

直接法解超结构的改进

古元新

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1995 年 9 月 4 日收到; 1996 年 1 月 4 日收到修改稿)

直接法用于求解晶体超结构, 已证明是一种客观的、有效的方法. 本文提出通过使各衍射组衍射数目相等或 E 值均衡指派, 均可收到提高直接法解超结构能力的效果. 有关算法已编入新版的 SAPI 程序.

PACC: 6100; 6110M; 8170

1 引 言

在许多矿物和一些重要的固体材料中, 往往会形成“超结构”. 它们在倒易空间的共同表现就是反映超结构细节的超结构衍射点, 其衍射强度都很弱, 即存在着所谓的赝系统消光, 如表 1 所示. 因此传统直接法解超结构, 实际上仅给出赝结构信息. 赝结构仅反映真实结构的一个概貌, 真实结构与赝结构的差别主要蕴含于超结构衍射携带的信息之中.

表 1 黄河矿和柱硫锑铅银矿的 $\langle E^2 \rangle$ 值和衍射指标的关系

	黄 河 矿				柱 硫 锑 铅 银 矿					
衍射分组	1*	2	3	4	1*	2	3	4	5	6
指标关系	$l=4n$	$l=4n+1$	$l=4n+2$	$l=4n+3$	$h=2n$ $k=3n$	$h=2n$ $k=3n+1$	$h=2n$ $k=3n+2$	$h=2n+1$ $k=3n$	$h=2n+1$ $k=3n+1$	$h=2n+1$ $k=3n+2$
$\langle E^2 \rangle$	3.766	0.150	0.017	0.138	4.387	0.345	0.209	0.073	0.173	0.233

注: 有 * 者为赝结构衍射组, 其余为超结构衍射组.

用直接法解超结构是范海福等在 1978 年首先提出的^[1,2]. 而现行的 SAPI 程序^[3,4], 由于它成功地实现了自动寻找赝系统消光规律和建立了一系列适宜于测定超结构的参数和判据, 成为目前国际上唯一既能解常规结构, 又能自动识别并求解超结构的直接法程序.

为了使直接法能够解超结构, 首先就要设法使强度弱的超结构衍射点和强度强的赝结构衍射点以平等身份共同参与相位推导. 像文献描述的那样^[2], 通过分组求归一化结构因子 E , 即可达此目的.

由于超结构数据各类衍射之间不仅强度且往往连数量上彼此相差较大, 还由于分组求归一化结构因子 E 时比例因子的不精确等原因, 致使这样形成的 E 往往分布不均匀, 如表 2 所示. 当分布的不均匀性明显地出现在 $E_{\min}$ (直接法挑选推导相位的最大衍射时所设置的最小 E 值限) 附近时, 就会造成入选衍射中各类衍射数目不均. 当某类衍射数目太

少时,就有可能使该类衍射所携带的信息被埋没.而当 E 值分布不均匀明显地出现于最大 E 值一端时,往往会使相位推导从一开始就朝畸形方向发展.等量衍射和 E 值指派就是分别依据上述两种情况而提出的.在两个已知的典型超结构数据柱硫锑铅银矿^[6]和黄河矿^[5]上所作的实验,取得了非常满意的结果.

表 2 黄河矿和柱硫锑铅银矿的分组归一化 $ E $ 值分布								
	衍射分组	分组归一化 $ E $ 值分布						
		>2.0	>1.8	>1.6	>1.4	>1.2	>0.9	全部
黄河矿	1*	0	0	0	0	9	65	83
	2	0	0	2	12	25	50	91
	3	3	4	9	13	14	33	84
	4	0	2	2	13	30	39	82
	合计	3	6	13	38	78	187	340
柱硫锑铅银矿	1*	0	1	5	29	64	97	198
	2	0	6	11	22	52	91	181
	3	5	5	13	25	47	68	153
	4	0	1	10	18	30	56	113
	5	3	4	15	23	42	70	153
	6	0	5	10	26	44	77	154
	合计	8	22	64	143	279	459	952

注:有 * 者为赕结构衍射组,其余为超结构衍射组.

2 等 量 衍 射

直接法解结构仅选其少量有着最大归一化结构因子 E 值的衍射,即所谓的最大衍射,来推导相位.对超结构数据,人们却需要关心这一数目内各类衍射的数量是否相当.这不仅因为真实结构有赖于各类衍射共同携带的信息综合而成,更因为引言中提到的原因:由于超结构数据本身的特点和比例因子的不精确,使分组求得的归一化结构因子 E 的分布往往不均匀.一旦这种不均匀明显地出现在 $E_{\min}$ 附近,就会造成入选衍射内各类衍射的数量不均.等量衍射指的就是在入选衍射内尽量做到各类衍射的数目相当.后面的实例中给出的结果清楚地表明,在相同的入选衍射数目下,等量衍射的结果明显有所改善.

表 2 列出黄河矿和柱硫锑铅银矿的分组归一化结构因子 E 的分布.程序实际采用的黄河矿的 $E_{\min}=0.9$,柱硫锑铅银矿的 $E_{\min}=1.224$,接近 1.2.在各自的 $E_{\min}$,两个晶体各类衍射的数目相差较大.巧合的是数目最多的均为这两个晶体的赕结构衍射组,而数目最少的均为它们超结构衍射组中原始强度最弱的一组(见表 1).究其原因:黄河矿显然是由于 $E_{\min}$ 两边各类衍射分布不均引起,而柱硫锑铅银矿则主要是因为原始数据各类衍射数目原本相差就大所致.

为了实现等量衍射,需要将各类衍射分组存放,并分别按 E 值排队,然后取其各组的前几个衍射,共同组成入选衍射.

3 E 值 指 派

从表 2 看到, 黄河矿 E 值最大的 38 个衍射(约占入选衍射总数的 1/4)全是弱衍射, 这无疑会在相位推导过程中产生不良影响.

E 值指派是指在相位推导阶段给入选衍射人为地赋予分布均匀的 E 值. 之所以这样做, 是因为分组归一化结构因子 E 的数值本来就是相对的. 只有同一衍射组内, E 值大小的次序才是真实的. E 值指派利用了这一特点, 首先将全部入选衍射按以下次序总排队: 第 1 组第 1 点, 第 2 组第 1 点, 到最后一组第 1 点. 再以同样的次序是第 1 组第 2 点, 第 2 组第 2 点, …… , 直到最后一个入选点. 接下来将刚新排好队的入选衍射从大到小赋予 E 值. 为此需要任意指定一个 E 值区段, 并将该区段的最大值赋予第 1 点, 将最小值赋予最后一点. 从第 1 点到最后一点 E 值可均匀下降, 也可采用某一函数形式非均匀下降, 本实验采用前者.

当推导完相角进入 E 图计算时, 需要还原回原来的 E 值. 指派的 E 值仅用于相位推导.

4 实 例

4.1 实例 1: 柱硫锑铅银矿^[6]

化学式为 PbAgSbS_3 , 空间群为 $P2_1/a$, 晶胞参数为 $a = 0.7518 \text{ nm}$, $b = 1.2809 \text{ nm}$, $c = 0.5940 \text{ nm}$, $\beta = 92.25^\circ$, $Z = 4$.

这是一个典型的超结构. 原子分布中出现的两个赝平移矢量分别为 $t_1 = a/2$ 和 $t_2 = b/3$. 根据文献[6], 晶胞内不对称单位包含 6 个独立原子, 而每个原子的三个坐标参数中各自均有一个平移量, 故共有 18 个平移量. 通过新算法等量衍射, 一次便成功地给出 6 个原子以及 18 个正确的偏移量. 表 3 列出这一结果, 其中表 3(a)为 Ito 给出的原始结果, (b)为现行算法的结果, (c)为等量衍射的结果.

表 3(a) Ito(1973)给出的柱硫锑铅银矿的原子位置

原子	平均位置			真实位置			偏移量		
	x	y	z	x	y	z	dx	dy	dz
Pb	0.375	0.417	0.250	0.350	0.415	0.253	-0.025	-0.002	+0.003
Ag	0.375	0.750	0.250	0.378	0.760	0.212	+0.003	+0.010	-0.038
Sb	0.375	0.083	0.250	0.365	0.087	0.272	-0.010	+0.004	+0.022
S ₁	0.125	0.250	0.250	0.138	0.219	0.346	+0.013	-0.031	+0.096
S ₂	0.125	0.583	0.250	0.135	0.622	0.131	+0.010	+0.039	-0.119
S ₃	0.125	0.917	0.250	0.148	0.942	0.266	+0.023	+0.025	+0.016

表 3(b) 现有程序给出的柱硫锑铅银矿的原子位置								
峰序	峰高	原子	x	y	z	$d\,x$	$d\,y$	$d\,z$
1	4119	Pb	0.3582	0.4147	0.2559	-0.0168	-0.0023	+0.0059
2	3507	Ag	0.3903	0.7520	0.2151	+0.0153	+0.0020	-0.0349
3	2969	Sb	0.3661	0.0822	0.2832	-0.0089	-0.008	+0.0332
4	1226	S ₁	0.1368	0.2195	0.3318	+0.0118	-0.0305	+0.0818
5	1041	S ₃	0.1416	0.9448	0.2615	+0.0166	+0.0278	+0.0115
6	1040	S ₂	0.1312	0.6208	0.1412	+0.0062	+0.0378	-0.1088

注:下划——表明错向偏移量.

表 3(c) 等量衍射下给出的柱硫锑铅银矿的原子位置								
峰序	峰高	原子	x	y	z	$d\,x$	$d\,y$	$d\,z$
1	4091	Pb	0.3634	0.4162	0.2518	-0.0116	-0.0008	+0.0018
2	3396	Ag	0.3896	0.7525	0.2142	+0.0146	+0.0025	-0.0358
3	2974	Sb	0.3665	0.0855	0.2829	-0.0085	+0.0025	+0.0329
4	1384	S ₃	0.1440	0.9432	0.2570	+0.0190	+0.0262	+0.0070
5	1250	S ₂	0.1299	0.6186	0.1402	+0.0049	+0.0356	-0.1098
6	1224	S ₁	0.1319	0.2138	0.3609	+0.0069	-0.0362	+0.1109

当原子参数中出现平移量时,平移量(包括方向和数值)的正确与否是决定整个计算能否给出一个正确结果的关键所在.通过文献[4]所提出的分衍射组求 R 因子的办法可以客观定量地对平移量的质量进行评估.一般而言,一套合理的平移量所计算出的各衍射组的 R 因子,不应该彼此相差悬殊.表 4 列出等量衍射下各衍射组的 R 因子.它表明,等量衍射给出的结果有着明显的改善.

表 4 柱硫锑铅银矿 R 因子				
总 R 因子/%			现有程序	等量衍射
			28.00	30.81
分组 R 因子/%	$h=2\,n$	$k=3\,n$	20.99	29.69
	$h=2\,n$	$k=3\,n+1$	25.50	24.23
	$h=2\,n$	$k=3\,n+2$	20.51	16.89
	$h=2\,n+1$	$k=3\,n$	67.93	39.99
	$h=2\,n+1$	$k=3\,n+1$	41.44	46.79
	$h=2\,n+1$	$k=3\,n+2$	28.23	35.00

4.2 实例 2:黄河矿^[5]

化学式为 $\text{BaCeF}(\text{CO}_3)_2$, 空间群为 $R3$, 晶胞参数为 $a=0.5070\text{ nm}$, $c=3.8408\text{ nm}$, $Z=6$.

根据文献[5],黄河矿超结构在不对移单位有 14 个原子,其中 4 个重原子在分布上有一个 $t=c/4$ 的赝平移矢量,由此形成了黄河矿晶体的超结构,也成为解此结构的关键所在.新算法等量衍射和 E 值指派均给出了这 4 个重原子的正确位置和应该有的偏移量,如表 5 所示.

表 5 各种算法下黄河矿重原子坐标

原子	最小二乘法修正结果 ^[5]			现 有 算 法			等 量 衍 射			E 值 指 派		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ce(1)	0	0	0.25 + 0.0053	0	0	0.25 + 0.0074	0	0	0.25 + 0.0072	0	0	0.25 + 0.0129
Ce(2)	0	0	0.75 - 0.0049	0	0	0.75 - 0.0061	0	0	0.74 - 0.0061	0	0	0.75 - 0.0003
Ba(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba(2)	0	0	0.5 + 0.0009	0	0	0.5	0	0	0.5 + 0.0064	0	0	0.5 + 0.123

表 6 则为由这 4 个重原子计算的分组 *R* 因子. 它表明等量衍射和 *E* 值指派下的结果均缩小了各组 *R* 因子之间的差距, 这意味着平移量更为合理.

表 6 黄河矿(4 个)重原子的 *R* 因子

总 <i>R</i> 因子/%		现有程序	等量衍射	<i>E</i> 值指派
		22.78	26.98	39.11
分组 <i>R</i> 因子/%	$l = 4n$	10.86	13.93	22.78
	$l = 4n + 1$	24.65	29.86	24.38
	$l = 4n + 2$	68.68	55.47	45.88
	$l = 4n + 3$	26.83	34.04	26.69

5 结 论

由于超结构数据本身的特点和比例因子的不精确, 使分组归一化结构因子 *E* 的分布往往不均匀. 采用等量衍射和 *E* 值指派是克服这一不足的有效方法.

为了便于问题的讨论, 本文有意使两种算法彼此保持独立. 但实际使用时, 人们应根据实际情况, 既可以独立使用其中之一或二, 也可以将两者合而为一, 比如, 成为等量衍射下的 *E* 值指派.

感谢范海福院士对本工作的热情支持.

- [1] 范海福、何 萃、千金子、刘世祥, 物理学报, **27**(1978), 554.
- [2] H. F. Fan, J. X. Yao, M. M. Woolfson and P. Main, *Acta Cryst.*, **A39**(1983), 566.
- [3] H. F. Fan, J. X. Yao and J. Z. Qian, *Acta Cryst.*, **A44**(1988), 688.
- [4] H. F. Fan, J. Z. Qian, C. D. Zheng, Y. X. Gu, H. M. Ke and S. H. Huang, *Acta Cryst.*, **A46**(1990), 99.
- [5] 千金子、傅平秋等, 物理学报, **31**(1982), 577.
- [6] T. Ito and W. Nowacki, *Z. Krist.*, **139**(1974), 85.

IMPROVING THE DIRECT METHOD FOR SOLVING SUPERSTRUCTURES

GU YUAN-XIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 4 September 1995; revised manuscript received 4 January 1996)

ABSTRACT

Direct methods have been proved to be effective and objective for solving superstructures. Two algorithms have been proposed to further improve the efficiency. The first was the same number of E' 's in all reflection groups. The second was a set of artificial E' 's in phase derivation to eliminate the effect from abnormal distribution of E values. The new algorithms have been incorporated into new version of SAPI.

PACC: 6100; 6110M; 8170