Jovan I. Mrdjan

69

Kristalografsko ispitivanje 3-metil-izohinolina

$C_{10}H_9N$

(DIPLOMSKI RAD)

Novi Sad

1974.

Ovaj rad je ostvaren pod rukovodstvom profesora Dr. Bele Ribara. Zahvaljujem mu na veoma korisnim i iscrpnim savetima kako u toku rada praktičnog tako i u toku rada teoretskog dela diplomskog rada.

Zahvaljujem se asistentu Vladimiru Divjakoviću na njegovoj nesebičnoj pomoći u toku izrade rada.

S A D R Ž A J

Strana

U širokom području korišćenja rendgenskih zraka u istraživačke svrhe, od velikogje značaja kristalografsko ispitivanje. Rezultati koje pruža ovo ispitivanje od velikog interesa su pre svega za strukturnu analizu.

Cilj ovog diplomskog rada je da se odredi: periode kristala, rendgenska gustina kristala, broj molekula u elementarnoj ćeliji, kristalografski sistem kojem pripada ovaj kristal i prostorna grupa kojoj pripada kristal.

Osnovni postupak u kristalografskom ispitivanju sastoji se u sledećem: orijentisati kristal i na osnovu difrakcionih mrlja ispitati da li je kristal zaista monokristal. Kada se utvrdi da je uzorak monokristal, pristupa se odredjivanju ostalih podataka neophodnih za strukturnu analizu.

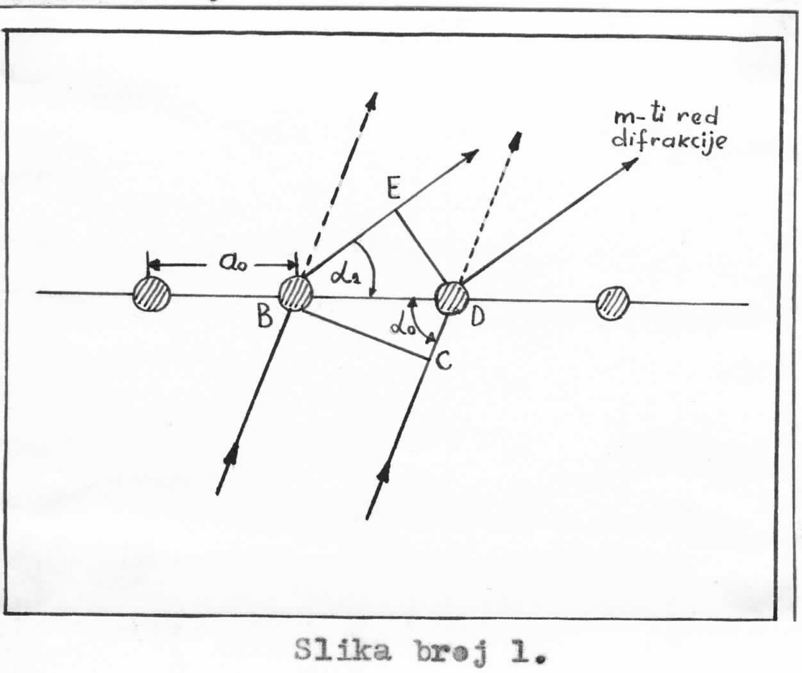
DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA KRISTALNOJ REŠETKI

Prostorna raspodela materijalnih čestica (atoma,jona) u kristalu predstavlja strukturu kristala. Zakonomerno ponavljanje jednakih materijalnih čestica - njegovih strukturnih elemenata u sve tri dimenzije predstavlja bitnu osobinu strukture kristala.

Ako zanemarimo sadržaj kristala a tačkama zamenimo mesta koja su zauzimali strukturni elementi (atomi) dobićemo kristalnu rešetku. Kristalna rešetka predstavlja jedno beskonačno periodično prostranstvo. S obzirom da su razmaci izmedju identičnih tačaka u kristalnoj rešetki reda veličine talasne dužine x-zraka, kada snop padne na rešetku ona će se ponašati kao optička rešetka za vidljivu svetlost. Znači, doći će do difrakcije x-zraka na kristalu koju je 1912.godine otkrio Max von Laue.

Elementarna ćelija je najmanji deo prostora koji se ponavlja periodično kroz kristal (pri translaciji u sve tri dimenzije). Za odredjivanje parametara elementarne ćelije koristimo difrakcione snimke monokristala.

Uslov za difrakciju x-zraka na kristalnoj rešetki dali su N.V.Laue, W.L. Bragg i W.H. Bragg. Uslov za difrakciju x-zraka na kristalnoj rešetki možemo dobiti ako uzmemo jedan niz atoma sa odredjenim translacionim periodima a_o i pustimo da na njega padne snop paralelnih monohromatskih x-zraka talasne dužine λ .



Slika broj 1.

Da bi došlo do positivne interferencije zraka koji difraktuju, njihova putna razlika treba da je jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine upadnih zraka. Na slici broj 1 vidimo da snop pada na niz pod uglom α_0 a difraktovani talas m-tog reda zaklapa sa nizom ugao α_1. Da bi se ponovo uspostavio front, talas koji je udario u B mora preći put $\overline{BB}$ a talas iz tačke C mora stići u tačku D tj. preći put $\overline{CD}$. Putna razlika izmedju ova dva talasa biće:

$$\Delta s = \overline{BB} - \overline{CD}$$

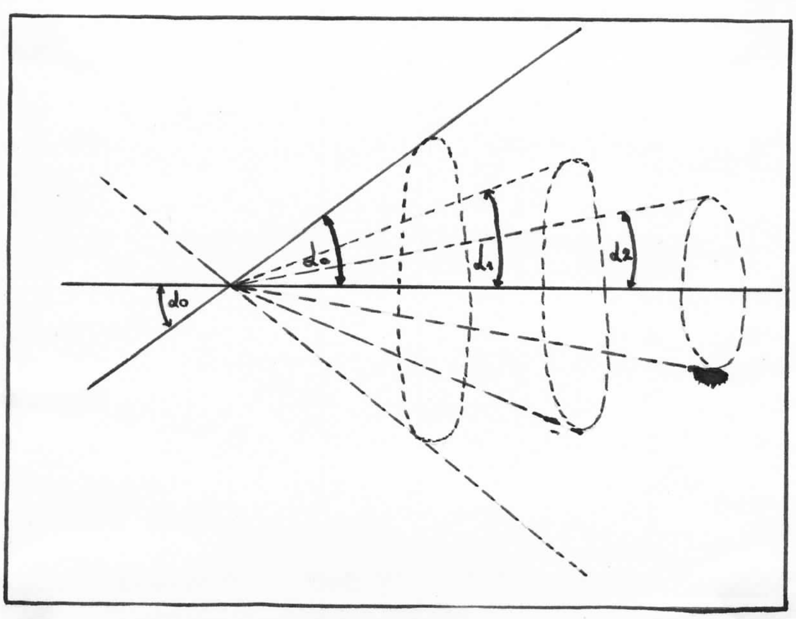
Pošto je $\overline{BB} = a_0 \cos\alpha_1$ i $\overline{CD} = a_0 \cos\alpha_0$ putna razlika Δs biće:

$$\Delta s = a_0(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_0) = m\lambda$$

Kada je interferencija positivna tj. ako se ~~jedne~~ superponirani talasi maksimalno pojačavaju onda je m ceo broj. Za datu konstantu a_0 za datu talasnu dužinu λ imaćemo pojačanje tj. maksimum za

$$\cos\alpha_i = \cos\alpha_0 + \frac{m\lambda}{a_0} \qquad \begin{array}{l} i = (0,1,2,3,\dots) \\ m = (0,1,2,3,\dots) \end{array}$$

Ako rasejanje oko ose niza nije ničim favorizovano u nekom odredjenom pravcu, tada ćemo, oko jedne ishodišne tačke na nizu imati oko ose niza konus maksimalnog pojačanja u prostornom uglu α_i.



Slika broj 2.

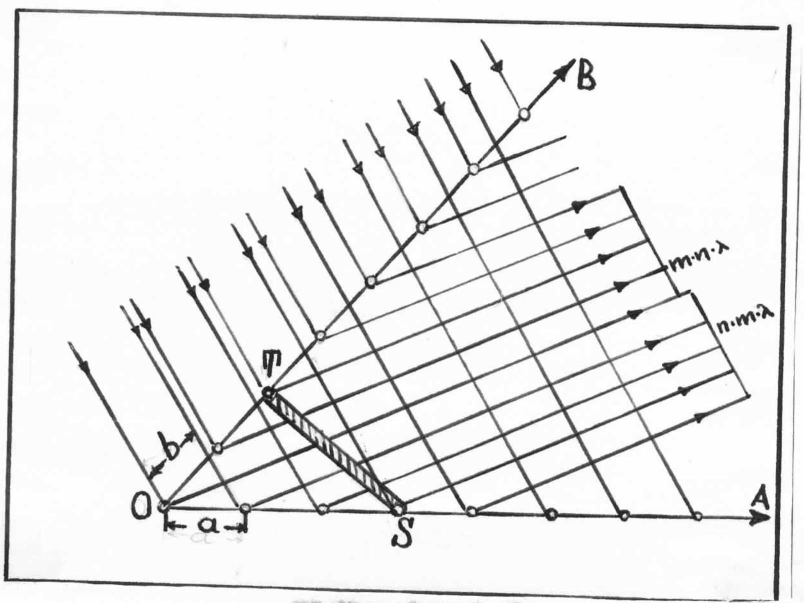
Konusi predstavljeni na slici su positivni. Konusi koje bi dobili na levoj strani slike u odnosu na ishodišnu tačku bili bi nagativni.

Lauesov uslov može se generalisati na trodimensijonalne prostranstvu:

$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_{01}) = n\lambda \qquad \cos\alpha_1 = \cos\alpha_{01} + \frac{n\lambda}{a}$$
$$b(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_{02}) = p\lambda \qquad \cos\alpha_2 = \cos\alpha_{02} + \frac{p\lambda}{b}$$
$$c(\cos\alpha_3 - \cos\alpha_{03}) = q\lambda \qquad \cos\alpha_3 = \cos\alpha_{03} + \frac{q\lambda}{c}$$

Geometrijska interpretacija ovih triju jednačina su tri familije konusa, čije se ose poklapaju sa pravcima perioda rešetke: a,b i c. Kada su konusi razmaknuti interferencija je negativna i nema difrakcije pa se samo duž njihove zajedničke izvodnice postiže pozitivna interferencija. $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ odredjuju pravac difraktovanog zraka u funkciji parametara a,b i c i talasne dužine λ.

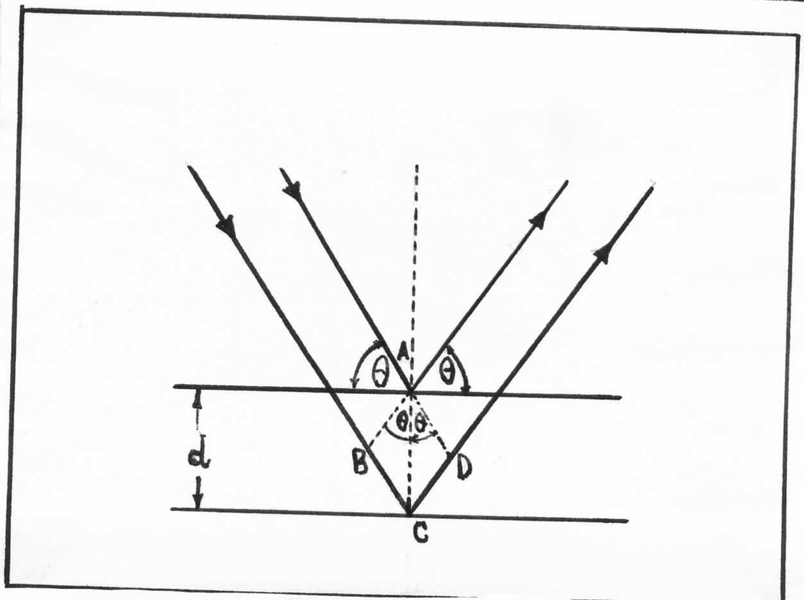
Uslov difrakcije x-zraka na kristalnoj rešetki na osnovu refleksije dali su otac i sin Bragg.



Slika broj 3.

Neka na nizu $\overline{OA}$ imamo difrakciju m-tog reda a na nizu OB n-tog reda. Kada na nizu $\overline{OA}$, gde izmedju talasa koji su difraktovani na dva susedna atoma imamo m talasnih dužina razliku, odbrojimo n čvorova, a na nizu $\overline{OB}$ n čvorova dobijamo tačke S i T koje su u fazi. Isti zaključak važi za svaku tačku linije koja povezuje atome TS. Ako tačke S i T posmatramo kao novi niz, za obe tačke imamo m.n talasnih dužina i to važi za svaku tačku linije koja povezuje atome S i T, pa će se na tom nizu dešavati difrakcija nultog reda. Na osnovu toga difrakcija se na nizovima može svesti na zakone "refleksije" koji su mnogo prostiji.
Za treću dimenziju možemo difrakciju smatrati kao refleksiju sa ekvivalentne ravni.

Na osnovu ovakvog posmatranja difrakcije možemo odrediti Bragov uslov pozitivne interferencije.



Slika broj 4.

Ako imamo dve podjednake ravni (hkl) na rastojanju d i na njih pada x-zrak pod Bragovim uglom Θ , tada će izmedju zraka koji se "reflektovao" na prvoj ravni i zraka koji se reflektovao na drugoj ravni postojati putna razlika:

$$\Delta s = \overline{BC} + \overline{CD} = 2\overline{BC}$$

$$\sin\Theta = \frac{\overline{BC}}{d} \qquad \Delta s = 2\overline{BC} = 2d\sin\Theta$$

Ako je putna razlika jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine λ tada imamo pozitivnu interferenciju tj. dolazi do pojačanja reflektovanih zraka i dobićemo reflekse samo ako je ispunjen uslov

$$n\lambda = 2d\sin\Theta$$

Za n = 1,2,3.... itd. dobija se refleksija prvog, drugog, trećeg itd. reda. Ugao pod kojim ćemo dobiti reflekse dat je na osnovu predhodne j-ne jednačine sa

$$\Theta = \arcsin\frac{n\lambda}{2d}$$

Za manje vrednosti rastojanja d imamo veliki ugao Θ a za velika rastojanja (krupni molekuli, velike elementarne ćelije itd.) imamo malo Θ . Veličina ugla direktno je proporcionalna talasnoj dužini. Bitno je napomenuti da je ukupni ugao skretanja difraktovanog zraka $\alpha = 2\Theta$ što treba imati u vidu pri merenju Bragovih uglova. Za velike vrednosti rastojanja d možemo očekivati i reflekse višeg reda tj. n =...3,4,5,6... itd.dok za male d u odnosu na talasnu dužinu imamo manje reflekse. To znači da ćemo za kraću talasnu dužinu imati na snimku difrakcione slike više refleksa a za veće λ manje mogućih refleksa.

Na primer, ako je rastojanje ekvivalentnih ravni 6,35 A i na njih padaju x-zraci talasne dužine 1,542A pod uglom koji varira od nula do 9o tada će nastati refleksija nultog pa do osmog reda. U slučaju da na isti kristal padaju x-zraci talasne dužine o,79oA pod uglom koji varira od nula do 9o tada će nastati refleksija nultog pa do šesnaestog reda.

EKSPERIMENTALNE DIFRAKCIONE METODE

Postoje dve principijelne različite grupe metoda za dobijanje difrakcione slike rendgenskog zračenja koje je prošlo kroz monokristal: Laue-ova metoda i metoda obrtanja. Laueova metoda koristi beli spektar x-zraka za difrakciju na nepokretnom kristalu. Metoda obrtnog kristala koristi monohromatsko x-zračenja, usmereno na monokristal, koji se obrće oko pravca paralelnog sa jednom od kristalografskih osa a može se podeliti na metode: obrtanje kristala pri nepokretnom filmu (rotaciona metoda) i metoda razvlačenja slojnih linija pri čemu se istovremeno sa obrtanjem kristala translatorno pomera i kaseta sa filmom (Weissenberg-ova metoda).

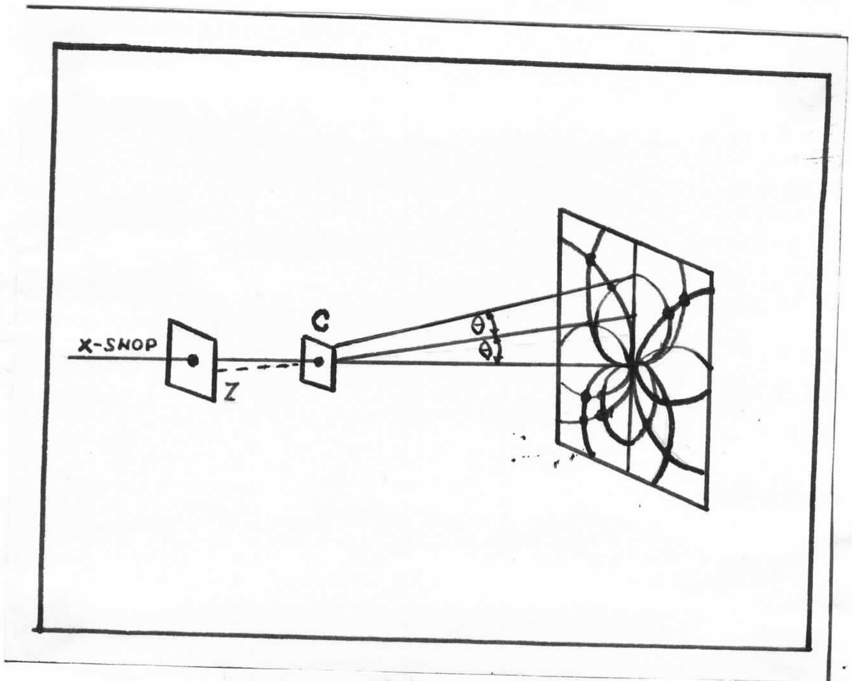
Pored ovih metoda koje se zasnivaju na primeni rendgenskog filma koriste se i difraktometrijske metode zasnovane na primeni uredjaja sa brojačkim detektorima - difraktometrima. Postoje difraktometri različitih konstrukcija kod kojih se koriste različite strategije za snimanje difrakcione slike.

U ovom diplomskom radu nisu korišćene difraktometrijske metode.

LAUE-OVA METODA

Metod nepokretnog filma i nepokretnog kristala ili Laueov metod je najstariji tip snimanja difrakcije x-zraka na kristalima. Difrakcija na kristalu nastaje ako je ispunjen Braggov uslov refleksije a pošto je u Laueovoj metodi kristal nepokretan, što znači da je ugao "sjaja" Θ konstantan, za svaku porodicu kristalografskih ravni (hkl) sa medjuravanskim rastojanjem d_{hkl}, beli spektar x-zraka daje mogućnost da se pri prolazu kroz kristal izaberu one talasne dužine pri kojima će nastupiti difrakcija.

Uzan snop rengenskog zračenja iz kolimatora prolazi kroz nepokretan monokristal postavljen na goniometarsku glavu koja se nalazi prema ravnoj fotokaseti a osa glave paralelna je ravni kasete.



Slika broj 5.

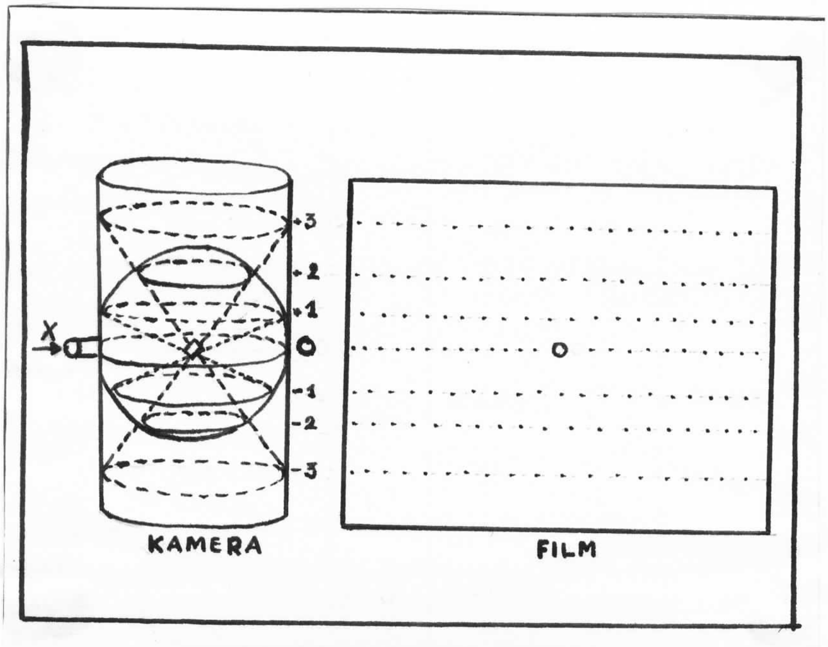
Svako zacrnjenje - "pzega" dobijena na rengenogramu odgovara jednoj odredjenoj talasnoj dužini reflektovanoj sa neke kristalografske ravni (hkl). Ako porodica kristalografski ravni za date indekse (hkl) reflektuje talasnu dužinu λ pri Bragovom uslovu tada porodica ravni sa indeksima (2h,2k,2l), paralelna sa predhodnim, reflektuje u istom pravcu talasnu dužinu $\frac{\lambda}{2}$ itd. Laueov rengenogram sadrži "pege" koje se nalaze na elipsoidnim presecima serije difrakcionih konusa a zajednički vrh tih konusa je mesto upadnog snopa x-zraka na kristal i daje najjače zacrnjenje na filmu. Sve pege jedne elipse su rezultat refleksije od porodice ravni paralelnih osi jedne "zone".

Pege će biti rasporedjene po elipsi (za θ manje od 45), hiperboli (za θ veće od 45), paraboli (θ =45) ili pravoj liniji (θ =0).

S obzirom da simetrija u rasporedu kristalografskih ravni u odnosu na upadni snop dovodi do simetričkog rasporeda "pega" na rendgenogramu, to se ova metoda koristi za orijentaciju kristala po kristalografskim osama a moguće je i odrediti kome tipu Laue-ove simetrije pripada kristal. Indeksiranje dobijenih "pega" sa odgovarajućih kristalografskih ravni (hkl) koje reflektuju i merenje intenziteta kristalnih refleksija je otežano, pošto iz širokog spektra talasnih dužina može da dodje do refleksije raznih redova od istih kristalografskih ravni, te nastaje poklapanje "pega" na rendgenogramu.

METODA ROTACIJE

Monohromatsko zračenje omogućava da se dobiju snimci koji daju daleko više podataka nego snimci dobijeni predhodnom metodom. Kod metode rotacije osa goniometarske glave na kojoj se nalazi centrirani kristal po jednoj kristalografskoj osi, poklapa se sa osom rotacije a upadni snop monohromatskih x-zraka je u pravcu normale na njih. Skup identičnih kristalografskih ravni za koje je ispunjen Bragov zakon refleksije četiri puta prolazi kroz reflektujući položaj prilikom jedne rotacije kristala, tako da se na filmu u cilindričnoj kaseti, oko goniometarske glave, pojavljuju četiri zacrnjenja koja su simetrična u odnosu na mesto upadnog snopa na filmu.



Slika broj 6.

Ako na kristal, orijentisan tako da je pravac x-zraka normalan na jednu od osa kristala, koja je istovremeno i osa obrtanja na filmu (slika broj 6) koji u cilindričnoj kameri opkoljava kristal, kada se raširi, uočava se niz tačaka poredjanih po paralelnim pravim linijama koje se zovu slojne linije. Svaka slojna linija se javlja kao rezultat difrakcije od kristalografskih ravni čiji je jedan indeks konstantan. Nultu slojnu liniju čine pravci difraktovanog zračenja koji leže u ekvatorijalnoj ravni, sa kristalografskih ravni čiji je jedan indeks nula.

Redosled slojnih linija se slaže sa indeksima difrakcionih konusa. Ako je duž obrtne ose usmerena jedna od kristalografskih osa a,b, ili c, tada broj slojne linije neposredno daje jedan od tri indeksa difrakcije n,p, ili q. Na primer, ako se rotaciona osa poklapa sa osom kristala, na nekoj m-toj slojnoj liniji raspoređjene su sve tačke (n,p,q) u kojima je q-ti indeks m.

Rastojanje izmedju slojnih linija zavisi od: talasne dužine upotrebljenog zračenja λ, prečnika kasete D_K i periodičnosti kristala duž kristalografske ose oko koje se vrši obrtanje tako da se perioda kristala duž ose obrtanja izračunava po obrascu.

$$p = \frac{n\lambda}{\sin\left[\operatorname{arc\,tg} \frac{2y_n}{D_K}\right]}$$ gde je $2y_n$ rastojanje izmedju +n-te i - n-te slojne linije. Svaki ceo broj n odgovara jednoj slojnoj liniji.

Na takav način izračunavaju se periode identičnosti duž svih kristalografskih osa (periode jedinične ćelije kristala) ako se kristal orijentiše tako da se njihov pravac poklapa sa osom rotacije kristala.

PRIPREMA KRISTALA ZA SNIMANJE

Za istraživanje kristala 3-metil-izohinolina su upotrebljivani kristali firme "British Drug Hauses Ltd". Ovaj kristal je providan. Pločastog je spoljašnog oblika. Sublimiše na sobnoj temperaturi neprijatnog mirisa. Kada smo izdvojili nekoliko uzoraka na staklenu pločicu nakon 24 časa svi su se uzorci istopili.

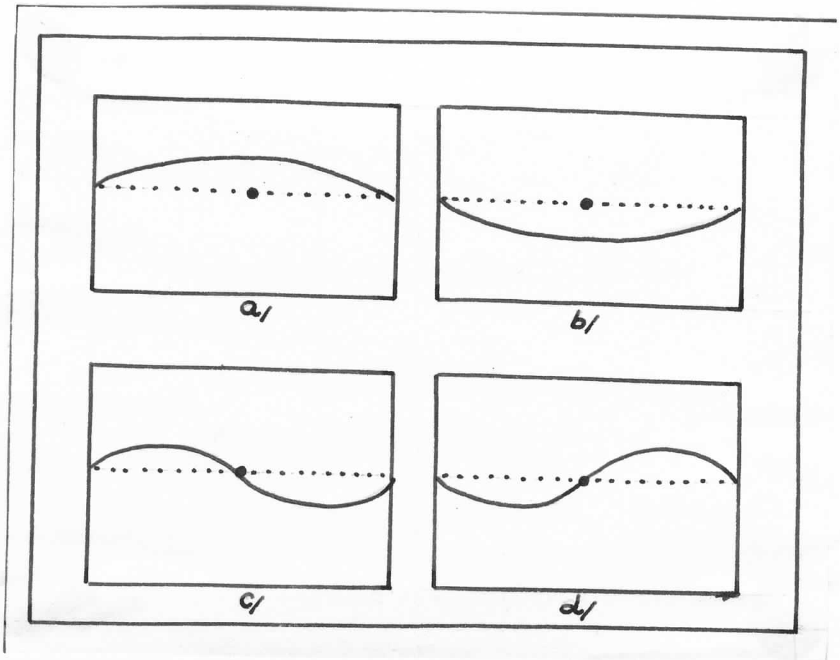
Iz mnoštva uzoraka koje smo imali teško je bilo odabrati kristal odgovarajuće veličine. Pokušali smo da prekristalisacijom dobijemo veći kristal ali smo primetili da kristališe, uglavnom, igličasto. Ne rastvara se u vodi dok u alkoholu veoma brzo. Pošto,na ovaj način, nismo dobili odgovarajuće rezultate, pronašli smo u drugi više uzoraka, skalpelom očistili i odgovarajuće uzorke zatopili u Lindemanovu staklenu kapilaru.

Ako je priprema dobro izvedena, kristal će biti dovoljno dugo postojan da bi se mogla izvršiti rendgenska analiza.

ORIJENTACIJA KRISTALA

Da bi dobili uspešne difrakcione snimke monokristala potrebno je dobro orijentisati kristal duž neke kristalografske ose. To se postiže pomoću optičkog goniometra. Kapilara sa kristalom se pomoću plastelina pričvršćuje za specijalnu goniometarsku glavu. Goniometarska glava se sastoji od četiri ladjice. Dve ladjice omogućuju translaciju kristala a preostale dve njegovu rotaciju. Obe translacije i obe rotacije su medjusobno normalne.

Kad x-zraci padaju tačno pod pravim uglom na osu kristala, nulta slojna linija je strogo na jednom pravcu. Medjutim, u praksi se retko kada može kristal odma postaviti tako da mu x-zraci padaju normalno na neku od osa. Kada je kristal nepravilnog spoljašnjeg oblika, za prvi snimak se kapilara sa kristalom postavlja tako da osciluje oko nekog proizvoljnog položaja. Ukoliko se tako proizvoljan pravac nalazi daleko od bilo koje ose, posle eksponiranja ćemo dobiti snimak sa sasvim nepravilno rasporedjenim tačkama. Tada kapilaru postavljamo u neki novi proizvoljan položaj i sve tako dok ne dobijemo snimak na kome se može nazreti neki upadljiv pravac. Kada smo blizu ose još uvek je nulta slojna linija deformisana kao posledica kombinacije četiri osnovna odstupanja.



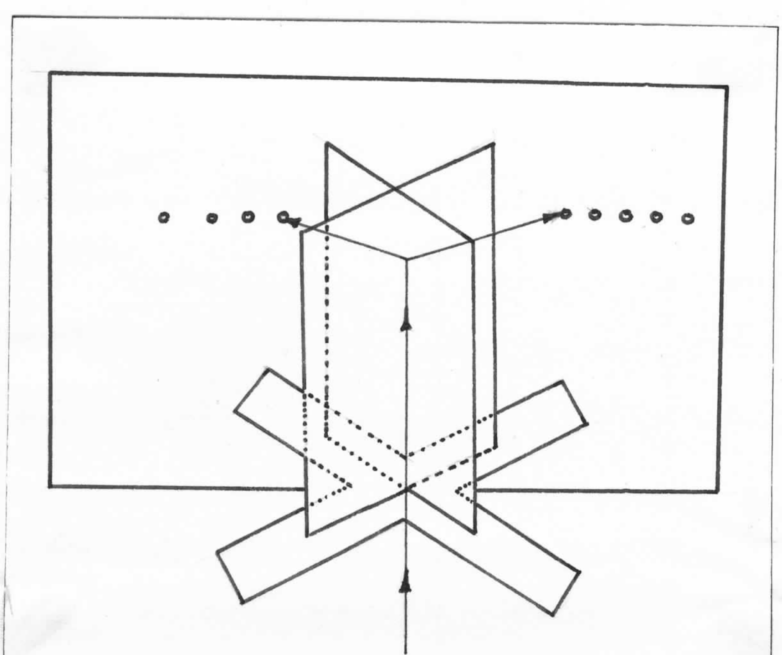
Slika broj 7.

Na slici broj 7 prikazane su osnovne deformacije nulte slojne linije. Deformacija na slici broj 7a javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut prema upadnom snopu x-zraka.
Deformacija na slici broj 7b javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut od snopa x-zraka.
Deformacija na slici broj 7c javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut u desno posmatrano iz pravca ulaza x-zraka.
Deformacija na slici broj 7d javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut u levo posmatrano iz pravca ulaza x-zraka.
Realni slučaji nastaju kao kombinacija navedenih.

Pri korekciji položaja kristala mora se voditi računa o vrsti odstupanja. Pri pomeranju odgovarajuće lađjice može se popraviti položaj kristala kada se predhodno sa filma na osnovu oblika linija tačno utvrdi kakvo je odstupanje u pitanju. Ovakvim sukcesivnim korekcijama položaj kristala može se do te mere popraviti da odstupanje na nultoj slojnoj liniji bude skoro neprimetno.

Pri ispitivanju kristala 3-metil-izohinolina ($C_{10}H_9N$) koristili smo specijalnu metodu, oscilatornu x metodu.

Kod x metode goniometarska glava sa kristalom se postavlja tako da x-zraci padaju pod uglom od 45 u odnosu na svaku lađjicu (slika broj 8)

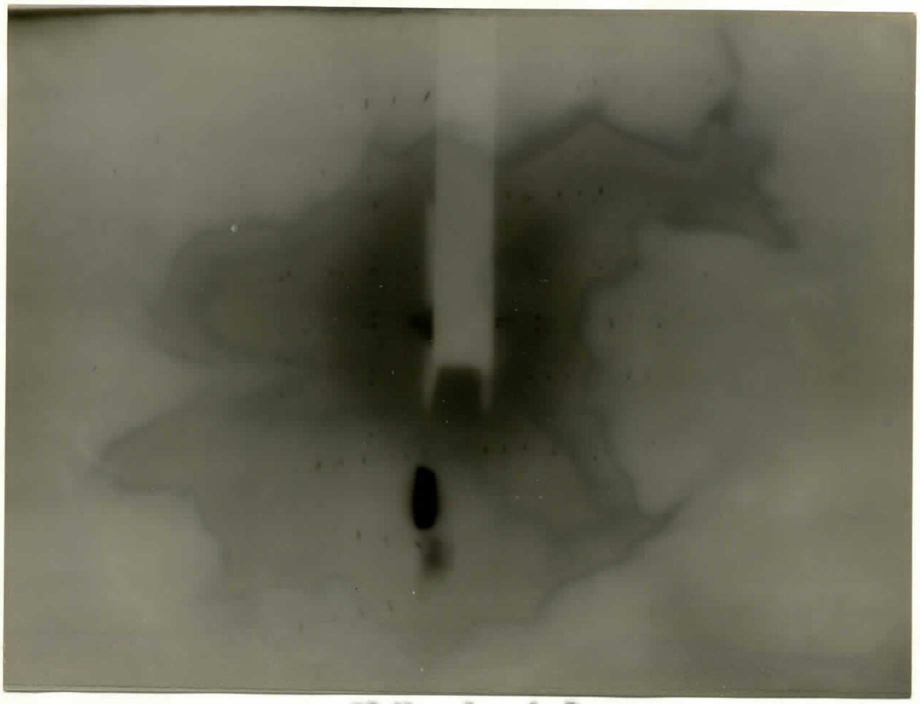


Slika broj 8.

Pomoću lađjice za rotaciju A mogu se menjati položaji ravni koje će davati reflekse na levoj polovini filma. Pomoću lađjice za rotaciju B utiče se na položaj ravni koje će davati reflekse na desnoj polovini filma.

Eksponiranje se vrši neko vreme posle čega se cela glava sa kristalom zaokrene za 180°. Ponovo eksponiramo ali vreme trajanja ekspozicije mora biti znatno drukčije. Odnos izmedju ekspozicija je 3:1.

Kada x-zraci ne padaju tačno pod pravim uglom na osu kristala (slika broj 9) refleksi dobijeni pri dugoj i kratkoj ekspoziciji neće se poklapati nego će se nalaziti jedan iznad drugog.



Slika broj 9.

Korekcija pomoću snimka dobijenog x metodom vrši se na sledeći način:

Na udaljenosti 4,5 cm levo i desno od centra izmeri se rastojanje izmedju odgovarajućih refleksa nastalih pri kratkoj i dugoj ekspoziciji i to rastojanje izraženo u mm se pomnoži sa o,7

$$\Delta x \cdot 0{,}7 = \Delta \alpha^{\circ}$$

Tako se dobiju vrednosti u stepenima za koje treba pomeriti odgovarajuće lađjice.

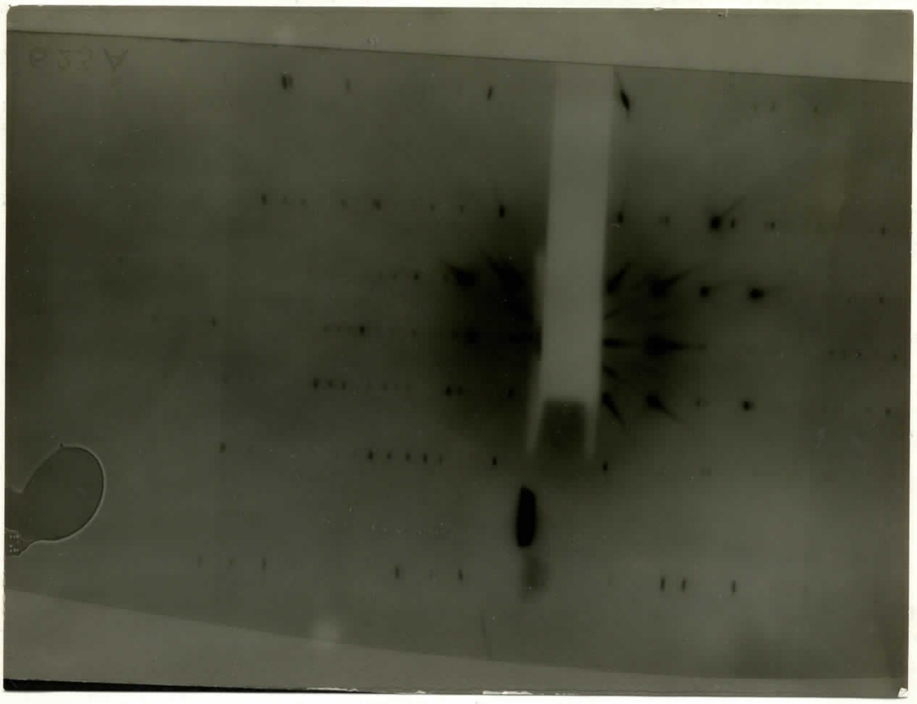
Ako smo prvo izvršili dugu pa zatim kratku ekspoziciju onda se posmatraju slabiji refleksi na filmu i u zavisnosti da li oni leže ispod ili iznad jačih, pomera se odgovarajuća ladjica u pozitivnu, odnosno negativnu stranu za onaj iznos u stepenima koji je dobijen računskim putem. Kada smo bliže osi, rastojanje izmedju refleksa nastalih pri dugoj i kratkoj ekspoziciji će biti manje, tako da kad osa stoji pod uglom od 90° u odnosu na upadni zrak ti refleksi treba da se poklope.

Potrebno je načiniti nekoliko snimaka na principu x metode, kod kojih će biti potrebne sve manje i manje korekcije dok se konačno ne dobije dovoljno dobro poklapanje jakih i slabih refleksa.

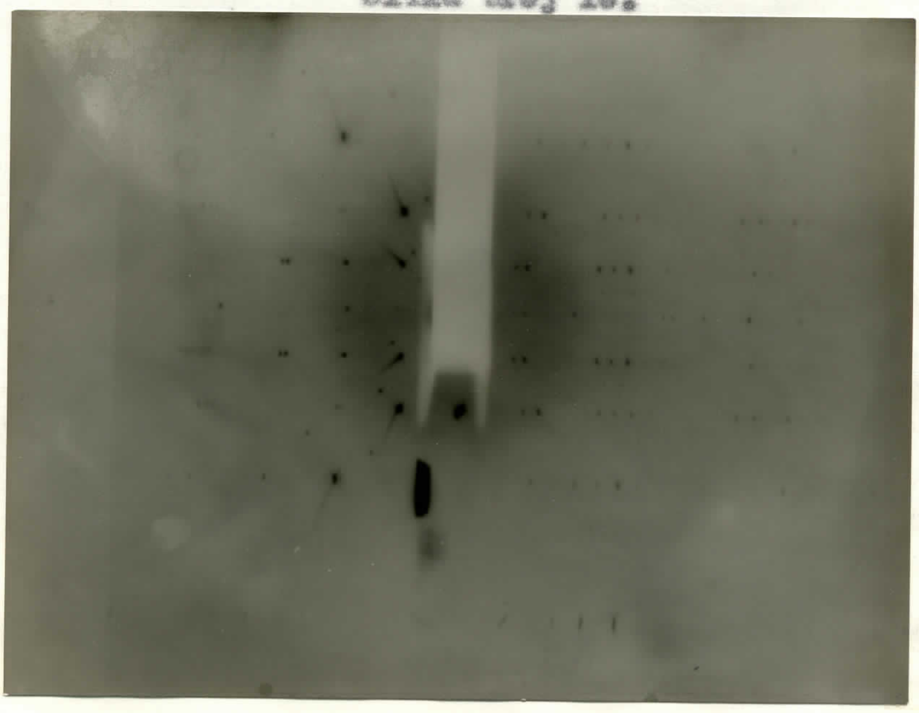
IZRAČUNAVANJE PERIODA

Za izračunavanje periode, snimak sa koga se uzimaju podaci pravi se posle uspele x metode. To je obično rotacioni snimak, pogodniji je od oscilatornog jer je bogatiji refleksima pa se mogu izmeriti rastojanja izmedju većeg broja tačaka i srednja vrednost periode biće preciznija.

Rotacioni snimci ispitivanog kristala dati su na slici broj 10 i 11.



Slika broj 10.



Za računanje periode koristi se obrazac

$$\rho = \frac{n\lambda}{\sin\left[\operatorname{arctg} \frac{2Y_n}{D_K}\right]}$$

gde je D_K prečnik kamere a $2Y_n$ je rastojanje od +n do -n - te slojne linije, λ je talasna dužina zračenja i za bakarnu antikatodu ima vrednost $\lambda_{Cu} = 1{,}54178\ \text{Å}$.
Za precizno odredjivanje periode moramo koristiti efektivan prečnik kamere a ne onaj koji fabrika propisuje. Efektivan prečnik kamere može se odrediti baždarenjem pomoću nasnimljenog praha germanijuma ili nekog drugog čistog elementa koji daje linije pod velikim uglovima i čije su periode poznate.

U ovom radu nismo koristili direktno onaj obrazac za periodu već smo izmerena odstojanja izmedju odgovarajućih slojnih linija delili sa 2R i dobijenim vrednostima, iz specijalnih tablica, su korespondirane vrednosti perioda. Ako se meri razmak 1. i -1. slojne linije vrednostima $2Y_{(1,-1)}/2R$ odgovaraju u tablicama direktno vrednosti perioda. Za 2,3.... slojnu liniju, vrednostima perioda odgovaraju brojevi iz tablica koje treba još množiti sa 2,3,4.... Na taj način dobili smo vrednosti perioda za kristal 3-metil-izohinolin ($C_{10}H_9N$) koje su date u tabeli.

Sa oscilatornog snimka oko a-ose (slika broj 1o) sledi:

n	2Y (mm)	a(Å)	
1	14,45	6,23	
2	33,11	6,22	$\bar{a}$=(6,23+o,o2)
3	62	6,24	

Sa oscilatornog snimka oko b-ose (slika broj 11) sledi:

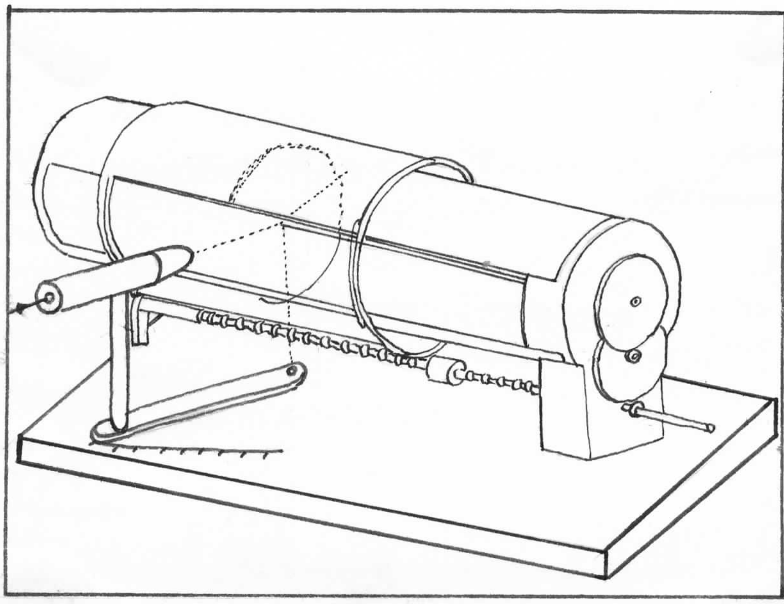
n	2Y (mm)	b(Å)	
1	17	7,56	
2	25,51	7,55	$\bar{b}$=(7,56+o,o2)
3	44	7,58	

Periodu c smo odredili pomoću Weissenbergovog snimka oko b ose primenjujući izraz

$$c = \frac{l\lambda}{nc^{*}\sin 93{,}7^{\circ}}$$

00l	c(Å)	
004	16,61	
006	16,6o	$\bar{c}$=(16,61±o,o3)Å
00,1o	16,62	
00,12	16,61	

Na oscilatornom snimku monokristala gde je kamera nepomična refleksi se često preklapaju. Dabi dobili odvojene reflekse od svake ravni ponaosob, neophodno je primeniti metod pokretnog kristala i pokretne kamere. U tu svrhu se koristi Weissedbergov uredjaj prikazan na slici broj 12



Slika broj 12.

Weissenbergov uredjaj sastoji se iz cilindrične kamere duž čije se ose postavlja goniometarska glava sa kristalom koji može da osciluje. Kamera se ujedno pomera duž svoje ose, pri čemu je pomeranje kamere sinhronizovano sa obrtanjem kristala. Na odgovarajuće nosače kamere mogu se postaviti metalni zaštitni cilindri za izdvajanje odgovarajuće slojne linije. Ali, refleksi te slojne linije, ukoliko se pomera kamera, neće biti samo na jednoj liniji kao kod običnog oscilatornog snimka već će se rasporediti po celoj dužini filma.

Time se na snimku dobiju zakrivljene linije.

Pri snimanju nulte slojne linije oko neke ose, potrebno je simetrično, levo i desno, postaviti zaštitne prstenove tako da se u njihovom razmaku vidi kristal a da je razmak toliki da ne dozvoljava prolazak refleksima koji ne pripadaju nultoj slojnoj liniji. Treba napraviti probni snimak (posebno za više slojne linije) da bi se videlo da li tačke sa izabrane slojne linije padaju na sredinu izdvojene trake na filmu. To je oscilaterni snimak samo što se postave prstenovi. Kada je izdvajanje uspelo, pristupa se snimanje na Weissenbergovoj kameri.

Kada snimamo nultu slojnu liniju oko b ose dobićemo na Weissenbergovom snimku samo reflekse od onih ravni koje su paralelne b-osi, odnosno od ravni sa indeksima (hol). Na snimku se dobiju i refleksi koji leže duž dveju pravih linija a potiču od ravni koje su paralelne još i nekoj drugoj osi kristala, sem b-osi. Ako su paralelne još i a-osi, imaće indekse (ool) a ako su paralelne c-osi (hoo).

Ovo se može objasniti na sledeći način: svi ti refleksi nastaju od zone reflektujućih ravni koje se supkcesivne smenjuju u pogodnim položajima za pozitivnu interferenciju. Neka je vreme izmedju takvih položaja (t), a brzina linearnog kretanja kamere normalna ~~x-zrak~~ v pomak reflektovanog snopa (x) u pravcu kretanja kamere je

$$x = v \cdot t$$

Pošto kristal istovremeno osciluje reflektovani x-zrak će imati i pomeranje normalno na pravac kretanja kamere. Ako je R-poluprečnik kamere a ω ugaona brzina obrtanja reflektovanog snopa, pomeranje se može izraziti kao:

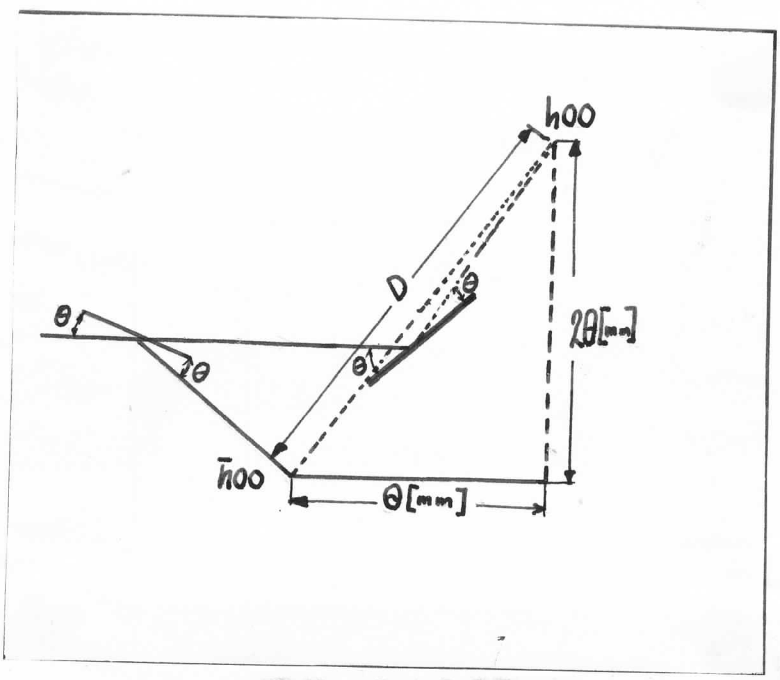
$$y = \omega \cdot R \cdot t$$

Kada su v i ω konstantne veličine, ove dve jednačine karakterišu pravu u parametarskom obliku. To znači da će refleksi kojima možemo pridružiti indekse (hoo), (oko) i (ool) biti na pravim linijama. Te prave linije javljaju se na Weissenbergovom snimku ponovo posle 180. S obzirom da je rastojanje refleksa od sredine filma proporcionalno recipročnoj vrednosti periode, najčešće kažemo da se na ovakvom, Weissenbergovom snimku vide recipročne periode. Jasno je da se na svakom snimku vide dve recipročne periode tj. one oko kojih kristal ne osciluje.

Te dve periode se sa ovakvog snimka mogu i odrediti ukoliko se zna kristalografski sistem kome pripada kristal. Kvadratna forma daje vezu:

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = f(h,k,l,a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$$

gde su: hkl-poznati Milerovi indeksi izabranog refleksa.
a,b,c-vrednosti perioda kristala.
α,β,γ-uglovi izmedju kristalografskih osa.
Kao što je rečeno, refleksi koji leže na pravim linijama na snimku nulte slojne linije imaju dva indeksa jednaka nuli. Tako se za te reflekse kvadratna forma znatno uprošćava što će omogućiti odredjivanje perioda uz poznavanje uglova α,β,γ. Zbog toga se biraju mrlje na donjoj i gornjoj polovini filma koje su ekvivalentne tj. imaju iste indekse. One su medjusobne "smaknute" za ugao čija se vrednost može odrediti sa slike broj 13.



Slika broj 13.

Do formule pomoću koje se može odrediti ugao θ ako izmerimo rastojanje izmedju ekvivalentnih tačaka na gornjoj i donjoj polovini snimka u milimetrima može se doći na sledeći način:

Standardna Weissinbergova kamera je konstruisana tako da ima prečnik od 57,29 mm i da se horizantalno pomeri za 1 mm dok se kristal obrne za 2 stepena.

S obzirom na prečnik, obim je takav da 1 mm odgovara ugao od 2 a pošto je za pojavljivanje ekvivalentnog refleksa potrebno da se kristal obrne za 2°, kamera će se onda pomeriti za 6mm. Kako je ugao izmedju ekvivalentnih refleksa 4°, odnosno 2° mm, jasno je da se ugao φ može izraziti kao

$$\varphi = \mathrm{arc\,tg}\frac{2\Theta}{\Theta} = \mathrm{arc\,tg}\,2 \Rightarrow \varphi = 63^\circ 26'$$

Sa crteža je dalje očigledno

$$2\Theta = D\sin\varphi \Rightarrow \Theta = \frac{D}{2}\sin\varphi \Rightarrow \Theta = \frac{D}{2}\cdot 0{,}89441$$

Ovde je takodje potrebno prethodno naći tačnu vrednost prečnika kamere. U tu svrhu se na Weissenbergovom snimku snimi traka poznatog praha i uobičajenim postupkom nadje tačan poluprečnik.

Izraz za Braggov ugao refleksije izabranog refleksa mora još da sadrži korekcioni faktor koji će uzeti u obzir odstupanja tačnog poluprečnika od predvidjene fabričke vrednosti koja iznosi 2R=57,29mm. Tako konačan izraz za odredjivanje ugla Θ ima oblik

$$\Theta = \frac{D}{2}\cdot 0{,}89441\cdot\frac{57{,}29}{2R_{KORIGOVANO}}$$

ODREDJIVANJE KRISTALOGRAFSKOG SISTEMA

U zavisnosti od odnosa parametara elementarne ćelije i uglova koje ose medjusobno zaklapaju, svi kristali se mogu svrstati u sledećih sedam sistema:

KRISTALOG. SIS.	$\alpha\ \beta\ \gamma$	$a\ b\ c$
TESERALNI	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b=c$
TETRAGONALNI	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=b\neq c$
ORTOROMBIČNI	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a\neq b\neq c$
MONOKLINIČNI	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	$a\neq b\neq c$
TRIKLINIČNI	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$	$a\neq b\neq c$
HEKSAGONALNI	$\alpha=\beta=90^\circ\ \gamma=120^\circ$	$a=b\neq c$
TRIGONALNI	$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ<120^\circ$	$a=b=c$

Za jednoznačno odredjivanje kristalografskog sistema dovoljna su dva snimka oko nultih slojnih linija po Weissenbergovoj metodi. Uporedjivanjem snimka sa standardnom Weissenbergovom mrežom mogu se odrediti uglovi izmedju osa i da li su i koje ose medjusobno jednake, u zavisnosti od toga da li su rastojanje izmedju odgovarajućih tačaka na dvema osama ista ili ne.

Kristal 3-metil-izohinolin ima sve recipročne ose pa i kristalografske ose različite, dva ugla su od 90° a treći je veći od 90°. Na osnovu tablice za kristalografske sisteme zaključujemo da ovaj kristal pripada monoklinskom sistemu a ugao različit od 90° naziva se monoklinski ugao. Ugao na Weissenbergovom snimku se odredjujem merenjem razmaka kome odgovara pomak od 180° i razmaka kome odgovara pomak od β° (monoklinski ugao) pri čemu je prvo rastojanje, rastojanje na filmu od jedne iste recipročne ose koja se pojavljuje na različitim mestima a drugo rastojanje je ono koje je duže izmedju dve ose koje grade monoklinski ugao:

$$D:180=d:\beta \qquad \beta^\circ=180\frac{d}{D}$$

Sa Weissenbergovog snimka nulte slojne oko b-ose dobili smo sledeće vrednosti:

D(mm)	d(mm)	β°	
80,4	41,9	93,8	
80,6	42	93,7	$\beta = 93^\circ\ 45'$
80,7	42,1	93,7	

Da bismo koristili Weissenbergove snimke za odredjivanje periode kristala potrebno je poznavanje kristalografskog sistema . Za monoklinski sistem kvadratna forma data je izrazom:

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}}$$

Sa snimka oko c-ose mogu se odrediti druge dve periode. Na celom snimku nulte slojne linije indeks l=o a na samoj a^*-osi i indeks k=o pa se iz predhodne formule dobije

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{l^2}{a^2\sin^2\beta} \Rightarrow a = \frac{h\lambda}{2\sin\theta\sin\beta}$$

Na b^*-osi (b-recipročna osa) javljaju se refleksi tipa OkO pa je

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k^2}{b^2}} \Rightarrow b = \frac{k\lambda}{2\sin\theta}$$

ODREDJIVANJE GUSTINE KRISTALA

Postoji više metoda za odredjivanje gustine čvrstih tela a u ovom radu korišćenja je metod piknometra.
Za tela koja imaju takav oblik da im se zapremina može direktno izmeriti, gustina se može odrediti iz odnosa $\frac{m}{V}$ što znači da je pored merenja zapremine potrebno još samo merenje mase. Ako su čvrsta tela u praškastom stanju ili pak takvih dimenzija da nije moguće merenje dimenzije lénjirom sa nonijusom, mikrometarskim zavrtnjem i sl., onda pristupamo metodi piknometra.

Piknometar je staklena bočica tačno odredjene zapremine. Ima stakleni ugladjeni zatvarač kroz koji prolazi uzani kanal. Kada je zatvarač u svom ležištu a piknometar napunjen nekom tečnošću do vrha kanala onda on sadrži, za datu temparaturu, tačnu odredjenu zapreminu tečnosti Piknometrom se može odrediti gustina čvrstih tela ako se ista nalaze u sprašenom ili zrnastom stanju, naravno pod uslovom da ista nisu rastvorljiva u vodi ili nekoj drugoj tečnosti pomoću koje se vrši merenje.

Odredjivanje gustine vrši se na sledeći način: izmeri se masa sprašenog tela, piknometar se zatim napuni destilovanom vodom i izmeri njegova masa zajedno sa sprašenim telom pored njega, isprazni se piknometar i u njega ubaci sprašeno telo a zatim dopuni destilovanom vodom i izmeri njegova masa.

m_p - masa piknometra (g)	$m_p = 10,0070$ (g)
m_{P_v} - masa piknometra sa destilovanom vodom (g)	$m_{P_v} = 30,0900$ (g)
m_{P_t} - piknometra sa telom u njemu (g)	$m_{P_t} = 11,2870$ (g)
m_t - masa tela (g)	$m_t = 1,2800$ (g)
m_1 - masa piknometra sa vodom i tela pored njega	$m_1 = 31,3700$ (g)
m_2 - masa piknometra sa vodom i telom u njemu (g)	$m_2 = 30,2985$ (g)
ρ_0 - gustina vode na 20C (g/cm^3)	$\rho_0 = 0,9982$ (g/cm^3)

ODREDJIVANJE BROJA MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI

Da bismo odredili broj molekula u elementarnoj ćeliji potrebna je molekulska težina, odnosno bruto formula ovog kristala i koristeći vrednosti za atomske težine pojedinih elemenata možemo izračunati težinu jednog gram-mola

10 C = 10.12,010 = 120,10 (g)
9 H = 9.1,00785 = 9,07065 (g)
1 N = 1.14,008 = 14,008 (g)
M = 143,17865 (g)

Da bismo odredili broj molekula u elementarnoj ćeliji pođimo od opšteg izraza za gustinu tela

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m-masa svih atoma u elementarnoj ćeliji a V je zapremina elementarne ćelije

$$m = Z \cdot M \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ [g]$$

Z-broj molekula u elementarnoj ćeliji kristala
M-molekulska težina a 1,66.10 (g) je faktor sa kojim, ako pomnožimo Z.M dobijamo masu u gramima.

$V = a.b.c \cdot \sin\beta$ - za monoklinski sistem i ako se a, b i c izraze u centimetrima tada je

$$V = a.b.c \cdot \sin\beta \cdot 10^{-24}\ (cm)$$

$$\rho = \frac{Z \cdot M \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}}{a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta \cdot 10^{-24}} = \frac{Z \cdot M \cdot 1{,}66}{a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta} \Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta}{M \cdot 1{,}66}$$

Tako, ako se nekom metodom odredi gustina kristala i odredi se zapremina elementarne ćelije a pošto je Avogadrov broj N poznata konstanta, lako se može naći broj molekula u elementarnoj ćeliji. Za kristal 3-metil-izohinolin dobili smo sledeće vrednosti:

$a = 6{,}23\ (Å)$ $\alpha = 90°$
$b = 7{,}56\ (Å)$ $\gamma = 90°$
$c = 16{,}61\ (Å)$ $\beta = 93°45'$
$\rho = 1{,}19\ (g/cm^3)$

Ako gornje vrednosti ubacimo u formulu za Z:

$$Z = \frac{\rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta}{M \cdot 1{,}66} = \frac{1{,}19 \cdot 6{,}23 \cdot 7{,}56 \cdot 16{,}61 \cdot \sin 93^{\circ}45'}{143{,}19 \cdot 1{,}66} \approx 4$$

Znači da se u svakoj elementarnoj ćeliji nalazi po četiri molekula. Vidimo da se broj molekula u elementarnoj ćeliji, izračunat na osnovu eksperimentalne gustine dobie kao najbliži ceo broj. Za monoklinski sistem Z može biti 1,2,4,8..
Ovo ograničenje broja molekula u elementarnoj ćeliji potiče od elemenata simetrije koji su prisutni u datoj prostornoj grupi. Elementi simetrije u monoklinskom sistemu ne dozvoljavaju smeštaj tri molekula u elementarnoj ćeliji. Tako, ako uzmemo sada broj molekula kao poznatu veličinu možemo dobiti gustinu iz sledeće relacije

$$\rho_R = \frac{MZ \cdot 1{,}66}{V} = 1{,}22 \; [g/cm^3]$$

Ovako dobijena gustina naziva se "rendgenska" gustina, koja bi odgovarala stvarnoj ukoliko bi kristal bio potpuno savršen. Broj molekula po elementarnoj ćeliji može da bude značajan za odredjivanje prostorne grupe, a obavezno pomaže da se utvrdi da li su dobro pridruženi indeksi tačkama odnosno da li je dobijena prava vrednost za periodu ili neki multiplet prave vrednosti.

ZAKONI POGAŠENJA I ODREDJIVANJE PROSTORNE GRUPE

Kristalne rešetke u čvorovima kod koje se nalaze složeni motivi možemo podeliti na više podrešetaka tako da svaka podrešetka u svojim čvorovima ima atome iste vrste. Tako se problem difrakcije može tretirati na taj način što ćemo uzimati da se difrakcija vrši na svakoj podrešetki i interferencijom ovih, na podrešetkama difraktovanih talasa nastaje rezultujući talas. Intenzitet zraka koji izaziva zacrnjenje na filmu proporcionalan je kvadratu modula amplitude rezultujućeg talasa

$$I = k|F|^2$$

F-se naziva strukturna amplituda i ona je karakteristična za svaku kombinaciju indeksa (hkl) i data je izrazom

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\left[\sum_{i=1} f_{oi} \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)\right]^2 + \left[\sum_{i=1} f_{oi} \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)\right]^2}$$

gde je f_{oi} atomske faktor rasejanja. On zavisi od vrste atoma i pravca difraktovanog zraka.

x_i, y_i, z_i su koordinate atoma koji pripadaju istoj ravni sa indeksima (hkl).

Iz formule se vidi da intenzitet refleksa zavisi od rasporeda atoma. Za odredjeni raspored atoma pojedini refleks će biti intenzivniji, za drugi slabiji a može se desiti da se neki refleksi čak potpuno ugase. Dakle, zakonitosti u pogašenju refleksa su odraz simetrije kristala.

1890 godine E.A. Fjodorov i A. Šenflis su odredili 230 prostornih grupa u koje se mogu svrstati svi kristali prema elementima simetrije. Za tačno odredjivanje prostorne grupe kojoj pripada dati kristal koristimo zakone pogašenja do kojih dolazimo indiciranjem tj. odredjivanjem indeksa pojedinih refleksa Weissenbergovih snimaka.

Zakoni pogašenja koji odgovaraju ovim prostornim grupama sredjeni su i dati u International Tables for x-ray Crystallography (Vol 1)

Pri odredjivanju prostorne grupe potrebno je snimiti četiri Weissenbergova snimka i to nultu i prvu slojnu liniju oko bar dve kristalografske ose. Kod viših singonija odstupa se od ovog pravila gde je gašenje refleksa češće pa se pristupa snimanju oko druge ili treće slojne linije.

Pri izdvajanju prve slojne linije treba iskrenuti kameru i za odredjenu vrednost pomeriti prstenove. Inklinacioni ugao za koji se iskreće kamera odredjuje se iz obrasta

$$\sin\mu = \frac{\lambda}{2p}$$

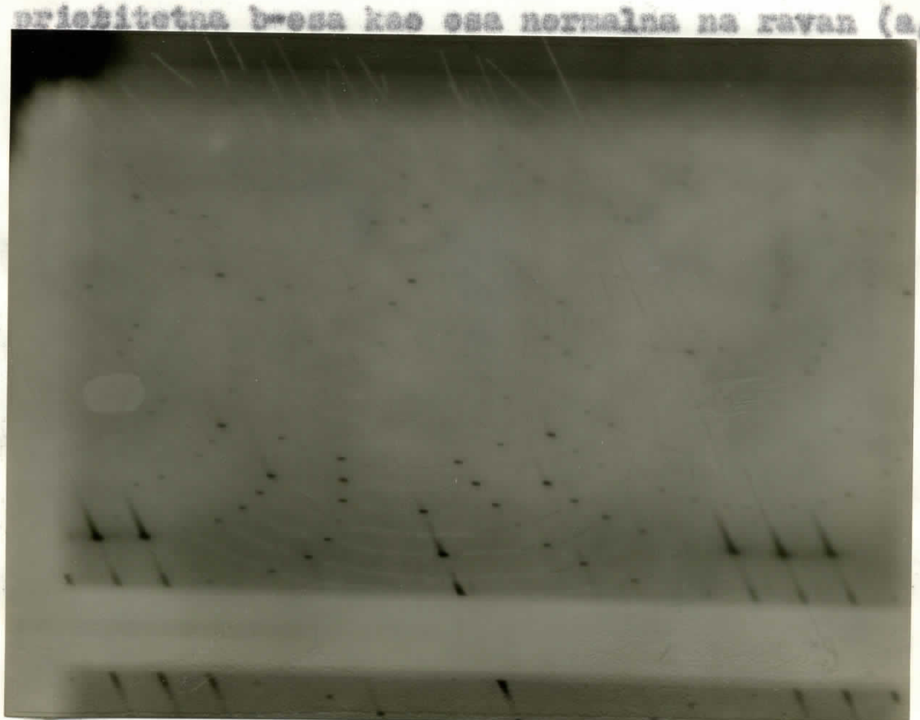
gde je p-perioda oko koje se snima.

Ukoliko se postavlja druga slojna linija onda se ona tretira za prvu tj. umesto p stavlja se $p/2$ ili ako se izdvaja n-ta slojna, umesto p stavlja se (p/n).

Pomeranje prstenova, oba na istu stranu, u odnosu na položaj za snimanje nulte slojne linije, izračunava se iz relacije

$$\Delta x = 23{,}7 \cdot tg\mu$$

Kristal 3-metil-isohinolin pripada monoklinskoj singeniji za koju su u internacionalnim tablicama dati zakoni ~~pregašenja~~ pogašenja za reflekse sledećih tipova: hkl, h0l, 0k0 ukoliko je prioritetna b-osa kao osa normalna na ravan (a,c).



Slika broj 14.

Slika broj 15.

Slika broj 16.

Slika broj 17.

Sa snima nulte slojne linije (slika broj 14) oko a-ose dobili smo sledeće zakonitosti pogašenja:

0k0

o2o o4o o6o o8o..... (k=2n)

00l

oo2 oo4 oo6 oo8..... (l=2n)

0kl

o11 o12 o13 o14 o15 o16 o17 ...
o21 o22 o23 o24 o25 o26 o27 ...
o31 o32 o33 o34 o35 o36 o37 ...

Sa snimka prve slojne linije (slika broj 15) oko a-ose dobili smo sledeće vrednosti pogašenja:

1k0

11o 12o 13o 14o 15o....

10l

1o2 1o4 1o6 1o8 1o,1o11(l=2n)

1kl

111 121 131 141....
112 122 132 142....
113 123 133 143....
114 124 134 144....

Sa snimka nulte slojne linije (slika broj 16) oko b-ose dobili smo sledeće vrednosti pogašenja:

h00

100 200 300 400 500...

00l

002 004 006 008....(l=2n)

h0l

102 104 106....
202 304 306.....
302 504 406....
502..... (l=2n)

Uočava se pojava refleksa samo za parne vrednosti indeksa l.

Sa snimka prve slojne linije (slika broj 17) oko b-ose dobili smo sledeće vrednosti pogašenja:

h1o	o11
11o 21o 31o 41o 51o....	o13 o14 o15 o16 o17....
h11	~~o10~~
111 211 311 411	
112 113 114 115	
113 114 115 116	
114 115 116 117	

Sa Weissenbergovih snimaka datih na slikama 14,15,16 i 17 zaključujemo da za hkl nema zakonitosti pogašenja tj. javljaju se mrlje čije hkl može biti bilo koje a ta činjenica nam govori da je rešetka tipa P (primitivna).

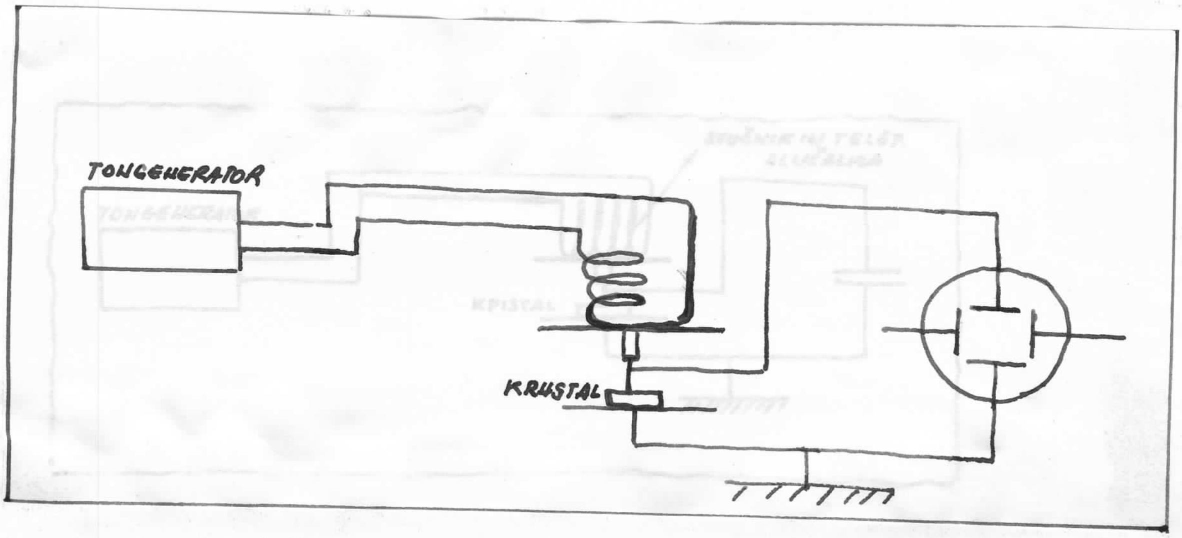
Za reflekse tipa OkO uočavamo sistematsko gašenje svih refleksija za svako neparno k što znači da imamo duž b-ose helikoidalnu osu drugog reda.

Ustanovljeno je i sistematsko gašenje svih refleksija tipa hOl za svako neparno l što znači da postoji klizeća ravan simetrije normalna na b-osu a klizanje je paralelno c-osi.

Na osnovu ovih zakonitosti jednoznačno je odredjena centrosimetrična prostorna grupa $P2_1/c$

ISPITIVANJE POJAVE PIEZOELEKTRIČNOSTI KRISTALA

Za ispitivanje piezo-električnosti kristala može se koristiti aparatura koja se šematski može predstaviti kao na slici broj 18.



Slika broj 18.

Iz tongeneratora napaja se mali zvučnik ili telefonska slušalica za čiju je membranu pričvršćen jedan šiljak koji pritiska ispitivani kristal. Ako je kristal piezoelektričan, pod dejstvom pritiska na naspramnim stranama se javlja naboj koji se može konstatovati. U slučaju da se pritisak naizmenično menja i naelektrisanje na naspramnim stranama se menja naizmenično. Ovaj naizmenični naboj se odvodi na horizontalne ploče osciloskopa i na ekranu se pojavljuje sinusoida što je znak da je kristal bez centra simetrije.

Ako se ne dobija signal na ekranu osciloskopa iz toga ne možemo sa sigurnošću zaključiti da je kristal centrosimetričan. Naime, moguće je da je piezoelektrični signal ispod granice osetljivosti osciloskopa. Prema tome, sa sigurnošću možemo utvrditi samo odsustvo centra simetrije.

Z A K LJ U Č A K

U toku ispitivanja kristala 3-metil-izohinolina utvrdili smo da pripada monoklinskoj singeniji sa parametrima elementarne ćelije:

$$\bar{a} = (6,25 \pm 0,01)\ Å$$
$$\bar{b} = (7,56 \pm 0,02)\ Å$$
$$\bar{c} = (16,61 \pm 0,03)\ Å$$

Monoklinski ugao ima vrednost

Broj molekula u elementarnoj ćeliji je četiri.

Vrednost eksperimentalne gustine je:

$$\rho_{MER} = 1,19\ [g/cm^3]$$

Vrednost rendgenske gustine je:

$$\rho_{RENT} = 1,22\ [g/cm^3]$$

Kristal pripada prostornoj grupi P21/c.

Kristal je ispitivan i difraktometarskom metodom. Na difraktometru tipa SINTEX P21

$$\bar{a} = 6,25\ Å$$
$$\bar{b} = 7,54\ Å$$
$$\bar{c} = 16,58\ Å$$
$$\beta = 93,83^\circ$$

Time su potvrdjeni rezultati koje smo dobili na osnovu rotacionih i Weissenbergovih snimaka.

L I T E R A T U R A

1. Bekij-Paraj-Kešic, Rentgenestrukturnij analiz
   Meskva (1965.)
2. Dr. Rudelf Kehlhaas, Dr. Helmut Otte
   Rentgen strukturanalusa von kristallen
   Berlin (1955.)
3. G.B. Bekij Kristallehemija
   Meskva (1971.)
4. Č.Kitel, Uvedu fiziku čvrsteg stanja
   Beegrad (197e.)
5. Dr.S. Carić, Uvedu fiziku čvrsteg stanja
   Nevi Sad (1969.)
6. L.I.Mirkin, Spravečnik pe rengenestrukturnemu
   analizu pelikristalev Meskva (1961.)
7. Ralaph W.G. Wuckeff, Crystel structures
   (Velume 6)
8. International Tables fer x-ray crystallegraphy
   (Velume 1)
9. Chemical abskraets, Fermula index (1967-1973.)
10. Šubnikev-Flint-Bekij, Osnevi kristalegrafije
   Beegrad (1952.)