

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



25/4-7

P14 - 10383

Б-20

1548/2-77

А.М.Балагуров, Е.Борка, М.Длоуга, Г.М.Миронова

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

ЛАНТАН-МАГНИЕВОГО НИТРАТА

**1977**

P14 - 10383

А.М.Балагуров, Е.Борка, М.Длоуга, Г.М.Миронова

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
ЛАНТАН-МАГНИЕВОГО НИТРАТА

*Направлено в "Acta Crystallographica"*



Уточнение структуры лантан-магниевого нитрата

Уточнены положения атомов дейтерия в структуре  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$ . Для уточнения использовались 164 отражения от монокристалла LMN, измеренные с помощью нейтронного дифрактометра по времени пролета на импульсном источнике нейтронов ИБР-30. Положения атомов дейтерия сравниваются с положениями соответствующих атомов водорода, определенными ранее рентгенографически.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Balagurov A.M., Borcka E., Dlouga M.,  
Mironova G.M. P14 - 10383

Refinement of the Structure of Lanthanum  
Magnezium Nitrate

The positions of deuterium atoms of the  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{D}_2\text{O}$  crystal have been refined by measuring 164 reflections using the TOF diffractometer. The measurements have been performed at the IBR-30 pulsed reactor. The obtained positions are compared with those of the corresponding hydrogen atoms measured earlier by X-ray technique. The observed systematic differences in bond lengths and valent angles are explained by the differences between the "X-ray" and "neutron" coordinates of light atoms.

The investigation has been performed at the Neutron Physics Laboratory, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В последнее время широко обсуждается возможность применения нейтронных дифрактометров по времени пролета на импульсных источниках нейтронов для структурных исследований кристаллов, в том числе кристаллов биологических веществ<sup>/1-4/</sup>. Метод дифракции нейтронов для изучения структуры биологических веществ до сих пор почти не применялся. Это, в первую очередь, связано с малой скоростью набора экспериментальной информации на обычных дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов. Метод времени пролета /МВП/ обладает большей скоростью набора информации благодаря возможности использовать практически весь "белый" /максвелловский/ спектр нейтронов. Показано<sup>/4/</sup>, что достаточно мощный импульсный источник нейтронов и многодетекторная система регистрации могут обеспечить набор дифракционной информации от белкового кристалла за несколько суток. Решение некоторых технических и методических проблем<sup>/5-8/</sup>, возникающих при использовании белого спектра нейтронов, таких как большой объем памяти регистрирующей аппаратуры и необходимость введения в измеренные интенсивности поправок на эффективный спектр, экстинкцию и поглощение в образце /сильно зависящих от длины волны нейтрона/, позволило нам провести исследование структуры дейтерированного лантан-магниевого нитрата  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{D}_2\text{O}$  (LMN) на дифрактометре по времени пролета.

Исследование методических особенностей экспериментов со сложными структурами, содержащими водород /дейтерий/, входит в программу подготовки к экспериментам на строящемся в ЛНФ ОИЯИ мощном импульсном источнике нейтронов ИБР-2. Кроме того, достаточно хорошее знание структуры кристаллов LMN,

которые используются в качестве поляризованных протонных мишеней, позволяет объяснить некоторые эффекты динамической поляризации протонов /9/.

Проведенное сравнение экспериментальных интенсивностей дифракционных максимумов, полученных нами, с интенсивностями, рассчитанными по рентгеноструктурным данным об изоморфной структуре  $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}(\text{CMN})$  /10/ с заменой соответствующих амплитуд рассеяния  $b_{\text{Ce}}$  на  $b_{\text{La}}$  и  $b_{\text{H}}$  на  $b_{\text{D}}$  /, выявило сильные различия между ними. Возможными причинами таких различий являются: замена Ce на La, сдвиг центра тяжести электронного облака атома относительно ядра, влияние изотоп-эффекта и недостаточная точность рентгенографического определения положений атомов водорода. Из подробного рентгеновского и нейтронного анализа некоторых структур /например,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  /11/ следует, что расхождения между рентгеновскими и нейтронными данными связаны в основном с легкими атомами: водородом и дейтерием. В связи с этим, целью нашего исследования было уточнение позиционных и изотропных тепловых параметров атомов дейтерия LMN.

Образец представлял собой пластину  $0,5 \times 2,5 \times 2,5 \text{ см}^3$ , ось C гексагональной элементарной ячейки кристалла была перпендикулярна широкой грани пластины. Степень дейтеризации кристалла составляла 99,3%, в количестве 1% присутствовал Nd. Параметры гексагональной ячейки LMN, определенные нами на рентгеновском автодифрактометре P1, составили:

$$a = 11,041 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 34,610 \pm 0,015 \text{ \AA},$$

что хорошо согласуется с соответствующими параметрами ячейки CMN\*.

Набор интенсивностей получен на стандартной для МВП установке /7/, расположенной на одном из пучков импульсного реактора ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ, работавшего со средней мощностью 15 кВт. Все измерения были сделаны при угле рассеяния  $90^\circ$ . В рабочей области

$$* a = 11,004 \pm 0,006 \text{ \AA}, \quad c = 34,592 \pm 0,012 \text{ \AA} / 10/$$

спектра  $/0,8 \text{ \AA} < \lambda < 6,0 \text{ \AA}/$  нейтронов измерены отражения от 38 кристаллографических плоскостей, что дало ~200 независимых дифракционных отражений, среди которых 164 имели интенсивность больше трех стандартных отклонений. Интегральные интенсивности получались из временных спектров по методу, изложенному в /12/. Для дальнейшей обработки интенсивности описывались формулой

$$I_{hkl} = \Phi(\lambda) \cdot \lambda^4 \cdot F_{hkl}^2 \cdot A(\lambda) \cdot Y(\lambda), \quad /1/$$

где  $\Phi(\lambda)$  - эффективный спектр нейтронов,  $F_{hkl}$  - структурный фактор,  $A(\lambda)$  - фактор поглощения,  $Y(\lambda)$  - коэффициент экстинкции. Для учета эффективного спектра нейтронов использовалась параметрическая функция

$$\Phi(\lambda) = \Phi_0 e^{-C_1/\lambda^2} \frac{e^{-C_3\lambda}}{\lambda C_2} (1 - e^{-C_4\lambda}) e^{-C_5 \sum_{\text{ког}}(\lambda)}, \quad /2/$$

где  $\Phi_0$ ,  $C_1 \div C_5$  - параметры,  $e^{-C_1/\lambda^2} / \lambda C_2$  - модели-

рует максвелловскую форму спектра,  $e^{-C_3\lambda} e^{-C_5 \sum_{\text{ког}}(\lambda)}$  - ослабление нейтронного пучка из-за поглощения в воздухе и алюминии заглушек нейтронновода,  $\sum_{\text{ког}}(\lambda)$  - макроскопическое когерентное сечение алюминия,  $(1 - e^{-C_4\lambda})$  - эффективность детектора. Аналогичная форма спектра, но без учета  $\sum_{\text{ког}}(\lambda)$ , использовалась в /6/. Параметры  $C_1 = 1,70 \text{ \AA}$ ,  $C_2 = 4,5$ ,  $C_3 = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $C_5 = 3,2 \text{ см}$  определялись из измерений с поликристаллом /7/, а  $\Phi_0$  и  $C_4$  - уточнялись при обработке данных по методу наименьших квадратов. Влияние экстинкции учитывалось в приближении Захаряна /13/:

$$Y(\lambda) = (1 + 2g \frac{\lambda^3 \cdot F_{hkl}^2}{v_c^2 \sin^2 \theta} \cdot \bar{T})^{-1/2}, \quad /3/$$

где  $g$  - свободный параметр,  $\bar{T}$  - средний путь нейтрона в образце,  $v_c$  - объем элементарной ячейки,  $\theta$  - угол Брэгга. Зависящий от длины волны нейтрона линейный коэффициент поглощения полагался равным  $0,096 + 0,018 \lambda$ , при этом поправка на поглощение не превышала 20%. Амплитуды рассеяния всех атомов LMN брались

из<sup>14</sup>. Минимизировался функционал  $\sum ((I_3 - I_p) / \sigma)^2$ , где  $I_3$  - экспериментальная интенсивность,  $I_p$  - рассчитанная по /1/ интенсивность, стандартные отклонения экспериментальных величин полагались равными  $\sigma = \sigma_1 + 0,05 \cdot I_3$ ,  $\sigma_1$  - стандартное отклонение, связанное со статистикой. Помимо  $\Phi_0$  и  $C_4$  свободными параметрами МНК являлись величина  $g$ , координаты и изотропные тепловые факторы атомов дейтерия. На первых итерациях функционал минимизировался только по параметрам  $\Phi_0$ ,  $C_4$  и  $g$ , после чего значения факторов расходимости составили:

$$R(I) = \sum |I_3 - I_p| / \sum I_3 = 0,42; R(F) = \sum |F_3 - |F_p|| / \sum F_3 = 0,31$$

при  $C_4 = 0,24 \text{ \AA}^{-1}$  и  $g = 3 \cdot 10^3$ . После расфиксации параметров всех атомов дейтерия значения R-факторов уменьшились до

$$R(I) = 0,14, R(F) = 0,13.$$

В табл. 1 приведены относительные координаты и тепловые параметры атомов дейтерия после уточнения.

Таблица 1

Относительные координаты и изотропные тепловые параметры атомов дейтерия. Стандартные отклонения составляют  $\sigma(x) = \sigma(y) = 0,003$ ,  $\sigma(z) = 0,001$

Атом	x	y	z	$B, \text{ \AA}^2$
D(1W1)	0,070	0,190	0,058	2,6
D(2W1)	-0,007	0,226	0,022	4,1
D(1W2)	0,170	0,050	0,370	2,5
D(2W2)	0,167	-0,068	0,393	1,2
D(1W3)	0,253	0,199	0,452	1,5
D(2W3)	0,152	0,213	0,477	5,3
D(1W4)	0,235	0,195	0,107	3,1
D(2W4)	0,121	0,195	0,130	3,0

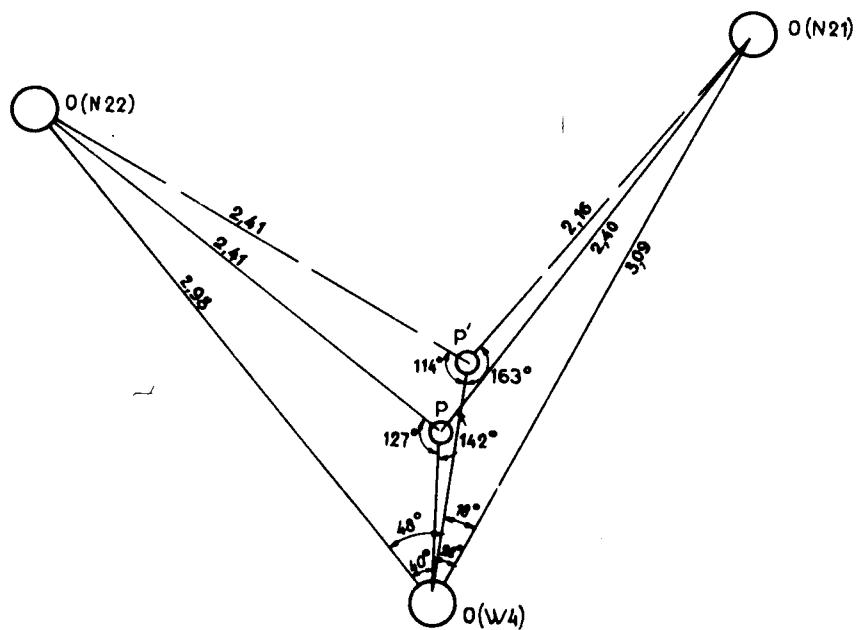
\* Использовалась программа FUMILI из библиотеки программ Вычислительного центра ОИЯИ.

Оценка погрешностей в определении координат сделана на основе вариаций конечного результата в зависимости от начальных данных для МНК. Для X и Y координат погрешность не превышает 0,003, для Z координат - 0,001 относительных единиц, что составляет для всех трех осей ~0,03 Å. В табл. 2 приведены данные для всех измеренных отражений, здесь N - номер порядка отражения от кристаллографической плоскости,  $F_3$  - экспериментальный структурный фактор одной молекулы LMN в единицах  $10^{-12} \text{ см}$ ,  $F_1$  - рассчитанный по рентгеновским координатам,  $F_2$  - рассчитанный по нейтронным координатам. Сопоставление длин связей и валентных углов проведено в табл. 3 и 4, откуда видно, что все расстояния O-P\* увеличились, а P...O уменьшились в среднем на 0,2 Å. Углы между векторами O-P и P...O увеличились на  $7^\circ \div 18^\circ$ , приблизившись к  $180^\circ$ .

Систематический характер изменений длин связей и валентных углов говорит о том, что причина их заключается не в случайных погрешностях рентгеновских координат атомов водорода, а в их систематическом отличии от соответствующих нейтронных координат атомов дейтерия. Это полностью согласуется с хорошо известным фактом смещения электронного облака водорода /дейтерия/ к атому, с которым он связан; например, для соединений, рассмотренных в<sup>11</sup>, величины смещения составляют  $0,12 \div 0,24 \text{ \AA}$ , тогда как изменения, связанные с изотоп-эффектом, для тех же соединений не превышают  $0,02 \text{ \AA}$ . Погрешности рентгенографического определения положений атомов водорода, оцененные в<sup>10</sup> как  $0,2 \text{ \AA}$ , по-видимому, существенно сказались только в двух случаях: в положениях атомов H(1W2) и H(2W4). Для атома H(1W2) из рентгеновских данных следуют слишком малые значения длины O-H и угла O-H...O, что привело к большому отличию их от нейтронных данных. Положение атома H(2W4) интерпретировано

\* P здесь и в табл. 3,4 означает водород для рентгеновских координат и дейтерий для нейтронных.





Окружение атома P(2W4). Положение P соответствует рентгеновским координатам водорода, а положение P' - нейтронным координатам дейтерия. O - положение атомов кислорода. Расстояния даны в Å.

Качественный и количественный характер выявленных изменений координат, а также достаточно малая величина конечного R-фактора позволяют сделать вывод, что первоначальное несоответствие измеренных и рассчитанных интенсивностей связано с тем, что рентгеновские координаты легких атомов не могут использоваться для расчета нейтронных интенсивностей. При этом искажения всей структуры из-за замены Се на La и H на D приводят к эффектам следующего порядка малости. Вероятно, для данной структуры этому способствовала слабость всех водородных связей.

Таблица 3

Сравнение некоторых нейтронных и рентгеновских межатомных расстояний. В графе "Расстояния" первый столбец - нейтронные, второй - рентгеновские расстояния. Для нейтронных расстояний в скобках приведены стандартные отклонения, относящиеся к последнему десятичному знаку.

Атомы	Расстояние, Å	Разн., Å	
O(W1)-P(W1)	0,93/3/	0,75	0,22
O(W1)-P(2W1)	0,99/4/	0,71	0,28
O(W2)-P(W2)	0,87/3/	0,53	0,34
O(W2)-P(2W2)	0,97/4/	0,81	0,16
O(W3)-P(W3)	0,97/3/	0,76	0,21
O(W3)-P(2W3)	0,88/4/	0,63	0,26
O(W4)-P(W4)	0,98/4/	0,87	0,11
O(W4)-P(2W4)	1,00/3/	0,82	0,18
P(W1)...O(W4)	1,86/3/	2,11	-0,25
P(2W1)...O(W2)'	2,02/4/	2,31	-0,29
P(W2)...O(W1)'	2,13/4/	2,50	-0,37
P(2W2)...O(W3)'	1,81/4/	1,98	-0,17
P(W3)...O(W4)'	1,85/3/	2,06	-0,21
P(W4)...O(W23)	1,93/4/	2,13	-0,20
P(2W4)...O(W21)	2,16/4/	2,40	-0,24
P(2W4)...O(W22)'	2,41/4/	2,41	-0,00

Что касается возможностей использования дифрактометров по времени пролета для структурных исследований монокристаллов, то результаты настоящей работы подтверждают вывод, сделанный в <sup>2/</sup> и <sup>5/</sup>, о том, что даже на сравнительно маломощном импульсном источнике нейтронов с помощью МВП можно получить достаточно качественные результаты.

Таблица 4

Значения некоторых нейтронных и рентгеновских валентных углов. В графе "Угол" первый столбец нейтронные, второй - рентгеновские углы. Для нейтронных углов в скобках приведены стандартные отклонения.

АТОМЫ	Угол, град.	
$0(W I)-P(IW I)\dots 0(W 4)$	I73/3/	I58
$0(W I)-P(2W I)\dots 0(W I2)'$	I64/3/	I57
$0(W 2)-P(IW 2)\dots 0(N II)'$	I60/3/	I46
$0(W 2)-P(2W 2)\dots 0(N I3)'$	I77/2/	I68
$0(W 3)-P(IW 3)\dots 0(W 4)'$	I75/3/	I68
$0(W 4)-P(IW 4)\dots 0(N 23)'$	I62/3/	I44
$0(W 4)-P(2W 4)\dots 0(N 2I)$	I53/2/	I42
$0(W 4)-P(2W 4)\dots 0(N 22)'$	II4/3/	I27

Авторы благодарят И.М.Франка и Ю.М.Останевича за поддержку и внимание к работе и Ю.В.Тарана за предоставление монокристалла.

## Литература

1. Day D.H., Sinclair R.N.. *Acta Cryst.*, 1970, B26, p.2079.
2. Niimura N., Kimura M. *Phys. Soc. Jap.*, 1972, 33, p. 1493.
3. Steichele E., Arnold R. *Phys.Lett.*, 1973, A44, p. 165.
4. Bally D. et al. IFA, FN-48, Bucharest, 1975.
5. Niimura N. et al. *Appl. Cryst.*, 1975, 8, p. 560.
6. Hubbard C.R., Quicksall C.O., Jacobson R.A.. *Acta Cryst.*, 1972, A28, p. 236.

7. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, РЗ-9796, Дубна, 1976.
8. Балагуров А.М., Шубаев В.Д. ОИЯИ, 10-9683, Дубна, 1976.
9. Таран Ю.В., Шапиро Ф.Л. ОИЯИ, Р14-8436, Дубна, 1974.
10. Zalkin A., Forrester J.D., Templeton D.H. *J.Chem. Phys.*, 1963, 39, p. 2881.
11. Coppens P. et al. *Acta Cryst.*, 1969, B25, p. 2451.
12. Zlokazov V.B. *Nucl.Instr. and Meth.*, 1975, 130, p. 543.
13. Zachariazen W.H. *Acta Cryst.*, 1967, 23, p. 558.
14. Bacon G.E. *Acta Cryst.*, 1972, A28, p. 357.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 января 1977 года.