

含重原子晶体结构的相位修正

韩福森 范海福 古元新

(中国科学院物理研究所)

1980年5月7日收到

提 要

本文给出一个带有重原子校正项的正切式:

$\tan \phi_H =$

$$\frac{2 \left[\sum_{H'} \alpha(H') \beta(H-H') - \sum_Q \left(1 - \frac{Z_P}{Z_Q} \right) \sum_{H'} \alpha_Q(H') \beta_Q(H-H') \right]}{\sum_{H'} [\alpha(H') \alpha(H-H') - \beta(H') \beta(H-H')] - \sum_Q \left(1 - \frac{Z_P}{Z_Q} \right) \sum_{H'} [\alpha_Q(H') \alpha_Q(H-H') - \beta_Q(H') \beta_Q(H-H')]}.$$

用这个公式修正含重原子晶体的结构因子相位可以避免所谓平方效应,从而提高直接法用于测定含重原子晶体的效能. 实际试验表明,带校正项的正切式明显地优于通常的正切式,而且能够解决用通常正切式无法解决的对映双解问题.

一、引 言

所谓正切式^[1],是在当前的单晶体结构分析中广泛使用的一个基本公式. 但是用它修正含重原子晶体的结构因子相位时,所得 E 图往往重原子太重、轻原子太轻,有时甚至完全丢失轻原子的信息. 其所以如此,是因为正切式的一个前提就是假定晶体由近似等重的原子组成. 将正切式用于含重原子的晶体,相当于用平方结构代替真正的结构. 这样,由于所谓平方效应,在 E 图上显现出来的原子就重者愈重、轻者愈轻. 如果重原子分布的对称性高于整个结构的对称性,此时还会使轻原子的位置产生多解的情况. 例如当晶体为非中心对称而重原子是中心对称时,每一个轻原子都可能产生中心对称的双解. 如果此时晶体含有偶次对称轴,中心对称双解也表现为对映双解. 正切式的这一缺陷成了直接法用于含重原子晶体的一个障碍. 作者之一曾在 Sayre 等式上加进一个重原子校正项,并由此提出了直接法在含重原子晶体中的一些特殊应用^[2-5]. 在正切式中,同样也可以引进重原子校正项并从而解决用正切式修正含重原子晶体的结构因子相位的困难.

二、含有重原子校正项的正切式

令 $E(H)$ 表示衍射矢量为 H 的归一化结构因子; $\rho_E(r)$ 表示所谓 E 图. 则 $\rho_E(r)$ 同 $E(H)$ 是一对傅里叶变换的配偶,即

$$E(H) = \Phi \rho_E(r), \quad \rho_E(r) = \Phi^{-1} E(H),$$

其中 Φ 表示傅里叶变换, Φ^{-1} 表示傅里叶反变换. 根据归一化结构因子的定义,

$$E(H) = F(H) / \left(\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i H \cdot r_j) / \left(\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ε 是一个同空间群及衍射指标类型有关的整数^[6]. 将原子散射因子近似地表示为

$$f_j \sim \hat{f} Z_j,$$

其中 $\hat{f}$ 是按晶胞中原子种类取平均的归一化原子散射因子; Z_j 是第 j 个原子的原子序.

代入(1)式得

$$E(H) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{Z_j}{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}} \right] \exp(2\pi i H \cdot r_j), \quad (2)$$

其中

$$\sigma_2 = \sum_{j=1}^N Z_j^2.$$

令 $E^{sq}(H)$ 为平方结构 $\rho_E^2(r)$ 的傅里叶变换, 则

$$E^{sq}(H) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{Z_j^2}{\varepsilon \sigma_2} \right] \exp(2\pi i H \cdot r_j). \quad (3)$$

设晶体中含有轻重不同的原子, 轻原子用脚标 P 表示, 重原子用脚标 Q 表示. 设所有轻原子近似等重; 重原子则可有多种不同的原子序, 但它们的位置则是已知的. 仿照文献 [2] 的推导可得

$$E(H) = \frac{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}}{Z_P V} \sum_{H'} E(H') E(H - H') - \sum_Q \left(\frac{Z_Q}{Z_P} - 1 \right) E_Q(H), \quad (4)$$

其中 V 是晶胞的体积.

令

$$E(H) = \alpha(H) + i\beta(H),$$

则

$$\begin{aligned} \alpha(H) &= \frac{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}}{Z_P V} \left[\sum_{H'} \alpha(H') \alpha(H - H') - \sum_{H'} \beta(H') \beta(H - H') \right] \\ &\quad - \sum_Q \left(\frac{Z_Q}{Z_P} - 1 \right) \alpha_Q(H), \\ \beta(H) &= \frac{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}}{Z_P V} \left[2 \sum_{H'} \alpha(H') \beta(H - H') \right] - \sum_Q \left(\frac{Z_Q}{Z_P} - 1 \right) \beta_Q(H). \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} \tan \phi_H &= \frac{\beta(H)}{\alpha(H)} \\ &= \frac{2 \sum_{H'} \alpha(H') \beta(H - H') - \sum_Q \frac{(Z_Q - Z_P)V}{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}} \beta_Q(H)}{\sum_{H'} [\alpha(H') \alpha(H - H') - \beta(H') \beta(H - H')] - \sum_Q \frac{(Z_Q - Z_P)V}{(\varepsilon \sigma_2)^{1/2}} \alpha_Q(H)}. \quad (5) \end{aligned}$$

这就是含有重原子校正项的正切式。当晶体中只含一种原子, 即 $Z_O = Z_F$ 时, (5) 式就退化为通常的正切式。

原则上, (5) 式中的求和号 $\sum_{H'}$ 应包括整个倒易空间。但是实际使用时 $\sum_{H'}$ 中包含的项数只是其中的一小部分。为防止如此获得的求和值同重原子校正项失去平衡, 须将 $\alpha_O(H)$ 和 $\beta_O(H)$ 也在倒易空间中展开成 $\sum_{H'}$ 的形式, 以便从中选取相应的部分参加计算。按 Sayre 等式可得

$$E_O(H) = \frac{(\varepsilon\sigma_2)^{1/2}}{Z_O V} \sum_{H'} E_O(H') E_O(H - H').$$

由此得

$$\alpha_O(H) = \frac{(\varepsilon\sigma_2)^{1/2}}{Z_O V} \sum_{H'} [\alpha_O(H') \alpha_O(H - H') - \beta_O(H') \beta_O(H - H')],$$

$$\beta_O(H) = \frac{2(\varepsilon\sigma_2)^{1/2}}{Z_O V} \sum_{H'} \alpha_O(H') \beta_O(H - H').$$

代入 (5) 式得

$$\tan\phi_H =$$

$$\left\{ 2 \left[\sum_{H'} \alpha(H') \beta(H - H') - \sum_O \left(1 - \frac{Z_F}{Z_O} \right) \sum_{H'} \alpha_O(H') \beta_O(H - H') \right] \right\} /$$

$$\left\{ \sum_{H'} [\alpha(H') \alpha(H - H') - \beta(H') \beta(H - H')] - \sum_O \left(1 - \frac{Z_F}{Z_O} \right) \right.$$

$$\left. \times \sum_{H'} [\alpha_O(H') \alpha_O(H - H') - \beta_O(H') \beta_O(H - H')] \right\} \quad (6)$$

同样为了保持分子和分母中前后两部分的平衡, 在使用 (6) 式时应注意不要将 $H' = 0$ 以及 $H' = H$ 的项弃去。

三、试 验

为执行 (6) 式的计算, 对 MULTAN-74 程序的第三部分作了相应的修改。在 (6) 式中分子和分母的前半部分沿用了 MULTAN 程序中原有的权函数^[7]。后半部分, 即重原子校正项, 本应也采用一个类似的权函数, 但是为了减少修改程序的工作量, 暂时未予考虑。

为试验 (6) 式的效能, 选用了个典型的已知结构——紫草乌砒乙碘氢酸盐, $C_{34}O_{11} \cdot NH_4 \cdot HI$ 为例。该晶体属单斜晶系; 空间群为 $P2_1$; 晶胞参数 $a = 12.58 \text{ \AA}$, $b = 14.38 \text{ \AA}$, $c = 11.00 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 36'$; 每晶胞含有两个分子。这个结构无论用重原子法或是 Patterson 法求解, 所得轻原子坐标都出现对映双解; 用 MULTAN-78 程序求解, 试验了由程序自动挑选的以及由人工挑选的各种起始套, 在所得 E 图中, 轻原子也都出现对映双解。更有甚者, 如将已知的正确相位代入, 用正切式作 Karle 循环处理, 所有相位都将收敛为重原子相位。这就是说, 即便是正确的结构模型, 经用通常的正切式“修正”后也要退

化为对映双解。

本试验从一个用 MULTAN-78 程序求解未获成功的起始套出发,根据 MULTAN-74 程序的处理,这个起始套可有 64 种相位组合方式。我们选用与正确结构相位最接近的一组起始相位(见表 1),用带重原子校正项的正切式求出 $E \geq 1.4$ 的 254 个衍射点的相位。结果迥异于由普通正切式所得。表 2 列出用普通正切式、用带校正项的正切式,以及由正

表 1

HKL	E	φ	备注	HKL	E	φ	备注
403	1.67	0	定原点	204	2.36	0	由 Σ_1 关系决定 相位组合
906	1.89	180		131	1.94	315	
335	2.69	0		525	2.46	225	
312	1.80	45	定对映体	321	2.59	225	

表 2

	普通正切式	校正过的正切式	正确结构模型
由各种方法所得相位同重原子相位的均方差	3°	35.6°	21.9°

确结构模型所得的相位同重原子相位之间的均方差。由表 2 可见普通正切式所得相位同重原子相位几乎没有差别,而校正过的正切式所得相位则较接近于真正的结构。从具体的相位数值看,带校正项的正切式所得结果有点“过了头”。如果在(6)式的重原子校正项中引进一个恰当的权函数,可能会改善这种情况。

根据两种正切式所得的相位分别算出 E 图。将 E 图中的峰按大小排列,前 32 个列于表 3。表 3 中相对峰值以最大的峰为 100 计算。两张 E 图中最大的峰都相应于重原子

表 3

峰 序	相 对 峰 值		峰 序	相 对 峰 值	
	普通正切式	校正过的正切式		普通正切式	校正过的正切式
1	100	100	17	16✓	17
2	27	31	18	16	17
3	21✓	27✓	19	16✓	17✓
4	19	25✓	20	15✓	17✓
5	19	21✓	21	15	15✓
6	18	21✓	22	15✓	15✓
7	18✓	21✓	23	15✓	15✓
8	18✓	21	24	15✓	15✓
9	18✓	21✓	25	15✓	15
10	18	21	26	15	15
11	18	19✓	27	15	15
12	18	19	28	13	15✓
13	16	19✓	29	13	15
14	16✓	19	30	13	15✓
15	16	19✓	31	13	15
16	16	19✓	32	13✓	15✓

——碘。其余的峰相应于真正的轻原子(表中有“√”者)或者是鬼峰。由表 3 可见,使用带校正项的正切式时, E 图中轻原子的相对峰值普遍较大。这是引进校正项之后抑制了“平方效应”的一个表现。另外,使用普通正切式时, E 图中前 32 个峰当中只包含 13 个真正的轻原子,鬼峰占 56%。而使用校正过的正切式时,在 E 图的前 32 个峰当中,真正的轻原子增加至 19 个,鬼峰含量降为 38%。

两张 E 图的更大差别还在于: 由普通正切式修正所得的 E 图是赝中心对称的,包含在前 32 个峰当中的 13 个真正的轻原子都是连同其对映体成对出现的。因此从这张 E 图很难解出正确的结构。由带校正项的正切式修正所得的 E 图则是非中心对称的,在前 32 个峰当中并不包含同真正轻原子成对映关系的鬼峰。我们从这 32 个峰(其中包含了 12 个鬼峰)出发,经过 5 轮电子密度逼近就解出了整个结构。

四、结 论

综上所述,对于含重原子晶体的结构因子的相位修正,带重原子校正项的正切式明显地优于普通的正切式: 由它所得的相位较接近于真正的结构; E 图中轻原子峰较为显著,鬼峰较少;此外它还具有很强的抑制对映双解的能力,而这恰恰是普通正切式的一大弱点。因此使用含有重原子校正项的正切式将可显著地提高直接法在解决含重原子晶体结构方面的效能。

参 考 文 献

- [1] J. Karle and H. Hauptman, *Acta Cryst.*, **9**(1956), 635.
- [2] 范海福,物理学报, **21** (1965), 1105.
- [3] 范海福,物理学报, **21** (1965), 1114.
- [4] 范海福,物理学报, **24** (1975), 57.
- [5] 范海福、郑启泰,物理学报, **27** (1978), 169.
- [6] “International Tables for X-ray Crystallography” Vol. IV, pp. 350—351.
- [7] G. Germain, P. Main and M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A 27** (1971), 368.

PHASE REFINEMENT ON THE CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING HEAVY ATOMS

HAN FU-SEN FAN HAI-FU GU YUAN-XIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A modified tangent formular taking account of the presence of heavy atoms is given in this paper. It is of the form:

$$\tan \phi_H = \frac{2 \left[\sum_{H'} \alpha(H') \beta(H-H') \right]}{\sum_{H'} [\alpha(H') \alpha(H-H') - \beta(H') \beta(H-H')]} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{- \sum_Q \left(1 - \frac{Z_F}{Z_Q} \right) \sum_{H'} \alpha_Q(H') \beta_Q(H-H')}{- \sum_Q \left(1 - \frac{Z_F}{Z_Q} \right) \sum_{H'} [\alpha_Q(H') \alpha_Q(H-H') - \beta_Q(H') \beta_Q(H-H')]}$$

The modified tangent formular has the advantage of being able to eliminate the squaring effect. Practical examination shows that it is superior to the conventional tangent formular and can resolve the ambiguity due to the coexistence of both enantiomorphs.