

用直接法处理由重原子引起的四重解

范海福 郑启泰

(中国科学院)

1980年2月13日收到

提 要

溴化五味子醇乙 $C_{23}H_{27}O_7Br$ 的单晶体属 $P2_12_12_1$ 空间群, 每个晶胞含4个分子. 由于 Br 原子的 y 和 z 坐标都非常接近于 $1/4$, 无论用重原子法还是用 Patterson 法, 相应于每一个轻原子的位置都可能出现四种不同的解, 因而正常的分析无法进行下去. 用作者之一提出的方法^[1]顺利地消除了重原子引起的赝解, 从而求出正确的结构.

一、引 言

对于含重原子的晶体, 如果重原子的分布具有高于整个结构的对称性, 将使重原子对一部分结构因子或其分量的贡献等于零. 此时如用重原子法或用 Patterson 法求解结构, 将出现多解的情况^[2-3]. 用通常的直接法同样会发生类似的问题. 作者之一曾提出用直接法从含有重原子贡献的结构因子推引无重原子贡献的结构因子的相位, 借以消除多解问题^[1]. 本文用这种方法解决了一个用重原子法和 Patterson 法都未能解决的未知晶体结构——溴化五味子醇乙的晶体结构¹⁾. 整个分析过程未使用任何结构化学知识.

二、结构测定——多解问题及其处理

溴化五味子醇乙的晶体属 $P2_12_12_1$ 空间群; 晶胞参数 $a = 19.253 \text{ \AA}$, $b = 15.992 \text{ \AA}$, $c = 7.280 \text{ \AA}$; 分子式为 $C_{23}H_{27}O_7Br$; 每个晶胞含有4个分子. 由 Patterson 图中的 Harker 峰解出 Br 原子的坐标为 $(0.06; 0.25; 0.25)$. 这样, 根据结构因子计算公式^[4], Br 原子将对占总数 $3/4$ 的结构因子分量无贡献(见表1). 用 Br 的相位计算加权电子密度图时在图中 $y = 1/4$ 及 $z = 1/4$ 处各添加了一个赝对称面. 因此, 对应于坐标为 x, y, z 的一个轻原子将产生坐标为 $x, y, z; x, y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ 的四个峰, 其中有三个是“鬼峰”. 因“鬼峰”众多, 图的质量也欠佳, 由此图未能获得有意义的结果. 对 Patterson 图中的非 Harker 峰作分析, 找到20组较好的“Br-轻”峰, 每组可以解出一个轻原子. 但由此解出的每一个轻原子其坐标同样有上述四种可能. 使用结

1) 中国医学科学院徐常富、贺存恒等同志完成了测定该结构的实验工作, 并进行了 Patterson 法分析. 有关此结构的详情将另文发表.

表 1

衍射指标类型	Br 原子对结构因子的贡献	
偶偶偶	A	—
奇奇奇	—	B
偶奇偶	A	—
奇偶奇	—	B
偶偶奇	—	—
奇奇偶	—	—
偶奇奇	—	—
奇偶偶	—	—

构化学知识未能从中辨认出真正的解。在此情况下,我们转用文献[1]的方法。

首先分别从 $hk0$ 和 $h0l$ 型衍射入手。对于这两类型的衍射,其结构因子都只有实部或只有虚部。Br 原子只对指标 $h+l=2n$ (n 为整数)的衍射有贡献,这些衍射点的相位可以近似地由 Br 原子决定。这样就可以用下式从 Br 原子有贡献的 $h+l=2n$ 型衍射推引 Br 原子无贡献的 $h+l=2n+1$ 型衍射的相位^[1]。

$$E_H^0 = K \sum_{H'} E_{H'}^0 E_{H-H'}, \quad (1)$$

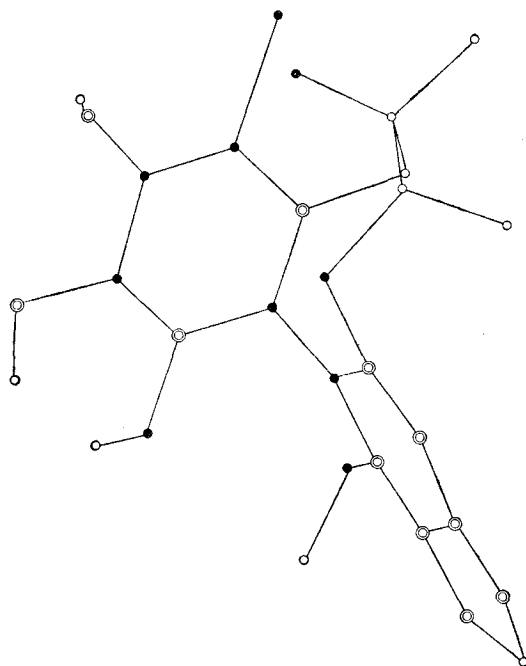


图 1

- 计算第一轮电子密度图所用的已知原子;
- 第二轮电子密度图显现出的原子;
- ⊙ 第一轮电子密度图显现出的原子

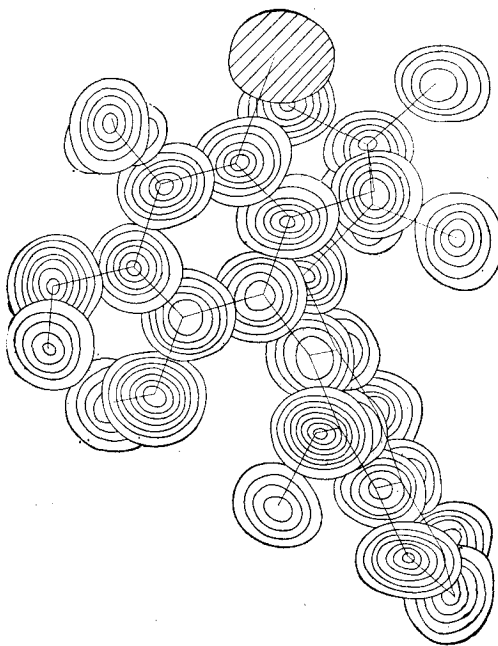


图 2

其中 E^0 代表 Br 原子无贡献的归一化结构因子; E 代表 Br 原子有贡献的归一化结构因子; K 是一个常数。

选出 $E \geq 1.0$ 的 $hk0$ 型衍射共 100 个, 用这样的方法求得其中 8 个 $E \geq 1.5$ 的 $h+l=2n+1$ 型衍射的相位。另选出 $E \geq 1.0$ 的 $h0l$ 型衍射共 44 个, 用同样的方法求得其中 5 个 $E \geq 1.5$ 的 $h+l=2n+1$ 型衍射的相位。然后在 $hk0$ 和 $h0l$ 型衍射中共挑选出 $E \geq 1.5$ 的 $h+l=2n$ 型衍射 17 个, 赋予重原子的相位。这样就组成一个包含 30 个衍射点的起始套。由此出发, 用正切式求出所有 $E \geq 1.5$ 的 216 个三维衍射的相位, 并计算出相应的 E 图。在上述工作中, 从归一化结构因子的计算、起始套衍射点的挑选、相位的扩展和修正, 以至 E 图的计算等, 都使用了 Syntex XTL 程序库中的 MULTAN-74 程序。

将由 Patterson 法分析所得的轻原子多解结果同上述所得 E 图比较, 可以确定出 9 个约轻原子(占总数 $1/3$) 的单解(如图 1 中黑点所示)。再经三轮电子密度逼近, 就解出了整个结构(图 2)。

三、讨 论

用最后解出的原子坐标计算衍射点的相位并同起始套的相位作比较, 发现起始套中 30 个衍射相位中只有一个是错的(偏离 180°), 其余 29 个衍射点的相位偏差都是 0° 。在正切式修正过程中错误的相位已被改正。因此可以认为起始套是相当好的。但是从所得的 E 图看, 虽然从中可以挑出 9 个轻原子的唯一解, 图的质量仍不够理想。比较易受怀疑之处恐怕是起始套中全都是带有一个零指标的特殊类型衍射。为解答此疑问, 将用于计算 E 图的 216 个衍射赋以由最后解出的原子坐标求得的相位, 然后用正切式修正。结果发现全部相位蜕变成用于计算原始 E 图的相位, 即从起始套推引出来的相位。因此有理由认为, E 图质量不够理想是由正切式本身引起的。由于所分析的晶体含有明显不等重的原子, 而正切式的基本前提之一则是晶体由大致等重的原子所组成, 这就会在相位修正过程中引进较大的偏差。如果仿照作者之一在文献[5]中所用方法, 在正切式中加入一个重原子校正项, 将有可能获得更为满意的结果。

参 考 文 献

- [1] 范海福, 物理学报, **24**(1975), 57.
- [2] 范海福、郑启泰, 物理学报, **27**(1978), 169.
- [3] 郑启泰, 物理学报, **29**(1980), 533.
- [4] International tables for X-ray crystallography, Vol. 1.
- [5] 范海福, 物理学报, **21**(1965), 1105.

ELIMINATION OF THE FOUR-FOLD AMBIGUITIES DUE TO THE ARRANGEMENT OF HEAVY ATOMS BY MAKING USE OF THE DIRECT METHOD

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

ABSTRACT

Single crystals of 4-Bromowuweizichun B, $C_{23}H_{27}O_7Br$, belong to the space group $P2_12_12_1$ with four molecules per unit cell. Since both the Y and Z parameters of the bromine atom are close to $1/4$, either the heavy atom method or the Patterson method would lead to a four-fold ambiguity for each light atom. Consequently the structure analysis could not proceed by the usual way. By making use of the method proposed by one of the authors⁽¹⁾, the ambiguity was easily resolved and the correct structure obtained.