

差值结构的改进解法

范海福

(中国科学院物理研究所)

1981年2月17日收到

提 要

差值结构是为了便于用直接法求解含重原子晶体结构而引进的一种经过数学加工的结构。通过求解差值结构,可以获得轻原子在晶体中的布置情况。目前求解差值结构的各种方法均未充分利用重原子给出的相位信息。本文针对这一问题提出了一个求解差值结构的改进方法。

一、引 言

以 Sayre 方程或 Σ_2 关系式为基础的直接法往往不能适应含重原子的晶体。当重原子的分布具有高于整个结构的对称性时情况尤其如此。差值结构法^[1-3]是解决这个问题的一种方法。其要点是:先测定出重原子位置,然后从结构因子的绝对值中扣除重原子的贡献。由此得到一组新的结构因子绝对值。这样一组结构因子相应于一个只包含原结构中的轻原子的结构,即所谓差值结构。用通常的直接法求出差值结构因子的相位就可以获得轻原子的布置情况。到目前为止,在求解差值结构的方法的全过程中,重原子所能提供的信息大约只被利用了一半。因为在求差值结构因子的绝对值时只利用了重原子贡献的绝对值,而在求差值结构因子的相位时重原子贡献的相位并未充分利用,甚至完全没有利用。本文给出在求解差值结构时充分利用重原子相位的方法。在非中心对称情况下,这一方法可使差值结构的分析过程大为简化。

二、原 理

令 E_0 代表含重原子晶体的归一化结构因子; E_H 代表只含重原子贡献的归一化结构因子; E_L 代表只含轻原子贡献的归一化结构因子; B_L 代表 E_L 垂直于 E_H 的分量。则它们之间有如图 1 所示的关系。由图 1 可得

$$|E_L| = (|E_0|^2 + |E_H|^2 - 2|E_0||E_H|\cos\xi)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ξ 是 E_0 同 E_H 的夹角。严格地说,只有当最后解出整个结构,知道 E_0 的相位以后才可能求出 ξ 。但是只要知道 $|E_H|$ 和 $|E_0|$, 就可以求出 $\cos\xi$ 的平均值 $\langle\cos\xi\rangle$ 。而用 $\langle\cos\xi\rangle$ 代替(1)式中的 $\cos\xi$ 就可以获得 $|E_L|$ 的统计估算值。为求 $\langle\cos\xi\rangle$ 需要知道 ξ 的概率分布 $P(\xi)$ 。根据 Sim 的推导^[4]

$$P(\xi) = e^{x \cos \xi} / 2\pi I_0(x) \quad (2)$$

其中

$$I_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{x \cos \theta} d\theta,$$

它是一个零阶的第一类变型贝塞耳函数;

$$x = 2|F||F_H|/\sum f_L^2,$$

其中 F 是晶体的结构因子; F_H 是重原子对结构因子的贡献; f_L 是轻原子的散射因子.

如果用归一化结构因子来表示 x , 可有

$$x = 2(\sigma'_2/\sigma_2)^{1/2}|E_0||E_H|/(1 - \frac{\sigma'_2}{\sigma_2}),$$

其中 $\sigma'_2 = \sum_i Z_{H_i}^2$, Z_{H_i} 是晶胞中第 i 个重原子的原子序;

$$\sigma_2 = \sum_i Z_i^2,$$

Z_i 是晶胞中第 i 个原子的原子序.

由(2)式可得

$$\langle \cos \xi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \xi P(\xi) d\xi = \frac{I_1(x)}{I_0(x)}, \quad (3)$$

其中

$$I_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{x \cos \xi} \cos \xi d\xi$$

是一阶的第一类变型贝塞耳函数.

用(3)式的 $\langle \cos \xi \rangle$ 代替(1)式中的 $\cos \xi$, 即得

$$|E_L| \sim \left(|E_0|^2 + |E_H|^2 - 2|E_0||E_H|\frac{I_1(x)}{I_0(x)} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

这就是文献[3]中用以估算差值结构因子绝对值的公式.

在目前用于求解差值结构的方法中 Beurskens 等^[1,2]用重原子的相位加上 0 或 π 以代替 E_L 的相位进行相位修正. 当一个非中心对称晶体含有中心对称布置的重原子时上述方法将使轻原子产生对映双解. 为了从 E 图中消除多余的一个对映体, 需要采取进一步的措施. Hull 等^[3]的方法则把差值结构当作一个完全未知的结构来处理. 也就是根本不去利用重原子相位的信息, 免得它有时候反而找来麻烦. 但这样一来, 求解差值结构的计算量就要增大. 下面介绍一个改进的方法, 它充分利用了重原子的相位信息, 既节省了计算量又能防止对映双解的产生.

从图 1 可得 E_L 同 E_H 的夹角

$$\Delta\alpha = \sin^{-1}(|B_L|/|E_L|) = \sin^{-1}(|E_0| \sin \xi / |E_L|). \quad (5)$$

用 $(1 - \langle \cos \xi \rangle^2)^{1/2}$ 代替 $\sin \xi$, 就可以得到 $\Delta\alpha$ 的统计估算值

$$\Delta\alpha_{\text{est}} = \sin^{-1}[|E_0|(1 - I_1^2(x)/I_0^2(x))^{1/2}/|E_L|]. \quad (6)$$

注意: (5) 式及 (6) 式中的反正弦函数均取锐角值. 这样, E_L 的相位的估算值就可以表

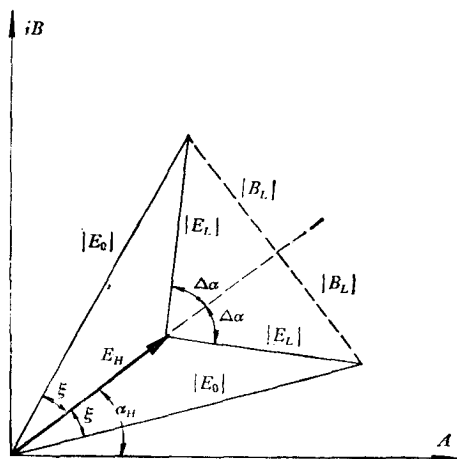


图 1

示为

$$\alpha_{\text{est}} = \cos^{-1}[\text{SIGN}(|E_0| - |E_H|)] + \alpha_H \pm \Delta\alpha_{\text{est}}, \quad (7)$$

其中 $\text{SIGN}(|E_0| - |E_H|)$ 代表 $(|E_0| - |E_H|)$ 的正负号, 其数值为 +1 或 -1; α_H 是重原子贡献 E_H 的相位. (7) 式把求解 E_L 相位的问题简化为决定式中 $\Delta\alpha_{\text{est}}$ 前面的正负号的问题. 这相当于把测定非中心对称晶体结构的问题简化为测定中心对称晶体结构的问题.

关于如何决定(7)式中 $\Delta\alpha_{\text{est}}$ 前面的正负号, 读者可参看作者的另一篇文章^[5]. 那里介绍了两种求正负号的方法.

三、讨 论

1. 撇开在求 $|E_L|$ 的方法上有所不同, Beurskens 等的方法在利用重原子相位的办法上也有所不同. 在他们的方法中, 用以进行相位修正的初始相位是

$$\alpha = \cos^{-1}[\text{SIGN}(|E_0| - |E_H|)] + \alpha_H. \quad (8)$$

比较(7)式和(8)式可见, 当晶体属中心对称时, 因 $\Delta\alpha = 0$, 故两者应该是相同的. 但是, 当晶体属非中心对称时, (7)式可以提供一套更接近于实际情况的初始相位. 而且, $\Delta\alpha_{\text{est}}$ 的存在对于抑制对映双解的产生有强烈的作用.

2. 同 Hull 等的方法相比, 在非中心对称的情况下, 本方法可以大量节省计算时间. 因为 Hull 法对于每一个参加相位排列的起始衍射(用以规定对映体者除外)需要考虑四种以上的可能性, 而用本文的方法则只需考虑两种可能. 这样, Hull 法用于相位排列的计算量要比本方法约大 2^N 倍, 其中 N 是参加相位排列的衍射点数目.

3. 同作者提出的另一方法——直接估算含重原子晶体结构因子相位的方法^[5]相比, 本文的方法可以免去在正切式中加入重原子校正项^[6]的手续. 因此现有的 MULTAN 程序只需作较小的改动就可以执行本文的方法. 但另一方面由于在(4)式中用 $\langle \cos \xi \rangle$ 代替真正的 $\cos \xi$, $|E_L|$ 中包含了由统计估算引进的误差. 文献[5]的方法则无此弊病.

参 考 文 献

- [1] Th. E. M. Van den Hark, P. Prick and P. T. Beurskens, *Acta Cryst. A*, **32**(1976), 816.
- [2] P. Prick, P. T. Beurskens and R. O. Gould, *Acta Cryst. A*, **34**(1978), 842.
- [3] S. E. Hull and M. J. Irwin, *Acta Cryst. A*, **34**(1978), 863.
- [4] G. A. Sim, *Acta Cryst.*, **12**(1959), 813.
- [5] 范海福、韩福森、贺存恒, 物理学报, **30**(1981), 921.
- [6] 韩福森、范海福、古元新, 物理学报, **30**(1981), 111.

AN IMPROVED PROCEDURE OF SOLVING DIFFERENCE STRUCTURES

FAN HAI-FU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Difference structures are structures subjected to certain mathematical processing, they are introduced for the convenience of solving heavy-atom-containing structures by direct methods. Information about the arrangement of light atoms can be obtained by solving the corresponding difference structure. However the existing methods of solving difference structures have not yet made full use of the angular parts of the heavy-atom contribution. In this paper an improved method is given in this respect.