

Mladen Ajduković

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA
2-BENZIMINOTIAZOLIDINA C₁₀ H₁₂ N₂S

Diplomski rad

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

MLADEN AJDUKOVIC

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA 2-BENZIMINO-
TIAZOLIDINA [$C_{10} H_{12} N_2 S$]

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD
1979.

Zahvaljujem se prof Dr Beli Ribaru na pomoći prilikom izrade ovog rada.

S A D R Ž A J

U V O D	1
TEORIJSKI DEO	2
1.1. LAUEOVI USLOVI DIFRAKCIJE RENDGENSKIH ZRAKA NA KRISTALIMA	2
1.2. ODREDJIVANJE PERIODA ELEMENTARNE ĆELIJE	3
1.3. METOD OSCILUJUĆEG KRISTALA	5
2. IZRAČUNAVANJE BROJA MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI	7
3. MERENJE INTENZITETA REFLEKSA	8
4. KOREKCIJA INTENZITETA, LP- KOREKCIJA	8
5. GEOMETRIJSKI STRUKTURNI FAKTORI	10
6. ODREDJIVANJE POLOŽAJA ATOMA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI	12
7. TEMPERATURNI I R-FAKTOR	16
8. UTACNJAVANJE METODOM NAJMANJIH KVADRATA	19
EKSPEIMENTALNI DEO	22
1. REZULTATI DIFRAKTOMETRIJSKIH MERENJA	22
2. IZRAČUNAVANJE MOLEKULSKE I ATOMSKE STRUKTURE	27
LITERATURA	34

U V O D

U ovom radu smo ispitivali rendgenskom strukturnom analizom monokristal 2-benzimino-tiazolidina ($C_{10} H_{12} N_2 S$). Krajnji cilj ovog rada je određivanje rasporeda molekula u kristalu i raspored atoma u molekulu. Sa podacima koje ćemo dobiti moći ćemo izgraditi statički prostorni model molekula, a zatim i celog kristala.

Difrakcijom rendgenskih zraka na ispitivanom kristalu smo odredili parametre elementarne ćelije, stranice i uglove izmedju njih. Izračunali smo iz poznatih podataka o ovom jedinjenju broj molekula u elementarnoj ćeliji.

Sistemu koji se sastoji iz automatskog difraktometra i računara učitavamo parametre elementarne ćelije, i on će nam dati, sem intenziteta difraktovanih zraka sa odgovarajućih mrežnih ravni, i poboljšane vrednosti parametara ćelije.

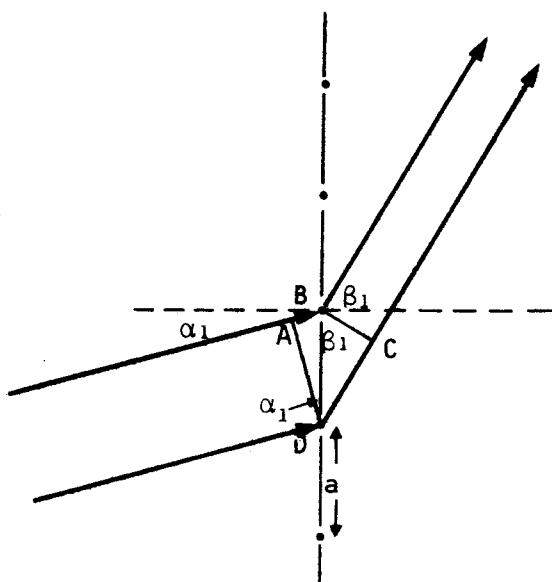
Izmereni integralni intenziteti difraktovanih zraka su najvažniji eksperimentalni podaci. Iz njih, razradjenim matematičkim metodama (Pattersonova i Fourierova sinteza) pomoću elektronskog računara odredujemo relativan položaj atoma.

Raznim načinima utačnjavanja mogu se u današnje vreme odrediti vrlo dobro međusobni položaji atoma (u kristalu). U ovom radu vršili smo samo izotropno utačnjavanje.

TEORIJSKI DEO

1.1. LAUEOVI USLOVI DIFRAKCIJE RENDGENSKIH ZRAKA NA KRISTALU

Uzmimo jednodimenzionu rešetku sa periodom a , (slika 1). Rendgenskim zrakom pogodjen je atom i elektroni se pobuduju. U nekoliko pravaca doći će do pojačavanja. Uzmimo da je jedan od tih pravaca pravac β_1 . Za ovaj pravac, kao i za sve pravce u kojima se vrši pojačanje, razlika puteva je celobrojni umnožak talasne dužine.



Slika 1.

Gde je $\overline{CD} - \overline{AB}$ razlika puteva. Sa slike se vidi da je:

$$\sin\alpha_1 = \frac{\bar{AB}}{a}$$

$$\sin\beta_1 = \frac{\bar{CD}}{a}$$

iz čega sledi

$$\bar{AB} = a \sin\alpha_1 \quad \bar{CD} = a \sin\beta_1.$$

Ako je

$$\bar{CD} - \bar{AB} = h\lambda,$$

na osnovu prethodnih jednačina imamo da je:

$$h\lambda = a(\sin\beta_1 - \sin\alpha_1)$$

Analogno za b i c osu je:

$$k\lambda = b(\sin\beta_2 - \sin\alpha_2)$$

$$l\lambda = c(\sin\beta_3 - \sin\alpha_3).$$

zadnje tri jednačine predstavljaju Laueove uslove difrakcije na monokristalu.

U praksi se vrši snimanje sa trodimenzionalne rešetke. Za dobijanje difrakcije na trodimenzionalnom sistemu atoma neophodno je zadovoljiti uslove pri kojima bi postojao presek sva tri konusa difrakcije po jednoj pravoj. Ovde govorimo o konusima difrakcije, jer je u pitanju difrakcija u prostoru, a ne u ravni.

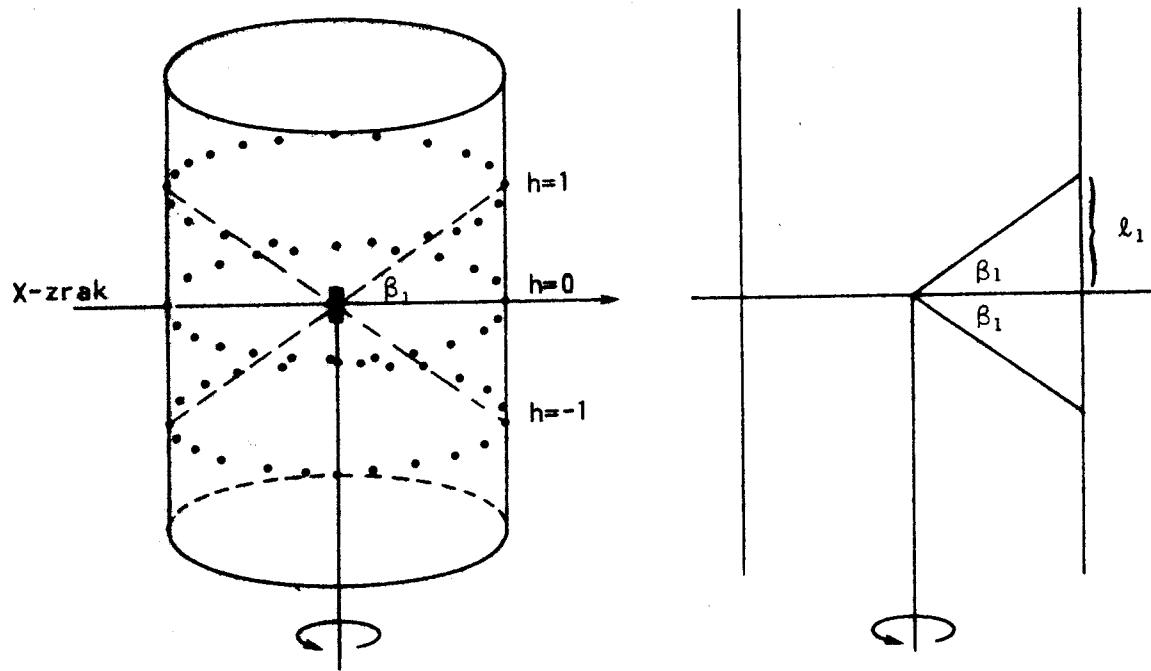
1.2. ODREĐIVANJE PERIODA ELEMENTARNE ĆELIJE

Razmotrimo sada jednu od Laueovih jednačina, recimo prvu, za slučaj kada je $\alpha_1 = 0$

$$h\lambda = a(\sin\beta_1 - \sin\theta)$$

$$a = \frac{h\lambda}{\sin\beta_1}$$

Ovaj slučaj imamo kada je osa obrtanja paralelna a osi, (slika 2.b.). Ugao β_2 je ustvari ugao izmedju zraka koji prave zacrnjenje na nultoj slojnoj liniji i zraka koji prave zacrnjenja na prvoj slojnoj liniji.



Slika 2.

Sa slike 2.b. vidimo da je

$$\operatorname{tg}\beta_1 = \frac{l_1}{R}$$

Radi tačnijeg merenja možemo meriti rastojanja izmedju prve slojne linije ispod i iznad ekvatora. To rastojanje je $2\ell_1$

$$\operatorname{tg} \beta_1 = \frac{2\ell_1}{2R}$$

gde je

$$\beta_1 = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\ell_1}{2R}$$

Iz prvog Laueovog uslova za $\alpha_1 = 0$ smo dobili da je

$$a = \frac{h\lambda}{\sin \beta_1} = \frac{h\lambda}{\sin \left(\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\ell_1}{2R} \right)} .$$

Analogne obrasce imamo za b i c.

$$b = \frac{k\lambda}{\sin \left(\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\ell_2}{2R} \right)} ,$$

$$c = \frac{\ell\lambda}{\sin \left(\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2\ell_3}{2R} \right)} .$$

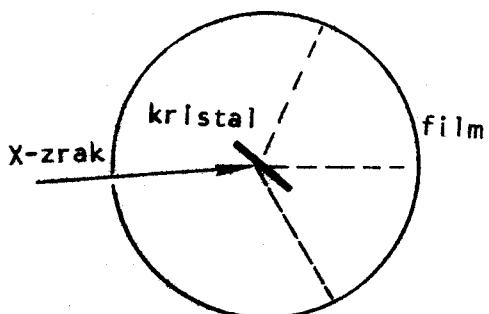
Za vrednosti ℓ uzimaju se one vrednosti koje su izmerene izmedju slojnih linija na filmu koji je snimljen oko odgovarajuće ose. Naime, postoji tri filma i svaki od njih je snimljen oko jedne ose kristala.

1.3. METOD OSCILUJUĆEG KRISTALA

Ovim metodom se ispituju monokristali. Metoda oscilujućeg kristala koristi monohromatsko rentgensko zračenje i

cilindrično savijen film sa odabranim poluprečnikom.

Na slici 3. shematski je prikazan uređaj za proučavanje monokristala.

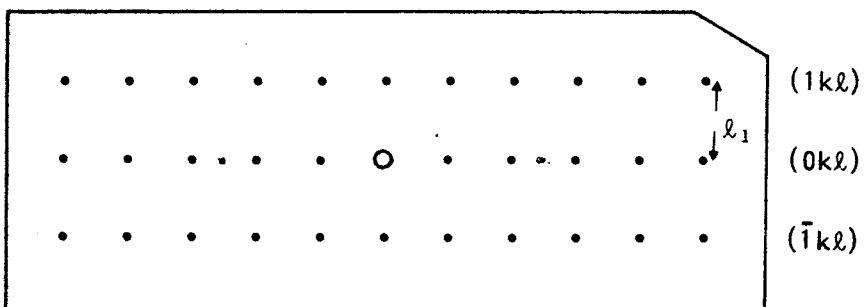


Slika 3.

U centru je kristal, radi jasnoće uzećemo da je monokristal već orijentisan i da je a osa normalna na ravan slike 3. i da je osa oscilovanja monokristala paralelna a-osi.

Posmatrajmo samo one zrake koji su difraktovani u ravni slike. Ti zraci su difraktovani sa mrežnih ravni koje su平行ne a-osi. Za ove ravni je indeks $h = 0$. Ili, drugačije rečeno, mrežne ravni sa kojih se difraktovali zraci u ravni slike su tipa $(0kl)$.

Kada se film ispravi (prilikom snimanja on je savijen), vidimo da zacrnjenja na filmu, koja potiču od opisanih difraktovanih zraka, leže na jednoj pravoj. Do sada smo razmatrali difraktovane zrake za koje je $h = 0$. Sad posmatrajmo difraktovane zrake za koje je $h = 1$. Zacrnjenja koja će izazvati ovi zraci nalaziće se na jednoj pravoj, paralelnoj nultoj slojnoj liniji.



Slika 4.

Izgled jednog takvog filma prikazan je na slici 4. na kojoj su indeksirane ravni sa kojih su se zraci difraktovali.

2. IZRAČUNAVANJE BROJA MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI

Podjimo od poznatih podataka. Jedan gram-molekul ima $N = 6,0226 \cdot 10^{23}$ molekula. Masa jednog gram-molekula je M . Na osnovu ovoga masa jednog molekula je $m = M/N$.

Idealan kristal je sastavljen od identičnih elementarnih čelija koje popunjavaju ceo prostor kristala. Zato možemo uzeti da je gustina kristala količnik mase elementarne čelije i njene zapremine. Znamo da je

$$D = \frac{Z \cdot m}{V}$$

gde je: Z - broj molekula u elementarnoj čeliji
 V - zapremina elementarne čelije.

Ako smenimo m u prethodnoj formuli, dobijamo

$$D = \frac{ZM}{VN} \Rightarrow Z = \frac{DVN}{M}$$

Znajući molekulsku težinu M i mereći gustinu D možemo odrediti broj molekula Z u elementarnoj čeliji.

Broj molekula u elementarnoj čeliji je ceo broj. Zavisno od elemenata simetrije koji su prisutni u datoј prostornoj grupi, imamo za Z sledeća ograničenja

U triklinskom sistemu Z može imati vrednosti 1 ili 2.

U monoklinskom sistemu Z zauzima jednu od vrednosti 1, 2, 4, 8.

U rombičkom sistemu Z zauzima jednu od vrednosti $1, 2, 4, 8, 16, 32$.

Zbog nesavršenosti kristala za Z se stalno dobija neka vrednost manja od celog broja. Uvrštavanjem celog broja Z u jednačinu:

$$D = \frac{ZM}{VN},$$

dobijamo rendgensku gustinu D_x , koja je nešto veća od D .

3. MERENJE INTENZITETA REFLEKSIJA

Sistemu, automatski difraktometar-računar učitavamo parametre elementarne čelije, koje smo izračunali sa oscilatornih snimaka. Računar na osnovu ovoga orijentiše kristal i meri intenzitet pomoću brojača. Ovo je ujedno i najtačnija metoda. Ovaj sistem nam daje precizno izmerene integralne intenzitete sa indeksima i preciznije izračunate parametre čelije, nego što smo ih mi odredili sa oscilatornih snimaka. Ako je monokristal dobar, za parametre hkl dobijaju se celobrojne vrednosti.

Broj refleksa izmeren na ovakovom tipu automatskog difraktometra zavisi od kristalnog sistema i veličine elementarne čelije.

4. KOREKCIJA INTENZITETA (LP KOREKCIJA)

Intenzitet difraktovanih rentgenskih zraka na obrtnom monokristalu korigovan geometrijskim i fizičkim faktorima

daje kvadrat strukturne amplitude $|F_0|^2$.

Fizički faktori koji utiču na intenzitet potiču od apsorpcije, ekstinkcije i termičkog kretanja. U ovom radu korekciju zbog ekstinkcije i apsorpcije nećemo vršiti. Apsorpcija je mala zbog malih dimenzija kristala i njegove providnosti za X-zrake. Korekciju zbog pojave ekstinkcije eksperimentalno je veoma teško odredjivati.

Geometrijski faktori, preko kojih ćemo vršiti korekciju intenziteta, su Lorentzov i polarizacioni faktor.

Lorentzov faktor

Difraktovani zrak, na osnovu Braggovog zakona ima strogo definisan ugao

$$n\lambda = 2d \sin\alpha.$$

Ipak postoji uzan interval ugla α u kojem se dešava difrakcija. Širina tog intervala zavisi od ugla α . Ovu zavisnost reguliše Lorentzov faktor.

Lorentzov faktor L , za nultu slojnu liniju pri konstantnoj brzini obrtanja kristala dat je izrazom

$$L = \frac{1}{\sin 2\alpha}$$

Polarizacioni faktor

Rendgenski zraci koji se reflektuju sa mrežnih ravnih, delimično se polarizuju. Rendgenski zraci koji padaju na kristal su nepolarizovani. U koliko meri će se ovaj snop zraka reflektovati zavisi od elektronske gustine u ravni reflektovanja i od ugla reflektovanja.

Polarizacioni faktor je dat izrazom:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2}$$

Lorentzov i polarizacioni faktor možemo objediniti u Lorentz-polarizacioni faktor

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2 \sin 2\alpha}$$

Na taj način smo dobili faktor za korekciju intenziteta.

5. GEOMETRIJSI STRUKTURNI FAKTORI

Strukturnim faktorom u strukturnoj analizi nazivamo kvadrat strukturne amplitute rasejanog zraka sa kristala (F_{hkl})². Strukturni faktor je proporcionalan intenzitetu rasejanog zraka.

$$J_{hkl} = C |F_{hkl}|^2.$$

Strukturna amplituda je data izrazom

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

gde je:

N - broj atoma u elementarnoj celiji,

(x_j, y_j, z_j) - koordinate j-tog atoma,

f_j - atomski faktor raspršenja j-tog atoma

Izraz

$$\sum_{j=1}^N e^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

nazivamo geometrijska struktura amplituda. Geometrijska se naziva zato što zavisi isključivo od geometrijskog rasporeda atoma u elementarnoj čeliji.

Sad ćemo navesti osobine geometrijske strukturne amplitude, a time i geometrijskog struktornog faktora za dva konkretna slučaja.

**Geometrijski strukturalni faktor
zapreminske centrirane rešetke**

Koordinate ekvivalentnih tačaka za ovaj tip rešetke su $(0,0,0)$ i $(1/2,1/2,1/2)$.

Smenom u formulu za struktudnu amplitudu dobija se

$$F_{hkl} = f(e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + \ell \cdot 0)} + e^{2\pi i(h/2 + k/2 + \ell/2)})$$

odnosno

$$F_{hkl} = f \left(1 + e^{\pi i(h + k + \ell)} \right).$$

Geometrijska struktura amplituda biće jednaka nuli ako njen drugi član ima vrednost -1 . Ovaj uslov će biti ispunjen ako je

$$h + k + \ell = 2n + 1.$$

Geometrijski faktor u ovom slučaju je jednak nuli, a time i intenzitet. Prema tome, u tom slučaju javljaju se samo intenziteti sa kristalografskih ravni čiji je zbir indeksa paran broj, tj.

$$h + k + \ell = 2n.$$

Geometrijski strukturni faktor površinski centrirane rešetke

Koordinate ekvivalentnih atoma su:

$$(0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2).$$

Strukturna amplituda će pod gornjim uslovima biti

$$F_{hkl} = f \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+\ell)} + e^{\pi i(k+\ell)} \right)$$

Kod površinski centrirane rešetke javljaju se samo refleksi sa onih ravni čiji su svi indeksi svi parni ili svi neparni brojevi.

6. ODREDJIVANJE POLOŽAJA ATOMA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI

Za računanje strukturne amplitude F_c potrebno je znati koordinate atoma u elementarnoj ćeliji i atomski faktor raspršenja.

U kristalu atomi se periodično ponavljaju, što znači da se i elektronski oblaci oko jezgara tih atoma periodično

ponavljaaju. Raspored elektrona je periodična funkcija položaja $\rho(x,y,z)$. Ovu periodičnu funkciju možemo da predstavimo trigonometrijskim Fourierovim redom.

Položaji atoma su određeni maksimumima elektronske gustine. Ovde govorimo o elektronima zato jer se na njima vrši raspršenje rendgenskih zraka.

Raspored elektronske gustine u elementarnoj čeliji računamo Fourierovom sintezom prema sledećoj formuli:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

gde je: V - zapremina elementarne čelije,

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\alpha_{hkl}} - \text{koeficijenti Fourierovog reda, tj. opažene strukturne amplitude,}$$

Prema tome je

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \cdot e^{i\alpha_{hkl}}$$

gde su sa α_{hkl} označene faze opažene strukturne amplitude.

Trodimenzionalna Fourierova sinteza se radi elektronskim računarom zbog obimnosti posla.

Zamislimo elementarnu čeliju tako da svaku njenu stranu podelimo na 100 delova. Tada je ukupan broj tačaka u kojim računamo elektronsku gustinu milion. Zbog simetrije prostorne grupe račun se sprovodi za $1/2$ ili $1/4$ elementarne čelije. Izuzetak je jedino prostorna grupa P_1 u kojoj treba izračunati $\rho(x,y,z)$ za celu elementarnu čeliju.

U formuli za izračunavanje elektronske gustine figurešu opažene strukturne amplitude

$$F_{(hkl)} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}.$$

Eksperiment nam daje absolutnu vrednost strukturne amplitude $|F_{hkl}|$, ali o fazi strukturne amplitude nemamo nikakve informacije. Nemogućnost odredjivanja faze strukturne amplitute naziva se fazni problem u struktурnoj analizi.

Uzmimo najprostiji slučaj: u centrosimetričnoj strukturi odredjivanje faze strukturne amplitute svodi se na određivanje predznaka amplitute. Za jedan refleks imamo dve mogućnosti (2^1), za dva refleksa četiri mogućnosti (2^2), za tri refleksa osam mogućnosti (2^3). Za petnaest refleksa bilo bi 2^{15} mogućnosti, od kojih je samo jedna ispravna. Razume se ovo nije pravi put za rešavanje faznog problema u struktурnoj analizi. Postoje različite metode odredjivanja faza, a koju metodu ćemo primeniti zavisi od konkretnog problema. Za strukture koje sadrže teške atome fazu strukturne amplitute odredjujemo indirektno pogodnom Pattersonovom sintezom. Pattersonova sinteza nam omogućava nalaženje položaja teških atoma, a na osnovu njih možemo približno odrediti strukturne amplitute.

Pattersonova sinteza

Patterson je 1935. godine dao funkciju sledećeg oblika

$$P(uvw) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz)\rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

Zamenom vrednosti za elektronske gustine i transformacijom gornje funkcije, dobija se sledeći oblik te funkcije

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

$P(u, v, w)$ može se odrediti iz eksperimentalno dobijenih rezultata, jer je zavisna od kvadrata strukturne amplitude $|F_{hkl}|^2$.

Iz početne jednačine vidimo da u slučaju ako je elektronska gustina jednaka nuli u bilo kojoj od tačaka (x, y, z) i $(x+u, y+v, z+w)$, funkcija $P(u, v, w)$ je jednaka nuli.

Pattersonova sinteza nam ukazuje da postoje dva atoma sa koordinatama (x_1, y_1, z_1) i (x_2, y_2, z_2) , za koje važi:

$$u = x_1 - x_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$w = z_1 - z_2$$

Principijelno rešavanje ovog problema prikazaćemo na jednom primeru. U prostornoj grupi \bar{P}_1 ima samo jedan element simetrije. Pretpostavimo da u elementarnoj ćeliji postoje dva teška atoma, koja su povezana sa centrom simetrije i čije su koordinate date sa (x, y, z) i $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. U pattersonovom prostoru javlja se jedan maksimum u koordinatnom početku, a drugi u tački $u = 2x, v = 2y, w = 2z$.

Broj maksimuma u Pattersonovom prostoru naglo raste sa porastom broja atoma u elementarnoj ćeliji. U praksi maksimume koji definišu vektore izmedju lakih atoma obično ne možemo prepoznati. Obično se mogu prepoznati samo maksimumi koji definišu vektore izmedju teških atoma i samo ponekad maksimumi koji definišu vektore izmedju teških i nekih lakih atoma.

Utvrđeno je da je ova metoda najuspešnija ako je odnos zbiru kvadrata rednih brojeva teških atoma i zbiru kvadrata rednih brojeva lakih atoma približno jednak jedinici.

$$\frac{\sum Z_{\text{teški}}^2}{\sum Z_{\text{laki}}^2} \approx 1$$

No, ova metoda je primenljiva i u slučaju kada je ovaj odnos znatno manji od jedinice.

Metod teškog atoma

Strukturna amplituda za jedinjenje koje sadrži teški atom može se predstaviti na sledeći način

$$F_{hkl} = f_T \cdot e^{2\pi i(hx_T + ky_T + \ell z_T)} + \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)}$$

gde je: f_T - atomski faktor raspršenja teškog atoma čiji je položaj (x_T, y_T, z_T) ,
 f_n - atomski faktor raspršenja lakih atoma.

Ako je $f_T \gg f_n$, tada možemo odrediti približnu strukturnu amplitudu samo na osnovu prvog člana. Ovako odredjenu amplitudu pripisujemo opaženim strukturnim amplitudama i računamo Fourierovu sintezu. Fourierovom sintezom, koja će nam dati raspored elektronske gustine nekih lakih atoma u elementarnoj celiji i novi poboljšan položaj teških atoma. Ovaj proces se ponavlja više puta i naziva se sukcesivna Fourierova sinteza. On se ponavlja dokle god se dobija poboljšanje faktora pouzdanosti R.

7. TEMPERATURNI I R-FAKTOR

Za računanje strukturne amplitude F_c koristi se atomski faktor raspršenja, koji je korigovan na temperaturno kretnje

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

gde je: f_c - atomski faktor raspršenja za atom koji miruje,
 B - temperaturni faktor, koji iznosi

$$B = 8\pi^2 \bar{u}_\perp^2$$

gde je: \bar{u}_\perp^2 - sredni kvadrat pomeranja atoma usled temperaturne oscilacije.

Da bi smo mogli uporediti F_C i F_0 moramo $F_{0\text{rel}}$ množiti nekom konstantom C jer $F_{0\text{rel}}$ zavisi od:

- veličine i vrste kristala,
- intenziteta X-zraka,
- talasne dužine zračenja.

U idealnom slučaju je

$$C|F_{0\text{rel}}| = |F_C| e^{-B\sin^2\theta/\lambda^2}.$$

U realnom slučaju leva strana je samo približno jednak desnoj.

Koliko smo tačno radili govori nam faktor pouzdanosti ili faktor dobrote R. On se definiše kao:

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum |F_0|}$$

gde je

$$F_0 = C \cdot F_{0\text{rel}}.$$

Što je R-faktor manji, račun je tačniji.

F_C je kompleksna vrednost, a njena konjugovano-kompleksna vrednost je F_C^* , gde je

$$|F_C|^2 = F_C F_C^*.$$

Ako je

$$F_C = \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i (hx_n + ky_n + \ell z_n)}$$

tada je

$$F_C^* = \sum_n f_m \cdot e^{-2\pi i (hx_m + ky_m + \ell z_m)}$$

pa je

$$|F_C|^2 = \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot e^{2\pi i [(x_n - x_m)h + (y_n - y_m)k + (z_n - z_m)\ell]}$$

Rastavimo desnu stranu jednačine na dva dela. Prvi će obuhvatiti one sabirke kada je $m = n$, a drugi one kada je $m \neq n$.

Imamo

$$|F_C|^2 = \sum_n f_n^2 + \sum_{n \neq m} f_n f_m \cdot e^{2\pi i [h(x_n - x_m) + k(y_n - y_m) + \ell(z_n - z_m)]}$$

Iz formule se vidi da je prvi deo na desnoj strani uvek pozitivan, dok drugi član na desnoj strani ima približan broj negativnih i pozitivnih članova koji se uzajamno poništavaju, pa imamo

$$|F_C|^2 = \sum_n f_n^2.$$

Ovo nam govori da srednja vrednost kvadrata strukturne amplitude ne zavisi od rasporeda atoma u elementarnoj celiji, nego od toga kakvi se atomi nalaze u njoj.

Izraz

$$C |F_{0\text{rel}}| = |F_C| \cdot e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

kvadriramo

$$C^2 |F_{0\text{rel}}|^2 = \frac{1}{|F_C|^2} e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

i sменимо C^2 изразом

$$C^2 = \frac{1}{k}.$$

Sредњивanjем и логаритмованијем претходне једначина добијамо

$$\ln \frac{|F_0 \text{rel}|^2}{\sum_n f_n^2} = \ln k - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2$$

Шхватимо ли израз

$$\ln \frac{|F_0 \text{rel}|^2}{\sum_n f_n^2}$$

као функцију, а израз

$$\sin^2 \theta / \lambda^2$$

као аргумент, горња једначина је облика

$$y = -2Bx + \ln k.$$

Из нагiba праве одређује се B , а $\ln k$ је једнако одсећку на y оси, који ова права осека.

Овако израчунат температурни фактор B је средњи температурни фактор за све атоме у елементарној ћелији.

8. UTAČNJAVAЊЕ МЕТОДОМ НАЈМАЊИХ КВАДРАТА

Ово је метод за прецизно утачњавање температурног фактора и координата атома.

Utačnjavajući metodom najmanjih kvadrata mi ustvari tražimo minimum funkcije D.

Ona je data izrazom, gde je W statistička težina mere-nja:

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} (|F_0| - |F_C|)^2$$

Ova funkcija ima minimum tamo gde su njeni izvodi po parametrima jednaki nuli

$$\sum_{hkl} W_{hkl} (|F_0| - |F_C(p_1, p_2, \dots, p_n)|) \frac{\partial |F_C(p_1, \dots, p_n)|}{\partial p_j} = 0$$

$$j = 1, \dots, n.$$

Izraz

$$|F_C(p_1, \dots, p_n)|$$

razvićemo u Taylorov red i zanemarićemo više članove

$$|F_C(p_1, \dots, p_n)| = |F_C(a_1, a_2, \dots, a_n)| +$$

$$+ \frac{\partial |F_C|}{\partial p_1} \Delta p_1 + \dots + \frac{\partial |F_C|}{\partial p_n} \Delta p_n$$

gde su a_1, \dots, a_n približne vrednosti od p_1, \dots, p_n .

$$\Delta p_1 = p_1 - a_1, \dots, \Delta p_n = p_n - a_n.$$

Smenimo to u gornju jednačinu i stavimo da je

$$\Delta F = |F_0| - |F_C(a_1, \dots, a_n)|$$

$$\sum_{hkl} W_{hkl} \left[\Delta F - \frac{\partial |F_C|}{\partial p_1} \Delta p_1 - \dots - \frac{\partial |F_C|}{\partial p_n} \Delta p_n \right] \frac{\partial |F_C|}{\partial p_j} = 0$$

Za $j = 1, \dots, n$, dobijamo n linearnih jednačina koje se rešavaju po Δp_j .

Δp_j su korekcije pozicionalnih i temperaturnih parametara.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ovaj deo posla odvijao se u dve etape. U prvoj smo izvršili difrakciona merenja, a u drugoj smo pomoću elektronskog računara i difraktometrijskih podataka rešavali molekulsku i atomsku strukturu 2-benzimino-tiazolidina

1. REZULTATI DIFRAKTOMETRIJSKIH MERENJA

Na raspolaganju smo imali nekoliko kristala 2-benzimino-tiazolidina, koji su bili pogodni za ispitivanje rentgen-skim zracima jer su zadovoljavali uslov da su dovoljno tanki, te im je apsorpcija mala. Ove kristaliće smo lepili na tanke štapiće od stakla i učvršćivali na goniometarsku glavu. Kristali ovog jedinjenja su duguljasti, tako da smo mogli izvršiti približnu orijentaciju pomoću optičkog goniometra. Dalju, potpunu orijentaciju smo vršili snimajući kristal i proučavajući njegove oscilatorne snimke. Sa snimaka koje smo dobili oko sve tri kristalografske ose, odredili smo stranice elementarne čeli-je.

Stranice smo izračunali preko formule

$$d = \frac{n\lambda}{\sin \left[\text{arc} \tg \left(\frac{2\ell}{2R} \right) \right]}$$

$$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$$

$$2R = 57,4 \text{ mm}.$$

Dobijene stranice elementarne čelije su:

$$\begin{aligned} a &= 9,38 \text{ \AA} \\ b &= 12,6 \text{ \AA} \\ c &= 8,22 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Iz Weissenbergovih snimaka koji su snimani za nulte slojne linije ($0kl$), ($h0l$) i ($hk0$) dobili smo sledeće uglove:

$$\begin{aligned}\alpha &= 90^\circ \\ \beta &= 95,7^\circ \\ \gamma &= 90^\circ.\end{aligned}$$

Na osnovu ovih podataka zaključili smo da se radi o monoklinskom sistemu.

Sa Weissenbergovih snimaka smo odredili da je u pitanju zapreminske centrirane čelije. To se jasno vidi i sa rezultata koje nam je dao automatski difraktometar. U tabeli 1. datoj u prilogu, se vidi da su pogašeni svi refleksi, sem onih za koje važi

$$h + k + l = 2n,$$

što nam govori da je u pitanju zapreminske centrirane čelije.

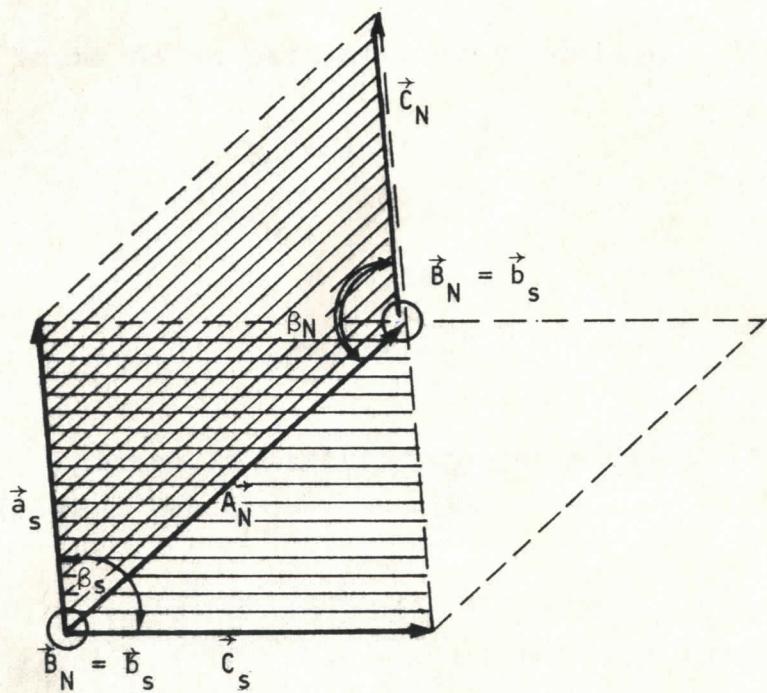
Na osnovu formula datih u teorijskom delu ovog rada izračunali smo da je broj molekula po elementarnoj čeliji jednak $Z = 4$.

Gustina kristala je $D = 1,28 \text{ g/cm}^3$, a rentgenska gustina $D_x = 1,3 \text{ g/cm}^3$.

Računska mašina ima izradjen program za bazno centrirano C čeliju. Zato ćemo preći sa zapreminske centrirane I čelije na čeliju C na sledeći način:

TABELA 1.

H	E	L	CD	CR	SINT/L	INTENSITY	FREQ	SIGF
0	2	-4	2	1	.56648	0.06 ✓	2.51	1.29
0	2	-3	2	1	.55535	4.04	2.02	1.40
0	2	-2	1	1	.54917	12.12 ✓	2.48	.82
0	2	-1	1	1	.54813	120.00	11.29	.81
0	2	0	1	1	.55223	8.06 ✓	2.85	1.18
0	2	1	1	1	.56129	120.00	11.15	.82
0	2	2	2	1	.57534	0.00	0.00	2.60
0	2	3	2	1	.59370	0.02	1.50	2.04
0	2	4	2	1	.61624	0.00	0.00	3.25
0	2	5	2	1	.64236	4.04 ✓	2.25	1.72
0	2	6	2	1	.67109	0.00	0.00	3.28
0	2	-9	2	1	.69002	0.00	0.00	3.54
0	3	-8	2	1	.65976	4.02	2.29	2.02
0	3	-7	1	1	.63255	10.06 ✓	3.51	1.23
0	3	-6	1	1	.60678	41.48	6.93	.97
0	3	-5	2	1	.58888	2.02 ✓	1.49	1.70
0	3	-4	2	1	.57325	16.10	4.13	1.26
0	3	-3	1	1	.56225	10.06 ✓	3.22	.85
0	3	-2	1	1	.55016	61.10	7.88	.89
0	3	-1	2	1	.55512	0.00	0.00	3.01
0	3	0	2	1	.55918	0.00	0.00	3.41
0	3	1	2	1	.56822	4.02 ✓	2.05	1.01
0	3	2	2	1	.58201	0.00	0.00	3.53
0	3	3	2	1	.60028	0.00	0.00	3.23
0	3	4	2	1	.62247	10.02	4.77	1.05
0	3	5	2	1	.64834	0.00	0.00	2.90
0	3	6	2	1	.67741	0.00	0.00	3.40
0	4	-9	2	1	.69761	0.00	0.00	3.33
0	4	-8	1	1	.66700	10.14 ✓	3.67	.74
0	4	-7	1	1	.64103	34.18	6.54	1.02
0	4	-6	2	1	.61759	0.00	0.00	2.13
0	4	-5	2	1	.59798	20.36	6.40	.96
0	4	-4	2	1	.58260	0.00	0.00	3.27
0	4	-3	1	1	.57178	68.18	8.49	.87
0	4	-2	2	1	.56579	4.06 ✓	2.06	1.70
0	4	-1	2	1	.56477	0.00	0.00	2.09
0	4	0	2	1	.56876	4.06	2.06	1.25
0	4	1	2	1	.57765	56.32	7.77	.91
0	4	2	2	1	.59120	0.00	0.00	2.72
0	4	3	1	1	.60916	64.26	8.63	.89
0	4	4	1	1	.63119	10.22 ✓	4.45	.87
0	4	5	1	1	.65662	39.16	7.12	1.01
0	4	6	2	1	.68534	6.08 ✓	2.90	1.07
0	5	-8	2	1	.67822	11.40	3.94	1.32
0	5	-7	1	1	.65177	10.16 ✓	3.61	.95
0	5	-6	1	1	.62874	27.02	5.73	1.00
0	5	-5	1	1	.60949	8.12 ✓	3.07	1.27
0	5	-4	1	1	.59440	11.70	4.20	1.13
0	5	-3	2	1	.58380	0.00	0.00	2.92
0	5	-2	1	1	.57793	25.78	6.20	.94
0	5	-1	2	1	.57693	0.00	0.00	2.84
0	5	0	1	1	.58064	57.50	7.89	.90
0	5	1	2	1	.58959	0.00	0.00	2.89
0	5	2	1	1	.60285	55.94	7.99	.93



Slika 5.

Sa indeksom s su označeni stari parametri za I ćeliju (a_s, b_s, c_s, β_s). Parametri ćelije C_c su (A_N, B_N, C_N, β_N).
Sa slike vidimo da je

$$\vec{A}_N = \vec{a}_s + \vec{c}_s$$

$$\vec{B}_N = \vec{b}_s$$

$$\vec{C}_N = \vec{a}_s.$$

Imamo rezultate za stare koordinate koje smo dobili sa četvorokružnog difraktometra

$$\begin{aligned} a_s &= 8,287(2) \text{ \AA}^0 \\ b_s &= 12,731(3) \text{ \AA}^0 \\ c_s &= 9,463(2) \text{ \AA}^0 \\ \beta_s &= 97,15(2) \text{ \AA}^0 \end{aligned}$$

Preračunavanjem na osnovu dobijenih jednačina sa

slike 5. imamo da su parametri za C_c ćeliju

$$A_N = 11,777 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$B_N = 12,731 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$C_N = 8,287 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\beta_N = 127,14^\circ$$

Program za preindiciranje refleksa iz I u C_c ćeliju
dat je sledećom tablicom:

```

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31
1 0      R E A D ( 4 , 1 ) I H , I K , I L , F , S F
1      F Ø R M A T ( 3 I 4 , 2 F 8 . 0 )
      I F ( I H . L T . 0 ) G Ø /T Ø 2
      I H H = I H + I L
      I L L = - I H
      W R I T E ( 5 , 1 ) I H H , I K , I L L , S , S F
      G Ø T Ø 1 0
2      S T Ø P
      E N D

```

Indeksi za C_c ćeliju su na programu označeni sa
(IHH,IK,ILL), a za I ćeliju sa (IH,IK,IL).

Za C_c prostornu grupu nisu pogašeni refleksi za one
mrežne ravni koje zadovoljavaju sledeće uslove:

$$hkl : h + k = 2n$$

$$h0l : l = 2n, h = 2n$$

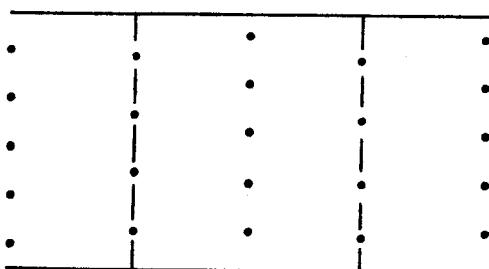
$$0k0 : k = 2n.$$

Na listingu koji smo dobili iz računara, jasno se
uočava data zakonitost.

Prostorna grupa C_c ima sledeće elemente simetrije

- ravan simetrije sa klizanjem, i
- dijagonalnu ravan simetrije sa klizanjem.

Ravni simetrije stoje normalno na osu b.



Slika 6.

Na slici 6. prikazani su elementi simetrije sa C_c prostornu grupu. Za prostornu grupu C_c koordinate ekvivalentnih atoma su

$$x, y, z; \quad x, y, \frac{1}{2} + z; \quad x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, 0; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

Navedene podatke koristi računska mašina. Kada npr. izračunamo položaj recimo jednog atoma sumpora, na osnovu ovih transformacija određuje se položaj ostala tri atoma sumpora u elementarnoj čeliji.

2. IZRAČUNAVANJE MOLEKULSKE I ATOMSKE STRUKTURE

Automatskim difraktometrom izmereno je oko 1500 refleksa. Oko 1200 imalo je intenzitet veći od greške, $I > \sigma(I)$. Intenziteti su korigovani sa Lonentz-polarizacionim faktorom.

Pattersonovom sintezom smo odredili položaj teškog atoma. U ovom jedinjenju to je sumpor. Za njegove koordinate smo dobili sledeće vrednosti

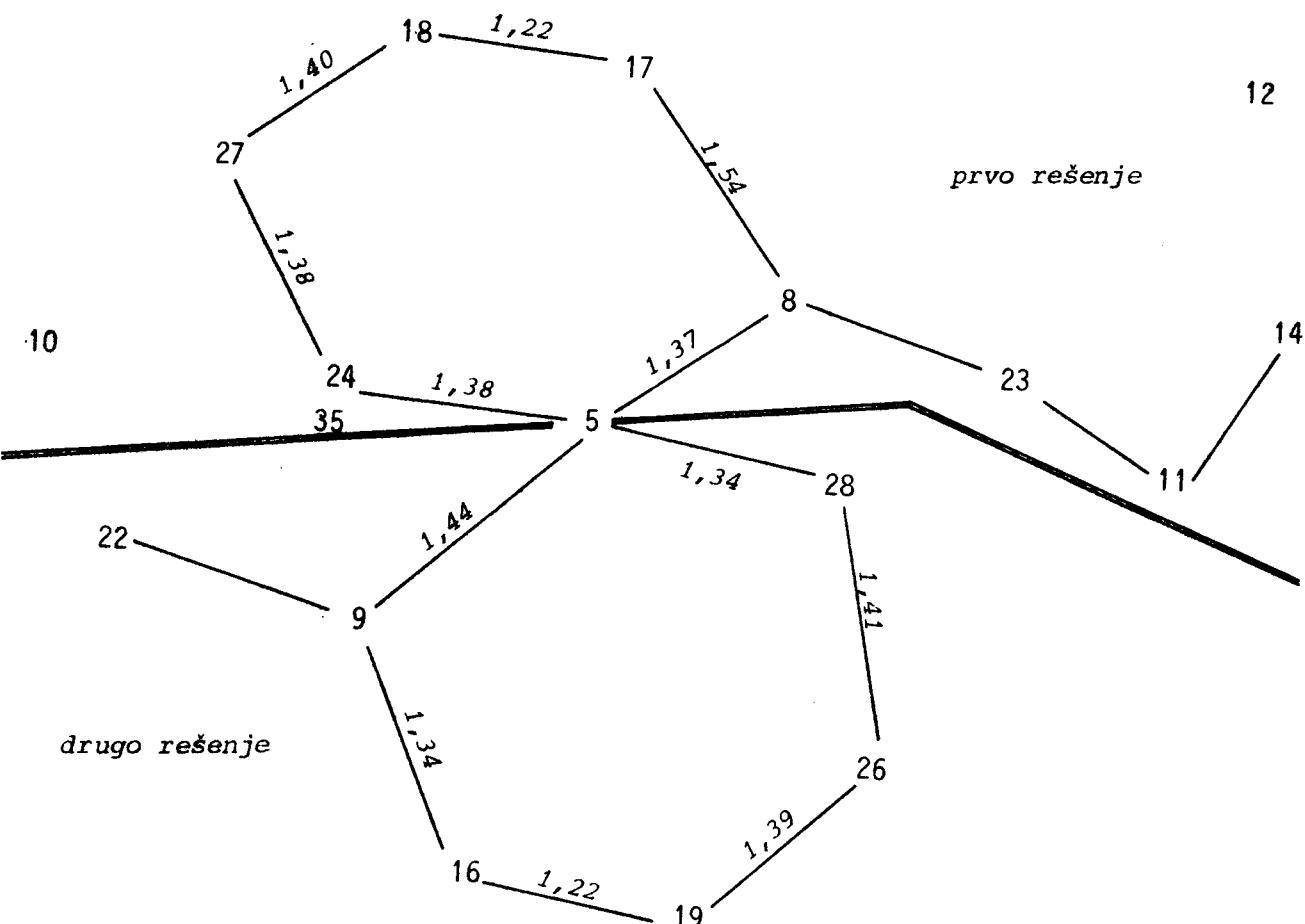
$$S(x = 0, y = \cancel{0,4115}, z = 0)$$

0,0804

Na osnovu položaja atoma sumpora računali smo Fourierovu sintezu. R-faktor je iznosio 0,46.

Dobili smo dva rešenja:

21



Računali smo Fourierovu sintezu za oba rešenja, s tim da smo zadali položaj za još sedam atoma; atome za koje smo naslutili da su iz benzolovog prstena i atom koji se vezuje za sumpor.

Drugo rešenje je dalo bolje rezultate. R-faktor je u ovom slučaju opao na vrednost 0,33. Nakon ove Fourierove sinteze su nam se pojavili svi atomi molekula, osim atoma vodonika. Njihov položaj smo ponovo zadali, izračunali fazu i sa tako poboljšanom fazom ponovo računali Fourierovu sintezu. Faktor dobrote je u ovom slučaju iznosio $R = 0,24$.

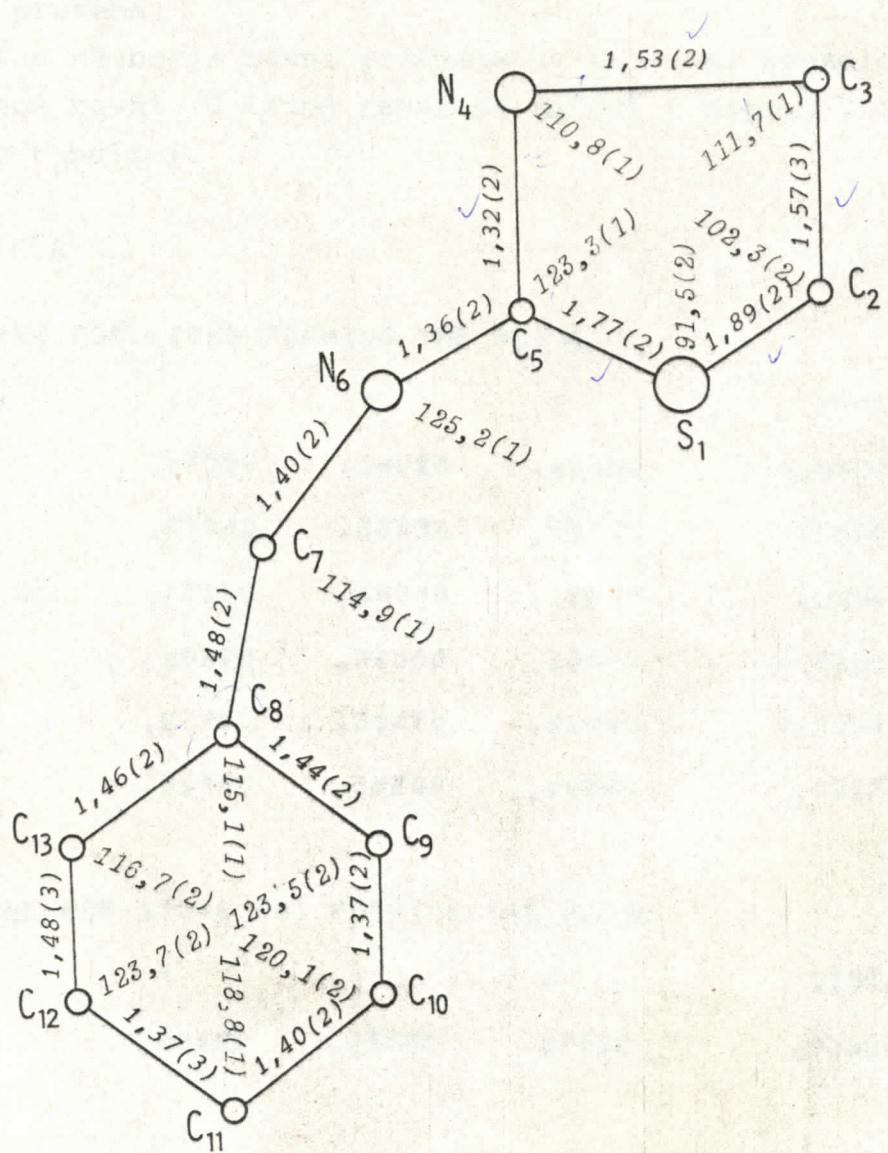
Dalje smo vršili utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata. U ovom slučaju R-faktor je opao na vrednost 0,19, a u drugom na 0,162, a u poslednjem slučaju utačnjavanja na vrednost 0,158. Kod ovog iznosa za R smo prekinuli utačnjavanje.

Na slici 7. predstavljen je molekul 2-benziminotiazolidina sa svim medjuatomskim rastojanjima, osim vodonikovog atoma.

U tabeli 2. date su koordinate atoma koji pripadaju jednom molekulu.

TABELA 2.

NO	ATOM	COORDINATES		
1	S1	.98080	.07980	.97920
2	C2	.83900	-.02240	.81480
3	C3	.70550	.04740	.65870
4	N4	.74920	.15640	.63600
5	C5	.88270	.17740	.79080
6	N6	.94960	.26880	.80870
7	C7	.88490	.35520	.67930
8	C8	.87550	.34920	.49300
9	C9	.75840	.38650	.29780
10	C10	.75190	.38840	.12750
11	C11	.86290	.34500	.13250
12	C12	.97760	.30470	.31040
13	C13	.99480	.30700	.50240



Slika 7.

Izračunavanje najbolje ravni

Računali smo "najbolje" ravni koje prolaze, prva kroz atome benzolovog prstena, i druga, koja prolazi kroz atome petočlanog prstena.

Račun najbolje ravni pokazuje da su atomi benzolovog prstena u jednoj ravni. U istoj ravni se nalazi i atom C₇. To je prikazano u tabeli 3.

TABELA 3.

DISTANCE TO PLANE FOR ATOMS FORMING THE PLANE

NO.	ATOM	X	Y	Z	DISTANCE
1	8 C8	.87550	.34920	.49300	-.00947
2	9 C9	.75840	.38850	.29780	-.00835
3	10 C10	.75190	.38840	.12750	.01393
4	11 C11	.86290	.34500	.13250	-.00057
5	12 C12	.97760	.30470	.31040	-.01725
6	13 C13	.99480	.30700	.50240	.02171

DISTANCE TO PLANE FOR ATOMS NOT FORMING THE PLANE

NO.	ATOM	X	Y	Z	DISTANCE
1	7 C7	.88490	.35520	.67930	.03908

U petočlanom prstenu atomi S₁, C₃, N₄ i C₅ formiraju savršenu ravan, ispod koje se na rastojanju od 0,438 Å nalazi peti atom ovog prstena - C₂. Prema tome, petočlani prsten ima kovertastu konfiguraciju. U ravni koju definišu prethodna četiri atoma nalazi se i atom N₆.

U tabeli 4. dati su položaji atoma i rastojanja od najbolje ravni, koju čine atomi S_1 , C_3 , N_4 i C_5 .

TABELA 4.

PLANE CONSTANTS REFERRED TO CRYSTALLOGRAPHIC AXES

$A = -,79581$ $B = ,40763$ $C = ,90476$ $D = -1,43209$

PLANE CONSTANTS REFERRED TO ORTHOGONAL AXIAL SYSTEM
(FIRST AXIS PARALLEL TO A, SECOND IN A-B PLANE AND
THIRD PERPENDICULAR TO A-B PLANE)

$A = -,79581$ $B = ,40763$ $C = ,44779$ $D = -1,43209$

DISTANCE TO PLANE FOR ATOMS FORMING THE PLANE

NO.	ATOM	X	Y	Z	DISTANCE
1	1 S_1	.98080	.07980	.97920	-,00432
2	3 C_3	.70550	.04740	.65870	-,00470
3	4 N_4	.74920	.15640	.63600	-,00941
4	5 C_5	.88270	.17740	.79080	-,00903

DISTANCE TO PLANE FOR ATOMS NOT FORMING THE PLANE

NO.	ATOM	X	Y	Z	DISTANCE
1	2 C_2	.83900	-,02240	.81480	-,43833
2	6 N_5	.94960	.26880	.80870	-,00944
3	7 C_7	.88490	.35520	.67930	,07512

THE ACUTE ANGLE BETWEEN THE CURRENT PLANE HAVING A SERIAL NUMBER
AND THE FOLLOWING PLANES

Ravan petočlanog prstena stoji približno normalno (76°) u odnosu na ravan benzolovog prstena.

Na osnovu rastojanja $C_5 - N_6$ i $C_5 - N_4$ nije moguće odrediti položaj dvostrukih veza.

Uporedićemo rastojanja u petočlanom prstenu u različitim jedinjenjima

TABELA 5.

$S_1 - C_2$	$S_1 - C_3$	$C_2 - C_3$	$C_3 - N_4$	$N_4 - C_5$	LITERAT.
1,89 (2)	1,77 (2)	1,57 (3)	1,53 (2)	1,32 (2)	2-benz- tiazol.
1,796(7)	1,772(5)	1,531(10)	1,462(8)	1,392(7)	7
1,800(5)	1,770(4)	1,484(7)	1,442(6)	1,358(5)	8
1,791(6)	1,765(4)	1,480(8)	1,400(7)	1,365(6)	8
1,778(5)	1,771(4)	1,470(7)	1,423(6)	1,328(5)	9

LITERATURA

1. Agneš Kapor: *Rešavanje kristalne i molekulske strukture 2(2,6-dimethylphenyl)-imino-3(2-methyl-benzoyl)-thiazolidine, C₁₉H₂₀H₂OS*, Magistarski rad, Beograd, (1975).
2. Kitel Charles: *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Beograd, (1970).
3. Slobodan Carić: *Uvod u fiziku čvrstog stanja II*, Novi Sad (1977).
4. G.B. Bokij, M.A. Poraj-Košić: *Rentgenostrukturmij analiz*, Tom I, Izd. 2-e, Moskva, Universitet, (1964).
5. Antun Bonefačić: *Renntgenografska struktorna analiza nekih živinih (II) sulfata*.
6. Danica Popov: *Kristalna i molekulska struktura mangan nitrata tetrahidrata - Magistarski rad*
7. Gyula Argay, Alajos Kalman, Agneš Nahlovski, Bela Ribár: *Acta Cryst.* (1975), B31, 1956.
8. Gyula Argay, Alajos Kalman, Dušan Lazar, Bela Ribár, Gabor Toth: *Acta Cryst.* (1977), B33, 99-105.
9. Gyula Argay, Alajos Kalman, Werner Nowacki: *Acta Cryst.* (1977), B33, 106 - 108.
10. *** *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I, The Kynoch Press Birmingham, England, (1969).