

ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ГАЗОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ *

Л. О. Брокуэй, Калифорния, США

IV. РАСШИФРОВКА ЭЛЕКТРОНОГРАММ

Количественные определения интенсивности

Наиболее распространенные методы расшифровки электронограмм разрабатывались в целях точного определения междядерных расстояний. Ввиду того что количественная оценка интенсивностей оказалась для этой цели достаточной, полного количественного сопоставления теоретической зависимости между интенсивностью и углом рассеяния с данными эксперимента до сих пор никем не производилось. Точное измерение интенсивностей требует применения электрометрических методов, которое сопряжено с двумя серьезными затруднениями. Во-первых, получение дифракционной картины для непрерывного ряда углов рассеяния требует большого числа отдельных измерений, между тем как поддерживать постоянное количество газообразного рассеивающего вещества в пространстве, достаточно малом для того, чтобы получить резкие дифракционные эффекты, представляется, как указано выше, чрезвычайно трудным. Во-вторых, электрическое регистрирующее устройство в вакуумном приборе обычных размеров оказалось бы расположенным слишком близко к исследуемому объекту и улавливало бы все рассеянные электроны внутри небольшого пространственного угла, не различая их по направлению. Фотографическая пленка, напротив того, фиксирует сразу всю дифракционную картину и позволяет различить изменение интенсивности для направлений, отличающихся на чрезвычайно малые углы. Так как углы, при которых появляются дифракционные максимумы, играют основную роль при определении размеров молекулы, точные геометрические измерения на электронограмме оказываются более важными, нежели количественное определение интенсивностей. Поэтому фотографический метод является наиболее удобным в практической работе.

* Продолжение; см. Успехи физич. наук, 17, 175, 1937.

Приблизительное измерение интенсивности рассеянных электронов может быть произведено на фотографической пластинке. Уже проделана некоторая работа по исследованию поведения различных эмульсий под действием электронов³⁶. Закон взаимности, устанавливающий, что почернение является функцией произведения интенсивности падающего излучения на время экспозиции (т. е. в случае электронов, полного электрического заряда, приходящегося на 1 см^2), остается справедливым для быстрых электронов в пределах примерно стократного изменения продолжительности экспозиции. Если отложить по оси абсцисс логарифмы заряда, приходящегося на 1 см^2 , а по оси ординат — соответствующие им значения почернения, определяемого как десятичный логарифм прозрачности^{*}, то получится характеристическая кривая, похожая на кривые, полученные для видимого света. Небольшим экспозициям соответствует на кривой нелинейный участок с возрастающей крутизной; за ним следует более крутой, приблизительно линейный участок, соответствующий увеличению заряда от десятикратного до стократного. Дальше проявляется уже эффект насыщения. Контрастность (или, что то же самое, наклон линейной части кривой) возрастает, а инерция (или отрезок, отсекаемый продолжением линейной части) уменьшается с увеличением напряжения, так что максимальное почернение достигается скорее при меньшей плотности заряда, но при более высоком напряжении ускоряющего поля. Этот эффект, однако, имеет максимум, лежащий поблизости к 100 kV, и для очень высоких напряжений почернение, отнесенное к единице заряда, падает при возрастании ускоряющего потенциала. Вид кривой почернения для фотографических пластинок, употребляемых в некоторых особых случаях, в основном зависит от скорости электронов, сорта и толщины эмульсии и, возможно, также — в случае очень быстрых электронов — от природы материала, на который нанесена эмульсия.

Из этих опытов явствует, что при тех скоростях электронов, которые обычно применяются в работе с газообразными веществами, на диаграмме почернения для исследованных эмульсий участку кривой от почернения 0,2, ниже которого микрофотометрические измерения неточны, до почернения 1,5 — 2,0, выше которого эмульсии не исследовались, соответствует изменение экспозиции в пределах от пятидесяти до стократного. В дальнейшем будет показано, что интенсивность рассеянных электронов изменяется больше чем в тысячу раз, при изменении угла в пределах, представляющих интерес во многих случаях. Количественное измерение интенсивностей можно было бы попытаться провести на ряде электронограмм, снятых при различном времени экспозиции, хотя до сих пор никому не удавалось получить достаточное для микрофотометрических измерений почернение в наружной части электронограммы, не сопровождающееся затемняющим всю картину фоном.

* Прозрачность равна отношению количества прошедшего света к количеству падающего (*Прим. перев.*)

Так например, хотя на электронограмме для CCl_4 можно наблюдать максимумы двенадцати порядков, микрофотометрирование удалось провести лишь до седьмого порядка.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЛЯ CCl_4

Распределение интенсивности, подлежащее сравнению с электронограммой, дается формулой (20). Для иллюстрации применим эту формулу к случаю дифракции электронов молекулами CCl_4 . Для вычисления интенсивности необходимо основываться на определенной модели молекулы. Исходя из химических представлений о тетраэдрическом направлении валентностей углерода и принимая во внимание равенство нулю дипольного момента молекулы, испытываем модель, в которой атом углерода расположен в центре тетраэдра, атомы же хлора занимают вершины последнего. Уравнение (20) примет тогда следующий вид:

$$I = K \left\{ f_C^2 + f_{\text{Cl}}^2 \left(4 + 12 \frac{\sin 2,87 s}{2,87 s} \right) + 8 f_C f_{\text{Cl}} \frac{\sin 1,76 s}{1,76 s} + \right. \\ \left. + \frac{S_C}{s^4} + \frac{4 S_{\text{Cl}}}{s^4} \right\} \quad (21)$$

Расстояние $\text{Cl} - \text{Cl}$ принято равным $2,87 \text{ \AA}$, расстояние $\text{C} - \text{Cl} - 1,76 \text{ \AA}$. Отношение первого ко второму определяется геометрией модели и равно $1,633$, но абсолютные величины расстояний выбраны в данном уравнении произвольно. Определенные величины выбраны для того, чтобы получить I в виде функции от s . Если выбранная модель соответствует действительности, то абсолютные размеры определяются путем сдвига кривой, изображающей эту функцию, по оси абсцисс до совпадения с кривой интенсивности, построенной на основании электронограммы. Если геометрия нашей модели неправильна, совместить обе кривые путем простого сдвига по оси абсцисс не удастся. Если модель выбрана правильно, но кривая приводит к расстояниям, заметно отличающимся от принятых вначале, то можно подставить новые значения в формулу (20) и вывести вторую кривую. Таким образом путем последовательных приближений можно подойти к действительным значениям межуатомных расстояний.

Для того чтобы иллюстрировать относительное значение различных членов уравнения (21), на рис. 7 когерентное атомное рассеяние, некогерентное атомное рассеяние и молекулярное рассеяние изображены каждое в отдельности; общий эффект, получающийся путем суммирования всех трех интенсивностей, изображается четвертой кривой. Разделение произведено следующим образом:

$$I_1 = f_C^2 + 4 f_{\text{Cl}}$$

— когерентное атомное рассеяние,

$$I_2 = \frac{S_C}{s^4} + 4 \frac{S_{Cl}}{s^4}$$

— некогерентное атомное рассеяние,

$$I_3 = 12 f_{Cl}^2 \frac{\sin 2,87 s}{2,87 s} + 8 f_C f_{Cl} \frac{\sin 1,76 s}{1,76 s}$$

— молекулярное рассеяние

$$I_4 = I_1 + I_2 + I_3.$$

Масштаб ординат выбран таким образом, что константа K в уравнении (21) равна единице. Значения F , входящие в выра-

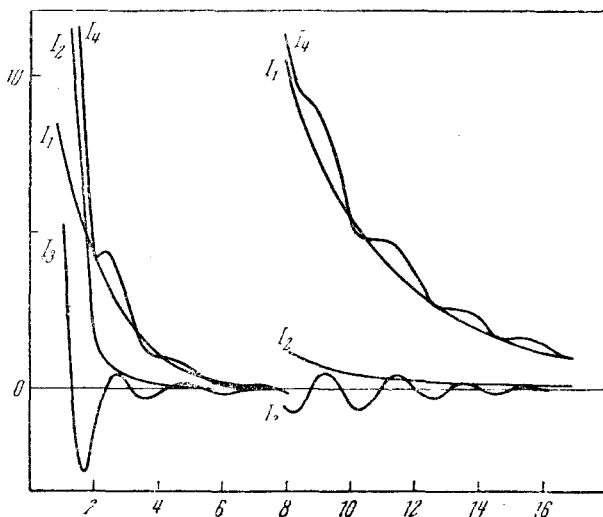


Рис. 7. Теоретические кривые дифракции электронов для CCl_4 . Для $s > 8$ ординаты увеличены в 100 раз

жения для f , взяты из работы Паулинга и Шермана^{18b}; значения S брались по таблице Бевилега²⁵. Для значений s больше 8 масштаб ординат увеличен в сто раз. Кривые доведены до значения $s = 17$, что соответствует первым семи „максимумам“, наблюдаемым на электронограмме для CCl_4 . Интенсивность обоих видов атомного рассеяния очень быстро уменьшается с возрастанием угла; однако, как видно из рисунка, кривая некогерентного рассеяния спадает еще быстрее. При очень малых углах интенсивность некогерентно рассеянных электронов составляет большую часть общей интенсивности, но уже при $s = 1,8$ величина ее падает для рас-

смаатриваемого вещества ниже соответствующего значения когерентной атомной кривой. Для $s = 4$ некогерентная часть интенсивности рассеяния составляет не более 10% от общей величины. Иными словами, некогерентное рассеяние будет интенсивным вблизи центрального пятна, во внешних же частях электронограммы оно играет лишь незначительную роль.

Особенный интерес для нас представляет кривая молекулярного рассеяния I_3 , так как интенсивность последней является единственной составляющей общей интенсивности, которая зависит от структуры молекулы. Она получается в результате сложения сильно затухающих синусоидальных кривых, и уже после первого максимума амплитуды ее становятся меньше, чем ослабление фона, создаваемого атомным рассеянием в соответственной области; таким образом кривая общей интенсивности показывает не действительную интенсивность, а лишь колебания ее около атомного фона. Общая форма этой кривой подтверждается микрофотометрическими измерениями на электронограмме (рис. 8).



Рис. 8. Микрофотометрические кривые электронограмм CCl_4 , показывающие — А (слева) первые три и В (справа) — первые пять видимых максимумов

Как упомянуто было выше, проверки этой кривой путем сравнения наблюдаемых и теоретических интенсивностей для непрерывного ряда углов до сих пор не производилось. Причиной этого отчасти являются затруднения, сопряженные с точным количественным измерением интенсивности; так, при переходе от первого максимума, появляющегося при $s \approx 2,3$, общая интенсивность уменьшается от 4,3 до 0,0027, что соответствует отношению 1600:1. Другой, более важной причиной является то обстоятельство, что для целей исследования молекулярной структуры точного измерения интенсивностей и не требуется. На долю молекулярного рассеяния приходится столь небольшая часть общей интенсивности, что колебания ее относительно мало отражаются на форме суммарной кривой. Другими словами, вычисленные изменения общей интенсивности не пропорциональны вызывающим их изменениям параметров молекулярной модели. Даже при хорошем численном совпадении теоретической и экспериментальной кривых интенсивности нельзя еще утверждать, что структура молекулы определена с соответствующей точностью. Для этого необходимо сначала проверить, до какой степени можно изменять модель молекулы, не нарушая согласия

между соответствующими теоретическим кривыми и данными эксперимента.

При определении структуры молекулы желательно получить такое согласие между теорией и экспериментом, которое с достаточной чувствительностью реагировало бы на изменения кривой молекулярного рассеяния. Это условие выполняется в окрестностях хорошо выраженных пиков на кривой интенсивности, точно или приблизительно соответствующих действительным дифракционным максимумам (как например, первый горб кривой рис. 7). Правильная теоретическая кривая должна воспроизводить форму и положение максимумов экспериментальной кривой таким образом, чтобы путем одного лишь варьирования размеров модели молекулы можно было добиться достаточно точного совмещения. Метод этот применялся до сих пор только Паулингом и Брокуэем при определении структуры бензола¹⁴. Микрофотометрирование электронограммы показало хорошо выраженный второй максимум, воспроизводивший соответственный максимум на теоретической микрофотометрической кривой, полученной путем микрофотометрического воспроизведения отнесенной к интенсивности падающих электронов теоретической кривой. Результат соответствует правильной шестиугольной модели, в которой расстояния между соседними углеродными атомами равны 1,39 Å. Электронограммы показали добавочный фон, более равномерный, чем некогерентное рассеяние в соответствующей области, обязанный своим происхождением многократному отражению, а также отражению от молекул газа, рассеянных в приборе. Однако метод этот, независимо от природы исследуемого вещества, можно применять лишь к одному небольшому участку кривой общей интенсивности, ибо максимумы последней, вообще говоря, настолько широки и плоски, что даже небольшая неточность в наблюдаемой интенсивности резко отражается на форме горба, и параметры удовлетворяющей молекулярной модели колеблются в слишком широких пределах.

Желаемой точности можно добиться путем варьирования различными способами другого метода. В этом методе определяют величины s для нескольких точек, отвечающих характерным особенностям теоретической кривой и сопоставляют их с соответственными точками экспериментальной кривой. При этом обходятся без количественного измерения, ограничиваясь лишь качественной оценкой сопоставляемых экспериментальной и теоретической интенсивностей. Подобные методы требуют затраты значительно меньших усилий, нежели методы, связанные с количественным измерением интенсивности, так как наличие добавочного фона, спадающего медленнее, чем фон, вызванный атомным рассеянием, не влияет на расчеты. Для проверки правильности всех этих методов структуру, полученную электронографическим путем, сравнивают с результатами исследования того же вещества другими методами — в особенности, анализом полосатых спектров и рентгенографическим.

Различные вариации этого метода отличаются друг от друга способом выбора сопоставляемых точек на кривых интенсивности.

Относительные достоинства их находятся в зависимости от точности результатов и простоты применения.

Визуальный метод

Первый метод, применявшийся еще Вирлем¹⁰, — это так называемый „визуальный“ метод. При визуальном наблюдении электронограмма обнаруживает систему четко ограниченных кольцеобразных областей, очевидно соответствующих максимумам и минимумам фотографического почернения. Вообще говоря, подобных максимумов и минимумов почернения не существует, но глаз воспринимает не общую интенсивность света, прошедшего через рассматриваемый негатив, а скорее относительное изменение прошедшей интенсивности (отнесенное к общей интенсивности). Поведение глаза при рассматривании электронограмм подробно разбирается в работе Паулинга и Брокуэя³⁷, из которой следует, что пределы чувствительности глаза к колебаниям интенсивности около некоторого фона приблизительно определяются отношением величины колебания к интенсивности фона; положение это остается справедливым в широких пределах изменения интенсивности фона. Эти соображения объясняют зрительное впечатление от электронограмм и указывают на то, что глаз склонен преувеличивать приходящуюся на долю молекулярного рассеяния часть общей интенсивности (I_g), т. е., что зрительное впечатление от электронограммы в значительной степени определяется строением молекулы.

При количественной обработке сопоставляют положения видимых максимумов и минимумов на электронограмме с положениями максимумов и минимумов на варьируемой кривой молекулярного рассеяния. В согласии с упомянутым в предыдущем параграфе рассуждением теоретическая кривая (для случая CCl_4) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{мол.}}}{I_{\text{ат.}}} &= \frac{I_3}{I_1 + I_2} = \\ &= \frac{f_{\text{Cl}}^2 \frac{12 \sin 2,87 s}{2,87 s} + f_{\text{C}} f_{\text{Cl}} \frac{8 \sin 1,76 s}{1,76 s}}{f_{\text{C}}^2 + 4f_{\text{Cl}}^2 + \frac{S_{\text{C}} + 4S_{\text{Cl}}}{s^4}} = \\ &= \frac{(Z - F)_{\text{Cl}}^2 \frac{12 \sin 2,87 s}{2,87 s} + (Z - F)_{\text{C}} (Z - F)_{\text{Cl}} \frac{8 \sin 1,76 s}{1,76 s}}{(Z - F)_{\text{C}}^2 + 4(Z - F)_{\text{Cl}}^2 + S_{\text{C}} + 4S_{\text{Cl}}}, \quad (22) \end{aligned}$$

множитель $\frac{1}{s^4}$, появляющийся в каждом члене числителя и знаменателя здесь исключен. На практике формула (22) приводится к более простой форме

$$I = \sum_i \sum_j' Z_i Z_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} = Z_{\text{Cl}}^2 \frac{12 \sin 2,87 s}{2,87 s} + Z_{\text{C}} Z_{\text{Cl}} \frac{8 \sin 1,76 s}{1,76 s}, \quad (23)$$

штрих при знаке двойного суммирования означает, что постоянные члены, соответствующие $i=j$ (равные точно Z_i^2), не приняты во внимание. Равенство (23) непосредственно получается из (22) (не считая малозначащего постоянного множителя), если некогерентное рассеяние составляет небольшую часть атомного фона и если $\frac{Z-F_i}{Z_i}$ постоянно для всех атомов. Подчеркиваем, что при таком приближенном выводе формулы (23) нам ничего неизвестно относительно точности результатов, получающихся при ее

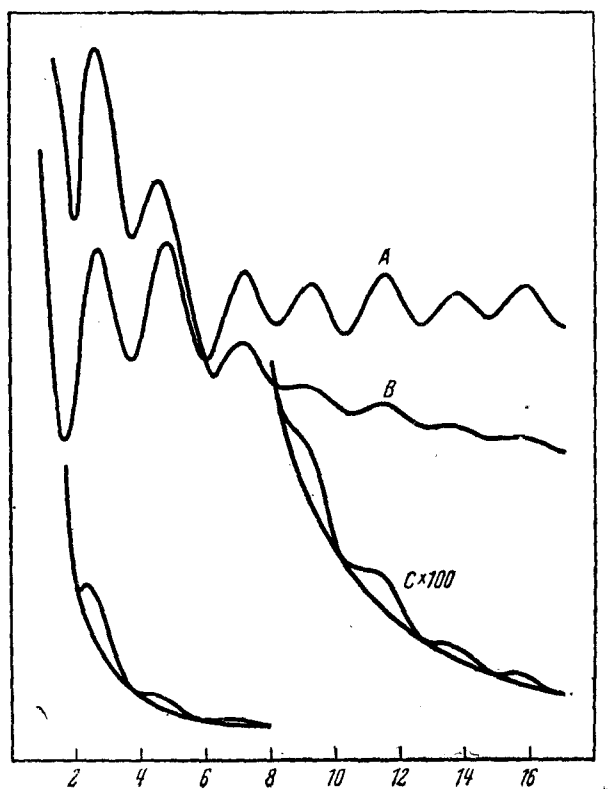


Рис. 9. Теоретические кривые дифракции электронов для CCl_4 , иллюстрирующие различные методы выбора точек для сопоставления теории и эксперимента

применении; последняя должна быть определена эмпирическим путем.

Кривая, подсчитанная для CCl_4 с помощью формулы (23), представлена на рис. 9 (кривая A). Положения максимумов и минимумов на ней (не считая первых двух) отличаются меньше, чем на 0,2% от положений, получающихся из формулы (22). Кривая A похожа на кривую молекулярного рассеяния I_s рис. 7, за исклю-

чением того, что благодаря замене f_i через Z_i резкое затухание, характерное для последней, у нее отсутствует. Не показывая общего уменьшения интенсивности с увеличением угла, как это наблюдается на электронограмме, кривая А тем не менее в общем правильно передает качественные особенности последней — как, например, то обстоятельство, что четвертый и шестой максимумы ниже, соответственно, пятого и седьмого.

Теоретические точки для сопоставления берутся из этой кривой; экспериментальные точки получают путем промера диаметров видимых максимумов и минимумов. Оригинальный негатив освещают каким-нибудь стандартным образом и измеряют для каждого кольца вдоль диаметра электронограммы расстояние между двумя точками наибольшего видимого почернения. Измерение, пожалуй, удобнее всего производить с помощью прибора, в котором пленка укрепляется на освещенном снизу матовом стекле, а самый промер производится двумя указателями, обладающими независимым друг от друга микрометрическим движением во взаимно перпендикулярных направлениях. Из диаметров колец вычисляют значения, наблюдающиеся на опыте, которые сопоставляются затем с теоретическими. В табл. 2, взятой из работы Брокуэя и Уолла, сопоста-

ТАБЛИЦА 2

Четыреххлористый углерод. Расстояние до пленки равно 12,19 см,
 $\lambda = 0,0604 - 0,0619 \text{ Å}$

№ фото- графии	Максим.	Миним.	$S_{\text{вычисл}}$	$S_{\text{наблюд}}$	
13	1		2,73	2,870	(1,675)
19		2	3,65	3,789	(1,697)
19	2		4,82	4,912	(1,727)
19		3	6,04	6,064	1,752
19	3		7,16	7,144	1,764
19		4	8,22	8,224	1,759
19	4		9,22	9,263	1,751
19		5	10,27	10,33	1,752
19	5		11,48	11,44	1,765
16		6	12,64	12,58	1,767
16	6		13,69	13,65	1,765
10		7	14,71	14,71	1,760
10	7		15,76	15,81	1,756
4		8	16,92	16,89	1,764
4	8		18,10	18,02	1,768
2		9	19,18	19,07	1,771
2	9		20,18	20,14	1,763
1		10	21,17	21,22	1,756
1	10		22,37	22,34	1,762
Среднее пропорциональное					1,760

влены, таким образом теоретические и экспериментальные значения s для случая CCl_4 . Умножая междоатомное расстояние, принятое при

вычислении формулы, на отношение теоретических значений s к экспериментальным, получают величину межуатомного расстояния, согласующуюся с электронограммой. Числа в последнем столбце

табл. 2 представляют собой $\frac{S_{\text{выч.}}}{S_{\text{набл.}}} \cdot 1,76$ для каждого кольца. Рас-

стояние 1,76 принято было из соображений удобства расчетов, но и любая другая величина привела бы к тем же значениям наблюдаемых межуатомных расстояний. Небольшая величина расхождения между величинами, полученными из разных колец, подтверждает правильность избранного способа сопоставления. Возможные источники погрешности средней величины рассматриваются ниже.

Вышеописанное сопоставление позволяет непосредственно определить размеры молекулы, но не ее форму. В общем случае приходится испытывать несколько различных моделей молекулы. Для каждой модели строится на основании различных межуатомных расстояний, соответствующих вариациям молекулярной конфигурации, особая кривая. Качественное сравнение кривой с электронограммой позволяет обычно произвести выбор среди различных моделей. Так например, максимум, представляющийся на электронограмме интенсивнее или слабее обоих соседних, должен получиться таким же на кривой. То же самое относится к дублетам (или двум близко лежащим кольцам), к кольцам, показывающим резкое падение интенсивности с одного края и постепенное — с другого, к кольцам с каймой и т. д. Модель, межуатомные расстояния которой согласуются по величине с вычислениями, описанными в предыдущем разделе, должна воспроизводить, если она правильна, также и качественные особенности электронограммы. Таким образом определение молекулярной конфигурации производится здесь не только на основании сопоставления отдельных точек, но и с известным учетом распределения интенсивностей. Этот критерий для выбора модели оказывается очень полезным и составляет одно из преимуществ визуального метода, так как суждение здесь основывается, главным образом, на эффектах, зависящих от молекулярного рассеяния.

При измерениях на электронограмме обычно получается субъективная погрешность в определении места максимального видимого почернения, если интенсивность прошедшего света по обе стороны от него резко различна. Эффект этот был впервые исследован Сент-Джоном и Уэйром³⁹, измерившими интенсивность асимметрических спектральных линий с помощью регистрирующего микрофотометра и филирного микрометра и нашедшими, что при субъективном измерении максимум всегда сдвигается в сторону большего контраста. При измерении дублета видимое расщепление его всегда больше действительного. Эффект Сент-Джона наблюдается и при измерении на электронограмме. Межуатомные расстояния, полученные из асимметрических колец, типа описанных выше в качестве примера отличительных качественных особенностей электронограммы

могут на несколько процентов отличаться от величин, полученных путем измерения резких, хорошо очерченных колец. Междоатомное расстояние получается больше действительного, если кайма (или горб на кривой) расположена по наружному краю кольца (в сторону увеличения угла рассеяния), и меньше действительного, если она расположена по внутреннему краю. В одном случае (SF_6^{40}), как выяснилось из измерения наружных резких колец, оба кольца тесного дублета оказались при измерении раздвинутыми в противоположных направлениях приблизительно на одинаковые расстояния. Наличие подобных асимметрических особенностей на электронограмме, будучи полезным для выбора правильной молекулярной модели, не может, однако, служить для определения междоатомных расстояний; и так как предсказать величину поправки невозможно, расстояния, полученные из таких колец, не должны приниматься во внимание при окончательном расчете размера молекулы.

Погрешность наблюдается обычно и при измерении первых двух или трех колец, как можно убедиться из табл. 2. Причина этого заключается, без сомнения, в быстром возрастании интенсивности рассеянных электронов в окрестностях центрального пятна. Фон возрастает здесь гораздо круче, чем во внешней части электронограммы, и эффект Сент-Джона сдвигает видимые максимумы почернения в сторону больших s . Что эффект этот обусловлен не одной лишь субъективной ошибкой, показано Косслетом ⁴¹, наблюдавшим подобное же явление на микрофотограммах. Его метод компенсирования круто падающего фона описан ниже в этой главе. Косслет приписывает это явление эффектам насыщения в фотографической эмульсии; однако некоторая субъективная погрешность наблюдается и на малоэкспонированных негативах, центральная часть которых, повидимому, достаточно светла, чтобы попасть на линейный участок характеристической кривой. В некоторой степени эффект этот, вероятно, обуславливается контрастами в очень плотной центральной части картины. Косслет предполагает также пользоваться для измерений диапозитивами, что, впрочем, в общем случае вряд ли применимо ввиду трудности копирования светлой внешней части электронограммы. Погрешности в окрестностях центрального пятна не имеют серьезного значения при определении структуры ввиду наличия достаточного количества наружных колец, доступных измерению.

Так как при исследовании целого ряда химических соединений приходится строить очень большое количество кривых, желательно, чтобы вычисления были возможно более упрощенными. В этом отношении визуальный метод обладает явным преимуществом перед всеми остальными, так как он не требует пользования F факторами. Обычно применяются формулы

$$I = \sum_i A_i \frac{\sin a_i x}{a_i x}, \quad (24)$$

где A_i и a_i представляют собой постоянные величины. Для удоб-

ства расшифровки электронограммы Шерманом⁴² вычислены таблицы значений $\frac{\sin x}{x}$. Позднее появились таблицы значений $\frac{\sin ax}{ax}$, расположенные на длинных полосках бумаги⁴³; при расчете выбирают полоски с соответствующими значениями a и располагают их рядом друг с другом, после чего умножение на константы A_i и суммирование производится с помощью счетной машины. Формула типа (24), заключающая десять или более членов, может быть вычислена до $s=20$ через интервалы, равные 0,2, в течение 3 или 4 час.

Точность визуального метода подвергалась проверке путем сравнения результатов, полученных с его помощью для двухатомных молекул хлора, брома и хлористого иода (Cl_2 , Br_2 , JCl), с результатами анализа ротационных спектров поглощения тех же соединений³⁷. Погрешность при электрографическом определении межуатомных расстояний для данных молекул равна, соответственно, $+1,1$, $+0,4$ и $-0,6\%$. Возможные источники погрешностей рассматриваются ниже.

К особым преимуществам визуального метода следует отнести простоту его применения, широкое количественное использование соотношения интенсивностей в значительном интервале изменения угла рассеяния и большее, чем в других методах, число используемых при расшифровке максимумов и минимумов. Первое из этих преимуществ очень важно на практике при исследовании большого количества различных веществ. Второе преимущество дает возможность правильно выбрать модель. Третье увеличивает число независимых определений размеров молекулы, и, в силу того, что внешние кольца более чувствительны к вариациям молекулярной модели, нежели внутренние, облегчает выбор последней. Недостатком визуального метода является необходимость учета возможности субъективных погрешностей при измерении.

Бауэр¹³⁸ предложил аналитический метод сопоставления визуальных измерений с теоретической кривой интенсивности, соответствующей уравнению (23). Результаты визуального измерения колец сопоставляются с соответствующими максимумами и минимумами кривой уравнения (23) с помощью нижеследующего аналитического выражения для положения максимумов и минимумов:

$$\sum_{ij} Z_i Z_j \left(\cos s_k r_{ij} - \frac{\sin s_k r_{ij}}{s_k r_{ij}} \right) = 0, \quad (24a)$$

где s_k представляет собой наблюдаемое значение s для k -го кольца. Если выбранная модель правильна, то каждая из числа k -выражений, составленных согласно (24a), будет равно нулю; в общем случае уравнения эти дают ряд остатков. Бауэр показал, каким образом нужно ввести поправки в заранее принятые величины r_{ij} , чтобы получить удовлетворяющие уравнению (24a) значения межуатомных расстояний.

Этот способ может оказаться полезным, если на электронограмме наблюдается большое число резких, хорошо очерченных колец. В этом случае применение его потребует меньшей затраты усилий, чем расшифровка описанным выше методом. С другой стороны, аналитический способ

не допускает использования качественных особенностей электронограммы (асимметрических колец, относительных интенсивностей и т. д.) при выборе молекулярной модели. Ввиду вводимой эффектом Сент-Джона в измерения погрешности, некоторые кольца приходится совершенно откинуть. Эти ограничения достаточно серьезны, чтобы поставить под сомнение полезность аналитического способа до получения более совершенных электронограмм.

МИКРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Другой основной метод расшифровки электронограмм состоит в сопоставлении точек полной теоретической кривой интенсивности с точками микрофотометрической кривой. Теоретическая кривая вычисляется для испытуемой модели и вычерчивается, подобно кривой *C* рис. 9. После этого проводят ровную без колебаний кривую фона таким образом, чтобы она касалась кривой интенсивности с нижней стороны. До настоящего времени предложено было три способа выбора точек для сопоставления. Максвелл, Гендрикс и Мозли⁴⁴ выбирают точки пересечения с кривой интенсивности вертикальных линий, делящих пополам площади, заключенные между этой последней и кривой ровного фона. Косслет⁴¹ и др. выбирали в каждом таком интервале точки, относительная высота которых над кривой фона была максимальной. Брокуэй и Паулинг³⁷ пользовались самими точками касания. Первый из этих способов, вероятно, менее остальных подвержен неточностям, обусловленным возможными вариациями способа вычерчивания кривой фона; впрочем, возможная неточность невелика во всех трех случаях. Касательную кривую возможно провести и так, чтобы она касалась кривой интенсивности в ее максимумах и применить те же способы. Первые два способа в этом случае будут соответствовать измерению минимумов в визуальном методе. Дегар и Вандер-Гринтен⁴⁵ пользуются вместо кривой ровного фона кривою атомного рассеяния (включая сюда и когерентное и некогерентное рассеяния, т. е. I_1 и I_2). Точки пересечения последней с кривой интенсивности используются авторами для сопоставления с аналогичными точками микрофотометрической кривой.

В табл. 3 проведено сравнение различных способов выбора сопоставляемых точек для случая CCl_4 ; в первом столбце помещены „визуальные“ величины, следующие два столбца вычислены при помощи первых двух из описанных методов. За исключением первых двух максимумов, где визуальные величины на несколько процентов больше других, расхождения очень незначительны. Отмечалось, что это сопоставление указывает на меньшую точность результатов, полученных с помощью визуального метода. Это было бы справедливо только в том случае, если бы теоретические точки, выбранные различными способами, сопоставлялись с одними и теми же экспериментальными точками. На практике каждое определение теоретической интенсивности сопоставляется с соответствующим экспериментальным определением, и точность окончательного результата различных методов подвергается эмпирической

проверке путем сравнения с молекулярной структурой, полученной на совершенно иных экспериментах. Погрешность в результатах, полученных из первых двух колец, не может быть объяснена расхождением между визуальной и теоретической величинами s , ибо погрешность эта имеет обратный знак.

ТАБЛИЦА 3

Сравнение различных способов
выбора сопоставляемых точек
на кривых

Максим.	s	Точка, делящая площадь пополам	Наивысшая точка	$I_4 \cdot s^2$
1	2,73	2,65	2,6	2,65
2	4,82	4,70	4,6	4,56
3	7,16	7,12	7,1	7,15
4	9,22	9,18	9,2	9,10
5	11,48	11,47	11,5	11,5
6	13,70	13,66	13,7	13,6
7	15,76	15,75	15,8	15,6

Подбор экспериментальных точек на микрофотометрической кривой при работе вышеописанными методами производится так же, как при визуальном методе (табл. 2); сравнение наблюдаемых значений s с теоретическими также идентично в обоих случаях. Не исключена возможность некоторых расхождений между микрофотометрическими кривыми и кривыми, изображающими экспериментальные интенсивности электронов; однако влияние этих расхождений на величины s , которые соответствуют точкам, подобранным вышеописанными методами, вряд ли может быть заметным. Максвелл, Гендрикс и Мозли⁴⁴ проверяли этот эффект на электронограммах 4,4'-диинородифенилового эфира и фосфора (P_4). Они градуировали фотографическую эмульсию, экспонируя ее под электронным пучком в течение различного времени. Найдено было, что точки, расположенные на вертикальных линиях, делящих пополам площади, заключенные между кривой гладкого фона и кривой экспериментальной интенсивности, хорошо согласуются с точками, полученными из микрофотометрической кривой. При этом не производилось никаких поправок на экспериментальный фон, вызванный многократным рассеянием, рассеянием от газовых молекул, распределенных в приборе, и т. д., но поправки эти играют роль лишь при количественном сравнении интенсивностей.

Фон, который получается в результате неупругого рассеяния, не всегда принимается во внимание при вычислении теоретических

кривых. Фон этот довольно интенсивен в участках электронограммы, соответствующих небольшим значениям s , где он составляет значительную часть рассеянной интенсивности; однако он очень быстро спадает, так что для точек, расположенных дальше по кривой интенсивности, влиянием его можно пренебречь. Таким образом фон этот следует учитывать или не учитывать, в зависимости от области, в которой производятся измерения.

В силу тех же соображений, которые были изложены при рассмотрении визуального метода, испытание различных моделей молекул является и здесь необходимым. Следует заметить, однако, что вариации молекулярной модели заметно сказываются на полной теоретической кривой только тогда, когда они сопровождаются значительными изменениями соответствующих величин s на кривой молекулярного рассеяния (I_3 на рис. 7). Изменения относительной высоты горбов на кривой молекулярного рассеяния проявляются в виде значительно более слабых колебаний общей кривой, так что методы расшифровки, связанные с использованием полных теоретических кривых, несколько менее чувствительны к небольшим изменениям и молекулярной конфигурации, чем визуальный метод.

О точности описанных методов можно судить по величине междоатомного расстояния $2,65 \text{ \AA}$, полученной для молекулы иода ⁴⁰ (полосатые спектры дают $2,66 \text{ \AA}$), и по общему согласию их результатов с результатами более основательно испытанного визуального метода. Преимуществом микрофотометрического метода перед визуальным является невозможность субъективных ошибок измерения. Число рассматриваемых точек здесь несколько меньше, чем при визуальном методе, так как светлая внешняя часть электронограммы не регистрируется микрофотометром; между тем эта часть кривой наиболее чувствительна к небольшим изменениям молекулярной конфигурации. Серьезным недостатком микрофотометрического метода при необходимости исследования большого числа веществ является кропотливость требуемых им вычислений в сравнении с значительно более простыми теорией и вычислениями при визуальном методе.

„Компенсационные“ методы

Другие предложенные методы основаны на различных способах компенсации чрезвычайно быстрого падения интенсивности дифракционной картины при отдалении от центрального пятна. Наиболее удобный из них предложен был Максвеллом, Гендриксом и Мозли ⁴⁴, умножавшими кривые теоретической и экспериментальной интенсивностей (последняя получалась методами денситометрической градуировки) на s^2 . Подобная кривая для CCl_4 представлена на рис. 9 (кривая В). Умножение на s^2 обращает колебания кривой в настоящие максимумы и минимумы, и результирующая кривая напоминает кривую, используемую при визуальном

методе (рис. 9, кривая А). Кривая В воспроизводит постепенное падение интенсивности фона, наблюдающееся на электронограммах, но несколько преувеличивает высоту внутренних максимумов в сравнении с внешними. Для сопоставления берут на соответственных теоретических и экспериментальных кривых $s^2 \cdot I$ точки, отвечающие положениям максимумов и минимумов. Эти величины для CCl_4 приведены в последнем столбце табл. 3. Результаты этого метода не отличаются существенно от результатов, получающихся при непосредственном микрофотометрировании.

Несколько отличный способ применял Косслет⁴¹, изучая отклонение интенсивности первых двух колец электронограммы CCl_4 от фона. Он изготовил компенсирующую пластинку, плотность которой в любом участке представляла собой дополнение к интенсивности ровного фона электронограммы в соответствующей области. Для этого он микрофотометрировал оригинальную электронограмму, проводил на микрофотограмме кривую ровного фона, изготовлял сосуд, форма которого соответствовала этой кривой, наполнял его поглощающей жидкостью и экспонировал фотографическую пластинку под полученным таким образом клином. Негатив и компенсирующая пластинка складывались вместе, и под ними экспонировалась новая пластинка. Полученная, таким образом, компенсированная электронограмма представляла собой позитивное изображение отклонений кривой интенсивности от ровного фона. Фотометрическая кривая этой пластинки показывала ясно выраженные минимумы в местах, соответствовавших максимумам электронограммы. Эти точки сопоставлялись с теоретическими точками, соответствовавшими максимальному возвышению теоретической кривой электронограммы над ее ровным фоном. Междуюточные расстояния, к которым приводит этот метод, превосходно согласуются с величинами, полученными из наружных колец электронограммы обычным микрофотометрическим методом. Метод Косслета применим лишь к той части электронограммы, в которой интенсивность падает наиболее круто, но именно в этой области поправка наиболее необходима. Ошибку, получающуюся при обычном измерении этих колец, Косслет приписывает эффекту насыщения фотографической эмульсии вследствие очень большой интенсивности рассеяния вблизи центрального пятна. В другом компенсационном методе, развитом Тренделенбургом⁴⁷, копии с электронограммы печатают с помощью вращающегося сектора, отградуированного таким образом, чтобы скомпенсировать фон. Однако при этом относительная интенсивность колец получается измененной. Этот способ применялся к электронограммам порошков, но ни разу еще не использовался в электронографии газов.

Контрастный микрофотометр, построенный Сирсом⁴⁸, также применялся при расшивке электронограмм. Исследуемый негатив в этом приборе движется под лучом, падающим на него из фотометрической щели, и одновременно совершает колебания, направление которых совпадает с направлением постоянного движения. Свет, прошедший через негатив, падает на фотозлемент, ток кото-

рого, пройдя через усилитель, регистрируется токоизмерительным устройством. Прибор этот регистрирует скорее градиент плотности, чем самую плотность и поэтому оказывается чувствительным к изменениям кривизны кривой интенсивности. Полученную, таким образом, кривую градиента плотности можно сравнивать с кривой, изображающей первую производную теоретической интенсивности, или же использовать ее для локализации характеристических точек на кривой интенсивности (в особенности точек перегиба). Этот способ применялся к электронограммам бензола и четыреххлористого углерода с удовлетворительными результатами.

МЕТОД РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Все вышеописанные методы расшифровки электронограмм основаны на испытании различных, принятых а priori, моделей структуры молекулы. Метод радиального распределения, описанный Паулингом и Брокуэем⁴³, обладает тем важным преимуществом, что он позволяет провести исследование, не делая никаких предположений и не обладая никакими предварительными сведениями относительно структуры. Непосредственно из данных измерения электронограммы выводится функция распределения рассеивающей способности. Эта последняя представляет произведение рассеивающих способностей в элементах объема, находящихся на расстоянии r друг от друга, в виде функции r .

Так как электроны рассеиваются, главным образом, ядрами атомов, максимумы этой функции представляют собой междядерные расстояния в молекуле, равные соответственным значениям r . Таким образом метод радиального распределения ведет непосредственно к междоатомным расстояниям и, следовательно, структуре молекулы.

Теоретическая интенсивность, согласно формуле (17), равна:

$$I(s) = K \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (25)$$

При выводе этой формулы предполагалось, что центры рассеяния представляют собой молекулы, состоящие из отдельных атомов, и суммирование распространялось на все атомы. Факторы f содержат интегралы, появляющиеся ввиду непрерывного распределения рассеивающей способности внутри атомов. Более общее выражение получится, если принять, что рассеивающая способность непрерывно распределена по всей молекуле.

Вместо (25) получаем:

$$I(s) = K' \int_0^\infty \frac{r^2 D(r)}{s^4} \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (26)$$

Суммирование заменено интегрированием по dr , а вместо произве-

дения атомных факторов появилась функция $\frac{r^2 D(r)}{s^4}$, в которой $r^2 D(r)$ представляет собой произведение рассеивающих способностей в элементах объема, находящихся на расстоянии r друг от друга. Переписывая (26) в виде

$$s^5 I(s) = K' \int_0^{\infty} r D(r) \sin sr \, dr,$$

убеждаемся, что интеграл допускает обращение:

$$r D(r) = K'' \int_0^{\infty} s^5 I(s) \sin sr \, ds,$$

или

$$D(r) = K'' \int_0^{\infty} s^6 I(s) \frac{\sin sr}{sr} \, ds. \quad (27)$$

Вычисление этого интеграла возможно, если имеются количественные определения экспериментальных интенсивностей. Полезнее, однако, заменить интеграл суммой

$$D(r) = \sum_k I_k \frac{\sin s_k r}{s_k r}, \quad (28)$$

каждый член которой соответствует определенному кольцу на электронограмме. s_k обозначает здесь величину s для k -го кольца (определяемую так же, как при визуальном методе), а I_k представляет собой определенную на глаз интенсивность k -го кольца. $D(r)$ вычисляется с помощью таблиц для $\frac{\sin ax}{ax}$, о которых говорилось выше.

Применимость формулы (28) подробно обсуждается в оригинальной работе. Найдено, что вариации определяемых на глаз интенсивностей лишь в небольшой мере сказываются на положениях максимумов функции $D(r)$, так что межуатомные расстояния выводятся, главным образом, из диаметров колец электронограммы. Описанный метод проверялся на исследованиях хлора, брома и более сложных молекул, у которых соотношение межуатомных расстояний определяется геометрией молекулы, как например, бензол, беруглерод и т. д. Вообще говоря, наиболее высокий максимум функции $D(r)$ позволяет вычислить соответствующее ему межуатомное расстояние с точностью до одного процента; другие максимумы дают менее точные величины. Функция радиального распределения для CCl_4 , определенная из десяти наблюдаемых максимумов, воспроизведена на рис. 10. Резкий максимум при $2,86 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между атомами хлора, величина которого совпадает с величиной, полученной обычными методами.

Меньший максимум соответствует расстоянию C—Cl, равному отсюда $1,74 \text{ \AA}$, что, приблизительно, на $0,01 \text{ \AA}$ меньше действительной величины. Дальше, в области примерно $3,5 \text{ \AA}$, кривая не имеет смысла; если бы при вычислении интеграл формулы (26) не был заменен суммой, то кривая показала бы в этой области асимптотическое приближение к нулю.

Непосредственная расшифровка электронограмм методом радиального распределения чрезвычайно полезна, но зачастую не приводит к полному определению структуры, так как лишь небольшое число межуатомных расстояний может быть точно вычислено с его помощью. Кроме того, если в молекуле имеются слегка отличающиеся друг от друга межуатомные расстояния, они могут оказаться неразделенными на кривой радиального распределения. С другой стороны, применение этого метода сразу ограничивает пределы, между которыми заключены подлежащие рассмотрению величины параметров молекулы. Для

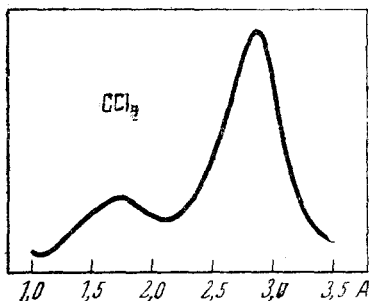


Рис. 10. Функция радиального распределения для CCl_4

исследования молекул, содержащих вращающиеся группы атомов, и молекул, выбор модели которых требует количественной оценки интенсивностей (ClO_2 , SO_2 и т. д.), метод этот также представляет неоспоримые преимущества.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Прежде чем перейти к обсуждению достоверности результатов, можно вкратце остановиться на общих методах подхода к структурным проблемам и тех типах структуры, которые могут быть определены электронографическим путем. После того как получена электронограмма, прежде всего рекомендуется вычислить функцию радиального распределения с помощью визуальных измерений s ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$) и визуальной же оценки интенсивности.

После этого вычисляются теоретические кривые для того, чтобы произвести выбор среди моделей, совместимых с результатами метода радиального распределения. Точнее всего это можно выполнить, сопоставляя экспериментальные и теоретические интенсивности по всему интервалу изменения угловой переменной s (как описано выше для бензола); однако общая форма кривых интенсивности и необходимость большого количества вычислений ограничивают применение этого метода. Приходится поэтому выбирать между различными методами сопоставления отдельных точек теоре-

тической и экспериментальной кривых рассеяния; таких методов два: именно визуальный и микрофотометрический. Определение междоуatomного расстояния на основании измерения одного кольца почти одинаково точно при обоих методах. Величины, полученные из внутренних колец, в обоих случаях слишком малы (только компенсационный метод, предложенный Косслетом, дает правильные величины). Визуальное измерение некоторых колец ведет к субъективным ошибкам (эффект Сент-Джона), но последнее легко определить; число измерений, которое при определении междоуatomных расстояний приходится отбросить, представляет собой всегда лишь небольшую часть общего количества. В случае, если конфигурация молекулы известна из других источников, или вариации модели требуют изменения расстояний между наиболее тяжелыми атомами молекулы,—точность обоих методов оказывается приблизительно одинаковой. Визуальный метод допускает сопоставление большего числа точек, так как глаз различает больше колец, чем микрофотометр; кроме того, внешняя часть электронограммы более чувствительна к изменениям молекулярной конфигурации, нежели внутренняя. Вообще говоря, при определении конфигурационных параметров визуальному методу должно быть отдано предпочтение.

Простота применения также является одним из преимуществ визуального метода. Кропотливые вычисления теоретических интенсивностей, требуемые микрофотометрическим методом и не вознаграждающиеся возрастанием точности результатов, ограничивают число подвергаемых проверке моделей при исследовании целого ряда соединений.

Некоторые исследователи поднимали вопрос о том, насколько „оправдываются“ различные методы расшифровки электронограмм. Если необходимо полное количественное сопоставление теоретической кривой интенсивности с данными опыта, то ни один из вышеописанных методов не может считаться оправдывающимся. Если требуется определение размеров и конфигурации молекулы путем сопоставления значений s для небольшого числа характеристических точек на теоретических кривых и на электронограмме, то оправдывается любой способ, дающий обоснованное сравнение теории и эксперимента (т. е. сравнение теоретических „визуальных“ кривых с визуальными измерениями и полных теоретических кривых с кривыми экспериментальной интенсивности), в особенности тот из них, который, давая точные результаты, в то же время чувствителен к вариациям молекулярной модели. Во всяком случае очень важно для исследователя избрать определенные методы расшифровки и самому проверить их на опыте, исследуя соединения с известной структурой.

Стохастическую природу методов расшифровки электронограмм (за исключением метода радиального распределения) не всегда учитывают в достаточной мере. Самое лучшее совпадение между электронограммой и кривой интенсивности для какой-либо определенной модели не дает еще однозначного определения структуры. Существование других конфигураций, совместимых с электро-

нограммой, остается возможным до тех пор, пока каждая из них не будет элиминирована рассмотрением соответствующей кривой интенсивности. Всегда желательно ограничить неопределенность в конфигурационных параметрах путем проверки целого ряда моделей молекулы, отбрасываемых по мере нахождения явного несогласия с электронограммой; без этого конфигурацию молекулы нельзя считать однозначно определенной. Допустимо, а иногда и просто необходимо пользоваться значениями параметров, полученными с помощью других методов; но принятые таким образом параметры уже не определяются из электронограммы. При расшифровке ограничиваются тем, что показывают совместимость этих параметров с результатами эксперимента. При этом исследователь не должен удовлетворяться грубым согласием теории и эксперимента; варьирование параметров может привести к лучшему совпадению, а следовательно и к более точному определению их значений. Отчет о результатах исследования будет неполным, если он не сопровождается списком различных испытанных моделей молекулы, показывающим, какие именно межуатомные расстояния и углы между связями были приняты заранее и какие определены.

В качестве иллюстрации использования заранее принятых параметров можно привести пример исследования молекулы бензола (ограничиваясь для удобства рассмотрением лишь шести углеродных атомов). Если считать, что все шесть атомов углерода находятся в любых возможных положениях, то число переменных будет слишком большим. Химические представления, согласно которым шесть углеродных атомов молекулы бензола образуют кольцо и связи между атомами углерода совершенно эквивалентны, могут быть приняты без колебаний. Таким образом остается определить всего два параметра: один, определяющий конфигурацию (т. е. вопрос о том, обладает ли бензольное кольцо плоской или пространственно зигзагообразной формой), и другой — устанавливающий размеры молекулы, или, что то же, — расстояние связей. В ходе исследования, ссылка на которое уже дана была выше¹⁴, конфигурационный параметр был определен путем испытания трех различных моделей; в каждой из этих моделей атомы углерода расположены были по три в двух параллельных плоскостях, расстояние между которыми равнялось соответственно, 0,2 0,1 и 0,0 Å. После того, как показано было, что последняя из этих трех моделей является наиболее удовлетворительной, размер молекулы был определен путем сопоставления точек на экспериментальной и теоретической кривых.

Некоторые типы структур не поддаются полному определению. Примерами одного из таких типов структуры являются молекулы ClO_2 ⁵⁰ и SO_2 ^{10, 51}. Центральный атом трехатомной молекулы обладает здесь значительно большей рассеивающей способностью, чем наружные атомы. Поэтому дифракционная картина почти полностью определяется расстояниями $\text{Cl} - \text{O}$ (или $\text{S} - \text{O}$), и изменение члена, содержащего расстояние $\text{O} - \text{O}$, сопровождающее изменение угла между связями от 60 до 180°, очень незначительно

отзывается на теоретической кривой интенсивности. Даже с помощью метода радиального распределения удалось добиться лишь приблизительного определения угла между связями; неопределенность эта, однако, не влияет на точность определения расстояния $\text{Cl}-\text{O}$. Вообще говоря, если молекулы составлены частью из легких, а частью из тяжелых атомов (т. е., если порядковые номера одних атомов в молекуле больше порядковых номеров других по меньшей мере в 2 раза), расстояние между более легкими атомами не поддается точному определению. Это ограничение делает например, невозможным определение положений атомов водорода. Хотя при вычислении кривых рассеяния атомами водорода полностью нельзя пренебречь, тем не менее даже относительно значительные изменения их положений лишь слегка отзываются на форме кривых. Если число атомов в молекуле велико, полное определение структуры электронографическими методами вообще представляется невозможным вследствие того, что вероятность, существования различных систем параметров, ведущих к одинаковому теоретическому распределению интенсивностей, оказывается слишком большой. Определение более чем трех параметров (включая размеры молекулы) также невозможно; однако, сочетая электронографический метод с данными других методов исследований, удалось добиться расшифровки структуры многих сложных молекул.

Источники ошибок

Величина возможной погрешности результатов, полученных методом электронной дифракции, зависит от ряда факторов; в благоприятных случаях она может быть не больше одного процента. Масштаб расстояний устанавливается по длине ребра элементарного куба решетки золота $4,070 \text{ \AA}$ (Нейбергер²⁹ дает для 1936 г. величину $4,0700 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ по шкале Зигбана). Возможное отклонение длины де-Броглевской волны от средней величины, полученной из колец одной электронограммы, как выяснилось при градуировке по снимкам золота в нашей лаборатории, составляет в среднем около 0,3%; при хорошем контроле напряжения и переградуировке через регулярные промежутки времени неопределенность длины волны не превышает 0,5%. Погрешности измерения угла рассеяния θ имеют лишь относительное значение, поскольку правильность выбранных для измерения точек определяется эмпирической проверкой по результирующим межатомным расстояниям. Многократные измерения диаметра резких колец при визуальном методе с помощью компаратора можно производить с максимальной ошибкой в 0,5%. Результаты измерений слабо очерченных колец с колебанием до 2% обычно отбрасываются как недостоверные. Определение расстояния от объекта до пленки, которое заключается между 100 и 300 мм, легко произвести с точностью не ниже 0,5%. Вообще говоря, вероятную погрешность величины $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$ для выбранных на

электронограмме точек можно без опасений оценивать приблизительно в 1%. Теоретические значения s для какой-либо определенной молекулярной модели можно определить с желаемой точностью, вычисляя соответствующую функцию интенсивности через достаточно малые интервалы аргумента, чтобы фиксировать положение кривой с достаточной точностью. При сопоставлении теории и эксперимента согласие величин межуатомных расстояний, полученных из различных колец (с должным допуском на известные причины колебания), является мерой достоверности результата. Отклонение значений межуатомного расстояния от средней величины варьирует в среднем от $3/4\%$ для CCl_4 до 5% или больше для этилена и других молекул с низкой рассеивающей способностью. Вероятная ошибка меньше этого среднего отклонения, и для большей части изучавшихся веществ заключается между 1 и 2%; величина эта подтверждается и сравнением с результатами исследований полосатых спектров, упоминавшимися выше.

Предыдущее рассуждение касается определения молекулярных размеров. При неопределенности конфигурации величина ошибки может быть установлена только путем нахождения пределов того наименьшего изменения конфигурационных параметров, которое вызывает определенное расхождение между соответствующей кривой интенсивности и электронограммой. Пределы неопределенности полностью зависят от характера исследуемого вещества, как уже указывалось выше, когда речь шла о выборе молекулярной модели.

Другим возможным источником погрешности являются загрязнения в образце исследуемого вещества. Если природа и количество загрязнения известны, влияние его можно проверить, вычисляя кривые интенсивности как для основного вещества, так для примеси и беря среднюю между двумя кривыми пропорционально молекулярным концентрациям обоих веществ. Если рассеивающая способность примеси не больше, чем у исследуемого вещества, концентрации порядка до 1% не оказывают заметного влияния на результат.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЙ CCl_4

Рентгенографический и электронографический методы являются единственными широко применимыми методами определения межуатомных расстояний. Сравнение достоинств обоих методов приводит к заключению, что каждый из них имеет свою область применения. Для исследования кристаллических структур рентгеновские лучи более применимы по причине их большей проникающей способности; с другой стороны, дифракция электронов оказывается более полезной при изучении поверхностной структуры твердых тел. Для определения расположения атомов в газовых молекулах дифракция электронов оказывается более применимой, так как электроны рассеиваются преимущественно ядрами атомов, тогда как рентгеновские лучи рассеиваются атомными электронами, ко-

торые, в особенности у легких атомов, более или менее сконцентрированы вдоль связей. Подробное обсуждение достоинств обоих методов дано Бевилогуа ⁵².

Мы приводим ниже краткую историю исследования CCl_4 обоими методами, руководствуясь тем соображением, что соединение это, широко используемое в качестве стандартного вещества при эксперименте, играет важную роль для дифракции электронов; это тем более интересно, что результаты, полученные с помощью рентгенографического и электронографического методов, первоначально не согласовались друг с другом. Молекула CCl_4 рассматривалась всегда как тетраэдр, центр которого занят атомом углерода, а четыре атома хлора расположены по углам. Приводимые ниже числа представляют собой расстояние $\text{C} - \text{Cl}$; расстояние $\text{Cl} - \text{Cl}$ получается из них путем умножения на $\left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ ($= 1,633$).

В 1929 г. Дебай, Бевилогуа и Эрхардт ⁵³ опубликовали первое рентгенографическое исследование и дали величину $2,0 \text{ \AA}$. Немного позже с помощью более полной теории рассеяния рентгеновских лучей газовыми молекулами получена была величина $1,9 \text{ \AA}$ ⁵⁴ и, наконец, в 1930 г. — $1,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ⁵⁵. Эта величина подтверждена была в 1933 г. ван-дер-Гринтен ²⁷. Первое электронографическое определение расстояния $\text{C} - \text{Cl}$ проведено было Вирлем ⁵⁶ в 1930 г. и дало величину $1,81 \text{ \AA}$. В последующие годы различные исследователи получали электронографическим методом следующие значения расстояния $\text{C} - \text{Cl}$: 1931 г. — Вирль ¹¹² $1,83 \text{ \AA}$; 1932 — Хенгстенберг и Бру ⁹⁴ $1,83 \text{ \AA}$; 1933 — Брокуэй и Паулинг ⁷⁷ $1,81 \text{ \AA}$; Браунс и Кноке ⁶⁵ $1,78 \text{ \AA}$; Дорнте ⁹¹ $1,82 \text{ \AA}$; Гендрикс, Максвелл, Мозли и Джефферсон ⁹³ $1,83 \text{ \AA}$; 1934 — Паулинг и Брокуэй ¹⁰⁸ $1,76 \text{ \AA}$; Косслет и де-Ласло ⁸¹ $1,75 \text{ \AA}$; Косслет ⁸³ $1,74 \text{ \AA}$; 1935 — Дегард и ван-дер-Гринтен ^{87,88} $1,75 \text{ \AA}$; Паулинг и Брокуэй ¹⁰⁶ $1,755 \text{ \AA}$. Совпадение результатов ранних электронографических исследований с рентгенографическими объясняется тем, что расшифровка электронограмм в них производилась исходя из рентгенографических данных. С усовершенствованием экспериментальной техники и при более тщательной обработке электронограмм расхождение в 4% между рентгенографическими и электронографическими величинами стало очевидным. Более тщательное комбинированное рентгеновское и электронографическое исследование, проведенное Дегаром, Пиераром и ван-дер-Гринтен ⁸⁷, привело к согласию, и рентгенографическая величина расстояния $\text{C} - \text{Cl}$ в молекуле CCl_4 считается в настоящее время равной $1,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Особый интерес представляют два рентгенографических исследования, проведенные методом абсолютного измерения интенсивностей. В 1933 г. Лу¹¹⁹ изучал различные газы, включая CCl_4 , производя измерения с помощью ионизационной камеры и электрометра; он подтвердил приведенную выше величину 1933 г. ($1,83 \text{ \AA}$) при максимальной погрешности измерения интенсивности в $5^0\%$. Совсем недавно ван-дер-Гринтен и Брассер¹²⁰ измерили первые два дифракционных максимума для паров CCl_4 с помощью счетчика Гейгера. Они получили для расстояния $\text{C} - \text{Cl}$ величину $1,73 \text{ \AA}$.

Наиболее вероятной величиной расстояния $\text{C} - \text{Cl}$ в молекуле газообразного четыреххлористого углерода является $1,755 \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$ ¹⁰⁶. Тщательность, с которой изучалось это соединение, позволяет приписать вероятной погрешности меньшую величину, чем обычно.

V. ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод дифракции электронов использовался при изучении молекулярной структуры целого ряда соединений. Результаты электронографических исследований применялись для разрешения различных проблем структурной химии. Ниже приводятся в качестве иллюстрации несколько примеров.

Первое исследование такого рода проведено было Вирлем и имело целью выяснение различия между *cis*-и *trans*-формами 1,2 дихлорэтилена ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$). Согласно химическим данным, два углеродных атома молекулы любого из этих двух соединений соединены между собой двойной связью и каждый из них связан, кроме того, с одним атомом хлора и одним атомом водорода; при этом все атомы молекулы расположены, вероятнее всего, в одной плоскости. Такую конфигурацию можно осуществить двумя способами, располагая оба атома хлора по одну и ту же (*cis*-форма) или по разные стороны (*trans*-форма) линии, соединяющей атомы углерода. Расстояние между атомами хлора будет в обоих случаях совершенно различным. Последние электронографические работы показывают, что в одном из этих соединений расстояние $\text{Cl} - \text{Cl}$ равно $3,22 \text{ \AA}$, а в другом — $4,27 \text{ \AA}$; следовательно, первое из них будет левовращающим.

Одним из предметов усиленного электронографического изучения явились характеристические величины углов между связями, которые образуют один атом с другими. Исследования Вирля, проведенные над рядом углеводородов, подтвердили обычно принимаемый тетраэдрический угол ($109^{\circ}28'$) между простыми связями углерода. Возможные отклонения от этой величины при несимметричном замещении одного из атомов водорода атомом другого элемента также подвергались исследованию; в качестве примера можно привести хлористый метилен (CH_2Cl_2) и хлороформ (CHCl_3)¹¹⁰, в которых угол $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$ лишь на 3° больше того же угла в CCl_4 .

ТАБЛИЦА 4

Соединение	Тип структуры	Конфигурация	Расстояние связи	Литература
Неорганические соединения				
Вторая группа				
HgCl ₂	3 — D _{∞h}	Линейная	2,28 (± 0,05)	63
HgBr ₂	3 — D _{∞h}	Линейная	2,38 (± 0,05)	63
HgJ ₂	3 — D _{∞h}	Линейная	2,55 (± 0,05)	63
Третья группа				
B ₃ N ₃ H ₆	12 — D _{3h}	Прав. гексагональная	1,47 ± 0,07 (B — N)	109
BCl ₃	4 — D _{3h}	Плоская	1,73 ± 0,02	74, 112, 113
BBr ₃	4 — D _{3h}	Плоская	1,87 ± 0,02	74
TiCl	2 — C _{∞v}		2,55 ± 0,03	92
TiBr	2 — C _{∞v}		2,68 ± 0,03	92
TiJ	2 — C _{∞v}		2,87 ± 0,03	92
Четвертая группа				
SiF ₄	5 — T _d	Тетраэдрическая	1,54 ± 0,02	78, 106
SiHCl ₃	5 — C _{3v}		2,00 ± 0,03	75
SiCl ₄	5 — T _d	Тетраэдрическая	2,00 ± 0,02	65, 78, 106, 112, 115
TiCl ₄	5 — T _d	Тетраэдрическая	2,21 ± 0,05	112, 115
GeCl ₄	5 — T _d	Тетраэдрическая	2,08 ± 0,03	66, 106, 112, 115
SnCl ₄	5 — T _d	Тетраэдрическая	2,30 ± 0,03	78, 106, 112
Пятая группа				
N ₂ O	3 — C _{∞v}	Линейная	2,38 ± 0,05 между крайними атомами	104, 112, 113
NO ₂	3 — C _{2v}	Изогнутая		104
N ₂ O ₄				104
N ₂ O ₅				104
P ₄	4 — T _d	Тетраэдрическая	2,21 ± 0,02	103

Соединение	Тип структуры	Конфигурация	Расстояние связи	Литература	
Пятая группа					
PF ₃	4 — C _{3v}	Тетраэдрическая	1,52 ± 0,04 104° ± 4°	78, 106	
PF ₅			1,57 ± 0,03	70	
PFC1 ₂			P-Cl	2,00 ± 0,03	70
PCl ₃	4 — C _{3v}	Пирамидальная	2,00 ± 0,02 101° ± 2°	78, 106, 112, 113	
POCl ₃	4 — T _d	Тетраэдрическая	104° ± 4°	70	
As ₄			2,44 ± 0,03	103	
AsF ₃			Пирамидальная	1,72 ± 0,02	78, 106
AsCl ₃			Пирамидальная	2,16 ± 0,03 103° ± 3°	78, 106
Шестая группа					
OF ₂	3 — C _{2v}	Изогнутая	1,41 ± 0,05 100° ± 3°	60, 61, 110	
Cl ₂ O	3 — C _{2v}	Изогнутая	1,68 ± 0,03 115° ± 4°	106, 110	
SO ₂	3 — C _{2v}	Изогнутая	1,45 ± 0,02 124° ± 15°	85, 106, 112, 113	
SF ₆	7 — O _h	Октаэдрическая	1,57 ± 0,03	65, 77	
		S—Cl = 0,98 ± 0,05 S — S = 2,04 ± 0,05		117	
SeF ₆	7 — O _h	Октаэдрическая	1,68 ± 0,03	65, 77	
TeF ₆	7 — O _h	Октаэдрическая	1,83 ± 0,03	65, 77	
TeCl ₂		Линейная (?)	2,36 ± 0,03 > 150°	92	
TeBr ₂		Линейная (?)	2,49 ± 0,03 > 150°	92	
Седьмая группа					
Cl ₂	2 — D _{∞h}	Изогнутая	2,01 ± 0,03	108	
ClO ₂	3 — C _{2v}		1,53 ± 0,02 137° ± 15°	67, 68, 106	
Br ₂	2 — D _{∞h}		2,28 ± 0,02	108, 112	
J ₂	2 — D _{∞h}		2,65 ± 0,10	113	
JCl	2 — C _{∞v}		2,30 ± 0,03	93	
				108	
Переходные группы					
OsO ₄	9 — D _{4d}	Архимедова анти-призма(?)	1,66 ± 0,05	69	
OsF ₈			2,52 ± 0,10	64	

Продолжение табл. 4

Соединение	Конфигурация	Расстояние связи (А)	Литература
Органические соединения			
Алифатические соединения — группа C ₁			
CH ₃ F	Тетраэдрическая	1,42 ± 0,02	73
CF ₄		1,36 ± 0,02	60, 61, 78, 106
CHFC1 ₂	Тетраэдрическая	C—F = 1,36 ± 0,02	75
CFC1 ₂		C—Cl = 1,74 ± 0,03	75
		C—F = 1,36 ± 0,02	
		C—Cl = 1,75 ± 0,03	
CH ₃ Cl	Тетраэдрическая	1,77 ± 0,02	110
CH ₂ Cl ₂		1,77 ± 0,02 112° ± 2°	106, 110, 112
CHCl ₃		1,77 ± 0,02 112° ± 2°	106, 110, 112
CCl ₄		1,755 ± 0,005	65, 78, 83, 84, 87, 88, 91, 93, 94, 106, 108, 112, 115
CH ₃ Br		(2,06 ± 0,05)	90
CH ₂ Br ₂	Тетраэдрическая	1,91 ± 0,03 112° ± 2°	74, 90
CHBr ₃		(2,03 ± 0,05)	90, 111
CBr ₄		1,93(± 0,03)	96, 112
CH ₃ I		(2,28 ± 0,05)	90
CH ₂ I ₂		(2,28 ± 0,05)	90
CHI ₃	Плоская	2,12(± 0,03)	96
COCl ₂		C—O = 1,28 ± 0,02 ∠ ClCCl = 117° ± 2° C—Cl = 1,68 ± 0,02	71, 89
COBr ₂	Плоская	(C—O = 1,13, C—Br = 2,05 ± 0,04)	89
CSCl ₂	Плоская	C—S = 1,63 ∠ ClCCl = 116° C—Cl = 1,70 ± 0,02 (C—O = 1,15 ± 0,05)	71
CH ₂ O	Плоская		81
CO ₂	Линейная	1,13 ± 0,04	112, 113
CH ₃ ONH ₂	Изогнутая	C—O = 1,44 ± 0,02 111° ± 3°	71
CH ₃ NO ₂	Плоская	N—O = 1,37 ± 0,02 C—N = 1,46 ± 0,02 ∠ ONO = 127° ± 3° N—O = 1,21 ± 0,02	71
COS	Линейная	C—O = 1,16 ± 0,03 C—S = 1,56 ± 0,04	60, 61, 85, 89
CH ₂ N ₂	Линейная	C—N = 1,34 ± 0,05	60, 61
CH ₃ N ₃		N—N = 1,13 ± 0,04	76, 105
		C—N ₁ = 1,47 ± 0,02	
		N ₁ —N ₂ = 1,26 ± 0,02	
		N ₂ —N ₃ = 1,10 ± 0,02	
CS ₂	Линейная	LCN ₁ N ₂ = 120° ± 5° 1,54 ± 0,03	85, 112, 113

Соединение	Конфигурация	Расстояние связи (А)	Литература
Алифатические соединения — группа C ₂			
		C — C(A)	C — X(A)
Производные этана			
C ₂ H ₆	1,52 ± 0,1	1,81 ± 0,1	111
C ₂ H ₅ Cl			80
C ₂ H ₄ Cl ₂ (1,1)		Cl—Cl = 2,9 ± 0,3	111, 116
C ₂ H ₄ Cl ₂ (1,2)			111, 116
C ₂ H ₅ Br		(2,02 ± 0,07)	80
C ₂ H ₄ Br ₂ (1,1)		Br—Br = 3,56 ± 0,15	111
C ₂ H ₄ Br ₂ (1, 2)		Br—Br = 4,75 ± 0,15	111
C ₂ H ₅ J		(2,32 ± 0,05)	80
CH ₃ CHO	1,51 ± 0,05	C—O = 1,20 ± 0,05	117
CH ₃ COCl	1,54	L CCO = 122°	
(COCl) ₂		(C—O = 1,14 ± 0,05)	89
CH ₂ COBr	1,54	(C—Cl = 1,82 ± 0,10)	116
C ₂ H ₄ O (этилен-оксид)	1,49 ± 0,1	(C—O = 1,13 ± 0,05)	89
		(C—Br = 2,06 ± 0,10)	
		C—O = 1,49 ± 0,1	111, 117
Производные этилена		LCCX	
C ₂ H ₄	1,3 ± 0,1		111
C ₂ H ₃ Cl	1,38	1,69 ± 0,02 122° ± 2°	71
C ₂ H ₂ Cl ₂ (1,1)	1,38	1,69 ± 0,02 122° ± 1°	71, 111
CH ₂ Cl ₂ (cis)	1,38	1,67 ± 0,03 123° 5' ± 1°	71, 111, 116
CH ₂ Cl ₂ (trans)	1,38	1,69 ± 0,02 122° 5' ± 1°	71, 96, 111, 116
CH ₂ Cl ₃	1,38	1,71 ± 0,03 123° ± 2°	71, 91
C ₂ Cl ₄	1,38	1,73 ± 0,02 123° 75' ± 1°	71, 91, 96
C ₂ H ₃ Br	(1,32 ± 0,08)	(2,05 ± 0,08)	91
C ₂ H ₂ Br ₂ (cis)	(1,32 ± 0,08)	(2,05 ± 0,08)	91
C ₂ H ₂ Br ₂ (trans)		1,91(± 0,05)	91, 96
C ₂ HBr ₃	(1,32 ± 0,08)	(2,05 ± 0,08)	91
C ₂ Br ₄		1,91(± 0,05)	96
C ₂ H ₂ J ₂ (trans)		2,10(± 0,05)	96
C ₂ J ₄		2,10(± 0,05)	96
Производные ацетилена			
C ₂ H ₂	1,22 ± 0,01		111
C ₂ Br ₂	1,20 ± 0,03	1,80 ± 0,03	74, 96
C ₂ J ₂	1,18	2,03(± 0,05)	96
(C ₂ H ₃) ₂ O		C—O = 1,42 ± 0,03	81, 106, 110
разные изомеры		∠COC = 111° ± 4°	

Продолжение табл. 4

Соединение	Конфигурация	Расстояние связи (А)	Литература
Алифатические соединения — группа C ₂			
(НСООН) ₂	Плоская	C—O = 1,29 ± 0,02 OHO = 2,67 ± 0,04 ∠OCO = 125° ± 5°	94, 107
CH ₃ NNCH ₃	Плоская	C—N = 1,47 ± 0,06 N—N = 1,24 ± 0,05 ∠CNN = 110° ± 10°	60, 61
(CN) ₂	Линейная	C—C = 1,43 ± 0,03 C—N = 1,16 ± 0,02	67, 111
CH ₃ CN	Линейная	C—C = 1,56 ± 0,02 C—N = 1,16 ± 0,02	69
CH ₃ NC	Линейная	H ₃ C—N = 1,48 ± 0,03 N—C = 1,17 ± 0,02	69
S(CH ₃) ₂	Изогнутая	C—S = 1,82 ± 0,03	73
Алифатические соединения — группа C ₃			
C ₃ H ₈ C ₃ H ₆ (циклопропан)	Линейная	C—C = 1,52 ± 0,05 = 1,53 ± 0,02	111, 118 69, 111
C ₃ H ₄ (аллен) (CH ₃) ₂ CO		C—C = 1,31 ± 0,05 C—C = 1,57 ± 0,04	111 94
C ₃ O ₂		C—C = 1,29 ± 0,03	60, 61, 62, 76
N(CH ₃) ₃		C—O = 1,20 ± 0,02 C—N = 1,47 ± 0,02	73
Алифатические соединения — группа C ₄			
C ₄ H ₁₀ C ₄ H ₈ (trans 2-бутен)	Линейная	C—C = 1,51 ± 0,05 C—C = 1,53 ± 0,02	111 69
C ₄ H ₈ (cis 2-бутен) C ₄ H ₆ (бутадиен)		C—C = 1,54 ± 0,02 C—C (простая связь) = 1,52 ± 0,03	69 111
C ₄ H ₂ (диацетилен)		C—C (центр.) = 1,43 ± 0,03 C—C (крайн.) = 1,21 ± 0,02	67, 111
C ₄ H ₈ O (trans-бутен оксид) C ₄ H ₈ O (cis-бутен оксид)		C—C = 1,54 ± 0,02 C—O = 1,43 ± 0,02	69
		C—C = 1,53 ± 0,02 C—O = 1,42 ± 0,02	69

Соединение	Конфигурация	Расстояние связи (А)	Литература	
Алифатические соединения — группа C ₄				
(C ₂ H ₅) ₂ O (C ₂ H ₅ O) ₂ (1,4)	Тетраэдрическая	(C—O = 1,33 ± 0,08) C—C = 1,54 C—O = 1,46 ± 0,04 ∠COC = 110° ± 5° C—C = 1,55 ± 0,05 (C—Br = 2,06 ± 0,05)	81 110 90	
C ₄ H ₉ Br		Ni—C = 1,82 ± 0,03 C—O = 1,15 ± 0,02	72	
Ni(CO) ₄		Si—C = 1,93 ± 0,03 Ge—C = 1,98 ± 0,03 Sn—C = 2,18 ± 0,03 Pb—C = 2,30 ± 0,05	73 73 73 73	
Si(CH ₃) ₄ Ge(CH ₃) ₄ Sn(CH ₃) ₄ Pb(CH ₃) ₄				
Алифатические соединения — группа C ₅				
C ₅ H ₁₂ C ₅ H ₁₀ (цикло) C(CH ₃) ₄			C—C = 1,53 ± 0,05 C—C = 1,52 ± 0,03 C—C = 1,55 ± 0,02	111, 112 111, 112 73
Алифатические соединения — группа C ₆				
C ₆ H ₁₄ C ₆ H ₁₂ (цикло) (CH ₃ —CHO) ₃	Зигзагообразный шестиугольник	C—C = 1,54 ± 0,05 C—C = 1,51 ± 0,05 C—O = 1,43 ± 0,02 C—C = 1,54 ± 0,02	111, 112 112, 116 82, 117	
Ароматические соединения				
	C—C(A)			
C ₆ H ₆	Плоская 1,390 ± 0,005		95, 108, 112, 116	
C ₆ Cl ₆	1,41	C—Cl = 1,69(± 0,02)	97	
C ₆ H ₄ Br ₂ (1,4)	1,41	C—Br = 1,88(± 0,02)	97	
C ₆ H ₃ Br ₃ (1, 3, 5)	1,41	C—Br = 1,88(± 0,02)	97	
C ₆ Br ₆	1,41	C—Br = 1,88(± 0,02)	97	
C ₆ H ₄ J ₂ (1, 2)	1,42	C—J = 2,00 ± 0,10	93	
C ₆ H ₄ J ₂ (1, 3)	1,42	C—J = 2,0(± 0,10)	93	
C ₆ H ₄ J ₂ (1, 4)	1,42	C—J = 2,02 ± 0,03	93, 97	
C ₆ H ₃ J ₃ (1, 3, 5)	1,41	C—J = 2,05 ± (0,03)	97	
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (1, 4)	1,40 ± 0,01	C—CH ₃ = 1,50 ± 0,01	95	
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ (1, 3, 5)	1,4 ± 0,01	C—CH ₃ = 1,50 ± 0,01	95	
C ₆ (CH ₃) ₆	1,40 ± 0,01	C—CH ₃ = 1,50 ± 0,01	95	
(JC ₆ H ₄) ₂ O (4, 4')	1,42	C—J = 2,00 C—O = = 1,42 ∠C—O—C = 118° ± 3°	103	

Трехвалентные молекулы, содержащие элементы пятой группы (N, P, As), обладают пирамидальной конфигурацией, и углы между связями заключены в пределах $100 - 110^\circ$ (см. $N(CH_3)_3$, PF_3 , PCl_3 , AsF_3 , $AsCl_3$ в табл. 4); исключение составляют интересные случаи P_4 и As_4 ¹⁰³, где углы эти равны 60° . Угол между кислородными связями изучался на соединениях F_2O , Cl_2O , $(CH_3)_2O$, на 1,4-диоксане, паральдегиде, CH_3ONH_2 и на 4,4'-диiodофениловом эфире; найдено, что величина его колеблется от 100 до 118° в зависимости от размера атомов или групп, которые связаны с атомом кислорода.

Расстояние связей, которые один атом образует с другими, еще важнее, чем угол между связями. Расстояние связи является характерным не только для элемента, образующего эту связь, но также для типа самой связи. Данные структурного анализа позволили составить таблицу атомных радиусов для каждого из типов связи⁵⁷ таким образом, что сумма радиусов любых двух элементов равняется расстоянию между атомами этих элементов, при связи данного типа. Таким образом, полученное из опыта расстояние связи определяет и тип последней (связь может быть простой, двойной или тройной ковалентной, резонансно-ковалентной, ионной, смешанной — ионной и ковалентной и т. д.).

В качестве иллюстрации применения данных электрографического анализа к определению типов связи приведем пример хлористого этилена⁷¹. Согласно обычно применяемому распределению связей, в молекуле любого из хлористых этиленов углеродные атомы соединены двойной парной связью между собой и простой парной связью с водородными и хлорными атомами. Законы, согласно которым происходит распределение связи в молекуле, допускают и иные расположения, в которых двойная связь соединяет атом хлора с одним из атомов углерода. Три возможных расположения связи изображены на рис. 11.

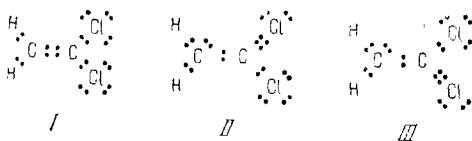


Рис. 11. Расположение парных связей в 1,1-дихлорэтилене.

Если бы расположение I рис. 11 было единственным, отвечающим нормальному состоянию молекулы, то расстояние $C-C$ должно было бы равняться примерно $1,38 \text{ \AA}$, как у всех вообще соединений типа этилена, а расстояние $C-Cl$ равнялось бы $1,76 \text{ \AA}$, как у хлорозамещенных метана. Строение молекулы не может, однако, также отвечать одним лишь расположениям II или III (так как потенциальная энергия их несколько выше, чем у I); однако, если допустить, что при нормальном состоянии молекул расположение

II и *III* частично присутствует в веществе, то наблюдаемые величины расстояния связи должны отличаться от тех, которые приведены выше для расположения *I*. Так как расположения *II* и *III* физически не отличаются друг от друга, обе связи $C—Cl$ получаются одинаковой длины; длина эта, при допущении, что *I*, *II* и *III* присутствуют в равных количествах, равна $1,64 \text{ \AA}$. В действительности, расшифровка электронограмм 1,1-дихлорэтилена дает расстояние связи $C—C$, равное $1,38 \text{ \AA}$ и $C—Cl$, равное $1,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Результат этот показывает, что модель *I* не отвечает действительному строению молекулы; более того, эмпирическая зависимость⁵⁸, связывающая межуатомное расстояние с характером двойной связи, указывает на то, что каждая связь $C—Cl$ является на 14% двойной и на 86% простой по характеру. Объяснить это можно, предположив, что двойная связь постоянно колеблется между тремя возможными положениями, причем время, в течение которого она находится в каждом из этих положений, определяется приведенным процентным соотношением. Подробный разбор этого рассуждения и применение его к другим резонансным молекулам, исследованным с помощью дифракции электронов, приведены в работе Паулинга, Брокуэя и Бич⁵⁸.

Различные исследователи пользовались электронографическими данными, иногда в сочетании с результатами, полученными при помощи других экспериментальных методов, при разрешении многих других структурных проблем. Ссылки на соответствующие работы приведены в табл. 4.

В табл. 4 перечислены все вещества, пары которых исследовались электронографическим методом. Таблица разделена на три части, по типу исследованных молекул. В первой части перечислены неорганические соединения (не содержащие углерода), во второй части — молекулы алифатических соединений (т. е. всех соединений углерода, за исключением производных бензола) и, наконец, в третьей части — ароматические соединения (производные бензола).

Таблица неорганических соединений подразделена на группы, соответствующие тем группам периодической системы, к которым принадлежат центральные атомы молекул исследованных соединений. В различных столбцах таблицы приведены: химическая формула каждого соединения, символ, обозначающий тип структуры, описание конфигурации молекулы, межуатомные расстояния и углы между связями, вычисленные из эксперимента и ссылки на все касающиеся данного вещества работы. Перечислить в таблице часто не согласующиеся между собой результаты всех исследований, произведенных над каждым соединением, представлялось невозможным. Приведенные нами структурные данные представляют собой наиболее вероятные величины, выбранные для каждого вещества на основании всех касающихся его исследований. Символы типа структуры, приведенные во втором столбце, представляют собой цифру, обозначающую число атомов в столбце, вместе с обозначением

класса симметрии ⁵⁰, характеризующего молекулы по Шенфлису. При заданном числе атомов симметрия молекулы совершенно однозначно определяет ее конфигурацию. Исключения составляют лишь одно или два соединения, для которых в таблице приведены соответственные дополнительные данные. Описание конфигурации помещено в таблице с целью облегчить истолкование символа, характеризующего тип структуры; слова „тетраэдрическая“ и „октаэдрическая“ означают правильную тетраэдрическую или октаэдрическую конфигурации. Расстояния связи приведены от центральных атомов молекулы к внешним; остальные расстояния могут быть вычислены из этих на основании известной конфигурации. Всюду, где для этого требуется еще один параметр, приводится угол между связями центрального атома молекулы. Молекула $B_3N_3H_6$ не имеет центрального атома, и здесь составленный атомами правильный шестиугольник вполне определяется расстоянием $B-N$. Молекулы P_4 и As_4 также не имеют центральных атомов, и приведенные в таблице расстояния соответствуют ребрам правильного тетраэдра.

Приведенные в таблице значения расстояний связи представляют собой наиболее вероятные величины, определенные электронографическим путем, с поправками на вероятную погрешность. Поправки, заключенные в скобки, добавлены нами или потому, что в оригинальном исследовании не дается вовсе никакой поправки, или потому, что поправка эта показалась нам слишком малой. В тех случаях, когда и само расстояние заключено в скобки, истинная величина его, повидимому, лежит вне пределов, указанных в оригинальной работе. Подобная оценка основана всегда на сопоставлении результатов исследования других однотипных соединений и, весьма вероятно, что более тщательное повторное исследование привело бы к исправленным величинам. В случаях, когда такое повторное исследование было проведено, приводятся только исправленные результаты. Если величина расстояния (или угла) приводится без поправки, — это значит, что она принята *a priori* (обычно на основании результатов исследования сходных соединений) для того, чтобы уменьшить число параметров при расшифровке. Несколько соединений приведены в таблице вообще без структурных данных, так как заключения авторов оригинальных исследований экспериментально не обоснованы.

В таблице алифатических соединений подразделение проведено по числу углеродных атомов в молекуле, причем группа C_2 подразделена, в свою очередь, на подгруппы производных этана, этилена и ацетилена. Особых символов для обозначения типа структуры здесь не приводится, но описание конфигураций дается довольно часто. Расстояние $C-H$ принималось в различных случаях различным, в пределах от 1,04 до 1,10 Å. Точное определение этого расстояния и положения водородных атомов невозможно или по причине наличия более интенсивно рассеивающих атомов в молекуле, или же, в противном случае, потому что молекула слишком легка и не дает резкой электронограммы; расстояние $C-H$, соответственно, не приводится ни для одного соеди-

нения. Молекулы производных этилена предполагаются плоскими. Параметры приводятся по той же системе, что для неорганических соединений.

Таблица ароматических соединений содержит все производные бензола, для которых опубликованы когда-либо структурные данные. Бензольное кольцо предполагается плоским, и величина его обычно принимается для различных производных, как обозначено в таблице. Следует отметить, что в производных с тяжелыми замещающими атомами полученные исследователями величины расстояния C—X находятся в прямой зависимости от принятых при расшифровке размеров бензольного кольца. В прилагаемый список литературы вошли все работы, посвященные дифракции быстрых электронов от газовых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Lenard, Ber. Berl. Akad. 1893.
2. C. J. Davisson a. C. H. Kunsman, Phys. Rev., **22**, 242, 1923.
3. C. J. Davisson a. L. H. Germer, Phys. Rev., **30**, 705, 1927.
4. L. de Broglie, Thesis, Paris, 1924; Phil. Mag., **47**, 446, 1924.
5. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., London **A** **117**, 600; **119**, 651, 1928.
6. S. Kikuchi, Jap. J. Physics **5**, 83, 1928.
7. a. N. F. Mott, Proc. Camb. Soc., **25**, 304, 1929; b. Proc. Roy. Soc. London, **A** **127**, 658, 1930.
8. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London, **A** **125**, 352, 1929.
9. H. Mark a. R. Wierl, Z. Physik, **60**, 741, 1930.
10. R. Wierl, Ann. Physik **8**, 521, 1931.
11. Обзор ранних работ по дифракции медленных электронов газовыми молекулами дается в работе J. Hengstenberg a. K. Wolf, Hand. u. Jahrbuch. d. chem. Physik, Vol. **6**, T. IA, SS. 129—138 (Akad. Verlagsges., Leipzig, 1935). Литература к позднейшим работам следующая: F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc., London, **A** **144**, 360, 1934; F. L. Arnot a. J. C. Mc Lauchlan, Proc. Roy. Soc. London, **A** **146**, 662, 1934; E. C. Childs a. A. H. Woodcock, Proc. Roy. Soc., London, **A** **146**, 199, 1934; H. S. W. Massey a. E. C. Bullard, Proc. Cambridge Phil. Soc., **29**, 511, 1933; C. B. O. Mohr a. F. H. Nicoll, Proc. Roy. Soc. London, **A** **144**, 590, 1934; **A** **142**, 320, 647, 1933; S. N. Van Voorhis, Phys. Rev., **46**, 480, 1934; G. M. Webb, Phys. Rev., **47**, 384, 1935.
12. H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc., London, **A** **129**, 616, 1930; H. S. W. Massey a. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc., London, **A** **135**, 258, 1932.
13. Конференция по дифракции твердого тела см. Trans. Farad. Soc., **31**, 1043, 1935.
14. L. Pauling a. L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **2**, 867, 1934.
15. N. F. Mott a. H. S. W. Massey, Theory of Atomic Collisions (Oxford Press, 1933).
16. H. Bethe, Ann. d. Physik, **5**, 324, 1930.
17. О несходящемся интеграле, вводимом постановкой первого члена (11) в (9) или (10), см. ссылку ^{7b}.
18. a. R. W. James u. G. W. Brindley, Z. Krist., **78**, 370, 1931; b. L. Pauling u. J. Sherman, Z. Krist., **81**, 28, 1932.
19. J. Macdougall, Proc. Roy. Soc. London, **A** **136**, 549, 1932.
20. P. Debye, Ann. d. Physik, **46**, 809, 1915.
21. P. Ehrenfest, Amsterdam. Acad., **23**, 1132, 1915.

22. H. S. W. Massey a. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London, **A 135**, 258, 1932.
23. P. M. Morse, Physik. Z., **33**, 443, 1932.
24. W. Heisenberg, Physik. Z., **32**, 737, 1931.
25. L. Bewilogua, Physik. Z., **32**, 740, 1931.
26. R. W. James, Physik. Z., **33**, 737, 1932.
27. W. van der Grinten, Physik. Z., **34**, 609, 1933.
28. C. Degard, J. Pierard a. W. van der Grinten, Nature, **136**, 142, 1935.
29. M. C. Neuberger, Z. Krist., **93**, 1, 1936.
30. D. H. Sloan, R. L. Thornton a. F. A. Jenkins, R. S. L., **6**, 80, 1935.
31. K. C. D. Hickman, J. Frank. Inst., **221**, 215, 1936.
32. H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc., London, **A 146**, 662, 1934.
33. V. E. Cosslett, Trans. Farad. Soc., **30**, 981, 1934.
34. H. Seemann, Ergeb. techn. Roentgenkunde, **3**, 95, 1933; Z. Physik **92**, 270, 1934.
35. W. Grether, Ann. d. Physik, **26**, 1, 1936.
36. а) Быстрые электроны, A. Becker a. E. Kipphan, Ann. d. Physik, **10**, 15, 1931; б) Электроны средних скоростей, M. Nacken, Physik. Z., **31**, 296, 1930; W. Seitz u. G. Harig, Physik. Z., **30**, 758, 1929; в) Медленные электроны, V. Weidner, Ann. d. Physik, **12**, 239, 1932.
37. L. Pauling a. L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **2**, 867, 1934.
38. L. O. Brockway a. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2373, 1934.
39. C. E. St. John a. L. W. Ware, Astrophys. J., **44**, 35, 1916.
40. L. O. Brockway a. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., **19**, 68, 1933.
41. V. E. Cosslett, Trans. Farad. Soc., **30**, 981, 1934.
42. J. Sherman, Z. Krist., **85**, 405, 1933.
43. Таблицы эти не опубликованы, но их можно получить от д-ра Поль Кросс, в Станфордском университете. В них приводятся значения $\frac{\sin ax}{ax}$ для $0,8 \leq a \leq 4,00$ через промежутки 0,01 при $0 \leq x \leq 40$ и для $4,02 \leq a \leq 8,00$ через промежутки 0,02 при $0 \leq x \leq 20$. Интервалы x равны 0,2.
44. L. R. Maxwell, S. B. Hendricks a. V. M. Mosley, J. Chem. Phys., **3**, 699, 1935.
45. C. Degard a. W. van der Grinten, Bull. Soc. Roy. Sci. (Liege) No. 4—5, 1, 1935.
46. S. B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Mosley a. M. E. Jefferson, J. Chem. Phys., **1**, 549, 1933.
47. Trendelenburg, Naturwiss., **21**, 173, 1933; Trendelenburg u. Franz, Veroff. Siemens Konzern, **13**, 48, 1934.
48. F. W. Sears, J. Opt. Soc. Am., **25**, 162, 1935.
49. L. Pauling a. L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2684, 1935.
50. L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci., **19**, 303, 868, 1933.
51. P. Cross a. L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **3**, 821, 1935.
52. L. Bewilogua, Physik. Z., **33**, 688, 1932.
53. P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Z., **30**, 84, 1929.
54. P. Debye, Physik. Z., **30**, 524, 1929.
55. P. Debye, Physik. Z., **31**, 419, 1930; L. Bewilogua, Physik. Z., **32**, 265, 1931.
56. R. Wierl, Leipziger Vorträge 1930, p. 13.
57. См., например, O. Pauling u. M. L. Huggins, Z. Krist., **87**, 205, 1934.
58. L. Pauling, L. O. Brockway a. J. Y. Beach, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2705, 1935.

59. Стереографические проекции кристаллографических классов симметрии см. у Р. Еwald, *Handb. d. Physik*, 2 Aufl., V. XXIII, T. 2 (Julius Springer, Berlin, 1933), S. 226—233.
60. H. Boersch, *Sitzberich. Acad. Wiss. Wien*, 144, 1, 1935.
61. H. Boersch, *Monatsh.*, 65, 311, 1935.
62. H. Boersch, *Naturwiss.*, 22, 172, 1934.
63. H. Braune u. S. Knoke, *Z. Physik. Chem.*, B 23, 163, 1933.
64. H. Braune u. S. Knoke, *Naturwiss.*, 21, 349, 1933.
65. H. Braune u. S. Knoke, *Z. physik. Chem.*, B 21, 297, 1933.
66. L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 958, 1935.
67. L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 868, 1933.
68. L. O. Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 303, 1933.
69. L. O. Brockway, в печати.
70. L. O. Brockway a. J. Y. Beach, в печати.
71. L. O. Brockway, J. Y. Beach a. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2693, 1935.
72. L. O. Brockway a. P. C. Cross, *J. Chem. Phys.*, 3, 828, 1935.
73. L. O. Brockway a. H. O. Jenkins, в печати.
74. L. O. Brockway a. H. Levy, в печати.
75. L. O. Brockway a. K. Palmer, в печати.
76. L. O. Brockway a. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 860, 1933.
77. L. O. Brockway a. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 68, 1933.
78. L. O. Brockway a. F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2373, 1934.
79. Luis Bru, *Rev. Acad. Cienc. Madrid*, 30, 586, 1933.
80. Luis Bru, *Anales soc. espan. fis. quim.*, 31, 115, 1933.
81. Luis Bru, *Anales soc. espan. fis. quim.*, 30, 483, 486, 1932.
82. D. C. Carpenter a. L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, в печати.
83. V. E. Cosslett, *Trans. Farad. Soc.*, 30, 981, 1934.
84. V. E. Cosslett a. H. G. de Laszlo, *Nature*, 134, 63, 1934.
85. P. Cross a. L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, 3, 821, 1935.
86. C. Degard, *C. R.*, 201, 951, 1935.
87. C. Degard, J. Pierard a. W. van der Grinten, *Nature*, 136, 142, 1935.
88. C. Degard a. W. van der Grinten, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, Nos 4—5, 1, 1935.
89. R. W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4126, 1933.
90. R. W. Dornte, *J. Chem. Phys.*, 1, 630, 1933.
91. R. W. Dornte, *J. Chem. Phys.*, 1, 566, 1933.
92. W. Grether, *Ann. d. Physik*, 26, 1, 1936.
93. S. B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Mosley a. M. E. Jefferson, *J. Chem. Phys.*, 1, 549, 1933.
94. J. Hengstenberg a. L. Bru, *Anales soc. espan. fis. quim.*, 30, 341, 1932.
95. P. L. F. Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1036, 1935.
96. H. de Laszlo, *Nature*, 135, 474, 1935.
97. H. de Laszlo, *Proc. Roy. Soc., London*, A 146, 672, 690, 1934.
98. H. de Laszlo, *Nature*, 131, 803, 1933.
99. H. Mark u. R. Wierl, *Z. Elektrochem.*, 36, 675, 1930.
100. H. Mark u. R. Wierl, *Z. Physik*, 60, 741, 1930.
101. H. Mark u. R. Wierl, *Naturwiss.*, 18, 778, 1930.
102. H. Mark u. R. Wierl, *Naturwiss.*, 18, 205, 1930.
103. L. R. Maxwell, S. B. Hendricks a. V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3, 699, 1935.
104. L. R. Maxwell, V. M. Mosley a. Lola S. Deming, *J. Chem. Phys.*, 2, 331, 1934.
105. L. Pauling a. L. O. Brockway, в печати.
106. L. Pauling a. L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2684, 1935.

107. L. Pauling a. L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci., **20**, 336, 1934.
 108. L. Pauling a. L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **2**, 867, 1934.
 109. A. Stock a. R. Wierl, Z. anorg. u. allgem. Chem., **203**, 228, 1931.
 110. L. E. Sutton a. L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **57**, 473, 1935.
 111. R. Wierl, Ann. d. Physik, **13**, 453, 1932.
 112. R. Wierl, Ann. d. Physik, **8**, 521, 1931.
 113. R. Wierl, Physik. Z., **31**, 1028, 1930.
 114. R. Wierl, Verh. D. Phys. Ges., **11**, 29, 1930.
 115. R. Wierl, Leipziger Vorträge, S. 13, **1930**.
 116. R. Wierl, Physik. Z., **31**, 366, 1930.
 117. P. G. Ackermann a. J. E. Mayer, J. Chem. Phys., **4**, 377, 1936.
 118. S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **4**, July 1936.
 119. S. S. Lu, Chinese J. Phys., **1**, 51, 1933.
 120. W. van der Grinten a. H. Brasseur, Nature, **137**, 657, 1936.
-