SOBRE LA INTEGRACIÓ DE LA FUNCIÓ DE PATTERSON EN ELS MÈTODES DIRECTES DE RESOLUCIÓ D'ESTRUCTURES. I. El Grup espacial P1.

J. RIUS I C. MIRAVITLLES

Institut de Ciència de Materials (CSIC). Barcelona

1. Introducció*

L'any 1915, Bragg assenyala la possibilitat de representar la densitat electrònica d'un cristall $\rho(\vec{r})$ mitjançant una síntesi de Fourier tridimensional, i posteriorment Duane (1925) adapta la teoria a la forma actual. La funció $\rho(\vec{r})$ pot expressar-se doncs com:

$$\rho(\vec{r}) = V^{-1} (F\,(000) + 2 \sum_{\vec{H}} F\,(\vec{H}) \cos (2\,\pi \vec{H}\,\vec{r} - \vartheta_{\vec{h}}) \tag{1}$$

on F (000) i V són, respectivament, el nombre d'electrons i el volum de la cel·la unitat i on la sumació $\vec{H}$ s'estén només sobre la meitat de l'espai recíproc. Les amplituds F $(\vec{H})$ dels $\vec{H}$ harmònics de la síntesi són fàcilment derivables de les intensitats mesurades en l'experiment de difracció, però en canvi, les fases associades $\vartheta_{\vec{H}}$ presents a (1) resten desconegudes. Malauradament, doncs, el càlcul directe de la síntesi (1) no és factible, donant lloc al "problema de les fases".

Les primeres estructures cristal·lines es van resoldre pel mètode de "prova i error" consistent a calcular els factors d'estructura amb la disposició assumida per als N àtoms continguts en la cel·la unitat mitjançant l'expressió

$$\vec{F}_c\,(\vec{H}) = \sum_{j}^{N} f_j\,(\vec{H}) \,\mathrm{expi}\, 2\pi\, \vec{H}\,\vec{r}_j \tag{2}$$

* En aquesta introducció, que no vol ésser ni de bon tros exhaustiva, només s'esmentaran les contribucions cristal·logràfiques imprescindibles per a emmarcar els resultats aportats en el treball.

on $\vec{r}_j$ i f_j són, respectivament, el vector posició i el factor de difusió de l'àtom j. Tot seguit es procedeix a comparar-los amb els factor d'estructura observats a través d'una expressió del tipus

$$R = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H})\,(F(\vec{H}) - F_c(\vec{H}))^2 \tag{3}$$

on w ($\vec{H}$) és un factor de ponderació de cada reflexió. Evidentment, la disposició atòmica correcta minimitzarà el residual (3).

Un avenç important en la metòdica de resolució d'estructures fou degut a Patterson (1934), que mostrà que la funció

$$P(\vec{u}) = V \,{}_v\!\int \rho(\vec{r})\,\rho(\vec{r} + \vec{u})\, d\,\vec{r} \tag{4}$$

es pot calcular fàcilment en forma de síntesi de Fourier

$$P(\vec{u}) = V^{-1} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H})^2 \cos 2\pi \vec{H}\,\vec{u} \tag{5}$$

on els coeficients F $(\vec{H})^2$ estan directament relacionats amb les intensitats observades. La funció de Patterson presenta pics positius als extrems dels vectors interatòmics col·locats a l'origen de la cel·la, essent-ne l'alçada aproximadament proporcional al producte dels nombres atòmics dels àtoms involucrats.

La interpretació directa de la funció de Patterson és, doncs, particularment fàcil en el cas d'estructures cristal·lines que continguin pocs àtoms pesants i molts de lleugers. Per contra, les estructures cristal·lines constituïdes per molècules orgàniques representaran el cas més desfavorable, ja que la funció de Patterson corresponent no presentarà màxims individuals prominents. Per tal d'obviar aquesta dificultat, hom pot introduir un àtom pesant, p. ex. un àtom de brom, en la molècula orgànica. La localització fàcil de l'àtom pesant, i la seva contribució dominant als factors d'estructura, permet d'obtenir estimacions inicials de les fases $\vartheta_{\vec{H}}$, i iniciar així el procés de compleció de l'estructura.

Un nou pas endavant en relació amb el "problema de les fases" fou fet per Sayre (1952) en descobrir que, com a conseqüència de la propietat de l'atomicitat de ρ ($\vec{r}$), un factor d'estructura pot expressar-se en funció dels altres mitjançant una expressió del tipus

$$\vec{E}(\vec{H}) = \theta(\vec{H}) \sum_{\vec{H}'} \vec{E}(\vec{H}')\,\vec{E}(\vec{H} - \vec{H}') \tag{6}$$

on $\theta\ (\vec{H})$ és un factor calculable, on $\vec{H}'$ s'estén sobre tot l'espai recíproc accessible i on, per conveniència, s'han introduït els factors d'estructura normalitzats $\vec{E}\ (\vec{H})$ (Hauptman & Karle, 1953). Estrictament parlant, (6) sols és exacte per a estructures cristal·lines que continguin un sol tipus d'àtom, per bé què en la pràctica mostra molta tolerància en aquest punt. Cal remarcar que els principals contribuïdors potencials en la sumació (6) són precisament aquells termes en què tant $E\ (\vec{H}')$ com $E\ (\vec{H}-h')$ són forts, possibilitant això l'estimació d'un factor d'estructura arbitrari $\vec{E}\ (\vec{H})$ considerant només el subconjunt de factors d'estructura més forts $\vec{E}\ (\vec{h})$ a (6).

La descoberta de la fórmula de la tangent per Karle & Hauptman (1956) representà un tombant històric en el camp de la Cristal·lografia. Efectivament, si hom descompon l'equació de Sayre en les parts real i imaginària,

$$E\,(\vec{h}) \sin \vartheta_{\vec{h}} \cong \theta\,(\vec{h}) \sum_{\vec{h}'} E\,(\vec{h}')\, E\,(\vec{h}-\vec{h}') \quad \sin\,(\vartheta_{\vec{h}'} + \vartheta_{\vec{h}-\vec{h}'}) \tag{7}$$

$$E\,(\vec{h}) \cos \vartheta_{\vec{h}} \cong \theta\,(\vec{h}) \sum_{\vec{h}'} E\,(\vec{h}')\, E\,(\vec{h}-\vec{h}') \quad \cos\,(\vartheta_{\vec{h}'} + \vartheta_{\vec{h}-\vec{h}'}) \tag{8}$$

i divideix després (7) per (8), en resulta la fórmula de la tangent, la qual pren les formes (8a) o (8b) segons si s'escriu en forma trigonomètrica,

$$\tan \vartheta_{\vec{h}} \cong \frac{\sum_{\vec{h}'} E\,(\vec{h}')\, E\,(\vec{h}-\vec{h}') \quad \sin\,(\vartheta_{\vec{h}'} + \vartheta_{\vec{h}-\vec{h}'})}{\sum_{\vec{h}'} E\,(\vec{h}')\, E\,(\vec{h}-\vec{h}') \quad \cos\,(\vartheta_{\vec{h}'} + \vartheta_{\vec{h}-\vec{h}'})} = \frac{Y\,(\vec{h})}{X\,(\vec{h})} \tag{8a}$$

o en forma vectorial,

$$\vartheta_{\vec{h}} \cong \text{fase de} \left\{ \sum_{\vec{h}'} \vec{E}\,(\vec{h}')\, \vec{E}\,(\vec{h}-\vec{h}') \right\} \tag{8b}$$

La fórmula de la tangent constitueix un dels pilars bàsics dels Mètodes Directes convencionals i permet no solament d'estimar el valor d'una fase desconeguda a partir d'altres ja conegudes (procés d'extensió de fases) sinó també d'afinar seqüencialment els valors d'un conjunt de fases parcialment correctes (procés de reciclatge de Karle).

Tanmateix, quan les estimacions inicials de les fases són afectades per errors grans com p. ex. quan s'intenten afinar fases $\vartheta_{\vec{h}}$ amb valors generats aleatòriament, aleshores la fórmula de la tangent pot comportar-se d'una manera inestable per a certs grups espacials, tot conduint a solucions absurdes.

D'un punt de vista històric estant, els dos mètodes de determinació estructural més profusament usats han estat la funció de Patterson i en una o altra forma la fórmula de la tangent convencional. Sembla, doncs, desitjable trobar una expressió matemàtica que combini tots dos mètodes. En aquest punt convé de remarcar, que Rius & Miravitlles (1991) han desenvolupat ja una fórmula de la tangent que incorpora com a informació addicional les regions quasi nul·les de la funció de Patterson. En el present treball es mostrarà la possibilitat d'integrar tota la funció de Patterson, és a dir, no tan sols les regions quasi nul·les, als Mètodes Directes a través de la minimització del residual R que no és altra cosa sinó la mesura de la discrepància existent entre les funcions de Patterson observada i calculada.

2. La fórmula de la tangent residual

Hom ha vist que un dels criteris usats per tal de mostrar el grau de correcció d'una estructura calculada, és que el valor de la funció residual R sigui com més petit millor. Físicament la funció R, definida a (3), mesura el grau de discrepància entre les funcions de Patterson observada i calculada obtingudes usant E (H) i no E $(H)^2$ com a coeficients de Fourier. En conseqüència, R es pot definir com la integral

$$R = {}_{v}\int (P_o - P_c)^2 \, dV \tag{9}$$

Des del punt de vista de la resolució de l'estructura interessa d'expressar R en funció de les fases ϑ_{h} dels factors d'estructura forts. Si hom té en compte l'equació de Sayre (6), (3) pren llavors la forma:

$$R = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left(E(\vec{H}) - \left| \theta(\vec{H}) \sum_{\vec{h}''} \vec{E}(\vec{h}'') \, \vec{E}(\vec{H} - \vec{h}'') \right| \right)^2 \tag{10}$$

Com que el nombre de variables és només el subconjunt de fases de les reflexions fortes, R podrà minimitzar-se mitjançant el mètode dels mínims quadrats. Rius & Miravitlles (1991), seguint un suggeriment de Hoppe (1963), han mostrat recentment la viabilitat de l'afinament de les fases per aquest mètode. Tanmateix hi ha també un altre mètode de minimització de R, consistent a minimitzar seqüencialment el valor de R respecte a cada fase. Per tal de poder-lo aplicar, es procedeix primerament a expressar $\partial R / \partial \vartheta_{\vec{h}}$ en funció de $\vartheta_{\vec{h}}$, i seguidament es calcula el valor $\vartheta_{\vec{h}}$ per al qual $\partial R / \partial \vartheta_{\vec{h}} = 0$, i es pren aquest nou valor com a nova estimació de $\vartheta_{\vec{h}}$. Aquest procés s'efectua iterativament per a cadascuna de les fases dels factors d'estructura forts que cal afinar. Efectivament, de (10) hom té

$$\partial R/\partial \vartheta_{\vec{h}} = -2 \sum_{\vec{H}} w(\vec{H})\,(E(\vec{H}) - E_c\,(\vec{H}))\,\partial E_c\,(\vec{H})/\partial \vartheta_{\vec{h}} \qquad (11)$$

on, d'acord amb l'equació de Sayre,

$$\vec{E}_c\,(\vec{H}) = \theta\,(\vec{H}) \sum_{\vec{h}''} \vec{E}\,(\vec{h}'')\,\vec{E}\,(\vec{H}-\vec{h}'') \qquad (12)$$

Com que

$$\partial E_c(\vec{H})/\partial \vartheta_{\vec{h}} = (2\,E_c\,(\vec{H}))^{-1}\,\partial E_c\,(\vec{H})^2/\partial \vartheta_{\vec{h}} \qquad (13)$$

introduint (13) dins (11), s'en segueix

$$\partial R/\partial \vartheta_{\vec{h}} = -\sum w\,(\vec{H})\,\Delta E\,(\vec{H})\,\partial E_c\,(\vec{H})^2/\partial \vartheta_{\vec{h}} \qquad (14)$$

$$\Delta E\,(\vec{H}) = (E\,(\vec{H}) - E_c\,(\vec{H}))/E_c\,(\vec{H}) \qquad (15)$$

A l'apèndix es mostra el càlcul de la derivada parcial $\partial E_c\,(\vec{H})^2/\partial \vartheta_{\vec{h}}$ on es demostra que (vegeu eq. 6A):

$$\partial E_c\,(\vec{H})^2/\partial \vartheta_{\vec{h}} = 4\,E\,(\vec{h})\,\theta\,(\vec{H})$$

$$\times\ \{-\sin \vartheta_{\vec{h}}\ \mathrm{Re}\,[\vec{E}_c\,(\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}-\vec{H}) + \vec{E}_c\,(-\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}+\vec{H})]$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}}\ \mathrm{Im}\,[\vec{E}_c\,(\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}-\vec{H}) + \vec{E}_c\,)-\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}+\vec{H})]\,\} \qquad (16)$$

Substituint (16) dins (14), s'obté:

$$\partial R/\partial \vartheta_{\vec{h}} = -4\,E\,(\vec{h}) \sum_{\vec{H}'} w\,(\vec{H}')\,\theta\,(\vec{H}')\,\Delta E\,(\vec{H}')$$

$$\times\ \{-\sin \vartheta_{\vec{h}}\ \mathrm{Re}\,[\vec{E}_c\,(\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}-\vec{H})] + \cos \vartheta_{\vec{h}}\ \mathrm{Im}\,[\vec{E}_c\,(\vec{H})\,\vec{E}\,(\vec{h}-\vec{H})]\,\} \qquad (17)$$

on $\vec{H}'$ s'estèn ara sobre tot l'espai recíproc.

D'acord amb el que ha estat dit precedentment, la millor estimació de la fase $\vartheta_{\vec{h}}$ serà aquella que anul·li (17). Igualant (17) a zero, en resulta la nova fórmula de la tangent següent:

$$\tan \vartheta_{\vec{h}} = \frac{\sum_{\vec{H}'} w(\vec{H}')\, \theta(\vec{H}'\, \Delta E(\vec{H}')\, \mathrm{Im}\, [\vec{E}_c(\vec{H}')\, \vec{E}(\vec{h}-\vec{H}')]}{\sum_{\vec{H}'} w(\vec{H}')\, \theta(\vec{H}'\, \Delta E(\vec{H}')\, \mathrm{Re}\, [\vec{E}_c(\vec{H}')\, \vec{E}(\vec{h}-\vec{H}')]} = \frac{YR(\vec{h})}{XR(h)} \qquad (18)$$

Noteu que aquesta fórmula és útil quan les fases no són correctes. A mesura que les fases disponibles són més acurades, i com a conseqüència de la presència del factor $\Delta E(\vec{H}')$, tant el numerador com el denominador es van fent més petits, i n'augmenta la imprecisió. Això vol dir que l'aplicació de (18) només té sentit quan el valor de $|\partial R/\partial \vartheta_{\vec{h}}|$ és superior a un cert valor llindar. Per sota d'aquest valor llindar hom pot assumir que l'estimació de la fase que cal afinar ja és prou bona i no cal doncs ja afinar-la. Tanmateix és evident la incomoditat que representa l'adequació d'aquest valor llindar a cada estructura en particular. La comprovació de la fórmula (18) s'ha fet amb un model estructural unidimensional pertanyent al grup lineal p1, i s'ha confirmat la capacitat de (18) per a afinar fases.

Com és ben sabut, la fórmula de la tangent convencional (8) és força adequada per a aquells casos en què hom disposa ja d'unes estimacions inicials de les fases dels factors d'estructura forts, mentre que la fórmula de la tangent (18) és sobretot indicada quan els errors en les estimacions són més elevats. El pas immediat és la combinació de les dues fórmules (8) i (18) en una de sola, que hom anomenarà fórmula de la tangent residual. Escrita en forma trigonomètrica pren la forma

$$\tan \vartheta_{\vec{h}} = \frac{Y(\vec{h}) + c_R\, YR(\vec{h})}{X(\vec{h}) + c_R\, XR(\vec{h})} \qquad (19a)$$

i en forma vectorial

$$\vartheta_{\vec{h}} = \text{fase de } \{ \sum_{\vec{h}'} \vec{E}(\vec{h}')\, \vec{E}(\vec{h}-\vec{h}') +$$

$$+ c_R \sum_{\vec{H}'} w(\vec{H}')\, \theta(\vec{H}')\, [(E(\vec{H}') - E_c(\vec{H}'))/E_c(\vec{H}')]\, \vec{E}_c(H')\, \vec{E}(\vec{h}-\vec{H}') \} \qquad (19b)$$

on c_R es un factor de pes. A mesura que les fases són més correctes, tant $YR(\vec{h})$ com $XR(\vec{h})$ van decreixent, fins que per a les fases correctes (19a) esdevé (8a).

3. Casos especials

La sumació $\vec{H}'$ a (19) inclou, en principi, totes les reflexions mesurades. Hom pot, tanmateix, considerar-ne només certs subconjunts.

3.1. Quan $\vec{H}'$ inclou solament les reflexions més febles:

En aquest cas, com que $E(\vec{H}') \cong 0$, $\Delta E(\vec{H}') = -1$, i, per tant, (19) esdevé

$$\vartheta_{\vec{h}} = \text{fase de } \{ \sum_{\vec{h}'} \vec{E}(\vec{h}') \, \vec{E}(\vec{h}-\vec{h}') - c_R \sum_{\vec{H}'} w(\vec{H}') \, \theta(\vec{H}') \, \vec{E}_c(\vec{H}') \, \vec{E}(\vec{h}-\vec{H}') \} \quad (20)$$

Aquesta és bàsicament la forma reduïda de la "Sayre-equation tangent fórmula" deduïda per Debaerdemaeker, Tate & Woolfson (1988).

3.2. Quan $\vec{H}'$ inclou solament les reflexions fortes:

En aquest cas, (19) pren la forma

$$\vartheta_{\vec{h}} = \text{fase de } \Big\{ \sum_{\vec{h}'} \operatorname{expi} (\vartheta_{\vec{h}'} + \vartheta_{\vec{h}-\vec{h}'}) \big[E(\vec{h}') \, E(\vec{h}-\vec{h}') + (c_R/2) \times$$

$$\times \, [w(\vec{h}') \, \theta(\vec{h}') \, (E(\vec{h}') - E_c(\vec{h}')) \, E(\vec{h}-\vec{h}') +$$

$$+ \, w(\vec{h}-\vec{h}') \, \theta(\vec{h}-\vec{h}') \, E(\vec{h}') \, (E(\vec{h}-\vec{h}') - E_c(\vec{h}-\vec{h}'))] \big] \Big\} \quad (21)$$

Una anàlisi detinguda de l'expressió (21) mostra la similaritat existent entre el comportament d'aquesta i de la fórmula de la tangent convencional ponderada amb el sistema de pesos de Hull & Irwin (1978).

Agraïments

Aquest treball ha estat subvencionat pel CSIC i pel projecte de recerca núm. reg. PB89–0036 del "Programa Sectorial de Promoción Gral. del Conocimiento (DGICYT)".

Apèndix

Càlcul de $\partial\, E_c(\vec{H})^2 / \partial\, \vartheta_{\vec{h}}$

Com que $E_c(\vec{H})^2 = A_c(\vec{H})^2 + B_c(\vec{H})^2$, llavors la derivada parcial pot descompondre's en:

$$\frac{\partial\, E_c(\vec{H})^2}{\partial\, \vartheta_{\vec{h}}} = 2 \left(A_c(\vec{H}) \frac{\partial\, A_c(\vec{H})}{\partial\, \vartheta_{\vec{h}}} + B_c(\vec{H}) \frac{\partial\, B_c(\vec{H})}{\partial\, \vartheta_{\vec{h}}} \right) \qquad (1A)$$

amb

$$A_c(\vec{H}) = \theta(\vec{H}) \sum_{\vec{h}''} E(\vec{h}'')\, E(\vec{H}-\vec{h}'') \quad \cos(\vartheta_{\vec{h}''} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}''}) \qquad (2A)$$

$$B_c(\vec{H}) = \theta(\vec{H}) \sum_{\vec{h}''} E(\vec{h}'')\, E(\vec{H}-\vec{h}'') \quad \sin(\vartheta_{\vec{h}''} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}''}) \qquad (3A)$$

Primerament es procedirà a determinar $\partial\, A_c(\vec{H}) / \partial\, \vartheta_{\vec{h}}$:

$$\begin{aligned}
\partial\, A_c(\vec{H})/\partial\vartheta_{\vec{h}} &= 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h})\, \partial/\partial\vartheta_{\vec{h}} \{\cos(\vartheta_{\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}})\} + \\
&\quad + 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h})\, \partial/\partial\vartheta_{\vec{h}} \{\cos(\vartheta_{-\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}})\} = \\
&= 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ - E(\vec{H}-\vec{h}) \sin(\vartheta_{\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}}) + \\
&\quad + E(\vec{H}+\vec{h}) \sin(\vartheta_{-\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}})\} = \\
&= - 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h}) \sin\vartheta_{\vec{h}} \cos\vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} - \\
&\quad - 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h}) \cos\vartheta_{\vec{h}} \sin\vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} + \\
&\quad + 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h}) \sin\vartheta_{-\vec{h}} \cos\vartheta_{\vec{H}+\vec{h}} + \\
&\quad + 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}+\vec{h}) \cos\vartheta_{-\vec{h}} \sin\vartheta_{\vec{H}+\vec{h}} \\
&= - \sin\vartheta_{\vec{h}} [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{E(\vec{H}-\vec{H}) \cos\vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} + E(\vec{H}+\vec{h}) \cos\vartheta_{\vec{H}+\vec{h}}\}] \\
&\quad + \cos\vartheta_{\vec{h}} [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ - E(\vec{H}-\vec{H}) \sin\vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} + E(\vec{H}+\vec{h}) \sin\vartheta_{\vec{H}+\vec{h}}\}] =
\end{aligned}$$

$$= -\sin \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ A(\vec{H}-\vec{h}) + A(\vec{H}+\vec{h}) \}] +$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ -B(\vec{H}-\vec{h}) + B(\vec{H}+\vec{h}) \}] \qquad (4A)$$

Seguidament es farà el mateix amb $\partial B_c(\vec{H}) / \partial \vartheta_{\vec{h}}$:

$$\partial B_c(\vec{H})/\partial \vartheta_{\vec{h}} = 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h})\, \partial/\partial \vartheta_{\vec{h}} \{\sin (\vartheta_{\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}})\} +$$

$$+ 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h})\, \partial/\partial \vartheta_{\vec{h}} \{\sin (\vartheta_{-\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}})\} =$$

$$= 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ E(\vec{H}-\vec{h}) \cos (\vartheta_{\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}}) -$$

$$- E(\vec{H}+\vec{h}) \cos (\vartheta_{-\vec{h}} + \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}})\} =$$

$$= 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h}) \cos \vartheta_{\vec{h}} \cos \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} -$$

$$- 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}-\vec{h}) \sin \vartheta_{\vec{h}} \sin \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} -$$

$$- 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}+\vec{h}) \cos \vartheta_{-\vec{h}} \cos \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}}$$

$$- 2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, E(\vec{H}+\vec{h}) \sin \vartheta_{-\vec{h}} \sin \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}} =$$

$$= -\sin \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{E(\vec{H} - \vec{H}) \sin \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} + E(\vec{H}+\vec{h}) \sin \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}}\}] +$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ E(\vec{H}-\vec{H}) \cos \vartheta_{\vec{H}-\vec{h}} - E(\vec{H}+\vec{h}) \cos \vartheta_{\vec{H}+\vec{h}}\}] =$$

$$= -\sin \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ B(\vec{H}-\vec{h}) + B(\vec{H}+\vec{h}) \}] +$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}} \, [2\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h}) \{ A(\vec{H}-\vec{h}) + A(\vec{H}+\vec{h}) \}] \qquad (5A)$$

Substituint (4A) i (5A) dins (1A), s'obté finalment:

$$\partial\, E_c(\vec{H})^2/\partial \vartheta_{\vec{h}} = \qquad (6A)$$

$$- \sin \vartheta_{\vec{h}}\, 4\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, [A_c(\vec{H})\, A(\vec{H}-\vec{h}) + A_c(\vec{H})\, A(\vec{H}+\vec{h}) +$$

$$+ B_c(\vec{H})\, B(\vec{H}-\vec{h}) + B_c(\vec{H})\, B(\vec{H}+\vec{h})] +$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}}\, 4\, \theta(\vec{H})\, E(\vec{h})\, [- A_c(\vec{H})\, B(\vec{H}-\vec{h}) + A_c(\vec{H})\, B(\vec{H}+\vec{h}) +$$

$$+ B_c(\vec{H})\, A(\vec{H}-\vec{h}) - B_c(\vec{H})\, A(\vec{H}+\vec{h})] =$$

$$= - \sin \vartheta_{\vec{h}}\ 4\ \theta(\vec{H})\ E(\vec{h})\ \mathrm{Re}\ \{ \vec{E}_c(\vec{H})\ \vec{E}^*\ (\vec{H}-\vec{h}) + \vec{E}_c^*\ (\vec{H})\ \vec{E}(\vec{H}+\vec{h}) \}$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}}\ 4\ \theta(\vec{H})\ E(\vec{h})\ \mathrm{Im}\ \{ \vec{E}_c(\vec{H})\ \vec{E}^*\ (\vec{H}-\vec{h}) + \vec{E}_c^*\ (\vec{H})\ \vec{E}(\vec{H}+\vec{h}) \} =$$

$$= - \sin \vartheta_{\vec{h}}\ 4\ \theta(\vec{H})\ E(\vec{h})\ \mathrm{Re}\ \{ \vec{E}_c(\vec{H})\ \vec{E}\ (\vec{h}-\vec{H}) + \vec{E}_c\ (-\vec{H})\ \vec{E}(\vec{h}+\vec{H}) \}$$

$$+ \cos \vartheta_{\vec{h}}\ 4\ \theta(\vec{H})\ E(\vec{h})\ \mathrm{Im}\ \{ \vec{E}_c(\vec{H})\ \vec{E}\ (\vec{h}-\vec{H}) + \vec{E}_c\ (-\vec{H})\ \vec{E}(\vec{h}+\vec{H}) \}$$

Abstract

The new "residual tangent formula" (RTF) actively incorporating the residual $R = \Sigma_H (E(\vec{H}) - E_c \vec{H}))^2$ in the phase refinement process is derived for the space group P1. Since the residual R is a misfit measure between the observed and calculated Patterson functions, this is a way of integrating the Patterson function into Direct Methods.

Besides the strong and weak E's, the RTF can also handle E's with intermediate magnitudes. However, if $\vec{H}$ only includes the largest E's, a tangent formula is obtained with a system of weights behaving in a similar way to those introduced by Hull & Irwin (1978). Finally, if $\vec{H}$ represents the weakest E's only, the reduced SETF of Debaerdemaeker, Tate & Woolfson results.

BIBLIOGRAFIA

1. BRAGG, W. H. (1915) Phil. Trans. Roy. Soc. **215,** 253-274.
2. DEBAERDEMAEKER, T., TATE, C. & WOOLFSON, M., M. (1988) Acta Cryst. A**44**, 353-357.
3. DUANE, W. (1925) Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **11**, 489-493.
4. HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953) A. C. A. Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.
5. HOPPE, W. (1963) Z. Kristallogr. **118**, 121-126.
6. HULL, S. E. & IRWIN, M. J. (1978) Acta Cryst. A34, 863-870.
7. KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956) Acta Cryst. **9**, 653-651.
8. PATTERSON, A. L. (1934) Phys. Rev. **46**,372-376.
9. RIUS, J. & MIRAVITLLES, C. (1991) Acta Cryst. A**47**, 52-55.
10. RIUS, J. & MIRAVITLLES, C. (1991) Acta Cryst. A (enviat).
11. SAYRE, D. (1952) Acta Cryst. **5**, 60-65.