

低级晶系赝对称形式

郑 启 泰

(中国科学院生物物理研究所)

1984年6月8日收到

提 要

在晶体结构中出现的赝对称性,按对称元素类型可分为倒反型、平移型与其它对称元素型三种.本文着重分析了可能出现的平移赝对称形式,并以低级晶系所属的74个空间群为例导出了赝对称形式.所列实例说明赝对称现象的普遍性.文末讨论了赝对称群与固有对称群间的相容性质.

一、引 言

赝对称普遍出现于天然有机物、金属有机化合物、络合物、矿物及无机固体材料等晶体结构中.在测定晶体结构的过程中,它的存在增加了问题的复杂性,即改变了衍射空间信息的分布规律;出现附加对称性及消光规律从而形成一个赝晶体结构^[1].

归结起来,在晶胞不对称单位内或不对称单位间的赝对称性以如下三种方式出现:

1. 倒反型

假如在部分原子间出现了高于晶体结构的附加对称中心,通常在列入“X射线晶体学国际表”中的衍射消光规律并无明显变化^[3],因为它的存在只是改变了衍射结构因子的实、虚分量的分布,并不导致寻常的消光现象.但是,如果考察的不是结构因子 $F(hkl)$ 的分布而是它的实分量 $A(hkl)$ 与虚分量 $B(hkl)$,那么,这一附加对称中心的存在将导致由这部分原子(即具有赝对称中心的原子)贡献的结构因子虚分量 $B'(hkl)$ 全部为零,或者因原点选择的不同,实、虚分量各有四个奇偶组为零^[1].在文献[1, 3]中我们曾详细论述了在三斜、单斜、正交、四方等晶系所属的诸非中心对称空间群中实、虚分量的分布规律.

2. 平移型

假定在部分原子间出现了某种附加平移量 t ,它与晶胞内点阵平移矢量 T 的关系可写为 $t = T/n$ ^[4],对结构因子的贡献可表示为

$$\begin{aligned} F(H) &= \sum_{j=1}^{N/n} f_j \cdot \exp[2\pi i H \cdot r_j] \cdot \frac{e^{2\pi i H \cdot nt} - 1}{e^{2\pi i H \cdot t} - 1} \\ &= \begin{cases} n & \text{当 } H \cdot t = \text{整数}; \\ 0 & \text{当 } H \cdot t \neq \text{整数}. \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

对于 $H \cdot t \approx$ 整数的衍射点, 这部分原子对结构因子的贡献为零, 于是引出一幅系统的有弱反射分布的衍射图象。

若以 m, n, p 表 t 的分量, 则有 $H \cdot t = hm + kn + lp$, 赓消光规律将取决于 m, n, p 所取的值(如 $0, 1/2, 1/3, 1/4, 1/6$ 等)。由于 m, n, p 可以分别取这些值, 从而出现了各种可能的组合。

在平移型赓对称中具有普遍意义的是不对称单位分子中的重原子间出现的赓对称情况。在文献 [4] 中我们曾讨论过 $P2_1, P2_1/c, P2_12_12_1, Pbca$ 四种空间群中出现的部分赓对称实例。本文将给出在低级晶系中出现的 m, n, p 取值为 $0, 1/2$ 的赓平移类型及其组合形式, 导出其可能出现的各种赓平移形式。

3. 其它对称元素型

在一部分原子间(它们对衍射强度贡献较大)出现了高于晶体结构的对称性(如滑移面), 从而出现了一个具有较高对称性的赓对称空间群^[2]。

在“国际表”中(卷 1, 对称群表)对各种空间群曾就一般位置等效点系以及落于该群特殊等效位置分别列出其衍射消光规律。但是, 由于为部分原子(如通常所见重原子)所具有的赓对称性的普遍性质, 本文给出的结果将有助于了解在晶体结构中可能出现的赓对称性。众所周知, 在规则几何点系中允许存在的空间群数为 230 个。在出现赓对称性时, 新生的赓对称元素将与固有的群元素产生组合而导致空间群的变化, 从而引出一个赓对称空间群, 不过, 它也必定属于规则几何点系的范畴, 本文就此引入数个空间群进行推导, 指出赓对称群与规则几何点系的相容性。当然, 由于赓对称元素与固有元素的组合, 势必派生出一些新的、包含平移组分的赓对称元素, 它们也产生一些赓消光(仅出现于 $h00, 0k0, 00l, hk0, h0l, 0kl$ 六种有限的倒易线、网中)。

二、平移型赓对称形式

对于非中心对称空间群, 衍射结构因子可写为

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl). \quad (2)$$

对于中心对称空间群则为

$$F(hkl) = A(hkl). \quad (3)$$

对于 (m, n, p) 取 $0, 1/2$ 值的情况而言, 若按照衍射指标 h, k, l 的奇偶性质可分别列为八个奇偶组, 即 $eee, eeo, eoe, oee, ooo, ooe, oeo, eoo$ 。衍射消光的出现意味着分布于这八个奇偶组中的结构因子将系统为零值。我们按照赓平移可能出现的情况, 分别称之为: 轴平移型, 侧面心平移型, 体心平移型, 面心平移型以及其间的可能组合, 总计有十五种类型, 兹分别叙述如下。

1. 轴平移型

所谓轴平移型系指在部分原子间(如重原子)存在着一个附加平移量 T , 其值可取为

$$\{1/2 \ 0 \ 0\}; \{0 \ 1/2 \ 0\}; \{0 \ 0 \ 1/2\}; \{1/2 \ 0 \ 0\} \text{ 与 } \{0 \ 1/2 \ 0\};$$

$\{1/2\ 0\ 0\}$ 与 $\{0\ 0\ 1/2\}$; $\{0\ 1/2\ 0\}$ 与 $\{0\ 0\ 1/2\}$; $\{1/2\ 0\ 0\}$,
 $\{0\ 1/2\ 0\}$ 与 $\{0\ 0\ 1/2\}$

等七种形式.

A. *a* 轴平移型 试以 $P\bar{1}$ 空间群为例. 其一般位置等效点系为 xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ^[5] 当重原子坐标参数为 $(1/4\ 0\ 0)$ 时, $A_{000,000,000,000}^Q = 0$ (Q 表示具有赓对称的原子), 此时在重原子间出现 $T = \{1/2\ 0\ 0\}$ 的附加平移量, 当 h 指标为奇数值时的四个奇偶组出现赓消光. 我们称之为 *a* 轴平移型, 记为 T_a .

B. *b* 轴平移型 试以 $P2_1$ 空间群为例. 其一般位置等效点系为 xyz , $\bar{x}\ 1/2 + y\ \bar{z}$. 当重原子坐标取值为 $(1/2\ 0\ 0)$ 时, 出现值为 $(0\ 1/2\ 0)$ 的附加平移量, 即 $T = \{0\ 1/2\ 0\}$, 以及位于 $(0\ 1/4\ 0)$ 处的一个附加对称中心. 此时, 在八个奇偶组中, $B(hkl) = 0$ (这就是普遍存在于非中心对称空间群中的倒反型赓对称形式) 和 $A_{000,000,000,000} = 0$, 即凡 k 指标为奇数的四个奇偶组均呈赓消光. 我们称之为 *b* 轴平移型, 记为 T_b .

C. *c* 轴平移型 试以空间群 P_c 为例. 一般位置等效点系为 xyz , $x\bar{y}\ 1/2 + z$. 当重原子坐标取值为 $(0\ 1/2\ 0)$ 时, 在 $(0\ 1/4\ 0)$ 处附加一个对称中心, 同时存在 $T = \{0\ 0\ 1/2\}$ 的附加平移量, 除 $B(hke) = 0$ 外, 尚有 $A_{000,000,000,000} = 0$, 即凡 l 指标为奇数的四个奇偶组均呈赓消光. 我们称之为 *c* 轴平移型, 记为 T_c .

D. *a, b* 双轴型 试以空间群 $P2/m$ 为例. 一般位置等效点系为 xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, $x\bar{y}z$, $\bar{x}y\bar{z}$. 当重原子位置为 $(1/4\ 1/4\ 0)$ 时, 出现两个独立的附加的平移量 $T_a = \{1/2\ 0\ 0\}$ 与 $T_b = \{0\ 1/2\ 0\}$, 不消光的奇偶组仅存 $A_{000,000}$ 两组, 即 h, k 指标同时取偶数时不出现消光. 我们称之为 *a, b* 双轴平移型, 记为 T_{ab} .

E. *a, c* 双轴型 试以 $P2/c$ 空间群为例. 一般位置等效点系为 xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, $\bar{x}y\ 1/2 - z$, $x\bar{y}\ 1/2 + z$. 当重原子坐标为 $(1/4\ 0\ 0)$ 时, 出现两个独立的附加平移量 $T_a = \{1/2\ 0\ 0\}$, $T_c = \{0\ 0\ 1/2\}$, 非消光奇偶组仅存在 $A_{000,000}$ 两组, 即当 h, l 指标同时取偶数时不出现消光. 我们称之为 *a, c* 双轴平移型, 记为 T_{ac} .

F. *b, c* 双轴型 试以空间群 $P2/m$ 为例. 一般位置等效点系为 xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, $\bar{x}\ 1/2 + y\bar{z}$, $x\ 1/2 - yz$. 当重原子坐标取值为 $(0\ 0\ 1/4)$ 时, 出现 $T_b = \{0\ 1/2\ 0\}$, $T_c = \{0\ 0\ 1/2\}$ 两个独立附加平移量, 仅 $A_{000,000}$ 两个奇偶组不消光, 即仅当 k, l 指标均取为偶数时不出现消光. 我们称之为 *b, c* 双轴平移型, 记为 T_{bc} .

G. *a, b, c* 三轴型 试以空间群 $Pbca$ 为例. 一般位置等效点系为 xyz , $1/2 + x\ 1/2 - y\bar{z}$, $\bar{x}\ 1/2 + y\ 1/2 - z$, $1/2 - x\bar{y}\ 1/2 + z$, $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, $1/2 - x\ 1/2 + yz$, $x\ 1/2 - y\ 1/2 + z$, $1/2 + x\bar{y}\ 1/2 - z$. 当重原子坐标参数为 $(1/4\ 0\ 0)$ 时, 出现三个独立的附加平移量 $T_a = \{1/2\ 0\ 0\}$, $T_b = \{0\ 1/2\ 0\}$, $T_c = \{0\ 0\ 1/2\}$. 在八个奇偶组中, 仅 h, k, l 指标全为偶数的 A_{000} 一组不消光. 我们称之为 *a, b, c* 三轴平移型, 记为 T_{abc} .

2. 侧面心平移型

所谓侧面心平移型系指在重原子间存在着如下之一的附加平移量 T , 其值为 $\{0\ 1/2\ 1/2\}$, $\{1/2\ 0\ 1/2\}$, $\{1/2\ 1/2\ 0\}$. 兹分述如下.

A. *A* 面心平移型 试以 $P2/c$ 空间群为例. 其一般位置等效点系如前所列. 当重原

子位置为 $(x \ 1/4 \ z)$ 时, 出现 $T = \{0 \ 1/2 \ 1/2\}$ 的附加平移量. 对于 $(k+l)$ 取奇数的四个奇偶组将出现赓消光, 即 $A_{cco, ccc, oco, ooc} \equiv 0$. 我们称之为 A 面心平移型, 记为 T_A .

B. B 面心平移型 仍以 $P2_1/c$ 空间群为例. 当重原子坐标为 $(1/4 \ y \ 0)$ 时, 出现 $T = \{1/2 \ 0 \ 1/2\}$ 的附加平移量, 对于 $(h+l)$ 为奇数的四个奇偶组将出现消光, 即 $A_{cco, occ, cco, ooc} \equiv 0$. 我们称之为 B 面心平移型, 记为 T_B .

C. C 面心平移型 试以 $P2_1/m$ 空间群为例. 其一般位置等效点系如前所例. 当重原子位置为 $(1/4 \ y \ 0)$ 时, 出现 $T = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}$ 的附加平移量, 对于 $(h+k)$ 为奇数的四个奇偶组将引起赓消光, 即有 $A_{ccc, cco, oco, oco} \equiv 0$. 我们称之为 C 面心平移型, 记为 T_C .

D. A, a 面轴平移型 试以 $P2_1/c$ 空间群为例. 其一般位置等效点系为 $xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \bar{x} \ 1/2 + y \ 1/2 - z, x \ 1/2 - y \ 1/2 + z$. 当重原子坐标参数为 $(1/4 \ 0 \ 0)$ 时, 出现两个独立的附加平移 $T_A = \{0 \ 1/2 \ 1/2\}$ 与 $T_a = \{1/2 \ 0 \ 0\}$. 对于 h 为奇数, $(k+l)$ 为奇数的六个奇偶组将出现赓消光, 即 $A_{cco, ccc, occ, ooc, oco, ooo} \equiv 0$. 我们称之为 A, a 面轴平移型, 记为 T_{Aa} .

E. B, b 面轴平移型 仍以 $P2_1/m$ 空间群为例. 其一般位置等效点系如前所列. 当重原子坐标为 $(1/4 \ 0 \ 1/4)$ 时, 出现 $T_B = \{1/2 \ 0 \ 1/2\}$, $T_b = \{0 \ 1/2 \ 0\}$ 两个独立的附加平移量. 对于 $(h+l)$ 为奇数, k 为奇数的六个奇偶组出现赓消光, 即仅存在 $A_{ccc, cco}$ 两组反射. 我们称之为 B, b 面轴平移型, 记为 T_{Bb} .

F. C, c 面轴平移型 仍以 $P2_1/c$ 空间群为例. 当重原子位置取值为 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ 时, 出现两个独立的附加平移量, $T_C = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}$, $T_c = \{0 \ 0 \ 1/2\}$. 对于 $(h+k)$ 为奇数, l 为奇数的六个奇偶组出现赓消光, 仅有 $A_{ccc, ooc}$ 两组反射. 我们称之为 C, c 面轴平移型, 记为 T_{Cc} .

3. 体心平移型

体心平移型系指在重原子间存在一个附加平移量 T , 其值为 $T = \{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$.

试以 $P\bar{1}$ 空间群为例, 一般位置等效点系如前所列. 当重原子坐标值为 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ 时, 出现 $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 的附加平移量, 凡 $(h+k+l)$ 为奇数的四个奇偶组将呈赓消光, 仅存在 $A_{ccc, cco, oco, ooc}$ 四组反射. 我们称之为体心平移型, 记为 T_I .

4. 面心平移型

面心平移型系指在重原子间同时出现三个附加平移量(其中独立平移量为两个), 即, $\{0 \ 1/2 \ 1/2\}$, $\{1/2 \ 0 \ 1/2\}$, $\{1/2 \ 1/2 \ 0\}$.

试仍以空间群 $Pbca$ 为例. 当重原子坐标取值为 $(x \ 0 \ 0)$ 时, 出现 T_A, T_B, T_C 三个附加平移量, 仅当 h, k, l 全为奇数或全为偶数时的两个奇偶组存在 $(A_{ccc, ooo})$. 我们称之为面心平移型, 记为 T_F .

三、低级晶系的赓对称形式

1. 赓对称元素表

我们把晶体结构中可能出现的赓对称形式, 归结为对称元素型、倒反型与平移型三种,

表 1

$s. g.$	$v. g.$	$(X, Y, Z)_p$	S_p
$P1$	$P\bar{1}$	$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_I \\ T_B \\ T_a \end{matrix}$

注: $s. g.$ 为空间群; $v. g.$ 为矢量群; $(X, Y, Z)_p$ 为产生赧对称性的重原子坐标; S_p 为赧对称元素

表 2

$s. g.$	$v. g.$	$(X, Y, Z)_p$	S_p	$s. g.$	$v. g.$	$(X, Y, Z)_p$	S_p
$P2$		$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 0 \\ X & 0 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_B \\ \bar{1}, T_a \\ \bar{1} \end{matrix}$			$\begin{matrix} 1/4 & Y & 1/4 \\ 0 & Y & 0 \\ X & 0 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_I \\ T_b \\ T_b \end{matrix}$
$P2_1$	$P2/m$	$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_I \\ \bar{1}, T_C \\ \bar{1}, T_b \\ \bar{1}, T_b \\ \bar{1} \end{matrix}$	$C2/m$	$C2/m$	$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 1/4 \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_{ac} \\ T_{ac} \\ T_a \\ T_B \\ T_a \end{matrix}$
$C2$	$C2/m$	$\begin{matrix} 1/4 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 0 \\ X & 0 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_B \\ \bar{1}, T_a \\ \bar{1} \end{matrix}$			$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 \\ 1/4 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 1/4 \\ X & 0 & Z \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_F \\ T_F \\ T_{ac} \\ T_B \\ T_a \\ T_c \\ T_A \end{matrix}$
Pm		$\begin{matrix} 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & Y & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_b \\ \bar{1} \end{matrix}$	$P2/c$	$P2/m$		
Pc	$P2/m$	$\begin{matrix} 0 & 1/4 & 1/4 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & Y & 1/4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_A \\ \bar{1}, T_c \\ \bar{1}, T_c \\ \bar{1}, T_c \\ \bar{1} \end{matrix}$			$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 1/4 \\ X & 0 & Z \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_{Cc} \\ T_{Cc} \\ T_{Aa} \\ T_A \\ T_I \\ T_C \\ T_A \\ T_A \end{matrix}$
Cc	$C2/m$	$\begin{matrix} 0 & 1/4 & 1/4 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & Y & 1/4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_A \\ \bar{1}, T_c \\ \bar{1}, T_c \\ \bar{1} \end{matrix}$	$P2_1/c$			
Cm		$\begin{matrix} 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & Y & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \bar{1}, T_a \\ \bar{1} \end{matrix}$				
$P2/m$	$P2/m$	$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 1/4 \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_{Bb} \\ T_{ab} \\ T_a \\ T_B \\ T_b \end{matrix}$	$C2/c$	$C2/c$	$\begin{matrix} 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 0 \\ 1/4 & Y & 1/4 \\ X & 0 & Z \\ X & 1/4 & Z \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_{Aa} \\ T_{Aa} \\ T_{Cc} \\ T_c \\ T_B \\ T_a \\ T_c \\ T_A \end{matrix}$
$P2_1/m$		$\begin{matrix} 1/4 & 0 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & Y & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} T_{Eb} \\ T_{Ec} \\ T_C \end{matrix}$				

表 3

<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	$(X, Y, Z)_p$	S_p	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	$(X, Y, Z)_p$	S_p	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	$(X, Y, Z)_p$	S_p
P222	Pmmm	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_b$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	C222	Cmmm	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 0 1/4 0 0 Y 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}$ $\bar{1}$			X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_b$ $\bar{1}, T_b$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
P222 ₁		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 0 1/4 0 0 Y 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{Aa}$ $\bar{1}, T_{Bb}$ $\bar{1}, T_{bc}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_b$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	C222 ₁		1/4 0 1/4 0 1/2 1/2 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	Pmc2 ₁		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/4 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{Aa}$ $\bar{1}, T_{Aa}$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
P2 ₁ 2 ₁ 2		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/4 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_C$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_B$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	F222	Fmmm	X 1/4 0 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_a$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	Pcc2		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/4 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}, T_A$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0 1/4 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{Aa}$ $\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{Cc}$ $\bar{1}, T_C$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_B$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		1/4 1/4 1/4 1/2 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{bc}$ $\bar{1}, T_{bc}$ $\bar{1}, T_c$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_b$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	Pma2		0 1/4 1/4 0 1/4 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_C$ $\bar{1}, T_C$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0 1/4 0 0 X 0 0 X 1/4 0 X 1/4 1/4 X Y 0 X Y 1/4	$\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{Aa}$ $\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_F$ $\bar{1}, T_{Cc}$ $\bar{1}, T_C$ $\bar{1}, T_a$ $\bar{1}, T_B$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	Pmm2	Pmmm	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$ $\bar{1}, T_{ab}$	Pca2 ₁		1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0 1/4 0 0 1/2 0 0 0 1/2 0	$\bar{1}, T_{Cc}$ $\bar{1}, T_{Cc}$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_{ac}$ $\bar{1}, T_{ac}$

表 3 (续)

<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S
<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pmmm</i>	X 0 0	$\bar{1}, T_a$			1/2 0 0	$\bar{1}, T_F$			X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_A$
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_C$			0 0 1/2	$\bar{1}, T_{Ca}$			X Y 0	$\bar{1}$
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_C$			X 0 0	$\bar{1}, T_C$			X Y 1/4	$\bar{1}$
		X Y 0	$\bar{1}$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$				
		X Y 1/4	$\bar{1}$			X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$	<i>Amm</i> 2	<i>Ammm</i>	1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$
						X Y 0	$\bar{1}$			1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$
						X Y 1/4	$\bar{1}$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_b$
										X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_b$
										X Y 0	$\bar{1}$
										X Y 1/4	$\bar{1}$
<i>Pnc</i> 2		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{Cc}$			1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_F$				
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{Cc}$			1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_F$				
		1/4 0 0	$\bar{1}, T_{Aa}$	<i>Pnn</i> 2		1/4 0 0	$\bar{1}, T_{Aa}$				
		X 0 0	$\bar{1}, T_A$			X 0 0	$\bar{1}, T_I$	<i>Abm</i> 2		1/4 0 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_c$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_B$			1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ab}$
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_c$			X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_B$			X 0 0	$\bar{1}, T_b$
		X Y 0	$\bar{1}$			X Y 0	$\bar{1}$			1/4 Y 0	$\bar{1}, T_C$
		X Y 1/4	$\bar{1}$			X Y 1/4	$\bar{1}$			1/4 Y 1/4	$\bar{1}, T_C$
										X Y 0	$\bar{1}$
										X Y 1/4	$\bar{1}$
<i>Pmn</i> 2 ₁		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{Aa}$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			0 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{Aa}$			X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			0 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$
		1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ac}$	<i>Cmm</i> 2	<i>Cmmm</i>	X Y 0	$\bar{1}$	<i>Ama</i> 2		X 0 0	$\bar{1}, T_a$
		X 0 0	$\bar{1}, T_B$			X Y 1/4	$\bar{1}$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_C$
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_I$							X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_C$
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_I$							X Y 0	$\bar{1}$
		X Y 0	$\bar{1}$							X Y 1/4	$\bar{1}$
		X Y 1/4	$\bar{1}$	<i>Cmc</i> 2 ₁		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ac}$				
						1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ac}$				
						1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ac}$				
						X 0 0	$\bar{1}, T_c$				
						X 1/4 0	$\bar{1}, T_A$				
						X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_A$	<i>Ab</i> a2		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$
						X Y 0	$\bar{1}$			1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$
						X Y 1/4	$\bar{1}$			1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ab}$
										X 0 0	$\bar{1}, T_C$
										X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$
										X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$
										X Y 0	$\bar{1}$
										X Y 1/4	$\bar{1}$
<i>Pba</i> 2		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$			1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ac}$				
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$			X 0 0	$\bar{1}, T_c$				
		1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ab}$			X 1/4 0	$\bar{1}, T_A$				
		X 0 0	$\bar{1}, T_C$			X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_A$				
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			X Y 0	$\bar{1}$				
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			X Y 1/4	$\bar{1}$				
		X Y 0	$\bar{1}$								
		X Y 1/4	$\bar{1}$	<i>Ccc</i> 2		1/4 0 1/4	$\bar{1}, T_{ac}$				
						1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ac}$				
						X 0 0	$\bar{1}, T_c$				
						X 1/4 0	$\bar{1}, T_A$				
<i>Pna</i> 2 ₁		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{Aa}$							X Y 0	$\bar{1}$
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{Aa}$							X Y 1/4	$\bar{1}$

表 3 (续)

<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(X, Y, Z)	S
<i>Fmm2</i>	<i>Fmmm</i>	X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			X Y 0	T_C	<i>Pcca</i>		1/4 1/4 1/4	T_{abc}
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			X Y 1/4	T_I			1/4 1/4 0	T_{abc}
		X Y 0	$\bar{1}$			1/4 1/4 1/4	T_{abc}			0 1/4 0	T_{abc}
		X Y 1/4	$\bar{1}$			1/4 0 Z	T_{ac}			X 0 0	T_{ac}
<i>Im2</i>	<i>Immm</i>	1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$			X 1/4 1/4	T_{bc}			X 1/4 0	T_{ab}
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$			0 Y Z	T_c			X 1/4 1/4	T_F
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_b$			X Y 1/4	T_c			X Y 0	T_a
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_b$			0 1/4 1/4	T_{abc}			X Y 1/4	T_B
<i>Iba2</i>		X Y 0	$\bar{1}$			0 0 1/4	T_{abc}	<i>Pbam</i>		1/4 1/4 1/4	T_{abc}
		X Y 1/4	$\bar{1}$			X 0 0	T_{ab}			1/4 0 1/4	T_{abc}
		1/4 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$			1/4 0 Z	T_{ab}			1/4 0 Z	T_{ab}
		1/4 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$			X 1/4 1/4	T_{ac}			X 1/4 1/4	T_{ac}
<i>Iba2</i>		1/4 0 0	$\bar{1}, T_{ab}$			X Y 1/4	T_I			X 0 Z	T_C
		X 0 0	$\bar{1}, T_c$			0 1/4 1/4	T_{abc}			X Y 1/4	T_c
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			X 1/4 0	T_{ab}			1/4 1/4 0	T_{abc}
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			X 1/4 1/4	T_{Bb}			1/4 0 0	T_{abc}
<i>Iba2</i>		X Y 0	$\bar{1}$			X Y 0	T_{Aa}	<i>Pccn</i>		X 0 0	T_F
		X Y 1/4	$\bar{1}$			X Y 1/4	T_B			X 1/4 0	T_{Cc}
		0 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$			1/4 1/4 0	T_{abc}			X 1/4 1/4	T_{Cc}
		0 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$			0 1/4 0	T_{abc}			X Y 0	T_C
<i>Iba2</i>		X 0 0	$\bar{1}, T_c$			X 0 0	T_{Aa}	<i>Pbcm</i>		X Y 1/4	T_I
		X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			X 1/4 0	T_{ac}			1/4 0 0	T_{abc}
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			1/4 Y 1/4	T_{Bb}			X 0 0	T_{bc}
		X Y 0	$\bar{1}$			X Y 0	T_a			1/4 Y 0	T_{Cc}
<i>Iba2</i>		X Y 1/4	$\bar{1}$			X Y 1/4	T_B			1/4 1/4 Z	T_{Cc}
		0 1/4 1/4	$\bar{1}, T_{ab}$			1/4 1/4 0	T_{abc}			X Y 0	T_c
		0 1/4 0	$\bar{1}, T_{ab}$			X 1/4 0	T_{Bb}			X 1/4 Z	T_c
		X 0 0	$\bar{1}, T_c$			X 1/4 1/4	T_{Aa}			0 1/4 1/4	T_{abc}
<i>Iba2</i>		X 1/4 0	$\bar{1}, T_a$			X Y 0	T_B	<i>Pnnm</i>		1/4 0 Z	T_{Aa}
		X 1/4 1/4	$\bar{1}, T_a$			X Y 1/4	T_a			X 1/4 1/4	T_{ac}
		X Y 0	$\bar{1}$			1/4 1/4 0	T_{abc}			0 1/4 1/4	T_{abc}
		X Y 1/4	$\bar{1}$			X 1/4 0	T_{Bb}			1/4 0 Z	T_{Aa}
<i>Pmm2</i>	<i>Pmmm</i>	1/4 1/4 1/4	T_{abc}			X 1/4 1/4	T_{Aa}			X 1/4 1/4	T_{ac}
		X 1/4 1/4	T_{bc}			X Y 0	T_B			0 1/4 1/4	T_{abc}
		X Y 1/4	T_c			X Y 1/4	T_a			1/4 0 Z	T_{Aa}
		1/4 0 0	T_{abc}			1/4 1/4 0	T_{abc}			0 1/4 1/4	T_{abc}
<i>Pmm2</i>		X 0 0	T_F			X 1/4 0	T_{Bb}			1/4 0 Z	T_{Aa}
		X 1/4 0	T_{Cc}			X Y 0	T_B			0 1/4 1/4	T_{abc}
		1/4 0 0	T_{abc}			X Y 1/4	T_a			1/4 0 Z	T_{Aa}
		X 0 0	T_F			1/4 1/4 0	T_{abc}			0 1/4 1/4	T_{abc}
<i>Pmm2</i>		X 1/4 0	T_{Cc}			X 1/4 1/4	T_{Aa}			1/4 0 Z	T_{Aa}
		1/4 0 0	T_{abc}			X Y 0	T_B			0 1/4 1/4	T_{abc}
		X 0 0	T_F			X Y 1/4	T_a			1/4 0 Z	T_{Aa}
		X 1/4 0	T_{Cc}			1/4 1/4 0	T_{abc}			0 1/4 1/4	T_{abc}

表 3 (续)

<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(<i>X, Y, Z</i>)	<i>S</i>	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(<i>X, Y, Z</i>)	<i>S</i>	<i>s. g.</i>	<i>v. g.</i>	(<i>X, Y, Z</i>)	<i>S</i>
<i>Pnnm</i>	<i>Pmmm</i>	<i>X 0 Z</i>	<i>T_I</i>			<i>X Y 0</i>	<i>T_c</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_{Aa}</i>
		<i>X Y 1/4</i>	<i>T_c</i>			<i>X 1/4 Z</i>	<i>T_A</i>	<i>Imma</i>		<i>X Y 0</i>	<i>T_b</i>
										<i>X Y 1/4</i>	<i>T_{Aa}</i>
<i>Pmmn</i>		<i>1/4 1/4 1/4</i>	<i>T_{abc}</i>	<i>Cmca</i>	<i>Cnmm</i>	<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{ab}</i>			<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{Bb}</i>			<i>X Y 0</i>	<i>T_A</i>				
		<i>X Y 0</i>	<i>T_C</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_a</i>				
		<i>X Y 1/4</i>	<i>T_I</i>								
				<i>Cnmm</i>		<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>				
						<i>X Y 1/4</i>	<i>T_c</i>				
<i>Pbcn</i>		<i>1/4 1/4 1/4</i>	<i>T_{abc}</i>								
		<i>1/4 1/4 0</i>	<i>T_{abc}</i>								
		<i>1/4 0 0</i>	<i>T_{abc}</i>	<i>Cccm</i>		<i>1/4 0 Z</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 0 0</i>	<i>T_{Cc}</i>			<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{Aa}</i>			<i>0 Y Z</i>	<i>T_c</i>				
		<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_F</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_c</i>				
		<i>X Y 0</i>	<i>T_I</i>	<i>Cmmm</i>		<i>1/4 Y 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X X 1/4</i>	<i>T_C</i>			<i>X Y 0</i>	<i>T_a</i>				
						<i>X Y 1/4</i>	<i>T_A</i>				
<i>Pbca</i>		<i>1/4 1/4 1/4</i>	<i>T_{abc}</i>								
		<i>1/4 1/4 0</i>	<i>T_{abc}</i>	<i>Ccca</i>		<i>X 0 0</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>1/4 0 0</i>	<i>T_{abc}</i>			<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 0 0</i>	<i>T_F</i>			<i>1/4 Y 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>				
		<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{ac}</i>			<i>X Y 0</i>	<i>T_a</i>				
		<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{ac}</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_A</i>				
		<i>X Y 0</i>	<i>T_B</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_a</i>				
		<i>X Y 1/4</i>	<i>T_a</i>	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{bc}</i>				
<i>Pnma</i>		<i>1/4 0 1/4</i>	<i>T_{abc}</i>	<i>Immm</i>	<i>Immm</i>	<i>X Y 1/4</i>	<i>T_c</i>				
		<i>1/4 0 0</i>	<i>T_{abc}</i>			<i>1/4 0 Z</i>	<i>T_{ab}</i>				
		<i>X 0 0</i>	<i>T_{Bb}</i>	<i>Ibam</i>		<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{bc}</i>				
		<i>1/4 Y 0</i>	<i>T_F</i>			<i>X 0 Z</i>	<i>T_c</i>				
		<i>1/4 Y 1/4</i>	<i>T_{Aa}</i>			<i>X Y 1/4</i>	<i>T_c</i>				
		<i>X Y 0</i>	<i>T_B</i>			<i>X 0 0</i>	<i>T_{bc}</i>				
		<i>X Y 1/4</i>	<i>T_a</i>	<i>Ibca</i>		<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{bc}</i>				
<i>Cmcm</i>		<i>X 1/4 0</i>	<i>T_{ac}</i>			<i>X 1/4 1/4</i>	<i>T_{bc}</i>				
		<i>1/4 1/4 Z</i>	<i>T_{ac}</i>			<i>X Y 0</i>	<i>T_b</i>				

表 4

化 合 物	空 间 群	重原子位置	赝对称元素	多重解数目
$C_{34}O_{11}NH_{47} \cdot HI$	$p2_1$	$x \ 1/4 \ z$	$\bar{1}$	2
$(C_6H_5)_3AsO$	$p2_1/c$	$1/4 \ y \ 1/4$	T_C	2
$Mo_2 S_{16}(C_2H_5)_2^{[61]}$	$p1$	$1/4 \ 0 \ 1/4$ $-1/4 \ 0 \ -1/4$	$\bar{1}, T_B$	4
$(C_6H_5)_3AsF_2$	$pbcn$	$0 \ 1/4 \ 1/4$	T_F	4
$(C_6H_5)_2Ti(C_6H_5OCH_3)_2$	$pbc a$	$1/4 \ 0 \ 0$	T_{abc}	8
$C_{23}H_{27}O_7Br$	$p2_12_12_1$	$x \ 1/4 \ 1/4$	$\bar{1}, T_B$	4
$C_{60}H_{96}N_{12}O_{12}Rb^{[71]}$ $\cdot C_6H_5N_3O_7(C_7H_5CHCl_3)_{0.5}$	$p\bar{1}$	$0 \ 0 \ 0$ $1/2 \ 1/2 \ 1/2$	T_I	2
$C_{20}H_{26}N_4O_2Co \cdot I^{[81]} \cdot 3H_2O$	$C222_1$	Co: $1/2 \ 1/2 \ 1/4$ I: $1/2 \ 0 \ 0$	$T_c, \bar{1}$	4

其中倒反型与平移型这两类赝对称元素的存在常常增加晶体结构测定的难度.为此,我们对最常见到的低级晶系所属的 74 个空间群逐一推导其可能存在的倒反与平移两类赝对称元素,并按国际表的排列序号依次列出.表 1, 2, 3 分别为三斜、单斜、正交晶系的赝对称元素表.

众所周知,一旦在重原子间出现了高于晶体结构的赝对称元素,除去表现为衍射空间的附加赝消光规律外,在正空间将引出轻原子位置的多重解^[1],它可以引出如下三类多重解形式,即

A. 可引起轻原子位置双重解的赝对称元素:

$$\bar{1}; T_a, T_b, T_c; T_A, T_B, T_C; T_I.$$

B. 可引起轻原子位置四重解的赝对称元素:

$$T_{ab}, T_{ac}, T_{bc}; T_{Aa}, T_{Bb}, T_{Cc};$$

$$T_F; \text{以及 } A \text{ 中元素的两两组合.}$$

C. 可引起轻原子位置八重解的赝对称元素:

$$T_{abc}; \text{以及 } A, B \text{ 中各种可能的组合.}$$

2. 结论

A. 在三斜晶系中. 可以出现 $\bar{1}$ (倒反型); T_a, T_b, T_c (单轴型); T_I (体心型)四种赝对称元素. 对于 $P1$ 空间群, 如果晶胞内含有的重原子间出现赝对称, 其类型与 $P\bar{1}$ 相同.

B. 在单斜晶系中.

点群 2. 可以存在 $\bar{1}; T_a, T_b, T_c; T_A, T_B, T_C; T_I$ 八种赝对称元素.

点群 $2/m$. 可以存在 $T_a, T_b, T_c; T_{ab}, T_{ac}, T_{bc}; T_A, T_B, T_C; T_{Aa}, T_{Bb}, T_{Cc}; T_I; T_F$ 十四种赝对称元素.

点群 m . 可以存在 $\bar{1}; T_a, T_b, T_c; T_A, T_B, T_C$ 七种赝对称元素.

C. 在正交晶系中.

点群 222 . 可以存在 $\bar{1}; T_a, T_b, T_c; T_{ab}, T_{ac}, T_{bc}; T_A, T_B, T_C; T_{Aa}, T_{Bb}, T_{Cc}; T_F$ 十四种赓对称元素.

点群 $mm2$. 可以存在 $\bar{1}; T_a, T_b, T_c; T_{ab}, T_{ac}, T_{bc}; T_A, T_B, T_C; T_{Aa}, T_{Bb}, T_{Cc}; T_I; T_F$ 十五种赓对称元素.

点群 mmm 中. 可以存在 $T_a, T_b, T_c; T_{ab}, T_{ac}, T_{bc}; T_A, T_B, T_C; T_{Aa}, T_{Bb}, T_{Cc}; T_I; T_F; T_{abc}$ 全部十六种赓对称元素.

综上所述, 在所有非中心对称空间群中, 一旦出现赓对称性就一定存在一个附加倒反中心. 在低级晶系中, 由重原子的赓对称性所能引起的轻原子多重解数目最多为八重.

3. 实例

表4列出了在常见空间群中具有赓对称性的已知晶体结构例.

四、赓对称性的相容性质

在文献 [1, 3] 中, 作者曾基于 Patterson 空间的对称性导出低级晶系、四方晶系中引起轻原子多重解的 (一部分) 重原子的可能位置和以赓对称性联系的轻原子多解形式 (见文献 [1] 中表 3, 5, 7, 文献 [3] 中表 3, 4, 5), 并把这些赓对称归结为 $\bar{1}, m, 2, 2/m, mm2$ 与 mmm 等六种形式. 这种从 Patterson 空间引出的对称具有宏观对称元素的特点, 在描述轻原子的多重解的形式上简单明了 (见文献 [1] 表 2, 4, 6; 文献 [3] 表 1, 2). 但是, 在文献 [1] 中并没有明确给出赓对称元素与空间群固有对称元素间的关系, 以及由此得到的赓对称空间群与晶体空间群的联系, 这些问题可归结为赓对称性与“真实”对称性的相容性是否存在? 赓对称群是否仍属于 230 空间群之列? 从 Patterson 空间获得的轻原子多重解形式与本文的结果是否一致? 等等. 因为赓对称性的物理图象同样是晶体空间中一部分原子的几何分布规律, 显见, 由之而得的赓对称空间群必仍应属于 230 种之范畴, 而以宏观对称元素描述的轻原子多重解形式必定是赓对称空间群中的等效点系.

为说明之, 试以空间群 $P\bar{1}, P2_1, P2_1/c, P2_12_12_1$ 为例讨论之.

1. $P\bar{1}$ 空间群

设重原子坐标参数为 $(1/4 \ 0 \ 0)$, 由表 1 知赓对称元素为 T_a . $P\bar{1}$ 的一般位置等效点系为 $xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}$; 以赓对称联系的等效点系为 1. xyz , 2. $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, 3. $1/2 + xyz$, 4. $1/2 -$

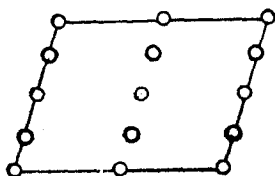


图 1

$x\bar{y}z$; 显见在 1, 4 之间存在着另一套对称中心, 位于 $(1/4\ 0\ 0)$ 处. 由图 1 可见, 这相当于一个超结构点阵, 相应晶胞的 a' 缩小为超结构晶胞的一半, 而空间群仍为 $P\bar{1}$.

2. $P2_1$ 空间群

设重原子坐标参数为 $(x\ 1/4\ z)$, 根据表 2 知, 此时存在镜对称中心, 位置在 $(0\ 0\ 0)$ 处. $P2_1$ 空间的一般位置等效点系为 $xyz, \bar{x}\ 1/2 + y\ \bar{z}$; 因此, 镜对称群应为 $P2_1/m$ (图 2), 相应的等效点系为 1. xyz , 2. $\bar{x}\ 1/2 + y\ \bar{z}$, 3. $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, 4. $x\ 1/2 - y\ z$; 显见在 1, 4 间存在镜对称面 m , 这与文献 [1] 结果一致.

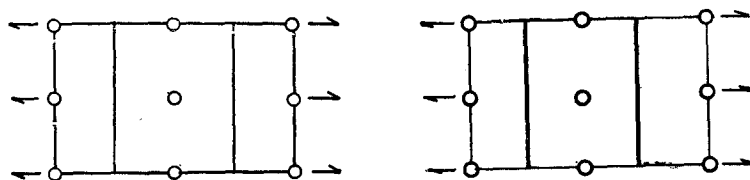


图 2 (粗线为镜对称元素,下同)

3. $P2_1/c$ 空间群

设重原子坐标参数为 $(1/4\ y\ 1/4)$, 由表 2 知, 此时存在镜平移对称元素 T_c . $P2_1/c$ 的一般位置等效点系为 $xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \bar{x}\ 1/2 + y\ 1/2 - z, x\ 1/2 - y\ 1/2 + z$; 镜对称等效点系为

1. xyz , 2. $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, 3. $\bar{x}\ 1/2 + y\ 1/2 - z$, 4. $x\ 1/2 - y\ 1/2 + z$,
5. $1/2 + x\ 1/2 + y\ z$, 6. $1/2 - x\ 1/2 - y\ \bar{z}$, 7. $1/2 - x\ y$
- $1/2 - z$, 8. $1/2 + x\ \bar{y}\ 1/2 + z$;

显见, 在 1, 7 间存在着镜二次轴 (与文献 [1] 的结果一致); 1, 6 间为镜对称中心; 1, 8 间为镜 n 滑移面, 由此确定镜对称空间群为 $C2/c$ (图 3). 图 4 所列为标准空间群 $C2/c$, 两者的差别仅在于原点选在不同的对称中心.

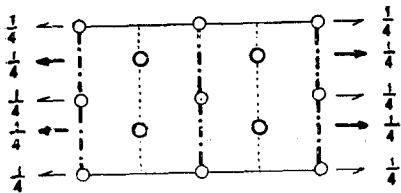


图 3

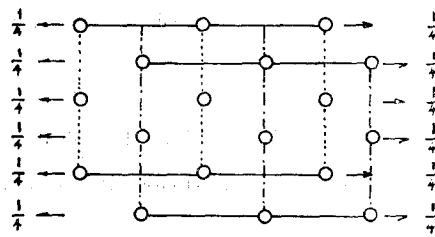


图 4

4. $P2_12_12_1$ 空间群

设重原子位置为 $(1/4\ y\ 1/4)$, 由表 3 知, 镜对称元素为 $\bar{1}, T_c$. $P2_12_12_1$ 群 (1—4 所列) 与相应镜对称群的一位置等效点系为

1. $x\ y\ z$, 2. $1/2 - x\ \bar{y}\ 1/2 + z$, 3. $1/2 + x\ 1/2 - y\ \bar{z}$,

4. $\bar{x} \ 1/2 + y \ 1/2 - z$; 5. $\bar{x} \ 1/2 - y \ \bar{z}$, 6. $1/2 + x \ 1/2 + y \ 1/2 - z$,
 7. $1/2 - x \ y \ z$, 8. $x \ \bar{y} \ 1/2 + z$; 9. $1/2 + x \ 1/2 + y \ z$,
 10. $\bar{x} \ 1/2 - y \ 1/2 + z$, 11. $x \ \bar{y} \ \bar{z}$, 12. $1/2 - x \ y \ 1/2 - z$;
 13. $1/2 - x \ \bar{y} \ \bar{z}$, 14. $x \ y \ 1/2 - z$, 15. $\bar{x} \ 1/2 + y \ z$,
 16. $1/2 + x \ 1/2 - y \ 1/2 + z$;

其中 1, 7, 12, 14 便是文献 [1] 中所给的轻原子四重解形式. 图 5 所示为 $P2_12_1$ 空间群及其赝对称元素, 图 6 为标准空间群 C_{mcm} , 对照 5, 6 两图可确定其赝对称解为 C_{mcm} , 与标准群的差别仅在于沿 a 轴平移 $1/4$ 即可.

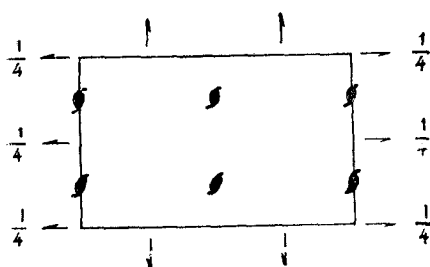


图 5

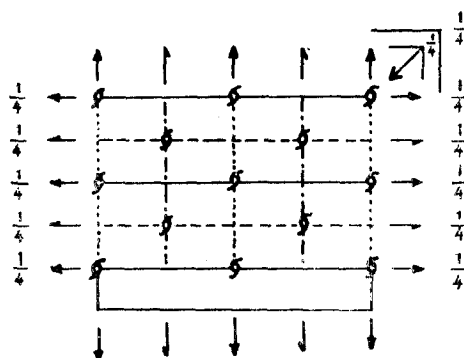


图 6

参 考 文 献

- [1] 郑启泰, 物理学报, **29**(1980), 533.
 [2] 卢绍芳等, 物理学报, **31**(1982), 948.
 [3] 郑启泰, 物理学报, **30**(1981), 915.
 [4] 范海福、郑启泰, 物理学报, **31**(1982), 191.
 [5] International Tables for X-ray Crystallography, **1** (1952).
 [6] D. Sayre, Computation Crystallography.
 [7] J. A. Hamilton, Acta Cryst., **B36** (1981), 1052.
 [8] Malcolm S. Bilton, Cryst. Struct. Comm. **11** (1982), 101.

THE PSEUDO-SYMMETRY IN THE LOW SYMMETRY CRYSTAL SYSTEMS

ZHENG QI-TAI

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pseudo-symmetry often occurs in the crystal structures. The types of pseudo-symmetry may be classified into three categories, i.e. enantiomorphous, translational and those based on other symmetry elements. The present paper discussed some possible translational types in detail, and derived the elements of the pseudo-symmetry for the low symmetry crystal systems (74 space groups). A number of examples show that the pseudo-symmetry is universally exist. Finally, the compatibility between the pseudo and inherent symmetry groups is also discussed.