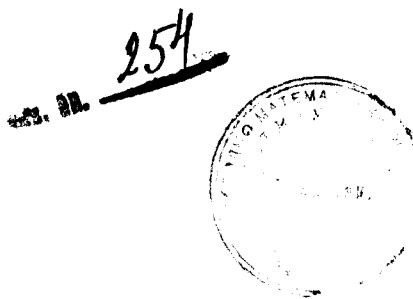


Природно-математички Факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Број	3 - 07- 1987		
Споменик	Споменик	Приједо	Приједо
03	10/19		

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



MESAROŠ ČABA

ИСПИТИВАЊЕ КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$,
ДОБИЈЕНОГ МЕТОДОМ ТЕРМИЧКЕ ДЕКОМОПОЗИЦИЈЕ ИЗ
 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

- ДИПЛОМСКИ РАД -

НОВИ САД
1987

Zahvaljujem se prof. dr Beli Ribaru na
pruženoj temi, na pomoći i strpljenju
kojim me je vodic pri izradi ovog dip-
lomskog rada.

I-TEORIJSKI DEO

I-1. RENDGENSKO-STRUKTURNA ANALIZA KRISTALA

Pošto je rastojanje izmedju čvorova u kristalnoj rešetci reda veličine talasnih dužina X-zraka ($\sim 1\text{ \AA}$), rendgenski zrak "može da vidi" kristalnu strukturu kao optičku rešetku. Po M.v. Laue-u, u kristalnoj rešetci sa elementarnim vektorima translacije \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} i rendgenskim zrakom sa upadnim pravcem ($\cos\alpha_0$, $\cos\beta_0$, $\cos\gamma_0$), snažni difraktovani zrak će se javiti u pravcima ($\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$), za koje su zadovoljene sledeće, tzv. Laue-ove jednačine:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) &= m\lambda \\ b(\cos\beta_0 - \cos\beta) &= n\lambda \\ c(\cos\gamma_0 - \cos\gamma) &= p\lambda \end{aligned} \quad (\text{a})$$

gde su m , n i p -celi brojevi. Kad izvodenja eksperimenta za Laue-ovu difrakciju, koristi se belo zračenje, tj. upadni rendgenski zraci su polihromatični.

Prema tumačenju W.H.Bragg-a i W.L.Bragg-a, difrakciju X-zraka tretiramo kao običnu refleksiju, koja nastaje na mrežnim ravnima sa medjuravanskim rastojanjima "d", ako je zadovoljena sledeća jednačina:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (\text{b})$$

gde je "n" red refleksije od datih ravnih, a Θ je ugao izmedju ravnih i upadnog pravca X-zraka. U rešavanju kristalnih struktura, jednačina (b) se javlja kao jedna od osnovnih. Prema eksperimentalnim tehnikama razlikujemo sledeće načine ispitivanja kristalnih struktura:

(1.) Laue-ov metod'

Monokristal se drži nepokretan u snopu X-zraka kontinualnog spektra. Ovaj metod je pogodan za brzo odredjivanje sime trije kristala i njegove orijentacije. Takodje se koristi za

proučavanje promena u kristalima pri delovanju mehaničkih i toplotnih uticaja.

(2.) Debye-Scherrer-ov metod

U ovom slučaju upadno zračenje je monohromatično i pada na uzorak od finog kristalnog praha ili polikristalični uzorak postavljen u kapilarnu cev. Raspodela kristalita u polikristalu je skoro kontinualna. Posle izvršenog snimanja i obrade filma (nastaju segmenti koncentričnih kružnica kod otvora za kolimitor i antikolimitor), može se izvršiti indiciranje debajograma.

(3.) Metod obrtnog monokristala

U ovom slučaju, monokristal se obrće oko nepomične kristalografske ose u snopu monoenergetskih X-zraka i pri tome razne mrežne ravni dolaze u položaj za refleksiju. Zraci reflektovani od mrežnih ravnih, koje su paralelne sa osom obrtanja, ležaće u jednoj ravni, koja je normalna na osu obrtanja kristala i koja sadrži u sebi i kolimitor. Presek tih zraka sa površinom rendgenskog filma daje tzv. nultu slojnu liniju. (To je prava sastavljena od diskretnih tačaka zacrnjenja na razvijenom i raširenom rendgenskom filmu). Ravnih sa drugaćijim položajima će reflektovati zrake u ostale slojne linije.

(4.) Weissenberg-ov metod

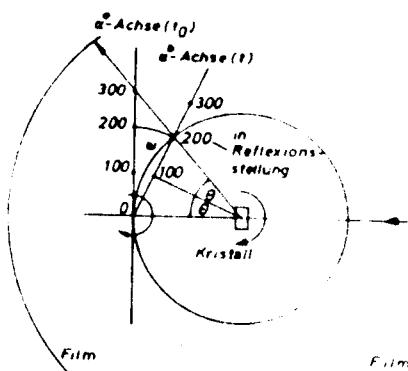
Nezgodna strana malopre opisane oscilatorne metode je u tome, što se refleksi često prekrivaju, i što je indiciranje rendgenograma komplikovano.

Weissenbergov metod otklanja ove nedostatke. Kod njega sa oscilacijom kristala kamera se sinhrono pomera u pravcu ose obrtanja kristala. Kamera se translatorno pomeri za 1 mm, dok se

kristal obrne za 2° . Pored toga, kod Weissenbergovog metoda, metalnim cilindrima izdvajamo željene reflekse.

Mrežne ravni realne kristalne rešetke predstavljaju čvorove u recipročnoj rešetci. Na slici I-1.(a) prikazana je Ewaldova sfera i jedna recipročna osa, koja tokom svoje rotacije oko svog koordinatnog početka prolazi kroz zapreminu sfere i dovodi pojedine svoje tačke (u ovom slučaju tačku 200) na površinu Ewaldove sfere, i tada nastaje refleksija rendgenskog zračenja sa odgovarajuće mrežne ravni realne rešetke.

Sl.I-1.(a)



Zbog priključenog translatornog kretanja kamere, refleksi izdvojene slojne linije se razmeštavaju na čitavom filmu. Tako možemo preslikati recipročne ose na rendgenski film. Preslikavaju se dve recipročne ose, a na površini izmedju njih (to su tzv. girlandi) takođe nastaju zacrnjenja, ali za razliku od slika recipročnih osa (koje su paralelne prave iz diskretnih tačaka) ovi tragovi su razmešteni po krivama. Za indiciranje rendgenograma kod ovog metoda koristi se Weissenbergova mreža. Na toj mreži postoje prave, za indiciranje recipročnih osa i dve familije "izoindeksnih" krivih za indiciranje refleksa na površini girlanda.

I.2. STRUKTURNI FAKTOR

Kod rendgensko-struktturnih istraživanja moramo imati u vidu to, što rasejanje rendgenskog zračenja vrše elektroni iz elektronskog omotača atoma (rasejanje na atomskom jezgru je nemarljivo). Obeležimo smer upadnog X-zraka vektorom \vec{s}_0 , a smer rasejanog X-zraka sa \vec{s} i smatrajmo da su oni jednaki po modulu:

$$|\vec{s}_0| = |\vec{s}| = 1/\lambda \quad (1)$$

U gornjoj jednakosti, λ je talasna dužina korišćenog zračenja. Sa ovim smo implicitno pretpostavili, da je rasejanje X-zraka elastično, tj. da se neće generisati fononi. Razlika navedenih vektora:

$$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad (2)$$

koja ima absolutnu vrednost:

$$S = (2/\lambda) \sin \theta \quad (3)$$

može da se menja i po pravcu, i po modulu. Izvršimo FOURIER-ovu transformaciju elektronske gustine $\rho = \rho(\vec{r})$. Dobijeni Fourier-transform:

$$G(\vec{S}) = \int dV \rho(\vec{r}) e^{i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}} \quad (4)$$

je kompleksna veličina, čiji modul predstavlja amplitudu rasejanog zračenja. Pošto su za nas bitni intenziteti (odnosno odgovarajuća zacrnjenja) na rendgenskom filmu, možemo napisati, da je:

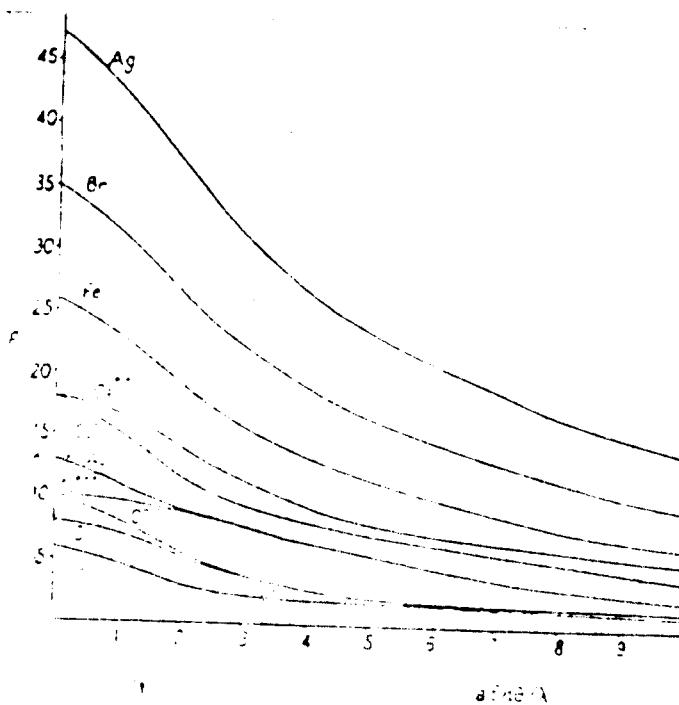
$$I = G(\vec{S}) \cdot G(\vec{S})^* = |G(\vec{S})|^2 \quad (5)$$

Ako sada zamislimo izolovani atom, koji ne trpi perturbativne uticaje drugih atoma (što u kristalima naravno nije slučaj), njegov elektronski omotač će biti takav da je $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$. Ako je ovo istina, tada je i $G(S) = f(S)$ sfernosimetričan, tj. biće funkcija sa argumentom $|S| = S = (2\lambda) \cdot \sin\theta$. Sfernosimetrični Fourier-ov transform se zove ATOMSKI FAKTOR RASEJANJA. Ako je elektronski omotač atoma sfernosimetričan, onda je i centrosimetričan. U tom slučaju je:

$$G(S) \mapsto f(S) = \tilde{f}(S) \quad (6)$$

realna veličina. Vrednosti za atomske faktore se daju grafički u funkciji veličine $\sin\theta/\lambda$.

Sl.I-2.(a) Atomski faktori rasejanja nekih atoma i jona



Uzmemо li u obzir periodičnost funkcije elektronske gustine u prostoru, kao i analogan raspored atoma iste vrste u

strukturnim motivima, tada se za Fourier-ov transform jedne elementarne celije dobija:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (7)$$

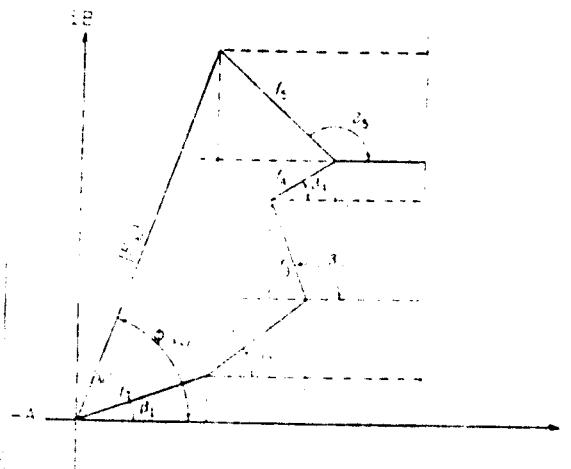
gde su f_j atomski faktori pojedinih atoma u elementarnoj celiji. Veličina $F(hkl)$ je kompleksna, zove se strukturni faktor i ima fundamentalnu ulogu kod rešavanja kristalnih struktura. Može se napisati i u formi:

$$F = A + iB \quad (7')$$

odnosno kao:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\phi) \quad (7'')$$

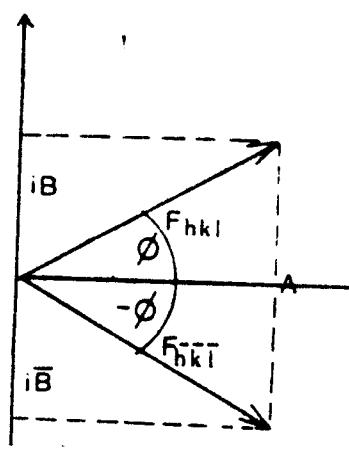
Sl.I-2.(b) Prikazivanje strukturnog faktora pomoću Argand-ovog dijagrama



Za strukturni faktor važi tzv. FRIEDEL-ov zakon:

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|, \text{ ali je } \phi \neq -\phi$$

Sl.I-2.(c) Grafička ilustracija Friedel-ovog zakona:



FAZNI PROBLEM

Za sada ne postoji eksperimentalna tehnika, pomoću koje bismo mogli odrediti faze strukturalnih faktora neposredno iz zacrnjenja na rendgenskom filmu. To je moguće uraditi samo za strukturne amplitude, pošto je $I \sim |F|^2$. Bez strukturalnih faza je međutim nemoguće odrediti položaje pojedinih atoma i rešiti kristalnu strukturu. Ovo je tzv. fazni problem. Njegovom zaobilazeњu prilazimo na razne načine, čiji opis sledi u odeljcima I-4. i I-5.

Uzimajući u obzir eksperimentalne faktore, veza između merenog intenziteta i $F(hkl)$ data je kao:

$$I(hkl) = K \cdot |F(hkl)|^2 \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \quad (8)$$

$I(hkl)$ je intenzitet. $P(\theta)$ je tzv. polarizacioni faktor. Posle rasejanja rendgensko zračenje se polarizuje. Zbog polarizacije, intenzitet rasejanog zračenja se menja i prema Thomsonu, mora se uvesti sledeća korekcija:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

$L(\theta)$ je Lorenz-ov faktor. On ukazuje na neke nepravilnosti, koje u početku nismo uzimali u obzir. Naime, ispitivani monokristali nisu savršeni, već su mozaične prirode, tj. redosled elementarnih celija je pravilan samo unutar manjih jedinica. Zatim, korišćeno zračenje nije strogo konvergentno, te je \vec{s}_0 samo jedna statistička srednja vrednost (po pravcima). Ovo odstupanje od idealnog eksperimenta modelno opisujemo tako, što tačke recipročne rešetke i nadalje smatramo bezdimenzionalnim, dok Ewaldovoj sferi pripisujemo izvesnu slojnu debljinu. Prilikom obrtanja kristala, sa realnom rešetkom sinhrono se obrće i recipročna rešetka. Pojedine tačke recipročna rešetka. Pojedine tačke recipročne rešetke se ne moraju zadržavati sa istim vremenskim trajanjem u toj sfernoj ljusci, te je zbog toga nužna i sledeća

korekcija:

$$L_o(hkl) = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{za zonu nultog reda})$$

Najzad imamo, da je zajednički Lorenz-polarizacioni faktor:

$$L_o P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

Za slojne linije višega reda, Lorenzov faktor je složeniji. Prolaskom kroz kristal, rendgenski zraci su oslabljeni zbog apsorpcije. Zbog toga se javlja veličina A, koja se naziva apsorpcioni faktor. "K" je jedna konstanta, koja povezuje zbirove opserviranih i računatih strukturnih amplituda na sledeći način:

$$\sum |F_c| = K \sum |F_o|$$

I-3. FOURIER-OVA SINTEZA

Ukoliko su atomski položaji unutar elementarne celije poznati, tada se mogu izračunati strukturni faktori F_c . Na osnovu merenih (F_o), i izračunatih (F_c) strukturnih faktora, možemo izračunati i tzv. R-faktor, koji se definiše na sledeći način:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (9)$$

Ukoliko je $R \leq 0.1$, tada smo strukturu rešili sa zadovoljavajućom tačnošću. Postoje i strožiji kriterijumi. Časopis "Acta Crystallographica" prihvata i objavljuje rezultate rešenih struktura, ako je $R < 7\%$. Zbog već pomenuog faznog problema, rešavanju struktura prilazimo na razne načine. Umesto jednačine (7), posmatrajmo $F(hkl)$ na taj način, što prostornu gustinu elektrona tretiramo kao kontinualnu veličinu:

$$F(hkl) = \sqrt{abc} \iiint_{0,0,0}^{\infty, \infty, \infty} \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (10)$$

Pošto je prostorna gustina elektrona neprekidna i periodična funkcija, po teoremama funkcionalne analize može se

razložiti u beskonačni red trigonometrijskih funkcija. Uzveši u obzir ovo, kao i jednačinu (10), elektronska gustina $\rho(x, y, z)$ se može napisati kao:

$$(11) \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(hkl)]$$

gde je $\phi(hkl)$ faza. Sumiranje se vrši za svaku moguću vrednost h, k i l -a. Nulti član sume ($F(000)$) predstavlja ukupan broj elektrona u elementarnoj celiji.

I-4. METODI REŠAVANJA STRUKTURA

I-4.(1.) Metod probe i pogreške ("trial and error")

Ovo je prvi korišćeni metod. Ukoliko je data hemijska struktura, ili postoji samo nekoliko alternativa, onda se na osnovu već poznatih atomskih rastojanja i hemijskih uglova vezivanja uzimaju u obzir najverovatnije raspodele atoma (prihvataju se dakle razni strukturni modeli). Na osnovu prihvaćenog modela odredujemo koordinate svih atoma i zatim izračunavamo $F_c(hkl)$. Od svih modela prihvatamo onaj, za koji će R-faktor da pređe najmanju vrednost.

I-4.(2.) Direktni metodi

U specijalnim povoljnim slučajevima, kada elementarna celija sadrži teški atom (ili nekoliko njih), Pattersonova sinteza daje dobre rezultate za određivanje početne faze. Direktni metod je razradjen za znatno opštiji slučaj, kada se rešava struktura, u čijem sastavu učestvuju atomi sa približno istim rednim brojevima. Sustina metoda je u tome, što statističkim metodima odredujemo početne faze, i to direktno. U ovim izračunavanjima, umesto običnog strukturnog faktora primenjujemo normirani strukturni faktor, koji se definiše na sledeći način:

$$E(hkl) = \left(F_0 / \sqrt{\sum \epsilon f_j^2} \right) \exp \beta (\sin^2 \theta / \lambda^2)$$

gde su: $E(hkl)$ -normirani struktturni faktor, F_0 -mereni struktturni faktor, ϵ - promenljiva koja zavisi od tipa refleksije i kristalne klase. Poznajemo dve osnovne vrste zavisnosti izmedju faza: jednačine statističkog tipa, i nejednakosti, koje su sigurno zadovoljene. Karle i Hauptmann su, koristeći rezultate Sayre-a, prvi dali jednu generalnu vezu izmedju faza. Ako sa \underline{h} obeležimo vektor (h, k, l) -dakle vektor sačinjen od Millerovih indeksa, tada možemo napisati sledeću vezu izmedju struktturnih faza:

$$C_{\underline{h}} = C_{\underline{h}_1} + C_{\underline{h}_2 - \underline{h}}$$

Gornja zavisnost se zove "sigma 2" formula. Svaka zavisnost izmedju bilo koje tri faze ima svoju statističku težinu. Postoje međutim i druge formule, kako za utačnjavanje rezultata iz gornje jednakosti, tako i za neke specifične slučajeve. Pomoću ovih načina dobijamo faze struktturnih faktora sa zadovoljavajućim verovatnoćama.

I-4.(3.) Metod izomorfne zamene

Kaže se da su jedinjenja izomorfna, ako grade tzv. mešane kristale. Uslov izomorfizma je da jedinjenja imaju veoma bliske parametre elementarne celije ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), istu prostornu grupu, slične hemijske formule i slične jonske radijuse na analognim mestima u molekulu. Primeri takvih jedinjenja su sledeći tetrahidrati: $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. U mešanim kristalima ovih jedinjenja, atomi Mg i Zn su statistički rasporedjeni na identičnim položajima. Činjenicu izomorfnosti možemo iskoristiti kod zaobilaženja faznog problema.

Metod se može shvatiti, kao eksperimentalno određivanje faze. Uporedjujemo par (ili seriju) jedinjenja (tj. njihove rendgenske intenzitete), pošto smo prethodno Pattersonovom sintezom odredili položaj teškog atoma. Obeležimo identični deo

izomorfnih molekula sa X. Zbog aditivne osobine strukturnog faktora (tu aditivnost ilustruje Argandov dijagram u odeljku I-2.), strukturni faktor celog jedinjenja možemo razbiti na $X F(hkl)$ i na strukturni faktor teškog atoma. Za naš par izomorfnih jedinjenja to generiše sledeću jednakost:

$$MgX F(hkl) - ZnX F(hkl) = Mg F(hkl) - Zn F(hkl)$$

Na osnovu intenziteta i poznatog položaja oba teška atoma, možemo odrediti fazu strukturnog faktora. Veliku pomoć može da pruži činjenica, da kristal raspolaže sa centrom simetrije. U odsustvu centra simetrije je primena metoda znatno otežana, ali ipak igra važnu ulogu npr. kod belančevina. U njihovom slučaju izomorfna zamena je na različitim mestima.

I-4.(4.) Metod teškog atoma

Kod ovog načina najpre moramo lokalizovati težak atom (ili nekliko njih ako je slučaj takav) pomoću Pattersonove sinteze (čiji opis sledi u sledećem odeljku). Težak atom ima znatno veći redni broj od ostalih prisutnih atoma u elementarnoj ćeliji, i njegov položaj najbitnije utiče na faze većine strukturnih faktora. Pomoću podataka početnih faza, dobijenih na osnovu teškog atoma, izračunavamo elektronsku gustinu, koristeći formulu (11). Najviši maksimumi funkcije elektronske gustine biće odraz raniјe zadatih položaja tešk(-og)ih atoma. Ostali maksimumi će ukazati na tražene atome. (U drugom koraku je obično reč o lakšim atomima: C, N, O itd.). Sada ponovo koristimo cve približne položaje za izračunavanje $\rho(x,y,z)$ i na taj način se sve više približavamo realnoj strukturi. Ova sukcesivna izračunavanja preko Fourier-ovih redova predstavljaju dakle jedan iterativni postupak. Utvrđeno je, da je metod teškog atoma najuspečniji ako je zbir kvadrata rednih brojeva teških atoma približno jednak zbiru kvadrata rednih brojeva lakih atoma.

I-5. PATTERSONOV METOD

Kao što je rečeno u odeljku I-3., prostorna gustina elektrona se može napisati pomoću reda (11). Da bi zaobišao fazni problem, PATTERSON je 1935. g. uveo jedan modificirani Fourier-ov red (sa merljivim $|F(hkl)|^2$ - vrednostima kao koeficijentima), koji se po njemu zove i Patterson-ov red. Da bi se taj red uveo, posmatrajmo najpre jednodimenzionalnu elektronsku gustinu i uvedimo veličinu "u" kao rastojanje izmedju 2 atoma. Posmatrajmo zatim sledeći integral kvadrata elektronske gustine:

$$f(u) = a \int_0^1 \rho(x) \rho(x+u) dx \quad (12)$$

Varijabla "u" uzima vrednosti izmedju 0 i 1, i jednostavna posledica gornjeg integrala je i:

$$f(u=0) = a \int_0^1 \rho^2(x) dx \quad (12')$$

Analogno trodimenzionalnom slučaju (11), $\rho(x)$ ćemo i ovde u Fourier-ov red:

$$\rho(x) = \sum_h C(h) \exp(-2\pi i h x) = \frac{1}{a} \sum_h F(h) \exp(2\pi i h x) \quad (13)$$

Uvrštavanjem razvijenih gustina $\rho(x)$ i $\rho(x+u)$ u (12), dobićemo da je:

$$f(u) = \frac{1}{a} \sum_{h,h'} F(h) F(h') \exp(-2\pi i h u) \int_0^1 \exp(-2\pi i (h+h')x) dx \quad (14)$$

Integral u (14) je nula u svim slučajevima osim za $h=h'$, tj. ponaša se kao Kronecker-ov delta-simbol $\delta_{h,-h'}$, i zato dobijamo da je:

$$f(u) = \frac{1}{a} \sum_h F(h) F(-h) \exp(-2\pi i h u) = P(u) \quad (15)$$

Uzimajući u obzir Friedel-ov zakon (prema kojem je $|F(h)| = |F(-h)|$), imamo:

$$f(u) = \frac{1}{a} \sum_h |F(h)|^2 \exp(-2\pi i h u) = P(u) \quad (15)$$

i ovo je već red, koji sadrži merljive veličine $|F(h)|^2$ kao koeficijente. Izloženi postupak se može neposredno generalisati, tako da za trodimenzionalan slučaj (koji je i interesantan za nas u praksi), dobijamo:

$$P(u, v, w) = V \iiint_{\text{celija}} f(x, y, z) f(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (16)$$

Ova formula se dobija iz odgovarajuće formule sa gustinama:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h k l} |F(h k l)|^2 \cos 2\pi (h u + k v + l w) \quad (16)$$

U gornjoj sumi smo sa eksponencijalnog prešli na kosinusni oblik uzimajući u obzir centrosimetričnost Pattersonovog prostora. Za slučaj N atoma u elementarnoj celiji imaćemo $N(N-1)$ maksimuma Pattersonove funkcije (ovo sledi iz kombinacionih razmatranja). Najviši maksimumi funkcije $P(u, v, w)$ ukazuju na teške atome, i zbog toga njih (tj. teške atome) nije teško lokalizovati. Kao otežavajuća okolnost, može se javiti i prekrivanje pojedinih maksimuma. To se u raspodeli elektronske gustine naravno ne dogodja, jer bi takvo preklapanje odgovaralo prekrivanju atoma. Zato nam mnogo pomaže prisustvo malog broja teških atoma u elementarnoj celiji.

I-6. UTAČNJAVAЊE STRUKTURE

Posle određivanja položaja svih atoma u elementarnoj celiji, neophodno je izvršiti utačnjavanje dobijenih koordinata.

Naš cilj je da R-faktor (definisan jednačinom (9)), bude što manji. Pošto pri merenjima uvek nastaju neke greške, i opservirane strukturne amplitute dobijamo sa neminovnim greškama, a pored toga, zbog nedovoljno tačnog poznavanja atomskih faktora raspršenja, nismo u mogućnosti ni da dobijemo i tačne računate strukturne faktore. Iz ovih navedenih razloga (a prema jednačini (9)), ni R-faktor ne može da dostigne optimalnu vrednost nula. Matematičkim postupcima težimo ka što boljem utačnjavanju struktura. Pri tome koristimo metod najmanjih kvadrata. Njegova prima na u našem slučaju izgleda ovako:

Pri utačnjavanju uzimamo u obzir i termalne oscilacije atoma kristalne rešetke oko svojih ravnotežnih položaja. U najjednostavnijem slučaju (izotropne oscilacije), termički uticaj na rendgensku difrakciju ulazi u matematički formalizam putem skalarne veličine "B". Polazimo od definicionog izraza za strukturni faktor:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(B_j (\sin\theta/\lambda)) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (17)$$

Pretpostavimo sada, da imamo "N" izmerenih refleksa. Za svaki refleks, okarakterisan sa indeksima (hkl), uvodimo sledeću razliku:

$$\Delta F = |F(hkl)_{\text{exp}}| - |F(hkl)_{\text{teor}}| \quad (18)$$

Zatim moramo minimizirati sledeću sumu:

$$S = \sum_n w_n (\Delta F_n)^2 \longrightarrow \text{Min.} \quad (19)$$

Veličine w_n , koje se javljaju u gornjoj sumi, zovu se težinski faktori. Njihova uloga je sledeća: zbog ekstinkcije, jaki refleksi su opterećeni sa velikim greškama merenja, a vrednosti intenziteta slabih refleksa su često sumnjive zbog nepouzdane statistike intenziteta. Iz ovih razloga, slabi i jaki

refleksi ulaze u sumu (19) sa manjim težinama, nego refleksi srednjih intenziteta. Težinski faktori se definišu na sledeći način:

$$W_n \equiv W_{hk\lambda} = 1/\sigma_{hk\lambda}^2 \quad (20)$$

gde je σ standardna devijacija. Kao što se može videti iz formule (17), veza izmedju veličine "S", i atomskih koordinata, koje se moraju utaćniti, nije linearна. Pretpostavimo sada, da u asimetričnoj jedinici elementarne čelije imamo "i" atoma. To znači, da postoji $3i$ prostornih koordinata, i "i" vrednosti temperaturskog faktora (još uvek koristimo model izotropnih oscilacija), koje se moraju utaćniti, dakle sveukupno $4i$ parametara. Zato, izjednačujemo sa nulom parcijalne izvode funkcije S po njima:

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0, \frac{\partial S}{\partial y_j} = 0, \frac{\partial S}{\partial z_j} = 0; \frac{\partial S}{\partial B_j} = 0, 1 \leq j \leq i \quad (21); (21')$$

Skup jednačina (21)^(21') predstavlja jedan linearan sistem nehomogenih jednačina, iz kojeg se mogu dobiti "tačnije" atomske koordinate i temperaturski faktori. Sa obzirom na glomaznost računa pri rešavanju ovog sistema jednačina, kompjuterska pomoć je neophodna.

GENERALIZACIJA ZA SLUČAJ ANIZOTROPNIH TERMALNIH VIBRACIJA

Dosad smo razmatrali samo slučaj izotropnih oscilacija. One prouzrokuju difuziju rasejanog zračenja u odnosu na difraktovano zračenje sa jedino teorijski moguće "smrznute" rešetke. Prvi eksponentijalni činioc u (17), koji ukazuje na izotropne termalne vibracije, zove se Debye-Waller-ov faktor. Pomču metoda statističke mehanike se može dobiti, da je:

$$B = 8\pi^2 \bar{\mu}_s^2 \quad (22)$$

U opštijem slučaju anizotropnih oscilacija, izraz u eksponentu navedenog faktora za termičku korekciju nije tako jednostavan. U izrazu (22) u_s je odstupanje od ravnotežnog položaja (dakle elongacija) kvadrirana i usrednjena. Kod anizotropnih oscilacija vrhovi vektora elongacija neće opisivati sferu (kao u izotropnom slučaju), već će dati jedan elipsoid. On je okarakterisan jednim tensorom drugog reda, koji će da bude jedan od faktora u eksponentu termičkog korekcionog faktora za opšti slučaj anizotropnih vibracija. Tako dobijamo najčešće eksplorativan matematički formalizam anizotropnih oscilacija u vidu CRUICKSHANK-ove funkcije:

$$T_k = \exp[-(h b_{11} + k b_{22} + l b_{33} + 2 b_{12} h k + 2 b_{13} h l + 2 b_{23} k l)] \quad (23)$$

gde su b_{ij} tenzorski elementi.

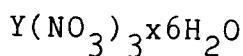
Ako hoćemo da izvršimo "anizotropno utačnjavanje", tada jednačinama (21) pridružuju se još i jednačine u kojima izjednačujemo sa nulom parcijalne izvode funkcije S po elementima tensora anizotropnog temperaturskog koeficijenta.

II - EKSPERIMENTALNI DEO

II-1. OSOBINE $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

U ovom deljiku su opisane osobine polazne supstance u eksperimentu. Hidrati nitrata retkih zemalja, stvaraju se kristalizacijom iz rastvora azotne kiseline (rastvaraju se itrijumovi oksidi), i u zavisnosti od uslova kristalizacije, sadrže različite količine kristalne vode. Za dobijanje hidrata sa manjim brojem molekula kristalne vode (npr. 2 ili 3), koristimo rastvore sa relativno visokim sadržajem HNO_3 . Za hidrate nitrata (pa prema tome i za itrijumove), karakteristično je postojanje metastabilne ravnoteže izmedju raznih hidratnih formi (tri-, tetra-, pentahidrati itd.), pa su zbog toga podaci o njima često

nepotpuni i protivrečni. Po većini istraživača, ovakvi heksahidrati kristališu u trikliničnom sistemu, i u prostornoj grupi $\overline{P\bar{l}}$.



U ovom jedinjenju koordinacioni broj teškog atoma (odnosno jerna Y^{3+}) je 10. Atom itrijuma je okružen atomima kiseonika, tj. nalazi se u "kiseoničkom poliedru". Atom itrijuma je vezan sa šest atoma kiseonika iz NO_3 -grupa (bidentatnim vezama), i sa četiri atoma kiseonika iz molekula vode. Poliedar oko itrijuma predstavlja telo sa 16 pljosni. Reč je dakle kvadratičnj antiprizmi sa dvema centriranim stranama. Prema tome, struktura (sad se misli na kristal kao celinu) je sastavljena iz diskretnih grupa $Y(NO_3)_3 \underline{\underline{x}} 4H_2O$, koje su sjedinjene sa po dva molekula vode vodoničnim vezama. U radu br. (3.) je opisano ispitivanje i rešenje ove kristalne strukture. Prema tamo objavljenim rezultatima je:

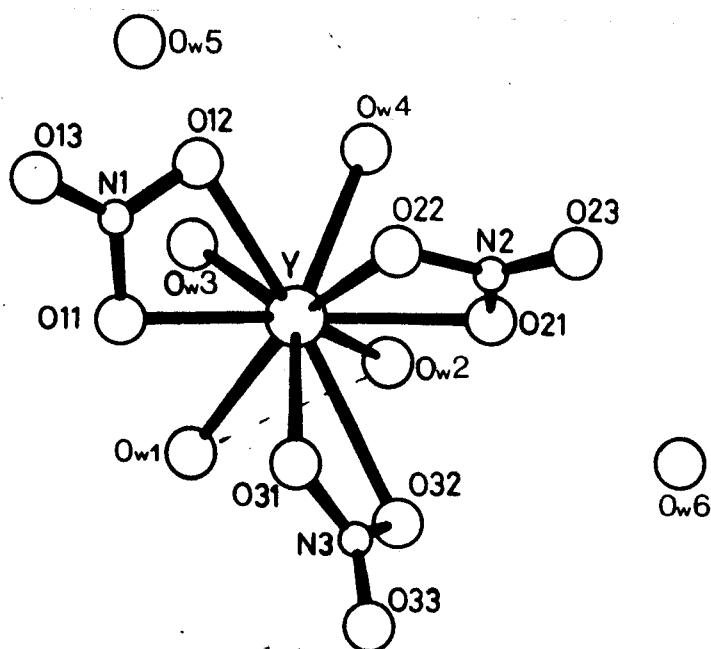
$$\begin{aligned} a &= 9,151 \text{ \AA} \\ b &= 12,097 \text{ \AA} \\ c &= 6,723 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 104,52^\circ \\ \beta &= 112,39^\circ \\ \gamma &= 104,05^\circ \\ Z &= 2 \end{aligned}$$

Reč je dakle o trikliničnom kristalnom sistemu, a prostorna grupa strukture je $\overline{P\bar{l}}$. U citiranom radu se nalaze i podaci, na osnovu kojih se može izračunati, da je prosečna dužina N-O veza jednaka $1,246 \text{ \AA}$, a prosečna dužina Y-O veza je $2,47 \text{ \AA}$. Takodje su dati i hemijski uglovi vezivanja, npr. dva bliža

atoma (prema teškom atomu) kiseonika iz liganda čine zajedno sa teškim atomom itrijuma temena jednog trougla, čiji je ugao kod teškog atoma u proseku $49,56^\circ$. O-N-O uglovi u nitratnim grupama imaju prosečnu vrednost od 116° , ako gledaju prema itriju, a prosečnu vrednost od $121,96^\circ$ u ostalim slučajevima. Na slici (a) je prikazana rešena struktura našeg polaznog jedinjenja.

Sl. II-1.(a) STRUKTURA $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Dalji podaci, koji se odnose na izučavanja IR-spektara hidrata nitrata, pokazuju, da nitratne grupe u gore pomenutim

jedinjenjima poseduju simetriju C_{2v} . Ove su bile osnovne karakteristike polaznih jedinjenja.

Već pomenući česti protivrečni podaci o produktima termalne dekompozicije se objašnjavaju nastajanjem raznih hidrata pri različitim brzinama zagrevanja, a takođe i sa postojanjem metastabilnih ravnoteža. Pri sprom zagrejavanju moguće je udaljivati kristalnu vodu iz hidrata postepeno, molekul za molekulom. Postepenim udaljavanjem vode, nitratne grupe ipak zadržavaju bidentatnu vezu sa centralnim atomom. Raspadanje nitratnih grupa počinje na višim temperaturama (tek pri $(275-340)^\circ\text{C}$).

II-2. DOBIJANJE NOVOG KRISTALA

Prvi deo eksperimentalnog rada predstavlja je termička dekompozicija kristala početne supstance $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ona je izvršena na osnovu rezultata snimaka termičkih karakteristika iste supstance na derivatografu (Sl.II-2(a)). Na slici II-2.(b) se vide DTA-, T-, i TGA-krive.

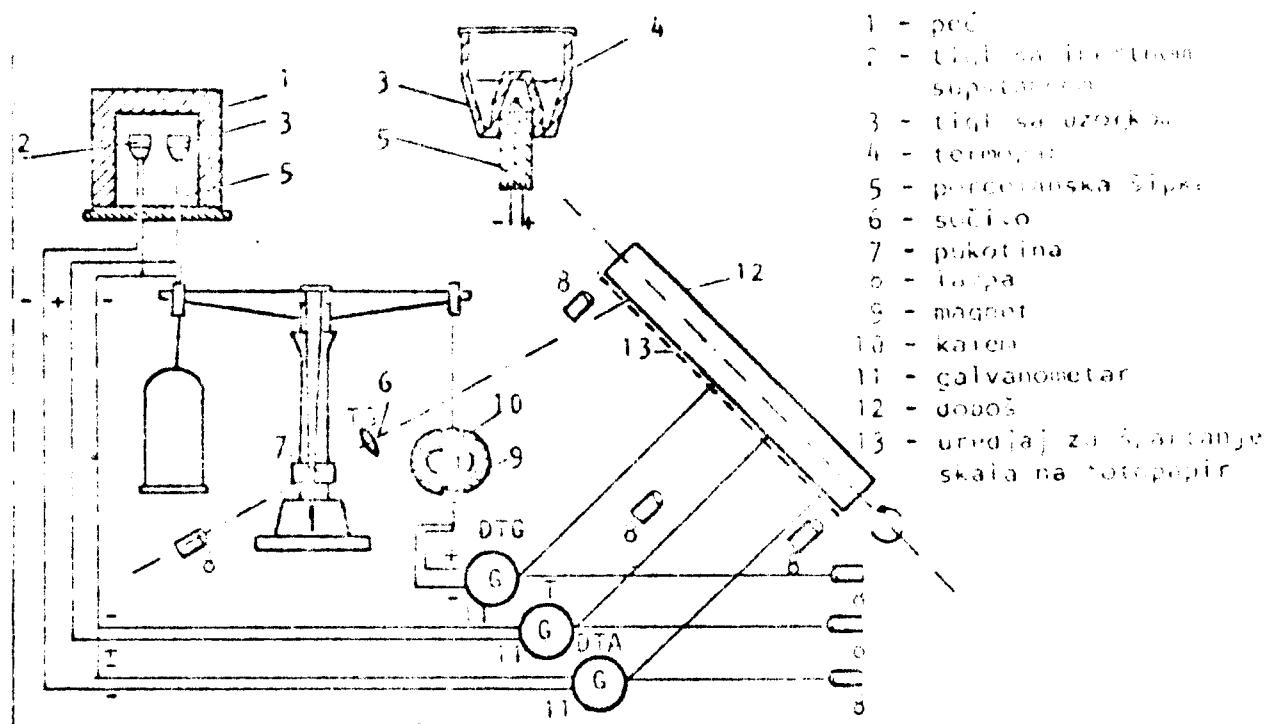
Može se uočiti relativno dobra linearnost (sa pozitivnim koeficijentom pravca) temperature sa vremenom (T-kriva), dok su infleksije na TGA-krivoj (koja ilustruje gubitak mase u zavisnosti od temperature) veoma slabo izražene. DTA-kriva, koja daje uvid u energetske bilanse pojedinih reakcija, koje mogu nastati tokom zagrevanja, pokazuje dva izražena endotermna pika na 88°C , i na 105°C . Supstanca, koja nastaje kod zagrevanja na 88°C , je kristalna. Njena struktura je rešena, i rezultati publikovani u radu br. (2). Prema (2), struktura je ortorombična i baznocentrirana, sa sledećim parametrima:

$$\begin{aligned}a &= 9,274 \text{ \AA} \\b &= 11,001 \text{ \AA} \\c &= 20,055 \text{ \AA}\end{aligned}$$

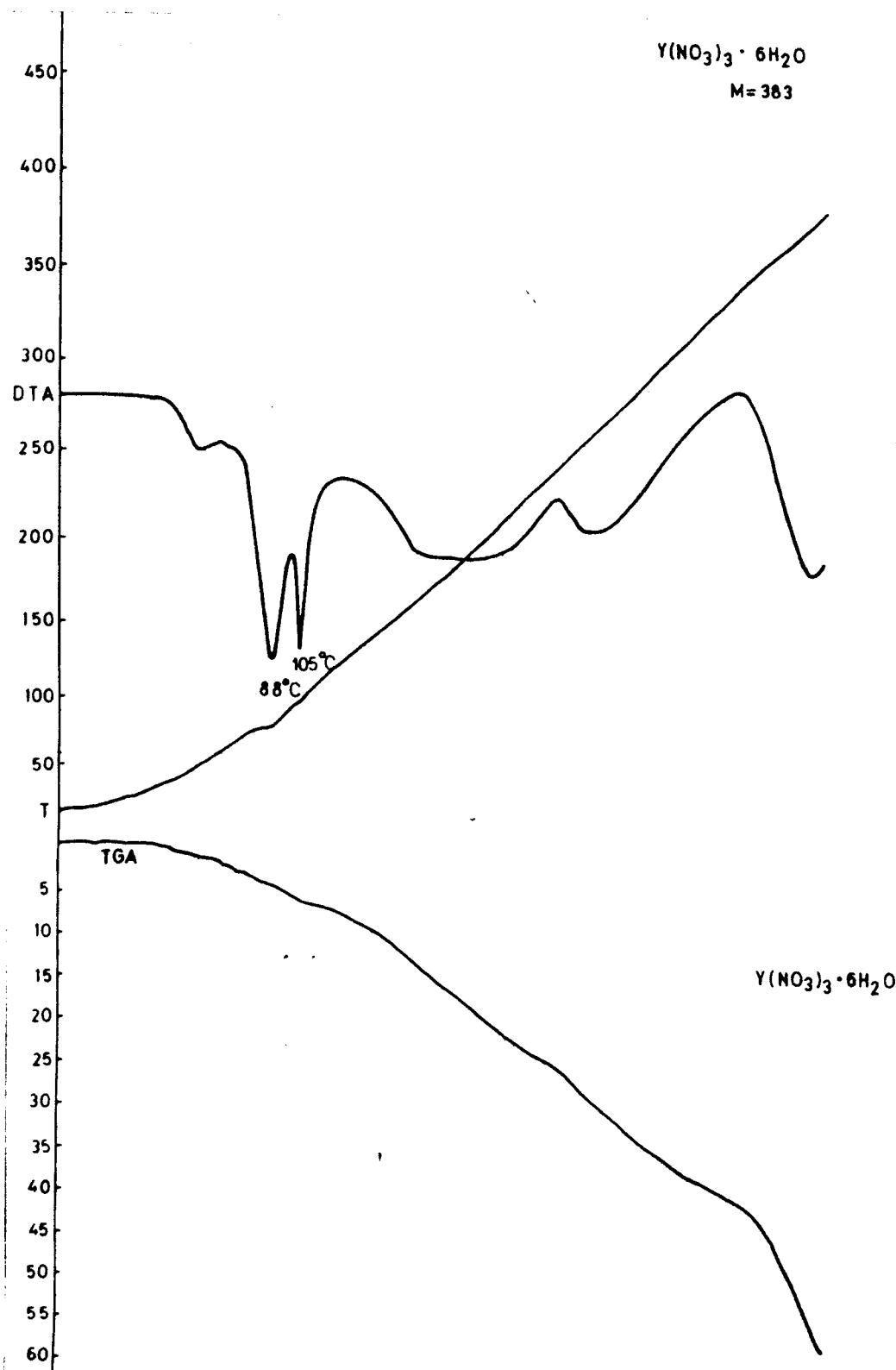
i sa vrednošću $Z=4$. Prostorna grupa je $\text{C}222_1$. Tokom izvodjenja rendgenskih merenja, zbog higroskopičnosti kristala, korišćena

je Lindemann-ova kapilarna cev. Jedinjenje, čija je struktura rešena na ovaj način je kompleks $(Y(NO_3)_2(H_2O)_5)$ $(Y(H_2O)_2(NO_3)_4)$.

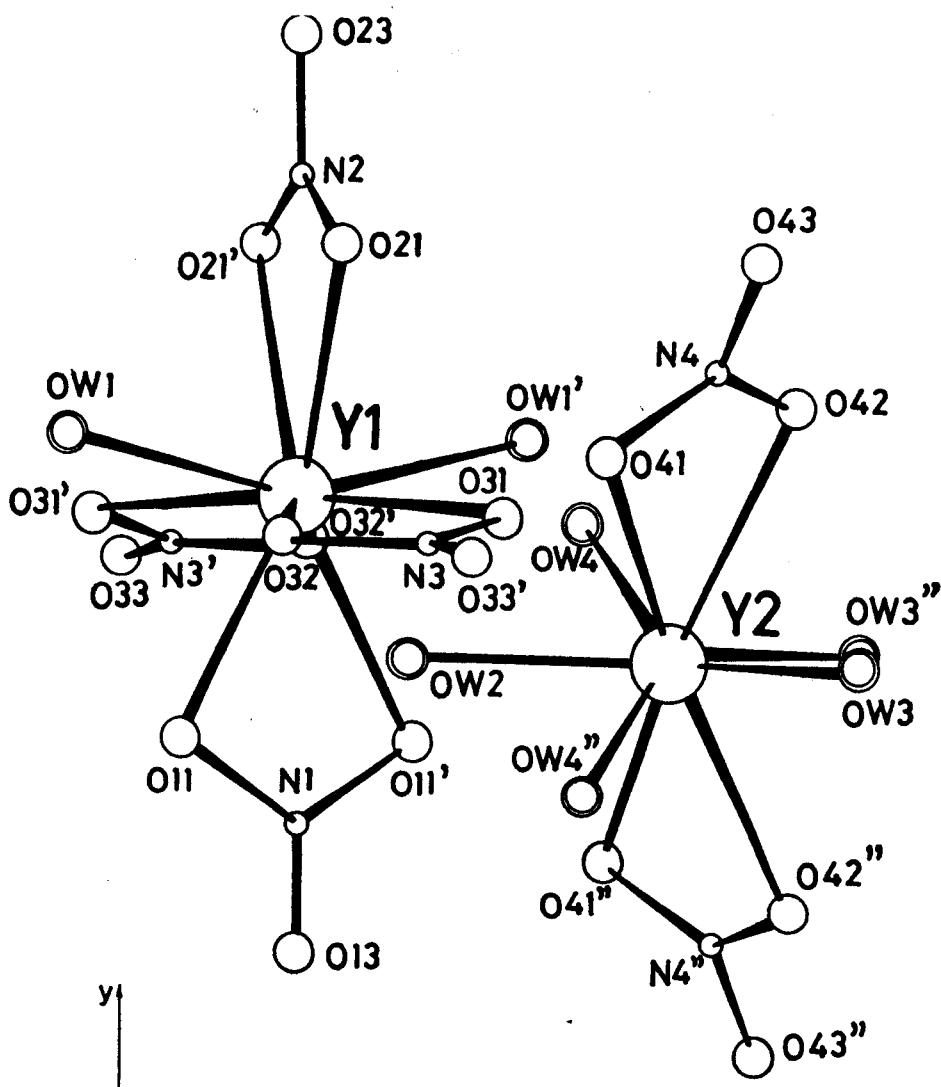
Sl. II-2(a): DERIVATOGRAF



S1. II-2(b): ZAJEDNIČKA DTA-, T-, TGA-KRIVA



S1. II-(c): STRUKTURA KOMPLEKSA $(Y(H_2O)_5(NO_3)_2)$ $(Y(H_2O)_2(NO_3)_4)$
(Prema (2.))



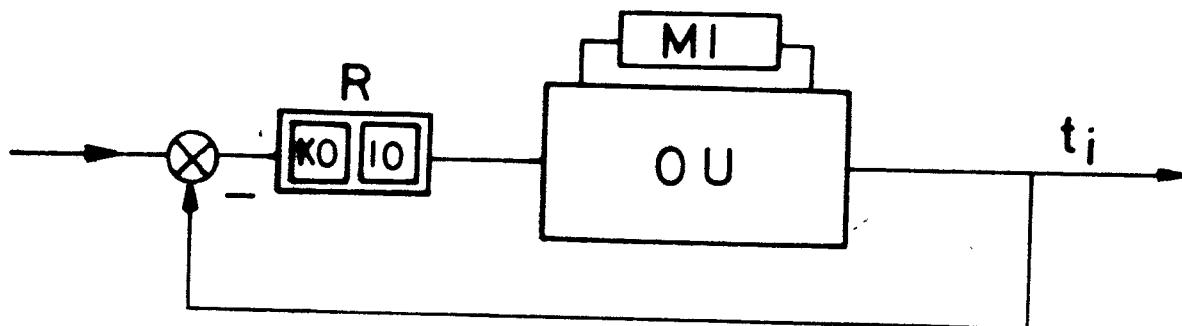
"Dolja" (odnosno endotermni pik) na $105^\circ C$ je znatno "oštrijeg" oblika nego ona na $88^\circ C$, pa prema tome ukazuje i na manju količinu apsorbovane energije tokom endotermne reakcije. Zadatak ovog diplomskog rada je bilo ispitivanje kristalne supstance dobijene na $105^\circ C$.

Da bi se izvršila rendgenostrukturalna analiza kristala, bilo je neophodno "proizvesti" relativno veću količinu nepoznatog kristala. Ovo smo ostvarili korišćenjem jedne aparature, čiji opis sledi. Osnovnu jedinicu aparature čini jedna peć sa električnim grejanjem.

Zagrevanje kristala polazne supstance sa ciljem dobijanja kristala novog sastava je trajalo dve nedelje, na temperaturi od 109 °C.

U smislu teorije regulacije, naša aparatura predstavlja jedan sistem sa negativnom povratnom spregom, koji se šematski može prikazati na sledeći način:

Sl. II-(d): ŠEMA APARATURE ZAGREJAVANJA SA MOGUĆNOŠĆU ČVRSTE REGULACIJE TEMPERATURE

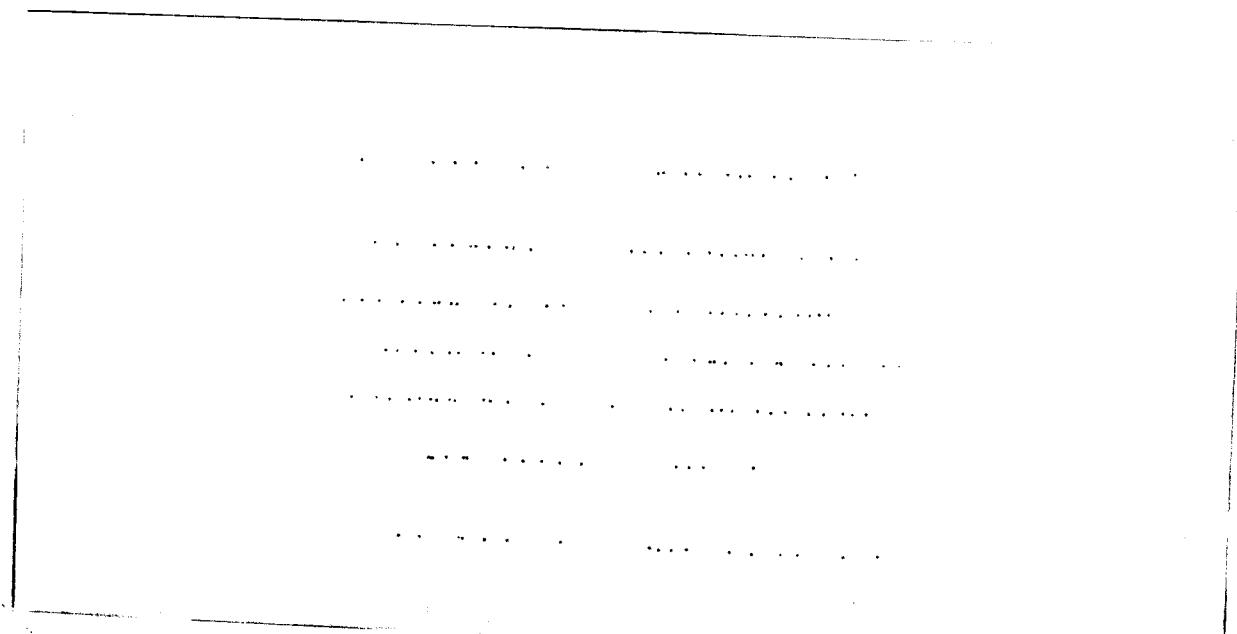


Objekt upravljanja (OU) predstavlja sama peć, koja se greje električno. Komparator (KO) je sistem termopara, koji registruje odstupanje temperature na izlazu (t_i) od željene vrednosti, a izvršni organ(IO) je u tehničkoj realizaciji jedan elektromehanički kontaktor, koji uključuje, odnosno isključuje struju za grejanje, kada je to neophodno. Komparator i izvršni organ zajedno čine tzv. regulator (R). Merni instrument (MI) za vezuelnu kontrolu temperature je živin termometar, koji međutim malo utiče na ponašanje ovog (po strukturi stabilnog) sistema.

II-3. RENDGENSKA MERENJA

Uzorak novog kristala, koji je dobijen opisanom termalnom dekompozicijom, smešten je u Lindemann-ovu kapilarnu cev (sa ciljem eliminisanja neželjenih efekata, koji mogu nastati zbog higroskopičnih svojstava kristala), i u njoj na goniometarsku glavu. Posle nekoliko oscilatornih snimaka, potrebnih za orijentisanje duž jednog od elementarnih vektora translacije, dobijena je oscilatorna slika sa paralelnim slojnim linijama.

Sl. II-3.(a): OSCILATORNI RENDGENOGRAM (1)



Pomoću ove oscilatorne slike, može se izračunati vrednost jednog od tri elementarna vektoru translacije, a na

osnovu sledeće poznate formule za oscilatorne rendgenograme:

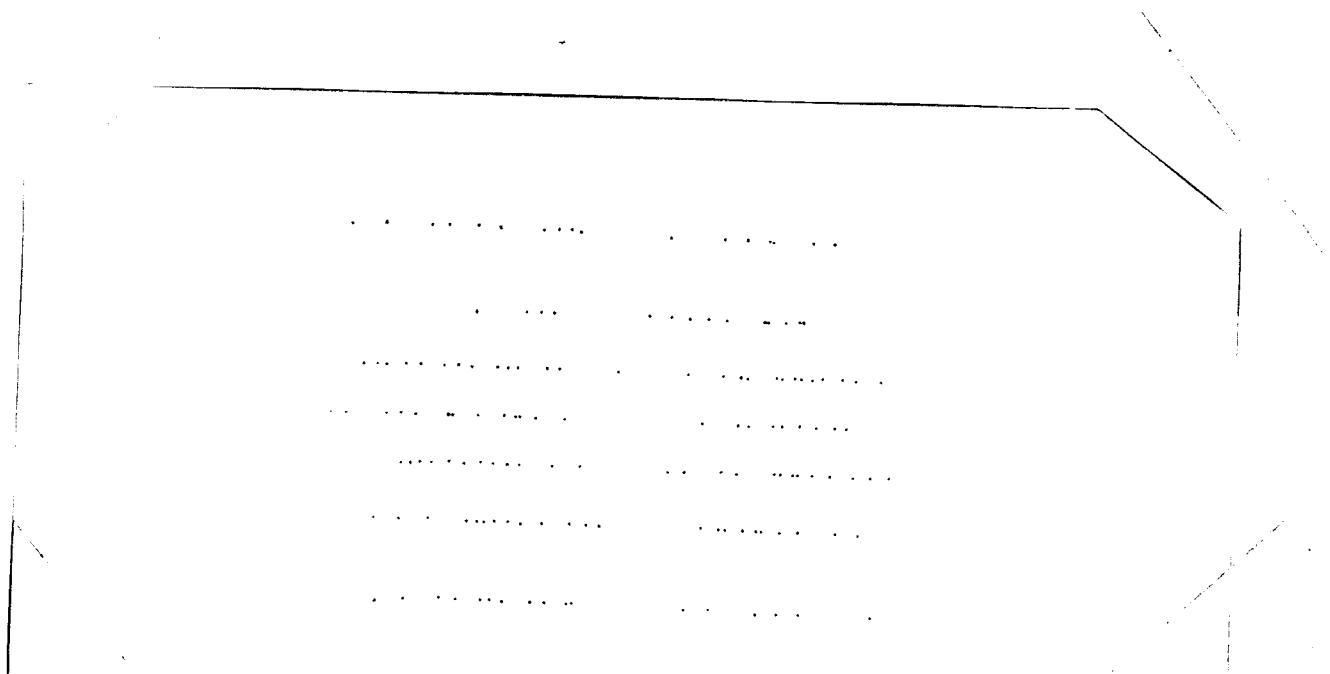
$$p_1 = \frac{n\lambda}{\sin(\arctg(2s/2R))}$$

"n" je red slojne linije, a korišćeno je bakarno zračenje ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), "2s" je rastojanje izmedju slojnih linija istog reda, a prečnik kamere za film je $2R=58,5 \text{ mm}$. Na osnovu ovoga se dobija za traženi parametar:

$$\bar{p}_1 = 7,25 \text{ \AA}$$

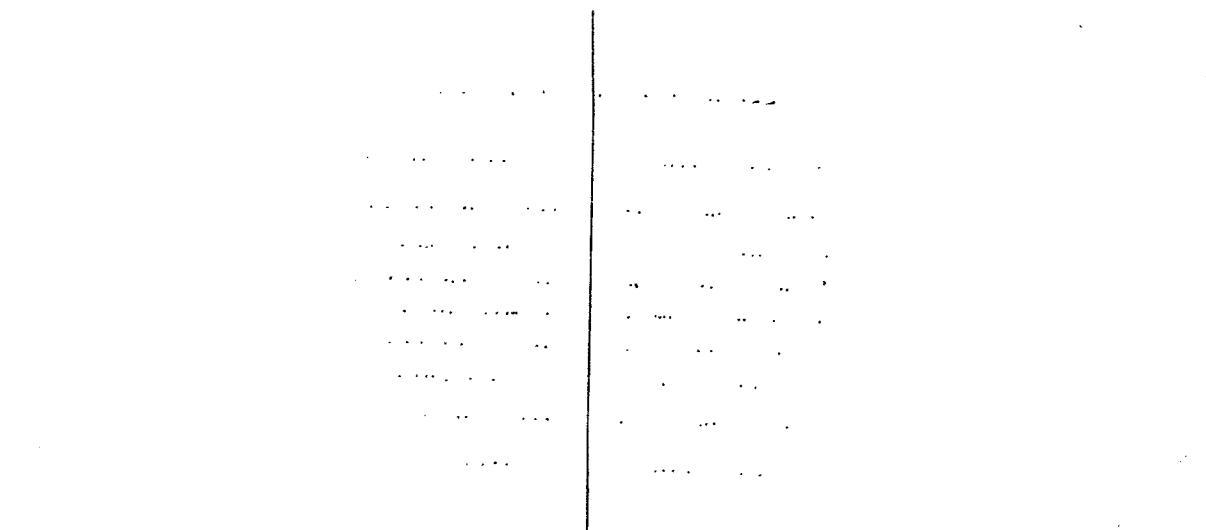
sa standardnom devijacijom $\sigma=0,06 \text{ \AA}$. Izračunavanje standardne devijacije smo vršili bez Yates-ove korekcije. Posle prelep-lijivanja kristala tako, da vektor pravca merenog parametra (tj. kojem predstavlja merenje) stoji približno normalno na prethodni položaj, pristupili smo finom orijentisanju novog pravca. Dobra oscilatorna slika je sledeća:

Sl.II-3.(b): OSCILATORNI RENDGENOGRAM (2)



Ova oscilatorna slika je identična sa prvim priloženim snimkom (II-3.(a)). Nadjeni rezultat je mogao značiti, odnosno uputiti na to, da je u pitanju jedan od kristalnih sistema, čije Bravais-ove rešetke imaju kvadratičnu osnovu. Može se međutim uočiti, da priloženi oscilatorni rendgenogrami nisu simetrični u odnosu na nultu slojnu liniju. Pored navedenih oscilatornih slika, posle izvršene orientacije dobili smo sledeći oscilatorni rendgenogram sa paralelnim slojnim linijama:

Sl. II-3.(c): OSCILATORNI RENDGENOGRAM (3)

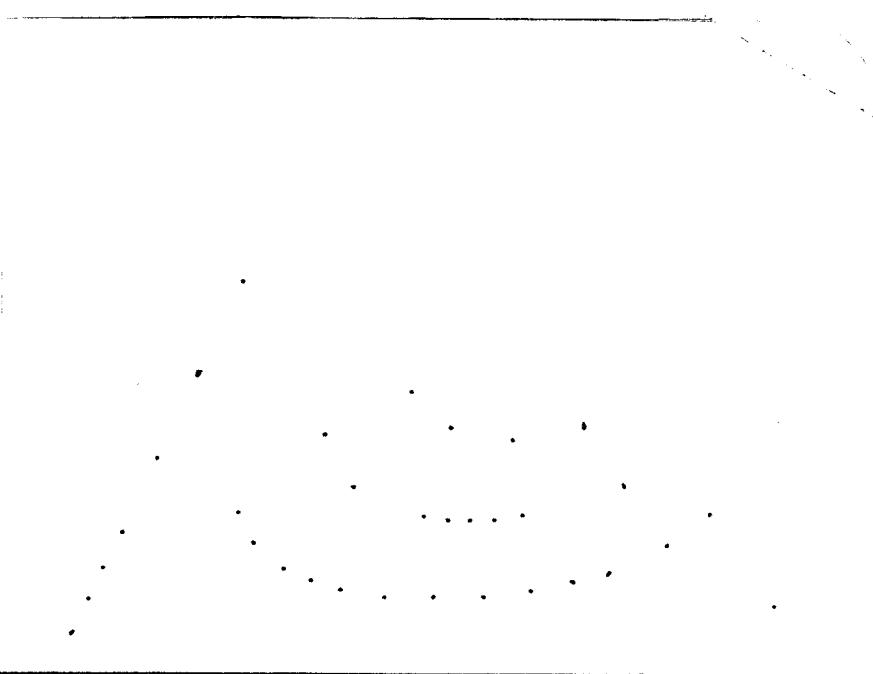


Parametar, čija se vrednost može izražunati pomoću ovog rendgenograma leži u istoj ravni, u kojoj su i prethodna dva parametra. Njegova vrednost je $\bar{p}_3 = 11,06 \text{ \AA}$ sa standardnom devijacijom $\sigma = 0,02 \text{ \AA}$. Oscilatorni rendgenogram (3) je simetričan u odnosu na nultu slojnu liniju. Standardnu devijaciju smo

i sad izračunali bez Yates-ove korekcije.

Takodje smo snimili i rendgenogram pomoću Weissenberg-ovog metoda sa orijentacijom kristala, koja odgovara poslednjem oscilatornom rendgenogramu.

Sl. II-3.(d): WEISSENBERG-OVA SLIKA



Da bismo objasnili svojstva ovih slika, kao radna hipoteza uzeta je u obzir mogućnost, da su snimanja (a) i (b) vršena ne duž elementarnih vektora translacije elementarne celije, već redom duž dve dijagonale na jednoj od stranica elementarne celije. Korišćenjem rezultata objavljenih u (2), gde je rešena struktura ortorombična i baznocentrirana (sa već navedenim parametrima elementarne celije u odeljku II-2.), može se ustavoviti, da su polvine (računamo polovine zbog baznocentriranosti) dijagonala na stranici elementarne celije, definisane vektorima \vec{a} i \vec{b} , vrednosti:

$$d_{ab}/2 = 7,19 \text{ \AA}$$

a to je identično sa \overline{p}_1 , u granicama eksperimentalnih grešaka. Pored toga, vrednost \overline{p}_3 sa oscilatornog snimka (c) se takodje dobro slaže sa vrednošću "b" parametra elementarne celije kristala navedenog jedinjenja. Iz Weissenbergovog snimka, napravljenog oko perioda p_3 (tj. b), identifikovane su ose a i c kristala kompleksa $(Y(H_2O)_5(NO_3)_2)(Y(H_2O)_2(NO_3)_4)$. Odavde sledi, da smo u stvari ponovo ispitivali kristal već rešen i opisan u radu (2). Prema tome, kod endoternog procesa na 105°C može nastati ovaj kompleks, isto kao i u endoternoj reakciji na 88°C .

Pored ove strukture, na 105°C može da kristališe i jedinjenje $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, i to u trikliničnom sistemu. Eksperimentalni dokaz za ovo tvrdjenje dala su merenja u Zagrebu i Budimpešti na automatskim četvorokružnim goniometrima PHILIPS i ENRAF NONIUS CAD 4 respektivno, gde su takodje analizirani uzroci iz naše grupe kristala, koji su dobijeni termičkom dekompozicijom na 105°C . Kod ovih merenja je takodje korišćeno bakarno zračenje ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$). Vrednosti izmerenih parametara elementarne celije su sledeće:

$$a = 6,946 \text{ \AA}$$

$$b = 7,323 \text{ \AA}$$

$$c = 10,948 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 71,40^\circ$$

$$\beta = 78,38^\circ$$

$$\gamma = 67,64^\circ$$

Konstatovali smo dakle, da u endotermnoj reakciji na 105°C mogu nastati dva različita jedinjenja.

II-4. REŠAVANJE I OPIS STRUKTURE

Na osnovu eksperimentalnih podataka izvršili smo rešavanje i utačnjavanje kristalne strukture. Merenja na već pomenutim (u prethodnom odeljku) automatskim četvorokružnim difrak-tometrima dala su vrednosti $I_o(hkl)$ i $\sigma(I_o(hkl))$ za hkl-dakle za svaki pojedinačni izmereni refleks, korigovan Lorentz-polarizacionim faktorom. Za obradu podataka korišćen je kompjuterski program SHELX 76.

Od 1990 refleksija u obradi podataka je uzeto u obzir 1876 refleksija, i to one, za koje je ispunjen uslov $F_o > 3\sigma(F_o)$. Pattersonova sinteza je dala dva izražena maksimuma u vektorskom prostoru, osim maksimuma u koordinatnom početku. Ovi maksimumi su obeleženi sa Q9 i Q10 u sledećoj tabeli koja prikazuje rezultat Pattersonove sinteze:

|

PATTERSON MAP 1 FOR YTTRIUM NITRAT TRIHYDRATE

MAXIMUM = 999.12, MINIMUM = -34.01

MULTIPLIED BY 0.1187 (SCAN 2)

	HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C
Q1	999.	0.000	0.001	1.000
Q2	999.	1.000	0.001	1.000
Q3	999.	0.000	1.001	1.000
Q4	999.	1.000	1.001	1.000
Q5	999.	0.000	0.001	0.000
Q6	999.	1.000	0.001	0.000
Q7	999.	0.000	1.001	0.000
Q8	999.	1.000	1.001	0.000
Q9	381.	0.455	0.236	0.497
Q10	379.	0.546	0.763	0.503

Pošto je utvrđeno, da naš triklinični kristal pripada prostornoj grupi $P\bar{1}$, koordinate teških atoma (na koje ukazuju

gorenavedeni maksimumu) u vektorskem prostoru, i u realnom kristalnom prostoru, povezane su na sledeći način:

$$u_1 = 2x_1, v_1 = 2y_1, w_1 = 2z_1 \quad \text{odnosno}$$

$$u_2 = -2x_2, v_2 = -2y_2, w_2 = -2z_2$$

Iz ovih jednakosti možemo dobiti koordinate teških atoma:

$$x_1 = u_1 / 2, \quad y_1 = v_1 / 2, \quad z_1 = w_1 / 2$$

$$x_2 = -u_2 / 2, \quad y_2 = -v_2 / 2, \quad z_2 = -w_2 / 2$$

Uvrštavanjem vrednosti koordinata Pattersonovih maksimuma, izračunali smo da je:

$$x_1 = 0,228, \quad y_1 = 0,119, \quad z_1 = 0,249$$

$$x_2 = -0,273, \quad y_2 = -0,381, \quad z_2 = -0,252$$

Korišćenjem koordinata teških atoma, dobijenih na ovaj način, izvršena je i Fourierova sinteza, koja nam je dala položaje nevodoničnih atoma u molekulu. Fourierova sinteza je uradjena za oba teška atoma i dobijene su sledeće Fourierove mape:

I. Teški atom: $x=0,228, \quad y=0,119, \quad z=0,249$

13	Q 12	61.	1.3464	0.2944	0.0556	1.0000	1	0.0
14	Q 13	60.	1.0162	-0.0162	0.1891	1.0000	1	2.87
15	Q 14	60.	1.0162	0.9818	0.1891	** 0.000 FROM 14		
16	Q 15	56.	0.6241	0.4753	0.2563	1.0000	1	2.06
17	Q 16	54.	1.2548	0.3886	0.5182	1.0000	1	2.73
18	Q 17	48.	1.5960	-0.0198	0.2579	1.0000	1	2.06
19	Q 18	42.	0.3088	0.6569	0.2570	1.0000	0	0.0
20	Q 19	21.	1.1922	0.2664	0.1548	1.0000	1	1.08
21	Q 20	21.	0.9051	0.2520	0.2402	1.0000	1	2.29

Sl.II-4.(a) FOURIEROVA MAPA IZRAČUNATA NA OSNOVU KOORDINATA
TEŠKOG ATOMA DOBIJENIH IZ PRVOG PATTERSONOVOG
MAKSIMUMA

MOLECULE 1 FOR YTTRIUM NITRAT TRIHIDRAT

ATR IX 0.9799 -0.1986 0.0190 0.0996 0.5694 0.8160 -0.1729 -0.7977 0.5777

(16) O13

(4) N1

O (10) (3) O

O

(14)

O N

8

20 Y

O (5) N

11

7

OW

13

9

OW

6

O

(18) OW

II. Teški atom: x=0,727 , y=0,619 , z=0,748

U odnosu na koordinate, koje se dobijaju iz Pattersonove sinteze, ovde je izvršena transformacija:

$$(x, y, z) = (1+x_2, 1+y_2, 1+z_2)$$

Fourierova mapa daje isti rezultat, kao i u prethodnom slučaju.
Vrednost faktora tačnosti je $R=0.5056$.

FOURIER MAP I FOR YTTRIUM NITRATE TRIHYDRATE

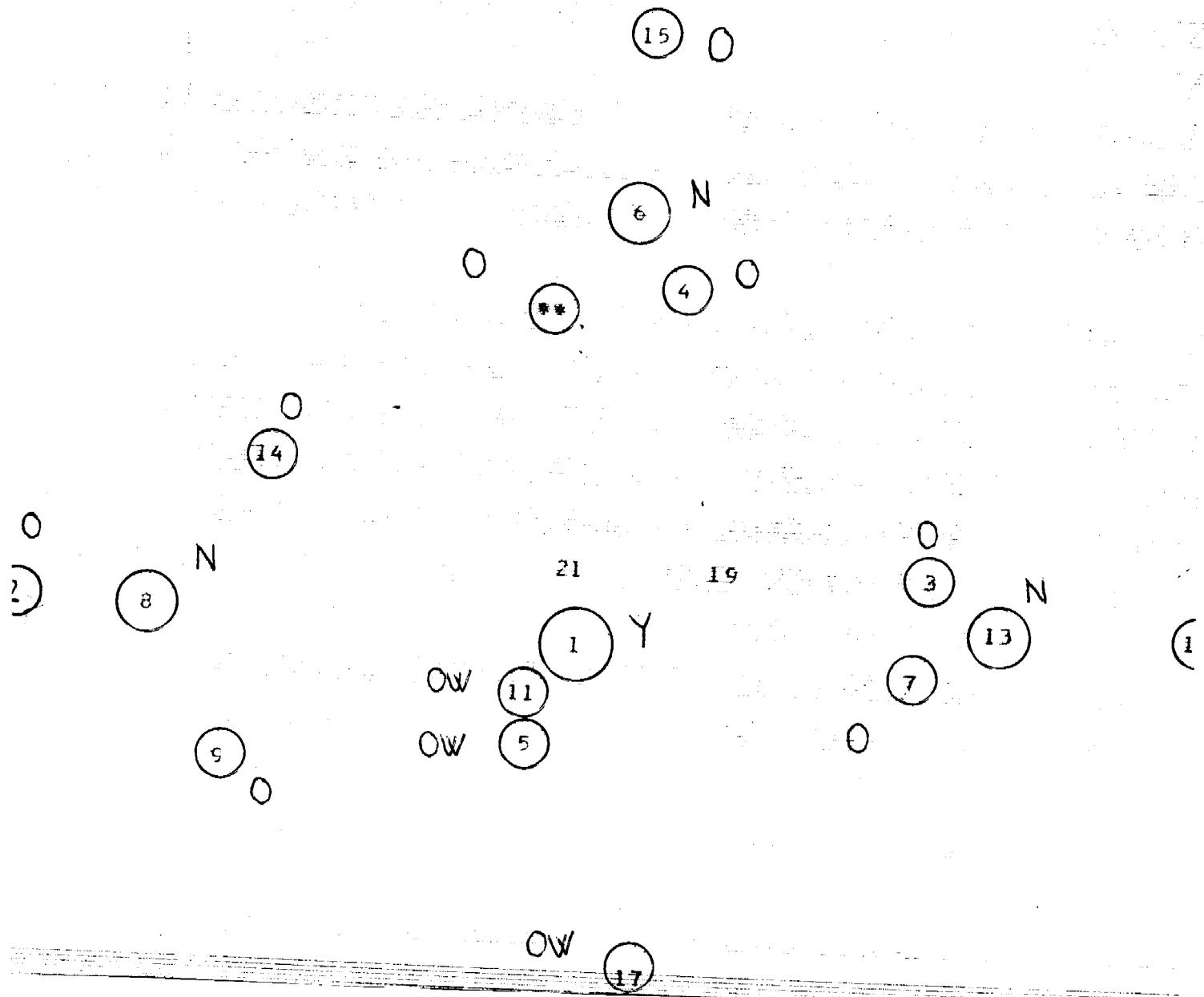
MAXIMUM = 768.39, MINIMUM = -42.62

MULTIPLIED BY 5.5739 (SCAN 2)

ATOM	HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.G.F.	MOLECULE	ELEVATION
1 Y		C.2730	0.3810	C.2520	1.0000	1	2.14
2 C 1	768.	C.2712	0.3773	C.2519	** 0.034 FROM		
3 Q 2	75.	C.2768	C.6974	C.1814	1.0000	1	2.88
4 C 3	72.	C.6261	0.2589	C.1465	1.0000	1	1.24
5 Q 4	72.	C.2295	0.6916	0.1049	1.0000	1	0.0
6 Q 5	70.	C.6979	0.1300	C.2459	1.0000	1	2.25
7 Q 6	70.	C.2303	0.3764	C.0340	1.0000	1	0.87
8 Q 7	69.	C.3511	0.6238	0.3842	1.0000	1	1.80
9 Q 8	68.	C.1728	0.6658	C.3959	1.0000	1	2.31
10 C 9	66.	C.5679	0.1185	C.3458	1.0000	1	3.21
11 C 10	62.	0.1556	0.2027	C.4436	1.0000	1	4.35
12 C 11	62.	C.3695	C.7420	C.4405	1.0000	1	1.62
13 Q 12	61.	C.2555	C.2057	C.0675	1.0000	1	1.75
14 Q 13	61.	0.4827	0.5256	C.3131	1.0000	1	1.48
15 Q 14	59.	C.6768	0.0210	0.2414	1.0000	1	2.30
16 Q 15	56.	0.2426	C.1187	-C.0146	1.0000	1	1.62
17 Q 16	47.	-0.0950	0.5110	C.2400	1.0000	1	2.30
18 Q 17	44.	C.1984	C.8386	C.2429	1.0000	0	0.0
19 Q 18	21.	C.3184	C.2158	C.2350	1.0000	1	2.66
20 Q 19	21.	0.5978	0.2413	C.2574	1.0000	1	2.07
21 Q 20	21.	0.3126	0.2365	0.3430	1.0000	1	3.24

S1.II-4.(b): FOURIEROVA MAPA IZRAČUNATA NA OSNOVU KOORDINATA TEŠKOG ATOMA, DOBIJENIH IZ DRUGOG PATTERSONCVCG MAKSIMUMA

$A = 0.5664 - 0.1561 - 0.0167 - 0.1002 - 0.5701 - 0.8154 - 0.1694 - 0.7978 \quad 0.5786 \quad 5$



Posle izračunavanja Fourierove mape, izvršeno je utaćnjavanje kristalne strukture. Utačnjavanje atomskeih koordinata i ekvivalentnih izotropnih temperaturskih faktora je na kraju dao sledeće frakcione koordinate i temperaturske faktore, pri veoma dobroj vrednosti faktora tačnosti od $R=0,026$:

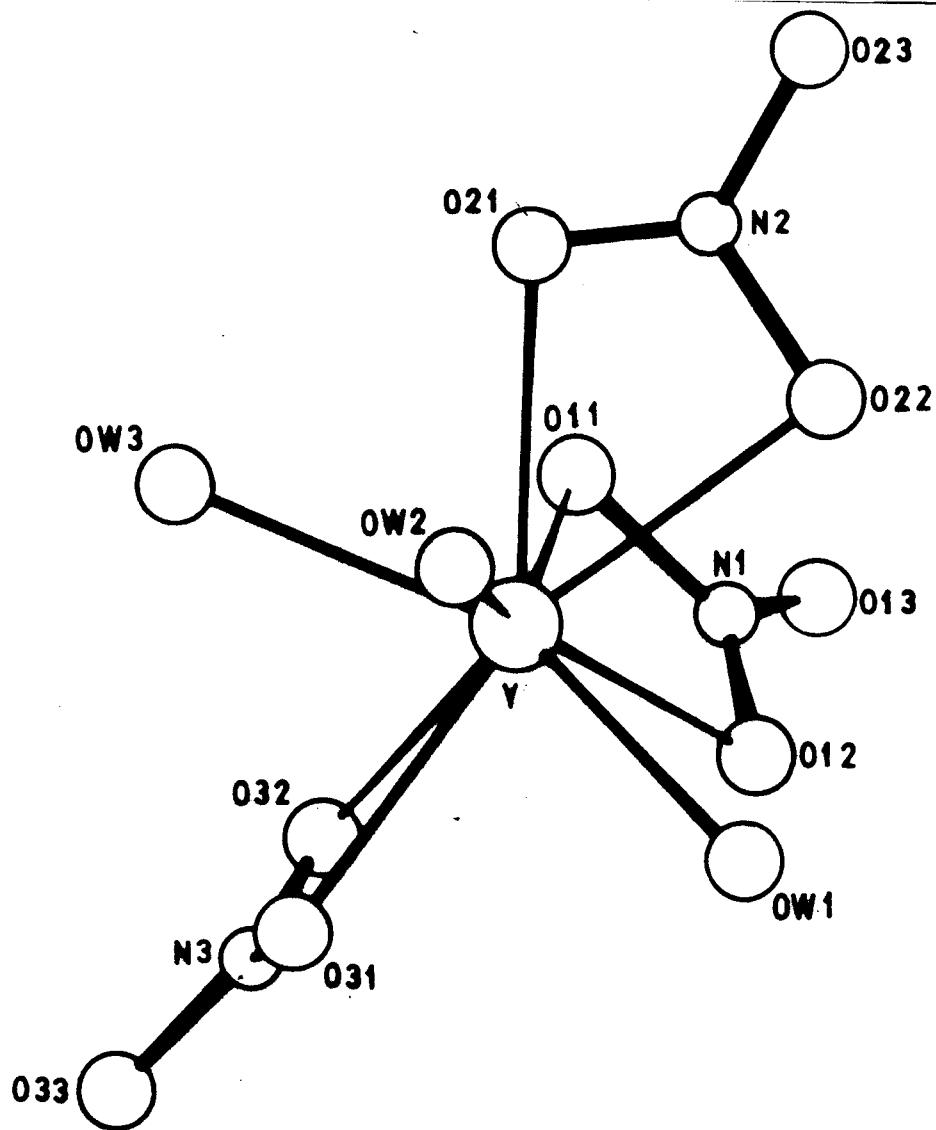
Tabela II-4.(1): FRAKCIONE KOORDINATE ATOMA I EKVIVALENTNI IZOTROPNI TEMPERATURSKI FAKTORI

	x/a	y/b	z/c	B(eq)
1.Y	0,7305(0)	0,6157(0)	0,7481(0)	1,63(2)
2.N3	0,6525(5)	0,3688(4)	0,6172(3)	2,46(24)
3.O31	0,8308(4)	0,3905(4)	0,6070(3)	2,98(24)
4.O32	0,5138(4)	0,4664(4)	0,6882(3)	2,51(21)
5.O33	0,6229(5)	0,2643(4)	0,5628(3)	3,48(25)
6.N1	0,3052(4)	0,8785(4)	0,7551(3)	2,05(22)
7.O11	0,3856(4)	0,7336(4)	0,8525(2)	2,38(20)
8.O12	0,4277(4)	0,8961(4)	0,6532(2)	2,47(20)
9.O13	0,1260(4)	0,9873(5)	0,7605(3)	4,24(30)
10.N2	0,7478(5)	0,8083(4)	0,9329(3)	2,21(23)
11.O21	0,7665(4)	0,6225(4)	0,9629(2)	2,56(21)
12.O22	0,7230(4)	0,9054(4)	0,8166(3)	2,63(21)
13.O23	0,7553(5)	0,8871(4)	1,0131(3)	3,30(24)
14.OW3	0,7801(4)	0,2970(4)	0,8939(2)	2,82(22)
15.OW1	0,8442(5)	0,8048(4)	0,5534(3)	3,90(26)
16.OW2	1,0919(4)	0,4870(5)	0,7580(3)	4,23(28)

OPIS STRUKTURE:

Dobijeno jedinjenje kristališe u trikliničnom sistemu, sa već navedenim parametrima elementarne čelije u odeljku II-3. Prostorna grupa jedinjenja je $\overline{P}\bar{1}$. Elementarna čelija sadrži dva molekula $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. U ovom molekulu atom itrijuma ima koordinacioni broj 9. Slično polaznom jedinjenju, itrijumov atom je i sada u centru jednog kiseoničkog poliedra. Priroda hemijske veze atoma itrijuma sa koordiniranim atomima kiseonika je pretežno jonska. Šest atoma kiseonika potiču iz nitratnih grupa, i one ostvaruju bidentatne veze sa centralnim teškim atomom. Preostala tri atoma iz kiseoničkog poliedra pripadaju molekulima vode.

S1.II-4.(c): MOLEKUL $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

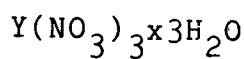


Kao što se sa slike vidi, koordinacioni poliedar oko itrijumovog atoma se može opisati kao pentagonalna piramida, čiju

osnovu čine atomi OW3, 031, OW1, 022 i 021, a u vrhu piramide je atom OW2. Naspram osnove piramide, u čijoj ravni približno leži itrijumov atom, nalaze se još i atomi 032, 011 i 012. U sledećim tabelama su prikazane međuatomske razdaljine i hemijski uglovi vezivanja atoma u molekulu polaznog jedinjenja $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i dobijenog kristala $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela II-4.(2): DUŽINE VEZA I UGLOVI U STRUKTURAMA
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

(a) Koordinacioni poliedri - dužine veza



$$\text{Y-OW1}=2,316(3) \quad (\text{\AA})$$

$$\text{Y-OW2}=2,333(5)$$

$$\text{Y-OW3}=2,314(3)$$

Srednja vrednost:

$$(\text{Y-O(W)})_{\text{sr.}}=2,321(4)$$

$$\text{Y-011}=2,396(4)$$

$$\text{Y-012}=2,441(4)$$

$$\text{Y-021}=2,432(3)$$

$$\text{Y-022}=2,444(3)$$

$$\text{Y-031}=2,431(3)$$

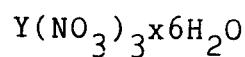
$$\text{Y-032}=2,449(4)$$

Srednja vredncst:

$$(\text{Y-O(N)})_{\text{sr.}}=2,432(4)$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(\text{Y-O})_{\text{sr.}}=2,395(4)$$



$$\text{Y-OW1}=2,354 \quad (\text{\AA})$$

$$\text{Y-OW2}=2,353$$

$$\text{Y-OW3}=2,333$$

$$\text{Y-OW4}=2,368$$

Srednja vrednost:

$$(\text{Y-O(W)})_{\text{sr.}}=2,352(7)$$

$$\text{Y-011}=2,440$$

$$\text{Y-012}=2,499$$

$$\text{Y-021}=2,458$$

$$\text{Y-022}=2,549$$

$$\text{Y-031}=2,505$$

$$\text{Y-032}=2,841$$

Srednja vredncst:

$$(\text{Y-O(N)})_{\text{sr.}}=2,540(7)$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(\text{Y-O})_{\text{sr.}}=2,465(7)$$

(b) Nitratne grupe - dužine veza

N1-011=1,282(4)	N1-011=1,278
N1-012=1,263(5)	N1-012=1,254
N2-021=1,255(5)	N2-021=1,257
N2-022=1,256(4)	N2-022=1,274
N3-031=1,286(7)	N3-031=1,283
N3-032=1,253(5)	N3-032=1,230

Kod cvih N-O veza atomi kiseonika su iz kiseoničkog poliedra.

Srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,266(5)$$

$$N3-033=1,200(6)$$

$$N1-013=1,197(6)$$

$$N2-023=1,212(5)$$

Srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,263(7)$$

$$N3-033=1,216$$

$$N1-013=1,213$$

$$N2-023=1,209$$

Kod ovih N-O veza atomi kiseonika su izvan kiseoničkog poliedra teškog atoma.

Srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,203(6)$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,205(5)$$

Srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,213(7)$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(N-O)_{sr.} = 1,246(7)$$

(c) Koordinacioni poliedar-uglovi

$Y(NO_3)_3 \times 3H_2O$
011-Y-012=52,8(2) (°)
021-Y-022=51,9(2)
031-Y-032=51,8(2)

$Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$
011-Y-012=51,0 (°)
021-Y-022=51,9
031-Y-032=47,0

Srednja vrednost:

$$(O-Y-O)_{sr.} = 52,16(2)$$

Srednja vrednost:

$$(O-Y-O)_{sr.} = 50,0 (4)$$

(d) Nitratne grupe-uglovi

$$011-N1-012=115,2(6)$$

$$011-N1-012=114,2$$

$$021-N2-022=116,5(7)$$

$$021-N2-022=115,8$$

$$031-N3-032=114,1(7)$$

$$031-N3-032=118,0$$

Ovi uglovi gledaju prema teškom atomu.

Srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 115,3(7)$$

Srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 116,0(4)$$

$$011-N1-013=122,1(7)$$

$$011-N1-013=121,8$$

$$012-N1-013=122,7(7)$$

$$012-N1-013=124,0$$

$$021-N2-023=120,9(7)$$

$$021-N2-023=122,5$$

$$022-N2-023=122,5(7)$$

$$022-N2-023=121,5$$

$$031-N3-033=122,4(7)$$

$$031-N3-033=120,9$$

$$032-N3-033=123,5(7)$$

$$032-N3-033=121,1$$

Ovi uglovi ne gledaju prema teškom atomu.

Srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 122,4(7)$$

Srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 122,0$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 120,0(7)$$

Ukupna srednja vrednost:

$$(O-N-O)_{sr.} = 120,0(4)$$

Podaci za polazno jedinjenje $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ su tabelirani na osnovu rezultata publikovanih u (3). Zato i nisu date greške za svaki ugao ili dužinu u zagradama, već samo za izračunate srednje vrednosti. Iz tabele nalazimo, da su $Y-O$ veze u proseku kraće kod $Y(NO_3)_3 \times 3H_2O$ nego kod $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$. Kod oba

jedinjenja su manji oni O-N-O uglovi, koji gledaju prema teškom atomu. Zbog različitog broja atoma u kiseoničkim poliedrima polaznog i krajnjeg jedinjenja, izdvojeni su samo oni O-Y-O uglovi, koji gledaju prema atomima azota (deo tabele pod (c)). Broj atoma kiseonika iz molekula vode se veoma smanjio u odnosu na polazno jedinjenje, vrednosti izdvojenih O-N-O uglova u delu tabele pod (c) ilustruju stabilnost veze liganada sa centralnim atomom.

III- ZAKLJUČAK

U ovom radu je odredjena kristalna struktura itrijum-nitrata-trihidrata $(Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O)$. Ovaj kristal je dobijen termičkom dekompozicijom iz itrijum-nitrata-heksahidrata $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ -proizv. MERCK, Darmstadt, Art.12516).

Kristalna struktura je rešena korišćenjem metoda rendgenske difrakcije. Položaj teškog atoma je određen pomoću Pattersonovog metoda, a položaji ostalih atoma su određivani iz trodimenzionalne Fourierove sinteze. Položaji vodonikovih atoma nisu određivani. Metodom najmanjih kvadrata je izvršeno utačnjavanje položaja atoma i temperaturskih faktora.

Itrijum-nitrat-trihidrat kristališe u trikliničnom sistemu i pripada prostornoj grupi P1. Parametri elementarne celije su: $a=6,946 \text{ \AA}$, $b=7,323 \text{ \AA}$, $c=10,948 \text{ \AA}$, $\alpha=71,40^\circ$, $\beta=78,38^\circ$, $\gamma=67,64^\circ$. U elementarnoj celiji se nalaze dva molekula $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. U ovom molekulu atom itrijuma ima koordinacioni broj 9. Kiseonički poliedar oko atoma itrijuma se može opisati kao pentagonalna piramida'.

Kristalna struktura je rešena sa tačnošću $R=0,026$.

LITERATURA

1. E.R.WOELFEL: THEORIE UND PRAXIS DER ROENTGENSTRUKTURANALYSE
VIEWEG, BRAUNSCHWEIG 1975
2. P.RADIVOJEVIĆ, N.MILINSKI, B. RIBĀR, AND D.LAZAR:
THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPLEX $(\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)_2)(\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4)$
CROATICA CHEMICA ACTA 57(4) 451-455 (1984)
3. B.RIBĀR, N.MILINSKI, Ž.BUDOVALČEV, I.KRSTANOVIC:
TETRAQUATRI (NITRATO) YTTRIUM(III) DIHYDRATE, $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$
CRYST. STRUCT. COMM. (1980). 9, 203
4. A. KÁLMÁN: KÉMIAI KRISZTALLOGRÁFIA
BUDAPEST, 1981
5. K.NIKOLICS: SZERVES VEGYÜLETEK KRISZTALLOGRÁFIAI VIZSGÁLATA
AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST 1973
6. L.N.KOMISSAROVA, V.M.ŠACKI, L.G.ŠČERBAKOVA, G.E.SUHANOVA:
SOEDINENIJA REDKOZEMELJNIH ELEMENTOV
NAUKA, MOSKVA 1984
7. T.ŠURINA: AUTOMATSKA REGULACIJA
ŠKOLSKA KNJIGA, ZAGREB 1981
8. L.D.LANDAU-E.M.LIFSIC: STATISZTIKUS FIZIKA-1.
TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST 1981
9. B.T.M.WILLIS,A.W.PRYOR: THERMAL VIBRATIONS IN CRYSTALLOGRAPHY
CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, LONDON 1975
10. V.SZÉKY-FUX: KRISTÁLYTAN
TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST 1970