UNIVERZITET U NOVOM SADU

D I P L O M S K I R A D

TEMA: KRISTALNA STRUKTURA $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
METODOM NEUTRONSKE DIFRAKCIJE

U Novom Sadu, marta 1981. godine

SLOBODAN GAGIĆ

Ovaj rad je ostvaren pod rukovodstvom profesora Prirodno-matematičkog fakulteta Dr. Bela Ribara i uz veliku praktičnu pomoć asistenta Lazar Dušana.
Na njihovoj nesebičnoj pomoći i korisnim upustvima ja im se ovim putem zahvaljujem.

Slobodan Gagić

S A D R Ž A J

UVOD

str.

1) Neutronska difrakcija na monokristalu 1

2) Neutronski difraktometar 3

3) Fourierova sinteza 5

4) Diferentna Fourierova sinteza 11

5) Eksperimentalni rad 13

6. Obrada podataka 17

7) Opis strukture 33

8) Izrada modela 35

9) Zaključak 35

LITERATURA - 36

U V O D:

U ovom radu, dato je:

1. teorijske postavke o neutronskoj difrakciji na monokristalima i njena primena na istraživanje kristalne strukture,

2. opis neutronskog difraktometra NUKLEARNOG INSTITUTA "BORIS KIDRIČ" u Vinči,

3. prikaz Fourierove sinteze, kao i diferentne Fourierove sinteze,

4. objašnjeni eksperimentalni deo rada,

5. izneta je obrada podataka dobijenih sa difraktometra,

6. opisana je struktura,

7. objašnjen je način izrade modela.

1) NEUTRONSKA DIFRAKCIJA NA MONOKRISTALIMA

Posle otkrića neutrona (Čedvig 1933. god.), a imajući u vidu De Broljevu hipotezu, Elzaser ukazuje na mogućnost difrakcije neutrona na kristalu. Ubrzo je to i eksperimentalno dokazano. Na ovaj nači stvorena je još jedna metoda za ispitivanje kristalne strukture. Neutronska difrakcija predstavlja komplementarnu metodu sa rendgenskom difrakcijom, tj. primenjuje se u onim slučajevima gde se rendgenskom strukturnom analizom ne može odrediti položaj vodonika. Neutronska difrakcija počela se primenjivati izgradnjom nuklearnih reaktora, jer se iz njih mogao dobiti intenzivan snop neutrona.

Intenzitet difraktovanog snopa neutrona sa uzorka monokristala dat je relacijom:

$$I \propto L F^2 A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.1.$$

gde je:

- L-Lorencov geometrijski faktor, F- strukturna amplituda, A- absorpcioni faktor.

Lorencov geometrijski faktor zavisi od oblika uzorka. Ako je uzorak simetričnog oblika tada je $L = 1/\sin\theta \sin 2\theta$, a za oblik paralelopipeda $L = 1/\sin^2 2\theta$.

Strukturna amplituda analogna je kao i za rendgensku difrakciju

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{n} b_n \exp\left[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1.2.$$

gde je:

- b_n - amplituda rasejanja za neutronsko zračenje, (x, y, z)- frakcione koordinate, (h, k, l)- indeksi ravni.

Vrednost amplitude rasejanja za neutrone (b_n) se odredjuje eksperimentalno. To se radi zbog toga što ne postoji pravilna zavisnost u njenoj promeni u funkciji rednog broja elementa.

Kod rendgenske difrakcije to nije slučaj, tamo postoji zavisnost atomskog faktora rasejanja (f_n) od rednog broja elementa.

Znak za amplitudu neutronskog rasejanja (b_n) može biti, zavisno od rednog broja elemenata, pozitivan ili negativan. On daje faznu razliku izmedju upadnog i rasejanog snopa.

Korekcija na toplotne vibracije je:

$$b_n = b_o \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.3.$$

gde je:

b- amplituda neutronskog rasejanja za mirujuće jezgro,
B- temperaturni faktor.

Absorpcioni faktor (A) je različit za razne uzroke. Za neutronsku difrakciju je mali i ne zavisi od θ.

Kada se uporede izrazi za intenzitet difrakcije za neutrone rendgenske zrake primećujemo da u izrazu 1.1. nedostaje faktor multipliciteta i polarizacioni faktor. To je i razumljivo s obzirom da se upotrebljavaju monohromatizovano zračenje i monokristalni uzorak.

Metodom rendgenske difrakcije zbog činjenice da je amplituda rendgenskog zračenja proporcionalna rednom broju elementa (a intenzitet kako je pokazano, kvadratu amplitude), nije moguće tačno odrediti položaj lakog atoma pored teškog. Rasejanje sa teškog atoma je toliko dominantno da je teško razlučiti udeo lakog elementa u ukupnoj difrakciji. Ovde su naročito značajne strukture oksida teških elemenata, zatim jedinjenja i legure elemenata koji pripadaju lantanidima i aktinidima. U ovu vrstu primene neutronske difrakcije spada i odredjivanje položaja vodonikovih atoma i izračunavanje vodoničnih veza.

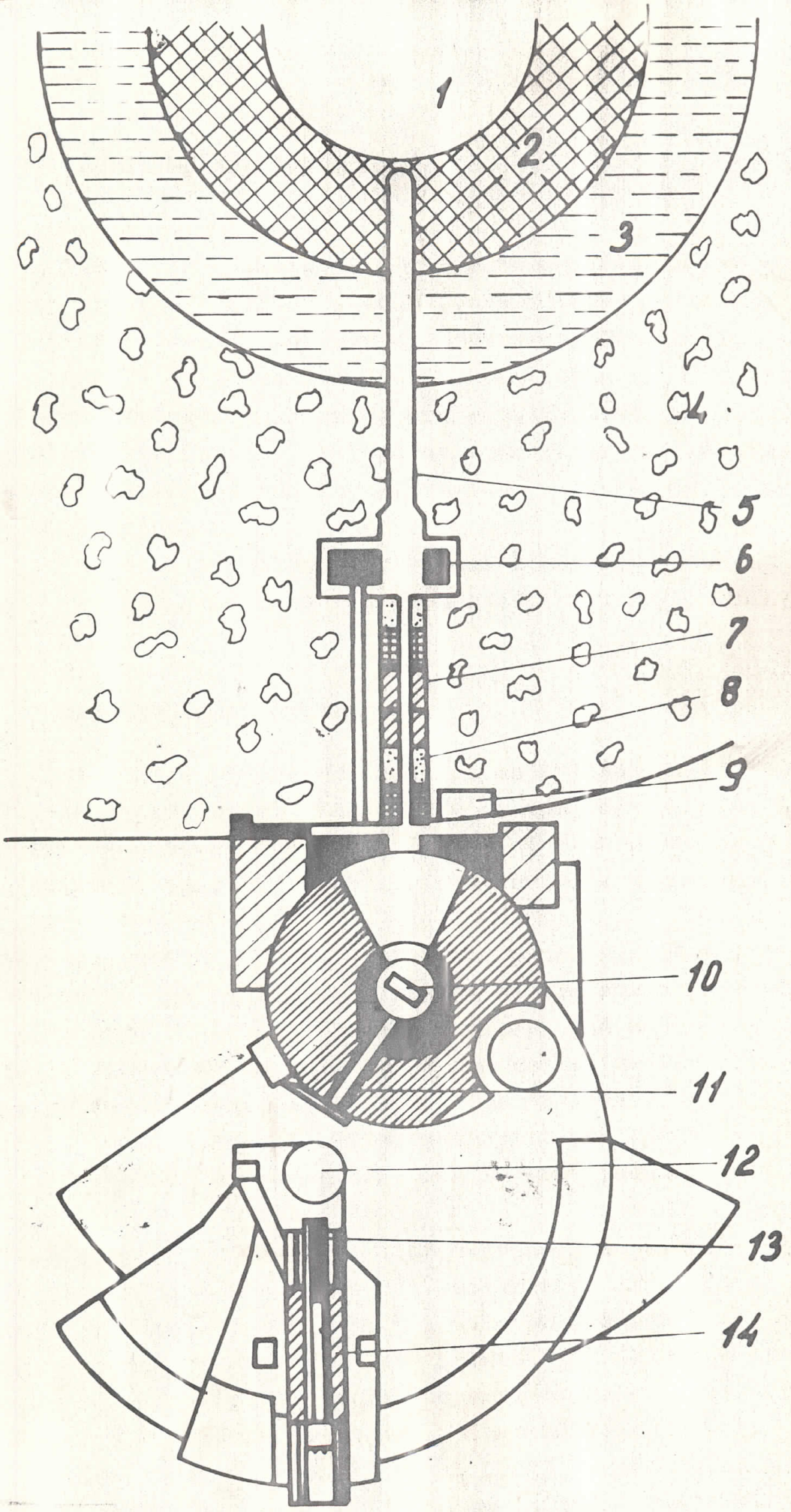
2) NEUTRONSKI DIFRAKTOMETAR

Neutronski difraktometar je prikazan na slici 1. gde su:

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

Izvor neutrona je teškovodni reaktor. On pri snazi od 0,5 MW daje fluks od $5,5 \times 10^{13}$ neutrona po cm^2. U aktivnom delu reaktora neutroni nastaju fisijom U^{235}. Iz njega se kroz horizontalni kanal izvodi snop termalnih neutrona. Raspodela neutrona po brzinama propisana je Maksfelovom funkcijom raspodele.

U kanalu se nalazi kolimator od nerdjajućeg čelika koji daje snop neutrona sa horizontalnom divergencijom od $\pm 20°$. Ulogu monohromatora vrši monokristal bakra. "Beli" snop neutrona pada na monohromator koji je tako orjentisan prema upadnom snopu neutrona da se refleksijom selektuje monohromatski snop talasne dužine od 0,1016 nm. U strogom smislu talasna dužina ovako dobijenih neutrona jeste $\lambda + \Delta\lambda$, pri čemu je



Šema neutronskog difraktometra

Sl. 1.

$\Delta\lambda$ zavisna od horizontalne uglovne divergencije upadnog snopa i mozaičnosti kristala monohromatora. Ukoliko je kolimacija bolja i mozaičnost kristala veća biće manja vrednost $\Delta\lambda$. Uopšte govoreći monohromatizacija snopa neutrona je neophodna etapa pri ispitivanju strukture kristala. To se postiže prema Brag-ovom uslovu:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.1.$$

gde je:

d- rastojanje mrežnih ravni u kristalu, n= 1, 2, 3, ...

Prema tome birajući odgovarajućim načinom ugao θ možemo izdvojiti pomoću kristala snop neutrona sa bilo kojim potrebnom talasnom dužinom, koji zatim možemo koristiti u difrakcionim ispitivanjima.

Dobijanje "monohromatskog" snopa neutrona suštinski se razlikuje od dobijanja monohromatizovanog rendgenskog zračenja. U slučaju rendgenskog zračenja reflektovan snop sadrži samo jednu liniju ili blizak dublet rendgenskog spektra npr. K_α linija bakra, a monohromator samo odvaja tu liniju od ostalog dijapazona talasnih dužina, koji obrazuje fon belog zračenja. U slučaju snopa neutrona nema nikakvog linijskog spektra i monohromator prosto izrezuje opseg talasnih dužina. Širina tog opsega odredjuje se u toj meri, kako je već napomenuto horizontalnom uglovnom divergencijom kolimisanog snopa.

Ovako monohromatizovan snop neutrona se dovodi kroz kanal u zaštiti oko maonohromatora na uzorak. Difraktovani snop prolazi kroz Soler-ov kolimator i pada na BF_3 brojač. To je proporcionalni brojač napunjen bortrifluoridom. Zbog bolje absorpcije neutrona bor se obogaćuje izotopom B^{10}. Brojač je stegnut sa držačem uzorka tako da se pri okretanju uzorka održava odnos 1:2, a kreće se diskontinuirano korakom koji može da varira od $1/12^{\circ}$ do $1/2^{\circ}$ (2θ). U ovom radu korišćen je korak 10 minuta (2θ). Difraktometar je opremljen sa odgovarajućom standardnom elektronikom koja obezbedjuje rad brojača. Sve komande su vršene ručno.

Sa slike 1. se vidi da je monohromator i veliki deo puta snopa neutrona od monohromatora do uzorka smešten u jedan zaštitni cilindar koji je sastavljen od dobrih absorbera neutrona (parafin sa borom) i gama zreka (Olovo). Olovo, naime absorbuje gama zrake koji nastaju 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 gama zračenja. Naime, svega 1% tog mešovitog 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 one bi se rasejao na molekulima materije sa kojom se na svom putu kreće. Deo tog rasejanog zračenja bi upao u brojač čineći tako vrlo visok neutronski fon. Po ed toga takvo zračenje bi bilo opasno po zdravlje eksperimentatora.

3) FOURIEROVA SINTEZA

Uzimajući u obzir da je kristal trodimenzionalna tvorevina , atomi se periodično ponavljaju, pa se i nuklearne gustine takodje periodično ponavljaju. Prema tome, raspodelu nuklearne gustine možemo smatrati kao periodičnu funkciju položaja ρ (x y z). Poznato je iz više matematike da svaku periodičnu funkciju možemo predstaviti trigonometrijskim redom, koji se naziva Fourierovim redom. Na osnovu toga je stvorena metoda za odredjivanje položaja atoma u elementarnoj ćeliji koja se naziva <u>Fourierova sinteza</u>.

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

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

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l}^{\infty} F_{(hkl)} \cdot \exp\left[-2\pi i\,(hx+ky+lz)\right] \quad \ldots\ldots \quad 3.1.$$

$$-\infty$$

gde je:

(x y z) daje vrednost nuklearne gustine u tački (xyz) tj. broj nukleona u jedinici zapremine, (x y z) su koordinate tačke u elementarnoj ćeliji izražene u osnim jedinicama. Koeficijenti F_{hkl} su opažene strukturne amplitude, a V je zapremina jedinične (elementarne) ćelije.

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

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i\,B_{hkl} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.2.$$

Odavde je faza strukturne amplitude F_{hkl}

$$tg\alpha_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.3.$$

Iz

$$F_{hkl} = \sum_{n} b_n \exp\left[2\pi i\,(hx_n + ky_n + lz_n)\right] \quad \ldots\ldots \quad 3.4.$$

gde je:

b_n amplituda neutronskog rasejanja.

sledi da je

$$A_{hkl} = \sum_{n} b_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3.5.$$

$$B_{hkl} = \sum_{n} b_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3.5.$$

Apsolutna vrednost strukturne amplitude je

$$\left| F_{hkl} \right| = \sqrt{A^2_{hkl} + B^2_{hkl}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.6.$$

U slučaju centrosimetrične strukture imaginarni člana je je jednak nuli, pa prema (3.1.) $tg\alpha_{hkl} = 0$, odnosno $\alpha_{hkl} = 0$ ili 180°. Za ovakve faze struktarne amplitude odgovaraju vrednosti + ili - .

Pošto je

$$F_{hkl} = \left| F_{hkl} \right| \exp. \; i \; {}_{hkl} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.7.$$

dobijamo, uzimajući za ${}_{hkl} = 0$ ili 180°, za strukturnu amplitudu

$$F_{hkl} = \pm \; F_{hkl} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.8.$$

Znači za centrosimetrične strukture odredjivanje faze strukturne amplitude se svodi na odredjivanje predznaka + ili -. Imajući u vidu (3.1.) i (3.7.) za nuklearnu gustinu dobijamo za opšti slučaj

$$\rho\,(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}^{\infty} \left| F_{hkl} \right| . \exp. \left[-2\pi i\,(hx+hy+lz) \right. . \exp. \, i\alpha_{hkl} \quad .. \quad 3.9.$$

$$-\infty$$

Fourierova sinteza nam omogućava da nedjemo raspored nuklearne gustine u svakoj tački (xyz) elementarne ćelije, prema (3.1.) trostrukim sumiranjem preko svih indeksa (hkl).

U praksi se ne uzimaju sve vrednosti (kontinualne), x, y, z u elementarnoj ćeliji kristala, za izračunavanje ρ (xyz), već izabrane brojne vrednosti x_1, y_1 i z_1 koje odgovaraju diskretnim tačkama u prostoru. Npr. Ivica jedne ćelije a (odnosno b, odnosno c) podeli se na 60 (do 120) odsečaka, tako da koordinata x (odnosno y, odnosno z) uzima vrednost : 0/60, 1/60, . . . 59/60, a broj tačaka u kojima se traži vrednost funkcije je 60^3, ukoliko struktura nije centrosimetrična.

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

Kako periode jedinične ćelije u svim kristalnim sistemima nisu jednake, tada izračunate brojne vrednosti funkcije ρ (x y z) nisu na jednakim prostornim rastojanjima u tri dimenzije, ako se uzima ista podela po periodima. Zato se trodimenzinalna raspodela nuklearne gustine izračunava po koracima, koje odsecaju paralelne ravni duž najkraće strane jedinične ćelije. Dužine odsečaka na ostalim dvema periodama treba da budu približno iste kao i dužine koraka. Drugim rečima dobija se raspodela nuklearne gustine u dve dimenzije na svakom koraku, odnosno trodimenzionalna raspdela nuklearne gustine u tačkama na (približno) istim rastojanima, koja se u praksi uzima od 0,03 do 0,06 nm. Gornje računanje zbog obinosti vrši elektronski računar.

Zamenom eksponencijalnih čalnova za nuklearnu gustinu dobijamo

$$\rho\,(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}^{\infty}_{-\infty}\left|F_{hkl}\right|\cos\left[2\pi(hx+ky+lz)\alpha_{hkl}\right] \quad . . \quad 3.10.$$

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

$$\rho\,(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}^{\infty}\left(\pm\right)\left|F_{hkl}\right|\cos 2\pi(hx+ky+lz) \quad . . . . . \quad 3.11.$$

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

$$\rho\,(xy) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\left(\pm\right)\left|F_{hko}\right|\cos 2\pi\left[(hx+ky)-\alpha_{hko}\right] \quad . . . \quad 3.12.$$

Za slučaj centrosimetrične strukture

$$\rho(xy) = \frac{1}{A}\sum_h\sum_k \left(\begin{smallmatrix}+\\-\end{smallmatrix}\right)\left|F_{hko}\right|\cos\left|2\pi(kx+hy)\right. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.13.$$

gde je A-površina ravni elementarne ćelije normalna na izabrani kristalografski pravac. Gornje se može izračunati samo sa (hko) refleksima nulte slojne linije. Račun se može izvršiti i bez računara i traje jedan do dva dana.

Izrazi za ostale projekcije

$$\rho(xy) = \frac{1}{A}\sum_h\sum_k \left|F_{hol}\right| \cos\left[2\pi(hx+lz) - \alpha_{hol}\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3.14.$$

Za centrosimetričan slučaj

$$\rho(xz) = \frac{1}{A}\sum_h\sum_k \left(\begin{smallmatrix}+\\-\end{smallmatrix}\right)\left|F_{hol}\right|\cos 2\pi(hx+lz) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3.15.$$

Treća projekcija

$$\rho(yz) = \frac{1}{A}\sum_h\sum_k \left|F_{okl}\right| \cos\left[2\pi(ky+lz) - \alpha_{okl}\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3.16.$$

$$\rho(yz) = \frac{1}{A}\sum_h\sum_k \left(\begin{smallmatrix}+\\-\end{smallmatrix}\right)\left|F_{okl}\right| \cos 2\pi(ky+lz) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.1.7$$

Nedostatak ovoh projekcija je u tome da se u slučaju dva atoma projektuju blizu jedan drugom, njihova projekcja nuklearne gustine se sliva u jedan maksimum,te se iz ovog maksimuma ne može odrediti položaj atoma.

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

Izrazi za računanje rasporeda nuklearne gustine transformišu se radi boljeg računanja za pojedine prostorne grupe. Ovi izrazi su

tabelirani u Inter. Tabl.I za svaku prostornu grupu.

Vidimo da bi izračunali raspored nuklearne gustine, a time iz toga odredili položaj atoma, treba da znamo opažene strukturne amplitude, kao i njihove faze. U eksperimentu dobijamo medjutim samo apsolutne vrednosti strukturne amplitude, dok za fazu ne dobijamo nikakvo obaveštenje. Do sada nije poznata nikakva eksperimentalna metoda za odredjivanje faze strukturne amplitude. Ako bi ona postojala rešenje kristalne strukture bi predstavljlo rutinski posao. č

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

Metoda za odredjivanje predznaka strukturne amplitude imamo nekoliko:

a. Metoda izomorfne zamene

b. Patersonova sinteza

Ako odredjujemo položaj lakih atoma u već poznatoj strukturi, predznak strukturne amplitude možemo dosta tačno odrediti prema postojećoj strukturi.

4) DIFERENTNA FOURIEROVA SINTEZA

Postoji još tačnija metoda za odredjivanje položaja atoma, nego što je Fourierova sinteza. Ta metoda se naziva diferentna Fourierova sinzeta.

U ovoj sintezi za koeficijenta stoje razlike izmedju opaženih i izračunatih strukturnih amplituda.

$$\Delta F = F_o - F_c$$

F_o - je opažena strukturna amplituda, F_c - je izračunata strukturna amplituda.

Diferentna Fourierova sinteza je poznata kao ($F_o - F_c$) sinteza, ili kao ($\rho_o - \rho_c$) sinteza. Nju je prvi predložio Bootk, a primenio Cochron.

Fourierova sinteza se opaženim strukturnim amplitudama je:

$$\rho_o(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}{}_{-\infty}^{\infty} F_o hkl \exp.\left[-2\pi i\,(hx+ky+lz)\right] \quad \ldots\ldots \quad 4.1.$$

a za izračunatu strukturnu amplitudu, koja se izračunava prema predpostavljenom modelu

$$\rho_c(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}{}_{-\infty}^{\infty} F_c hkl \exp.\left[-2\pi i(hx+ky+lz)\right] \quad \ldots\ldots \quad 4.2.$$

Njihova razlika je:

$$\rho_o(xyz) - \rho_c(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}{}_{-\infty}^{\infty}(F_o hkl - F_c hkl)\exp.\left[-2\pi i(hx+ky+lz)\right]. \quad 43.$$

$$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c = \frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l} F_{hkl}\exp.\left[-2\pi i(hx+ky+lz)\right] \quad \ldots\ldots \quad 4.4.$$

Diferentna Fourierova sinteza predstavlja razliku izmedju stvarne nuklearne gustine i nuklearne gustine izračunate na osnovu modela.

Ova sinteza jasno ukazuje na greške u modelu i može da posluži kao baza za utačnjavanje koordinata.

Korekcija greške u lokaciji atoma može da se objasni na jednodimenmzionalnom primeru. Položaj atoma na x-osi biće predstavljen opaženom nuklearnom gustinom (maksimalnom) ρ_o, slika br. 2a.

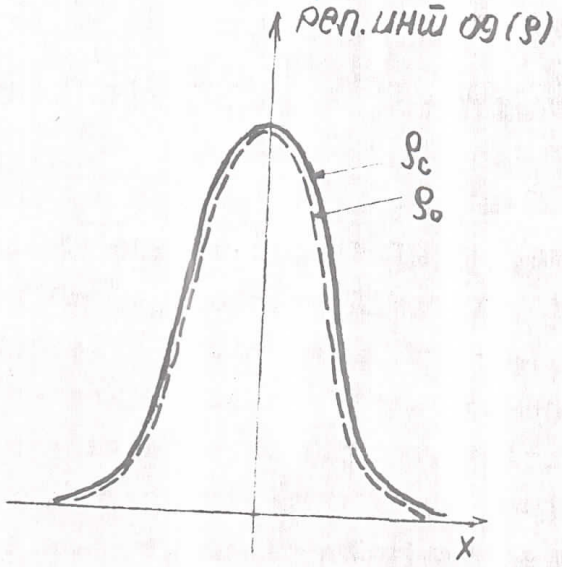
Na istom grafiku nanesimo maksimum vrednosti za izračunatu nuklearnu gustinu ρ_c na osnovu predpostavljenog modela. Ako se ova dva maksimuma (grafici) poklapaju, onda će razlika ($\rho_o - \rho_c$) biti jednaka nuli. U tom slučaju imamo da nam se stvarni i predpostavljeni položaj atoma poklapaju i korekcija jednaka nuli. To bi bila idealna diferentna Fouierova sinteza , rezultat je nula u svim tačkama.

Za slučaj da se predpostavljeni stvarni položaj atoma nepoklapaju, slika br. 2b. tada predpostavljeni položaj pada u negativnom područje, a pored njega je jedan pozitivan maksimum. Jasno je da se položaj atoma mora pomeriti udesno za ε , da bu se ρ_c poklopio sa ρ_o. Koordinatu atoma treba pomeriti ka pozitivnom maksimumu. Ta vrednost ε za koju treba vršiti korekciju u lokaciji može se izračunati.

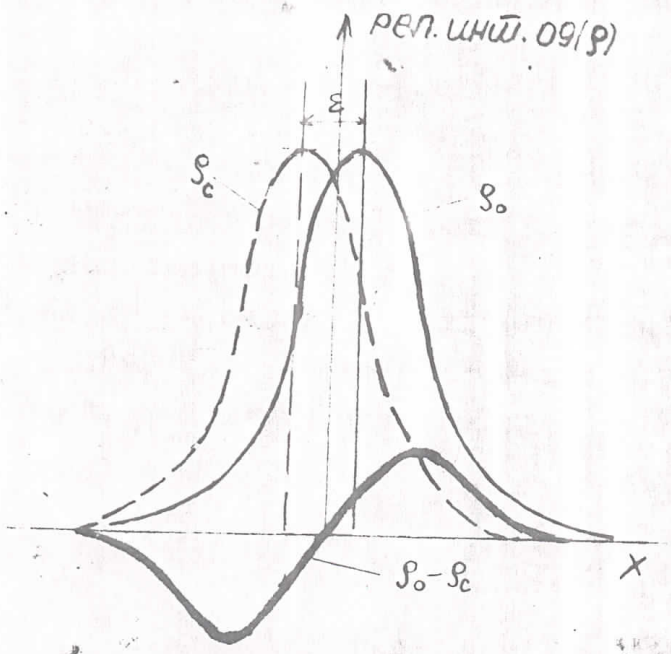
Sa novim položajem atoma dobijamo bolje slaganje opažene (F_o) i računate (F_c) struktirne amplitude, te prema tome nižu vrednost za faktor pouzdanosti R.

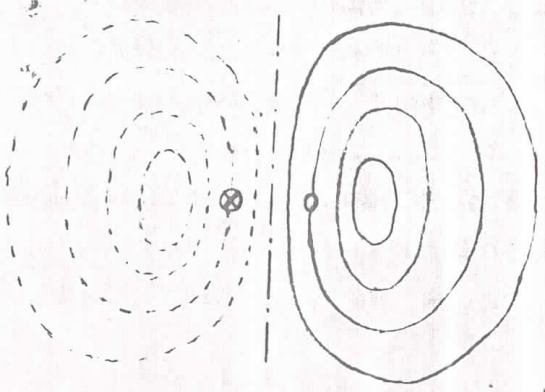
Diferentnom Fourierovom sintezom dobijamo i korekciju za temperaturni faktor B.

Ova sinteza nam daje mogućnost za lokalizovanje položaja, nelokalizovanih atoma u već poznatoj strukturi. U opažene strukturne amplitude (F_o) sadržani su i nelokalizovani atomi, dok se (F_c) računa za strukturu bez tih atoma. Na onim mestima gde u ovoj sintezi postoji razlika ($\rho_o - \rho_c$), kod tih maksimuma treba tražiti položaj nelokalizovanih atoma. Ovo je korišćeno za nalaženje vodonika u našem radu.



a)





в)

Slika 2

5) EKSPERIMENTALNI RAD

A/ Izbor i priprema uzorka

Cilj ovog rada je odredjivanje strukture $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ iz podataka dobijenih neutronskom difrakcijom i na osnovu te strukture pravljenje modela.

Kristali $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ isparavanjem rastvora kalcijum oksida u azotnoj kiselini gustine 1,40 gr/cm^3 u eksikatoru iznad fosforpentoksida su dobijeni. Kristali su providni, bezbojni i higroskopni. Radi zaštite od vlage hermetički se zatvara u stakleni balon.

Uredjaj koji je korišćen u ovom radu je neutronski difratometar MAN u Institutu za nuklearna istraživanja "Boris Kidrič" u Vinči. Brojač difraktometra je povezan sa printerom, koji automatski posle završenog odbrojavanja štampa rezultate i uslove merenja.

B/ Centriranje kristala

Kristal je zalepljen duž b-ose, montiran na goniometrijsku glavu i centriran pomoću rendgenskih zraka. Zajedno sa goniometrijskom glavom pričvršćen je na postolje difraktometra.

C/ Merenje intenziteta

Rendgenskom analizom za kristal $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dobijeni su parametri elementarne ćelije koji iznose: a= 0,628 ± 0,001 nm, b= 0,916±0,002 nm i c= 1,448 ± 0,003 nm. Monoklinički ugao β = 98,6 °. Kristal je centrosimetričan i pripada prostornoj grupi P_{2_1}/n. Pomoću parametara elementarne ćelije (a, b, c) i monokliničkog ugla β, pomoću posebnog programa na računaru CDC-3600 u Institutu za nuklearna istraživanja "Boris Kidrič" u Vinči

izračunati su uslovi pod kojim će doći do difrakcije sa odredjene ravni (hkl) i vrednosti ugla θ na kome treba da se nalazi brojač da bi tu difrakciju registrovali. Isečak iz ovih proračuna dat je na strani 15. Računanje ovih vrednosti vršeno je preko sledećih relacija:

$$\cos\varphi = \frac{(ha^*)^2 + (d^*_{hkl})^2 - (lc^*)^2}{2\, ha^*\, d^*_{hkl}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.1.$$

$$\cos\chi = \frac{kb^*}{d^*_{hkl}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.2.$$

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{d^*_{hkl}}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.3.$$

gde su:

$$a^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.4.$$

$$b^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.5.$$

$$c^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.6.$$

$$d^*_{hkl} = \sqrt{(ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2 + 2hla^*c^*\cos\beta^*} \quad \ldots\ldots \quad 5.7.$$

A, V- zapremina elementarne ćelije $V = \vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})$

Merenje intenziteta difraktovanog snopa neutrona sa ravni (hkl) vršimo na sledeći način:

Ukoliko je kanal reaktora otvoren, pritiskom na dugme najpre se uključi motor koji zatvara kanal. Posle toga se na komandnoj tabli nanose uslovi snimanja: vrednosti za (hkl), vrednosti za ugao φ vreme brojanja brojača koje je tajmerom bilo ograničeno na 30 sekundi, datum, i početni ugao (2 θ) brojača. Brojač se postavlja na $1^{o}20'$ ispred ugla 2 θ na kome se prema proračunu očekuje maksimalni intenzitet difraktovanih nautrona. Nameštaju se za datu ravan (hkl) odgovarajući uglovi φ i χ a isto tako i za

SORTED REFLECTIONS

H	K	L	2 THETA	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	285.20
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	15.75	0.00	306.42
2.	4	0	32.01	0.00	306.42
3	6	0	48.86	0.00	306.42

.....

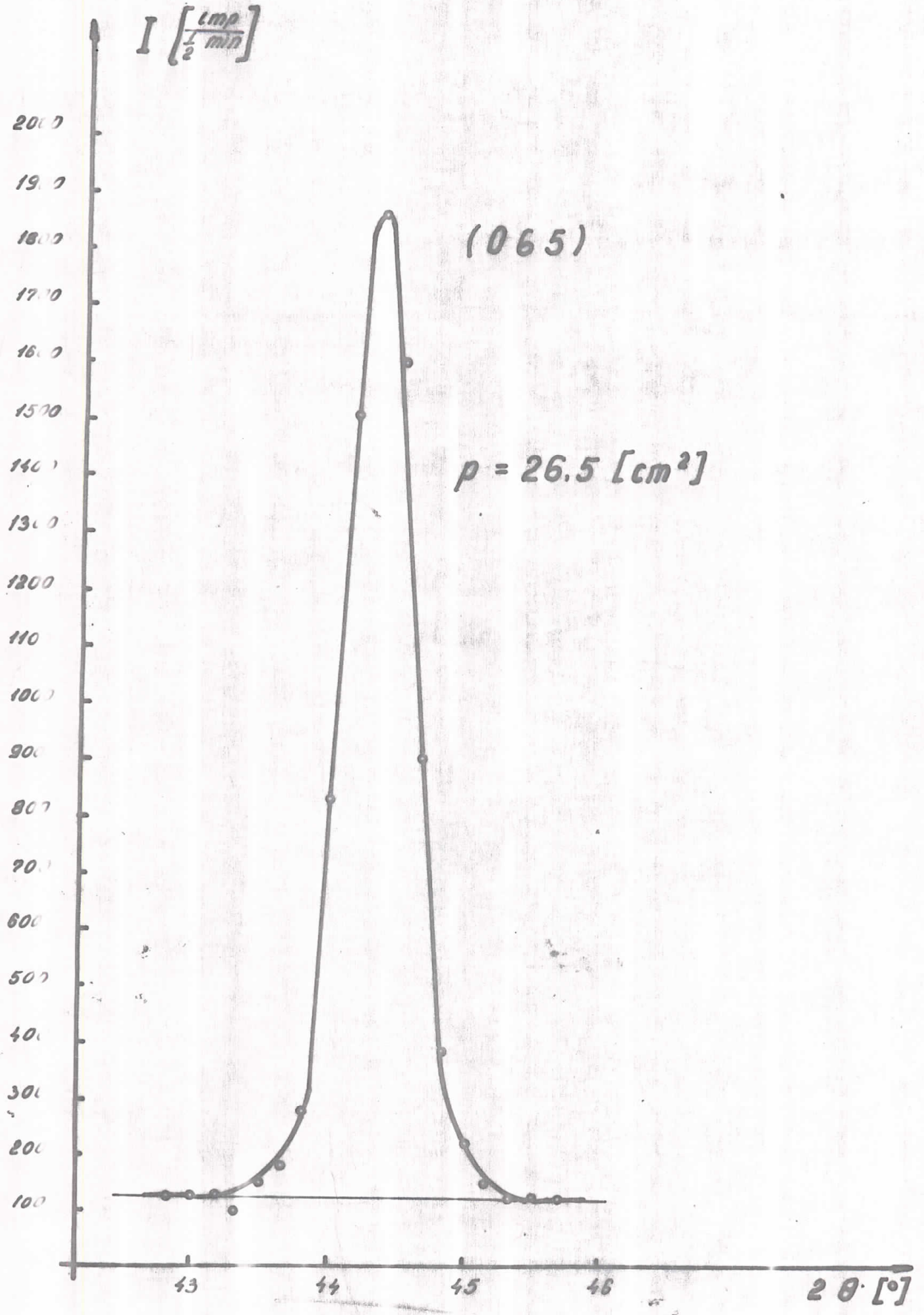
ПРИРОДНОМАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ Библиотека НОВИ САД СФРЈ

ugao 2θ. Posle svega ovoga otvaramo kanal. Na jednom položaju brojač broji 30 sekundi, zatim se vrednost štampa , a brojač se automatski pomera za jedan korak (10 minuta) i brojanje počne otpočetka. Brojanje se vrši do ugla 2 θ + $1^{o}20'$, gde se brojač zaustavlja. Tako je izmerena jedna refleksija za oko 20 minuta. Sada se kanal zatvara, nanose se nove vrednosti za ugao φ i χ kao i za 2θ i postupak se ponavlja. U prilogu broj 1. dat je isečak iz rezultata merenja štampanih na printeru.

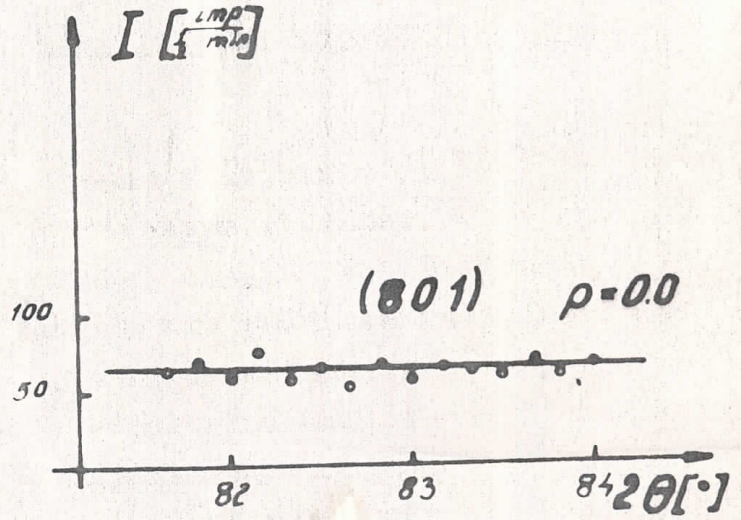
Svaka refleksija je grafički predstavljena na milimetarskoj hartiji. Grafički prikaz zavisnosti broja impulsa, odnosno intenziteta difraktovanih neutrona u funkciji ugla 2 θ predstavljen je na slikama br. 3. i 4. Na slici br. 4b. prikazan je jedan pogašeni refleks. Ukupno je izmereno pa i nacrtano 1830 refleksija. Od toga je bilo nepogašenih 1475. Pogašeni su svi refleksi tipa (h0l) kada je zbir indeksa h i l neparan broj, i refleksi (0k0) za sve neparne vrednosti k. Ovakav spektar pogašenih refleksa karakterističan je za prostornu grupu $P2_1/n$.

Za intenzitet difrakcije uzima se površina na grafiku izmedju krive i povučen prave koja predstavlja fon. Površine su izmerena planimetrom. Merenje je vršeno za svaku refleksiju dva puta, a za konačnu vrednost uzeta je srednja vrednost.

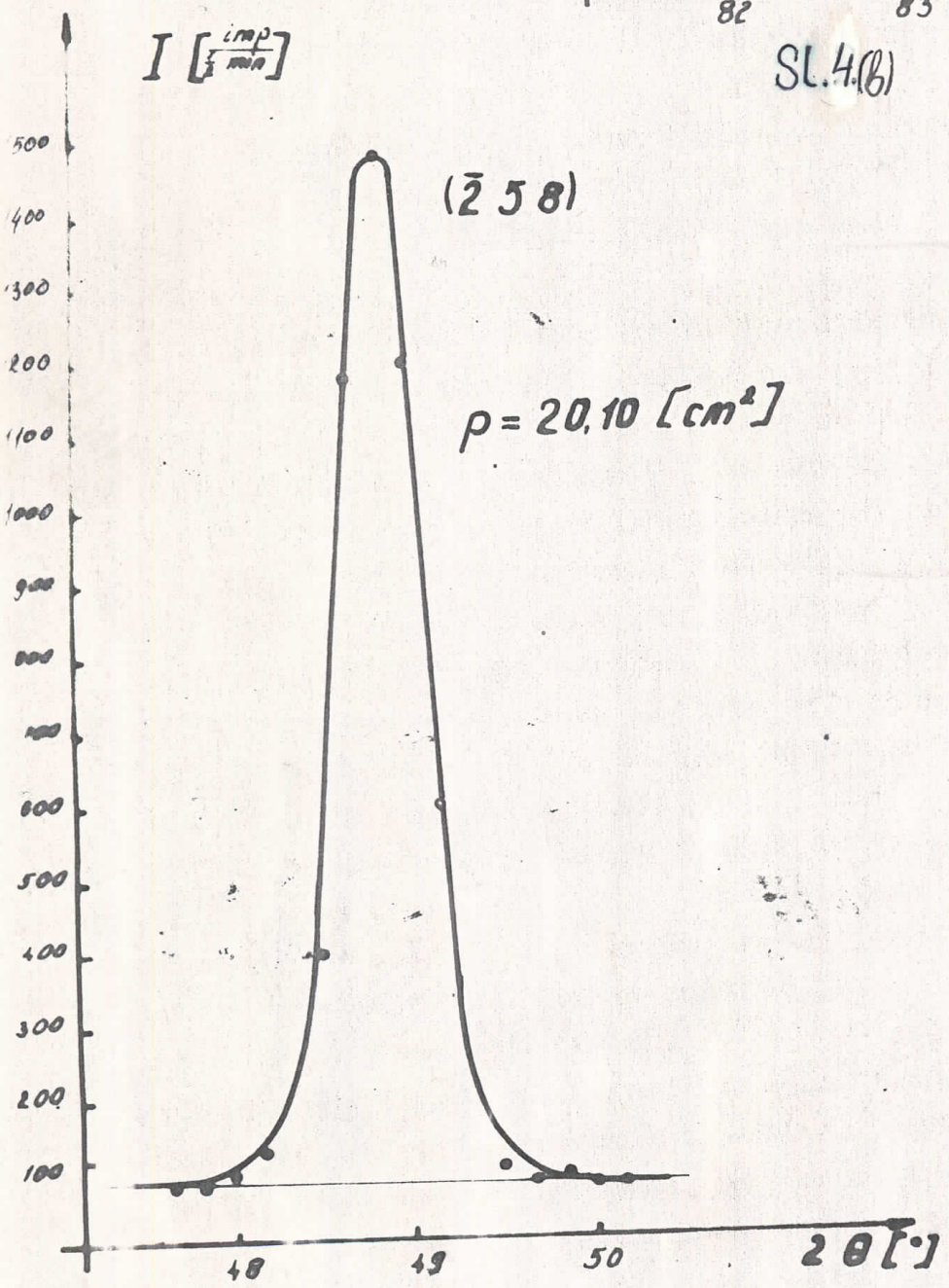
Sledeći korak se sastojao u bušenju kartica da bi se mogla izvršiti računska obrada podataka. Na jednoj kartici su izbušene vrednosti (h k l) i intenzitet difrakcije. Ukupno je bilo 1475 kartica.



SL. 3


I [imp/s min]
100
50
(801)
p=0.0
82
83
84
2θ[°]

Sl.4.(b)


I [imp/s min]
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
(2̄ 5 8)
p = 20,10 [cm²]
48
49
50
2θ[°]

Sl.4.

6) OBRADA PODATAKA

Obrada podataka vršena je u tri etape:

a. Korekcija intenziteta

b. Utačnjavanje atomskih koordinata

c. Lokalizacija vodonikovih atoma

Najpre je izvršena korekcija intenziteta na Lorencov geometrijski faktor, a potom utačnjavanje atomskih koordinata (osim vodonika). Ovo utačnjavanje vršeno je na osnovu podataka dobijenih iz neutronske i rendgenske difrakcije. Strukturni faktor F_c računat je na osnovu koordinata dobijenih rendgenskom difrakcijom, a opaženi F_o pomoću podataka dobijenih neutronskom difrakcijom. Medjutim, eksperimentalno dobijene vrednosti za F_o su relativne i da bi smo ih mogli uporediti sa F_c moramo ih normirati u odnosu na F_c, odnosno, moramo ih pomnožiti sa faktorom skale k, čija se vrednost nalazi kao

$$K = \frac{\sum F_o}{\sum F_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6.1.$$

Tako dobijene vrednosti $F_o \times K$ su na apsolutnoj skali i njih računamo u sledećem koraku: Istovremeno se vrši izračunavanje faktora pouzdanosti R, koji se nalazi kao

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6.2.$$

Očigledno je da će tačn ost biti veća ukoliko je izraz u brojocu $\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|$ manji, odnosno ukoliko se opaženi strukturni faktori dobiveni metodom neutronske difrakcije manje razlikuju od izračunatih. Izračunata vrednost faktora tačnosti u ovom koraku R = 45,9%.

U sledećem ciklusu vršeno je utačnjavanje koordinata i izotropnih temperaturnih faktora atoma. Naime uzima se u obzir toplotno oscilovanje atoma. Predpostavka je, da svaki atom u svim pravcima osciluje na isti način. Uzimajući to u obzir izračunate su nove vrednosti za koordinate, temperatu-

rne faktore B i strukturne faktore F_c što je smanjilo fator tačnosti na 32,1%.

Sledeći korak u računanju predstavljalo je anizotropno utačnavanje. Tu se uzima u obzir činjenica da atomi u različitim pravcima izvode različite oscilacije. Proračunavanjem su dobivene konačne vrednosti koordinata atoma (osim vodonikovih) kristala $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i strukturnih faktora F_c, i ovaj proračun je dao još manju vrednost za faktor pouzdanosti (R=28,9%).

Značajno je napomenuti da je računar u svim ciklusima programa NUCLS vršio utačnjavanje koordinata i temperaturnih faktora metodom najmanjih kavdrata. Ova se metoda sastoji u nalaženju minimuma funkcije

$$D = \sum_{hkl} w(|F_o|-|F_c|)^2 = \min \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6.3.$$

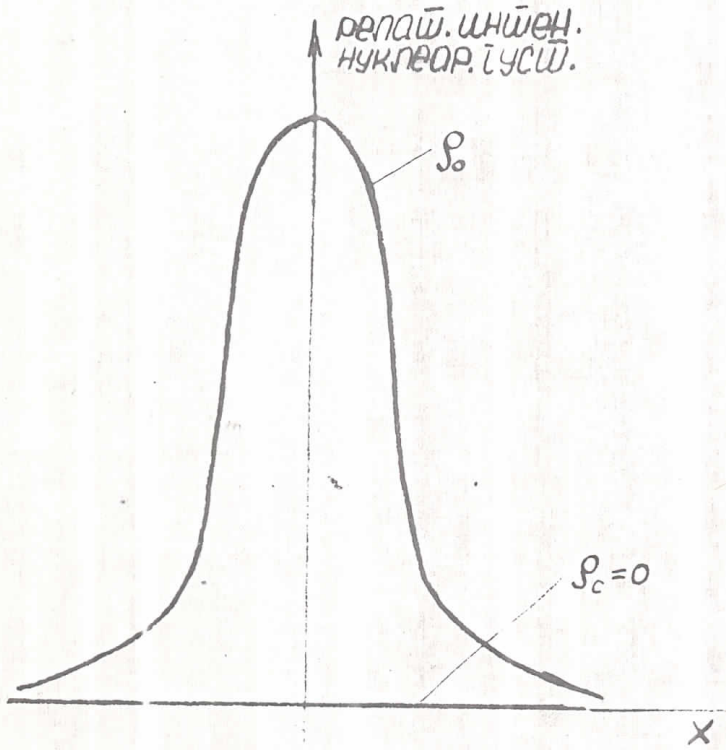
to jest da se nadju takve vrednosti za koordinate x, y i z i temperaturne faktore B, pomoću kojih, ako se računa F_c, D ima minimum. $\sum_{hkl}$ označava sumiranje preko svih opažanih refleksa a w je tkz. težinska funkcija koja se pripisuje pojedinim refleksima s obzirom na njihovu važnost (w je obrnuto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

Atomi vodonika lokalizovani su diferentnom Fourierovom sintezom.

U diferentnoj Fourierovoj sintezi dobićemo maksimume za razliku nuklearnih gustina ($\rho_o - \rho_c$), a ti maksimumi će se pojaviti zbog prisustva vodonika. Na taj način je i vodonik bio lokalizovan.

Vrednosti nuklearnih gustina $\rho_c = 0$, jer u računu (F_c) ne uzimamo vodonik, tako da maksimum u sintezi predstavlja nuklearna gustina ρ_o. Na tom mestu se nalazi vodonik. To je prikazano na jednodimenzionom primeru na slici 5.

Diferentna Fourierova sinteza vršena je pomoću programa FORDAP na računaru CDC-3600 u Institutu za nuklearna istraživanja "Boris Kidrič" u Vinči. Najpre su tražene maksimalne negativne vrednosti nuklearne gustine, jer se tu treba očekivati položaj vodonikovih atoma.



SL. 5

Za odredjivanje koordinate x uzimaju se sem maksimuma i vrednosti za nekoliko susednih x-sa, sa mesta gde se nalazi maksimum. Zatim se te vrednosti nanose na grafik (slika 6.) iz čega se ekstrapolacijom dobija vrednost za x.

Za koordinate y i z uzima se nekoliko vrednosti oko maksimuma, za x u kome se nalazi maksimum, pa se vrednosti y i z nalaze grafički kao i za x (slika 6.)

U tabeli br. 1. date su vrednosti F_o i F_c za odredjene ravni (h k l).

Dobijeni rezultati za koordinate atoma kristala $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ neutronskom difrakcijom dati su u tabeli br. 2. Radi poredjenja u zagradama su date i vrednosti koordinata odredjene rendgenskom difrakcijom.

Nalaženje rastojanja i uglova vršeno je na elektronskom računaru na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Medjuatomsko rastojanje b je računato preko sledeće relacije:

$$d = \sqrt{(\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2 + (\Delta Z)^2 + 2|\Delta Y||\Delta Z|\cos\beta} \quad \ldots\ldots \quad 6.4.$$

gde je:

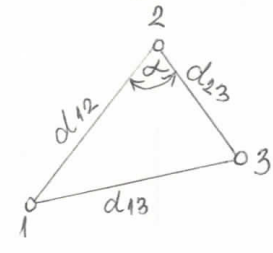
$\Delta X = Xi - Xj \qquad \Delta Y = Yi - Yj \qquad \Delta Z = Zi - Zj$

X, Y, Z su koordinate datih atoma:

$X = ax \qquad Y = by \qquad Z = cz$

x, y, z su koordinate date u tabeli br. 2. u delovima perioda translacije elementarne ćelije (frakcione koordinate).

$$\cos\alpha = \frac{d_{12}^2 + d_{23}^2 - d_{13}^2}{2d_{12}d_{23}}$$



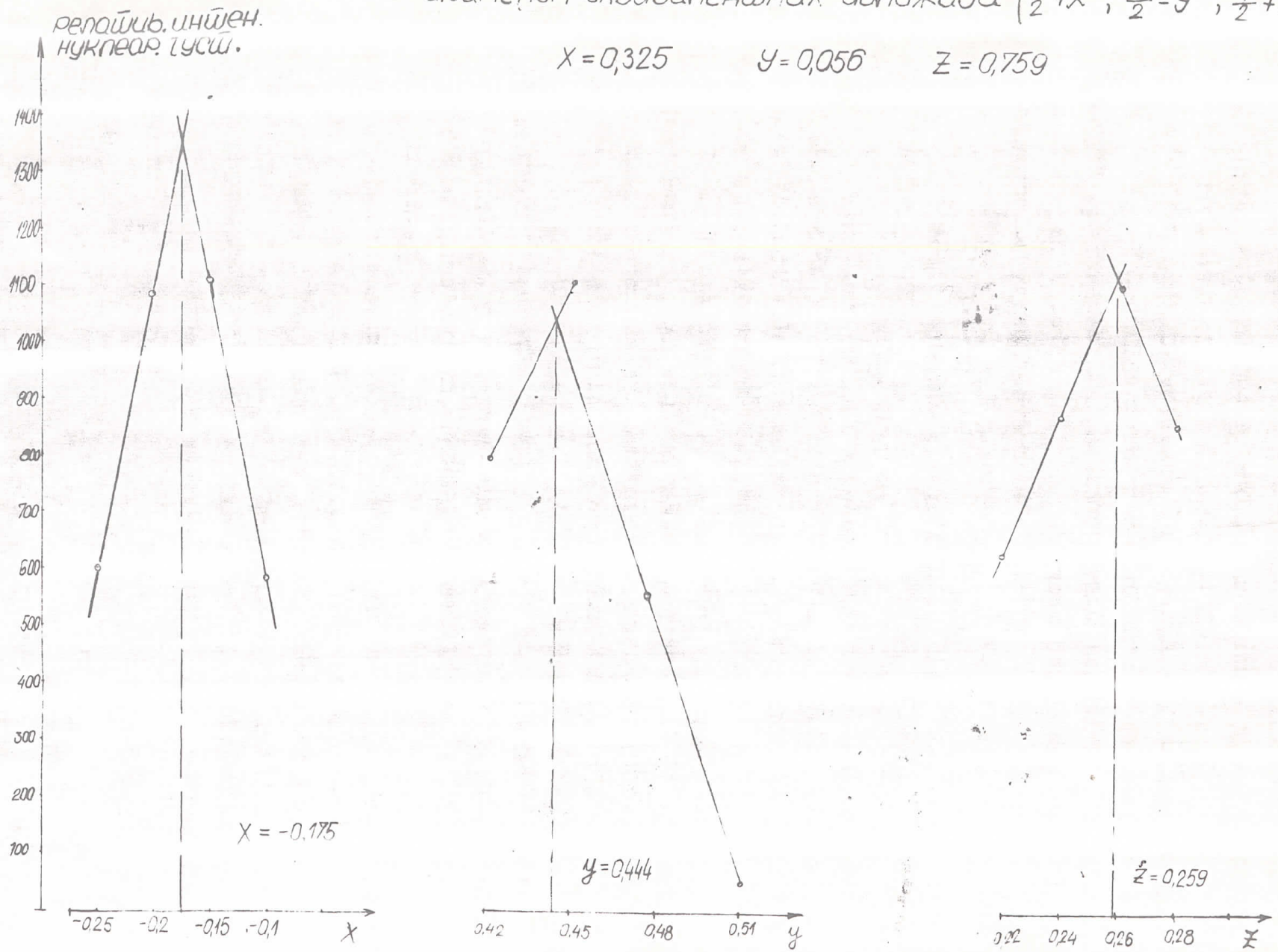
Na karticama smo izbušili vrednosi koordinata (x y z) i ekvivalentne položaje koje dozvoljava prostorna grupa $P2_1/n$. Ti ekvivalentni položaji su:

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

Ako je neka vrednost x, y, ili z bila negativna vršena je transformacija pomoću ovih ekvivalentnih položaja. U tabeli br. 3. data su medjuatomska rastojanja.

примењом еквивалентних положаја $\left(\frac{1}{2}+x\ ,\ \frac{1}{2}-y\ ,\ \frac{1}{2}+z\right)$ добијамо

$x = 0{,}325 \qquad y = 0{,}056 \qquad z = 0{,}759$



H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
0	0	4	9.3	8.1	0	5	18	0.5	0.6
0	0	6	5.4	3.3	0	6	0	2.9	2.5
0	0	8	5.1	5.1	0	6	1	3.8	3.6
0	0	10	4.9	5.5	0	6	2	2.2	1.9
0	0	12	2.0	1.5	0	6	3	6.0	9.0
0	0	16	4.1	2.8	0	6	4	3.1	2.7
0	1	2	14.5	10.0	0	6	5	4.5	4.8
0	1	5	1.5	1.4	0	6	6	0.7	0.4
0	1	6	4.3	5.8	0	6	7	1.9	1.4
0	1	8	1.3	1.1	0	6	8	0.8	1.0
0	1	9	0.5	0.7	0	6	11	2.7	2.8
0	1	10	4.9	4.9	0	6	16	0.5	0.4
0	1	12	0.4	0.4	0	7	2	2.6	2.3
0	1	14	2.6	2.3	0	7	3	2.9	2.9
0	1	15	0.5	0.9	0	7	5	0.5	0.4
0	1	17	0.7	0.5	0	7	7	1.3	0.7
0	2	0	8.4	5.5	0	7	9	1.8	1.4
0	2	3	6.1	3.0	0	7	11	2.1	1.8
0	2	6	1.6	1.2	0	8	0	2.7	3.2
0	2	7	2.2	1.2	0	8	3	1.7	1.4
0	2	9	2.3	1.4	0	8	5	2.1	1.3
0	2	10	2.4	2.5	0	8	7	0.4	0.5
0	2	11	1.8	2.1	0	8	8	2.3	2.0
0	2	12	2.0	2.5	0	8	9	1.7	1.3
0	2	13	1.7	1.2	0	8	11	0.2	0.2
0	2	14	3.0	3.0	0	8	13	1.6	1.3
0	2	15	1.9	1.4	0	8	14	0.6	0.7
0	2	17	0.8	0.5	0	9	2	3.9	4.6
0	2	19	1.2	1.0	0	9	7	0.9	0.6
0	3	1	2.9	1.6	0	9	8	1.0	0.6
0	3	3	3.7	3.4	0	9	9	1.0	0.8
0	3	4	5.5	3.6	0	9	10	0.8	0.9
0	3	5	5.0	4.3	0	10	0	0.9	0.9
0	3	7	3.3	3.2	0	10	2	0.9	0.8
0	3	8	2.7	2.3	0	10	3	2.9	2.7
0	3	10	3.1	2.6	0	10	6	1.6	1.5
0	3	11	2.5	3.4	0	10	8	1.4	0.9
0	3	16	1.2	0.8	0	10	9	0.4	0.2
0	3	17	0.6	0.5	0	10	12	0.7	0.8
0	4	0	4.4	4.6	0	11	2	0.5	0.3
0	4	3	2.5	1.5	0	11	4	1.2	0.9
0	4	5	3.9	3.2	0	11	5	0.4	0.3
0	4	6	5.2	6.0	0	11	6	0.7	0.5
0	4	7	3.1	2.1	0	11	8	1.4	1.0
0	4	9	1.3	1.0	0	11	9	0.7	0.5
0	4	10	4.1	4.8	0	12	0	1.5	1.3
0	4	11	2.2	2.2	0	12	6	0.5	0.3
0	4	14	1.1	1.2	1	0	1	10.0	9.0
0	4	15	0.5	0.3	1	0	5	5.4	6.5
0	4	16	2.2	1.7	1	0	7	3.0	2.9
0	5	2	3.3	2.1	1	0	9	3.5	3.2
0	5	6	2.1	1.4	1	1	0	10.2	8.1
0	5	8	4.0	4.2	1	1	6	2.8	2.3
0	5	9	3.6	3.5	1	1	7	2.1	2.1
0	5	11	3.6	3.9	1	1	8	3.1	2.5
0	5	12	1.4	1.6	1	1	9	1.7	1.6
0	5	13	2.0	1.7	1	1	10	2.2	2.2
0	5	14	1.2	0.7	1	1	13	1.4	1.8
0	5	15	1.9	1.5	1	1	14	2.3	2.4
0	5	16	1.0	0.7	1	2	1	3.6	1.5
1	2	2	6.9	4.4	1	7	3	3.1	3.1
1	2	3	5.7	4.4	1	7	4	2.7	2.1
1	2	4	5.7	4.6	1	7	6	0.5	0.1
1	2	5	4.8	4.7	1	7	7	3.0	2.9
1	2	6	4.8	4.8	1	7	8	1.2	1.1
1	2	7	2.8	1.7	1	7	9	0.3	0.6
1	2	8	2.4	2.3	1	7	13	0.6	0.6
1	2	10	2.4	1.8	1	7	14	0.8	0.5
1	2	12	1.9	1.6	1	8	0	1.6	0.9
1	2	13	1.1	1.0	1	8	1	1.9	2.0
1	2	15	1.8	1.7	1	8	3	1.8	1.5
1	3	0	6.4	5.7	1	8	4	1.9	1.1
1	3	1	6.7	6.3	1	8	5	2.7	2.0
1	3	2	3.8	2.3	1	8	7	0.4	0.5
1	3	4	3.8	4.7	1	8	8	1.7	1.0
1	3	5	4.4	5.7	1	8	10	2.0	1.7
1	3	6	2.1	1.7	1	8	12	0.8	0.6
1	3	7	3.2	3.4	1	8	14	1.2	0.9
1	3	10	2.9	4.4	1	9	0	4.7	5.1
1	3	12	0.6	0.7	1	9	2	2.6	2.3
1	3	13	2.7	4.2	1	9	3	3.7	3.2
1	3	14	2.5	2.3	1	9	4	2.3	1.4
1	3	15	0.9	0.9	1	9	6	1.0	0.7
1	3	16	0.8	0.7	1	9	7	1.0	1.1
1	4	1	0.8	0.4	1	9	8	0.8	0.7

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
1	4	2	4.9	4.9	1	9	10	1.1	0.9
1	4	6	3.3	3.2	1	9	11	0.5	0.9
1	4	7	2.4	1.9	1	9	13	1.6	1.1
1	4	9	1.5	1.4	1	10	0	1.2	0.7
1	4	11	4.0	5.5	1	10	1	1.0	0.9
1	4	13	1.0	1.0	1	10	2	1.9	2.4
1	4	14	0.5	0.3	1	10	3	1.1	1.2
1	4	15	2.0	2.0	1	10	4	1.1	1.0
1	5	0	2.0	1.5	1	10	5	1.0	0.8
1	5	1	2.3	2.3	1	10	6	1.7	1.0
1	5	3	2.8	1.8	1	10	8	0.3	0.3
1	5	4	3.2	2.8	1	11	0	2.0	1.2
1	5	5	4.4	4.5	1	11	1	0.7	0.8
1	5	7	2.9	3.0	1	11	3	0.6	0.4
1	5	8	1.5	1.0	1	11	7	1.8	0.8
1	5	9	0.8	0.9	1	12	1	0.5	0.6
1	5	10	1.1	0.7	1	12	2	1.0	0.8
1	5	11	1.4	1.0	1	12	3	1.6	1.2
1	5	12	0.7	0.8	1	12	5	0.3	0.2
1	5	13	2.5	2.0	2	0	0	8.0	7.2
1	5	15	1.2	0.8	2	0	2	7.0	11.1
1	5	16	0.9	1.2	2	0	4	5.1	6.0
1	6	0	3.8	4.0	2	0	6	2.8	2.0
1	6	1	1.6	1.8	2	0	8	1.4	1.1
1	6	2	1.9	0.9	2	0	10	2.3	2.6
1	6	4	1.2	0.8	2	0	12	1.3	1.2
1	6	5	2.0	1.6	2	0	14	2.6	2.3
1	6	8	2.4	1.9	2	0	16	0.9	0.7
1	6	9	2.0	1.9	2	1	0	8.8	8.6
1	6	10	1.6	1.6	2	1	1	4.1	3.7
1	6	11	0.6	0.4	2	1	5	4.7	4.4
1	6	15	1.0	0.8	2	1	7	1.5	1.2
1	6	16	0.9	0.8	2	1	8	5.7	7.5
1	7	0	1.2	1.0	2	1	9	0.9	1.0
1	7	1	1.6	1.4	2	1	11	0.8	0.5
2	1	12	3.3	3.5	2	5	14	1.6	1.5
2	1	13	1.5	1.2	2	5	16	0.6	0.6
2	1	15	1.2	1.0	2	6	0	3.6	3.4
2	1	16	1.9	1.9	2	6	1	5.1	7.1
2	1	18	0.9	0.7	2	6	2	1.6	1.0
2	2	0	7.1	5.9	2	6	3	4.5	5.0
2	2	1	4.1	3.4	2	6	4	2.5	1.8
2	2	2	6.9	7.0	2	6	5	3.8	4.6
2	2	3	1.4	0.9	2	6	7	1.4	0.6
2	2	5	2.5	2.3	2	6	8	1.3	0.8
2	2	6	3.9	2.9	2	6	9	1.3	1.0
2	2	7	3.2	2.8	2	6	10	1.0	0.9
2	2	9	3.4	3.7	2	6	11	2.2	1.4
2	2	11	2.5	2.4	2	6	13	2.2	2.2
2	2	12	1.6	0.9	2	7	0	1.2	0.7
2	2	13	1.8	1.7	2	7	1	1.2	0.8
2	2	16	0.7	0.6	2	7	2	2.5	2.0
2	2	17	0.9	0.8	2	7	3	3.2	2.3
2	2	18	0.4	0.6	2	7	5	2.8	2.8
2	3	0	9.9	7.4	2	7	6	3.4	2.7
2	3	1	3.9	2.8	2	7	7	1.1	0.7
2	3	2	5.1	4.7	2	7	9	1.8	1.7

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
2	3	3	5.6	5.8	2	7	10	0.8	0.8
2	3	4	2.0	1.6	2	7	11	2.3	2.5
2	3	5	3.6	3.1	2	7	12	0.8	0.9
2	3	6	2.9	2.6	2	7	13	1.0	1.0
2	3	7	1.6	1.1	2	8	1	1.5	1.6
2	3	8	1.4	1.3	2	8	2	2.2	2.1
2	3	9	2.0	2.2	2	8	5	1.9	1.9
2	3	11	1.4	1.6	2	8	6	2.7	1.8
2	3	12	1.3	1.4	2	8	7	0.8	0.9
2	3	13	1.3	1.1	2	8	9	0.4	0.4
2	3	15	1.0	0.9	2	8	10	0.9	0.8
2	3	17	0.8	0.7	2	8	11	0.7	0.5
2	3	18	0.4	0.5	2	8	13	1.3	1.0
2	4	1	2.6	2.1	2	8	14	0.8	0.8
2	4	2	3.9	3.4	2	9	0	4.0	4.4
2	4	3	1.5	0.7	2	9	1	2.1	1.7
2	4	5	3.0	2.5	2	9	2	0.8	0.8
2	4	6	2.4	2.1	2	9	3	1.1	0.7
2	4	7	3.8	3.4	2	9	4	0.4	0.3
2	4	8	3.9	3.7	2	9	5	2.0	1.9
2	4	9	2.4	2.3	2	9	6	1.2	1.0
2	4	12	0.7	0.6	2	9	8	2.0	1.2
2	4	13	0.5	0.6	2	9	10	0.8	0.5
2	4	15	1.1	1.0	2	10	1	1.3	1.1
2	4	16	1.2	1.2	2	10	3	2.0	2.0
2	4	17	0.7	0.5	2	10	4	1.6	1.3
2	5	0	0.5	0.8	2	10	7	1.4	1.0
2	5	1	2.1	1.8	2	10	9	1.3	0.7
2	5	2	1.1	0.6	2	10	10	1.3	1.2
2	5	3	4.2	3.9	2	11	1	0.5	0.4
2	5	4	1.2	0.7	2	11	6	1.0	0.5
2	5	5	1.1	1.0	2	12	2	0.8	0.9
2	5	6	3.1	2.4	2	12	3	1.0	0.5
2	5	7	2.1	1.4	3	0	1	5.2	6.8
2	5	9	1.3	1.0	3	0	3	4.5	5.8
2	5	10	2.1	2.5	3	0	5	2.4	2.1
2	5	11	3.5	4.0	3	0	7	2.3	2.0
2	5	13	1.2	0.9	3	0	9	1.2	1.2
3	0	13	1.2	0.7	3	5	15	1.1	1.0
3	0	15	0.8	1.0	3	6	1	1.7	1.4
3	1	1	5.2	5.7	3	6	2	2.2	1.5
3	1	2	0.6	0.0	3	6	3	1.5	1.4
3	1	3	2.6	3.4	3	6	5	3.0	2.5
3	1	5	5.0	6.3	3	6	7	1.8	1.8
3	1	8	1.6	1.1	3	6	8	1.4	1.3
3	1	9	1.7	1.8	3	6	9	0.8	0.7
3	1	12	2.0	1.8	3	6	10	1.0	0.6
3	1	13	0.9	0.8	3	6	13	1.2	1.4
3	1	15	0.7	0.5	3	6	14	1.6	1.2
3	1	16	1.3	1.2	3	7	0	2.6	2.8
3	1	17	0.6	0.6	3	7	1	1.3	1.1
3	2	2	4.4	3.9	3	7	2	1.3	0.9
3	2	3	1.7	2.1	3	7	4	1.2	1.2
3	2	4	0.6	0.6	3	7	5	2.3	1.8
3	2	6	3.1	3.5	3	7	6	0.7	0.5
3	2	7	3.3	5.0	3	7	7	0.3	0.4
3	2	9	1.0	0.6	3	7	8	1.1	1.1

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
3	2	10	2.4	2.4	3	7	9	0.7	0.6
3	2	11	3.1	3.3	3	7	11	0.5	0.4
3	2	12	1.6	0.9	3	8	0	2,8	2.4
3	2	13	1.6	1.5	3	8	1	2.2	1.1
3	2	14	1.5	1.1	3	8	2	1.9	1.5
3	2	15	1.6	1.6	3	8	3	2.5	1.7
3	2	16	0.8	0.6	3	8	4	3.1	2.6
3	3	0	1.8	1.9	3	8	5	2.5	1.8
3	3	1	2.4	2.2	3	8	7	0.9	0.8
3	3	2	5.7	6.5	3	8	8	1.7	1.1
3	3	3	1.6	1.4	3	8	10	0.4	0.4
3	3	7	0.9	0.8	3	8	11	0.9	0.4
3	3	8	1.0	0.4	3	8	12	0.6	0.4
3	3	9	1.0	0.6	3	9	2	2.1	2.1
3	3	10	1.1	0.6	3	9	3	2.1	2.0
3	3	11	3.3	3.2	3	9	5	1.6	0.9
3	3	13	1.0	0.7	3	9	7	1.4	0.9
3	3	14	1.5	0.9	3	9	9	0.5	0.5
3	3	15	2.2	1.7	3	9	10	0.5	0.5
3	3	16	0.9	0.8	3	10	0	2.6	2.2
3	4	1	1.2	1.2	3	10	1	0.6	0.3
3	4	2	1.2	1.2	3	10	2	1.0	0.7
3	4	3	2.0	1.5	3	10	8	0.8	0.6
3	4	4	4.2	3.7	3	11	2	2.2	1.8
3	4	5	3.3	3.0	3	11	3	0.5	0.5
3	4	8	2.3	2.1	3	11	4	1.3	0.8
3	4	9	1.7	1.6	4	0	0	3.3	2.3
3	4	10	1.9	1.7	4	0	10	2.2	1.7
3	4	11	1.6	1.0	4	0	12	0.8	1.3
3	4	13	1.7	1.6	4	0	14	1.9	1.6
3	4	15	0.9	0.5	4	1	2	1.6	1.4
3	4	16	0.9	0.6	4	1	4	4.4	7.0
3	5	0	3.3	2.8	4	1	6	1.4	1.0
3	5	1	2.4	1.6	4	1	7	1.6	1.1
3	5	3	0.9	1.0	4	1	10	2.6	2.7
3	5	6	1.9	1.7	4	1	12	1.0	1.0
3	5	7	2.0	1.4	4	1	13	0.9	0.5
3	5	9	0.9	0.7	4	1	16	1.0	0.6
3	5	11	1.4	0.6	4	2	0	3.8	3.6
3	5	12	0.8	0.7	4	2	1	2.6	3.3
3	5	13	0.7	0.8	4	2	2	2.3	2.9
4	2	3	3.1	3.7	5	0	9	1.1	0.7
4	2	6	0.8	0.5	5	0	11	1.7	1.1
4	2	7	2.4	2.1	5	0	13	1.8	1.2
4	2	8	1.6	0.8	5	1	1	2.3	2.1
4	2	9	2.5	2.0	5	1	2	1.4	1.4
4	2	10	1.7	1.3	5	1	3	2.6	2.5
4	2	15	0.8	0.5	5	1	4	2.3	1.8
4	2	16	1.0	0.7	5	1	5	2.1	2.8
4	3	1	4.3	4.8	5	1	7	1.9	1.5
4	3	2	1.8	2.4	5	1	10	1.6	1.5
4	3	3	3.5	3.2	5	1	11	1.2	0.8
4	3	4	1.8	1.7	5	1	12	1.0	0.6
4	3	6	2.3	1.8	5	1	13	1.7	1.0
4	3	9	2.3	2.2	5	2	1	2.3	2.0
4	3	10	1.9	1.5	5	2	3	2.5	2.8
4	4	0	1.8	1.3	5	2	5	2.7	3.3

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
4	4	3	3.0	3.4	5	2	7	1.8	2.1
4	4	6	2.2	3.0	5	2	8	1.3	1.2
4	4	7	1.0	0.7	5	2	9	0.4	0.2
4	4	9	1.7	0.8	5	2	11	1.2	0.8
4	4	10	1.0	0.6	5	2	12	1.0	1.0
4	4	12	0.5	0.5	5	2	13	1.6	0.9
4	4	14	1.2	0.7	5	3	1	3.1	2.6
4	4	15	0.6	0.5	5	3	2	2.0	2.0
4	5	0	0.4	0.4	5	3	3	1.7	1.1
4	5	1	4.8	4.7	5	3	4	3.3	2.5
4	5	2	2.6	2.7	5	3	5	1.0	1.2
4	5	3	1.2	0.8	5	3	11	2.0	1.6
4	5	4	3.5	3.7	5	4	1	2.6	2.7
4	5	7	2.0	1.7	5	4	3	0.8	0.9
4	5	8	2.1	1.7	5	4	4	0.8	0.4
4	5	10	0.6	0.2	5	4	7	1.8	1.3
4	6	0	2.8	2.4	5	4	8	1.3	0.6
4	6	1	2.0	1.6	5	4	11	1.1	0.7
4	6	2	1.3	0.9	5	4	13	1.3	0.7
4	6	3	2.5	2.8	5	5	0	2.3	2.2
4	6	6	0.9	0.9	5	5	1	1.4	1.0
4	6	8	1.7	1.1	5	5	5	0.6	0.6
4	6	12	1.3	0.7	5	5	8	1.6	1.1
4	7	0	3.3	3.6	5	5	9	0.8	0.7
4	7	1	3.3	2.4	5	5	12	0.6	0.4
4	7	2	1.1	0.6	5	6	0	1.9	1.5
4	7	3	1.9	1.4	5	6	2	2.0	1.5
4	7	4	1.1	0.6	5	6	3	1.3	0.9
4	7	7	2.7	2.0	5	6	4	2.6	2.2
4	7	8	2.2	1.2	5	7	1	0.7	0.3
4	7	9	1.3	0.9	5	7	5	2.1	1.9
4	8	2	2.4	1.9	5	7	7	1.6	1.1
4	9	3	2.4	2.2	5	8	0	1.7	1.5
4	9	6	1.2	0.7	5	8	2	1.8	0.8
4	9	8	1.4	0.8	5	8	3	2.2	1.3
4	10	0	1.6	1.0	5	8	4	2.7	1.9
4	10	1	1.0	1.0	5	8	7	1.4	0.7
4	10	2	2.0	1.4	5	9	1	1.2	0.7
4	10	3	0.7	0.5	5	9	2	1.0	0.9
4	10	6	0.9	0.5	5	9	5	0.8	0.4
5	0	1	0.8	0.3	5	10	2	0.4	0.2
5	0	3	3.3	4.3	6	0	0	1.6	1.5
5	0	5	1.4	1.6	6	0	4	2.0	1.5
5	0	7	3.6	3.3	6	0	8	1.6	1.4
6	1	2	2.9	2.9	7	4	7	0.8	0.9
6	1	3	1.0	1.1	7	5	2	2.4	1.8
6	1	4	1.1	1.4	7	5	4	1.3	0.9
6	1	6	1.0	0.7	7	5	6	0.4	0.5
6	1	8	1.5	1.1	7	6	3	0.7	0.3
6	1	11	1.2	0.6	7	7	2	0.7	0.6
6	1	12	1.4	0.9	8	0	0	1.0	0.9
6	2	1	2.2	2.6	8	0	2	1.4	1.0
6	2	2	2.5	2.2	8	1	4	0.3	0.2
6	2	5	1.6	2.1	8	2	1	0.7	0.4
6	2	6	0.9	1.2	8	2	2	1.1	1.0
6	2	8	1.7	1.1	8	2	3	2.4	1.5
6	2	9	1.1	0.9	8	2	4	1.1	1.1

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
6	2	10	1.0	0.5	8	3	1	1.2	1.4
6	2	11	0.5	0.6	8	3	2	0.9	0.7
6	3	0	1.1	1.0	8	4	0	1.0	0.6
6	3	3	2.0	2.4	8	4	1	0.9	0.7
6	3	4	2.0	1.5	8	4	2	1.0	0.9
6	3	6	1.3	1.2	—1	0	3	5.3	6.4
6	3	10	0.4	0.3	—1	0	5	5.6	4.8
6	3	11	1.3	1.0	—1	0	7	4.5	6.4
6	4	1	2.5	2.0	—1	0	13	3.8	4.0
6	4	2	3.1	3.1	—1	1	0	11.3	8.1
6	4	4	1.5	0.9	—1	1	1	2.2	3.0
6	4	5	1.2	0.8	—1	1	3	5.9	3.6
6	4	6	1.9	1.7	—1	1	4	5.3	3.2
6	4	7	0.8	0.5	—1	1	5	6.5	7.1
6	4	11	1.4	0.8	—1	1	8	2.6	2.2
6	5	1	1.1	0.8	—1	1	9	3.1	3.1
6	5	2	1.2	0.6	—1	1	11	2.4	2.3
6	5	3	1.6	1.1	—1	1	13	2.4	2.3
6	5	4	1.2	1.3	—1	1	17	0.8	0.4
6	5	5	1.7	0.8	—1	2	1	4.6	6.0
6	5	6	1.0	0.8	—1	2	3	1.9	0.8
6	5	8	1.2	0.8	—1	2	5	2.9	1.8
6	5	9	1.4	0.9	—1	2	7	3.3	3.0
6	6	0	0.4	0.3	—1	2	11	2.4	2.1
6	6	1	2.6	1.9	—1	2	12	1.8	1.5
6	6	3	0.5	0.3	—1	2	13	1.7	1.8
6	6	7	0.9	0.4	—1	2	14	3.4	3.6
6	7	0	1.1	1.0	—1	2	16	1.8	1.5
6	7	2	0.7	0.3	—1	2	18	1.1	1.0
6	7	3	1.9	1.1	—1	3	1	2.6	1.6
6	7	5	0.7	0.7	1	3	3	7.1	7.7
6	8	0	1.8	1.4	—1	3	5	4.3	3.9
6	8	1	1.2	0.8	—1	3	7	0.9	1.1
6	8	3	1.6	0.9	—1	3	8	2.9	1.9
6	8	5	1.3	0.7	—1	3	9	3.4	2.9
6	9	0	0.6	0.6	—1	3	10	3.3	2.9
6	9	1	1.0	0.8	—1	3	11	3.8	3.9
7	0	1	2.0	2.5	—1	3	12	4.5	4·7
7	1	3	1.5	1.7	—1	3	13	2.2	2.1
7	1	6	1.4	1.1	—1	3	17	0.5	0.4
7	1	7	1.5	1.3	—1	4	1	1.5	1.2
7	2	4	1.2	1.0	—1	4	2	5.7	5.4
7	2	9	1.4	0.8	—1	4	3	4.3	3.6
7	3	1	1.2	0.9	—1	4	5	3.5	3.0
7	3	2	1.6	0.9	—1	4	6	1.6	1.1
7	4	1	0.5	0.1	—1	4	7	2.6	2.4
7	4	2	0.9	0.7	—1	4	9	2.9	2.5
—1	4	10	1.7	1.2	—1	12	6	0.5	0.4
—1	4	11	3.6	3.6	—2	0	2	7.8	10.4
—1	4	13	3.0	2.6	—2	0	6	2.0	1.7
—1	4	14	1.0	0.4	—2	0	10	4.3	6.3
—1	5	2	2.5	1.4	—2	0	12	3.0	3.9
—1	5	3	2.2	1.9	—2	0	14	1.7	2.1
—1	5	5	1.9	1.2	—2	0	16	1.4	1.5
—1	5	7	3.8	4.1	—2	0	18	1.5	1.3
—1	5	8	3.4	3.0	—2	1	2	5.4	4.7
—1	5	10	2.5	3.6	—2	1	5	1.2	0.7

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
—1	5	11	2.5	1.9	—2	1	6	1.1	0.9
—1	5	13	3.4	3.9	—2	1	7	1.0	0.7
—1	5	17	0.8	1.1	—2	1	8	2.6	1.8
—1	6	2	1.3	1.2	—2	1	9	2.2	2.2
—1	6	4	2.2	2.2	—2	1	11	1.3	1.5
—1	6	5	2.3	2.0	—2	1	14	0.9	1.0
—1	6	7	0.8	1.0	—2	1	18	0.5	0.8
—1	6	8	1.9	2.1	—2	1	19	1.0	1.4
—1	6	10	1.2	1.0	—2	2	0	6.0	5.9
—1	6	11	1.6	0.7	—2	2	2	2.6	2.8
—1	6	12	0.9	0.5	—2	2	3	3.8	3.4
—1	6	14	1.4	0.5	—2	2	4	3.9	3.7
—1	7	1	3.1	3.5	—2	2	5	3.3	2.6
—1	7	3	3.3	3.3	—2	2	8	3.5	5.1
—1	7	5	2.7	2.7	—2	2	9	2.9	3.0
—1	7	6	2.1	1.4	—2	2	10	1.7	1.9
—1	7	7	1.1	1.1	—2	2	11	1.8	2.0
—1	7	9	2.7	3.2	—2	2	13	2.2	2.3
—1	7	10	0.6	0.6	—2	2	14	1.0	1.1
—1	7	11	1.4	1.0	—2	2	16	1.9	2.6
—1	7	13	1.5	0.7	—2	3	3	5.0	5.6
—1	7	14	0.7	0.5	—2	3	4	3.2	3.4
—1	8	0	1.2	0.9	—2	3	5	1.6	1.2
—1	8	2	1.3	1.2	—2	3	6	2.7	2.3
—1	8	3	3.0	3.6	—2	3	7	2.6	2.4
—1	8	5	1.3	1.0	—2	3	8	3.2	3.2
—1	8	6	2.3	1.8	—2	3	9	3.4	4.1
—1	8	7	1.3	1.2	—2	3	11	2.3	2.5
—1	8	8	0.6	0.4	—2	3	13	2.6	3.1
—1	8	9	0.7	0.7	—2	3	14	0.8	0.7
—1	8	10	1.8	1.6	—2	3	15	0.5	0.6
—1	8	13	0.8	0.5	—2	3	16	0.4	0.5
—1	9	0	3.1	5.1	—2	3	19	0.7	0.4
—1	9	2	2.0	1.8	—2	4	3	3.1	2.9
—1	9	5	2.1	2.3	—2	4	4	1.8	1.3
—1	9	7	1.2	1.4	—2	4	5	0.9	1.3
—1	9	8	1.7	1.4	—2	4	6	3.7	4.1
—1	9	9	1.5	0.8	—2	4	8	4.1	5.7
—1	9	12	0.6	0.9	—2	4	9	0.9	0.3
—1	10	0	0.9	0.7	—2	4	10	3.1	3.9
—1	10	2	2.6	3.3	—2	4	11	2.3	2.1
—1	10	4	1.3	0.9	—2	4	13	1.5	2.0
—1	10	7	1.0	0.8	—2	4	16	0.8	0.8
—1	11	0	1.4	1.2	—2	4	18	1.1	0.7
—1	11	2	1.1	1.1	—2	5	2	3.9	4.2
—1	11	3	1.0	0.9	—2	5	4	2.1	2.0
—1	11	8	1.1	1.0	—2	5	5	3.6	4.4
—1	11	9	1.0	0.8	—2	5	6	3.3	3.1
—1	11	10	1.1	0.6	—2	5	7	1.5	1.7
—1	12	2	1.1	0.7	—2	5	8	3.8	4.2
—2	5	9	1.9	1.4	—3	1	8	2.4	2.4
—2	5	10	2.4	2.5	—3	1	9	0.6	0.5
—2	5	11	0.8	0.8	—3	1	13	2.4	2.7
—2	5	13	2.0	2.0	—3	1	14	1.4	1.5
—2	5	15	1.2	1.0	—3	1	15	0.4	0.7
—2	5	16	1.1	1.0	—3	2	3	4.2	4.6
—2	5	17	1.0	0.6	—3	2	4	3.2	2.8

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
—2	6	2	1.7	0.8	—3	2	5	2.2	2.1
—2	6	3	2.7	3.3	—3	2	6	0.6	0.2
—2	6	5	4.3	3.2	—3	2	7	1.4	0.9
—2	6	6	1.2	1.2	—3	2	10	1.6	1.7
—2	6	7	2.2	2.1	—3	2	11	2.2	2.8
—2	6	9	1.0	1.1	—3	2	12	0.9	0.6
—2	6	10	0.6	0.7	—3	2	13	1.0	1.1
—2	6	11	4.0	4.6	—3	2	14	1.9	2.1
—2	6	13	0.7	0.6	—3	2	16	0.8	1.0
—2	6	14	1.0	0.9	—3	3	2	3.6	4.2
—2	6	15	1.2	1.5	—3	3	3	3.4	3.6
—2	6	16	0.7	0.6	—3	3	5	1.3	0.7
—2	7	2	1.0	0.6	—3	3	6	2.1	1.4
—2	7	3	1.7	1.7	—3	3	9	0.9	1.1
—2	7	4	2.7	3.4	—3	3	10	2.1	2.0
—2	7	5	1.5	1.6	—3	3	11	3.2	4.5
—2	7	7	2.0	2.2	—3	3	12	0.7	0.5
—2	7	9	2.5	2.9	—3	3	13	1.6	1.5
—2	7	13	1.2	1.4	—3	3	14	1.8	1.7
—2	7	14	1.2	1.7	—3	3	15	1.0	1.5
—2	8	2	2.1	2.5	—3	3	16	0.7	0.5
—2	8	3	1.5	1.9	—3	3	17	0.6	0.4
—2	8	4	1.2	1.2	—3	4	4	2.3	2.3
—2	8	5	1.5	1.8	—3	4	5	3.3	3.8
—2	8	6	1.8	0.9	—3	4	6	3.1	2.4
—2	8	7	1.5	0.9	—3	4	7	1.5	2.6
—2	8	9	0.7	0.9	—3	4	8	0.6	0.2
—2	8	11	1.6	1.6	—3	4	9	0.4	0.2
—2	8	13	1.5	1.7	—3	4	11	1.4	0.7
—2	9	2	1.1	1.2	—3	4	12	2.0	2.7
—2	9	4	1.0	0.9	—3	4	13	2.5	3.8
—2	9	6	1.7	1.3	—3	4	14	0.8	0.6
—2	9	12	1.0	0.9	—3	4	16	0.8	0.9
—2	10	2	1.0	1.1	—3	5	5	1.3	0.8
—2	10	3	1.0	0.6	—3	5	6	1.4	1.7
—2	10	4	1.3	0.9	—3	5	7	0.9	1.4
—2	10	5	1.4	1.0	—3	5	8	2.2	2.4
—2	10	6	1.1	0.9	—3	5	9	1.6	2.0
—2	11	2	0.9	1.1	—3	5	11	2.7	3.1
—2	11	3	1.6	1.5	—3	5	12	1.4	1.4
—2	11	4	0.6	0.8	—3	5	14	1.4	1.2
—2	11	6	0.7	0.7	—3	5	16	0.7	0.3
—2	12	2	1.0	0.9	—3	5	17	0.4	0.4
—2	12	3	1.0	0.6	—3	6	3	0.9	1.0
—3	0	5	4.3	5.2	—3	6	4	1.0	0.9
—3	0	7	2.2	2.5	—3	6	5	2.3	2.6
—3	0	9	0.4	0.3	—3	6	7	1.2	0.7
—3	0	11	2.2	2.2	—3	6	9	2.0	1.8
—3	0	15	1.9	1.9	—3	6	10	2.2	3.2
—3	1	4	2.8	2.3	—3	6	11	0.4	0.6
—3	1	5	2.3	1.5	—3	6	13	1.5	1.2
—3	1	6	2.2	2.2	—3	7	5	2.6	2.2
—3	1	7	2.1	2.7	—3	7	7	1.2	1.0
—3	7	8	2.4	1.9	—4	5	6	2.5	2.5
—3	7	9	0.8	0.5	—4	5	7	2.7	2.7
—3	7	10	0.6	0.6	—4	5	9	1.3	1.2
—3	7	11	1.1	0.7	—4	5	10	1.9	2.4

H	K	L	[Fo]	[Fc]	H	K	L	[Fo]	[Fc]
—3	7	13	1.1	0.5	—4	5	12	0.8	0.8
—3	8	3	2.3	2.1	—4	6	5	0.6	0.4
—3	8	4	1.3	0.7	—4	6	8	1.7	2.0
—3	8	5	1.3	1.4	—4	6	9	2.5	3.5
—3	8	6	2.3	2.7	—4	6	11	1.1	1.3
—3	8	7	0.8	1.4	—4	6	14	1.2	1.4
—3	8	8	0.9	1.0	—4	7	5	0.9	0.8
—3	8	11	1.0	1.3	—4	7	6	1.2	1.1
—3	8	13	0.9	0.7	—4	7	7	1.4	0.8
—3	9	6	1.7	1.5	—4	7	8	0.9	0.7
—3	9	7	1.0	0.9	—4	7	9	1.6	1.5
—3	9	8	0.5	0.3	—4	7	11	1.2	1.1
—3	9	10	0.7	0.9	—4	8	1	1.2	1.8
—3	10	3	1.2	0.8	—4	8	4	1.4	1.3
—3	10	4	0.8	1.0	—4	8	6	1.1	1.5
—3	10	6	0.8	0.5	—4	8	8	1.1	0.8
—3	10	7	1.2	1.0	—4	8	11	0.7	0.4
—3	10	8	0.9	0.7	—4	9	4	0.5	0.2
—3	10	9	0.5	0.4	—4	9	5	1.2	0.9
—3	11	4	0.8	0.4	—4	9	6	0.5	0.3
—3	11	6	0.8	0.6	—4	9	8	1.3	1.1
—3	11	8	0.7	0.2	—4	9	9	0.9	0.8
—4	0	4	0.9	0.6	—4	9	10	1.1	1.0
—4	0	6	4.7	5.9	—4	9	11	0.6	0.7
—4	0	8	2.7	3.8	—4	9	12	0.9	1.0
—4	0	10	2.5	3.3	—4	10	4	1.0	0.6
—4	0	18	0.9	1.1	—4	10	5	0.5	0.4
—4	1	4	1.3	2.0	—4	10	7	1.1	0.9
—4	1	5	3.3	3.5	—5	0	1	2.1	2.2
—4	1	6	2.8	3.2	—5	0	5	1.5	2.0
—4	1	9	1.6	1.6	—5	0	7	2.5	3.3
—4	1	10	1.0	1.3	—5	0	9	3.3	5.0
—4	1	11	1.9	2.0	—5	0	11	1.3	1.4
—4	2	5	1.1	1.0	—5	0	13	2.2	2.6
—4	2	6	1.5	1.5	—5	1	1	1.1	1.5
—4	2	8	0.8	1.1	—5	1	5	1.2	1.5
—4	2	9	1.5	1.6	—5	1	7	1.0	0.8
—4	2	11	0.5	0.3	—5	1	8	1.9	1.6
—4	2	13	1.5	2.0	—5	1	11	1.8	1.8
—4	2	14	1.0	1.2	—5	1	13	1.4	1.8
—4	3	5	2.0	1.7	—5	1	14	0.8	1.1
—4	3	6	3.8	4.7	—5	2	1	1.1	0.7
—4	3	7	1.7	3.0	—5	2	9	1.8	0.8
—4	3	11	2.6	3.1	—5	2	10	1.3	1.4
—4	3	12	0.8	1.0	—5	2	11	1.2	1.3
—4	3	14	0.5	0.5	—5	2	13	1.2	1.1
—4	3	16	1.1	1.3	—5	2	14	0.9	0.9
—4	4	4	1.1	0.9	—5	3	1	1.4	1.5
—4	4	5	1.9	2.3	—5	3	6	2.2	1.7
—4	4	6	1.5	1.2	—5	3	7	1.2	1.2
—4	4	7	1.0	0.6	—5	3	9	2.6	2.3
—4	4	8	3.8	4.7	—5	3	11	1.6	2.3
—4	4	9	1.1	0.7	—5	3	12	1.1	1.3
—4	4	10	0.8	0.5	—5	3	13	1.1	1.3
—4	4	11	1.6	1.6	—5	3	14	0.8	0.9
—4	5	4	1.6	1.6	—5	4	1	1.0	0.8
—5	4	5	1.7	1.5	—6	4	14	0.5	0.3

H	K	L	[Fo]	[Fc]
—5	4	7	1.4	1.4
—5	4	9	1.7	2.0
—5	4	11	0.8	0.8
—5	4	12	0.6	0.8
—5	5	1	1.4	1.4
—5	5	5	1.9	2.7
—5	5	7	1.1	1.1
—5	5	10	1.1	1.1
—5	5	11	0.8	0.8
—5	5	13	1.5	1.8
—5	6	1	1.1	1.0
—5	6	5	1.2	1.0
—5	6	6	2.2	2.2
—5	6	8	0.4	0.2
—5	6	9	1.6	1.4
—5	6	10	1.6	1.5
—5	6	12	0.8	0.8
—5	6	13	1.6	1.4
—5	7	1	0.6	0.7
—5	7	6	2.2	2.0
—5	7	8	1.3	1.6
—5	7	9	1.1	0.7
—5	7	10	1.1	0.9
—5	7	12	0.6	0.8
—5	8	5	1.5	1.4
—5	8	8	0.5	0.4
—5	8	9	0.6	0.8
—5	8	10	1.0	0.6
—5	9	5	0.7	0.7
—5	9	6	1.0	0.4
—5	9	7	0.8	0.9
—5	10	1	0.7	0.3
—5	10	6	1.0	0.7
—6	0	10	1.0	1.4
—6	1	7	1.7	1.9
—6	1	9	1.8	1.2
—6	1	10	1.1	0.8
—6	1	14	0.7	0.9
—6	2	1	1.4	1.9
—6	2	6	1.4	1.1
—6	2	8	1.3	1.7
—6	2	9	0.5	0.5
—6	2	11	1.7	1.2
—6	2	13	0.6	1.0
—6	2	16	0.5	0.7
—6	3	1	1.8	1.7
—6	3	6	2.0	2.2
—6	3	7	1.4	1.2
—6	3	8	2.9	3.6
—6	3	9	2.0	2.1
—6	3	10	1.0	1.0
—6	3	11	0.8	0.6
—6	3	12	1.6	2.3
—6	3	13	0.9	1.3
—6	4	6	1.3	0.5
—6	4	7	1.1	0.6
—6	4	9	0.5	0.3
—6	4	10	1.8	1.5
—6	4	11	1.4	1.4
—6	5	1	1.0	0.7
—6	5	6	1.0	0.9
—6	5	8	2.0	1.8
—6	5	10	0.6	0.7
—6	5	11	1.1	0.8
—6	6	6	1.7	1.6
—6	6	8	1.3	0.8
—6	6	10	0.9	1.2
—6	6	11	0.6	0.3
—6	7	1	1.7	1.9
—6	7	6	0.8	0.8
—6	7	7	0.6	0.3
—6	7	8	0.9	0.5
—6	7	11	1.0	0.9
—6	8	7	0.6	0.4
—6	9	1	0.6	0.2
—7	0	7	2.2	2.4
—7	0	9	1.9	1.6
—7	0	11	1.3	0.9
—7	0	13	1.5	1.7
—7	1	8	1.1	1.2
—7	1	9	1.4	1.2
—7	1	10	0.7	0.6
—7	1	11	1.7	1.6
—7	1	13	0.6	0.3
—7	2	1	0.7	0.7
—7	2	7	1.3	0.8
—7	2	8	1.3	0.8
—7	2	10	0.7	0.5
—7	2	11	1.0	0.6
—7	2	12	1.1	0.8
—7	3	7	1.4	1.5
—7	3	9	0.6	0.5
—7	4	1	1.1	1.1
—7	4	7	0.7	0.3
—7	4	8	0.7	0.7
—7	4	11	0.9	0.8
—7	5	1	0.9	1.4
—7	5	9	1.1	1.1
—7	5	10	0.5	0.5
—7	6	7	0.5	0.4
—7	6	8	1.9	1.5
—7	6	9	0.6	0.5
—8	0	8	1.6	1.4
—8	2	7	0.7	0.6
—8	2	9	1.4	0.8
—8	2	10	0.7	0.7
—8	3	7	1.0	0.7
—8	4	1	1.0	0.8

Tabela br.2 .

	x	y	z
Ca	0.0405 (0.0395)	0.0868 (0.0897)	0.3683 (0.3669)
O(1)	0.0208 (0.0219)	0.2142 (0.2134)	0.6700 (0.6739)
O(2)	(0.0744) (0.0817)	0.1221 (0.12113)	0.5420 (0.5415)
Ø(3)	0.1125 (0.1124)	0.3510 (0.3556)	0.5685 (0.5654)
O(4)	0.0219 (0.0239)	0.2282 (0.2309)	0.2117 (0.2133)
O(5)	0.1058 (0.1137)	0.1369 (0.1343)	0.0875 (0.0865)
O(6)	0.1600 (0.1580)	0.0164 (0.0153)	0.2160 (0.2181)
O(7)	0.1790 (0.1813)	0.4610 (0.4635)	0.7798 (0.7814)
O(8)	0.1182 (0.01243)	0.4613 (0.4639)	0.0816 (0.0853)
O(9)	0.3198 (0.3150)	0.2793 (0.2791)	0.3974 (0.3965)
O(10)	0.3073 (0.3090)	0.1970 (0.1961)	0.8865 (0.8849)
N(1)	0.0691 (0.0720)	0.2338 (0.2330)	0.5941 (0.5936)
N(2)	0.0988 (0.0987)	0.1278 (0.1292)	0.1692 (0.1702)
H (1)	0.117	0.397	0.747
H (2)	0.329	0.059	0.760
H (3)	0.117	0.357	0.090
H (4)	0.024	0.485	0.032
H (5)	0.324	0.364	0.360
H (6)	0.312	0.324	0.460
H (7)	0.147	0.215	0.881
H (8)	0.370	0.126	0.928

Tabela br. 3.

Rastojanje Ca-O(k)

V E Z A	d(nm)
Ca - O(1)	0,2826
Ca - O(2)	0,2579
Ca - O(2)	0,2514
Ca - O(4)	0,2599
Ca - O(6)	0,2518
Ca - O(7)	0,2473
Ca - O(8)	0,2444
Ca - O(9)	0,2477
Ca - O(10)	0,2499

Rastojanje N - O

N1 - O1	0,1197
N1 - O2	0,1274
N1 - O3	0,1181
N2 - O4	0,1243
N2 - O5	0,1194
N2 - O6	0,1253

7) OPIS STRUKTURE

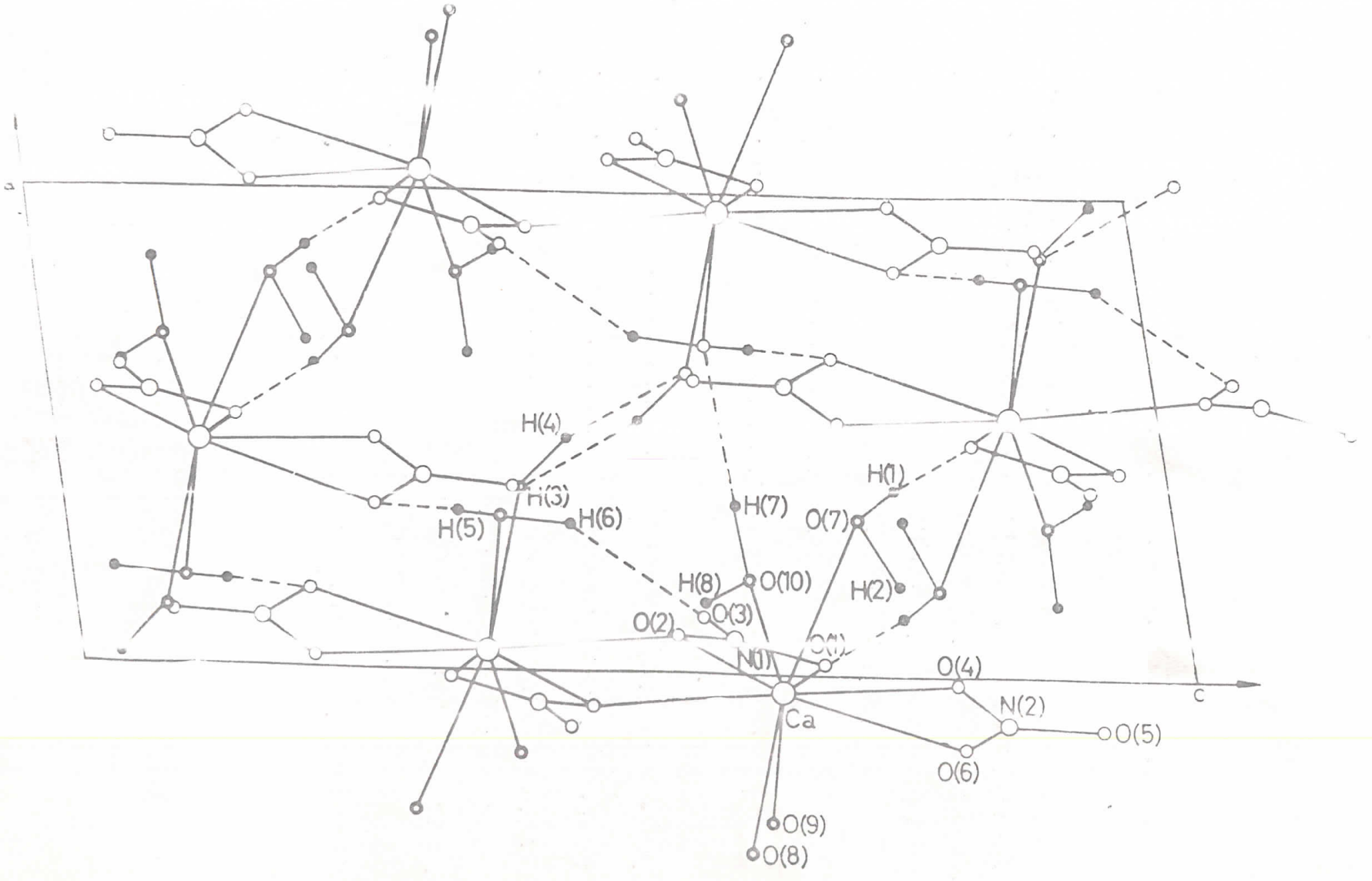
Kristal $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ spada u monokliničkí kristalni sistem. Centrosimetričan je i pripada prostornoj grupi $P2_1/n$. Slike 7. i 8. prikazuju projekcije strukture duž y i x ose. Osnovni motiv je molekul $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Dva molekula su povezana u dimer preko vodoničnih veza i zajedničkih kiseonika O(2), tako da se cela struktura sastoji od tih dimera $[Ca_2(NO_3)_4 \cdot (H_2O)_8]$. Atom kalcijuma opkoljen je sa devet atoma kiseonika od kojih su četiri iz nitratnih grupa [O(1), O(2), O(4) i O(6)], četiri iz vode [O(7), O(8), O(9) i O(10)] a deveti iz molekula sa kojim ovaj molekul čini dimer [O(2)]. Rastojanje Ca - O varira od 0,2826 do 0,2444 nm. Rastojanje N - O u nitratnoj grupi je od 0,1274 do 0,1181 nm.

Elementarna ćelija sadrži četri motiva. Nitratne grupe su planarne konfiguracije što proizilazi iz toga što je zbir uglova O - N - O ugla svakoj nitratnoj grupi jednak 360°.

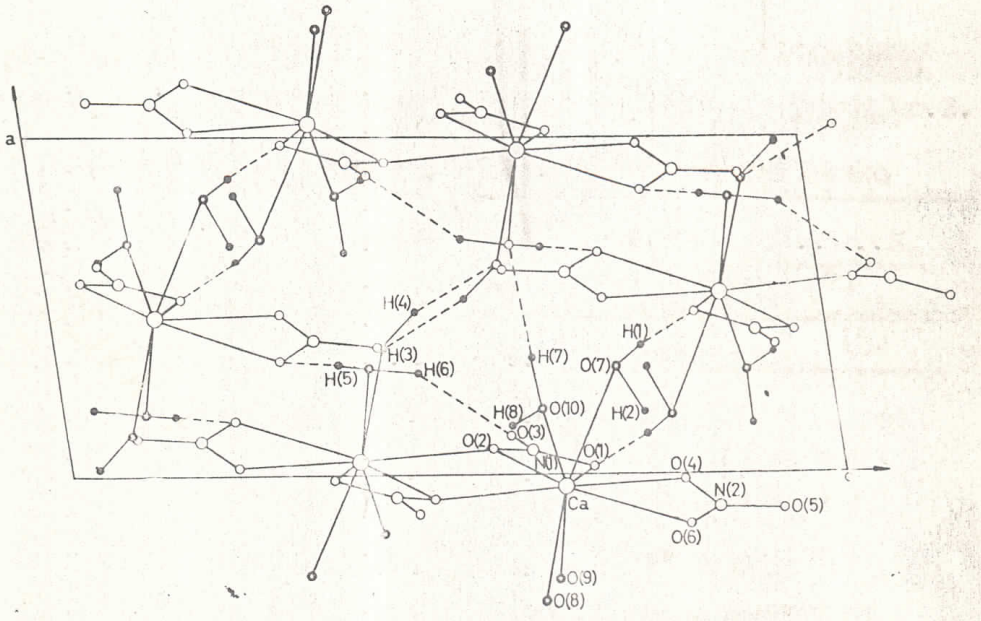
Dimeri se preko vodoničnih veza [H(3) . . . $O(5)^1$, O(1) . . . . $H(1)^1$, O(6) . . . $H(5)^1$] vezuju stvarajući sloj paralelan kristalografskoj ravni (100). Ovi slojevi se vezuju vodoničnom vezom H(7). . . . . $O(9)^{11}$ i O(9) . . . $H(7)^{11}$ obrazujući trodimenzionalnu kristalnu strukturu. Atomi koji obrazuju vodonične veze su kiseonik iz nitratne grupe i vodonik iz vode. Sve vodonične veze u medjudejstvu u strukturi su slabe a opseg O - H . . . O udaljenosti varira od 0,269 do 0,326 nm. Iz naših podataka je očito da je šest od osam atoma vodonika uključeno u normalne vodonične veze [H(1), H(3), H(4), H(5), H(6) i H(7)]. Vodonik H(4) je zajednički za dva sloja. Naime, pokazalo se da je rastojanje izmedju njega i njegovog ekvivalentnog položaja [$H(4)^{11}$] jako malo (0,097 nm).

$(x)^1$ - atom iz drugog dimera

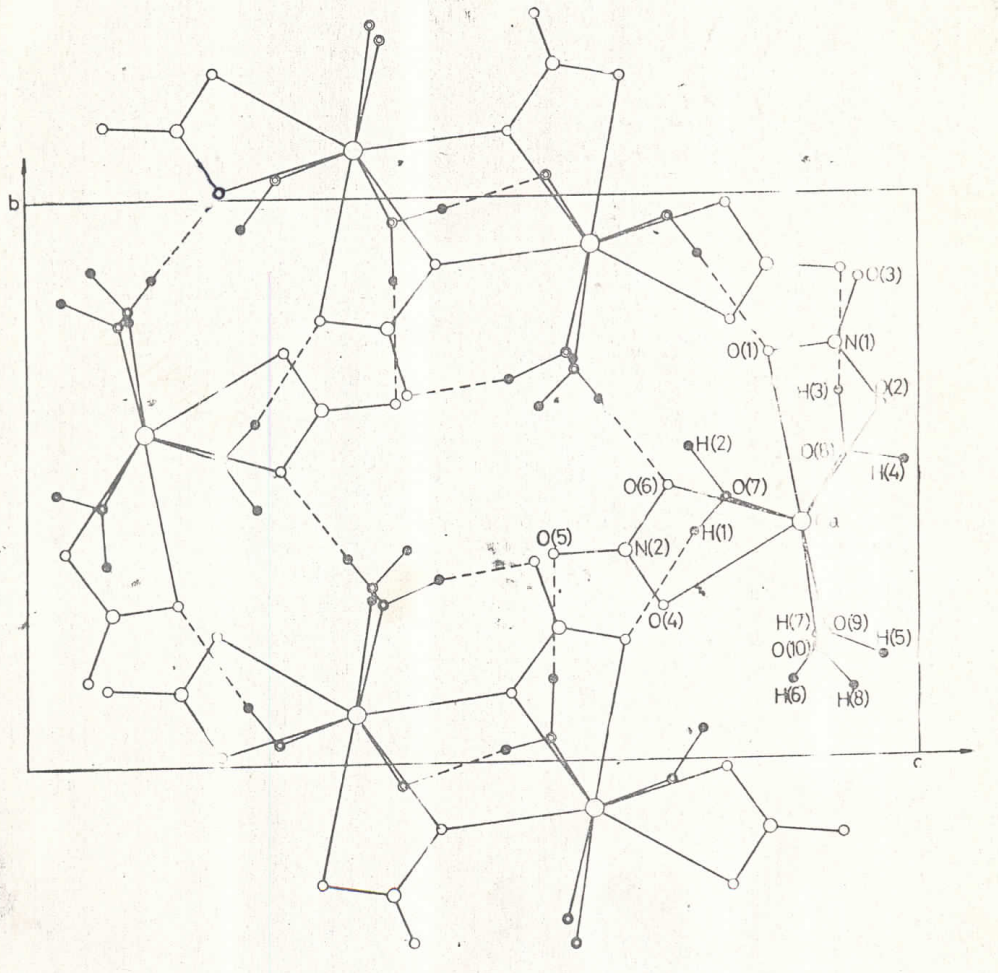
$(x)^{11}$ - atom iz drugog sloja


a
c
H(4)
H(3)
H(5)
H(6)
H(7)
H(1)
O(7)
H(8)
O(10)
H(2)
O(3)
O(2)
N(1)
O(1)
O(4)
N(2)
Ca
O(5)
O(6)
O(9)
O(8)

ŠEMA 1.


a
c
H(4)
H(3)
H(5)
H(6)
H(7)
H(1)
O(7)
H(8)
O(10)
H(2)
O(3)
O(2)
N(1)
O(1)
O(4)
N(2)
Ca
O(5)
O(6)
O(9)
O(8)

ŠEMA 2


b
c
O(3)
O(1)
N(1)
H(3)
N(2)
H(2)
O(6)
H(4)
O(6)
O(7)
H(1)
O(5)
N(2)
O(4)
H(7)
O(9)
O(10)
H(5)
H(6)
H(8)

Udaljenje i uglovi karakteristični za molekule vode i njihovu okolinu u strukturi $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ prikazani su u tabeli br. 3.

Tabela br. 3.

VEZA	d	d	α	d	d	α	α
O-H .....v.X	O-H $\times 10^{-2}$ (nm)	H-H $\times 10^{-2}$ (nm)	H-O-H (°)	O-O $\times 10^{-2}$ (nm)	H...X $\times 10^{-2}$ (nm)	O-H..X (°)	X..O..X (°)
H(1).....O(1)	8.20			28.6	20.5	168	72
O(10)		15.3	108	29.2	22.4	156	65
H(2).... O(4)^{I}	10.6			30.4	24.5	120	
H(3)..... O(5)	9.6			29.7	20.2	172	
		15.1	109				106
H(4)..... O(8)^{II}	8.9			26.9	18.2	168	
H(5)..... O(6)	9.5			27.4	17.9	176	
		15.4	101				112
H(6)..... O(3)	10.0			30.4	21.6	145	
H(7)..... O(9)^{III}	10.1			31.0	21.0	166	
		16.8	119				118
O(3)^{IV}				30.5	23.6	130	100
H(8)....	9.4						
O(3)^{II}				32.6	25.2	136	

Transformacije koordinata vršene su pomoću sledećih relacija:

I	1/2+x	1/2-y	1/2+z
II	1-x	-y	1-z
III	1/2+x	y-1/2	1/2+z
IV	1/2+x	1/2-y	z+1/2

..... vodonična veza

8) IZRADA MODELA

Da bi lakše napravili model kristala sa koordinata atoma x, y, z prešli smo na sferne koordinate R, θ i φ. Transformacija koordinata vršena je pomoću elektronskog računara na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Isečak iz ovih proračuna prikazan je na prilogu br. 3.

Pomoću mašine za modelilanje na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu za odredjene vrednosti uglova bušene su rupe na kuglicama. Svaka kuglica na modelu predstavlja jedan atom (bela-Ca, plava - O, zelena - H i žuta - Na). Kuglice su spojene medju sobom žicama odredjene dužine. Medjuatomskom rastojanju od 10^{-1} nm odgovara rastojanje od 3 cm na modelu. Napravljeno je četiri dimera u jednom sloju i jedan dimer u drugom, tako da se vidi i kako se medjusobno vezuju dva sloja.

9) Z A K L J U Č A K

Iz preko 1000 nezavisnih intenziteta izmerenih na neutronskom difraktometru odredjen je položaj svih atoma i utvrdjene vodonične veze u strukturi $Ca(NO_3) \cdot 4 H_2O$. Koordinate i izotropni temperaturni faktori za sve atome utačnjeni su metodom najmanjih kvadrata do R-faktora od 19,6%.

Položaj atoma vodonika je odredjen standardnom devijacijom od 0,004 nm. Od osam vodonikovih atoma gradi vodonične veze dužine 0,269 do 0,310 nm. Dva atoma vodonika, H(2) i H(8) u takvom su položaju da je moguće da grade vrlo slabe razgranate vodonične veze, a takodje da ne učestvuju u izgradnji vodonikovih veza. Ugao H - O - H iznosi 101° do 119°.

. . . . .

00301	0009310	00000563	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009537	00000209	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009507	00000136	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009210	00000125	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009561	00000097	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009740	00000083	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009517	00000083	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009631	00000082	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009555	00000060	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009010	00000065	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009304	00000079	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009059	00000091	00	155	240	0002 0209	4530 1304
00301	0009210	00000100	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009350	00000093	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009563	00000115	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009534	00000123	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009109	00000279	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009004	00000519	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009635	00000517	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009316	00000340	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009143	00000201	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009316	00000133	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009213	00000103	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009309	00000095	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009509	00000087	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009453	00000073	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009350	00000077	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009567	00000039	00	155	240	0002 0309	4300 1304
00301	0009304	00000035	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009633	00000099	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009505	00000030	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009511	00000090	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009032	00000144	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009653	00000236	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009307	00000634	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009732	00000771	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009749	00000526	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009706	00000337	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009450	00000163	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009095	00000104	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009142	00000084	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009750	00000107	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009055	00000091	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009514	00000064	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009750	00000094	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009240	00000072	00	155	240	0002 0409	5100 1304
00301	0009316	00000079	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009744	00000080	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009352	00000073	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009153	00000092	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009530	00000106	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009243	00000173	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009155	00000249	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009453	00000259	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009101	00000173	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009043	00000122	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009552	00000112	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009513	00000074	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009111	00000099	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009308	00000074	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009501	00000087	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009535	00000083	00	155	240	0002 0509	5500 1304
00301	0009142	00000070	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009755	00000082	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009572	00000079	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009317	00000093	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009714	00000152	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009347	00000247	00	155	240	0002 0609	5940 1304
00301	0009614	00000239	00	155	240	0002 0609	5940 1304

(229)

Prilog br. 1.

(239)

(249)

(259)

(269)

Prilog broj 2.

SFERNE KOORDINATE

ATOM	R(cm) (na modelu)	θ (°)	φ (°)
Ca	0,00	0,00	0,00
O(1)	8,48	180,00	0,00
O(2)	7,44	133,72	24,27
O(4)	7,80	70,89	183,03
O(6)	7,55	111,84	210,51
O(7)	7,42	111,21	120,15
O(8)	7,33	108,22	293,57
O(9)	7,43	36,93	272,49
O(10)	7,50	43,25	94,38
O(2)^{I}	7,34	71,91	5,96
O(1)	0,00	0,00	0,00
Ca	8,48	180,00	0,00
N(1)	3,59	89,33	156,94
H(1)^{I}	6,16	22,68	17,38
O(2)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,44	180,00	0,00
N(1)	3,84	74,14	346,05
Ca^{I}	7,54	64,04	186,64
O(3)	0,00	0,00	0,00
N(1)	3,54	150,68	172,37
H(6)^{I}	6,50	45,86	140,66
O(4)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,80	180,00	0,00
N(2)	3,73	84,62	207,25
O(5)	0,00	0,00	0,00
N(2)	3,58	199,80	197,37
H(3)^{I}	6,05	113,38	347,71
O(7)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,42	180,00	0,00
H(1)	2,45	60,28	356,77
H(2)	3,19	66,70	227,33
O(8)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,33	180,00	0,00
H(3)	2,89	63,13	44,95
H(4)	2,66	54,94	188,58

O(9)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,43	180,00	0,00
H(5)	2,85	55,68	153,28
H(6)^{1}	8,21	56,13	156,28
H(7)^{11}	1,03	61,40	143,11
O(10)	0,00	0,00	0,00
Ca	7,50	180,00	0,00
H(7)	3,03	62,89	93,60
H(8)	2,80	64,96	306,69
N(1)	0,00	0,00	0,00
O(1)	3,59	180,00	0,00
O(2)	3,82	62,85	184,45
O(3)	3,54	58,20	5,27
N(2)	0,00	0,00	0,00
O(4)	3,73	180,00	0,00
O(5)	3,58	59,08	3,96
O(6)	3,76	63,62	181,47
H(1)	0,00	0,00	0,00
O(7)	2,54	180,00	0,00
O(1)^{1}	6,15	77,80	396,38
H(2)	0,00	0,00	0,00
O(7)	3,19	77,36	350,99
H(3)	0,00	0,00	0,00
O(8)	2,89	74,41	180,00
O(5)^{1}	6,05	101,84	333,70
H(4)	0,00	0,00	0,00
O(8)	2,66	180,00	0,00
H(5)	0,00	0,00	0,00
O(9)	2,85	180,00	0,00
O(6)^{1}	5,37	3,86	211,70
H(6)	0,00	0,00	0,00
O(9)	3,01	180,00	0,00
O(3)^{1}	6,50	35,43	70,43
H(7)	0,00	0,00	0,00
O(10)	3,03	88,58	268,70
H(8)	0,00	0,00	0,00
O(10)	2,80	180,00	0,00

(x)^{1}. . . . . atom iz drugog dimera
(x)^{11}. . . . . atom iz drugog sloja

L I T E R A T U R A:

1. Dr. Charles Kittel . . . . . Uvod u fiziku čvrstog stanja, Beograd 1970.

2. S. Ribar, V. Divjaković, R. Herak, B. Prelesnik . . . . Ispitivanje kristalne strukture $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ metodom rendgenske difrakcije. Zbornik radova PMF, knjiga 3. Novi Sad 1969.

3. Rajmond Majer . . . . . Uvod u nuklearnu tehniku

4. Dr. Slobodan Carić . . . . . Uvod u fiziku čvrstog stanja, skripta Novi Sad 1969.

5. V. J. Moore . . . . . Fizička hemija, Beograd 1964.

6. Dr. Drago Grdenić . . . . . Molekul i kristali, Zagreb 1973.

7. Dr. Rajna Herak . . . . . Kristalne strukture uranovih oksida i mehanizam faznih prelaza kod ovih oksida - doktorska disertacija, Beograd 1969.

8. International Tables I . . . . The Kynoch Press, Birmingham 1969.

. . . .

Југословенски математички институт за физику чврстог стања
БЕОГРАД