

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Prirodno-matematički fakultet
KATEDRA ZA FIZIKU

PALJO BELJIČKA

UTAČNJAVAЊЕ KOORDINATA ATOVA KALCIJUMA,
KISEONIKA I AZOTA U KRISTALNOJ STRUKTURI
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NA OSНОВУ ПОДАЦА
ДОБИВЕНЫХ НЕУТРОНСКОМ ДИФРАКЦИЈОМ

- diplomski rad -

Novi Sad, marta 1974.

Mentor:

Prof. dr Bela Riber

Zahvaljujem se prof. dr Beli
Riberu na svesrdnoj pomoći ko-
ju mi je pružio pri izradi ovo-
ga rada.

Zahvalnost takođe dugujem i
dr Rajni Herak, B. Prelesniku
i V. Divjakoviću, koji su mi
veoma korisnim savetima i upu-
tstvima vrlo mnogo posigli u
radu.

S A D R Z A J

UVOD	Strana
I NEUTRONSKA DIFRAKCIJA	1
II PRIMENA NEUTRONSKE DIFRAKCIJE	5
III NEUTRONSKA DIFRAKCIJA NA MONOKRISTALIMA	7
IV NEUTRONSKI DIFRAKTOMETAR	8
V EKSPERIMENTALNI RAD I OBRADA PODATAKA	11
ZAKLJUČAK	22
LITERATURA	



U V O D

U ovom radu su: 1. Iznesene teorijske postavke o neutronskoj difrakciji uopšte, i njenoj primeni u isuđavanju strukture kristala. Posebno je obradjena neutronска difrakcija na monokristalima. 2. Opisan je neutronski difrakcionи uređaj u Institutu za nuklearna istraživanja "Boris Kidrič" u Vinči i princip njegovog rada. 3. Opisan je način prikupljanja podataka pomoću neutronске difrakcije i njihova obrada. 4. Prezentirani su rezultati na osnovu primenjene metode.

Cilj ovoga rada je da se izvrši utvrđivanje koordinate atoma kalcijuma, kiseonika i azota u kristalinoj strukturi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na osnovu podataka dobijenih neutronskom difrakcijom.

I. NEUTRONSKA DIFRAKCIJA

Otkriće neutrона 1933. godine od strane Čedvika, a imajući u vidu De Brojjevu hipotezu, navelo je Elzasera 1936. godine na ideju o mogućnosti difrakcije neutrона na kristalima. Ubrzo je i eksperimentalno pokazano da je njegova ideja bila dobra. Ipak, neutronska difrakcija je dobila značaj, kao metoda ispitivanja strukture čvrstog stanja, tek u poslednje vreme nakon pojave nuklearnih reaktora. Izgradnja reaktora omogućila je dobijanje vrlo intenzivnih snopova neutrона iz kojih se mogu izdvajati i kelimisati snopovi sa dosta malim osipanjem energije. Na taj način je ponikla tehnika difrakcije neutrона, u mnogome slična, mada i različita sa tehnikom difrakcije rendgenskih zraka, koja je ponikla posle Laueovog otkrića.

Prvi neutronski difrakcioni uredjaj takve vrste, koji se obično naziva "neutronski spektrometar", (mada je naziv "difraktometar" tačniji), bio je napravljen u Argonskoj nacionalnoj laboratoriji u SAD 1945. godine.

Sasvim je verovatno da je već danas svaki nuklearni reaktor odgovarajuće snage, ukoliko on služi za istraživački rad snabdeven sa takvim uredjajem.

I.1. Rasejanje neutrона i amplituda neutronskog rasejanja

Difrakcija neutrона se zasniva na poznatoj činjenici da se čestica mase m, koja se kreće brzinom v može definisati kao elektromagnetno zračenje talasne dužine

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \dots \text{I.1.1.}$$

gde je $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$ - Plankova konstanta.

Neutroni mase $m = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ i odredjene brzine v imaju talsnu dužinu reda veličine medjuatomskih rastojanja, pa će i oni pokazati fenomen difrakcije i mogu se upotrebiti za ispitivanje kristalne strukture materijala.

Brzina neutrona stvorenih u nuklearnom reaktoru je proporcionalna kvadratnom korenu temperaturu na kojoj nastaju

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$$

... I. l. 2.

gde je $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{sec}}$ - Boltmanova konstanta. Vrlo veliki broj neutrona stvorenih u reaktoru, tks termalni neutroni, dostižu stanje termičke ravnoteže sudarom sa jezgrima moderatora u reaktoru na temperaturama od $0-100^\circ\text{C}$ pa se njihova talasna dužina kreće od $1,55-1,33 \text{ \AA}$. Izvodjenjem snopa ovakvih neutrona iz reaktora dobija se sraćenje svojevrsnih osobina, koje ga čine izvanredno pogodnim za ispitivanje čvrstog stanja.

Sam proces rasejanja neutrona na atomima je po svojoj suštini bitno različit od rasejanja rendgenskih zrakova. Dok se rendgenski zraci rasejavaju na elektronskom omotaču, neutroni se rasejavaju na atomskim jezgrima, izuzev magnetnih materijala gde takođe postoji interakcija neutrona sa elektronima. Proces interakcije neutrona sa jezgrom je prilično kompleksan fenomen. Ako upadni snop neutrona opisan talasnom funkcijom

$$\Psi = e^{ikz}$$

... I. l. 3.

gde je $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, padne na jezgro, talas rasejanog zraćenja na

rastojanju r od jezgra će biti sferno simetrična funkcija oblika

$$\Psi = -\frac{b}{r} e^{ikr} \quad \dots \text{I. 1. 4.}$$

Veličina b je amplituda rasejanog zračenja. Sumarni talas neutrona je dat funkcijom

$$\Psi = e^{iks} - \frac{b}{r} e^{ikr} \quad \dots \text{I. 1. 5.}$$

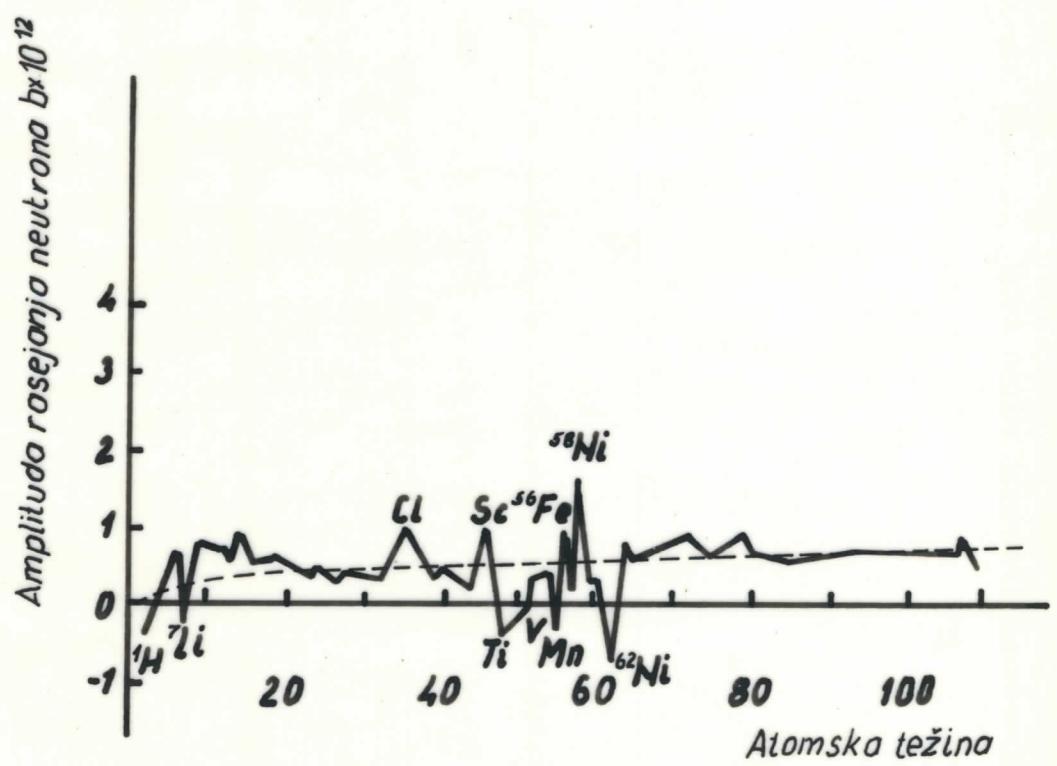
Efikašni presek za rasejanje neutrona sa jezgra se definiše kao odnos izlaznog snopa rasejanih neutrona prema fluksu upadnih neutrona. Odnosno

$$G = 4 \bar{\alpha} v r^2 \frac{|(b/r)e^{ikr}|^2}{v |e^{iks}|^2} = 4 \bar{\alpha} b^2 \quad \dots \text{I. 1. 6.}$$

gde je v - brzina neutrona. Stvarna vrednost b , amplituda rasejanja za svako jezgro, određena je graničnim uslovima, i na današnjem nivou znanja o strukturi nukleusa ne može biti izračunato, već se određuje eksperimentalno.

Ako se posmatra zavisnost amplitude rasejanja b sl. 1. od atomske tezine, može se primetiti da postoji opšta tendencija povećanja b sa rednim brojem. Prisutan je međutim i znatan broj nepravilnih odstupanja. Na taj način ne postoji nikakva pravilna zavisnost amplitude rasejanja neutrona od rednog broja, za razliku od amplitude rasejanja rendgenskog zračenja, koja je proporcionalna rednom broju elementa.

Upadljiva osobina amplitude rasejanja za neutrone je njen znak, koji je pozitivan ili negativen. Znak amplitude



SL. 1

rasejanja održava faznu razliku između upadnog i rasejanog snopa, a posledica je činjenice, da je efikasan presek kompleksna veličina, koja uključuje tzk potencijalno i rezonantno rasejanje. Većina jezgara ima pozitivnu vrednost b , što znači da postoji fazna razlika od 180° između upadnog i rasejanog snopa. Opšta pojava ove fazne razlike je posledica preovladjivanja potencijalnog rasejanja, kada, kao i u slučaju neprobojne sfere izlazni talas mora imati faznu razliku od 180° prema upadnom. Negativna vrednost b pokazuje na predominaciju rezonantnog rasejanja, i sreće se samo kod nekoliko elemenata. Osim toga amplitude koherentnog rasejanja neutrona su različite za razne izotope jednog elementa, što zavisi od gradje i osobina atomskog jezgра. Vrednost b se kreće u opsegu od $-0,87 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (za Ni^{62}) do $1,44 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (za Ni^{58}) sl. 1.

Postoji još jedna upadljiva i značajna razlika između neutronske i rendgenske amplitude rasejanja. Obzirom da su dimenzije jezgra kao objekta na kome se vrši rasejanje male u poređenju sa talasnom dužinom neutrona (10^{-12} cm , 10^{-8} cm) ne postoji zavisnost amplitude rasejanja od ugla rasejanja θ . Atonsko jezgro se dakle ponaša kao tačkast rasejavač talasa.

Međutim kako neutron poseduje svoj magnetni momenat, pri difrakciji neutrona sa magnetskih materijala osim interakcije sa jezgrom dolazi do interakcije magnetnog momenta neutrona sa magnetnom rešetkom, ukoliko ona postoji. U tom smislu je magnetno rasejanje neutrona analogo rasejanju rendgenskih zrakova, obzirom da se obe pojave dešavaju na elektronskom okružujućem atoma. Kako se ovde rasejanje vrši sa objekta čije dimenzije nisu zanemarljive u odnosu na talasnu dužinu neutrona, ponovo se srećemo

sa pojavom anizotropne raspodele oko atoma, naime sa zavisnošću amplitude magnetnog rasejanja od ugla rasejanja. Ipak, strogo govoreći, postoji izmedju neutrona i elektrona neka slaba interakcija, osim magnetne interakcije.

Značajna osobina neutrona je relativno mala absorpcija za razne materijale. Tipična vrednost linearног koeficijenta absorpcije μ za neutrone je $0,3 \text{ cm}^{-1}$: a težke elemente absorpcija je oko 10^4 puta manja za neutrone nego za rendgenske zrake. Postoji međutim i nekoliko elemenata koji su izvanredno dobri absorberi za termalne neutrone (B, Li, Cd).

Neutronска difrakcija ima međutim i svoja ograničenja. Zbog relativno slabog fluksa neutrona kod većine reaktora, za neutronsku difrakciju su potrebni prilično veliki uzorci. Ovo je naročito značajno kada su u pitanju monokristali. Dok su za rendgenska ispitivanja dovoljni monokristali čije su dimenzije reda veličine desetih delova milimetra, za neutronsku difrakciju je neophodno imati monokristale sa dimenzijama 2 - 5 mm. Ovako velike monokristale je vrlo često nemoguće dobiti. Slab intenzitet neutronskog snopa uslovljava i vrlo dugotrajna merenja za sakupljanje intenziteta sa dovoljnom statistikom.

II PRIMENA NEUTRONSKЕ DIFRACIJE

Opisane osobine neutronске difrakcije odredile su i njenu primenu. Ona se razvila kao metoda komplementarna rendgenskoj difrakciji, i primenjuje se kod onih problema koje je nemoguće rešiti samo primenom difrakcije rendgenskih zrakova. To su najčešće:

a) Određivanje položaja lakoih atoma pored teških

Metodom rendgenske difrakcije, zbog činjenice da je amplituda rendgenskog zračenja proporcionalna rednom broju elemenata (a intenzitet kako je pokazano, proporcionalan kvadru applitude), nije moguće tačno odrediti položaj lakoog atoma pored teškog. Rasejanje sa tešeg atoma je toliko dominantno da je teško razlučiti udeo lakoog elementa u ukupnoj difrakciji. Ovde su naročito značajne strukture oksida teških elemenata, zatim strukture jedinjenja i legura elemenata koji pripadaju lantanidima i aktinidima. U ovu vrstu primene neutronske difrakcije spada i određivanje položaja vodonikovih atoma i izučavanje vodoničnih veza. Vrlo veliku ulogu u objašnjavanju i roelekticiteta je odigralo određivanje položaja vodonikovih atoma neutronskom difrakcijom.

b) Određivanje struktura koje sačinjavaju
elementi bliskog rednog broja

Zbog toga što su amplitude rasejanja različite za elemente susede u periodnom sistemu, moguće ih je razlikovati u strukturi, što nije slučaj pri radu sa rendgenskom difrakcijom. Tu spada niz elemenata kao što su V, Cr, Mn, Fe, Co čije legure imaju važan praktični značaj.

c) Primena isotopske substitucije

Pošto razni izotopi jednog elementa imaju različite amplitude neutronskega rasejanja, ova metoda se vrlo mnogo koristi pri određivanju strukture jedinjenja, koja sadrže elemente

čiji prirodni izotopi imaju nepovoljne karakteristike za difraciju neutrona. Tako se često vodonik zamjenjuje deuterijumom, bor svojim izotopom B^{11} i slično.

d) Ispitivanje magnetnih struktura kristala

U ovoj oblasti je neutronska difracija jedinstvena istraživačka tehnika. Pomenuta interakcija magnetnog momenta neutrona sa spinskim momentima nosilaca magnetizma u kristalu, daje efekat poznat kao "Bragg-ovo magnetno rasejanje". Ovaj efekat se veoma dobro može meriti. Rešena struktura magnetnog kristala daje informacije ne samo o položaju atoma i međustosnim vezama već i o veličini i uzajamnoj orijentaciji magnetnih momenata u strukturi.

III NEUTRONSKA DIFRAKCIJA NA MONOKRISTALIMA

Metodu neutronske difracije na monokristalima su razradili Fermi i Maršal⁺. Kako je fenomen difracije isti kao kod rendgenskog zračenja, i neutronski difraktometri su u principu isti kao rendgenski, samo višestruko uvećani. Velike dimenzije aparata su posledica slabog intenziteta neutrona s jedne strane, i neophodnosti primene odgovarajuće zaštite od štetnog dejstva zračenja iz reaktora sa druge strane. Intenzitet difraktovanog snopa neutrona sa monokristalnog uzorka, dat je izrazom

$$I \propto L |F|^2 AT \quad \dots \text{III. 1.}$$

gde je L - Lorensov geometrijski faktor, F - strukturni faktor, A - absorpcioni faktor i T - temperaturni faktor. Ako se ovaj izraz uporedi sa onim za intenzitete difraktovanog snopa rendgenskog zračenja primećuje se da ovde nedostaju polarizacioni i faktor multipliciteta, što je i razumljivo s obzirom da se upotrebljavaju monohro atizovano zračenje i monokristalni uzorak.

⁺Fermi E., Marschall L., Phys. Rev., 71, 666 (1947)

Lorensov, geometrijski faktor, L, može da ima razne vrednosti u zavisnosti od toga kakav se uzorak upotrebljava. Ako se koristi cilindrični uzorak, njegova vrednost je $1/(\sin\theta \sin 2\theta)$, a pri upotrebi paralelopipednog uzorka $1/\sin^2 2\theta$.

Strukturni faktor, F, analogo rendgenskom strukturnom faktoru ima oblik

$$F_{hkl} = \sum_1^N b_n \exp [2\bar{u}_i(hx_n + ky_n + lz_n)] \dots \text{III. 2.}$$

b_n - je amplituda neutronskog rasejanja, x, y i z su frakcione koordinate atoma hkl indeksi odgovarajućih ravni. Korekcija za teplotne vibracije atoma se vrše na isti način kao kod rendgenske difrakcije:

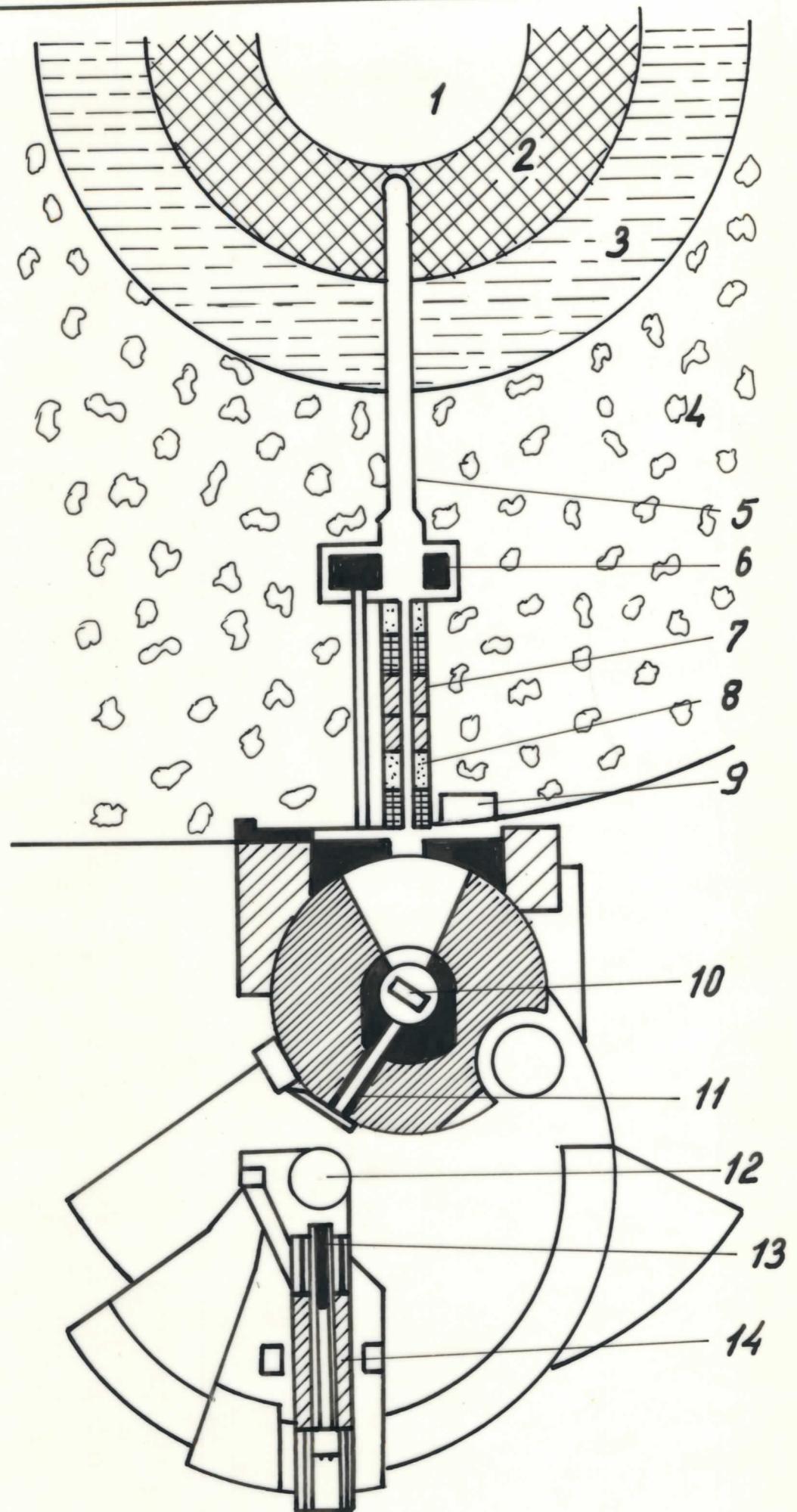
$$b_n = b_0 \exp (-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \dots \text{III. 3.}$$

gde je b_0 - amplituda neutronskog rasejanja za mirujuće jezgro. Absorpcioni faktor, A, je takođe različit za različite oblike uzorka. Međutim absorpcija sa neutrone je vrlo mala, tako da se, ukoliko se uopšte uzmе u obzir može smatrati da ne zavisi od ugla θ .

IV NEUTRONSKI DIFRAKTOMETAR

Neutronski difraktometar je prikazan na sl. 2. gde su:

1. Jezgro reaktora
2. Grafitni reflektor
3. Moderator - teška voda
4. Zaštitni šid od betona
5. Horizontalni kanal
6. Zatvarač kanala
7. Kolimator u kanalu reaktora
8. Zaštita oko kolimatora (bor karbid, parafin i slično)
9. Motor koji pokreće zatvarač kanala
10. Monochromator
11. Pravougaoni otvor od kadmijuma
12. Uzorak
13. Kolimator ispred brojača
14. BF_3 brojač



SL. 2 Šema neutronskog difraktometra

Izvor neutrona je teškovođni reaktor, koji pri radu na snazi 6,5 MW daje fluks $5,5 \times 10^{13}$ neutrona $\cdot\text{cm}^{-2}$. U aktivnom delu reaktora neutroni nastaju fisijom urana U^{235} . Iz njega se kroz horizontalni kanal izvodi snop termalnih neutrona. Raspodela neutrona po brzinama opisana je Maxwell-ovom funkcijom raspodele.

U kanalu se nalazi kolimator od nerđajućeg čelika koji daje snop neutrona sa horizontalnom divergencijom od $\pm 20^\circ$. "Beli" snop neutrona pada na monokromator koji je u ovom radu bio monokristal bakra. Monokromator je tako orijentisan prema upadnom snopu neutrona da se refleksijem selektuje monokromatski snop talasne dužine od $1,016 \text{ \AA}$. U strogom smislu, talasna dužina ovako dobivenih neutrona jeste $\lambda + \Delta\lambda$, pri čemu $\Delta\lambda$ zavisi od horizontalne uglovne divergencije upadnog snopa i mozaičnosti kristala monokromatora. Ukoliko je kolimacija bolja i mozaičnost kristala veća, bide manja vrednost $\Delta\lambda$. Uopšte govoreći monokromatska atizacija snopa neutrona je prethodna neophodna etapa pri ispitivanju strukture kristala. Pri nekom fiksiranom uglu Θ neutroni će se pod isti uglovom difraktovati ukoliko im odgovarajuće talasne dužine leže u uskom obimu u blizini vrednosti λ , odredjene Bragg-ovim uslovom

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

.... IV. 1.

gde je d - rastojanje između ravni paralelnih površini kristala. Prema tome, birajući odgovarajući način ugao Θ možemo izdvojiti pomoću kristala snop neutrona sa bilo kojom potrebnom talasnom dužinom, koji zatim možemo koristiti u difrakcionim ispitivanjima.

Uporedjujući opisan metod debijanja "monokromatskog"

snopa neutrona sa metodom dobijanja monohromatizovanog rendgenskog zračenja, potrebno je zapaziti suštinsku razliku izmedju ova dva slučaja. U slučaju rendgenskog zračenja reflektovan snop sadrži samo jednu liniju ili blizak dublet rendgenskog spektra, na primer $K\alpha$ liniju sakra; i monohromator samo odvaja tu liniju od ostalog dijapazona talasnih dužina koji obrazuje ion beleg zračenja. U slučaju snopa neutrona nema nikakvog linjskog spektra, i monohromator prosto izrezuje opseg talasnih dužina. Širina tog opsega određuje se u velikoj meri, kako je već napomenuto, horizontalnom uglovnom divergencijom kelimisanog snopa.

Ovako monohromatizovan snop neutrona se dovodi, kroz kanal u zaštitni oklo monohromatora, na uzorak. Difraktovan snop prolazi kroz Soller-ov kolimator i pada na BF_3 brojač.

BF_3 - brojač je ustvari proporcionalni brojač napunjén bortri-fluoridom. Da bi se dostigla zadovoljavajuća efikasnost brojanja bor sora biti obogaćen dobrim absorberom neutrona, izotopom bora B^{10} . Brojač je spregnut sa držačem uzorka tako da se pri okretanju uzorka održava odnos 1 : 2, a kreće se diskontinuirano, korakom koji može da varira od $1/12$ do $1/2^\circ(2\theta)$. U ovom radu korišćen je korak od $1/12^\circ(2\theta)$, odnosno $10^\circ(2\theta)$. Difraktometar je opremljen sa odgovarajućom standardnom elektronikom, koja obezbeđuje rad brojača. Sve komande su vršene ručno.

Na sl. 2. se vidi da je kristal-monohromator i veliki deo puta snopa neutrona od monohromatora ka ispitivanom uzorku smešten u jedan zaštitni cilindar koji je sastavljen kako od dobrih absorbera neutrona-parafina sa boro, tako i od absorbera γ -zraka - olova. Olovo nije absorbuje γ -zrake koji se

obrazuju pri kočenju i absorpciji brzih neutrona u parafinu sa borom. Zaštita te vrste ostvarena je za zaštitu kako eksperimentatora tako i brojača od interakcije osnovnog snopa neutrona i γ - zračenja. Naime, svega oko 1% tog nešovitog zračenja otklanja se monohromatorom i koristi zatim u ogledima sa difrakcijom neutrona. Ostali deo snopa se ne otklanja monohromatorom i ukoliko se ne bi preduzele odgovarajuće mere, on bi se rasejao na molekulima materije sa kojom se na svom putu sreće. Deo tog rasejanog zračenja bi upao u brojač čineći tako vrlo visok neutronski fon. Pored toga takvo zračenje bi bilo opasno pod zdravlje eksperimentatora.

V EKSPERIMENTALNI RAD I OBRAĐA PODATAKA

a) Izbor i pripremanje uzorka

Cilj ovoga rada je utvrđivanje koordinata atoma (osim vodonika) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ iz podataka dobivenih metodom neutronske difrakcije, njihovo upoređivanje sa koordinatama istih atoma dobivenih rendgenskostrukturnom analizom i određivanje faktora tačnosti R.

Kristali $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dobiveni su isparavanjem rastvora kalcijum oksida u azotnoj kiselini gustine $1,40 \text{ g/cm}^3$ u eksikatoru iznad fosfor pentoksida. Kristali su bezbojni providni i higroskopni. Kristal je radi zaštite od vlage hermetički zatvoren u stakleni balon.

Uredjaj koji je korišćen u ovom radu je neutronski difraktometar MAN u Institutu za nuklearna istraživanja "Boris Kidrič" u Vinči. Šematski prikaz ovog difraktometra dat je na

slici 2. Brojač difraktometra je povezan sa printerom, koji automatski, posle završenog odbrojavanja štampa rezultate i uslove merenja str. 17.

b) Centriranje kristala

Kristal je zapepljen duž b ose, montiran na goniometarsku glavu i centriran pomoću rendgenskih zraka. Zajedno sa goniometarskom glavom pričvršćen je na postolje difraktometra. Postolje se može translirati duž dva pravca, koji su međusobno normalni i koji su normalni na pravac upadnog snopa neutrona; i rotirati oko tri uzajamno normalne ose. Ose rotacije i translacije i pravac upadnog snopa neutrona se seku u jednoj tački. Translacija najpre dovodimo kristal u tu tačku da bi bio ravnomerno "obasjan" neutronima. Zatim se rotacija dovodi u takav položaj da za jednu refleksiju (koja se uzima kao referentna) intenzitet bude približno isti u svim položajima kristala koji su dobiveni tako da se kristal rotira ili da se ugao između ravni sa koje se vrši ta refleksija i upadnog snopa neutrona (Bragg-ov ugao) ne menja. Tek kada se to postigne može se pristupiti merenju.

c) Merenje intenziteta

Merenje je vršeno prema datom proračunu koji je sudiđen na osnovu podataka o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, koji su dobijeni metodom rendgenske difracije. Parametri elementarne čelije kristala $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dobiveni rendgenostruktturnom analizom su $a=6,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b=9,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$ i $c=14,48 \pm 0,03 \text{ \AA}$ a monoklinični ugao $\beta = 98,6^\circ$.

Dva opkoljena kalcijumova atoma su međusobno povezana u dimer preko nitratne grupe, a cela struktura je sastavljena od dimera koji su međusobno povezani preko vodoničnih veza^{††}. Pomoću parametara elementarne celije a , b i c i monokliničnog ugla β uz pomoć elektronskog računara su izračunati uslovi pod kojima će doći do difrakcije neutrona. Isečak iz tog računa dat je na strani 14. Izračunate su vrednosti uglova φ i χ pod kojima mora da se nalazi kristal da bi došlo do difrakcije sa određene ravni (hkl) i vrednosti ugla θ na koje treba da se nalazi brojač da bi tu difraciju registrovac. Računanje ovih vrednosti φ , χ i θ vršeno je preko sledećih relacija:

$$\cos \varphi = \frac{(h a^*)^2 + (d_{hkl}^*)^2 - (l c^*)^2}{2 h a^* \cdot d_{hkl}^*} \quad \dots \text{V. 1.}$$

$$\cos \chi = \frac{k b^*}{d_{hkl}^*} \quad \dots \text{V. 2.}$$

$$i \sin \theta_{hkl} = \frac{d_{hkl}^*}{2} \quad \dots \text{V. 3.}$$

$$\text{gde su } a^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \dots \text{V. 4.}$$

^{††}B. Ribar, V. Divjaković, R. Herak i B. Prelesnik "Ispitivanje kristalne strukture $C_a(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ metodom rendgenske difracije" Novi Sad 1973. godine.

SORTED REFLECTIONS

H	K	L	2THETA	PHI	CHI
1	12	0	84.23	0.00	277.01
1	11	0	75.99	0.00	277.64
1	10	0	68.20	0.00	278.39
1	9	0	60.78	0.00	279.31
1	8	0	53.64	0.00	280.45
1	7	0	46.76	0.00	281.90
1	6	0	40.08	0.00	283.82
2	12	0	86.54	0.00	283.82
2	11	0	78.35	0.00	285.02
1	5	0	33.61	0.00	286.44
2	10	0	70.66	0.00	286.44
2	9	0	63.38	0.00	288.15
1	4	0	27.36	0.00	290.25
2	8	0	56.45	0.00	290.25
3	11	0	82.24	0.00	291.92
2	7	0	49.84	0.00	292.86
3	10	0	74.68	0.00	293.88
1	3	0	21.37	0.00	296.19
2	6	0	43.54	0.00	296.19
3	9	0	67.60	0.00	296.19
4	11	0	87.64	0.00	298.22
3	8	0	60.94	0.00	298.96
2	5	0	37.57	0.00	300.55
4	10	0	80.19	0.00	300.55
3	7	0	54.69	0.00	302.31
4	9	0	73.31	0.00	303.26
1	2	0	15.85	0.00	306.42
2	4	0	32.01	0.00	306.42
3	6	0	48.86	0.00	306.42
4	8	0	66.93	0.00	306.42
5	10	0	87.15	0.00	306.42
5	9	0	80.40	0.00	309.34
4	7	0	61.04	0.00	310.14
3	5	0	43.48	0.00	311.52
5	8	0	74.26	0.00	312.68
2	3	0	27.00	0.00	314.53
4	6	0	55.66	0.00	314.53
6	9	0	88.89	0.00	314.53
5	7	0	68.68	0.00	316.51

$$\mathbf{b}^* = \frac{\overrightarrow{\mathbf{c}} \times \overrightarrow{\mathbf{a}}}{V} \quad \dots \text{v. 5.}$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\overrightarrow{\mathbf{a}} \times \overrightarrow{\mathbf{b}}}{V} \quad \dots \text{v. 6.}$$

$$d_{hkl} = \sqrt{(h \mathbf{a}^*)^2 + (k \mathbf{b}^*)^2 + (l \mathbf{c}^*)^2 + 2 h l \mathbf{a}^* \mathbf{c}^* \cos \beta^*} \quad \dots \text{v. 7.}$$

a V - Zapremina elementarne čelije,

za sve refleksije (hkl) i ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) do vrednosti Bragg-ovog ugla $2\theta_{hkl} \leq 90^\circ$. Za računanje ovih uglova je napisan program jezikom FORTRAN IV za elektronsku računsku mašinu CDC-3600.

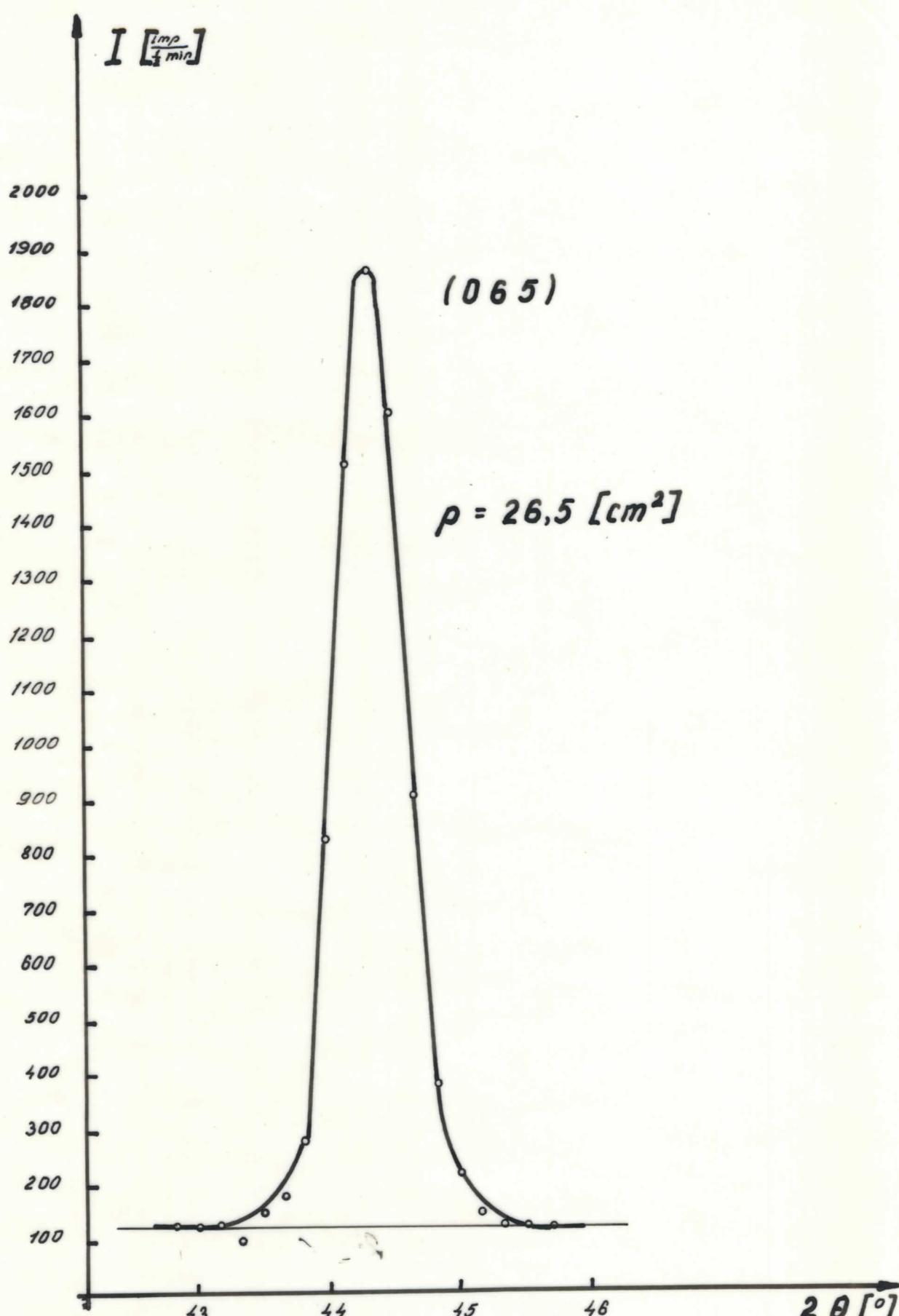
Sam akt merenja intenziteta difraktovanog snopa neutrona sa ravni (hkl) sastojao se u sledećem: Ukoliko je kanal reaktora otvoren, pritiskom na određeno dugme najpre se uključi motor koji zatvara kanal. Zatvaranje kanala traje 30 sekundi. Za to vreme se na komandnoj tabli nanesu uslovi snimanja, odnosno vrednosti sa (hkl), vrednosti sa ugao ϕ , vreme brojanja brojača koje je tajmerom bilo ograničeno na 0,5 min, datum, i početni ugao (2θ) brojača. Početni zbog toga što se brojač postavlja na $1^\circ 20'$ ispred ugla 2θ na kome se prema proračunu očekuje maksimalni intenzitet difraktovanih neutrona. To iz razloga da se seri fon sa obe strane. Ova komandna tabla je u vesi sa printerom koji štampa navedene uslove merenja i broj difraktovanih neutrona. Kada se upali zeleno svetlo na zidu reaktora to je znak da je kanal zatvoren. Nameštaju se, za datu ravan (hkl) odgovarajući uglovi ϕ i χ a isto tako i ugao 2θ . Kada se to učini komanduje se otvaranje kanala. Crveno svetlo je znak da je kanal otvoren. Pritiskom "Start" dugmeta na monitoru koji ograničava vreme

(tajmer) otpočinje brojanje. Kada ograničeno vreme istekne (u ovom radu 0,5 min. zbog prikupljanja broja impulsa sa zadovoljavajućom statistikom) brojanje se prekida i printer zapisuje kako uslove merenja sa komandne table, tako i vrednost broja impulsa registrovanih brojačem. Po završenom štampanju brojač se automatski pomera za $10'$ od 2θ i brojanje počinje ponovo. Kada se na taj način snimi difrakcija sa jedne ravni (hkl) kristal se doveđi pod druge uslove i na taj način se dobiju difrakcioni podaci za sve (hkl) naznačenih u pročačunu. Isečak iz difrakcijskih podataka dat je na strani 17.

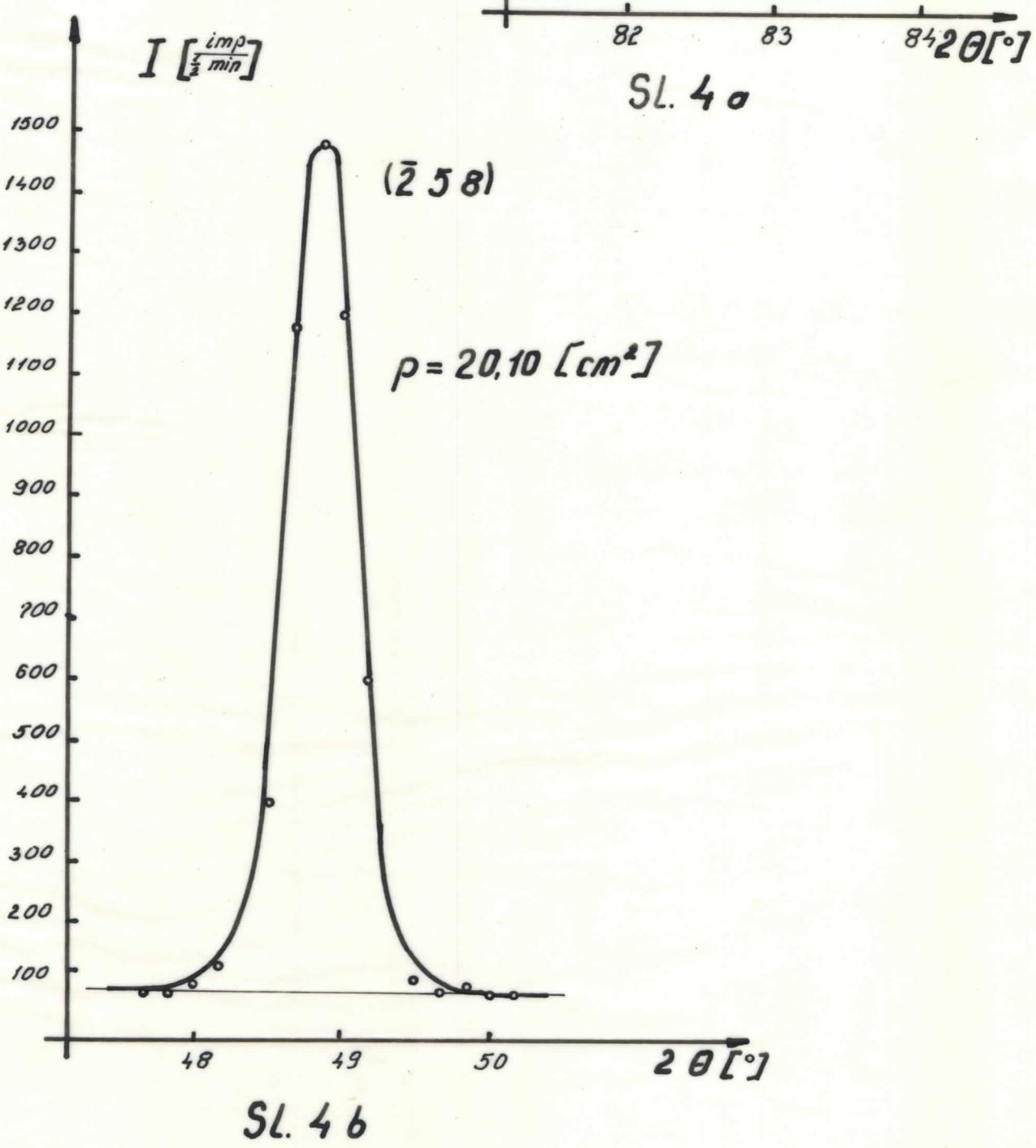
U prvoj koloni nalazi se odštampana dužina vremena za koje se vrši brojanje na jednom fiksiranom ugлу 2θ . U trećoj koloni odštampane su vrednosti za intenzitete difraktovanog snopa neutrona. U petoj i šestoj koloni je vrednost ugla φ . Na prva dva mesta u sedmoj koloni oznaka 99 govori da se radi o refleksima sa ravni (hkl). Na druga dva mesta u sedmoj koloni i u osmoj koloni nalaze se vrednosti Miller-ovih indeksa, u osmoj vrednost ugla 2θ a u poslednjoj datum. Merenje jedne refleksije traje oko 15 minute.

d) Obrada podataka

Svaka refleksija je grafički predstavljena na milimetarskoj hartiji što je neophodan korak jer se kao intenzitet uzima površina zatvorena krivom r spodele impulsa u funkciji 2θ i pravou koja predstavlja fon. Grafički prikaz u zavisnosti broja impulsa, odnosno intenziteta difraktovanih neutrona u funkciji od ugla 2θ predstavljen je na sl. 3. za refleksiju sa ravni sa pozitivnim indeksima (hkl) i sl. 4a. na kojoj je predstavljena ugašena refleksija. Značajno je podvući činjenicu da



SL. 3



$$(\bar{7} \ 4 \ \underline{10}) \vee$$

(507) W

(517) ✓

(527) W

(537) ✓

su pogašeni svi refleksi tipa $h0l$ kada je zbir indeksa $h + l$ - neparan broj, i refleksi tipa $0k0$ za sve vrednosti neparnog k . Ovakav spektar pogašenih refleksa karakterističan je za prostornu grupu $P2_1/n$. Na slici 4b. je predstavljena refleksija sa ravni čiji je Millerov indeks h negativan.

Nakon grafičkog prikazivanja zavisnosti intenziteta difrakcije od ugla 2θ i povlačenja fona, izvršeno je merenje površina ispod ovih krivih. Merenje je vršeno pomoću planimetra i svaka površina je izmerena dva puta a za konačnu vrednost površine, odnosno intenziteta, uset je srednja vrednost.

Pripremanje ovih podataka za učaćnjavanje atomskih koordinata (osim vodonikovih) sastojalo se u bušenju kartica, jer je računski deo obavio kompjuter. Na jednu karticu se na odgovarajući način unisu vrednosti (hkl) i vrednosti odgovarajućeg intenziteta. Ukupno je izbušeno 1475 ovakvih kartica. Pogašene refleksije nisu uzimane u obzir.

Prvi korak u računanju vršen je pomoću programa VINČA 1 i tu je samo izvršena korekcija na Lorencov geometrijski faktor.

Zatim se prema NUCLS programu izračunaju strukturalni faktori F_c pomoću koordinata dobivenih rendgenskom metodom i uporedjuju sa eksperimentalno dobivenim vrednostima strukturalnih faktora dobivenih neutronskom difrakcijom (F_o). Međutim, eksperimentalno dobivene vrednosti za F_o su relativne i da bismo ih mogli u poređiti sa F_c moramo ih normirati u odnosu na F_c , odnosno, moramo ih pomnožiti sa (seč) faktorom k čija se vrednost nalazi kao

$$k = \frac{\sum F_o}{\sum F_c}$$

... V. S.

Tako dobijene vrednosti F_{c} su na apsolutnoj skali i njih računamo u trećem koraku (odnosno drugom koraku NUCLS programa). Istovremeno se vrši izračunavanje faktora pouzdanoći R , koji se nalazi kao

$$R = \frac{\sum |F_{\text{c}}| - |F_{\text{o}}|}{\sum |F_{\text{o}}|}$$

Osigledno je da će tačnost biti veća ukoliko je izraz u brojiocu $\sum |F_{\text{c}}| - |F_{\text{o}}|$ manji, odnosno ukoliko se očekani strukturni faktori dobiveni metodom neutronske difrakcije manje razlikuju od izračunatih. Izračunata vrednost faktora tačnosti u ovom koraku je $R = 0,459$ ili u procentima $45,9\%$.

U sledećem ciklusu vršeno je utačnjavanje koordinata i isotropskih temperturnih faktora atoma. Kaine uzima se u obzir toplotno oscilovanje atoma. Pretpostavka je, da svaki atom u svim pravcima osciluje na isti način. Uzimajući to u obzir izračunate su nove vrednosti za koordinate, temperturne faktore B i strukturne faktore F_{c} što je smanjilo faktor tačnosti na $32,1\%$.

Poslednji korak u računanju predstavljalo je ~~tačno~~ anizotropno utačnjavanje. Tu se uzima u obzir činjenica da atomi u različitim pravcima izvode različite oscilacije. Proračunavanjem su dobijene konačne vrednosti koordinata atoma (osim vodonikovih) kristala $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i strukturalnih faktora F_{c} , i ovaj proračun je dao još manju vrednost za faktor pouzdanosti

$$\underline{R = 28,9\%}$$

Značajno je napomenuti da je računar pri svim ciklусима programa NUCLS vršio utičnjavanje koordinata i temperaturnih faktora metodom najmanjih kvadrata.

Ova se metoda sastoji u nađenju minimuma funkcije

$$D = \sum_{hkl} w(|F_O| - |F_C|)^2 = \min$$

to jest da se nadju takve vrednosti za koordinate x, y i z i temperaturne faktore B, pomoću kojih ako se računa F_C , D ima minimum. \sum_{hkl} označava sumiranje preko svih opaženih refleksa a w je tkaž težinska funkcija koja se pripisuje pojedinim refleksima s obzirom na njihovu važnost (w je obrnuto proporcionalno kvadratu verovatne greške).

Dobijeni rezultati za koordinate atoma $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ neutronskom difrakcijom prikazani su u tablici 1. Radi upoređenja date su i vrednosti koordinata istih atoma koje su dobijene rendgenostrukturnom analizom ovog kristala, koje su date u zagradama ispod vrednosti za koordinate atoma dobivenih neutronskom difrakcijom.

T A B E L A I

Koordinate atoma (pomnožene sa 10^{-4})

	X	Y	Z
Ca	434 (395)	865 (897)	3685 (3669)
O(1)	215 (219)	2116 (2134)	6711 (6739)
O(2)	754 (817)	1221 (1213)	5415 (5415)
O(3)	1099 (1124)	3511 (3556)	5677 (5654)
O(4)	211 (239)	2264 (2309)	2117 (2133)
O(5)	1104 (1137)	1351 (1345)	885 (865)
O(6)	1564 (1580)	167 (153)	2176 (2181)
O(7)	1793 (1813)	4613 (4635)	7824 (7814)
O(8)	1120 (1243)	4636 (4639)	846 (853)
O(9)	3176 (3150)	2802 (2791)	3975 (3965)
O(10)	3089 (3090)	1968 (1961)	8855 (8849)
N(1)	705 (720)	2330 (2330)	5936 (5936)
N(2)	967 (987)	1285 (1292)	1704 (1702)

Z A K L J U Ć A K

Na osnovu 1475 izmerenih refleksija metodom neutronskog difrakcije isvršeno je utvrđivanje koordinata atoma kalcijuma, azota i kiseonika u kristalnoj strukturi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Uporedjujući vrednosti koordinata atoma dobivenih metodom neutronskog i rendgenskog difrakcije (tabl. I.) može se zaključiti da je slaganje vrlo dobro.

Sa druge strane vrednost faktora tačnosti

$$\underline{R = 28,9\%}$$

je relativno dosta velika, mada i opravdana, ako se ima u vidu činjenica da prilikom njegovog računanja nisu uete u obzir vrednosti koordinata osam vodonikovih atoma.

Treba reći i to da će podaci prikupljeni u ovom radu biti iskorijeni za određivanje koordinata atoma vodonika u kristalnoj strukturi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

L I T E R A T U R A

1. G.E. Bacon, Neutron Diffraction, Oxford At the Clarendon Press, 1955.
2. Dr Rajna Herak, Kristalne strukture uranovih oksida i ne enizem faznih prelaza kod ovih oksida - doktorska disertacija - Beograd, 1969.
3. Charles Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, 1970.
4. B. Ribar, V. Divjaković, R. Herak i B. Prelesnik, Ispitivanje kristalne strukture $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metodom rentgenske difrakcije Zbornik radova PMF knjiga 3, Novi Sad, 1973.
5. Dr S. Garić, Uvod u fiziku čvrstog stanja /skripta/ Novi Sad, 1969.
6. A. I. Kitajgorodskij, Teoriya strukturnovo analiza Izdateljstvo Akademii nauk SSSR, Moskva, 1957.
7. M. A. Poraj-Košić, Praktičeskij kurs rentgenostruktturnovo analiza, Izdateljstvo Moskovskogo universiteta 1960.
8. Reijnond Marej, Uvod u nuklearnu tehniku

