

Σ 关系线性理论的应用 (III)

关于 $\pm\pi/2$ 型相角的估算

刘永盛 胡宁海 金钟声

中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022

1989年1月21日收到

本文讨论了 Σ 关系用于非中心对称晶体结构 $\pm\pi/2$ 型相角估算的基本原理和实际应用的有关问题. 提出了此类相角计算与晶胞原点、对映体选择之间的最优偶合原理. 按此原理对两种不同类型已知结构用 $\Sigma_4, \Sigma_7, \Sigma_3$ 关系计算了它们的 $\pm\pi/2$ 型相角符号, 取得了较为满意的结果. 并对这种估算的可能应用价值进行了探讨.

PACC: 6110

一、引 言

在非中心对称晶体结构测定工作中, 非 $0, \pi$ 型相角的计算一直是晶体学工作者最关心的问题之一. 因为此类相角数量最多, 在结构解析直接法中具有关键的作用. 但由于这个问题牵涉到的晶体学基本原理较多, 而且互相制约、错综复杂, 致使许多有关计算的尝试都不能获得预期效果, 因此关于这类计算的理论与实践工作文献报道很少. 本文将对此进行初步探讨. 我们在文献[1, 2]中, 根据文献[3]的基本原理, 较好地实现了 $\Sigma_4, \Sigma_7, \Sigma_3$ 对 $0, \pi$ 型相角的估算, 并在文献[2]中提出 Σ_7, Σ_3 不但能计算 $0, \pi$ 型相角的概率, 也可计算 $\pm\pi/2$ 型相角的符号概率, 或结构因子分量的符号概率. 众所周知, 具有 $0, \pi$ 型相角的系统衍射存在于相当多的空间群中, 而具有 $\pm\pi/2$ 型相角的系统衍射也存在于一些非中心对称空间群中, 这是两类具有最大相角差异的特殊衍射. 作为对非 $0, \pi$ 型相角讨论的开始, 本文首先讨论 $\pm\pi/2$ 型相角的计算问题, 将从理论和实际两方面来说明此类相角计算的基本原理, 可能性和现实性, 以及与实际应用结合中的最优化原则等问题.

二、基本 原理

对 $\pm\pi/2$ 型相角进行概率计算, 涉及到的问题要比 $0, \pi$ 型复杂得多, 诸如结构不变量、结构半不变量, 晶胞原点的选择, 对映体的指定, 概率公式本身的变化, 以及这些因素的相互影响, 都是必须认真考虑的问题. 在 $0, \pi$ 型相角计算中, 有一类很有用的关系式,

它们只需强度数据就可进行相角计算,如 Σ_4, Σ_1 等。那么对 $\pm\pi/2$ 型相角计算而言,这类关系式的作用如何呢?另外,在 $0, \pi$ 型相角计算时还使用过另一类关系式,即 Σ_7, Σ_3 等,当把这些公式用于 $\pm\pi/2$ 型相角计算时又将怎样呢?

1. 结构不变量和结构半不变量问题

利用只依赖于强度数据的关系式进行概率计算时,有一个最基本的要求,即被计算衍射的相角必须是结构不变量或结构半不变量。这个要求对计算 $0, \pi$ 型相角而言,基本不存在问题,因为绝大多数空间群对结构半不变量的要求和对 $0, \pi$ 型相角的要求这两者是完全一致的,因此这种概率计算可以很自然地进行而不受其他条件的影响。但对 $\pm\pi/2$ 型相角而言,则远不是这种情况,就绝大多数空间群来说,对结构半不变量的要求和 $\pm\pi/2$ 型相角的要求,此二者是完全不同的。因此对这些空间群,用 Σ_4, Σ_1 关系进行 $\pm\pi/2$ 型相角计算是不可能的。但进一步的问题是,对那些为数虽少,但可使上述两个要求达到一致的空间群来说又将如何呢?是否就如同 $0, \pi$ 型那样可以毫无顾及地进行概率计算呢?

2. 对映体问题

显然,对 $0, \pi$ 型相角进行概率计算不存在对映体问题,因为即使是非中心对称结构,对映体的改变也不会影响到此类相角之值。但对 $\pm\pi/2$ 型相角而言,对映体的存在就是一个必须认真对待的问题(当然,11个“对映体对”除外)。如上所述,即使我们遇到了个别空间群(如 $P2_13$ 等),其中的某些系统衍射可以同时满足结构半不变量和 $\pm\pi/2$ 型相角这两个要求,但由于对映体的存在仍使这些衍射的相角符号出现模糊性,即可以是 $+\pi/2$, 也可以是一 $\pi/2$, 此问题不解决,进行这类相角符号的概率计算是毫无意义的。

3. 混合 moment 问题

混合 moment 求值及其约束条件,是用 Σ 关系式进行相角计算的关键问题之一。我们在讨论 $0, \pi$ 型相角时,曾对 Σ_4, Σ_1 关系中的 m_{12}, m_{122} 进行过详细论证^[1,3]。在文献[1]中,是在满足约束条件而使 $m_{12} \cong 0, m_{122} \cong 0$ 的情况下进行 Σ_4, Σ_1 计算的。但在 $\pm\pi/2$ 相角时,则情况有所不同。为此我们重新推演了 Σ_4 的 m_{122} , 结果证实,在 $\pm\pi/2$ 条件下, $m_{122} = \langle \xi_{h_1} \xi_{h_2}^2 \xi_{h_3}^2 \rangle \equiv 0$, 同理可知, $m_{12} = m_{122} = \dots \equiv 0$ 。可见在 $\pm\pi/2$ 相角这种特殊条件下, $\Sigma_1, \Sigma_4, \dots$ 这种类型的关系式是不存在的,当然就更谈不到用它们去计算 $\pm\pi/2$ 型相角了。为了在实践上验证以上论断的可靠性,我们曾对下述两个实例之一的有关衍射作了 Σ_4, Σ_1 的概率计算,也的确得到了没有任何规律性的结果(见表3)。

为了计算 $\pm\pi/2$ 型相角,我们选择了 $\Sigma_7, \Sigma_3, \dots$ 类型的关系式,因为这类关系式对上述三个问题都可获得较好的解决。首先与其相应的混合 moment (m_{112}, m_{1122}, \dots) 在满足约束条件时是有值的。为了证实这一点及得到相应关系式的具体形式,我们以 $\pm\pi/2$ 型特殊衍射为出发点,按照 Hauptman-Karle 的概率方法,对 Σ_7 公式作了重新推导,其过程与结果同推导 $0, \pi$ 型时完全一致,这说明在 $0, \pi$ 型时所得到的公式完全适用于 $\pm\pi/2$ 型。另外, $\Sigma_7, \Sigma_3, \dots$ 是一类需要一个已知相角参加计算的关系式,这刚好同直接法中可以给定 1—3 个已知相角以指定晶胞原点和给定一个相角符号以固定对映体的要求相符合,而且这种计算的结果必将起到加强指定晶胞原点和对映体的作用。也容易看到,这些关系式不仅能计算结构半不变量,也可计算非结构半不变量,关于这一点在文献[2]中

已有实例,这里再以 $\pm\pi/2$ 型的实例加以说明.

在 Σ_7, Σ_3 计算中,事先给定相角的反射起着决定的作用,为此我们称之为起始反射.

4. 最优偶合原理

晶胞原点和结构对映体的确定与 $\pm\pi/2$ 相角计算此两者之间只有实现最优偶合,才能达到既满足原点和对映体的确定原则,又给出 $\pm\pi/2$ 相角计算的最大效益. 为此目的就必须根据结构的不同对 Σ_7, Σ_3 计算的起始反射进行精心的选择. 众所周知,原点和对映体的确定原则及它们相互间的关系是选定起始反射时必须遵循的基本原则,同样,计算 $\pm\pi/2$ 型相角也要求确定类型的起始反射. 那么这两个确定事物之间的一致性有多少,是否存在最优偶合? 如果存在,又怎样去实现它呢?

我们已经知道 Σ_7, Σ_3 计算中的起始反射决定了它能算得的反射类型,如 $P_{2,2,2}$ 群中,若给定的起始反射为 $0\mu\mu$ (μ 表示奇数)型,则由它算得的也是这一类型的反射等等. 于是为算得更多的 $\pm\pi/2$ 型相角,就必须有多种不同类型的起始反射. 一方面,我们也知道,指定晶胞原点的反射之间一定是线性独立的,这就是说它们肯定满足不同反射类型的要求,可见计算 $\pm\pi/2$ 相角和指定晶胞原点此两者对起始反射的要求理应具有很好的 consistency,而固定对映体的反射虽然必然与指定原点的那些反射线性相关,但这唯一的一个反射我们完全可以在线性相关者中找到一个不同类型的反射,于是我们就可很大限度地扩展 $\pm\pi/2$ 型相角范围. 所余的一个问题是,这些起始反射必须全为 $\pm\pi/2$ 型才能符合最优偶合的要求(因为 $0, \pi$ 型反射只能算得 $0, \pi$ 型的结果),那么这个要求是否也能满足确定原点和对映体的原则呢,事实证明是完全可以满足的.

本文所用公式及约束条件如下:

$$\Sigma_7 \quad P_+(h_1) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\sigma_6 \sigma_2^{-3} \varepsilon_1^{-1/2} |E_{h_1}| \sum_{\mu, \nu} \frac{2}{q_\mu q_\nu} \varepsilon_\mu \varepsilon_\nu \varepsilon_\eta^{1/2} \omega_j \omega_k a(h) \cdot E_{h_\nu} (|E_{h_\mu}|^2 - 1) (|E_{h_\nu}|^2 - 1) \right].$$

其中 $h_1 = h_\mu(R_i - R_j) + h_\nu(R_k - R_l) - h_\eta R_m,$
 $a(h) = (-1)^\alpha, \alpha = 2h_\mu(t_j - t_i) + 2h_\nu(t_l - t_k) + 2h_\eta t_m = \text{任意整数}.$

$$\Sigma_3 \quad P_+(h_1) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\sigma_4 \sigma_2^{-2} \varepsilon_1^{-1/2} |E_{h_1}| \sum_{\mu, \nu} \frac{1}{q_\mu} \cdot \varepsilon_\mu \varepsilon_\nu^{1/2} \omega_j a(h) E_{h_\nu} (|E_{h_\mu}|^2 - 1) \right].$$

其中 $h_1 = h_\mu(R_i - R_j) - h_\nu R_k,$
 $a(h) = (-1)^\alpha, \alpha = 2h_\mu(t_j - t_i) + 2h_\nu t_k = \text{任意整数}.$

三、计算实例

根据上述原理,本文在文献[2] Σ_7, Σ_3 计算程序的基础上,考虑到 $\pm\pi/2$ 型衍射的特点,得到了现在的计算程序,以两个不同类型的已知结构作为实例,分别计算了它们的 Σ_7, Σ_3 符号概率,并规定 $P_+ = 1$ 时为 $\pi/2, P_+ = 0$ 时为 $-\pi/2$.

实例 1 [(C₅H₅)Fe(CO)₂]Na · TMEDA, 晶胞参数 $a = 6.001 \text{ \AA}, b = 10.644 \text{ \AA}, c =$

24.214 Å, 空间群为 $P2_12_12_1$, $z = 4$. 为固定原点和对映体选了 4 个 $\pm\pi/2$ 型衍射的相角符号. 为与原结构符号相比较, 令这些符号与已知符号相同. Σ_1 用 $|E| \geq 1.20$ 的 288 个衍射, Σ_2 用 $|E| \geq 0.70$ 的 617 个衍射, 分别计算了 $|E_{h_i}| \geq 0.70$ 的 84 个 $\pm\pi/2$ 型衍射的相角符号, 结果见表 1.

$P2_12_12_1$ 属于 $(h, k, l) - P(2, 2, 2)H-K$ 群, 结构半不变量为 $\phi_{hkl}(g \text{——偶数})$, $\pm\pi/2$ 型衍射为 $0ul, h0u, uk0$, 都是非结构半不变量向量. 为指定晶胞原点, 给定了 3 个 $\pm\pi/2$ 型衍射的相角符号:

$$5, 0, 11, 2.174; 0, 7, 15, 2.313; 2, 0, 19, -3.064$$

选一个 $\pm\pi/2$ 型相角符号以固定对映体: $0, 3, 16, 2.013$ 这 4 个衍射相角的指定同时完成了对晶胞原点和对映体的固定, 是由于这四者联合作用的结果, 例如将 $5, 0, 11$ 与其余 3 个中的任意两个进行组合来指定晶胞原点而余下的一个固定对映体都是可以的. 现以这种组合之一的上述情况来说明此问题, 从选原点的向量矩阵出发:

$$\begin{pmatrix} 5 & 0 & 11 \\ 0 & 7 & 15 \\ 2 & 0 & 19 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{约化}} \text{约化矩阵 } U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

相应的角向量为

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_{5011} \\ \phi_{0715} \\ \phi_{2019} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi/2 \\ \pi/2 \\ -\pi/2 \end{pmatrix},$$

对映体向量 $(0 \ 3 \ 16) \xrightarrow{\text{约化}} \text{约化向量 } u = (010), \phi_{0316} = \pi/2,$
相关系数

$$n' = uU^{-1} = (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (0 \ 1 \ \bar{1}),$$

$$\phi'_h = n'\Phi = (0 \ 1 \ \bar{1}) \begin{pmatrix} \pi/2 \\ \pi/2 \\ -\pi/2 \end{pmatrix} = \pi,$$

因为 ϕ_{0316} 为 $\pm\pi/2$ 型, 显著不同于 ϕ'_h 的值, 故相对上述原点选择而言, 可用 ϕ_{0316} 的正负号来固定对映体^[2].

实例 2 $K_2Mg_2(SO_4) \cdot Eu$, 晶胞参数 $a = 9.937 \text{ \AA}$, 空间群为 $P2_13$, $z = 4$. 选一个原点符号和一个对映体符号 $0, 5, 14, -2.891; 9, 0, 13, -2.967$. Σ_1 用 $|E| \geq 1.50$ 的 129 个衍射, Σ_2 用 $|E| \geq 1.20$ 的 250 个衍射, 分别计算了 $|E_{h_i}| \geq 0.80$ 的 41 个衍射和 $|E_{h_i}| \geq 0.70$ 的 44 个衍射的相角符号, 结果见表 2.

表1 实例1的计算结果

序号	h k l	E	Σ_1			Σ_2			S*	S**
			用 288 个衍射			用 617 个衍射				
			No	α	P_+	No	α	P_+		
1	2 0 1	1.107	3853	31.01	1	48	-3.47	0	+	+
2	4 0 1	1.003	4009	18.18	1	25	2.11	0.99	+	+
3	0 1 1	0.807	2395	-0.47	0.28	16	0.32	0.66	+	+
4	0 5 1	1.596	2326	5.58	1	12	-0.64	0.22	+	+
5	0 7 1	1.240	3321	4.67	1	33	4.71	1	+	+
6	0 9 1	1.971	2190	17.87	1	10	0.26	0.63	+	+
7	0 1 2	0.877	2359	7.36	1	12	0.55	0.75	+	+
8	0 3 2	0.954	3260	3.97	1	42	2.55	0.99	-	+
9	0 7 2	0.836	2656	3.84	1	17	0.18	0.59	+	+
10	0 9 2	1.360	2469	4.17	1	15	1.14	0.91	+	+
11	1 0 3	1.213	4570	50.65	1	20	3.21	1	+	+
12	2 0 3	1.260	3841	16.03	1	38	1.23	0.92	+	+
13	5 0 3	1.211	3776	-30.59	0	34	-3.54	0	-	+
14	0 1 4	1.615	2279	9.18	1	13	0.00	0.50	+	+
15	0 5 4	0.708	2278	5.10	1	15	0.19	0.60	+	+
16	0 9 4	1.137	2343	0.17	0.58	14	0.04	0.52	+	+
17	2 0 5	0.707	3829	-3.61	0	42	-3.46	0	+	-
18	5 0 5	1.155	3609	-9.74	0	30	-4.20	0	-	-
19	0 5 5	1.002	2291	-4.87	0	14	0.35	0.67	-	-
20	0 9 5	1.933	2132	-7.90	0	11	-0.61	0.23	-	-
21	0 3 6	1.433	3164	2.00	0.98	34	2.93	1	+	+
22	0 7 6	1.162	2594	10.61	1	14	0.11	0.55	+	+
23	0 9 6	0.980	2421	-0.04	0.48	15	-0.70	0.20	-	+
24	4 0 7	0.867	3868	-18.95	0	22	0.19	0.59	-	-
25	0 5 7	1.814	2290	-17.23	0	8	-0.95	0.13	-	-
26	0 7 7	0.814	3354	-13.56	0	34	-3.00	0	-	-
27	0 9 7	2.158	2221	-22.94	0	10	-2.43	0.01	-	-
28	0 5 8	1.298	2388	-1.25	0.08	15	-0.61	0.23	-	-
29	1 0 9	1.416	4405	-30.34	0	22	-4.87	0	-	-
30	2 0 9	1.943	3757	-13.26	0	32	-2.45	0.01	-	-
31	4 0 9	0.715	3926	1.41	0.94	24	-0.47	0.28	-	-
32	5 0 9	1.515	3510	29.09	1	33	5.93	1	+	+
33	0 1 9	1.384	2293	6.62	1	7	-0.27	0.37	+	-
34	0 3 9	1.077	2467	-9.29	0	16	-0.55	0.25	-	-
35	0 5 9	0.710	2268	-3.51	0	13	-0.17	0.42	-	-
36	0 7 9	1.837	3188	-3.72	0	34	-5.03	0	-	-
37	0 9 9	1.129	2122	-4.67	0	10	-0.22	0.39	-	-
38	0 1 10	0.950	2390	-6.63	0	8	-0.60	0.23	-	-
39	0 3 10	1.548	3123	-17.29	0	32	-7.38	0	-	-
40	0 5 10	1.461	2456	-8.37	0	12	-0.38	0.32	-	-
41	1 0 11	2.138	5164	-52.49	0	62	-19.25	0	-	-
42	3 0 11	0.831	5089	9.53	1	69	2.09	0.98	+	+
43	5 0 11	2.174	4018	109.85	1	56	17.75	1	+	+
44	0 9 11	1.318	2244	-0.39	0.31	13	-0.38	0.32	+	+

续表 1

序号	$h k l$	$ E $	Σ_1			Σ_2			S^*	S'^{**}
			用 288 个衍射			用 617 个衍射				
			No	x	P_+	No	x	P_+		
45	0 1 12	1.281	2471	-8.13	0	10	-1.35	0.06	-	-
46	0 3 12	1.243	3253	-4.32	0	32	-0.32	0.34	-	-
47	0 5 12	1.370	2517	-9.51	0	12	-1.27	0.07	-	-
48	0 9 12	0.803	2455	1.59	0.96	13	0.31	0.65	+	-
49	1 0 13	0.750	4397	-11.96	0	23	-1.48	0.05	-	-
50	2 0 13	2.388	3658	77.36	1	32	14.56	1	+	+
51	4 0 13	1.438	3757	26.78	1	21	2.15	0.99	+	+
52	5 0 13	0.968	3385	16.07	1	41	1.35	0.94	+	+
53	0 3 13	1.258	2623	15.92	1	9	1.03	0.89	+	+
54	0 5 13	0.863	2401	5.73	1	10	0.56	0.75	+	+
55	0 7 13	1.713	3188	13.87	1	30	5.76	1	+	+
56	0 9 13	1.777	2171	16.25	1	9	1.07	0.89	+	+
57	1 0 15	1.029	4403	16.73	1	21	1.21	0.92	+	+
58	2 0 15	1.531	3666	43.42	1	36	2.73	1	+	+
59	4 0 15	1.891	3596	21.44	1	23	4.18	1	+	+
60	0 3 15	0.891	4173	7.52	1	48	0.96	0.87	+	+
61	0 7 15	2.313	3869	111.32	1	64	22.87	1	+	+
62	0 1 16	1.275	4597	16.15	1	45	2.87	1	+	+
63	0 3 16	2.013	4293	68.42	1	64	12.72	1	+	+
64	0 7 16	1.281	4250	9.08	1	61	2.18	0.99	+	+
65	1 0 17	1.946	4238	65.03	1	19	3.47	1	+	+
66	3 0 17	0.921	4225	-13.50	0	22	-0.50	0.27	-	-
67	0 7 17	0.971	3079	6.22	1	36	0.22	0.61	+	+
68	0 1 18	1.748	2366	16.30	1	14	0.72	0.81	+	+
69	0 3 18	1.146	2905	10.65	1	29	1.84	0.98	+	+
70	0 5 18	0.820	2331	8.20	1	11	0.54	0.75	+	+
71	0 7 18	1.148	2497	6.91	1	10	-0.09	0.46	+	+
72	1 0 19	1.128	4123	24.36	1	20	1.23	0.92	+	+
73	2 0 19	3.064	4033	-156.98	0	71	-55.03	0	-	-
74	0 3 19	0.776	2410	-2.56	0.01	10	-0.31	0.35	-	-
75	0 3 20	0.853	3046	0.62	0.77	41	0.91	0.86	+	+
76	1 0 21	1.161	4060	-5.62	0	25	-0.28	0.36	-	-
77	2 0 21	1.871	3398	-51.52	0	41	-9.79	0	-	-
78	3 0 21	0.719	3988	-0.23	0.39	21	-0.46	0.29	+	+
79	0 1 21	0.723	2341	-0.17	0.42	7	-0.30	0.35	-	-
80	0 3 21	1.336	2541	-19.45	0	12	-3.26	0	-	-
81	0 5 21	1.151	2307	-7.94	0	13	-0.64	0.22	-	-
82	1 0 23	1.136	3792	-27.31	0	16	-1.26	0.07	-	-
83	0 1 23	1.151	2277	3.97	1	14	0.36	0.67	-	-
84	0 1 24	1.412	2357	-15.58	0	12	-1.65	0.04	-	-

* S 为结构相角符号, ** S' 为重原子相角符号.

$P2_13$ 属 $(h+k+l) - P(2)$ 群, 因此其结构半不变量为 $\phi_{ggg}, \phi_{ugg}, \phi_{ugu}$ 和 ϕ_{uuu} , 这个空间群的 $\pm\pi/2$ 型衍射为 $0ul, h0u$ 和 $uk0$, 此三者中 $0uu, u0u, uu0$ 为半不变量向

表2 实例2的计算结果

序号	h k l	E	Σ_1			Σ_2			S	S'
			用 129 个衍射			用 250 个衍射				
			No	x	P_+	No	x	P_+		
1	0 1 3	0.839	6707	-15.07	0	29	-1.69	0.03	-	-
2	3 0 7	0.838	6502	-19.17	0	25	-1.26	0.07	-	-
3	0 5 7	1.675	6092	8.32	1	19	0.96	0.87	+	-
4	0 7 7	1.163	6136	2.14	0.99	15	-0.22	0.39	+	+
5	5 0 9	1.814	6154	-32.55	0	23	-1.49	0.05	-	+
6	0 3 9	1.268	6141	1.60	0.96	19	-0.14	0.43	-	-
7	0 5 9	2.102	6983	44.56	1	26	2.45	0.99	+	+
8	1 0 11	1.030	5717	4.33	1	13	0.35	0.67	-	-
9	5 0 11	1.331	5412	2.40	0.99	13	0.22	0.61	-	-
10	0 5 11	0.868	5908	2.00	0.98	14	-0.14	0.43	+	-
11	0 7 11	1.985	6581	49.69	1	22	1.93	0.98	+	+
12	0 11 11	1.462	6479	-33.07	0	20	-1.38	0.06	-	-
13	3 0 13	1.340	5505	7.87	1	18	0.67	0.79	+	-
14	5 0 13	1.002	5564	0.15	0.57	15	-0.25	0.38	+	+
15	9 0 13	2.967	8385	-128.64	0	250	-853.34	0	-	-
16	1 0 15	1.359	5676	3.75	1	16	0.13	0.56	+	+
17	3 0 15	1.432	5694	7.33	1	13	-0.26	0.37	+	-
18	5 0 15	1.059	5278	-3.08	0	14	-0.49	0.27	-	+
19	0 1 6	1.006	6033	-4.46	0	16	0.07	0.53	-	+
20	0 3 6	0.938	6756	-12.61	0	22	-0.74	0.19	-	-
21	0 5 6	1.097	6045	-3.07	0	14	-0.67	0.21	-	+
22	2 0 7	1.309	6435	-25.03	0	29	-2.10	0.01	-	-
23	4 0 7	1.049	5627	1.31	0.93	14	0.28	0.64	+	+
24	6 0 7	1.056	5837	1.01	0.88	16	0.33	0.66	+	+
25	0 7 8	0.912	5907	4.25	1	15	0.00	0.50	+	-
26	2 0 9	1.131	5447	0.16	0.58	15	-0.01	0.49	+	+
27	4 0 9	0.827	5662	1.03	0.89	10	-0.07	0.46	+	-
28	6 0 9	1.488	5818	-6.45	0	16	-0.35	0.33	-	-
29	8 0 9	1.419	5624	-2.77	0	16	1.16	0.91	+	+
30	0 3 10	1.333	5834	-2.87	0	19	-0.87	0.15	-	-
31	0 9 10	1.374	6677	-15.10	0	26	0.43	0.70	+	-
32	10 0 11	2.035	5406	-18.61	0	16	-2.52	0.01	-	+
33	0 1 12	2.804	5876	19.04	1	13	1.53	0.96	+	+
34	0 9 12	0.704	5337	0.67	0.79	17	0.38	0.68	+	-
35	2 0 13	0.701	5780	-3.25	0	24	-0.15	0.43	-	-
36	6 0 13	0.932	6680	-20.30	0	24	-0.94	0.13	-	+
37	8 0 13	0.946	5374	0.46	0.72	14	0.25	0.62	-	-
38	0 1 14	0.747	5851	1.16	0.91	24	0.58	0.76	+	-
39	0 5 14	2.891	8385	-66.54	0	250	-794.75	0	-	-
40	0 7 14	1.370	5271	-2.89	0	10	0.08	0.54	+	-
41	0 1 16	1.023	5821	-0.53	0.26	11	0.30	0.65	+	+
42	1 0 9	0.767				10	-0.04	0.48	-	+
43	0 7 9	0.783				20	-0.03	0.48	-	-
44	7 0 11	0.770				25	-0.59	0.24	+	-

表3 Σ_4, Σ_1 计算 $P_{2,3}$ 群 ϕ_{0uu} 和 ϕ_{u0u} 的结果

序号	h k l	E	Σ_4			Σ_1			S
			用 207 个衍射			用			
			No	x	P_+	No	x	P_+	
1	0 1 3	0.839	5446	0.06	0.53	0	0	0.50	-
2	3 0 7	0.838	4876	-2.44	0.01	0	0	0.50	-
3	0 5 7	1.675	4898	-0.66	0.21	0	0	0.50	+
4	0 7 7	1.163	20036	-19.55	0	6	0	0.50	+
5	1 0 9	0.767	4790	-2.10	0.01	0	0	0.50	-
6	5 0 9	1.818	5406	-1.48	0.05	0	0	0.50	-
7	0 3 9	1.268	4620	0.65	0.79	0	0	0.50	-
8	0 5 9	2.102	5016	-1.06	0.11	0	0	0.50	+
9	0 7 9	0.783	4602	1.22	0.92	0	0	0.50	-
10	1 0 11	1.030	5006	-0.64	0.22	0	0	0.50	-
11	5 0 11	1.331	5244	-0.84	0.16	0	0	0.50	-
12	7 0 11	0.770	5508	-0.49	0.27	0	0	0.50	+
13	0 5 11	0.868	5010	-0.69	0.20	0	0	0.50	+
14	0 7 11	1.985	5042	-6.31	0	0	0	0.50	+
15	0 11 11	1.462	19054	-271.95	0	14	0	0.50	-
16	3 0 13	1.340	4550	-0.14	0.43	0	0	0.50	+
17	5 0 13	1.022	4216	-0.38	0.32	0	0	0.50	+
18	9 0 13	2.967	4640	-0.22	0.39	0	0	0.50	-
19	1 0 15	1.359	4238	-0.71	0.20	0	0	0.50	+
20	3 0 15	1.432	4262	-0.16	0.42	0	0	0.50	+
21	5 0 15	1.059	4788	0.86	0.85	0	0	0.50	-

量,所以 ϕ_{0uu} , ϕ_{u0u} 和 ϕ_{uu0} 三类相角既是 $\pm\pi/2$ 型又是结构半不变量,在这个意义上可以对它们进行概率计算,但要计算 Σ_4 , Σ_1 时,由于对映体问题和混合 moment 问题的存在,仍不可能得到有意义的结果。表 3 给出了其实际计算结果。上面所选两个衍射相角符号仍与已知符号相同,并仿照实例 1 的作法可知,这两个衍射也同样符合选定原点及对映体的原则。

关于 Σ 关系用于 $\pm\pi/2$ 型相角估算的其他实例,尤其是用于“等同原子”结构的例证,以后作者遇到此类结构时再补充之。

四、讨 论

1. 表 1 列出了 Σ_7 关系算得的 84 个 $\pm\pi/2$ 型衍射的相角符号,其中高概率者 ($P_+ \leq 0.05$ 和 $P_+ \geq 0.95$,下同)为 74 个,有 3 个与结构符号相反。为了进一步说明 Σ_7 计算的客观性,表 1 中也给出了重原子符号(只投入重原子坐标所算得的相角符号),在由重原子算得的 6 个错号当中,有 2 个 Σ_7 也算错(0 3 2, 2 0 5),有一个 Σ_7 没有给出结果(0 9 6),但有 3 个得到了改正(5 0 3, 0 1 9, 0 9 12)。表 2 的 41 个衍射中,32 个高概率衍射,其中有 6 个错号。与重原子符号比较中可见, Σ_7 符号与重原子符号一致而与结构符号不一致的只有一个衍射,即 0 7 14, 而重原子符号有错用 Σ_7 改正过来的有 11 个之多。另

外, 上述的错号衍射(包括表 1 和表 2)的 $|E|$ 值和 x 值(双曲正切函数的自变量)大都较小, $|E|$ 值一般, x 值稍大的只有一个(表 2 中 0 9 10), 而且 $|E|$ 在 1.50 以上的结果全部正确, 可见 $\pm\pi/2$ 型的结果完全可以同 $0, \pi$ 型的结果相比拟, 说明 Σ 关系用于 $\pm\pi/2$ 型相角估算是成功的。

2. 从 Σ_3 计算结果看, 表 1 中概率高者 35 个, 其中 3 个错, 但 $|E|$ 值均较小; 表 2 有 9 个高概率衍射, 全部正确。可见 Σ_3 的结果也是较好的, 但若同 Σ_7 相比较, 则有明显差距, 其得到的相角个数远不如 Σ_7 , 从可靠性看, 两者不相上下, 但 Σ_3 在使用机时有明显优势, 从而可投入较多的衍射, 甚至全部衍射参加计算, 可以说 Σ_3 的应用也是成功的。

3. 根据 Σ 关系的概率理论可知, 起始反射 $|E|$ 值的大小是决定结果质量的一个关键因素, 因此应尽可能选择大 $|E|$ 值的起始反射, 本文的两个例子也的确证实了这一论断。另外, 如前所述只有投入较多的起始反射才能算得更多的相角, 本文实例 1 的 $P_{2,2,2}$ 空间群是一个典型的例子, 所选的四种类型起始反射, 投入后把文件中所有 $0ug, u0u, 0uu$ 和 $g0u$ 类型的 $\pm\pi/2$ 反射都计算到了, 而且在 84 个反射中竟得到 74 个高概率相角的结果。在这里我们没有选 $hk0$ 类型的起始点, 是因为对本结构而言, 此种类型的 $\pm\pi/2$ 型反射较少的缘故。

实例 2 选了两个起始反射是因为 $P_{2,3}$ 空间群只允许选一个相角以指定原点, 再加一个固定对映体的相角, 这就是全部可选的内容。但只此两起始点竟也算得 41 个反射的相角, 这是由于每一类型的起始反射都可算得两种类型反射的结果, 如 $u0u$ 可算得 $u0u$ 和 $0uu$, 而 $0ug$ 可算得 $0ug$ 和 $g0u$ (由 $P_{2,3}$ 空间群的等效点所决定), 这是不同于实例 1 的地方。

从表 3 的结果可见, 虽然 Σ_1 的关系数都在 4000 以上, 但多数点子的 P_+ 值仍是徘徊不定, 这正是多种条件下的随机变量难以得到高概率的表现。

4. 最优偶合原理的本质思想就是在保证原点和对映体正确选定的原则下努力增加算得的 $\pm\pi/2$ 型相角的数目。这是因为这类相角用其他办法较难得到, 而另一大类 $0, \pi$ 型相角却可用其他办法求得, 比如用 Σ_1, Σ_1 等关系式去计算它们。显然这样作的结果必将得到更多的已知相角。

5. 以前的 Σ 关系理论, 只限于 $0, \pi$ 型相角的计算, 因而限制了它在非中心对称结构中的应用, 对 $\pm\pi/2$ 型相角估算的成功无疑扩大了 Σ 关系的应用范围, 尤其是那些含有此类相角的空间群, 这种估算的重要性最为明显。如果我们将 $\pm\pi/2$ 型和 $0, \pi$ 型两种估算的结果一起投入直接法的起始相角队伍中, 如实例 1 那样可以同时投入 140—160 个高概率相角, 这必将大大提高起始套的范围和质量, 从而为提高结构求解的成功率和效率做出贡献。

[1] 胡宁海、刘永盛、周清廉、郭东耀, 物理学报, 36(1987), 131.

[2] 胡宁海、刘永盛、周清廉、郭东耀, 物理学报, 36(1987), 140.

[3] 刘永盛、金钟声、郭东耀, 中国科学 B 辑, (1)(1983), 13.

[4] 刘永盛、金钟声、郭东耀, 中国科学 B 辑, (5)(1982), 385.

[5] S. R. Hall, *Acta Cryst.*, A39(1983), 22.

THE APPLICATION OF Σ RELATIONSHIP LINEAR THEORY (III)

ON ESTIMATING $\pm\frac{\pi}{2}$ TYPE OF PHASE

LIU YONG-SHENG HU NING-HAI JIN ZHONG-SHENG

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022

(Received 21 January 1989)

ABSTRACT

We discuss the fundamental principle and application of estimating $\pm\pi/2$ type of phase using Σ relationship in noncentrosymmetrical crystal structures. We obtain an optimum coincident principle between specifying the origin of unit cell, enantiomorph and estimating $\pm\pi/2$ type of phase. A group of phases of this type is estimated by Σ_7, Σ_3 relationships for two known crystal structures in terms of the above mentioned principle. The results are satisfactory.

PACC: 6110