

一般型相角的代数估算方法

刘永盛* 舒宁成 胡宁海

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 晶体结构测定 直接法 一般型相角估算

在晶体结构测定的直接法相角问题研究中, 迄今为止人们研究得最多的仍是特殊类型相角 ($0, \pi$ 型, $\pm\pi/2$ 型), 尤其那些符合结构半不变量要求的 $0, \pi$ 型相角更是人们注意的焦点。而一般型相角由于取值范围广 ($0-360^\circ$), 数量多, 研究中涉及较多的理论和实际问题, 故通常认为估算此类相角将有更大困难。本文利用我们在 $\pm\pi/2$ 相角研究中已经导出的1.5和2.5阶代数式^[1], 较好地实现了一般型相角的估算。

1 公式及原理

1.1 74个空间群的1.5阶、2.5阶代数式

1.5阶代数式之通式为

$$E_{H_1} = \frac{N}{q} \langle (-1)^a E_{H'} (|E_H|^2 - 1) \rangle_{H', H}$$

式中 N 为晶胞内原子数, $H_1 = (h_1, k_1, l_1)$, $H' = (h', k', l')$, $H = (h, k, l)$ 。表1给出了上式中四个空间群的各参量。

表1 1.5阶代数式之参量

Table 1 The parameters in algebraic formulas of 1.5 rank

Space group	Formulas	H_1			a	q
		h_1	k_1	l_1		
$P2_1$	(1)	$h' + 2h$	k'	$l' + 2l$	k	1
Pn	(2)	h'	$k' + 2k$	l'	$h + l$	1
	(3)	$h' + 2h$	k'	l'	$h + k + l$	2
$Pna2_1$	(4)	h'	$k' + 2k$	l'	$h + k$	2
	(5)	$h' + 2h$	$k' + 2k$	l'	l	1
$P2_12_12_1$	(6)	h'	$k' + 2k$	$l' + 2l$	$h + k$	1
	(7)	$h' + 2h$	k'	$l' + 2l$	$k + l$	1
	(8)	$h' + 2h$	$k' + 2k$	l'	$l + h$	1

1990-07-13收到初稿, 1991-04-12收到修改稿,

2.5 阶代数式之通式为

$$E_{H'} = \frac{N^2}{q} \langle (-1)^a E_{H'} (|E_{H_2}|^2 - 1) (|E_{H_3}|^2 - 1) \rangle_{H', H_2, H_3}$$

式中 $H_2 = (h_2, k_2, l_2)$, $H_3 = (h_3, k_3, l_3)$, 四个空间群的参量见表 2。

表2 2.5阶代数式之参量⁽¹⁾

Table 2 The parameters in algebraic formulas of 2.5 rank⁽¹⁾

Space group	Formulas	H_1			α	q
		h_1	k_1	l_1		
$P2_1$	(9)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	k'	$l' + 2l_2 + 2l_3$	$k_2 + k_3$	1
Pn	(10)	h'	$k' + 2k_2 + 2k_3$	l'	$h_2 + l_2 + h_3 + l_3$	2
	(11)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	k'	l'	$h_2 + k_2 + l_2 + h_3 + k_3 + l_3$	2
	(12)	$h' + 2h_3$	$k' + 2k_2$	l'	$h_2 + k_2 + h_3 + k_3 + l_3$	4
	(13)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	$k' + 2k_2$	l'	$l_2 + h_3 + k_3 + l_3$	2
$Pna2_1$	(14)	h'	$k' + 2k_2 + 2k_3$	l'	$h_2 + k_2 + h_3 + k_3$	2
	(15)	$h' + 2h_2$	$k' + 2k_2 + 2k_3$	l'	$l_2 + l_3 + k_3$	2
	(16)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	$k' + 2k_2 + 2k_3$	l'	$l_2 + l_3$	1
	(17)	h'	$k' + 2k_2 + 2k_3$	$l' + 2l_2 + 2l_3$	$h_2 + k_2 + h_3 + k_3$	1
	(18)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	k'	$l' + 2l_2 + 2l_3$	$k_2 + l_2 + k_3 + l_3$	1
	(19)	$h' + 2h_2 + 2h_3$	$k' + 2k_2 + 2k_3$	l'	$l_2 + h_2 + l_3 + h_3$	1
	(20)	h'	$k' + 2k_3$	$l' + 2l_2$	$k_2 + l_2 + h_3 + l_3$	2
$P2_12_12_1$	(21)	$h' + 2h_3$	k'	$l' + 2l_2$	$h_2 + k_2 + h_3 + l_3$	2
	(22)	$h' + 2h_2$	$k' + 2k_3$	l'	$k_2 + l_2 + h_3 + k_3$	2

(1) Formulas(20), (21)and (22) are restricted by $h_2 + h_3 = 0$, $k_2 + k_3 = 0$ and $l_2 + l_3 = 0$ respectively.

将表 2 中的 2.5 阶式同文献[2]、[3]的相应二阶式进行比较可见，只要把二阶式 H_1 的三分量分别加上 h', k', l' ，构成新的 H_1 ，并在计算中增加对 $E_{H'}$ 的平均，而 α, q 的数值不变，便可完成从二阶到 2.5 阶式的变换。易于看到，这样的变换适用于所有空间群。所以文献 [2]、[3] 中关于三斜、单斜和正交晶系共 74 个空间群的二阶公式同样可用于 2.5 阶式的计算，只要完成相应的变换即可。同样对一阶式和 1.5 阶式也有类似的变换性质。

1.2 一般型相角的估算

$$E_{H_1} = |E_{H_1}| \exp(i\Phi_{H_1}) = |E_{H_1}| \cos \Phi_{H_1} + i |E_{H_1}| \sin \Phi_{H_1}, \quad \Phi_{H_1} = \arctg \frac{\sin \Phi_{H_1}}{\cos \Phi_{H_1}}$$

其中的 $\sin \Phi_{H_1}$ 和 $\cos \Phi_{H_1}$ 可以从 1.5 阶或 2.5 阶式得到

$$E_{H_1} = \frac{N}{q} \langle (-1)^a E_{H'} (|E_H|^2 - 1) \rangle_{H', H} = \frac{N}{q} \langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_H|^2 - 1) \cos \Phi_{H'} \rangle_{H', H} + i \frac{N}{q} \langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_H|^2 - 1) \sin \Phi_{H'} \rangle_{H', H}$$

所以

$$\Phi_{H_1} = \arctg \frac{\langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_1}|^2 - 1) \sin \Phi_{H'} \rangle_{H', H}}{\langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_1}|^2 - 1) \cos \Phi_{H'} \rangle_{H', H}} \quad (1)$$

$$E_{H_1} = \frac{N^2}{q} \langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_2}|^2 - 1) (|E_{H_3}|^2 - 1) \cos \Phi_{H'} \rangle_{H', H_2, H_3} \\ + i \frac{N^2}{q} \langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_2}|^2 - 1) (|E_{H_3}|^2 - 1) \sin \Phi_{H'} \rangle_{H', H_2, H_3} \\ \Phi_{H_1} = \arctg \frac{\langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_2}|^2 - 1) (|E_{H_3}|^2 - 1) \sin \Phi_{H'} \rangle_{H', H_2, H_3}}{\langle (-1)^a |E_{H'}| (|E_{H_2}|^2 - 1) (|E_{H_3}|^2 - 1) \cos \Phi_{H'} \rangle_{H', H_2, H_3}} \quad (2)$$

式(1)、(2)即为估算一般型相角的1.5阶和2.5阶式。

2 应用实例及讨论

现以表3所列四个已知晶体结构来说明公式(1)、(2)的应用效果。

表3 四个晶体结构实例
Table 3 Four crystal structures as examples

ex(1)	Structures	Space groups	a	b	c	β	Z	R
1	α -KH ₂ P ₂ O ₇	F2 ₁	7.227	8.287	7.855	91.74	2	0.060
2	C ₂₄ H ₁₆ O ₆ LiGdCl ₄	Pn	13.263	8.474	14.961	99.72	2	0.060
3	C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Li ₂ NdCl ₄	Pna2 ₁	10.504	16.816	18.931	—	4	0.043
4	C ₈ H ₁₁ O ₁₀ Er	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6.072	9.530	19.844	—	4	0.050

(1) ex—examples

ex1-ex4 中选择晶胞原点和对映体的情况, 参加计算的反射数及估算结果表的号数见表4。

表4 指定原点和对映体的起始反射和相角
Table 4 Starting reflections and phases for assigning origin and enantiomorph

ex	h	k	l	E	Φ	h	k	l	E	Φ	$N_r^{(1)}$ 2.5r	1.5r	$N^{(2)}$	$T_n^{(3)}$																																																																						
1	12	1	0	1.930	357.4	4	2	13	2.789	175.4	464	464	41	5																																																																						
	11	1	5	1.975	21.1	11	8	0	2.403	211.7					2	8	7	-1	2.325	353.4	13	3	3	2.175	113.9	407	407	7	5	14	1	4	2.134	12.9	1	8	-4	2.010	212.0	3	17	1	1	2.899	273.1	5	1	2	2.066	181.4	197	304	58	6	15	6	2	2.390	185.4	—	—	—	—	—	4	1	14	4	2.637	184.9	7	7	4	2.316	9.7	215	283	65	6	1	9	7	1.901	89.7
2	8	7	-1	2.325	353.4	13	3	3	2.175	113.9	407	407	7	5																																																																						
	14	1	4	2.134	12.9	1	8	-4	2.010	212.0					3	17	1	1	2.899	273.1	5	1	2	2.066	181.4	197	304	58	6	15	6	2	2.390	185.4	—	—	—	—	—	4	1	14	4	2.637	184.9	7	7	4	2.316	9.7	215	283	65	6	1	9	7	1.901	89.7	2	1	20	2.059	278.4																				
3	17	1	1	2.899	273.1	5	1	2	2.066	181.4	197	304	58	6																																																																						
	15	6	2	2.390	185.4	—	—	—	—	—					4	1	14	4	2.637	184.9	7	7	4	2.316	9.7	215	283	65	6	1	9	7	1.901	89.7	2	1	20	2.059	278.4																																													
4	1	14	4	2.637	184.9	7	7	4	2.316	9.7	215	283	65	6																																																																						
	1	9	7	1.901	89.7	2	1	20	2.059	278.4																																																																										

- (1) N_r —The reflection number of enter calculation for 2.5 or 1.5 rank
 (2) N —The number of phases obtained by estimationg
 (3) T_n —The code of the tables of estimating results

为便于计算结果相角与结构相角进行比较，表4所选原点与对映体相角均与结构相角相同，除ex2外，其他例证只给出了部分主要结果。

表5 $P2_1$ 和 Pn 空间群相角估算结果

Table 5 The results of estimating phases for $P2_1$ and Pn space groups

$P2_1$ space group					2.5 rank		1.5 rank		Φ_c	$\Delta\Phi$
N	h	k	l	$ E $	N_0	Φ	N_0	Φ		
1	12	1	0	1.930	1776	357.4	2	357.4	357.4	0.0
2	11	8	0	2.403	1805	211.7	2	211.7	211.7	0.0
3	12	2	3	2.102	917	355.4	4	355.4	11.4	17.0
4	12	1	4	1.916	977	357.4	5	357.4	9.4	12.0
5	11	1	5	1.975	1806	21.1	3	21.1	21.1	0.0
6	9	8	6	2.294	1006	211.7	3	211.7	185.1	26.6
7	11	1	7	3.173	1118	201.7	4	201.1	184.8	16.3
8	10	1	8	2.662	902	177.4	5	177.4	196.2	18.8
9	9	1	9	2.752	1074	201.1	3	201.1	189.0	12.1
10	8	1	10	2.282	875	177.4	4	177.4	194.9	17.5
11	7	1	11	2.283	1007	201.1	3	201.1	182.0	19.1
12	4	2	11	1.914	1115	355.4	3	355.4	20.4	25.0
13	6	1	12	2.342	827	177.4	2	177.4	190.6	13.2
14	4	2	13	2.789	1836	175.4	3	175.4	175.4	0.0
15	-2	1	14	1.861	763	357.4	4	357.4	355.3	2.1
Pn space group										
1	1	4	-4	1.332	30923	212.0	99	212.0	213.7	1.7
2	1	8	-4	2.010	30481	212.0	84	212.0	212.0	0.0
3	8	3	-1	1.612	31883	353.0	100	353.4	356.1	3.1
										2.7
4	8	7	-1	2.325	31874	353.0	100	353.4	353.4	0.4
										0.0
5	13	1	3	2.362	35731	113.9	135	113.9	130.1	16.2
6	13	3	3	2.175	36173	113.9	93	113.9	113.9	0.0
7	14	1	4	2.134	38081	12.9	122	12.9	12.9	0.0

1.5阶和2.5阶代数式的重要特点是其估算的相角不受结构半不变量的限制，应用中的关键是必须事先给定选择原点和对映体的起始反射。 $Pna2_1$ $P2_12_12_1$ 群各有6个估算公式，其间差别在于约束条件不同，算得相角也应有一定差异，但实际上却颇为一致。这是表6中只给出一套数据的原因。另外，公式不同对算得相角的个数影响很大，如 Pn 群只算得7个结果相角，是因为它的 H_1 分量受到了更多约束的缘故。同理 $Pna2_1$ ，算得更少的相角。

表6 $Pna2_1$ 和 $P2_12_12_1$ 空间群相角估算结果

Table 6 The results of estimating phases for $Pna2_1$ and $P2_12_12_1$ space groups

$Pna2_1$ space group					2.5 rank		1.5 rank		Φ_c	$\Delta\Phi$
N	h	k	l	$ E $	N_o	Φ	N_o	Φ		
1	17	1	1	2.899	1796	273.1	10	273.1	273.1	0.0
2	3	11	1	1.966	965	93.1	7	93.1	94.0	0.9
3	15	11	1	2.097	966	273.1	6	273.1	276.8	3.7
4	5	1	2	2.066	2037	181.4	11	181.4	181.4	0.0
5	7	1	2	2.129	1287	2.4	8	1.4	1.7	0.3
6	3	2	2	2.103	1061	5.4	5	5.4	1.7	3.7
7	15	4	2	2.077	994	185.4	8	185.4	181.4	6.0
8	17	4	2	1.978	1005	5.4	6	5.4	358.0	7.4
9	1	6	2	2.057	1064	185.4	3	185.4	184.9	0.5
10	15	6	2	2.390	1867	185.4	12	185.4	185.4	0.0
11	17	6	2	2.243	1066	5.4	10	5.4	4.7	0.7
12	1	8	2	2.105	1090	185.4	9	185.4	176.4	9.0
3	9	11	2	2.403	1071	1.4	5	1.4	3.4	2.0
14	9	13	2	2.201	1005	1.4	6	1.4	358.9	2.5
15	1	13	2	1.983	850	5.4	3	5.4	357.4	8.0
$P2_12_12_1$ space group										
1	7	5	4	2.059	166	9.7	2	9.7	9.4	0.3
2	7	7	4	2.316	290	9.7	2	9.7	9.7	0.0
3	1	14	4	2.637	256	184.9	1	184.9	184.9	0.0
4	7	5	12	2.235	114	189.7	2	189.7	190.8	0.1
5	1	7	15	2.000	118	269.7	2	269.7	289.4	19.7
6	1	8	15	2.014	184	269.7	2	269.7	274.4	4.7
7	2	1	20	2.059	282	278.4	2	278.4	278.4	0.0
8	1	2	20	2.052	52	4.9	3	4.9	7.8	2.9
9	1	7	23	2.511	92	89.7	4	89.7	93.6	3.9
10	1	9	23	2.982	144	89.7	1	89.7	91.2	1.5
11	1	7	25	2.073	92	269.7	3	269.4	290.3	20.6
12	2	1	26	2.237	146	278.4	5	278.4	278.4	0.0
13	2	1	28	2.644	188	98.4	2	98.4	97.0	1.4
14	1	2	28	2.275	66	184.9	2	184.9	188.8	3.9
15	1	2	26	1.993	98	4.9	5	4.9	14.0	9.1

N_o —relationship numbers, Φ —result phases, Φ_c —structure phases, $\Delta\Phi = |\Phi - \Phi_c|$

参 考 文 献

- 舒宁成, 刘永盛, 胡宁海, 金钟声. 科学通报, 1991, 36(13): 1143
- 刘永盛. 科学通报, 1987: 18, 1385
- 苏礼坤, 刘永盛, 胡宁海, 金钟声, 应用化学, 1991, 8(3): 26

AN ALGEBRAIC METHOD TO ESTIMATE GENERAL TYPE OF PHASES OF STRUCTURE FACTORS

Liu Yongsheng* Shu Ningcheng Hu Ninghai

*(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130022)*

ABSTRACT

The algebraic formulas of 1.5 and 2.5 rank are given for four space groups $P2_1$, Pn , $Pna2_1$, $P2_12_12_1$. It is better that the results of applying them to estimating general type of phases for four correspondent crystal structures. And a method of transforming algebraic formulas from 1(2) rank into 1.5(2.5) rank is proposed.

Keywords: Crystal structure determination, Direct method, Estimating general type of phases