaljenosti  $d_{eksp}$  dobivene iz dobro uočljivih maksimuma na izmjerenoj difrakcijskoj slici (slika 2) unešene su u tablici 1 pored najbližih izračunatih vrijednosti. Ovo poklapanje izračunate vrijednosti  $d_{hkl}$  i izmjerene vrijednosti  $d_{eksp}$  je izvrsno. Odstupanja  $R = |d_{eksp} - d_{hkl}|/d_{hkl}$ , koja ne prelaze 1%, također su unešena u tablici 1.

**Tablica 1: Usporedba Izračunate međuravninske udaljenosti  $d_{hkl}$  i izmjerene  $d_{eksp}$  te njihovo relativno odstupanje  $R$ . Dani su i izračunati pripadni Braggovi kutovi  $\Theta_{hkl}$ , te multiplicitet linija  $m$  i izmjereni relativni intenziteti  $I_{eksp}$ .**

$hkl$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$\Theta/^\circ$	$h+k+l$	$m$	$d_{eksp}/\text{Å}$	$I_{eksp}$	$R = \Delta d/d[\%]$
0 1 0	17.3	2.552	1	2	-		
0 0 1	12.4	3.568	1	1	-		
1 1 0	12.2	3.610	2	1	12.2	3	0
1 0 1	10.1	4.339	2	2	10.1	10	0
1 1 1	8.71	5.079	3	1	-		
0 2 0	8.66	5.108	2	2	8.6	1	0.7
1 2 0	7.75	5.713	3	2	-		
2 0 1	7.10	6.237	3	2	-		
2 1 1	6.57	6.742	4	2	6.6	2	0.5
0 0 2	6.19	7.151	2	1	6.2	0.6	0.2
2 2 0	6.12	7.234	4	1	-		
0 1 2	5.83	7.597	3	2	-		
3 0 0	5.77	7.675	3	2	-		
1 1 2	5.53	8.019	4	1	5.54	0.7	0.2
2 2 1	5.50	8.075	5	1	5.48	0.8	0.4
3 1 0	5.48	8.093	4	2	5.48	0.8	0
3 0 1	5.23	8.473	4	2	5.26	1	0.6
2 0 2	5.04	8.803	4	2	5.03	1	0.1
3 1 1	5.01	8.854	5	2	-		
1 2 2	4.84	9.171	5	2	-		
3 2 0	4.80	9.237	5	2	-		
3 2 1	4.48	9.913	6	2	4.50	1	0.4
2 2 2	4.35	10.199	6	1	-		
4 0 0	4.33	10.258	4	2	-		
3 0 2	4.22	10.520	5	2	-		
4 1 0	4.20	10.576	5	2	-		
0 0 3	4.13	10.761	3	1	-		
3 1 2	4.10	10.831	6	2	4.12	0.6	0.5
4 0 1	4.09	10.873	5	2	-		
3 3 0	4.08	10.887	6	1	-		
1 0 3	4.02	11.067	4	2	-		
4 1 1	3.98	11.176	6	2	3.98	3	0
1 1 3	3.91	11.364	5	1	-		
3 3 1	3.88	11.471	7	1	-		
4 2 0	3.87	11.484	6	2	3.88	1	0.3
3 2 2	3.80	11.720	7	2	-		
2 0 3	3.73	11.938	5	2	3.73	0.4	0
4 2 1	3.70	12.040	7	2	-		
2 1 3	3.64	12.215	6	2	3.65	1	0.3
4 0 2	3.55	12.548	6	2	3.59	0.3	1
4 1 2	3.48	12.813	7	2	-		
5 0 0	3.46	12.861	5	4	-		
2 2 3	3.42	13.015	7	1	-		
3 3 2	3.41	13.073	8	1	3.4	4	0.3
5 1 0	3.40	13.120	6	2	3.39	3	0.3
3 0 3	3.36	13.271	6	2	3.34	0.9	0.6
5 0 1	3.34	13.363	6	4	3.34	0.9	0
3 1 3	3.30	13.523	7	2	-		
4 2 2	3.28	13.580	8	2	3.29	1	0.3

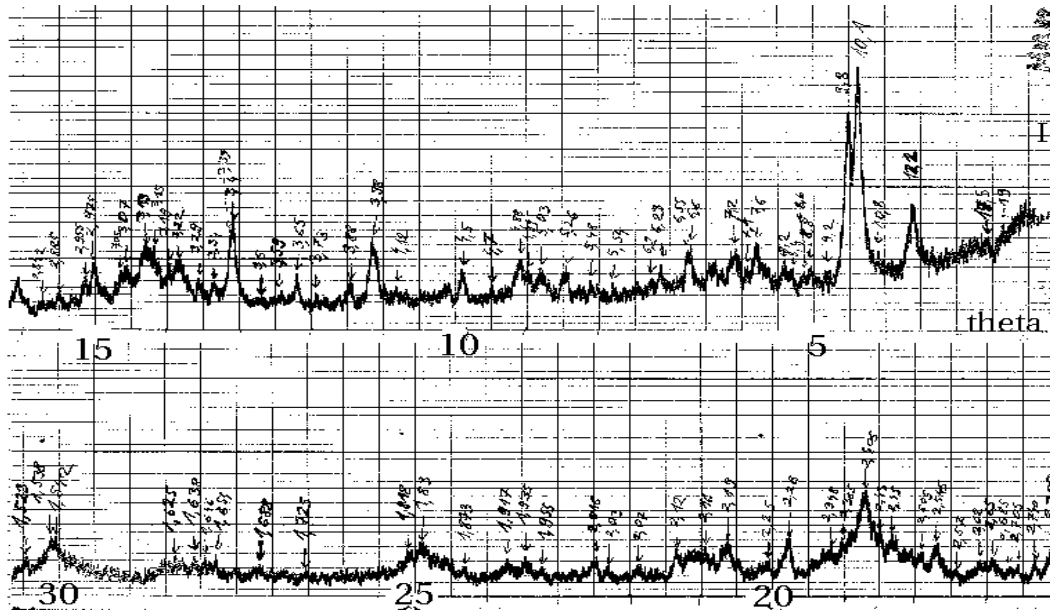
Odmah uočavamo izostajanje difrakcijskih linija za koje bi bilo  $h+k+l$  jednako neparnom broju. To je posljedica tetragonske strukture, za koju takozvani strukturni faktor

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i(khx_i + ky_i + lz_i)} \quad (3)$$

iščezava za  $h+k+l = 2n+1$ , to jest kada je zbroj indeksa neparan broj.  $(x, y, z)$  su relativni položaji atoma u jediničnoj ćeliji,  $f_i$  atomni faktor, a zbraja se po jediničnoj ćeliji. Intenzitet je dan izrazom

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 m_{hkl} f_{hkl}(\theta), \quad (4)$$

gdje je  $m$  multiplicitet, koji je također naveden u tablici, a  $f$  je funkcija ovisna o vrsti atoma, kutu raspršenja i valnoj dužini.



Slika 2: Difrakcijska slika praha Mn<sub>12</sub>-acetata.

I za vrijednosti koje radi kratkoće nisu navedene u tablici izmjerene i izračunate vrijednosti ne razlikuju se više od 1%. Linije koje bi trebale iz simetrijskih razloga iščeznuti ne pojavljuju se iznad šuma, a linije koje ne iščezavaju dobro su vidljive iznad šuma. Linije postaju sve gušće i manjeg intenziteta kako se odmičemo prema nižim  $d_{hkl}$ , to jest prema višim Braggovim kutovima  $\Theta_{hkl}$ .

Tablica 2: Identificirane primjese u uzorku Mn<sub>12</sub>-acetata.

naziv	PDF	difrakcijski maksimumi
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (spinel)	13-162	2.54 <sub>X</sub> 1.49 <sub>6</sub> 4.86 <sub>5</sub> 2.98 <sub>6</sub> 2.10 <sub>5</sub>
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (pirolusit)	24-735	3.11 <sub>X</sub> 2.41 <sub>6</sub> 1.62 <sub>6</sub> 1.31 <sub>2</sub> 1.30 <sub>2</sub>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4-732	2.63 <sub>X</sub> 5.05 <sub>8</sub> 3.05 <sub>2</sub>
MnO <sub>2</sub> (ramsdelit)	43-1455	4.06 <sub>X</sub> 2.55 <sub>4</sub> 2.34 <sub>3</sub> 2.43 <sub>3</sub> 1.65 <sub>2</sub>

Osim navedenoga, difrakcijska slika istražena je i radi mogućnosti postojanja drugih faza u uzorku. One mogu nastati tijekom kemijske sinteze jer tvari reagiraju na više načina, a ne samo na onaj koji želimo ili mislimo da se odvija. Koristeći [5] provjereno je postojanje mnogih manganovih spojeva, među kojima najviše manganovih oksida, i ustanovljeno moguće postojanje faza navedenih u tablici 2.

Važno je napomenuti da se neke od tih linija poklapaju i s onima koje pripadaju strukturi Mn<sub>12</sub>-acetata. Tu se ne može utvrditi kojoj fazi linija pripada, što i inače spada u teškoće rentgenske difrakcije. Također i relativni intenziteti ne slažu se potpuno s tabličnim vrijednostima, što može biti uzrokovano i mjernom metodom. Udjeli navedenih primjesa su mali, što se daje procijeniti iz intenziteta njihovih linija, no točno određivanje udjela zahtijevalo bi složeniju kvantitativnu difrakcijsku faznu analizu.

## 5 Karakteriziranje uzorka Mn<sub>12</sub>-formijata

Struktura Mn<sub>12</sub>-formijata nije poznata, te se ne može pristupiti identifikaciji spoja kao što je to bilo moguće kod Mn<sub>12</sub>-acetata. Analizom difrakcijske slike Mn<sub>12</sub>-formijata (slika 3) mogu se dobiti određene informacije o uzorku. Kao prvo u njemu su moguće i druge primjese, te

je provedena njihova identifikacija. Pretraživanjem manganovih spojeva (uglavnom oksida) iz kartoteke difrakcijskih slika praškastih uzoraka uočena je mogućnost postojanja faza navedenih u tablici 3.

**Tablica 3: Identificirane primjese u uzorku Mn<sub>12</sub>-formijata.**

naziv	PDF	difrakcijski maksimumi
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (hausmanit)	24-734	2.49 <sub>X</sub> 2.77 <sub>9</sub> 1.54 <sub>5</sub> 3.09 <sub>4</sub> 4.92 <sub>3</sub>
MnO <sub>2</sub> (ramsdelit)	43-1455	4.06 <sub>X</sub> 2.55 <sub>4</sub> 2.34 <sub>3</sub> 2.43 <sub>3</sub> 1.65 <sub>2</sub>
γ-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18-803	2.49 <sub>X</sub> 3.08 <sub>9</sub> 2.76 <sub>9</sub>
ε-MnO <sub>2</sub>	12-141	3.71 <sub>X</sub> 2.12 <sub>9</sub> 3.89 <sub>8</sub>

Od navedenih najznačajniji udjel ima hausmanit, dok ostali daju puno niži intenzitet linija. Naravno, postoji mogućnost da ove linije pripadaju Mn<sub>12</sub>-formijatu, što nije moguće razlučiti jer mu je kristalna struktura dosad nepoznata.

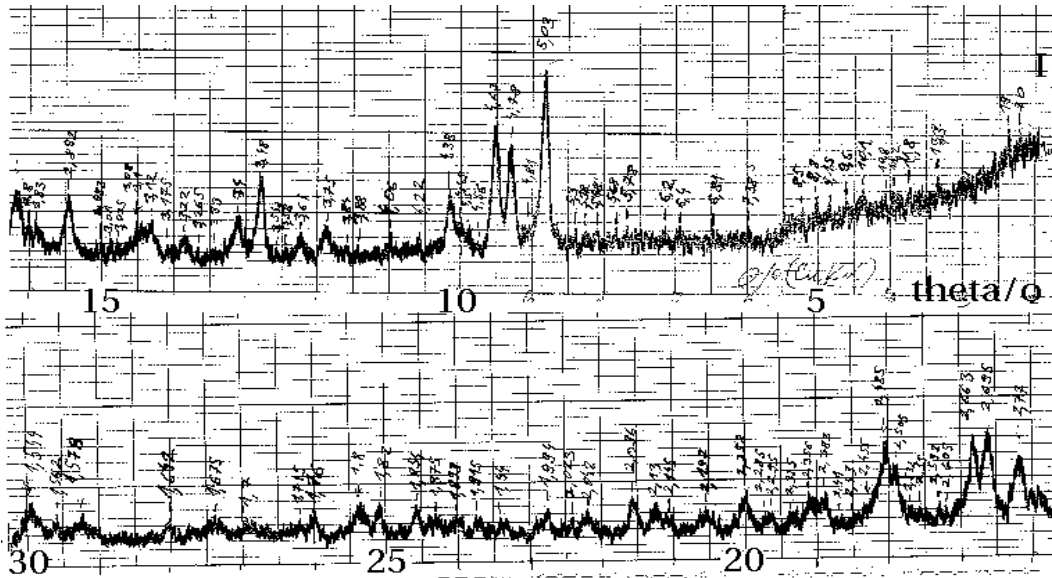
Preostale nepridružene linije pripadaju Mn<sub>12</sub>-formijatu pod pretpostavkom da nema drugih primjesa, u što zapravo nikad ne možemo biti potpuno sigurni. Međuravninski razmaci značajnijeg intenziteta svrstani su u tablicu 4. Odmah se uoči da se prva linija pojavljuje za manju međuravninsku udaljenost nego što je bila kod Mn<sub>12</sub>-acetata.

**Tablica 4: Međuravninski razmaci  $d$  i pripadni relativni intenziteti  $I$  kod Mn<sub>12</sub>-formijata očitani sa slike 3.**

$d/\text{Å}$	$I/I_0$
5.03	10
4.78	6
4.67	7
4.38	4
3.84	1
3.75	2
3.48	5
3.40	2
3.22	1
3.12	2
2.695	5
2.663	5
2.505	3
2.455	0.8
2.383	2
2.356	2
2.295	1
2.285	1
2.258	2
2.197	1
2.145	1
2.096	2
2.042	1

Iz izmjerenih vrijednosti  $d$  i  $I$  treba odrediti nepoznatu strukturu kristalne rešetke Mn<sub>12</sub>-formijata. Razvijeni su mnogi programi koji računaju parametre kristalne rešetke i položaje atoma u njoj koristeći izmjerenu difrakcijsku sliku. Njihova primjena je izvan okvira ovog rada.

Pomicanje difrakcijskih linija Mn<sub>12</sub>-formijata prema nižim vrijednostima nego što su kod Mn<sub>12</sub>-acetata može se opravdati očekivanjima temeljenim na kemijskom sastavu tih tvari. Budući da je HCOO skupina puno manja od CH<sub>3</sub>COO skupine, trebala bi biti smanjena i jedinična ćelija Mn<sub>12</sub>-formijata s obzirom na Mn<sub>12</sub>-acetat.



Slika 3: Difrakcijska slika  $Mn_{12}$ -formijata.

## 6 Zaključak

Fazna analiza pomoću difrakcije u praškastim uzorcima učinkovita je za indentifikaciju kemijskih spojeva i elemenata. No, moguće su pogreške izazvane preklapanjem linija, anizotropijom uzorka, eksperimentalnim uređajem. Važno je napomenuti da mogućnost pogreške raste sa složenosti tvari koja se ispituje.

Snimljena je difrakcijska slika praškastog uzorka  $Mn_{12}$ -acetata. Ona pokazuje maksimume baš tamo gdje se dobiju i izračunavanjem po formuli za tetragonsku rešetku s poznatim parametrima jedinične ćelije, što upućuje da se radi o istoj kristalnoj strukturi mjenog uzorka i poznate tvari. Naravno, na slici još preostaju mnogi manji maksimumi koji odgovaraju nekim manganovim oksidima, ali u malim udjelima.

Praškastu uzorak  $Mn_{12}$ -formijata sadrži također primjese oksida, i to u značajnijem udjelu nego kod  $Mn_{12}$ -acetata. Izdvajanjem difrakcijskih linija tih primjesa preostaju linije iz kojih bi trebalo odrediti kristalnu strukturu neistraženog  $Mn_{12}$ -formijata.

Radi kristalne strukturne analize uzorka trebalo bi koristiti difrakciju u monokristalu, čime bi se dobilo veliki niz difrakcijskih maksimuma. Pouzdanim očitavanjem mnogo većeg broja maksimuma bilo bi moguće izračunati položaje atoma unutar molekula istraženih molekularnih kristala.

Prof. dr. Stanku Popović zahvalan sam za provedena mjerenja, upute i savjete.

## 7 Literatura

1. M. Dressel, B. Gorshunov, K. Rajagopal, S. Vongtragool, A.A. Mukhin, Direct Observation of Quantum Tunneling and Relaxation in  $Mn_{12}ac$ , cond-mat/0110340
2. B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, Adison-Wesley, 1978
3. G.J.McCarthy, C.R.Hubbard, C.M.Foris, Use of the X-ray powder diffraction file, PDF Workbook, JCPDS-ICDD
4. T.Lis, Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate, Acta Cryst. B 36 (1980) 2042
5. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA