

符号关系式在测定含重原子晶体 结构中的应用

II. 分量关系式及其应用*

范海福

(中国科学院)

提 要

作者在前文^[1]中指出了符号关系式法和重原子法相结合的可能性,并提出了一个利用符号修正过程来代替电子密度逐次逼近的方案。本文在前文的基础上进一步探讨了非中心对称情况下,将上述方法和同晶型置换法或反常散射法等相结合的问题。

引 言

对于含重原子的非中心对称晶体,通常利用重原子、同晶型置换、反常散射等方法以获得结构振幅的相角。它们大都以重原子的相角为基础。作者在文献[1]中曾指出,利用符号关系式有可能修正重原子的相角,并且用一个假想的中心对称结构证实了这一可能性。如果能够仿照中心对称情况,建立适用于非中心对称结构的“结构振幅分量关系式”,则在非中心对称情况下也可以使符号关系式法和重原子法、同晶型置换法、反常散射法等结合起来。

一、“分量级数”的物理意义及“分量关系式”

对于非中心对称晶体,其电子密度分布函数可写成

$$\rho(\mathbf{r}) = \Phi^{-1}(F_H) = \Phi^{-1}(A_H) + \Phi^{-1}(iB_H) \equiv \rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中 $\rho(\mathbf{r})$ 是电子密度分布函数; F_H 是衍射指标为 H 的结构振幅; $\Phi^{-1}(F_H)$ 代表 F_H 的傅里叶反变换; A_H 及 B_H 分别为 F_H 的实分量及虚分量; $\rho_A(\mathbf{r})$ 及 $\rho_B(\mathbf{r})$ 可权且称为实分量级数及虚分量级数。不难看出,

$$\rho_A(\mathbf{r}) \equiv \Phi^{-1}(A_H) = \frac{1}{2} \Phi^{-1}(F_H + F_H^*) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \rho(-\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\rho_B(\mathbf{r}) \equiv \Phi^{-1}(iB_H) = \frac{1}{2} \Phi^{-1}(F_H - F_H^*) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \rho(-\mathbf{r}), \quad (3)$$

* 1964年6月12日收到。

其中 F_H^* 是 F_H 的共轭复数。

由此可见,非中心对称晶体的电子密度分布函数实质上可看作由 $\rho_A(\mathbf{r})$, $\rho_B(\mathbf{r})$ 两部分组成。前者相当于一个中心对称结构,它包含原结构 $\rho(\mathbf{r})$ 及其中心对映体 $\rho(-\mathbf{r})$; 后者相当于一个中心反对称结构,它包含原结构 $\rho(\mathbf{r})$ 及其反中心对映体 $-\rho(-\mathbf{r})$ 。 $\rho_A(\mathbf{r})$ 的结构振幅为 A_H ; $\rho_B(\mathbf{r})$ 的结构振幅为 iB_H 。由于 A_H 及 B_H 均为实数,因而可以预期它们之间将存在类似于中心对称晶体的结构振幅之间的关系。

由(2)及(3)得

$$\frac{1}{2} [\rho_A^2(\mathbf{r}) + \rho_B^2(\mathbf{r})] = \frac{1}{4} \rho^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \rho^2(-\mathbf{r}) \equiv \rho_A^{sq}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$\rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \rho^2(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \rho^2(-\mathbf{r}) \equiv \rho_B^{sq}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

根据傅里叶变换原理,两个函数 g_1 和 g_2 的乘积的傅里叶变换等于此两函数的傅里叶变换 $\Phi(g_1)$ 和 $\Phi(g_2)$ 的卷积。因此对(4)及(5)两端取傅里叶变换即得

$$\frac{1}{2V} \left[\sum_{H'} A_{H'} A_{H-H'} - \sum_{H'} B_{H'} B_{H-H'} \right] = \Phi[\rho_A^{sq}(\mathbf{r})] \equiv A_H^{sq}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{V} \sum_{H'} A_{H'} B_{H-H'} = \frac{1}{i} \Phi[\rho_B^{sq}(\mathbf{r})] \equiv B_H^{sq}, \quad (7)$$

其中 V 是晶胞的体积。

若在 $\rho(\mathbf{r})$ 中原子无重迭现象,则结构 $\rho_A^{sq}(\mathbf{r})$ 及 $\rho_B^{sq}(\mathbf{r})$ 的原子分布将分别与结构 $\rho_A(\mathbf{r})$ 及 $\rho_B(\mathbf{r})$ 的原子分布相同,而只在原子形状上有所区别。若 $\rho(\mathbf{r})$ 只含轻、重两种原子 P 及 Q , 则有^[1]

$$A_H^{sq} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\varphi_P} A_H + \left(\frac{1}{\varphi_Q} - \frac{1}{\varphi_P} \right) (A_H)_Q \right], \quad (8)$$

$$B_H^{sq} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\varphi_P} B_H + \left(\frac{1}{\varphi_Q} - \frac{1}{\varphi_P} \right) (B_H)_Q \right], \quad (9)$$

其中 $\varphi = f/f^{sq}$; f 是原子散射因子,亦即一个原子的电子密度分布函数 ρ_i 的傅里叶变换 $\Phi(\rho_i)$; f^{sq} 是“平方原子”的散射因子,即 $\Phi(\rho_i^2)$; $(A_H)_Q$ 及 $(B_H)_Q$ 是重原子衍射结构振幅的实分量及虚分量。将(8),(9)分别代入(6),(7),即得

$$A_H = \frac{\varphi_P}{V} \left[\sum_{H'} A_{H'} A_{H-H'} - \sum_{H'} B_{H'} B_{H-H'} \right] - \left(\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right) (A_H)_Q, \quad (10)$$

$$B_H = \frac{2\varphi_P}{V} \left[\sum_{H'} A_{H'} B_{H-H'} \right] - \left(\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right) (B_H)_Q. \quad (11)$$

若除 $\rho(\mathbf{r})$ 本身无重迭现象以外, $\rho(\mathbf{r})$ 与 $\rho(-\mathbf{r})$ 之间亦不发生重迭情况,则分别取式(2)及式(3)的平方,仿照上述推导可得

$$A_H = \frac{2\varphi_P}{V} \sum_{H'} A_{H'} A_{H-H'} - \left(\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right) (A_H)_Q, \quad (12)$$

$$A_H = \frac{-2\varphi_P}{V} \sum_{H'} B_{H'} B_{H-H'} - \left(\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right) (A_H)_Q. \quad (13)$$

式(12)及式(13)虽然有较多的限制,但其形式却远比式(10)及式(11)简单。为了使用式(10)–(13),须要预先找出重原子的位置,这是不难办到的。若晶体不只含有一种重原

子,只要知道它們的位置,也不难在式(10)–(13)中加入相应的校正項。

二、可能的应用

1. 修正重原子相角

显然,前文^[1]有关結構振幅符号、Sayre 符号及重原子符号之間关系的討論可以完全适用于式(10)–(13)。因此在非中心对称情况下也可以利用文献[1]中所建議的符号修正过程来代替电子密度逐次逼近的过程。所不同者只是将結構振幅分为实部和虚部加以处理,另外在修正过程中不仅逐輪地改正 A_H 及 B_H 的符号,同时也逐輪地改正

A_H 及 B_H 的绝对值,而第一輪的 A_H 和 B_H 則分別近似地以 $\frac{(A_H)_0}{\sqrt{(A_H)_0^2 + (B_H)_0^2}} |F_H|$ 及 $\frac{(B_H)_0}{\sqrt{(A_H)_0^2 + (B_H)_0^2}} |F_H|$ 代替。

2. 决定同晶型置换法中相角双解的取舍

設有两个同晶型晶体,其一含原子 P 及 Q_1 , 其二含原子 P 及 Q_2 , 則其結構振幅分別

为

$$F_1 = F_P + F_{Q_1}, \quad F_2 = F_P + F_{Q_2},$$

故

$$F_2 - F_1 = F_{Q_2 - Q_1}.$$

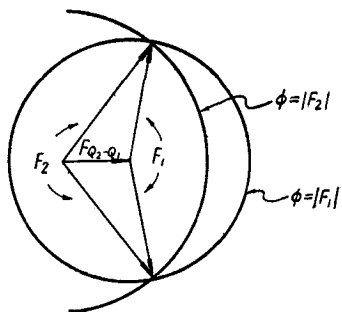


图 1

此时只要知道 $|F_2|$, $|F_1|$ 及 $F_{Q_2-Q_1}$ 即可解出一对可能的相角,它們对称于 $\alpha_{Q_2-Q_1}$ (图 1)。为了获得唯一的解,可引用反常散射数据或者引用第三个同晶型晶体(其置换原子的位置必須不同于原有的两个晶体)的衍射数据。但这将增加技术上的困难,特别是后一种方法,除对蛋白质等大分子晶体外,一般在化学上往往不容易实现。Ramachandran 及 Raman^[2], Blow 及 Rossman^[3] 分別提出一种将同晶型置换与重原子法相結合的办法,在不增加实验数据的情况下企图获得真实的电子密度图。但他們的办法实际上并没有消除双解的問題,而只是将两个可能的解取一个平均,因此所得的电子密度图总难免发生比較严重的畸变。另外,当置换原子具有中心对称的分布时,这个方法就根本不能应用。如果利用式(10)及(11),則不論置换原子的分布如何,都有可能从双解中选出一个正确的答案。現分述如下:

(1) 若置换原子具有非中心对称的分布: 对于每一个給定的 H' 都可以得到两对可能的結構振幅分量 $A_{H'}$, $B_{H'}$ 及 $A''_{H'}$, $B''_{H'}$ 。令 $\langle A_{H'} \rangle = \frac{1}{2} (A_{H'} + A''_{H'})$; $\langle B_{H'} \rangle = \frac{1}{2} (B_{H'} + B''_{H'})$ 。以此代替式(10)及(11)右边“ Σ ”号內的 $A_{H'}$ 及 $B_{H'}$, 就可以近似地求得左边的 A_H 及 B_H 。将此值同对应的双解比較,則数值較接近的一个将是正确的解。为了获得更可靠的结果,可以利用类似于文献[1]中建議的循环修正过程。上述步骤实际上是将同晶型置换法、重原子法以及符号关系式法串联在一起。

(2) 若置换原子具有中心对称的分布: 从双解可得 A_H , $|B_H|$, $(A_H)_0$ [注意 $(B_H)_0 \equiv 0$]. 此时问题可归结为求 B_H 的符号. 将上述数据代入式 (10) 及 (11) 就可以获得 B_H 之间的关系式. 用类似于推引中心对称晶体结构振幅符号的办法, 有可能获得大部分 B_H 的符号, 从而可以选定正确的相角. 这一方法实际上是符号关系式法和同晶型置换法的结合.

3. 决定反常散射法中相角双解的取舍

设晶体含有原子 P 及 Q , 而 Q 对入射波产生反常散射, 此时结构振幅可分为两部分——一部分是全体原子的正常贡献加上 Q 原子的实部反常改正量; 另一部分是 Q 原子的虚部反常改正量, 即

$$F(\mathbf{H}) = F'(\mathbf{H}) + F''_Q(\mathbf{H}),$$

$$F(\bar{\mathbf{H}})^* = F'(\bar{\mathbf{H}})^* + F''_Q(\bar{\mathbf{H}})^* = F'(\mathbf{H}) - F''_Q(\mathbf{H}),$$

故

$$F(\mathbf{H}) - F(\bar{\mathbf{H}})^* = 2F''_Q(\mathbf{H}),$$

其中 F^* 是 F 的共轭复数.

此时只要知道 $|F(\mathbf{H})|$, $|F(\bar{\mathbf{H}})|$ 及 $F''_Q(\mathbf{H})$ 即可解出一对可能的相角, 它们反对称于 $F_Q(\mathbf{H})$ —— Q 原子的正常结构振幅 (图 2). 为了消除双解可有各种不同的方法. 例如引用另一种波长的衍射数据, 或者引用一个同晶型晶体的衍射数据. 但这将使实验工作复杂化. Raman^[4,5] 曾指出, 在不增加实验数据的情况下, 利用“双相角综合”或者“重原子鉴别”也可以解决此问题. 但其结果尚不十分满意. 借助于式 (10) 及 (11) 有可能改善 Raman 法的可靠程度. 现分两种情况讨论:

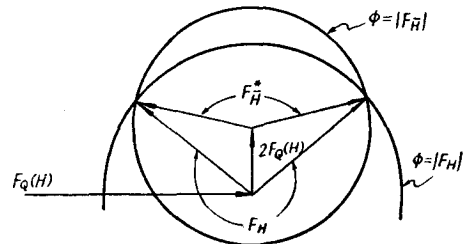


图 2

(1) 若反常原子具有非中心对称的分布: 此时与同晶型置换法的情况相似, 对每一个给定的 H' 都可以获得两对可能的 $A_{H'}$ 和 $B_{H'}$ 分量. 但此时的双解因为反对称于 $F_Q(\mathbf{H})$, 所以其中必有一对 $A_{H'}$ 和 $B_{H'}$ 比较靠近 $F_Q(\mathbf{H})$. 选取这样的 $A_{H'}$ 和 $B_{H'}$ 代入式 (10) 及 (11) 右边的“ Σ ”号内, 就可以近似地求出 A_H 及 B_H . 经循环修正后就可以得到比较可靠的结果.

(2) 若反常原子具有中心对称的分布: 从双解可得 $|A_H|$, B_H 和 $(A_H)_0$ [注意 $(B_H)_0 \equiv 0$]. 此时问题可归结为求 A_H 的符号. 将上述数据代入式 (10) 右边, 再令 $A_{H'}$ 的符号与 $(A_{H'})_0$ 的符号相同, 即可算出 A_H . 经循环修正后可获得正确的 A_H 符号.

上述两个过程相当于用 Raman 的“重原子鉴别法”^[5] 获得起始的 A_H 及 B_H 而用式 (10) 及 (11) 加以修正.

上述两个过程相当于用 Raman 的“重原子鉴别法”^[5] 获得起始的 A_H 及 B_H 而用式 (10) 及 (11) 加以修正.

4. 从已知相角求未知相角

式 (10) 及 (11) 还有一个显而易见的用途, 这就是当大部分衍射的相角为已知时, 将相应的 $A_{H'}$ 及 $B_{H'}$ 代入就可近似地算出未知的 A_H 及 B_H . 如果需要, 还可以进行循环修正. 这对于补充重原子法、同晶型置换法以及反常散射法很有用处, 因为重原子的某种偶然的分布常常会使一部分衍射 (有时甚至包含相当大量的强衍射) 的相角不容易或者根本

不可能由重原子的位置提供线索。此时配合利用式(10)及(11)就有可能大大地改善所得的电子密度图。有关这方面的应用作者将另文详细探讨。

在以上所述的所有过程中,若能满足 $\rho(\mathbf{r})$ 与 $\rho(-\mathbf{r})$ 不重迭的条件,都可以用式(12)及(13)来代替式(10);若不能完全满足条件,也可以先利用式(12)及(13)求出近似的结果,以减少计算量。

王寿仁、吴乾章两先生对本工作的指教、关怀和鼓励,刘益焕先生热心地阅读了本文并提出了宝贵的意见,作者特致衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 范海福, 物理学报, **21** (1965) 1105.
- [2] Ramachandran, G. N. and Raman, S., *Acta Cryst.*, **12** (1959), 957.
- [3] Blow, D. M. and Rossman, M. G., *Acta Cryst.*, **14** (1961), 1195.
- [4] Raman, S., *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **47A** (1958), 1.
- [5] Raman, S., *Z. Krist.*, **111** (1959), 301.

THE USE OF SIGN RELATIONSHIP IN THE DETERMINATION OF HEAVY ATOM CONTAINING CRYSTAL STRUCTURES

II. "COMPONENT RELATIONSHIP" AND ITS APPLICATION

FAN HAI-FU

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In Part I of this article, the possibility of combining the "heavy atom method" and the "sign relation method" has been pointed out, and a sign-refinement procedure has been suggested to replace the ordinary successive electron density syntheses. The present part deals with the problems concerning the combination of the procedure previously suggested with the isomorphous replacement method or anomalous scattering method in the case of noncentrosymmetric crystals.