

用电子衍射研究廿三烷醇的晶体结构*

李 方 華
(中国科学院)

提 要

本工作用电子衍射方法研究了廿三烷醇的晶体结构。晶体属正交晶系，且有正交的亚结构。亚单胞的轴 a_s , b_s , c_s 分别与真单胞的轴 a , b , c 相平行，其大小 $a_s = a = 7.34 \text{ \AA}$, $b_s = b = 4.99 \text{ \AA}$, $c_s = 2.54 \text{ \AA}$ 。亚结构的空群为 P_{nam} 。此外观察了廿三烷醇晶体的禁阻衍射现象，分析了衍射强度的动力效应，并就这类具有亚结构的长链化合物讨论了真单胞与亚单胞结构振幅之间的特殊关系。借此关系和晶体沿 c 方向的电位投影测定了亚单胞中的碳、氢原子坐标。

引 言

Kenzo Tanaka 等^[1]用 X 射线粉末法研究了烷醇的多晶型现象。他们认为六方的高温相只稳定在略低于熔点的温度，低温相则有正交的和单斜的两种。具奇数个碳原子的烷醇只有正交的低温相，它的分子链垂直于由羟基所构成的平面，且有正交的亚结构。亚单胞的大小为 $a_s = 7.33 \text{ \AA}$, $b_s = 5.04 \text{ \AA}$, $c_s = 2.52 \text{ \AA}$ 。 a_s , b_s 的大小和方向均分别与真单胞的 a , b 相吻合， c_s 平行于 c 。本工作则用电子衍射方法测定了廿三烷醇 $C_{23}H_{47}OH$ 低温相的晶系和亚结构，并也测定了氢原子的位置。

实 验 方 法

廿三烷醇的单晶体是从乙醇溶液中结晶而得，晶体呈长方形（约 1×4 平方毫米）的薄片，根据电子束的透过程度估计晶体的厚度约 1000 \AA 左右。将廿三烷醇的溶液滴在赛璐珞膜（厚约 10^{-6} 厘米）上，得有纤维状的多晶体，纤维轴垂直于薄膜平面。

把廿三烷醇的单晶体和多晶体薄膜放在每厘米约 100 孔的铜网上拍摄了电子衍射图，薄膜平面或垂直于原电子束或与原电子束成一定的角度。电子衍射仪是用 EM2/1M 型电子显微镜改装成的，电子的加速电压为 50 千伏。除聚焦透镜外，还利用原电子显微镜的物镜来缩小衍射图，以增加在照相底板上所收集的衍射资料，此时自样品至照相底板的有效距离约 30 厘米。

为测量点阵常数拍摄了廿三烷醇晶体和氯化钠的混合电子衍射图。衍射强度用倍增曝光时间法收集，用目测法估计。

* 1964 年 1 月 29 日收到。

晶系和亚单胞

图 1(a) 是薄膜单晶体垂直于原电子束时拍摄的电子衍射图, 它的衍射斑点构成长方形网格, 而且两条通过原点并相互垂直的网线 ($[h00]$ 和 $[0k0]$) 是衍射图的对称线. 若使薄膜单晶体从垂直于原电子束的位置出发, 绕平行于 $[h00]$ 和 $[0k0]$ 的轴旋转, 则不管旋转角的大小如何, 电子衍射图上的斑点仍构成长方形的网格, 也仍有两条相互垂直的对称线, 图 1(b), (c) 便分别是薄膜晶体绕平行于 $[h00]$ 和 $[0k0]$ 的轴旋转若干角度后所拍摄的电子衍射图. 可以确定晶体是属于正交晶系.

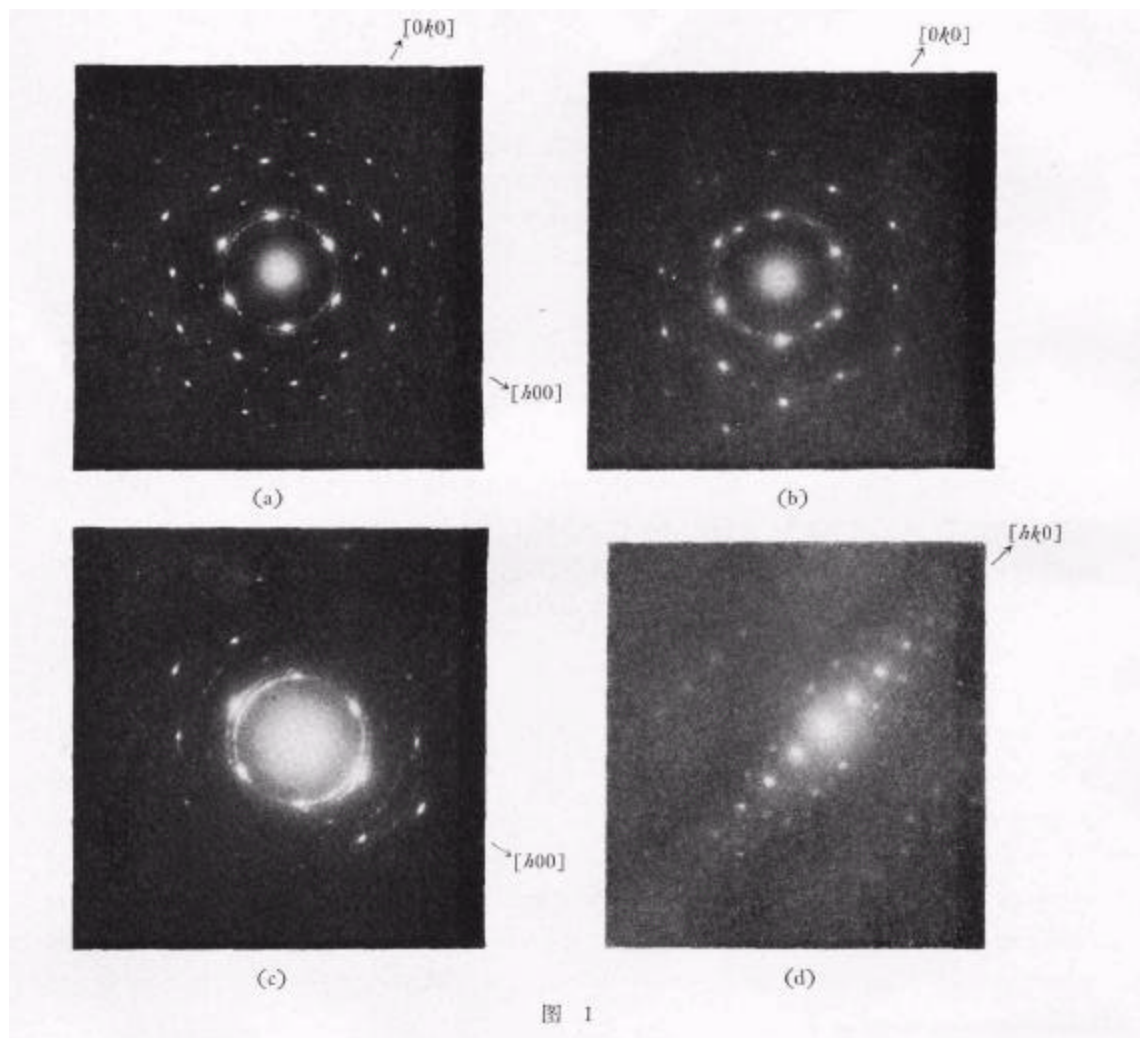


图 1

当薄膜晶体从垂直于原电子束的位置出发而旋转时, 发现衍射强度的分布沿垂直于薄膜旋转轴的方向有周期起伏. 图 1(d) 是薄膜绕平行于 $[hk0]$ 的轴旋转 29.5° 时拍摄的电子衍射图, 其衍射强度分布的周期起伏明显反映出晶体亚结构沿 c 方向的傅里叶变换. 于是晶体有正交的亚单胞, 亚单胞的轴 a_s, b_s, c_s 分别平行于真单胞的轴 a, b, c , 且 $a_s = a = 7.34 \text{ \AA}$, $b_s = b = 4.99 \text{ \AA}$, $c_s = 2.54 \text{ \AA}$. 这与 Kenzo Tanaka 等的结果相接近.

禁阻衍射和衍射强度的动力效应

从图 1(a) 看来, $(hk0)$ 衍射无消光, 但 h 等于奇数时的 $(h00)$ 及 k 等于奇数时的 $(0k0)$ 衍射强度极弱, 且当薄膜绕平行于 $[h00]$ 及 $[0k0]$ 的轴旋转时, 这些衍射随即消失 [图 1(b), (c)], 因此它们显然是禁阻衍射^[2], 而 $(hk0)$ 衍射的消光规律是

$$\begin{aligned} (h00) \quad h &= 2n + 1, \\ (0k0) \quad k &= 2n + 1. \end{aligned}$$

比较 $(hk0)$ 衍射强度依 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的区间均值和 Σf^2 (Σf^2 是单胞中所有烃基的碳、氢原子的散射因子平方和) 后, 发现散射带有相当强的动力学性质^[3], 不能简单地用运动学的公式来处理衍射的强度数据, 于是便利用电子衍射强度与结构振幅之间的经验关系来定结构振幅的绝对值^[4]. 当薄膜与电子束的夹角减小时, 相应地增大了晶体的厚度, 于是散射的动力效应亦应增强. 如对于图 1(d) 的电子衍射图, 衍射强度依 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的区间均值与结构振幅之间便近似地有直线关系, 亦即散射已基本上是动力学性质的.

亚单胞结构振幅与真单胞结构振幅之间的特殊关系

V. Vand^[5] 曾就长链化合物讨论了如何从亚单胞的结构振幅出发, 近似地求定真单胞结构振幅位相的问题. 他得出

$$F_{hkl} \simeq F'_{h_s k_s l_s} \frac{\sin N_1 \pi h_s}{\sin \pi h_s} \cdot \frac{\sin N_2 \pi k_s}{\sin \pi k_s} \cdot \frac{\sin N_3 \pi l_s}{\sin \pi l_s} \sum_m e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)}, \quad (1)$$

式中 F_{hkl} 是真单胞的结构振幅; $F'_{h_s k_s l_s}$ 是对于同一个衍射的亚单胞结构振幅; $(x_m y_m z_m)$ 是单胞中第 m 个亚单胞区中心的坐标; N_1, N_2, N_3 是每个亚单胞区中沿三个坐标轴方向的亚单胞数. 对于同一个衍射而言, 真结构与亚结构的衍射指标之间有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{a_s}{a} h, \\ k_s &= \frac{b_s}{b} k, \\ l_s &= \frac{c_s}{c} l. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

对于我们所研究的晶体, 当 l 值一定时, $|F_{hkl}|$ 将近似地与 $|F'_{h_s k_s l_s}|$ 成正比. 因为各亚单胞区的中心有共同的 x, y 坐标 $(x_m = y_m = \frac{1}{2})$, 且 $h_s = h, k_s = k, N_1 = N_2 = 1$, 所以

$$|F_{hkl}| \simeq K |F'_{h_s k_s l_s}|, \quad (3)$$

其中

$$K = \frac{\sin N \pi l_s}{\sin \pi l_s} \sum_m e^{2\pi i l z_m}.$$

利用关系式(3), 在某些情况下可以简化测定晶体结构的步骤, 例如以下将选定 $l = l_1$, 使 $l_s \simeq 1$, 于是得到

$$|F_{hkl_1}| \simeq K |F'_{hkl_1}|, \quad (4)$$

从而在只知道晶体沿 c 方向电位投影的情况下,借此判別了晶体的结构类型.

測定亚结构

根据亚单胞的形状和大小,可以设想分子链在晶体中的堆积属于一般的正交型,即其亚结构与石蜡晶体中的相仿^[6],亦即与 Bunn^[7] 首次在聚乙烯中所得出的模型一样.但是,属于正交堆积的长链化合物一般有两种结构类型(α 型和 β 型)(图 2),其亚结构的空

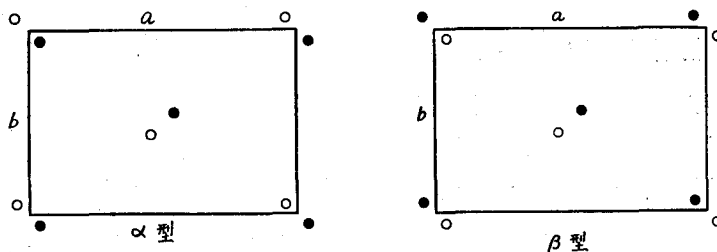


图 2 α 型和 β 型结构中碳原子分布的示意图。
○和◐分别表示碳原子在亚单胞中的 x 坐标为 $1/4$ 和 $3/4$

間羣分别为 P_{nam} 和 P_{bnm} . 这两种亚结构沿链轴方向的投影完全相同. 为证实晶体中的正交堆积和判別晶体属于 α 型抑或 β 型,首先借用石蜡晶体中碳原子的 x, y 坐标^[6]求得

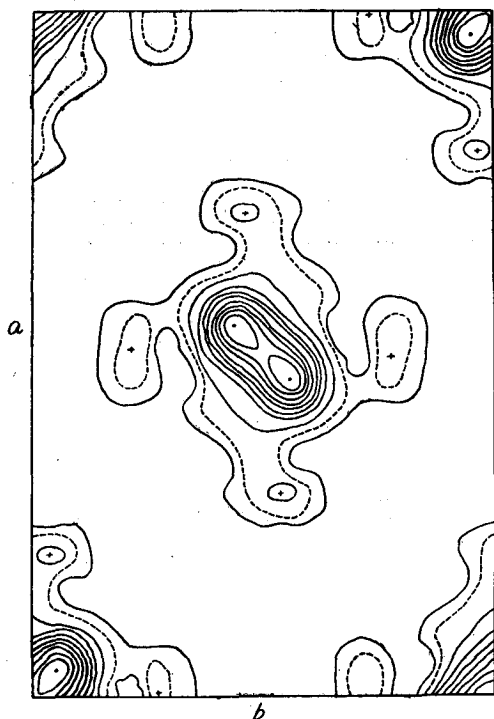


图 3 廿三烷醇晶体沿 c 方向电位投影图. \cdot C, $+$ H.

结构振幅 F_{hk0} 的符号,将 $(hk0)$ 衍射的强度还原为结构振幅的绝对值^[4],并用如此求得的结构振幅绝对值和符号计算了晶体沿 c 方向电位投影(图 3),在电位投影图上除碳原子外,氢原子亦清晰可见.从电位投影图上求出原子的 x, y 坐标,比较用此坐标值所计算出的结构振幅与实验结构振幅值后,发现一致程度较好,可靠因子 $R = 28.5\%$,这样便证实了廿三烷醇晶体中的正交堆积.然后,估测了图 1(d) 中指标为 $(h, 6-h, l_1)$ (l_1 相当于 $l, \approx 1$) 的一系列衍射斑点强度,同时分别对 α 型和 β 型结构计算了亚单胞的结构振幅 $F'_a(h, 6-h, 1)$ 和 $F'_b(h, 6-h, 1)$. 比较 F'_a, F'_b 和实验强度值后,发现 α 型结构的结构振幅计算值和实验强度值极相符合,而 β 型结构振幅计算值则与实验强度值有显著矛盾(图 4),于是可确定结构属于 α 型,亚结构的空

間羣是 P_{nam} , 亚单胞中碳、氢原子的坐标参数见表 1. 它们和石蜡晶体亚单胞的原子坐标相接近^[6].

由于电子衍射强度的动力效应较显著,衍射强度与结构振幅之间缺乏简单可靠的关

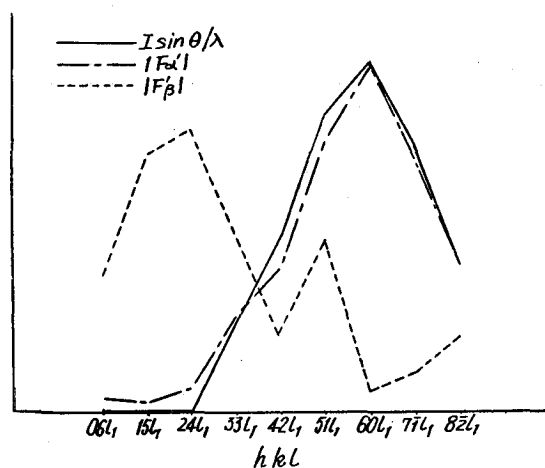


图4 α 型和 β 型结构的亚单胞结构振幅绝对值与衍射强度实验值的比较图
 l_1 相当于 $l_2 \approx 1$

表 1

	x	y	z
C	0.04	0.06	0.25
H_1	0.20	0.04	0.25
H_2	0.01	0.27	0.25

系式,有一些作者曾怀疑使用运动学散射理论进行电子衍射结构分析的可能性,但是,近一系列的工作又证实了这一可能性,只是在某些情况下需用一些实验方法加以修正。目前散射动力学效应方面的理论工作虽有了很大进展,但其结果还很难应用于实际,大量的电子衍射结构分析工作仍然使用着运动学公式。从本工作的结果看来,只要利用衍射强度与结构振幅之间的经验关系,电子衍射结构分析工作可以在运动学公式的基础上顺利进行。此外,本工作亦显示了用电子衍射方法寻找轻原子位置的优越性。

本工作由北京医学院药系建议并供给样品,同时承吴乾章先生热情关怀与鼓励,梁栋材和乔国正同志帮助用电子计算机计算了电位投影,作者对他们深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Kenzo Tanaka, et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **35** (1957), 123.
- [2] Вайнштейн, Б. К., Труды института кристаллографии, № 12 (1956), 25.
- [3] Вайнштейн, Б. К. и Лобачев, А. Н., *Кристаллография*, **1** (1956), 472.
- [4] 李方华, *物理学报*, **19** (1963), 735.
- [5] Vand, V., *Acta Cryst.*, **4** (1951), 104.
- [6] Вайнштейн, Б. К. и Пинскер, З. Г., *ДАН СССР*, **72** (1950), 53.
- [7] Bunn, C. W., *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939), 482.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТРИКОЗАНОЛА

Ли Фан-хуа

(Академия наук Китая)

Резюме

В работе исследована электронографическим методом кристаллическая структура трикозанола. Кристалл принадлежит ромбической системе и обладает ромбической субструктурой. Оси субячейки (ячейки субструктуры) \mathbf{a}_s , \mathbf{b}_s , \mathbf{c}_s параллельны осям истинной ячейки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и их величины $a_s = a = 7,34 \text{ \AA}$, $b_s = b = 4,99 \text{ \AA}$, $c_s = 2,54 \text{ \AA}$. Пространственная группа субструктуры $P_{\text{нат}}$. Кроме того, в работе исследовано явление запрещенных рефлексов, анализирован динамический эффект дифракционных интенсивности, и обсуждена особая связь между структурными амплитудами истинной ячейки и субячейки в случае таких длинцепочных соединений, обладающих субструктурой. С помощью этой связи и проекции потенциала в кристалле вдоль \mathbf{c} определены координаты атомов кислорода и водорода в субячейке.