

УДК 538.9

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СТАНЦИИ МОНД НИЦ КИ

© 2025 г. И. П. Макарова^{1,*}, Н. Н. Исакова², А. И. Калюканов²,
С. М. Аксенов³, Д. О. Чаркин^{3,4}, О. И. Сийдра^{4,5}, А. Л. Толстихина¹,
Р. В. Гайнутдинов¹, В. А. Коморников¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: makarova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2024 г.

После доработки 23.12.2024 г.

Принята к публикации 23.12.2024 г.

С использованием нейтронографических методов, реализованных на введенной в строй экспериментальной станции монокристалльной дифракции МОНД, установленной на пучке тепловых нейтронов реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт”, проведены исследования кристаллов водородсодержащих соединений $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$. Полученные результаты демонстрируют возможности методик для локализации с высокой точностью атомов водорода и характеристики систем водородных связей, информация о которых необходима для установления корреляций между атомной, реальной структурой и физико-химическими свойствами исследуемых кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476125030074, EDN: BDQSH

ВВЕДЕНИЕ

Водород является самым распространенным химическим элементом во Вселенной, компонентом воды, самого распространенного химического соединения на Земле, и самым легким элементом в Периодической таблице Д.И. Менделеева, одно из свойств которого – образование водородных связей. Образованию водородных связей посвящены многочисленные статьи, обзоры, монографии (например, [1–4]). Выделение среди взаимодействий (электростатических, ковалентных или ван-дер-ваальсовых) водородных связей как особого типа обусловлено важным влиянием, которое они оказывают на свойства материалов самого широкого спектра, минералов, неорганических и органических соединений, биоорганических систем. Понимание структурных аспектов изменений физико-химических свойств необходимо для построения теории физики и химии твердого тела, модификации веществ, для создания новых функциональных материалов с нужными свойствами.

Запрос в базах публикаций, в названии которых упоминается словосочетание “водородная связь”, дает более 1200 статей ежегодно, и статистика наглядно демонстрирует возрастание активности, обусловленное как увеличением числа водородсодержащих материалов и процессов, в которых водородные связи играют значительную роль, так и совершенствованием оборудования и методик, позволяющих их исследовать.

Общепринятой для описания водородной связи является донорно-акцепторная модель [4]. Структурные исследования с использованием рентгеновского излучения и нейтронов показали, что водородные связи могут описываться с помощью потенциальной кривой (или потенциала) различной формы – асимметричной или симметричной, с одним минимумом или двумя [4]. Для сильных водородных связей, длина которых варьируется в пределах 2.3–2.6 Å, характерен однопотенциальный потенциал и только одно положение атома водорода. Двухпотенциальный потенциал соответствует

разупорядоченному положению атома водорода на водородной связи, как правило, большей длины. Эмпирически для водородных связей установлена корреляция: более сильные – в большей степени линейные (т.е. угол $\angle D-H \cdots A$ близок к 180°).

Подавляющее большинство структурных исследований проводится с использованием метода рентгеноструктурного анализа, что обусловлено его наибольшей эффективностью для установления атомной структуры кристаллов. Современный структурный анализ включает в себя еще два структурных метода: нейтронографический и электронографический. Все три метода имеют общие принципы, так как основаны на дифракции, но и свою специфику, обусловленную характером взаимодействия: рассеянием рентгеновских лучей на электронах атомов, потока нейтронов – на ядрах, потока электронов – электростатическим полем ядер и электронов. Определение атомной структуры, ее уточнение и локализация атомов водорода с использованием рентгеновского излучения, нейтронов или электронов имеет свои особенности. Заметим, что важную информацию об атомах водорода и водородных связях, дополняющую структурные данные, дают также спектроскопические методы, метод ядерного магнитного рассеяния и другие.

Сравнение зависимости атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей f_p от $\sin\theta/\lambda$ (θ – угол скольжения падения, λ – длина волны излучения) для химических элементов показывает, что при $\sin\theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ доля рассеяния атомов водорода в интенсивности рентгеновских отражений становится очень малой [5]. Атом водорода самый легкий – содержит только один электрон, а расстояние от атома водорода до атома донора $\sim 1 \text{ \AA}$ – наименьшее из всех возможных межатомных расстояний. На распределениях электронной плотности, полученных по рентгеновским данным, соответствующий водороду пик существенно меньше в сравнении с другими атомами.

Несмотря на то что рентгеноструктурный метод наиболее часто используют для определения атомной структуры, первым методом, с помощью которого были обнаружены атомы водорода в кристаллах, был электронографический. В [6] с помощью анализа электронограмм поликристалла NH_4Cl методом проб и ошибок были определены положения атомов водорода, а также установлено разупорядочение группы NH_4 по двум положениям.

Выдающаяся роль в создании электронной структурной кристаллографии принадлежит Б.К. Вайнштейну и З.Г. Пинскеру. С использованием метода Фурье в электронографии был успешно исследован ряд соединений, и при этом удалось зарегистрировать позиции атомов водорода (например, [2, 7, 8]).

Атомные амплитуды f_s рассеяния электронов в меньшей степени зависят от атомного номера по сравнению с амплитудами рассеяния рентгеновского излучения f_p , поэтому относительный вклад легких атомов в рассеяние в присутствии тяжелых больше, и обнаружение по электронографическим данным легких атомов, включая позиции водорода, может быть очень точным. Специфика взаимодействия определяет достоинства методов структурной электронографии и возможность использования для исследований структуры тонкопленочных материалов, поверхностных слоев, но одновременно ставит дополнительные требования к образцам и их подготовке.

Наиболее эффективная локализация атомов водорода в кристаллах возможна с использованием нейтронографических данных. Характер взаимодействия нейтронов с ядрами приводит к тому, что амплитуда рассеяния нейтронов f_n (для когерентного рассеяния b_c) [5] для различных элементов несистематическим образом зависит от порядкового номера в периодической системе, и рассеивающие способности легких и тяжелых элементов оказываются одного порядка. Отметим, что в случае нейтронографических данных рассеивающая способность атомов не убывает с увеличением угла рассеяния, что наблюдается при использовании рентгеновского излучения. Спад функции рассеяния обусловлен только температурным фактором, и это дает возможность детального изучения теплового движения атомов, в том числе атомов водорода.

Развитие нейтронографии как метода исследования физики твердого тела во многом обязано исследованиям Э. Воллана и К. Шулля на реакторе Clinton Pile (США), продемонстрировавшим дифракцию нейтронов и ее возможности для определения структуры поликристаллов, тяжелой воды и льда [9]. В 1994 г. К. Шуллю и Б. Брокхаузу была присуждена Нобелевская премия за создание методов нейтронной дифракции и спектроскопии.

Выполненные в 40–60-х гг. пионерские работы по дифракции и рассеянию нейтронов, адаптация накопленного к тому времени опыта рентгеноструктурного анализа способствовали развитию нейтронографии как метода структурного анализа. Возможности нейтронографии для исследования монокристаллических материалов одними из первых продемонстрировали Г.Е. Бэйкон и Р.С. Пис [10–12], работы которых внесли существенный вклад в изучение сегнетоэлектричества. С использованием нейтронодифракционного метода были получены данные о структуре кристаллов KN_2PO_4 в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах, включая позиции атомов Н, позволившие сделать заключение, что в параэлектрической фазе водородная связь характеризуется

двухминимумным потенциалом, и сегнетоэлектрический переход связан с упорядочением атомов Н.

Исследования структуры кристаллов KN_2PO_4 и KD_2PO_4 при различных температурах и высоких давлениях были продолжены в [13, 14]. Были получены прецизионные данные о кристаллической структуре, включающие в себя позиционные и тепловые параметры атомов, их изменения с температурой, отличия параметров дейтерированного аналога, проведен сравнительный анализ нейтронографических и рентгеновских данных, а также на примере этих соединений было показано влияние учета различных поправок на уточняемые структурные данные.

При исследовании фазовых переходов в кристаллах нейтронографические методы дают возможность с высокой точностью определить наряду с позиционными параметрами атомов характеристики их тепловых колебаний, включая отклонения от гармонического приближения, которые приобретают особенно важную роль. Нарастание ангармонизма, как правило, ведет к изменению физических характеристик в кристаллах – ангармонизм может быть предвестником фазовых переходов, обуславливать появление высокой ионной проводимости (например, [15–18]).

В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова первые исследования параметров тепловых колебаний атомов в кристаллах с учетом отклонения от гармонического приближения были выполнены с использованием собственных программ [19, 20].

Значительный вклад в развитие нейтронографических методик и изучение материалов с их использованием, включая создание теории, разработку экспериментального оборудования, создание времяпролетной нейтронной дифрактометрии, внесли работы, выполненные на реакторах ИРТ в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова (в настоящее время НИЦ “Курчатовский институт”), ВВРЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск), ИБР в ОИЯИ (Дубна), ПИЯФ (Гатчина) и других институтах в сотрудничестве с организациями Академии наук. Результаты этих работ подробно изложены в обзорах [21–23].

подавляющее число экспериментов, выполняемых с использованием методов нейтронной дифрактометрии, связано с локализацией атомов водорода в структуре неорганических и органических соединений. Информация о системах водородных связей, ориентациях молекул воды часто является ключевой для понимания биологических процессов, в том числе механизмов ферментации, связывания лигандов, активности ингибиторов с целью разработки фармацевтических препаратов. Такую информацию наиболее полно предоставляет сочетание рентгеноструктурных данных с

нейтронографическими. Развитие исследовательской инфраструктуры приводит к увеличению числа структур, определенных по нейтронографическим данным и зарегистрированных в Protein Data Bank. Растет число примеров, когда такие данные дали возможность ответить на вопросы, не решенные с помощью других методов (например, [24]).

Большая проникающая способность нейтронов дает возможность продвинуться в понимании структурных особенностей материалов и происходящих процессов и исследовать сложные конструкции, например электрохимические ячейки и процессы в них при заряде–разряде [25].

Особенности взаимодействия с веществом определяют наиболее эффективные области использования дифракции нейтронов: исследование структуры соединений, состоящих одновременно из легких и тяжелых атомов, в первую очередь водородсодержащих, с близкими по номеру элементами, магнитной структуры кристаллов, поведения соединений с легкими атомами в широком диапазоне температур и давлений, изучение фазовых переходов и изменений структурных параметров, включая тепловые колебания атомов и их отклонения от гармонического приближения, т.е. в тех случаях, когда детали структуры неразличимы при использовании рентгеновского излучения.

В настоящей работе приведены результаты исследований с использованием нейтронографических методик, реализованных на введенной в строй экспериментальной станции МОНД, установленной на выведенном пучке тепловых нейтронов реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт” [26]. Разработанные методики были применены для изучения кристаллов водородсодержащих соединений $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$. Задача исследований состояла в получении данных о локализации атомов водорода и системах водородных связей. Эта информация необходима для установления закономерных связей между атомной, реальной структурой и физико-химическими свойствами водородсодержащих кристаллических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по сбору нейтронографических дифракционных данных выполнены на дифрактометре МОНД с четырехкружным гониометром и позиционно-чувствительным детектором MAR345 при комнатной температуре. Был использован монохроматический пучок нейтронов, полученный от двойного монохроматора PG[002]. Стратегия эксперимента заключалась в последовательных ф-сканированиях от 0° до 180° с шагом 1° при различных положениях детектора по оси 2θ . Для образца $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ были установлены два угловых положения детектора 0° и 45° , для $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ – 30° и 60° .

Для первичной обработки экспериментальных данных, определения пространственной группы и параметров элементарной ячейки использовали программу DIRAX [27], а для сбора интегральных интенсивностей и индирования дифракционных отражений – программу EVAL14 [28]. Учитывая важность выделения сигнала относительно фона для обеспечения точности дифракционных данных [29, 30], для улучшения соотношения сигнал–фон была разработана методика разделения рассеяния нейтронов в окружающей среде и рассеяния нейтронов на образце. Методика включает в себя проведение дополнительного эксперимента при экранировании образца непрозрачной для нейтронов маской и построение карт распределения фона по площади детектора. Подробному обсуждению методики посвящена отдельная публикация [31].

Для кристаллографических расчетов моделей обоих соединений использовали комплекс программ JANA2006 [32]. Изображения атомной структуры получены с помощью программы DIAMOND [33].

Кристаллы $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ – представители семейства кристаллов-суперпротонов, одним из уникальных свойств которых является формирование системы динамически разупорядоченных

водородных связей в интервале температур от 280 до 500 К [34, 35]. Такая система водородных связей обеспечивает дополнительные позиции для протонов, возможность их перемещения и в результате высокую протонную проводимость в суперпротонной фазе. Необходимость получения информации о строении системы водородных связей кристаллов обусловила выбор нейтронографического метода для исследования.

Для получения монокристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ нужного размера использовали две методики роста кристаллов из водных растворов: изотермическое упаривание из первоначально ненасыщенных растворов; управляемое снижение растворимости насыщенных водных растворов с заправкой, полученной методом изотермического упаривания. Подробно получение монокристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ обсуждается в [36].

Отбор и предварительная характеристика образцов для сбора нейтронных данных проведены с использованием стереомикроскопа Nikon SMZ1270 (модель C-Pol), дающего возможность получать фотографии с увеличением $\times 80$, а затем методом дифракции на монохроматическом пучке нейтронов, что позволило убедиться в отсутствии двойниковых компонент (рис. 1). Аналогичная процедура отбора была выполнена для образцов $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$.

Кристаллы состава $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ получены методом изотермического испарения раствора, содержащего хлорид аммония и селенистую кислоту в мольном соотношении 1 : 2. Они относятся к семейству структурно-родственных соединений с общей формулой $A\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$), в структурах которых присутствуют молекулы селенистой кислоты, и анионы галогена образуют каркасы, построенные на сильных водородных связях [37–39].

По аналогии с соединениями щелочных металлов для $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ также можно ожидать высокого двулучепреломления. Параметры элементарной ячейки указывают на изоструктурность этого соединения триклинным полиморфам соединений $A\text{X}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2$. Однако в отличие от катионов щелочных металлов катионы аммония способны образовывать довольно прочные водородные связи с различными анионами, особенно кислородсодержащими. Тем не менее при температурах, близких к комнатной, может происходить разрушение этих водородных связей с частичным или полным разупорядочением катионов аммония. Такие фазовые переходы могут сопровождаться разупорядочением только аммонийной подрешетки или полной перестройкой структуры. Локализация атомов водорода при частичном разупорядочении и, соответственно, частичных заселенностях позиций методами рентгеновской дифракции, особенно в присутствии тяжелых атомов (в данном случае селена), затруднительна, и для ее решения необходимо



Рис. 1. Подготовленный для нейтронографического эксперимента монокристалл $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные нейтронографического эксперимента и результаты уточнения структуры монокристаллов Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) [40] и NH₄Cl·2H₂SeO₃

Химическая формула	Cs ₄ (HSO ₄) ₃ (H ₂ PO ₄)	NH ₄ Cl·2H ₂ SeO ₃
T, К	293	
Размеры образца, мм	0.8 × 1.0 × 2.5	2.0 × 2.0 × 2.5
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, C2/c	Триклинная, P $\bar{1}$
a, b, c, Å	19.95(3), 7.856(9), 8.980(10)	5.210(10), 6.361(6), 6.360(10)
α, β, γ, град	90, 100.12(2), 90	73.40(4), 89.52(6), 78.4(2)
V, Å ³	1386(3)	197.6(5)
Z	3	1
D _x , г/см ³	3.306	2.617
Дифрактометр	МОНД	
Излучение, λ, Å	Нейтроны, 1.06	Нейтроны, 1.27
Тип сканирования	φ	
θ _{max} , град	41.94	46.91
Число отражений: измеренных/независимых, с I > 3σ(I)	1950/1041, 525	595/390, 316
R _{int}	0.08	0.11
Число отражений в уточнении	525	316
Число уточняемых параметров	106	104
R, wR, S	0.112, 0.134, 3.54	0.071, 0.081, 2.73
Δρ _{min} /Δρ _{max} , фм · Å ⁻³	-0.23/0.23	-0.41/0.44

привлекать именно нейтронографические методы. Нейтронографическое исследование кристаллов NH₄Cl·2H₂SeO₃ направлено на локализацию позиций атомов водорода, детальный анализ характера водородных связей и в результате на установление общих закономерностей в семействе ACl·2H₂SeO₃.

В табл. 1 приведены основные кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структуры кристаллов Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) и NH₄Cl·2H₂SeO₃. Сведения о структуре Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄), полученные по рентгеновским и нейтронным данным, приведены в [40]. В табл. 2 указаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи в кристаллах Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄), полученные с использованием нейтронов.

В качестве исходных данных для уточнения структурной модели NH₄Cl·2H₂SeO₃ взяли параметры атомной структуры, полученные с использованием рентгеновского излучения (частное сообщение, Чаркин Д.О., Сийдра О.И. и др.). Полученные по нейтронографическим данным параметры атомной структуры депонированы в базу данных ICSD, основные межзатомные расстояния приведены в табл. 3, в табл. 4 указаны расстояния и углы, характеризующие водородные связи в кристаллах NH₄Cl·2H₂SeO₃. Сравнительный анализ структурных моделей NH₄Cl·2H₂SeO₃, полученных для монокристаллов и поликристаллов с использованием рентгеновского

Таблица 2. Параметры водородных связей в кристалле Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄)

O—H—O	O—H, Å	H—O, Å	O—O, Å	∠O—H—O, град
O1—H1—O3	1.39(3)	1.22(3)	2.61(2)	170(2)
O2—H2—O2'	1.260(8)	1.260(8)	2.52(1)	180
O4—H3...O6	1.21(8)	1.94(8)	3.07(2)	152(6)

Таблица 3. Основные межзатомные расстояния (Å) в кристалле NH₄Cl·2H₂SeO₃

Se—O1	1.667(9)
Se—Oh1	1.73(1)
Se—Oh2	1.72(1)
O1—Oh1	2.51(1)
O1—Oh2	2.65(1)
Oh1—Oh2	2.63(1)

Таблица 4. Параметры водородных связей в кристалле NH₄Cl·2H₂SeO₃

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	∠D—H...A, град
N—H1a...Oh1	1.17(2)	1.88(2)	3.05(1)	173(3)
N—H1b...Cl	0.97(3)	2.23(3)	3.18(1)	166(2)
N—H1c...Oh2	1.02(3)	2.09(3)	3.09(2)	170(4)
N—H1d...Oh2'	0.95(3)	2.14(3)	3.08(1)	171(2)
Oh1—Hh1...O1	0.97(2)	1.86(2)	2.70(1)	143(1)
Oh2—Hh2...O1	1.07(2)	1.52(2)	2.59(1)	175(2)

излучения, нейтронов и других методов будет представлен в следующих сообщениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные с использованием нейтронов структурные данные, включающие в себя параметры тепловых колебаний атомов Н в анизотропном приближении, показали наличие в кристаллах $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ водородных связей трех типов (табл. 2): сильных водородных связей O1–H1–O3 между тетраэдрами PO_4 и SO_4 , характеризующихся потенциальной кривой, одноминимумной или двухминимумной с низким барьером; связей O2–H2–O2', соединяющих цепочки тетраэдров PO_4 , с симметричной одноминимумной потенциальной кривой; более слабых водородных связей O4–H3...O6 между тетраэдрами SO_4 .

Атом H3 занимает позицию с заселенностью $q_{H3} = 1/2$. Расстояние 1.9(1) Å между позициями H3 и H3', сравнимое с величиной 1.94(8) Å для H3...O6, и перекрывающиеся пики на распределении ядерной плотности (рис. 2) указывают на то, что атомы водорода могут перемещаться между этими позициями, образуя связи O4–H3'...O6' или

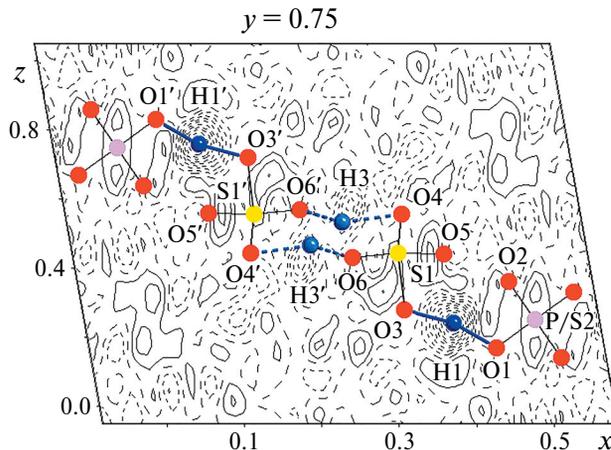


Рис. 2. Кристаллы $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$: распределение разностной ядерной плотности, вычисленное без учета атомов водорода. Показаны позиции атомов S, P и O, расположенные вблизи сечения, а также водородные связи, соединяющие тетраэдрические группы. Интервал между изолиниями 0.3 фм/Å³.

O4'–H3...O6, и эти водородные связи динамически разупорядочены.

На рис. 3а показана атомная структура кристаллов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$. Динамически разупорядоченные

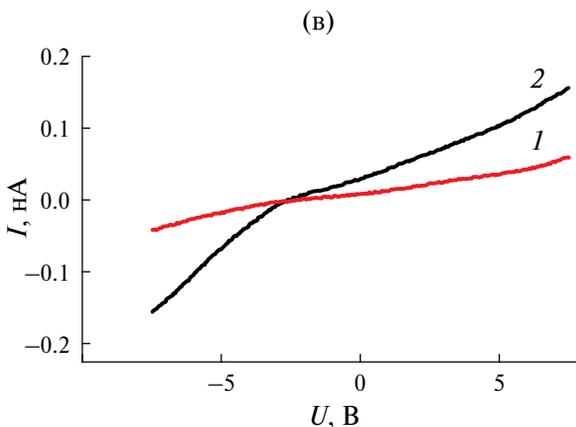
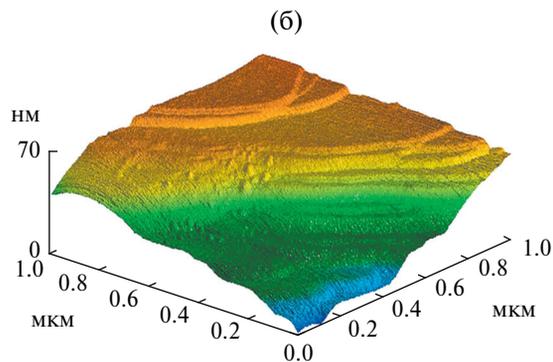
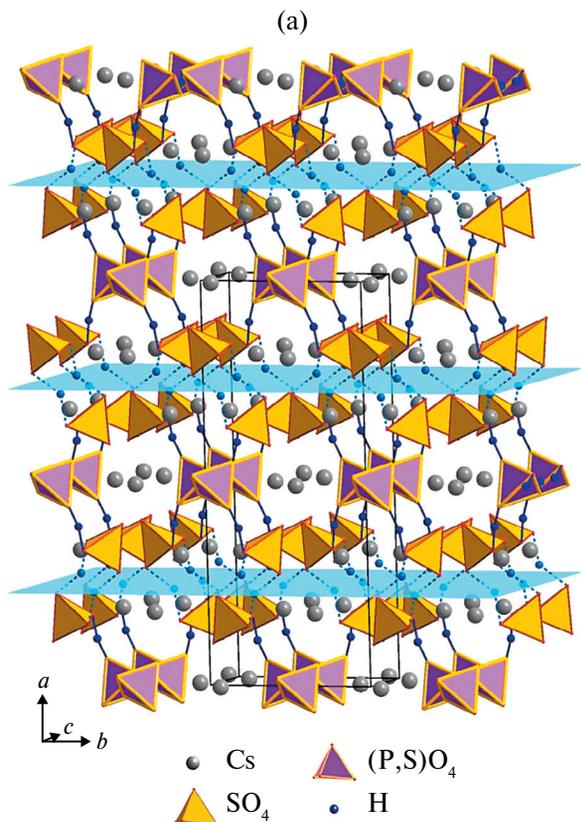


Рис. 3. Кристаллы $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$: а – атомная структура, показаны группы SO_4 и $(P,S)O_4$, связанные водородными связями, и плоскости (100), проходящие через динамически разупорядоченные водородные связи O4–H3...O6; б – рельеф скола кристаллического образца; в – вольт-амперные характеристики образцов, измеренные параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси *a* при 296 К.

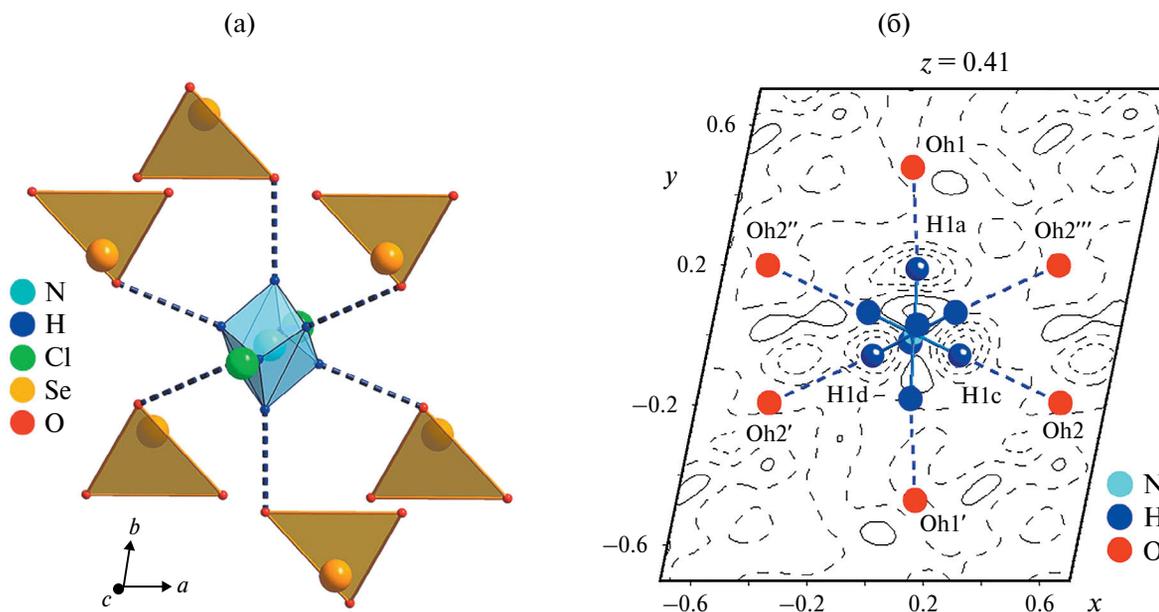


Рис. 4. Кристаллы $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$: а – основной мотив структуры; б – распределение разностной ядерной плотности, вычисленное без учета атомов водорода, в сечении $z = 0.41$ (вблизи позиций атомов $\text{H}1a$, $\text{H}1c$ и $\text{H}1d$ группы NH_4). Показаны две ориентации группы NH_4 , а также расположенные вблизи сечения позиции атомов O и водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Изолинии проведены через $0.5 \text{ фм}/\text{\AA}^3$.

водородные связи $\text{O}4-\text{H}3\cdots\text{O}6$ выделены штриховыми линиями (как и на рис. 2). Также на рис. 3а изображены плоскости (100), проходящие через эти водородные связи.

Полученные данные об атомной структуре кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ коррелируют с наблюдениями методами атомно-силовой микроскопии их реальной структуры и поверхностных слоев [41]. На сколах образцов (рис. 3б) можно видеть слои, параллельные плоскостям (100), и рельеф со ступенями с минимальной высотой, кратной $a/2 \approx 10 \text{ \AA}$. Плоскости (100), проходящие через динамически разупорядоченные водородные связи $\text{O}4-\text{H}3\cdots\text{O}6$, являются наиболее вероятными поверхностями раскола образцов.

Атомная и реальная структуры образцов обуславливают и анизотропию их вольт-амперных характеристик, регистрируемых параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси a (рис. 3в). Наблюдается более высокая проводимость вдоль плоскостей (100), проходящих через динамически разупорядоченные водородные связи.

Основной мотив кристаллической структуры $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ показан на рис. 4а. Нейтронографические данные подтверждают изоструктурность этого соединения триклинным формам аналогичных соединений калия и рубидия [37–39]. Атомы водорода молекул селенистой кислоты четко локализованы в позициях, определенных по данным структурного анализа, и каркас $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{SeO}_3)_2]^-$ практически не отличается от каркаса в структурах упоминаемых выше соединений щелочных металлов.

Вблизи группы NH_4 на распределении разностной ядерной плотности наблюдается почти непрерывный шаровой слой (рис. 4б). При этом выделяются восемь экстремумов, соответствующих позициям $\text{H}1a$, $\text{H}1b$, $\text{H}1c$, $\text{H}1d$ и $\text{H}1a'$, $\text{H}1b'$, $\text{H}1c'$, $\text{H}1d'$, предпочтительным для формирования водородных связей в процессе тепловых колебаний. Распределение ядерной плотности свидетельствует о подвижности аммонийных групп, и анализ межатомных расстояний показывает, что такая подвижность групп NH_4 согласуется с их координационным окружением (рис. 4а, табл. 3, 4). Катионы аммония имеют две ориентации в пространстве с равной вероятностью, формируя псевдокубы $\text{N}(\text{H}_{0.5})_8^+$. Акцепторами водородных связей являются как атомы кислорода молекул селенистой кислоты, так и анионы хлора. В каждой из двух возможных ориентаций катион NH_4^+ образует три водородные связи с атомами кислорода и одну – с анионом хлора. Наложение обеих возможных ориентаций приводит к достаточно высокой локальной (псевдо)симметрии аммонийного катиона, благодаря чему становится возможной изоструктурность изоформальных соединений аммония и калия (рубидия). С понижением температуры, вероятно, группы NH_4 будут упорядочиваться в одной из ориентаций, т.е. будет происходить фазовый переход с понижением симметрии и двойникованием образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием нейтронографических методов, реализованных на введенной в строй экспе-

риментальной станции МОНД (НИЦ КИ), проведены исследования кристаллов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$. Нейтронодифракционные данные позволили уточнить структурные модели, включая позиционные и анизотропные тепловые параметры атомов водорода, и существенно повысить точность определения геометрии водородных связей в кристаллах, в том числе установить наличие динамически разупорядоченных водородных связей в $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и показать разупорядочение аммонийных групп в $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$. Полученная информация дает возможность сделать выводы о закономерных связях между атомной, реальной структурой и физико-химическими свойствами исследуемых кристаллов, а также демонстрирует возможности примененных методик для локализации с высокой точностью атомов водорода и характеристики систем водородных связей в водородсодержащих соединениях.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pimentel G.C., McClellan A.L.* The Hydrogen Bond. San Francisco: W.H. Freeman, 1960. 475 p.
2. Сборник статей “Водородная связь” / Ред. Соколов Н.Д., Чулановский В.М. М.: Наука, 1964. 340 с.
3. *Desiraju G.R., Steiner Th.* The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford: Oxford University Press, UK, 1999. 507 p.
4. *Gilli G., Gilli P.* The Nature of the Hydrogen Bond. IUCr book series. Oxford: Oxford University Press, UK, 2009. 318 p.
5. International Tables for X-Ray Crystallography. V. C. / Ed. Prince E. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 2004.
6. *Лашкарёв В.Е., Усыскин И.Д.* // ЖЭТФ. 1933. Т. 3. № 6. С. 510.
7. *Вайнштейн Б.К., Пинскер З.Г.* // Докл. АН СССР. 1949. Т. 64. № 1. С. 49.
8. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 342 с.
9. *Шульц К.Г.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 12. С. 1399. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199512e.1399>
10. *Bacon G.E., Pease R.S.* // Proc. R. Soc. London. A. 1953. V. 220. P. 397. <https://www.jstor.org/stable/99335>
11. *Bacon G.E., Pease R.S.* // Proc. R. Soc. London. A. 1955. V. 230. P. 359. <https://www.jstor.org/stable/99737>
12. *Bacon G.E.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 77. <https://doi.org/10.1080/00150198708224831>
13. *Nelmes R.J.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 87. <https://doi.org/10.1080/00150198708224832>
14. *Nelmes R.J., Tun Z., Kuhs W.F.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 125. <https://doi.org/10.1080/00150198708224833>
15. *Sakata M., Harada I., Cooper M.J., Rouse K.D.* // Acta Cryst. A. 1980. V. 36. P. 7. <https://doi.org/10.1107/S0567739480000022>
16. *Hutton J., Nelmes R.J.* // J. Phys. C. 1981. V. 14. P. 1713. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/12/006>
17. *Schulz H., Zucker U.H.* // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 41. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90192-2)
18. *Schulz H.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1982. V. 12. P. 351.
19. *Шевырев А.А., Мурадян Л.А., Заводник В.Е. и др.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 3. С. 555.
20. *Мурадян Л.А., Сирота М.И., Макарова И.П., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 2. С. 258.
21. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М.* // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 9. С. 955. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199609e.0955>
22. *Озеров П.П.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 541. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0167.199705f.0541>
23. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М.* // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 3. С. 293. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0186.201603e.0293>
24. *Weber I.T., Waltman M.J., Mustyakimov M. et al.* // J. Med. Chem. 2013. V. 56. № 13. P. 5631. <https://doi.org/10.1021/jm400684f>
25. *Балагуров А.М., Бобриков И.А., Самойлова Н.Ю. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1120. <https://doi.org/10.1070/RCR4473>
26. *Калюканов А.И., Исакова Н.Н.* // Сб. тез. Конф. по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред. Екатеринбург, 25–28 сентября 2023 г. С. 88 (285 с.) https://rniks2023.imp.uran.ru/sites/default/files/file_site/RNIKS-2023-book_2.pdf
27. *Duisenberg A.J.M.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 92. <https://doi.org/10.1107/S0021889891010634>
28. *Duisenberg A.J.M., Kroon-Batenburg L.M.J., Schreurs A.M.M.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 220. <https://doi.org/10.1107/S0021889802022628>
29. *Caglioti G., Pompa F.* // Il Nuovo Cimento. B. 1966. V. 46. P. 248. <https://doi.org/10.1007/BF02711425>
30. *Fraser R.D.B., Macrae T.P., Suzuki E., Tulloch P.A.* // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. P. 64. <https://doi.org/10.1107/S0021889877012837>
31. *Исакова Н.Н., Калюканов А.И., Макарова И.П., Эм В.Т.* // Кристаллография. 2025. Т. 70. № 3. С. 355. <https://doi.org/10.31857/S0023476125030017>
32. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>

33. Brandenburg K., Putz H. DIAMOND, Version 3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2005.
34. Макарова И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 432. <https://doi.org/10.1134%2FS1063783415030117>
35. Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R. et al. // Acta Cryst. B. 2023. V. 79. P. 46. <https://doi.org/10.1107/S2052520622011751>
36. Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 645. <https://doi.org/10.1134/S1063774516040106>
37. Markovski M.R., Siidra O.I., Charkin D.O. et al. // Z. Krist. 2020. V. 235. P. 553. <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0062>
38. Wang H., Hu Z., Wang J. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 557. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03787>
39. Zhu M., Wang J., Hou L. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 2289. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04371>
40. Makarova I.P. Isakova N.N., Kalyukanov A.I. et al. // Acta Cryst. B. 2024. V. 80. P. 46. <https://doi.org/10.1107/S2052520624003470>
41. Гайнутдинов Р.В., Толстикова А.Л., Макарова И.П., Коморников В.А. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 3. С. 470. <https://doi.org/10.1134/S1063774524600522>

A NEUTRON-DIFFRACTION STUDY OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF HYDROGEN-CONTAINING COMPOUNDS AT THE STATION MOND NRC KI

I. P. Makarova^{a,*}, N. N. Isakova^b, A. I. Kalyukanov^b, S. M. Aksenov^c, D. O. Charkin^{c,d}, O. I. Siidra^{d,e}, A. L. Tolstikhina^a, R. V. Gainutdinov^a, V. A. Komornikov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 119333, Russia*

^b*NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia*

^c*Kola Science Centre RAS, Apatity, 184209, Russia*

^d*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

^e*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199155, Russia*

*E-mail: makarova@crys.ras.ru

Abstract. Using neutron-diffraction methods implemented at the commissioned MOND experimental station installed on the thermal neutron beam of the IR-8 reactor of the Kurchatov Institute, crystals of hydrogen-contained compounds $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$ have been studied. The obtained results demonstrate the capabilities of the techniques for localization with high accuracy of hydrogen atoms and characterization of hydrogen bonding systems, information about which is necessary for establishing correlations between atomic, real structure and physicochemical properties of the investigated crystals.