

求解非中心对称晶体结构的 人工相位退化法 (II)

——试解 $P2_1$ 空间群含重原子的复杂晶体结构

范海福 古元新

(中国科学院物理研究所)

1981 年 11 月 10 日收到

提 要

本文用一个比较复杂的、含重原子的晶体结构试验了人工相位退化法, 获得了满意的结果。

一、引 言

人工相位退化法^[1]是测定非中心对称晶体结构的一种新方法。它的特点是将相位推引过程分作两步。第一步解决结构因子实分量的正负号; 第二步解决结构因子虚分量的正负号。这样, 非中心对称情况下的相位问题就可以简化为类似于中心对称情况下的正负号问题。在文献 [1] 中已经用一个 $P2_12_12_1$ 空间群的由近似等重的原子组成的晶体结构作了试验。本文提供另一种典型情况下的例子——在一个属 $P2_1$ 空间群、含重原子的复杂晶体结构上的试验。这个试验连同文献 [1] 的试验有助于较为全面地说明人工相位退化法的效能。

二、试 验 步 骤

用作试验对象的是一个已知的晶体结构, $C_{64}H_{78}N_{10}O_{10}(LiBr)(CH_3CN) \cdot 2(CH_3CN)^{[2]}$; 晶胞参数 $a = 11.912 \text{ \AA}$, $b = 23.206 \text{ \AA}$, $c = 11.864 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 45'$; 空间群为 $P2_1$; 晶胞中含有两个分子。此晶体共有可观察衍射点 4961 个, 其中 $|E|$ 大于 1.45 的衍射点有 490 个, 这些点用于直接法的相位推演。

1. 推引结构因子实分量的正负号

根据文献 [1] 的讨论, 若将非中心对称晶体当作相应的中心对称晶体来推引结构因子的正负号, 所得结果将基本上是结构因子实分量的正负号。我们首先利用 MULTAN-80 程序获得收敛图底部 60 个衍射点及其 Σ_2 关系。由此出发, 用附加记号法很容易推引出这 60 个衍射点的正负号。这个过程非常简捷, 用手工推导也并不麻烦。所得结果同已知的结构因子相位比较, 发现它们与结构因子实部的正负号完全相同。这又一次证实了

文献[1]的估计。

2. 计算包含两个对映体的 E 图

将上面推出的60个正负号输入 MULTAN-80 程序使作 Karle 迭代, 求出全部 490 个 $|E| > 1.45$ 的衍射点的正负号, 然后计算 E 图。根据文献[3], 用结构因子实分量的正负号配以归一化结构因子的模来计算 E 图, 所得结果将包含真实结构及其对映体, 还将包含总重量约占 36% 的鬼峰。在本例中, 从 E 图可以找到与全部 95 个独立轻原子相应的 94 对峰。此外还包含一些鬼峰。在最大的 78 对峰中包含了 27 对鬼峰。鬼峰的数目约占 35%。这个比例同文献[3]的估计基本上相符。

3. 推引结构因子虚分量的正负号

取上述 E 图的前 78 对峰(内中含有 27 对鬼峰)近似地求出结构因子的实分量 A_H , 然后按(1)式求出 $|B_H|$

$$|B_H| = (|F_H|^2 - A_H^2)^{1/2}. \quad (1)$$

挑选出 29 个数值大、关系多的 $|B_H|$, 按(2)式

$$B_H = \frac{2\varphi}{V} \sum_{H'} A_{H'} B_{H-H'} \quad (2)$$

用文献[4]的方法推引其正负号。结果得到两套可能的正负号。其中一套同已知相位完全相符; 另一套则包含了 7 个错误的正负号。将这两套正负号分别配上 $|B_H|$ 和 40 个 A_H 作 Karle 迭代, 结果由第一套正负号所得的品质因子较佳。

4. 计算消去双解的 E 图

用上述品质因子较佳的一套相位计算 E 图。在这个 E 图中, 多数原子的对映体已被消去。在最大的 40 个峰当中, 代表正确原子的峰有 31 个, 占 77.5%。选取最大的 36 个没有对映体伴随的单峰(其中包含 10 个鬼峰)用以计算结构因子的相位并以此作电子密度图。此图经用 MULTAN-80 中的 SEARCH 分程序处理, 可得一个包含 83 个峰分子片段, 其中含有 11 个鬼峰, 而代表正确原子的峰有 72 个, 占 87%。至此已毫无疑问, 继续通过电子密度图逼近, 很容易解出整个结构。

三、讨 论

1. 本例所用晶体结构原已由 Karle 测定过^[2]。Karle 在解这个结构的过程中遇到了对映双解的问题。她首先利用结构化学知识辨认出 14 个轻原子的单解, 然后用 Karle 迭代解出整个结构。在本试验中, 我们最初挑选出 26 个正确的单解时并没有依靠结构化学知识而是通过用分量关系式推引结构因子虚分量的正负号使单解自然地显现出来。

2. 在本例中相位推引的第一阶段——实分量正负号的推引是相当成功的。原因之一是晶体含有重原子而且重原子只对结构因子的实分量有贡献。因此人工相位退化法对于属 $P2_1$ 空间群并且含有一个独立的重原子的晶体将会特别有效。鉴于本例晶体中每 94 个轻原子才含有 1 个溴原子, 如果重原子换成碘, 那么实分量正负号的推引将可能在含有 200—300 个独立轻原子的结构中顺利地进行。

3. 本例相位推引的第二阶段——虚分量正负号的推引是在含有相当大误差的情况下

进行的。因为用以计算 A_H 和 $|B_H|$ 的双解模型只包含 78 对峰。其中相应于真实原子的峰只有 51 对, 占总数 94 对的 54%, 而鬼峰却有 27 对, 占总数 94 对的 29%。在此情况下分量关系式仍然能够获得比较满意的结果, 这说明分量关系式可以允许相当大的误差。反过来, 如果改善出发的双解模型, 分量关系式将有可能处理比本例还要复杂得多的结构。

4. 本例中关键性的正负号推引都是用手工进行。这表明人工相位退化法的简便易行。另一方面也表明一旦用计算机程序来执行这个过程, 人工相位退化法的效能还可以大为提高。

本工作承蒙 I. L. Karle 教授提供有关晶体的衍射和结构数据, 作者特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 范海福、古元新、许章保, 物理学报, **30** (1981), 1421.
- [2] I. L. Karle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974), 4000.
- [3] 范海福、千金子, 物理学报, **30** (1981), 594.
- [4] 范海福、郑启泰, 物理学报, **27** (1978), 169.

ARTIFICIAL PHASE DEGENERATION IN THE DETERMINATION OF NON-CENTROSYMMETRIC STRUCTURES (II)

—AN EXAMPLE OF SOLVING A COMPLEX HEAVY ATOM CONTAINING
CRYSTAL OF SPACE GROUP $P2_1$

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

ABSTRACT

In this paper, the method of artificial phase degeneration has been examined with a complex heavy-atom-containing crystal structure. The result obtained is satisfactory.