

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 чрезвычайно 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.

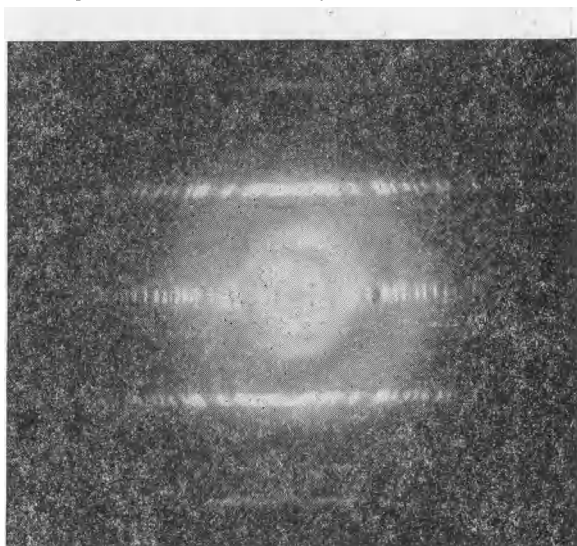
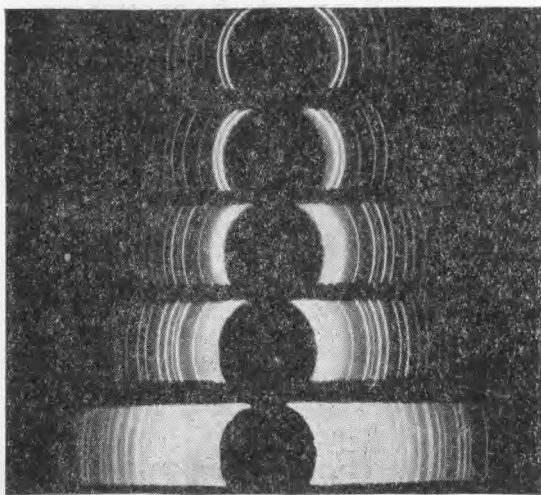


Рис. 1. Электронограмма от текстурированного поликристаллического парафина под углом 60° к пучку

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



Нами был исследован парафин с т. пл. 53,5°. Препараты 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 кристаллики парафина расположены осью с перпендикулярно подкладке, но беспорядочно по азимуту. По точечным электронограммам и снимкам на отражение

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-

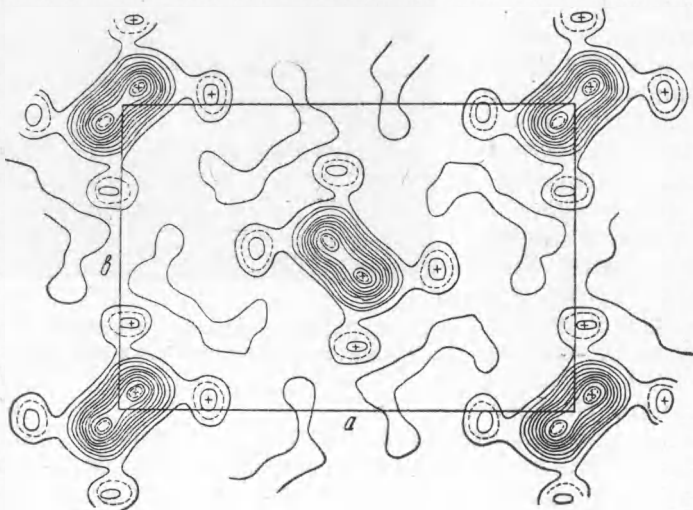
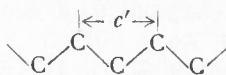


Рис. 3. Двумерная проекция Фурье структуры парафина на плоскость ab . Линии уровня проведены через 40 условных единиц

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



Пространственная группа $D_{2n}^{16} - Pnam$ 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 C—C 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

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

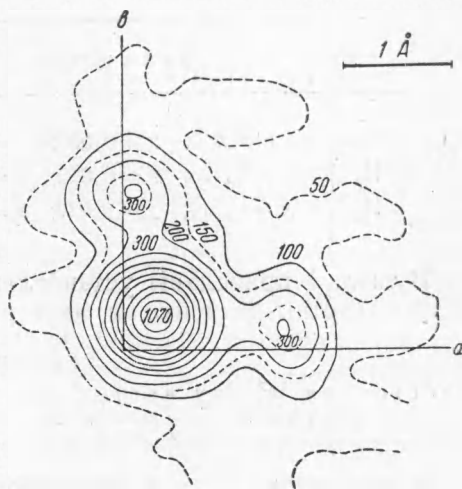


Рис. 4. Трехмерный синтез Фурье на высоте $1/4 c'$, дающий картину распределения потенциала в группе CH_2 . Линии уровня проведены через 100 условных единиц

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 рассеивающих 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
С	$x = 0,040; y = 0,057; z = 1/4$	$x = 0,30; y = 0,28$
H_1	$x = 0,198; y = 0,042; z = 1/4$	$x = 1,46; y = 0,21$
H_2	$x = 0,014; y = 0,029; z = 1/4$	$x = 0,10; y = 1,43$

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 характерные углы. Точность в определении расстояний $\pm 0,02$ Å. Эти данные в части, касающейся углерода, совпадают с рентгенографическими.

Таблица 2

Расстояния между частицами в решетке парафина в Å

Внутри молекулы	Между молекулами
С — С 1,52	С — С 4,18; 4,20
С — H_1 1,17	H_1 — H_2 2,50; 2,74
С — H_2 1,17	H_2 — H_2 2,49
H_1 — H_2 1,83; 2,61	

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

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

Угол связей С — С — С 110° .

Угол связей Н — С — Н 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 A. Müller, Proc. Roy. Soc., A, 120, 437 (1928). ⁶ C. W. Bunn, Trans. Farad. Soc., 35, 482 (1939). ⁷ З. Г. Пинскер и Л. И. Татарина, Acta physicochim. URSS, 5, 381 (1936).