

多解型重原子法

郑启泰 沈福苓

(中国科学院生物物理研究所)

1980年10月14日收到

提 要

如果重原子具有高于结构的赓对称性,使用重原子法应获得具有多解形式的轻原子位置,我们引入一个赓结构模型并导出了赓结构衍射结构因子 $F_M(H)$ 的表达式,给出了校正项 $|E_F(H)|$ 的估算值.

将多解型重原子法应用于一个未知结构,获得了完美的赓结构图象.

一、引 言

应用 X 射线衍射方法测定分子量较小的晶体结构时,通常是以直接法和 Patterson 法为基础的重原子法来确定结构因子的位相. 对于含有重原子的晶体,当满足

$$Z_Q^2 \approx \sum_P Z_P^2 \quad (1)$$

时 (Z 表示原子序数, Q, P 分别标示重、轻原子), 结构因子中约有四分之三的位相是由重原子决定的. 所谓重原子法系指以 $\alpha_Q(H)$ 代替 $\alpha(H)$ 来实现下述 Fourier 变换:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \Phi^{-1}[F(H)] \\ &= \Phi^{-1}[|F(H)| \cdot \exp(i\alpha(H))], \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\rho(r)$ 为电子密度函数, $F(H)$ 为结构因子, $|F(H)|$ 为结构振幅 (从实验中可以得到), $\alpha(H)$ 为结构因子位相, $\alpha_Q(H)$ 为重原子位相, H 为倒易矢量.

(1) 式仅仅是使用重原子法的最佳条件. 历史上著名的维生素 B₁₂ 的结构测定是使用重原子法的一个范例.

重原子位相 $\alpha_Q(H)$ 可以通过下述 Fourier 变换得到

$$F_Q(H) = \Phi[\rho(r_Q)]. \quad (3)$$

$F_Q(H)$ 为重原子的结构因子. 因此, 使用重原子法的基础必须先得到重原子在晶胞中的位置, 通常应用 Patterson 法容易实现这一目的.

重原子在晶胞中的位置, 可以取一般等效位置, 也可以取特殊等效位置^[1]. 当重原子坐标分量 (X, Y, Z) 取值有 0, 1/4, 1/2 时, 若重原子具有了高于结构的赓对称性, 在衍射空间中表现为衍射结构因子分量的系统为零 (即赓消光规律)^[2]. 为描述这类赓消光规律, 我们曾引入一个赓结构模型 $\rho(r)^{[3]}$.

一旦重原子具有了赓对称性, 使用重原子法将导致何种结果呢? 本文将以赓结构模型为基础, 提出一种多解形式的重原子法.

二、多解型重原子法

我们曾经论述了:当重原子具有了赓对称性,使用 Patterson 法求解晶体结构时将导致轻原子位置的多解(或位相的多值)^[2].若使用重原子法,如果重原子不存在赓对称性,只需把 $\alpha_0(H)$ 逐个放在实验值 $|F(H)|$ 上就可完成 Fourier 变换 [(2)式];如果重原子具有赓对称性,由于赓消光的存在,这将导致衍射结构因子分量 $A_0(H)$, $B_0(H)$ 中仅有 $1/N$ ($N=2, 4, 8$, 为多解数目)不为零,其余则恒取零值.因此,就 $|F(H)|$ 而言,此时若用重原子法就可能破坏使用重原子法的完备性,但是,如果引入赓结构模型 $\rho_M(r)$,如文献 [3] 所述,由于重原子的赓消光规律将与赓结构 $\rho_M(r)$ 的消光规律相同,这就满足了使用重原子法的完备性.

若以 $F_M(H)$ 表示赓结构的衍射结构因子,对于赓结构模型使用重原子法的含义将是实现宗量 $\{|F_M(H)| \cdot \exp[i\alpha_0(H)]\}$ 的 Fourier 变换,变换的结果将得到以多解形式联系的轻原子位置^[2].我们把完成宗量 $\{|F_M(H)| \cdot \exp[i\alpha_0(H)]\}$ 的 Fourier 变换的方法叫做多解型重原子法.

如何得到 $|F_M(H)|$ 的值呢?由文献 [3] 知,

$$F_M(H) = F(H) + (N-1)F_P(H). \quad (4)$$

可见,当存在多解时,若使用通常的重原子法,实际上是忽略了 $\{(N-1)F_P(H)\}$ 的贡献,因此,多解型重原子法的应用是以附加校正项 $\{(N-1)F_P(H)\}$ 为依据的.校正项的忽略将使电子密度图上的轻原子位置偏离多解形式,进而带来分析上的困难,我们曾经在一个具有四解性质的未知结构求解中证实了这一点^[4].因此,对于中等大小的分子,当重原子具有赓对称性时,应使用多解型重原子法,以期获得呈多解形式的轻原子位置.

重原子法要求

$$\alpha(H) \sim \alpha_0(H).$$

若采取

$$\alpha_P(H) \sim \alpha_0(H),$$

轻原子位相的最大误差将 $\leq \pi/2$.

采用如上近似,(4)式就退化为一个标量方程

$$|F_M(H)| = |F(H)| \pm (N-1)|F_P(H)|. \quad (5)$$

等式右端的加和符号,当 $|F(H)| > |F_0(H)|$ 时取正号;当 $|F(H)| < |F_0(H)|$ 时取负号.因此,求取 $|F_M(H)|$ 值就变成如何得到 $|F_P(H)|$ 值的问题了.

对于中心对称结构,值 $|F_P(H)|$ 可由实验值 $|F(H)|$ 与计算值 $|F_0(H)|$ 得到;对于非中心对称结构,一般说来,当结构未知时无法得到 $|F_P(H)|$ 的值,不过我们可以应用统计信息寻求它的近似值.为此,相应地采用归一化结构因子 $E_M(H)$, $E_0(H)$, $E_P(H)$.

对于不对称单位含有一个重原子的情况, Hull 等曾经导出了由轻原子贡献的归一化结构振幅估算值^[5],由此得到

$$|E_P(H)| \approx \left\{ |E(H)|^2 + |E_0(H)|^2 - 2|E(H)| \cdot |E_0(H)| \cdot \frac{I_1[X(H)]}{I_0[X(H)]} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

式中

$$X(H) = \frac{2|E(H) \cdot E_Q(H)|}{(1 - \sigma'_Q/\sigma_1)},$$

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^n Z_i, \quad \sigma'_Q = \sum_{j=1}^{n_Q} Z_{Q,j}.$$

I_0, I_1 为零阶与一阶贝塞耳函数, n 为晶胞中原子数目, n_Q 为晶胞中的重原子数目.

显然, (6) 式右端均为已知量, 通过计算就可得到 $|E_P(H)|$ 的估算值, 于是, (5) 式可改写为

$$|E_M(H)| = |E(H)| \pm (N-1)|E_P(H)|. \quad (7)$$

实现 $\{|E_M(H)| \cdot \exp[i\alpha_Q(H)]\}$ 的 Fourier 变换就能获得赝结构模型的近似图象, 由此得到呈多解形式的轻原子位置.

三、试 验

选择未知结构 Ylid-VII 进行试验. 分子式为 $C_{18}H_{15}F_2As$. 晶体对称性属正交晶系, 空间群为 $Pbcn$, 晶胞参数 $a = 6.283 \text{ \AA}$; $b = 16.605 \text{ \AA}$; $c = 14.538 \text{ \AA}$, 晶胞内分子数 $Z = 4$. 由三维 Patterson 分析得到重原子 (As) 的位置为 $(0 \ 1/4 \ 1/4)$, 相应的轻原子位置应取四解形式^[2] (即 $N = 4$),

$$xyz; \bar{x}yz; x1/2 - yz; \bar{x}1/2 - yz.$$

选取 407 个强衍射点, 根据 (5) 式得到诸衍射点的赝结构因子 $F_M(H)$, 计算相应的 Fourier 图, 在三维电子密度图上, 轻原子的可能位置以四解形式出现 ($m', 2'$ 分别表示赝对称面与赝二次轴). 图 1 所示为晶胞的一个不对称单位沿 c 方向的投影图, Ylid-VII 的分子结构最后是用直接法测定的^[6]. 图 1 中以实线联结的部分为正确结构解的分子骨架.

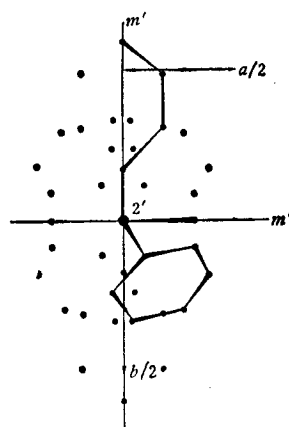


图 1

四、讨 论

1. 多解型重原子法与重原子法的关系

就一般情况而言, 重原子法与多解型重原子法的差别可以从(4)式得到, 使用重原子法相当于忽略了校正项 $\{(N-1)F_P(H)\}$, 当 $|F_P(H)| \ll |F_Q(H)|$ 时, 由这种忽略造成的近似尚不甚大; 反之, 校正项的存在就成为一个不可忽略的因素, 这将导致两种方法的明显差别.

2. 多解型重原子法与 Patterson 法的比较

使用多解型重原子法获得赝结构模型的近似图象时, 沿用了重原子法的基本要求, 即

$$\alpha(H) \approx \alpha_0(H).$$

当重原子的原子序数不甚大时(次重原子),这一近似将导致赝结构图象的畸变乃至失真.若使用 Patterson 法,虽然分析过程稍为复杂,然而一旦得到部分轻原子位置,运用多解型 Fourier 综合法^[7]可以获得全部呈多解形式的轻原子位置.

鉴于由轻原子位置的多解而引出的位相多值化问题,其最终的解决需要求助于直接法的使用,因此,在含有次重原子时,使用 Patterson 法较之多解型重原子法更为方便.

3. 多解型重原子法与直接法的比较

Hull 等对于含有重原子的晶体结构测定,曾采用统计信息扣除重原子的贡献而得到轻原子的结构振幅估算值,随即以 MULTAN 求解这部分轻原子的结构^[5].不过,在使用直接法求解晶体结构时, $|E(H)|$ 值的计算确切与否是测定结构的重要基础,它直接影响到结构求解的成功与失败^[8].

但是,在多解型重原子法中,由重原子的赝对称性而决定的赝结构图象中,必定包括着正确的重原子位置与一套正确的轻原子位置.附加轻原子贡献的估算值 $|E_P(H)|$ 的作用是为了得到互呈多解联系的诸套轻原子位置,以期予以辨认,从多解轻原子中寻找正确的一套轻原子位置,可以应用各种方法获得成功^[4].

本工作曾得到范海福同志的热情帮助,龚海韵同志协助准备计算数据,谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] "International Tables for X-Ray Crystallography", 1(1952).
- [2] 郑启泰,物理学报, **29**, (1980), 533.
- [3] 郑启泰、范海福,物理学报, **29**(1980), 706.
- [4] 徐常富、贺存恒、鲍光宏、郑启泰,科学通报, **25**(1980), 1004.
- [5] S. E. Hull, M. J. Irwin, *Acta Cryst.*, **A34**(1978), 863.
- [6] 郑启泰、许章宝、沈福苓、窦士琦、林光大,物理学报,待发表.
- [7] 郑启泰,物理学报, **30**(1981), 618.
- [8] L. Lessenger, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 538.

THE HEAVY ATOM METHOD OF MULTI-SOLUTION TYPE

ZHENG QI-TAI SHEN FU-LIN

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We applied the heavy atom method to obtain the light atom positions of multi-solution type in the case of heavy atoms possessing a pseudo-symmetry which is higher than that of the whole structure. We introduced a model of pseudo-structure, derived an expression of diffraction structure factor $F_M(H)$ for a pseudo-structure and gave an estimate of correction term $|E_P(H)|$.

When we apply the heavy atom method of multi-solution type to a known structure, a perfect pseudo-structure pattern is obtained.