

对称元素在解释帕脱逊图中的应用*

卢 云 锦
(中国科学院)

提 要

这篇文章是介绍一种新的解释帕脱逊图的方法,利用这个方法可以测定无重原子的晶体结构。

应用这方法来测定乙二胺四乙酸的晶体结构,我们得到了一个很好的结果。乙二胺四乙酸的晶体属单斜晶系,空间群是 C_{2h}^2 , 晶胞参数为 $a = 13.28 \text{ \AA}$; $b = 5.64 \text{ \AA}$, $c = 16.14 \text{ \AA}$ 和 $\beta^* = 83^\circ 45'$ 。在 (hol) 方向投影的平面群为 P_2 。每个单胞中有四个对称中心。

引 言

晶体结构分析最主要的一个问题,是如何确定结构因子的符号。历来许多X射线结晶学家,对这一问题都作了一些深湛的研究。但是,到目前为止,还没有一种方法能够解出任意晶体的结构。因此,在这方面作进一步的探讨,无论在实用上或是在理论上都还有一定的意义。

远在1935年帕脱逊(Patterson)^[1]就提出了帕脱逊函数。人们可以根据帕脱逊图找出重原子的位置,间接求得近似的结构因子的数值,确定每个结构因子的符号。但是,在碰到分子不仅只有一两个重原子的时候,在帕脱逊图上出现的帕脱逊峰就会很多;并且它们可能互相重叠在一起,使得解释格外困难,甚至无法进行。后来为了易于解释起见,博格(Buerger)^[2,3]等相继提出了关系图(implication diagram)与矢量集合(vector set)等方法,将帕脱逊图还原成傅立叶图(Fourier diagram)。但是,由于在还原过程中会出现许多虚假的峰,或者帕脱逊峰彼此重叠,很难找到矢量的端点,以致分析无重原子的结构时往往就失去它们的实用价值,得不出正确的解答来。

1948年哈卡尔和卡斯俾尔(Harker and Kasper)^[4]建议用不等式直接从衍射数据测定结构因子的符号以后,同年捷利斯(Gillis)^[5]就应用这个方法利用路勃孙-伍德瓦尔德(Roberson-Woodward)的数据解出草酸(oxalic acid dihydrate)的结构,给解无重原子的晶体结构开辟了一条新的途径。遗憾的是这种方法具有很大的局限性,遇到稍稍复杂一点的晶体,由于它们单位散射因子的数值普遍很小,不等式就会失去确定结构因子符号的能力。

本文将阐述在帕脱逊图的基础上利用晶体本身存在的对称元素,解无重原子的晶体结构的方法。

* 1961年5月8日收到。

应用对称元素的原理

从帕脱逊函数:

$$P(UVW) = IV \iiint_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

$$= \frac{1}{IV} \sum_{h, k, l} \sum_{h', k', l'} |F(h, k, l)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

我們可以看到, 当 $\rho(x, y, z)$ 与 $\rho(x+u, y+v, z+w)$ 都为极大时, 函数 $P(u, v, w)$ 的数值为最大. 故若 $\rho(x, y, z)$ 代表晶体中电子云的密度, 它的每一个峰都相当于一个原子的位置时, 则两原子間的矢量可以从帕脱逊图中相当的峰找到. 反过来说, 如果我們挪动图 1 把每个原子的位置逐一移到原点上去, 記下其余原子的位置, 我們立刻可以得到帕脱逊图中的每一个峰, 如图 2 所示.

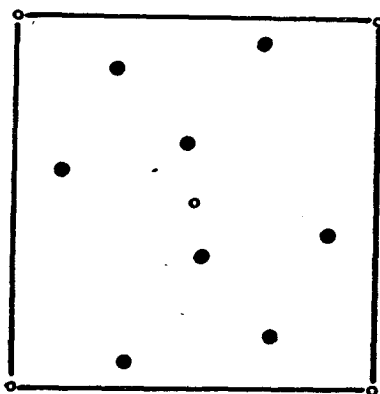


图 1 假设的对称中心和原子在单胞中的位置: ○对称中心的位置; ●原子的位置

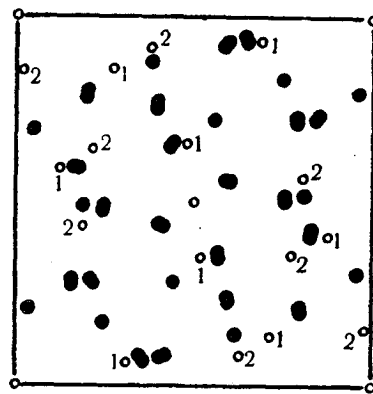


图 2 由图 1 得出的理論帕脱逊图: ○出現对称中心的位置; ●峰的位置

当我們逐一挪动原子的位置到原点去的时候, 只要我們稍稍注意一下就可知道, 晶体本身具有的对称中心亦在跟着挪动. 因此, 我們在帕脱逊图中总可以找到这些对称中心的位置.

为了易于了解起见, 我們拿平面羣 C_{2v}^1A 作为例子. 平面羣 C_{2v}^1A 的每个单胞中有两个对称中心, 如果晶体的每个单胞中有 n 个原子, 則每个原子的位置逐一挪到原点去以后, 构成的帕脱逊图中就会出现 $n(n-1)$ 个帕脱逊峰与 $2n$ 个对称中心. 从图 1 与图 2 可以看出, 帕脱逊图中的 $2n$ 个对称中心可以分成两组, 其中一组就是图 1 中原子的位置; 另一组則是单胞沿对角綫方向移动二分之一距离后才落在图 1 中的原子位置上. 所以, 若将 $2n$ 个对称中心的任何一个挪到帕脱逊图的原点上去, 如果該对称中心的地方确是原子在单胞中的位置, 則至少应有 $n-1$ 个对称中心与帕脱逊峰相重合. 因此, 若将这些与帕脱逊峰相重的对称中心逐一挪到原点上去, 檢驗其他的对称中心与峰重合的情况, 去掉那些多余的、重迭得不好的对称中心, 我們不难把这两组对称中心完全分开. 換句話說, 我們就找到了原子在单胞中所占的位置.

必須指出: 除了平面羣本身具有的对称中心以外, 許多分子还可能有一个甚至数个近

似的对称中心。当原子的位置逐一挪到原点去的时候,它们亦在跟着挪动,以致在帕脱逊图上能找到的对称中心远比原有的要多,但是,尽管如此,我们利用上述的重迭法来重迭,这些近似的对称中心移到原点去时,一定不可能获得完整的分子的骨架。所以仍可以将它们很快地区分出来。

若空间群没有二重轴或对称中心时,只要它们有三重轴、四重轴或六重轴存在,这个方法依然可以适用。所不同的,这时在帕脱逊图中必须要找出三重轴、四重轴或六重轴的位置而已。由此可见十七个平面群除了 P_1 、 P_m 、 P_g 和 C_m 以外,一般说来,这个方法都能适用,很少受到其他条件的限制。

实 验 部 分

从上节可以看出,用这个方法解晶体结构,首先需要在帕脱逊图中找出所有的对称中心。然而通常的帕脱逊图收敛得很差,许多峰都彼此连接在一起,以致很难找到对称中心的精确位置。如果我们利用 $|F_M|^2 = \left[\sum_{j=1}^N Z_j / \sum_{j=1}^N f_{0j} \right]^2 |F|^2^{(1)}$ 变换,把帕脱逊峰削尖,这个问题就可迎刃而解了。

绘好两张同样的削尖后的帕脱逊图,并在它们上面画好相同的格子后,将其中的一张转 180° 迭置在另一张图的上面。然后让两张图沿着格子慢慢地作相对移动,一边观察帕脱逊峰重合的情况,如果移动到某一位置有许多峰重合得很好,我们就可在转动中心的地方打下一个记号。这个地方即可能是对称中心所在的地方。沿着格子用这一方法我们不难找出整个单胞中的对称中心,并且可以相信,这样找到的对称中心位置,一般说来是比较准确的。

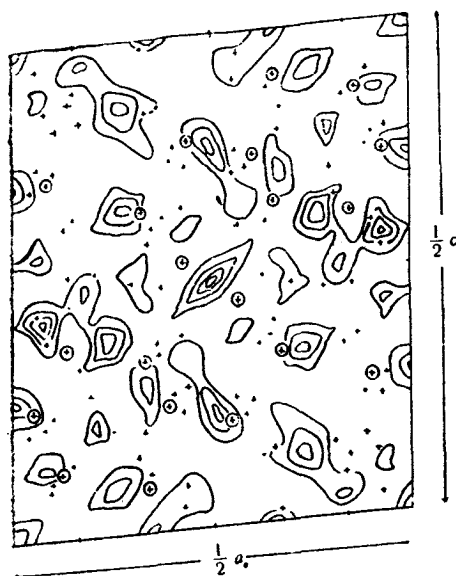


图3 乙二胺四乙酸在(h0l)方向的帕脱逊投影图,+为可能的对称中心的位置,⊙试用结构的原子位置

我们用这个方法测定了乙二胺四乙酸(E. D. T. A)^[6] $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$ 的晶体结构,结果在帕脱逊图上找到了二百多个可能的对称中心的位置,图3中用符号[+]表示的地方仅系其中的一部份。

乙二胺四乙酸晶体属单斜晶系,它的参数是:

$$a = 13.28 \text{ \AA}$$

$$b = 5.64 \text{ \AA}$$

$$c = 16.14 \text{ \AA}$$

$$\beta^* = 83^\circ 45'$$

晶体的空间群为 C_{2h}^2 , 每单胞中含有四个分子。故在(010)方向投影的平面群是 P_2 , 单胞面积缩小四倍,每单胞中只有一个分子。

P_2 平面群每个单胞仅含有两个对称中心,对有二十个重原子的乙二胺四乙酸言,图3中只应出现80个对称中心。显然,乙二

胺四乙酸的晶体结构除了平面羧固有的对称中心以外, 还有一些分子本身具有的近似的对称中心存在, 这一点从最后的傅立叶图(图 4)可以完全得到证实。

找到了全部的对称中心以后, 就可按上节中所述的重叠法来分组, 得出图 3 中用符号 O 表示的试用结构。

用这个试用结构, 我们计算了每个结构因子的数值, 确定出它们的符号。并计算了傅立叶投影。

经过数次修正后的傅立叶图(电子密度分布图)见图 4。

结 语

根据上述表明, 这个方法既没有关系图、矢量集合等方法的一些困难, 又无不等式法那样大的局限性。因此, 这个方法在解无重原子的晶体结构时会有一定的用途。

不但如此, 从乙二胺四乙酸的例子可以看出利用这个方法以后, 只要计算两个方向的投影已能解出晶体的结构, 不需一个个地去计算哈克尔切面, 减少了很多工作量。

但是, 用这个方法解无重原子结构还是初次的尝试, 对解比乙二胺四乙酸更复杂一些的结构是否依然适用, 目前还不能作出最后的结论, 我们正在找寻一个合式的晶体, 准备检验一下这个方法适用的范围。

本工作承蒙唐有祺教授经常关怀与邵美成同志的协助, 使报告得以顺利完成, 表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] A. L. Patterson, *Z. Krist.* **90** (1935) 517.
- [2] M. J. Buerger, *J. App. Phys.* **17** (1946) 579.
- [3] M. J. Buerger, *Acta Cryst.* **3** (1950) 87.
- [4] D. Harker and J. D. Kasper, *Acta Cryst.* **1** (1948) 70.
- [5] J. Gillis, *Acta Cryst.* **1** (1948) 76.
- [6] 卢云锦, 邵美成, 本期物理学报。

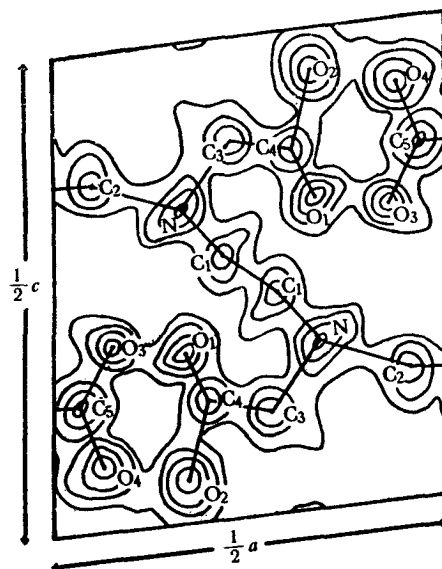


图 4 乙二胺四乙酸在 (h0l) 方向的傅立叶投影图, 每层等高线表示 $2e/\text{\AA}^3$

APPLICATION OF SYMMETRY ELEMENTS IN THE INTERPRETATION OF PATTERSON DIAGRAM

LU YÜN-CHIN
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper a new method of interpretation of the Patterson diagram is described. It can be used to determine no-heavy atom crystal structures.

Applying this method to determine the structure of E.D.T.A. $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$, we have obtained a very good result. The crystals are monoclinic, space group C_{2h}^6 , with parameters $a = 13.28 \text{ \AA}$; $b = 5.64 \text{ \AA}$; $c = 16.14 \text{ \AA}$ and $\beta^* = 83^\circ 45'$. The plane group of projection on (hol) is P_2 . Each unit cell has four centres of symmetry.