

PETROVIĆ DRAGOSLAV



KORIŠĆENJE DIFRAKCIJE X-ZRAKA ZA DOBLJANJE  
KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA MONOKRISTALA  
(na primeru di i tri-nitro-di-fenil-amina)

/DIPLOMSKI RAD/

NOVI SAD-1972.

Uvijek mora se obvezati da se u približenjima do vrednosti na razne prikaze funkcionalnih struktura te da se svaka približenja strukture dobiju prema podatku sa prve faze približenja funkcije, ali se analiziraju kriterijevi približenja i ujedno se analiziraju i strukture.

njezina definicija elementarne delije

njezina definicija triju elemenata u elementarnej deliji

njezina definicija prostorne grupe

Analiziranjem ovih problema autor dan je u svom radu slijedeci niz novih rezultata te otkrije da je ovaj rad u nekim poglavljima ostavljeno nekompletan.

Ovaj rad je ostvaren pod neposrednim rukovodstvom docenta Prirodno-matematičkog fakulteta Dr.BELE RIBARA,a u saradnji sa asistentom VLADIMIROM DIVJAKOVIĆEM.

Posebno se zahvaljujem Dr.Beli Ribaru čije je angažovanje daleko prevazilazilo njegove oficijalne obaveze.

## UVOD

Ovaj moj diplomska rad ima pretehzije da ukaže na način primene Rendgenovih zraka(i to pre svega sa praktične strane) za dobijanje podataka za prvu fazu rendgenostrukturne analize(koji se često nazivaju kristalografskim) i koji bi se sastojali u sledećem:

- a) određivanje dimenzija elementarne celije
- b) određivanje broja molekula u elementarnoj celiji
- c) određivanje prostorne grupe

Rešavanjem ovih problema metodom Debaj-Šerera nisam se bavio,s obzirom na okolnost da je ovoj metodi specijalno pristupljeno u drugom diplomskom radu koji je rađen na ovom fakultetu paralelno sa mojim.

## SADRŽAJ

	strana
Kristal je,kristal je-kristal.....	1
Difrakcija X-zraka na kristalu.....	4
Opšte metode.....	8
Orijentacija kristala.....	11
Određivanje periode.....	16
Određivanje broja molekula u elementarnoj celiji.....	27
Zakoni pogašenja.....	30
Zaključak.....	35
Literatura.....	36

## KRISTAL JE, KRISTAL JE-KRISTAL

Zahvaljujući svom očaravajućim habitusu,kristal je interesovao ljudе još veoma davno.Čak i mnogi redi primerici minerala bili su poznati još pre nekoliko hiljada godina.Jedan od najstarijih crteža kristala pronađen je u Kini,a datira još iz XI veka.Postoji kristal kvarca sačuvan u Japanu još od VIII veka.

Sasvim je razumljivo što je sa razvitkom znanja o kristalima evoluirao i sam pojam kristala.

Do srednjeg veka se pod pojmom "kristal" najčešće podrazumevao samo kvarc,a negde sve što je providno.

Ljudi su naravno bili orijentisani pre svega na pravilnu geometrijsku formu,pa tako nastaje suprotan pojam za ostale supstance:amorfne(bezlične).

Upotreba mikroskopa dovodi do otkrića kristala koji se golim okom ne vide,što dovodi do,nasuprot tome kako se do tada smatralo,shvatanja da je većina čvrstih supstanci kristalna,a manji broj amorfna.

Već tada je pravilan spoljašnji oblik upućivao na pravilnu unutrašnju strukturu.Prve ideje o tome dao je Robert Huk u delu "Mikrografija",ali je tek René Juste Haüy 1784.godine tu ideju precizno oblikovao i došao do zakona racionalnih odnosa parametara.Time je uz zakon o stalnim uglovima,koji je otkrio Nikole Steno još 1669.godine,udaren temelj kristalografske nauke.No ipak se kao osnivač kristalografske nauke smatra René de L' Iyle,koji je 1783.godine publikovao prvi sistematski kurs kristalografske nauke.

Videli smo da se pojam kristala u prošlosti shvatao uglavnom preusko,no i danas pojam kristala je u suštini problematičan,pogotovo kod nekih autora koji ga razdvajaju od pojma čvrstog tela.

Tako recimo Huk daje definiciju:"Čvrsto telо je ona supstanca u kojoj su atomi,joni ili molekuli raspoređeni u vidu prostorne rešetke u kristalu".Očito da je ovde prisut-



na logička greška:objašnjenje nejasnog nejasnim,tako da ona malo doprinosi razdvajaju ovih pojmove.

Postojala je tendencija da se čisto mehanički reši problem definicijom da je:"Čvrsto telo je ono koje elastično reaguje na naprezanja na mala smicanja.No,iako ovaj kriterijum ima vrednost u makroskopskoj problematici materijala,jasna je njegova ograničenost zbog ogromnog broja mikrokristala.

E.S.Dan je dao definiciju:"Kristal je pravilna poliedarska forma ograničena glatkim površinama,koja nastaje od hemijskih jedinjenja pod dejstvom međumolekularnih sila,onda kad prelazi pod pogodnim okolnostima iz tečnog u čvrsto stanje!"

Očito da je ova definicija preuska:zašto baš iz jedinjenja,nejasna:šta su to međumolekulske sile,uopštena:kakve pogodne okolnosti,a ostaje i problem kao kod Huka:šta je to čvrsto stanje?

Antonov je dao sažetiju i bolju definiciju:"Kristal je homogeno,anizotropno telo koje ima pravilan oblik poliedra".

No,i ovde,insistiranje na poliedarskom obliku habitusa nije uvek opravданo.

Difrakcija X-zraka se praktično najčešće koristi kao kriterijum,ali ni to nije idealno rešenje jer recimo mozaični virus duvana izaziva difrakciju,a vrlo teško bi se moglo prihvati da je i on kristal.

-.-

Tako dolazimo do toga da su sve ove,a i mnoge druge definicije,ako ne netačne,a ono obavezno nedovoljno univerzalan kriterijum za pojam čvrste faze.Tako bi se moglo zaključiti da je svaki zahtev iz navedenih definicija obično dovoljan,ali ne i potreban uslov.To sve ukazuje na jedan na izgled paradoks kod ovog oblika supstance:sa jedne strane pojam je preširok da bi se mogao tačno okarakterisati,a sa druge je tako osobit,naročito po svojoj unutrašnjoj struk-

turi, da nam se pravilnost čini gotovo neverovatna i vrlo karakteristična. To me je baš navelo da ovim opštim razmatranjima o kristalu dam ovakav naslov.

## DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA KRISTALU

Jedno februarsko veče 1912. godine je bio trenutak koji je bio presudan da se rodi ideja o difrakciji X-zraka na kristalu. Dok je razgovarao u Minhenu sa svojim prijateljem P.P. Evaldom, Maks Laue je u trenutku kad je pomenuto da konstanta rešetke treba da bude veličine negde oko  $10^{-8}$  cm. (po analogiji sa drugim međuatomskim rastojanjima), a uzevši u obzir da su Vin i Zomerfeld procenili dužinu X-zraka na  $10^{-9}$  cm., kao iskusni optičar došao na ideju: ako bi X-zraci bili propušteni kroz kristal, trebalo bi očekivati difraciju.

I.V. Fridrih i Knipring su nešto kasnije izrazili spremnost da izvrše eksperiment što je uskoro učinjeno: najpre na trikliničnom bakar-sulfatu, a zatim i na kristalima viših simetrija. Rezultati su bili upravo izvanredni i 8. juna 1912. godine Zomerfeld je zvanično objavio uspeh podnošenjem Minhenkoj akademiji zajednički rad Lauea, Fridriha i Knipringa koji je sadržao i niz karakterističnih snimaka.

Ovo je zbilja bio pionirski poduhvat u rentgenostrukturoj analizi što je omogućilo da se na tom principu usavršće metode koje su dale neprocenjiv doprinos razvoju fizike čvrstog stanja.

-.-

Bitna osobina unutrašnje strukture kristala je periodična repeticija motiva. Ako kao što je predložio Volaston, ekstrahuјemo sadržaj kristala, a u preostalom prostoru mesta koja su zauzimali konstituenti zamenimo sa tačkama, dolazimo do pojma kristalne rešetke koja naročito u svojoj recipročnoj modifikaciji omogućava veoma očigledno tumačenje i predstavljanje raznih pojava i uslova interferencije X-zraka.

U zavisnosti od odnosa parametara elementarne celije i uglova koje one zaklapaju imamo sledećih šest kristalografskih sistema:

KRISTALOGRAFSKISIĆ	$a, b, c$	$\alpha, \beta, \gamma$
TESERALAN	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
TETRAGONALAN	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
ORTOROMBIČAN	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
MONOKLINIČAN	$a \neq b \neq c$	$\alpha=90^\circ \neq \beta$
TRIKLINIČAN	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
HEKSAGONALAN	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

Cesto se ovima pridodaje i sedmi trigonalni sistem sa svim istim stranicama i uglovima, stim što su manji od  $120^\circ$ , a različiti od  $90^\circ$ .

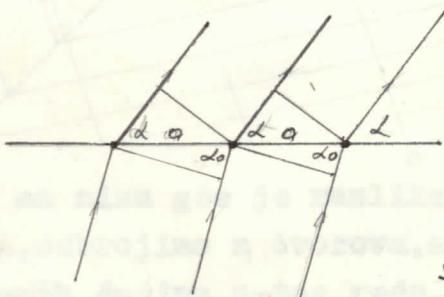
-.-

Difrakcija X-zraka na kristalu se u principu ne razlikuje od difrakcije vidljive svetlosti na optičkoj rešetki.

Dva fundamentalna analitička uslova difrakcije dali su Laue i Bragovi.

-.-

Za dobijanje Laueovog uslova posmatrajmo rešetku u jednoj dimenziji-niz.



$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = n\lambda$$

sl. broj 1

gde je n-ceo broj (da bi došlo do pozitivne interferencije)

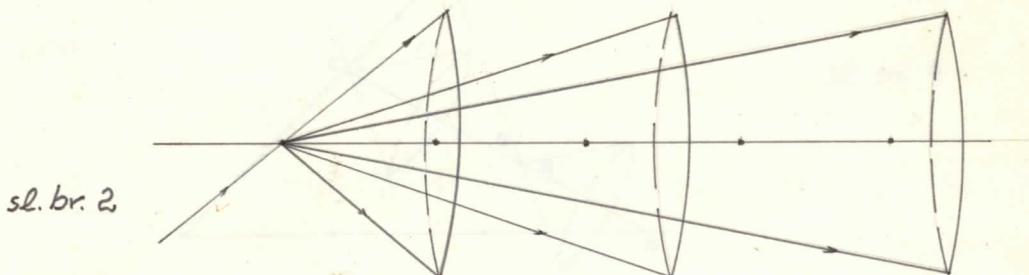
u tri dimenzije:

$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = n\lambda; \quad b(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_3) = p\lambda$$

$$c(\cos\alpha_3 - \cos\alpha_1) = q\lambda$$

Znači u prostoru je potrebno da u određenom pravcu

budu zadovoljena sva tri uslova, odnosno da se pogodi takav ugao u prostoru da njegove komponente budu rešenja ovog sistema. Očito da za određen upadni ugao ima više rešenja: za više parova koeficijenata  $n, p, q$ . Tako za određen upadni ugao imamo više difrakcionih konusa. Evo kako to izgleda na jednom nizu:

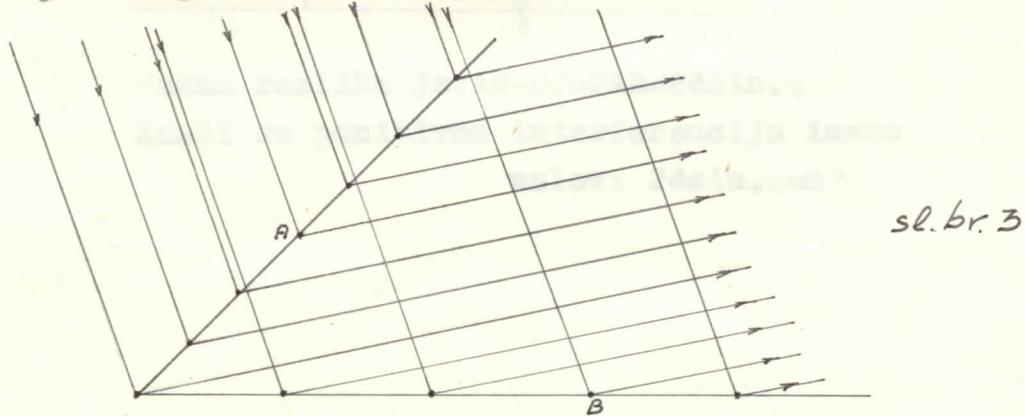


(Naravno postoje ovakvi konusi i na drugu stranu)  
koji se neka

..

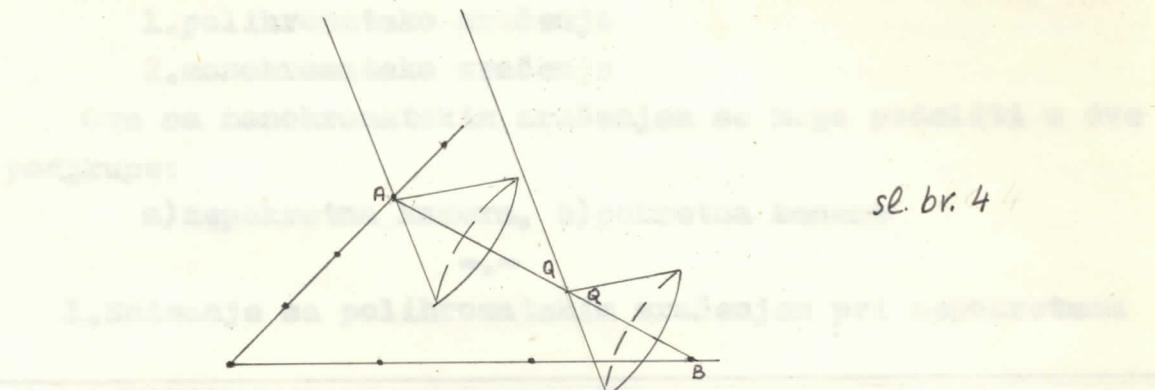
Otač sin Brag su 1913. godine problemu prišli sa druge strane i dobili drugi, analogan uslov za pozitivnu interferenciju.

Posmatrajmo dva niza na kojima se odigravaju difrakcije  $n$ -tog, odnosno  $m$ -tog reda.



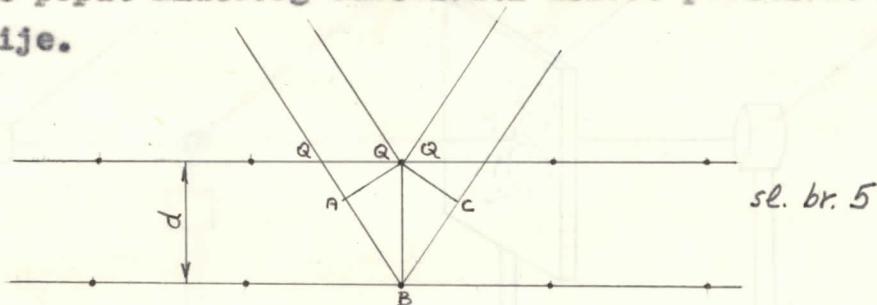
Ako na nizu gde je razlika između talasnih dužina  $m$ -tog reda, odbrojimo  $n$  čvorova, a na nizu na kojem je razlika talasnih dužina  $n$ -tog reda,  $m$  čvorova, dobijamo tačke A i B. Ako tačke A i B sada posmatramo kao novi niz, na njemu je fazna razlika baš nula, odnosno na tom nizu se dešava

difrakcija nultog reda što je formalno ekvivalentno refleksiji sa tog novog niza. Ako generišemo stvar na treću dimenziju, možemo difrakciju formalno posmatrati kao refleksiju sa ekvivalentne ravni.



sl. br. 4

Zahvaljujući ovom rezonu lako se može izvesti izraz, koji će poput Laueovog određivati uslove pozitivne interferencije.



sl. br. 5

$$\text{Pazna razlika je: } AB + BC = 2AB = 2ds \sin Q$$

Znači za pozitivnu interferenciju imamo uslov:  $2ds \sin Q = n\lambda$

Uzorak je najstvari viši tip uklanjanja. Razeta na filmu je sviljna ravnina i može se postaviti ispod kristala (već u poziciji od toga da li je točka krstala još uvek neotkriveni kraj difrakcionog crakta).

Uklanjanje ukljucuje slike koje se sprovereši prave Laueovog rezona.

( $\lambda$  je karakteristična refleksione razinu, to je razina sa najmanjom indeksom, u 1/1).

### OPŠTE METODE

Opšta podela bi se mogla napraviti prema tipu zračenja koje se upotrebljava u ispitivanju monokristala, na one kod kojih se koristi:

1. polihromatsko zračenje

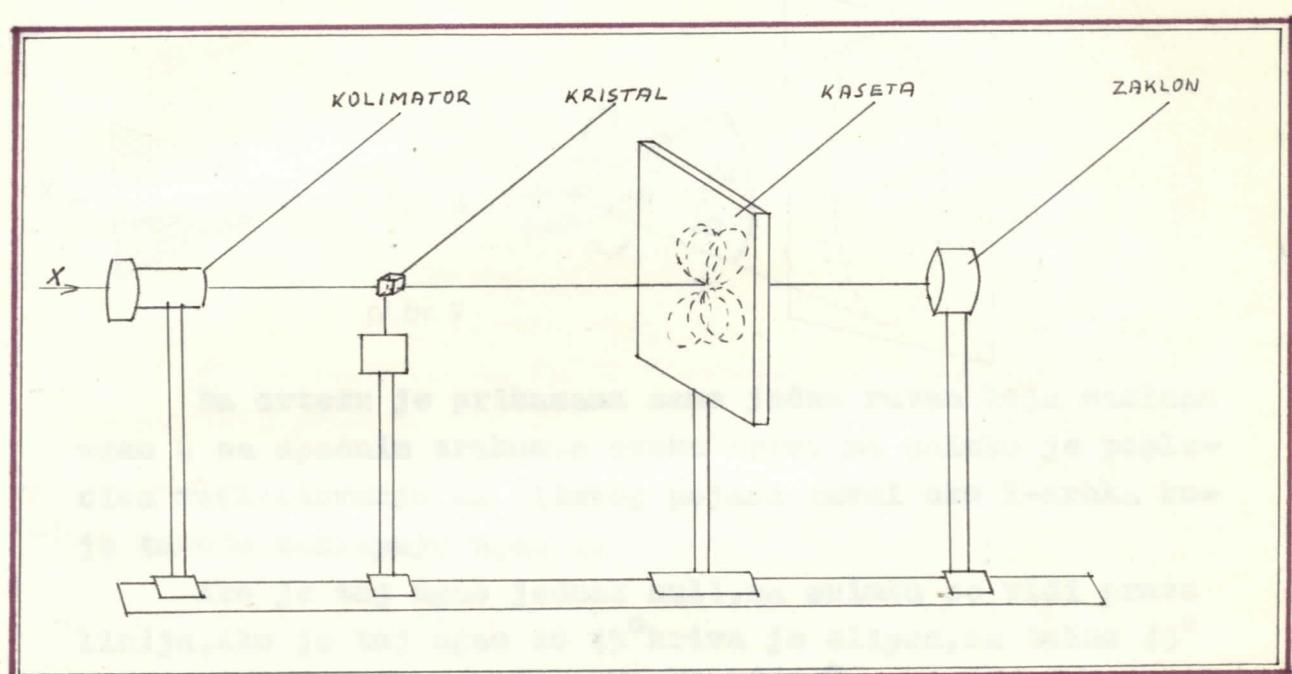
2. monohromatsko zračenje

Ove sa monohromatskim zračenjem se mogu podeliti u dve podgrupe:

a) nepokretna kamera, b) pokretna kamera

-.-

#### 1. Snimanje sa polihromatskim zračenjem pri nepokretnom



sl. br. 6

uzorku je najstariji tip snimanja. Kaseta sa filmom je obično ravna i može se postaviti iza ili ispred kristala (već u zavisnosti od toga da li je kod kristala jači transparentni ili reflektovani snop difraktovanog zraka).

Tumačenje nastale slike može se sprovesti preko Braggovog zakona:

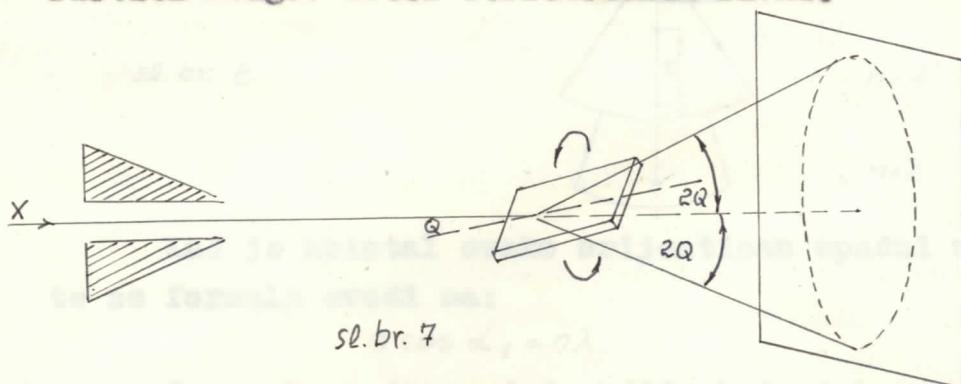
$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

(d je karakteristika refleksione ravni, te je određeno sa njenim indeksima - h, k i l ).

S obzirom da ovde imamo posla sa kontinuiranim zračenjem, za dato  $d_{(hkl)}$  naći će se talasna dužina (ako eventualno nije ispod kratkotalasne granice) koja će zadovoljiti Bragov uslov. Dva puta manja talasna dužina, daje refleksje na ravni  $-2h, 2k, 2l$  na istom mestu gde i prva itd. To ukazuje na velik intenzitet tačaka na ovakovom snimku, te je relativna kratkoća eksponaže, glavna karakteristika ove metode.

Na snimku su pored eventualnih horizontalnih linija veoma uočljive krive oblika elipse, hiperbole i parabole.

I za objašnjenje ovih linija na snimku se može iskoristiti Bragov model refleksionih ravnih.



Na crtežu je prikazana samo jedna ravan koja zaklapa ugao  $Q$  sa upadnim zrakom, a svaka kriva na snimku je posledica reflektovanja sa čitavog pojasa ravnih oko  $X$ -zraka koje takođe zaklapaju ugao  $Q$ .

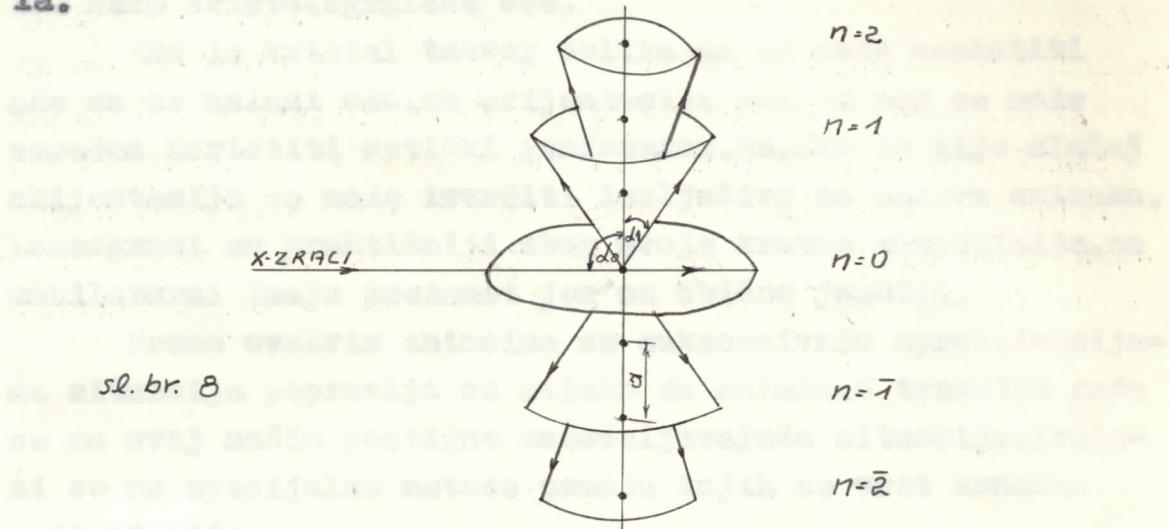
Ako je taj ugao jednak nuli, na snimku se vidi prava linija. Ako je taj ugao do  $45^\circ$  kriva je elipsa, za tačno  $45^\circ$  kriva je parabola, a za ugao veći od  $45^\circ$  kriva prelazi u hiperbolu.

Inače ova metoda nema neke šire primene. Koristi se za utvrđivanje da li se radi o kristalnoj strukturi, za brzu orijentaciju, a postoji mogućnost da se odredi simetrija u smislu jedne od jedanaest grupa Lauea.

-.-

2. Monohromatsko zračenje omogućuje da se dobiju snimci koji daju daleko više podataka nego snimci dobijeni predhodnom metodom.

Cilj je da se kristal postavi duž neke kristalografske ose (o čemu će kasnije detaljno biti reči) i na snimku nepokretne kamere se dobijaju paralelne linije. Za tumačenje snimaka nam sada može izvrsno poslužiti Laueova formula.



Kad je kristal ovako orijentisan upadni ugao je  $90^\circ$  te se formula svodi na:

$$a \cos \alpha_1 = n\lambda$$

Za svako  $n$  imamo jedan difrakcioneni konus i tamo gde on prodire kroz kameru javlja se linija na filmu.



U ovom slučaju kada su kristal, ploški na geometrijskoj plošci, i kada su incidentni i emisni zraci u istom smjeru, tada je kristal postavljen duž jedne od njih.

Tada je osnovna poslovila tako da mi gledam na pozivnu liniju, potrebno poziciju koju moraju imati slike različitih mrežnih redova.

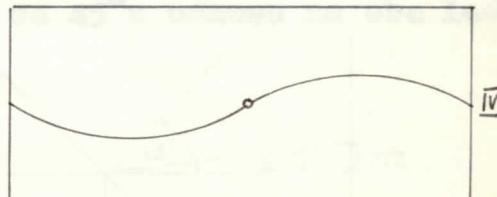
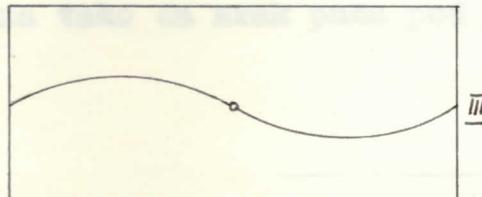
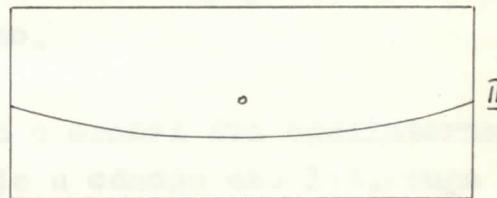
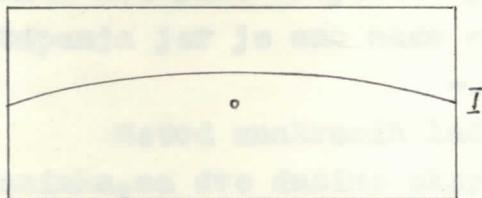
## ORIJENTACIJA KRISTALA

Već je pomenuto da za upotrebljive snimke sa monohromatskim zračenjem treba imati dobro orijentisan kristal duž neke kristalografske ose.

Ako je kristal takvog oblika da se može naslutiti gde mu se nalazi osa, za orijentaciju oko te ose se može uspešno koristiti optički goniometar. No, ako to nije slučaj orijentacija se može izvršiti isključivo na osnovu snimaka. Laueogrami su praktičniji zbog svoje kratke ekspozicije, no oscilatorni imaju prednost jer su obično jasniji.

Prema ovakvim snimcima se suksesivnim aproksimacijama situacija popravlja od sninka do snimka. U trenutku kada se na ovaj način postigne zadovoljavajuća situacija, prelazi se na specijalne metode pomoću kojih se vrši konačna orijentacija.

Evo četiri specijalna slučaja na koje se može razložiti zakrivljenost linije na bilo kom snimku (oscilatornom), a takođe isto važi i za centralnu liniju na Laueogramu.



sl. br. 9

Poštose kristal nalazi na goniometarskoj glavi koja ima mogućnost da menja nagib ose pomoću dve normalne rotacije, najzgodnije je kristal postaviti duž jedne od njih.

Ako je snimak postavljen tako da mi gledamo iz pravca X-zraka, potrebnu tendenciju korekcije možemo odrediti na sledeći način:

Kao što je pokazano kristal je izvor difrakcionih konusa. Da je osa difrakcionih konusa normalna na pravac X-zraka imali bi smo na snimku horizontalnu liniju. Očito je da je onda osa konusa (odnosno kristalografska osa) u I slučaju nagnuta ka izvoru X-zraka, a u drugom slučaju od njega. Isto tako u III slučaju osa je nagnuta u desno, a u IV slučaju u levo.

Ispravljanje se vrši na taj način što se lađica pomeri u suprotnom pravcu od nagiba ose.

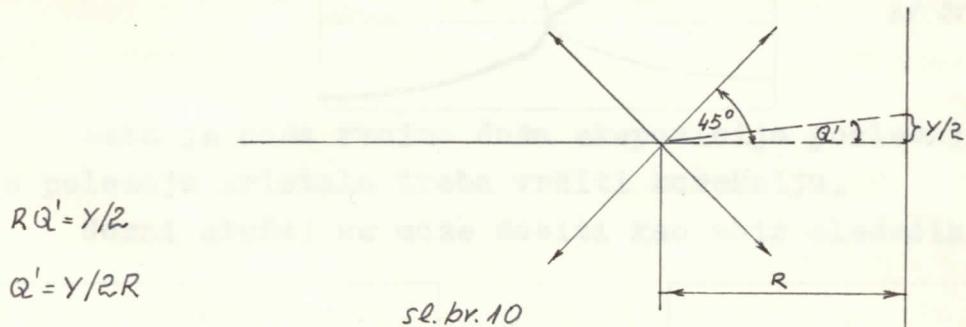
Naravno, opšti slučaj je kombinacija svih ovih pomenutih, pa je sa takvog snimka potrebno izvršiti korekcije obe lađice.

-.-

Kada stadijum sukcesivnih aproksimacija biva takav da odstupanje od prave linije nije upadljivo, pristupa se konačnoj orijentaciji pomoću specijalnih snimaka. Pri ispitivanju di i tri-nitro-di-fenil-amina ja sam se koristio sa dvema ovakvih metoda: dupli Laue i oscilatorna x-metoda. Obe se odnose na analizu multe slojne linije. Osnovni problem kod fine orijentacije je utvrditi tip pomenutih odstupanja jer je ono sada neznatno.

-.-

Metod unakrsnih lađica su u osnovi dva oscilatorna snimka, sa dve dužine ekspozicije u odnosu oko 1:3. Druga je u odnosu na prvu zaokrenuta za  $180^\circ$ , a prva je postavljena tako da zrak pada pod ugлом od  $45^\circ$  u odnosu na obe lađe.



No s obzirom na položaj lađica, nije moguće direktno korigovati ovaj ugao, nego samo preko nje-  
bove projekcije duž lađice.

$$Q = Q' \cos 45^\circ$$

$$4E = \frac{Y}{2R} \cos 45^\circ$$

Ovo je naravno u radijanima, a u stepenima:

$$\Delta \Sigma = \frac{Y}{2R} \cos 45^\circ \cdot \frac{180^\circ}{\pi} = \frac{0,707 \cdot 180^\circ}{R\pi} \cdot Y$$

Za  $R=60\text{cm}$  (kamera S-25)

$$\Delta \Sigma = \frac{0,707 \cdot 180^\circ}{60 \cdot 3,14} \cdot Y = \frac{177,3}{188,6} Y = 0,9675 Y \approx 0,68 Y$$

Sama tendencija korekcije se određuje kao što je opisano kod običnih oscilatornih snimaka. Treba voditi računa da kod gornje lađice treba uzeti u obzir nakrivljenost donje na kojoj ona leži, te je:

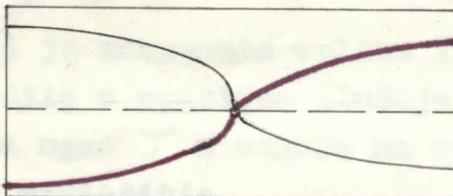
$$\Delta \Sigma_{M.L.} = \frac{\Delta \Sigma}{\cos \alpha}$$

gde je  $\alpha$  ugao za koji je zakrivljena donja lađica u odnosu na horizontalan položaj.

(Primer jednog takvog snimka di-nitro-di-fenil-amina dat je na slici br. 149)

-.-

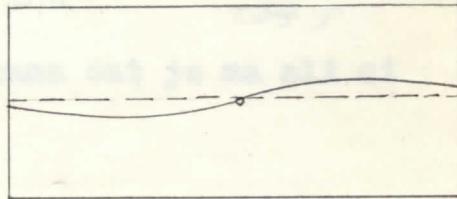
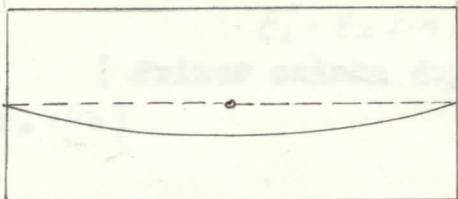
I kod metode dupli Laue, naprave se na istom snimku dva snimka kristala sa expozičijama u odnosu 1:3. Opet je druga snimljena tako što je kristal u odnosu na prvu zakrenut za  $180^\circ$ , ali se ovde lađica najčešće namešta duž X-zrača. Tako se tačke koje su pri jednoj expozičiji bile dole, nađu pri drugoj expozičiji u gornjem delu snimka i neka recimo imamo ovakav slučaj:



sl. br. 11

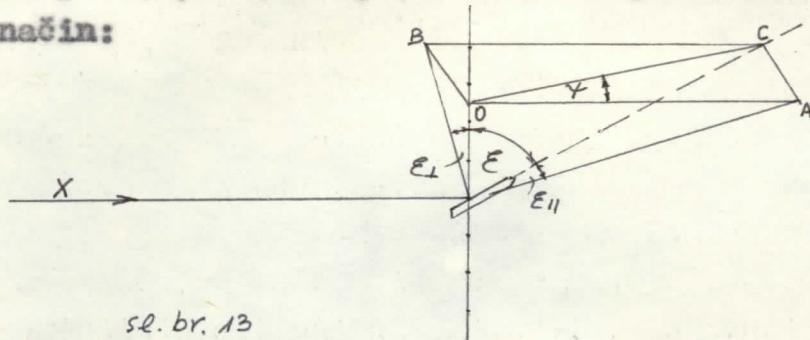
Neka je sada recimo duža ekspozicija poslednja te u tom položaju kristala treba vršiti korekciju.

Gornji slučaj se može dobiti kao zbir sledećih efekata:



sl. br. 12

Ugao pod kojim je nagnuta bi se mogao razložiti na sledeći način:



sl. br. 13

$\mathcal{E}$  -ugao između ose obrtanja i kristalografske ose

$\mathcal{E}_{II}$  -projekcija u vertikalnoj ravni određenoj osom obrtanja i upadnim zrakom.

$\mathcal{E}_1$  -projekcija u vertikalnoj ravni određenoj osom obrtanja i normalom na X-zrak.

$\gamma$  -ugao između vertikalne ravni koja prolazi kroz osu i pravac zraka i ravni u kojoj se desilo otklanjanje.

Na sličan način kao kod x-metode dolazi se do sledećih izraza:

$$\mathcal{E}_{II} = \frac{1}{R} \frac{Y_L + Y_D}{2}$$

$$\mathcal{E}_1 = \frac{1}{R} \frac{Y_L + Y_D}{2}$$

gde su  $Y_L$  i  $Y_D$  mereni na mestu kome odgovara  $90^\circ$

$$\mathcal{E}_{II} = \mathcal{E} \cos \gamma$$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E} \sin \gamma$$

Neka je recimo velika lađica paralelna upadnom zraku, onda je odgovarajući korekcioni ugao  $\Delta d \pm \mathcal{E}_{II}$ , a za malu lađicu  $\Delta \beta = \pm \frac{\mathcal{E}_1}{\cos \gamma}$

$\lambda$  -je ugao za koji je zakrenuta velika lađica

Ako bi se radilo o opštijem slučaju, pa da je velika lađica zakrenuta za ugao  $\varphi$  u odnosu na upadni zrak, treba  $\mathcal{E}_{II}$  i  $\mathcal{E}_1$  još jednom razložiti:

$$\mathcal{E}_{II}' = \mathcal{E}_{II} \cos \varphi$$

$$\mathcal{E}_{II}'' = \mathcal{E}_{II} \sin \varphi$$

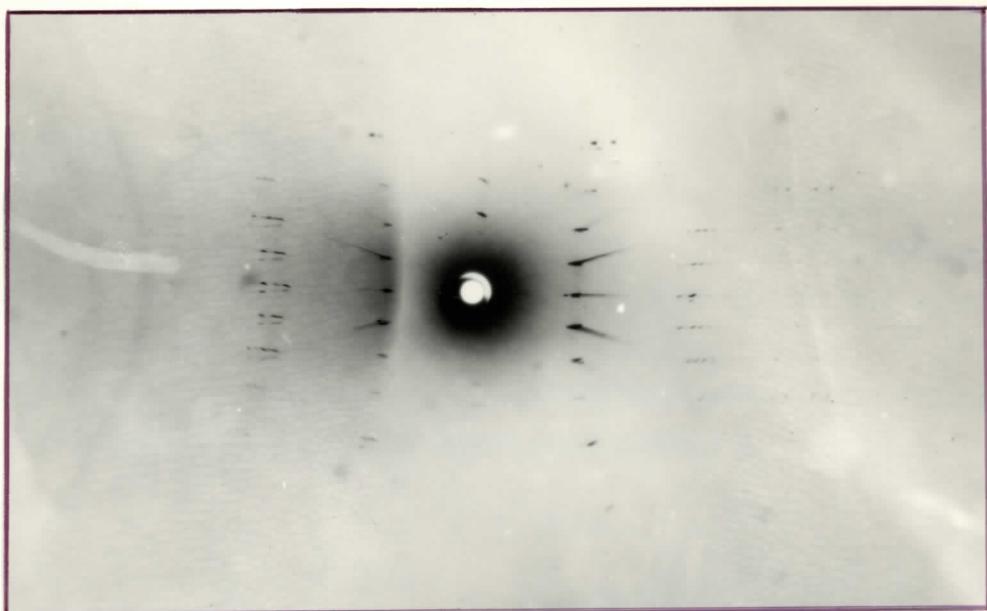
$$\mathcal{E}_1' = \mathcal{E}_1 \cos \varphi$$

$$\mathcal{E}_1'' = \mathcal{E}_1 \sin \varphi$$

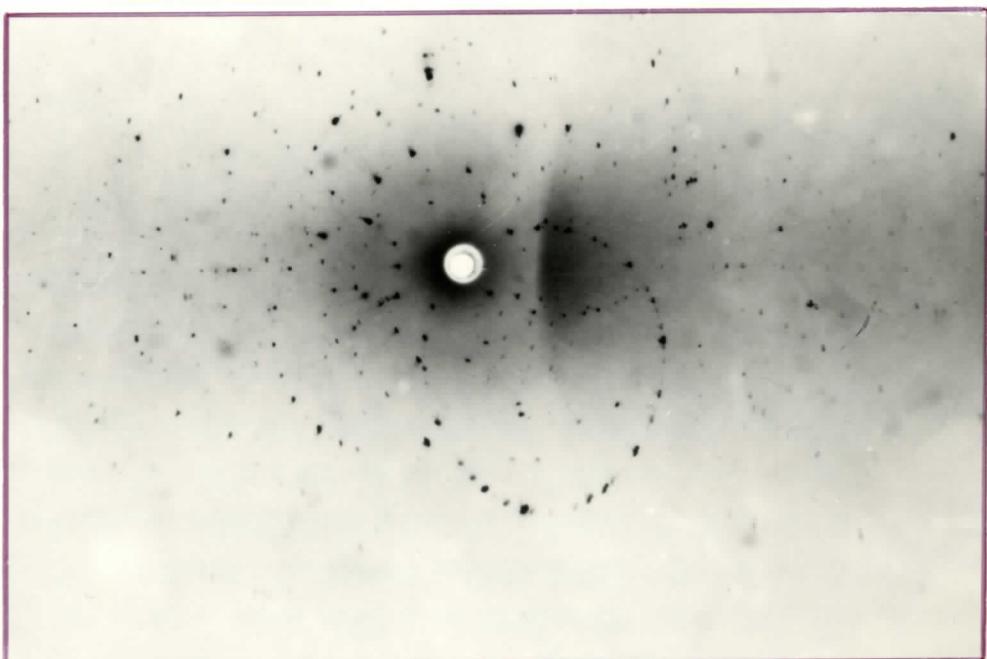
$$\Delta d = -(\mathcal{E}_{II} \cos \varphi + \mathcal{E}_1 \sin \varphi)$$

$$\Delta \beta = -\frac{\mathcal{E}_1 \cos \varphi + \mathcal{E}_{II} \sin \varphi}{\cos \varphi}$$

(Primer snimka duplog Laueograma dat je na sli ci  
br. 14b)



sl. br. 14a



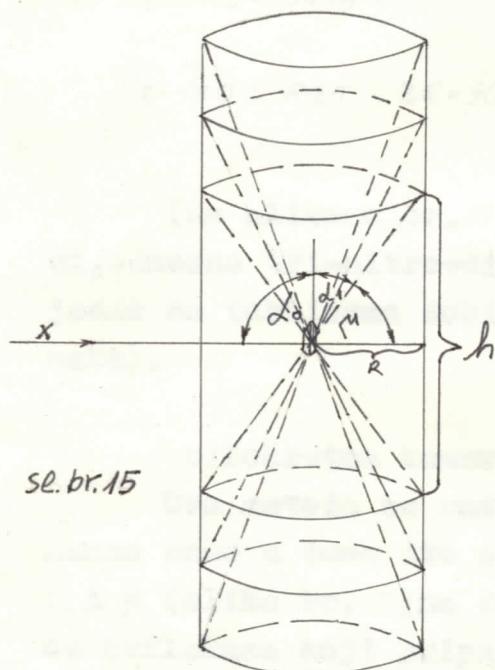
sl. br. 14b

### ODREĐIVANJE PERIODE

#### a) Nepokretna kamara

Svaki oscilatorni snimak oко neke dobro orijentisane ose, omogućava tačno određivanje periode duž te ose. Treba pomenuti da se najčešće dozvoljava da se kristal obrne za svih  $360^\circ$  da bi snimak bio bogatiji tačkama.

Evo kako se može sa oscilatornog (odnosno rotacionog) snimka odrediti parametar elementarne celije:



$$h/2R = \tan \mu$$

$$\mu = \text{arc. tan } h/2R$$

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = n\lambda$$

$$\alpha_1 = \alpha; \alpha_0 = 90^\circ; \mu = 90^\circ \Rightarrow a \cos \alpha = n\lambda; \cos \alpha = \sin \mu$$

$$a = n\lambda / \sin \mu$$

tako da svaki ceo broj  $n$  odgovara jednoj slojnoj liniji

U mojim izračunavanjima ja ovu formulu nisam direktno koristio, nego sam periode izračunavao preko tablica u kojima je za svaki odnos  $h/2R$  bila direktno data perioda ako se koristi bakarno zračenje sa talasnom duzinom  $1,54178 \text{ \AA}^\circ$ .

Iz date formule se vidi da je za tačno određivanje periode neophodno znati tačno poluprečnik kamere. U tom cilju na svaki snimak sam dozminjavao prah Ge. On je kubne strukture sa tačno izračunatom periodom od:

$$a = 5,65754 \pm 0,00005 \text{ \AA}^\circ$$

Ja sam koristio sedmu, osmu, jedanaestu i dvanaestu liniju, počevši od malih uglova, jer su dobrog intenziteta i na optimalnom rastojanju. Evo podataka o uglovima na kojima se javljaju ove linije.

$$\text{sedma} - Q = 41,88^\circ$$

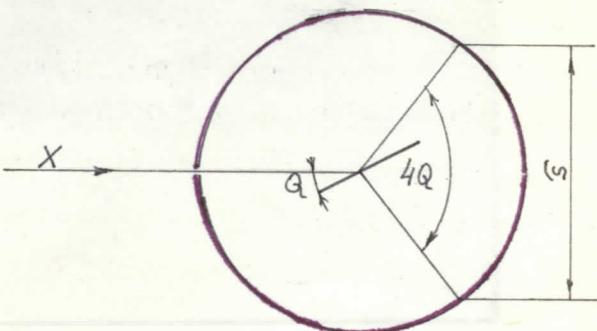
$$\text{osma} - Q = 45,07^\circ$$

$$\text{jedanaesta} - Q = 53,65^\circ$$

$$\text{dvanaesta} - Q = 59,44^\circ$$

$$2R\pi:S = 360:4Q$$

$$R = 360 \cdot S / 8Q\pi \quad 2R = 90 \cdot S / Q\pi$$

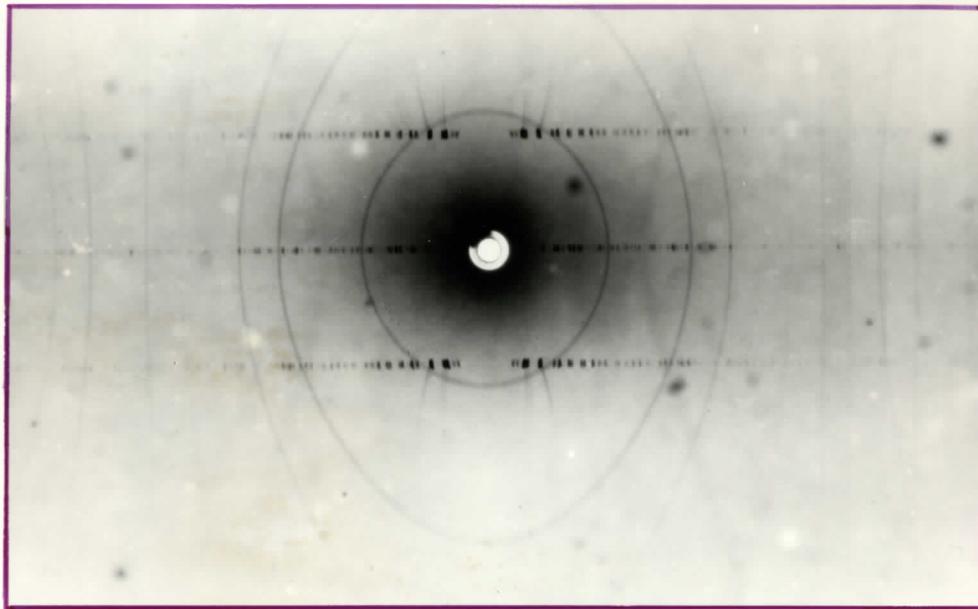


(Na slikama br. 17 i br. 18 dati su rotacioni snimci di, odnosno tri-nitro-di-fenil-amina oko svojih c osa, zajedno sa tablicama dobijenih vrednosti na osnovu tih snimaka).

#### b) Pekretna kamera (Weissenbergov snimak)

Ova metoda se razlikuje od oscilatorne koju sam ponudio samo u tome što se ovde i kamera kreće, a prstenovi  $P_1$  i  $P_2$  (slika br. 19) ne dozvoljavaju da se film eksponira od refleksa koji pripadaju raznim slojnim linijama, nego samo od onih koje mi izaberemo.

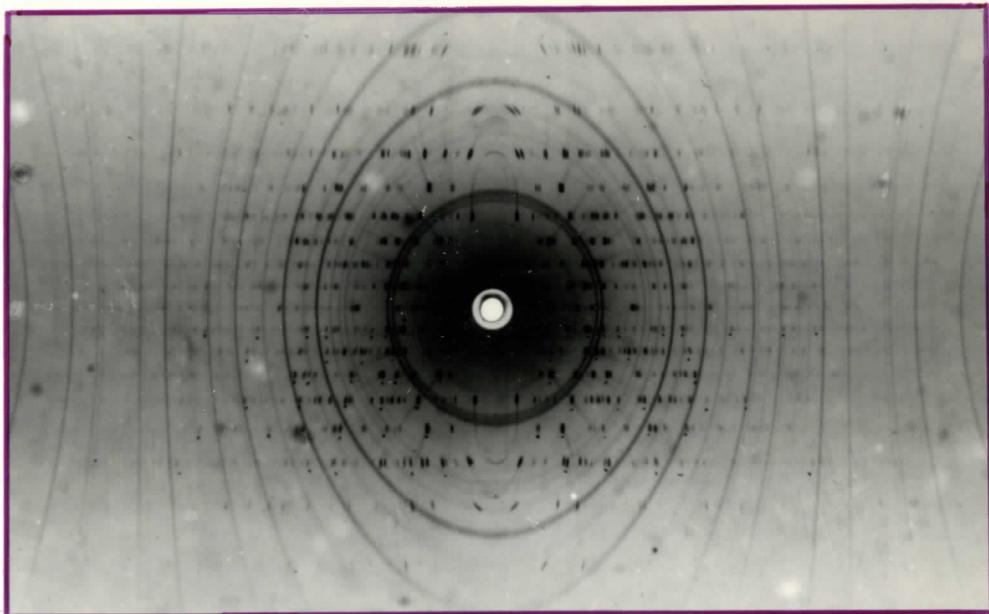
Ako se recimo izabere nulta slojna linija (koja inače omogućuje da se odrede dve periode), ona se neće pojaviti duž samo jednog pravca, nego će se zbog sinhronog obrtanja kristala zajedno sa kretanjem kamere levo-desno, biti razvučena duž celog filma. Tako se na snimku pojavljuju zakrivljene linije oblika t.zv. Vajsenbergove mreže. Narančno da od konkretnih perioda kristala zavisi kakav će biti razmak između linija i da li će rastojanje između linija, koje odgovaraju osama, biti da odgovaraju uglu od



sl. br. 17

br.	D <sub>1</sub> [cm.]	D <sub>2</sub> [cm.]	D=D <sub>1</sub> -D <sub>2</sub> [mm]	D/2R	P [Å°]	ΔP·10 <sup>3</sup> [Å°]	ΔP <sup>2</sup> ·10 <sup>-6</sup> [Å° <sup>2</sup> ]
1	24,956	21,894	30,62	0,5115	3,927	11	121
2	24,958	21,880	30,78	0,5141	3,912	4	16
3	24,954	21,884	30,70	0,5128	3,919	3	9
4	24,956	21,886	30,70	0,5128	3,919	3	9
5	24,954	21,880	30,74	0,5135	3,915	1	1
6	24,956	21,886	30,70	0,5128	3,919	3	9
7	24,952	21,876	30,76	0,5138	3,914	2	4
8	24,950	21,870	30,80	0,5145	3,909	7	49
9	24,950	21,872	30,78	0,5141	3,912	4	16
10	24,950	21,870	30,80	0,5145	3,914	2	4

$$\bar{C} = 3,915 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}^\circ]$$



sl. br. 18

Treća slojina

br.	$D_1$ [cm]	$D_2$ [cm]	$D = D_1 - D_2$ [cm]	$D/2R$	$P/3$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$P$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$\Delta P \cdot 10^{-3}$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$(\Delta P)^2 \cdot 10^{-6}$ [ $\text{Å}^2$ ]
1	23,458	21,676	1,782	0,2977	5,404	16,212	86	7396
2	23,460	21,676	1,784	0,2980	5,399	16,197	101	10201
3	23,440	21,676	1,764	0,2946	5,456	16,368	70	4900
4	23,454	21,680	1,774	0,2963	5,427	16,281	17	289
5	23,454	21,680	1,774	0,2963	5,427	16,281	17	289
6	23,454	21,680	1,774	0,2963	5,427	16,281	17	289
7	23,466	21,688	1,778	0,2970	5,415	16,245	53	2809
8	23,458	21,686	1,772	0,2960	5,432	16,296	8	4
9	23,460	21,684	1,776	0,2964	5,420	16,260	38	1444
10	23,458	21,678	1,780	0,2973	5,410	16,230	68	4624

Cetvrtog slojina

br.	$D_1$ [cm]	$D_2$ [cm]	$D = D_1 - D_2$ [cm]	$D/2R$	$P/4$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$P$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$\Delta P \cdot 10^{-3}$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$(\Delta P)^2 \cdot 10^{-6}$ [ $\text{Å}^2$ ]
1	23,790	21,334	2,456	0,4102	4,063	16,252	46	2116
2	23,796	21,338	2,458	0,4106	4,059	16,236	62	3844
3	23,796	21,336	2,458	0,4106	4,076	16,236	62	3844
4	23,792	21,346	2,456	0,4086	4,063	16,304	6	36
5	23,798	21,342	2,456	0,4102	4,071	16,252	46	2116
6	23,798	21,348	2,450	0,4092	4,059	16,284	14	196
7	23,798	21,346	2,452	0,4096	4,068	16,272	26	676
8	23,796	21,350	2,446	0,4086	4,076	16,304	6	36
9	23,790	21,350	2,440	0,4076	4,085	16,340	42	1764
10	23,798	21,346	2,452	0,4096	4,068	16,272	26	676

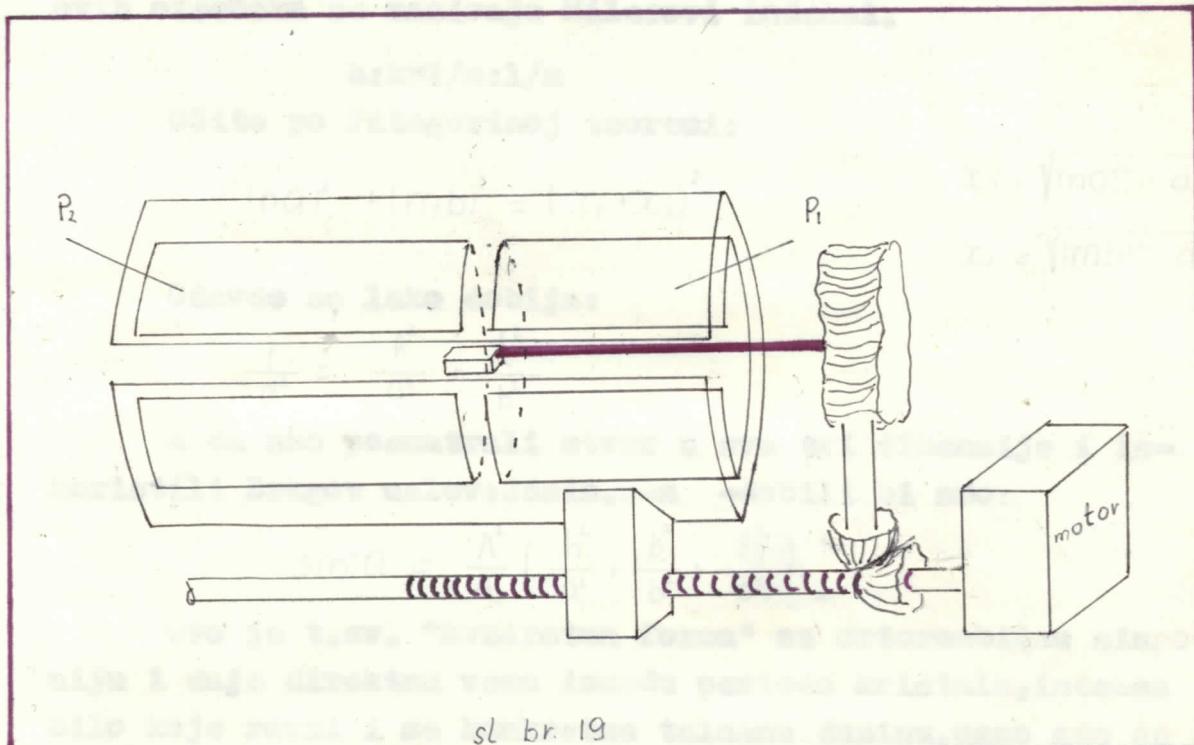
Peta slojina

br.	$D_1$ [cm]	$D_2$ [cm]	$D = D_1 - D_2$ [cm]	$D/2R$	$P/5$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$P$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$\Delta P \cdot 10^{-3}$ [ $\text{Å}^\circ$ ]	$(\Delta P)^2 \cdot 10^{-6}$ [ $\text{Å}^2$ ]
1	24,170	20,954	3,216	0,5372	3,258	16,290	8	64
2	24,170	20,958	3,212	0,5365	3,261	16,305	7	49
3	24,168	20,960	3,208	0,5358	3,265	16,325	27	729
4	24,152	20,952	3,200	0,5345	3,271	16,355	57	3249
5	24,170	20,960	3,210	0,5362	3,263	16,315	17	289
6	24,164	20,962	3,202	0,5348	3,269	16,345	47	2209
7	24,164	20,962	3,202	0,5348	3,269	16,345	47	2209
8	24,178	20,968	3,210	0,5362	3,263	16,315	17	289
9	24,178	20,970	3,208	0,5358	3,265	16,325	27	729
10	24,168	20,968	3,200	0,5345	3,271	16,355	57	3249

$$\bar{C} = 16,298 \pm 6,5 \cdot 10^{-3} [\text{Å}^\circ]$$

90° ili nekom drugom.

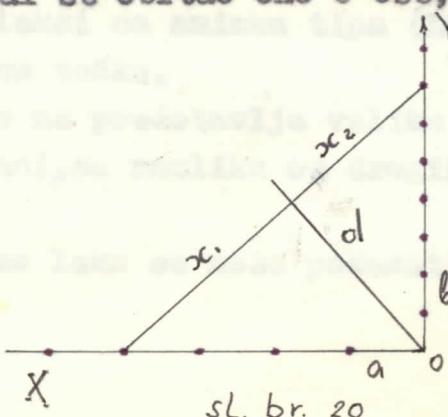
Tako zahvaljujući tome što je snimak oko jedne ose, odraz međusobnog ugla i perioda drugih dveju osa, obe ih možemo izračunati. U tu svrhu je potrebno znati kristalografski sistem, što se iz Vajsenbergovih snimaka naročito pouzdano određuje. Dva snimka dveju multih slojnih linija



su sasvim dovoljna. Upoređivanjem sa pomenutom standardnom mrežom, mogu se odrediti uglovi između osa, a i to da li su i koje, međusobno jednake (rastojanje između tačaka je u stvari srazmerno recipročnoj vrednosti perioda, ali za utvrđivanje odnosa to nije bitno).

Tako smo utvrdili da je di-nitro-di-fenil-amin ortorombične singonije, odnosno ima sve periode različite, a sve uglove prave.

Znači kristal se obrtao oko C ose, a normalno na ose a i b.



sl. br. 20

Na slici br. , tačkama A i B je određena refleksiona ravan, a d je parametar koji određuje međusobno rastojanje u familiji paralelnih ravnih.

Neka je tačka A u n-tom atomu na X-osi, a tačka B u m-tom atomu na Y-osi, u odnosu na tačku O. Najmanje vrednosti celih brojeva koje se odnose kao recipročne vrednosti ovih otsečaka se nazivaju Millerovi indeksi.

$$h:k:l/n:l/m$$

Očito po Pitagorinom teoremi:

$$(na)^2 + (mb)^2 = (x_1 + x_2)^2$$

$$x_1 = \sqrt{(na)^2 - d^2}$$

$$x_2 = \sqrt{(mb)^2 - d^2}$$

Odavde se lako dobija:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

A da smo posmatrali stvar u sve tri dimenzije i iskoristili Bragov uslov:  $2dsin\theta = n\lambda$  -dobili bi smo:

$$\sin^2 Q = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Ovo je t.zv. "kvadratna forma" za ortorombičnu singoniju i daje direktnu vezu između perioda kristala, indeksa bilo koje ravni i sa konkretnu talasnu dužinu, ugao gde će se naći odgovarajuća tačka na filmu.

Pošto smo izdvojili nultu slojnu liniju oko C-ose očito je da će svi refleksi poticati od tipa ravni (hk0). Ako posmatramo ravni paralelne osi-b, onda smo se ograničili na reflekse tipa (h00), te se kvadratna forma svodi na:

$$\sin^2 Q = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2}{a^2} \longrightarrow \frac{1}{a} = \frac{2 \sin \theta}{h \lambda}$$

Tako se iz snimka Vajsenberga, može odrediti perioda-a (analogno i perioda-b), ali je naravno potrebno predhodno koji su refleksi na snimku tipa (h00) i koje h odgovara za konkretnu tačku.

Praktično to ne predstavlja veliku teškoću jer su ti refleksi poredani, sa razliku od drugih opštijih tipova, na pravoj liniji.

Da je to tako lako se može pokazati. Svi ti refleksi

potiču od zone reflektujućih ravnih koje se sucesivno smenjuju u pogodnim položajima za pozitivnu interferenciju. Neka je vreme između takvih položaja  $t$ , brzina kretanja kamere normalno na X-zrake  $v$ , a ugao brzina obrtanja kristala neka je  $w$ .

$$X=vt, \quad t=X/v$$

$$Y=wrt$$

Iz predhodne dve parametarske jednačine:

$$Y=WRX/v=\text{const.}X$$

Zbog konstantnosti brzine  $v$ , to je prava i na jednoj takvoj se nalaze i sve tačke tipa  $(h00)_w$

Ako se na snimku izvuče Vaisenbergova mreža (što je na svim priloženim fotografijama učinjeno), lako se svakoj tački pridruži i konkretni indeks.

-.-

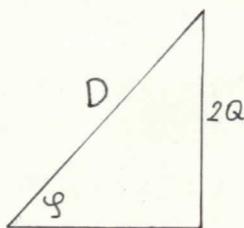
No, da bi se još povezalo mesto gde je tačka na filmu sa uglom  $\varphi$  koji figuriše u izvedenom izrazu za period, potrebno je znati tačan poluprečnik kamere. Zato se sa strane snimka dosnizava prah Ce/germanijuma/. (slika br. 22)

Pošto se kamera sa kojom smo ni radili pomeri za 1 mm, dok se kristal obrne za  $2^\circ$ , a da je prečnik kamere

$$2R=57,2958\text{mm}, \text{ugao } \varphi \text{ bi bio: } \varphi = \text{arc.} \tg. 2 = 63^\circ 26'$$

$$2Q=D \sin. 63^\circ 26'$$

$$Q=D/2=0,89441$$



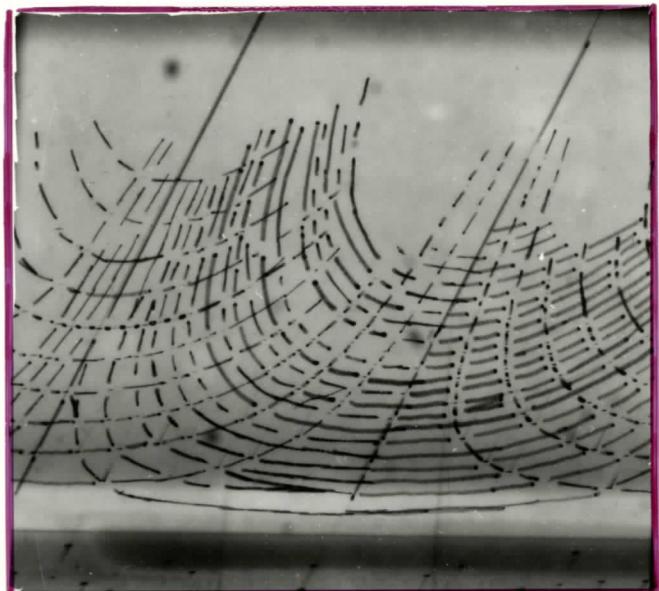
sl. br 21

No, obzirom na to da veličina  $2R$  praktično uvek odstupa od navedene vrednosti, ugao treba uz pomoć izračunatog poluprečnika odrediti na sledeći način.

$$Q = \frac{D}{2} \cdot 0,89441 = \frac{57,2958}{2R \text{ zm}}$$

(i ovde se  $2R \text{ zm}$ . određuje na identičan način kao kod nepokretne kamere)

Evo tablice dobijenih vrednosti za periode a i b di-nitro-di-fenil-amine određenih sa snimka datog na slici br. 23



se. br. 23



se. br. 22



se. br. 24

perioda - b

br	K	$\frac{D}{2}$ [mm]	Q [ $^{\circ}$ ]	$\sin Q$	b [ $\text{\AA}^{\circ}$ ]	$\Delta b$ [ $\text{\AA}^{\circ}$ ]	$(\Delta b)^2 \cdot 10^{-4}$ [ $\text{\AA}^4$ ]
1	4	7,2735	6,505	0,11385	27,0844	0,01476	2,1786
2	6	10,960	9,8027	0,17020	27,17590	0,07674	58,8903
3	8	14,7035	13,151	0,22750	27,00882	0,00966	0,932
4	10	18,4865	16,534	0,28458	27,09472	0,00444	0,1971
5	12	22,320	19,963	0,34142	27,16246	0,06330	40,0689
6	14	26,1765	23,412	0,39733	27,08870	0,01046	1,0941
7	20	38,833	34,733	0,56974	27,06112	0,03804	14,4704
8	26	53,360	47,726	0,73992	27,06592	0,03324	11,0489
9	26	53,460	47,816	0,74097	27,09458	0,00458	0,2097
10	28	59,100	52,860	0,79716	27,05496	0,04420	19,5364

$$\bar{b} = 27,099 \pm 8,7 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}]$$

perioda - a

br	h	$\frac{D}{2}$ [mm]	Q [ $^{\circ}$ ]	$\sin Q$	a [ $\text{\AA}$ ]	$\Delta a$ [ $\text{\AA}$ ]	$(\Delta a)^2 \cdot 10^{-6}$ [ $\text{\AA}^4$ ]
1	2	8,9365	7,99289	0,1390	11,092	0,003	9
2	4	18,0365	16,13206	0,27784	11,098	0,003	9
3	6	27,550	24,6409	0,4169	11,095	0,00	0
4	8	37,685	33,70584	0,5548	11,116	0,021	441

$$\bar{a} = 11,095 \pm 4,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}]$$

Tri-nitro-di-fenil-amin je monoklinski, odnosno ima sve periode različite, dva ugla od  $90^\circ$ , a treći je različit (t. zv. -monoklinski ugao). Kvadratna forma je data za ovaj sistem sledećim izrazom:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 Q}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Za određivanje monoklinskog ugla se mora koristiti snimak oko b-ose (slika br. ), na kojem se on direktno vidi. Poštoto se posle  $180^\circ$  osa ponavlja, očita je proporcija:

$$d : x = 180^\circ : \beta \quad \rightarrow \quad \beta = \frac{180^\circ \cdot x}{d}$$

Tako je dobijen ugao:

$$\beta = 115,52^\circ$$

$$\sin \beta = 0,90168$$

Sa snimka oko c-ose se i ovde naravno mogu odrediti druge dve periode. Očito je da je na celom snimku nulte slojne indeks l jednak nuli, a na samoj a-osi i indeks k. Tako ostaje

$$\frac{4 \sin^2 Q}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} \quad \rightarrow \quad a = \frac{h \lambda}{2 \sin Q \sin \beta}$$

Za b-osu dobijamo:

$$\frac{4 \sin^2 Q}{\lambda^2} = \frac{k^2}{b^2} \quad \rightarrow \quad b = \frac{k \lambda}{2 \sin Q}$$

Evo tablice dobijenih vrednosti za periode a i b tri-nitro-di-fenil-amina, održenih sa snimka datog na slići br. 24.

br	k	D [mm]	Q [ $^\circ$ ]	$\sin Q$	b [ $\text{\AA}$ ]	$a b \cdot 10^3$ [ $\text{\AA}$ ]	$(ab)^2 \cdot 10^{-6}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
1	2	25,88	11,56	0,20039	7,694	13	169
2	4	52,84	23,59	0,40019	7,705	2	4
3	6	82,40	36,79	0,59888	7,723	16	256

$$b = 7,707 \pm 8,1 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}]$$

br	h	D [mm]	Q [ $^{\circ}$ ]	sin Q	a [ $\text{\AA}$ ]	$\Delta a \cdot 10^{-3} [\text{\AA}]$	$(\Delta a)^2 \cdot 10^{-6} [\text{\AA}^2]$
1	2	19,30	8,62	0,14988	11,399	8	64
2	3	29,08	12,98	0,22461	11,410	27	729
3	4	39,12	17,47	0,30021	11,382	9	81
4	5	49,30	22,01	0,37477	11,406	23	529
5	6	60,04	26,81	0,45103	11,364	27	729
6	7	70,96	31,68	0,52517	11,386	5	25
7	8	82,56	36,86	0,59986	11,392	1	1

$$\bar{a} = 11.391 \pm 4.8 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}]$$

ODREĐIVANJE BROJA MOLEKULA U ELEMENTARNOJ  
ČELIJI NA OSNOVU GUSTINE KRISTALA

Već je prikazano kako su za oba kristala određeni parametri elementarnih čelija i uglovi među osama.

Di-nitro-di-fenil-amin:

$$a = 11,095 \pm 4,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 27,099 \pm 8,7 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 3,915 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \gamma = 90^\circ$$

Tri-nitro-di-fenil-amin:

$$a = 11,391 \pm 4,8 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 7,707 \pm 8,1 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \beta = 115,52^\circ$$

$$c = 16,298 \pm 6,5 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \gamma = 90^\circ$$

Još jednom da istaknem da prvi pripada ortorombičnom, a drugi monokliničnom sistemu.

Ako je gustina kristala  $\rho$ , a zapremina elementarne čelije u kojoj se nalazi  $Z$  molekula  $V$ , težina jednog gram-mola će očito biti:

$$M = \frac{\rho V N}{Z}$$

Tako je:

$$Z = \frac{\rho V N}{M}$$

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

Tako se nekom standardnom metodom može eksperimentalno naći gustina kristala, a iz nje i tačan broj molekula u elementarnoj čeliji, kao najbliži ceo broj veličini.

Kad se pomoću tako dobijenog broja molekula u elementarnoj čeliji ponovo izračuna gustina, dobija se t.zv. "rengenska gustina". Ona bi odgovarala stvarnoj da je kristal potpuno savršen.

--

Gustinu di i tri-nitro-di-fenil-amina smo odredili metodom lebdenja s obzirom da su po svojim dimenzijama i težini uzoreci to dozvoljavali.

Evo rezultata eksperimentalnog određivanja gustine:

### Di-nitro-di-fenil-amin

Zapremina piknometra-5,03ml.

Težina praznog piknometra-6,3310gr.

Težina punog piknometra-13,7830gr.

Razlika težina-m=7,4520gr.

$$=m/V = 7,4520 / 5,03 = 1,48 \text{ gr/cm}^3$$

### Tri-nitro-di-fenil-amin

Zapremina piknometra-5,03ml.

Težina praznog piknometra-6,3420gr.

Težina punog piknometra-14,4930gr.

Razlika težina-m=8,1510gr.

$$=m/V = 8,1510 / 5,03 = 1,62 \text{ gr/cm}^3$$

-.-

Za određivanje broja molekula u elementarnoj celiji potrebna je i molekulska težina, odnosno bruto formula jedinjenja koje je iskristalisalo.

### Di-nitro-di-fenil-amin

Bruto formula-C<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

$$12M_c = 12 \cdot 12,01115 = 144,1338 \text{ gr.}$$

$$3M_n = 3 \cdot 14,0067 = 42,0201 \text{ gr.}$$

$$4M_o = 4 \cdot 15,9994 = 63,9976 \text{ gr.}$$

$$9M_H = 9 \cdot 1,00797 = 9,0717 \text{ gr.}$$

$$M = 259,2232 \text{ gr.}$$

$$Z = \frac{8abc}{M \cdot 1,66} = 4,05$$

$$Z = 4$$

Rengenska gustina:

$$\rho_r = \frac{Z M \cdot 1,66}{abc}$$

$$\rho_r = 1,47 \text{ gr/cm}^3$$

Tri-nitro-di-fenil-amin

Bruto formula-C<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

$$12M_c = 144,133 \text{ gr.}$$

$$8M_h = 8,0676 \text{ gr.}$$

$$4M_n = 56,0268 \text{ gr.}$$

$$6M_o = 95,9976 \text{ gr.}$$

$$M = 304,222 \text{ gr.}$$

Istim postupkom kao prošli put ovde se dobije: z=4

Rengenska gustina:

$$\rho_r = \frac{z \cdot M \cdot 1,66}{abc \sin \beta}$$

$$\rho_r = 1,565 \text{ gr/cm}^3$$

## ZAKONI POGAŠENJA

Svi kristali se prema elementima simetrije mogu svrstati u 230 prostornih grupa koje su još 1890. godine odredili E.A. Fjodorov i A. Šenflis.

Intenzitet zraka koji izaziva zacrnjanje na filmu je сразмеран amplitudi rezultujućeg talasa nastalog interferencijom difraktovanih zraka sa podrešetkama koje čine razni atomi smešteni u istim čvorovima kristalne rešetke.

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

a  $|F|$  je dato izrazom:

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

$f_{oi}$  - je faktor rasejanja koji zavisi od vrste atoma i pravca difraktovanog zraka i uvek je razlicit od nule.

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

Očito da od rasporeda atoma zavisi intenzitet, te se može desiti da se za određen raspored atoma refleksi sasvim ugase. Jasno je sada da je to gašenje u tesnoj vezi sa simetrijom kristala, te zakoni pogašenja omogućuju lokaciju kristala u neku od prostornih grupa.

Sami zakoni pogašenja se mogu dobiti iz Vajsenbergo-vih snimaka. Po dva snimka nulte slojne (slika br. 25 i slika br. 26) i prve slojne linije (slika br. 27 i slika br. 28) su obično dovoljna, no postoje i takvi slučajevi kad su nam za jednoznačno određivanje prostorne grupe potrebni i snimci viših slojnih linija.

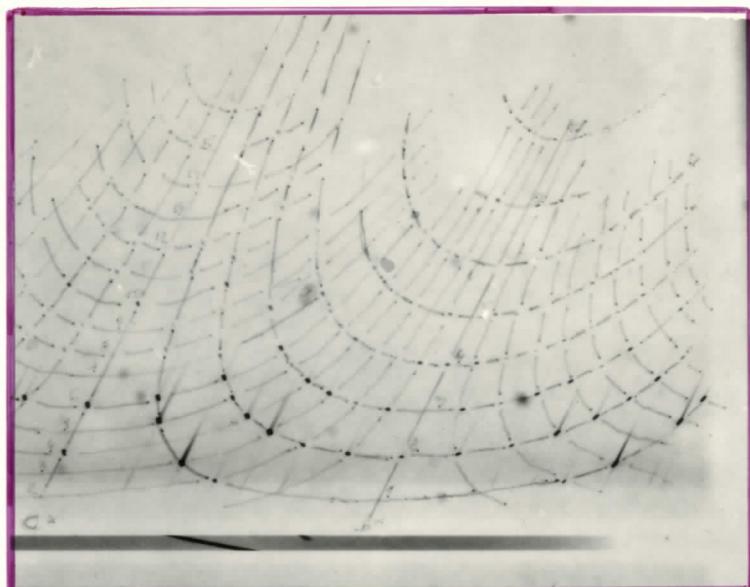
Pomenuti snimci su tri-nitro-di-fenil-amina i na osnovu izvučenih mreža se mogu identifikovati svi refleksi koji se javljaju. Evo takvih reflekasa:

Tipa-(h00)

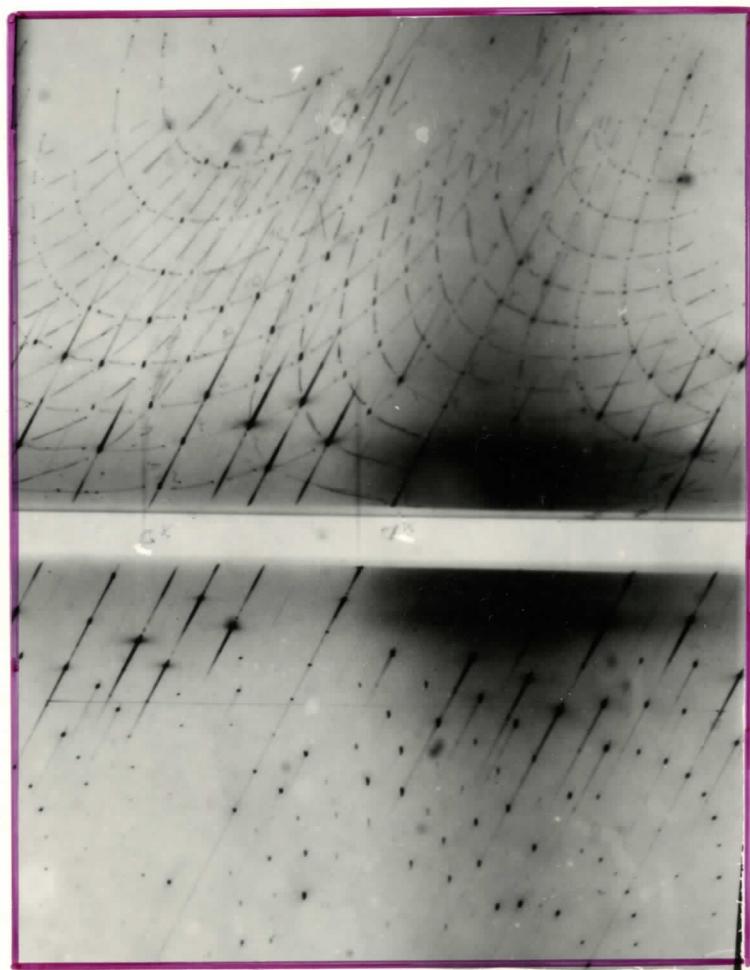
100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800

(sa snimaka nultih slojnih oko ose-c i ose-b)

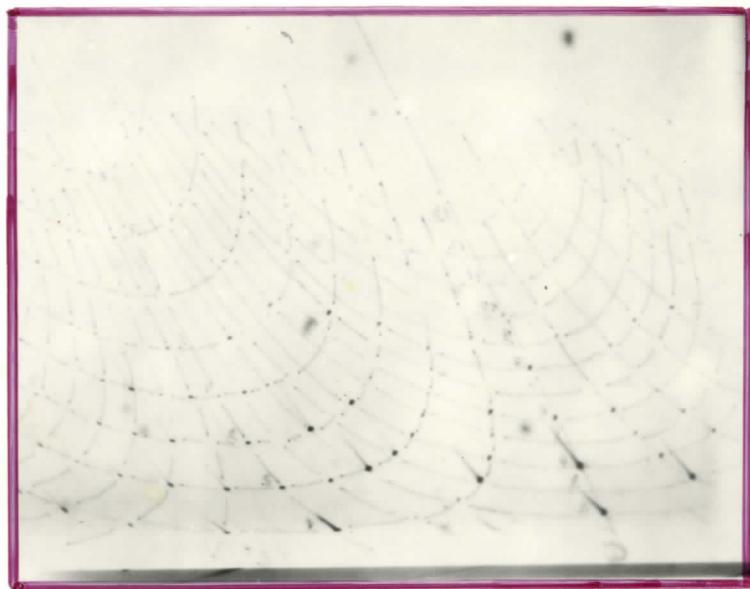
Zaključujemo da nema nikakvih zakonitosti jer se pojavljuju svi refleksi redom.



se. br. 25



se. br. 26



se. br. 27



se. br. 28

Tipa-(0k0)

020, 040, 060

(sa snimaka nultih slojnih linija oko ose-a i ose-c)

Zaključujemo da postoji zakonitost  $k=2n$ .

Tipa-(001)

004, 006, 008, 09, 10 00, 12

(sa nultih oko ose-a i ose-b)

Zaključujemo da postoji zakonitost  $l=2n$

Tipa-(hk0)

110, 210, 310, 410, 510, 610, 710, 810

120, 220, 320, 420, 520, 620, 720, 820

130, 230, 330, 430, 530, 630, 730, 830

140, 240, 340, 440, 540, 640, 740, 840

150, 250, 350, 450, 550, 650, 750, 850

160, 260, 360, 460, 560, 660, 760, 860,

170, 270, 370, 470, 570, 670, 770, 870

(sa nulte slojne linije oko ose-c)

Zaključujemo da nema zakonitosti.

Tipa-(0kl)

021, 012, 013, 014, 015, 027, 018, 019

031, 022, 023, 034, 025, 047, 028, 029

041, 032, 033, 044, 035, 067, 038, 039

051, 042, 043, 054, 045, 048, 049

062, 053, 064, 055

072, 063, 065

073

(sa nulte oko ose-a)

Zaključujemo da nema zakonitosti.

Tipa-(h01)

102, 202, 302, 402, 502, 602

104, 204, 304, 404, 504, 604

106, 206, 306, 406, 506, 606

108, 208, 308, 408, 508, 608

(sa snimka nulte slojne linije oko ose-b)

Zaključujemo da postoji zakonitost  $l=2n$

Tipa-(hkl)

171, 221, 311, 411, 511, 611, 711, 811, 911  
231, 321, 421, 521, 631, 721, 831, 921  
241, 331, 411, 531, 641, 731, 861, 941  
251, 341, 441, 541, 651, 741  
361, 451, 551, 661  
461, 561  
471, 571  
481, 581

Zaključujemo da nema zakonitosti

Tipa-(lkl)

111, 121, 131, 141, 151, 161, 171, 181, 191  
121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128  
131, 132, 133, 134, 135, 136  
141, 142, 143

(sa prve slojne oko ose-a)

Na osnovu ovih zakonitosti pogašenja, koristeći tablice u kojima su sredeni zakoni pogašenja za sve prostorne grupe: "Internacional Tables for X-ray Crystallography (Volume 1), odredili smo da tri-nitro-di-fenil-amin pripada prostornoj grupi:  $P2_1/c$

## ZAKLJUČAK

### Di-nitro-di-fenil-amin

Dimenzije elementarne čelije i uglovi između osa:

$$a = 11,095 \pm 4,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 27,099 \pm 8,7 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 3,915 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \gamma = 90^\circ$$

Broj molekula u elementarnoj čeliji:  $Z = 4$

Rengenska gustina:  $\rho_e = 1,47 \text{ gr/cm}^3$

### Tri-nitro-di-fenil-amin

Dimenzije elementarne čelije i uglovi između osa:

$$a = 11,391 \pm 4,8 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 7,707 \pm 8,1 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \beta = 115,52^\circ$$

$$c = 16,298 \pm 6,5 \cdot 10^{-3} [\text{\AA}] \quad \gamma = 90^\circ$$

Broj molekula u elementarnoj čeliji:  $Z = 4$

Rengenska gustina:  $\rho_e = 1,565 \text{ gr/cm}^3$

Prostorna grupa:  $P_{2_1}/c$

LITERATURA

- 1) Bokij-Paraj-Košić, Rengenostruktturnij analjiz  
Moskva(1965.)
- 2) B.J.Pinjes, Ljekcii po struktturnom analjizu  
Harkov(1957.)
- 3) Č.Uert-R.Tomson, Fizika tvjordova tela  
Moskva(1969.)
- 4) Dr.S.Carić, Uvod u fiziku čvrstog stanja  
N.Sad(1969.)
- 5) Šubnikov-Flint-Bokij, Osnovi kristalografske  
Beograd(1952.)
- 6) Č.Kitel, Uvod u fiziku čvrstog stanja  
Beograd(1970)
- 7) E.Girt, Rengen istraživanja cink nitrata tetrahidrata  
Sarajevo(1966.)
- 8) D.Grdenić, Rengenska struktturna analiza organskih  
spojeva
- 9) L.I.Mirkin, Spravočnik po rengenostruktturnom analjizu  
polikristalov  
Moskva(1961.)
- 10) International Tables for X-ray Crystallography  
(Volume I)

