

## ℱ函数及其应用于晶体结构分析的可能性\*

周 介 湘

(复旦大学化学系)

### 提 要

为探讨晶体结构分析中派特逊函数解释法的某些问题获得一定程度解决的可能性,作者以派特逊函数为基础,提出了 $\mathcal{F}^I$ 和 $\mathcal{F}^{II}$ 两个新函数。本文给出了新函数的定义,详述了它们的主要性质,并在此基础上提出了新函数在晶体结构分析工作中的可能用法。

试差法、派特逊函数法和直接法是晶体结构分析工作中用来解决位相问题的主要方法。三法中第一法历史最悠久,累积总结了有益的经验与规律。第二法由派特逊提出<sup>[1,2]</sup>,经过二十多年实践的考验与学者们的改进,达到了很高的水平<sup>[3]</sup>。直接法则是从1948年<sup>[4]</sup>开始吸引广大学者的注意,十多年来亦获得了迅速的发展<sup>[5]</sup>。三法各有所长,根据具体情况灵活运用,可有利于结构测定工作的顺利进行。但三法就其现况来说,也仍各有较大的局限性,用之于实际问题时,可能遇到的困难仍然很多,因而改进已有方法,并对新的可能途径进行探讨,以促进位相问题的进一步解决,是有其实际需要的。

派特逊函数法与直接法之间联系的探讨以及两者结合的可能性,近年来逐渐受人注意<sup>[6]</sup>。我们也在这方面进行了某些试探,本文及以后将发表的有关数文就是所引出结果的初步汇报。

### 一、ℱ函数的定义及展开式

新函数(ℱ函数)与派特逊函数密切相关。若在派特逊函数中乘入一个指数项作为权重系数,使之成为下列形式,即得所定义的第一ℱ函数和第二ℱ函数:

$$\mathcal{F}_{(h_0, k_0, l_0)}^I[u, v, w] = \int_v \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) \exp 2\pi i(h_0 x + k_0 y + l_0 z) dv, \quad (1)$$

$$\mathcal{F}_{(h_0, k_0, l_0)}^{II}[u, v, w] = \int_v \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) \exp 2\pi i[h_0(2x+u) + k_0(2y+v) + l_0(2z+w)] dv, \quad (2)$$

式中 $\mathcal{F}^I$ 和 $\mathcal{F}^{II}$ 分别表示两个新函数; $h_0, k_0, l_0$ 三个指标为任意选取的定值(整数);其余符号的意义与结构分析中习用的意义相同。

从上列两式可见,第一函数只与向量 $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 各起点处的坐标值有关,第二函数则同时与新向量各首末点之坐标值有关。由于引入了权重项,ℱ函数各峰值较之派特逊函数的相应峰值将有不同程度的改变。这种改变应能透露出有关原子坐标的某种消

\* 1962年5月12日收到;1962年7月27日收到修改稿。

息,为测定原子坐标提供新的线索,这就是引入权重项的目的.

在一般(三斜,无对称中心)情况下,可将第一及第二函数展开为下列形式[以下改用简写表示]:

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{I}}[\mathbf{u}] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) F^*(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \exp [2\pi i (\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \quad (3)$$

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) F^*(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) \exp [2\pi i (\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}]. \quad (4)$$

两函数都可进一步分为虚实两部分. 在一般(三斜,无对称中心)情况下,得

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{I}*}[\mathbf{u}] &= \int_v \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \cos 2\pi [\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)] \cos 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}] + \\ &\quad + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) - F_B(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{I}*}[\mathbf{u}] &= \int_v \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \sin 2\pi [\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}] - \\ &\quad - \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) - F_B(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)] \cos 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}]; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}*}[\mathbf{u}] &= \int_v \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \cos 2\pi [\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r} + \mathbf{u})] d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \cos 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}] + \\ &\quad + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) - F_B(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \end{aligned} \quad (7')$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}*}[\mathbf{u}] &= \int_v \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \sin 2\pi [\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r} + \mathbf{u})] d\mathbf{v} = \\ &= \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}] - \\ &\quad - \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H}) F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) - F_B(\mathbf{H}) F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \cos 2\pi [(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \end{aligned} \quad (8')$$

但第二函数的表式尚可进一步化简. 若令  $\mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}'$ , 则  $\mathbf{H} = \mathbf{H}' + \mathbf{H}_0$ ,  $\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0 = \mathbf{H}' - \mathbf{H}_0$ , 于是(7'), (8')两式中的  $\sin$  项分别成为

$$\begin{aligned} &\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}'} [F_A(\mathbf{H}' + \mathbf{H}_0) F_B(\mathbf{H}' - \mathbf{H}_0) - F_B(\mathbf{H}' + \mathbf{H}_0) F_A(\mathbf{H}' - \mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [\mathbf{H}' \cdot \mathbf{u}], \\ &\frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}'} [F_A(\mathbf{H}' + \mathbf{H}_0) F_A(\mathbf{H}' - \mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H}' + \mathbf{H}_0) F_B(\mathbf{H}' - \mathbf{H}_0)] \sin 2\pi [\mathbf{H}' \cdot \mathbf{u}]. \end{aligned}$$

在这两式中,以  $\bar{\mathbf{H}}'$  易  $\mathbf{H}'$ , 正弦之值变符号, 但其系数之值及符号却不变. 可见二式的加和过程中相应于  $\mathbf{H}'$  的项与相应于  $\bar{\mathbf{H}}'$  的项将彼此抵消, 使整个加和结果为零.

由此, 第二函数的虚实两部分应改写为

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,*}[\mathbf{u}] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_A(\mathbf{H})F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) + F_B(\mathbf{H})F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \cos 2\pi[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \quad (7)$$

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,\bar{*}}[\mathbf{u}] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} [F_B(\mathbf{H})F_A(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) - F_A(\mathbf{H})F_B(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)] \cos 2\pi[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}]. \quad (8)$$

## 二、新函数的主要性质

第一函数的主要性质有以下三点:

1) 第一函数是一个周期函数, 其重复周期与原晶体结构相同.

由定义式(1)利用证明派特逊函数为周期函数的方法, 可证明本条性质, 兹不赘述.

2) 在向量空间中, 凡派特逊函数出现峰值的各处, 相应的第一函数也出现峰值, 但峰高一般已发生改变. 如果向量空间中无派特逊峰重迭现象, 则峰高改变的程度略与  $e^{2\pi i(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}_j)}$  成比例, 其中的  $\mathbf{r}_j$  相应于联系一对原子的向量  $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  的起点处原子的坐标(若所讨论的是虚实两个分空间, 则相应的  $\mathcal{F}^{1,*}$  或  $\mathcal{F}^{1,\bar{*}}$  函数之峰值较之派特逊峰将有不同程度的降低, 且可降为零或负值, 又虚实两部分原点处的峰高肯定将低于原点处的派特逊峰高). 派特逊函数无峰出现的各处, 第一函数亦无峰出现.

本条性质是定义式(1)的直接结果, 不必多作解释.

3) 若晶体结构无对称中心, 则  $\mathcal{F}^{1,*}$  和  $\mathcal{F}^{1,\bar{*}}$  都既非中心对称函数, 也非中心反对称函数. 但若原晶体结构有对称中心, 且原点取在对称中心上, 则  $\mathcal{F}^{1,*}$  为中心对称函数, 而  $\mathcal{F}^{1,\bar{*}}$  为中心反对称函数.

本条性质可论证如下: 当晶体无对称中心时,  $F_B \neq 0$ , 由(5), (6)两式即得  $|\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,*}[\mathbf{u}]| \approx |\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,*}[\bar{\mathbf{u}}]|$  和  $|\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,\bar{*}}[\mathbf{u}]| \approx |\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,\bar{*}}[\bar{\mathbf{u}}]|$ . 但若晶体有对称中心, 且原点取在对称中心上时,  $F_B = 0$ , 故由(5)式得  $\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,*}[\mathbf{u}] = \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,*}[\bar{\mathbf{u}}]$ . 由(6)式则得  $\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,\bar{*}}[\mathbf{u}] = -\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{1,\bar{*}}[\bar{\mathbf{u}}]$ .

第二函数的主要性质有以下四点:

1) 第二函数是一个周期函数, 其重复周期与原晶体结构相同.

2) 在向量空间中, 凡派特逊函数出现峰值的各处, 相应的第二函数也出现峰值, 但峰高一般说发生改变. 如果向量空间中无派特逊峰重迭现象, 则峰高改变的程度略与  $e^{2\pi i(\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r}_j + \mathbf{u}_{jk}))}$  成比例, 其中  $\mathbf{u}_{jk} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  为联系  $j, k$  两原子的向量, 而  $\mathbf{r}_j$  则为此向量起点处原子之坐标(虚实两个分空间中各处第二函数峰高降低情况的讨论也与第一函数类似). 派特逊函数无峰出现的各处, 第二函数亦无峰出现.

3) 不论晶体结构有无对称中心, 第二函数恒为中心对称函数. 如果晶体结构有对称中心, 且原点取在对称中心上, 则第二函数为中心对称的实函数. 本条性质参考(7), (8)两式自明.

4) 如果晶体具有对称中心(原点取在对称中心上),且在  $\mathbf{u}_j = 2\mathbf{r}_j$  ( $\mathbf{r}_j$  表第  $j$  个原子的坐标)处的、由对称中心所联系的一对原子所形成的峰不与其他峰重迭,则此种由对称中心所引起的峰具有“不变性”(即峰高不随指标  $\mathbf{H}_0$  而变)。当晶体系由点原子组成时,这种不变性是严格的,在非点原子情况下则带有近似性。如果指标  $\mathbf{H}_0$  中带 0,则其他类型的哈克峰也有“不变”的可能性。

本条性质在点原子情况下的证明,1)对称中心引起的峰之峰高不变:  $\mathbf{u}_j$  处的峰高为

$$z_j^2 \exp 2\pi i [\mathbf{H}_0 \cdot (2\bar{\mathbf{r}}_j + \mathbf{u}_j)] = z_j^2 \exp 2\pi i [\mathbf{H}_0 \cdot (2\bar{\mathbf{r}}_j + 2\mathbf{r}_j)] = z_j^2.$$

此值与  $\mathbf{H}_0$  无关,且等于相应的派特逊峰的峰高。

2) 其他类型哈克峰之峰高不变:若晶体结构中平行于  $\mathbf{b}$  轴(且通过原点)有一个二次对称轴,则以此二次轴所联系的两原子之坐标为  $x_j, y_j, z_j$  及  $\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j$ 。此时取  $k_0 = 0$ ,则在  $\mathbf{u}_j = 2x_j, v_j = 0, w_j = 2z_j$  处的哈克峰之峰高将为

$$z_j^2 \exp 2\pi i [h_0(2\bar{x}_j + 2x_j) + 0(2\bar{y}_j + 0) + l_0(2\bar{z}_j + 2z_j)] = z_j^2,$$

它不随  $h_0, l_0$  之值而变。这仅是一个例子,其他情况可以类推。

本条性质在非点原子情况下的近似性的讨论(只以对称中心引起的哈克峰为例):为简单计,假定原子中的电子密度为球形对称,各原子互不重迭,  $\mathbf{u}_j$  处的峰又仅由一对以对称中心联系的原子所引起,别无其他峰与之重迭。

第二函数在  $\mathbf{u}_j$  处的峰之峰高原应为

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}_j] = \int_v \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}_j) \exp 2\pi i [\mathbf{H}_0 \cdot (2\bar{\mathbf{r}} + \mathbf{u}_j)] d\mathbf{v},$$

但在上述简化假设下,此值既仅由中心位于  $\bar{\mathbf{r}}_j$  和  $\mathbf{r}_j$  的一对原子之电子密度所引起,则可将上式中对整个晶胞体积的积分改为对原子体积  $\tau$  的积分,并将  $\mathbf{r}$  改写为  $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}'$ ,  $\mathbf{r}'$  为由原子中心到所考察点(相应于  $\mathbf{r}$ )所引的向量。此时  $\rho(\mathbf{r})$  可改写为  $\rho(\mathbf{r}')$ , 又因  $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}_j) = \rho(\mathbf{r})$ , 故  $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}_j)$  亦等于  $\rho(\mathbf{r}')$ , 于是上式成为

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}_j] = \int_{\tau} \rho^2(\mathbf{r}') \exp 2\pi i [(2\mathbf{H}_0) \cdot \bar{\mathbf{r}}'] d\tau,$$

式中  $\rho^2(\mathbf{r}')$  显然即是 Sayre 所定义的“平方原子”之电子密度分布函数<sup>[7]</sup>, 兹以  $\rho'(\mathbf{r}')$  表示。在原子为球形对称的假定下,  $\rho'(\mathbf{r}') = \rho'(\bar{\mathbf{r}}')$ , 又  $2\pi i (2\mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{r}'$  可写为  $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}'$ , 故上式成为

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}_j] = \int_{\tau} \rho'(\mathbf{r}') \exp (\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}') d\tau.$$

根据原子散射因子的定义式,上式应即等于“平方原子”在  $2\mathbf{H}_0$  衍射方向上的原子散射因子  $g(2\mathbf{H}_0)$ , 它与  $\mathbf{H}_0$  有关,随  $|\mathbf{H}_0|$  之增大而下降,可见  $\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}]$  的峰高相对于  $\mathbf{H}_0$  的“不变性”只是近似的。

推论:在与上述相同的简化假定下,若定义一个新函数  $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{II}}[\mathbf{u}] = \sum_{\mathbf{H}_0} \mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\text{II}}[\mathbf{u}]$ , 其

中  $\sum_{\mathbf{H}_0}$  表示对一切可能的  $\mathbf{H}_0$  求和,则此新函数将只在以各  $\mathbf{u}_j = 2\mathbf{r}_j$  为中心的小范围内形成高峰,其他一切正负峰值(包括原点处的峰在内)都将消失。换言之,将得到另一个中心对称“结构”,它与原晶体结构的差异将只在于两点:(1)各“原子”的坐标值为原晶体结构的二倍;(2)各“原子”的峰高与原晶体结构不同,且不同种类“原子”峰高对比的差异将更

基于原结构。

証明：取向量空间中异于  $\mathbf{u}_i$  而第二函数具有峰值的某点  $\mathbf{u}_{jk}$  来考察，暫設此点的峰仅由原晶体结构中第  $i$  个原子和第  $k$  个原子所引起，則  $\mathbf{u}_{jk}$  点处  $\mathcal{F}_2^{\mathbf{H}}[\mathbf{u}_{jk}]$  之值为

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_2^{\mathbf{H}}[\mathbf{u}_{jk}] &= \sum_{\mathbf{H}_0} \int_{\tau} \rho_i(\mathbf{r}) \rho_k(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{jk}) \cos 2\pi[\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r} + \mathbf{u}_{jk})] d\tau = \\ &= A^D \int_{\tau} \rho_i(\mathbf{r}) \rho_k(\mathbf{r} + \mathbf{u}_{jk}) \overline{\cos 2\pi[\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r} + \mathbf{u}_{jk})]} d\tau = 0,\end{aligned}$$

$\mathbf{u}_{jk}$  处之峰由多对原子引起时仍可用类似方法証明  $\mathcal{F}_2^{\mathbf{H}}[\mathbf{u}] = 0 (\mathbf{u} \neq \mathbf{u}_i)$ 。类似方法亦可証明  $\mathcal{F}_2^{\mathbf{H}}[\mathbf{u}]$  在原点处无峰。

### 三、 $\mathcal{F}$ 函数用于结构分析的几种可能用法

根据  $\mathcal{F}$  函数的上述性质，此函数应用于晶体结构分析的可能用法主要有以下几种：

1) 用  $\mathcal{F}$  函数推导直接法等式，再将等式用于结构分析实践。

用  $\mathcal{F}$  函数可推导出在结构分析中已有一定应用的 Sayre 等式<sup>[7]</sup>、Вайнштейн 等式<sup>[6]</sup>（和该等式的普遍公式），以及文献所未载的其他新等式。后者在一定条件下也有应用于解决实际问题的可能性。

2) 可以仿照派特逊函数用法，直接将  $\mathcal{F}$  函数（代替派特逊函数或作为其补充手段）用于探索晶体结构。

在中心对称结构情况下可参照 Sayre 所提出的方法<sup>[8]</sup>处理  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)$  及  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)$  的符号问题。Sayre 建議利用结构三乘积符号优先为正的规律性，用  $|F(\mathbf{H})| \cdot |F(\mathbf{H}_0)| \cdot |F(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)|$  代替  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H}_0)F(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)$  进行他所定义的广义派特逊函数的近似计算。我們則建議用  $|F(\mathbf{H})| \cdot |F(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)|$  代替  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0)$ ，或者用  $|F(\mathbf{H})| \cdot |F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)|$  代替  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)$  进行  $\mathcal{F}$  函数的近似计算，并根据  $F(\mathbf{H}_0)$  [或  $F(2\mathbf{H}_0)$ ] 符号的正负对整个计算结果核加正负号。由于可选取单位结构振幅之值大的衍射点为  $\mathbf{H}_0$  衍射点（或  $2\mathbf{H}_0$  衍射点），这一点的符号是很可能借助于直接法加以测定的。但这种用法（和以下两种用法）当然也有其颇大的局限性。

在非中心对称结构的情况下，如何应用  $\mathcal{F}$  函数的問題則尚待探索解决。

3) 利用第二函数在中心对称结构情况下， $\mathbf{u}_i$  处峰高的“不变性”，有可能用计算方法直接测定各衍射点结构振幅的符号。

在晶体结构（中心对称型）不包含重原子的情况下，若已知某一个原子的坐标  $\mathbf{r}_i$ ，則在  $\mathbf{u}_i = 2\mathbf{r}_i$  处第二函数的峰高

$$\mathcal{F}_{(\mathbf{H}_0)}^{\mathbf{H}}[\mathbf{u}_i] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) \cos 2\pi[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}_i]$$

将恆为正值。以  $|F(\mathbf{H})| \cdot |F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)|$  代  $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)$  进行  $\mathbf{u}_i$  处第二函数值的近似计算，所得若为正值，則  $F(2\mathbf{H}_0)$  为正，否則为负。

如果晶体结构是包含重原子的中心对称型结构，則由于重原子数目一般較少，且往往

1)  $A$  是一个正整数，等于上式中加和号  $\sum_{\mathbf{H}_0}$  所涉及的总项数。

占特殊点系,在完全不知原子坐标的情况下也有可能试求测定结构振幅的符号。

4) 将  $\mathcal{F}$  函数用于空间群测定工作,特别用于判别有无对称中心的问题。

以单斜晶体为例,属于  $P2$  及属于  $P2/m$  空间群的晶体可借  $\mathcal{F}_{(h_0,0,l_0)}^{\text{II}}[u0w]$  截面图加以区别。后一情况下以  $|F(h,k,l)| \cdot |F(h-2h_0,k,l-2l_0)|$  代  $F(h,k,l)F(h-2h_0,k,l-2l_0)$  作此种截面图,并与派特逊函数的  $u0w$  截面图对比,将发现两者中有许多峰有近似相同的位置,且高度近似相等;而在前一情况下,则两种图形无此种相似性。用几个不同的  $h_0, l_0$  或同时作  $\mathcal{F}^{\text{I}}$  及  $\mathcal{F}^{\text{II}}$  的  $u0w$  图加以对照验证,将更易判别。

以上各种可能的用法及其讨论将陆续写成专文发表,以求指正。

工作中先后承严东生、唐有祺、卢嘉锡、陆学善等先生来函鼓励与指正,特别是唐有祺先生在百忙中再一次代为审阅全稿,并予指正,谨对他们致以最诚挚的谢意。又承复旦大学科学部同志们的关心和复旦大学化学系物化组结晶化学小组全体师生及朱裕贞同志的支持,谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Patterson, A. L., *Phys. Rev.* **46** (1934), 372—376.
- [2] Patterson, A. L., *Z. Krist. (A)* **90** (1935), 517—542.
- [3] 参见 Buerger, M. J., *Vector Space and Its Application in Crystal-Structure Investigation*. John. Wiley and Sons, Inc, Publishers, 1959.
- [4] Harker, D., Kasper, J. S., *Acta Cryst.* **1** (1948), 56.
- [5] Китайгородский, А. И., Вайнштейн, Б. К., Руманова, И. М. и Званкова, З. В., *ЖСХ*, **2**, № 5 (1961).
- [6] Вайнштейн, Б. К., *Кристаллография*, **4** (1959), 3.
- [7] Sayre, D., *Acta Cryst.* **5** (1952), 60.
- [8] Sayre, D., *Acta Cryst.* **6** (1953), 430.

## $\mathcal{F}$ ФУНКЦИИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ КРИСТАЛЛОВ

Чжоу Де-сян

Резюме

Предложены две новых функции

$$\mathcal{F}_{\mathbf{H}_0}^{\text{I}} = \int_v \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \exp 2\pi i(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v},$$

$$\mathcal{F}_{\mathbf{H}_0}^{\text{II}} = \int_v \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \exp 2\pi i[\mathbf{H}_0 \cdot (2\mathbf{r} + \mathbf{u})] d\mathbf{v}.$$

На основе паттерсоновской функции с целью выяснить возможность усовершенствования метода паттерсоновской функции. В статье подробно обсуждены основные свойства новых функций и возможные приемы применения этих функций в структурном анализе.