

符号关系式在测定含重原子晶体 结构中的应用

I. 一个符号修正方案*

范 海 福
(中国科学院)

提 要

对于由序数相近的原子所构成的晶体, Sayre 等式给出了衍射结构振幅之间的关系。在测定由碳、氮、氧等“轻”原子构成的中心对称晶体结构中, 利用 Sayre 等式曾获得不少结果。但是对于含“重原子”的晶体, Sayre 等式即不再适用。此时通常都利用所谓“重原子法”来解结构。本文讨论了含重原子情况下, 晶体的结构振幅符号、Sayre 符号, 以及重原子符号之间的关系, 从而指出了将重原子法和 Sayre 法结合的可能性, 并提出了一个结构振幅符号的循环修正方案, 借此有可能从重原子符号或一套包含若干错误的结构振幅符号出发, 不经过电子密度综合而最终获得正确的结构振幅符号。将此方法试用于一个假想的一维晶体结构, 效果良好。本文还讨论了有关在实际的晶体结构测定中应用的若干问题。

一、引 言

自从 Sayre^[1] 在 1952 年提出了结构振幅符号关系式以来, 这一方法被广泛地应用于直接测定晶体结构。但是 Sayre 等式只适用于由同种原子或序数相近的原子所构成的晶体, 而当晶体中含有“重原子”时, 用 Sayre 等式推引出的符号就不一定能代表结构振幅的真正符号。为解决此问题, Woolfson^[2] 在 Sayre 等式中加入了一个校正项 $B, \frac{1}{V^2} \times \sum_{h'} \sum_{h''} F_{h'} F_{h''} F_{h-h'-h''}$, 使之适用于含两种原子的晶体结构。但是此校正项的计算相当麻烦, 不便于应用。

本文从另一角度出发, 考虑到重原子位置较容易测定, 因而有可能利用已知的重原子位置来校正 Sayre 等式。如此所得的校正公式, 不但形式简单, 而且直接地把“重原子符号”、“Sayre 符号”和“结构振幅符号”联系起来, 因而有可能成为联系重原子法和符号关系式法的桥梁。

二、校正公式

根据 Sayre^[1] 的推导, 对于任意的晶体结构,

* 1964 年 6 月 12 日收到。

$$F_H^{sq} = \frac{1}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} \equiv G_H, \quad (1)$$

其中 F_H^{sq} 是“平方晶体”的结构振幅。若晶体中只含一种原子,则

$$F_H^{sq} = f^{sq} \sum_j \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{f^{sq}}{f} \sum_j f \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{f^{sq}}{f} F_H \equiv \frac{1}{\varphi} F_H, \quad (2)$$

其中 f 是原子散射因子; f^{sq} 是“平方原子”的散射因子。此时结构振幅 F_H 的符号等于 G_H 的符号(本文以下称为“Sayre 符号”)。

今设晶体中含有轻、重两种原子 P 和 Q , 则

$$F_H^{sq} = \sum_P f_P^{sq} \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_P + \sum_Q f_Q^{sq} \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_Q, \quad (3)$$

令

$$\varphi_P = f_P/f_P^{sq}; \quad \varphi_Q = f_Q/f_Q^{sq},$$

则

$$F_H^{sq} = \frac{1}{\varphi_P} F_H + \left(\frac{1}{\varphi_Q} - \frac{1}{\varphi_P} \right) (F_H)_Q, \quad (4)$$

其中 $(F_H)_Q$ 是重原子对结构振幅的贡献,其符号以下称“重原子符号”。

将(4)代入(1),得

$$F_H = (A_s)_P G_H - \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right] (F_H)_Q. \quad (5)$$

与 Sayre 等式相比,式(5)只多了一个校正项

$$- \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right] (F_H)_Q.$$

而这校正项只要知道重原子位置就很容易求得。

为了验证式(5),借用了 Woolfson^[2] 的一维假想晶体作例子:

晶胞参数: $a = 20 \text{ \AA}$; 空间群: $P\bar{1}$;

原子坐标: $X_{P_1} = \pm 0.0625$; $X_{P_2} = \pm 0.1429$; $X_{P_3} = \pm 0.2500$;

$X_{P_4} = \pm 0.4500$; $X_Q = \pm 0.3333$.

原子的电子密度分布及散射因子:

$$(\rho_u)_P = 6 \sqrt{2} e^{-2\pi u^2}; \quad (\rho_u)_Q = 12 \sqrt{2} e^{-2\pi u^2};$$

$$f_P = \int_{-\infty}^{\infty} (\rho_u)_P \cos 2\pi S u du = 6 e^{-\frac{1}{2}\pi S^2}; \quad f_Q = 12 e^{-\frac{1}{2}\pi S^2};$$

$$f_P^{sq} = \int_{-\infty}^{\infty} (\rho_u)_P^2 \cos 2\pi S u du = 36 e^{-\frac{1}{2}\pi S^2}; \quad f_Q^{sq} = 144 e^{-\frac{1}{2}\pi S^2};$$

$$\varphi_P = \frac{1}{6} e^{-\frac{\pi}{4} S^2}; \quad \varphi_Q = \frac{1}{12} e^{-\frac{\pi}{4} S^2}.$$

其中 $S = 2 \sin \theta / \lambda$. 此时式(5)变为 $F_H = \varphi_P G_H - (F_H)_Q$. 验证结果见表 1. 由表 1 的数据求得式(5)的偏离因子 $R = \frac{\sum_H ||\mathcal{F}_H| - |F_H||}{\sum_H |F_H|} = 1.8\%$ (本文以下所提到的 R 都按此定义). 这个不大的偏离可能是由于级数的断尾效应和原子的部分重迭所致。

式(5)虽然只适用于含一种“重原子”的晶体,但是当“重原子”不只一种时,只要知道它们的位置,同样可以把它校正项加到式(5)中而不致过份地增加其复杂程度。

表 1

H	S	φ_P	G_H	$\varphi_P G_H$	$(F_H)_Q$	\mathcal{F}_H	F_H	Δ_H
0	0.00	0.1667	575.7	95.94	24.00	71.94	72.00	0.06
1	0.05	0.1667	-100.43	-16.74	-11.96	-4.88	-4.84	0.04
2	0.10	0.1653	-121.43	-20.07	-11.80	-8.27	-8.34	0.07
3	0.15	0.1633	204.50	33.40	23.15	10.25	10.35	0.10
4	0.20	0.1612	-110.02	-17.74	-11.26	-6.48	-6.66	0.18
5	0.25	0.1587	-178.24	-28.29	-10.89	-17.40	-17.47	0.07
6	0.30	0.1552	174.13	27.03	20.82	6.21	6.31	0.10
7	0.35	0.1512	-87.85	-13.28	-9.90	-3.38	-3.33	0.05
8	0.40	0.1467	-137.79	-20.21	-9.33	-10.88	-11.06	0.18
9	0.45	0.1420	232.28	32.98	17.47	15.51	15.77	0.26
10	0.50	0.1366	-330.16	-45.10	-8.10	-37.00	-37.34	0.34
11	0.55	0.1312	-133.20	-17.48	-7.47	-10.01	-9.95	0.06
12	0.60	0.1252	211.76	26.51	13.63	12.88	13.42	0.54
13	0.65	0.1192	-20.78	-2.48	-6.18	3.70	3.67	0.03
14	0.70	0.1132	-79.71	-9.02	-5.56	-3.46	-3.35	0.11
15	0.75	0.1072	253.36	27.16	9.93	17.23	17.61	0.38
16	0.80	0.1007	5.92	0.60	-4.39	4.99	4.77	0.22
17	0.85	0.0947	-97.88	-9.27	-3.86	-5.41	-6.04	0.63
18	0.90	0.0880	134.19	11.81	6.72	5.09	5.43	0.34
19	0.95	0.0820	-94.47	-7.75	-2.90	-4.85	-5.19	0.34
20	1.00	0.0760	20.92	1.59	-2.49	4.08	4.05	0.03
21	1.05	0.0700	108.72	7.61	4.25	3.36	3.54	0.18
22	1.10	0.0647	-59.14	-3.83	-1.79	-2.04	-2.28	0.24
23	1.15	0.0587	-91.68	-5.38	-1.50	-3.88	-4.10	0.22
24	1.20	0.0540	76.08	4.11	2.50	1.61	1.76	0.15
25	1.25	0.0494	-77.23	-3.82	-1.03	-2.79	-2.91	0.12
26	1.30	0.0440	-79.10	-3.48	-0.85	-2.63	-2.74	0.11

* 表中 $\mathcal{F}_H \equiv \varphi_P G_H - (F_H)_Q$;

F_H ——根据原子坐标及相应的散射因子计算的结构振幅;

$\Delta_H \equiv |\mathcal{F}_H - F_H|$.

三、“重原子符号”、“Sayre 符号”和结构振幅符号之间的关系

将式(5)改写一下即得:

$$\varphi_P G_H = F_H + \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right] (F_H)_Q, \quad (6)$$

式(6)左边的符号就是“Sayre 符号”; 右边第一项的符号是结构振幅符号; 第二项的符号是重原子符号(注意在一般情况下 $\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} \geq 1$)。显而易见, 当晶体只含一种原子时, 式(6)右边第二项为零, 此时结构振幅符号和“Sayre 符号”相同。这就是 Sayre 1952 年所得的结论。当晶体含有重原子时, 则可分为两种情况:

- (1) 若重原子符号与结构振幅符号相同, 则 Sayre 符号必等于结构振幅符号;
- (2) 若重原子符号与结构振幅符号相反, 则又可分为两种情况:

- a. $|F_H| > \left| \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_D} - 1 \right] (F_H)_D \right|$, 此时 Sayre 符号仍与结构振幅符号相同;
- b. $|F_H| < \left| \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_D} - 1 \right] (F_H)_D \right|$, 此时 Sayre 符号则与结构振幅符号相反.

由此可见, 尽管晶体含有重原子, 大部分 Sayre 符号仍然可以正确地代表结构振幅的符号, 而且比重原子符号更接近真实的情况. 表 1 的数据可作为一个例证: 表中的 26 个结构振幅符号中, 与重原子符号相反的有 3 个, 而与 Sayre 符号相反的则只有一个.

以上事实提供了重原子法和 Sayre 方法结合的可能性, 即有可能利用式(5)将重原子符号逐步改善, 以最终获得结构振幅符号.

四、校正公式的应用——符号修正试验

整个修正过程分为三个阶段:

第一阶段 由起始符号求对应于每一衍射指标 H 的 G_H , 以 G_H 的符号作为下一轮的起始符号. 重复以上步骤至前后两轮 G_H 符号不变.

第二阶段 由第一阶段最后一轮的符号求对应于每一 H 的 $\mathcal{S}_H \left[\equiv \varphi_P G_H - \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_D} - 1 \right] (F_H)_D \right]$, 以 \mathcal{S}_H 的符号作为下一轮的起始符号. 重复以上步骤至前后两轮 \mathcal{S}_H 符号不变.

第三阶段 对每一个指标 H' 作如下计算: 令 $F_{H'}$ 取与第二阶段末轮相反的符号, 而其余的 F_H 符号保持不变. 计算相应的一套 $\mathcal{S}_{H'}$, 并由此求出 $R_{H'}$ (R 加上足码 H' 是表示计算时所用的结构振幅中只有 $F_{H'}$ 的符号和第二阶段末轮相反). 待算出相应于每一个 H' 的 $R_{H'}$ 以后, 使与第二阶段末轮的偏离因子 R_2 比较, 若 $R_{H'} < DR_2$ (D 是一个从 0—1 之间的数), 则令 $F_{H'}$ 取与第二阶段末轮相反的符号作为新的符号, 反之则仍用原有符号. 给定 $D = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$, 分别进行上述判别, 就可以得到 10 套新符号. 计算相应于此 10 套符号的 R , 取 R 最小的一套作为下一轮的起始符号. 重复上述步骤至前后两轮符号不变.

第一、二两阶段的修正方法原则上与 Grant 等^[3] 的符号修正方法相似. 其根据是: 如果起始符号中错误只占少数, 则在多数情况下将不影响由此求得的 G_H 符号, 因而 G_H 的符号将比起始符号更接近真实的情况. 当错误符号进一步减少后, 所得 G_H 的数值也将接近正确值, 此时利用式(5)求得的 \mathcal{S}_H 就将比 G_H 更正确地反映结构振幅的符号. 但是另一方面, 当计算某一个 $G_{H'}$ 时, 若所用 $F_{H'}$ 的符号是错号, 则 $G_{H'} = \frac{1}{V} \sum_H F_H F_{H-H'}$ 中就必然含有两个错号的项 $F_0 F_{H'}$ 和 $F_{2H'} F_{H'}$. 尽管其他 F_H 全用正确的符号, 由此算得的 $G_{H'}$ 或 $\mathcal{S}_{H'}$ 仍有错号的可能. 因此经过第一、二两阶段的修正后虽然可使起始符号有比较显著的改善, 但并不能保证获得完全正确的结果. 为此必须寻求一个更进一步的修正方法. 显然一套完全正确的符号必然相应于一个最小的 R . 因而当 n 不大时, 包含 $(n-1)$ 个错号的 R 一般地将小于包含 n 个错号的 R . 但是也必须注意, 除非在 $n=1$ 的情况下常常仍会有例外. 第三阶段的修正方案就是根据这个情况拟定出来的. 其作用是在前面阶段的基础上系统地改变结构振幅的符号使 R 趋于最小, 从而获得完全正确的

结构振幅符号。

为试验这个修正过程, 仍以前述一维假想晶体为例。在全部 26 个结构振幅符号中, 故意搞错 9 个符号, 以此作为起始符号进行修正。经第一阶段第一轮修正后 9 个错误符号改正了 6 个, 而经第二阶段第一轮修正后错误符号只剩下两个。再经第三阶段的第一轮修正就得到完全正确的符号。整个过程共进行了六轮修正, 而其中有 3 轮只是为了证实符号稳定而作的。各轮修正的结果见表 2 和表 3。

表 2 第一、二阶段修正结果

H	F _H	第 一 阶 段				第 二 阶 段			
		第 一 轮		第 二 轮		第 一 轮		第 二 轮	
		s _H	G _H	s _H	G _H	s _H	F _H	s _H	F _H
0	72.00	+	575.7	+	575.7	+	71.94	+	71.94
1	4.84	⊕	-58.22	-	-117.52	-	-7.63	-	-7.85
2	8.34	-	-119.39	-	-131.59	-	-9.95	-	-9.53
3	10.35	+	195.04	+	245.07	+	16.87	+	15.53
4	6.66	-	-131.09	-	-131.39	-	-9.92	-	-10.31
5	17.47	-	-174.83	-	-179.90	-	-17.66	-	-15.77
6	6.31	+	184.19	+	223.12	+	13.81	+	13.04
7	3.33	⊕	-46.80	-	-103.61	-	-5.77	-	-6.22
8	11.06	-	-103.33	-	-129.56	-	-9.68	-	-8.08
9	15.77	+	177.12	+	252.85	+	18.44	+	17.29
10	37.34	-	-274.81	-	-307.91	-	-33.96	-	-38.09
11	9.95	-	-127.22	-	-124.48	-	-8.86	-	-7.19
12	13.42	+	169.43	+	232.76	+	15.51	+	14.39
13	3.67	⊖	-41.21	⊖	-78.79	⊖	-3.21	⊖	-3.53
14	3.35	-	-57.52	-	-73.31	-	-2.74	-	-2.16
15	17.61	+	231.27	+	278.25	+	19.90	+	18.38
16	4.77	⊖	-17.68	⊖	-64.97	⊖	-2.15	⊖	-2.70
17	6.04	-	-130.68	-	-96.76	-	-5.30	-	-4.51
18	5.43	+	131.64	+	161.73	+	7.51	+	6.92
19	5.19	-	-76.16	-	-105.06	-	-5.72	-	-6.04
20	4.05	⊖	-47.70	⊖	-28.60	⊖	0.32	+	4.75
21	3.54	⊖	72.78	+	137.42	+	5.37	+	5.10
22	2.28	⊕	-20.42	-	-69.98	-	-2.74	-	-3.18
23	4.10	-	-71.61	-	-69.48	-	-2.58	-	-2.09
24	1.76	⊖	54.86	+	99.33	+	2.86	+	2.57
25	2.91	⊕	-35.67	-	-87.97	-	-3.32	-	-4.02
26	2.74	-	-39.78	-	-48.59	-	-1.29	-	-1.06
R		0.194				0.177			

* 表中每一轮的 s_H 是该轮的起始符号; 有 ⊖ 者是错误的符号。表中给出两阶段的偏离因子 R 是指各阶段最后一轮而言。

表 3 第三阶段修正结果

H'	$(s_{H'})_2$	第 一 轮					第 二 轮	
		$R_{H'}$	$s_{H'}$					$s_{H'}$
			$D = 0.4$ $DR_2 = 0.071$	$D = 0.5$ $DR_2 = 0.089$	$D = 0.8$ $DR_2 = 0.142$	$D = 0.9$ $DR_2 = 0.159$	$D = 1.0$ $DR_2 = 0.177$	$D = 1.0$ $DR_2 = 0.018$
1	-	0.169	-	-	-	-	⊕	-
2	-	0.191	-	-	-	-	-	-
3	+	0.279	+	+	+	+	+	+
4	-	0.209	-	-	-	-	-	-
5	-	0.317	-	-	-	-	-	-
6	+	0.188	+	+	+	+	+	+
7	-	0.149	-	-	-	⊕	⊕	-
8	-	0.257	-	-	-	-	-	-
9	+	0.350	+	+	+	+	+	+
10	-	0.283	-	-	-	-	-	-
11	-	0.203	-	-	-	-	-	-
12	+	0.257	+	+	+	+	+	+
13	⊖	0.104	⊖	⊖	+	+	+	+
14	-	0.177	-	-	-	-	-	-
15	+	0.376	+	+	+	+	+	+
16	⊖	0.074	⊖	+	+	+	+	+
17	-	0.231	-	-	-	-	-	-
18	+	0.189	+	+	+	+	+	+
19	-	0.151	-	-	-	⊕	⊕	-
20	+	0.193	+	+	+	+	+	+
21	+	0.174	+	+	+	+	⊖	+
22	-	0.154	-	-	-	⊕	⊕	-
23	-	0.209	-	-	-	-	-	-
24	+	0.172	+	+	+	+	⊖	+
25	-	0.165	-	-	-	-	⊕	-
26	-	0.184	-	-	-	-	-	-
R			0.177	0.073	0.018	0.181	0.255	0.018

* $(s_{H'})_2$ ——第二阶段最后一轮所得的符号; R_2 ——与 $(s_{H'})_2$ 相应的 R ; R_3 ——第三阶段第一轮所得最小的 R ; 有 \circ 者是错误符号。

** 在第一轮中, $D = 0.1, 0.2, 0.3$ 时结果与 $D = 0.4$ 相同; $D = 0.6, 0.7$ 时结果与 $D = 0.8$ 相同。在第二轮中 D 取 $0-1$ 之间任意值时结果都与 $D = 1.0$ 相同。

*** 与表中所列各套符号相应的 R 写在最后一个横行里。

五、实际应用中的若干问题

1. 关于 φ 的计算

在应用 Sayre 法时要计算 φ , 原则上可有两种方法: 一种是给出原子的电子密度分布函数或散射因子 f 的分析表达式, 然后直接求算 φ ; 另一种是先将强度数据还原为相应于“点原子”的结构因子, 再乘以“高斯原子”的散射因子, 然后按高斯分布函数求算 φ . 后者因计算较简单, 一般都用它。但是当晶体含有重原子时, 相应于点原子的结构因子与衍射强度之间没有简单的关系; 如果象通常所作那样采用“平均散射因子”来处理强度数

据, 则又将失去对 Sayre 等式作重原子校正的意义, 因而只能利用第一种方法. 应用此法时, 必须给出原子散射因子的分析表达式. 表达式的形式对计算的复杂程度起决定性的作用. 在现有的各种表达式中, 以 Vand, Eiland 及 Pepinsky^[4] 所提出的最为合用, 其形式如下:

$$f^0 = A_1 e^{-a_1' s^2} + A_2 e^{-a_2' s^2} + A_3, \quad (7)$$

其中 f^0 是静止的球对称原子的散射因子; $s = \sin \theta / \lambda$; A_1, A_2, A_3 及 a_1', a_2' 对于每一种原子是一个常数, 其值可从 Forsyth 及 Wells 的文章^[5] 中查得 (依次相应于原文的 A, B, C 及 a, b). 对于有各向同性热运动的球对称原子, 其散射因子

$$f = f^0 e^{-a_3 s^2} = A_1 e^{-a_1 s^2} + A_2 e^{-a_2 s^2} + A_3 e^{-a_3 s^2} = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-a_i s^2}, \quad (8)$$

其中 a_3 是温度因子系数 (即通常的 B); $a_1 = a_1' + a_3$; $a_2 = a_2' + a_3$. 由此得原子的电子密度分布函数

$$\rho_u = \sum_{i=1}^3 A_i \frac{2}{u} \int_0^\infty s e^{-a_i s^2} \sin 2\pi u s ds = \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \pi \sqrt{\pi}}{a_i \sqrt{a_i}} e^{-\frac{\pi^2 u^2}{a_i}}; \quad (9)$$

“平方原子”的电子密度分布函数

$$\begin{aligned} (\rho_u)^2 &= \sum_{i=1}^3 \frac{A_i^2 \pi^3}{a_i^3} e^{-\frac{2\pi^2 u^2}{a_i}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^3 \frac{A_i A_j \pi^3}{a_i a_j \sqrt{a_i a_j}} e^{-(\frac{1}{a_i} + \frac{1}{a_j}) \pi^2 u^2} \\ &\equiv \sum_{i=1}^3 B_i e^{-b_i u^2} + \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^3 B_{ij} e^{-b_{ij} u^2}; \end{aligned} \quad (10)$$

“平方原子”的散射因子

$$\begin{aligned} f^{sq} &= \frac{2}{s} \int_0^\infty u (\rho_u)^2 \sin 2\pi u s du = \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{B_i \pi \sqrt{\pi}}{b_i \sqrt{b_i}} e^{-\frac{\pi^2 s^2}{b_i}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^3 \frac{B_{ij} \pi \sqrt{\pi}}{b_{ij} \sqrt{b_{ij}}} e^{-\frac{\pi^2 s^2}{b_{ij}}}, \end{aligned} \quad (11)$$

故

$$\varphi = f/f^{sq} = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i e^{-a_i s^2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{A_i^2 \pi \sqrt{\pi}}{2 a_i \sqrt{2 a_i}} e^{-\frac{a_i s^2}{2}} + \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^3 \frac{A_i A_j \pi \sqrt{\pi}}{(a_i + a_j) \sqrt{a_i + a_j}} e^{-\frac{a_i a_j}{a_i + a_j} s^2}}. \quad (12)$$

为方便计, 对每一种原子可预先作出 φ 对 s 的曲线, 在应用时根据每一衍射的 s 值即可查出 φ .

2. 关于 G_H 的收敛问题

要从式(5)获得足够准确的结果, 必须使 G_H 在给定的 H 范围内充分地收敛. 这要求当 $H' > H_{\max}$ 时, $|F_{H'}|$ 趋近于零. 但这在一般实验条件下不一定能满足. 若扩大反射球, 则衍射点数目将大量增加, 使计算太繁. 因此比较合算的办法还是在原子散射因子 f 的表达式中采用一个较大的 a_3 , 使之随 H 增大而比较迅速地下降. 与温度因子形式相

近的权函数亦可应用,但必须注意决不可因引入权函数而使 ρ_u 产生负值区域,因为此时 Sayre 等式将根本失去意义。

3. 关于数据的分部处理

在实际应用时,为减少计算量,可以将数据按 s 的大小分部处理。例如可先处理 $s = 0-0.4$ 的结构因子,待这部分的结构振幅符号全部解决后再把范围逐步扩大到整个反射球。采用这种方法时要注意在每一阶段中必须采用一个相应的 a_3 , 使被处理范围以外的 $|F|$ 趋近于零。

六、结 语

本文介绍的符号修正方法,经假想晶体的试验证明,原则上是可行的。至于它是否在实际晶体的分析中也能获得良好的效果,还有待进一步试验。但是,从目前的结果看,它有可能成为联合重原子法和符号关系式法的一种实用方法,并将具有一些重原子法或符号关系式法所没有的特点。在测定含重原子的晶体结构时,重原子法是利用重原子符号,通过电子密度逐次逼近求得整个结构。也有一些作者用本来只适用于无重原子晶体的符号关系式来推引符号。实际上这样推引出来的符号基本上还是重原子符号,因而下一步还是电子密度逐次逼近的问题。本文所用方法的实质就是以符号修正过程来代替整个或者前一阶段的电子密度逐次逼近过程。这样做可能有两个好处:一是可以在不知道结构模型的情况下大大改善重原子符号,从而减少解释电子密度图的困难;另外这个方法比电子密度逐次逼近易于标准化和自动化。假如将修正过程编成电子计算程序,在最顺利的情况下,有可能从重原子符号出发,自动地导出最后的电子密度图。最后,还可以指出,本文介绍的方法在非中心对称晶体中也能应用,只需将结构振幅的实部和虚部分别处理即可,有关详细讨论可参考作者的另一篇文章^[6]。

吴乾章先生对本工作予以关怀和鼓励,刘益焕先生热心地阅读了本文并提出了宝贵的意见,作者特表衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Sayre, D., *Acta Cryst.*, **5** (1952), 60.
- [2] Woolfson, M. M., *Acta Cryst.*, **11** (1958), 277.
- [3] Grant, D. F., Howells, R. G. and Rogers, D., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 489.
- [4] Vand, V., Eiland, P. F. and Pepinsky, R., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 303.
- [5] Forsyth, J. B., Wells, M., *Acta Cryst.*, **12** (1959), 412.
- [6] 范海福,物理学报, **21** (1965), 1114.

THE USE OF SIGN RELATIONSHIP IN THE DETERMINATION OF HEAVY ATOM CONTAINING CRYSTAL STRUCTURES

I. A SIGN-REFINEMENT PROCEDURE

FAN HAI-FU

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

For crystals composed entirely of light atoms with atomic numbers close to each other, the Sayre equation gives the sign relation of the structure amplitudes. It has been successfully applied to the determination of crystal structures of organic compounds. Nevertheless, for crystals containing "heavy atoms", the Sayre equation is no longer valid; instead, the so-called "heavy atom method" is generally used. In the present work the interrelation between the respective signs of structure amplitudes, the Sayre equations, and heavy atoms has been considered, and the possibility of combining the heavy atom method and that of Sayre is pointed out. This leads to the suggestion of a sign-refinement procedure, with which the initial signs of heavy atoms can be refined to the correct signs of the structure amplitudes. This procedure has been verified with a hypothetical one-dimensional structure and proved to be efficient. Some problems concerning its application to the actual crystal-structure analysis are also discussed.