

单晶结构分析的次级消光校正

高余铭 李德宇

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981 年 6 月 8 日收到

提 要

本文描述了一种在晶体结构分析中把次级消光作为最小二乘参数进行校正的方法及其计算程序,并给出它用于几个晶体结构修正的效果。

一、前 言

在实际晶体的 X 射线衍射中,由于上层晶体对下层的屏蔽作用而产生的次级消光是影响衍射强度的因素之一,在单晶结构分析中进行次级消光校正,以改善 R 因子并提高结构参数的准确度,这对积累精确的结构资料和研究结构与性能的关系都是有意义的。在次级消光校正中得到的消光参数是一个有物理意义的数量,它为进一步研究嵌镶晶体的结构提供了数据。

按 Zachariasen 关于次级消光的理论^[1,2],本文描述了一种把次级消光作为最小二乘参数进行校正的方法及其计算程序,并给出它在 709, TQ-16 计算机用于几个晶体结构修正的效果。

二、原 理

X 射线通过晶体时,由于射线与晶体中原子的相互作用,部分能量被吸收。当通过路程为 dx 时,强度衰减 $-dl = \mu l dx$, μ 称为线性吸收系数。在晶体相对于 X 射线的任意位置上, μ 是相同的。当晶体处在反射位置时,另有消光效应会使射线强度减弱。消光可分初级消光和次级消光。由于被反射的 X 射线以同样的布拉格角射到上层晶面的背面会被再次反射, X 射线被晶面反射一次会产生 $\pi/2$ 的位相差,经历二次反射的射线与原入射线方向相同、位相相差 π ,它因相消干涉使原入射线减弱。这种由于多重反射使射线强度减弱的现象称为初级消光。初级消光使入射线和衍射线都衰减。在理想的完整晶体的情况下,初级消光对衍射强度的影响是严重的。实际晶体因是由许多取向稍有偏差的嵌镶晶块构成,故在嵌镶晶体中多重反射的可能性要比理想的完整晶体小得多。大多数实际晶体的嵌镶晶块尺寸小,以致在 X 射线结构分析中初级消光的影响通常可以忽略不计。次级消光可以和初级消光同时产生,但其本质是不同的。当 X 射线射入晶体并满足衍射条件时,由于上层晶体反射掉一部分入射线,使到达下层的入射线强度减弱,因而下层晶体

对衍射的贡献也就较小。这样就使得导出晶体的衍射强度公式时假设的条件(晶体中每个晶胞都受到入射 X 射线的完全的照射)没有被满足。这种由于上层晶体的衍射对下层的屏蔽作用使衍射强度减弱的现象,称为次级消光。次级消光对 $\sin\theta/\lambda$ 值小、强度高的衍射影响最大。晶体试样尺寸较大,嵌镶晶块较粗大,晶块互相间取向偏差较小,次级消光就较强。在粉末多晶衍射中,因为晶粒小并取向随机,次级消光可忽略不计。

考虑到次级消光效应, X 射线在晶体中的衰减可用有效吸收系数 $\mu' = \mu + gQ$ 来描述,其中

$$Q = \frac{N^2\lambda^3c^4}{m^2c^4} LP_1|F(\mathbf{h})|^2, \quad (1)$$

L 是洛仑兹因子, P_1 是偏振因子, g 是消光系数。这就是 Darwin 提出的关系式^[3]。 Darwin 公式里对入射光假设为非偏振的,这对 X 射线衍射的条件将产生误差。考虑到入射线的偏振,以及 Zachariasen 导出的新的校正公式^[4],给出平面平行晶板的反射问题的精确解[(9)式]如下:

$$R/P_0 = R_0/P_0[1 - \alpha_2(R_0/P_0) + \alpha_3(R_0/P_0)^2 + \dots], \quad (2)$$

其中

$$R_0 = I_0QVA(\mu), \quad (3)$$

$$R = I_0QVA(\mu'). \quad (4)$$

R 是考虑消光效应的衍射能量, $P_0 = SI_0$ 是入射线的全部能量, A 是透过因子, α_2, α_3 是与晶体试样嵌镶特征有关的量。对任意形状的晶体试样,作者假设 X 射线通过晶体时,考虑由吸收、反射造成的能量损失,忽略从二次反射所得到的能量,从而得到近似解[(13)式]:

$$\begin{aligned} R/I_0 &\approx R_0/I_0[1 - \alpha R_0/I_0], \\ \alpha &= S^{-1}\alpha_2 = g_2(P_2/P_1^2)V^{-1}dA^*/d\mu, \end{aligned} \quad (5)$$

式中

$$P_n = (1 + \cos^2 2\theta_0 \cdot \cos^{2n} 2\theta)/(1 + \cos^2 2\theta_0)^{[4]},$$

吸收因子 $A^* = A^{-1}$ 。当应用于平面平行晶板时,(5)式就成为(2)式的一次近似表达式。(5)式也可以改写为

$$R = I_0QVA(\mu'); \quad \mu' = \mu + g_2(P_2/P_1^2)Q.$$

这就是 Darwin 关系式 $\mu' = \mu + gQ$ 的校正形式。它也可以表达为关于结构因子的校正公式[(14)式]:

$$\begin{aligned} F_o^* &\approx kF_o[1 + g\beta(2\theta)J_o], \\ \beta(2\theta) &= (P_2/P_1^2)A^*(2\theta)/A^*(0), \end{aligned} \quad (6)$$

式中 F_o^* 是经过消光校正的观察结构因子, J_o 是被观察到的积分强度。

Zachariasen 关于次级消光的理论已被广泛地采用,对它作进一步的改进和近似处理的工作已有报道^[5-7]。文献[6]把次级消光效应扩展到各向异性,给出关于结构因子的校正公式为

$$\begin{aligned} F_o^* &= F_o[1 + g\gamma F_o^2]^{-1/4}, \\ \gamma &= 2(P_2/P_1)(\bar{T}/\sin 2\theta)(\lambda^3/V^2). \end{aligned} \quad (7)$$

\bar{T} 可从吸收校正的程序得到,对球形晶体试样 $\bar{T} = AdA^*/d\mu$ ^[8]。(7)式适用于三种不同

形式的消光校正。当 g 代表一个被修正的常数时,表示各向同性消光;当 $g = (D'ZD)^{1/2}$ 时,表示由嵌镶晶块取向角度偏差控制的 I 型各向异性消光;当 $g = (N'WN)^{-1/2}/\lambda$ 时,表示由嵌镶晶块大小控制的 II 型各向异性消光。

对某些消光严重的晶体,进行次级消光校正可使结构分析的准确度明显提高。例如在 α -POX 的晶体结构分析中^[6],修正坐标和各向异性温度因子后未进行消光校正时, R 值为 0.195,加上各向同性消光校正后降为 0.065,再分别按 I, II 型各向异性消光进行校正得到 R 值为 0.036, 0.028。

三、包括次级消光的最小二乘法修正

在单晶结构分析中,有许多计算方法可以考虑次级消光效应。例如,在结构修正的最后阶段,发现一些衍射指标低的强点,其 F_o 明显小于 F_c , 将这些作为受消光影响强烈的点略去不计,然而这种做法是不能令人满意的。也可以利用(6)式,在一系列 g 值中选取使 R 因子最小的值作为 g 对 F_o 进行校正。我们曾用这种方法编写过计算程序,用 0.618 法优选 g , 可得到一个使 R 因子极小的 g 值,表 1 列出了应用于 α -NaVO₃ 晶体的计算结果,由此可选 g 为 3.5×10^{-6} 。

表 1

$g (\times 10^6)$	0	1.2	1.9	3.1	3.8	5.0	6.2	7.6	13.2	21.2	34.4
$R (\%)$	6.121	6.068	6.045	6.023	6.023	6.024	6.026	6.036	6.200	6.668	7.811

虽然应用这种校正方法能取得一定的效果,但由于次级消光显著时将明显地影响到衍射强度,也影响到由此求出的结构参数,因此对 F_o 进行消光校正后还要重新修正结构参数,结构参数变动后又可能影响到 g 值。显然,把 g 和结构参数分别进行校正的方法使用时是不够方便的。把次级消光参数作为最小二乘参数参与坐标参数、热参数等一起进行修正是一种方便、有效的方法。特别是进行各向异性消光校正时,都需要通过最小二乘法求得各向异性消光参数。在包括次级消光的最小二乘法修正中, F_o 将不作为晶体参数的函数被校正,次级消光校正的表达式应改写成对 F_c 进行校正的形式。

从(5)式出发,为了把公式表达成对 F_c 进行校正的形式,用(1)式代入(4)式,把(4)式表达为

$$R = \frac{N^2 \lambda^3 e^4}{m^2 c^4} I_0 V A(\mu) (P_1 / \sin 2\theta) F_c^{*2}. \quad (8)$$

用(1),(3),(8)式代入(5)式,可整理得

$$F_c^{*2} \approx F_c^2 (1 - g_2 \beta_2 F_c^2),$$

$$\beta_2 = (P_2 / P_1) (A / \sin 2\theta) (dA^* / d\mu) \frac{N^2 \lambda^3 e^4}{m^2 c^4}. \quad (9)$$

把(9)式应用于最小二乘法计算时,为便于求导数,需作近似处理,设(2)式的高次项(这在(5)式已被忽略不计)等于 $(-g_2 \beta_2 F_c^2)^n$, 则有

$$F_c^{*2} \approx F_c^2 \left[1 - g_2 \beta_2 F_c^2 + \sum_{n=2}^{\infty} (-g_2 \beta_2 F_c^2)^n \right] = F_c^2 [1 + g_2 \beta_2 F_c^2]^{-1},$$

把 β_2 的常数部分归入 g_2 , 加入比例因子 K 后可写成

$$F_c^* = \frac{1}{K} F_c [1 + g\beta F_c^2]^{-1/2},$$

$$\beta = (P_2/P_1)(A/\sin 2\theta) dA^*/d\mu. \quad (10)$$

对于各向同性消光校正, 由 Zachariasen 理论得出的(6),(7),(10)式校正形式, 都已被许多单晶结构分析证实是有效的^[1,6]. 由于推导过程中近似处理法不同, 对结构因子校正部分的幂次各不相同, 但其对应的校正项的实质是一致的. 这对(7)式和(10)式是明显的, 对(6)式的 $\beta(2\theta)J_0$ 可作如下变换: 因

$$J_0 A^* \sin 2\theta / P_1 = F_0^2 \approx F_c^2,$$

故

$$\beta(2\theta)J_0 \approx (P_2/P_1)(A/\sin 2\theta)(F_c^2/A^{*'}(0))dA^*/d\mu,$$

$1/A^{*'}(0)$ 可以归入常数 g .

在最小二乘法修正中采用极小值函数, 即

$$M = \sum_h^m W(\mathbf{h})(|F_o(\mathbf{h})| - |F_c^*(\mathbf{h})|)^2, \quad (11)$$

式中 F_o 是经过吸收校正的观察结构因子, W 是权函数, m 是参加最小二乘法修正的衍射点数, F_c^* 是结构参数、比例因子和次级消光参数的函数, 将它作泰勒展开, 忽略二阶和二阶以上的偏导数, 可得

$$|F_c^*| = |F_c^{*0}| + \sum_{i=1}^N \frac{\partial |F_c^{*0}|}{\partial u_i} \delta u_i, \quad (12)$$

式中 $|F_c^{*0}|$ 是修正前的 $|F_c^*|$ 初始值, $u_1 = g$, $u_2 = 1/K$, $u_i (i = 3-N)$ 是结构参数, 如原子坐标参数, 热参数和占有率等. 把(12)式代入(11)式, 可得

$$M = \sum_h^m W \left(|F_o| - |F_c^{*0}| - \sum_{i=1}^N \frac{\partial |F_c^{*0}|}{\partial u_i} \delta u_i \right)^2.$$

利用求极值条件 $\partial M / \partial u_i = 0$, 整理得 N 阶线性方程组

$$\sum_{i=1}^N \sum_h^m W \left(\frac{\partial |F_c^{*0}|}{\partial u_i} \right) \left(\frac{\partial |F_c^{*0}|}{\partial u_j} \right) \delta u_i = \sum_h^m W (|F_o| - |F_c^{*0}|) \frac{\partial |F_c^{*0}|}{\partial u_j}, \quad (13)$$

$j = 1-N$, 共 N 个方程. 这就是最小二乘法的正规方程. 用线性方程组的直接解法, 求得各参数的增量 δu_i , 修正后的参数值 $u_i = u_i^0 + \lambda_1 \delta u_i$, λ_1 为选用的阻尼因子.

以上进行最小二乘法修正的步骤, 对 F_c^* 按(7)或(10)式都适用. 当 F_c^* 按(10)式定义时, 偏导数的形式为

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial g} = -\frac{1}{2K} \beta G^3 F_c^3, \quad \frac{\partial F_c^*}{\partial u_2} = G F_c,$$

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial u_i} = \frac{1}{K} G^3 \frac{\partial F_c}{\partial u_i} (i = 3-N), \quad G = (1 + g\beta F_c^2)^{-1/2}.$$

适用于国产电子计算机的晶体结构分析最小二乘修正程序已见报道^[10]。我们用 ALGOL 语言在 709, TQ-16 计算机编制了包括次级消光的单晶结构全矩阵最小二乘法修正程序,其中 F_c^* 按(10)式定义.由于次级消光校正与晶体的吸收直接有关,程序中 also 包括了对球形晶体试样作吸收校正的过程. A^* 和 $dA^*/d\mu$ 是 μR 和 θ 的函数, θ 间隔 5° 的 A^* 和 $dA^*/d\mu$ 的各节点值从文献[8, 9]查得,每个衍射点的 A^* 和 $dA^*/d\mu$ 值,分别用一元三点插值法求得. 对非球形晶体试样,如需作球形近似处理,可按其实际最长的尺度计算得 $(\mu R)_{\max}$, 在对原子坐标、平均温度因子和比例因子进行修正后,用 0.618 法在 $0 - (\mu R)_{\max}$ 范围,由计算机自动选取使 R 因子最低的 μR , 一般能找到唯一的 μR 值和实际晶体试样的平均 μR 相当. 以后的计算、修正过程中就用此 μR 对 F_o 进行球形近似的吸收校正,在消光校正中的 A^* 和 $dA^*/d\mu$ 也用此 μR 计算. 在全部原子坐标参数、各向异性温度因子、占有率和比例因子都经过修正后,再引进次级消光参数进行修正. g 的初

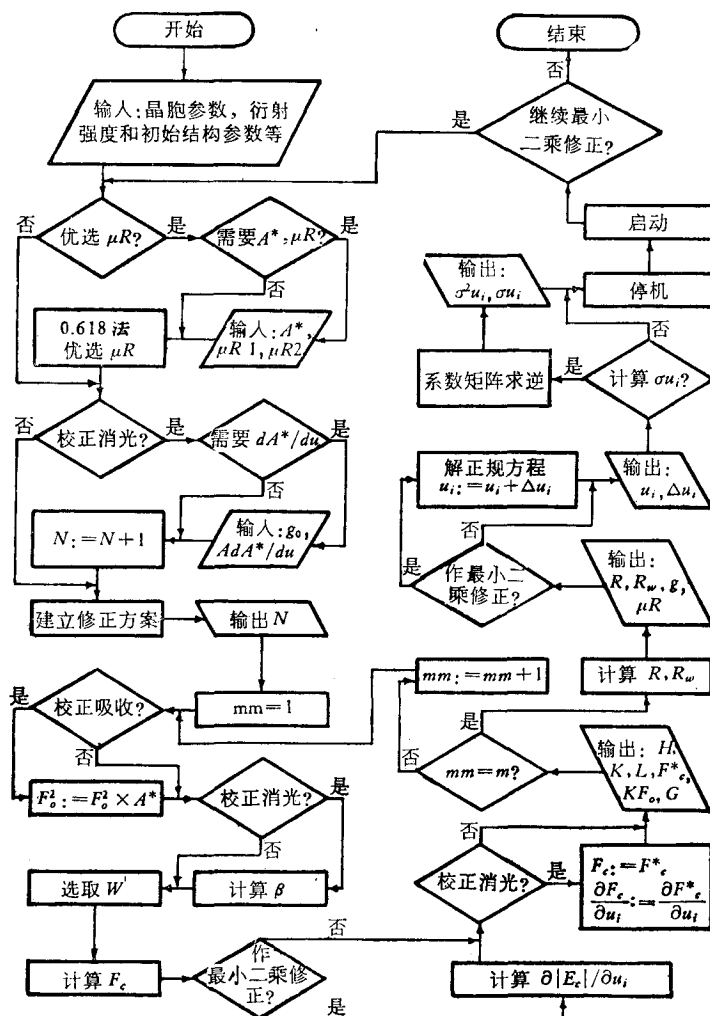


图 1

始值一般先赋值 1×10^{-4} , 也可从零开始修正, 都可平稳地趋于收敛。对 Cc 和 $C2/c$ 空间群通用的一个源程序全长 9800 个字符, 在 709 或 TQ-16 机对 Cc 空间群 $m = 900$, $N = 92$ 修一轮需 35 分钟。在 709 和 TQ-16 机最多可同时修正 200 个参数。该程序也可直接应用于 731 机使同时修正参数的数目增加到 300 个。程序流程图示于图 1。

四、试 验

以上程序用于 LiVO_3 , $\alpha\text{-NaVO}_3$, $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 BiVO_4 四个单晶结构分析的计算。试样是人工晶体, 衍射强度数据由中国科学院生物物理研究所 PW-1100 四圆衍射仪收集, MoK_α 辐射。在用 Patterson 重原子法和电子密度函数法得到各个晶体的初始结构后用本程序进行修正。各个晶体的修正情况和不同修正阶段的 R 因子列于表 2。

表 2

晶体名称	空间群	μ (cm^{-1})	$(\mu R)_{\max}$	选用 μR	m	最大 N	不同修正阶段的 R (%)			
							I 初始结构	II 修正 坐标和 热参数	III 比 II 增加吸 收校正	IV 比 III 增加消 光校正
LiVO_3	Cc	41.2	1.2	0.6	400	92	14.6	4.8	4.5	4.1
$\alpha\text{-NaVO}_3$	Cc	36.7	0.7	0.4	912	92	12.9	6.1	6.1	4.7
$\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$	$C2/c$	64	缺	0.7	1251	79	缺	5.4	5.4	4.8
BiVO_4	$C2/c$	569	缺	4.8	335	34	9.3	6.6	6.2	5.8

在加进消光参数进行最小二乘法修正时, R 因子逐步下降, 收敛较缓慢。消光效应对结构参数的影响表现在热参数较明显, 但对原子坐标参数也有影响。例如, 对 $\alpha\text{-NaVO}_3$ 进行消光校正前后原子坐标参数的改变大多超出估算标准差。通过消光校正结构参数的准确度提高, 估算标准差一般都下降。

$\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 $\alpha\text{-NaVO}_3$ 的晶体结构已有文献报道^[11,12]。用本程序修正后的全部原子坐标参数与文献值的差值, 对 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$, 90% 在一个估算标准差之内, 最大不超过 3σ ; 对 $\alpha\text{-NaVO}_3$, 60% 在一个估算标准差之内, 最大为 4σ 。

刘建成同志提供 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 BiVO_4 晶体的衍射强度和初始结构数据, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 1139.
- [2] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **23**(1967), 558.
- [3] C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, **43**(1922), 800.
- [4] L. V. Azaroff, *Acta Cryst.*, **8**(1955), 701.
- [5] A. C. Larson, *Acta Cryst.*, **23**(1967), 664.
- [6] P. Coppens and W. C. Hamilton, *Acta Cryst. A*, **26**(1970), 71.
- [7] P. J. Becker and P. Coppens, *Acta Cryst. A*, **31**(1975), 417.
- [8] H. D. Flack and M. G. Vincent, *Acta Cryst. A*, **34**(1978), 489.
- [9] C. W. Dwiggin, *Acta Cryst. A*, **31**(1975), 395.
- [10] 梁丽、董贻诚、林政炯, 化学通报, **3** (1979), 23.
- [11] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **10**(1975), 635.
- [12] K. Ramani *et al.*, *Ferroelectrics*, **9**(1975), 49.

THE SECONDARY EXTINCTION CORRECTION IN SINGLE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS

GAO YU-MING LI DE-YU

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a procedure and its computer program for including secondary extinction as a parameter in crystal structure least-squares analysis are described. The effect of its use in some crystal structure analysis refinements is also given.