

104 型电子计算机上的晶体结构 分析标准程序系统*

III. 最小二乘法修正结构参数

王廷俊 程 虎

(中国科学院)

提 要

本程序是晶体结构分析标准程序系统的组成部分,它适用于三斜、单斜、正交三种晶系的全部空间群 ($Fdd2$ 及 $Fddd$ 除外),对于不同类型温度因子参数的修正以及坐标参数的选择修正,该程序均能进行。

程序中引进了减幅因子 n_x, n_b 和作为修正参数的比例因子 K ,在运算过程中,可随时印刷附指标的 F_c 值,除 $w = 1$ 外的权函数程序由使用者编制,修正方式的更换本程序也能胜任。

一、引 言

近几年,国际上有许多人在使用电子计算机修正结构参数方面做了不少工作^[1]。较早的是 Ahmed 和 Cruickshank^[2] (1953) 及 Thompson^[3] 和他的合作者,1956 年 Sparks^[4] 在 SWAC 机器上编制了适于任何对称情况的修正坐标的程序。

从 1955 年开始, Sayre^[5,6] 和他的同伴首先编制了适用于所有空间群的计算程序,它们在国际上曾广泛地被应用。不久, Vand 与 Pepinsky^[7] 在 IBM-704 机器上改编了 Sayre 的程序,使之较容易地包括了全部 230 个空间群,继之, Walter 与 Macintyre^[8] 在同样的机器上编出了职能更完善的程序,此后, Jacobson^[9] 及其同伴在大型机器 R. R. 1103U. S 上也进行了这方面的工作。

在我国,晶体分析的发展迫切需要用电子计算机解决大量繁复的修正结构的计算问题,即要建立修正结构参数的标准程序。

当试用结构模型达到一定准确度以后,尤其对于结构很复杂的晶体(例如多肽,蛋白质等),为了进一步得到更准确的结构参数,用结构振幅计算值 F_c 逼近实验值 F_0 的方法,对坐标及温度因子参数的修正就显得更加必要了,为此在 104 型机器上编制了本标准程序¹⁾。

本程序是晶体结构分析标准程序系统的组成部分,它适用于三斜、单斜、正交三种晶系(其他晶系可以通过去掉对称元素增补独立原子及结构因子初始数据的方法化归为这

* 1963 年 12 月 11 日收到。

1) 具体如何使用和详细结构请看相应的说明书。

三种晶系)的72个空间群($Fdd2$ 及 $Fddd$ 除外),对不同类型温度因子¹⁾参数的修正以及坐标参数的选择修正该程序均能进行.

二、程序概述

1. 最小二乘法的修正公式

$$\Delta \xi_i = \frac{\sum_{hkl} W(|F_0|^2 - |F_c|^2) \frac{\partial |F_c|^2}{\partial \xi_i}}{\sum_{hkl} W \left(\frac{\partial |F_c|^2}{\partial \xi_i} \right)^2}, \quad \xi_i^{(n+1)} = \xi_i^{(n)} + \Delta \xi_i^{(n)},$$

其中 W 为权函数; $|F_0|^2$ 为结构因子实验值; $|F_c|^2$ 为结构因子计算值^{[10] 2)}; n 为迭代次数; ξ_i 为第 i 个修正参数.

2. 职能

虽然本程序是针对三斜、单斜、正交三种晶系的三维情况编制的,但对于其他晶系可以通过一定方法(如引言所述),将它化为上述三种晶系进行修正;至于二维的情况,也只需对初始数据作某些适当改变,本程序照旧能修正.

为了能适应各种方式的修正,程序具有下述灵活性:

在温度因子是各原子相异各向同性的情况下,程序可以根据使用者所指定的原子坐标及温度因子参数进行修正,只要参加运算的原子及修正参数的数目,不超过一定范围(具体条件见表1),而且在修正过程中,使用者可以根据情况任意改变修正方式,即更换最初的指定³⁾.

在温度因子是各原子相异各向异性时,大体上与上述的相同,仅是各向异性温度因子参数的修正,对每个原子不能再在六个 $(b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23})$ 中进行选择,只能同时修正.

为了避免修正量 $\Delta \xi_i$ 过大所引起的修正发散,我们引进了减幅因子^[11] $n_x = n_K, n_b$,其取值为 $(1, 1/2, 1/4, 1/8)$,在修正时使用者可以根据不同情况选择其中之某一值作为该轴的 $n_x = n_K, n_b$,本程序会将它分别乘至相应的修正量上[即 $n_x \cdot (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$; $n_K \cdot \Delta K$; $n_b \cdot (\Delta B_i; \Delta_i b_{11}, \Delta_i b_{22}, \dots, \Delta_i b_{23})$].

结构振幅计算值

1) 温度因子有下列两种形式:

$$1. T_{1s} = \exp \left\{ -B_s \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\};$$

$$2. T_{2s} = \exp \{ -(s b_{11} h^2 + s b_{22} k^2 + s b_{33} l^2 + s b_{12} hk + s b_{13} hl + s b_{23} kl) \}, s = 1, \dots, M; M \text{ 为独立原子个数.}$$

2) 单斜晶系结构因子实虚部 A, B 的计算通式与文献[10]中所述稍有不同:

$$A = \frac{2D}{d} \cos 2\pi(hx + lz + Mk + Nl + ph) \cos 2\pi(ky - (Mk + Nl + ph)),$$

$$B_1 = \frac{2D}{d} \cos 2\pi(hx + lz + Mk + Nl + ph) \sin 2\pi(ky - (Mk + Nl + ph)) \quad (R = 0)$$

$$B_2 = \frac{2D}{d} \sin 2\pi(hx + lz + Mk + Nl + ph) \cos 2\pi(ky - (Mk + Nl + ph)) \quad (R = 1).$$

3) 例如使用者第一轮修正第一原子的 x_1, y_1 坐标,而在运算过程中,由于某种原因需要在下一轮改为修正第二个原子的 y_2, z_2 坐标及温度因子 B_2 ,类似这样的变更本程序均能胜任.

$$|F_c|^2 = (\Sigma_A)^2 + (\Sigma_B)^2,$$

$$\Sigma_A = T^0 K \sum_{j=1}^N f_j \sum_{s=1}^{m_j} T_s A_s; \quad \Sigma_B = T^0 K \sum_{j=1}^N f_j \sum_{s=1}^{m_j} T_s B_s,$$

其中 $T^0 = \exp \left\{ -B^0 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$, B^0 是使用者给定的, 因而程序也能将需用的 B^0 以 T^0 的形式乘在 F_c 上(特殊情况 $B^0 = 0$ 等于不乘).

引进比例因子 K 作为修正参数是为了加速修正的收敛速度, 程序把上轮修正出的 K 乘在 Σ_A , Σ_B 上, 因此在第一轮修正时, 程序会把使用者所给出的 K 值乘至 F_c 上.

在修正过程中, 可随时印刷实验值 F_0 、附指标的 F_c (以便比较)、幅角 φ 以及当时已经作到第几个附指标数据 $F_0 hkl$ 的数目 H , 因此本程序的一个附加功能是可单独计算并

印刷 F_c . 在每轮作完后, 印出用以判定稳定性的偏离因子 $R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$.

对修正收敛性有重大意义的权函数 W 的取法是多种多样的, 使用者可以根据需要(程序中具有 $W = 1$), 将它编成一段小于四十条的程序, 本程序会负责输入, 并按此进行计算.

3. 结构

程序的基本算法是“安装程序”根据广义指令, 控制台单元¹⁾ 0001, 0002 的信息及初始数据(包括原子个数及种数等), 将修正程序的运算部分(包括选择被修正原子的程序——简称“择修程序”; 控制及计算程序——简称“控-计程序”; 印刷及逆择修程序——简称“印-逆程序”)安装好, 然后再把控制转给它(见图 1).

显然, 这样作提高了机器利用效率(相对边安装边计算而言), 同样, 为了节省机器时间, 在“安装程序”工作时, 尽量作到使运算程序仅仅计算和输出被修正原子的修正量及原子参数.

在考虑内存分配时, 为了使程序解决的问题尽量大(指初始数据量多), 因而使用了所谓“活动存储”, 即针对不同情况, 由程序本身进行相应的存储分配, 另外, 在运算时, 还采用了“内存交替”方法, 无疑地, 增加了与磁鼓接触的次數, 但对中等以上的问题来说, 这样作还是值得的.

为了避免机器突然不稳定而引起的计算错误, 考虑了一些检查措施. 在程序运算以前, 首先对 $F_0 hkl$ 数据进行按“段”²⁾ 求标准检查和的工作, 当程序运算时, 由于

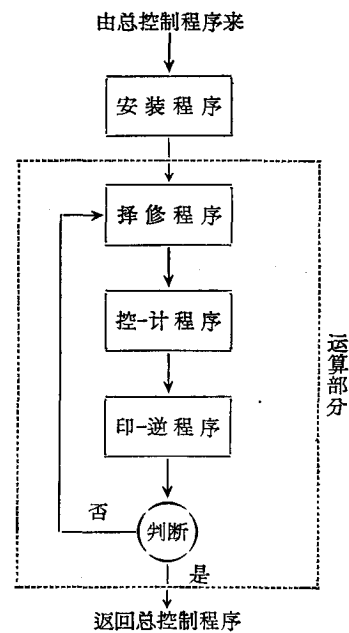


图 1

1) 在 104 型电子计算机上, 设有两排开关 (状态“0”表示 0, 状态“1”表示 1), 相当于内存储器的 0001, 0002 单元, 称为检验存储器.

2) 所谓“段”, 意指内存中, 除程序及工作单元外, 一次所能容下的 $F_0 hkl$ 的最大量.

表 1

晶 体 名 称	所属晶系 p	对称中心 S	温度因子 T	维 数 D_i	数 据 H_i	原子个数 M	原子种数 N	修 正 方 式	每轮时间 t
$C_{24}^{20} = P2_1/c$ $(CH_3)_8TeCl_8$ α -Dimethyltellurium Dichloride ^[13] $z = 4$	单斜	有	T_{12}	3	1085	5	3	修正 $x_i y_i z_i (i = 1, \dots, 5)$ 修正 $B_i (i = 1, \dots, 5)$ 修正 $x_i y_i z_i B_i (i = 1, \dots, 5)$	3'30" 4' 5'
$C_{24}^{20} = I_{mms}$ $NaNO_3$ 亚硝酸钠 ^[13] $z = 2$	正交	无	T_{12}	3	200	3	3	修正 $x_i y_i z_i (i = 1, \dots, 3)$ 修正 $B_i (i = 1, \dots, 3)$ 修正 $x_i y_i z_i B_i (i = 1, \dots, 3)$	35" 35" 45"
$C_{24}^{20} = P2_1/n$ π - $C_6H_4(NH_2)NO_2$ 4-Nitroaniline ^[13] $z = 4$	单斜	有	T_{12}	3	1109	16	4	修正 $x_1 y_1 z_1$ 修正 $x_1 y_1 z_1 b_{23}$ 修正 $x_1 y_1 z_1 b_{11} \dots b_{23}$ 修正 $x_i y_i z_i b_{11} \dots b_{23} (i = 1, \dots, 10)$ 修正 $x_i y_i z_i (i = 1, \dots, 10)$ 修正 $b_{11} \dots b_{23} (i = 1, \dots, 10)$	8'52" 9' 1" 9'18" 16'22" 10'56" 13'52" 1' 4" 1' 6" 1'35" 1'52" 1'23" 1'22" 1' 4" 3' 7" 3'17" 4'27" 6' 7"
$C_{24}^{20} = P2_1/c$ $(CH_3COOH)_2NCOOAg$ 氮三乙酸银 $z = 4$	单斜	有	T_{12}	2	190	14	4	修正 $x_1 y_1 z_1 B_1$ 修正 $x_i y_i z_i (i = 1, \dots, 13)$ 修正 $x_i y_i z_i B_i (i = 1, \dots, 14)$ 修正 $B_i (i = 1, \dots, 14)$ 修正 $B_i (i = 1, \dots, 13)$	1' 4" 1' 6" 1'35" 1'52" 1'23" 1'22" 1' 4" 3' 7" 3'17" 4'27" 6' 7"
$C_{24}^{20} = P2_1$ $C_8H_{10}N_2O_3 \cdot ClO_4$ 南瓜子氨基羧高氯酸盐 $z = 2$	单斜	无	T_{12}	3	526	14	4	修正 $x_1 y_1 z_1$ 修正 $x_1 y_1 z_1 B_1$ 修正 $x_i y_i z_i B_i (i = 1, \dots, 7)$ 修正 $x_i y_i z_i B_i (i = 1, \dots, 14)$	1' 4" 3' 7" 3'17" 4'27" 6' 7"

注: 1. 安装时间(8"—9")和运算时间与磁鼓接触的时间不计算在 t 内。

2. 纸带输入时间每秒 10 条。

3. 磁带 → 磁鼓的时间 35"。

四、使用效率及范围

1. 效率: 见表 1.

2. 尽管程序能解决具有肆千肆百肆拾个 F_{ohkl} 数据的修正问题, 但是为了提高机器使用效率(指不致与外存接触过多), 我们作了一些限制(见表 2).

表 2

S	温度因子 T	只修正 x_i, y_i, z_i	只修正 B_i	同时修正 $x_i y_i z_i; B_i$
有对称中心 $S = 0$	T^0	$m \leq \frac{614 - 3M - 5N}{10}$		
	T_{12}	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{10}$	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{4}$	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{13}$
	T_{23}	$m \leq \frac{614 - 5N - 9M}{10}$	$m \leq \frac{614 - 9M - 5N}{19}$	$m \leq \frac{614 - 5N - 9M}{28}$
无对称中心 $S = 1$	T^0	$m \leq \frac{614 - 3M - 5N}{13}$		
	T_{12}	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{13}$	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{5}$	$m \leq \frac{614 - 4M - 5N}{17}$
	T_{23}	$m \leq \frac{614 - 5N - 9M}{13}$	$m \leq \frac{614 - 9M - 5N}{20}$	$m \leq \frac{614 - 5N - 9M}{32}$

其中 m 为被修正原子的个数; M 为独立原子个数(不能大于六十四个); N 为原子种数(不能大于十种).

梁栋材、卢慧琼两位同志对本工作提出了很多宝贵意见, 作者对他们表示衷心地感谢.

参 考 文 献

- [1] Порай-Кошиц, М. А., Левин, А. А., Щедрин, Б. М., *Кристаллография*, **7** (1962), 648.
- [2] Ahmed, F. R., Cruickshank, D. W. J., *Acta Cryst.*, **6** (1953), 765.
- [3] Thompson, T. R., Caminer, D. T., Fantl, L., Wright, W. B., King, G. S. D., *Acta Cryst.*, **7** (1954), 260.
- [4] Sparks, R. A., Prosen, R. I., Kruse, F. H., Trueblood, K. N., *Acta Cryst.*, **9** (1956), 350.
- [5] Friedlander, P. H., Love, W., Sayre, D., *Acta Cryst.*, **8** (1955), 732.
- [6] Sayre, D., A Least Squares Program for the Refinement of Isotropic Thermal Parameters and Atomic Coordinates, I. B. M. Announcement, Jan., (1956).
- [7] Vand, V., Pepinsky, R., *Z. Kristallogr.*, **111** (1958), 46.
- [8] Walter, M. Macintyre, *Acta Cryst.*, **12** (1959), 761.
- [9] Jacobson, R. A., Rossman, M. G., Lipscomb, W. N., A. C. A. Milwaukee Conference, June (1958).
- [10] 郑人杰、梁栋材, *物理学报*, **21** (1965), 51.
- [11] Rossmann, M. G., Jacobson, R. A., Hirsfeld, F. L., Lipscomb, W. N., *Acta Cryst.*, **12** (1959), 530.
- [12] Christofferson, G. D., Sparks, R. A. and McCullough, J. D., *Acta Cryst.*, **11** (1958), 782.
- [13] Gene, B. Carpenter, *Acta Cryst.*, **5** (1952), 132.
- [14] Kenneth, N. Trueblood, *Acta Cryst.*, **14** (1961), 1009.
- [15] 卢慧琼、梁栋材, *物理学报*, **20** (1964), 55.

СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ПРОГРАММ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ НА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ 104

III. УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Ван Тинь-цзюнь Чэн Ху

Резюме

Программа, применимая к уточнению координатных параметров и параметров температурных факторов различных типов теплового колебания атомов для всех пространственных групп триклинной, моноклинной и ромбической сингонии (кроме $Fdd2$ и $Fddd$), была составной частью системы стандартных программ структурного анализа кристаллов.

В данную программу входят факторы затухания n_x и n_y и коэффициента нормировки K . В процессе вычисления можно печатать $F_c(hkl)$ со своими индексами в любое время. Программу для функции веса, кроме $w = 1$, можно составлять самым применителем. Вид уточнения может измениться в данной программе.