

$K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶中子衍射结构分析

陈 扬 张泮霖 严启伟

(中国科学院物理研究所)

程 玉 芬 成 之 绪

(中国原子能研究院)

1985年12月4日收到

提 要

利用中子四圆衍射仪收集了 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶的衍射数据共 481 个, 其中独立衍射 351 个. 利用 SHELX 程序做了 Fourier 合成及差值 Fourier 合成, 并用 OR XFLS4 程序做了最小二乘法修正(其中包括各向同性及各向异性消光修正), R 因子达到 3.3%, 确定了结构中氢原子的位置, 肯定了氢键的存在.

$K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶的 X 射线结构分析^[1] 根据化学键知识推测出氢键的参数. 但据喇曼光谱及核磁共振和化学分析^[2], 对氢的位置提出了不同的模型. 我们通过中子衍射作了结构精化分析, 确定了氢原子的位置及氢键参数.

一、实验设置及数据收集

$K_2H(IO_3)_2Cl$ 单晶样品是通过水溶液法生长的^[2]. 主要的晶体数据为

晶系为正交; 空间群为 $Pca2_1(C_{2v}^2)$; 单胞参数为 $a = 15.032, b = 6.574, c = 8.571$ (埃); 单胞体积为 $v = 846.99$ (埃³); 等效点数为 $z = 4$; 密度为 $D_c = 3.64$ (克·厘米⁻³).

中子四圆衍射仪安装在原子能研究院 101 堆 5 号孔道, 中子波长 1.69 埃. 样品线度约为 4 毫米, 准球形. 采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式, 扫描范围 $0 < 2\theta < 100^\circ$. 共收集独立衍射峰 351 个, 等效点峰 126 个. 每隔三十个左右衍射点, 收集一次(004)衍射, 作为强度标定的参考.

二、数据处理及结果

进行最小二乘法修正前, 对原始数据作了洛仑兹因子修正, 按一般高斯分布函数的统计误差公式扣除了本底. 观察强度与计算预测值在中等强度的衍射中符合较好, 但高强

1) 杨华光、胡伯清等, 私人通信.

2) 样品由物理研究所黄玉珍同志提供.

表 1 分数原子坐标($\times 10^4$)

方法	原子 座标 参数												R %
		O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	Cl	K_1	K_2	I_1	I_2	H
X 射线 分析结果 (*)	x	7134	8858	8057	5417	3730	4449	3764	5157	2653	7824	4656	—
	y	7111	8136	9835	7370	6660	4525	7748	9811	5620	9355	5073	—
	z	9893	669	8050	9621	398	7979	4636	2367	7449	87	—8	—
中 子 衍 射 分 析 结 果	程序	7134	8850	8051	5416	3730	4447	3760	5150	2627	7825	4659	6079
	OR	7110	8107	9831	7350	6672	4510	7759	9816	5580	9362	5073	7129
	XFLS4	9923	663	8089	9634	413	8019	4648	2391	7444	60	—18	9756
		7125	8861	8064	5470	3739	4443	3760	5155	2613	7806	4664	6007
	SHELX	7098	8104	9840	7312	6645	4537	7785	9783	5557	9337	5016	7137
		9818	510	7932	9453	251	7850	4487	2243	7323	—34	—167	9576

* 此结果由物理研究所千金子同志提供。

度的衍射有较严重的消光。统计结果表明,消光因子 γ 值 (F_{obs}^2/F_c^2) 小于 0.4 者约占 30%,是影响数据质量的主要因素。

首先采用 SHELX 程序作 Fourier 合成及差值 Fourier 合成,得到中子散射密度图。图 1 给出 Fourier 合成中子散射密度图。从图 1 中可看到表征氢原子的负峰(虚线所示)。作为比较,图 2 给出经过 OR XFLS4 程序作了消光处理后所做的差值 Fourier 合成图。其中背景影响已很弱,可清晰地辨认出氢原子的峰位。

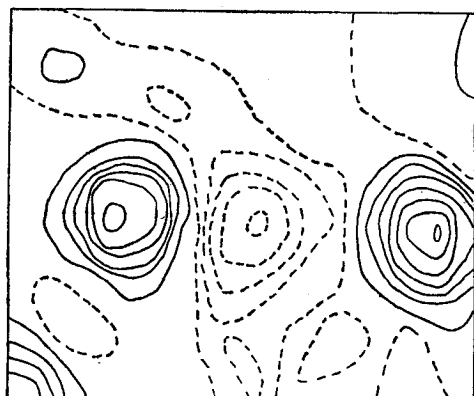


图 1 Fourier 合成中子散射密度图(局部)
 $z = 0.46$

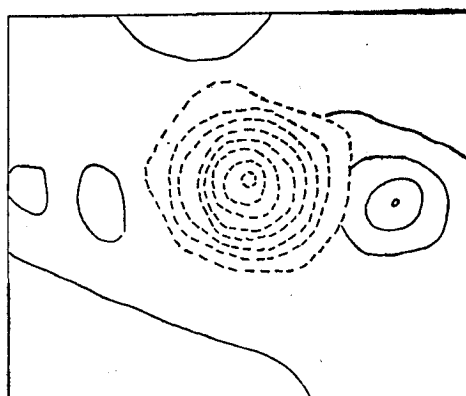


图 2 差 Fourier 合成中子散射密度图(局部)
 $z = 0.46$

表 2 各向异性温度因子($\times 10^6$)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
O ₁	670	763	4529	-1280	-220	1125
O ₂	932	3257	1726	2176	-1608	-2160
O ₃	695	10420	-430	-625	727	837
O ₄	803	452	5008	-437	-603	3051
O ₅	364	3209	-195	1043	1167	894
O ₆	665	6596	-897	317	-354	102
Cl	593	4586	2064	-241	571	-1458
K ₁	680	3006	0	903	-686	-2060
K ₂	284	11070	-998	-85	-192	-2036
I ₁	-28	-3341	-4349	-382	524	211
I ₂	-5	-2072	-3110	587	115	1881
H	1027	3742	7352	-26	526	1946

B_{ij} 来自于公式 $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$; $b_{11} = \frac{1}{4}a^*B_{11}$,
 $b_{12} = \frac{1}{2}a^*b^*B_{12}$ 等。

用 SHELX 做的最小二乘法修正中,考虑了各向异性温度因子及各向同性消光, R 因子达到 6.38%。采用 OR XFLS4 做修正时,分别考虑了各向同性及各向异性的温度因子和消光修正, R 因子达到 3.3%。

表 1 给出了 X 射线及中子衍射的原子坐标数据。各种程序处理的数值差异小于 1%。

表 2 给出各向异性温度因子,表 3 为各向异性消光参数。

表 3 各向异性消光参数($\times 10^4$)

		α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{12}	α_{13}	α_{23}
不分区		2	1	3	0	1	0
按 角 度 分 区	1	1	1	2	0	0	-1
	2	1	1	7	0	1	0
	3	2	1	11	-1	-1	1
	4	2	1	7	0	2	0
	5	2	1	18	0	0	0
	6	3	1	-33	1	8	-4
	7	4	0	-306	2	21	-25
	8	3	3	1778	1	3	44
	9	5	4	728	0	9	-47

三、结 构 描 述

晶体整体结构的分析见文献[1]。图 3 给出沿 (001) 的晶体结构投影。从图中可见,氢键方向基本沿 a 轴。

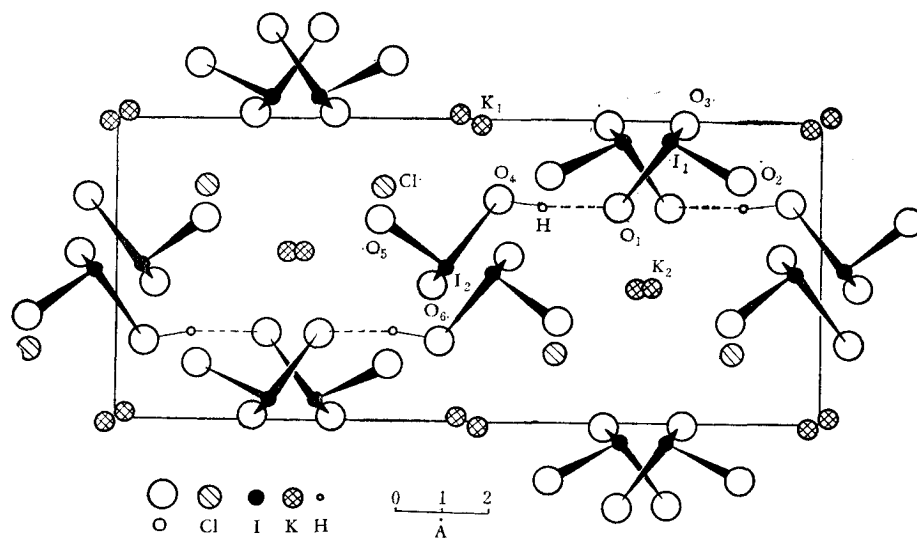


图 3 $K_2H(IO_3)_2Cl$ 晶体结构投影图(001)

测得氢键的主要数据为 $O-H \cdots O$ 距离为 2.6026 埃, $O-H$ 键长 0.9987 埃, $O-H \cdots O$ 键角为 172.47 度。此结果与 Hamilton^[2] 总结的一些规律性结果吻合得很好。由氢键键连着两个 IO_3 集团,造成两者的不对称。表 4 为两个 IO_3 集团的成键情况。从表

4 可以看出,与氢原子共价结合的 IO_3 集团比由氢键($\text{O}\cdots\text{H}$ 部分)连接的 IO_3 集团的畸变程度大. 如与氢共价结合的氧原子与 I 之间距 (O_4-I_2) 为 1.9 埃,明显大于该 IO_3 集团中其余两个 I—O 间距(1.78 埃).

表 4 IO_3 的成键情况

键 长 (埃)		键 角 (度)	
O_1-I_1	1.7963	$\angle\text{O}_1-\text{I}_1-\text{O}_2$	98.79
O_2-I_1	1.8138	$\angle\text{O}_1-\text{I}_1-\text{O}_3$	101.00
O_3-I_1	1.7669	$\angle\text{O}_2-\text{I}_1-\text{O}_3$	100.95
O_1-O_2	2.7408	$\angle\text{O}_4-\text{I}_2-\text{O}_5$	92.82
O_1-O_3	2.7494	$\angle\text{O}_4-\text{I}_2-\text{O}_6$	96.47
O_2-O_3	2.7621	$\angle\text{O}_5-\text{I}_2-\text{O}_6$	99.73
O_4-I_2	1.9013	$\angle\text{O}_1-\text{O}_2-\text{O}_3$	59.95
O_5-I_2	1.7806	$\angle\text{O}_2-\text{O}_3-\text{O}_1$	59.64
O_6-I_2	1.7871	$\angle\text{O}_3-\text{O}_1-\text{O}_2$	60.41
O_4-O_5	2.6680	$\angle\text{O}_4-\text{O}_5-\text{O}_6$	61.33
O_4-O_6	2.7521	$\angle\text{O}_5-\text{O}_6-\text{O}_4$	58.27
O_5-O_6	2.7275	$\angle\text{O}_6-\text{O}_4-\text{O}_5$	60.40

四、消 光 修 正

Becker 等人^[3]曾指出,对于中子,消光系数 ν 大于 0.6 时, Zachariasen 的计算方法^[4]是正确的,在 ν 小于 0.4 时将出现较大偏差,需引入各向异性消光修正. 由于我们的数据中 ν 小于 0.4 的衍射约占所收集数据的 30%,有必要引入消光修正.

SHELX 程序只能做各向同性消光修正,所用的方法即为 Zachariasen 的公式,最终 R 因子达到 6.38%. OR XFLS4 程序除了做各向同性消光修正 (R 值达到 5.9%), 还可进行两类各向异性次级消光修正. 按 Zachariasen 的分类^[5], 第一类各向异性消光主要与嵌镶分布有关,第二类则与嵌镶块的不同方向上的尺度有关. Coppens 等人^[6]给出了相应的两个公式:

$$\text{第一类} \quad \eta_{ii} = 5.8186/Z_{ii}^{1/2} (\text{秒});$$

$$\text{第二类} \quad r_{ii} = \lambda \times 10^{-4}/\omega_{ii}^{1/2} (\text{厘米}).$$

将我们得到的消光矩阵数据代入以上两式分别估算,得到: $\eta_{ii} \sim 1$ 秒, $r_{ii} \sim 10^{-4}$ 厘米. 相应两类次级消光修正的 R 因子分别为 5.4% 及 5.0%. 可见,我们的样品更接近于第二类. 因为实际晶体不会达到嵌镶仅 1 秒的完美程度. 不过,两类消光处理后,差别并不显著,这说明晶体并非处于某一极端状况.

我们在修正中未计及初级消光的影响. 粗略估算这种近似是合理的. 按 Zachariasen 的公式^[4], 初级消光系数为

$\nu = (1 + 2x)^{-1/2}$, 其中 $x = \frac{3}{2} Qr^2/\lambda$, r 为小晶畴半径, Q 称作晶体反射能力. 对中子的情况,

$Q = \left| \frac{F}{v} \right|^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}$, 其中 F 为结构因子, v 为晶胞体积. 从式中可推出, 当 $x < 0.02$ 时, $\gamma > 0.98$, 此时可忽略初级消光. 对于我们的样品, 若要令最强反射 ($F \sim 15.5 \times 10^{-12}$ 厘米) 的初级消光 $< 2\%$, 完美晶体的半径 r 应小于 0.3×10^{-3} 厘米. 从前面分析的数据得到, $r_{ii} \sim 10^{-4}$ 厘米, 因而初级消光的影响是较小的.

最后, 考虑到角度对衍射数据的影响^[3], 用 OR XFLS4 程序对数据按衍射角度分成九个区进行最小二乘法修正. 结果表明, 分区处理后, R 因子有明显改善, 从未分区前的 5% 下降到 3.3% .

黄玉珍同志提供了样品, 千金子同志提供了 X 射线分析数据, 作者谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] A. M. Manotti Lanfredi, *et al.*, *Acta Cryst.*, B28(1972), 1820.
- [2] W. C. Hamilton, *Hydrogen Bonding in Solids*, ch. 2.
- [3] P. J. Becker and P. Coppens, *Acta Cryst.*, A30 (1974), 129.
- [4] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 23(1967), 558.
- [5] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, A25(1969), 102.
- [6] P. Coppens and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, A26(1970), 71.

NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$

CHEN YANG ZHANG PAN-LIN YAN QI-WEI
(Institute of Physics, Academia Sinica)

CHENG YU-FEN CHENG ZHI-XU
(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The position of H atom in the crystal $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ was determined by neutron diffraction. 481 reflections were collected including 355 independent ones. Both programs of SHELX and OR XFLS4 were used to perform Fourier and difference Fourier syntheses and the least square refinement (with isotropic and anisotropic extinction correction). The final R value was 3.3% . The results make sure of the existence of the hydrogen bond in the crystal.