

全国第二次物质结构学术会议

论文摘要汇编

中国科学院福建物质结构研究所情报室编

编 者 按

全国第二次物质结构学术会议于1978年12月8日至14日在福州召开。大会参加者有大专院校、科研以及产业部门共129个单位，来自各地代表有320多名，会议收到论文280多篇。

为了加强情报资料交流，促进物质结构科研工作的进一步发展，特将会议论文摘要汇编成册。根据作者的意见，本册仅收录摘要273篇，分成六大部分。限于时间仓促和编者的业务水平，以及印刷力量不足，无疑在文章分类、版面安排、图表绘制等方面都存在不少缺点和错误，恳切希望各位作者和读者提出批评指正。

最后，祝我国物质结构工作者努力攀登世界科学高峰，夺取更加优异的成绩！

资 料 组

目 录

第一部分:

综述报告..... (1—9)

第二部分:

晶体结构和X射线衍射..... (10—89)

第三部分:

分子光谱..... (90—127)

第四部分:

波谱..... (128—162)

第五部分:

结构化学 (结构与性能关系) (163—216)

第六部分:

量子化学与电子计算机..... (217—285)

• 为节省篇幅, 每篇摘要后的参考文献一般不予刊载, 请著者鉴谅。

第一部分——综述报告

1. $X\alpha$ 方法及其应用.....(1)
2. 原子簇化合物的结构化学.....(2)
3. 同系线性规律的量子化学基础.....(2)
4. 催化作用的结构化学问题.....(3)
5. 有机金属的结构化学问题.....(3)
6. 非平衡系统的自组织作用——“耗散结构”理论及其应用简介.....(5)
7. 近年来我国矿物晶体结构分析的进展.....(6)
8. 生物大分子的结构化学.....(7)
9. 金属催化剂表面结构化学的进展.....(8)
10. 探索新技术材料的结构化学问题.....(9)

$X\alpha$ 方法 及其 应用

唐敦庆 杨忠志

(吉林大学)

本文第一部分评述了 $X\alpha$ 方法。1951年, Slater将电子交换作用能用统计平均近似, 代入Hartree-Fock-Roothaan方程, 得到 $X\alpha$ 方程。现在经过发展, 广泛用于原子、分子和晶体的电子结构的计算, 结果较好。

$X\alpha$ 方法的优点为: (1) 计算比较简单, 工作量仅为从头计算的百分之一, 甚至更少; (2) 用过渡态理论计算的能级, 与能谱数据比较接近; (3) 对多原子簇的计算结果较好。其缺点为: (1) 计算结果的精度赶不上从头计算, 特别是总能量; (2) 对共轭分子的计算结果不好。

第二部分介绍了关于原子簇的 $X\alpha$ 计算。这与催化、固体物理、合成与结构化学有密切的联系。着重介绍了金属多原子簇电子结构与催化性能间的关系, 计算指出优良催化剂必须具备的条件为: Fermi能级附近态密度要大, 面轨道要多, 而且延伸度大。

第三部分介绍了轨道电负性的概念, 它在 $X\alpha$ 方法的表达式以及与化学反应活性间的关系。

主要参考文献

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385(1951).
- [2] J. C. Slater, in Advances in Quantum Chemistry(P. O. Lowdin, ed.), Vol. 6, Academic Press, New York(1972), P. 1.

- [3] K. H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3085(1966)
 [4] K. H. Johnson, Advan. Quantum Chem. 7, 143. (1973)
 [5] A. Segal, Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Plenum Press, New York and London, (1977)

原子簇化合物的结构化学

卢嘉锡

(中国科学院福建物质结构研究所)

本文从Wade建议的原子簇化合物的“簇络成键电子对”概念出发,对一系列主要的建立在三角的多面体基础上的原子簇化合物,讨论了它们的分子结构特征和结构化学规律,而对Wade提出的原子簇分子构型规律进行相当详尽的论述和推广,接着又对建立在四角面六面体基础上的类立方烷 M_nX_n 型原子簇进行了讨论,发展出Wade指数 I_w 的概念,从而更简便地理解类立方烷 M_nX_n 型原子簇化合物的主要合成方法和典型化学反应。在这个看法的基础上,我们进而对固氮酶固氮活性中心的类双立方烷网兜状原子簇聚合体结构模型,讨论了它的合理性和正确性及其合成条件。

同系线性规律的量子化学基础

徐光宪 黎乐民

(北京大学化学系)

本文的目的是企图找到蒋明谦提出的同系线性规律的量子化学基础,但在研究过程中,我们改进了Huckel分子轨道法,对多稀稀的交替键长处理作了某些合理的假设和推广,得到同系物的分子轨道能级表示式为

$$E(n, k) = a + bX_k$$

$$X_k = \sin \frac{k\pi}{2N+1}, N = n + t$$

X_k 称为同系能级因子, n 为同系序数, t 为端基效应, 各种同系物的许多物理化学性质与 X_1 之间有很好的线性关系、其精确度, 专一性和广泛适用性不亚于同系因子 $\left(\frac{1}{\alpha_1}\right)^{2/n}$. X_1 与 $\left(\frac{1}{\alpha_1}\right)^{2/n}$ 有线性关系, 其相关系数高达0.9999。

催化作用的结构化学问题

蔡 启 瑞

(厦门大学化学系)

从催化剂的活性中心结构及其与反应分子的结构相互适应,讨论了若干类型的均相络合催化、复相络合催化和金属催化、以及金属酶催化的结构化学问题。最后讨论了固氮酶活性中心模型的演进及其推理依据,并指出了国内提出的两个模型(及其相应的演进)的同异之处。

有机金属的结构化学问题

钱人元 曹 镛

(中国科学院化学研究所)

有机化合物是共价键化合物,其晶体是分子晶格,分子间是范德华相互作用,长期以来作为优良的绝缘体。1954年发现芳烃—卤素电荷转移复合物具有相当高的电导(电导率 $\sim 10^{-1}$ 欧 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$),引起了巨大的认识上的改变。1962年找到新的电子受体四氰代对二次甲基苯醌(TCNQ, $\begin{smallmatrix} \text{NC} \\ \text{NC} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_2 = < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$),它与电子给体如喹啉等形成的复盐,其电导率超过 10^0 欧 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。1973年找到新的电子给体四硫代富瓦烯(TTF, $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} > = < \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$),与TCNQ形成离子自由基单盐TTF $\cdot$ TCNQ,其单晶具有一维金属电导,室温电导率已达 10^3 欧 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$,随温度下降而电导增大,到58°K时呈现巨大的电导峰,达 10^4 — 10^5 欧 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$,更低温度时转变为绝缘体。这样就建立了有机金属这一新的研究领域。到目前已发现50多种具有金属电导的有机化合物,其共同的结构特点是由平面共轭结构分子的电子给体—受体复合物,以离子自由基形式存在,其晶体结构由电子给体(D)和电子受体分子(A)各别堆砌成分列的分子柱,电导各向异性,导电最好的方向就是平面分子堆砌成柱的方向。这种准一维的有机金属导体,无论从固体物理的角度还是从结构化学的角度看都是富有興味值得深入研究的课题。

(一)晶体结构与金属电导。电导是固体的属性,所以是否成为金属导体主要决定于晶体结构而不单是分子结构。在晶体中D、A分子必须各自分列成柱,才能出现金属电导,如果晶体中分子堆砌是D—A分子交替的分子柱,就是半导体或绝缘体。对同一DA体系,晶体生长条件不同可以堆砌成不同的成柱方式,D或A分子如有不同的取代基也可引致不同的成柱方式。在分子柱中分子面间距必须均等,其面间距值小于相应的范德华距。如果柱内的

分子堆砌形成分子面间距不均等的二分子组成多分子组,就成为绝缘体或半导体。柱内平面分子的交迭方式,相邻分子的芳环都是错开迭合而不是齐整迭合。

(二)有机金属的电导特性。有机金属单晶的电导率一般在 10^2 欧 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 以上,随温度下降而增高。导电的载流子来源于平面共轭分子的非定域 π -电子,在晶体的分子柱内的一维周期性位函数作用下,可以引用能带导电模型。但分子柱上分子间的电子云交迭比较小,带宽比较窄,理论估计约0.4—0.5eV。单晶的电导率(σ)是强烈地各向异性的, $\delta_{\parallel}/\delta_{\perp}$ 往往达 10^2 — 10^3 。TTF·TCNQ单晶的横向电导率似乎仍显示金属电导的温度依赖性。

TTF·TCNQ及其同类物 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} X \\ X \end{matrix} = \begin{matrix} X \\ X \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$ TCNQ; $R_1, R_4 = H, CH_3, (CH_2)_3$;

$X = S, Se$ 在分子柱的堆砌方向的电导率($\delta_{\parallel}$)在降低温度时出现一电导峰值,更低温度时出现金属—绝缘体转变。电导峰的大小,尖锐程度和电导峰温度(T_m)随TTF同类物的化学结构而异。电导率的温度依赖性可表示为 $\delta(T) = \delta_0 \cdot f(T)$,当 $T > T_m$ 时 $f(T) = \frac{1}{1 + aT^n}$, $n = 2.3 \pm 0.1$, σ_0 值对同一种复合物的各个晶体都不同。当 $T < T_m$ 时 $f(T)$ 需用另一种函数形式表出。同一批制备的各个晶体、不同方法生长的晶体、不同实验室得到的晶体,其 $\sigma(T)$ 往往有很大差异, σ_m/σ_{RT} 值变化5~500。似乎对单晶电导值影响最大的因素是晶体的分子柱中分子堆砌的次序而不是化学杂质。TTF·TCNQ的载流子迁移率在室温时约 10^6 厘米 2 /伏·秒,测量霍尔迁移率有各向异性问题,且有两个导电分子柱的问题(D^+ 和 A^- 分子柱均导电),温度降低时迁移率增高,可达 10^8 厘米 2 /伏·秒量级,但载流子浓度减小。

(三)有机金属的相转变。1954年Peierls预言一维周期性金属晶格由于电子—声子相互作用是不稳定的结构,将导致晶格周期的畸变,形成超晶格,同时使电子状态从部分填满的能带分裂为完全填满的能带和空带,使金属变成窄禁带的半导体。TTF·TCNQ是Peierls型相变的一个实例,其转变温度 T_c 是54°K。有人认为这是TCNQ分子柱的Peierls相变温度,而在38°K是TTF分子柱的Peierls相变温度。大多数准一维有机金属都出现金属—绝缘体转变,但目前也报导有不出现这种转变的有机金属如六次甲基四硒代富瓦烯·TCNQ到0.045°K时仍是金属导体。

(四)电荷转移。DA电荷转移复合物中电荷转移程度($\rho_{C,T}$)对晶体的电导率有重要影响。电荷转移程度取决于($I_D - A_A$)值和 D^+A^- 在晶格上的库仑引力和极化引力间的平衡,式中 I_D 是电子给体D的离子化电位, A_A 是电子受体A的电子亲和电位。 $\rho_{C,T}$ 值很大或很小都是绝缘体或半导体,而具有金属电导的TCNQ单盐其 $\rho_{C,T} \approx 0.45-0.75$ 。从化学的观点看这相当于混合价态,从能带的角度看,电荷转移程度决定能带的电子填充程度,而半填充的能带方能成为金属导体。测定电荷转移复合物的 $\rho_{C,T}$ 值的实验方法包括X射线衍射直接测定电子密度分布,电荷转移对TCNQ的双键和TTF的双键线长的影响,在Peierls相变温度以下晶格畸变后的X线光子—声子散射或中子—声子散射,以及光电子能谱等方法。

(五)顺磁共振。有机金属的离子自由基显示很强很窄的顺磁共振吸收线,没有超精细结构,顺磁共振讯号完全由于电子自旋,g值接近自由电子的值,单晶的g值略有各向异性。ESR吸收线的强度和线宽均有温度依赖性,在 T_c 以上自旋磁化率随温度的降低而减小,线

宽随温度的降低而变宽。自旋在分子柱内显然是非定域的,否则应有超精细结构,但从其强度的温度依赖性来看,又似乎有能带间隙。在溶液中TTF⁺和TCNQ⁻离子自由基的g值不同,似乎TTF·TCNQ晶体应有两条ESR吸收线,但事实上只有一个吸收峰,说明TTF柱和TCNQ柱的自旋之间有强的相互作用。应该提到普通金属并无ESR讯号,也可以说其吸收线宽无穷大,而TTF·TCNQ类有机金属的ESR吸收线宽仅2—10高斯,也有些有机金属如四硒代富瓦烯·TCNQ复合物,其ESR吸收线宽约100—500高斯,而六次甲基四硒代富瓦烯·TCNQ无ESR讯号。

有机金属的分子结构、晶体结构和电导间的内在联系,对导电性能的理解,都还远没有弄清楚,一切只是一个初创的阶段,有待于今后的研究来逐渐阐明。

非平衡系统的自组织作用——“耗散结构” 理论及其应用简介

刘若庄

(北京师范大学化学系)

本报告介绍I. Prigogine学派提出的“耗散结构理论”及其在化学、生物系统中的应用。所谓耗散结构是指一个开放系统,在远离平衡的条件下,通过与外界连续地进行物质和能量的交换,可以出现的一种新型结构(具有时间或空间的“相干性”)。它是有序化的起源。用这种新观点可以说明化学中的自组织现象(浓度随时间振荡的化学反应以及具有空间耗散结构的化学反应)及生物界中的自组织作用(例如生物的进化)。内容包括:

I 耗散结构的热力学背景

(A) 负熵流可维持开放系统处于非平衡的定态:

$$\frac{d_e s}{dt} = - \frac{d_i s}{dt}$$

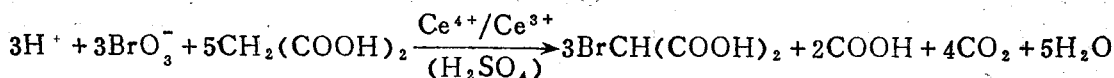
(B) 近平衡系统——证明它服从最小熵产生原理,不可能出现有序的耗散结构。

(C) 远离平衡的系统——从局域平衡的假定可得 $\frac{1}{2} \delta^2 S \leq 0$, 又可证明 $\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \delta^2 S \right]$

可以大于、小于或等于零。因此从微分方程解的稳定性理论可得:当外界的约束条件改变时,体系可从稳定的定态,通过不稳定的定态(由于扰动)进入新的稳定的定态(或时间、空间的周期解)——有序的耗散结构。

II 化学反应中的自组织作用(时间耗散结构示例)

以Belousov—Zhabotinski反应



为例从理论上分析了典型的“化学振荡”反应。

Ⅱ 进化论问题

讨论了生物大分子的单体聚合成二聚体的机理。(这是地球上生物以前进化的一个阶段)通过假设一种包括“自催化”及“模板”合成的机理,证明了当单体的前身分子浓度大于某个临界值时,由于动力学方程是非线性的,出现了多重定态解,因而二聚体浓度突然增大。并从非平衡热力学的观点对此加以论述。

Ⅵ 非平衡系统的随机理论

简单介绍了从随机理论建立非线性 Master 方程的过程。以及比利时学派企图从涨落来说明耗散结构形成的大意。

主要参考文献

G. Nicolis and I. Prigogine (1977), "Self-Organization in Non-equilibrium Systems" (Wiley-Interscience, New York)

近年来我国矿物晶体结构分析的进展

殷嘉志

(武汉地质学院)

矿物晶体结构的研究是矿物学研究的主流,近十年来国外发展很快,有了质的飞跃,我国在这方面大大地落后了,就国内来讲,比起其它领域的晶体结构分析来说,也是落后的。无论就成果的数量和质量方面来说都有很大差距。

在矿物晶体结构分析方面,在文化大革命前完成了葡萄石、黄耆矿、香花石、包头矿,羟硅铍石、钡解石,单斜镁星叶石、三斜锰星叶石,塔菲石、假绿帘石、绿帘石、泡日利亚石、硼镁石、索伦石、三斜闪石、钡铁铁石、硅铁铈钨矿、氟镁石、锂铍石等矿物的晶体结构研究,这几年新测定结构有:水碳硼石、纤钡锂石、付硫锑钴矿、氟碳锑钨矿、高铁铁杆榄石(莱河矿)、等轴砷锑钨矿(丰滦矿)、铋锑钨矿、铋锑钨矿、六方锑钨矿、峨帽矿、钡钒铜矿、微山湖矿、单斜钠钙石等。

对星叶石和索伦石的结构进行了再研究。

在用单晶中子衍射法研究矿物结构方面,文化大革命前试用此法研究重晶石结构中氧原子的座标,近年来进一步研究了锡石、锑石的晶体结构。

电子衍射法的研究矿物结构方面只是开始,已用来研究新矿物湘江铀矿的晶胞,以及钡钒云母等矿物的多型研究。

近年来,用单晶X射线分析方法发现新矿物,测定晶胞参数,弄清新矿物的化学组成方面取得的成果较多,可以举出的例子有:芙蓉铀矿、纤钡锂矿、湘江铀矿、斜方钛铀矿、赛马矿、南岭矿、长白矿、河池矿、阿山矿、蓟县矿、以及道马矿、红石矿、章氏硼镁石和多水氟硼钙石等。

这些年来,在我国矿物界运用晶体结构, α 射线分析于造岩矿物的研究有一定程度的普及,如应用晶胞参数定成分,长石的结构状态,有序度、三斜度、云母的多型、角闪石和辉石的 α 射线鉴定,杆榄石的缺席有序无序问题等等,这一方面,多属应用方面,基础工作尚缺乏。

矿物中的同质多相和多型现象的研究取得了一定的成绩,如星叶石的多型现象就是在我国发现,现在国外已成为一个瞩目的课题;研究了CoSbS的同质三相,硅铁铈钇矿的同质四相,闪叶石的同质二相、钽钒云母的多型,3T型白云母的发现等等。

晶体构造的有序无序现象研究在近几年的研究工作中给予了极大注意,这方面的工作有氟碳铈钇矿的有序现象;高铁铁杆石缺席有序无序现象;至于硅酸盐矿物的各种有序无序现象成了矿物学工作者经常的话题。

元素的晶体化学性质的研究也有一些,其中值得提及的有Ti的双重作用的研究。

在近年来,引入了一些新的方向来研究矿物结构,其中以红外吸收光谱和穆兹鲍尔效应最为突出。如用红外光谱研究索伦石的氢键,发现两种纤钽锂石等等。

生物大分子的结构化学

王大成 李家瑞

(中国科学院生物物理研究所)

自十八年前首次阐明肌红蛋白的三维结构以来,已有大量蛋白质和一种核酸的结构在原子水平得到了了解,少数病毒和脂蛋白体系在低分辨率得到研究。在这一基础上,关于生物大分子主要是蛋白质的结构化学知识,有了惊人的增长。

结构解析概况 目前,只有tRNA^{Phe}在高分辨率得到阐明,以此为基础,tRNA^{Met}和tRNA^{Asp}的结构也得到相当了解。DNA仍在努力探索结晶并稍有进展。病毒结构的研究近年引起广泛重视,目前集中在一些小的球状植物病毒上,结构解析达到4Å分辨率以上的有TBSV,STNV和TMV。病毒外壳蛋白结构测定达到原子水平的有二个:2型腺病毒外壳蛋白Hexon, TMV蛋白盘。

大量球蛋白结构的研究和阐明已促成一门新兴的分支学科——蛋白质结晶学。目前已有将近100个蛋白质得到3.5Å以上分辨率的解。同晶置换途径达到的最高分辨率为1.8Å,结合外推相位达到的最高分辨率为1.5—1.4Å。截至78年5月,已有53个大分子的96套原子坐标存入国际蛋白质数据库。

蛋白质分子的构象 首批阐明的蛋白质三维结构清楚表明,构象的多样性和复杂性是蛋白质结构的基本特征。从一些蛋白质骨架构象的考察发现,C ^{α} 上的角 τ 可能大于通常的四面体值而接近112°,且Gly和Asp残基的构象表现出明显的特异性, $\phi \approx 60^\circ$ 值。在现有结构测定精度内,已有非平面肽和顺式构象报道。

在所有已定结构中,都有广泛的二级结构存在,且实际观察到三种类型:螺旋, β 折叠, β 回折。可按二级结构的分布,将已知蛋白质结构分成四种类型:(1) α 型;(2) β 型;(3)

$\alpha + \beta$ 型; (4) α/β 型。

球蛋白结构的一些规律 蛋白质结构的复杂性尽管使人有眼花缭乱之感,但随着已知结构的大量增长,也表现出一些规律性来,可概括为下述三个方面: (1) 结构具有严密的层次体系。表现为氨基酸顺序 $\rightarrow$ 二级结构 $\rightarrow$ 超二级结构 $\rightarrow$ 结构域 $\rightarrow$ 球状分子 $\rightarrow$ 聚集体。(2) 结构具有明显的择优性。这在上述所有结构层次上都表现出来,如L-氨基酸的绝对优势,螺旋的右手性, β 折叠的左手盘旋,超二级结构的邻位相关,三维折叠中非极性残基的内埋和极性残基的趋于外露等。(3) 所有结构都有一疏水内核,并且密堆积,形成极其致密的球状结构。

蛋白质结构的生物学意义和预测 蛋白质结构知识的积累和一些规律的揭示,已使我们在分子水平上了解一些生命过程的机理,并反作用于结构研究,正在开辟一个由氨基酸顺序预测蛋白质结构的新领域。结构-功能关系研究有代表性的成果可举出四个方面: (1) 血红蛋白呼吸功能的阐明,这还使人们首次看到一个蛋白质的变构过程; (2) 一些酶作用机理的阐明; (3) 对免疫反应结构基础的了解; (4) 对蛋白质进化的了解。

结构预测要考虑热力学观点,又要考虑动力学过程。到目前为止,二级结构的预测成效比较显著。对三级结构,已有从进化关系预测成功的实例,通过一般方法的预测仅限于一些结构已知的小蛋白质。

tRNA^{Pho}的三维结构 目前已得到2.5Å分辨率的修正结果,查明了三个生物功能上极为重要的位置(与氨基酸、密码子和核蛋白体作用位置)的空间排布和折叠状况,同时对核酸的构成及其稳定性有关的结构规律也增加了许多新的认识。这提供了研究tRNA生物功能的坚实的结构基础,是在精确的分子水平上朝向了解遗传密码翻译为蛋白质过程的一个重要进展。

金属催化剂表面结构化学的进展

王弘立

(中国科学院大连化学物理所)

催化作用的本质一直是人们对之进行不断探索而迄今没有解决的重大课题,所牵涉到的学科领域已经从原来的化学扩展到物理学,并且计算技术和生物学也开始在这方面有所渗透。七十年代以来表面结构化学在探讨多相催化作用的一些核心问题上,如对活性中心的描述,以及反应物分子如何活化等,获得了比较突出的成就,这是由于近代表面物理测试工具的广泛应用和量子化学理论计算的紧密结合使人们对催化剂表面结构和反应物分子吸附态结构的了解得以日益深入的结果。对反应物来讲,目前的认识已经进入分子水平,对金属催化剂来讲,甚至已进入原子的水平。

早在半个多世纪以前就已经被提出的催化剂表面活性中心的概念,通过对金属单晶的深入考察,不仅了解到不同的晶面具有不同的催化性能,而且发现了占有某些几何位置的台阶上的边角原子的催化性能远较平台原子为高,这就把人们对金属催化剂上活性中心的认识向

前推进了一大步,在理论上亦对此进行了多方面的探讨。对工业上常用的高分散度金属担体催化剂的研究表明,高分散度的功用不仅仅在于提供较高的金属组分的表面,还在于大大增加边角原子在表面金属原子中的比重,并使双组分金属催化剂中的活性组分更易于进入对反应敏感的位置,而且使并非惰性的担体在催化作用中充分发挥其功能。

进行多相催化反应的一个必要步骤是至少反应物之一在催化剂表面上的吸附,吸附态的结构直接规定了反应的方向和性质,因此表面结构化学在多相催化研究中的另一个重要方面就是考察表面吸附态的结构。主要通过如 UPS、XPS、AES 及 LEED 等近代表面物理测试方法的研究结果表明,表面上的不同部位存在着不同结构和不同性质的吸附态。根据一定的原子簇模型,用 EHMO 方法的计算结果得到了和这一致的结论。对催化剂表面吸附态的深入考察还发现不同底物上的吸附态有可能牵涉到吸附态分子轨道中不同的原子轨道组成,这也许同催化剂的选择性有一定的联系。另外,金属表面上的吸附层如何使金属表面的吸附及反应性能大为改变,即化学吸附调变问题亦已有可能在分子和原子的水平上加以刻划,为催化反应的动态结构提供线索。

今后,各项近代物理测试工具的应用无疑还将进一步地发展和更好地加以运用,但大都在超高真空使用金属单晶的实验条件下取得的结果是否能适用于高压、多晶、多污染的工业催化体系中去,虽有迹象表明,两者之间不见得存在着一条不可逾越的鸿沟,看来要需作出艰巨的努力。从长远来看,完全可以相信,表面结构化学的进展,通过从表面结构到吸附态结构,从静态结构到动态结构,以及从简单分子到复杂分子的过渡,必将对揭示催化作用的本质,使人们能最终做到对催化剂实现分子设计,以达到对反应物实现分子剪裁作出应有的贡献。

探索新技术材料的结构化学问题

陈创天 陈孝琛 罗遵度 林政炎

(中国科学院福建物质结构研究所)

在新技术材料探索中,科学工作者越来越重视探讨新技术性能的微观机理以及结构与结构敏感性能间的相互关系。为新材料探索提供坚实的理论依据,加快探索的步伐。同时,在这个领域的研究工作中,近年来在理论方法和实验技术上也有较大地进展。因此在本文中我们结合本所的研究工作,有重点地阐明这一研究领域的最近发展动态,本文主要分成如下三部分内容:

(1)总结了“高温”超导、激光工作物质、非线性光学等几种类型材料的分子结构规律,并指明这些分子结构规律在探索新材料中的重要作用。

(2)介绍了在结构与性能之间相互关系的研究中,应该摆上重要位置的理论方法——固体量子化学。

(3)重点介绍了几种在探索新材料中有重要意义的实验方法。

最后,本文还就新技术材料的探索和固体理论的发展提出一些粗浅的看法请与会代表给予指教。

第二部分——晶体结构与X射线衍射

1. β -AgI·AgNO₃晶体结构的测定.....(13)
2. AgCl·AgNO₃和 α -AgI·AgNO₃晶体结构的测定.....(14)
3. AgI·C₅H₅N晶体结构的测定.....(15)
4. 若干银盐中银原子d轨道的成键作用.....(16)
5. MnGa的晶体结构与有序度.....(16)
6. 磷酸镁晶体的结构与相变.....(17)
7. 二环戊二烯二氯化钨晶体结构.....(17)
8. Cu(NH₃)₄Ag(SCN)₃的晶体结构.....(18)
9. C₈H₈N₁₀O₁₆晶体结构分析.....(19)
10. ZnS·Cu电致发光与结构的不均匀性的干涉观察.....(19)
11. 铁电体Sr_{4.33}Na_{1.67}Li_{0.17}Nb₁₀O₅₆的晶体结构.....(22)
12. Co—Ga二元系平衡图.....(22)
13. LiIO₃—KIO₃二元系相图.....(23)
14. Mg(IO₃)₂—LiIO₃二元系固溶体的结构特性.....(23)
15. Al—Ni—Co三元系中(Ni,Co)₃Al₄的晶体结构.....(24)
16. 碱金属碘酸盐固溶体的研究.....(24)
17. 二价碘酸盐及其复盐的研究.....(25)
18. 碳化硅多型体147R(b)的晶体结构.....(26)
19. 对碘苯氧乙酸的晶体结构分析.....(27)
20. 聚四氟乙烯的晶体结构.....(28)
21. 天花粉蛋白结构研究进展.....(29)
22. 生物大分子单晶结构分析方法进展.....(30)
23. 生物大分子结构与晶体生长.....(30)
24. 天花粉重原子衍生物的制备.....(32)
25. 关于用直接法测定含重原子晶体结构.....(32)
26. 含重原子晶体Patterson函数的解译.....(33)
27. 天花粉蛋白重原子衍生物制备的若干问题.....(33)
28. 天花粉蛋白晶体生长及其结晶学的若干问题.....(34)
29. 从蛋白质分子结构看蛋白质晶体生长.....(35)
30. 生物大分子晶体结构测定程序
——通用的帕特逊函数程序
 通用的电子云密度计算程序
 通用的联合概率法求相角程序.....(35)
31. 蛋白质和核酸三维结构研究进展.....(36)

32. 利用部分已知原子蛋白质结构相角修正法.....	(37)
33. 用同晶置换法测定去B链羧端五肽胰岛素晶体结构.....	(37)
34. 胰岛素及其类似物缔合行为与酪氨酸微环境的比较研究.....	(38)
35. 野百合碱的晶体结构.....	(39)
36. 六氯- μ -1,4-丁二烯-二铂(II)酸钾盐的晶体结构.....	(42)
37. 二乙烯二氯化铂的晶体结构.....	(43)
38. 六水氯化钨的晶体结构.....	(43)
39. 聚对苯撑对苯二甲酰胺的单晶体.....	(44)
40. N-2碘代环己基氯化吡啶晶体和分子结构.....	(45)
41. 双(1-二苯膦基-2-二乙膦基乙烷) 双(分子氮)钼的晶体结构分析.....	(46)
42. 分析试剂2(2-噻唑偶氮)-5-二乙胺基酚的结构.....	(47)
43. 乙烯丙烯嵌段共聚物真伪辨.....	(48)
44. 六方氯化硼的一些结构化学问题.....	(48)
45. 静压合成金刚石的研究及其应用.....	(49)
46. 5A分子筛的剖析.....	(50)
47. 富轻稀土铈族“微山湖”矿的晶体结构.....	(50)
48. 高温型BiVO ₄ 晶体结构.....	(51)
49. 聚酯改性有机硅树脂的结构和耐高温性能.....	(51)
50. 硫酸盐矿物结构特征.....	(52)
51. 等轴砷锑钼矿的晶体结构分析和Pd ₃ (Sb,As) ₂ 的矿物的晶体化学.....	(53)
52. 副硫酸锑矿的晶体结构及CoSbS的同质三相问题.....	(54)
53. 纤铈锂石晶体结构分析及有关“晶体化学剪裁和旋转”问题.....	(55)
54. 氟碳铈钨矿的超结构研究.....	(57)
55. 水碳硼石的晶体结构分析及其氢键体系研究.....	(57)
56. 吊裙草碱的晶体结构.....	(59)
57. 海南粗糠内脂(Hainanolide)晶体结构的研究.....	(62)
58. 通关藤晶I的分子结构与晶体结构.....	(63)
59. 狮足草碱溴氢酸盐的晶体结构.....	(63)
60. 使君子氨基酸钾盐的晶体结构.....	(64)
61. 2-对氯基苯基-6-氯基苯并噻唑 2-邻氯基苯基-6-氯基苯并噻唑 的分子与晶体结构.....	(64)
62. 紫草乌碱乙碘氢酸盐的晶体结构——反常散 射效应在处理Patterson法双解中的特殊应用.....	(65)
63. 对称性与铁电相变.....	(66)
64. Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ 系统的相关系及Bi ₂ Sn ₂ O ₇ 陶瓷制备与熔盐法生长.....	(67)
65. α -碘酸锂晶体在静电场作用下的双晶中子衍射研究.....	(68)

66. 分子置换法在DPI晶体结构分析中的应用.....	(68)
67. X光Bragg情况消光.....	(69)
68. 德拜谢乐照相中测定织移常数的图解法与点阵间隔的准确测定的问题.....	(69)
69. 晶体结构任意平面的一个富里哀综合法.....	(69)
70. 由X射线衍射数据自动确立晶体结构模型的XTQ程序.....	(71)
71. 晶体超结构的直接测定.....	(73)
72. 直接法中, 起始套反射的优化选择方法.....	(74)
73. 低级晶系, Patterson法多解的一般形式(I).....	(75)
74. SM-235的相对构型和绝对构型的X射线测定.....	(76)
75. 晶体结构修正的最小二乘方法.....	(76)
76. 晶体光谱荧光强度参量与晶胞参数的一个关系式.....	(77)
77. X射线形貌法观察空间电荷缀饰的 α - LiIO_3 单晶的缺陷.....	(79)
78. 氮川丙酰胺X线结晶学研究.....	(79)
79. X-射线单晶衍射对青蒿素系列的研究.....	(80)
80. 一种测定微环境结构的新方法.....	(81)
81. 利用光学倍频效应判定粉末样品的非中心对称性.....	(82)
82. 聚对次苯基硫醚结晶度的X光快速测定.....	(82)
83. 白云石耐火材料物相分析—I.....	(84)
84. 白云石耐火材料物相分析—II.....	(85)
85. $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 共晶起爆药物相鉴定.....	(86)
86. X光粉末衍射法研究—— β -HMX中的 α -HMX的半定量分析.....	(86)
87. X射线粉末衍射研究——硝酸胺晶体结构随温度的变化.....	(86)
88. X光四园衍射仪基本原理及实验技术的改进.....	(87)
89. 激光晶轴定向.....	(87)
90. 关于BD-74型X光衍射仪的研制.....	(89)

β -AgI·AgNO₃晶体结构的测定*

伍伯牧** 周公度

(北京大学化学系)

为了系统地了解银的成键规律,了解含银化合物的结构和性质,积累数据,发展银的结构化学,我们对一系列银盐晶体进行结构测定的研究工作。

就AgI和AgNO₃体系,我们制备了两种不同晶型的AgI·AgNO₃和两种不同晶型的AgI·2AgNO₃。在两种AgI·AgNO₃晶体中,一种和AgCl·AgNO₃及AgBr·AgNO₃同晶型,我们称它为 α -AgI·AgNO₃,另一种即本文报导的这种晶体,我们称它为 β -AgI·AgNO₃。

β -AgI·AgNO₃晶体属正交晶系,晶胞参数为: $a=17.062\text{\AA}$, $b=7.749\text{\AA}$, $c=7.403\text{\AA}$,晶体所属的空间群为 $D_2^4-P2_12_12_1$ 。晶胞中包含 $8(\text{AgI}\cdot\text{AgNO}_3)$,晶体密度为 $5.491\text{克}\cdot\text{厘米}^{-3}$ 。

1964年我们用Patterson函数法解出Ag和I等重原子的坐标参数,结合模型法和电子密度函数法对重原子坐标参数加以修正,并引出N、O等轻原子的坐标位置。最近用四圆衍射仪收集衍射强度数据,以1964年所得的Ag和I的坐标为基础,用全矩阵最小二乘法修正,经六轮,R值降为0.056,加权的Rw为0.044。

β -AgI·AgNO₃晶体结构沿Z轴的投影,示于图1中。由图中可以看出,Ag和I连接成

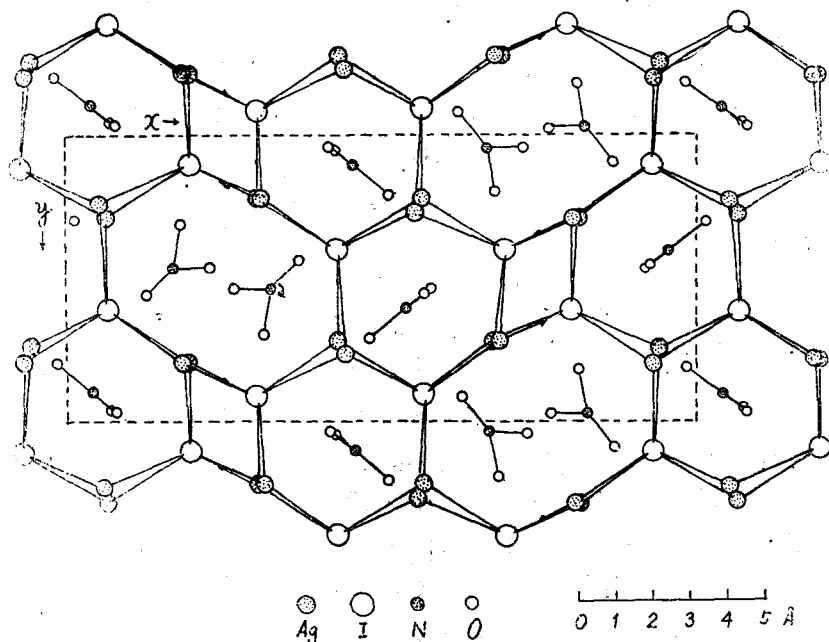


图1 β -AgI·AgNO₃晶体结构沿Z轴的投影图

- 在这一系列的研究工作中,作者得到唐有祺教授的关怀指导,得到中国科学院生物物理所领导和有关同志的关怀帮助,在此表示感谢。
- 现在在中国科学院生物物理研究所工作。

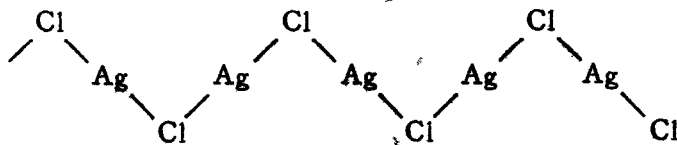
从I原子的配位情况来看, 两套I原子均处在由六个Ag原子组成的比较规则的三棱柱形配位中, Ag-I平均距离分别为2.992 Å和2.981 Å。

AgCl·AgNO₃和 α -AgI·AgNO₃晶体结构的测定

(北京大学化学系)

$$\alpha\text{-AgI}\cdot\text{AgNO}_3; a=7.378\text{\AA}, b=5.090\text{\AA}, c=13.236\text{\AA}$$

利用Patterson函数法定出Ag、X原子位置后,用电子密度函数法修正,并定出轻原子的参数。在 $\text{AgCl} \cdot \text{AgNO}_3$ 和 $\alpha\text{-AgI} \cdot \text{AgNO}_3$ 晶体中,Cl原子和I原子均处在五个Ag原子的三方双锥配位中。Ag原子有两种配位情况。在 $\text{AgCl} \cdot \text{AgNO}_3$ 中,有一组Ag原子和2个Cl原子配位,成 —Cl—Ag—Cl—Ag— 长链形分子。如下Ag—Cl距离 $2.65 \text{ \AA}$, $\angle \text{Ag—Cl—Ag}$ 为 80° ,



α -AgI·AgNO₃中, 也存在[AgI]_n的曲折长链, Ag-I距离为2.78Å, 另一组Ag原子有三个I原子配位, Ag-I距离分别为2.81、2.81和3.04Å。精确的结构数据正在修正中。

• • 现在在中国科学院生物物理所工作