

# 晶体衍射结构振幅的外推\*

范海福 郑启泰

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文提出用结构振幅关系式从一组已知结构振幅外推出一组扩大的结构振幅,以提高结构分析的分辨率。用一维假想结构为例进行外推,试验了迭代和最小二乘等处理办法。结果表明,就所用例子而言,外推是成功的。结果还表明,外推的效力随所用处理办法而显著变化。结构振幅外推法可能有助于提高X射线测定生物大分子晶体结构的分辨率。

## 一、引 言

目前的X射线单晶体结构分析,用电子密度分布函数来表示晶体结构,并从中读取原子坐标等结构参数。它要求电子密度分布函数有高达 $1\text{ \AA}$ 左右的分辨率。为此,所需的实验数据通常要比待测定的结构参数多七、八倍。这说明目前的分析方法有很大浪费;说明通常在对称性上独立的衍射结构振幅其实并不完全独立。因而也就有可能用少得多的实验数据获得同样的结果。要达此目的,有一条可能的出路,即利用结构振幅之间的内在联系,从一套低分辨率的数据外推出高分辨率的数据。本文的目的就是要探讨这个可能性。

## 二、原 理

X射线单晶体结构分析的基础是结构参数同结构振幅的关系:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j f_j e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (1)$$

以及结构振幅同晶胞中电子密度分布的关系:

$$\rho_{\mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2)$$

式中  $F_{\mathbf{H}} = |F_{\mathbf{H}}| e^{i\alpha_{\mathbf{H}}}$  是倒易矢量为  $\mathbf{H}$  的结构振幅;  $f_j$  是晶胞中第  $j$  个原子的散射因子(包含温度参数);  $\mathbf{r}_j$  是第  $j$  个原子在晶胞中的坐标矢量;  $\rho_{\mathbf{r}}$  是晶胞中位于  $\mathbf{r}$  处的电子密度值;  $V$  是晶胞体积;  $\sum_{\mathbf{H}}$  的范围包括整个衍射倒易空间。

根据(1)式,求解包含  $N$  个结构参数的晶体结构,原则上只需从实验测出  $N$  个独立的  $|F_{\mathbf{H}}|$  并设法求出相应的相角  $\alpha_{\mathbf{H}}$ 。由于实际上还不能直接求解由(1)式构成的联立方

\* 1973年10月27日收到。

程组,因此目前只有通过计算  $\rho_r$  并从中读取结构参数. 但是这样一来,所用的  $F_H$  就必须比待测的结构参数多得多. 因此可以认为,目前用于计算  $\rho_r$  的  $F_H$  有相当大的一部分并不是真正独立的,它们应该能够从数目同待测结构参数大致相等的真正独立的结构振幅出发,通过所谓结构振幅关系式推导出来.

对于由同种或序数相近的原子所组成的晶体,结构振幅之间的关系如 Sayre 等式所示<sup>[1]</sup>:

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

其中  $\varphi$  是原子散射因子  $f$  同其“平方原子”散射因子  $f^a$  之比.

对于含重原子的晶体,如果重原子位置已知,则结构振幅之间的关系可表作<sup>[2]</sup>:

$$F_H = \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} - \sum_Q \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_Q} - 1 \right) (F_H)_Q, \quad (4)$$

其中  $\varphi_p$  是轻原子散射因子  $f_p$  同其“平方原子”散射因子  $f_p^a$  之比;  $\varphi_Q$  是第  $Q$  种重原子的散射因子  $f_Q$  同其“平方原子”散射因子  $f_Q^a$  之比;  $(F_H)_Q$  是第  $Q$  种重原子对结构振幅的贡献.

若晶体不含对称中心,(4)式可分写如下<sup>[3]</sup>:

$$A_H = \frac{\varphi_p}{V} \left[ \sum_{H'} A_{H'} A_{H-H'} - \sum_{H'} B_{H'} B_{H-H'} \right] - \sum_Q \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_Q} - 1 \right) (A_H)_Q, \quad (5)$$

$$B_H = \frac{2\varphi_p}{V} \left[ \sum_{H'} A_{H'} B_{H-H'} \right] - \sum_Q \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_Q} - 1 \right) (B_H)_Q, \quad (6)$$

其中  $A_H$  是  $F_H$  的实部;  $B_H$  是  $F_H$  的虚部.

经验证明,为使(3)–(6)式得到近似的满足,右边的  $\sum_{H'}$  并不需要包括整个衍射倒易空间,而只需包含它的一小部分. 这一事实不难从前面的讨论中得到理解. 根据这个特点,过去利用(3)–(6)式已经成功地作过结构振幅相角(或符号)的外推和修正等工作. 我们目前的试验是要利用(3)–(6)式不仅仅外推出  $F_H$  的相角,而且还要外推出  $F_H$  的绝对值.

### 三、试 验

为了先探索一下结构振幅外推的可能性,并从中发现一些问题,采用两个简化了的模型——一维中心对称的假想晶体结构——作为例子.

模型 1 晶胞参数:  $a = 20 \text{ \AA}$ ;

空间群:  $P\bar{1}$ ;

原子坐标:  $X_{P_1} = \pm 0.0625$ ;  $X_{P_2} = \pm 0.1429$ ;  $X_{P_3} = \pm 0.2500$ ;

$X_{P_4} = \pm 0.4500$ ;  $X_Q = \pm 0.3333$ ;

原子散射因子:  $f_P = 6e^{-\frac{1}{2}\pi s^2}$ ;  $f_Q = 12e^{-\frac{1}{2}\pi s^2}$  (其中  $S = 2 \sin \theta / \lambda$ ).

模型 2 原子坐标:  $X_{P_1} = \pm 0.09$ ;  $X_{P_2} = \pm 0.14$ ;  $X_{P_3} = \pm 0.25$ ;

$X_{P_4} = \pm 0.45$ ;  $X_Q = \pm 0.33$ ;

其余同模型 1.

这两个模型的结构振幅理论值分别列于表 1 和表 2 的最后一列中, 表中  $H$  的范围(0—26)相当于用  $\text{CuK}\alpha$  射线可能收集到的范围, 亦即分辨率为  $0.77 \text{ \AA}$  的范围. 模型 1 的最短原子间距离为  $1.6 \text{ \AA}$ ; 模型 2 则为  $1.0 \text{ \AA}$ . 前者的电子密度基本上没有重迭现象; 后者则有明显的重迭. 这就是说模型 2 并不完全满足我们所用的结构振幅关系式, 但这种情况在实际晶体中是存在的.

表 1 (模型 1)

$H$	由方法 2 外推的 $F_H$			由方法 3 外推的 $F_H$		$F_H$ 理论值
	温度因子系数 $B = 0$	温度因子系数 $B = 10$		温度因子系数 $B = 10$		
		起始数据用 理论值	起始数据含 $\pm 5\%$ 的误差	起始数据用 理论值	起始数据含 $\pm 5\%$ 的误差	
0						72.00
1						-4.82
2						-8.36
3						10.35
4						-6.65
5						-17.47
6						6.34
7						-3.30
8						-11.11
9						15.74
10						-37.32
11						-9.96
12				10.11	6.37	13.44
13				1.41	5.06	3.72
14				-0.54	2.55	-3.37
15		14.98	17.02	14.57	13.02	17.58
16		3.86	6.74	1.14	3.22	4.78
17		-4.63	-6.94	-2.37	0.49	-6.07
18		5.30	4.55	7.65	3.64	5.44
19		-5.44	-4.01	-7.73	-7.06	-5.17
20	4.14	5.36	3.41	7.07	8.53	4.04
21	2.96	3.78	2.36	6.45	2.36	3.54
22	-1.73	-2.68	-1.44	-4.32	-1.24	-2.28
23	-3.71	-3.82	-4.09	-3.00	-2.18	-4.13
24	1.34	1.46	1.10	1.83	-1.46	1.76
25	-2.61	-2.49	-1.99	-4.47	-3.48	-2.90
26	-2.51	-2.05	-3.42	-2.05	-0.68	-2.74
偏离因子 $R^*$	0.120	0.148	0.173	0.433	0.559	

$$* R = \frac{\sum ||F_{\text{理论}}| - |F_{\text{外推}}||}{\sum |F_{\text{理论}}|}, \text{ 只计算外推部分.}$$

### 1. 各种处理办法及其效果

试验了三种处理办法:

方法 1 将已知结构振幅代入(4)式, 求出全部待推的结构振幅. 再将已知振幅和

求得的振幅一起代入(4)式,重新求出全部待推振幅.重复后一步骤至结果的改变量小于某一给定值.用这种办法从模型1中 $H = 0-19$ 的振幅出发,试推 $H = 20-26$ 的振幅,结果不收敛.

表2 (模型2)

$H$	由方法2 外推的 $F_H$	由方法3 外推的 $F_H$	$F_H$ 理论值
0			72.00
1			-5.17
2			-12.10
3			4.71
4			-12.51
5			-26.49
6			2.53
7			1.58
8			-5.06
9			28.12
10			-21.21
11			-2.90
12			17.58
13			6.17
14			-10.34
15	2.44	10.40	10.53
16	4.01	0.93	0.30
17	-8.14	-11.99	-14.81
18	-0.70	2.56	-0.18
19	-3.92	-6.06	-5.77
20	5.31	1.81	2.49
21	1.63	3.97	5.43
22	0.23	0.05	2.78
23	-1.20	-3.45	-1.78
24	1.09	4.30	3.70
25	0.92	0.28	-1.03
26	-1.65	-2.07	-3.57
$R$	0.709	0.316	

外推时温度因子系数 $B = 5$ ;起始数据用理论值.

表3 (模型1 令 $f_Q = f_P, (F_H)_Q \equiv 0$ )

$H$	由方法2 外推的 $F_H$	由方法3 外推的 $F_H$	$F_H$ 理论值
0			60.00
1			1.15
2			-2.45
3			-1.23
4			-1.02
5			-12.02
6			-4.08
7			1.64
8			-6.43
9			7.00
10			-33.28
11			-6.22
12		5.19	6.62
13		5.81	6.79
14		-1.06	-0.58
15	11.68	9.22	12.62
16	6.30	5.05	6.96
17	-3.65	-2.19	-4.13
18	2.45	4.09	2.08
19	-3.37	-3.44	-3.73
20	5.93	8.89	5.30
21	1.83	3.62	1.41
22	-1.32	-1.85	-1.39
23	-3.19	-3.82	-3.37
24	0.00	0.00	0.51
25	-2.04	-1.99	-2.39
26	-1.98	-2.05	-2.31
$R$	0.115	0.338	

用方法2外推时温度因子系数 $B = 5$ ;用方法3外推时温度因子系数 $B = 10$ ;起始数据用理论值.

方法2 令待推振幅的初值为零,将已知振幅代入(4)式,对待推振幅逐个进行迭代至结果的改变量小于某一给定值.然后将所得振幅值作为初值连同已知振幅代入(4)式,对待推振幅逐个进行迭代至结果的改变量小于某一给定值.重复后一步骤至全部外推结果的变化小于某一给定值.用这种办法对模型1作试验,成功地从 $H = 0-19$ 的振幅外推出 $H = 20-26$ 的振幅.相当于把分辨率为 $1.0 \text{ \AA}$ 的衍射数据扩大到分辨率为 $0.77 \text{ \AA}$ 的衍射数据.结果见表1第二列.用同一办法,如果将结构振幅统统乘以一个温度因子 $e^{-Bs^2}$ (其中 $B = 10$ ),则还可以成功地从 $H = 0-14$ 的振幅外推出 $H = 15-26$ 的振幅.

相当于把分辨率为  $1.4 \text{ \AA}$  的衍射数据扩大到分辨率为  $0.77 \text{ \AA}$  的衍射数据。结果见表 1 第三列及图 1 (a)。引入一个温度因子之所以能明显地改善外推效果,是因为减轻了(4)式的断尾效应。

方法 3 用最小二乘法修正。令待推振幅的初值为零,将已知振幅代入(4)式,可以重新求出已知部分的结构振幅。令如此计算得到的振幅同实际已知振幅的均方差趋于极小,就可以解出每一个待推振幅的修正量。将原来的初值加上修正量同减幅因子的乘积以作为新的初值,重新代入(4)式并解出新的修正量。重复上述过程至均方差下降到最小值。所用减幅因子为 0—1 之间的正数,其大小以适足使均方差逐轮下降为度。用这种办法对模型 1 作试验,成功地从  $H = 0-11$  的振幅外推出  $H = 12-26$  的振幅。相当于把分辨率为  $1.8 \text{ \AA}$  的衍射数据扩大到分辨率为  $0.77 \text{ \AA}$  的衍射数据。结果见表 1 第五列及图 2 (a)。

利用模型 2 对方法 2 和方法 3 作试验,结果都成功地从  $H = 0-14$  的振幅外推出  $H = 15-26$  的振幅,而方法 3 的效果显著比方法 2 好。参看表 2 及图 3。

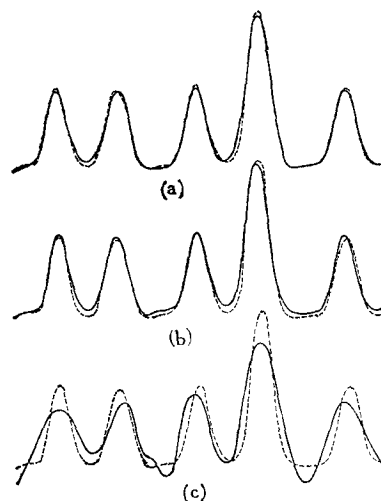


图 1 模型 1 的电子密度图

(a)—— $F_0-F_{14}$  用理论值,  $F_{15}-F_{26}$  由  $F_0-F_{14}$  用方法 2 外推求得;

(b)——同 a,但在  $F_0-F_{14}$  中加上  $\pm 5\%$  的随机误差;

(c)——只用  $F_0-F_{14}$  的理论值计算,图中虚线是理论电子密度

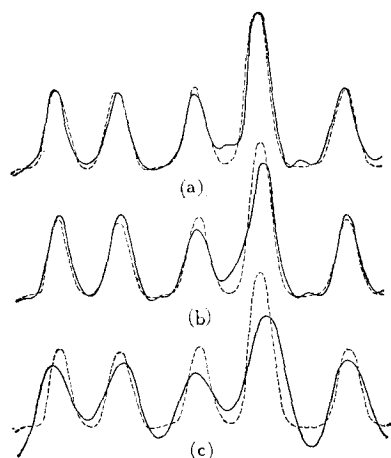


图 2 模型 1 的电子密度图

(a)—— $F_0-F_{11}$  用理论值;  $F_{12}-F_{26}$  由  $F_0-F_{11}$  用方法 3 外推求得;

(b)——同 a,但在  $F_0-F_{11}$  中加上  $\pm 5\%$  的随机误差;

(c)——只用  $F_0-F_{11}$  的理论值计算,图中虚线是理论电子密度

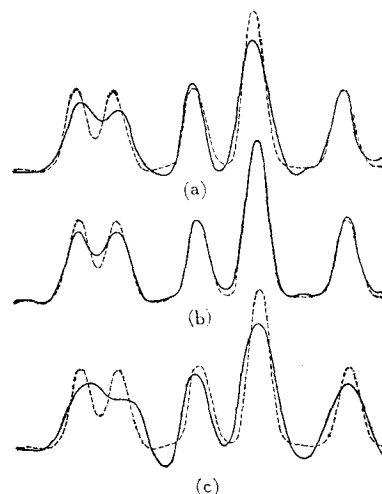


图 3 模型 2 的电子密度图

(a)—— $F_0-F_{14}$  用理论值,  $F_{15}-F_{26}$  由  $F_0-F_{14}$  用方法 2 外推求得;

(b)—— $F_0-F_{14}$  用理论值,  $F_{15}-F_{26}$  由  $F_0-F_{14}$  用方法 3 外推求得;

(c)——只用  $F_0-F_{14}$  的理论值计算,图中虚线是理论电子密度

## 2. 重原子对外推结果的影响

在上述外推试验中所用模型都含有重原子, 其位置假定为已知. 因此, 在外推时  $H = 0-26$  的重原子贡献  $(F_H)_0$  都是已知量. 乍看起来, 这组已知量有助于改善(4)式的收敛性. 但实际情况并非如此. 将模型 1 改成只含一种原子, 并假定全部原子坐标均属未知, 即在模型 1 中令  $f_0 = f_p$ , 并令  $(F_H)_0 \equiv 0$ , 用方法 2 和方法 3 外推都获得比含重原子时更好的结果(表 3). 估计这是由于无重原子时(4)式的断尾效应较轻所致.

## 3. 数据中的误差对外推结果的影响

在原始结构振幅数据中加入  $\pm 5\%$  的随机误差, 用方法 2 和方法 3 外推, 仍然可以获得满意的结果, 只是外推误差相应变大. 结果见表 1 第四、六两列及图 1(b) 与图 2(b).

## 四、影响收敛性的因素

由(4)式得

$$\begin{aligned} F_H + \sum_0 \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_0} - 1 \right) (F_H)_0 &= \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'} \\ &= \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| < H_L \\ |H-H'| < H_L}} + \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| < H_L \\ |H-H'| > H_L}} \\ &\quad + \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| > H_L \\ |H-H'| < H_L}} + \frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| > H_L \\ |H-H'| > H_L}} \\ &\equiv \Sigma_I + \Sigma_{II} + \Sigma_{III} + \Sigma_{IV}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $H_L$  是外推开始时实验衍射数据在倒易空间分布的极限半径.

结构振幅外推的起点就是令

$$F_H + \sum_0 \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_0} - 1 \right) (F_H)_0 \sim \Sigma_I, \quad (8)$$

然后, 在循环修正中再使  $F_H + \sum_0 \left( \frac{\varphi_p}{\varphi_0} - 1 \right) (F_H)_0$  趋近于  $\Sigma_I + \Sigma_{II} + \Sigma_{III} + \Sigma_{IV}$ . 要获得良好的结果, 首先必须满足

$$(\Sigma_{II} + \Sigma_{III} + \Sigma_{IV}) / \Sigma_I \ll 1, \quad (9)$$

同时又不可使  $\Sigma_{II} + \Sigma_{III} + \Sigma_{IV}$  过小. 不满足(9)式, 就会使外推的起始误差太大, 以至在修正过程中不能收敛; 而  $\Sigma_{II} + \Sigma_{III} + \Sigma_{IV}$  太小, 则又会使修正过程没有意义. 现在先探讨一下满足(9)式的条件.

$$\frac{\Sigma_{II}}{\Sigma_I} = \frac{\frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| < H_L \\ |H-H'| > H_L}}}{\frac{\varphi_p}{V} \sum_{H'} [F_{H'} F_{H-H'}]_{\substack{|H'| < H_L \\ |H-H'| < H_L}}} = \frac{\sum_{|H'| < H_L} [N_{|H'|}^I \langle F_{H'} F_{H-H'} \rangle_{|H'|}]_{|H-H'| > H_L}}{\sum_{|H'| < H_L} [N_{|H'|}^I \langle F_{H'} F_{H-H'} \rangle_{|H'|}]_{|H-H'| < H_L}}, \quad (10)$$

其中  $\langle \quad \rangle_{|H'|}$  表示在厚为  $\Delta|H'|$ , 平均半径为  $|H'|$  的球壳内取均值;  $N_{|H'|}^I$  及  $N_{|H'|}^{II}$  为在各相应球壳内参加平均的项数.

设将结构振幅  $F_{\mathbf{H}}$  表作

$$F_{\mathbf{H}} = e^{-B S_{\mathbf{H}}^2} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}}^0 e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j},$$

其中  $B$  是整个晶体的各向同性温度因子系数;  $S_{\mathbf{H}} = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ;  $f_{j,\mathbf{H}}^0$  是第  $j$  个原子“静止”时的各向同性原子散射因子. 则

$$\begin{aligned} \langle F_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \rangle_{|\mathbf{H}'|} &= \left\langle e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N \sum_{q=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{q,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} e^{2\pi i (\mathbf{H}-\mathbf{H}') \cdot \mathbf{r}_q} \right\rangle_{|\mathbf{H}'|} \\ &= e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \left[ \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} + \sum_{j \neq q} \sum_{j=1}^N \sum_{q=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{q,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} \langle e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_q)} \rangle_{|\mathbf{H}'|} \right] \\ &\sim e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j}, \end{aligned}$$

代入 (10) 式得

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma_{\text{II}}}{\Sigma_{\text{I}}} &\sim \frac{\sum_{|\mathbf{H}'| \leq H_L} \left[ N_{|\mathbf{H}'|}^{\text{II}} e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} \right]_{|\mathbf{H}-\mathbf{H}'| > H_L}}{\sum_{|\mathbf{H}'| \leq H_L} \left[ N_{|\mathbf{H}'|}^{\text{I}} e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} \right]_{|\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}} \\ &\sim \frac{N_{\text{II}} \left\langle e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| > H_L}}}{N_{\text{I}} \left\langle e^{-B(S_{\mathbf{H}'}^2 + S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2)} \sum_{j=1}^N f_{j,\mathbf{H}'}^0 f_{j,\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^0 e^{2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_j} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}}}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中  $N_{\text{I}}$  是  $\Sigma_{\text{I}}$  所包含的项数;  $N_{\text{II}}$  是  $\Sigma_{\text{II}}$  所包含的项数. 将 (11) 式中的  $f_j^0$  换成按原子平均的单位原子散射因子  $\hat{f} = \left( \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0}{z_j} \right) / N$ , 即得

$$\frac{\Sigma_{\text{II}}}{\Sigma_{\text{I}}} \sim \frac{N_{\text{II}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| > H_L}}}{N_{\text{I}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}}}. \quad (12)$$

同理,

$$\frac{\Sigma_{\text{III}}}{\Sigma_{\text{I}}} \sim \frac{N_{\text{III}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| > H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}}}{N_{\text{I}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}}}, \quad (13)$$

$$\frac{\Sigma_{\text{IV}}}{\Sigma_{\text{I}}} \sim \frac{N_{\text{IV}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| > H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| > H_L}}}{N_{\text{I}} \left\langle e^{-B S_{\mathbf{H}'}^2} e^{-B S_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}^2} \hat{f}_{\mathbf{H}'} \hat{f}_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \right\rangle_{\substack{|\mathbf{H}'| \leq H_L \\ |\mathbf{H}-\mathbf{H}'| \leq H_L}}}. \quad (14)$$

根据 (12)–(14) 式, 满足 (9) 式的条件相当于

$$\left( \frac{N'}{N_0} \right) \left( \frac{\langle e^{-B S_{\mathbf{H}}} \rangle_{|\mathbf{H}| > H_L}}{\langle e^{-B S_{\mathbf{H}}} \rangle_{|\mathbf{H}| \leq H_L}} \right) \left( \frac{\langle \hat{f}_{\mathbf{H}} \rangle_{|\mathbf{H}| > H_L}}{\langle \hat{f}_{\mathbf{H}} \rangle_{|\mathbf{H}| \leq H_L}} \right) \ll 1. \quad (15)$$

(15) 式左边第一对括弧内的值等于倒易点阵在极限球(半径为  $H_L$  的球)以外的阵点数  $N'$  同球内阵点数  $N_0$  之比.乍看起来,这是一个无穷大的数,但实际上当  $|H|$  增大时,原子散射因子  $f_H$  逐渐下降为零,因此,真正有效的  $N'$  是个有限的数.但  $N'/N_0$  可能远大于 1.要使它变小就得增加起始的实验数据.第二对括弧内的值是温度因子在极限球外的均值同球内均值之比.此比值在  $B = 0$  时达最大值 1,而当  $B$  增大时,此值渐趋于零.若  $B$  不变,  $H_L$  越大此值越小.第三对括弧内的值是按原子平均的单位原子散射因子  $\bar{f}$  在极限球外倒易空间中的均值同球内均值之比.此值恒小于 1 并随原子序增加而变大<sup>[4]</sup>,随  $H_L$  变大而减小.综上所述,由(15)式可见:第一,在结构振幅外推中不宜采用所谓单位结构振幅或归一化结构振幅.因为这样,(15)式将变为  $(N'/N_0) \ll 1$ ,而此时的有效  $N'$  却非常大以至事实上无法满足收敛条件.第二,当  $B = 0$  时,要满足(15)式就必须使  $H_L$  足够大,也就是要有相当多的起始数据.如果采用一个较大的  $B$ ,则可以减少起始数据而保持良好的收敛性.这已为前面的试验所证实.因此在外推时选择一个适当的温度因子是必要的.首先  $B$  值不应太小,否则满足不了(15)式.但也不可过大,因为这会使电子密度过分严重地重迭以至结构振幅关系式不能应用.第三,当晶体含有重原子时,(15)式最后一对括弧内的值就要变大,如果其他条件保持不变,收敛性将比不含重原子的晶体差.这亦已为前面的试验所证实.要补偿重原子对收敛性的影响须适当增大温度因子系数  $B$ .

此外,由(7)和(8)式显见,从极限半径为  $H_L$  的起始数据出发,经过一轮外推操作,只能推出  $|H| \leq 2H_L$  的结构振幅.如果需要外推的范围超过  $2H_L$ ,则可分阶段进行.先推出  $2H_L$  以内的结构振幅,然后将  $2H_L$  以内的结构振幅统统作为起始数据再向外扩展.在前面的试验中已成功地使用过这种办法.

## 五、结 语

本试验表明,结构振幅外推法是很有希望的方法.它有可能将衍射数据的分辨率提高两倍以上(从  $1.8 \text{ \AA}$  提高到  $0.77 \text{ \AA}$ );它并不要求被处理的对象严格满足结构振幅关系式,也不要求所用数据不包含误差.

从外推法的效力随所用处理办法而显著不同,可以看出这个方法还有潜力.已经做过的工作只说明外推法的可行而并未划定它的极限.

将结构振幅外推法用于生物大分子晶体,有可能提高结构测定的分辨率,使之突破实验衍射数据对分辨率的限制.此外,如果用结构振幅外推法进行生物大分子晶体衍射相角的外推,则外推振幅在全过程中的数值变化规律以及外推振幅终值同实验值的差别可以作为外推相角可靠性的一个判据.这会有助于提高相角外推的质量.

## 参 考 文 献

- [1] D. Sayre, *Acta Cryst.*, **5** (1952), 60.
- [2] 范海福, *物理学报*, **21** (1965), 1105.
- [3] 范海福, *物理学报*, **21** (1965), 1114.
- [4] D. Harker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, **1** (1948), 56.