第29卷 第6期 物 理 学 报 Vol. 29, No. 6
1980年6月 ACTA PHYSICA SINICA June, 1980

低级晶系 Patterson 法多解的一般形式 (II)*

多解型相角关系式

郑启泰 范海福
(中国科学院生物物理研究所) (中国科学院物理研究所)

提 要

为了使用直接法处理 Patterson 法的多解问题，引入了一个与重原子赝对称性相关的"赝结构"模型，并由此导出了多解型相角关系式.

文中指出多解型相角关系式与超结构型相角关系式[4]、结构振幅分量关系式[2]的关系，并以单斜晶系所属的七个非中心对称空间群为例，在轻原子具有双解时，给出了多解型相角关系式的简化形式.

一、引 言

在低级晶系中，对于一个不对称单位含有一个重原子的晶体，当应用 Patterson 法测定结构时，由于重原子的坐标占有晶胞中的特殊值，致使重原子具有了高于整个结构的赝对称性(附加对称性). 这种赝对称性，在三斜晶系中表现为$\bar{1}$；在单斜晶系中表现为 $2, m, 2/m$；在正交晶系中表现为 $m, mm2, mmm$. 这就导致了轻原子解的不确定性，即引起轻原子坐标的双解、四解乃至八解形式[1].

若从衍射空间考虑，如文献[1]中所指，重原子的赝对称性将表现为它对一部分衍射点的结构振幅或者其实分量或虚分量的贡献为零，这是由于赝对称性引起了特殊形式的赝消光. 因为衍射消光规律仅与结构的对称性有关，所以在以多解形式联系的所有真伪轻原子之间，由于它们具有与重原子完全相同的赝对称性，故而具有同样的赝消光规律. 我们可以引入一个"赝结构"来表示重原子和全部多解轻原子(包括真实的轻原子和全部由重原子的赝对称性产生的伪轻原子)，进而分析"赝结构"与真实晶体结构之间的联系，以期获得已知结构振幅(或其分量)与相角未定的未知结构振幅(或其分量)间的关系.

二、原 理

倘若把重原子和全部多解轻原子看做是一个"赝结构"，以 $\rho_M(\boldsymbol{r})$ 表示相应的电子密度函数；以 $\rho(\boldsymbol{r})$ 表示正确的晶体结构(重原子和真轻原子)相应的电子密度函数；以 $\rho_{sp}(\boldsymbol{r})$ 表示伪轻原子的电子密度函数，则有

* 1979年6月18日收到.

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_M(\boldsymbol{r}) - \rho_{sp}(\boldsymbol{r}). \tag{1}$$

对(1)式两端取平方后得

$$\rho^2(\boldsymbol{r}) = \rho_M^2(\boldsymbol{r}) - 2\rho_M(\boldsymbol{r}) \cdot \rho_{sp}(\boldsymbol{r}) + \rho_{sp}^2(\boldsymbol{r}). \tag{2}$$

(2)式两端取 Fourier 变换

$$F^{sq}(\boldsymbol{H}) = F_M^{sq}(\boldsymbol{H}) - \frac{2}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'} F_M(\boldsymbol{H}') \cdot F_{sp}(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}') + F_{sp}^{sq}(\boldsymbol{H}). \tag{3}$$

(3) 式中

$$F^{sq}(\boldsymbol{H}) = \frac{1}{\varphi_P} F(\boldsymbol{H}) + \left(\frac{1}{\varphi_Q} - \frac{1}{\varphi_P}\right) F_Q(\boldsymbol{H}), \tag{4}$$

$$F_M^{sq}(\boldsymbol{H}) = \frac{1}{\varphi_P} F_M(\boldsymbol{H}) + \left(\frac{1}{\varphi_Q} - \frac{1}{\varphi_P}\right) F_Q(\boldsymbol{H}),$$

$$F_{sp}^{sq}(\boldsymbol{H}) = \frac{1}{\varphi_p} F_{sp}(\boldsymbol{H}). \tag{5}$$

上式中 Q 代表重原子，P 代表轻原子，φ 是一个形状因子[2]. 以(4),(5)式代入(3)式，得

$$F(\boldsymbol{H}) = F_M(\boldsymbol{H}) + F_{sp}(\boldsymbol{H}) - \frac{2\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'} F_M(\boldsymbol{H}') \cdot F_{sp}(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}'). \tag{6}$$

由(1)式取 Fourier 变换，得 $F(\boldsymbol{H}) = F_M(\boldsymbol{H}) - F_{sp}(\boldsymbol{H})$，当 $\boldsymbol{H}$ 取为非“赝结构”衍射点时(即 $F_M(\boldsymbol{H}) = 0$ 的点)，$F(\boldsymbol{H}) = -F_{sp}(\boldsymbol{H})$，代入(6)式有

$$F(\boldsymbol{H}) = \frac{\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'} F_M(\boldsymbol{H}') \cdot F(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}'), \tag{7}$$

写成分量形式为

$$A(\boldsymbol{H}) = \frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'} A_M(\boldsymbol{H}') \cdot A(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}') - \sum_{\boldsymbol{H}'} B_M(\boldsymbol{H}') \cdot B(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}')\right], \tag{8}$$

$$B(\boldsymbol{H}) = \frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'} A_M(\boldsymbol{H}') \cdot B(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}') + \sum_{\boldsymbol{H}'} B_M(\boldsymbol{H}') \cdot A(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}')\right]. \tag{9}$$

由于 Patterson 多解的不同的赝结构形式，在衍射空间中引起的赝消光规律不同[1]，因此需要分别以下三种情况讨论(8),(9)式中的求和项范围.

1) 当 $A_M(\boldsymbol{H}) = 0(A_Q(\boldsymbol{H}) = 0)$; $B_M(\boldsymbol{H}) = 0(B_Q(\boldsymbol{H}) = 0)$ 时，显然求和范围包括全部“赝结构”衍射点.

2) 当 $A_M(\boldsymbol{H}) = 0(A_Q(\boldsymbol{H}) = 0)$; $B_M(\boldsymbol{H}) \neq 0(B_Q(\boldsymbol{H}) \neq 0)$, 即仅需确定 $A(\boldsymbol{H})$ 的符号时，由(8)式得

$$A(\boldsymbol{H}) = \frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'} A_M(\boldsymbol{H}') \cdot A(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}') - \sum_{\boldsymbol{H}''} B_M(\boldsymbol{H}'') \cdot B(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}'')\right],$$

式中的两个求和范围不同，在第二个 Σ 号内，$\boldsymbol{H}''$ 的范围将包括那些 $B_M(\boldsymbol{H}) \neq 0$ 的项，故以 $\boldsymbol{H}'$ 与 $\boldsymbol{H}''$ 分别标记.

3) 当 $A_M(\boldsymbol{H}) \neq 0(A_Q(\boldsymbol{H}) \neq 0)$; $B_M(\boldsymbol{H}) = 0(B_Q(\boldsymbol{H}) = 0)$, 即仅 $B(\boldsymbol{H})$ 的符号待定时，同理

$$B(\boldsymbol{H}) = \frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'} A_M(\boldsymbol{H}') \cdot B(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}') + \sum_{\boldsymbol{H}''} B_M(\boldsymbol{H}'') \cdot A(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}'')\right].$$

同样上式第一个 Σ 号内，$\boldsymbol{H}'$ 的范围将包括 $A_M(\boldsymbol{H}) \neq 0$ 的项.

综合以上三种情况,(8),(9)式的普遍形式应写为

$$A(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'}A_M(\boldsymbol{H}')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')-\sum_{\boldsymbol{H}''}B_M(\boldsymbol{H}'')\cdot B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'')\right], \quad (10)$$

$$B(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'}A_M(\boldsymbol{H}')\cdot B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')+\sum_{\boldsymbol{H}''}B_M(\boldsymbol{H}'')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'')\right], \quad (11)$$

$\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'$, $\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}''$ 为非“赝结构”衍射指标，而 $\boldsymbol{H}'$, $\boldsymbol{H}''$ 为“赝结构”衍射指标. (10),(11)式称为多解型相角关系式.

对于中心对称结构,多解型相角关系式变为

$$A(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'}A_M(\boldsymbol{H}')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')$$

或

$$F(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'}F_M(\boldsymbol{H}')\cdot F(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'). \quad (12)$$

在多解型相角关系式(10),(11),(12)中,等式左端为非“赝结构”衍射点的结构振幅分量,即由 Patterson 法无法确定相角的那些点;等式右端的 $A_M(\boldsymbol{H}')$, $B_M(\boldsymbol{H}'')$ 项是“赝结构”衍射点的结构振幅分量,即由 Patterson 法可以确定相角的衍射点(即为已知量),而 $A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')$, $A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'')$, $B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')$, $B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'')$ 也是非“赝结构”衍射点的结构振幅分量. 因此, Patterson 法轻原子的多解判别就变为根据多解型相角关系式确定非“赝结构”衍射点的结构振幅分量的符号问题，根据这种 Σ_2 型相角关系式确定未知符号的可行性已在文献[1]中讨论,并以已知结构为例进行了验证[3].

三、讨 论

1) 在得到多解型相角关系式(10),(11)时,曾引入了附加电子密度函数 $\rho_{sP}(\boldsymbol{r})$. 在一种极端情况下,若假定 $\rho_M(\boldsymbol{r})\gg\rho_{sP}(\boldsymbol{r})$, 即重原子贡献在结构中占绝对优势,也即那些非“赝结构”衍射点的值十分微弱时,此时多解型相角关系式取与文献[4]相同的形式:

$$F(\boldsymbol{H})=\frac{2\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'}F_M(\boldsymbol{H}')\cdot F(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}').$$

因此,我们还可以引入“超结构”概念来描述(1)式,即把正确的晶体结构视为形式上的“超结构”,这样, $\rho_{sP}(\boldsymbol{r})$ 就成为“赝结构”与“超结构”的差值电子密度,不过,在通常的超结构中. 这一差值可以是正值,也可以是负值,而在 Patterson 法的多解型中引入的 $\rho_{sP}(\boldsymbol{r})$, 则恒为正值.

这样,我们还可以把(10),(11),(12)式中的指标为 $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'$ 与 $\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}''$ 的非“赝结构”衍射点称做“超结构”衍射点,应用多解型相角关系式,就可以由“赝结构”衍射点导出“超结构”衍射点的相角.

2) 多解型相角关系式与分量关系式的比较. 在应用分量关系式处理 Patterson 法多解问题时,对于重原子无贡献的衍射点 $\boldsymbol{H}$, 分量关系式可写为[3]

$$A(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'}A(\boldsymbol{H}')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')-\sum_{\boldsymbol{H}'}B(\boldsymbol{H}')\cdot B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')\right],$$

$$B(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\left[\sum_{\boldsymbol{H}'}A(\boldsymbol{H}')\cdot B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')+\sum_{\boldsymbol{H}'}B(\boldsymbol{H}')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')\right]. \tag{13}$$

与(10),(11)式的差别在于Σ号内第一项的含义,因为

$$A_M(\boldsymbol{H}')=A(\boldsymbol{H}')+(N-1)A_P(\boldsymbol{H}'),$$
$$B_M(\boldsymbol{H}')=B(\boldsymbol{H}')+(N-1)B_P(\boldsymbol{H}'),$$

式中N为多解数目,P表示结构中轻原子贡献部分. 对于双解情形($N=2$),若$A_P(\boldsymbol{H}')$, $B_P(\boldsymbol{H}')$与$A(\boldsymbol{H}')$, $B(\boldsymbol{H}')$比较为小(即当重原子贡献大时),近似地有

$$A_M(\boldsymbol{H}')\approx A(\boldsymbol{H}'),\quad B_M(\boldsymbol{H}')\approx B(\boldsymbol{H}'),$$

一般说来,由于经常出现的双解情形满足这一近似条件,因此可以认为多解型相角关系式与分量关系式是一致的.

如果轻原子取四解、八解形式,此时,(10),(11)与(13)式的差别将表现为出现一个修正量$(N-1)A_P(\boldsymbol{H}')$或$(N-1)B_P(\boldsymbol{H}')$,而且由于在多解型相角关系式中等式右端的求和项范围($\boldsymbol{H}'$, $\boldsymbol{H}''$)只限于赝结构点(而它们的符号是已知的),这就使得在应用上提供了较多的方便——未知符号的确定就变为由"赝结构"点按多解型相角关系式确定"超结构"点的符号问题了. 因此,这就把由 Patterson 法引出的轻原子坐标的多解问题赋之于一个"赝结构"的物理图象上,并把二者统一在直接法的相角关系中.

3) 可见,由于多解型相角关系式中的已知项采用了"赝结构"点来表示,因此在处理 Patterson 法多解问题时,具有比分量关系式更为简单的分量关系.

由(10),(11)式知,多解型相角关系式将依多解形式而异,这一方面表现为随着多解数的增加,等式右端的已知项$A_M(\boldsymbol{H}')$, $B_M(\boldsymbol{H}'')$的数目将成倍地减少[1],从而为获得$A(\boldsymbol{H})$, $B(\boldsymbol{H})$的符号就需要增加以记号形式出现的$A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')$或$B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}')$的数目,随之而来的就是要合理地确定由这些记号组成的起始套反射;另一方面,将表现为表达式的具体简化上.

试以单斜晶系轻原子具有双解性质的非中心对称空间群为例说明.

由文献[1]知,此时重原子的赝对称性将导致

$$B_M(\boldsymbol{H}')\equiv 0.$$

(10),(11)式取如下形式:

$$A(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'}A_M(\boldsymbol{H}')\cdot A(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'),$$
$$B(\boldsymbol{H})=\frac{\varphi_P}{V}\sum_{\boldsymbol{H}'}A_M(\boldsymbol{H}')\cdot B(\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}'). \tag{14}$$

轻原子双解的判断,就可按(14)式去确定$B(\boldsymbol{H})$的符号,而且对于由多解参数计算而得的$A(\boldsymbol{H})$符号(此时全部为已知),可按(14)式进行相角循环修正,以期精化轻原子的双解坐标.

在文献[1]中曾就应用分量关系式处理低级晶系 Patterson 法多解的几种情况进行了讨论,这同样适用于多解型相角关系式. 如果注意到$A_M(\boldsymbol{H}')$与$B_M(\boldsymbol{H}')$的三种存在形式(见文献[1]中表3,5,7所列),多解型相角关系式的计算将具有更为简单的形式.

本文是针对一个不对称单位仅含一个重原子的情况得到多解型相角关系式. 对于一

个不对称单位含几个重原子的情况，只要重原子具有了高于整个结构的赝对称性，并能获得其赝消光规律，上述结论仍然适用.

参 考 文 献

[1] 郑启泰，物理学报，**29**(1980)，533.
[2] 范海福，物理学报，**21**(1965)，1114.
[3] 范海福、郑启泰，物理学报，**27**(1978)，169.
[4] 范海福等，物理学报，**27**(1978)，554.

THE GENERAL FORM OF MULTI-SOLUTION IN PATTERSON METHOD FOR LOW SYMMETRIC SYSTEM (II)

PHASE RELATIONSHIPS OF MULTI-SOLUTION TYPE

ZHENG QI-TAI
(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

FAN HAI-FU
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In order to solve the problem of multi-solution in Patterson analysis using direct method , a model of pseudo structure having the symmetry of the heavy atoms is introduced and the corresponding phase relationships of the multi-solution type are derived.