

UNIVERZITET U NOVOM SADU

DIPLOMSKI RAD

LOKALIZACIJA POLOŽAJA  
VODONIKOVIH ATOMA U  
KRISTALNOJ STRUKTURI



NOVI SAD,  
DECEMBAR 1974

MURISIĆ LJUBOMIR

MENTOR:

prof.dr. BELA RIBAR

Zahvaljujem se prof.dr. Beli Ribaru na svesrdnoj pomoći koju mi je pružio pri izradi ovog rada.

Zahvalnost dugujem takođe i dr. Hajni Herak, Bogdanu Prelesniku i Vladi Divjakoviću, koji su mi veoma korisna savetima i uputstvima mnogo pomogli u radu.



## SADRŽAJ

UVOD	str.
1) Fourierova sinteza .....	1
2) Diferentna Fourierova sinteza .....	6
3) Neutronska difrakcija na nonokristalima .....	8
4) Neutronski difraktometar .....	10
5) Ekperimentalni rad .....	11
6) Obnova podataka i lokalizacija vodonikovih atoma ....	14
SAKLJUČAK .....	17
LITERATURA .....	18



## U V O D :

U ovom radu je dat:

- 1) prikaz Fourierove sintese, kao i diferentne Fourierove sintese,
- 2) teorijske postavke o neutronskoj difrakciji na monokristalima, kao i njena primena na istraživanje kristalne strukture,
- 3) opis neutronskog difraktometra NUKLEARNOG INSTITUTA "BORIS KIDRIĆ" u Vinči, kao i način izvođenja eksperimenta na njemu,
- 4) metoda je obrada podataka dobijena sa difraktometra,
- 5) prikazana je obrada podataka na osnovu diferentne Fourierove sintese.

Cilj rada je da se isvrši lokализacija položaja vodonikovih atoma u kristalnoj strukturi  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Lokализacija položaja ostalih atoma je određena rendgenskom strukturnom analizom.



## 1) FOURIEROVA SINTEZA

Unisanjući u obzir da je kristal trodimenzionalna tvorevina, atoni se periodično ponavljaju, pa se i nuklearne gustine takođe periodično ponavljaju. Prema tome, raspodelu nuklearne gustine možemo smatrati kao periodičnu funkciju položaja  $\rho(x, y, z)$ . Poznato je iz više matematike da svaku periodičnu funkciju možemo predstaviti trigonometrijskim redom, koji se naziva Fourierovim redom. Na osnovu toga je stvorena metoda za određivanje položaja atoma u elementarnoj ćeliji koja se naziva Fourierova sinteza.

Fourierovom sintezom se može izračunati raspored nuklearnih gustina u elementarnoj ćeliji. Položaj atoma ili jona u elementarnoj ćeliji odgovara maksimumima nuklearne gustine.

E.H. Bragg (1929) je pokazao da se periodična raspodela nuklearne gustine može predstaviti trodimenzionalnim Fourierovim redom

$$1.1. \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \cdot \exp^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

gde je  $\rho(xyz)$  daje vrednost nuklearne gustine u tački  $(xyz)$  tj. broj nukleona u jedinici zapremine;  $(xyz)$  su koordinate tačke u elementarnoj ćeliji izražene u osim jedinicama. Koeficijenti  $F_{hkl}$  su opažene strukturne amplitude; a  $V$  je zapremina jedinične (elementarne) ćelije.

Strukturna amplituda  $F_{hkl}$  je kompleksna veličina koja se može predstaviti

$$1.2. F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl}$$

Odavde je faza strukturne amplitude  $F_{hkl}$

$$1.3. \operatorname{tg} \varphi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$$

$$1.4. F_{hkl} = \sum_n b_n \exp^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

gde je  $b_n$  amplituda neutronskog rasejanja.



Sledi da je

$$A_{hkl} = \sum_n b_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$1.5. \quad B_{hkl} = \sum_n b_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$

Absolutna vrednost strukturne amplitude je

$$1.6. \quad |F_{hkl}| = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2}$$

U slučaju centrosimetrične strukture imaginarni član je jednak nuli, pa prema (1.3.)  $\operatorname{tg} \varphi_{hkl} = 0$ , odnosno  $\varphi_{hkl} = 0$  ili  $180^\circ$ . Za ovakve faze strukturne amplitude odgovaraju vrednosti + ili -.

Pošto je

$$1.7. \quad F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp^{i\varphi_{hkl}}$$

dobijano, uzimajući za  $\varphi_{hkl} = 0$  ili  $180^\circ$ , za strukturu amplitudu

$$1.8. \quad F_{hkl} = \pm |F_{hkl}|$$

Znači za centrosimetrične strukture određivanje faze strukturne amplitude se sudi na određivanje predznaka + ili -. Imajući u vidu (1.1.) i (1.7.) za nuklearnu gustinu dobijano za opšti slučaj

$$1.9. \quad S(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l} F_{hkl} \cdot \exp^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \cdot \exp^{i\varphi_{hkl}}$$

Fourierova sinteza nam omogućava da nađemo raspored nuklearne gustine u svakoj tački  $(xyz)$  elementarne celije, prema (1.1.) trostrukim sumiranjem preko svih indeksa  $(hkl)$ .

U praksi se ne uzimaju sve vrednosti (kontinualne),  $x, y, z$  u elementarnoj celiji kristala, za izračunavanje  $S(xyz)$ , već izabrane brojne vrednosti  $x_1, y_1$  i  $z_1$  koje odgovaraju diskretnim tačkama u prostoru. Npr. ivisi jedne celije  $a$  (odnosno  $b$ , odnosno  $c$ ) podeli se na 60 (do 120) odsečaka, tako da koordinate  $x$  (odnosno  $y$

odnosno z) uzima vrednosti: 0/60, 1/60, . . . 59/60, a broj tačaka u kojima se traži vrednost funkcije je  $60^3$ , ukoliko struktura nije centrosimetrična.

Ovaj broj se smanjuje sa faktor koji je jednak recipročnoj vrednosti simetričnih operacija po primitivnoj celiji u prostornoj grupi.

Kako periode jedinične celije u svim kristalnim sistemima nisu jednake, tada izračunate brojne vrednosti funkcije  $\rho(xyz)$  nisu na jednakim prostornim rastojanjima u tri dimenzije, ako se uzima ista podela po periodama. Zato se trodimenzionalna raspodela nuklearne gustine izračunava po koracima, koje odsecaju paralelne ravni duž najkraće strane jedinične celije. Dužine odsečaka na ostalim dvema periodama treba da budu približno iste kao i dužine koraka. Drugim rečima dobija se raspodela nuklearne gustine u dve dimenzije na svakom koraku, odnosno trodimenzionalna raspodela nuklearne gustine u tačkama na (približno) istim rastojanjima, koja se u praksi uzima od 0,3 do 0,6 Å. Gornje računanje zbog obimnosti vrši elektronski računar.

Zasnovu eksponentijalnih članova za nuklearnu gustinu dobijamo

$$1.10. \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} | \cos [2\pi(hx+ky+lz) - \varphi_{hkl}] |$$

Videli smo da se za centrosimetričnu strukturu faza strukturne amplitude svedi na predznak + ili -, te se izraza za nuklearnu gustinu svedi na

$$1.11. \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} + | F_{hkl} | \cos 2\pi(hx+ky+lz)$$

Nekada je dovoljno da se izračunaju samo projekcije nuklearne gustine paralelne izabranom kristalografskom pravcu. To zahteva samo dvostruko sumiranje, kao i manji broj strukturalnih amplituda.

$$1.12. \rho(xz) = \frac{1}{A} \sum_k \sum_h | F_{hko} | \cos [2\pi(hx + kz) - \varphi_{hko}]$$

a za slučaj centrosimetrične strukture

$$1.13. \rho_{(xy)} = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k |F_{hko}| \cos 2\pi(hx + ky)$$

gdje je A - površina ravni elementarne celije normalna na izabrani kristalografski pravac. Osim je se može izračunati samo sa (hko) refleksima, dokle sa refleksima mnoge slojne linije. Račun se može izvršiti i bez računara i traje jedan do dva dana.

Izraci sa ostale projekcije

$$1.14. \rho_{(xz)} = \frac{1}{A} \sum_h \sum_l |F_{hol}| \cos [2\pi(hx+ls) - \varphi_{hol}]$$

Za centrosimetričan slučaj

$$1.15. \rho_{(xz)} = \frac{1}{A} \sum_h \sum_l |F_{hol}| \cos 2\pi(hx+ls)$$

Treća projekcija

$$1.16. \rho_{(yz)} = \frac{1}{A} \sum_k \sum_l |F_{okl}| \cos [2\pi(ky+ls) - \varphi_{okl}]$$

$$1.17. \rho_{(yz)} = \frac{1}{A} \sum_k \sum_l |F_{okl}| \cos 2\pi(ky+ls)$$

Nedostatak ovih projekcija je u tome da se u slučaju dva atoma projektuju blistu jedan drugom, njihova projekcija nuklearne gustine se slije u jedan maksimum, te se iz ovog maksimuma ne može odrediti položaj atoma.

U slučaju dobrog razlučivanja dovoljno je da se izračunaju dve projekcije i iz njih se mogu odrediti sve tri koordinate.

Izraci za računanje rasporeda nuklearne gustine transformišu se radi boljeg računanja za pojedine prostorne grupe. Ovi izraci su tabelirani u Inter. Tabl. za svaku prostornu grupu.

Vidimo da bi izračunali raspored nuklearne gustine, a time i toga odredili položaj atoma, treba da znane opažene strukturalne amplitudne, kao i njihove faze. U eksperimentu dobi-

Jedno nedutin samo apsolutne vrednosti strukturne amplitude, dok za fazu ne dobijamo nikakvo obaveštenje. Do sada nije poznata nikakva eksperimentalna metoda za određivanje faze strukturne amplitude. Ako bi ona postojala rešenje kristalne strukture bi predstavljalo rutinski posao.

U centrosimetričnoj strukturi faza strukturne amplitude svedi se na predznak + ili - , dok u necentrosimetričnoj strukturi faza može imati vrednosti od 0 do  $2\pi$ . Broj vrednosti na  $\varrho(x,y,z)$  za centrosimetričnu strukturu, za sve moguće kombinacije predznaka, iznosi  $(2^n)$ , gde je n broj refleksa, a samo jedna od njih je tačna. Očigledno je da računanje ovim postupkom ne dovodi do rezultata.

Metoda za određivanje predznaka strukturne amplitude iznosi nekoliko:

- a) Metoda izomerne zanene
- b) Pattersonova sintesa

Ako određujemo položaj lakih atoma u već poznatoj strukturi (što je u ovom radu bio slučaj) predznak strukturne amplitude možemo dosta tačno odrediti prema postojećoj strukturi.

## 2) DIFERENTNA FOURIEROVA SINTESA

Poстоји још тачнија метода за одредивање положаја атома, него што је Fourierova синтеза. Та метода се назива differentna Fourierova синтеза.

У differentnoj Fourierovoj синтези за коeficijente стоеје разлике између опаљених и израчунатих структурних амплитуда.

$$\Delta P = P_o - P_c$$

$P_o$  - је опаљена структурна амплитуда;  $P_c$  - је израчуната структурна амплитуда.

Diferentna Fourierova синтеза је позната као  $(P_o - P_c)$  синтеза, или као  $(\rho_o - \rho_c)$  синтеза.iju је први предложио Bootk, a применio Cochran.

Fourierova синтеза са опаљеним структурним амплитудама је:

$$2.1. \rho_o(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} P_o(hkl) \exp. -2\pi i(hx+ky+lz)$$

a за израчунату структурну амплитуду, која се израчунава пренас предпостављеном моделу

$$2.2. \rho_c(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} P_c(hkl) \exp. -2\pi i(hx+ky+lz)$$

Njihova разлика је:

$$2.3. \rho_o(xyz) - \rho_c(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} (P_o(hkl) - P_c(hkl)) \exp. -2\pi i(hx+ky+lz)$$

$$2.4. \Delta \rho = \rho_o - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Delta P_{hkl} \exp. -2\pi i(hx+ky+lz)$$

Diferentna Fourierova синтеза представља разлику између стварне нукlearне густине и нукlearне густине израчунате на основу модела. Ова синтеза јасно указује на грешке у моделу и може да послужи као база за утањавање координата.

Kорекција грешака у локацији атома може да се објасни на једнодименсионалном примеру.

Položaj atoma na x-osi biće predstavljen opaženom nuklearnom gustinom (maksimalnom)  $\rho_o$ , slika 1.a.

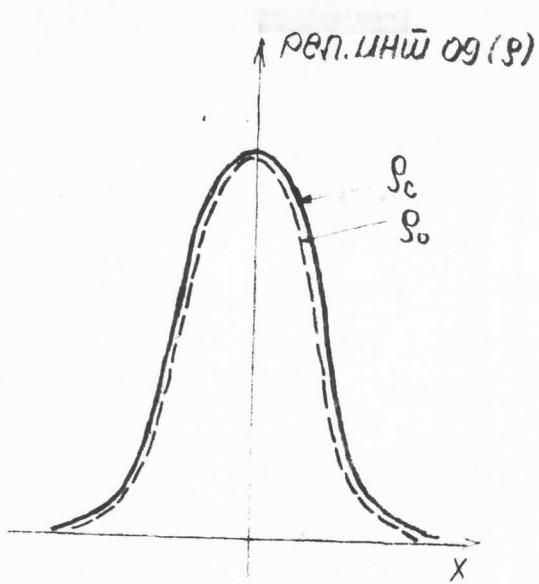
Na istom grafiku nanesimo maksimum vrednosti sa iaro-čunatu nuklearnu gustinu  $\rho_e$  na osnovu predpostavljenog modela. Ako se ova dva maksimuma (grafici) poklapaju, onda će razlika ( $\rho_o - \rho_e$ ) biti jednaka 0. U tom slučaju imamo da nam se stvarni i predpostavljeni položaj atoma poklapaju i korekcija je jednaka nuli. To bi bila idealna diferentna Fourierova sintesa, rezultat je mala u svim tačkama.

Za slučaj da se predpostavljeni i stvarni položaj atoma ne poklapaju, slika 1.b., tada predpostavljeni položaj pada u negativno područje, a pored njega je jedan pozitivan maksimum. Jasno je da se položaj atoma mora pomeriti udesno za  $\varepsilon$ , da bi se  $\rho_e$  poklopilo sa  $\rho_o$ . Koordinatu atoma treba pomeriti ka pozitivnom maksimumu. Ta vrednost  $\varepsilon$  sa koju treba vršiti korekciju u lokaciji može se izračunati.

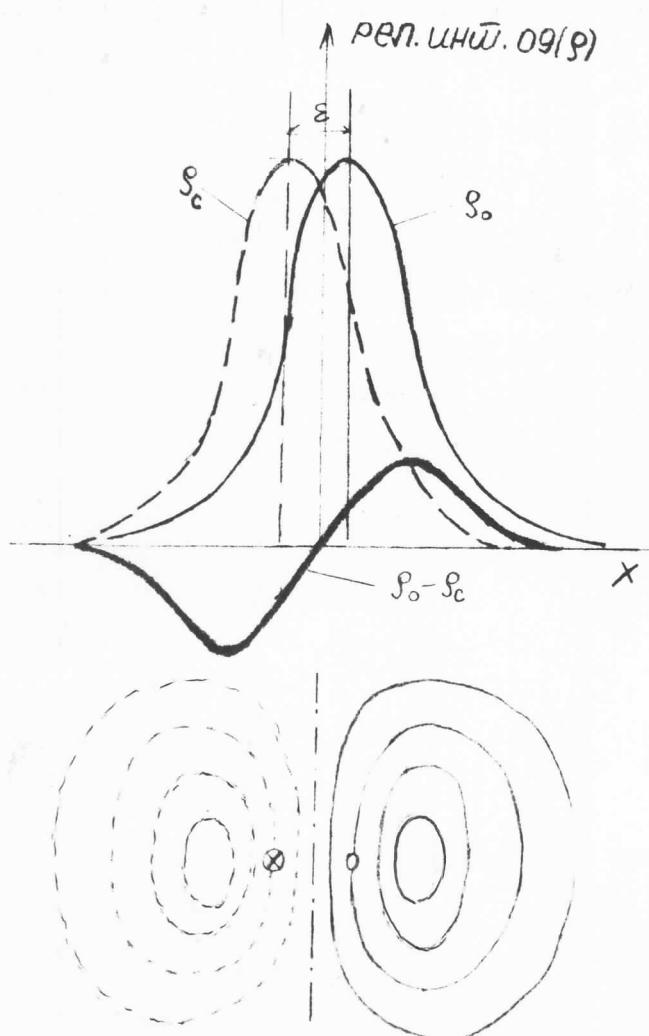
Sa novim položajem atoma dobijano bolje slaganje opažene ( $P_o$ ) i računate ( $P_e$ ) - strukturne amplitude, te prema tome i nižu vrednost sa faktor pouzdanosti R.

Diferentnom Fourierovom sintezom dobijano i korekciju sa temperaturni faktor D.

Ova sintesa nam daje mogućnost za lokalizovanje položaja nelokalizovanih atoma u već poznatoj strukturi. U opažene strukturne amplitude ( $P_o$ ) sadržani su i ti nelokalizovani atomi, dok se ( $P_e$ ) računa za strukturu bez tih atoma. Na onim mestima gde u diferentnoj Fourierovoj sintesi postoji razlika ( $\rho_o - \rho_e$ ), kod tih maksimuma treba tražiti položaj nelokalizovanih atoma. Ovo je korишćeno za nalaženje vodonika u našem radu.



a)



b)

sl. 1

### 3) NEUTRONSKA DIFRAKCIJA NA MONOKRISTALIMA

Neutron je otkrio Čedvik 1933 godine. Tri godine kasnije, isajudi u vidu De Brogljevu hipotezu, Elsaeer pokazuje na mogućnost difrakcije neutrona na kristalima. Ovo je ubrzo i eksperimentalno pokazano, čime je stvorena još jedna metoda za ispitivanje kristalne strukture. Neutronska difrakcija predstavlja komplementarnu metodu sa rendgenskom difrakcijom, tj. primenjuje se u onim slučajevima gde se rendgenskom strukturnom analizom ne može odrediti struktura. Primena neutronske difrakcije je otpočela tek izgradnjom nuklearnih reaktora, jer se iz njih mogao dobiti intenzivan snop neutrona.

Intenzitet difraktovanog snopa neutrona sa uzorka monokristala dat je

3.1.

$$I \propto L |F|^2 A$$

gde je:  $L$  - Lorensov geometrijski faktor;  $F$  - strukturalna amplituda;  $A$  - absorpcioni faktor

Lorensov geometrijski faktor je za cilindrični uzorak  $1/\sin \theta \cdot \sin^2 \theta$ , a za paralelopipedni  $1/\sin^2 2\theta$ .

Strukturana amplituda analogna je kao i sa rendgensku difrakciju.

$$3.2. F_{hkl} = \sum_1^n b_n \exp. 2 \pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

- gde je  $b_n$  - amplituda rasejanja za neutronsko zračenje;  $(x,y,z)$  - su frakcione koordinate;  $(hkl)$  - su indeksi ravni.

Vrednost amplitude rasejanja za neutrone  $b_n$  se određuje eksperimentalno. To se radi zbog toga jer ne postoji savinsost u njenoj promeni u funkciji rednog broja elementa.

To nije slučaj kod rendgenske difrakcije, tamo postoji savinsost atotskog faktora rasejanja  $f_n$  od rednog broja elemenata.

Znak sa amplitudu neutronskog rasejanja ( $b_n$ ) može biti, zavisno od rednog broja elementa, pozitivan ili negativan. On daje faznu razliku između upadnog i rasejanog snopa.

Korekcija na topotne vibracije je:

$$3.3. \quad b_n = b_0 \exp(-B \sin^2\theta / \lambda^2)$$

gdje je:  $b_0$  - amplituda neutronskog rasejanja na mirujuće jedinice;  $B$  - temperaturni faktor.

Absorpcioni faktor  $A$  je različit sa ravnim usorke. Za neutronsku difrakciju je mali i ne zavisi od  $\theta$ .

Kada se uporede izraci za intensitet difrakcije za neutrone i rentgenske zrake, primećujemo da u izrazu (3.1.) nedostaju faktor multipliciteta i polarizacioni faktori. To je i razumljivo s obzirom da se upotrebljavaju nonohromatinovana zračenja i monokristalni usorak.

#### 4) NEUTRONSKI DIFRAKTOMETAR

Neutronski difraktometar MAM u Institutu za nuklearna istraživanja "B.Kidrić" u Vinči, koji je prikazan na slici 2 sastoji se iz:

1. jeklena reaktora
2. grafitnog reflektora
3. moderatora - teška voda
4. zaštite nog zida - beton
5. horizontalnog kanala
6. zatvarajuća kanala
7. kolimatora u kanalu reaktora
8. zaštite oko kolimatora (bor karbid, parafin, olovo)
9. notora sa zatvaranje kanala
10. monohromatora
11. pravougaоног otvora od kadmijuma
12. usorka
13. kolimatora ispred brojača
14. BP<sub>3</sub> - brojač

Ivor neutrona je teškovodni reaktor snage 6,5 MW, koji nastaju fizijsom urana U<sup>235</sup>. Iz njega se izvodi snop termalnih neutrona. Monohromator je monokristal bekra. On je tako postavljen da se refleksijom selektuje monochromatski snop neutrona talačne dužine  $\lambda = 1,016 \text{ Å}$ . To se postiže prema Braggovom uslovu

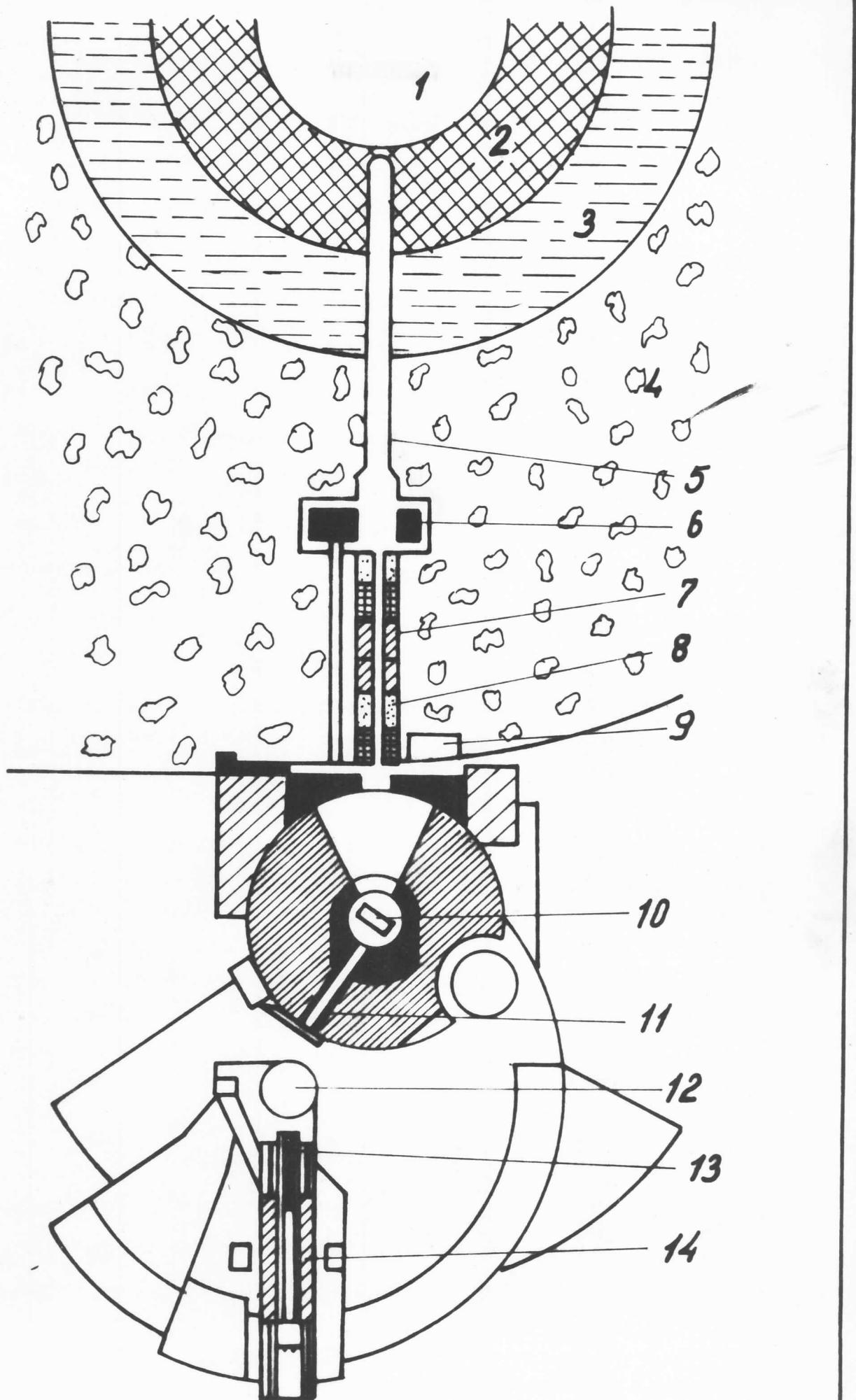
4.1.

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

gdje je:  $d$  - razstojanje između mrežnih ravnih kristala.

Difraktovani snop pada na BP<sub>3</sub> brojač, koji je proporcionalni broju napunjen bor trifluoridom. Brojač se kreće diskontinuirano, korakom od 10°(20). Difraktometar je opremljen standardnom elektronikom. Brojač je povezan sa printerom koji automatski posle odbrojavanja stampa rezultate.

Radi zaštite koriste se dobri absorberi neutrona - parafin sa borom, a za absorpciju gume sraka olovo.



Sl. 2 Šema neutronskog difraktometra

## 5) EKSPERIMENTALNI RAD

Da bi izvršili lokaciju vodonikovih atoma u kristalnoj strukturi  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , moramo odrediti strukturne amplitude koje nam figurišu u diferentnoj Fourierovoj sintesi. Za uklanjanje opaženih strukturalnih amplituda ( $F_0$ ), treba izmeriti intenzitete difraktovanog zračenja. Kristal kalcijum nitrata tetra hidrata dobijen je isparavanjem rastvora kalcijum oksida u acetnoj kiselini gustine  $1,40 \text{ g/cm}^3$  u eksikatoru iznad fosfor pentoksida.

Kristal je bezbojan, prvidan i higroskopan. Zbog toga što je higroskopan morao je biti zatvoren u hermetički stakleni balon.

### Merenje intenziteta

Na osnovu rentgenske analize za kristal  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dobijeni su parametri elementarne celije koji i znaju:

$$a = 6,28 \pm 0,01 \text{ \AA}, b = 9,16 \pm 0,02 \text{ \AA}, \text{ i } c = 14,48 \pm 0,3 \text{ \AA}, \text{ a}$$

monoklinički ugao  $\beta = 96,6^\circ$ . Kristal pripada prostornoj grupi  $P_{2_1}/n$ .

Na osnovu gornjih parametara, posložu posebnog programa na računaru CDC - 3600 u Institutu za nuklearna istraživanja "B. Kidrić" u Vinči, su izračunati uslovi pod kojima će doći do difrakcije. Nadjeni su uglovi  $\varphi$  i  $\chi$  pod kojima treba postaviti kristal da bi došlo do difrakcije sa određenih ravni (hkl), i vrednost ugla  $\Theta$  na kome treba postaviti brojač da bi se difraktovani snop registrovao. Isčekak iz ovih podataka dat jeno stranilicu.

Merenje intenziteta difraktovanog snopa vršeno je na sledeći način. Najpre se izvrši centriranje kristala na difrakcioniku. Kada je to urađeno pristupa se merenju. Prvo zatvara se kanal reaktora, pa manjstino kristal pod uglove  $\varphi$  i  $\chi$ . Brojač se postavlja na jedan stepen i dvadeset minuta ispred očekivanog maksimuma na  $2\theta$ , da bi isserili fon.

Sve gornje vrednosti, kao i (hkl), nanose se na komandnu tablu da bi bile ležnije, zajedno sa intenzitetima difrakcije

## SORTED REFLECTIONS

H	K	L	2 THETA	PHI	CHI
1	12	0	84,23	0,00	227,01
2	11	0	75,99	0,00	277,64
1	10	0	66,20	0,00	278,39
1	9	0	60,76	0,00	279,31
1	8	0	53,64	0,00	280,45
1	7	0	46,76	0,00	281,90
1	6	0	40,98	0,00	283,82
2	12	0	86,54	0,00	283, 52
2	11	0	78,35	0,00	285,02
1	5	0	33,61	0,00	286,44
2	10	0	70,66	0,00	286,44
2	9	0	63,38	0,00	288,15
1	4	0	27,35	0,00	290,25
2	8	0	56,45	0,00	290,25
3	11	0	82,24	0,00	291,92
2	7	0	49,84	0,00	292,86

-----  
-----

odštampane na printeru.

Sada se kanal otvara i brojač je spremni za odbrojavanje. Na jednom položaju brojač broji 30 sekundi, zatim se vrednost štampa, a brojač se automatski posera za jedan korak ( $10^{\circ}$ ) i brojanje počinje od početka. Pomeranje se vrši do ugla  $2\theta + 1^{\circ}20'$ , gde se brojač zaustavlja.

Tako je izmerena jedna refleksija za oko 20 minute. Sada se kanal zatvara, nanose se nove vrednosti za ugao  $\varphi_{IX}$ , kao i za  $2\theta$ , i postupak se ponavlja.

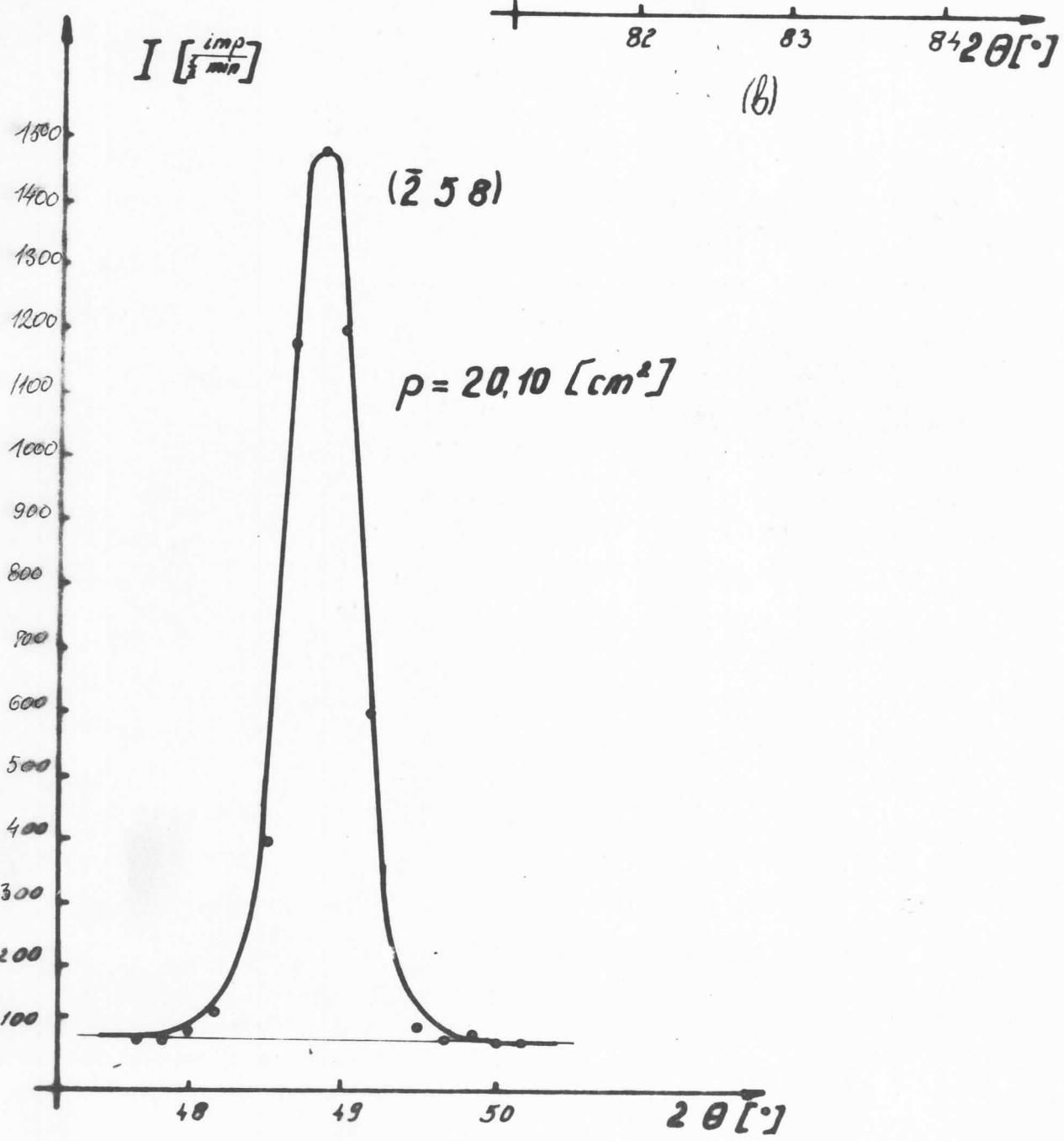
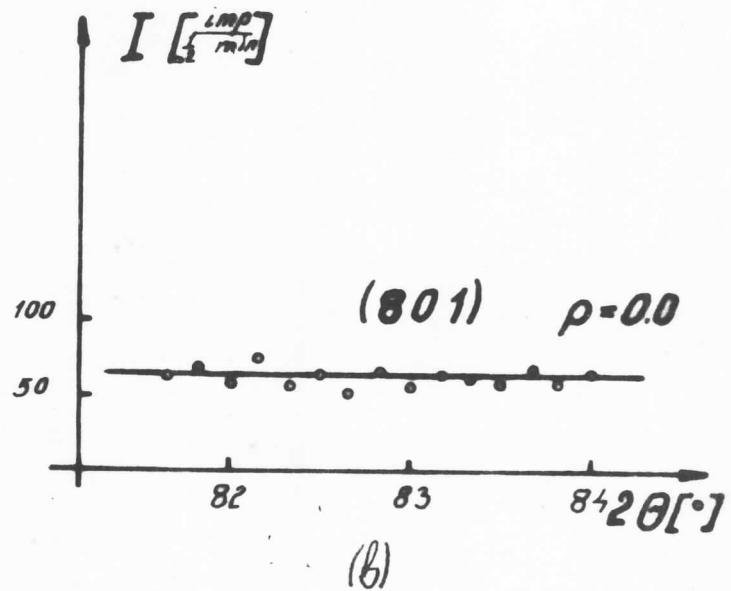
U prilogu br. 1 dat je jedan isčešak iz rezultata merenja štampanih na printeru.

Svaka refleksija je grafički predstavljena na milimetarskoj hartiji. Na grafiku (slika 3) prikazana je jedna refleksija, zavisnost intenziteta difrakcije u funkciji  $2\theta$ .

Cijepno je izmereno, pa i načrtano 1830 refleksija. Od toga je bilo nepogodenih 1475 refleksija. Na slici 3.b predstavljen je jedan pogoden refleks.

Za intenzitet difrakcije se uzima površina na grafiku između krive i povučene prave koja predstavlja fon. Površine su izmerene planimetrom.

Sledeći korak se sastojao u bušenju kartica da bi se mogla izvršiti kompjuterska obrada podataka. Na jednoj kartici su izbušene vrednosti (hkl) i intenzitet difrakcije. Ukupno je bilo 1475 kartica.



## 6) OBRADA PODATAKA I LOKALIZACIJA VODONIKOVIH ATOMA

Položaj vodonikovih atoma u kristalu  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  odredili smo diferentnom Fourierovom sintezom.

U rendgenskoj strukturnoj analizi lokalizovani su svi atomi sen vodonikovih. Na osnovu tih podataka računano strukturu amplituda ( $F_o$ ) koja nam figuriše u diferentnoj Fourierovoj sintesi (2.4.). Opažene strukturne amplitude ( $F_o$ ) usimane su na osnovu intensiteta dobijenih neutronskom difrakcijom. U opaženoj strukturalnoj amplitudi ( $F_o$ ) sadržan je vodonik, dok u računu strukturalnoj amplitudi ( $F_o$ ) nije.

U diferentnoj Fourierovoj sintesi dobijeno maksimum se realiku nuklearnih gustina ( $\rho_o - \rho_c$ ), a ti maksimiće će se pojaviti zbog prisustva vodonika. Na taj način je i vodonik bio lokalizovan.

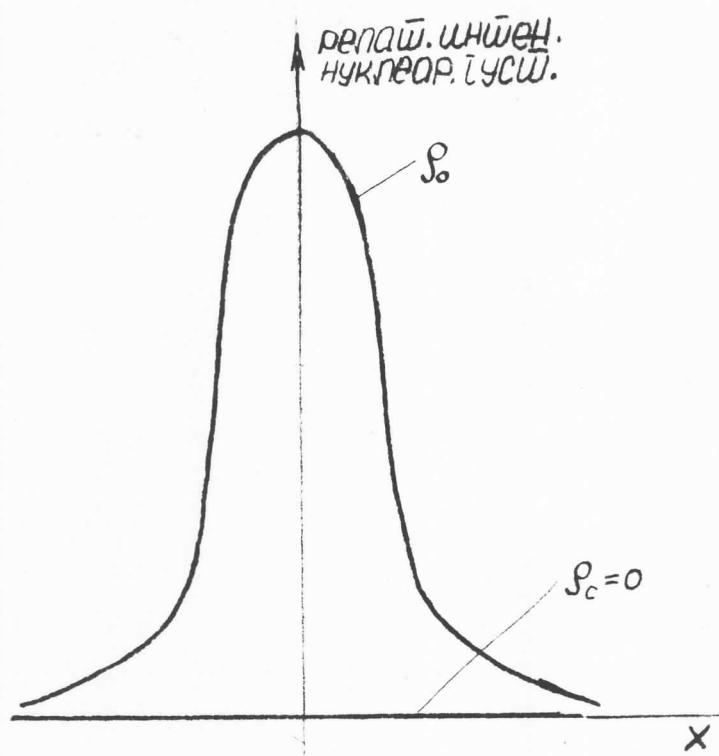
U našem slučaju pošto je rađena diferentna Fourierova sintesa za vodonik, vrednosti nuklearnih gustina  $\rho_o = 0$ , jer u računaju ( $F_o$ ) ne usimao vodonik, tako da maksimum u sintesi predstavlja nuklearna gustina  $\rho_c$ . Na tom mestu se nalazi vodonik; to je prikazano na jednodimenzionom primeru na slici 4.

U rezultatima diferentne Fourierove sintese, relativni intensitet nuklearne gustine ima negativnu vrednost, zato što je amplituda neutronskog rasejanja  $b_n$  negativna za vodonik.

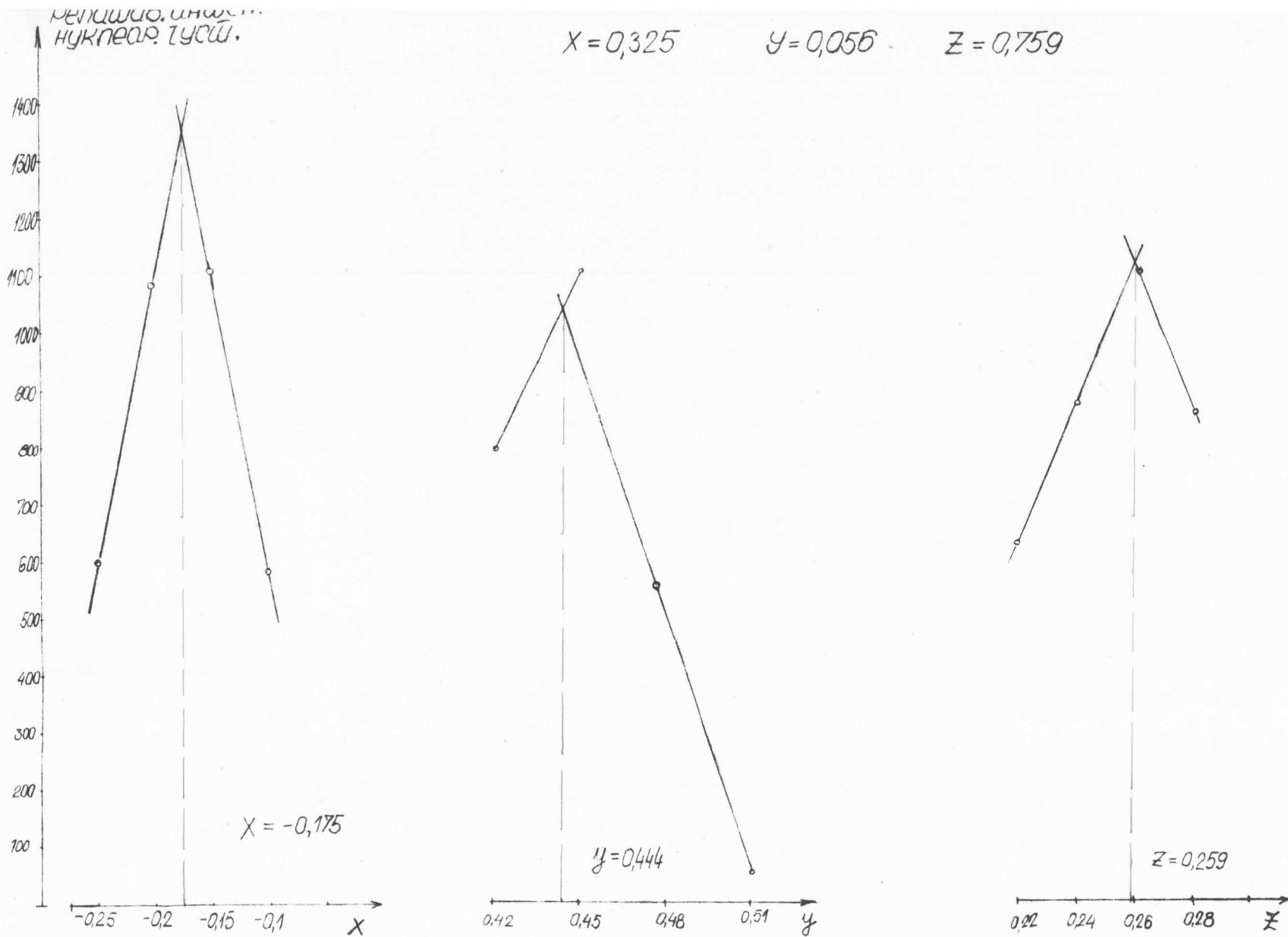
Diferentna Fourierova sintesa vršena je posredu programe FORDAP na računaru CDC - 3600 u Institutu za nuklearna istraživanja "B. Kidrić" u Vinči.

U prilogu 2 prikazan je isecak iz rezultata koji su dobijeni sa računara. Na osnovu tih rezultata se pristupilo određivanju položaja vodonika. Najpre su traženi maksimalne negativne vrednosti nuklearne gustine, jer se tu trebao očekivati položaj vodonikovih atoma.

Za određivanje koordinate  $x$  usimaju se sva maksimuma i vrednosti za nekoliko susednih  $x$  - sa, sa mesta gde se nalazi maksimum. Zatim se te vrednosti nanesu na grafik (slika 5) iz koga se ekstrapolacijom dobija vrednost za  $x$ .



sl. 4.



Ch. 5

Za koordinate  $y$  i  $z$  uzima se nekoliko vrednosti oko maksimuma, za  $x$  u kome se nalaze maksimumi, pa se vrednosti za  $y$  i  $z$  nalaze grafički kao i za  $x$  (slika 5).

Ako je neka vrednost za  $x, y$  ili  $z$  bila negativna vršena je transformacija posudu ekvivalentnih položaja. Na rezultatima smo pronađili osam intenzivnih negativnih maksimuma, te smo gornjom metodom našli koordinate svih osam vodonikovih atoma. To je prikazano u tabeli 1.

#### Određivanje rastojanja O-H i uglova H-O-H

Lokalizovanih osam vodonikovih atoma su iz četiri molekula vode. Znači da su oni vezani za četiri kiseonika iz vode. Položaji tih kiseonikovih atoma su nam bili poznati iz rendgenske strukturne analize.

Da bi proverili da li su tako određeni položaji vodonikovih atoma ispravni, potrebno je proveriti da li se sa takvim koordinatama atomi vodonika uklapaju u strukturu, odnosno da li sa ona četiri kiseonikova atoma grade molekule vode.

Da to proveravanje potrebno je naći rastojanja između kiseonika i vodonika (O-H) i uglove (H-O-H). Ako su uglovi i rastojanja približni poznatim vrednostima uglova za vodu i njihovim rastojanjima, znači da su vodonikovi atomi dobro lokalizovani.

Naladenje rastojanja i uglova vršili smo na elektronskom računaru VARIAN 74 na Prirodno-matematičkom fakultetu u Beogradu. Na karticama smo isbušili vrednosti koordinata ( $x, y, z$ ) za svih osam vodonikovih atoma i četiri kiseonikova atoma iz vode. Na karticama smo isbušili i ekvivalentne položaje koje dozvoljava prostorna grupa  $P_{2_1}^1 / n \cdot Ti$ . Ekvivalentni položaji su sledeći:

$x \ y \ z$	$1/2 - x$	$1/2 + y$	$1/2 - z$
$-x \ -y \ -z$	$1/2 + x$	$1/2 - y$	$1/2 + z$



Zatim je po program RIB 1 dobijen rezultat prikazan u prilogu 3.U tom prilogu se vidi koji je atom kiseonika povezan sa kojim atomom vodonika i gradi molekul vode.Tu su izneta i rastojanja između vodonikovih i kiseonikovih atoma za svu četiri molekula vode.

Računar je raznoscio ponovo ekvivalentnih položaja, atome kiseonika i vodonika na nova mesta koja se uklapaju u strukturu.Ponovo tih novih koordinata za vodonikove i kiseonikove atome,po programu RIB 4,nalazimo uglove između H-O-H u molekulama vode.To je prikazano u prilogu 4.U njemu su representovani uglovi kao i rastojanja.

#### Analiza rezultata

Na osnovu upoređivanja dobijenih vrednosti sa rastojanjima O-H i uglovima H-O-H,sa već poznatim vrednostima za molekul vode,odnosno leda,koji iznose (rastojanje O-H d=1,01 Å,a ugao H-O-H  $\angle = 109,5^\circ$ ),vidimo da je slaganje dosta dobro.(PRILOG IV)

Time smo utvrdili da su položaji atoma vodonika u kristalnoj strukturi  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ispravno određeni.

Izvesna nečlaganja se pojavljuju kod atoma vodonika,koji je u prilogu označen sa H(4).Koristeći transformacije preko ekvivalentnih položaja,računar nam je dao podatak da je rastojanje između vodonikovog atoma H(4) i njegovog ekvivalentnog položaja H'(4) oko 1,1 Å.

Dva vodonikova atoma ne smiju da se nađu na tako bliskom rastojanju.

Ovaj položaj vodonikovog atoma H(4) je verovatno pogrešan,ako daje zadovoljavajuće vrednosti sa ugao i rastojanje.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu 1475 izmerenih refleksija metodom neutronskog difrakcije, uz korekcije na Lorensov geometrijski faktor, računanjen strukturalnih amplituda ( $F_0$ ) sa rendgenskim podacima (bez vodonika), izvršena je diferentna Fourierovom sintezom lokalizacija atoma vodonika u kristalu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Poredjenje dobijenih vrednosti za rastojanje između O-H i uglove H-O-H za molekul vode sa poznatim vrednostima vidimo da je slaganje dosta dobro. Na osnovu toga možemo tvrditi da je lokalizacija vodonikovih atoma dosta dobra.

Neslaganje se javlja kod vodonika H(4), jer je rastojanje između njega i njegovog ekvivalentnog položaja H'(4) oko 1,1 Å, što je nedozvoljeno. Ovaj položaj vodonika H(4) je verovatno pogrešan, iako zadovoljava rastojanja i uglove.

Napomenimo da će rezultati ovog rada biti korišćeni za utvrđivanje koordinata vodonika.

## LITERATURA:

1. Dr. Rajna Herak: Kristalne strukture uranovih oksida i mehanizam fazanih prelaza kod ovih oksida - doktorska disertacija, Beograd 1969
2. Charles Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Beograd 1970
3. Delibek, V. Divjaković, R. Herak, B. Prelešnik: Ispitivanje kristalne strukture  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  metodom rendgenske difrakcije. Zbornik radova PMF, knjiga 3, Novi Sad 1973
4. Rajmond Major: Uvod u nuklearnu tehniku
5. Dr. Slobodan Čarić: Uvod u fiziku čvrstog stanja - skripta, Novi Sad 1969
6. Voj. Moore: Fizička hemija, Beograd 1964
7. Dr. Drago Grdonić: Molekule i kristali, Zagreb 1973
8. H. J. Buerger: Crystal-structure analyses, New York 1960
9. A. Benešović: Rendgenografska strukturalna analiza nekih živa sulfata, doktorska disertacija, Zagreb 1963
10. Danica Popov: Kristalna i molekularna struktura nekog hidrata tetrahidrata, magistarски рад, Beograd 1974



## T A B E L A      I

## KOORDINATE ATOMA VODONIKA

	x/a	y/a	z/a
H(1)	0,1160	0,3920	0,7470
H(2)	0,3250	0,0560	0,7590
H(3)	0,1250	0,3490	0,0863
H(4)	0,0230	0,4710	0,0315
H(5)	0,3180	0,3560	0,3540
H(6)	0,2010	0,3210	0,4580
H(7)	0,1250	0,2140	0,6790
H(8)	0,3610	0,1000	0,9245

KOORDINATE ATOMA KISEONIKA IZ VODE  
NA OSNOVU RENDGENSKE ANALIZE

O(7)	0,1613	0,4635	0,7814
O(8)	0,1263	0,4639	0,0853
O(9)	0,3150	0,2791	0,3965
O(10)	0,3090	0,1961	0,8849

## PRILOG I

(606)

(3<sup>03</sup>) 4

(207) e

(818) 2

## PRILOG II

RMAX = 1.055855♦002

\* X = -0.10000\*

## PRILOG II

RMAX = 1.0558554002

$$C = 0.46153040$$

## PRILOG II

RMAX = 1.0558554002

卷之三

# PRILOG III a

ATOM SER. N. COORDINATES

H1	1	.11600	.39200	.74700
H2	2	.32500	.05600	.75900
H3	3	.12500	.34900	.08630
H4	4	.02300	.47100	.03150
H5	5	.31800	.35600	.35400
H6	6	.26100	.32100	.45800
H7	7	.13500	.21400	.87900
H8	8	.36100	.10800	.92450
H9	9	.18130	.46350	.78140
O8	10	.12430	.46390	.08530
O9	11	.31500	.27910	.39650
O10	12	.30900	.19610	.88490

ATOM

COORDINATE

COORDINATE

DI RANGE SYMMETRY CODE NO. DIRECTION

1 .11600 .39200 -.25300 (EQUIV. ATOM BY TRANSLATION)

9 .18130 .46350 -.21860 .88552 4

2 .32500 .05600 -.24100 (EQUIV. ATOM BY TRANSLATION)

9 .31870 .03650 -.28140 .02702 2

3 .12500 .34900 .08630

10 .12430 .46390 .08530 1.05258 4

4 .02300 .47100 .03150

4 .02300 .52900 -.03150

10 .12430 .46390 .08530

4 .02300 .52900 -.03150

3 .08530 .93145

## PRILOG IIIb

# PRILOG IV

BOND LENGTHS AND BOND ANGLES FOR  
JKALIZACIJA VODONIKOVIH ATOMA U KRISTALU CA NO3)2.4H2O

A = 6.2800      B = 9.1600      C = 14.4800      C = 14.00000      COSB = -0.149530      COSC = 0.00000

J = 12      IES = 1

ATOM      NO      COORDINATE

H1	1	-11600	-39200	-25300
H2	2	-17500	-55600	-25900
H3	3	-12500	-34900	-08630
H4	4	-02300	-47100	-03150
H5	5	-31600	-35600	-35400
H6	6	-28100	-32100	-45800
H7	7	-13500	-21400	-12100
H8	8	-36100	-10800	-07550
H9	9	-18130	-46350	-21860
H10	10	-12430	-46390	-08530
H11	11	-31500	-27900	-39650
H12	12	-30900	-19610	-11510

I	J	K	D(IJ)	D(JK)	ANGLE(IJK)	COS(IJK)	Q	R
1	9	2	0.885520	1.027023	108.3380	-0.314623		
3	10	4	1.052583	0.931452	94.7177	-0.082247		
5	11	6	1.938091	1.021513	108.4238	-0.316043		
7	12	8	1.095583	1.015224	113.3186	-0.395843		