

用结构振幅关系式处理重原子法 中的多解问题*

范海福
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文试用结构振幅关系式^[1]处理重原子法的多解问题。用已知晶体结构的使君子氨基酸钾盐为例,获得了满意的结果。

一、原 理

用重原子法测定晶体结构就是先定出重原子位置,然后用重原子贡献的相角代替结构振幅的相角以计算电子密度图,再从此图找出轻原子的位置。在中心对称情况下,如果重原子本身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振幅的贡献等于零,因而这部分结构振幅就不能参加第一轮电子密度图的计算。由此,电子密度图就会产生某种赝对称性,使轻原子的位置出现多解。通常遇此情况多利用结构化学知识辅以尝试法来解决。这样做往往颇费周折。结构振幅关系式则可以提供较直接的解决途径。

文献[1]给出只含一种重原子的晶体的结构振幅关系式:

$$F_H = \frac{\varphi_P}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} - \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right] (F_H)_Q, \quad (1)$$

其中 F_H 是倒易矢量为 H 的结构振幅; V 是晶胞体积; φ_P 是轻原子的原子散射因子 f_P 同其“平方原子”散射因子 f_P^0 之比; φ_Q 是重原子的原子散射因子 f_Q 同其“平方原子”散射因子 f_Q^0 之比; $(F_H)_Q$ 是重原子对 F_H 的贡献。如果重原子不只一种,上式可写成

$$F_H = \frac{\varphi_P}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} - \sum_Q \left[\frac{\varphi_P}{\varphi_Q} - 1 \right] (F_H)_Q, \quad (2)$$

此时 Q 表示第 Q 种重原子。

考虑某一特定的 H , 如果此时重原子贡献为零,则(1)和(2)式都变为

$$F_H = \frac{\varphi_P}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'}, \quad (3)$$

(3)式的形式同 Sayre 等式^[2]并无差别,但其含义却有所不同。首先, Sayre 等式的左端适用于不含重原子的晶体中任何一个 F_H , 而(3)式的左端则还适用于含重原子晶体中重原子贡献为零的那些 F_H ; 其次, Sayre 等式右端所有的结构振幅都不应包含重原子贡献, 而(3)式右端却可以包含重原子贡献。利用(3)式上述的特点, 若令含重原子贡献的结构振幅的符号等于重原子贡献的符号, 则通过符号关系 $S_{F_H} = S \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'}$ (S_{F_H} 代表 F_H 的符

* 1973年9月11日收到。

号), 就可以推出那些重原子贡献为零的结构振幅的符号, 从而解决重原子法的多解问题.

二、试 验

使君子氨基酸钾盐^[3]的晶体属正交晶系; 空间群为 $P2_12_12_1$; 晶胞参数 $a = 7.51 \text{ \AA}$, $b = 9.95 \text{ \AA}$, $c = 10.98 \text{ \AA}$; 分子式为 $C_5H_6O_5N_3K$; 每一个晶胞含有 4 个分子. 晶胞沿 a 方向投影的平面群为 pgg , 具有中心对称性. 钾原子在晶胞沿 a 方向投影上的分数坐标为 $y = 0.000$, $z = 0.109$ (晶胞原点取在 a 方向的 2_1 上). okl 型衍射的结构振幅列于表 1.

表 1

k	l	$ F_{okl} $	k	l	$ F_{okl} $	k	l	$ F_{okl} $
0	2	19	3	7	21	6	12	3
	4	108		9	6	7	1	35
	6	34		10	8		2	5
	8	27		12	1		3	7
	10	10		13	7		4	5
	12	5					5	17
	14	6	4	0	127		6	10
				2	16		8	2
1	1	7		4	60		9	4
	3	91		5	19	8	0	22
	4	14		6	7		2	4
	5	8		7	8		3	2
	6	17		8	29		4	10
	7	31		10	5		5	15
	8	12		11	3		6	3
	9	20			36		7	4
	10	5	5	1			8	7
	11	5		2	21		10	3
	13	4		3	6		2	4
				4	4	9	2	9
2	0	87		5	14		3	3
	1	29		6	6		4	3
	2	30		7	3		5	9
	4	113		9	4		9	7
	5	2		10	4			
	7	12				10	0	14
	8	4	6	0	18		2	3
	9	14		1	7		4	7
	10	10		2	9		6	2
	12	2		3	10		7	2
				4	45		8	4
3	1	99		5	2			
	2	10		6	2	11	1	5
	3	62		8	17		3	2
	5	26		9	4		5	5
	6	4		10	6	12	0	5
				11	2		4	2

由于重原子钾的 y 坐标恰好为零, 在 okl 型衍射中凡 $k+l=2n+1$ 的结构振幅其 $(F_H)_0$ 均为零. 这样用重原子法只能得 $k+l=2n$ 的结构振幅符号. 利用它计算的电子密度投影图 $\rho(y, z)$ (图 1) 就包含两个赝对称面(图中虚线), 因而妨碍了对它作正确的解释. 本试验是从重原子贡献不等于零的, 亦即 $k+l=2n$ 的 okl 型结构振幅出发, 用(3)式推引出重原子贡献为零, 亦即 $k+l=2n+1$ 的 okl 型结构振幅符号. 其步骤为:

第一轮, 在 $k+l=2n+1$ 的衍射中挑选一个绝对值最大的衍射 $F(021)$, 令其符号为“+”(这相当于在两个等同的位置中择其一以作晶胞原点). 以此结构振幅作为 $F_{H'_1}$. 令 $k+l=2n$ 的结构振幅符号等于重原子贡献的符号并使与 $F_{H'_1}$ 相组合, 则对每一个

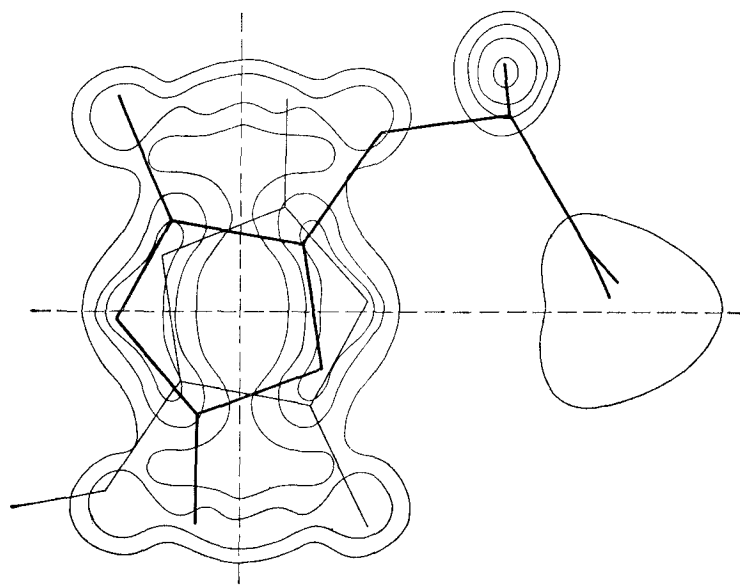


图 1

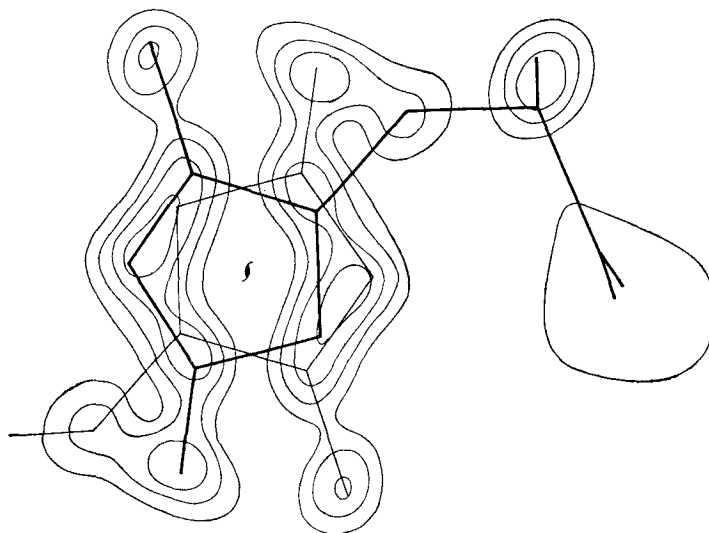


图 2

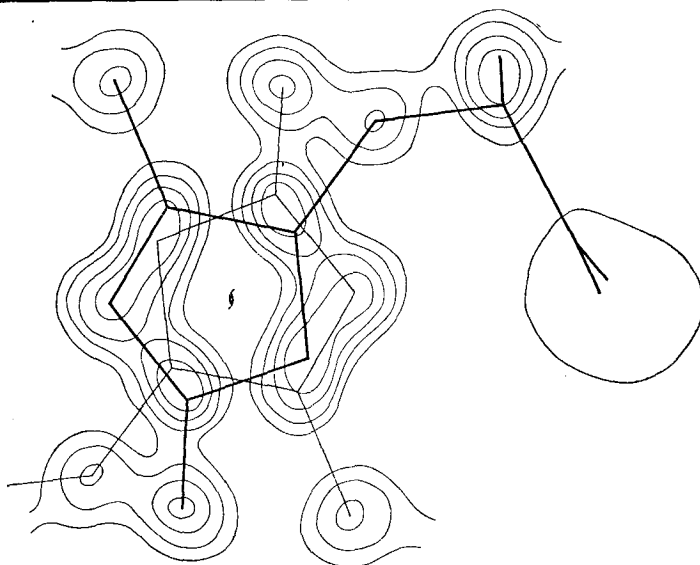


图 3

$k + l = 2n + 1$ 的结构振幅 F_H , 都可得一个符号关系 $S_{F_H} \sim S_{F_{H'_1} F_{H-H'_1}}$. 由此可得全部 F_H 的符号, 其可靠程度视 $|F_H \cdot F_{H'_1} \cdot F_{H-H'_1}|$ 的大小而定. 第二轮, 在 $F_{H'_1}$ 以外选符号最可靠的结构振幅 $F(052)$ 作为 $F_{H'_2}$, 使与 $k + l = 2n$ 的结构振幅组合, 又可得一系列关系 $S_{F_H} \sim S_{F_{H'_1} F_{H-H'_1}}$. 对每一个 $k + l = 2n + 1$ 的结构振幅都求出 $\sum_{j=1}^2 F_{H'_j} F_{H-H'_j}$, 然后令

$S_{F_H} = S \sum_{j=1}^2 F_{H'_j} F_{H-H'_j}$. 这样的符号关系将比上一次可靠, 其可靠程度视 $|F_H \cdot \sum_{j=1}^2 F_{H'_j} \cdot F_{H-H'_j}|$ 的大小而定. 第三轮, 在 $F_{H'_1}, F_{H'_2}$ 以外选符号最可靠的一个结构振幅 $F(045)$ 作为 $F_{H'_3}$, 重复上述步骤, 即可得 $S_{F_H} \sim S \sum_{j=1}^3 F_{H'_j} F_{H-H'_j}$. 随着 Σ 号内的项数越来越多, S_{F_H} 也

就越来越可靠. 在本例中, 最后的 Σ 号内包含 9 个独立的 $F_{H'_j}$. 利用如此求得的结构振幅符号连同由重原子直接决定的符号, 计算电子密度投影 $\rho(y, z)$ (图 2). 此图不但消去了图 1 中的赝对称性, 而且同经过修正的电子密度投影 (图 3) 相当接近.

三、结 论

本试验表明, 使直接法同重原子法相结合是有价值的, 这样可以扩大直接法的应用领域, 补重原子法的不足, 有助于结构分析过程的自动化.

黄文英、乔国正二同志帮助用电子计算机计算了三张电子密度图 (图 1—图 3), 作者特表感谢.

参 考 文 献

- [1] 范海福, 物理学报, **21** (1965), 1105.
- [2] D. Sayre, *Acta Cryst.*, **5** (1952), 60.
- [3] 即将发表.