

求解非中心对称晶体结构的 人工相位退化法

范海福 古元新 许章保

(中国科学院物理研究所)

1981年3月23日收到

提 要

在用直接法推引非中心对称晶体结构因子的相位时,如果人为地使相位退化为实分量的正负号,可以获得同时包含真实结构及其对映体的 E 图.利用分量关系式不难使这样的 E 图复原,从而解出结构.这样做,对于每一个参加相位排列的起始衍射只需考虑两种可能的相位值(0或 π),因而比通常的相位排列法节省计算量.

一、引 言

直接法应用中的一个困难问题是求解非中心对称晶体结构时经常遇到的相位退化问题.所谓相位退化,就是一组非中心对称的起始相位在扩展和修正的过程中收敛为一组中心对称类型的相位.这组相位的数值可以通过移动原点全部变为0或 π .由一组退化相位计算的 E 图将同时包含真实结构以及其对映体的图像,从而造成解释上的困难.作者之一曾提出用分量关系式处理这一问题的方法^[1].试验表明^[1,2]用分量关系式可以轻易地使混合两个对映体的 E 图复原.因此在我们看来,相位退化非不是一个有害的、需要回避的因素,反而是一个值得加以利用的因素.在不发生相位退化的情况下如果人为地强使相位退化,反而可以减少计算工作量.如果在测定非中心对称晶体结构时,强令起始套中的初始相位只取0或 π 的数值,其实际效果相当于将求解非中心对称结构的问题简化为求解中心对称结构的问题.虽然所得 E 图只是真实结构及其对映体的混合图像,但是利用分量关系式不难使之复原.而用于分量关系推算的工作量比从相位排列中节省下来的工作量要少得多.

二、原 理

根据分量关系式^[3,4],对于由近似等重的原子所组成的非中心对称晶体,结构因子的实分量同虚分量之间有如下关系:

$$\alpha_H = K \sum_{H'} \alpha_{H'} \alpha_{H-H'} - K \sum_{H'} \beta_{H'} \beta_{H-H'}. \quad (1)$$

$$\beta_H = 2K \sum_{H'} \alpha_{H'} \beta_{H-H'}, \quad (2)$$

其中 α_H 和 β_H 分别为归一化结构因子 E_H 的实分量和虚分量; K 是一个常数.

设想在被分析的晶体中,按对称元素组合的规则加入一个对称中心,并把原点取在对称中心上,由此而得的一个假想晶体结构,其晶胞将同时包含原有的内容及其对称体,其归一化结构因子的虚部 β_H 将统统变为零而实部统统比原来大一倍并且具有相同的正负号. 这时(1)式和(2)式就退化为

$$\alpha_H = K' \sum_{H'} \alpha_{H'} \alpha_{H-H'}. \quad (3)$$

由于 α_H 的正负号的对称性同 β_H 的正负号的对称性有所不同,如果把一个非中心对称晶体当作中心对称晶体求解,也就是用一组非中心对称晶体的 E_H 代替(3)式中的 α_H ,硬按(3)式的关系推引它们的正负号,那末首先建立起强关系的 E_H 将大多是那些实分量较大而虚分量接近于零的衍射点. 由(1)式又可知,用 β_H 接近于零的衍射扩展出来的相位,实际上将是结构因子实分量的正负号. 这就是说,如果将一个非中心对称晶体按相应的中心对称空间群用直接法求解,所得符号将基本上是结构因子实分量的正负号. 用这样一组正负号计算的 E 图就是 $S(\alpha_H)|E_H|$ 的傅里叶反变换:

$$\Phi^{-1}[S(\alpha_H)|E_H|] = \frac{1}{V} \sum_H S(\alpha_H)|E_H| e^{-2\pi i H \cdot r}, \quad (4)$$

式中的 V 是晶胞的体积.

根据文献[1]的讨论,这样的 E 图将同时包含真实结构和它的对映体以及一些重量较轻的,无规分布的鬼峰. 读取图中较大的峰的坐标,就可以近似地从(5)式和(6)式计算出归一化结构因子的实部和虚部的绝对值 $|\beta_H|$.

$$\alpha_H = \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{\left(\varepsilon \sum_{j=1}^N Z_j^2\right)^{\frac{1}{2}}} \cos 2\pi H \cdot r_j, \quad (5)$$

$$|\beta_H| = \sqrt{|E_H|^2 - \alpha_H^2}. \quad (6)$$

最后,利用(2)式按文献[1]的方法可以求出 β_H 的符号. 用上述所得的 α_H 和 β_H 计算 E 图就可以消去多余的一个对映体,从而唯一地解出结构.

三、试 验

通常自然的相位退化多发生在属于极性空间群的晶体. 为了试验人工相位退化法的效果,我们选了一个属于非极性空间群的晶体.

苦玄参乙酰分子式为 $C_{31}H_{48}O_7$, 属于 $P2_12_12_1$ 空间群. 晶胞参数 $a = 22.36 \text{ \AA}$, $b = 15.28 \text{ \AA}$, $c = 9.09 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 每个晶胞中含有 4 个分子. 晶胞中独立的非氢原子有 41 个. 首先挑选了 6 个起始衍射(表 1). 其中有 5 个的结构因子的虚分量根据空间群 $P2_12_12_1$ 的对称性应等于零(取惯例原点). 剩下的一个, 511 衍射, 因为它可以同其余 5 个起始衍射组成许多强的实分量关系,而且这些关系之间的自洽性很好,故可以

表 1 起始衍射

h	k	l	$ E $	给定符号或记号	备注
0	2	7	1.596	+	固定原点
14	9	0	1.48	+	
5	1	1	2.734	+	
8	2	0	1.77	a	
2	0	4	1.80	b	
4	2	0	1.355	c	

推断 511 衍射起码具有较大的实分量。这样一个起始套可以保证按 (3) 式推引正负号的过程能够顺利进行。令 027, 1490, 511 三个衍射的符号为“+”，以确定原点，其余三个衍射点的正负号分别以记号 a, b, c 代表。按空间群 $Pbca$ 的对称性及 (3) 式的符号关系，用附加记号法^[5]求得 $a = “-”$ ； $b = c = “+”$ ，并扩展出 249 个衍射点的正负号。用这 249 个归一化结构因子计算了 E 图。在此 E 图上最大的 30 个峰当中有 25 个峰相应于真实的原子或其对映体，有 5 个峰是鬼峰。用这最大的 30 个峰的坐标按 (5) 式近似地计算出归一化结构因子的实分量 α_H ，又按 (6) 式近似地求出归一化结构因子虚分量的绝对值 $|\beta_H|$ 。利用 (2) 式按文献 [1] 的方法求出 β_H 的正负号。

用如此所得的 α_H 和 β_H 计算新的 E 图。在这张 E 图中多余的一个对映体已被消除，图中明确无误地显现出 34 个独立的原子，约占独立原子总数 (41) 的百分之八十 (参看图 1)。经一轮电子密度逼近就获得整个结构。这个试验可以说是相当成功的。

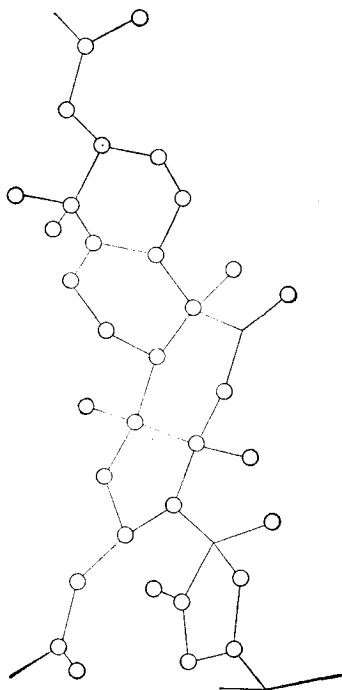


图 1

四、讨 论

1. 要使人工相位退化法能够顺利执行，关键在于必须选择虚分量较小的衍射作为起始衍射。在对衍射相位一无所知的情况下，空间群的对称性可以为选择起始衍射提供线索。对于包含偶次的轴对称元素的非中心对称晶体，总可以找到一组或多组衍射，其结构因子的虚分量被空间群的对称性限定为零。例如 $P2_1$ 空间群 ($2_1 // b$) 中的 $h0l$ 衍射， $P2_12_12_1$ 空间群 (取惯例原点) 中的 $hk0$ ($h = 2n$)， $h0l$ ($l = 2n$)， $0kl$ ($k = 2n$) 三组衍射，等等。这些衍射点中 E 值较大，关系式较多者就可以选作起始衍射。如果有需要在起始套中加入其他类型的衍射点，

可根据其是否能同已有衍射建立强的、自洽性好的关系式来挑选。上述选择起始套的办法可以适用于多数非中心对称的空间群。

2. 人工相位退化法的特点在于把非中心对称的相位问题转化为中心对称的相位问题。如果把结构因子分作实、虚两部来考虑，可以认为，所谓非中心对称的相位问题就是

要同时解决衍射点实部正负号和虚部正负号的问题。其复杂程度大致正比于 4^N , N 是起始套中相位待定的衍射点数目。所谓中心对称的相位问题则是只需要解决衍射点实部的正负号的问题。其复杂程度大致正比于 2^N 。这样,人工相位退化法原则上可以将问题简化为原来的 $1/2^N$ 。尽管它需要添加分量关系的推导并多计算一次 E 图,但仍然可以节省大量的计算工作。如果将这样节省下来的计算量用于增加起始套中待定相位衍射点的数目,这对于处理复杂的结构测定问题将大有帮助。

3. 在直接法当中用于扩展相位的办法主要有附加记号法和相位排列法两种。前者素有运算简捷快速的特点,尤以解决中心对称相位问题时更为突出。但是在解决非中心对称的相位问题时,则似不如相位排列法那样稳妥。人工相位退化法既然可以把非中心对称的相位问题转化为中心对称的相位问题,它就为附加记号法应用于非中心对称晶体结构的测定创造了更好的条件。另一方面,附加记号法扩展相位的方式比之相位排列法也更适合于人工相位退化法的需要。因此,将人工相位退化法同附加记号法结合起来,将更进一步提高效率。

参 考 文 献

- [1] 范海福,千金子,物理学报,30(1981),594.
- [2] 范海福,郑朝德,郑启泰,物理学报,30(1981),602.
- [3] 范海福,物理学报,21(1965),1114.
- [4] J. Karle, *Acta Cryst.*, 21(1966), 273.
- [5] I. L. Karle and J. Karle, *Acta Cryst.*, 16(1963), 969.

ARTIFICIAL PHASE DEGENERATION IN THE DETERMINATION OF NON-CENTROSYMMETRIC STRUCTURES

FAN HAI-FU GU YUAN-XIN XU ZHANG-BAO
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

During the phase derivation in the case of non-centrosymmetric crystal structure, if one forces the phases to degenerate into a set of signs corresponding to those of the real parts of structure factors, it then results in an E -map containing simultaneously the actual structure and its enantiomorph. Such an E -map may in turn easily be retrieved by use of the component relation leading to a unique solution of the structure. With this procedure only two possible values (0 or π) are necessary to be considered for each unknown phase within the starting set. Hence the amount of calculation can be greatly reduced as compared with that of the ordinary phase permutation method.