

104 型电子计算机上 的晶体结构分析标准程序系统*

I. 标准程序系统的职能及结构

盧慧琼 梁栋材

提 要

在 104 型通用快速电子计算机上编制了旨在解决晶体结构分析中几个基本计算任务的标准程序库,它包括五个方面(已经完成和将要完成)的标准程序:1) 计算二维及三维的电子密度函数和 Patterson 函数的程序;2) 计算三维的结构振幅的程序;3) 最小二乘法修正结构参数(原子坐标、各向异性热运动参数及比例因子 K)的程序;4) 计算 PL 因子、温度因子和 K 因子等使衍射强度 $I(hkl)$ 变换为结构因子 $|F(hkl)|^2$ 的程序,以及计算单位结构振幅 $|\hat{F}(hkl)|$ 的程序;5) 若干辅助程序。

一、引 言

这个标准化系统是 104 型电子计算机上的一个专用程序库。它的功用是解决晶体结构分析过程中的一系列主要计算任务。

在晶体结构分析工作中,通常有下述五方面的计算任务:

(1) 计算电子密度函数:

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}.$$

(2) 计算结构振幅 F_c :

$$F_c(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \cdot e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}.$$

(3) 用使结构振幅的计算值 F_c 与实验值 F_0 逐步逼近的方法修正结构参数(通常用最小二乘法、最速下降法或微分分析法等)。以最小二乘法为例,即欲使

$$\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} \cdot (|F_0|^2 - |F_c|^2)^2$$

取极小值,由此推得各参数的修正量计算公式:

$$\Delta \xi_j = \left[\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} \cdot (|F_0|^2 - |F_c|^2) \cdot \frac{\partial |F_c|^2}{\partial \xi_j} \right] / \left[\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} \cdot \left(\frac{\partial |F_c|^2}{\partial \xi_j} \right)^2 \right],$$

而 $\xi_j^{(1)} = \xi_j^{(0)} + \Delta \xi_j$, 其中 w_{hkl} 是权函数。

(4) 用直接法决定具有对称中心的晶体的结构振幅的符号。

* 1962 年 9 月 19 日收到; 1963 年 4 月 19 日收到修改稿。

(5)对初始强度数据的一系列统一还原的计算等。

考虑到晶体的各种对称元素,上述计算公式(1)和(2)则可能有 230 种的变形。

1952 年,美国的 Bennett 和 Kendrew^[1] 在“EDSAC”计算机上编制了第一个解决结构分析的计算程序。随后,在各种类型机器上出现了大量有关结构分析的计算程序。早期的程序多是针对某一(或某些)特定空间群的,后来,适用于多种空间群、点群、乃至多种晶系的通用程序(即标准程序),并相继出现于文献[2]中。它们能解决上述五种计算任务。

在处理空间群的对称性方面,所采用的办法各有不同:可以为 230 个空间群分别编写计算程序^[3,4];也可以采用忽略全部空间对称性的办法,将所有 230 个空间对称群归纳为 P_1 和 P_1 两个最简单的情況^[5];当然也可以为适合于任何对称情况的计算通式编写通用程序^[6];而 Shoemaker^[7] 和 Walter^[8] 分别为计算傅氏级数和结构振幅所提出的计算通式更具有清晰的形式化的特点,因而更便于使用。

根据实际工作的需要与可能,本系统的初期阶段计划将包括一套较完整的从加工处理衍射强度数据、计算 Patterson 函数和电子密度函数、计算结构振幅 F_o 、直到用最小二乘法修正原子坐标参数及各种热运动情况的热运动参数为止的标准程序。各标准程序之间的相互衔接将由机器自动地实现,因而本系统能连贯地完成结构分析中的各个计算步骤。现阶段的程序系统主要是针对三斜、单斜和正交三个晶系的全部空间群而编写的,当然,如果采取忽略部分对称元素和增补初始数据的办法,它也适用于其他各个晶系。

我们把本标准化系统做成一个专用的解释性程序库。这就是说:通过编制标准程序的办法,设计出一套简便、实用并能不断扩充的广义指令系统,而通常的计算步骤,将由若干道适当的广义指令组成(即所谓计算工作单);同时,还要编制一个所谓解释程序,以实现各标准程序之间的自动衔接,它逐道地“解释”广义指令,每道广义指令中所规定的计算任务将由相应的标准程序完成,而在机器上的整个计算过程将就是这样的“解释”计算工作单的过程。

二、标准化系统的结构

整个标准化系统的程序由三个部分组成:导引部分,控制部分和标准程序库。后者是由许多个标准程序组成的,其中的每一个程序能完成结构分析中的某一计算任务或某一辅助性工作(譬如数制转换、访问磁鼓磁带等工作)。库中程序可以随时更换和扩充。控制部分则起着有机地联系库中各个程序的重要作用。它的主要成分是一个解释程序。解释程序是库中各标准程序的调度者和指挥者,它逐道地依照广义指令中的信息调度它们,并指挥它们进行工作。库中每个标准程序只与控制部分(尤其是解释程序)直接发生联系(指程序结构而言)。由控制部分规定了广义指令的格式及标准程序的结构规格,符合规格的标准程序均可纳入库内。

标准化系统平时记录在磁带上。使用时,则由导引部分负责将控制部分及标准程序库从磁带上输入机器,把前者安置在内存中,后者安置在磁鼓上,以便在输入计算工作单和数据之后进行计算。

所谓计算工作单乃是整个计算步骤的机器语言的描述,它是由若干道广义指令组成的,是使用者根据具体问题的计算要求编写成的。而广义指令则是某项计算任务或某项

輔助性工作的机器語言的說明。本系統設置有四種類型的廣義指令及一道控制台廣義轉移指令。每道廣義指令包括若干信息行(每一信息行占用一个内存单元),不同廣義指令的信息行数目不一(通常为一行到三行)。首行信息中包括有該廣義指令所屬的類型及其信息行数目等。从第二行以后,可以安排与該項計算任务有关的特征标志和具体参数的信息。

第一类,工作廣義指令。

它們是最基本的廣義指令,可以不断扩充。相应于庫中每一个标准程序就有一道工作廣義指令。它的首行信息中指明了与其相应的标准程序在鼓中及内存中的位置。解释程序依此将标准程序讀入内存,并把控制轉給它,而它首先根据廣義指令中的信息(安排在第二行以后的)对自身进行适当調整,以便适应于具体晶体的計算任务,随即执行該廣義指令所規定的計算任务,最后則把控制返回給解释程序。

第二类,廣義轉移指令。

它可以变更廣義指令的“解释”順序(通常就按它們的排列順序“解释”之)。它的首行信息中指明了下一要“解释”的廣義指令。

第三类,廣義停机指令。

它能暂时中断“解释”过程,暂时停机。若再启动,則繼續“解释”。

第四类,非标准廣義指令。

它实际上就是由 104 的机器指令組成的一个程序,“解释”它就是直接执行这个程序。

此外,还有一道控制台廣義轉移指令。借助于它,使用者可以从控制台上指定任一道廣義指令为第一道开始“解释”。它是为便于使用者在机器上的实际操作而設置的。

下面將給出一个由处理強度数据 I_{hkl} 直到計算三維 Patterson 函数分布图的計算工作单例子,例中只說明如何根据具体計算要求来安排計算步驟(其中每一項代表一道廣義指令),而不詳細写出每道廣義指令的具体信息。

- | | | |
|-------|---|--------------------------------------|
| (一) | $I_{hkl} \rightarrow F_{hkl} ^2$ | 計及統一因子 C_n 和积分因子 PL , |
| (二) | $M F_{hkl} ^2$ | 計及多重性因子 M , |
| (三) | $\frac{1}{K} \frac{1}{T^2} F_{hkl} ^2$ | 計及比例因子 K 和溫度因子 T , |
| (四) | 内存 $\longleftrightarrow$ 磁鼓 | 將統一还原后的結構因子 $ F_{hkl} ^2$ 保存在磁鼓中, |
| →(五) | 非标准廣義指令 | 改变第七道廣義指令中的截面参数, |
| (六) | 磁鼓 $\longleftrightarrow$ 内存 | 將保存在鼓中的 $ F_{hkl} ^2$ 輸入内存,以便計算, |
| (七) | $P(u, v, w_0)$ | 計算并印刷一张 P 函数截面图, |
| (八) | 廣義停机 | 每計算完一张截面图,在此停机,若再启动,則繼續执行下一道廣義指令的工作, |
| ——(九) | 廣義轉移到第(五) | 准备計算新的一张截面图。 |

这张工作单由九道廣義指令組成,共占用十九个信息行。

本系統各标准程序所涉及的各类数据均能自动輸入机器,并自动完成内存分配工作。此外,由于附指标数据(如 F_{hkl})几乎为本系統的每个标准程序涉及到,为此,我們在内存中开辟一个浮动的数据区,專門存放附指标的数据,并指定两个标准单元專門用来存放这一类数据的“头”和“长”(即第一个数据占用的内存单元地址和数据总个数)。这便于各标

准程序之間的自动銜接工作。

三、标准程序

1. 傅里叶級数的計算程序

二維傅氏級数計算程序是針對国际表^[9]中的前面九个平面羣(即 $P_1, P_2, P_m, C_m, P_g, P_{mm}, C_{mm}, P_{mg}, P_{gg}$) 的电子密度函数計算公式而編写的, 利用 P_2 和 P_{mm} 的計算公式, 还可以計算二維 Patterson 函数; 三維傅氏級数計算程序即按下述三个公式計算三維电子密度函数:

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \quad \text{适用于空間羣 } P_1,$$

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hx + lz) \cos 2\pi ky \quad \text{适用于空間羣 } P_{2/m} \text{ 和 } C_{2/m},$$

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \quad \text{适用于空間羣 } P_{mmm}, C_{mmm}, I_{mmm}, F_{mmm}.$$

若将其中的系数 F_{hkl} 代之以 $|F_{hkl}|^2$, 則可計算三斜、单斜和正交三个晶系的 Patterson 函数。三維的程序实际上每次只計算一张截面, 亦即某一坐标取常数值(称为截面参数), 使用者只需在編写工作单时, 略施循环程序設計的技巧, 即可得到三維空間中的 ρ 函数或 P 函数分布图。

計算所得的結果(ρ 或 P 函数的二維投影或三維截面) 将以矩形网格上的等高图形式印刷出来。矩形网格的两个方向上的网格間距 Δx 和 Δy 可独立地选择为 $1/32, 1/64$ 或 $1/128$ 。等高图的高度等級共 256 等, 从 0, 1, 2, $\dots$, 255。

标准程序的計算和輸出均充分利用了上述平面羣和空間羣的对称元素, 只計算并印刷其对称独立部分。使用者只要給出独立部分的非零系数, 系数之間的順序可任意。

不論是二維的还是三維的程序, 都是将重級数的計算分解为两层或三层单重級数的計算。在每一层求和計算中, 将不直接計算三角函数值, 而是采用查表的方法以节省計算時間。三角函数表造在 $2\pi i/128, i = 0, 1, \dots, 127$ 各点上。

計算并印刷一张具有 $64 \times 36 = 2304$ 个网格点的二維电子密度投影图(属于平面羣 P_2 , 180 个系数, 网格間距为 $1/64, 1/64$) 需 166 秒, 其中印刷時間約占 41 秒。計算并印刷一张同样数目网格点的三維截面等高图(属于空間羣 $P_{2/m}$, 915 个系数) 需时 175 秒。

2. 結構振幅 F_c 的計算程序

这个程序包括了三斜、单斜和正交三个晶系的 72 个空間羣的計算公式¹⁾, 并且考虑到三种可能的热运动形式:

$$\text{各原子共同各向同性的: } T = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right);$$

$$\text{各原子不同的各向同性的: } T_i = \exp\left(-B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right);$$

各原子不同的各向异性的:

1) 这个程序沒有包括 F_{dds} 和 F_{ddd} 两个空間羣的計算公式。

$$T_j = \exp\{-(j b_{11} h^2 + j b_{22} k^2 + j b_{33} l^2 + j b_{12} h k + j b_{13} h l + j b_{23} k l)\}.$$

这个程序所需要的初始数据包括了原子坐标参数、温度因子参数、计算原子散射因子所需要的系数以及结构振幅实验值 $|F_{hkl}^0|$, 它的计算结果数据保留在内存数据区中的, 可以取下列三种形式之一:

$$F_{hkl}^c \quad (\text{或 } \Sigma_{hkl}^A, \Sigma^B)^{1)};$$

将 F_c 的符号或幅角赋予实验值 F_0 , 而保留结果 F_{hkl}^0 (或 $\Sigma_{hkl}^{0A}, \Sigma^{0B}$);

$$(F^0 - F^c)_{hkl} \quad (\text{或 } (\Sigma^{0A} - \Sigma^A)_{hkl}, (\Sigma^{0B} - \Sigma^B)).$$

当使用者需要时, 可印刷出它的计算结果 (当结果是复数时, 可印刷它的模和幅角, 例如 $|F_c|$ 和 α_{hkl} 等). 此外, 这个程序还附带计算并印刷偏离因子 R 和比例因子 K :

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}, \quad K = \frac{\sum_{hkl} |F_0|}{\sum_{hkl} |F_c|}.$$

为了节省计算量, 我们充分利用了上述 72 个空间群的对称元素, 将它们归纳为分别适合于上述三个晶系的三个计算通式.

计算 355 个属于空间群 $P_{212_12_1}$ 的 F_c , 其中包括 4 种共 8 个独立原子, 并计及各向同性各原子不同的热运动, 约需机器时间 95 秒.

3. 最小二乘法修正结构参数的标准程序

这个程序可以计算比例因子、坐标参数和温度因子参数的修正量:

$$\Delta \xi_j = \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} (|F_0|^2 - \tilde{K}^2 |F_c|^2) \frac{\partial (\tilde{K}^2 |F_c|^2)}{\partial \xi_j}}{\sum_{hkl} w_{hkl} \left[\frac{\partial (\tilde{K}^2 |F_c|^2)}{\partial \xi_j} \right]^2},$$

其中 w_{hkl} 是权函数, 通常令 $w_{hkl} = 1$; ξ_j 可代表比例因子 $\tilde{K}$, 或代表 x_j, y_j, z_j , 或 B_j, b_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$).

为了控制修正过程, 还设置有两种减幅因子 n_x 和 n_b , 它们分别可取值 1, 1/2, 1/4, 1/8, 使用者可从控制台上随时改变 n_x 和 n_b 之值, 借以控制结构参数的修正量. 因为

$$\xi_j^{(1)} = \xi_j^{(0)} + n_x \Delta \xi_j \quad \text{当 } \xi_j \text{ 代表 } \tilde{K} \text{ 或 } x_j, y_j, z_j \text{ 时};$$

$$\xi_j^{(1)} = \xi_j^{(0)} + n_b \Delta \xi_j \quad \text{当 } \xi_j \text{ 代表 } B_j \text{ 或 } b_{ik} \text{ 时}.$$

这个程序最多能处理 4440 个结构振幅, 能计算 64 个独立原子. 关于温度因子的计算亦如同计算 F_c 程序一样有三种可能形式. 使用者可以从控制台上挑选若干个原子及其某些 (或全部) 结构参数进行修正. 每修正一轮将印刷出修正后的结构参数, 需要时还可印刷 F_0 和 F_c 及它们的符号或幅角、指标 hkl . 此外还附带计算并印刷出偏离因子和比例因子.

程序中涉及到 F_c 的计算方法与计算 F_c 程序的完全相同.

对属于空间群 $P_{21/c}$ 的结构 (1085 个系数, 3 种共 5 个独立原子), 修正全部原子的坐

1) 当晶体没有对称中心时, F_c 是复数, Σ^A 和 Σ^B 分别是它的实部和虚部. 这样的结果形式便于继续计算傅氏级数.

标及各向同性温度因子参数,每輪計算需机器時間 5 分。

4. 統一还原的計算程序及其他輔助性程序

为了应付統一还原的計算要求,我們編写了下列六个标准程序:

$I_{hkl} \rightarrow |F_{hkl}|^2$: 計及統一因子 C_n 、积分因子 PL , 并計算 $|F_{hkl}|^2 = \frac{C_n}{PL} I_{hkl}$, 它只适

用于 Weissenberg 照相方法;

用 Wilson^[10]統計法計算温度因子参数 B 和比例因子 K ;

$\frac{1}{K} \frac{1}{T} F_{hkl}$: 計及比例因子和温度因子 $T = \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$;

$|F_{hkl}|^2 \rightarrow |F_{hkl}|$;

$F_{hkl} \rightarrow \hat{F}_{hkl}$: 計算单位結構振幅 $\hat{F}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N m_j f_j}$;

MF_{hkl} : 計及多重性因子 M 。

除此之外,我們根据机器工作的特点,編制了六个輔助性程序,它們是附指标数据的数制轉換(十进制与二进制之間的轉換)、紙帶輸入、内存与磁鼓之間的代碼交換以及内存与磁帶之間的代碼交換等标准程序。将这些工作标准化并編制成适当的标准程序,可以使通常的計算工作单变得十分簡短,并且还可以把数据在内存中及磁鼓中的安排工作交給程序完成之。

四、实际使用效果

由于我們的程序是針對三种低对称的晶系的,因而可以将解題范围扩大到所有的晶系。虽然几个主要計算程序一次只能处理約在 1500 个以內的数据,但应用外存儲则可解决多至 5000 个数据的大型結構分析問題。更重要的是这个系統包括了較完整的一套从強度数据处理直到最小二乘法修正結構参数为止的計算程序,因而它能解决結構分析实际工作中的絕大部分計算任务。

此外,由于我們采用了解释性程序庫的方式,使用者能以任意的順序使用这个系統中的各个标准程序,灵活地应用广义指令編写計算工作单,这恰恰适应于結構分析方法多途径的特点。另一方面,程序庫的結構也为随时更換和增添庫中标准程序以改进和扩充自身提供了极为方便的条件。

編写工作单的技术是容易掌握的,通常在半小时內即可写成。而初始数据的准备工作更不难掌握,况且对于一个晶体,只要騰写一次数据(初始強度数据)即可資用于各阶段的計算。

在本系統的各个程序中設置了各种封鎖停机及各种檢驗措施,以对付机器工作的偶然錯誤和使用上的不合理情况。实际使用的經驗証明,它們确实帮助使用者避免了許多錯誤計算的可能,并在产生錯誤計算結果时,可以較快地分析造成錯誤的原因。

在确定标准化系統的总体方案之前,以及在几个主要程序的标准工作之前,都先在机器上进行了相应的典型試驗。每一标准程序均經仔細調整試算校驗,并在标准化陸續完成的过程中随即投入生产,以生产实践考驗它的各方面性能,于 1960 年 10 月正式开

始建立标准化系统,从 1961 年第二季度开始到现在,初期阶段计划内的全部程序皆陆续完成并投入生产。先后曾为 8 个晶体解决了大量的计算任务。

随着库内标准程序的不断扩充,本系统的解题能力将越来越强。但目前,本系统的功能还不够完善,特别是它还不能计算不具对称中心的晶体的三维电子密度函数,外存储的利用尚未充分自动化。今后应继续扩充和发展这个系统。首先要增添那些实际工作中常见的空间群的电子密度函数和结构振幅 F_o 的计算程序;电子密度加权投影程序;直接法确定结构的计算程序以及其他在实际工作中已是行之有效的分析方法的计算程序和必要的辅助性程序等。这样,这个系统就可以比较彻底地解决经常性的结构分析计算工作,因而结构分析工作者可以赢得大量的时间和精力从事特别困难的晶体结构分析工作,以及进一步发展新的分析方法的标准程序和编制别种类型的自动化程度更高的程序系统。

前后参加这项工作的人员较多,除了作者之外,还有范海福、杨华光、董韞美、王弗留、黄育潜、申洪一、郑人杰、程虎、王廷俊等同志。特别是董韞美和范海福同志在确定本系统方案的总体设计及程序设计起了重要的作用。张克明先生和吴乾章先生对这项工作给予热情的关怀和指导,作者为此对他们表示衷心感谢。同时对乔国正同志在实际验算工作中的帮助表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Bennett, J. M., Kendrew, J. C., *Acta Cryst.* (英), **5** (1952), 109.
- [2] Порай-Кошиц, М. А., Левин, А. А., Шедрин, Б. М., *Кристаллограф.*, **7** (1962), 648.
- [3] Friedlander, P. H., Love, W., Sayre, D., *Acta Cryst.* (美), **8** (1955), 732.
- [4] Левин, А. А., Порай-Кошиц, М. А., *Кристаллограф.*, **4** (1959), 157.
- [5] Sparks, R. A., Prosen, R. J., Kruse, F. H., Trueblood, K. N., *Acta Cryst.* (美), **9** (1956), 350.
- [6] Ahmed, F. R., Barnes, W. H., *Acta Cryst.* (加拿大), **11** (1958), 669.
- [7] Shoemaker, David P., Sly, William G., *Acta Cryst.* (美), **14** (1961) 552.
- [8] Walter, M. M., *Acta Cryst.* (美), **12** (1959), 761.
- [9] International Tables for X-Ray Crystallography, 1952.
- [10] Wilson, A. J. C., *Nature*, **150** (1942), 151.

СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ПРОГРАММ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ НА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ 104

1. ФУНКЦИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ СТАНДАРТНЫХ ПРОГРАММ

Лу Хуэ-цун Лян Дун-чай

Резюме

Составлена система стандартных программ, назначенных для решения нескольких основных задач структурного анализа кристаллов на универсальной быстродействующей электронной вычислительной машине 104. Она состоит из пяти частей (часть уже выполнена, остальная часть будет выполнена): 1) программы для вычисления двухмерных и трехмерных функций электронной плотности и Паттерсона, 2) программа для вычисления структурных амплитуд с учетом анизотропного теплового движения в трёхмерном случае, 3) программа для уточнения структурных параметров (координат атомов, анизотропные температурные факторы и фактор K) методом наименьших квадратов, 4) программы для перехода от дифракционных интенсивностей $I_{(hkl)}$ к структурным факторам $|F_{(hkl)}|^2$ с учётом PL -фактора, температурного фактора и фактора K , и программа для вычисления единичных структурных амплитуд $|\hat{F}_{(hkl)}|$, 5) несколько вспомогательных программ.