

104 型电子计算机上的晶体 结构分析标准程序系统*

II. 结构振幅 F_c 的计算

鄭人杰 梁棟材

提 要

本程序对所计算的晶体中的原子种类数目 N 及在单位晶胞中的原子个数, 原则上并没有加以任何限制. 衍射指标 h, k, l 均可分别由 -99 到 $+99$, 这对于较复杂的结构来说已经足够了. 如果所需计算的 $F_c(hkl)$ 个数相当多, 则可以采用一些措施, 使机器对它分批进行计算.

一、引 言

结构振幅 F_c 的计算在 X 射线晶体结构分析工作中占有重要地位. 当建立了结构模型后, 为了验证结构模型的正确性以及进一步修正结构模型, 获得准确的结构, 结构振幅 $F_c(hkl)$ 的计算不仅是必不可少的, 而且往往需要反复地进行. 过去, 在计算工作尚未采用自动技术以前, 即使数百个 $F_c(hkl)$ 三重级数的计算, 分析工作者也必须付出艰巨的劳动, 花费相当长的时间.

近年来, 利用电子数字计算机解决晶体结构分析问题已获得显著成就^[1]. 根据晶体对称性处理方法的不同, 计算程序的职能和结构也有很大差异. 例如较早时 (1956 年) 为英国 Sparks^[2] 所采用的方法是忽略了所有的对称性, 将 230 个空间对称群统归于最简单的两个空间群 P_1 和 $P_{\bar{1}}$ 中; 随后如 Sayre^[3,4] 等人的工作^[5,6] 是按国际表¹⁾ 上的 230 个空间群分别编制独立的计算程序. 1958 年 Ahmed^[7] 在“FERUT” 机器上首先编制了通用程序, 该程序充分考虑到各种可能的对称情况, 所使用的五个通式包含了由可能的三角函数乘积的组合, 在这五个通式中进行适当的选择, 并加以组合, 便能满足任一空间群的计算要求. 自然, 这就大大提高了计算速度. 但使用该通用程序计算时必须提供较多的初始信息, 这给使用者带来了麻烦. 1959 年 Walter^[8] 在“IBM-704” 计算机上编制了适用于三斜、单斜、正交和四方等四个晶系的计算程序. 其中结构振幅 F_c 计算程序的对称性处理方法与上述方法有所不同, 这种按晶系给出通用公式 (考虑了七种晶系中的上述四种) 的方法具有一定的特点, 它使得任一空间群的计算公式均可包括在其相应晶系的通式中, 只需以初始信息的形式给出相应的系数, 就可得到特定的计算公式所对应的程序.

* 1963 年 12 月 11 日收到.

1) International Tables for X-ray Crystallography (1952).

本工作是在我国 104 型通用数字计算机上编制的晶体结构分析标准程序系统^[9]的一部分。该系统主要是为三斜、单斜和正交三个晶系所属空间群 (Fdd2 及 Fddd 除外) 的计算服务的, 当然, 若采用忽略部分对称元素的办法, 该系统亦适用于其他四个对称性较高的晶系。本程序在该系统的控制程序控制下可与系统中其他程序配合工作, 使结构分析中的几个主要计算任务能连续进行。例如, 在计算出 F_c 之后, 可把结构振幅计算值的符号赋予实验值, 并立即进行电子密度函数的计算。

二、计算通式

我们知道, 结构振幅是复函数

$$F_c = \Sigma_A + i\Sigma_B. \quad (1)$$

对于含有 N 种原子且其第 i 种原子有 m_i 个的晶体, 结构振幅的实数部分 Σ_A 和虚数部分 Σ_B 可用以下公式表达:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_A &= T_0 \sum_{j=1}^N f_j \sum_{s=1}^{m_j} T_s A_s, \\ \Sigma_B &= T_0 \sum_{j=1}^N f_j \sum_{s=1}^{m_j} T_s B_s. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

自然, 对于具有对称中心的晶体, 其结构振幅为实函数, 即 $\Sigma_B = 0$ 。

对于式(2)中的温度因子 T_0, T_s , 原子散射因子 f_j 及三角函数因子, 我们作如下处理:

1. 三角函数因子 A_s 及 B_s

由于 230 种空间群各有其特定的 A_s 及 B_s 的计算公式, 当然可以按空间群分别独立地编制计算程序, 然而这样将会使程序的组织变得极其庞大, 而且使用也不方便。但是如果把 230 种空间群全部归并为最简单的 P_1 和 $P_{\bar{1}}$ 两个空间群, 则必然使计算工作量加大, 要更多地消耗机器计算时间。

我们认为, 按晶系编制通用计算程序的方法较为合适, 它既考虑到对称性(尽管还不充分), 以便减小计算工作量, 节省机器时间, 又可使程序结构较简单, 使用亦方便。对于三斜、单斜和正交三个晶系, 我们归纳通式如下:

(1) 三斜晶系

$$\left. \begin{aligned} A_s &= 2^D \cos 2\pi(hx_s + ky_s + lz_s), \\ B_s &= 2^D \cos 2\pi(hx_s + ky_s + lz_s). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(2) 单斜晶系

$$\left. \begin{aligned} A_s &= 2^D \cdot \cos 2\pi(hx_s + lz_s + Mk + Nl) \cdot \cos 2\pi[ky_s - (Mk + Nl)], \\ B_s &= 2^D \cdot \cos 2\pi(hx_s + lz_s + Mk + Nl + R) \cdot \sin 2\pi[ky_s - (Mk + Nl) - R]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(3) 正交晶系

$$\left. \begin{aligned} A_s &= 2^D \cdot \cos 2\pi(hx_s + M_1h + N_1k + P_1l) \cdot \cos 2\pi(ky_s + M_2h + N_2k + P_2l) \cdot \\ &\quad \cdot \cos 2\pi(lz_s + M_3h + N_3k + P_3l), \\ B_s &= 2^D \cdot \cos 2\pi(hx_s + M_1h + N_1k + P_1l + R) \cdot \cos 2\pi(ky_s + M_2h + N_2k + \\ &\quad + P_2l - R) \cdot \sin 2\pi(lz_s + M_3h + N_3k + P_3l). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中 D, M_i, N_i, P_i 及 R 对于某一特定空间群均为常数。显然, 任一空间群的计算公式均

可通过给定适当的常数¹⁾, 而从所属晶系的通式中得到. 例如正交晶系中的空间群 Pbca, 当给出 $D = 3$, $M_1 = -\frac{1}{4}$, $M_2 = 0$, $M_3 = \frac{1}{4}$, $N_1 = \frac{1}{4}$, $N_2 = -\frac{1}{4}$, $N_3 = 0$, $P_1 = 0$, $P_2 = \frac{1}{4}$, $P_3 = -\frac{1}{4}$ 及 $R = 0$ 时, 由公式(5)可获得该空间群的特定计算式:

$$A_s = 8 \cos 2\pi \left(hx_s - \frac{h-k}{4} \right) \cdot \cos 2\pi \left(ky_s - \frac{k-l}{4} \right) \cdot \cos 2\pi \left(lz_s - \frac{l-h}{4} \right).$$

由于该空间群有对称中心, 故 $B_s \approx 0$.

对于其他四个具有较高对称性的晶系, 只需忽略部分对称元素, 仍可应用上述公式计算.

2. 原子散射因子 f_j

对于第 j 种原子的原子散射因子, 我们采用了 Forsyth 和 Wells^[10] 所提出的计算公式:

$$f_j = A_j e^{-a_j \sin^2 \theta / \lambda^2} + B_j e^{-b_j \sin^2 \theta / \lambda^2} + C_j, \quad (6)$$

式中 A_j , B_j , a_j , b_j 及 C_j 对第 j 种原子是常数, 可从文献中查出, λ 是波长, θ 为散射角.

3. 温度因子

在公式(2)中, 温度因子可以有四种方式, 它们是和四种热运动效应相对应的:

(1) 未计及热运动效应的结构振幅

$$T_0 = 1; T_s = 1.$$

(2) 计及各原子相同、且各向同性的温度因子

$$T_0 = e^{-B_0 \sin^2 \theta / \lambda^2}; T_s = 1.$$

其中 B_0 是各原子相同、各向同性温度因子系数.

(3) 计及各原子不相同、各向同性的温度因子

$$T_0 = 1; T_s = e^{-B_s \sin^2 \theta / \lambda^2}.$$

其中 B_s 是第 s 个原子各向同性温度因子系数.

(4) 计及各原子不相同、且各向异性的温度因子

$$T_0 = 1;$$

$$T_s = \exp \left\{ - (b_{(11)s} h^2 + b_{(22)s} k^2 + b_{(33)s} l^2 + b_{(12)s} hk + b_{(13)s} hl + b_{(23)s} kl) \right\},$$

其中 $b_{(i,k)s}$ 是第 s 个原子的各向异性温度因子系数.

三、程序的功能与结构

本程序与控制程序协同工作, 使用本程序进行结构振幅计算时只需在广义指令中提供少量的信息, 以指出该晶体所属晶系、空间群、所采用的温度因子形式以及要求计算结果的形式等等. 并准备好初始数据 [包括衍射指标的结构振幅实验值 $F_0(hkl)$ 、温度因子系数及原子坐标参数等等]. 本程序便根据所指示的信息进行程序块的安装和调整, 从而得到一个能反映计算要求的解题程序, 然后开始启动计算程序. 计算的主要工作是按上述通用公式逐个求出 $F_c(hkl)$. 另外本程序还附带完成一些辅助性计算, 包括:

1. 计算结构振幅的模 $|F_c| = \sqrt{\Sigma_A^2 + \Sigma_B^2}$ 及结构振幅的相角 $\alpha = \text{tg}^{-1}(\Sigma_B / \Sigma_A)$;

¹⁾ 在使用程序进行计算时, 这些常数是以简化的信息形式给出的.

2. 計算偏离因子(即实验值与計算值的偏差)

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

以及比例系数 $K = \sum |F_0| / \sum |F_c|$;

3. 将 F_c 的相角 α (或符号 S_c) 赋予实验值 F_0 : 对于具有对称中心的晶体

$$S_c |F_0| = \text{sign} F_c \cdot |F_0|^{12},$$

对于沒有对称中心的晶体

$$e^{i\alpha} \cdot |F_0| = \frac{|F_0|}{|F_c|} \Sigma_A + i \frac{|F_0|}{|F_c|} \Sigma_B;$$

4. 計算差值 $S_c |F_0| - F_c$;

对有对称中心的晶体

$$S_c |F_0| - F_c = \text{sign} F_c \cdot |F_0| - F_c,$$

对沒有对称中心的晶体

$$e^{i\alpha} |F_0| - F_c = \left(\frac{|F_0|}{|F_c|} \Sigma_A - \Sigma_A \right) + i \left(\frac{|F_0|}{|F_c|} \Sigma_B - \Sigma_B \right).$$

本程序的計算結果以下列三种形式之一保留在机器的内存儲器中, 供下一步計算电子密度函数使用。也可以按要將它們印刷出来:

1. 附指标的結構振幅 $F_c(hkl)$;

2. 附指标并具有 F_c 相角的实验值 $S_c |F_0|(hkl)$ 或 $e^{i\alpha} |F_0|(hkl)$;

3. 附指标的結構振幅差值 $S_c |F_0| - F_c(hkl)$ 或 $e^{i\alpha} |F_0| - F_c(hkl)$ 。自然, 計算沒有对称中心的晶体, 以上的結果都是按实部和虚部分別計算、分別印刷的。

本程序作为晶体分析标准化系統的标准程序之一, 除附有六个閉子程序外, 主程序包括三个部分: 調度分程序, 計算分程序和調整分程序。調度分程序由系統中的控制程序引入, 根据所計算晶体的所属晶系引入相应的程序块, 然后把控制轉給調整分程序, 以便对計算分程序进行調整和連接, 并同时完成初始数据的輸入, 数制轉換等輔助工作以及初始数据的預先加工。調整分程序的工作結果是为了获得一个完整的和适合于計算要求的程序。当調度分程序将子程序引入内存儲器以后, 便冲掉調整分程序, 随即将控制轉給計算分程序, 开始計算。

在計算机上使用本程序計算結構振幅的实例表明, 本程序的解題效率基本上能滿足結構分析工作的要求, 同时使用起来也比較方便。例如, 我們研究晶胞中含有四种原子, 共 32 个原子, P_{2121} 型空間羣的晶体結構。在 104 型电子計算机上利用本程序計算 356 个結構振幅 $F_c(hkl)$ (假定各原子具有不同的热运动效应, 但各原子具有各向同性的热运动效应), 所用的計算時間 (包括信息的輸入輸出時間在內) 共三分鐘, 如果計及調整程序和其他輔助操作時間, 在計算机上占用時間不超过七分鐘。

四、討 論

1. 本工作针对三斜、单斜和正交三个晶系所属的空間羣, 按晶系分別給出計算結構振

1) 式中 $\text{sign} F_c$ 的意义应理解为

$$\text{sign} F_c = \begin{cases} +1 & \text{若 } F_c \geq 0, \\ -1 & \text{若 } F_c < 0. \end{cases}$$

幅 $F_c(hkl)$ 的通式.

2. 工作中考虑到各种类型的热运动效应, 其中包括計及各原子不相同、各向异性热效应的計算.

3. 对于在单位晶胞中的原子种类数目和个数, 原則上并没有任何限制; 衍射指标 h , k , l 中之一可由 -9 到 $+9$, 而其余两个均可由 -99 到 $+99$.

4. 本程序作为整个标准程序系统的一部分, 既可以独立地在控制程序控制下完成所需的計算任务, 亦可与系统的其他部分配合使用. 本程序为下一步計算电子密度函数(包括差值密度函数)提供了必要的初始数据.

5. 在計算任务中所提出的要求, 包括空間羣, 温度因子类型, 計算結果形式等等, 本程序只需要較少量的初始信息, 在使用上較为方便.

对卢慧琼同志的討論和幫助, 张克明先生与吳乾章先生对本工作的关心, 在此一并致謝.

参 考 文 献

- [1] Порай-кошиц, М. А., Левин, А. А., Щедрин, Б. М., *Кристаллограф*, 7 (1962), 648.
- [2] Sparks, R. A., Prosen, R. J., Kruse, F. H., Trueblod, K. N., *Acta Cryst.*, 9 (1956), 350.
- [3] Friedlander, P. H., Love, W., Sayre, D., *Acta Cryst.*, 8 (1955), 732.
- [4] Sayre, D., *IBM. Announcement*, June (1956).
- [5] Ahmed, F. R., Cruickshank, D. W. J., *Acta Cryst.*, 6 (1953), 765.
- [6] Thompson, T. R., Caminer, D. T., Fanth, L., Wright, W. B., King, G. S. D., *Acta Cryst.*, 7 (1954), 260.
- [7] Ahmed, F. R., Barnes, W. H., *Acta Cryst.*, 11 (1958), 669.
- [8] Walter, M. M., *Acta Cryst.*, 12 (1959), 761.
- [9] 卢慧琼、梁栋材, *物理学报*, 20 (1964), 55.
- [10] Forsyth, J. B., Wells, M., *Acta Cryst.*, 12 (1959), 412.

СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ПРОГРАММ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ НА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ 104

II. ВЫЧИСЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД $F_c(hkl)$

Чэнь Жэнь-дие Лян Дун-чай

Резюме

Составленная программа вычисления структурных амплитуд $F_c(hkl)$ для всех пространственных групп триклинной, моноклинной и ромбической сингонии (кроме $Fdd2$ и $Fddd$), для различных пространственных симметрий применяя общие формулы по сингонии, является составной частью системы универсальных программ для структурного анализа кристаллов. В данной программе можно выполнить вычисление структурных амплитуд с учетом различных теплового колебания атомов и вычислить фактор расходимости R .