第35卷 第5期 物 理 学 报 Vol. 35, No. 5
1986 年 5 月 ACTA PHYSICA SINICA May, 1986

用中子衍射测定 DTGS 晶体中氘原子的位置

成之绪 程玉芬 张洋霖 严启伟
(中国原子能科学研究院) (中国科学院物理研究所)

1985 年 7 月 8 日收到

提 要

用中子四圆衍射仪测量了部分氘化的硫酸三甘氨酸的晶体结构. 所得结果与 TGS 做了比较: 三个甘氨酸基团之间的距离有所增加, 晶胞轴长 a, b, c 的相对增加量分别为 4.7‰, 5.0‰, 1.9‰; 氘占有氢位置的几率, 明显地分成两类: 与碳相联系的氢位置的占有几率为 0; 其它氢位置的占有几率为 0.84 ± 0.03.

一、引 言

硫酸三甘氨酸 ($[NH_2CH_2(COOH)]_3 \cdot H_2SO_4$, 简称 TGS) 是一种优良的铁电晶体, 它具有较好的热释电性和低的介电常数, 是一种较好的热释电材料. 其缺点是容易退极化, 居里温度低. 为了克服这些缺点, 提高应用价值, 不少人做了许多探索[1-5], 用氢的同位素氘替换氢原子就是其方法之一. TGS 的晶体, 在室温下, 属 P_{2_1} 空间群, 其晶体结构已有报道[6], 但氘替换氢原子以后, 对结构的影响等均未见报道. 本工作试图利用中子衍射方法研究氘化后, 对氢原子位置的影响以及氘取代各氢位置的几率, 并将实验结果与 Kay 和 Kleinberg 的结果[6]做了比较.

二、实 验 测 量

实验是在中国原子能科学研究院的重水反应堆旁的中子四圆衍射仪[7]上完成的. 样品是由山东大学晶体材料研究所提供的. 在室温下, 所用样品为 $\phi \approx 3.5$mm 的准球形, 将样品 b 轴近似平行于 φ 轴放置. 单色器采用 Ge(111), 波长为 1.698 Å. 收集三维数据范围 2θ 到 100°, 测量数据按反应堆运行功率归一. 测量中, 对 $2\theta \leqslant 65°$ 用 ω 扫描, $2\theta > 64°$ 范围用 2θ—ω 扫描方式, 根据 64—65° 范围内的 F^2 数据进行归一. 另外取了两个参考反射峰, 经常地进行监测. 考虑到氢的非相干散射影响, 对数据做了吸收和各向同性消光修正. 共测 792 个峰, 对等效的峰取平均值; 用于数据处理的独立峰 478 个, 测量的相对值列于表 1 中.

为了考察多晶面的同时布喇格衍射 (cooperative reflection) 的影响, 随机抽取 8 个峰,

表 1 观测和计算的结构因子

h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$	h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$
0	0	−3	2.10	2.22	6	0	0	12.93	14.50
0	0	3	1.45	2.22	6	0	2	12.95	16.22
0	0	−1	9.51	8.83	7	0	−3	1.38	9.44
0	0	1	8.50	8.83	7	0	−4	6.40	8.69
0	0	−2	72.52	69.90	7	0	0	26.68	32.16
0	0	2	68.88	69.90	7	0	1	22.77	21.51
1	0	−2	1.06	0.66	7	0	−2	27.36	22.92
1	0	−3	2.82	2.61	7	0	−1	40.49	56.42
1	0	−1	9.96	10.43	0	1	−3	11.48	12.06
1	0	0	10.02	8.62	0	1	−1	19.35	18.44
1	0	2	3.74	3.17	0	1	1	17.66	18.44
1	0	3	3.34	3.17	0	1	3	11.38	12.06
1	0	1	42.12	39.87	0	1	−2	16.96	17.70
1	0	4	52.42	48.72	0	1	2	17.07	17.70
2	0	−3	0.17	0.52	0	1	−4	26.96	24.67
2	0	2	1.87	1.85	0	1	4	26.93	24.67
2	0	3	2.95	2.22	1	1	−1	5.44	5.06
2	0	−2	37.65	38.99	1	1	1	4.83	3.52
2	0	−1	64.89	73.77	1	1	2	6.37	6.86
2	0	0	68.86	73.00	1	1	−3	8.44	10.34
2	0	1	60.60	62.03	1	1	−2	13.76	13.69
2	0	−4	42.08	39.51	1	1	3	11.96	17.36
2	0	4	35.42	34.25	1	1	−4	7.45	6.37
3	0	−2	0.57	0.72	1	1	4	5.30	2.89
3	0	0	1.88	2.51	2	1	−3	2.03	1.24
3	0	−4	2.31	1.56	2	1	−2	2.50	2.50
3	0	2	7.35	7.98	2	1	2	0.98	0.97
3	0	−3	31.27	37.24	2	1	−1	14.42	14.88
3	0	−1	52.54	57.88	2	1	1	8.87	9.50
3	0	1	89.36	98.15	2	1	3	8.44	6.24
4	0	0	2.16	3.17	2	1	0	34.17	36.42
4	0	−4	1.36	12.86	2	1	−4	14.75	15.82
4	0	2	3.73	4.39	3	1	−3	1.59	2.83
4	0	−3	9.91	13.27	3	1	0	0.27	0.14
4	0	−1	9.34	9.89	3	1	2	4.03	4.49
4	0	−2	16.51	19.36	3	1	−4	2.56	2.31
4	0	3	2.21	3.64	3	1	−2	9.21	9.18
4	0	1	66.63	83.13	3	1	−1	8.76	9.56
5	0	−2	4.75	5.25	3	1	3	6.11	3.91
5	0	−1	9.94	10.73	3	1	1	21.35	24.08
5	0	0	13.12	18.17	4	1	−3	0.40	0.65
5	0	−4	14.35	16.46	4	1	−2	0.60	0.90
5	0	1	18.63	21.45	4	1	−4	2.11	2.24
5	0	2	10.54	7.17	4	1	−3	0.55	0.65
6	0	−4	1.04	2.48	4	1	0	6.33	7.95
6	0	−3	6.05	8.34	4	1	1	2.56	1.68
6	0	−2	15.56	13.39	4	1	3	8.19	8.93

表 1（续）

h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$	h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$
4	1	−1	16.64	16.57	3	2	2	0.48	0.39
5	1	−2	2.42	2.37	3	2	−3	3.53	3.53
5	1	−4	1.83	0.58	3	2	0	5.09	3.77
5	1	−3	1.71	1.63	3	2	−4	2.94	2.38
5	1	2	2.19	1.05	3	2	1	39.65	45.06
5	1	−1	4.49	5.40	4	2	−3	2.06	2.38
5	1	0	10.00	12.40	4	2	−2	1.58	1.57
5	1	1	16.88	18.40	4	2	1	1.81	2.27
6	1	1	1.94	0.54	4	2	2	1.87	1.94
6	1	−4	6.47	7.70	4	2	3	3.14	1.05
6	1	−2	9.08	8.91	4	2	0	21.50	28.76
6	1	0	6.37	6.51	4	2	−1	37.31	43.21
6	1	2	13.80	18.43	5	2	−3	1.58	0.38
6	1	−1	29.89	34.25	5	2	−1	3.79	4.85
7	1	−3	1.20	1.77	5	2	0	5.47	5.20
7	1	0	2.58	3.78	5	2	1	5.28	4.28
7	1	−2	7.23	5.22	5	2	−2	15.97	21.06
7	1	−1	7.45	7.27	6	2	−3	2.39	3.00
7	1	−4	18.34	23.46	6	2	−4	4.10	3.02
7	1	1	12.50	15.85	6	2	−2	2.76	2.77
0	2	0	7.36	6.96	6	2	1	5.90	6.23
0	2	−4	3.93	5.34	6	2	2	4.43	2.14
0	2	4	4.84	5.34	6	2	−1	7.96	7.74
0	2	−3	18.14	20.81	6	2	0	21.87	23.75
0	2	3	19.40	20.81	7	2	0	3.02	3.52
0	2	−1	48.51	42.74	7	2	−2	7.73	7.75
0	2	1	49.21	42.74	7	2	−3	7.06	8.28
0	2	−2	51.63	49.68	7	2	1	10.32	6.45
0	2	2	59.95	49.68	7	2	−4	53.85	44.75
1	2	−4	4.73	4.29	0	3	−4	0.98	1.72
1	2	2	7.47	6.74	0	3	4	0.97	1.72
1	2	−1	20.62	16.82	0	3	−2	6.40	6.08
1	2	0	22.79	20.97	0	3	−3	11.22	16.62
1	2	3	18.33	32.17	0	3	2	6.71	6.08
1	2	−2	23.61	21.35	0	3	3	12.51	16.62
1	2	1	45.14	40.98	0	3	−1	50.71	44.38
2	2	4	2.41	3.33	1	3	−2	2.62	2.22
2	2	0	7.88	7.98	1	3	−3	7.97	7.74
2	2	1	2.76	1.89	1	3	3	7.63	6.88
2	2	−3	8.75	12.88	1	3	4	6.08	4.84
2	2	−2	14.62	10.92	1	3	1	16.77	17.35
2	2	2	16.52	17.31	1	3	0	39.04	37.26
2	2	−4	15.52	16.14	1	3	2	26.79	26.14
2	2	4	14.36	3.33	1	3	−4	24.99	19.80
2	2	3	25.06	22.13	1	3	−1	144.73	110.83
3	2	−2	1.20	1.31	2	3	−2	0.35	0.44
3	2	−1	1.83	1.73	2	3	0	2.46	2.19

表 1（续）

h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$	h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$
2	3	1	2.20	2.59	1	4	2	7.50	9.33
2	3	−1	4.10	2.77	1	4	1	18.97	19.35
2	3	4	4.09	3.33	1	4	−4	13.56	6.78
2	3	2	6.14	5.56	1	4	0	80.14	73.47
2	3	−4	15.73	14.83	1	4	4	60.61	57.69
2	3	3	13.58	13.10	1	4	−1	117.46	99.57
3	3	−3	0.76	0.98	2	4	−3	0.56	0.52
3	3	−1	4.34	3.65	2	4	1	1.93	2.45
3	3	2	2.94	2.17	2	4	−2	3.61	2.73
3	3	0	11.41	12.14	2	4	0	3.98	5.18
3	3	1	17.24	18.27	2	4	2	3.84	4.16
3	3	−4	17.82	16.77	2	4	−1	11.43	12.25
3	3	3	13.22	10.58	3	4	1	2.03	2.19
3	3	−2	44.02	41.86	3	4	−2	5.17	5.27
4	3	−3	1.01	0.61	3	4	0	5.08	7.14
4	3	−2	2.31	2.46	3	4	−3	9.26	12.47
4	3	1	1.82	2.01	3	4	−1	11.13	10.39
4	3	−1	7.00	9.71	3	4	−4	12.52	10.63
4	3	−4	4.14	2.53	3	4	2	12.89	13.28
4	3	2	5.16	3.42	3	4	3	14.09	14.17
4	3	0	17.90	18.97	4	4	1	0.44	0.35
4	3	3	15.06	15.30	4	4	−4	1.64	0.95
5	3	−2	1.29	1.42	4	4	−2	3.07	4.73
5	3	−3	2.28	2.34	4	4	−1	4.11	5.35
5	3	1	1.01	1.02	4	4	0	11.07	14.47
5	3	2	4.64	2.71	4	4	3	19.85	20.12
5	3	−1	9.42	8.16	4	4	−3	30.87	30.94
5	3	0	13.27	16.28	4	4	2	28.71	22.37
5	3	−4	6.98	7.22	5	4	0	7.27	8.03
6	3	−2	2.65	1.42	5	4	2	6.54	5.04
6	3	−4	12.35	14.01	5	4	−3	12.40	12.61
6	3	−3	20.70	21.40	5	4	1	11.46	11.48
7	3	0	1.12	1.13	5	4	−1	22.58	23.66
7	3	−3	7.33	6.90	5	4	−2	25.96	28.93
7	3	−2	5.87	5.47	5	4	−4	91.07	82.16
7	3	−1	13.09	16.13	6	4	−4	4.04	5.51
0	4	−2	0.70	0.57	6	4	1	3.04	2.08
0	4	2	0.69	0.57	6	4	−3	12.95	12.25
0	4	1	14.01	13.90	6	4	−1	16.61	21.34
0	4	−1	14.22	13.90	6	4	0	48.62	50.18
0	4	−4	9.91	11.17	7n	4	−1	12.50	9.27
0	4	−3	15.40	15.87	0	5	−2	2.53	2.65
0	4	4	11.88	11.17	0	5	2	2.35	2.65
0	4	3	18.59	15.87	0	5	−1	7.93	8.00
0	4	0	143.90	142.89	0	5	1	8.55	8.00
1	4	−2	4.49	4.75	0	5	−4	8.38	7.26
1	4	3	3.66	3.08	0	5	4	7.82	7.26

表 1（续）

h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$	h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$
1	5	−2	0.80	0.43	0	6	−4	28.67	28.78
1	5	1	0.65	0.90	0	6	0	53.12	55.04
1	5	2	0.14	0.60	0	6	−2	55.94	54.49
1	5	−4	6.23	8.80	0	6	−2	56.27	54.49
1	5	3	8.25	5.99	1	6	0	1.15	1.10
1	5	4	7.78	5.28	1	6	−4	3.48	2.51
1	5	−1	29.82	24.99	1	6	3	5.42	5.27
1	5	−3	66.69	54.41	1	6	−1	11.19	10.97
1	5	0	63.00	65.13	1	6	3	6.82	5.32
2	5	−1	1.35	0.60	1	6	−2	30.62	33.46
2	5	2	2.54	2.58	1	6	2	68.39	63.37
2	5	0	11.02	11.87	0	6	−3	16.28	13.46
2	5	1	7.26	5.63	0	6	3	15.60	13.46
2	5	−4	6.49	6.86	0	6	4	25.60	28.78
2	5	3	10.25	10.59	2	6	−2	0.56	0.18
2	5	−2	21.91	22.65	2	6	−1	1.86	1.49
2	5	−3	18.04	18.69	2	6	0	1.70	1.72
3	5	1	1.02	0.91	2	6	1	0.84	0.74
3	5	0	3.00	3.19	2	6	−3	2.56	2.32
3	5	−3	5.11	8.74	2	6	−4	7.44	5.25
3	5	2	4.26	4.68	2	6	3	16.31	17.33
3	5	3	3.07	4.55	2	6	2	36.41	37.58
3	5	−2	28.66	27.48	3	6	1	2.54	1.66
3	5	−1	42.07	44.45	3	6	−2	9.05	13.77
3	5	−4	32.77	39.21	3	6	3	7.78	8.95
4	5	−2	1.36	1.66	3	6	0	14.36	15.84
4	5	−1	6.80	8.44	3	6	−3	13.68	10.30
4	5	0	5.95	6.31	3	6	1	13.38	13.56
4	5	−4	2.94	1.20	3	6	−4	24.49	16.19
4	5	−3	5.02	3.40	4	6	−4	3.08	7.61
4	5	2	4.32	1.67	4	6	0	2.97	3.35
4	5	1	13.33	15.46	4	6	1	5.59	6.40
5	5	−2	1.77	3.05	4	6	−2	6.30	6.88
5	5	−3	9.68	10.12	4	6	2	11.46	12.79
5	5	2	6.24	3.95	4	6	−1	23.35	21.78
5	5	0	15.23	15.10	5	6	−1	3.10	2.69
5	5	−1	17.89	14.85	5	6	1	3.45	2.40
5	5	1	29.65	25.59	5	6	0	12.57	12.87
6	5	1	9.26	10.73	6	6	−1	4.48	2.91
6	5	−1	15.45	12.65	6	6	−2	10.71	11.76
6	5	0	24.61	20.96	6	6	0	5.42	1.82
6	5	−3	29.65	25.43	6	6	−3	13.10	11.75
7	5	−1	1.89	1.73	6	6	1	12.50	16.18
7	5	−2	3.07	2.21	7	6	−1	3.31	4.79
7	5	−3	5.65	4.27	7	6	−2	8.58	12.38
7	5	0	7.33	6.54	0	7	−2	3.84	2.97
0	6	−1	0.48	0.62	0	7	2	4.83	2.97

表 1（续）

h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$	h	k	l	$F_{测量}$	$F_{计算}$
0	7	1	84.10	80.24	3	8	0	4.61	7.66
0	7	−1	92.75	80.24	3	8	−1	8.15	8.29
1	7	0	1.11	1.41	4	8	1	5.60	4.01
1	7	1	1.29	5.76	4	8	−2	11.11	9.67
1	7	−2	3.90	4.59	4	5	0	19.41	16.62
1	7	3	4.83	4.87	5	8	−3	1.49	0.37
1	7	2	7.93	7.89	5	8	−2	7.11	8.11
1	7	−3	11.44	7.75	5	8	−1	10.61	11.26
2	7	1	3.66	2.69	5	8	0	9.77	8.86
2	7	3	5.54	6.41	5	8	−1	8.13	6.88
2	7	−3	4.58	0.91	0	9	2	15.30	16.05
2	7	−2	12.35	9.77	0	9	−2	21.55	16.05
3	7	−3	4.09	3.37	0	9	−1	99.40	77.56
3	7	2	3.50	4.62	0	9	1	103.01	77.56
3	7	−2	8.17	10.32	1	9	−3	2.24	1.80
3	7	0	14.78	14.12	1	9	0	1.42	0.56
3	7	−4	22.44	23.10	1	9	−1	22.64	12.80
4	7	−1	6.34	10.72	2	9	−1	2.2	1.35
4	7	−2	9.24	8.77	2	9	2	1.37	1.11
4	7	2	7.59	6.02	2	9	1	2.78	1.23
4	7	0	15.02	20.49	2	9	0	11.76	8.93
4	7	−3	14.27	7.36	2	9	−3	20.99	17.45
4	7	1	15.82	14.01	2	9	−2	82.10	59.42
5	7	−3	6.24	5.19	3	9	−3	2.11	1.05
5	7	0	7.26	7.14	3	9	−2	10.84	12.57
5	7	−1	23.81	16.77	3	9	0	6.04	3.83
6	7	−1	4.68	3.81	4	9	−2	3.75	0.07
6	7	−2	14.46	12.94	4	9	0	4.10	2.51
6	7	0	24.09	28.99	5	9	−1	15.23	7.03
0	8	−3	3.79	0.73	0	10	1	1.27	2.31
0	8	−2	2.81	2.38	0	10	−2	7.03	6.15
0	8	2	3.72	2.38	0	10	2	6.19	6.15
0	8	1	33.33	28.46	0	10	0	8.44	2.23
0	8	0	100.05	87.79	1	10	−2	3.13	1.20
0	8	3	2.09	0.73	1	10	−1	4.82	3.05
1	8	−2	5.47	1.99	1	10	1	2.76	0.96
1	8	0	8.03	9.52	1	10	0	6.05	4.90
1	8	2	7.76	3.79	2	10	0	1.75	2.85
1	8	−3	11.86	11.38	2	10	1	10.96	13.16
1	8	1	12.27	12.25	2	10	−1	7.58	1.30
1	8	−1	103.31	87.60	3	10	−1	2.67	0.61
2	8	2	5.29	5.26	4	10	−1	38.15	37.11
2	8	−3	9.64	9.17	0	11	−1	28.57	25.24
2	8	−1	10.78	11.41	0	11	1	21.79	25.24
2	8	1	10.91	12.03	1	11	0	2.27	1.95
2	8	−2	11.73	11.02	1	11	−1	26.76	21.34
2	8	0	32.78	32.84	2	11	0	5.49	2.40
3	8	−2	1.34	3.65					

做非等分方式收集数据（$\psi = 3°$），结果表明对强度的影响不大于 10%，因此在目前的实验条件下，可以不考虑多晶面的布喇格衍射的影响.

此实验表明，中子四圆衍射仪（$\lambda = 1.698$ Å）对含氢量约 20%（原子比）的中等分子样品，仍可进行测量和结构分析.

表 2　DTGS 的晶体中原子位置

	x	y	z	b
S	−0.0109	0.2482	0.2212	3.25099
O_1	0.8546	0.2443	0.0131	1.98119
O_2	0.9638	0.2845	0.4584	2.21892
O_3	0.0909	0.1517	0.2048	2.45718
O_4	0.0861	0.3432	0.2178	4.01186
O_I	0.6093	0.2538	1.0833	1.71051
O_I'	0.4939	0.2702	0.6768	2.62040
C_I	0.4900	0.2619	0.8803	2.23900
C_I^N	0.3384	0.2530	0.9213	2.10630
N_I	0.3622	0.2106	1.1680	3.12817
$D(H)_1$	0.7054	0.2479	1.04713	0.92426
H_2	0.2956	0.3342	0.8973	4.05774
H_3	0.2561	0.1978	0.7766	4.61030
$D(H)_4$	0.4226	0.1418	1.1936	1.70970
$D(H)_5$	0.2585	0.1891	1.1828	3.78631
$D(H)_6$	0.4151	0.2518	1.3082	3.63445
O_{II}	0.2253	0.5058	0.7696	1.94542
O_{II}'	0.4594	0.5315	0.8001	1.29760
C_{II}	0.3200	0.5286	0.6872	1.33621
C_{II}^N	0.2693	0.5656	0.4190	2.23448
N_{II}	0.1062	0.5672	0.3018	2.38985
H_8	0.3269	0.5264	0.3168	5.32253
H_9	0.3078	0.6492	0.3997	2.81514
$D(H)_{10}$	0.0603	0.4906	0.2851	2.99720
$D(H)_{11}$	0.0702	0.5961	0.1099	2.46711
$D(H)_{12}$	0.0538	0.6076	0.3870	2.46462
O_{III}	0.7822	0.4952	0.2423	2.34997
O_{III}'	0.5557	0.4814	0.2459	3.09920
C_{III}	0.6984	0.4750	0.3355	2.27183
C_{III}^N	0.7507	0.4257	0.6031	2.25145
N_{III}	0.9229	0.4219	0.7064	4.25787
$D(H)_7$	0.5108	0.5043	1.0513	1.44083
H_{13}	0.7185	0.4773	0.7337	3.00838
H_{14}	0.7212	0.3534	0.6000	3.45637
$D(H)_{15}$	0.9685	0.4976	0.7174	1.15947
$D(H)_{16}$	0.9528	0.3916	0.8788	1.55723
$D(H)_{17}$	0.9555	0.3707	0.5987	2.53199

三、数据分析与讨论

对精确测量的 24 个中等强度衍射峰，在 Mini-6 小型机上，用精修晶胞参数的程序 RAFIN 进行计算，获得 $a = 9.462$, $b = 12.706$, $c = 5.746$, $\beta = 110.35°$. 与未氘化的 TGS 晶胞参数[8]相比，各轴长均有所增加，$\Delta a/a = 4.7‰$, $\Delta b/b = 4.95‰$, $\Delta c/c = 1.9‰$; 用此参数计算的各散射矢量位置均符合得比较好. 这种变化，可能是由于三个甘氨酸基团之间的膨胀引起的.

实验数据在中国科学院物理研究所的 VM370 计算机上用标准的结构分析通用程序 SHELEX 进行 Fourier 合成. 测量数据 F_{hkl} 值的位相是根据文献 [6] 列出的非氢原子坐标计算出的相角. 从计算的三维密度分布图上可以比较清楚地看出氢原子、氘原子以及其它各原子的位置. 它们与 Kay 等人[6]的数据基本上相符. 需说明的是 Kay 等人的实验是在样品上加外电场 500V/cm，而我们测量的结果未加外电场. 由此可见，对热释电晶体，是否加外电场测量，对样品原子坐标位置影响不大.

以后用准对角矩阵最小二乘法修正程序 ORXFLS4 对原子坐标进行精修. 最初采取各向同性温度因子，只修氘原子坐标；然后加入未被氘代换的氢原子；最后对全部原子，甚至对氢、氘的散射振幅同时进行精修. 从结构分析得到独立区中 37 个原子的坐标数据，连同各向同性温度因子 B，列于表 2. 给出的偏差因子 $R = 0.097$，使用的相干散射振幅 $b_S = 0.28$, $b_O = 0.58$, $b_C = 0.665$, $b_N = 0.94$, $b_H = -0.374$, $b_D = 0.667$，单位均为 10^{-12}cm.

表 3 “氢”原子的散射振幅及氘化率

“氢”原子	相干散射长度 b	氘化率 p(*)
$D(H)_1$	0.522	0.861
H_2	−0.316	0.056
H_3	−0.386(?)	−0.012(?)
$D(H)_4$	0.496	0.836
$D(H)_5$	0.598	0.934
$D(H)_6$	0.478	0.819
H_8	−0.315	0.056
H_9	−0.347	0.028
$D(H)_{10}$	0.528	0.867
$D(H)_{11}$	0.507	0.846
$D(H)_{12}$	0.500	0.840
$D(H)_7$	0.452	0.793
H_{13}	−0.342	0.031
H_{14}	−0.370	0.004
$D(H)_{15}$	0.485	0.825
$D(H)_{16}$	0.480	0.821
$D(H)_{17}$	0.493	0.833

(*) 利用关系式

$$P = \frac{b - b_H}{b_D - b_H} = \frac{b + 0.374}{1.041},$$

与碳相连的 6 个氢原子平均氘化量 $\bar{P} = 0.03 \pm 0.03$; 与其它 11 个氢原子平均氘化量 $\bar{P} = 0.84 \pm 0.03$.

将"氢"原子位置的中子散射振幅的取值列于表 3，把此值视为氢、氘原子散射振幅的统计平均值，由此可推算出各氢原子位置的氘含量．其值明显地分为两类，与碳相连的"氢"原子，氘化率 0.03±0.03．而非碳氢键的"氢"原子，氘化率约为 0.84±0.03．氘原子明显地优先取代与氮、氧相联系的"氢"原子．与此相应，测量的 T_C 由 49℃ 上升到 58℃，

表 4　DTGS，TGS 样品键长、原子距离及其比值

	键　长		键长比的平均值
	DTGS	TGS(*)	
C_I-H_2	1.10	1.15	0.97±0.03
C_I-H_3	1.16	1.15	
$C_{II}-H_8$	1.06	1.06	
$C_{II}-H_9$	1.14	1.15	
$C_{III}-H_{13}$	1.12	1.18	
$C_{III}-H_{14}$	0.96	1.04	
C_I-O_I	1.32	1.32	0.98±0.02
$C_I-O'_I$	1.19	1.21	
$C_{II}-O_{II}$	1.19	1.25	
$C_{II}-O'_{II}$	1.25	1.25	
$C_{III}-O_{III}$	1.13	1.18	
$C_{III}-O'_{III}$	1.27	1.31	
$C_I-C_I^N$	1.53	1.51	1.02±0.03
$C_{II}-C_{II}^N$	1.52	1.54	
$C_{III}-C_{III}^N$	1.57	1.50	
$C_I^N-N_I$	1.46	1.46	1.00±0.01
$C_{II}^N-N_{II}$	1.45	1.45	
$C_{III}^N-N_{III}$	1.53	1.51	
$N_I-D(H)_4$	1.03	0.97	1.01±0.04
$N_I-D(H)_5$	1.05	1.06	
$N_I-D(H)_6$	0.95	1.00	
$N_{II}-D(H)_{10}$	1.06	0.99	
$N_{II}-D(H)_{11}$	1.10	1.06	
$N_{II}-D(H)_{12}$	0.96	0.97	
$N_{III}-D(H)_{15}$	1.05	1.06	
$N_{III}-D(H)_{16}$	1.01	0.96	
$N_{III}-D(H)_{17}$	1.02	1.05	
$O_I-D(H)_1$	1.00	1.00	1.00±0.01
$O'_{III}-D(H)_7$	1.09	1.10	
	原子距离		距离比的平均值
	DTGS	TGS*	
N_I-N_{II}	6.54	6.52	1.006±0.002
$N_{II}-N_{III}$	7.49	7.43	
N_I-N_{III}	7.22	7.19	

(*) TGS 样品数据取自文献 [6].

可见 TGS 的热释电系数及临界转变温度与非碳氢键有直接关系.

从结构分析得到的氢(氘)键长，以及其它原子间距与 Kay 等人[6]结果一起列于表 4. 由表 4 可看出 DTGS、TGS 样品的甘氨酸基团内各键长度比值，在误差范围内，基本不变，而基团之间的N—N距离比值为 1.006±0.002. 也就是说，三个基团之间的距离有所增大. 这也许是由于氘的参与，使基团间的相互作用势减弱了. 所以，测量得到 DTGS 单胞的轴长均有所增加，也是不足奇怪的.

至于氢氮键、氢氧键对自发极化常数，居里温度 T_C 和热释电性有何影响，有待于通过相变点 T_C 上、下晶体结构变化的分析和比较来进一步探讨. 这有待于我们对样品在相变点以上温度进行实验测量和数据分析.

山东大学晶体材料研究所为本工作顺利完成，提供了样品;在整个工作中与蒋民华、房水昌同志进行过认真的讨论;牛世文同志提出过有益的意见; 杨同华同志参加了数据整理的部分工作，在此深表感谢.

参 考 文 献

[1] P. Felix *et al.*, *Ferroelectrics*, **17**(1978), 543.
[2] J. E. Gordon and D. G. Boal, *Ferroelectrics*, **17**(1977), 411.
[3] V. Winter Feldt *et al.*, *Ferroelectrics* **15**(1977), 21.
[4] K. L. Bye *et al.*, *Ferroelectrics*, **7**(1974), 179.
[5] 房水昌等，山东大学学报，(4)(1984)，112.
[6] M. L. Kay and R. Kleinberg, *Ferroelectrics*, **5**(1973), 45.
[7] 程玉芬等，中子四圆衍射仪，原子能科学技术，待发表.
[8] S. Hoshino *et al.*, *Phys. Rev.*, **115**(1959), 323.

ATOMIC POSITIONS OF DEUTERIUM IN DTGS CRYSTAL DETERMINED BY NEUTRON DIFFRACTION

CHENG ZHI-XU CHENG YU-FEN
(Institute of Atomic Energy P. O. Box 275, Beijing)
ZHANG PAN-LIN YAN QI-WEI
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystal structure of the partly deuterized triglycine sulfate was studied by four-circle neutron diffractometer. The result is compared with TGS data obtained by Kay et al. The distance between triglycines groups increases hlightly by deuterization. The relative increases of lattice parameters a, b and c are 0.47%, 0.50%, 0.19%, respectively. The probability of deuterium substitution, P, on various hydrogen sites is obviously divided into two classes; $P=0$ for hydrogens locked in C-H bonds, while $P=0.84\pm0.03$ for all the others.