

低对称晶系晶胞参数的联立方程组 稳定性判别解法

郭常霖 黄月鸿 姚公达 刘韵吉

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984年3月28日收到

提 要

求解低对称晶系晶胞参数的联立方程组的某些组合可使误差严重积累,构成病态方程组。本文提出一种用逆矩阵值对方程组的稳定性进行判别,选择非病态方程求解晶胞参数的方法。实例证明本方法简便可靠,结果满意。

晶胞参数是晶体结构的主要参数之一。从多晶X射线衍射图中衍射线的位置和指标可以计算晶胞参数。然而,低对称晶系晶胞参数的变量多,从实验数据不易求得精确的解。我们曾提出求解低对称晶系晶胞参数的联立方程组法^[1]。利用所有衍射线数据组合成的 N 组联立方程组可求出 N 组晶胞参数解。分析表明,衍射角 θ_i 测定值的微小偏差会引起 N 组解中约10%组解的很大误差,有的误差甚至高达100%^[1]。这是由于解方程过程中,线性方程组的某些组合恰巧使误差严重积累而造成的。这种解的误差很大的方程组在数学上称为病态方程组。为此必须考虑方程组求解的稳定性问题。本文提出一种根据数学中的微扰理论选择稳定性好的联立方程组来精确求解晶胞参数的方法。

一、方程组稳定性的判别

第 i 条衍射线的衍射角 θ_i 与密勒指数 $(h_i k_i l_i)$ 、X射线波长 λ_i 及倒易点阵晶胞参数 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 间的关系为

$$AH_i + BK_i + CL_i + DU_i + EV_i + FW_i = \sin^2 \theta_i, \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= a^{*2}, B = b^{*2}, C = c^{*2}, \\ D &= b^*c^* \cos \alpha^*, E = a^*c^* \cos \beta^*, F = a^*b^* \cos \gamma^*, \\ H_i &= \lambda_i^2 h_i^2 / 4, K = \lambda_i^2 k_i^2 / 4, L_i = \lambda_i^2 l_i^2 / 4, \\ U_i &= \lambda_i^2 k_i l_i / 2, V_i = \lambda_i^2 h_i l_i / 2, W_i = \lambda_i^2 h_i k_i / 2. \end{aligned}$$

晶胞参数的变数数目 n 随晶系而不同,如三斜、单斜、正交晶系的 n 分别为6,4,3。由 n 条衍射线的方程(1)组成的联立方程组可解出一组 n 个晶胞参数值。计算晶胞参数的联立方程组用矩阵和向量可表示为

$$Mx = g, \tag{2}$$

其中 M 为 n 阶系数方阵, 由 h_i, k_i, l_i 及 λ_i 组成, 因而是准确可靠的. x 为 n 维向量, 即为需求解的晶胞参数. g 亦为 n 维向量, 由 n 条衍射线的 $\sin^2 \theta_i$ 构成, 故包含实验误差.

若方程右端有一点扰动, 即 g 变为 $g + \Delta g$, 则 x 一般相应变动为 $x + \Delta x$. 是于 (1) 式变为 $M(x + \Delta x) = g + \Delta g$. 所以

$$M\Delta x = \Delta g. \tag{3}$$

一个稳定性好的线性方程组应当是, 在实验误差 Δg 很小时解的误差 Δx 也不大. 反之, 病态方程组在 Δg 很小时 Δx 却很大. 根据数学微扰理论对误差的分析^[2], 若 A 无误差时

$$\frac{\|\Delta x\|_\infty}{\|x\|_\infty} \leq \|M^{-1}\|_\infty \|M\|_\infty \frac{\|\Delta g\|_\infty}{\|g\|_\infty}, \tag{4}$$

式中 $\|x\|_\infty, \|M\|_\infty$ 和 $\|M^{-1}\|_\infty$ 为向量 x , 矩阵 M 和逆矩阵 M^{-1} 的范数, 如

$$\|M\|_\infty \equiv \max_i \sum_{j=1}^n |m_{ij}|, \tag{5}$$

即为第 i 行元素绝对值之和中的最大值. 定义矩阵 M 的条件数 $\text{cond}M \equiv \|M^{-1}\|_\infty \|M\|_\infty$. 从 (4) 式可知, 条件数相当于对 g 相对误差的放大倍数, 它反映了方程组本身对误差的影响, 故可用来判定方程组的好坏程度. 一般, 条件数越大, 方程组的病态程度越严重, 就越难得到较准确的解.

然而我们的实例计算表明, 直接利用条件数时病态与正常方程组会相混淆而不易判别(图 3). 但对各方程组的 $\|M^{-1}\|_\infty$ 和 $\|M\|_\infty$ 值分析表明, $\|M^{-1}\|_\infty$ 与方程组病态程度密切相关(图 1), 而 $\|M\|_\infty$ 却不然, 病态严重方程组的 $\|M\|_\infty$ 有时可以很小(图 2). 为此必

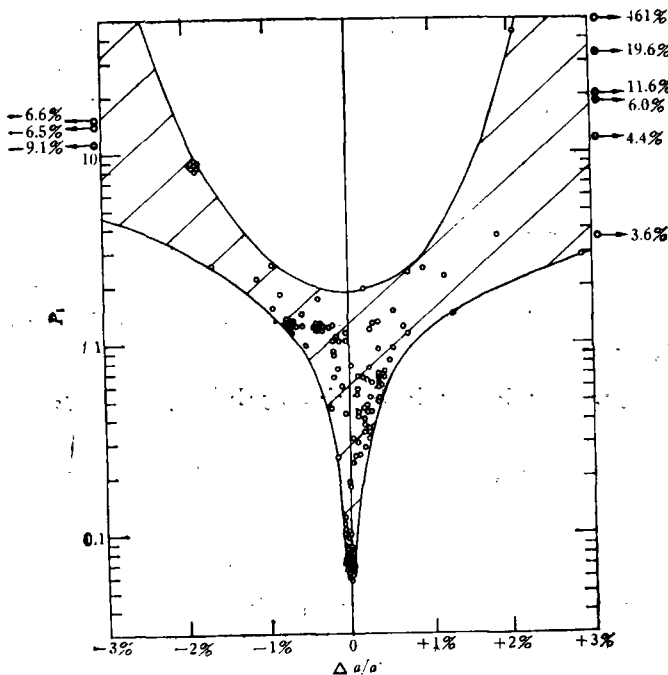


图 1 各组方程组逆矩阵 P_1 值与晶胞参数相对误差 $\Delta a/a$ 的关系
各方程组的数据点分布在确定的范围内, P_1 值小时 $\Delta a/a$ 亦小

须另外推导判别方程组稳定性的关系式以排除 $\|M\|_{\infty}$ 项。从(3)式得

$$\Delta \mathbf{x} = M^{-1} \Delta \mathbf{g}. \quad (6)$$

为说明方便起见,以正交晶系为例,故 $n = 3$ 。(5)式各项为

$$\Delta \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \Delta & 1/a^2 \\ \Delta & 1/b^2 \\ \Delta & 1/c^2 \end{pmatrix},$$

$$M^{-1} = \frac{1}{\det M} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix},$$

$$\Delta \mathbf{g} = \begin{pmatrix} \Delta \sin^2 \theta_1 \\ \Delta \sin^2 \theta_2 \\ \Delta \sin^2 \theta_3 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

其中 $\det M$ 为 M 的行列式, M_{ij} 为其元素 m_{ij} 的代数余因子。定义

$$P_i \equiv \frac{1}{\det M} \sum_{j=1}^n |M_{ij}|,$$

$$Q \equiv \max_i |\Delta \sin^2 \theta_i|, \quad (8)$$

其中 $|M_{ij}|$ 为 M_{ij} 的绝对值。定义 P_i 为 M 逆矩阵的第 i 行元素绝对值之和。之所以定义绝对值之和是因为 $\Delta \sin^2 \theta_i$ 有正有负,故 M_{ij} 亦有正负。从(8),(6),(7)式可知,存在下列关系:

$$|\Delta 1/a^2| \leq P_1 Q, \quad |\Delta 1/b^2| \leq P_2 Q, \quad |\Delta 1/c^2| \leq P_3 Q. \quad (9)$$

若 $|\Delta a|, |\Delta b|, |\Delta c|$ 都不大,则

$$|\Delta 1/a^2| \approx \frac{2|\Delta a|}{a^3}, \quad |\Delta 1/b^2| \approx \frac{2|\Delta b|}{b^3}, \quad |\Delta 1/c^2| \approx \frac{2|\Delta c|}{c^3}. \quad (10)$$

因此

$$\frac{|\Delta a|}{a} \leq \frac{a^2}{2} P_1 Q, \quad \frac{|\Delta b|}{b} \leq \frac{b^2}{2} P_2 Q, \quad \frac{|\Delta c|}{c} \leq \frac{c^2}{2} P_3 Q. \quad (11)$$

因测量误差 $\Delta \sin^2 \theta_i$ 是可估计的,故(8)式的 Q 是由实验条件决定的已知量。由此可见,只要压低 P_1, P_2, P_3 的值,就可使晶胞参数的相对误差控制在一定的范围内。为了保持各晶胞参数的相对误差在相同的范围内,可令

$$\frac{1}{2} P_1 a^2 = \frac{1}{2} P_2 b^2 = \frac{1}{2} P_3 c^2 \equiv R, \quad (12)$$

于是

$$\frac{|\Delta a|}{a} = \frac{|\Delta b|}{b} = \frac{|\Delta c|}{c} \leq R Q. \quad (13)$$

可以根据计算者所希望得到的晶胞参数相对误差确定方程组稳定性的判别条件值 R , 以

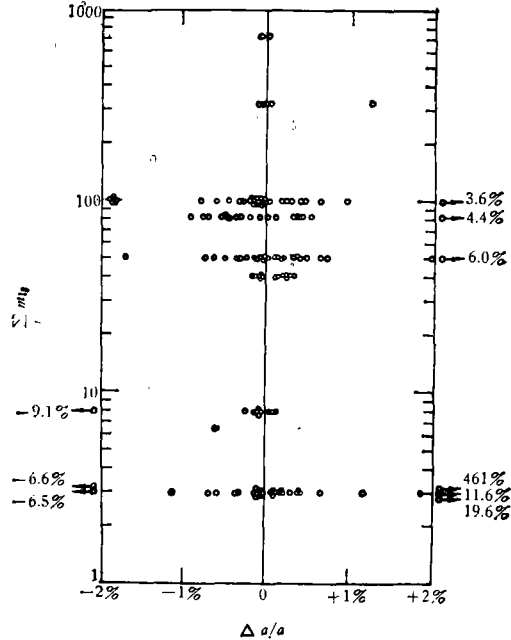


图2 各组方程组正矩阵 M 的第 1 行元素绝对值之和与 $\Delta a/a$ 的关系数据点分布无规律;图外的数据点用箭号表示,箭号下数字为横坐标值

此来选择稳定性好的方程,然后精确求得晶胞参数.单斜和三斜晶系的晶胞参数变量 A, B, C, D, E, F 表达式较复杂,但误差分析的基本原理与正交晶系情形是一样的.其他晶系可沿用上述公式作为稳定性判别的条件,仅是将各晶胞参数改用 μ_i 表示,即 $\mu_1 = a, \mu_2 = b, \mu_3 = c, \mu_4 = \alpha, \mu_5 = \beta, \mu_6 = \gamma$. 这时(11),(12),(13)式可表示为

$$\frac{|\Delta\mu_i|}{\mu_i} \leq \frac{1}{2} P_i \mu_i^2 Q = RQ. \quad (14)$$

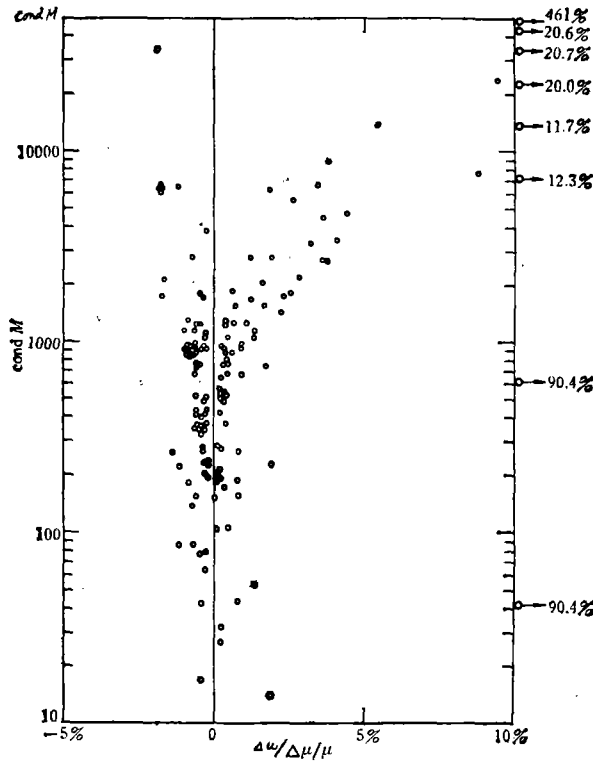


图3 各方程组条件数 $\text{cond}M$ 与 $\Delta\mu_i/\mu_i$ 最大值的关系
数据点分布规律不严格,特别是 $\text{cond}M = 42, \max|\Delta\mu_i/\mu_i| = 90.36\%$ 等点

二、求解方法

文献[1]用求统计平均值的抛弃法去除病态方程组,程序较复杂.本文用方程组稳定性的逆矩阵判别法舍弃病态方程组,程序简单,计算速度快,步骤如下:

1. 确定误差判别窗口 P_i^0 值

从实验误差 $\Delta\theta$ 及所选衍射线中 θ 角最大的线求得 Q 值. 根据计算者希望得到的晶胞参数相对误差 $|\Delta\mu_i^0|/\mu_i^0$ 及 Q 从(13)式的等式求得 R^0 . 任选四组方程组求出四组晶胞参数,对每一晶胞参数 μ_i 选取其中数值最接近的两组求平均值作为粗略估计的该晶胞参数值.将分别求得的各晶胞参数代入(12)式,即可求得各晶胞参数的判别窗口值 P_i^0 .

2. 判别稳定性好的方程组

从 θ 角大的线开始选线组合成 n 元方程组, 计算逆矩阵 M^{-1} 的第 i 行元素绝对值之和 P_i , 并与判别窗口值 P_i^0 比较. 若 $P_i > P_i^0$ 则舍弃, 若 $P_i < P_i^0$ 则判定此方程组对该 μ_i 是属稳定性好的方程组. 解此方程组求得该 μ_i 值. 从(14)式可知, 该 μ_i 值的误差 $|\Delta\mu_i|/\mu_i$ 显然小于所希望得到的误差值 $|\Delta\mu_i^0|/\mu_i^0$. 若一个方程组对某一 μ_i 稳定性好, 但对其他 μ_i 并不一定就好, 甚至可以很坏. 因此, 分别判断方程组对各个待求参数的稳定性可以有效地减少计算工作量.

3. 求解晶胞参数

有两种方法可获得晶胞参数结果, 一种计算速度快而简单, 另一种统计精度高.

1) 直接法 按顺序判断各方程组的 P_i 值时, 一旦找到一个 $P_i < P_i^0$, 即解方程得 μ_i 值作为 μ_i 的最后结果. 继续判断以后各方程组的其他 P_i 值, 直到所有 n 个参数都得到为止. 一般只需判断所有可能组合方程组数 N 的约 10% 以下并解少于 n 个方程组即可得到全部结果, 十分简便快捷.

2) 统计法 虽然直接法可以得到所要求的精度, 但若要求更好的精度时, 还可用统计法. 所有可能组合的方程组都作判断, 只要有 $P_i < P_i^0$ 的方程组都解出 μ_i . 将所有符合 $P_i < P_i^0$ 的 μ_i 求算术平均即可得到各 μ_i 最后结果.

三、实 例

以正交晶系 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 为例^[3], 仍用文献[1]所用的 11 条衍射线数据¹⁾, 并加三线 (038), (135), (040), 其理论 d 值为 1.71645251, 1.68904454, 1.36475000. 将各线理论 2θ 值各相间地加和减 $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ 后作为实际 $2\theta_i$ 值检验方法.

按 $\Delta\theta = 0.025^\circ$ 及 θ 角最大的 (31, 27) 线求得 $Q = 4.34 \times 10^{-4}$. 若要求 $|\Delta\mu_i^0|/\mu_i^0$ 为 0.1%, 则 $R^0 = 2.30$. 取 θ 值大的四组联立方程组晶胞参数接近的两组求出之粗略晶胞参数分别为 $a = 5.425$, $b = 5.452$, $c = 41.44$. 因此各参数窗口值为 $P_1^0 = 0.156$, $P_2^0 = 0.155$, $P_3^0 = 2.68 \times 10^{-3}$. 直接法求得的晶胞参数为

$$a = 5.4273, b = 5.4555, c = 41.394.$$

它与理论值 $a = 5.4310$, $b = 5.4590$, $c = 41.360$ 的相对误差分别为 0.068%, 0.064%, 0.082%, 都小于 0.1%.

表 1 不同判别条件值下晶胞参数统计法结果的误差值

判别条件值 R^0		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
晶胞参数结果	a	0.06	0.06	0.05	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
百分相对误差	b	0.07	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06
	c	0.07	0.07	0.04	0.04	0.04	0.10	0.10	0.10	0.07	0.07

若用统计法, 在不同的误差窗口 P_i^0 或判别条件值 R^0 时晶胞参数百分相对误差如表 1 所示. 可见比直接法的误差要小, 特别是当要求的 R^0 值大时如此. 统计法的计算时间比

1) 文献[1]表 1 第 13 线指标 31, 25 系 31, 27 的印刷之误.

文献[1]的抛弃法少些,但比直接法要多约十倍.所以,一般情况下可用本文的直接法,只有在希望结果的误差尽可能小时才用统计法.

本例所有组合联立方程组的逆矩阵 M^{-1} 和矩阵 M 的第 i 行元素绝对值之和与晶胞参数 μ_i 相对误差的关系如图 1, 2 所示. 各方程组条件数与晶胞参数的最大相对误差的关系如图 3 所示. 可见逆矩阵 M^{-1} 的 P 值直接与 μ_i 误差有关, 而正矩阵 M 与 μ_i 误差几乎无关, 所以条件数与 μ_i 的误差关系不太严格, 有一定的分散性. 因此本文用 P 值作为判别根据是合理的.

本例采用了较大的实验误差 ($\Delta 2\theta = 0.05^\circ$), 故结果误差只达 0.1% 以下. 若实验误差小 (如 $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$), 结果误差可小于 0.01%.

参 考 文 献

- [1] 郭常霖、黄月鸿, 物理学报, 30(1981), 124.
 [2] 何旭初、苏煜城、包雪松, 计算数学简明教程, (1980), 53页.
 [3] 郭常霖、吴毓琴, 物理学报, 29(1980), 1490.

DISCRIMINATION OF THE STABILITY OF SIMULTANEOUS EQUATIONS FOR OBTAINING LATTICE CONSTANTS OF LOW-SYMMETRY CRYSTAL SYSTEMS

GUO CHANG-LIN HUANG YUE-HONG YAO GONG-DA LIU YUN-JI
 (Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Some combinations of simultaneous equations for obtaining lattice constants of low-symmetry crystal systems can lead to a serious accumulation of errors and the formation of abnormal state equations. A method of solving the normal state equations to obtain lattice constants by using the inverse matrix to discriminate the stability of simultaneous equations is given in this paper. Practical example proves that the method is quite explicit and reliable and satisfactory results can be obtained.