

四方晶系 Patterson 法多解的一般形式

郑启泰

(中国科学院生物物理研究所)

1980年9月3日收到

提 要

本文分析了四方晶系所属的68个空间群,对于不对称单位含有一个重原子的情况,获得了导致轻原子位置多解的重原子可能位置、赝对称性、轻原子多解形式、衍射结构振幅分量的分布规律以及由轴的等价性质产生的附加赝消光。

一、引 言

应用X射线衍射方法测定晶体结构,若以晶胞的不对称单位中所含原子而论,可分为等同原子与重原子两大类型。Patterson法则是测定含有重原子晶体结构的基本方法。

在文献[1]中曾经讨论了低级晶系所属的74个空间群,当不对称单位含有一个重原子时,由于重原子具有了赝对称性而引起的轻原子位置的多解问题,并导出了解决轻原子多重解问题的一种新的相角关系式^[2]。

本文是针对四方晶系所属的68个空间群,当重原子占有了晶胞中的特殊值时而引起的重原子的赝对称性、轻原子的多解形式和衍射空间的赝消光规律。由于在四方晶系中存在着值为 $c/4$ 的平移分量和 a, b 轴的等价性质,这又导致了在部分空间群中重原子的赝消光规律与多解轻原子赝消光规律的差异。

二、四方晶系 Patterson 法多解的一般形式

1. 原理

在四方晶系中, Patterson 空间的对称群共有四个

$$\begin{array}{l}
 P4/m \quad u v w, \bar{u} \bar{v} w, u v \bar{w}, \bar{u} \bar{v} \bar{w}; \\
 \quad \quad \bar{v} u w, v \bar{u} w, \bar{v} u \bar{w}, v \bar{u} \bar{w}. \\
 I4/m \quad \{(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2)\} + \\
 \quad \quad u v w, \bar{u} \bar{v} w, u v \bar{w}, \bar{u} \bar{v} \bar{w}; \\
 \quad \quad \bar{v} u w, v \bar{u} w, \bar{v} u \bar{w}, v \bar{u} \bar{w}. \\
 P4/mmm \quad u v w, \bar{u} \bar{v} w, u \bar{v} w, u v \bar{w}, \\
 \quad \quad \bar{u} \bar{v} w, \bar{u} v \bar{w}, u \bar{v} \bar{w}, \bar{u} v w; \\
 \quad \quad \bar{v} u w, \bar{v} \bar{u} w, \bar{v} u \bar{w}, v u w, \\
 \quad \quad v \bar{u} w, v u \bar{w}, \bar{v} \bar{u} \bar{w}, v \bar{u} \bar{w}
 \end{array}$$

$$I4/mmm \quad \{(0 \ 0 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 1/2)\} +$$

$$u \ v \ w, \ \bar{u} \ v \ w, \ u \ \bar{v} \ w, \ u \ v \ \bar{w},$$

$$\bar{u} \ \bar{v} \ w, \ \bar{u} \ v \ \bar{w}, \ u \ \bar{v} \ \bar{w}, \ \bar{u} \ \bar{v} \ \bar{w};$$

$$\bar{v} \ u \ w, \ \bar{v} \ \bar{u} \ w, \ \bar{v} \ u \ \bar{w}, \ v \ u \ w,$$

$$v \ \bar{u} \ w, \ v \ u \ \bar{w}, \ \bar{v} \ \bar{u} \ \bar{w}, \ v \ \bar{u} \ \bar{w}.$$

根据文献[1]中阐明的原理,欲判定为轻-重峰的过程可表示为寻找 $u + [u_0^*], v + [v_0^*], w + [w_0^*]$ 中的一组峰与之对应(所用符号与文献[1]同). 当 u_0^*, v_0^*, w_0^* 按等效关系取值为 0, 1/2 时, $u_0^*v_0^*w_0^*$ 就落到了 Patterson 空间的特殊等效位置上,由此就导致了轻原子的多解^[1].

在四方晶系中,当 Patterson 群为 $P4/m$ 与 $I4/m$ 时,轻原子位置表现为双解、四解与八解(表 1); 在 $P4/mmm$ 与 $I4/mmm$ 的 Patterson 群中表现为另外形式的双解、四解与八解(表 2).

表 1

重原子位置	赝对称性	轻原子多重解形式 $x \ y \ z \ +$
X Y 0	m	$x \quad y \quad -z$
X Y 1/4	m	$x \quad y \quad 1/2 - z$
0 Y Z	m	$-x \quad y \quad z$
X 0 Z	m	$x \quad -y \quad z$
1/4 1/4 Z	2	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z$
1/4 1/4 Z	4	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z, \quad 1/2 - y \ x \quad z,$ $y \quad 1/2 - x \ z$
1/4 1/4 0	$2/m$	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z, \quad x \quad y \quad -z,$ $1/2 - x \ 1/2 - y \ -z$
1/4 1/4 0	$4/m$	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z, \quad x \quad y \quad -z,$ $1/2 - x \ 1/2 - y \ -z; \quad 1/2 - y \ x \quad z,$ $1/2 - y \ x \quad -z, \quad y \ 1/2 - x \ z, \quad y \ 1/2 - x \ -z$
1/4 1/4 1/4	$2/m$	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z, \quad x \quad y \ 1/2 - z,$ $1/2 - x \ 1/2 - y \ 1/2 - z$
1/4 1/4 1/4	$4/m$	$1/2 - x \ 1/2 - y \ z, \quad x \quad y \quad 1/2 - z,$ $1/2 - x \ 1/2 - y \ 1/2 - z; \quad 1/2 - y \ x \quad z,$ $1/2 - y \ x \quad 1/2 - z, \quad y \quad 1/2 - x \ z,$ $y \quad 1/2 - x \ 1/2 - z$

2. 四方晶系 Patterson 多解的一般形式

按照文献[1]阐明的原理,对四方晶系所属的 68 个空间群计算了由赝对称性引起的衍射空间的赝消光规律与衍射结构振幅分量 (A, B) 的分布. 分别按以下四种情况讨论.

表 2

重原子位置	赝对称性	轻原子多重解形式 $x y z +$
$X Y 0$	m	$x \quad y \quad -z$
$X Y 1/4$	m	$x \quad y \quad 1/2 - z$
$1/4 1/4 Z$	$mm2$	$1/2 - x \quad y \quad z, \quad x \quad 1/2 - y \quad z,$ $1/2 - x \quad 1/2 - y \quad z$
$1/4 1/4 0$	mmm	$1/2 - x \quad y \quad z, \quad x \quad 1/2 - y \quad z,$ $x \quad y \quad -z, \quad 1/2 - x \quad 1/2 - y \quad z,$ $1/2 - x \quad y \quad -z, \quad x \quad 1/2 - y \quad -z,$ $1/2 - x \quad 1/2 - y \quad -z$
$1/4 1/4 1/4$	mmm	$1/2 - x \quad y \quad z, \quad x \quad 1/2 - y \quad z,$ $x \quad y \quad 1/2 - z, \quad 1/2 - x \quad 1/2 - y \quad z,$ $1/2 - x \quad y \quad 1/2 - z, \quad x \quad 1/2 - y \quad 1/2 - z,$ $1/2 - x \quad 1/2 - y \quad 1/2 - z$

I. 至少存在双解的 13 个空间群

点群 4: $P4, P4_2, I4;$

点群 $4mm$: $P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm,$
 $I4cm.$

在这十三个空间群中,不论重原子的 Z 坐标取何值,均存在通过重原子 (XYZ) 且平行于 (001) 坐标面的赝对称面,相应的轻原子双解形式为 $(x y z)$ 与 $(x y 2Z - z)$,不过此时由于原点选择的不适,并未引出明确的赝消光规律.倘若考虑到重原子 Z 坐标值选取的任意性,那么在重原子 Z 坐标值为 0 或 $1/4$ 时,在导致轻原子位置双解的同时,出现了明确的赝消光规律(表 3).

II. 存在附加赝消光的 10 个空间群

点群 $\bar{4}2m$: $P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}n2, P\bar{4}b2, I\bar{4}c2;$

点群 $4mm$: $P4_2bc, P4_2mc, P4nc, P4cc;$

点群 $4/mmm$: $P4_2/mmc.$

在上列 10 个空间群中,由于四方晶系 a, b 轴的等价性质,当重原子的 X, Y 坐标取值为 $1/4, 1/4$ 时,由重原子贡献的非零衍射结构振幅分量数目为赝结构的结构振幅分量数目的一半时,即出现了附加赝消光.在表 3 和表 4 中分别以 $(A), (B)$ 表示上列十个空间群中相应的附加赝消光衍射点.

III. 由轴的等价性质引出的轻原子位置双解

四方晶系 a, b 轴的等价性质还表现在下列 27 个空间群中:

$P422, P4_212, P4_222, P4_2212, I422; P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, I4cm;$

$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}21m, P\bar{4}21c, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}2m; P4/mcc, P4/$

$mbm, P4/mnc, P4_2/mcm, P4_2/mbc, P4_2/mnm, I4/mcm.$

当重原子坐标值为 $(0 Y Z)$ 或 $(X 0 Z)$ 时引起轻原子位置的双解(表 5),轻原子位置的双解形式为 $(x y z), (-x y z)$ 与 $(x y z), (x -y z).$

表 5

空间群	矢量群	产生多解的重原子位置	衍射结构振幅分量的分布规律 (A 为实分量, B 为虚分量)							
			eee	eeo	eoe	oee	ooo	ooe	oee	ooo
P/4n	P4/m	X Y 0	A	A			A	A		
		X Y 1/4	A				A	A	A	A
P4 ₂ /n	P4/m	X Y 0	A	A			A	A		
		X Y 1/4	A		A	A	A	A		
P4 ₂ 2	P4/mmm	X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		X 0 Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		1/4 1/4 Z	A	A			B	B		
		1/4 1/4 1/4	A				B			
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
P4 ₂ 2	P4/mmm	0 Y Z	A	A	B	B	A	A		B
		X 0 Z	A	A	B	B	A	A		B
		1/4 1/4 Z	A	A			B	B		
		1/4 1/4 1/4	A				B			
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		X 0 Z	A	A	A	A	A	A	A	A
P4 ₂ 2	P4/mmm	1/4 1/4 Z	A	A			B	B		
		1/4 1/4 0	A	A						
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		X 0 Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		1/4 1/4 Z	A	A			B	B		
		1/4 1/4 0	A	A						
P4 ₂ 2 ₁ 2	P4/mmm	1/4 1/4 1/4	A	B						
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	A	B	B	B	A		B
		X 0 Z	A	A	B	B	A	A		B
		1/4 1/4 Z	A	B			A	B		
		1/4 1/4 0	A				A			
		1/4 1/4 1/4	A	B						
P4 ₂ m	P4/mmm	X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		X 0 Z	A	A	A	A	A	A	A	A
		1/4 1/4 Z	A	B			A	B		
		1/4 1/4 0	A				A			
		1/4 1/4 1/4	A	B						
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
P4 ₂ c	P4/mmm	X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	B	A	A	B	A		B
		X 0 Z	A	B	A	A	B	A		B
		1/4 1/4 Z	A	B			A	B		
		1/4 1/4 0	A				A			
		1/4 1/4 1/4	A	B						
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
P4 ₂ c	P4/mmm	0 Y Z	A	B	B	B	B	A		B
		X 0 Z	A	B	B	B	B	A		B
		1/4 1/4 Z	A	B			A	B		
		1/4 1/4 0	A				A			
		1/4 1/4 1/4	A	B						
		X Y 0	A	A	A	A	A	A	A	A
		X Y 1/4	A	B	A	A	B	A		B
		0 Y Z	A	B	B	B	B	A		B
I422	I4/mmm	X 0 Z	A	B	B	B	B	A		B
		1/4 1/4 Z	A	B			A	B		
		1/4 1/4 0	A				A			
		1/4 1/4 1/4	A	B						
		X Y 0	A				A	A	A	A
		X Y 1/4	A				A	A	B	B
		0 Y Z	A				A	A	A	A
		X 0 Z	A				A	A	A	A

表 5 (续)

空间群	矢量群	产生多解的重原子位置	衍射结构振幅分量的分布规律 (A 为实分量, B 为虚分量)									
			cccc	ccco	ccoc	ccoc	oooo	oooc	ooco	oooo		
$I\bar{4}m2$	$I4/mmm$	X Y 0	A						A	A	A	
		X Y 1/4	A						A		B	
		0 Y Z	A						A	A	A	
		1/4 1/4 Z	A							B		
		1/4 1/4 1/4	A									
$I\bar{4}2m$	$I4/mmm$	X Y 0	A						A	A	A	
		X Y 1/4	A						A		B	
		0 Y Z	A						A	A	A	
$I\bar{4}2d$	$I4/mmm$	1/4 1/4 Z	A						B			
$P4/mmm$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A		A	A			A			
$P4/mcc$		X Y 1/4	A		A	A			A			
$P4/nbm$	$P4/mmm$	0 Y Z	A		A	A			A			
		X 0 Z	A		A	A			A			
		1/4 1/4 Z	A				A					
		X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$P4/nnc$	$P4/mmm$	1/4 1/4 Z	A	A								
		X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$P4/mbm$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A		A	A			A			
		0 Y Z	A	A				A	A			
		X 0 Z	A	A				A	A			
$P4/mnc$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A		A	A			A			
		0 Y Z	A					A	A	A		
		X 0 Z	A					A	A	A		
		1/4 1/4 Z	A	A								
		1/4 1/4 1/4	A									
$P4/nmm$	$P4/mmm$	X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
		X Y 0	A	A				A	A			
$P4/ncc$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A					A	A	A		
		X Y 0	A					A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$P42/mcm$	$P4/mmm$	0 Y Z	A		A	A			A			
		X 0 Z	A		A	A			A			
		X Y 0	A	A				A	A			
$P42/nbc$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A					A	A	A		
		X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$P42/nmm$	$P4/mmm$	X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$P42/mbc$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A		A	A			A			
		0 Y Z	A	A				A	A			
		X 0 Z	A	A				A	A			
		1/4 1/4 Z	A					A				
		1/4 1/4 1/4	A									
$P42/mnm$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A		A	A			A			
		0 Y Z	A					A	A	A		
		X Y 0	A	A				A	A			
$P42/ncm$	$P4/mmm$	X Y 1/4	A					A	A	A		
		X Y 0	A	A				A	A			
		X Y 1/4	A					A	A	A		
$I4/mcm$	$I4/mmm$	X Y 1/4	A						A			
		X Y 1/4	A						A			
		0 Y Z	A						A			
		X 0 Z	A						A			
$I4/mcm$	$I4/mmm$	1/4 1/4 Z	A									

引出轻原子位置的四解。

三、结 语

1. 对于中级晶系对称群, 普遍存在着轴的等价性质。它的存在一方面扩大了由重原子引出的轻原子位置双解的赝对称类型; 另一方面也引起了在部分空间群中由重原子决定的赝消光在形式上与赝结构消光规律的差异。这一结果对于重原子法的应用是不利的, 不过若使用三维 Patterson 分析, 则可避免这一欠缺, 并得到以赝对称性联系的多重解轻原子位置。

2. 对于 $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}n2$, $P\bar{4}b2$, $I\bar{4}c2$, $P4_2bc$, $P4_2mc$, $P4nc$, $P4cc$, $P4_2/mmc$ 等 10 个空间群, 由于存在着附加赝消光, 在结构振幅按衍射指标 (h, k, l) 的奇偶性质分布的八组中, 重原子仅对其中的 1/8 乃至 1/16 的衍射点有贡献。若使用直接法测定这类结构, 因为重原子的影响只局限于 1—2 个奇偶组, 而它们的衍射结构振幅是以重原子贡献为主的, 因此, 一旦获得了重原子位置, 这部分结构振幅的相位是已知的, 这就为形成一个较大的起始套提供了有利的条件。

3. 我们曾经应用多解型相角关系式^[2]解决了 $P2_1$ 空间群中的相位退化问题和中心对称空间群中由重原子引出的轻原子位置的四重解与八重解问题。因为这一关系式的获得是以赝结构模型为基础的, 所以它同样可以用来解决四方晶系中出现的多重解问题。

参 考 文 献

- [1] 郑启泰, 物理学报, 29 (1980), 533.
 [2] 郑启泰、范海福, 物理学报, 29 (1980), 706.

THE GENERAL TYPES OF MULTIPLE SOLUTION IN PATTERSON METHOD FOR TETRAGONAL SYSTEM

ZHENG QI-TAI

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

ABSTRACT

68 space groups of the tetragonal system have been analysed for the case of crystals containing one heavy atom in the asymmetric unit. Possible heavy atom positions which lead to multiple solution of the light atoms are tabulated together with the corresponding pseudo-symmetry, the multiple solutions of light atoms and the distribution rule of the components of structure factors among different parity groups.