

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

| | |
|-------------|-------------|
| ПРИМЉЕНО: | 21.СЕП 2000 |
| ОРГАНИЗЈЕД: | Б Р О Ј |
| 0603 | 9/229 |

Olivera Marković

KRISTALOGRAFSKA ISTRAŽIVANJA
2-(2-HIDROKSIFENIL)-4-(HIDROKSIMETIL)
-4-(METIL-2-HIDROKSIBENZOAT) OKSAZOLINA
C₁₈H₁₇O₆N

- diplomski rad -

NOVI SAD, Septembar 2000.

*Ovim putem želim da izrazim zahvalnost
dr Dušanu Lazaru, dr Evgeniji Đurendić i svom mentoru dr Slobodanki Stanković
na svesrdnoj pomoći koju su mi pružili tokom izrade ovog rada.*

SADRŽAJ

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Uvod | | |
| 1. | Fizičke osnove rendgenostrukturne analize | 1 |
| 1.1 | Interakcija X-zračenja sa supstancijom | 1 |
| 1.2 | Vektor rasejanja \vec{S} i recipročni prostor | 1 |
| 1.3 | Strukturni faktor $F(\vec{S})$ | 3 |
| 1.4 | Strukturni faktor atoma (atomska faktor rasejanja) | 3 |
| 1.5 | Strukturni faktor molekula | 5 |
| 1.6 | Strukturni faktor elementarne celije i kristala | 7 |
| 1.7 | Difrakcija na jednodimenzionom kristalu | 8 |
| 1.8 | Difrakcija na dvodimenzionom i trodimenzionom kristalu | 10 |
| 1.9 | Bragov zakon difrakcije | 13 |
| 1.10 | Intenzitet difrakcije. Opšti faktori od značaja za intenzitet | 15 |
| 2. | Primena Furijeove transformacije pri određivanju raspodele elektronske gustine u kristalu | 20 |
| 2.1 | Furijeova sinteza | 20 |
| 2.2 | Rešavanje strukture kristala Furijeovom analizom | 20 |
| 2.2.1 | Diferentna Furijeova sinteza | 21 |
| 2.3 | Faktor pouzdanosti R | 23 |
| 2.4 | Fazni problem i njegovo rešavanje | 24 |
| 2.4.1 | Patersonova metoda – metoda teškog atoma | 24 |
| 2.4.2 | Direktne metode | 25 |
| 2.4.2.1 | Primena nejednakosti | 25 |
| 2.4.2.2 | Metode zasnovane na verovatnim relacijama | 26 |
| 2.5 | Završno utičnjavanje strukture – metoda najmanjih kvadrata | 28 |
| 3. | Metode za određivanje parametara elementarne celije monokristala na osnovu difrakcije X-zraka | 31 |
| 3.1 | Metoda oscilujućeg monokristala | 31 |
| 3.1.1 | Princip difrakcije na oscilujućem monokristalu | 31 |
| 3.1.2 | Kamera za monokristal | 34 |
| 3.1.3 | Odabiranje i priprema uzorka | 35 |
| 3.2 | Vajsenbergova metoda | 36 |
| 3.2.1 | Vajsenbergova kamera | 36 |
| 4. | Eksperimentalni rezultati | 40 |
| 4.1 | Metoda oscilujućeg monokristala | 40 |
| 4.2 | Vajsenbergova metoda | 41 |
| 4.3 | Određivanje prostorne grupe kristala | 41 |
| 4.4 | Rešavanje strukture | 45 |
| Zaključak | | |
| Literatura | | |

UVOD

Kristalografija je interdisciplinarna nauka, koja danas predstavlja moćno sredstvo za razrešavanje struktura širokog spektra jedinjenja. Iz tog razloga, njena primena se ne može ograničiti samo na potrebe fizike. Počevši od primene u hemiji, mineralogiji, pa preko primena u različitim granama industrije, kristalografija se, danas, sve više primenjuje i u medicini, a posebno u farmakologiji.

U opštem slučaju kristalografska istraživanja podrazumevaju difraciju talasa koji interaguju sa atomima i čije su talasne dužine uporedive sa atomskim rastojanjima u kristalima (10^{-10} m) i niz metoda na osnovu kojih se iz difrakcione slike dobijaju informacije o strukturi.

Kristalnu strukturu proučavamo posredstvom difracije fotona (difracija X-zraka je, bez sumnje, najrasprostranjenija u sadašnje vreme), neutrona, i ređe elektrona.

Osnovni cilj ovog rada bio je da razrešimo kristalnu i molekulsku strukturu 2-oksazolinskog derivata salicilne kiseline, čije puno ime glasi: **2-(2-hidroksifenil)-4-(hidroksimetil)-4-(metil-2-hidroksibenzoat) oksazolin**.

Postavlja se pitanje: zašto je baš ovo jedinjenje bilo predmet našeg interesovanja? Objasnjenje sledi:

Obzirom na nagli razvoj nuklearne tehnike, elektronike i drugih grana industrije, poslednjih decenija u svetu su istrošena nalazišta mnogih metala neophodnih za dalji razvoj ovih važnih industrijskih grana.

Iz tog razloga su mnoga savremena naučna istraživanja orijentisana ka pronalaženju novih energetskih izvora, kao i na iznalaženje pogodnih metoda za izdvajanje skupih i retkih industrijski važnih metala iz njihovih veoma siromašnih izvora.

Svetsko more odavno se smatra jedinstvenim rezervoarom ogromne količine raznih metala (natrijuma, litijuma, magnezijuma, bakra, cinka, gvožđa, kobalta, nikla, zlata, urana).

Izdvajanje dragocenih metala iz morske vode je veoma složen naučno-tehnički problem, koji je danas od velike aktuelnosti.

Koncentracije određenih metala u morima su male, pa su neophodne posebne metode za njihovo izdvajanje. Najčešće se za ovu svrhu eksperimentalno koriste ekstrakcione metode, ali u novije vreme su se pokazale kao najperspektivnije i sorpcione metode pomoću organskih adsorbenasa.

Organski adsorbensi sadrže organske supstance – ligande sa specifičnim funkcionalnim grupama sa kojima se metalni-jon kompleksira i na taj način lako izdvaja iz rastvora.

Posebno bi bilo važno sintetizovati ligand koji će biti specifičan za određeni metalni-jon, kako bi se isti mogao izdvojiti iz veoma razblaženih rastvora u kojima su prisutni i neki drugi katjoni, obično u znatno većim koncentracijama.

Salicilna kiselina, kao i neki njeni derivati su se pokazali kao veoma pogodni ligandi za kompleksiranje sa jonima raznih metala.

Iz navedenih razloga za nas je bilo značajno sintetizovanje 2-oksazolinskog derivata salicilne kiseline, kao potencijalnog liganda za kompleksiranje, posebno sa Fe^{3+} jonom.

Predpostavljena strukturalna i bruto formula bile su polazne tačke za ispitivanje novosintetizovanog jedinjenja.



1. FIZIČKE OSNOVE RENDGENOSTRUKTURNE ANALIZE

U ovom delu iznećemo fizičke osnove određivanja kristalne strukture metodom difrakcije X-zračenja, u onom obimu koji je neophodan za razumevanje postupka u drugom delu, gde će biti opisano rešavanje konkretnе strukture.

1.1 INTERAKCIJA X-ZRAČENJA SA SUPSTANCIJOM

Kada X-zračenje nailazi na supstanciju, mogući su procesi elastičnog (Rejlijeovog) i neelastičnog (Komptonovog) rasejanja, kao i potpuna apsorpcija fotona X-zračenja (fotoelektrični efekat, par-efekat).

U klasičnoj fizici se smatra da X-zračenje dovodi elektrone u atomu do oscilovanja istom frekvencijom kao što je i njegova frekvencija, a da tada takav elektron zrači X-zrake iste frekvencije u svim prvcima (izuzimajući liniju duž koje se vrši oscilovanje). Fazna razlika između zračenja rasejanog elektronom i upadnog zračenja je π , i ona se održava konstantnom. Kažemo da su upadno i rasejano zračenje koherentni.

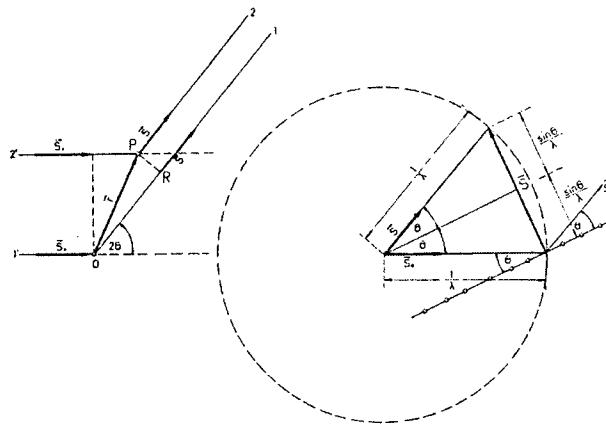
Govoreći jezikom kvantne mehanike, kvant X-zračenja se odbija od atoma bez promene frekvencije, pa se za ovaj proces kaže da je elastično rasejanje.

Komptonovo rasejanje, kao posledica interakcije fotona X-zračenja sa slabo vezanim elektronima u atomima, može se zanemariti u poređenju sa elastičnim rasejanjem. Osim toga, elektroni u atomu se nalaze u kretanju, pa se na svakom uglu rasejanja pojavljuje Doplerov efekat, tj. pojavljuju se rasejani talasi koji nisu koherentni. Ovakvi talasi zbog toga ne daju efekat interferencije, već prouzrokuju samo difuzni šum u svim prvcima.

Ukoliko X-zračenje ima energiju veću ili jednaku energiji veze elektrona koji se nalazi na nekom od nižih energetskih nivoa u atomu, dolazi do intenzivne apsorpcije upadnog zračenja i ionizacije atoma. Pri popunjavanju upražnjenog energetskog nivoa, elektronima sa viših energetskih nivoa, dolazi do emitovanja karakterističnog X-zračenja tog atoma. Kako između apsorpcije i emisije postoje različiti vremenski intervali, emitovano zračenje ima slučajne vrednosti faze, pa je i takvo zračenje nekoherentno i ne pokazuje efekte interferencije. Ono samo stvara dodatni difuzni šum (u ispitivanju monokrisatala bira se talasna dužina upadnog zračenja koja ne izaziva intenzivne efekte emisije karakterističnog X-zračenja). Međutim, apsorpcijom X-zračenja u prvom redu smatramo pojavu pri kojoj se energija zračenja pretvara u toplotu ili troši na hemijsko ili mehaničko razaranje. U ovom procesu se ne proizvodi rasejano X-zračenje.

1.2 VEKTOR RASEJANJA \vec{S} I RECIPROČNI PROSTOR

Neka snop monohromatskog X-zračenja talasne dužine λ nailazi na objekat koji sadrži dva elektrona. Ako se početak koordinatnog sistema postavi na jedan elektron, položaj drugog elektrona se tada može odrediti radijus vektorom \vec{r} (sl. 1.1.a).



sl. 1.1.a

sl. 1.1.b

Pravac prostiranja upadnog X-zračenja određen je jediničnim vektorom \vec{s}_0 , a izabrani pravac u kome se registruje rasejano zračenje, jediničnim vektorom \vec{s} . Polovina ugla između pravca prostiranja upadnog i izabranog pravca rasejanog zračenja obeležava se sa θ (zbog kasnijeg povezivanja sa refleksijom od ravnji). Ugao 2θ se naziva ugao rasejanja.

Elektromagnetni talas koji emituje elektron iz koordinatnog početka u pravcu jediničnog vektora \vec{s} može se predstaviti u kompleksnom obliku:

$$E(\vec{R}, t) = E_0(\vec{R}) \exp\left(2\pi i\left(vt - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda} + \delta\right)\right)$$

gde realni deo od $E(\vec{R}, t)$ predstavlja vrednost jačine električnog polja u tački na rastojanju R od koordinatnog početka u trenutku t ; $E_0(\vec{R})$ vrednost amplitute talasa na tom mestu, v i λ frekvenciju i talasnu dužinu upadnog talasa i δ početnu fazu talasa (vrednost faze talasa u koordinatnom početku u trenutku $t = 0$).

Amplituda rasejanog talasa zavisi od rastojanja od elektrona koji rasejava, kao i od ugla rasejanja 2θ . O toj zavisnosti biće nešto više reči kada se bude govorilo o faktoru polarizacije.

Uobičajeno je da se, koristeći osobine eksponencijalnog člana, gornji izraz piše u obliku:

$$E(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) \exp\left(2\pi i\left(vt - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda}\right)\right) \quad \dots(1.1)$$

gde je $\tilde{E}_0(\vec{R}) = E_0(\vec{R}) \exp(2\pi i \delta)$ kompleksna amplituda.

Talas koji u istom pravcu rasejava elektron koji je u tački \vec{r} , biće:

$$E(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) \exp\left(2\pi i\left(vt - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda} + \phi\right)\right) \quad \dots(1.2)$$

gde je ϕ fazna razlika u odnosu na talas iz koordinatnog početka.

Sa slike (1.1.a) se vidi da je ta fazna razlika :

$$\phi = 2\pi \frac{\overline{OP} - \overline{OR}}{\lambda} = 2\pi \frac{\vec{s} \cdot \vec{r} - \vec{s}_0 \cdot \vec{r}}{\lambda} = 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r} \quad \dots(1.3)$$

gde je sa \vec{S} obeležen vektor:

$$\vec{S} = \frac{\vec{s}}{\lambda} - \frac{\vec{s}_0}{\lambda} \quad \dots(1.4)$$

Ovaj vektor se naziva **vektor rasejanja**. Sa slike (1.1.b) se vidi da moduo vektora \vec{S} zavisi od ugla θ :

$$|\vec{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Treba napomenuti da je $0 \leq \theta \leq \pi/2$.

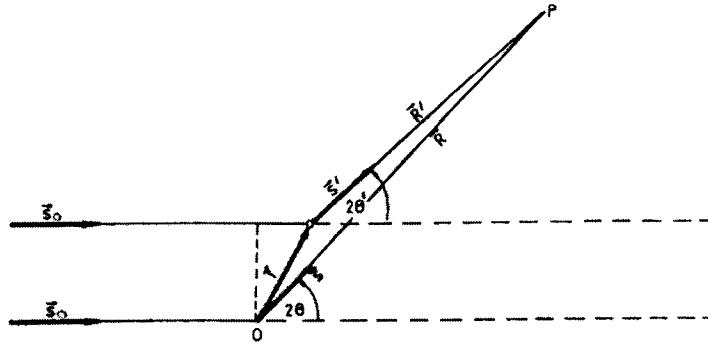
Prema tome njegova vrednost se kreće između 0 (kada su vektori \vec{s} i \vec{s}_0 istog smera) i $2/\lambda$ (kada su \vec{s} i \vec{s}_0 suprotnog smera). On ima dimenzije recipročne dužine. Ako se zamisli

koordinatni sistem u kome bi koordinatne ose imale dimenzije recipročne dužine, onda bi vektor \vec{S} bio vektor koji određuje položaj tačke u takvom prostoru. Takav prostor se naziva **recipročni prostor**. Njegove ose se biraju tako da one budu povezane sa kristalnim osama direktnog (kristalnog) prostora. Ta veza biće navedena i diskutovana nešto kasnije.

1.3 STRUKTURNI FAKTOR $F(\vec{S})$

Strukturni faktor nekog rasejavajućeg objekta $F(\vec{S})$ definiše se kao odnos rezultujuće kompleksne amplitude talasa rasejanog ovim objektom i kompleksne amplitude talasa koji bi rasejavao u tom pravcu jedan elektron kada bi se nalazio u koordinatnom početku.

Neka je dat model koji se sastoji samo od jednog elektrona koji je u položaju \vec{r} u odnosu na koordinatni početak (sl. 1.2). Ako su izvor i detektor X-zračenja daleko u poređenju sa $|\vec{r}|$, tada se sa dosta tačnosti može tvrditi da su uglovi rasejanja $2\theta' = \arccos \vec{s}' \cdot \vec{s}_0$ elektrona iz \vec{r} , i ugao rasejanja, kada bi se elektron nalazio u koordinatnom početku, $2\theta = \arccos \vec{s} \cdot \vec{s}_0$, međusobno jednaki. Tada će talas koji rasejava ovaj elektron biti prema (1.1):



sl. 1.2

$$E'(\vec{R}, t) = \tilde{E}_0(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) \exp\left(2\pi i \left(vt - \frac{\vec{s} \cdot \vec{R}}{\lambda}\right)\right) \quad \dots(1.5)$$

Odnos amplitude ovog talasa $\tilde{E}_0(\vec{R}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r})$ i talasa koji rasejava elektron koji bi se nalazio u koordinatnom početku $\tilde{E}_0(\vec{R})$ predstavlja strukturni faktor ovog modela i biće dat izrazom:

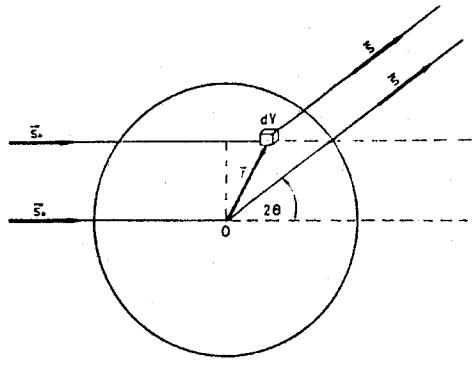
$$F(\vec{S}) = \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \dots(1.6)$$

1.4 STRUKTURNI FAKTOR ATOMA (ATOMSKI FAKTOR RASEJANJA)

Amplitudu talasa $E_0(\vec{R})$ koji bi rasejavao jedan elektron iz koordinatnog početka u pravcu jediničnog vektora \vec{s} možemo proračunati na osnovu kvantomehaničkog razmatranja interakcije fotona X-zračenja i elektrona. Ako se u koordinatnom početku nalazi više elektrona oni će svi rasejavati u fazi, pa će amplituda rasejanog talasa biti proporcionalna broju elektrona.

Ukoliko se u koordinatnom početku nalazi atom, tada će se X-zračenje rasejavati na elektronskom omotaču. Ako je energija fotona X-zračenja velika u poređenju sa energijom veze svakog elektrona, svi elektroni će rasejavati sa pomakom u fazi za π . Kako se elektroni kreću u elektronskom omotaču, u uočenom elementu zapremine atoma dV u okolini tačke čiji je položaj određen vektorom \vec{r} (sl. 1.3) u toku vremena, u srednjem, boraviće određen

broj elektrona, odnosno postojaće određena elektronska gustina $\rho(\vec{r})$. Može se smatrati da se elektronska gustina kontinuirano raspoređuje.



sl. 1.3

Talas rasejan ovim elementom zapreminskog naelektrisanja u pravcu jediničnog vektora \vec{s} , imaće amplitudu proporcionalnu broju elektrona, tj. $\rho(\vec{r})dV$, ali će se razlikovati u fazi od talasa koji bi u tom pravcu rasejavao jedan elektron koji bi se nalazio u centru atoma (koordinatnom početku).

Strukturni faktor ovog elementa zapreminskog naelektrisanja bio bi prema (1.6):

$$F(\vec{S}) = \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV$$

Strukturni faktor čitavog atoma dobili bismo sumiranjem struktornih faktora svih elemenata tj. integracijom:

$$F_a(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV \quad \dots(1.7)$$

gde se integracija vrši po čitavoj zapremini atoma.

Raspodela elektronske gustine poznata je tačno za atom vodonika, a za ostale atome se mogu naći samo približne funkcije.

U ispitivanju kristalnih struktura difrakcijom X-zračenja rasejanje se vrši na atomima koji međusobno interaguju, pa je raspodela elektronske gustine zavisna i od tog međudelovanja. Kako rezolucija nije toliko velika da bi se mogli razlikovati detalji te raspodele, to se može uzeti da je ona sferno simetrična. U tom slučaju je $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$, pa se orijentišući z-osu u pravcu vektora rasejanja \vec{S} može pisati:

$$\begin{aligned} F_a(\vec{S}) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty \rho(r) r^2 \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dr \\ &= 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \int_0^\pi \exp(2\pi i S r \cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} dr = f(S) \end{aligned} \quad \dots(1.8)$$

Vidi se da je $f(S)$ realna veličina. Ona se naziva **atomski faktor rasejanja** ili atomski form-faktor.

Kako je moduo vektora rasejanja $|\vec{S}| = 2 \sin \theta / \lambda$ to će približna vrednost atomskog faktora rasejanja zavisi od $\sin \theta / \lambda$ (kaže se približna jer se talasne funkcije atoma mogu dobiti samo kao približne).

Za realne atome se radikalna raspodela elektronske gustine može aproksimirati Gausovom raspodelom:

$$\rho(r) = 2N \exp(-kr^2)$$

pa se nakon rešavanja integrala dobija:

$$f(S) = Z \exp\left(-\frac{\pi^2 S^2}{k}\right)$$

gde je Z broj elektrona u elektronskom omotaču atoma (ili ionizovanog atoma).

Vidi se da je za $S=0$ (to znači da je $\vec{S} = \vec{s}_0$ i rasejanje se posmatra u pravcu upadnog talasa)

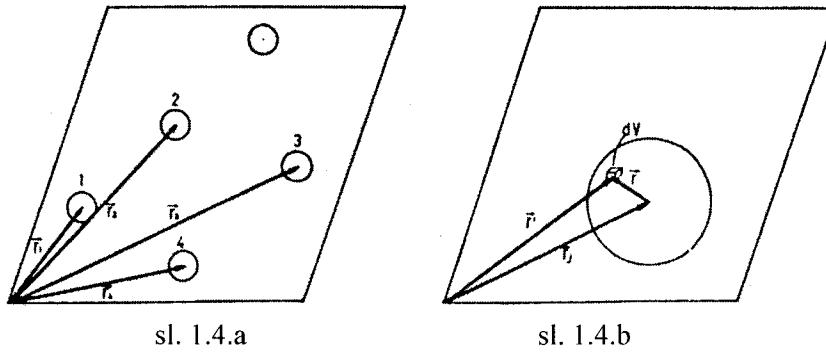
$$f(S) = Z \quad \dots(1.9)$$

tj. atomski faktor rasejanja u pravcu upadnog zračenja jednak je broju elektrona u elektronskom omotaču. Može se zaključiti da atom sa sfernom raspodelom elektronske gustine uglavnom rasejava u pravcu upadnog zračenja, a da sa porastom ugla rasejanja moć rasejanja brzo opada.

1.5 STRUKTURNI FAKTOR MOLEKULA

Atomi se mogu grupisati u molekule koji se raspoređuju po elementarnoj ćeliji kristala, a samim tim i po kristalnom prostoru u celini. U tom smislu molekul se može razmatrati kao deo prostora sa neprekidno raspoređenom elektronskom gustinom koja ima maksimume u okolini centara atoma i "razređenja" između njih.

S druge strane molekul se može predstaviti i kao skup diskretnih sfernih atoma od kojih svaki ima svoj faktor rasejanja f_j , a čiji je centar elektronske gustine u odnosu na izabrani koordinatni početak određen vektorom \vec{r}_j .



sl. 1.4.a

sl. 1.4.b

Strukturni faktor jednog atoma koji je pomeren iz koordinatnog početka u tačku \vec{r}_j može se naći na sledeći način: sa slike 1.4.b vidi se da je položaj tačke u čijoj okolini smo uočili element zapreminе dV , unutar elektronskog oblaka, dat vektorom $\vec{r}' = \vec{r}_j + \vec{r}$, gde je \vec{r} vektor položaja uočenog elementa u odnosu na centar atoma \vec{r}_j . Zamenom u (1.7) dobija se:

$$F_{aj}(\vec{S}) = \int_{(V_j)} \rho(\vec{r}_j + \vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r})) dV_j$$

gde se integracija vrši po zapremini j -tog atoma. Kako je \vec{r}_j konstanta, može se pisati:

$$F_{aj}(\vec{S}) = \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \int_{(V_j)} \rho(\vec{r}_j + \vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV_j = f_j(S) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \dots(1.10)$$

gde je sa f_j obeležen atomski faktor rasejanja j -tog atoma.

Izraz $\rho(\vec{r}_j + \vec{r})$ predstavlja raspodelu elektronske gustine u zapremini j -tog atoma. Prema tome integral predstavlja atomski faktor rasejanja j -tog atoma.

Iz (1.10) se vidi da će se kompleksna amplituda talasa koji rasejava atom koji nije u koordinatnom početku, razlikovati od one koju bi rasejavao taj atom kada bi bio u koordinatnom početku, samo u fazi za $2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}_j$.

Strukturni faktor molekula dobiće se kao zbir struktturnih faktora pojedinih atoma koji ulaze u njegov sastav:

$$F_m(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N F_{aj}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j(S) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \quad \dots(1.11)$$

gde je N broj atoma u molekulu.

Ukoliko bi se elektronska gustina u prostoru u kome se nalazi molekul shvatila kao kontinuirana funkcija $\rho_m(\vec{r})$, i on postavio u koordinatni početak, njegov strukturni faktor bi se prema (1.7) mogao iskazati kao:

$$F_m(\vec{S}) = \int_V \rho_m(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV \quad \dots(1.12)$$

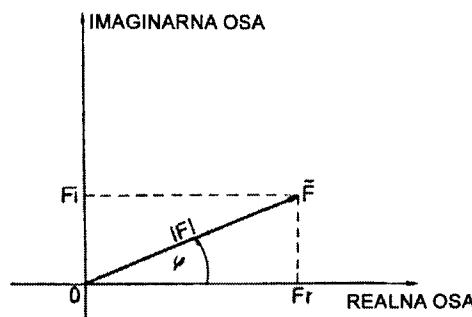
gde se integracija vrši po čitavom prostoru u kome se nalazi molekul.

Strukturni faktor atoma ili molekula je kompleksna veličina koja se može predstaviti u eksponencijalnom obliku:

$$F = |F| \exp(i\varphi) \quad \dots(1.13)$$

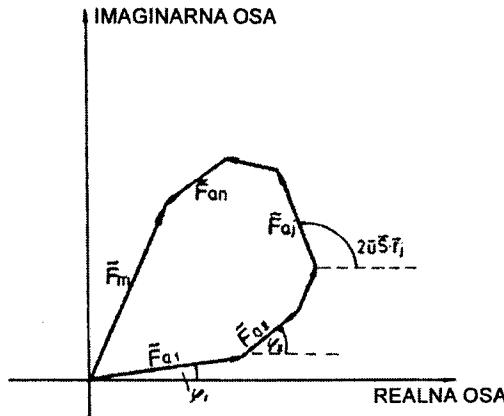
gde je $|F|$ amplituda struktturnog faktora ili struktura amplituda, a φ faza. Isto tako ova veličina se može predstaviti i pomoću zbiru realnog i imaginarnog dela:

$$F = F_r + iF_i \quad \dots(1.14)$$



sl. 1.5

Koristeći ovakvo predstavljanje, strukturni faktor molekula se može predstaviti grafički u kompleksnoj ravni kao zbir vektora struktturnih faktora atoma koji ulaze u njegov sastav (sl.1.6)



sl. 1.6

1.6 STRUKTURNI FAKTOR ELEMENTARNE ĆELIJE I KRISTALA

Ukoliko se u jednoj elementarnoj ćeliji kristala nalazi samo jedan molekul, to će izraz (1.11) i (1.12) predstavljati istovremeno i strukturni faktor elementarne ćelije. Ako se u elementarnoj ćeliji nalazi više molekula, tada će strukturni faktor elementarne ćelije biti dat izrazom (1.11), samo što će N predstavljati broj atoma u ćeliji. Ukoliko su sile među atomima u molekulu znatno jače od međumolekularnih sila tako da molekul zadržava svoju individualnost, to se strukturni faktor elementarne ćelije kristala može dati kao zbir struktturnih faktora molekula.

$$F_c(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N F_{aj}(\vec{S}) = \sum_{k=1}^Z \sum_{j=1}^{N_1} F_{ajk}(\vec{S}) = \sum_{k=1}^Z F_{mk}(\vec{S}) = ZF_m(\vec{S}) \quad \dots(1.15)$$

gde je N ukupan broj atoma u elementarnoj ćeliji, N_1 broj atoma u molekulu, a Z broj molekula u elementarnoj ćeliji.

Sadržaj svake elementarne ćelije u kristalu, a time i raspodela elektronske gustine u ćeliji je uvek ista. Strukturni faktor jedne takve ćelije koja se nalazi u koordinatnom početku bio bi $F_c(\vec{S})$, a svaka druga ćelija bi rasejavala sa pomakom u fazi koji bi zavisio od njenog položaja u kristalu. Ta faza se može dati izrazom $2\pi\vec{S}\vec{R}_k$. Vektor položaja \vec{R}_k se računa u odnosu na koordinatni početak izabrane elementarne ćelije. Taj vektor položaja se može izraziti pomoću elementarnih translacija \vec{a}, \vec{b} i \vec{c} , na sledeći način:

$$\vec{R}_k = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

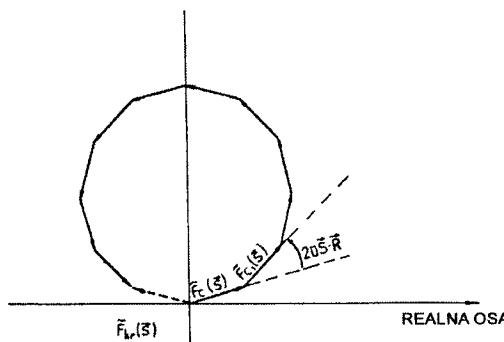
gde su m, n i p celi brojevi.

Prema tome strukturni faktor kristala biće:

$$\begin{aligned} F_{kr}(\vec{S}) &= \sum_{k=0}^{T-1} F_c(\vec{S}) \exp(2\pi i \vec{S}\vec{R}_k) = \\ &= \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{p=0}^{P-1} F_c(\vec{S}) \exp[2\pi i(m\vec{S} \cdot \vec{a} + n\vec{S} \cdot \vec{b} + p\vec{S} \cdot \vec{c})] = \dots(1.16) \\ &= F_c(\vec{S}) \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\pi i n \vec{S} \cdot \vec{b}) \sum_{p=0}^{P-1} \exp(2\pi i p \vec{S} \cdot \vec{c}) \end{aligned}$$

gde su M, N i P brojevi elementarnih ćelija u kristalu u pravcu \vec{a}, \vec{b} i \vec{c} , respektivno, a T ukupan broj elementarnih ćelija u kristalu.

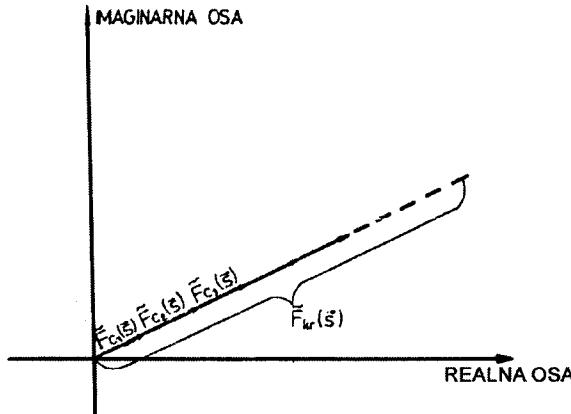
Predstavljujući gornji rezultat pomoću vektora amplituda mora se voditi računa o tome da se vektori amplituda dveju susednih elementarnih ćelija razlikuju u fazi za $2\pi\vec{S} \cdot \vec{R}$, gde je \vec{R} vektor položaja koordinatnog početka jedne elementarne ćelije u odnosu na koordinatni početak susedne. Za proizvoljno izabran pravac u kome rasejava kristal, rezultujući strukturni faktor kristala bi se mogao predstaviti kao na slici 1.7



sl. 1.7

Sa slike vidimo, da će sa porastom broja elementarnih čelija u kristalu u opštem slučaju, strukturni faktor kristala, po veličini biti približno jednak strukturnom faktoru jedne elementarne čelije (što je po redu veličine jednak strukturnom faktoru jednog molekula). Tolike vrednosti se ne mogu eksperimentalno opažati.

Ako je pravac rasejanog zračenja takav da je razlika faza strukturnih faktora elementarnih čelija nula ili celobrojni umnožak 2π , tada će vektori strukturnih faktora svih elementarnih čelija u kompleksnoj ravni ležati na jednom pravcu i sabirati se (sl. 1.8).



sl. 1.8

Tada će amplituda strukturnog faktora kristala biti jednaka $|F_{kr}(\vec{S})| = T|F_c(\vec{S})|$, gde je T broj elementarnih čelija u kristalu, a $|F_c(\vec{S})|$ amplituda strukturnog faktora jedne čelije koja se nalazi u koordinatnom početku, što se može eksperimentalno meriti.

1.7 DIFRAKCIJA NA JEDNODIMENZIONOM KRISTALU

Za lakše razumevanje uslova koje bi trebalo da ispune vektori \vec{S} i \vec{R}_k , da bi se X-zračenje koje rasejavaju pojedine elementarne čelije u kristalu u pravcu \vec{s} pojačavalo, razmotrimo difrakciju na "jednodimenzionom kristalu" koji predstavlja jedan pravolinijski niz elementarnih čelija perioda \vec{a} .

Strukturni faktor takvog kristala bi prema (1.16) bio:

$$F_{kr}(\vec{S}) = \sum_{m=0}^{M-1} F_c(\vec{S}) \exp(2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}) = F_c(\vec{S}) \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}) \quad \dots(1.17)$$

gde je M broj elementarnih čelija u nizu, a $F_c(\vec{S})$ strukturni faktor čelije u koordinatnom početku.

Lako je videti da suma (1.17) predstavlja sumu geometrijske progresije sa prvim članom 1, poslednjim $\exp(2\pi i(M-1)\vec{S} \cdot \vec{a})$ i količnikom susednih članova $\exp(2\pi i\vec{S} \cdot \vec{a})$, pa se može pisati:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i m \vec{S} \cdot \vec{a}) &= \frac{1 - \exp(2\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})} = \frac{\exp(\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}) [\exp(-\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a}) - \exp(\pi i M \vec{S} \cdot \vec{a})]}{\exp(\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}) [\exp(-\pi i \vec{S} \cdot \vec{a}) - \exp(\pi i \vec{S} \cdot \vec{a})]} = \\ &= \exp[\pi i(M-1)\vec{S} \cdot \vec{a}] \frac{\sin \pi M \vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin \pi \vec{S} \cdot \vec{a}} \dots \dots \dots(1.18) \end{aligned}$$

Imenilac će se menjati od 1 do 0 kada se $\vec{S} \cdot \vec{a}$ bude menjalo od 0 do $1/2$. U tom istom intervalu brojilac će jako oscilovati između 0 i 1. Ako se pusti da $\sin \pi \vec{S} \cdot \vec{a}$ teži 0, a to je

kada $\vec{S} \cdot \vec{a}$ teži 0, može se sinusna funkcija razviti u red i zadržati samo prvi članovi u razvoju, pa se dobija:

$$\frac{\sin M\pi\vec{S} \cdot \vec{a}}{\sin \pi\vec{S} \cdot \vec{a}} \approx \frac{M\pi\vec{S} \cdot \vec{a}}{\pi\vec{S} \cdot \vec{a}} \quad \dots(1.19)$$

Ovo će biti ispunjeno svaki put kada je:

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h, \quad \text{gde je } h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

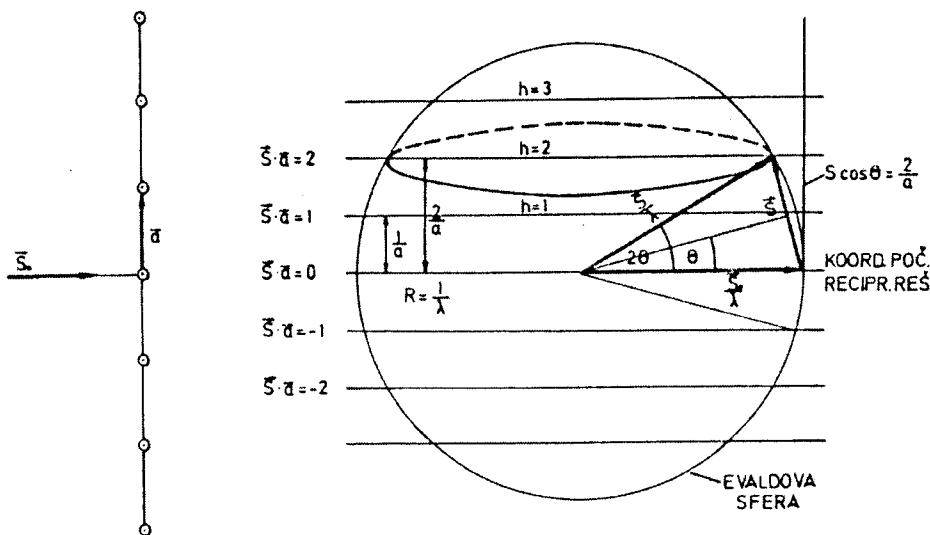
Ovo pokazuje da će se zračenje rasejano jednodimenzionim kristalom pojačavati samo u određenim pravcima.

Uslov $\vec{S} \cdot \vec{a} = 0$, ako je \vec{a} fiksirano, znači da vektor rasejanja \vec{S} leži u ravni koja je normalna na vektor elementarne translacije \vec{a} i prolazi kroz koordinatni početak. Za npr. $\vec{S} \cdot \vec{a} = 2$ dobiće se $|\vec{S}| \cos \theta = 2/a$, a to znači da vektor \vec{S} može biti bilo koji vektor koji se završava na ravni normalnoj na \vec{a} koja se nalazi na rastojanju $2/a$ od koordinatnog početka, tj. da mu je projekcija na pravac \vec{a} jednaka $2/a$ (sl.1.9.b). Uopšte uslov $\vec{S} \cdot \vec{a} = h$ označava da će se vektori \vec{S} završavati na paralelnim ravnima koje su normalne na \vec{a} i nalaze se na međusobnom rastojanju $1/a$.

Kako se u eksperimentima obično koristi upadno monohromatsko zračenje sa određenim \vec{s}_0 , to nameće još jedno ograničenje na vektor rasejanja \vec{S} .

Neka X-zračenje talasne dužine λ pada na jednodimenzionalni kristal kao na slici (1.9.a). Ovakvim međusobnim položajem \vec{s}_0 i \vec{a} pravci \vec{s} u kojima će se rasejano zračenje pojačavati biće potpuno određeni mogućim vrednostima vektora rasejanja \vec{S} .

Vektor \vec{S} spaja kraj vektora \vec{s}_0/λ sa krajem vektora \vec{s}/λ (sl. 1.1.a, 1.1.b). Ako se konstruiše sfera poluprečnika $1/\lambda$, i postave počeci jediničnih vektora \vec{s} i \vec{s}_0 u centru sfere, onda će krajevi vektora \vec{s}_0/λ i \vec{s}/λ ležati na toj sferi, pa će krajevi vektora $\vec{S} = \vec{s}/\lambda - \vec{s}_0/\lambda$, koji ima početak u tački gde \vec{s}_0/λ prodire sferu, ležati takođe na površini sfere. Ta sfera se naziva **Evaldova sfera**.



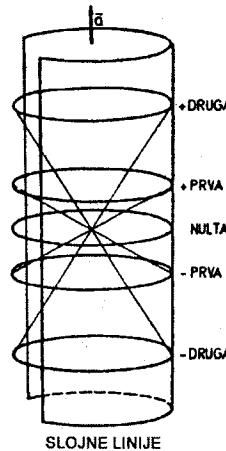
sl. 1.9.a

sl.1.9.b

Od ranije poznati uslov da se kraj vektora \vec{S} uvek mora nalaziti na površini Evaldove sfere, kao i uslov da se kraj ovog vektora mora nalaziti u ravni normalnoj na \vec{a} , koja je na

rastojanju h/a od koordinatnog početka (centra sfere), dovodi do toga da će se krajevi mogućih vektora rasejanja \vec{S} za neko dato h nalaziti na kružnici u toj ravni. Ovo opet znači da će se rasejani talasi pojačavati u prvcima \vec{s}/λ koji polaze iz koordinatnog početka i prolaze kroz tačke na kružnicama koje predstavljaju preseke Evaldove sfere i ekvidistantnih ravni normalnih na \vec{a} . Svi ti vektori će ležati na jednom konusu otvora $\pi/4\theta$.

Ako se red ovih elementarnih čelija obavije cilindričnim filmom čija se osa poklapa sa pravcem \vec{a} , na njemu bi se pojavili neprekidni tragovi u vidu linija, međusobno paralelnih i normalnih na pravac \vec{a} . Te linije se nazivaju slojne linije (sl. 1.10).

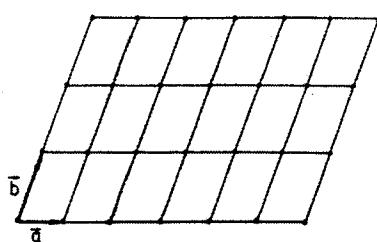


sl. 1.10

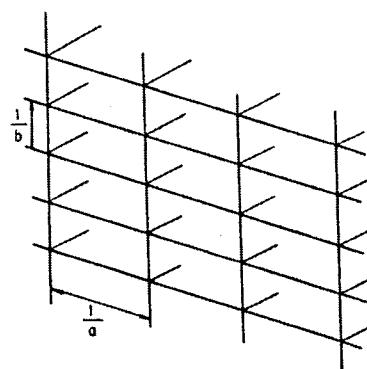
Još bi jednom trebalo podvući, da ona mesta na kojima će se konstatovati maksimalno pojačanje rasejanog zračenja, u recipročnom prostoru jednodimenzionog kristala predstavljaju kružnice u ravnima određenim celim brojevima h . Ovo predstavlja difrakcionu sliku jednodimenzionog kristala.

1.8 DIFRAKCIJA NA DVODIMENZIONOM I TRODIMENZIONOM KRISTALU

Neka je dat kristal sastavljen od jednog sloja elementarnih čelija poređanih u jednoj ravni (sl. 1.11.a). Vektori elementarnih translacija su \vec{a} i \vec{b} i leže u toj ravni. U opštem slučaju ovi vektori ne moraju biti međusobno normalni.



sl. 1.11.a



sl. 1.11.b

Periodičnost u pravcu \vec{a} , kao što je pokazano u odeljku 1.7. dovešće do toga da se rasejani talasi pojačavaju u prvcima za koje je zadovoljen uslov:

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h \quad h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

tj. strukturni faktor, a time i intenzitet rasejanog zračenja, imaće vrednosti različite od nule na skupu paralelnih ravni normalnih na \vec{a} koje su na međusobnom rastojanju $1/a$.

Periodičnost u smeru \vec{b} dovešće do toga da se intenzivno rasejano zračenje može registrovati samo ako je:

$$\vec{S} \cdot \vec{b} = k \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

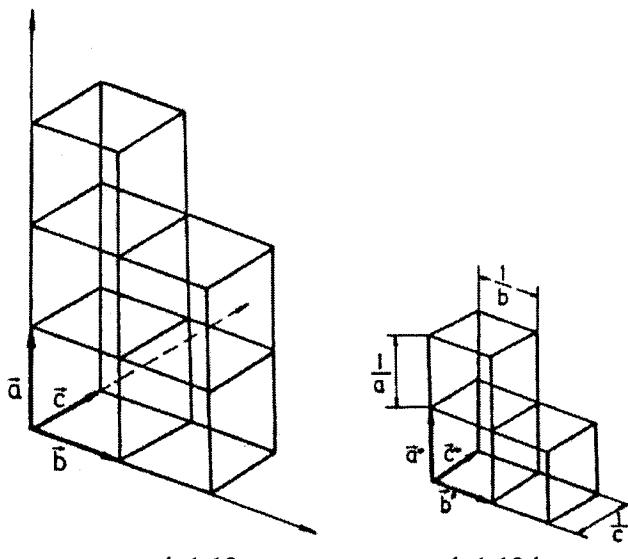
tj. na paralelnim ravnima normalnim na \vec{b} , koje su na međusobnim rastojanjima $1/b$.

Kako istovremeno treba da budu zadovoljena oba navedena uslova, to će biti moguće samo na presecima skupa tih ravnih. Zaključuje se da strukturni faktori velikih amplituda za takav kristal mogu nastati samo na onim mestima za koje se vektor rasejanja \vec{S} završava na pravama u preseku skupa tih ravnih. Imajući u vidu opšti uslov da se vektori rasejanja svojim krajem moraju nalaziti na Evaldovoj sferi, difrakciona slika rasejanja na dvodimenzionom kristalu dobiće se u vidu tačaka na mestima prodora pomenutih pravih i Evaldove sfere. Prema tome, na filmu koji bi se postavio kao na sl. 1.10, tragovi difrakcije će se registrovati u vidu tačaka koje su simetrično raspoređene na pozicijama slojnih linija.

Kako su realni kristali trodimenzionali, sa elementarnim translacijama \vec{a}, \vec{b} i \vec{c} , koje u opštem slučaju nisu međusobno okomite, periodičnost u svakom pravcu uslovjavala bi da se može očekivati da strukturni faktori velikih amplituda nastaju samo u skupovima paralelnih ravnih normalnih na dati pravac, koje su na međusobnom rastojanju jednakom recipročnoj vrednosti intenziteta elementarnih translacija. Kako istovremeno moraju da budu zadovoljena sva tri uslova:

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{a} &= h; h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \vec{S} \cdot \vec{b} &= k; k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \vec{S} \cdot \vec{c} &= l; l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad \dots(1.20)$$

to će se strukturni faktori sa velikim amplitudama nalaziti u preseku tih ravnih, odnosno biće to skup tačaka u recipročnom prostoru.



sl. 1.12.a

sl. 1.12.b

Uslovi (1.20) se nazivaju **Laueovi uslovi**. Ovaj skup tačaka u recipročnom prostoru definiše **recipročnu rešetku** trodimenzionog kristala.

Elementarne translacije u recipročnoj rešetki označavaju se sa: \vec{a}^*, \vec{b}^* i \vec{c}^* . Moduli ovih vektora su: $1/d_{100}$, $1/d_{010}$ i $1/d_{001}$, respektivno, gde su d_{hkl} odgovarajuća međuravanska rastojanja u kristalu, što je dato sa (1.34).

Prema tome strukturni faktori velikih amplituda kod trodimenzionog kristala mogu nastati samo u onim pravcima za koje se vektori rasejanja \vec{S} završavaju u tačkama recipročne rešetke (čvorovima). Položaj čvora u takvoj rešetki je određen sa tri cela broja hkl , te svaki vektor \vec{S} možemo predstaviti kao:

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \dots(1.21)$$

Uz uslov da se vektor rasejanja \vec{S} mora završavati i na Evaldovoj sferi, za dati položaj kristala i upadnog snopa \vec{s}_0 , intenzivno rasejanje nastaje samo u onim prvcima \vec{s} za koje čvorovi recipročne rešetke dodiruju Ewald-ovu sferu.

Prema razmatranju koje je dovelo do (1.21), može se (1.16) pisati kao:

$$F_{kr}(\vec{S}) = MNP F_c(\vec{S}) = ZTF_m(\vec{S}) \quad \dots(1.22)$$

gde je $T = M N P$ ukupan broj celija u kristalu, Z broj molekula u elementarnoj celiji, a $F_c(\vec{S})$ strukturni faktor elementarne celije, odnosno $F_m(\vec{S})$ strukturni faktor molekula iz koordinatnog početka dati izrazima (1.15) i (1.12)

$$F_{c,m}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^{N,N_1} f_j(\vec{S}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \quad \dots(1.23)$$

gde je N ukupan broj atoma u elementarnoj celiji, a N_1 broj atoma u molekulu.

Vektor položaja atoma \vec{r}_j u elementarnoj celiji može se dati pomoću vektora elementarnih translacija na sledeći način:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad \dots(1.24)$$

gde su x_j , y_j i z_j frakcione koordinate atoma u odnosu na koordinatni početak u elementarnoj celiji i po apsolutnoj vrednosti su između 0 i 1.

Uvrštavanjem (1.21) i (1.24) u (1.23), i uzimajući u obzir Laueove uslove, za strukturni faktor elementarne celije se dobija:

$$F_c(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(S) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \dots(1.25)$$

Kako je svaki vektor rasejanja \vec{S} potpuno određen sa tri cela broja, to smo ovde u zagradi uz F_c umesto \vec{S} stavili hkl , što će se i dalje koristiti.

Jednačina (1.25) se naziva jednačina strukturnog faktora i daje kompleksnu amplitudu difraktovanog X-zračenja u zadatom čvoru hkl recipročne rešetke (kao jedinica za izražavanje ove amplitude uzeta je amplituda rasejanja elektrona iz koordinatnog početka).

Kako je intenzitet rasejanog zračenja proporcionalan kvadratu modula amplitute, tj. kvadratu strukturnog faktora elementarne celije, a ovaj zavisi od rasporeda atoma u celiji, onda će i intenzitet izmerenog zračenja u jednom određenom pravcu zavisiti od tog rasporeda, tj. od strukture kristalne celije.

Ovde treba još jednom da se istakne da je diskretna priroda difrakcione slike uslovljena trodimenzionom kristalnom rešetkom objekta koji rasejava, a da je intenzivnost difraktovanog zračenja u određenom pravcu, tj. u čvoru recipročne rešetke određena sadržajem i rasporedom atoma u jednoj elementarnoj celiji.

Prema tome, ako bi se znale tačno frakcione koordinate svih atoma u elementarnoj celiji, tada bi se mogli proračunati intenziteti rasejanog zračenja u svim prvcima, odnosno dobiti difrakciona slika trodimenzionog kristala.

U praksi je problem obrnut. Eksperimentalno se mere intenziteti rasejanog zračenja u određenom broju difrakcionih pravaca i na osnovu toga treba da se odredi raspored atoma u elementarnoj celiji, tj. da se reši kristalna struktura. Kako se iz izmerenog intenziteta rasejanog zračenja može odrediti samo moduo strukturnog faktora (strukturna amplituda), to ostaje kao glavni problem u rendgenostrukturalnoj analizi problem određivanja faza strukturnih faktora - **fazni problem**.

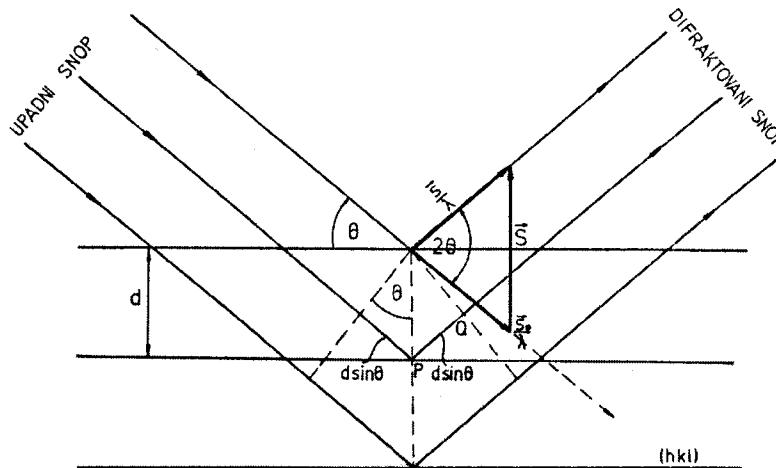
Ako se odrede faze strukturnih faktora, može se Fourier-ovom transformacijom strukturnih faktora računati raspodela elektronske gustine u elementarnoj celiji i na osnovu toga odrediti položaji svih atoma u njoj, tj. rešiti struktura datog jedinjenja.

1.9. BRAGOV ZAKON DIFRAKCIJE

U samom razvoju rendgenostrukturne analize Bragova interpretacija uslova difrakcije je odigrala veoma značajnu ulogu, u prvom redu zbog toga što je bila veoma očigledna.

U kristalu se mogu postaviti skupovi međusobno paralelnih ravnih u kojima leže atomi koji ulaze u sastav kristala. Jedan takav skup ravnih je određen indeksima ravnih tzv. Milerovim indeksima (hkl). Te ravnini presecaju ivice elementarne celije kristala u tačkama koje su na međusobnom rastojanju a/h po osi \vec{a} , b/k po osi \vec{b} i c/l po osi \vec{c} .

Prema Bragg-u difracija X-zraka se može interpretirati refleksijom ovih zraka sa skupa ravnih (hkl) i njihovom interferencijom prema zakonima optike (sl. 1.13).



sl. 1.13

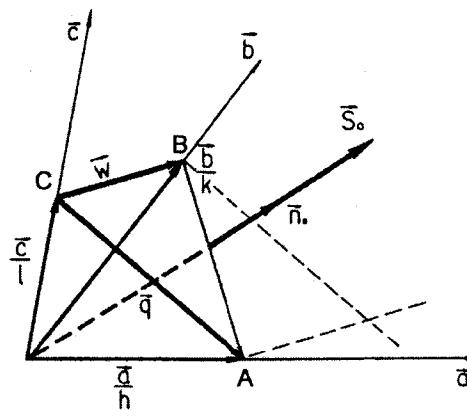
Ako se sa θ obeleži upadni ugao, vidimo da će X-zrak "reflektovan" od ravni (hkl) biti skrenut za ugao 2θ u odnosu na svoj prvobitni pravac prostiranja. Da bi se talasi "reflektovani" od susednih ravnih međusobno pojačavali, potrebno je da putna razlika među njima bude celobrojan umnožak talasnih dužina:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots(1.26)$$

d je međuravansko rastojanje za seriju ravnih (hkl), a n ceo broj ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Odadve se vidi da će se intenzivno difraktovano zračenje moći registrirati samo u pravcima pod određenim uglom θ u odnosu na ravni (hkl).

Neka je data jedna atomska ravan u kristalu koja prolazi kroz tačke A, B i C (sl. 1.14), tj. koja na koordinatnim osama odseca odsečke \vec{a}/h , \vec{b}/k i \vec{c}/l .



sl.1.14

Vektor normalan na tu ravan može se definisati pomoću vektorskog proizvoda vektora \vec{q} i \vec{w} :

$$\vec{S}_0 = \vec{q} \times \vec{w}$$

gde je $\vec{q} = \vec{a}/h - \vec{c}/l$ i $\vec{w} = \vec{b}/k - \vec{c}/l$ biće:

$$\vec{S}_0 = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{hk} - \frac{\vec{c} \times \vec{b}}{lk} - \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{hl} \quad \dots(1.27)$$

Zapremina elementarne čelije u kristalnom prostoru je:

$$V = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = c |\vec{a} \times \vec{b}| \cos \gamma'$$

gde je γ' ugao između vektora \vec{c} i vektorskog proizvoda $\vec{a} \times \vec{b}$. Dalje možemo pisati:

$$\frac{1}{c \cos \gamma'} \vec{c}_0^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \dots(1.28)$$

gde je sa \vec{c}_0^* obeležen jedinični vektor pravca i smera vektorskog proizvoda sa desne strane.

Vektor koji je normalan na ravan u kojoj leže vektori \vec{a} i \vec{b} , a čiji je intenzitet jednak recipročnoj vrednosti $c \cdot \cos \gamma'$, obeležava se sa \vec{c}^* i predstavlja jednu od elementarnih translacija recipročne rešetke.

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \dots(1.29)$$

Po sličnom postupku mogu se definisati i preostale dve translacije recipročne rešetke:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \text{i} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \dots(1.30)$$

Koristeći (1.29) i (1.30) izraz (1.27) se može napisati kao:

$$\vec{S}_0 = \frac{h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*}{hkl} \cdot V \quad \dots(1.31)$$

Kako je \vec{S}_0 brojno jednak površini paralelograma nad vektorima \vec{q} i \vec{w} , množeći ga skalarno sa $\vec{n}_0 d$, gde je \vec{n}_0 jedinični vektor normale na uočenu ravan, a d rastojanje do susedne iste takve ravni, dobijemo veličinu koja predstavlja zapreminu:

$$\vec{S}_0 \cdot \vec{n}_0 d = \frac{V}{hkl} d |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| \quad \dots(1.32)$$

Ta zapremina je jednak zapremini paralelopipeda konstruisanog nad datim vektorima koji određuju položaj tačaka u kojima ravan najbliža koordinatnom početku preseca koordinatne ose.

$$V' = \left(\frac{\vec{a}}{h} \times \frac{\vec{b}}{k} \right) \cdot \frac{\vec{c}}{l} = \frac{V}{hkl} = \vec{S}_0 \cdot \vec{n}_0 d \quad \dots(1.33)$$

gde je V' zapremina elementarne čelije kristala.

Uvrštavanjem (1.33) u (1.32) i koristeći Bragovo formulu, dobija se:

$$|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \dots(1.34)$$

Kako je vektor $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ izabran da bude normalan na skup ravni sa indeksima (hkl) i prema razmatranju ima intenzitet $2 \sin \theta / \lambda$, to on predstavlja vektor rasejanja \vec{S} (sl. 1.13).

Prema tome, Bragovo tretiranje difrakcije kao "refleksije" X-zraka od skupa atomskih ravni, geometrijski je ekvivalentno ranije razmatranom (odeljak 1.2)

1.10 INTENZITET DIFRAKCIJE OPŠTI FAKTORI OD ZNAČAJA ZA INTENZITET

Već je ukazano na neke aspekte značaja intenziteta difraktovanog zračenja. Na njega direktno utiče sama struktura kristalne rešetke, ali i niz drugih faktora. Kako će kasnije biti pokazano, zavisnost intenziteta difrakcije ne samo da je relativno složena u odnosu na veliki broj parametara koji na njega utiču, nego je u odnosu na neke bitne veličine samo implicitna, što stvara dodatne teškoće.

Međutim, tek precizno određivanje intenziteta i složena analitička obrada omogućuje najsuptilnije korišćenje ove metode u cilju veoma preciznih određivanja strukturnih detalja u konkretnim materijalima, te su razumljivi napor i potreba da se pitanje intenziteta do kraja analitički obradi.

Svakako da se intenzitet mora vezati za određeni difrakcioni refleks, koji je posledica difrakcije sa neke konkretne kristalografske ravni definisane Milerovim indeksima (hkl), tako da se oni javljaju kao indikativni parametar. Uobičajeno je da se intenzitet sa neke ravni obeležava kao $I(hkl)$, što je analitički opisano relacijom:

$$I(hkl) = KMALp|F_c(hkl)|^2 \quad \dots(1.35)$$

gde je:

K faktor normiranja

A faktor apsorpcije

M faktor multipliciteta

Lp Lorenc–polarizacioni faktor

$|F_c(hkl)|$ amplituda strukturnog faktora

Faktor normiranja (K) je konstanta proporcionalnosti koja omogućava međusobno poređenje intenziteta difrakcije kod datog kristala, nezavisno od uslova konkretnih merenja. Naime, u svakom konkretnom eksperimentu, u zavisnosti od svih eksperimentalnih uslova, kao i od veličine kristala, absolutne vrednosti intenziteta difrakcije se po pravilu značajno razlikuju. Međutim međusobni odnosi intenziteta pojedinih difrakcionih tačaka ostaju očuvani. Faktor K se prema usvojenoj konvenciji određuje tako da najintenzivnija refleksija ima vrednost 100. Množenjem sa tako dobijenim faktorom utvrđuju se vrednosti intenziteta za sve difrakcione tačke koje, jasno, moraju biti manje od 100. Treba napomenuti da se po pravilu intenziteti na ovaj način utvrđuju samo na cele brojeve, jer sama metodika svojom relativnom greškom uslovjava da nema smisla kalkulisati vrednosti intenziteta ni na prvu decimalu.

Faktor multipliciteta (M) predstavlja korekciju na mogućnost da se u slučaju viših simetrija na istom mestu pojavi difrakciona tačka koja je posledica refleksije od različitih ravnih. Kod metoda koje koriste obrtanje uzorka u cilju ostvarivanja uslova za pozitivnu interferenciju, ili kod metoda koje koriste polikristalne uzorke, moguće je da zbog pojave refleksije na istom mestu od simetrijski ekvivalentnih ravnih, računat intenzitet treba množiti sa odgovarajućim celobrojnim faktorom da bi se mogao porediti sa odgovarajućom eksperimentalnom vrednošću.

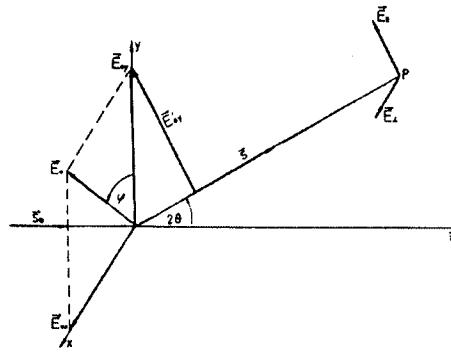
Faktor apsorpcije (A) vezan je za karakteristike metode snimanja intenziteta, atomskog sastava i oblika uzorka. Treba istaći da na apsorpciju bitno utiču atomi sa većim rednim brojem u periodnom sistemu, tako da u slučaju kada oni nisu zastupljeni u uzorku, po pravilu korekcija na ovu veličinu nije ni potrebna.

Lorenc–polarizacioni faktor (Lp) je po svom uzroku složen, jer je posledica dve nezavisne pojave. Izražava se kao jedinstven iz razloga što su oba faktora posledica metode i ugla difrakcije, pa je logično da se objedine u jedinstven analitički izraz. Međutim, mi ćemo ovde dati opširnije razmatranje posebno Lorencovog i posebno polarizacionog faktora.

POLARIZACIONI FAKTOR

Neka na elektron nailazi nepolarizovano zračenje duž pravca z-ose (sl. 1.15) Vektor električnog polja \vec{E} upadnog talasa može se razložiti na komponente \vec{E}_{oy} i \vec{E}_{ox} od kojih će svaka izazivati oscilovanje elektrona, pa prema tome i rasejani talas u tački P.





sl. 1.15

Iz teorije proizilazi da kompleksna amplituda vektora rasejanog zračenja u tački P, normalna na ravan u kojoj leže \vec{s}_0 i \vec{s} (ravan yz), ne zavisi od ugla rasejanja i data je relacijom:

$$E_{\perp}(\vec{R}) = E_x(\vec{R}) = E_{ox} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 Rmc^2} \exp(2\pi i \delta) = E_o \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 Rmc^2} \sin \varphi \exp(2\pi i \delta) \quad \dots(1.36)$$

gde je E_0 amplituda upadnog talasa, a δ faza sa kojom rasejava elektron.

Kompleksna amplituda rasejanog zračenja u tački P, koja leži u YZ ravni zavisi od ugla rasejanja i data je relacijom:

$$E_{||}(\vec{R}) = E'_{oy} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 Rmc^2} \exp(2\pi i \delta) = E_o \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 Rmc^2} \cos 2\theta \cos \varphi \exp(2\pi i \delta) \quad \dots(1.37)$$

gde E'_{oy} predstavlja komponentu amplitude upadnog talasa normalnu na pravac prostiranja rasejanog talasa, koja leži u YZ ravni. Komponenta električnog polja u pravcu \vec{s} ne doprinosi zračenju u tački P.

Intenzitet elektronom rasejanog zračenja u tački P biće:

$$I'_{el} = \frac{c\epsilon_0}{2} (E_{\perp} E_{\perp}^* + E_{||} E_{||}^*) \quad \dots(1.38)$$

Uvrštavanjem (1.36) i (1.37) i uzimajući u obzir da zvezdica označava konjugovano kompleksnu vrednost, dobija se:

$$I'_{el} = \frac{c\epsilon_0}{2} E_o^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 R^2 m^2 c^4)} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 2\theta) \quad \dots(1.39)$$

Kako u nepolarizovanom upadnom zračenju ugao φ može biti od 0 do π , to će srednja vremenska vrednost intenziteta elektronom rasejanog zračenja biti:

$$I_{el} = I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 Rmc^2)^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \dots(1.40)$$

gde je $I_0 = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2$ intenzitet upadnog zračenja, a uzima se da je srednja vremenska vrednost $\sin^2 \varphi = \cos^2 \varphi = 1/2$.

Prema tome, intenzivnost rasejanog zračenja zavisi od ugla rasejanja 2θ . Množitelj

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad \dots(1.41)$$

se naziva **polarizacioni faktor**.

Kako se rasejanje X-zračenja na kristalu događa na elektronima atomskog omotača, to će ovaj faktor ulaziti i u opšti izraz za intenzitet zračenja koje rasejava kristal.

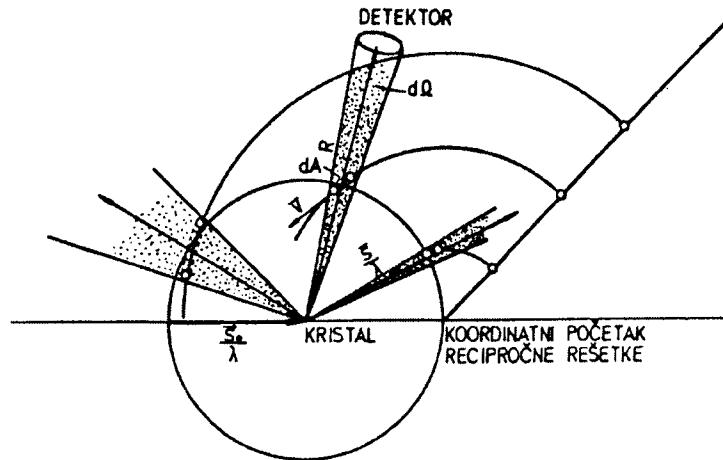
Ovakav oblik se koristi pri korekciji intenziteta nulte slojne linije. Za ostale slojne linije, kao i u slučaju da je upadno zračenje delimično polarizovano pri monohromatizaciji putem

refleksije od etalonskog kristala, moraju se u polarizacionom faktoru izvršiti dodatne korekcije.

LORENCOV FAKTOR

U dosadašnjem razmatranju predpostavljalo se da je kristal na kome se vrši difrakcija X-zračenja u celini pravilno građen (savršen kristal) i da se proteže u svim pravcima do u beskonačnost. Realni kristali poseduju nepravilnosti u građi, kao i konačne dimenzije. To dovodi do toga da ovakav kristal rasejava tako, da se maksimalan intenzitet rasejanog zračenja registruje u pravcu koji određuje vektor rasejanja \vec{S} , ali će se registrovati zračenje i u uglovima između $\theta - \Delta\theta$ i $\theta + \Delta\theta$. Ovo ima za posledicu da čvorovi recipročne rešetke, u kojima se završavaju vektori \vec{S} koji određuju moguće pravce rasejanja, neće biti tačke već moraju imati određenu zapreminu. Prema tome, ono što se registruje kao rasejano zračenje, biće zračenje rasejano na svim uglovima u navedenom intervalu, tj. predstavljaće integralni intenzitet.

Pri obrtanju kristala registrovaće se zračenje u onom vremenskom intervalu dok čvor recipročne rešetke svojom zapreminom preseca površinu sfere rasejanja (Evaldove sfere). Sa slike (sl. 1.16) vidi se da će ti uglovi u kojima se registruje rasejano zračenje zavisiti od ugla rasejanja, odnosno od toga za koji čvor recipročne rešetke se meri intenzitet rasejanja.



sl. 1.16.

Kako je intenzitet zračenja na mestu detektora I (srednja vrednost energije koja u jedinici vremena prođe kroz jedinicu površine normalne na pravac prostiranja talasa), to će energija koja uđe u brojač za vreme dt , dok kristal boravi u položaju za reflektovanje biti:

$$dE = IdtR^2 d\Omega \quad \dots(1.42)$$

gde je $d\Omega$ prostorni ugao, a R rastojanje od kristala do brojača.

Ukupna energija koja uđe u brojač dok se vrši registracija biće:

$$E = \int_0^t \int_0^{\Delta\Omega} IdtR^2 d\Omega \quad \dots(1.43)$$

gde je t ukupno vreme koje kristal provede u položaju za reflektovanje, a $\Delta\Omega$ prostorni ugao u kome se raspoređuje energija datog refleksa.

Rešavanjem ovog integrala za nultu slojnu liniju, i kada je upadno zračenje normalno na osu rotacije kristala, za energiju zračenja koju registruje brojač pri jednom prolazu kristala kroz položaj rasejanja dobija se:

$$E = I_0 \lambda^3 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{n^2 V_{kr}}{\omega} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{\sin 2\theta} |F_c(hkl)|^2 \quad \dots(1.44)$$

gde je I_0 intenzitet upadnog zračenja, n broj elementarnih čelija po jedinici zapremine kristala, V_{kr} zapremina kristala i ω brzina njegovog rotiranja.

Koristeći (1.40) može se izraz (1.44) napisati kao:

$$E = I_{el} \lambda^3 \frac{n^2 V_{kr}}{\omega} \frac{1}{\sin 2\theta} |F_c(hkl)|^2 \quad \dots(1.44.a)$$

Iz izraza (1.44.a) se vidi da je energija koju registruje brojač proporcionalna jednom novom faktoru:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad \dots(1.45)$$

Taj faktor proporcionalnosti se naziva **Lorencov faktor**. Za druge slojne linije i druge orijentacije upadnog snopa i ose rotacije, Lorencov faktor se računa po drugačijim relacijama.

TEMPERATURNI FAKTOR (FAKTOR DEBY – WALLER-a)

Atomi na kojima se rasejava X-zračenje u kristalima nalaze se u neprekidnom oscilovanju oko svog ravnotežnog položaja. Frekvencija oscilovanja atoma ($\sim 10^{13}$ Hz) je mnogo manja od frekvencije oscilovanja jačine električnog polja X-zračenja ($\sim 10^{18}$ Hz), pa će ovo pomeranje izazvano termalnim kretanjem doprinositi da atomi rasejavaju sa nekom faznom razlikom, iako bi, kad bi mirovali u ravnotežnom položaju, u posmatranom pravcu rasejavali u fazi. To dovodi do toga da intenzitet rasejanog zračenja u izabranom pravcu slabí.

Kako su termalne oscilacije atoma zavisne od jačine sila kojima su oni međusobno povezani, to će u kristalima sa jakim vezama između strukturnih motiva uticaj termalnog kretanja na slabljenje intenziteta rasejanog zračenja biti mnogo manji, nego kod kristala sa slabijim vezama.

Trenutni položaj j -tog atoma koji osciluje može se odrediti vektorom položaja $\vec{r}'_j = \vec{r}_j + \Delta\vec{r}_j$ (u odnosu na koordinatni početak u elementarnoj čeliji), pa bi njegov strukturalni faktor prema (1.10) bio:

$$F_{aj}(\vec{S}) = f_j(\vec{S}) \exp[2\pi i \vec{S}(\vec{r}_j + \Delta\vec{r}_j)] = f_j(\vec{S}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \Delta\vec{r}_j) \quad \dots(1.46)$$

Imamo da je:

$$\vec{S} \cdot \Delta\vec{r} = |\vec{S}| \Delta r_{jpr\vec{S}} = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \xi_j \quad \dots(1.47)$$

gde je sa ξ_j označena projekcija trenutne vrednosti pomeranja atoma od ravnotežnog položaja u pravcu vektora rasejanja. To u stvari predstavlja trenutno rastojanje atoma od ravni koja reflektuje X-zračenje u izabranom pravcu (u Bragovoj interpretaciji).

Prema tome, strukturalni faktor atoma koji osciluje mogao bi se napisati kao:

$$F_{aj}(\vec{S}) = f_j(\vec{S}) \cdot T_j \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) \quad \dots(1.48)$$

gde je sa $T_j = \exp\left(2\pi i \frac{\sin\theta}{\lambda} \xi_j\right)$ obeležen faktor koji iskazuje uticaj termalnog oscilovanja atoma na njegov strukturalni faktor.

Svaka elementarna čelija sadrži posmatrani atom j , ali će u različitim čelijama njegovo pomeranje od ravnotežnog položaja biti različito, pa je potrebno uzeti srednju vrednost ovog faktora. Za skup od N elementarnih čelija to bi se moglo izračunati kao:

$$T_j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \exp\left(2\pi i \frac{\sin\theta}{\lambda} \xi_{jn}\right) \quad \dots(1.49)$$

Kako atomi neprekidno menjaju svoje položaje u prostoru, a njihov broj je veliki, onda se ova srednja vrednost za skup svih atoma uvek može smatrati i kao srednja vremenska vrednost ovog faktora za svaki atom ove vrste u nekom dužem vremenskom intervalu.

Prema tome strukturalni faktor atoma koji osciluje može se dati relacijom:

$$F_{aj}(\vec{S}) = f_j(\vec{S}) \cdot T_j \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \quad \dots(1.50)$$

što predstavlja srednju vremensku vrednost strukturnog faktora atoma j-te vrste u ispitivanom kristalu.

Gustina verovatnoće da se atom koji osciluje nađe na rastojanju ξ_j od ravni koja reflektuje data je Gausovom raspodelom:

$$P(\xi_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi_j^2}} \exp\left(-\frac{\xi_j^2}{2\xi_j^2}\right) \quad \dots(1.51)$$

gde je $\overline{\xi_j^2}$ srednja vrednost kvadrata projekcije otklona atoma od ravnotežnog položaja na pravac vektora \vec{S} (udaljenost od ravni koja reflektuje).

Ako atomi pri oscilovanju zadržavaju sfernu simetriju, tj. mogu oscilovati potpuno slobodno u svim pravcima, to se za srednju vrednost temperaturnog faktora nakon izračunavanja dobija:

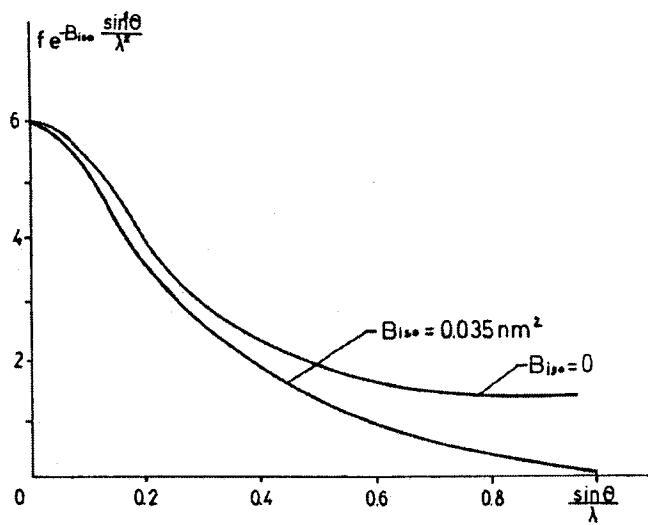
$$T_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-\frac{B_j}{4} |\vec{S}|^2\right) \quad \dots(1.52)$$

gde je $B_j = 8\pi^2 \overline{\xi_j^2} = 8\pi^2 b_j$ i često se naziva izotropni temperaturni faktor. On karakteriše smanjenje intenziteta rasejanog zračenja u pravcu \vec{S} usled termalnih oscilacija.

Na osnovu ovog razmatranja atomski faktor rasejanja atoma koji osciluje može se dati kao:

$$f_j = f_{0j} \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \dots(1.53)$$

gde je f_{0j} strukturni faktor atoma koji miruje. Odavde se vidi da termalno oscilovanje dovodi do eksponencijalnog smanjenja atomskog faktora rasejanja sa porastom $\sin\theta/\lambda$ (sl. 1.17).



sl. 1.17

Obično se u rendgenostrukturalnoj analizi na početnom stadijumu uzima da je temperaturni faktor isti za sve atome i obeležava se sa B.

U završnom stadijumu utačnjavanja položaja atoma, treba uzeti u obzir da svaki atom ima svoj sopstveni izotropni temperaturni faktor, te i njega treba utačnjavati za svaki atom u izotropnoj aproksimaciji. Isto tako na završnom stadijumu utačnjavanja strukture mora se uzeti u obzir da atomi ne mogu podjednako slobodno da osciluju u svim pravcima, pa se izotropni temperaturni faktor zamjenjuje anizotropnim. Anizotropni temperaturni faktor predstavlja elipsoide oscilovanja u recipročnom prostoru i dat je kao tensorska veličina.

2. PRIMENA FURIJEOVE TRANSFORMACIJE PRI ODREĐIVANJU RASPODELE ELEKTRONSKE GUSTINE U KRISTALU

2.1 FURIJEVA SINTEZA

Idealni kristalni prostor karakteriše se trodimenzionom periodičnom građom koja se može prikazati homogenim skupom elementarnih celija u kojima se ponavlja jedan isti strukturni motiv.

Ako se odredi raspodela elektronske gustine u jednoj od elementarnih celija, na mestima maksimuma te gustine nalaziće se atomi koji ulaze u strukturu svake elementarne celije, pa bi time i struktura kristala bila rešena.

Kako položaji atoma u elementarnoj celiji mogu biti dodatno povezani određenim elementima simetrije, to se pri određivanju raspodele elektronske gustine bira samo jedan deo zapreme elementarne celije i u tom delu se određuje raspodela elektronske gustine, što je dovoljno da se simetrijskim operacijama može naći raspored atoma u celoj elementarnoj celiji. Taj deo elementarne celije se naziva asimetrični deo.

Ako raspodelu elektronske gustine $\rho(\vec{r})$ u elementarnoj celiji shvatimo kao kontinuiranu sa maksimumima na mestima gde se nalaze centri atoma, tada se prema (1.12) strukturni faktor elementarne celije u integralnoj formi može dati kao:

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV \quad \dots(2.1)$$

gde se integracija vrši po zapremini elementarne celije.

Iz oblika relacije (2.1) uočavamo da $F(\vec{S})$ predstavlja Furijeovu transformaciju $\rho(\vec{r})$. Tada je i $\rho(\vec{r})$ inverzna Furijeova transformacija $F(\vec{S})$, pa se može pisati:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_{V^*} F(\vec{S}) \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV^* \quad \dots(2.2)$$

gde se integracija vrši po čitavoj zapremini recipročnog prostora.

Kako se u recipročnom prostoru $F(\vec{S})$ ne menja kontinuirano, već ima vrednosti različite od nule samo u čvorovima recipročne rešetke određenim sa hkl , to se integracija može zameniti sumiranjem po svim mogućim vrednostima hkl od $-\infty$ do $+\infty$:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)] \quad \dots(2.3)$$

Ovaj postupak izračunavanja raspodele elektronske gustine u jednoj elementarnoj celiji pomoću strukturnih faktora naziva se **Furijeova sinteza**.

Ako se strukturni faktor predstavi u obliku:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[i\alpha(hkl)] \quad \dots(2.4)$$

tada se raspodela elektronske gustine može računati kao:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot \exp[-2\pi i (hx + ky + lz - \alpha(hkl))] \quad \dots(2.5)$$

Ukoliko kristalni prostor poseduje određene elemente simetrije, gornji izraz se može uprostiti.

2.2 REŠAVANJE STRUKTURE KRISTALA FURIJEOVOM ANALIZOM

Kao što je od ranije poznato, eksperimentalno se mogu odrediti samo moduli strukturnih faktora, dok se njihove faze mogu dobiti nekim indirektnim razmatranjem koje ćemo navesti u okviru "faznog problema".

Ako je na neki način moguće odrediti frakcione koordinate (izražene u delovima osnih jedinica) jednog ili više atoma, tada njihove poznate položaje možemo iskoristiti za približno izračunavanje strukturnih faktora kao:

$$F_{cal}(hkl) = \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j(hkl) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \dots(2.6)$$

Prema relaciji (1.25) strukturni faktor elementarne ćelije kristala se može prikazati kao zbir strukturnog faktora koji potiče od atoma sa poznatim položajima i atoma sa još nepoznatim položajima:

$$F_c(hkl) = \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j(hkl) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lc_j)] + \sum_{N_{poz}+1}^N f_j(hkl) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lc_j)]$$

gde je N_{poz} -broj atoma sa poznatim položajima, a N -ukupan broj atoma u elementarnoj ćeliji.

Postupak izračunavanja strukturnih faktora iz poznatih položaja atoma naziva se **Furijeova analiza**.

Strukturni faktori iz predhodne relacije se mogu prikazati i kao:

$$F_c(hkl) = |F(hkl)|_0 \exp[i\alpha_{poz}(hkl)] + |F(hkl)|_0 \exp[i\alpha_{nepoz}(hkl)] \quad \dots(2.7)$$

Moduli strukturnih faktora "poznatih" atoma biće prema (1.14):

$$|F_{poz}(hkl)| = (F_{r_{poz}}^2 + F_{i_{poz}}^2)^{1/2}$$

gde su

$$\begin{aligned} F_{r_{poz}} &= \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j \cdot \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ F_{i_{poz}} &= \sum_{j=1}^{N_{poz}} f_j \cdot \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad \dots(2.8)$$

a faze koje uslovjavaju "poznati" atomi

$$\alpha_{poz}(hkl) = \operatorname{arctg} \frac{F_{i_{poz}}(hkl)}{F_{r_{poz}}(hkl)} \quad \dots(2.9)$$

Ovako dobijene faze se pridruže uz eksperimentalno izmerene module svih strukturnih faktora, te na taj način dobijamo skup približnih vrednosti strukturnih faktora. Sa ovako dobijenim približnim vrednostima strukturnih faktora može se pomoći (2.5) računati raspodela elektronske gustine, u prvoj aproksimaciji (Furijeova sinteza). Ovde treba napomenuti da su eksperimentalne vrednosti sakupljene u konačnom broju čvorova recipročne rešetke, te će se indeksi hkl menjati u konačnom intervalu, što će uticati na moć razlaganja i izazivati "grešku zbog prekida reda".

U tako izračunatoj Furijeovoj sintezi pojaviće se maksimumi elektronske gustine i na nekim drugim mestima osim u blizini onih na kojima se nalaze "poznati" atomi. Ti maksimumi se identifikuju kao novi "poznati" atomi i pridruže se ranije "poznatim", a za koordinate ranije određenih atoma uzimaju se one koje daje Furijeova sinteza u poslednjem ciklusu, te ponovo računamo module i faze strukturnih faktora. Ovako poboljšane faze se pridružuju eksperimentalno izmerenim vrednostima strukturnih amplituda i računa nova raspodela elektronske gustine. Ovaj proces se naziva **Furije-utačnjavanje**.

2.2.1 DIFERENTNA FURIJEJAVA SINTEZA

Ukoliko je ispitivana struktura većim delom poznata, tada se za tačnije određivanje položaja i identifikaciju još neotkrivenih atoma koristi **diferentna Furijeova sinteza**. Ona se sastoji u sledećem: na osnovu poznatih položaja atoma u elementarnoj ćeliji modela strukture, mogu se izračunati strukturni faktori:

$$F_{cal}(hkl) = |F(hkl)|_{cal} \exp(i\alpha_{cal}(hkl))$$

a na osnovu njih Furijeova sinteza daje elektronske gustine

$$\rho_{cal}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{cal}(hkl) \cdot \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad \dots(2.10)$$

Ako se sada izračunate faze α_{cal} pripišu izmerenim modulima strukturnih faktora dobiće se "opaženi" struktturni faktori

$$F_{obs}(hkl) = |F_c(hkl)|_0 \exp(i\alpha_{cal}(hkl))$$

Pomoću ovih strukturnih faktora može se izračunati "opažena" elektronska gustina

$$\rho_{obs}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{obs}(hkl) \cdot \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad \dots(2.11)$$

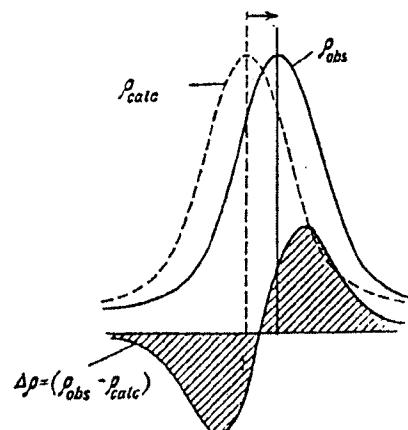
Oduzimanjem (2.10) od (2.11) dobijamo:

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{obs} - F_{cal}) \cdot \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad \dots(2.12)$$

Funkcija $\Delta\rho(xyz)$ pokazuje koliko su tačno određeni položaji atoma. Diferentne mape za $\Delta\rho(xyz)$ imaju sledeće osobine:

1. za tačno određen položaj atoma $\Delta\rho$ će biti približno nula
2. za pogrešno lociran atom u diferentnoj mapi će se pojaviti negativna vrednost $\Delta\rho$
3. ako u predpostavljenoj strukturi nije predviđen atom koji u realnoj strukturi postoji, na tom mestu će se pojaviti izraziti maksimum $\Delta\rho$

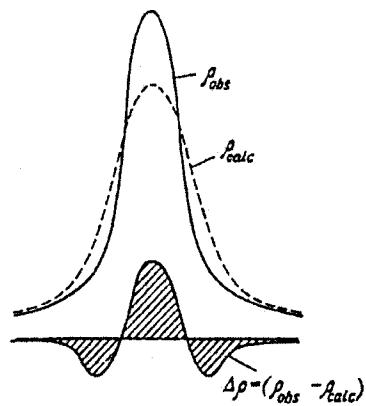
Na slici (sl. 2.1) prikazan je primer primene diferentnih mapa za utačnjavanje parametara.



sl. 2.1

U primeru prikazanom na (sl. 2.1) položaj atoma treba pomeriti u pravcu pozitivnog pika $\Delta\rho$. Pik u oblasti pozitivne elektronske gustine označava da je u modelnom računu za dati položaj uzeto nedovoljno elektronske gustine, dok pik u oblasti negativne elektronske gustine označava suprotno.

Diferentna mapa može ukazati na pogrešno određen temperaturni faktor (primer je dat na sl. 2.2)



sl. 2.2

Ako se na mestu položaja centra atoma dobije šira oblast pozitivnih vrednosti $\Delta\rho$ okružena negativnim vrednostima, ili obrnuto, to će značiti da je pogrešeno u izboru vrednosti

izotropnog temperaturnog faktora. Ako je upotrebljen veliki izotropni temperaturni faktor za atome u modelu, to znači da su predpostavljene veće amplitude oscilovanja atoma oko ravnotežnog položaja nego što stvarno jesu. Tada će se na mestu centra atoma pojaviti pozitivan predznak $\Delta\rho$, jer će intenzitet rasejanog zračenja takvim atomima biti manji od očekivanog u eksperimentu. Obrnuto je ako je odabran mali temperaturni faktor.

ODREĐIVANJE POLOŽAJA VODONIČNIH ATOMA

Iz raspodele računate u diferentnoj Furijeovoj sintezi mogu se odrediti veoma male razlike u elektronskoj gustini, pa se ova metoda koristi u određivanju položaja atoma vodonika.

Položaj vodoničnih atoma može se odrediti iz diferentne mape kao maksimum u blizini nevodoničnih atoma (C,N,O).

Međutim, određivanje položaja vodonikovih atoma pomoću diferentne mape pati od izvesnih nedostataka. Pre svega često se dešava da se položaj nekog od vodonikovih atoma ne može odrediti jer je njegov maksimum maskiran "talasanjem" elektronske gustine usled prisustva teških atoma. Najvažniji nedostatak određivanja položaja H-atoma iz diferentne mape je sistematska greška, koju u sebi nosi metoda određivanja kristalne strukture difracijom X-zraka na kristalu. Ovom se metodom određuje položaj elektronskog oblaka atoma. Kod težih atoma elektronski oblak je manje više sferno simetričan, pa se njegov centar poklapa sa položajem jezgra. Kod vodonika postoji samo jedan elektron koji pulsira oko veze vodonika sa težim atomom, tako da je centar elektronskog oblaka pomeren u odnosu na proton ka težem atomu.

Imajući sve ovo u vidu često se za određivanje položaja vodonika koristi **metoda generisanja**. Proučavanje velikog broja molekula u gasovitom stanju dalo je brojne podatke o vezama C-H, O-H, N-H itd., na osnovu kojih se tačno znaju njihove dužine i vrednosti valentnih uglova. Kristalno polje, koje ne utiče na dužine veza i samo neznatno menja vrednosti valentnih uglova, neće bitno promeniti položaje vodonika kada se jedinjenje nalazi u kristalnom stanju. Tako se metodom generisanja mogu dobiti znatno tačniji položaji vodonikovih atoma u molekulu.

2.3 FAKTOR POUZDANOSTI R

U cilju kvantitativne procene stepena slaganja dobijenog modela kristalne strukture sa stvarnom strukturom, vrši se poređenje izmerenih amplituda strukturnih faktora $|F|_0$ i amplituda strukturnih faktora $|F|_c$ računatih pomoću poznatih atoma i njihovih položaja. Kao mera slaganja dobijenog modela i stvarne strukture definiše se veličina:

$$R = \frac{\sum |F|_0 - |F|_c}{\sum |F|_0} \quad \dots(2.13)$$

gde se sumiranje vrši po svim indeksima izmerenih difrakcionih maksimuma. R se naziva **faktor pouzdanosti** i što je manji, to je model bliži stvarnoj strukturi koja je izvršila rasejanje monohromatskog zračenja i dala izmerene vrednosti $|F|_0$.

Uporedno sa vrednošću R računa se i "otežani" faktor slaganja R_w prema relaciji:

$$R_w = \left(\frac{\sum w \cdot (|F|_0 - |F|_c)^2}{\sum w \cdot |F|_0^2} \right)^{1/2} \quad \dots(2.14)$$

gde je w težinski koeficijent merenja strukturnog faktora. On iskazuje pouzdanost izvršenog merenja i jednak je:

$$w = \frac{1}{\sigma^2}$$

gde je σ standardna devijacija.

Danas se smatra da je struktura zadovoljavajuće rešena ako se koordinate i anizotropni temperaturni faktori tako utačne da je $R < 6\%$.

2.4 FAZNI PROBLEM I NJEGOVO REŠAVANJE

Kao što je ranije istaknuto, mereći intenzitete difraktovanog monohromatskog rendgenskog zračenja na monokristalu, mogu se dobiti informacije samo o modulima strukturalnih faktora, dok se o njihovim fazama gubi svaka informacija.

Da bi se našla raspodela elektronske gustine u elementarnoj čeliji prema relaciji (2.5) potrebno je da znamo i module i faze strukturalnih faktora. Određivanje faza strukturalnih faktora predstavlja osnovni problem rešavanja svake strukture.

Pored metode probe i pogreške, koja danas ima samo istorijski značaj i koja je primenjivana samo u prvim godinama razvoja rendgenostrukturne analize, danas se u zavisnosti od "težine" atoma u molekulima i simetričnosti prostorne grupe u kojoj kristališe jedinjenje, uglavnom koriste četiri metode koje omogućavaju da se reši taj problem. To su:

1. Patersonova sinteza ili metoda teškog atoma
2. Direktne metode
3. Izomorfna zamena teškog atoma
4. Anomalno rasejanje

Dve poslednje metode se koriste uglavnom pri rešavanju struktura u čiji sastav ulaze biološki ili sintetički makromolekuli (proteini, aminokiseline, belančevine itd.), pa će ovde biti opisani samo principi metode teškog atoma i direktne metode.

2.4.1 PATERSONOVA METODA - METODA TEŠKOG ATOMA

Veliki korak ka razrešenju faznog problema učinjenje uvođenjem Patersonove funkcije koja u sebi sadrži kvadrate modula strukturalnih faktora tako da može da nam da neku informaciju o položajima atoma i bez poznavanja faza. Patersonova ili međuatomskna funkcija se može izraziti kao:

$$P(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{q}) dV = \int_V \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w) \quad \dots(2.15)$$

i ona predstavlja sumu proizvoda elektronskih gustina tačaka raspoređenih na krajevima zadatog vektora $\vec{q}(u, v, w)$ pri njegovom paralelnom premeštanju po celoj zapremini elementarne čelije kristala. Izražena preko strukturalnih faktora Patersonova funkcija ima oblik:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cdot \exp(2\pi i(hu + kv + lw)) \quad \dots(2.16)$$

gde su u, v, w krajevi vektora koji povezuju atome locirane u položajima (x, y, z) i $(x+u, y+v, z+w)$. Patersonova funkcija u tački (uvw) na kraju vektora \vec{q} u Patersonovom prostoru je srednja vrednost elektronske gustine na oba kraja ovog vektora u kristalnom prostoru, pri čemu on zadržava svoj pravac i veličinu.

Patersonova mapa bi odgovarala kristalu sastavljenom od atoma čija moć rasejanja predstavlja proizvod moći rasejanja svih mogućih parova atoma realnog kristala. Položaji tih atoma bili bi određeni koordinatama koje predstavljaju razliku koordinata dva atoma u paru. Ako u realnom kristalu ima N atoma, u zamišljenom kristalu ih je N^2 i isto toliko maksimuma Patersonove funkcije, od kojih su N superponirani u koordinatni početak, a N^2-N je raspoređeno po zapremini čelije.

Patersonova analiza kristala je veoma praktična ukoliko se u asimetričnoj jedinici elementarne čelije nalazi jedan atom koji ima mnogo više elektrona od ostalih. Takav atom se naziva **težak atom**. U tom slučaju će Patersonova funkcija imati maksimume velike vrednosti u onim tačkama koje leže na krajevima vektora \vec{q} medu teškim atomima, pa se po koordinatama uvw tih maksimuma u Patersonovom prostoru mogu odrediti položaji teškog atoma u elementarnoj čeliji kristalnog prostora. Koordinate maksimuma uvw su povezane sa koordinatama atoma xyz sledećim relacijama :

$$u = x_j - x_i \quad v = y_j - y_i \quad w = z_j - z_i$$

gde su x_j, y_j, z_j frakcione koordinate jednog, a x_i, y_i i z_i koordinate drugog njemu simetrijski ekvivalentnog atoma u elementarnoj čeliji. Znajući simetrijske operacije koje povezuju atome

u celiji, mogu se očitavši u, v i w iz trodimenzionalne Patersonove sinteze, odrediti koordinate teškog atoma.

Teški atom u strukturi će dominantno rasejavati X-zračenje, pa će on dominirati veličinom strukturnog faktora, odnosno modul i faza strukturnog faktora elementarne celije približno će biti jednaka modulu i fazi atomskog faktora rasejanja teškog atoma.

Sa na ovaj način određenim koordinatama teškog atoma mogu se izračunati sve faze strukturnih faktora. Ako se izračunate faze pripisu izmerenim modulima strukturnih faktora, može se računati raspodela elektronske gustine u elementarnoj celiji, a sukcesivnom Furijeovom sintezom može se dobiti model kristalne strukture.

Ovakav način rešavanja faznog problema naziva se metoda teškog atoma. Ukoliko se u elementarnoj celiji nalazi više teških atoma interpretacija Patersonovih maksimuma nije jednostavna. Kao što je u praksi potvrđeno, ova metoda dovodi do rezultata ukoliko je odnos zbira kvadrata rednih brojeva teških i lakih atoma približno jednak jedinici:

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

2.4.2 DIREKTNE METODE

Pod direktnim metodama podrazumevaju se metode kojima se informacije o fazama izmerenih modula strukturnih faktora dobijaju matematičkim putem. Najznačajnije su one koje se baziraju na nekim opštim svojstvima kristalnog prostora kao što su:

1. elektronska gustina u svakoj tački elementarne celije je uvek pozitivna, tj. $\rho(x, y, z) \geq 0$
2. elektronska gustina je sastavljena od diskretnih atoma i distribuirana je sferno simetrično oko atomskih položaja (x,y,z).

2.4.2.1 PRIMENA NEJEDNAKOSTI

Ukoliko kristal poseduje centar simetrije, onda su u odnosu na taj centar, atomi raspoređeni tako da se u tačkama \vec{r} i $-\vec{r}$ nalaze isti atomi. U tom slučaju strukturni faktori tih atoma će se razlikovati samo u fazi, pa se može pisati:

$$F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cdot \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \dots(2.17)$$

Odavde se zaključuje da će strukturni faktori kao kompleksne veličine biti u pravcu realne ose, pa im faze mogu biti samo 0 ili π tj. strukturni faktor može biti $+|F(hkl)|$ ili $-|F(hkl)|$. Prema tome, rešavanje faznog problema u ovom slučaju svodi se na izbor predznaka amplitudne strukturnog faktora.

Taj problem se može rešiti, kao što su pokazali Harker i Kasper, koristeći Košijevu nejednakost:

$$|\sum a_j b_j|^2 \leq \left(\sum |a_j|^2\right) \cdot \left(\sum |b_j|^2\right) \quad \dots(2.18)$$

Izraz (2.17) može se napisati u obliku :

$$F(\vec{S}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j(S) \cdot \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j = \sum_{j=1}^{N/2} a_j b_j \quad \dots(2.19)$$

gde je: $a_j = (2f_j)^{1/2}$ i $b_j = (2f_j)^{1/2} \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j$.

Kako je po definiciji $a_j^2 = 2f_j$, biće i $|a_j|^2 = 2f_j$ samo ako je f_j uvek pozitivna veličina. Ona će biti pozitivna jer je $\rho(r)$ pozitivno. Prema tome, rezultati koji slede su posledica pozitivnosti elektronske gustine.

Zamenom (2.19) u (2.18) dobija se:

$$\left|F(\vec{S})\right|^2 \leq \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j\right) \cdot \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cdot \cos^2 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j\right), \text{što nakon transformacije daje:}$$

$$\left|F(\vec{S})\right|^2 \leq \left(2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j\right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N/2} f_j + \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cdot \cos 2\pi \cdot 2\vec{S} \cdot \vec{r}_j\right) \quad \dots(2.20)$$

Ako se uvedu jedinični strukturni faktori $U(hkl)$ relacijom:

$$U(\vec{S}) \equiv U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_{j=1}^N f_j} = \frac{2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cdot \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j}{2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \cdot \cos 2\pi \vec{S} \cdot \vec{r}_j \quad \dots(2.21)$$

gde je $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$, jedinični faktor rasejanja, relaciju (2.20) možemo pisati:

$$\left|U(\vec{S})\right|^2 \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^{N/2} n_j \cdot \cos 2\pi \cdot 2\vec{S} \cdot \vec{r}_j\right)\right) \quad \dots(2.22)$$

Za jednakе или približno jednakе atome može se uzeti da je n_j nezavisno od ugla rasejanja, pa suma u unutrašnjoj zagradi predstavlja $U(2\vec{S})$. Tada se (2.22) može pisati kao:

$$\left|U(hkl)\right|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U(2h, 2k, 2l)) \quad \dots(2.23)$$

Za velike vrednosti $|U(hkl)|^2$, (npr. $|U(hkl)|^2 \geq 1/2$), nejednakost će biti zadovoljena samo ako je $U(2h, 2k, 2l)$ sa pozitivnim predznakom.

Ako je $|U(hkl)|^2 < 1/2$ nikakav zaključak se ne može izvući. Prema tome, na osnovu ove nejednakosti mogu se odrediti predznaci jediničnih strukturnih faktora velikih modula i to sa parnim indeksima. Faza takvih strukturnih faktora je 0, tj. njihovi predznaci su pozitivni.

Sa povećanjem broja atoma u elementarnoj celiji broj jediničnih strukturnih faktora, za koje važi $1 > U(hkl) > 1/2$, opada što reducira primenljivost nejednačina samo na manje molekule. Uprkos tome što različite nejednačine mogu da budu generisane za svih 230 prostornih grupa, praktična upotreba nejednačina je ograničena na centrosimetrične kristale. Problem pozitivno – negativne dvosmislenosti je daleko jednostavniji nego što je identifikacija vrednosti faznog ugla bilo gde između 0 i 2π .

2.4.2.2 METODE ZASNOVANE NA VEROVATNIM RELACIJAMA

U oblasti intenziteta koji su suviše mali za primenu nejednakosti, ali još uvek relativno veliki, moguće je postaviti jednačine koje su *verovatno tačne*, i iz njih izvući informacije o fazi. Kao matematička osnova se uzima rad Sejera.

Smatrajući da su faze strukturnih faktora uglavnom određene položajem atoma u elementarnoj celiji, a ne njihovom vrstom, Sejer je zaključio da bi centrosimetrični kristal sa elektronskom gustinom $\rho(\vec{r})$ i takav isti sa elektronskom gustinom $\rho^2(\vec{r})$ imali strukturne faktore istih faza.

Kako je: $\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_s F(\vec{S}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r})$

tada je $\rho^2(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_s \left[\frac{1}{V} \sum_{s'} F(\vec{S}') \cdot F(\vec{S} - \vec{S}') \right] \cdot \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r})$

Poredeći sa izrazom za elektronsku gustinu, da se zaključiti da su strukturni faktori za elementarnu celiju sa kvadriranim elektronskom gustinom

$$F^{kr}(\vec{S}) = \frac{1}{V} \sum_{S'} F(\vec{S}') \cdot F(\vec{S} - \vec{S}') \quad \dots(2.24)$$

Ovi strukturni faktori su proporcionalni strukturnim faktorima stvarne elementarne celije kristala pa se može pisati:

$$F(\vec{S}) = \frac{1}{V \cdot g(S)} \sum_{S'} F(\vec{S}') \cdot F(\vec{S} - \vec{S}') \quad , \text{ gde je } g(S) \text{ faktor proporcionalnosti, ili u notaciji pomoću indeksa}$$

$$F(hkl) = \frac{1}{V \cdot g(hkl)} \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F(h'k'l') \cdot F(h-h', k-k', l-l') \quad \dots(2.25)$$

Kako je pokazala analiza samo nekoliko članova na desnoj strani sume su veliki i to kada su i $F(h'k'l')$ i $F(h-h', k-k', l-l')$ veliki, pa će oni određivati znak sume. U tom slučaju znak strukturnog faktora na levoj strani će težiti da bude isti kao i znak proizvoda ta dva strukturna faktora. To će biti utoliko verovatnije ukoliko su im amplitude veće.

Obično se u ovim razmatranjima operiše sa *normiranim* strukturnim faktorima koji se definišu relacijom:

$$E(hkl) = \frac{F(hkl)}{\left\langle |F(hkl)|^2 \right\rangle^{1/2}} \quad , \text{ kako je } \left\langle |F(hkl)|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \right\rangle \quad , \text{ to za normirani strukturni faktor dobijamo:} \quad E(hkl) = \frac{F(hkl)}{\varepsilon \cdot \left(\left\langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \right\rangle \right)^{1/2}} \quad \dots(2.26)$$

gde je ε koeficijent koji iskazuje uticaj simetrije (zakona gašenja) na vrednost $|F(hkl)|^2$. Moduo normiranih strukturnih faktora se računa iz opaženih vrednosti strukturnih faktora dovedenih na apsolutnu skalu, koristeći da je

$$\left\langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \right\rangle = \langle I \rangle$$

srednja vrednost intenziteta u izabranom intervalu $\sin\theta/\lambda$

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{\varepsilon \sqrt{\langle I \rangle}} \quad \dots(2.27)$$

Prema (2.26) faze (predznaci) normiranog $E(hkl)$ i strukturnog faktora $F(hkl)$ su iste, pa se zaključak koji sledi iz Sejerovog razmatranja može napisati kao:

$$sE(h k l) = sE(h' k' l') \cdot sE(h-h', k-k', l-l') \quad \dots(2.28)$$

gde $sE(hkl)$ označava znak od $E(hkl)$ i slično na desnoj strani.

Ova je relacija poznata pod nazivom "sigma dva" relacija, jer poznavanje znakova dve refleksije omogućava određivanje znaka treće. Za velike vrednosti normiranih strukturnih faktora ova jednakost je ispunjena, a za manje vrednosti pokazano je da je verovatno ispunjena, što se iskazuje izrazom:

$$sE(h k l) \sim sE(h' k' l') \cdot sE(h-h', k-k', l-l') \quad \dots(2.29)$$

pri čemu je neophodno da se definise relacija koja daje procenu verovatnoće da je veza između znakova tačna.

Verovatnoća da relacija među znacima prema (2.29) bude tačna iskazuje se izrazom koji su dali Kokhran i Volfson.

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} th(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(hkl) \cdot E(h'k'l') \cdot E(h-h', k-k', l-l')|) \quad \dots(2.30)$$

gde je $\sigma_3 = \sum_{j=1}^N n_j^3$, a $\sigma_2 = \sum_{j=1}^N n_j^2$. Proizvod $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$ zavisi od broja i tipa atoma u elementarnoj celiji.

Za strukturu od N jednakih atoma, proizvod $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$ je jednak $N^{-1/2}$, pa se uvrstavanjem u (2.30) dobija:

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} th(N^{-1/2} |E(hkl) \cdot E(h'k'l') \cdot E(h-h', k-k', l-l')|) \quad \dots(2.31)$$

Verovatnoća će biti utoliko veća ukoliko su veći intenziteti refleksija, odnosno normirani strukturni faktori, ali se smanjuje sa povećanjem broja atoma u elementarnoj celiji. Vrednosti P_+ manje od 1/2 su indikacija da je znak $F(hkl)$ negativan sa verovatnoćom $P_- = 1 - P_+$.

Ovaj postupak je ugrađen u programe za direktno utačnjavanje kristalne strukture MULTAN, SIR I SHELLX86.

2.5 ZAVRŠNO UTAČNJAVANJE STRUKTURE – METODA NAJMANJIH KVADRATA

Kada se nekom od ranije nabrojanih metoda reši fazni problem, može se Furijeovom sintezom ili diferentnom Furijeovom sintezom, dobiti približni model molekule i kristalne strukture. Njegova približnost se ogleda u tome što još uvek postoje značajne razlike između nekih izmerenih amplituda strukturnih faktora $|F|_0$ i onih $|F|_c$ izračunatih na osnovu faza određenih na osnovu modela, izotropnih temperaturnih faktora i skala faktora.

Da bi se poboljšalo slaganje između izmerenih i izračunatih vrednosti, odnosno utačnio model strukture, koristimo **metodu najmanjih kvadrata**.

Prema metodu najmanjih kvadrata, najbolje slaganje između izmerenih i izračunatih vrednosti strukturnih amplituda, dobiće se za one vrednosti parametara za koje je suma kvadrata razlika izmerenih i izračunatih vrednosti za sva merenja

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl) (|F|_0 - |F|_c)^2 \quad \dots(2.32)$$

najmanja. $w(hkl)$ predstavlja statističku težinu merenja, koja iskazuje pouzdanost merenja refleksa sa indeksima hkl .

Vrednost strukturne amplitude se računa po relaciji:

$$|F|_{cal} = \left| \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(-\beta_j) \cdot \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)) \right| \quad \dots(2.33)$$

gde su sa β_j označeni izotropni, odnosno anizotropni temperaturni faktori, a x_j , y_j i z_j relativne koordinate atoma u elementarnoj celiji. Ovu vrednost treba još podeliti sa skala faktorom da bi se mogla porediti sa eksperimentalno izmerenim vrednostima.

Prema tome, za računanje strukturne amplitude svakog refleksa mora se za svaki atom znati tri koordinate i jedan izotropni temperaturni faktor, ako se uzima u obzir izotropno temperaturno oscilovanje, i još jedan skala faktor, tj. ukupno $4N+1$ parametar. Ukoliko se uzima u obzir anizotropno oscilovanje, treba znati umesto jednog temperaturnog faktora šest veličina, što za sve atome u asimetričnom delu elementarne celije daje ukupno $9N+1 = n$ parametara.

Kako je $|F|_c$ složena funkcija parametara p_1, p_2, \dots, p_n , da bi se mogao primeniti metod najmanjih kvadrata, ta funkcija se prvo mora linearizovati.

Predpostavi li se da su nađene vrednosti parametara pre početka utačnjavanja približne najboljim i da se sa malom promenom svih parametara za Δp , funkcija $|F|_c$ neće puno promeniti, može se ova funkcija razviti u Tajlorov red u kome se zadrže samo prva dva člana. U tom slučaju je, za nove vrednosti parametara p_i , $|F|_c$ linearna funkcija priraštaja parametara Δp_i , i može se pisati:

$$|F(p_1, p_2, \dots, p_n)|_c \approx |F(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c + \sum_{i=1}^N \Delta p_i \frac{\partial |F|_c}{\partial p_i} \quad \dots(2.34)$$

gde se $\frac{\partial |F|_c}{\partial p_i}$ računa za početne vrednosti parametara.

Tada je funkcija koju treba minimizirati:

$$Q = \sum_{hkl} w(hkl) \left(|F|_0 - \left| F(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0}) \right|_c - \sum_{i=1}^N \Delta p_i \frac{\partial |F|_c}{\partial p_i} \right)^2. \quad \dots(2.35)$$

Da bi funkcija (2.35) imala minimalnu vrednost, mora biti:

$$\frac{\partial Q}{\partial p_1} = \frac{\partial Q}{\partial p_2} = \dots = \frac{\partial Q}{\partial p_n} = 0 \quad \dots(2.36)$$

Diferenciranjem (2.32) po svakom parametru i izjednačavanjem sa nulom, dobijamo:

$$\begin{aligned} \sum_{hkl} w \left(|F|_0 - |F|_c \right) \frac{\partial |F|_c}{\partial p_1} &= 0 \\ \sum_{hkl} w \left(|F|_0 - |F|_c \right) \frac{\partial |F|_c}{\partial p_2} &= 0 \\ &\dots \\ \sum_{hkl} w \left(|F|_0 - |F|_c \right) \frac{\partial |F|_c}{\partial p_n} &= 0 \end{aligned} \quad \dots(2.37)$$

Uvrštavanjem (2.34) u svaku od gornjih jednačina možemo ih napisati kao sistem

$$\sum_{hkl} w \left(|F|_0 - |F(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c - \sum_{i=1}^N \Delta p_i \frac{\partial |F|_c}{\partial p_i} \right) \cdot \frac{\partial |F|_c}{\partial p_j} = 0 \quad , j = 1, 2, 3, \dots, n \quad \dots(2.38)$$

ili nakon sređivanja

$$\sum_{i=1}^N \Delta p_i \left(\sum_{hkl} w \frac{\partial |F|_c}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial |F|_c}{\partial p_i} \right) = \sum_{hkl} w \left(|F|_0 - |F(p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0})|_c \right) \frac{\partial |F|_c}{\partial p_j} \quad , j = 1, 2, 3, \dots, n$$

Ovo je sistem od n homogenih jednačina linearnih po nepoznatim malim promenama parametara Δp_i . Ove jednačine se nazivaju *normalne jednačine*. Mogu se rešiti matričnom metodom, ako se uzme:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \Delta p_i = b_j \quad , j = 1, 2, 3, \dots, n$$

Kao rezultat rešavanja dobiće se male promene parametara Δp_i koje treba dodati na one početne vrednosti i dobiti nove, koje će, kada se uvrste u $|F|_c$, davati bolje slaganje izmerenih i izračunatih vrednosti. Skup novih vrednosti parametara $\{p'_i\}$

$$p'_i = p_{i0} + \Delta p_i$$

mogu se sada upotrebiti za određivanje novih popravki za parametre, po metodu najmanjih kvadrata, i tako dobiti nove vrednosti parametara koje daju još bolje slaganje izmerenih i izračunatih vrednosti.

Ovaj iterativni proces se nastavlja sve dok promene parametara u poslednjem ciklusu ne postanu manje od standarne devijacije za nađene vrednosti parametara. To se primećuje po tome što faktori slaganja R i R_w u dva uzastopna ciklusa prestanu da se smanjuju.

Standardna devijacija parametara p_i može se izračunati kao:

$$\sigma_{pi} = \left((a^{-1})_{ii} \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} (|F|_0 - |F(p_i)|_c)^2}{m-n} \right)^{1/2}$$

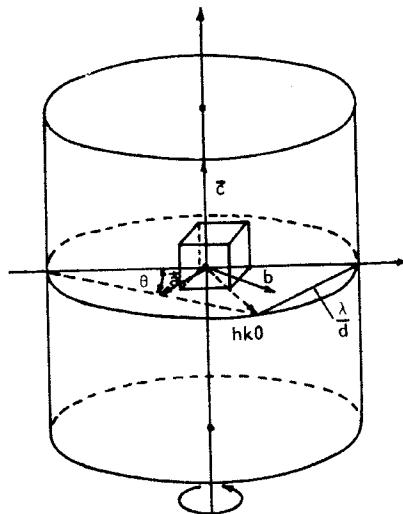
gde je $(a^{-1})_{ii}$ odgovarajući dijagonalni element inverzne matrice sistema normalnih jednačina, w_{hkl} statistička težina merenja refleksa hkl , m broj merenja i n broj parametara.

3. METODE ZA ODREĐIVANJE PARAMETARA ELEMENTARNE ĆELIJE MONOKRISTALA NA OSNOVU DIFRAKCIJE X-ZRAKA

3.1 METODA OSCILUJUĆEG MONOKRISTALA

3.1.1 PRINCIP DIFRAKCIJE NA OSCILUJUĆEM MONOKRISTALU

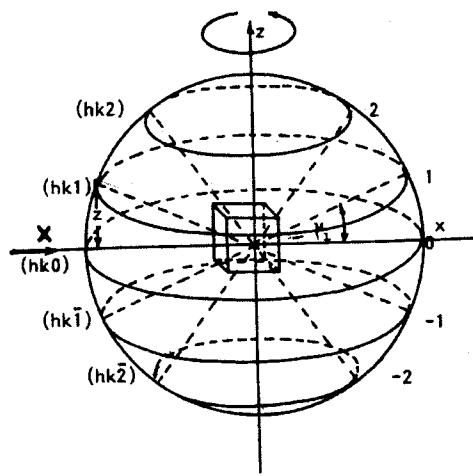
Ovde ćemo se ukratko zadržati na osnovnim principima difrakcije X-zraka na oscilatornom monokristalu. Uzmimo da smo monokristal orijentisali tako da se jedna od kristalografskih osa poklapa sa obrtnom osom, odnosno osom kamere, i neka to bude recimo c-osa.



sl. 3.1

Sve ravni sa indeksima $(hk0)$ činiće u tom slučaju primarnu zonu u odnosu na c-osu, a refleksi sa te zone razviće se u ravni u kojoj leži X-zrak i kristal, a koju ćemo nazvati nultim nivoom. Mesto refleksa u krugu te ravni, odnosno u krugu koji čini presek te ravni sa filmom u kameri, određeno je konstrukcijom recipročne rešetke pomoću refleksione sfere jediničnog poluprečnika (sl.3.1). Pri tome treba imati u vidu da će vektor λ/d_{001} uvek biti normalan na ravan $(hk0)$ realne rešetke sa koje za dati ugao θ imamo refleks.

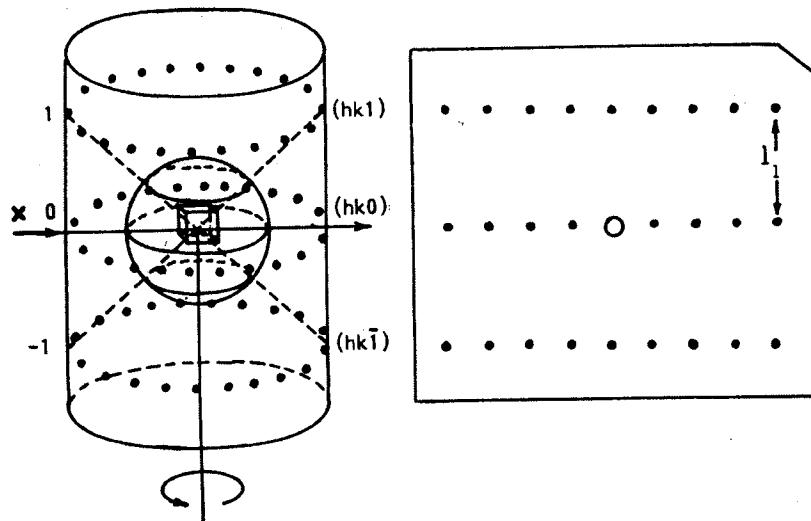
Pošto difrakcija nije ograničena samo na zonalne ravni tj. ravni sa indeksima $(hk0)$, već isto tako može da se dobije i sa ravni $(hk1)$, $(hk2)$, $(hk3)$, itd., to će se osim refleksa na nultom nivou dobiti i refleksi koji će ležati u krugu difrakcije prvog, drugog, trećeg ili uopšte n-tog reda.



sl. 3.2

Uzmimo npr. da X-zraci padaju na ravan $(hk\bar{1})$ pri čemu indeksi h i k mogu imati sve dozvoljene vrednosti, a l uvek samo jednu $l=1$. Ako rotiramo kristal oko c-ose, vektor λ/d je određen indeksom l , pa je za datu familiju ravni (u ovom slučaju $hk\bar{1}$) nepromenljiv, što znači da je i ugao difraktovanog X-zraka konstantan u odnosu na inicijalni zrak. Označimo taj ugao, između pravca difraktovanog X-zraka i inicijalnog X-zraka sa $2\theta = \mu$. Za ravan sa indeksima $(hk2)$ i uopšte (hkl) imaćemo uglove $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$, tj. imaćemo odgovarajuće konuse čiji prodori kroz sferu refleksije određuju mesto gde se refleksi mogu pojaviti (sl.3.2).

Normalno rastojanje između ravni kruga nultog nivoa i ravni kruga prvog nivoa je po definiciji recipročnog prostora jednak recipročnoj vrednosti elementarne translacije duž c-ose (c-osa i normala na ravan su paralelne). Znači mereći ili računajući rastojanje između ravni refleksije za nulti i prvi nivo mi dobijamo podatak iz kojeg možemo direktno odrediti parametar elementarne celije duž c-ose, što u praksi izgleda ovako: kristal je opkoljen cilindričnim filmom, pravci difraktovanih zraka su određeni konusima, pa će se na nekom rastojanju seći sa cilindrom filma na kome će se prema Bragovom zakonu i zakonima gašenja formirati kružni nizovi tačaka, koji će kada se film ispravi izgledati kao nizovi paralelnih linija (sl.3.3)



sl. 3.3

Ako posmatramo konstrukciju na slici 3.4, možemo izvesti sledeće zaključke:

$$c(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = n\lambda$$

$$\alpha_0 = 90^\circ$$

$$c \cdot \cos \alpha = n\lambda$$

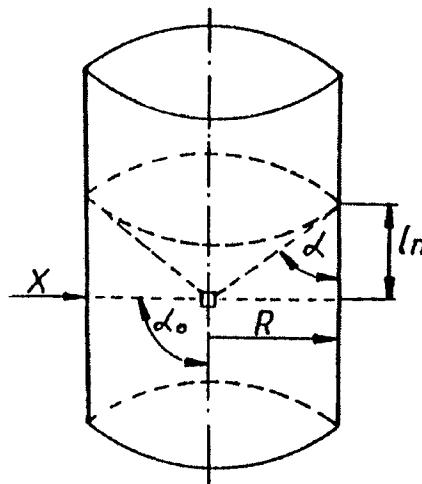
$$\tan \alpha = \frac{R}{l_n}$$

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

$$\cos \alpha = \frac{l_n}{\sqrt{R^2 + l_n^2}}$$

$$c = \frac{n\lambda}{\cos \alpha}$$

$$c = n\lambda \frac{\sqrt{R^2 + l_n^2}}{l_n}$$



sl. 3.4

Da bi dobili što tačniju vrednost, dužinu ose oko koje osciluje kristal određujemo merenjem više rastojanja između različitih parova slojnih linija n i $-n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Dalje poboljšanje tačnosti postižemo ako u merenja uključimo samo više slojne linije.

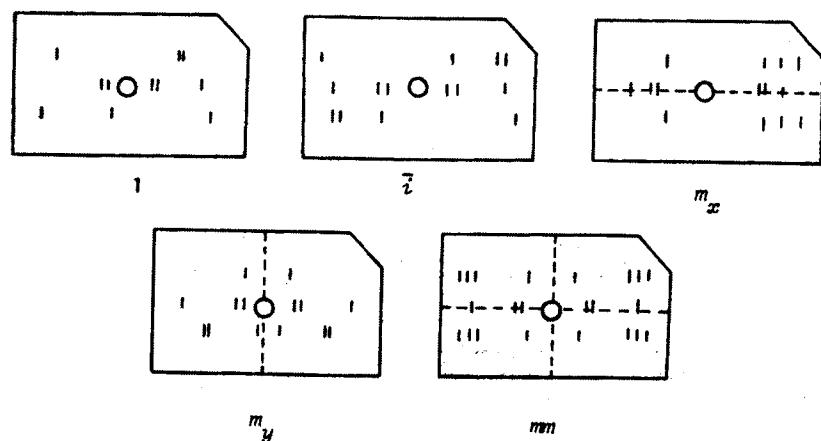
Ukoliko se radi o kristalu kubne strukture, tada je dovoljno sprovesti ovaj postupak samo za jednu osu, jer su sva tri parametra elementarne ćelije jednaka. Kada simetrija nije kubna tada moramo kristal okrenuti tj. odlepiti i ponovo pripremiti i ceo postupak ponoviti za ose a i b kao u navedenom slučaju za osu c.

Sa kamerom za obrtni monokristal mogu se dobiti obrtni i oscilatorni snimci. Interesantniji su oscilatorni: kada se kristal ne obrće za 360° , odnosno 180° , već osciluje oko nekog pravca za neki manji ugao. Ako je rešetka primitivna i javljaju se svi refleksi često je nepotrebno gubiti vreme da se kristal snima sa rotacijom od 360° pošto u izvesnim slučajevima vreme eksponiranja premašuje 24 časa. Za određivanje parametara elementarne ćelije najčešće je dovoljno napraviti oscilatorni snimak od $\pm 30^\circ$. Na taj način se i vreme eksponiranja racionalno smanjuje.

Sa druge strane pak, zbog zakona ekstinkcije (zakoni gašenja za određene tipove rešetke refleksi se javljaju samo za određenu kombinaciju indeksa hkl i to: za primitivnu rešetku (P) refleksi se javljaju za bilo koju kombinaciju hkl ; za zapreminske centrirane rešetke (I) refleksi se javljaju samo kada je $h+k+l=2n$; za površinske centrirane rešetke (F) refleksi se javljaju samo kada su svi hkl parni, ili svi hkl neparni) refleksi za pojedine nivoe mogu biti retki, ili u pojedinim slučajevima mogu potpuno odsustvovati. Ako refleksi potpuno odsustvuju, odnosno imamo npr. samo parne nivoе na oscilatornom snimku, tada moramo nađeni parametar povećati dva puta jer smo dužinu $2l$ uzeli u račun kao l .

Kod oscilatornih snimaka može se desiti, ako je ugao oscilacija suviše mali, da u pojedinim nivoima nemamo refleksе zbog nepovoljnog izabranog srednjeg položaja oko kojeg se vrše oscilacije. Ovakva greška nas može uvući u zabludu, kako u pogledu određivanja zakona ekstinkcije, tako i u pogledu određivanja veličine parametara.

Sa druge strane, možemo kod oscilatornih snimaka na osnovu rasporeda difrakcionih tačaka odrediti i neke elemente simetrije. Recimo, ako se u odnosu na liniju nultog nivoa, tačke u prvom i minus prvom nivou ogledaju, onda je sigurno da normalno na osu obrtanja imamo jednu ogledalsku ravan koja se obeležava sa m_x . Isto tako može se zapaziti da se mrlje ogledaju u odnosu na pravac ose obrtanja. U tom slučaju imamo m_y ogledalsku ravan. U opštem slučaju možemo na oscilatornim snimcima zapaziti pet vrsta simetrije koje su ilustrovane na slici 3.5.

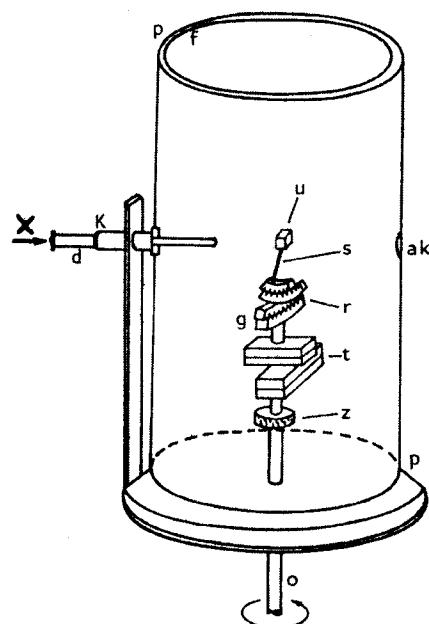


sl. 3.5

3.1.2 KAMERA ZA MONOKRISTAL

Kamera za snimanje difrakcije na oscilujućem monokristalu je u osnovi jedan cilindar dobro definisanog poluprečnika, tako odabranog da je obim kamere najčešće 180mm. Obim kamere, precizno govoreći, je nešto veći i on se odabira tako da dužina filma koji se stavlja sa unutrašnje strane cilindra bude 180mm.

Veličina ovog odstupanja zavisi od toga da li se u kameru ulaže samo film, ili film sa zaštitnim papirom zbog zaštite od dnevnog svetla. Naravno debljina filma i papira su standardizovani.



sl. 3.6.

Film i papir se u kameri fiksiraju pomoću dva prstena (p) koji pritežu film (f) čvrsto uz unutrašnjost cilindra. Mesto gde sastavljamo cilindrično savijen filma se okreće ka otvoru kolimatora (k), i na mestu gde pada direkstan zrak (antikolimitor ak) izbuši se na filmu otvor. Kolimator se redi fiksira na samu kameru, mnogo češće se postavlja na poseban držač (d) na kome postoje zavrtnji pomoću kojih se može regulisati položaj kolimatora u odnosu na X-zraku i osu kamere tako, da pravac X-zraka bude strogo normalan na osu kamere. Kristal (u)

čiji snimak želimo da napravimo, lepi se najčešće na vrh staklenog štapića (s) i postavlja na goniometarsku glavu (g). Goniometarska glava je precizan nosač koji se sastoji od četiri elementa: dva translaciona klizača (t), koji omogućuju dve uzajamno normalne translacije u ravni normalnoj na osu kamere i dva rotaciona segmenta (r) koji omogućuju nezavisno zaokretanje uzorka u dve međusobno normalne ravni do približno $\pm 30^\circ$ u odnosu na osu kamere, odnosno osu rotacije (o). Svaki rotacioni segment leži u ravni jedne translacije. Kod boljih i preciznijih glava, svi ovi elementi se vrlo fino mogu pomerati pomoću beskrajnog zavrtnja i specijalnog ključa (sl.3.6).

Goniometarsku glavu postavljamo na obrtnu osu (o) pomoću zavrtnja (z). Obrtna osa se strogo poklapa sa osom cilindrične kamere. Pomoću translacije i rotacije na goniometarskoj glavi možemo provizorno orijentisati uzorak dovesti, u većini slučajeva, u položaj da se jedan od željenih pravaca kristala (recimo jedna ivica, odnosno kristalografska osa) strogo poklapa sa obrtnom osom. Korekciju orijentacije kristala pratimo kroz durbin čija je optička osa kolinearna sa osom kolimatora, odnosno pravcem X-zraka. U vidnom polju durbina se nalazi končanica u obliku krsta. Ona služi kao reper za orijentaciju kristala koja se doteruje sve dotle dok uzorak ne počne prividno mirovati u vidnom polju durbina prilikom pune rotacije. Pri korekciji orijentacije kristala on se osvetljava bilo kroz kolimator, bilo normalno na taj pravac.

3.1.3 ODABIRANJE I PRIPREMA UZORKA

Uzorak monokristala koji želimo da snimimo mora odgovarati određenim uslovima difrakcionih metoda. Pre svega to su dva osnovna uslova:

1. da dimenzije kristala budu dovoljno velike da se može izvršiti montaža i orijentacija, a da pri tome uzorak ne bude predebeo, te izazove jaku apsorpciju X-zraka. Teško je tačno odrediti koje su geometrijske dimenzije najpovoljnije, jer to zavisi od hemijskog sastava kristala. Kod organskih kristala koji ne sadrže teške elemente dimenzije mogu premašiti veličinu od 1 do 1,5mm. Kod neorganskih kristala koji sadrže elemente iz sredine i kraja periodnog sistema elemenata, poželjno je da dimenzije ne premašuju 0,5mm.
2. da je uzorak zaista homogen monokristal, tj. da pojedini njegovi delovi nisu napregnuti, ili da se uzorak ne sastoji iz više monokristala koji su se u procesu kristalizacije slepili.

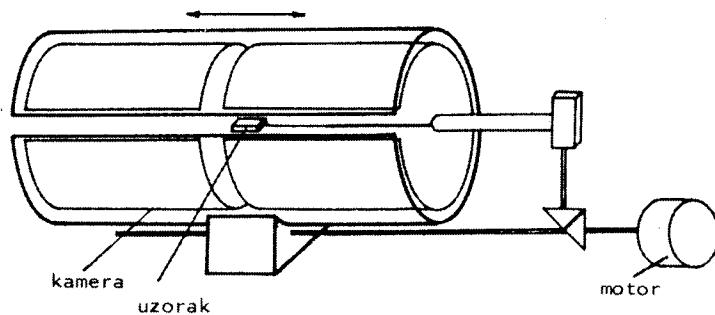
3.2 VAJSENBERGOVA (WEISSENBERG) METODA

Za utvrđivanje zapremine elementarne ćelije potrebno je tačno odrediti njene parametre: vrednosti svih perioda i njihove međusobne uglove. Za rešavanje ovog zadatka, po pravilu se koriste difrakcione metode vezane za ispitivanje monokristala monohromatskim zračenjem: osculatorna metoda, Vajsenbergova metoda i precesiona metoda.

Osculatorna metoda omogućuje određivanje svake periode pojedinačno, ali eksplisitno ne razrešava problem uglova između kristalografskih osa. Naime, kod sistema sa ortogonalnim osama (kubni, tetragonalni i ortorombični), moguće je na bazi simetrije osculatornih snimaka lokalizovati kristalografski sistem, ali kod ostalih sistema se moraju koristiti i druge metode. Posebno je u tom smislu pogodna Vajsenbergova metoda.

3.2.1 VAJSENBERGOVA KAMERA

Na slici 3.7 prikazana je šema Vajsenbergove kamere: to je u osnovi kamera za monokristal kod koje je omogućeno da se pored oscilovanja kristala, kamera odnosno film translatorno kreće duž ose oscilovanja.



sl. 3.7

Ova dva kretanja su strogo sinhronizovana, tako da dok se monokristal obrne za određeni ugao, najčešće 2° , kamera se horizontalno pomeri za 1mm. Dodatno, pomoću dva specijalna prstena, omogućava se da na film padnu refleksi koji leže na jednoj izabranoj slojnoj liniji.

Recimo da smo odabrali da snimamo oko c-ose, i neka smo širinom prstenova omogućili da se na filmu dobiju samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji. To znači da ćemo na Vajsenbergovom snimku imati reflekse samo onih ravni koje su paralelne izabranoj c-osi tj, od ravni sa indeksima (hk0).

Refleksi koji potiču od ravni koje su paralelne još i nekoj drugoj osi kristala, sem c-ose, recimo neka su paralelne i b-osi (to su ravni sa indeksima (h00)), ležaće duž jedne prave. Ovo se može objasniti na sledeći način:

Zbog oscilovanja kamere reflektovani snop će imati pomak u pravcu njenog kretanja, koji iznosi:

$$x = Vt$$

gde je V brzina linearног pomeranja kamere, normalno na X-zrak, a t vreme.

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

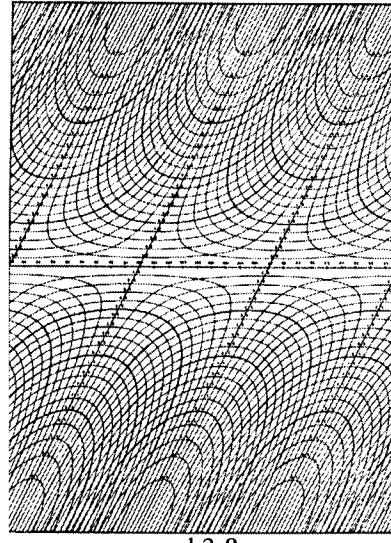
$$y = wRt$$

Kada su w i V konstantne veličine, ove dve jednačine karakterišu pravu u parametarskom obliku:

$$y = \left(\frac{wR}{V} \right) \cdot x$$

To znači da će refleksi kojima možemo pridružiti indekse (h00), (0k0), (00l) biti na pravim linijama. Te prave linije javljaju se na Vajsenbergovom snimku ponovo posle 180°. Obzirom da je rastojanje između tačaka proporcionalno recipročnoj vrednosti periode, najčešće kažemo da se na ovakvom Vajsenbergovom snimku vide recipročne periode. Jasno je da se na svakom snimku vide dve recipročne periode tj. one oko kojih kristal ne osciluje.

Takvi pravci koji karakterišu kristalografske ose se obično lako uočavaju, i potom je vrlo jednostavno, poređenjem sa standarnom Vajsenbergovom mrežom (sl.3.8) odrediti međusobni ugao između tih osa. Određivanje međusobnog ugla se može izvršiti na osnovu linijskog rastojanja između osa, znajući međusobni odnos između linijskog pomeranja kamere i uglovnog obrtanja uzorka.



sl.3.8

Sa snimka nultih slojnih linija moguće je i određivanje vrednosti periode, tako da ovakvi snimci oko sve tri ose, samostalno mogu omogućiti određivanje zapremine elementarne ćelije. Ovi snimci mogu da ukažu i na zakone gašenja i time omoguće određivanje prostorne grupe kojoj dati kristal pripada. Za ovo je najčešće potrebno imati Vajsenbergov snimak i slojnih linija čiji je red različit od nultog.

Da rezimiramo: upoređivanjem snimka sa standardnom Vajsenbergovom mrežom zaključujemo da :

- ako se širinom prstenastih apsorbera omogućuje da se na filmu dobijaju samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji, na Vajsenbergovom snimku refleksi tipa (h00), (0k0), (00l) tj. refleksi koji odgovaraju recipročnim osama, ležaće na pravim linijama.
- indeksi tipa (hk0), (h0l), (0kl) leže duž krivih linija.

Ukazaćemo na način određivanja perioda:

Za svaki kristalografski sistem može se odrediti tzv. kvadratna forma koja daje vezu između Milerovih indeksa (hkl), vrednosti perioda (a,b,c), ugla difrakcije (θ) i talsne dužine zračenja koje je korišćeno za difraciju.

Ovde ćemo dati primer određivanja kvadratne forme za tetragonalni kristalografski sistem. Po definiciji za ovaj sistem imamo:

$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \\ V &= a^2 c \\ a^* &= \frac{|\vec{b} \times \vec{c}|}{V} = \frac{ac \sin \alpha}{a^2 c} = \frac{1}{a} \end{aligned} \tag{3.1.a}$$

$$b^* = \frac{|\vec{a} \times \vec{c}|}{V} = \frac{ac \sin \beta}{a^2 c} = \frac{1}{a} \quad (3.1.b)$$

$$c^* = \frac{|\vec{a} \times \vec{b}|}{V} = \frac{a^2 \sin \gamma}{a^2 c} = \frac{1}{c} \quad (3.1.c)$$

Kako je:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}}}$$

Uzimajući u obzir (3.1.a,b,c) dobijamo:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

Bragova formula glasi:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.3)$$

odnosno

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Uzimajući u obzir (3.2) i (3.3) dobijamo:

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

Kao što je rečeno, refleksi koji su na pravim linijama na snimku nulte slojne linije, imaju dva indeksa jednaka nuli. Tako se za te reflekse kvadratna forma znatno uprošćava, te za snimak na kome se mogu naći tačke sa indeksima $h \neq 0, k=0, l=0$, dobijamo sledeću formu:

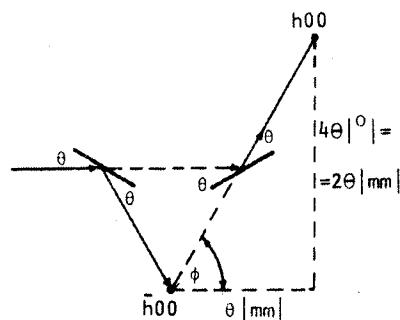
$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{0^2}{b^2} + \frac{0^2}{c^2} \right) \\ a &= \frac{h\lambda}{2 \sin \theta} \end{aligned}$$

Vrednost za λ je dobro poznata, pa ako želimo da odredimo vrednost periode, trebalo bi da odredimo ugao θ .

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

Standardna Vaisenbergova kamera je konstruisana tako da ima prečnik od 57.2958mm i da se horizontalno pomeri za 1mm dok se kristal obrne za 2° . Obzirom da je za pojavljivanje ekvivalentnog refleksa potrebno da se kristal obrne za $2\theta^\circ$, kamera će se onda pomeriti za θ mm. Pošto je ugao između ekvivalentnih refleksa 40° , odnosno 2θ mm, jasno je da je da se ugao ϕ može izraziti kao:

$$\begin{aligned} \phi &= \arctg \frac{2\theta}{\theta} = \arctg 2 \\ \phi &= 63^\circ 26' \end{aligned}$$



$$\sin \phi = \frac{2\theta}{D}$$

$$\theta = \frac{D \sin \phi}{2}$$

$$\theta = \frac{0,89441}{2} D$$

gde je D rastojanje između ekvivalentnih refleksa [$(h00)$ i $(\bar{h}00)$]

Tako da bi se period konačno određivao po obrascu:

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin(0,447D)}$$

Sa snimka nultih slojnih linija moguće je određivanje vrednosti perioda, merenjem rastojanja D između refleksa tipa :

- $(h00)$ i $(\bar{h}00)$ dobija se vrednost periode a
- $(0k0)$ i $(0\bar{k}0)$ dobija se vrednost periode b
- $(00l)$ i $(00\bar{l})$ dobija se vrednost periode c

Međutim, kako su prave linije Vajsenbergove mreže, koje se poklapaju sa osama, graduisane, moguće je direktno sa njih očitavati recipročne vrednosti perioda (a^*, b^*, c^*).

U našem slučaju, imamo da je:

$$a = \frac{h\lambda}{a^*}$$

,pa sa mreže direktno očitavamo vrednost $a^* = 2 \sin(0,447D)$

Ovde smo dali primer određivanja perioda i uglova između kristalografskih osa kod tetragonalnog kristalografskog sistema iz Vajsenbergovog snimka. Isti postupak se sprovodi i kod svih ostalih kristalografskih sistema. Kao što smo videli, za određivanje kvadratne forme datog kristalografskog sistema potrebno je znati kako izgleda obrazac za zapreminu elementarne celije. Iz tog razloga, ovde dajemo pregled svih kristalografskih sistema i obrazaca za izračunavanje zapremina njihovih elementarnih celija (tabela).

TABELA

| kristalografski sistem | a,b,c | α,β,γ | V |
|------------------------|-------------------|---|---|
| KUBNI | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a^3 |
| TETRAGONALNI | $a=b \neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | a^2c |
| ORTOROMBIČNI | $a \neq b \neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | abc |
| MONOKLINIČNI | $a \neq b \neq c$ | $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ | $abcsin\beta$ |
| TRIKLINIČNI | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | $abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$ |
| HEKSAGONALNI | $a=b \neq c$ | $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$ | $a^2c(3)^{1/2}/2$ |
| TRIGONALNI | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ | $a^3(1-3\cos^2\alpha+3\sin^2\alpha)^{1/2}$ |

4. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Preliminarni parametri elementarne čelije i kristalografski sistem u kojem kristališe ovo jedinjenje, određeni su na osnovu oscilatornih i Vajsenbergovih snimaka.

4.1 METODA OSCILUJUĆEG MONOKRISTALA

TABELA 1
USLOVI SNIMANJA

| | |
|--------------------------------|--|
| talasna dužina zračenja | $\lambda (\text{Cu } k_{\alpha}) = 1.5418 \text{ \AA}$ |
| filter | Ni |
| napon | $U = 30 \text{ kV}$ |
| jačina struje | $I = 30 \text{ mA}$ |
| prečnik kamere | $2R = 58,4 \text{ mm}$ |

TABELA 2
ODREĐVAJE PERIODE ELEMENTARNE ĆELIJE a

| n | $l_n [\text{mm}]$ | $a = [n\lambda(R^2 + l_n^2)^{1/2}] / l_n [\text{\AA}]$ |
|----------|-------------------------------------|--|
| 1 | 1,34(1) | 33,60(8) |
| 2 | 2,70(1) | 33,51(8) |
| 3 | 4,07(1) | 33,50(8) |
| 4 | 5,43(1) | 33,73(6) |
| 5 | 6,81(1) | 33,94(5) |
| 6 | 8,28(1) | 33,91(4) |
| 7 | 9,89(1) | 33,64(4) |

$$\bar{a} = 33,7 (2) \text{ \AA}$$

Ustanovljeno je da ispitivani monokristal pripada **tetragonalnom** kristalnom sistemu, što znači da je $a = b$ odnosno $b = 33,7(2) \text{ \AA}$

TABELA 3
ODREĐIVANJE PERIODE ELEMENTARNE ĆELIJE c

| n | $l_n [\text{mm}]$ | $c = [n\lambda(R^2 + l_n^2)^{1/2}] / l_n [\text{\AA}]$ |
|----------|-------------------------------------|--|
| 1 | 6,54(1) | 7,05(1) |
| 2 | 14,29(1) | 7,015(6) |
| 3 | 25,74(1) | 6,995(4) |

$$\bar{c} = 7,02(4) \text{ \AA}$$

4.2 VAJSENBERGOVA (WEISSENBERG) METODA

Iz Vajsenbergovog snimka monokristalnog uzorka pri oscilovanju oko ose koju smo za početak obeležili sa I (snimana je samo nulta slojna linija), ustanovili smo:

- elementarna ćelija monokristala ima dve po dužini identične periode (obeležili smo ih sa II i III)
- ugao između perioda II i III jednak je 90°

Zatim smo uzorak postavili tako da se oscilacije vrše oko ose II i ponovo napravili Vajsenbergov snimak. Iz ovog snimka odredili smo:

- ugao između perioda I i III jednak je 90°

Sada je bilo moguće dati standardne oznake periodama, tako da je: osa I $\equiv \vec{c}$, osa II $\equiv \vec{a}$, a osa III $\equiv \vec{b}$.

Takođe imamo određene vrednosti uglova između pravaca perioda:

- ugao γ između pravaca \vec{a} i \vec{b} je: $\gamma = 90^\circ$
- ugao α između pravaca \vec{b} i \vec{c} je: $\alpha = 90^\circ$

Na osnovu Vajsenbergovih snimaka, pristupili smo određivanju zakona gašenja. U cilju što boljeg rešavanja ovog problema, napravili smo još jedan Vajsenbergov snimak i to pri oscilovanju monokristalnog uzorka oko pravca periode \vec{c} tako da na film padnu refleksi samo sa prve slojne linije. Odredili smo sledeće zakone gašenja:

$$\mathbf{hk0} : \mathbf{h + k = 2n}$$

$$\mathbf{0kl} : \mathbf{k, l = 2n}$$

$$\mathbf{00l} : \mathbf{l = 4n}$$

Kako su vrednosti dužina perioda \vec{a} i \vec{b} velike, tačke na Vajsenbergovim snimcima su bile izuzetno gusto raspoređene zbog čega je bilo teško otkriti sve zakone gašenja.

4.3 ODREĐIVANJE PROSTORNE GRUPE KRISTALA

Konačnu listu zakona gašenja odredili smo na osnovu refleksa sakupljenih na difraktometru za monokristal. Tako, sistematska pogašenja se javljaju za reflekse tipa:

$$\mathbf{hkl} : \mathbf{h + k + l = 2n}$$

$$\mathbf{hk0} : \mathbf{h + k = 2n}$$

$$\mathbf{0kl} : \mathbf{k, l = 2n}$$

$$\mathbf{hh0} : \mathbf{2h + l = 4n}$$

$$\mathbf{00l} : \mathbf{l = 4n}$$

$$\mathbf{h00} : \mathbf{h = 2n}$$

$$\mathbf{hh0} : \mathbf{h = 2n}$$

Na osnovu internacionalnih tablica (*International Tables for X-ray Crystallography*) ova sistematska pogašenja karakteristična su za prostornu grupu $I4_1cd$, kojoj odgovaraju sledeći elementi simetrije:

$$\begin{aligned} & x, y, z \\ & \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \\ & \bar{y}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \\ & y + \frac{1}{2}, \bar{x}, z + \frac{3}{4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& x, \bar{y}, z + \frac{1}{2} \\
& \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z \\
& \bar{y}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4} \\
& y + \frac{1}{2}, x, z + \frac{1}{4} \\
& x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} \\
& \bar{x}, \bar{y}, z \\
& \bar{y} + \frac{1}{2}, x, z + \frac{3}{4} \\
& y, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4} \\
& x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z \\
& \bar{x}, y, z + \frac{1}{2} \\
& \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x}, z + \frac{1}{4} \\
& y, x + \frac{1}{2}, z + \frac{3}{4}
\end{aligned}$$

U tabeli 4 su uporedno dati kistalografski podaci dobijeni filmskim metodama i difraktometrom za monokristal.

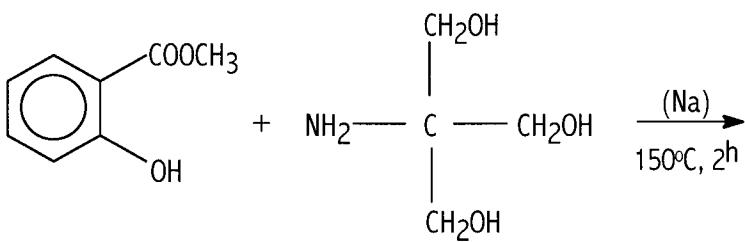
TABELA 4
KRISTALOGRAFSKI PODACI KRISTALA $C_{18}H_{17}O_6N$

| | | |
|---|---|-------------------------------|
| HEMIJSKA BRUTO FORMULA | $C_{18}H_{17}O_6N$ | |
| RELATIVNA MOLEKULSKA MASA | $M_r = 171,67$ | |
| KRISTALOGRAFSKI SISTEM | TETRAGONALNI | |
| PARAMETRI ELEMENTARNE CELIJE | FILM. METODAMA | DIFRAKTOMETROM |
| | $a = 33,7(2)\text{\AA}$ | $a = 33,524(2)\text{\AA}$ |
| | $b = 33,7(2)\text{\AA}$ | $b = 33,524(2)\text{\AA}$ |
| | $c = 7,02(4)\text{\AA}$ | $c = 7,013(1)\text{\AA}$ |
| | $\alpha = 90^\circ$ | $\alpha = 90,00(0)^\circ$ |
| | $\beta = 90^\circ$ | $\beta = 90,00(0)^\circ$ |
| | $\gamma = 90^\circ$ | $\gamma = 90,00(0)^\circ$ |
| ZAPREMINA ELEMENTARNE CELIJE | $V_c = 7972(80)\text{\AA}^3$ | $V = 7881,5(9)\text{\AA}^3$ |
| RENDGENSKA GUSTINA | $\rho_c = 1,20(1)\text{gcm}^{-3}$ | $\rho = 1,158\text{gcm}^{-3}$ |
| MASENI ATENUACIONI KOEFICIJENT | $\mu = 0,82\text{cm}^{-1}$ | |
| BROJ MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI | $Z = 16$ | |
| BROJ ELEKTRONA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI | $F(000) = 1440$ | |
| USLOVI ZA SISTEMATSKA POGAŠENJA | hkl: $h+k+l = 2n$ hk0: $h+k = 2n$ 0kl: $k, l = 2n$ hhl: $2h+l = 4n$ 00l: $l = 4n$ h00: $h = 2n$ hh0: $h = 2n$ | |
| PROSTORNA GRUPA | $I4_1cd$ | |

Kao što je u uvodnom delu pomenuto osnovni cilj ovog rada bila su kristalografska istraživanja neophodna za razrešavanje strukture novosintetizovanog 2-oksazolinskog derivata salicilne kiseline.

Sinteza ovog derivata izvedena je na institutu za hemiji PMF-a u organskoj laboratoriji (literatura 10).

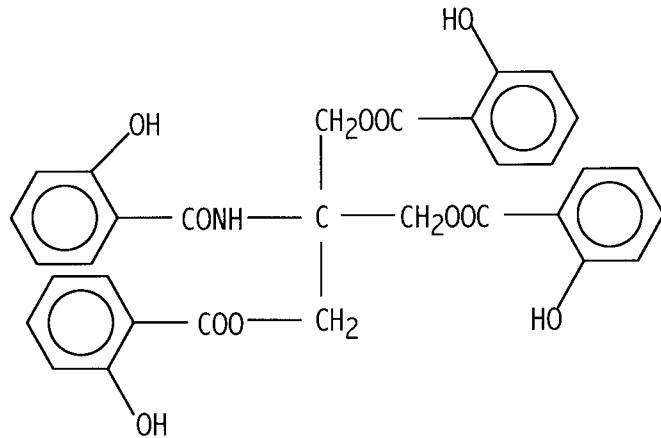
Kao polazno jedinjenje u ovoj sintezi upotrebljen je **metil-estar salicilne kiseline** koji je u bazno katalizovanim uslovima (na 150°C u toku dva časa) sa **2-amino-2-(hidroksimetil)propan-1,3-diolom** dao **2-amino-2-(hidroksifenil)-4-(hidroksimetil)-4-(metil-2-hidroksibenzoat)-oksazolin** (shema 1)



shema 1

Obzirom da je u reakciji korišćen amino-alkohol sa tri hidroksilne grupe i jednom amino grupom, može se predpostaviti dobijanje više reakcionih proizvoda i to: **tetra-kis, tris, bis, pa čak i mono** derivata salicilne kiseline.

Mi smo krenuli od strukture tetra-kis derivata koja bi se mogla predstaviti na sledeći način:

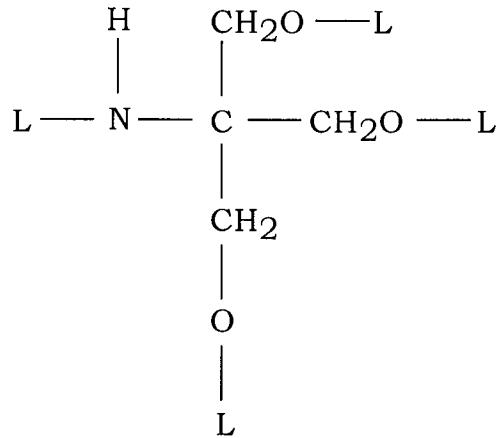


Predpostavljena strukturalna i hemijska formula su polazne tačke za određivanje kristalne i molekulske strukture novosintetizovanog jedinjenja.

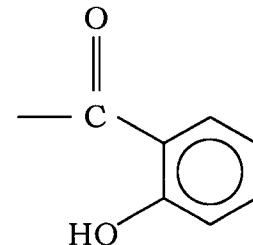
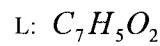
4.4 REŠAVANJE STRUKTURE

Već u prvoj fazi rešavanja, uočeno je da se stvarna struktura formula razlikuje od predpostavljene.

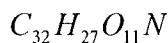
PREDPOSTAVLJENA STRUKTURNAA FORMULA:



LIGAND:



PREDPOSTAVLJENA HEMIJSKA FORMULA:



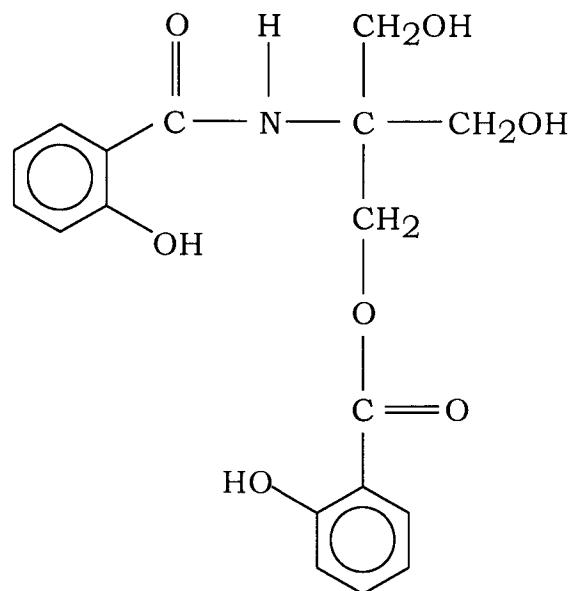
Ovo smo utvrdili na osnovu određivanja rendgenske gustine ρ_r , za koju znamo da se, za molekulske kristale, njena vrednost kreće oko $1,2\text{gcm}^{-3}$.

Krenuli smo od predpostavljene strukturne formule sa četiri liganda (4L), i za takvu strukturu odredili rendgensku gustinu. Isti postupak smo ponovili i za strukture sa tri (3L), dva (2L) i jednim (1L) ligandom. U tabeli 5. dati su rezultati tih proračuna.

TABELA 5

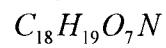
| hemija formula | molarna masa M $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$ | $\rho_r = Z \frac{M}{N_a V} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$ |
|---|--|--|
| $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + 4L \rightarrow \text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$ | 600,922 | 2,00(2) |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + 3L \rightarrow \text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}$ | 481,015 | 1,60(2) |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N} + 2L \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$ | 360,948 | 1,20(1) |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} + 1L \rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ | 240,961 | 0,803(8) |

Iz datih rezultata vidi se da je najverovatnija struktura sintetizovanog jedinjenja, sa dva liganda, čija je struktura formula prikazana na slici 4.1 :



sl. 4.1

pri čemu je hemijska formula ovog jedinjenja:



Sva data predviđanja biće proverena merenjem na četvorokružnom difraktometru.

Konačne vrednosti parametara elementarne čelije određene su automatskim četvorokružnim difraktometrom za monokristal (TABELA 4), gde je korišćeno molibdensko zračenje talasne dužine $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. U toku snimanja ovim difraktometrom izmereno je $N=5075$ nezavisnih refleksa, sa hkl u intervalima: $-44 \leq h \leq 44$, $-45 \leq k \leq 43$, $-9 \leq l \leq 9$, i sa $2\theta_{\max} = 58,53^\circ$

Položaji nevodoničnih atoma određeni su direktnom metodom upotrebom programa SHELXS-86.

Struktura je izotropno utačnjena do $R=10\%$, posle čega su generisani vodonikovi atomi i izotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma konvertovani u anizotropne.

U daljem procesu anizotropnog utačnjavanja vodonici su tretirani izotropno i kao "jašuće" (constrain) grupe.

Anizotropno utačnjavanje dalo je vrednost R-faktora od 8,5%.

Rezultati ovih istraživanja dati su u tabelama koje slede:

TABELA 6
Frakcione koordinate nevodoničnih atoma ($\times 10^4$) i
izotropni / ekvivalentni temperaturni faktori ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$),
sa njihovim standardnim devijacijama u zagradama.

| atom | x/a | y/b | z/c | U ili $U_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|------|---------|---------|-----------|---------------------------------|
| O1 | 3085(0) | 1494(0) | 5224(2) | 73(0) |
| C2 | 3298(1) | 1512(0) | 3586(3) | 55(0) |
| N3 | 3110(0) | 1465(0) | 2025(3) | 55(0) |
| C4 | 2690(1) | 1387(0) | 2476(3) | 57(0) |
| C5 | 2675(1) | 1416(1) | 4644(4) | 71(1) |
| C6 | 3726(1) | 1575(0) | 3749(3) | 61(0) |
| C7 | 3960(1) | 1572(1) | 2108(4) | 65(1) |
| C8 | 4370(1) | 1635(1) | 2232(5) | 91(1) |
| C9 | 4533(1) | 1704(1) | 3992(7) | 116(1) |
| C10 | 4305(1) | 1701(1) | 5624(6) | 117(1) |
| C11 | 3911(1) | 1637(1) | 5507(4) | 92(1) |
| O12 | 3799(0) | 1508(1) | 357(2) | 79(0) |
| C13 | 2423(1) | 1695(1) | 1506(4) | 69(1) |
| O14 | 2503(0) | 2088(0) | 2176(3) | 74(0) |
| C15 | 2568(1) | 978(1) | 1738(4) | 67(1) |
| O16 | 2862(0) | 698(0) | 2450(2) | 67(0) |
| C17 | 2770(1) | 311(1) | 2278(3) | 60(0) |
| O18 | 2445(0) | 201(0) | 1751(3) | 77(0) |
| C19 | 3098(1) | 46(1) | 2771(3) | 62(0) |
| C20 | 3472(1) | 187(1) | 3300(3) | 73(1) |
| C21 | 3781(1) | -70(1) | 3710(4) | 92(1) |
| C22 | 3711(1) | -482(1) | 3559(5) | 95(1) |
| C23 | 3356(1) | -621(1) | 3031(4) | 87(1) |
| C24 | 3044(1) | -368(1) | 2630((3)) | 69(1) |
| O25 | 2692(1) | -534(0) | 2121(3) | 85(0) |

TABELA 7
 Frakcione koordinate vodoničnih atoma ($\times 10^3$) i
 izotropni temperaturni faktori ($\times 10^2 \text{Å}^2$)

| atom | x/a | y/b | z/c | $U (\text{Å}^2)$ |
|------|-------|-------|-------|------------------|
| H4A | 250 | 163 | 504 | 8 |
| H4B | 258 | 117 | 520 | 8 |
| H8 | 453 | 163 | 115 | 11 |
| H9 | 481 | 175 | 409 | 14 |
| H10 | 442 | 174 | 681 | 14 |
| H11 | 376 | 163 | 661 | 11 |
| H12 | 356 | 147 | 46 | 12 |
| H13A | 247 | 169 | 14 | 8 |
| H13B | 215 | 163 | 175 | 8 |
| H14 | 246 | 210 | 333 | 11 |
| H15A | 230 | 91 | 220 | 8 |
| H15B | 256 | 98 | 35 | 8 |
| H20 | 351 | 46 | 338 | 9 |
| H21 | 403 | 3 | 408 | 11 |
| H22 | 392 | -66 | 383 | 11 |
| H23 | 332 | -89 | 293 | 10 |
| H25 | 253 | -36 | 192 | 13 |

TABELA 8
 Anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$),
 sa njihovim standardnim devijacijama u zagradama.

| atom | U_{11} ili U | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O1 | 86(1) | 72(1) | 60(1) | -6(1) | 17(1) | -1(1) |
| C2 | 71(1) | 40(1) | 55(1) | -3(1) | 12(1) | 0(1) |
| N3 | 57(1) | 49(1) | 58(1) | -3(1) | 10(1) | -1(1) |
| C4 | 55(1) | 45(1) | 71(1) | -4(1) | 32(1) | 5(1) |
| C5 | 78(1) | 55(1) | 79(2) | 0(1) | 19(1) | -2(1) |
| C6 | 73(1) | 46(1) | 65(1) | -6(1) | -2(1) | -2(1) |
| C7 | 60(1) | 55(1) | 79(2) | -2(1) | 0(1) | 6(1) |
| C8 | 66(2) | 87(2) | 121(2) | 1(1) | 4(2) | 10(2) |
| C9 | 70(2) | 104(2) | 174(4) | -10(2) | -38(2) | -5(2) |
| C10 | 105(3) | 122(3) | 124(3) | -12(2) | -42(2) | -23(2) |
| C11 | 101(2) | 92(2) | 82(2) | -7(2) | -17(2) | -12(1) |
| O12 | 61(1) | 108(1) | 69(1) | 1(1) | 13(2) | 11(1) |
| C13 | 60(1) | 53(1) | 95(2) | -4(1) | 9(1) | 3(1) |
| O14 | 82(1) | 50(1) | 89(1) | 9(1) | 31(1) | 3(1) |
| C15 | 58(1) | 47(1) | 96(2) | 3(1) | 5(1) | -4(1) |
| O16 | 67(1) | 47(1) | 86(1) | -1(1) | 8(1) | -5(1) |
| C17 | 69(1) | 49(1) | 61(1) | -2(1) | 18(1) | -3(1) |
| O18 | 78(1) | 50(1) | 103(1) | -6(1) | 4(1) | -3(1) |
| C19 | 79(1) | 56(1) | 52(1) | 4(1) | 16(1) | -1(1) |
| C20 | 80(2) | 73(1) | 66(2) | 9(1) | 11(1) | -1(1) |
| C21 | 86(2) | 114(2) | 77(2) | 19(2) | 4(1) | 6(2) |
| C22 | 107(2) | 87(2) | 91(2) | 37(2) | 12(2) | 11(2) |
| C23 | 117(2) | 66(1) | 79(2) | 25(2) | 14(2) | 8(1) |
| C24 | 96(2) | 58(1) | 53(1) | 8(1) | 16(1) | -1(1) |
| O25 | 102(1) | 53(1) | 99(1) | 1(1) | 8(1) | -9(1) |

TABELA 9
Dužine veza (Å),
sa njihovim standardnim devijacijama u zagradama.

| atom | atom | dužina veze (Å) |
|------|------|-----------------|
| N3 | C2 | 1,237(3) |
| N3 | C4 | 1,467(3) |
| C2 | O1 | 1,354(3) |
| C2 | C6 | 1,455(5) |
| O1 | C5 | 1,457(3) |
| C5 | C4 | 1,524(4) |
| C4 | C13 | 1,526(4) |
| C4 | C15 | 1,522(3) |
| C6 | C7 | 1,393(4) |
| C6 | C11 | 1,396(4) |
| C7 | C8 | 1,393(5) |
| C7 | O12 | 1,358(3) |
| C8 | C9 | 1,370(6) |
| C9 | C10 | 1,376(6) |
| C10 | C11 | 1,341(5) |
| C13 | O14 | 1,424(3) |
| C15 | O16 | 1,450(3) |
| O16 | C17 | 1,339(3) |
| C17 | O18 | 1,208(3) |
| C17 | C19 | 1,455(5) |
| C19 | C20 | 1,390(5) |
| C19 | C24 | 1,403(5) |
| C20 | C21 | 1,378(5) |
| C21 | C22 | 1,405(5) |
| C22 | C23 | 1,331(5) |
| C23 | C24 | 1,376(5) |
| C24 | O25 | 1,353(4) |

TABELA 10
Uglovi između veza u stepenima,
sa njihovim standardnim devijacijama u zagradama.

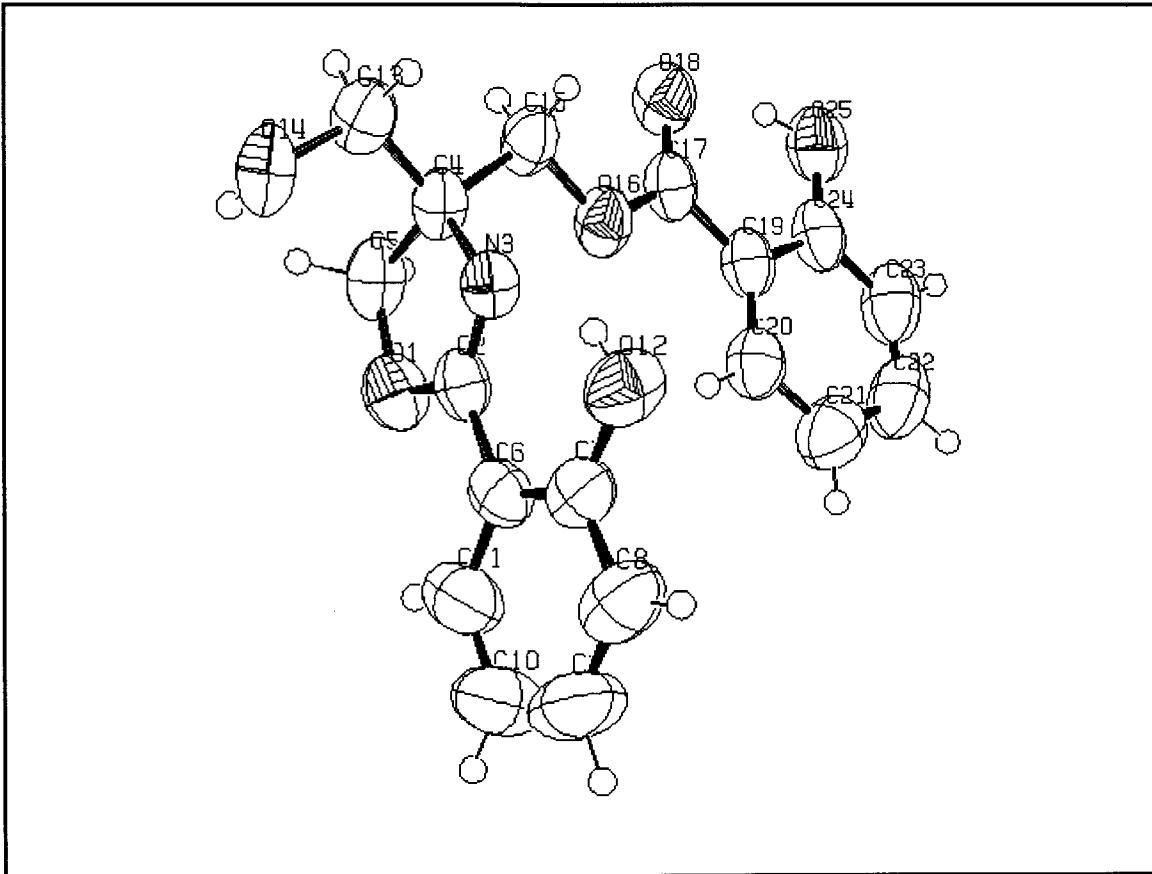
| atom | atom | atom | ugao($^{\circ}$) |
|------|------|------|--------------------|
| C2 | N3 | C4 | 108,2(2) |
| N3 | C2 | O1 | 117,6(2) |
| N3 | C2 | C6 | 125,0(2) |
| O1 | C2 | C6 | 117,4(2) |
| C2 | O1 | C5 | 105,6(2) |
| O1 | C5 | C4 | 105,0(2) |
| N3 | C4 | C5 | 103,6(2) |
| N3 | C4 | C13 | 110,3(2) |
| N3 | C4 | C15 | 110,2(2) |
| C5 | C4 | C13 | 112,5(2) |
| C5 | C4 | C15 | 112,8(2) |
| C13 | C4 | C15 | 107,5(2) |
| C2 | C6 | C7 | 119,3(2) |
| C2 | C6 | C11 | 122,0(2) |
| C7 | C6 | C11 | 118,7(2) |
| C6 | C7 | C8 | 120,2(3) |
| C6 | C7 | O12 | 121,6(3) |
| C8 | C7 | O12 | 118,2(3) |
| C7 | C8 | C9 | 118,4(3) |
| C8 | C9 | C10 | 121,8(4) |
| C9 | C10 | C11 | 119,8(3) |
| C6 | C11 | C10 | 121,1(3) |
| C4 | C13 | O14 | 111,6(2) |
| C4 | C15 | O16 | 106,5(2) |
| C15 | O16 | C17 | 116,1(2) |
| O16 | C17 | O18 | 122,1(2) |
| O16 | C17 | C19 | 113,3(2) |
| O18 | C17 | C19 | 124,6(3) |
| C17 | C19 | C20 | 122,5(3) |
| C17 | C19 | C24 | 119,3(3) |
| C20 | C19 | C24 | 118,1(3) |
| C19 | C20 | C21 | 121,4(3) |
| C20 | C21 | C22 | 118,3(3) |
| C21 | C22 | C23 | 121,0(3) |
| C22 | C23 | C24 | 121,4(3) |
| C19 | C24 | C23 | 119,8(3) |
| C19 | C24 | O25 | 122,6(3) |
| C23 | C24 | O25 | 117,6(3) |

TABELA 11
Vodonične veze

| INTERMOLEKULARNE VODONIČNE VEZE | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| atom | atom | atom | dužina veze(Å) | dužina veze(Å) | dužina veze(Å) | ugao(°) |
| X | - | H | ... Y | X - H | H...Y | X...Y (X-H...Y) |
| O12 | - | H12 | ... N3 | 0,814(1) | 1,866(1) | 2,593(1) 148,1(2) |
| O25 | - | H25 | ... O18 | 0,809(2) | 1,906(0) | 2,612(1) 145,3(2) |

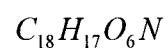
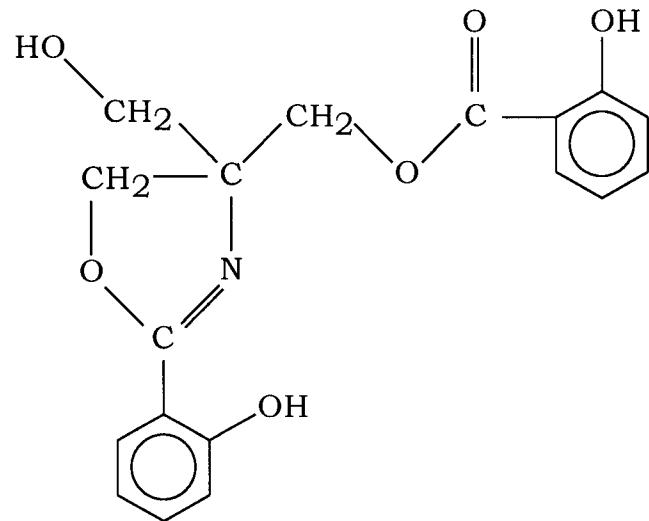
| INTERMOLEKULARNA VODONIČNA VEZA | | | | | | |
|---------------------------------|------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------------------------|---------------------|
| atom | atom | atom | dužina veze | dužina veze | dužina veze | ugao(°) |
| X | - | H | Y | X - H(Å) | H.....Y(Å) | X.....H(Å) (X-H..Y) |
| O14 | - | H14.....O14 (symm1:y, 1/2-x, 1/4+z) | | 0,823(2) | 2,054(2) | 2,625(2) 126,1(1) |
| O14 (symm1) | - | H14.....O14(symm2) | | | (symm2: 1/2 -x, 1/2-y, 1/2+z) | |

Izgled osnovnog molekula prikazan je na slici 4.2, a izgled kristalnog pakovanja na slici 4.4

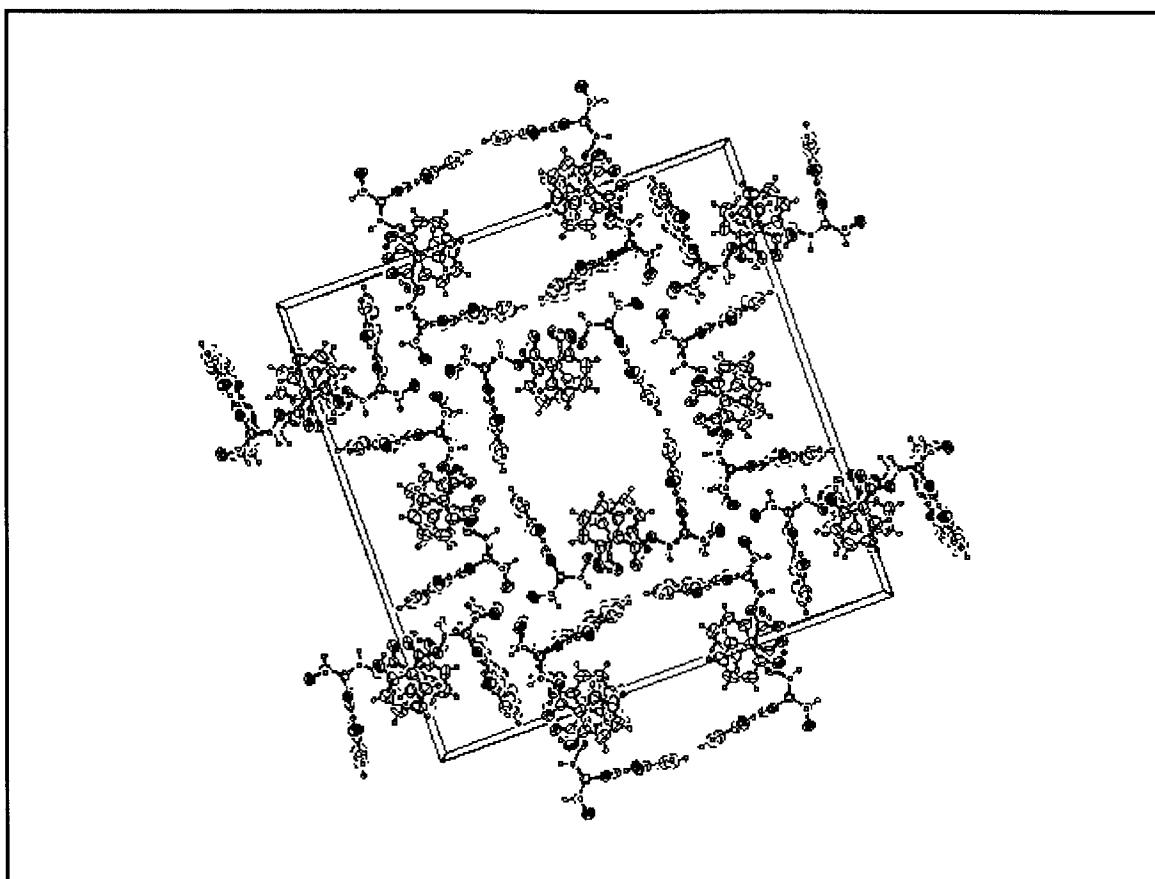


sl. 4.2

Upoređivanjem slike 4.1 sa slikom 4.2, primećujemo smo da se strukture razlikuju. Na osnovu ovoga zaključujemo da je u toku hemijske reakcije stvaranja na visokoj temperaturi došlo najpre do izdvajanja metanola CH_3OH (uz reakcije kondenzacije i transesterifikacije), a zatim do izdvajanja vode H_2O uz ciklizaciju dela molekule, pri čemu se formirao 2-oksazolinski derivat salicilne kiseline (sl. 4.3).



sl. 4.3



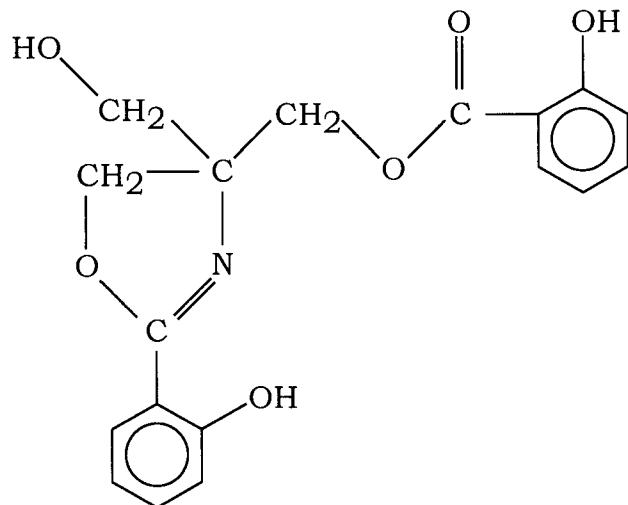
sl. 4.4

Proučavanjem kristalnog pakovanja uočeni su kanali duž c-ose dimenzija (6×11) Å. Pojava intenzivnih pikova u diferentnoj mapi, dimenzije kanala i relativno visok R-faktor upućuju na to da u ovim kanalima moraju biti smešteni neki mali molekuli.

U ovom stadijumu rešavanja strukture još nije utvrđeno o kakvom se jedinjenju radi. Predpostavljamo da je u pitanju metanol (CH_3OH) i voda (H_2O) koji se izdvajaju u toku hemijske reakcije nastajanja osnovnog jedinjenja.

ZAKLJUČAK

U ovom radu određena je kristalna i molekulska struktura organskog jedinjenja čija je hemijska formula $C_{18}H_{17}O_6N$, a strukturna formula prikazana na slici



Ovo jedinjenje je derivat salicilne kiseline i njegovo puno ime je:

2-(2-hidroksifenil)-4-(hidroksimetil)-4-(metil-2-hidroksibenzoat) oksazolin.

Parametri elementarne celije su određeni filmskim metodama iz oscilatornih snimaka, Vajsenbergovih snimaka i pomoću automatskog četvorokružnog difraktometra.

Kristal pripada **tetragonalnom** kristalografskom sistemu sa parametrima elementarne celije:

$$a = 33,524(2) \text{ \AA}$$

$$b = 33,524(2) \text{ \AA}$$

$$c = 7,013(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90,00^\circ$$

$$\beta = 90,00^\circ$$

$$\gamma = 90,00^\circ$$

Rendgenska gustina kristala je $\rho = 1.158 \text{ g/cm}^3$

Kristal pripada necentrosimetričnoj prostornoj grupi $I4_1cd$

Automatskim četvorokružnim difraktometrom izmereno je $N=5075$ nezavisnih refleksa.

Položaji nevodoničnih atoma određeni su direktnim metodama. Struktura je najpre izotropno utačnjavana, posle čega su generisani vodonikovi atomi. Zatim je obavljen proces anizotropnog utačnjavanja, gde su vodonici tretirani izotropno.

Anizotropno utačnjavanje dalo je vrednost R-faktora od 8,5%.

Pored koordinata atoma, određeni su: ekvivalentni izotropni i anizotropni temperaturni faktori nevodoničnih atoma, izotropni temperaturni faktori vodoničnih atoma, međuatomska rastojanja, uglovi među vezama i označene su postojeće vodonične veze.

Proučavanjem kristalnog pakovanja uočeni su kanali dimenzija $(6 \times 11)\text{\AA}$ duž c-ose. Pojava intenzivnih pikova u diferentnoj mapi, dimenzije kanala i relativno visok R-faktor upućuju na to da u ovim kanalima moraju biti smešteni neki mali molekuli. Međutim u ovom stadijumu rešavanja strukture nije bilo moguće utvrditi o kakvom se jedinjenju radi.

LITERATURA

1. Charles Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, 1970.
2. M. J. Buerger, X-Ray Crystallography, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1966.
3. Slobodanka Stanković, Strukturna, energetska i spektralna istraživanja nekih tiazolidina, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Institut za fiziku, Novi Sad, 1980.
4. Agneš Kapor, Struktura, konformacija i spektralna istraživanja nekih kristala, derivata 2-arylaminotijazina i kinazolina, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Institut za fiziku, Novi Sad, 1981.
5. Evgenija Đurendić, Sinteza derivata salicilne kiseline i proučavanje njihove hemijske interakcije sa UO_2^{2+} -jom, doktorska disertacija, PMF, Institut za hemiju, Novi Sad, 1987.
6. Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić, Fizika čvrstog stanja, eksperimentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
7. Refik Fazlić, Rendgenostrukturalna ispitivanja i fizičke karakteristike kompleksa nekih prelaznih metala sa ligandom koji sadrže hidrazonsku grupu, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Institut za fiziku, Novi Sad, 1989.
8. Stančić Milena, Kristalna struktura i konformacija derivata pirazola, diplomski rad, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Institut za fiziku, Novi Sad, 1993.
9. Internacionalne tablice (Tables of X-ray Crystallography), 1974.
10. Evgenija Đurendić, Institut za hemiju, PMF, laboratorija za organsku hemiju

