

$\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数仿派特逊函数用法的初步探討*

周介湘 郑培菊 馬礼敦

(复旦大学化学系)

提 要

本文討論了 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数在中心对称型結構情况下仿照派特逊函数用法应用于晶体結構分析的可能性, 引用文献数据用实例进行了例証, 并对本法可能适用的范围作出了初步估計。

本文作者之一曾在派特逊函数的基础上提出 $\mathcal{F}^{\text{I}}$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 两个新函数^[1], 并簡略地指出了它們四种可能的用法。第一种用法是利用两函数推导晶体結構分析直接法等式, 已由作者进行过較詳細的討論^[2]。第二种用法是将 $\mathcal{F}$ 函数算出后作图, 仿照派特逊函数法利用图中情报来探索結構。本文即拟对結構(或投影)具有对称中心的情况下 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的这种用法进行初步探討。

一、决定 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数实际意义的两个关键問題

在中心对称型結構情况下 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的仿派特逊函数用法有无实际意义, 取决于下列两点:

第一: $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图能否提供异于派特逊函数图所能提供的情报?

第二: 利用实验数据計算 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图有无困难? 如果有困难, 又能設法解决到什么程度?

关于第一个問題, 根据 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的性質^[1], $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图应该可在两个方面提供异于派特逊图的情报: 一是 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图(指三維的)的峯数应该比派特逊图为少, 这种减少与峯的来源密切有关; 二是对称中心所联系的原子对所引起的峯由于其“不变性”有可能超越其他干涉峯而在 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 图上表现出来, 成为探索結構的綫索。

这两种性質在实际的 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 图中能表現到什么程度, 只能通过实例来考察。

关于第二个問題, 根据中心对称型結構情况下 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的展开式^[1]:

$$\mathcal{F}^{\text{II}}_{(H_0)}[\mathbf{u}] = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0) \cos 2\pi[(\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \cdot \mathbf{u}], \quad (1)$$

可見其中牽涉系数的符号問題。由于各 $F(\mathbf{H})$ 的符号在結構測定之前系未知, 如何利用实测的 $|F(\mathbf{H})|$ 数据計算 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 就成了問題。这个問題可設想有几种可能的解决办法:

第一种(最簡單的一种)解决办法是利用直接法中的下列关系式^[3](此式只是近似地正确):

$$S(2\mathbf{H}_0) = S(\mathbf{H})S(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0). \quad (2)$$

假定展开式(1)中的全部系数 $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H} - 2\mathbf{H}_0)$ 都服从此式, 就可利用 $S(2\mathbf{H}_0)|F(\mathbf{H})|$

* 1962年11月14日收到。

· $|F(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)|$ 代 $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)$ 作 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的計算。但因实际上并非所有这种两乘积都服从(2)式,这种替代势必会在結果中引入誤差,使算得的 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 图¹⁾“走样”。走样到什么程度,对結果的分析有无影响,必須通过实例来考察。

第二种办法是第一法的改进体。因 $|\hat{F}(\mathbf{H})||\hat{F}(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)|$ 的绝对值較大时(2)式适用的可能性增大,則不妨将展开式(1)的諸項中系数之绝对值小(指单位結構振幅的乘积而言)的那些項略去,再按第一法作近似計算,也許結果較好。

第三种办法也是第一法的改进体。利用直接法的已有成果^[4]可以断言极少数 $\hat{F}(\mathbf{H})\hat{F}(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)$ 的符号。对于 $\hat{F}(\mathbf{H})\hat{F}(2\mathbf{H}_0)\hat{F}(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)$ 之绝对值較小的三乘积,也可根据它們绝对值的大小对它們符号为正的机率作出大概的估計,这些都是能用以改进第一法的有用資料。但如何結合,結果如何,有待研究。

本文(初步探討)的主要目的就是要結合实例考察 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 图和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 图在上述两个問題所涉及范围內²⁾的表現,以便对 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数仿派特遜函数用法的实际应用可能性作出初步估計。至于 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 图內情报如何能最有效利用(亦即如何解释 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 图)的方法問題則有待于进一步探討解决,本文只略有涉及。

二、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[5] 的 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 、 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 、 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ 、 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uow)$ 图及其討論

用来进行例証的是已知結構 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[5]。此結構属单斜晶系,空間羣 $C2/c$, 晶格常数为: $a = 20.41 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $b = 3.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $c = 10.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\beta = 106^\circ 20' \pm 10'$, $z = 4$ 。

此結構中各原子(及水分子)的位置如表 1。

选用此結構的原因是它不含重原子³⁾,复杂程度适中,可作为初步探討的对象。

为考察 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数在投影及作截面情况下的表現和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 对它的近似程度,我們对这两种情况分別作了計算,結果及討論如下。

表 1

	x	y	z
Na_1	0	0.748	0.250
Na_2	0.152	0.165	0.428
C	0.093	0.262	0.103
O_1	0.150	0.373	0.101
O_2	0.056	0.139	0.991
O_3	0.074	0.257	0.206
H_2O	0.214	0.669	0.348

表 2

H_0	$\hat{F}(2H_0)$	符合(2)式的 $F(\mathbf{H})F(\mathbf{H}-2\mathbf{H}_0)$ 数据数占总数据数的%
102	0.47	73
700	0.63	75
10,00	0.46	68
802	0.57	67
303	-0.48	80
501	-0.57	69
201	-0.40	73
403	-0.55	70

1) 我們用 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 字样表示近似計算的結果,以有别于真正的 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 。

2) 在下述实例中只采用了上述第一种方法来解決(1)式的系数符号問題。

3) 解决含重原子結構問題的办法較多。

(1) $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 投影图

为提高分辨率,投影图是用单位结构振幅的乘积为(1)式之系数作出的。先后用了不同的 $h_0k_0l_0$ 作图,以考察在各种情况下 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 的表现和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 与它接近的程度。各 $h_0k_0l_0$ 相应的 $\hat{F}(2h_0, 2k_0, 2l_0)$ 以及在相应情况下(1)式中系数符合(2)式的程度见表 2。

作出的 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图、 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图及原始文献^[5]所载的派特逊函数投影图,如图 1—11。

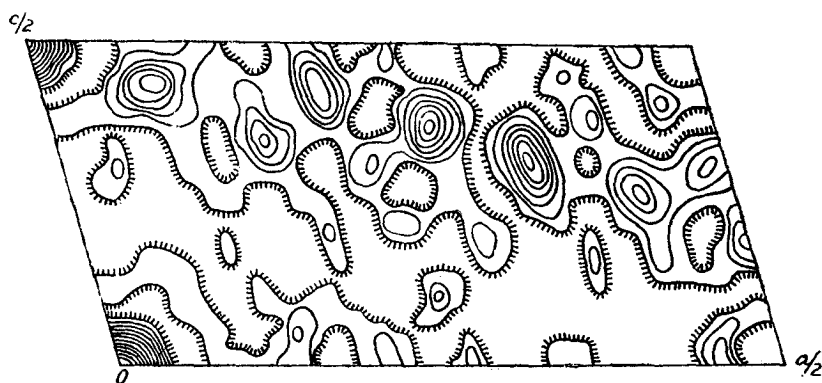


图 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uw]$ 图

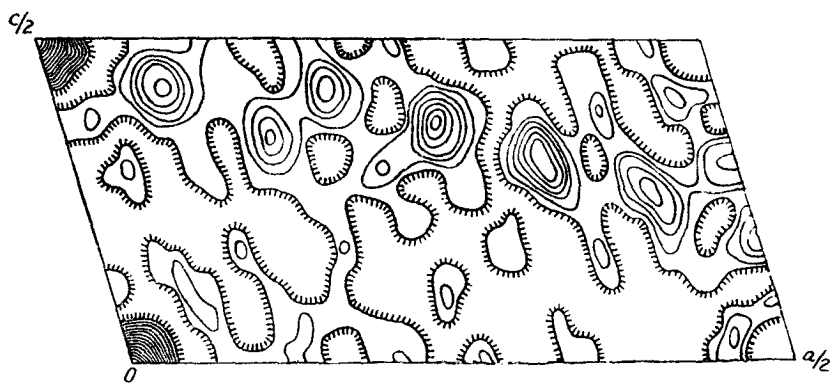


图 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{HCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uw]$ 图

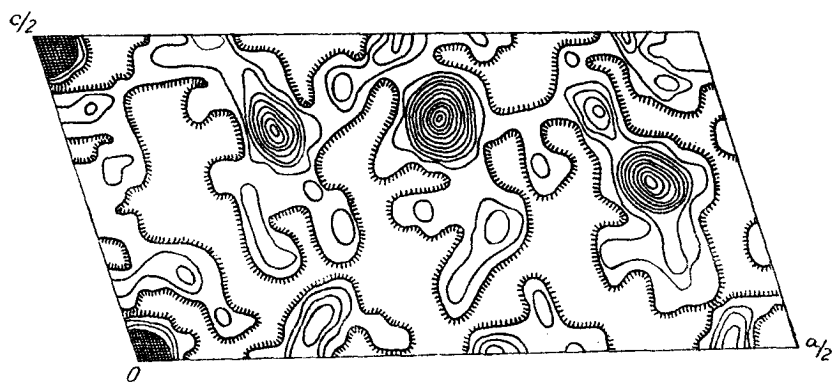


图 3 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uw] + \mathcal{F}_{(700)}^{\text{II}}[uw]$ 图

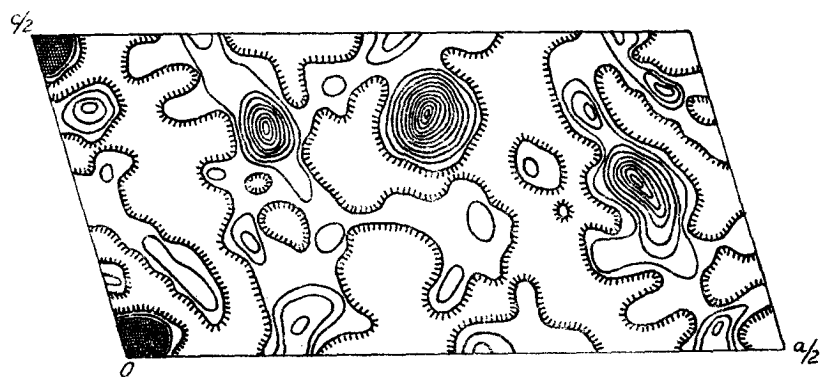


图4 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\Pi'}[uw] + \mathcal{F}_{(700)}^{\Pi'}[uw]$ 图

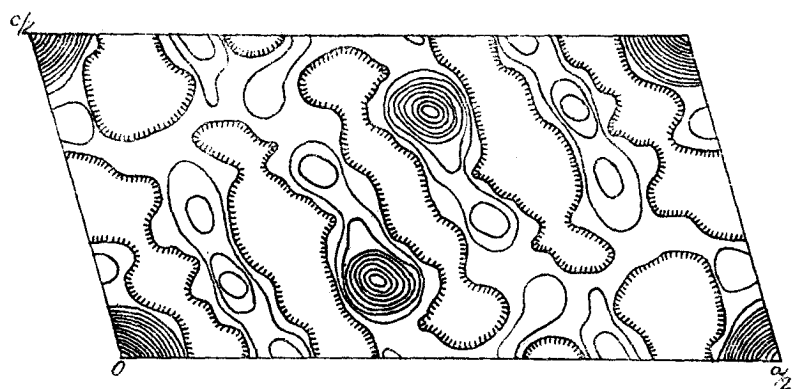


图5 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(10,00)}^{\Pi}[uw] + \mathcal{F}_{(802)}[uw]$ 图

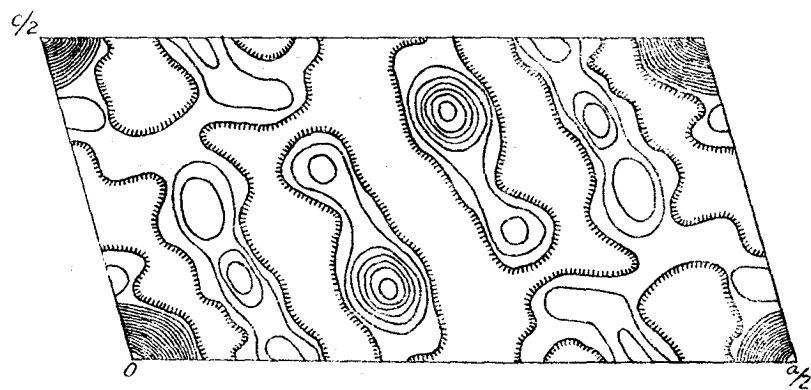


图6 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(10,00)}^{\Pi'}[uw] + \mathcal{F}_{(802)}^{\Pi'}[uw]$ 图

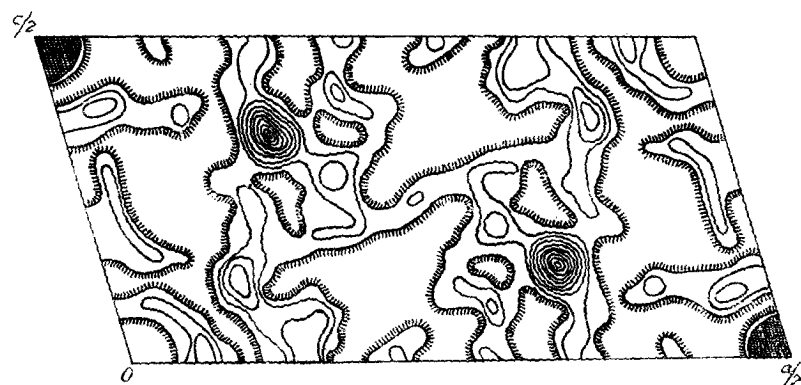


图7 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(303)}^{\Pi}[uw] + \mathcal{F}_{(501)}^{\Pi}[uw]$ 图

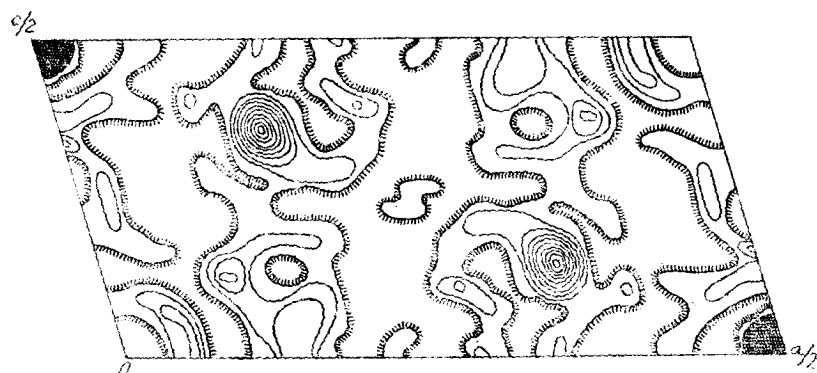


图8 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(303)}^{\Pi'}[uw] + \mathcal{F}_{(501)}^{\Pi'}[uw]$ 图

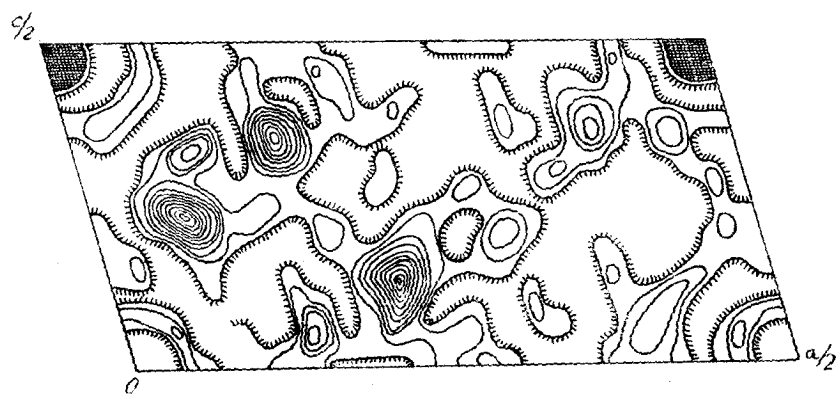


图9 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(501)}^{\Pi}[uw] + \mathcal{F}_{(408)}^{\Pi}[uw]$ 图

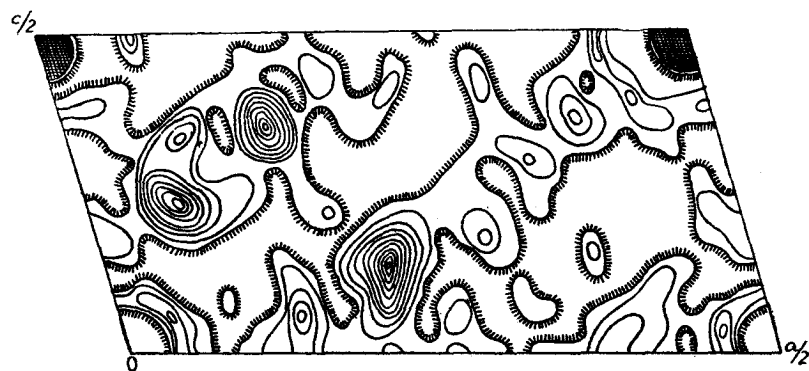


图 10 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(201)}^{\text{II}}[uw] + \mathcal{F}_{(403)}^{\text{II}}[uw]$ 图

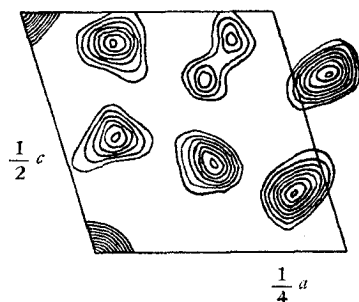


图 11 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $P(uw)$ 图
引自 *Acta cryst.*, 2 (1949), 167.

考察上列各图,联系前述两个主要问题可指出如下几点:

第一、 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图与 $P(uw)$ 图的对比:

a) 峰数的对比:从以上各图可见 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 的峰数不一定较 $P(uw)$ 的峰数少.

这现象似与 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的性质矛盾,但实不难理解. $P(uw)$ 图上的峰往往系由多峰重迭而成, $P(uw)$ 图上无峰处也未必没有受其他峰的影响而隐没的峰存在. 在 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图中由于权重系数对各峰的作用不同,原来汇集一起的诸峰中有一部分可能获得独立表现,原来隐没的峰也可能超越其他峰的影响而显现,所以投影图上 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 的峰数不一定较 $P(uw)$ 的峰数为少.

b) $P(uw)$ 图诸峰在 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图上的表现以及将这种对比结果加以利用的可能性.

图 11 ($P(uw)$ 图的一部分)共有 8 峰(原点处的峰未计入),各峰中心的近似位置¹⁾可从该图估计出来(表 3).

表 3

峰的编号	1	2	3	4	5	6	7	8
u	0.00	0.05	0.08	0.15	0.16	0.20	0.22	0.29
w	0.50	0.25	0.44	0.19	0.36	0.44	0.11	0.38

1) 就本文性质的要求来说,不需要作峰中心位置的精确测定.

这些峰在各 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图(和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图)中的表现如表 4.

表 4

峰的表现 图的性质	峰的 编号	1	2	3	4	5	6	7	8
图 1. $\mathcal{F}^{\text{II}}_{(102)}[uw]$		强正峰	中强负峰	强正峰	强负峰	中强正峰	中强正峰	强负峰	强正峰
图 2. $\mathcal{F}^{\text{II}'}_{(102)}[uw]$		强正峰	中强负峰	强正峰	强负峰	中强正峰	中强正峰	强负峰	强正峰
图 3. $\mathcal{F}^{\text{II}}_{(102)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}}_{(700)}[uw]$		强正峰	强负峰	正区边沿	小负峰	强正峰	小正峰	强负峰	强正峰
图 4. $\mathcal{F}^{\text{II}'}_{(102)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}'}_{(700)}[uw]$		强正峰	强负峰	负区, 无峰	小负峰	强正峰	小正峰	强负峰	强正峰
图 5. $\mathcal{F}^{\text{II}}_{(10,00)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}}_{(802)}[uw]$		强正峰	负区, 无峰	强负峰	强负峰	正区边沿	小负峰	强正峰	强正峰
图 6. $\mathcal{F}^{\text{II}'}_{(10,00)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}'}_{(802)}[uw]$		强正峰	负区, 无峰	强负峰	强负峰	负区, 无峰	小负峰之 邻近	强正峰	强正峰
图 7. $\mathcal{F}^{\text{II}}_{(808)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}}_{(801)}[uw]$		强正峰	强负峰	负区, 无峰	正区边沿	强正峰	正区边沿	强负峰	强负峰
图 8. $\mathcal{F}^{\text{II}'}_{(808)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}'}_{(801)}[uw]$		强正峰	强负峰	负区, 无峰	扩散小 正峰	强正峰	正区边沿	强负峰	强负峰
图 9. $\mathcal{F}^{\text{II}}_{(801)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}}_{(808)}[uw]$		强正峰	强正峰之 邻近	负区, 无峰	小负峰	强正峰	正区, 无峰	强正峰	强负峰
图 10. $\mathcal{F}^{\text{II}'}_{(801)}[uw] + \mathcal{F}^{\text{II}'}_{(808)}[uw]$		强正峰	强正峰之 邻近	负区, 无峰	小负峰	强正峰	小正峰	强正峰	强负峰

从表 4 可见图 11 的诸峰中除第 1 号峰以外,其余各峰在 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图上都不能恒保持为强度大致稳定的正峰.

这一对比结果若与 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的性质联系,有可能加以利用:根据 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的第 4 点性质,由对称中心联系的原子对所引起的峰应具有近似的“不变性”,但由表 4 知道,所列各峰(除第 1 号峰以外)均不具有此性质,从而可初步设想它们都不是由对称中心所联系之原子对引起的峰(而且可以相当肯定地认为这些峰中没有一个是对称中心所联系的 $\text{Na}_2\text{-Na}_2$ 峰¹⁾——这是因为 Na 是此结构中最重的原子,即使在投影图上,Na-Na 峰也不大会由于其他峰的干扰影响而不表现出来).在本例中这种设想与事实是相符的.

c) 占同一套等效点系的原子所引起的峰在 $P(uw)$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图中的表现.

$\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的第 4 点性质表明,对称中心所联系之原子对引起的峰具有近似的“不变性”.事实上,其他对称元素所引起的峰在投影图上也可能有可以预测的性质:随 $h_0k_0l_0$ 的奇、偶作有规律的变化.

在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的情况下根据文献[5]所给出的原子坐标不难算出占同一等效点系的原子两两组合所成的峰在投影图上的理论位置.这些峰中,有一部分是理论上的“不变峰”或权重系数只可能取 +1、-1 两种数值的峰,如表 5 所示(表中只给出原子占一般点系、且峰之位置位于 u 由 $0 \rightarrow \frac{1}{2}$, w 由 $0 \rightarrow \frac{1}{2}$ 区间内的峰,又原点处之峰未计入).

这些峰中只 $u = 0.30$ 、 $w = 0.35$ 处的 $\text{Na}_2\text{-Na}_2$ 峰²⁾才可在 $P(uw)$ 中出现,而在

1) 文献[5]上称第 8 号峰是 $(2x, 2z)$ 坐标的 $\text{Na}_2\text{-Na}_2$ 峰,但严格说来它并非此峰,而是 $(2x, \frac{1}{2} + 2z)$ 坐标的 $\text{Na}_2\text{-Na}_2$ 峰.

2) 这峰即前一张表上的第 8 号峰,也即原文献[5] $P(uw)$ 图上的“B”峰,其实际位置据原始文献[5]指出系 $u=0.29$ 、 $w=0.38$,与理论位置略有偏离.在我们作出的 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图中此峰之实际位置与文献所指出的相同.

表 5

原 子	峯編號	峯 的 位 置		峯 的 来 源	各情況下峯高的权重系数			
		u	w		h_0 奇 l_0 偶	h_0 偶 l_0 偶	h_0 奇 l_0 奇	h_0 偶 l_0 奇
Na ₂	1	0.30	0.35	$(2x, \frac{1}{2} + 2x)$	+1	+1	-1	-1
	2	0.20	0.14	$(\frac{1}{2} - 2x, \overline{2x})$	-1	+1	-1	+1
C	3	0.19	0.21	$(2x, 2x)$	+1	+1	+1	+1
	4	0.31	0.29	$(\frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2} - 2x)$	-1	+1	+1	-1
O ₁	5	0.30	0.20	$(2x, 2x)$	+1	+1	+1	+1
	6	0.20	0.30	$(\frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2} - 2x)$	-1	+1	+1	-1
O ₂	7	0.11	0.48	$(2x, \frac{1}{2} + 2x)$	+1	+1	-1	-1
	8	0.39	0.02	$(\frac{1}{2} - 2x, \overline{2x})$	-1	+1	-1	+1
O ₃	9	0.15	0.41	$(2x, 2x)$	+1	+1	+1	+1
	10	0.35	0.09	$(\frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2} - 2x)$	-1	+1	+1	-1
H ₂ O	11	0.43	0.20	$(2x, \frac{1}{2} + 2x)$	+1	+1	-1	-1
	12	0.07	0.30	$(\frac{1}{2} - 2x, \overline{2x})$	-1	+1	-1	+1

表 6

图編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
h_0/l_0	奇	奇	奇	奇	偶	偶	奇	奇	偶	偶
奇偶	偶	偶	偶	偶	偶	偶	奇	奇	奇	奇
$\mathcal{F}^{\Pi}$ 抑 $\mathcal{F}^{\Pi'}$	$\mathcal{F}^{\Pi}$	$\mathcal{F}^{\Pi'}$	$\mathcal{F}^{\Pi}$	$\mathcal{F}^{\Pi'}$	$\mathcal{F}^{\Pi}$	$\mathcal{F}^{\Pi'}$	$\mathcal{F}^{\Pi}$	$\mathcal{F}^{\Pi'}$	$\mathcal{F}^{\Pi}$	$\mathcal{F}^{\Pi'}$
峯 的 表 現	1	強正峯	強正峯	強正峯	強正峯	強正峯	強負峯	強負峯	強負峯	強負峯
	2	強負峯	強負峯	強負峯	強負峯	強正峯	強負峯	強負峯	強正峯	強正峯
	3	小正峯	小正峯	小正峯	小正峯	正区, 无峯	小正峯	正区边沿	小正峯	小正峯
	4	小負峯	小負峯	小負峯	小負峯	正区, 无峯	小正峯	正区边沿	小負峯	小負峯
	5	小正峯	小正峯	正峯	小正峯	正峯	正峯	小正峯	正峯	正峯
	6	小負峯	小負峯	負峯	小負峯	正峯	正峯	正峯	負峯	負峯
	7	正区, 无峯	正区, 无峯	小正峯	小正峯	正峯	正峯	負峯	負峯	瀾散負峯
	8	負区, 无峯	負区, 无峯	小負峯	小負峯	正峯	正峯	負峯	負峯	瀾散正峯
	9	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	小正峯	小正峯	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯
	10	負区, 无峯	負区, 无峯	負区, 无峯	負区, 无峯	小正峯	小正峯	正区, 无峯	負区, 无峯	負区, 无峯
	11	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	負区, 无峯	負区, 二負峯間	負区, 二負峯間
	12	負区, 无峯	負区, 无峯	負区, 无峯	負区, 无峯	正区, 无峯	正区, 无峯	負区, 无峯	正区, 二正峯間	正区, 二正峯間

$\mathcal{F}^{\Pi}(uw)$ (和 $\mathcal{F}^{\Pi'}(uw)$) 中各峯的表現則可見表 6.

从以上二表可見, $P(uw)$ 中被埋沒了的这种峯在一定程度上有可能在 $\mathcal{F}^{\Pi}(uw)$ 中按規律出現. 可惜它們毕竟未能完全摆脱其它峯的干扰影响, 从峯的強度看, 一般說也不够突出, 因而只当該峯系由重或較重原子(如本例中的 Na)所引起时, 才能成为 $\mathcal{F}^{\Pi}(uw)$

图中可利用的可靠情报。

第二: $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图与 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图的对比。

从上列各图及表看出, 在本例中 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图相当好地保存了 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图的主要点, 是后者相当好的近似。二者不同之处, 一是峰高略有增减, 这对于强峰来说影响不大, 但对弱峰来说, 有时就未可忽视; 二是峰数略有增减, $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图上的个别小峰可能在 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图中消失, $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图上也会出现 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图中并不存在的个别小峰。从这两点看, 以 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 为依据探索结构时, 强峰是相当可靠的资料, 小峰则宜审慎对待。

$\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图与 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 图的接近程度取决于 (1) 式中系数与 (2) 式的符合程度。由于我们已作了 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 的一系列投影图和截面图, 有相当根据估计, 只要 (1) 式系数有 70% 左右符合 (2) 式, $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 就将是 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 的相当好的近似, 符合程度近于 60% 时, 也将大致可用。虽然这种符合程度在结构测定之前尚系未知, 但因 (2) 式成立的程度与 $\hat{F}(2H_0)$ 的大小有关, 由已有的理论知识^[4] 并结合对实例的考察, 不妨认为只要被选为 $2H_0$ 的衍射点其单位结构振幅 $\hat{F}(2H_0)$ 近于 0.4 (更大当然更好), (2) 式成立的程度将在 70% 左右, 可供实际工作时的参考。

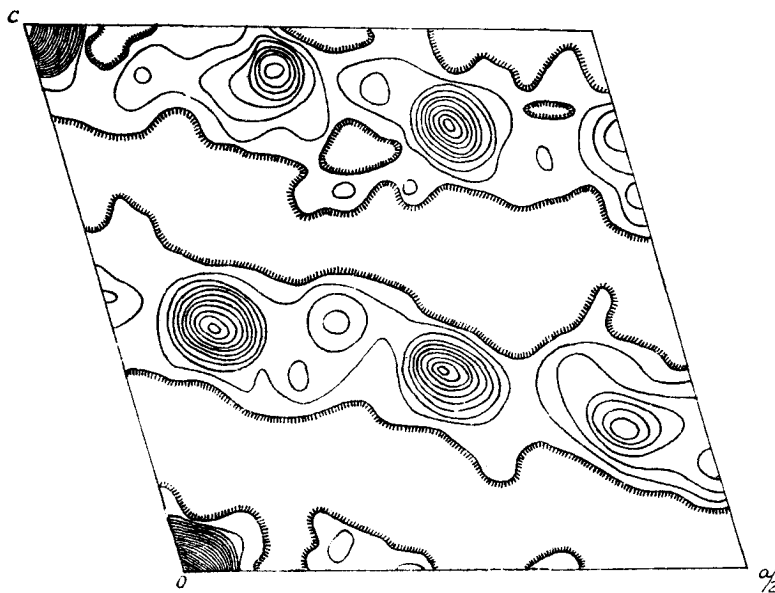
表 7

(2) $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 和 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uow]$ 图。

hkl	该层中 $F(hkl)F(h-2, k, l-4)$ 数据总数	左栏符合 (2) 式的数据数	%
$h0l$	84	61	73
$h1l$	129	100	77
$h2l$	74	56	76
$h3l$	62	50	80
$h4l$	19	14	74
总计	368	281	76

我们只作了 $h_0k_0l_0$ 为 102 时的 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}'}$ 的截面图。作 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uow]$ 时各层数据符合 (2) 式的程度见表 7。

作出的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 、 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uow]$ 和取用文献 [5] 数据作出的 $P(uow)$ 图如图 12—14。

图 12 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 截面图

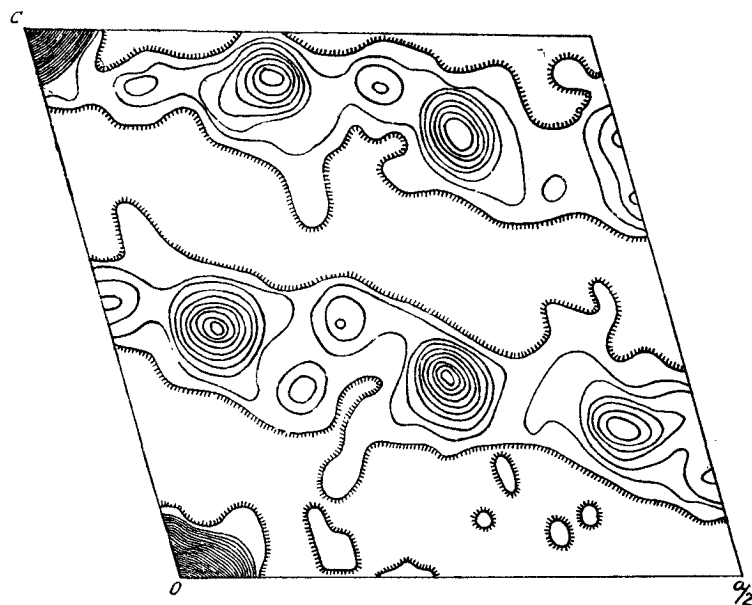


图 13 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uw]$ 截面图

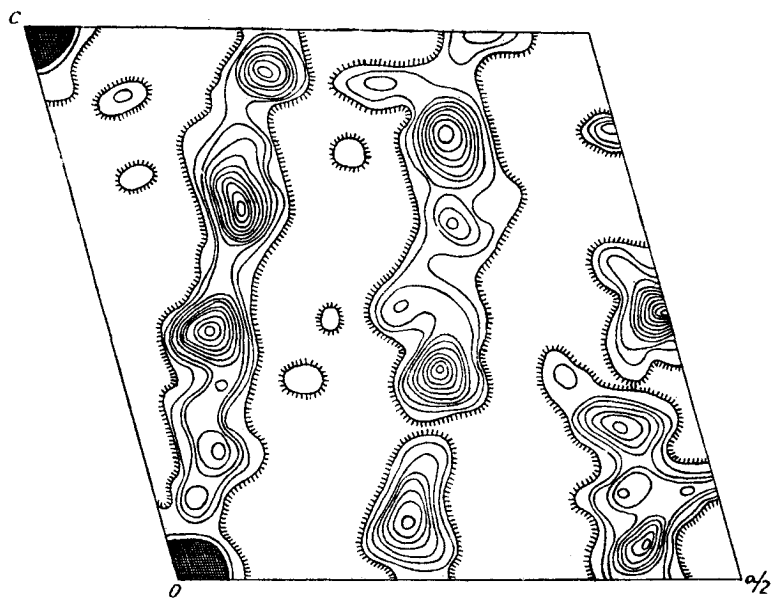


图 14 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $P(uow)$ 截面图

考察上列三图,联系前述两个主要问题可指出如下各点:

第一、 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 图与 $P(uow)$ 图的对比.

a) 峰数的对比: $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 图的峰数较 $P(uow)$ 图有显著减少,与 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的性质相符.

b) $P(uow)$ 图上诸峰在 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 图上的表现及将这种对比结果加以利用的可能性.

$P(uow)$ 图上的一部分峯在 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 图上消失, 另外有的峯高显著下降。

根据 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的第四点性質可认为这些峯不是由二次軸所联系之原子对引起的峯(参見下面一条)。在本例中这种估計与事实是相符的。

c) 由二次軸联系的原子对所引起的峯(Na_1 所引起的这种峯未計入) 在 $P(uow)$ 和 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ (以及 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uow]$) 图中的表現, 及将这种对比結果加以利用的可能性。

根据原文献[5]所給出的原子坐标, 不难計算出在 $h_0k_0l_0$ 为 102 的情况下此类峯的位置及权重系数(表 8)。

表 8

原 子	峯 編 号	峯 的 位 置		峯 的 来 源	权 重 系 数
		u	w		
Na_2	1	0.30	0.35	$(2x, 0, \frac{1}{2} + 2z)$	+1
C	2	0.19	0.71	同上	+1
O_1	3	0.30	0.70	同上	+1
O_2	4	0.11	0.48	同上	+1
O_3	5	0.15	0.91	同上	+1
H_2O	6	0.43	0.20	同上	+1

以上各峯在 $P(uow)$ 和 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ (及 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uow)$) 图中的表現如表 9。

表 9

峯的編号	1	2	3	4	5	6
峯的表現						
$P(uow)$	強正峯	正区, 无峯	負 区	正区, 无峯	負 区	正区, 二正峯之間
$\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$	強正峯	正区边沿	小正峯	正区, 无峯	正区, 二正峯之間	正区, 无峯
$\mathcal{F}^{\text{II}'}(uow)$	強正峯	正区边沿	負 区	正区, 无峯	正区, 二正峯之間	正区, 无峯

从上表可見, 除 Na_2 - Na_2 峯外, 其他都不能在 $P(uow)$ 中出現, 这說明, 即使在截面图中, 其他来源峯的干扰影响仍很強大。在 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ 中只 O_1 - O_1 峯由于权重系数的作用, 在一定程度上摆脱了其他来源峯的干扰影响而显现, 但不够突出。

利用派特逊函数截面图中由对称軸引起的峯測定原子坐标是派特逊函数法中常用的方法之一(例如 Buerger 的相关学說即利用此性質), 可見一般情况下截面图中此类峯的出現情况可能較本例为好。从这一考虑出发, 結合本例中 $P(uow)$ 图与 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ 图的对比, 不妨认为 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的截面图被利用的希望是頗大的。

第二、 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ 与 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uow)$ 图的对比。

由上列三图及表可見 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uow)$ 图是 $\mathcal{F}^{\text{II}}(uow)$ 图的很好的近似, 但难免有小峯的增減(如本例中出現于 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}}[uow]$ 图上的 O_1 - O_1 小峯在 $\mathcal{F}_{(102)}^{\text{II}'}[uow]$ 图中消失)。

詳細討論可参見前面“ $\mathcal{F}^{\text{II}}(uw)$ 与 $\mathcal{F}^{\text{II}'}(uw)$ 图的对比”条, 不再贅述。

三、对 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数仿派特逊函数用法适用范围初步估計

为考察本法对各种类型化合物的适用程度, 我們对 *Acta Cryst.* 杂志 1957、1958 年所

发表的中心对称型(也包括个别投影上具对称中心的结构)结构结合(2)式进行了较系统的统计,结果见表10—12(统计只对于某一零层进行,且只选取了一个结构振幅较大的衍射点作为 $2H_0$ 衍射点)。

表 10 一般无机化合物

化 合 物	空 间 群	晶胞中 分子数	$2H_0$	$F(2H_0)$	符合(2)式的 数据数占总 数据数的%	文 献 (均指 <i>Acta Cryst.</i>)
NH_4NO_3	A2/a	4	202	-81	91	10 (1957), 34
Sb_2Se_3	Pbnm	4	240	-306	71	10 (1957), 99
NiWO_4	P2/c	2	002	-130.0	100	10 (1957), 209
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	I2/c	4	406	141	67	10 (1957), 428
$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$	P6 ₃ /mmc	2	006	-115	74	10 (1957), 466
$\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$	I $\bar{4}$	2	220	48.3	57	10 (1957), 574
AgClO_3	Cmma	4	020	-251	100	10 (1957), 687
IrSe_2	Pnam	8	020	85.7	68	11 (1958), 75
$\text{Cu}_8\text{Mg}_8(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C2/c	4	200	162	80	11 (1958), 169
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I2/a	4	020	-22	67	11 (1958), 273
Au_3Cl_6	P2 ₁ /c	2	002	-34	88	11 (1958), 284
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Phase II)	C2/c	4	406	178	68	11 (1958), 315
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Low Albite)	C $\bar{1}$	4	002	-200	81	11 (1958), 331
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (High Albite)	C $\bar{1}$	4	002	-170	75	11 (1958), 331
CuSO_4	Pnma	4	402	95	93	11 (1958), 361
ZnSO_4	Pnma	4	220	120	79	11 (1958), 363
$\text{CuSeO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	040	-144.5	84	11 (1958), 377
MnF_3	P4 ₃ /mnm	2	220	37.8	90	11 (1958), 488
FeF_3	P4 ₃ /mnm	2	220	40.7	100	11 (1958), 488
CoF_2	P4 ₃ /mnm	2	220	42.0	89	11 (1958), 488
NiF_2	P4 ₃ /mnm	2	220	43.0	88	11 (1958), 488
ZnF_2	P4 ₃ /mnm	2	220	39.0	91	11 (1958), 488
NbCl_5	C2/m	12	602	64	78	11 (1958), 615
$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	P6 ₃ /m	2	220	781	100	11 (1958), 689
$\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ /a	4	220	-30	60	11 (1958), 770
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ /a	2	402	49.5	74	11 (1958), 789
$\text{HFe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{24}$	C2/m	2	062	201	61	11 (1958), 862

表 11 金属化合物

化 合 物	空 间 群	晶胞中 分子数	$2H_0$	$F(2H_0)$	符合(2)式的 数据数占总 数据数的%	文 献 (均指 <i>Acta Cryst.</i>)
V_4Al_{28}	P6 ₃ /mmc	2	004	83	66	10 (1957), 169
$\text{Mg}_3(\text{Zr}_{1/3}\text{Al}_2)$	I2/m $\bar{3}$	162 个原子	600	800	60	10 (1957), 254
PuAl_3	P6 ₃ /mmc	6	006	-611	93	10 (1957), 443
$\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$	P $\bar{1}$		042	-106	75	11 (1958), 236
$\text{Mg}_8\text{Cr}_3\text{Al}_{18}$	Fd3m		440	334	82	11 (1958), 851

表 12 含有机分子(或原子团)及重(或較重)原子的化合物¹⁾

化 合 物	空 間 羣	晶胞中 分子数	$2H_0$	$F(2H_0)$	符合(2)式的 数据数占总 数据数的%	文 献 (均指 <i>Acta Cryst.</i>)
$(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$	$P2_1/n$	4	006	-192	75	10 (1957), 201
$(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$	$P2_1/n$	4	400	-315	83	10 (1957), 201
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	2	002	156	75	10 (1957), 191
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$	$P2_1/n$	4	$20\bar{2}$	-1246	75	10 (1957), 233
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SO}$	$P2_1/n$	4	002	-69	71	10 (1957), 417
$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C2	2	$20\bar{2}$	68	87	11 (1958), 41
$(\text{NO})_4\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$P2_1/a$	2	$20\bar{2}$	-66.7	72	11 (1958), 599
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$P2_1/c$	2	020	97.9	74	11 (1958), 620
$\text{I}_t-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$	$P2_1/m$	2	$20\bar{2}$	-38.94	97	11 (1958), 626
$(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$	$P2_1/c$	4	$20\bar{2}$	172	100	11 (1958), 782
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$	$P\bar{1}$	2	$02\bar{2}$	-93	75	11 (1958), 803
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5\text{S}$	$P2_1/c$	4	022	-144	77	11 (1958), 808

1) 表中第四栏($2H_0$)所选择的一般为相应化合物之一绝对值较大,且只含偶数衍射指标的结构振幅之指标。第六栏的百分数则只是对于某一个零层衍射数据进行统计而得。

从这些统计结果可见本法对于一般无机化合物、金属化合物和含重(或較重)原子的有机化合物估计可用。对于一般有机化合物来说,因其数据符合(2)式的程度变化较大(多数在 50%—60% 之間,少数在 60% 以上,个别有小于 50% 的。其数据在上表中略而未載),本法如何应用尚有待探討。

四、結 語

本文只是对 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数的仿派特逊函数用法进行了初步探討。探討的结果表明,在中心对称型结构的情况下 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图可提供异于派特逊函数图所能提供的情报,利用实验数据所作出的 $\mathcal{F}^{\text{III}}$ 函数图在一般情况下(即除有机化合物以外)很可能是 $\mathcal{F}^{\text{II}}$ 函数图的相当好的近似,因而,似可认为此法应用于晶体结构分析工作的可能性已得到初步肯定,但有待于进一步探討和实践的考驗。

致謝: 謹对在工作中給以多方协助的駱薇薇、潘石麟、陈鳴琴、朱裕貞、朱世琦、朱世康、王博义等同志致衷心的謝意。

参 考 文 献

- [1] 周介湘, 物理学报, **19** (1963), 442.
- [2] 周介湘、潘石麟、孙維堃、乐美龙, 物理学报, **19** (1963), 560.
- [3] Cochran, W. *Acta Cryst.*, **5** (1952), 65.
- [4] Китаѣгородский, А. И., Теория структурного Анализа, Изд. АН СССР, Москва (1957).
- [5] Brown, C. J., *Acta Cryst.*, **2** (1949), 167.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИИ $\mathcal{F}^{II}$ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ КРИСТАЛЛОВ ПО АНАЛОГИЮ С МЕТОДОМ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИИ ПАТТЕРСОНА

Чжоу Де-сян, Цын Пэ-чжу, Ма Ли-тонь

Обсуждена возможность применения функции $\mathcal{F}^{II}$ в структурном анализе кристаллов по аналогии с методом применения функции паттерсона при условиях, когда структура кристаллов имеет центр симметрии. Для иллюстрации метода приведены в тексте проекции и сечение функции $\mathcal{F}^{II}$ известной структуры $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обсужден предел применимости данного метода.