

反常散射效应在处理 Patterson 法 双解中的应用

范海福 郑启泰 李鹏飞

(中国科学院)

1980年1月26日收到

提 要

本文介绍一种方法,将二维的反常散射数据用于鉴别三维 Patterson 分析中所得原子坐标的双解。这个方法曾用于解决一个中等复杂的未知的晶体结构,证明它简便易行,效果良好。

一、引 言

$P2_1$ 空间群是在天然有机物晶体中常见的一个空间群,也是在结构分析中经常产生原子位置多解的一个空间群。属于 $P2_1$ 空间群的含重原子晶体,如果独立的重原子只有一个,通过分析重原子同轻原子之间的 Patterson 峰,对于每一个轻原子,其坐标值将有相互倒反的两个可能——双解。用通常的直接法分析此类晶体,情况亦颇相类似。另一方面,反常散射效应可以给出重要的相位信息,对处理各种双解问题很有价值。一些作者曾提出应用反常散射效应以求出相位信息的各种方法。但这些方法大都需要一套完整的反常散射强度数据。而实际上从实验所得的反常散射强度数据却很难是完整的。本文介绍一种简便的方法,当晶体属于 $P2_1$ 空间群并只含一个独立重原子时,可以用二维的不完整的反常散射数据鉴别由三维 Patterson 分析所得的双解。

二、方 法

在上述给定的条件下,如果将重原子的 y 坐标选定为 $1/4$,则由 Patterson 分析所得轻原子的双解是以原点为中心相互倒反的一对位置: x, y, z 和 $-x, -y, -z$ 。这一对位置相当于 x, y, z 和 $x, \frac{1}{2} - y, z$ 。因此,以原点为中心的倒反双解同时也是以垂直 b 轴通过 $y = 1/4$ 处的平面为镜面的对映双解。双解的出现使我们无法计算结构因子 $F(hkl)$, 因为这时对于每一个轻原子将无从决定用 x, y, z 还是用 $-x, -y, -z$ 参加计算。但是我们可以算出结构因子的实部:

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j). \quad (1)$$

一旦有了 $A(hkl)$, 就可以根据下式求出结构因子虚部的绝对值:

$$|B(hkl)| = (|F(hkl)|^2 - A(hkl)^2)^{1/2}. \quad (2)$$

这就是说所讨论的双解问题在倒易空间中表现为结构因子虚部的正负号不能确定.

另一方面, 在此情况下, 利用反常散射效应正好可以给出结构因子虚部的正负号. 此时的结构因子可以写成

$$F(hkl) = F'(hkl) + F''(hkl), \quad (3)$$

其中 $F'(hkl) = F^0(hkl) + 2\Delta f'_0 \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$, $F^0(hkl)$ 是不考虑反常散射时的结构因子, $\Delta f'_0$ 是重原子散射因子反常校正量的实部, x_0, y_0, z_0 是重原子的坐标;

$$F''(hkl) = i2\Delta f''_0 \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0),$$

$\Delta f''_0$ 是重原子散射因子反常校正量的虚部. 同理

$$\begin{aligned} F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})^* &= F'(\bar{h}\bar{k}\bar{l})^* + F''(\bar{h}\bar{k}\bar{l})^* \\ &= F'(hkl) - F''(hkl), \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $*$ 代表共轭复数.

由(3)式减去(4)式得

$$F(hkl) - F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})^* = 2F''(hkl). \quad (5)$$

由(5)式可知, 如果从实验上测出 $|F(hkl)|$ 及 $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ 就可以求出 $F(hkl)$ 的两个可能的解 (见图 1). 从图 1 可以看出这种双解同由 Patterson 法所得的双解正好是互补的. 它表现为结构因子实部的正负号不能确定. 由图 1, 注意 $F''(hkl)$ 平行于虚轴, 可得

$$\begin{aligned} |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 &= |F(hkl)|^2 + |2F''(hkl)|^2 \\ &\quad - 4|F(hkl)||F''(hkl)| \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_{hkl}\right). \end{aligned}$$

由此可得结构因子的虚部

$$\begin{aligned} B(hkl) &= |F(hkl)| \sin \alpha_{hkl} \\ &= \frac{|F(hkl)|^2 + |2F''(hkl)|^2 - |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2}{4|F''(hkl)|}. \end{aligned} \quad (6)$$

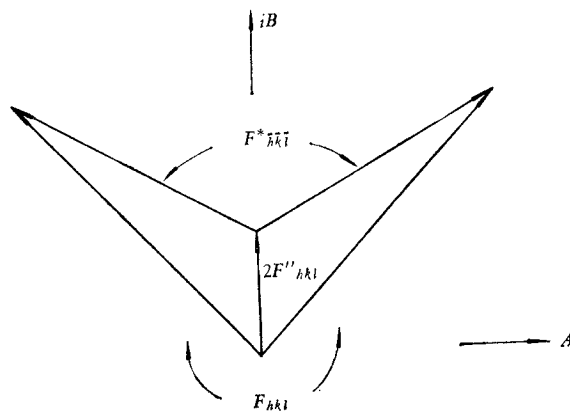


图 1 反常散射法的相位双解示意图

据此,原则上只要利用(1)式求出 $A(hkl)$, 用(6)式求出 $B(hkl)$ 就能够计算三维电子密度图,从而解出整个结构。但是考虑到反常散射数据往往含有较大的误差,因此我们只用(6)式算出 $B(hkl)$ 的正负号,而用(2)式提供 $B(hkl)$ 的绝对值。另一方面考虑到测量一套三维反常散射数据的工作量较大,而反常散射数据本来就不大可能很完整,因此我们只用反常散射效应解决零层衍射 ($0kl$ 和 $hk0$) 中一部分结构因子的虚部符号。这样可以算出两个方向的粗略的电子密度投影图。这两张电子密度投影图固然不可能显现出完整的结构图象,甚至连一个清晰的单峰都找不到。但是利用它却可以颇为成功地判别双解中的真伪。如果某一轻原子的一对双解坐标 $(x, y, z$ 和 $x, \frac{1}{2} - y, z)$ 其中有一个落在电子密度投影图的正区 ($\rho(r) > 0$), 另一个落在负区 ($\rho(r) < 0$), 就可以挑选落在正区的一个作为正确的解。如果两个都落在正区或者两个都落在负区就不做结论。(电子密度所以会有负值是因为计算时弃去 $F(0, 0, 0)$ 所致)。这样,在一般情况下总可以挑选出一部分正确的轻原子坐标,剩下的问题就是用三维电子密度逼近去求出整个结构了。

三、实 例

紫草乌碱乙碘氢酸盐 $C_{34}O_{11}NH_{47} \cdot HI$ 的晶体属单斜晶系; 空间群为 $P2_1$; 晶胞参数

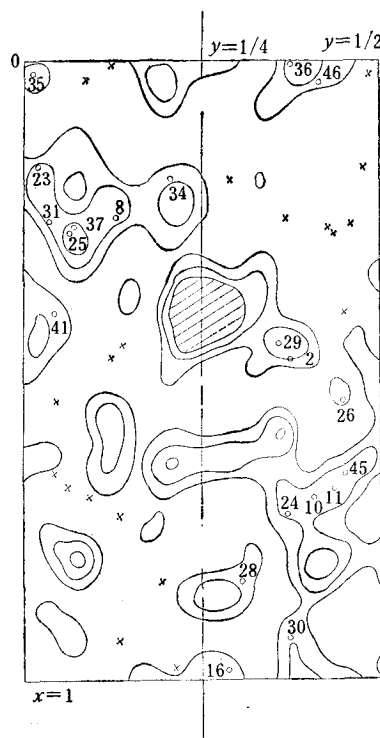


图2 利用 Patterson 双解及反常散射信息计算的电子密度投影 $\rho(x, y)$ 每一对双解坐标都以 $y = 1/4$ 为对称线。正确的解用 $\circ$ 表示; 赝解用 $\times$ 表示。图中只标出 20 对双解

$a = 12.58 \text{ \AA}$, $b = 14.38 \text{ \AA}$, $c = 11.00 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 36'$; 每晶胞含两个分子; 化学结构未知。用三维 Patterson 法确定了碘原子的坐标, 并在总数 46 个轻原子中获得了 44 个轻原子的双解位置。曾利用结构化学知识加上尝试法企图挑选出正确的解, 但未成功。于是使用了以下的方法: 利用双解坐标算出了 108 个 $hk0$ 型结构因子的实部; 利用反常散射效应求出 72 个结构因子虚部的正负号, 配以由 (2) 式求出的结构因子虚部绝对值就得到 72 个结构因子的虚部。选用 83 个 $A(hk0)$ 和 72 个 $B(hk0)$ 计算了一张电子密度投影图 $\rho(x, y)$ 。将由 Patterson 法求得的 44 对双解标在图上, 发现有 20 对双解属于一个落在正区另一个落在负区的情况 (图 2)。这样就选出 20 个单解。在此基础上利用键长键角的限制, 划出了包含 26 个轻原子的分子骨架片段。从这个部分结构出发经三轮电子密度逼近就解出了整个结构 (图 3)¹⁾。

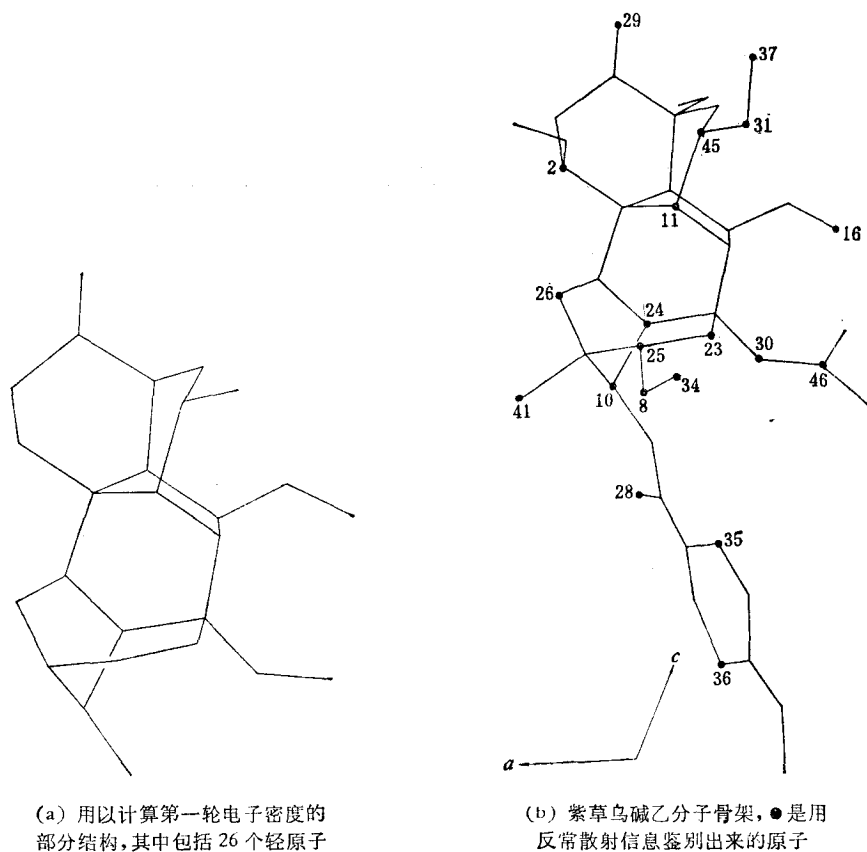


图 3

四、讨 论

本文介绍的方法不仅适用于 $P2_1$ 空间群、只含一个独立重原子的情况, 凡非中心对

1) 中国科学技术大学 1965 届毕业生宁资蕲、陈正秋同志以及当时在物理研究所工作的一些同志参加了紫草乌碱乙碘酸盐的结构分析工作。有关这个结构的详细情况将另文报道。

称晶体因含有中心对称分布的重原子而产生双解时,都有可能用这种方法加以鉴别。

如果反常散射效应较弱,有明显反常散射效应的衍射点数又很少,可以考虑如下变通办法:用 Patterson 法求出 $A(hkl)$ 和 $|B(hkl)|$;用反常散射效应确定出十来个或者更多一点的 $B(hkl)$ 的符号;以此为起点用所谓“分量关系式”^[1,2]推出其余 $B(hkl)$ 的符号,然后计算电子密度图。这将是一种把 Patterson 法、反常散射法、直接法三者结合起来的办法。

参 考 文 献

- [1] 范海福,物理学报, 21(1965), 1114.
[2] 范海福、郑启泰,物理学报, 27(1978), 169.

APPLICATION OF THE ANOMALOUS SCATTERING EFFECT IN TREATING THE PROBLEM OF DOUBLE IMAGES RESULTING FROM PATTERSON ANALYSIS

FAN HAI-FU ZHENG QI-TAI LI PENG-FEI
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper a procedure is given, which makes use of the anomalous scattering effect in two dimensional reflections to discriminate the two-fold possibilities of atomic positions resulting from the analysis of certain three dimensional Patterson functions. The procedure has been applied to solve an unknown structure of moderate complexity and proved to be effective.