

在 Fourier 综合中使用 Sim 权的探讨

贺 存 恒

古 元 新

(中国医学科学院基础医学研究所)

(中国科学院物理研究所)

1981 年 9 月 22 日收到

提 要

应用直接法程序系统 MULTAN-78 或者 MULTAN-80 解晶体结构,通常是在直接法找到部分原子位置后,用加权 Fourier 综合逼近,获得余下的原子位置。本文通过两个实例证明,当大部份原子已知时,尤其是结构含有重原子时,用不加权 Fourier 逼近比使用加权 Fourier 逼近更为有效。作者修改了 MULTAN-80 程序,使之增加了不加权 Fourier 综合的功能。

一、引 言

自从 MULTAN-78 在 M-160 计算机上调试成功以来,国内晶体学工作者纷纷使用它解晶体结构。通常是在直接法解出部分结构后,用加权 Fourier 综合逼近,以获得余下原子坐标。本文通过两个实例探讨了如何使用加权或不加权 Fourier 综合去获取最佳效果。作者修改了 MULTAN-80 程序,使之增加了不加权 Fourier 综合的功能。

二、原 理

在 MULTAN-80 程序中,加权 Fourier 综合中使用 Sim^[1] 加权方式。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_H W(H) F_0(H) \exp(-2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r})). \quad (1)$$

对非中心对称 $W(H) = I_1(U)/I_0(U)$;

对中心对称 $W(H) = \tanh(U/2)$ 。

$$U = 2.0 \cdot sc \cdot |F_0(H)| \cdot |F_c(H)| / \sum_{j=1}^N f_j^2(H),$$

其中 $|F_0(H)|$ 为结构振幅实验值; $|F_c(H)|$ 为结构振幅计算值; $f_j(H)$ 为原子散射因子; N 晶胞中原子总数。

如果在 NORMAL 程序的控制参数中加进“MULTIPLICITY X”后上面的 N 就变为晶胞中未知的原子数。

用图解表示 $W(H)$ 与 U 的关系(如图 1)。

当 $W(H)$ 恒等于 1 时, (1) 式称为不加

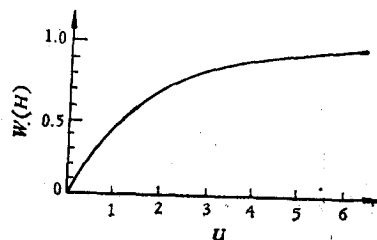


图 1 $W(N) = I_1(U)/I_0(U)$

权的 Fourier 综合。

表 1

峰	高 度	x	y	z
1	3310	0.5079	0.1105	0.3490
2	1375	0.6778	-0.0557	0.8312
3	852	0.9083	0.0947	0.0587
4	850	0.4898	0.3326	0.6420
5	833	0.7183	0.1097	0.2492
6	726	0.8500	0.1117	0.1355
7	691	0.6521	0.1122	0.3148
8	671	0.5691	0.4097	-0.1887
9	645	0.6940	-0.1053	0.5843
10	608	0.6182	0.3715	0.1257
11	602	0.7801	0.1859	0.3040
12	570	0.6155	0.4011	0.0054
13	563	0.7212	0.0754	0.1477
14	548	0.6450	0.1093	0.6634
15	544	0.5798	0.3709	-0.0601
16	532	0.6912	-0.0767	0.4752
17	524	0.5833	0.2213	0.1461
18	511	0.8453	0.1539	0.2252
19	495	0.7879	0.0366	0.0751
20	480	0.4722	0.1118	-0.0460
21	467	0.5917	0.1343	0.2625
22	460	0.6323	0.1648	0.5341
23	452	0.5424	0.1690	0.0781
24	426	0.6690	-0.0145	0.6886
25	416	0.5358	0.2405	-0.0437
26	366	0.6781	0.2612	0.8334
27	361	0.6023	0.5593	0.2061
28	335	0.6558	0.0906	0.4412
29	327	0.6985	0.0713	0.5242
30	227	0.6595	0.0399	0.1335
31	189	0.3838	0.1368	0.0311
32	188	0.8785	-0.0928	0.0175
33	186	0.5706	0.1080	0.2208

三、试 验

例 (1) (z)-1-溴-2-对氯苯基-1, 2-双对甲氧苯基-乙烯^[2] ($C_{22}H_{21}O_2ClBr$) 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数 $a = 19.502 \text{ \AA}$, $b = 9.118 \text{ \AA}$, $c = 11.223 \text{ \AA}$, $\beta = 88.18^\circ$, $z = 4$. 在 PW-1100 四圆衍射仪上用 $CuK\alpha$ 收集衍射强度, MULTAN-80 解结构. 从 E 图中仅获得了重原子溴的坐标. 输入溴坐标, 一轮加权 Fourier 综合, 获得了余下的非氢原子坐标. 只是其中一个原子与邻近原子的键长为 $2.0 \text{ \AA}$. 以后连续进行

加权 Fourier 逼近, 毫无进展; 不正确的键长没有得到修正。输入全部原子, 用加权 Fourier 逼近得到的结果见图 2 和表 1。

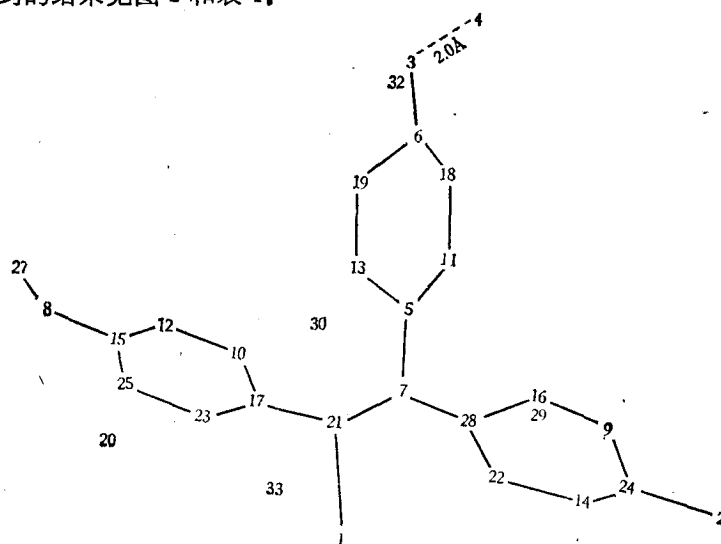


图 2

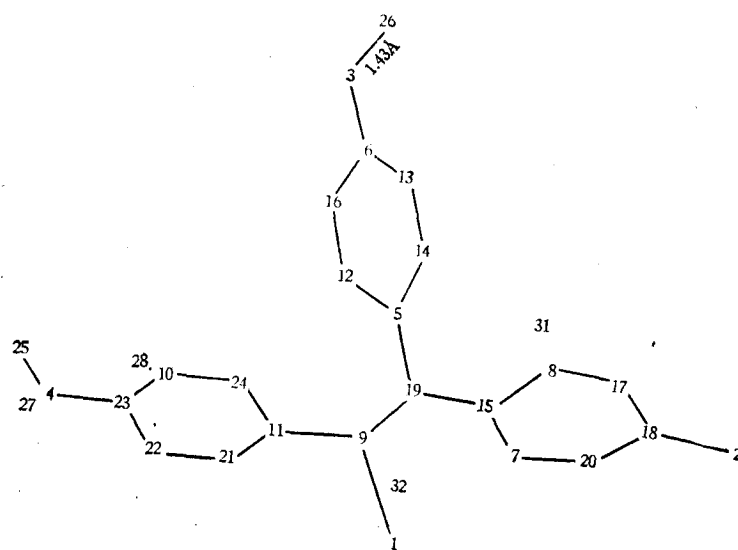


图 3

图 2 是用 MULTAN-80 程序系统计算加权 Fourier 综合时 SEARCH 程序打印出的分子投影图; 而表 1 是相应的峰表。图 2 可以看出峰 4 与峰 3 键长 2.0 Å, 说明原子坐标远远偏离正确位置。峰 25 附近出现一个很大的鬼峰 20, 这个鬼峰的峰值比许多原子的峰值要大。表 1 可以看出峰和背影界线不清, 而且两个鬼峰, 即峰 20 和峰 26 比原子的峰值更高。

输入相同的原子坐标, 使用不加权 Fourier 综合作为对比。结果见图 3 和表 2。

图 3 和表 2 是在 MULTAN-80 程序系统中由 SEARCH 程序输出的分子投影和峰

表. 图 3 中峰 26 对应图 2 中峰 4, 而两图中峰 3 也是对应的. 此处, 峰 3 和峰 26 的键长为 $1.43 \text{ \AA}$. 键长修正到了合理的范围. 图中没有比原子峰值更大的鬼峰出现. 从表 2 看出峰和背景界线清楚, 没有鬼峰混在原子峰中间.

表 2

峰	高 度	x	y	z
1	2489	0.5081	0.1104	0.3494
2	1025	0.6787	-0.0536	0.8310
3	483	0.9060	0.0867	0.0591
4	435	0.5679	0.4230	-0.1828
5	415	0.7204	0.1234	0.2507
6	368	0.8479	0.1105	0.1335
7	352	0.6322	0.1810	0.5334
8	345	0.6891	-0.0506	0.4754
9	335	0.5963	0.1526	0.2612
10	332	0.6197	0.4150	0.0097
11	330	0.5863	0.2267	0.1450
12	326	0.7284	0.0596	0.1409
13	325	0.8444	0.1688	0.2372
14	321	0.7818	0.1826	0.2985
15	320	0.6578	0.0910	0.4478
16	318	0.7869	0.0441	0.0814
17	313	0.6961	-0.0900	0.5917
18	311	0.6693	-0.0171	0.6909
19	309	0.6545	0.1209	0.3155
20	297	0.6461	0.1289	0.6586
21	290	0.5438	0.1801	0.0671
22	269	0.5350	0.2549	-0.0391
23	257	0.5766	0.3709	-0.0696
24	246	0.6282	0.3515	0.1189
25	226	0.6124	0.5532	-0.2085
26	162	0.9696	0.1233	0.1122
27	123	0.5677	0.5176	-0.1714
28	71	0.6339	0.5248	-0.0019
29	69	0.4956	0.0957	0.4677
30	65	0.4554	0.1282	0.4184
31	64	0.7186	-0.1419	0.4203
32	58	0.5693	0.1861	0.3602
33	55	0.5455	0.2145	0.6688

例 2 羧基三苯基砷化氧 (Ylid-V) ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsO}$)^[3] 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$ 晶胞参数 $a = 11.435 \text{ \AA}$, $b = 16.629 \text{ \AA}$, $c = 9.461 \text{ \AA}$, $\beta = 116.3^\circ$, $z = 4$. 用 PW-1100 四圆衍射仪收集强度; 由 Patterson 法, 分量关系式和正切公式联合使用获得了非氢原子坐标. 输入已知原子, 用加权 Fourier 综合逼近, 所得结果见表 3 和图 4.

图 4 和表 3 是由 MULTAN-78 程序系统输出的分子结构图和峰值表. 从图 4 可以看到有个苯环的一个原子没有在 Fourier 图上出现. 表 3 中峰和背景界线不清楚, 有两个

表 3

峰	高 度	x	y	z
1	4043	0.2483	0.3563	0.2435
2	699	0.2527	0.4336	0.7561
3	493	0.1488	0.4206	0.1259
4	416	0.4217	0.3937	0.3040
5	414	0.3289	0.1432	0.0719
6	407	0.2292	0.3356	0.4264
7	403	0.2410	0.2581	0.1339
8	395	0.1109	0.2361	0.0126
9	392	0.1079	0.1596	-0.0672
10	377	0.1346	0.3613	0.6026
11	372	0.3483	0.2149	0.1694
12	365	0.1471	0.3776	0.4566
13	364	0.2157	0.1188	-0.0313
14	355	0.4656	0.0597	0.8111
15	342	0.5207	0.3977	0.4650
16	339	0.4653	0.4173	0.2005
17	338	0.3070	0.2668	0.5221
18	324	0.2853	0.2586	0.6607
19	318	0.6769	0.4409	0.3922
20	295	0.6409	0.4216	0.5045
21	257	0.2031	0.3021	0.6838
22	231	0.3518	0.4216	0.3725
23	187	0.6692	0.3579	0.4316
24	177	0.2582	0.2574	0.3721
25	168	0.3818	0.2366	0.4939

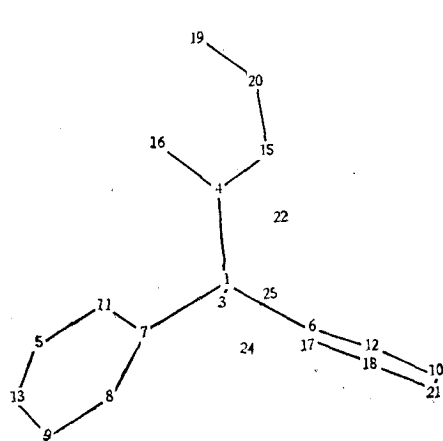


图 4

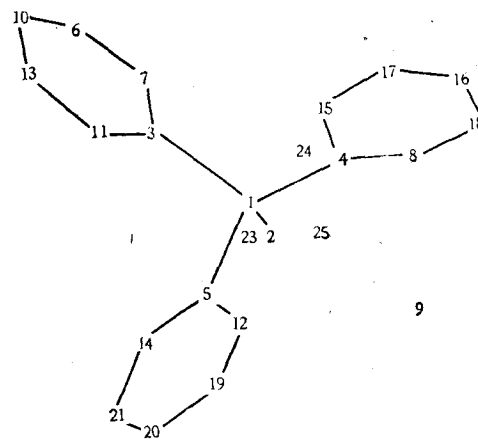


图 5

鬼峰,即峰 2 和峰 4 混在原子峰中间。

输入的原子坐标相同,按不加权 Fourier 综合逼近,所得结果如表 4 和图 5 所示。

图 5 和表 4 是 MULTAN-80 程序系统的 SEARCH 程序输出结果。图 5 中所有原

表 4

峰	高 度	x	y	z
1	3309	0.7486	0.1441	0.2421
2	423	0.6551	0.0796	0.1380
3	350	0.7393	0.2422	0.1354
4	344	0.7269	0.1655	0.4263
5	332	0.9261	0.1078	0.3023
6	330	0.6089	0.3374	-0.0698
7	322	0.6125	0.2648	0.0113
8	320	0.6442	0.1210	0.4584
9	319	0.5320	-0.0594	0.1907
10	311	0.7171	0.3808	-0.0353
11	299	0.8491	0.2875	0.1711
12	298	1.0194	0.1022	0.4668
13	297	0.8273	0.3588	0.0720
14	292	0.9642	0.0841	0.1989
15	273	0.8033	0.2331	0.5260
16	265	0.7050	0.1981	0.6841
17	265	0.7810	0.2416	0.6607
18	264	0.6339	0.1383	0.6011
19	255	1.1423	0.0777	0.5047
20	249	1.1766	0.0585	0.3981
21	237	1.0899	0.0543	0.2309
22	65	0.0360	0.0565	0.6903
23	63	0.8644	0.1388	0.3633
24	54	0.6654	0.1641	0.2960
25	40	0.7715	0.0989	0.3738

子都出现了。从表 4 看出：峰和背景界线十分清楚，除结晶水(峰 9)外，没有鬼峰混在原子峰中间。

四、讨 论

在已知原子较少时，在 Fourier 综合中使用 Sim 权，可收到好的效果。例 1 的第一轮加权 Fourier 综合，只输入溴原子即获得了几乎全部非氢原子坐标。但是，以后继续使用加权 Fourier 综合，试图把偏离正确位置较远的原子坐标修正过来，却毫无进展。然而，改用不加权的 Fourier 综合，一轮逼近就达到了目的。例 2 也得出同样的结论：在大部分原子已知时，不加权 Fourier 比之加权 Fourier 优越。

图 1 示出权 $W(H)$ 与自变量 U 的关系。 U 值是正比于结构振幅的实验值 F_0 和计算值 F_c 的乘积。显然， F_0 和 F_c 取大值的衍射具有较大的权。在已知原子较少时，用它们计算出的相位去代替结构的相位作电子密度逼近；这种情况下，相位误差很大。但是其中有些相位，例如 F_0 和 F_c 同时取大值的衍射；它们的相位平均偏差较小^[4]。而加权 Fourier 综合给予这些衍射较大的权，因此使 Fourier 图的质量得到改善，Sim 权起着积极的作

用。

当大部分原子已知时,情况就不同了;这时候计算相位和真实相位之间的误差比较小了。而结构振幅模量上的误差突出了。在这个时候继续使用 Sim 权,就等于把一套畸变的结构振幅模量代替实验测定的结构振幅量进行逼近。它使 Fourier 图产生畸变。这时的 Sim 权起了坏作用。尤其当结构包含重原子,重原子贡献大的衍射, F_o 和 F_c 一般都大,权也大,畸变更明显。当结构包含重原子,而重原子的对称性高于整个结构的对称性时,加权 Fourier 会使结构中的轻原子出现双解。因此,只有恰当地使用 Sim 权才能收到良好效果。

现有的 MULTAN-78 和 MULTAN-80 都不具备不加权 Fourier 综合的功能。为了晶体学工作者使用方便,作者已经对 MULTAN-80 程序系统作了修改,使之获得了不加权 Fourier 综合的功能。

范海福、郑启泰、鲍光宏、徐常富等同志与作者进行过许多有益的讨论,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] G.A. Sim, *Acta Cryst.*, **12**(1959), 813.
- [2] 鲍光宏等,物理学报, **31** (1982), 820.
- [3] 古元新等,物理学报,待发表.
- [4] 范海福等,物理学报, **30** (1981), 916.

ON THE USE OF THE SIM WEIGHT IN FOURIER SYNTHESIS

HE CUN-HENG

(*Institute of Basic Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences*)

GU YUAN-XIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

When MULTAN-78 or MULTAN-80 is employed to solve a crystal structure, usually only partial structure can be found at first. The remaining atoms are then located by the weighted Fourier synthesis. In this paper, however, two examples are given to show that, when most of the atomic positions are already known, especially when the known part contains heavy atoms, the unweighted Fourier synthesis can give better results than that from the weighted Fourier synthesis.

MULTAN-80 has been modified to calculate also the unweighted Fourier synthesis.