

反常散射法同直接法的结合

范海福 韩福森 郑启泰 古元新

(中国科学院)

1980年5月7日收到

提 要

对于某些类型的含重原子晶体结构,用通常的 Patterson 法、重原子法、乃至直接法,往往不易获得唯一的解。将由反常散射效应所得的部分相位信息同直接法结合起来有助于解决这个困难。本文用一个典型的已知晶体结构作试验,证明这样的结合可以收到良好的效果。

一、引 言

某些类型含重原子的晶体结构,用通常的方法(包括直接法)求解时,往往得不到唯一的解。紫草乌碱乙碘酸盐的晶体结构¹⁾可算是一个典型的例子。在这个晶体结构中,碘原子具有中心对称的分布,而其余 46 个独立的轻原子则属非中心对称分布。曾经试用 Patterson 法、重原子法、直接法(MULTAN-78)求解这个结构。所得结果是一个赝中心对称的双解,也就是每个轻原子都出现中心对称的一对可能位置。作者之一在 1965 年曾经提出将反常散射法同直接法结合起来以消除双解问题^[1]。Hazell 及 Sikka 也进行了类似的探讨^[2,3]。本文通过实际试验证明将反常散射法同直接法结合起来可以唯一地解出这个晶体的结构。

二、原 理

根据文献[1],当非中心对称晶体含有中心对称的重原子时,对于特定的衍射点,可由其反常散射效应以及重原子的坐标求出相应结构因子的虚部 B_H 和实部的绝对值 $|A_H|$ 。如果能够获得足够数量的 B_H 和 $|A_H|$,就可以利用下述分量关系式(文献[1]中的(10)式)

$$A_H = \frac{\varphi_P}{V} \left[\sum_{H'} A_{H'} A_{H-H'} - \sum_{H'} B_{H'} B_{H-H'} \right] - \left(\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right) (A_H)_Q$$

推引 A_H 的正负号,从而解出整个结构。这样的方法需要一套较完整的反常散射数据。本文采用了一种变通的方法。这个方法以 MULTAN 程序为基础,而对其中两个环节作如下修改:

1) 内部工作。

1. 起始套的选择 由收敛图自动选择规定原点的衍射点, 再从收敛图的底部挑选若干有显著反常散射效应的衍射点进入起始套。根据反常散射效应及重原子的坐标求出这些衍射点的 B_H 及 $|A_H|$ 。令 A_H 的正负号与重原子贡献的正负号相同。如此得到的一套起始相位用作相位推引和修正的基础。

2. 相位的修正 为了抑制普通正切式的平方效应, 在普通的正切式中加入了一个重原子校正项^[4]。

三、试 验

紫草乌碱乙碘酸盐 $C_{34}O_{11}NH_{47} \cdot HI$ 的晶体属单斜晶系; 空间群 $P2_1$; 晶胞参数 $a = 12.58 \text{ \AA}$, $b = 14.38 \text{ \AA}$, $c = 11.00 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 36'$; 每个晶胞含有两个分子。衍射强度数据是多年以前用目测法从 Weissenberg 照片上估量的。

试验所用的起始衍射及其相位示于表 1。由这个起始套出发, 用带重原子校正项的

表 1

指 标	相位 ($^\circ$)	指 标	相位 ($^\circ$)
0, 1, 4	34	4, 0, -3	0
2, 5, 0	19	5, 2, -6	157
2, 7, 0	170	6, 1, -6	135
3, 2, -1	225	7, 1, -6	56
3, 3, -5	0	9, 0, -6	180
3, 5, 0	158		

正切式修正相位, 然后算出 E 图。将 E 图中的峰按大小排列。在头 21 个峰当中, 第一个峰相应于碘原子。其余 20 个峰有 14 个相应于真正的轻原子; 3 个相应于轻原子的对映解; 3 个是同真正原子无关的鬼峰。用这 21 个峰的坐标计算加权电子密度图, 经 4 轮电子密度逼近就解出了整个结构。

四、讨 论

本文部分作者曾报道过, 将直接法或反常散射法同 Patterson 法相结合也能唯一地解出紫草乌碱乙碘酸盐单晶体的结构^[5,6]。但是同本文方法相比, 前者需要全面地分析 Patterson 图中重原子和轻原子之间的非 Harker 峰, 因而手续较为麻烦。

随着同步辐射 X 光源日渐广泛地应用于结构分析, 反常散射效应的应用将更具重要意义。使用同步辐射 X 光源可以更精确地测量反常散射效应。更重要的是, 同步辐射 X 光的波长可以在大范围内连续调节。因此原则上对任何成分的单晶体试样, 都不难从实验上获得大量准确的反常散射数据。由此可以推引出几十个乃至几百个起始相位。现有

直接法的各种技巧如果以这样一个可靠的“大起始套”作为基础,将有可能解出更复杂得多的结构。

参 考 文 献

- [1] 范海福,物理学报, **21** (1965),1114.
- [2] A. C. Hazell, *Nature*, **227** (1970), 269.
- [3] S. K. Sikka, *Acta Cryst.*, **A29** (1973), 211.
- [4] 韩福森、范海福、古元新,物理学报,待发表.
- [5] 范海福、郑启泰,物理学报,**27** (1978), 169.
- [6] 范海福、郑启泰、李鹤飞,物理学报, **29** (1980),1342.

THE COMBINATION OF ANOMALOUS SCATTERING METHOD AND DIRECT METHOD

FAN HAI-FU HAN FU-SEN ZHENG QI-TAI GU YUAN-XIN
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

For certain types of crystal structure containing heavy atoms, it is some times difficult to obtain the unique solution by the conventional method such as Patterson method, heavy atom method or direct method. Incorporating the anomalous scattering information into the direct method would facilitate the solution of the difficulty. This has been proved with a typical known structure.