

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН и З. Г. ПИНСКЕР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ПАРАФИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 III 1950)

Как известно, основной метод структурного анализа — рентгенография, с помощью которого было определено подавляющее большинство структур кристаллов, встречает принципиальные трудности в отношении лишь одного из элементов периодической системы — водорода. Отсутствие экспериментальных данных относительно положения водорода оставляет открытым ряд вопросов кристаллохимии, особенно органических соединений.

Невозможность определения положения водорода с помощью дифракции рентгеновских лучей связана с тем, что последняя происходит на периодическом распределении электронов, т. е. на электронной плотности кристалла, в то время как водород обычно входит в решетку как протон, отдавая свой электрон другим атомам. Незначительное повышение электронной плотности в районе расположения протона, возможное в некоторых соединениях, потребовало для своего обнаружения черезвычайно точных измерений интенсивностей и большой вычислительной работы.

Электронографический метод свободен от указанных затруднений, так как интенсивности рефлексов при дифракции электронов определяются электростатическим потенциалом решетки, зависящим в первую очередь от распределения положительных зарядов — ядер, а также от экранирующей их действие электронной оболочки. Это позволяет, в частности, исследовать электронографически положение водорода, что с успехом было применено в области дифракции от газовых молекул. В 1933 г. В. Е. Лашкаревым и И. Д. Усыскиным (1) методом проб и ошибок было определено расстояние N—H в кристаллическом хлористом аммонии.

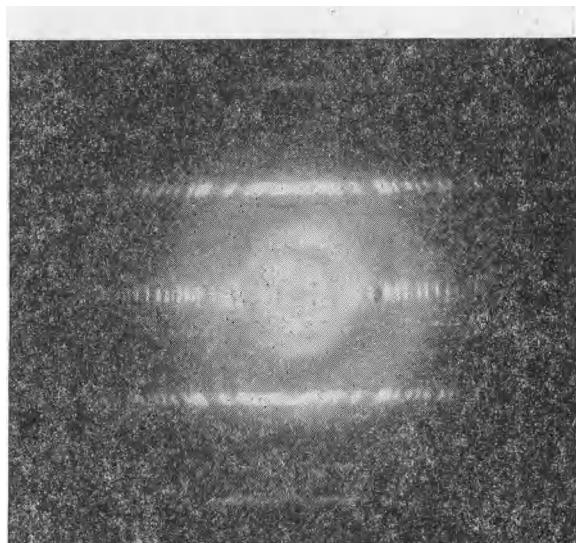


Рис. 1. Электронограмма от текстурированного поликристаллического парафина под углом 60° к пучку

В электронографии, как было показано нами (^{2,3}), возможно применение синтеза Фурье, построение которого в этом случае дает непосредственно распределение потенциала решетки и тем самым координаты ядер. Этот метод и был использован в настоящем исследовании.

Следует отметить, что попытка применить метод проб и ошибок для определения положения водорода в парафинах (⁴) не дала сколько нибудь существенных результатов.

Нами был исследован парафин с т. пл. 53,5°. Препараторы готовились путем кристаллизации из раствора в толуоле. Были получены точечные электронограммы и снимки на отражение, а также снимки от текстур (см. рис. 1), в которых кристаллы парафина расположены осью с перпендикулярно подкладке, но беспорядочно по азимуту. По точечным электронограммам и снимкам на отражение

Рис. 2. Серия снимков с кратными экспозициями от текстуры парафина (рефлексы $hk0$)

была определена элементарная ячейка: $a = 4,96 \pm 1$, $b = 7,41 \pm 2$, $c' = 2,54 \pm 1$. Эти результаты совпадают с данными многочисленных рентгенографических исследований парафинов, а также электроногра-

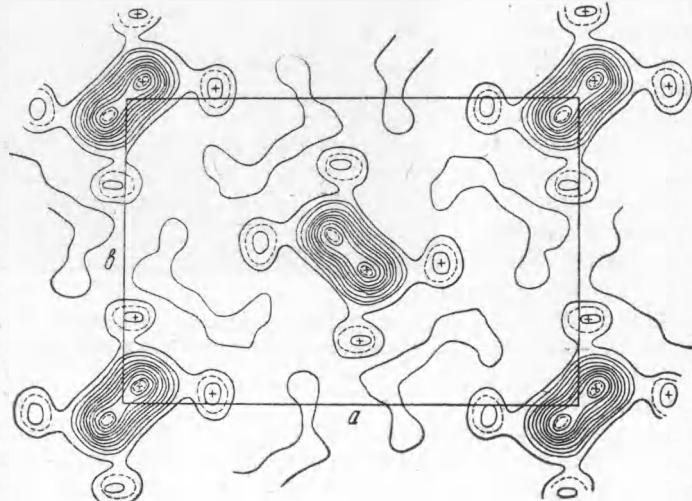
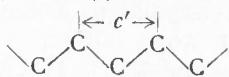


Рис. 3. Двумерная проекция Фурье структуры парафина на плоскость ab . Линии уровня проведены через 40 условных единиц

физических определений (см., например (⁵⁻⁷)). В указанной ячейке укладываются четыре группы CH_2 , принадлежащие двум молекулам $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Период c' есть длина одного зигзага углеродной цепи



Пространственная группа D_{2h}^{16} — $Pnma$ подтверждена и нашими данными.

Необходимые для построения синтеза Фурье значения амплитуд Φ_{hkl} были найдены по интенсивностям рефлексов электронограмм от текстур. Для оценки интенсивностей был применен метод, который можно назвать методом равных почернений.

Как известно (см., например ⁽³⁾), на электронограммах при обычных условиях эксперимента фотографическое почернение D связано логарифмической зависимостью с энергией электронного пучка It :

$$D = \lg(It).$$

Производя серию снимков от данного образца при различных (кратных) экспозициях t (см. рис. 2), можно найти отношение интенсивностей I любой пары линий, подбирая равное почернение их на разных снимках. Так как при этом

$$D_1 = D_2, \text{ т. е. } \lg(I_1 t_1) = \lg(I_2 t_2)$$

то

$$I_1 t_1 = I_2 t_2 \text{ и } \frac{I_1}{I_2} = \frac{t_2}{t_1}.$$

Следовательно, интенсивности при равных почернениях просто обратно пропорциональны экспозициям сравниваемых снимков. Возможная ошибка $\sim 20\%$ в определении интенсивностей I уменьшается вдвое при переходе к амплитудам (так как $\Phi_{hkl} \sim \sqrt{I_{hkl}}$). Такая точность вполне достаточна для структурных определений.

Найденные таким образом амплитуды 44 рефлексов $hk0$ и 47 рефлексов hkl (всего 91 рефлекс) послужили экспериментальным материалом для построения синтеза. Знаки амплитуд были найдены расчетом известной структурной модели, причем оказалось, что водород значительно влияет на величины амплитуд, хотя и не меняет их знака, определяемого положением углеродных атомов.

Первоначально была построена двумерная проекция Фурье структуры парафина по амплитудам $hk0$ (см. рис. 3). Зигзагообразная цепь С — С расположена перпендикулярно плоскости чертежа и проектируется в два основных максимума каждой молекулы. Наряду с максимумами от углерода ясно обозначались и максимумы от водорода. Группы CH_2 каждой молекулы расположены в ячейке на плоскостях симметрии на различной высоте: $1/4 c'$ (помечены крестиком на рис. 3) и $3/4 c'$.

Далее было построено двумерное сечение на высоте $1/4 c'$ трехмерного ряда Фурье с использованием всех имеющихся амплитуд $hk0$ и hkl (см. рис. 4). Это сечение дает картину распределения потенциала в решетке парафина в условных единицах. Отношение высот максимумов углерода и водорода $1070:300 \approx 3.5:1$ значительно отличается от отношения атомных номеров $6:1$. Причину этого можно видеть в следующем. В формуле атомного фактора рассеяния электронов изолированным атомом номера Z

$$f = k(Z - F) \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta}$$

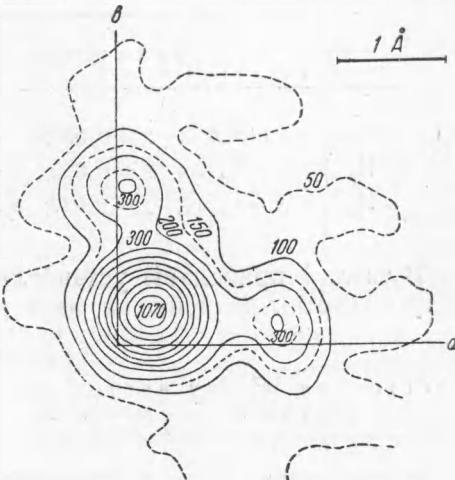


Рис. 4. Трехмерный синтез Фурье на высоте $1/4 c'$, дающий картину распределения потенциала в группе CH_2 . Линии уровня проведены через 100 условных единиц

Z выражает влияние ядра, а F (атомная амплитуда для рентгеновских лучей) — влияние электронной оболочки, уменьшающей потенциал ядра. Для углерода, получившего от двух атомов водорода два электрона, величина F увеличивается, что уменьшает величину f . Наоборот, для водорода, почти лишенного электронного облака, F уменьшается и, соответственно, увеличивается f . Таким образом, перераспределение электронов улучшает отношение рассевающих способностей атомов Н и С в пользу водорода, что находит свое закономерное выражение в картине распределения потенциала.

Таблица 1

Параметры частиц в ячейке

	В долях периода	в Å
C	$x = 0,040; y = 0,057; z = \frac{1}{4}$	$x = 0,30; y = 0,28$
H ₁	$x = 0,198; y = 0,042; z = \frac{1}{4}$	$x = 1,46; y = 0,21$
H ₂	$x = 0,014; y = 0,029; z = \frac{1}{4}$	$x = 0,10; y = 1,43$

В табл. 1 приведены установленные по трехмерному ряду параметры частиц в ячейке в ангстремах и в долях соответствующего периода. В табл. 2 даны расстояния между частицами и

Таблица 2

Расстояния между частицами в решетке парафина в Å

Внутри молекулы	Между молекулами
C — C 1,52	C — C 4,18; 4,20
C — H ₁ 1,17	H ₁ — H ₂ 2,50; 2,74
C — H ₂ 1,17	H ₂ — H ₂ 2,49
H ₁ — H ₂ 1,83; 2,61	

Проекция расстояния C — C на плоскость ab $r = 0,82$ Å.

Угол плоскости зигзага с осью a $\vartheta = 44^\circ$.

Угол связей C — C — C 110° .

Угол связей H — C — H 105° .

1,07 Å. Согласно этим данным, водороду приписывается ковалентный радиус 0,30 Å, что не было проверено для кристаллов. Наши данные дают для значения радиуса водорода в парафине величину 0,40 Å.

Таким образом, применение дифракции электронов и синтеза Фурье для потенциала позволило обнаружить положение водорода в кристаллической решетке парафина. Полученный результат, как мы полагаем, открывает большие возможности в применении электронографии к вопросам определения структуры органических соединений.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Лашкарев и И. Д. Усыскин, ЖЭТФ, 3, 510 (1933). ² Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, ДАН, 64, 49 (1949). ³ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, изд. АН СССР, 1949. ⁴ R. Rigamonti, Gazz. Chim. Ital., 66, 174 (1936). ⁵ А. Мильег, Proc. Roy. Soc., A, 120, 437 (1928). ⁶ С. В. Випп, Trans. Farad. Soc., 35, 482 (1939). ⁷ З. Г. Пинскер и Л. И. Татаринова, Acta physicochim. URSS, 5, 381 (1936).