



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Božena Tokić

MARTENZITNI PRIJELAZI DINAMIČKIH MOLEKULSKIH KRISTALA I NJIHOVA PRIMJENA

S. K. Park, Y. Diao, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 8287–8314.

Kemijski seminar I

Zagreb, 2026. godina

SADRŽAJ

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. TEORIJSKA OSNOVA I TEMELJNI POJMOVI.....	2
2.1. Fazni prijelazi u krutinama (difuzijski i nedifuzijski mehanizmi).....	2
2.2. Karakteristike martenzitnog prijelaza.....	3
§ 3. MARTENZITNI PRIJELAZI U MOLEKULSKIM KRISTALIMA4.....	4
§ 4. PRIMJENE MARTENZITNIH MOLEKULSKIH KRISTALA.....	8
§ 5. AKTUALNI IZAZOVI I PERSPEKTIVE RAZVOJA	9
§ 6. ZAKLJUČAK	10
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	11

§ 1. UVOD

Molekulski kristali tradicionalno se smatraju krutim i lomljivim materijalima čija je sposobnost deformacije pod djelovanjem mehaničke sile vrlo ograničena. Međutim, posljednjih godina pokazano je da određeni molekulski kristali mogu pokazivati izrazito dinamično ponašanje, reagirajući na vanjske podražaje poput temperature, svjetlosti ili mehaničkog naprezanja. Takvi materijali, poznati kao dinamički kristali, mogu prolaziti kroz kooperativne strukturne transformacije koje dovode do makroskopskih promjena oblika kristala, uključujući savijanje, uvijanje ili čak skakanje. Ova otkrića značajno su proširila tradicionalnu percepciju kristala kao neelastičnih materijala te otvorila nove mogućnosti za razvoj funkcionalnih kristalnih sustava s potencijalnom primjenom u aktuatorima, senzorima i pametnim materijalima.¹

Među različitim vrstama strukturnih transformacija u dinamičkim molekulskim kristalima, posebnu pozornost privlače martenzitni fazni prijelazi, koji se odvijaju brzo, kooperativno i bez difuzije molekula. Tijekom takvih transformacija dolazi do skupnog pomaka molekula i reorganizacije kristalne strukture, pri čemu kristal često zadržava uređenje dugog dosega i kristalni integritet. Ovi prijelazi često su praćeni pojavama poput propagacije fazne fronte, nastanka novih kristalnih domena ili naglih promjena oblika kristala. Zbog svoje izrazite kooperativnosti i sposobnosti pretvorbe mikroskopskih strukturnih promjena u makroskopski mehanički odziv, martenzitni prijelazi u molekulskim kristalima danas predstavljaju jedno od ključnih područja istraživanja s ciljem razvoja dinamičkih i funkcionalnih kristalnih materijala.¹

Unatoč značajnom napretku u ovom području, još uvijek nije u potpunosti razjašnjeno koji su univerzalni strukturni čimbenici koji omogućuju martenzitne transformacije u molekulskim kristalima te kako se takvi prijelazi mogu predvidjeti i kontrolirati u svrhu dizajna funkcionalnih materijala. Stoga je razumijevanje mehanizama, strukturnih preduvjeta i eksperimentalnih obilježja martenzitnih prijelaza ključno za daljnji razvoj ovog područja.

U ovom radu prikazan je pregled martenzitnih prijelaza u dinamičkim molekulskim kristalima, s posebnim naglaskom na temeljnu klasifikaciju prijelaza te potencijalne primjene ovih materijala u razvoju funkcionalnih kristalnih sustava.

§ 2. TEORIJSKA OSNOVA I TEMELJNI POJMOVI

Razumijevanje martenzitnih prijelaza u molekulskim kristalima zahtjeva poznavanje osnovnih koncepta faznih transformacija u krutinama. Fazni prijelazi predstavljaju promjene u strukturi i svojstvima materijala koje nastaju kao odgovor na promjene vanjskih uvjeta poput temperature, tlaka ili mehaničkog naprezanja. Ove transformacije mogu rezultirati promjenama kristalne simetrije, rasporeda atoma ili molekula unutar kristalne rešetke te često imaju značajan utjecaj na fizikalna svojstva materijala. U kontekstu kristalnih materijala, fazni prijelazi najčešće se klasificiraju prema mehanizmu kojim se odvijaju, pri čemu se razlikuju difuzijski i nedifuzijski prijelazi.¹

2.1. Fazni prijelazi u krutinama (difuzijski i nedifuzijski mehanizmi)

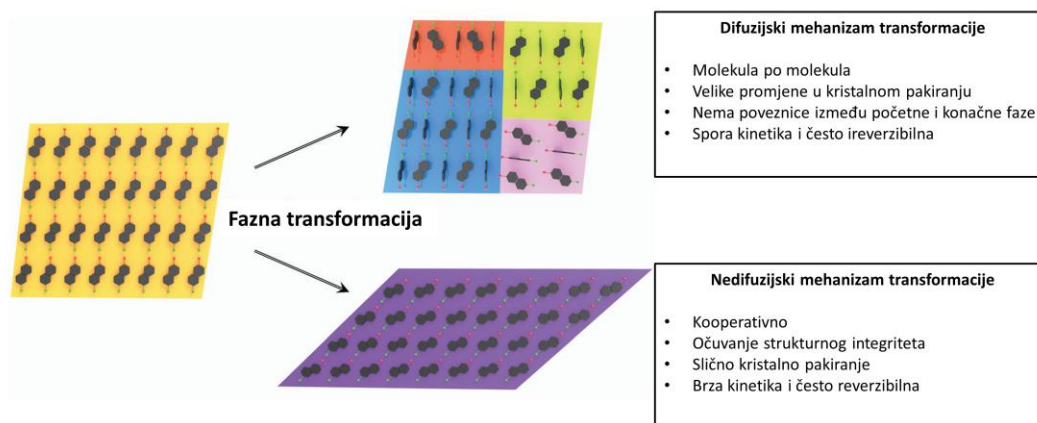
Difuzijski fazni prijelazi uključuju dugodosežno kretanje atoma ili molekula kroz kristalnu rešetku te su stoga relativno spori procesi koji zahtijevaju značajnu reorganizaciju strukture materijala. Tijekom takvih transformacija dolazi do difuzije čestica na veće udaljenosti, što omogućuje formiranje nove stabilne faze s drugačijim rasporedom u kristalnoj rešetci. Difuzijski prijelazi često su povezani s nukleacijom i rastom nove faze te se odvijaju postupno kako se nova faza širi kroz materijal. Primjeri takvih transformacija mogu se pronaći u različitim metalnim i keramičkim sustavima, gdje difuzija atoma omogućuje promjene u kemijskom sastavu ili kristalnoj strukturi.

Suprotno tome, nedifuzijski fazni prijelazi odvijaju se bez dugodosežne difuzije čestica te uključuju kooperativne i gotovo simultane pomake velikog broja atoma ili molekula unutar kristalne rešetke. Ove transformacije karakterizirane su relativno malim pomacima čestica, ali se događaju kolektivno kroz velik dio kristalne strukture. Zbog toga su takvi prijelazi često vrlo brzi i mogu rezultirati naglim promjenama fizikalnih ili mehaničkih svojstava materijala. Nedifuzijske transformacije posebno su važne u sustavima u kojima je potrebno očuvati kristalni integritet tijekom prijelaza između dviju faza, što je relativno čest slučaj kod strukturnih transformacija u molekulskim kristalima.¹

2.2. Karakteristike martenzitnog prijelaza

Martenzitni prijelazi predstavljaju poseban tip nedifuzijskih faznih transformacija koje se odvijaju kooperativnim pomakom atoma ili molekula unutar kristalne rešetke. Tijekom takvog prijelaza dolazi do kolektivne reorganizacije strukture, pri čemu se formira nova faza. Transformacija se najčešće odvija putem posmične deformacije kristalne rešetke te je karakterizirana brzim promjenama na strukturnoj razini. U mnogim slučajevima martenzitni prijelaz započinje nukleacijom nove faze u određenom području kristala, nakon čega se fazna granica propagira kroz kristal stvarajući novu strukturnu domenu.¹

U molekulskim kristalima martenzitni prijelazi često se manifestiraju kao fazna transformacija uslijed koje dolazi do promjene iz jediničnog kristala u drugi jedinični kristal, ali također mogu biti popraćene nastankom domena ili sraslaca, što omogućuje prilagodbu kristalne rešetke nastalim deformacijama. Zbog kooperativne prirode procesa, martenzitni prijelazi često pokazuju karakteristična obilježja poput histereze, nagle promjene oblika kristala i slično. Upravo takva sposobnost pretvorbe mikroskopskih strukturnih promjena u makroskopski mehanički odziv čini martenzitne prijelaze posebno zanimljivima u kontekstu dinamičkih molekulskih kristala i njihovih potencijalnih funkcionalnih primjena.¹



Slika 1. Općenita promjena faznih transformacija prema mehanizmu. Preuzeto i prilagođeno iz S.K.Park et al.,2020.

§ 3. MARTENZITNI PRIJELAZI U MOLEKULSKIM KRISTALIMA

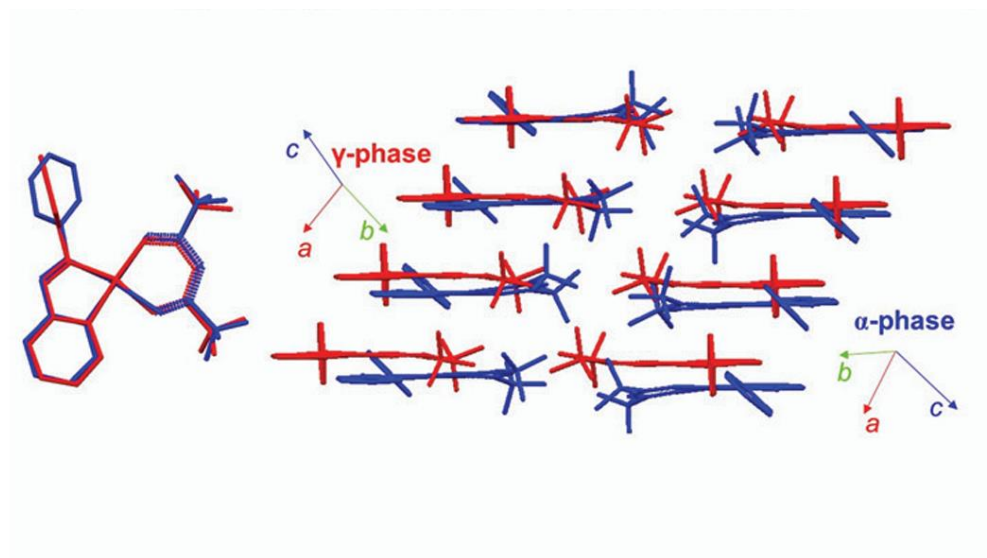
Prema analizi koju su dali Park i Diao 2020. godine, martenzitni prijelazi u molekulskim kristalima mogu se klasificirati prema dominantnom mehanizmu molekulskog pomaka koji pokreće transformaciju. U tom kontekstu razlikuju se prijelazi uzrokovani molekulskim klizanjem, rotacijom molekule te konformacijskim promjenama.¹

Osim klasifikacije prema mikroskopskom mehanizmu transformacije, Park i Diao ističu da se martenzitni prijelazi u molekulskim kristalima mogu promatrati i kroz prizmu njihovih makroskopskih svojstava.¹ U tom kontekstu razlikuju se sustavi koji pokazuju feroelastičnost, pri čemu dolazi do formiranja domena koje se mogu reverzibilno preuređivati pod djelovanjem mehaničkog naprezanja, te sustavi koji pokazuju superelastičnost, gdje se deformacija inducirana naprezanjem u potpunosti reverzibilno uklanja nakon prestanka djelovanja sile. Dodatno, neki martenzitni molekulski kristali pokazuju izražene termoodskočne efekte, pri kojima dolazi do naglih makroskopskih pomaka kristala tijekom fazne transformacije, dok drugi sustavi pokazuju kontinuirane deformacije poput savijanja ili uvijanja. Ova klasifikacija temelji se na povezanosti između strukturne transformacije i makroskopskog odziva materijala.

3.1 Martenzitni prijelazi uzrokovani molekulskim klizanjem

U ovoj skupini transformacija martenzitni prijelaz odvija se putem kolektivnog klizanja slojeva molekula unutar kristalne strukture. Tijekom transformacije dolazi do translacijskog pomaka molekula duž određenih kristalografskih ravnina, što rezultira promjenom kristalnog pakiranja.

Jedan od najpoznatijih primjera ovakvog ponašanja predstavlja kristal heksametilbenzena, kod kojeg martenzitni prijelaz dovodi do promjene parametara jedinične ćelije i značajnih mehaničkih deformacija kristala tijekom transformacije.² Sličan mehanizam opažen je i u kristalima gvanidij nitrata, gdje martenzitni prijelaz uključuje kolektivno klizanje molekularnih slojeva povezanih vodikovim vezama. Tijekom transformacije dolazi do translacijskog pomaka slojeva uz očuvanje njihovog unutarnjeg rasporeda, što rezultira izrazitim makroskopskim deformacijama kristala i velikim mehaničkim odzivom.

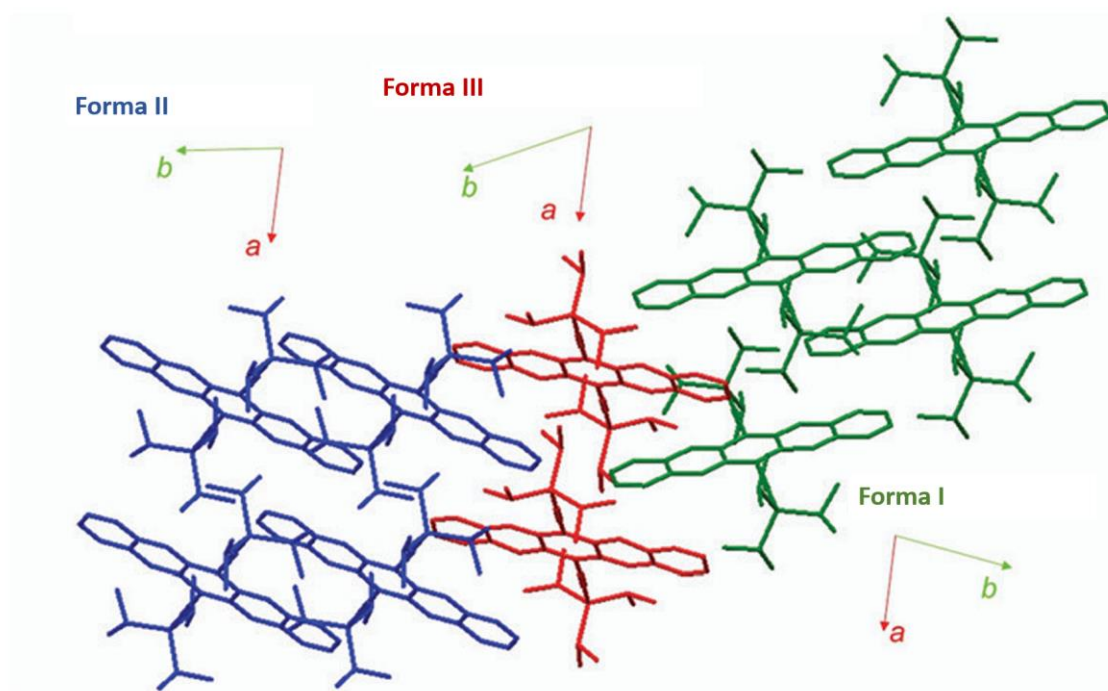


Slika 2. Primjer mehanizma molekulskog klizanja koje uzrokuje martenzini prijelaz.
Preuzeto i prilagođeno iz S.K.Park et al.,2020.

3.2. Martenzitni prijelazi uzrokovani rotacijom molekula

U drugoj skupini martenzitnih transformacija ključnu ulogu ima rotacija molekula ili njihovih fragmenata unutar kristalne strukture. Tijekom transformacije dolazi do promjene orijentacije molekula u kristalnoj rešetci, dok konformacija ostaje uglavnom nepromijenjena.

Primjeri ovakvih transformacija mogu se pronaći u organskim kristalima koji sadrže aromatske sustave, gdje rotacija molekulskih fragmenata dovodi do promjena u π - π interakcijama i posljedično do fazne transformacije.¹ Dodatni primjer predstavljaju kristali pentacenskih derivata, kod kojih rotacija molekula unutar kristalne rešetke dovodi do reorganizacije međumolekulskih interakcija. Ova transformacija može uzrokovati promjene električnih svojstava kristala, uključujući promjene u električnoj vodljivosti.

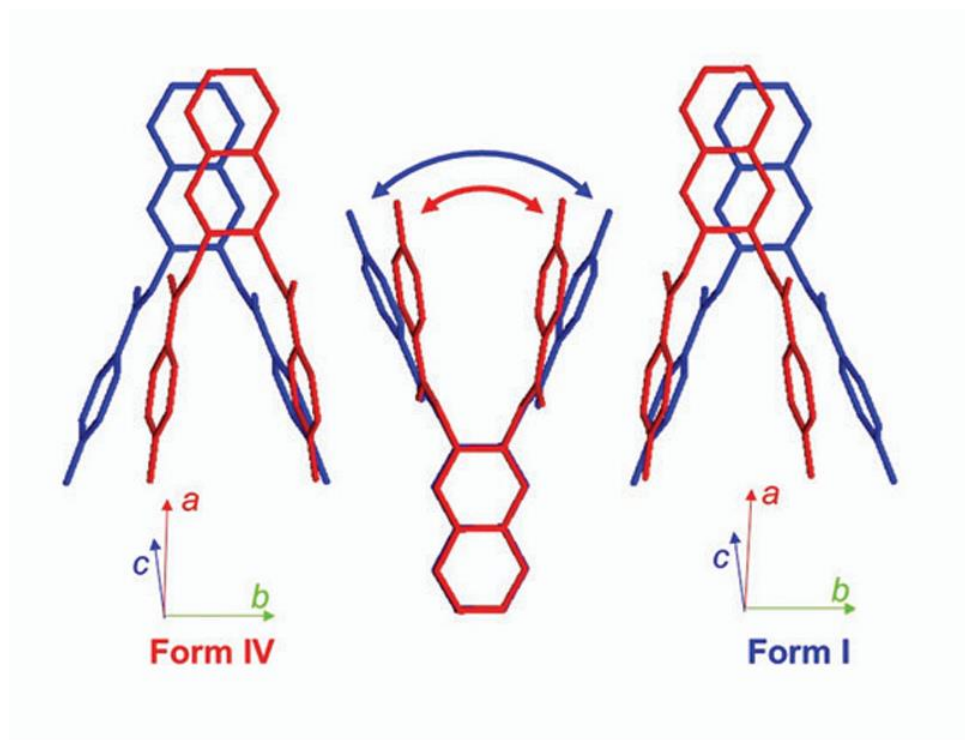


Slika 3. Primjer mehanizma molekulske rotacije koja uzrokuje martenzitni fazni prijelaz. Preuzeto i prilagođeno iz S.K.Park et al.,2020.

3.3 Martenzitni prijelazi uzrokovani konformacijskim promjenama molekula

Treća skupina uključuje transformacije kod kojih martenzitni prijelaz nastaje zbog promjene konformacije molekula unutar kristalne strukture. U takvim sustavima dolazi do promjene geometrije molekule, primjerice rotacije oko jednostrukih veza ili promjene položaja funkcionalnih skupina.

Takve transformacije često se opažaju u kristalima koji sadrže fleksibilne molekule s rotirajućim fragmentima. Promjena konformacije molekule može dovesti do promjene međumolekulskih interakcija i kolektivne reorganizacije kristalne strukture.¹ Primjer takvog ponašanja predstavljaju kristali azobenzenskih derivata, kod kojih promjena konformacije molekule dovodi do reorganizacije kristalne strukture tijekom fazne transformacije. U tim sustavima promjena geometrije molekule uzrokuje kolektivne pomake molekula u kristalnoj rešetci i pokreće martenzitni prijelaz.



Slika 4. Primjer mehanizma konformacijske promjene koja uzrokuje martenzitni prijelaz. Preuzeto i prilagođeno iz S.K.Park et *al.*,2020.

§ 4. PRIMJENE MARTENZITNIH MOLEKULSKIH KRISTALA

Zbog sposobnosti da kooperativne strukturne promjene na molekularnoj razini pretvore u makroskopski mehanički odziv, martenzitni prijelazi u molekulskim kristalima privukli su značajan interes kao osnova za razvoj funkcionalnih materijala. Tijekom takvih transformacija kristali mogu pokazivati nagle promjene oblika, savijanje, uvijanje ili skakanje, što omogućuje njihovu primjenu kao mikroskopskih aktuatora koji pretvaraju toplinsku ili mehaničku energiju u mehanički rad.^{1,2} Primjer takvog ponašanja predstavlja organski kristal heksametilbenzena, kod kojeg martenzitna transformacija dovodi do značajnih mehaničkih deformacija i generiranja sile tijekom faznog prijelaza.² Slični fenomeni opaženi su i u drugim organskim kristalima koji pokazuju termoodskočni efekt, pri kojem kristali tijekom transformacije naglo mijenjaju oblik ili se pomiču uslijed oslobađanja mehaničke energije.³

Osim aktuatora, martenzitni molekularni kristali pokazuju potencijal i u razvoju mehaničkih i termičkih senzora, jer fazna transformacija može uzrokovati nagle promjene optičkih, električnih ili mehaničkih svojstava materijala. U nekim sustavima ovi prijelazi povezani su i s pojavom feroelastičnosti ili feroelektričnosti, što otvara mogućnost razvoja pametnih memorijskih materijala i prekidača.^{1,4} Ipak, njihova šira primjena još je ograničena izazovima poput stabilnosti tijekom ponovljenih ciklusa transformacije i integracije kristala u funkcionalne uređaje.¹

Unatoč značajnom potencijalu ovih materijala, njihova šira primjena još uvijek je ograničena nizom znanstvenih i tehnoloških izazova, te zahtijeva bolje razumijevanje temeljnih mehanizama transformacije i kontrolu njihovih strukturnih čimbenika.

§ 5. AKTUALNI IZAZOVI I PERSPEKTIVE RAZVOJA

Unatoč značajnom napretku u istraživanju martenzitnih prijelaza u molekulskim kristalima, razvoj ovih materijala kao funkcionalnih sustava još uvijek je suočen s nekoliko važnih izazova. Jedan od ključnih problema predstavlja nedostatak pouzdanih kriterija za prediktivni dizajn kristala s martenzitnim transformacijama. Iako su identificirani određeni strukturni čimbenici koji pogoduju takvim prijelazima, poput slabih međumolekulskih interakcija i mogućnosti kooperativnih pomaka molekula, još uvijek nije moguće sa sigurnošću predvidjeti hoće li određeni kristal pokazivati martenzitni karakter fazne transformacije.¹

Dodatni izazovi uključuju kontrolu nukleacije i propagacije fazne fronte kristala, kao i stabilnost kristala tijekom ponovljenih ciklusa faznih transformacija. U mnogim slučajevima ponovljeni prijelazi dovode do akumulacije defekata ili pucanja kristala, što ograničava njihovu dugoročnu primjenu.^{1,2} Također, većina istraživanja provodi se na pojedinačnim kristalima mikrometarskih dimenzija, pa integracija ovih materijala u funkcionalne uređaje predstavlja dodatni izazov.³

Unatoč tim ograničenjima, martenzitni molekularni kristali predstavljaju vrlo perspektivno područje istraživanja. Daljnji napredak u razumijevanju struktura–svojstvo odnosa, kao i razvoj metoda kristalnog inženjerstva i računalnog modeliranja, mogao bi omogućiti racionalni dizajn novih dinamičkih kristalnih materijala s kontroliranim funkcionalnim svojstvima.¹

§ 6. ZAKLJUČAK

Martenzitni prijelazi u molekulskim kristalima predstavljaju primjer kako relativno male promjene u rasporedu molekula mogu dovesti do izraženog makroskopskog odziva kristala. Upravo ta sposobnost pretvorbe strukturnih promjena na molekulskoj razini u mehanički rad čini ove sustave jedinstvenima među kristalnim materijalima. Istraživanja u ovom području pokazala su da je ponašanje takvih kristala snažno određeno suptilnom ravnotežom međumolekulskih interakcija, kristalnog pakiranja i kristalografske kompatibilnosti tijekom fazne transformacije.

Daljnji razvoj ovog područja zahtijevat će integrirani pristup koji povezuje kristalno inženjerstvo, eksperimentalnu karakterizaciju i teorijsko modeliranje kako bi se bolje razumjeli mehanizmi koji upravljaju ovim transformacijama. Takav pristup mogao bi omogućiti racionalni dizajn novih dinamičkih kristala s kontroliranim funkcionalnim svojstvima te proširiti njihovu primjenu u naprednim materijalima.

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. S. K. Park, Y. Diao, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 8287–8314.
2. L. Li, P. Commins, M. B. Al-Handawi, D. P. Karothu, J. M. Halabi, S. Schramm, J. Weston, R. Rezgui, & P. Naumov, *Chem. Sci. J.*, 2019, **10(31)**, 7327-7332.
3. P. Naumov, S. Chizhik, M. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12440–12490.
4. Zhang, N., Sun, W., Zhang, Y. *et al.*, *Nat Commun*, 2023., **14**, 5854.