

测定含重原子晶体结构时出现多解情况的一般规律

范海福

郑启泰

(中国科学院物理研究所)

(中国科学院生物物理研究所)

1981年5月25日收到

提 要

在测定含重原子晶体的结构时,往往由于重原子分布的特殊性,使轻原子的位置不能唯一地确定. 这种情况不仅常常出现在 Patterson 分析中,而且也常常出现在重原子法和直接法中. 因此它是单晶体结构分析中常常遇到的一个困难问题. 作者以前曾经系统地提出过处理这个问题的办法. 本文则阐明用各种方法测定含重原子的晶体结构时,轻原子位置出现多解情况的一般规律.

一、Patterson 法中轻原子位置的多解

1. Patterson 峰的形成

为便于探讨 Patterson 法中多解的成因,先回顾一下 Patterson 峰的形成及性质.

1) Harker 峰 设晶体中含有某一个对称元素,其单位对称操作可用旋转矩阵 R 和平移列矢 t 来表示,则与此相应的等效点系为

$$x, Rx + t, R^2x + 2t, \dots, R^{n-1}x + (n-1)t, \quad (1)$$

其中 x 表示原子坐标的列矢; n 表示对称元素 (R, t) 的对称操作数,即用 (R, t) 使起始坐标 x 回到原位或平移一个周期所需的单位操作的次数. 例如晶体中 c 方向上通过原点有一个四次螺旋轴 4_1 , 则

$$R = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad t = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/4 \end{pmatrix}; \quad n = 4.$$

此时

$$Rx + t = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{y} \\ x \\ z + 1/4 \end{pmatrix},$$

$$R^2x + 2t = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{y} \\ x \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z + 1/2 \end{pmatrix},$$

$$R^3x + 3t = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3/4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ \bar{x} \\ z + 3/4 \end{pmatrix},$$

$$R^4x + 4t = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ \bar{x} \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 4/4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

故等效点系为

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{y} \\ x \\ z + 1/4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z + 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} y \\ \bar{x} \\ z + 3/4 \end{pmatrix}.$$

今设有一组等效原子,其坐标分布如(1)式所示,则相应的 Harker 峰坐标为

$$\begin{aligned} & x - (Rx + t), x - (R^2x + 2t), \dots, x - (R^{n-2}x + (n-2)t), x - (R^{n-1}x + (n-1)t); \\ & (Rx + t) - (R^2x + 2t), \dots, (Rx + t) - (R^{n-1}x + (n-1)t), (Rx + t) - x; \\ & \vdots \\ & (R^{n-1}x + (n-1)t) - x, \dots, (R^{n-1}x + (n-1)t) - (R^{n-2}x + (n-2)t). \quad (2) \end{aligned}$$

注意到 $R^n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, $nt =$ 点阵中的一个平移矢量, $Rt = t$, (2)式可以改写为

$$\begin{aligned} & x - Rx - t, x - R^2x - 2t, \dots, x - R^{n-2}x - (n-2)t, x - R^{n-1}x - (n-1)t; \\ & R(x - Rx - t), R(x - R^2x - 2t), \dots, R(x - R^{n-2}x - (n-2)t), R(x - R^{n-1}x - (n-1)t); \\ & \vdots \\ & R^{n-1}(x - Rx - t), \dots, R^{n-1}(x - R^{n-1}x - (n-1)t). \quad (3) \end{aligned}$$

由此可见,一套由对称元素 (R, t) 联系起来的等效原子将产生一套由对称元素 (R) 联系的 Harker 峰. 换言之, (3)式中只有第一行是独立的,其余均可由对称元素 (R) 作用于第一行而产生.

2) 非 Harker 峰 设有两组同样由对称元素 (R, t) 联系起来的原子,则这两组原子各自的等效位置可以表示为

$$\begin{aligned} & x, Rx + t, \dots, R^{n-1}x + (n-1)t; \\ & x', Rx' + t, \dots, R^{n-1}x' + (n-1)t. \end{aligned}$$

由这两组原子产生的非 Harker 峰为

$$\begin{aligned} & x - x', x - (Rx' + t), \dots, x - (R^{n-2}x' + (n-2)t), x - (R^{n-1}x' + (n-1)t); \\ & (Rx + t) - (Rx' + t), (Rx + t) - (R^2x' + 2t), \dots, (Rx + t) - (R^{n-1}x' + (n-1)t), (Rx + t) - x'; \\ & \vdots \\ & (R^{n-1}x + (n-1)t) - (R^{n-1}x' + (n-1)t), (R^{n-1}x + (n-1)t) - x', \dots, (R^{n-1}x + (n-1)t) - (R^{n-1}x' + (n-2)t). \quad (4) \end{aligned}$$

这里未列出同上述峰成中心对称关系的等效峰,上述非 Harker 峰可以改写成

$$\begin{aligned} & x - x', x - Rx' - t, \dots, x - R^{n-2}x' - (n-2)t, x - R^{n-1}x' - (n-1)t; \\ & R(x - x'), R(x - Rx' - t), \dots, R(x - R^{n-2}x' - (n-2)t), R(x - R^{n-1}x' - (n-1)t); \\ & \vdots \\ & R^{n-1}(x - x'), R^{n-1}(x - Rx' - t), \dots, R^{n-1}(x - R^{n-1}x' - (n-1)t). \quad (5) \end{aligned}$$

由此可见, 两套同样由某一个对称元素 (R, t) 联系起来的等效原子之间所形成的非 Harker 峰是一组由对称元素 (R) 联系起来的峰. 换言之, 上述非 Harker 峰当中只有第一行是独立的, 其余均可由对称元素 (R) 作用于第一行峰而产生.

综上所述 1) 及 2) 所述还可知:

晶体中的一个对称元素 (R, t) , 若 $R \cong \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, 在 Patterson 空间中将失去其

平移部分而表现为 (R) . 但若 $R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, 则其平移部分 t 将仍然保存在 Patterson

图中, 以上所述连同 Patterson 空间必具中心对称性这一点, 就构成了熟知的 Patterson 空间对称性的基本特点.

2. 轻原子位置多解的产生

设想重原子分布的对称性较之轻原子分布的对称性多包含一个对称元素 (R, t) . 若以 x' 表示一套等效重原子的起始坐标, 则相应于 (R, t) 的等效重原子位置为

$$x', Rx' + t, R^2x' + 2t, \dots, R^{n-1}x' + (n-1)t.$$

晶体中一个轻原子 x 同上述等效重原子形成的非 Harker 峰为

$$x - x', x - Rx' - t, \dots, x - R^{n-1}x' - (n-1)t. \quad (6)$$

如果 Patterson 图含有对称元素 R , 则 R 作用于上述非 Harker 峰将产生如 (5) 式所示的整系列非 Harker 峰. 这就是说, 此时一个轻原子同重原子所产生的“轻-重”型非 Harker 峰尤如一套用 (R, t) 联系起来的轻原子同重原子所产生的“轻-重”型非 Harker 峰一样, 由此可得结论:

如果重原子分布的对称性较之轻原子分布的对称性多包含一个对称元素 (R, t) , 而且 Patterson 图的对称性较之轻原子的分布多包含一个对称元素 (R) , 此时若只根据重原子的坐标及“轻-重”型非 Harker 峰求解轻原子, 则对于每一个轻原子的位置都将产生 n 重多解, 其形式为

$$x, Rx + t, R^2x + 2t, \dots, R^{n-1}x + (n-1)t. \quad (7)$$

由于 Patterson 图的对称性同整个晶体对称性之间有如上节所述的特定联系, 显见这

里的 R 只可能有两种独立的情况, 即 $R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 或 $R = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$. 现分别加

以讨论:

1) 平移型多解 若 $R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, 则 (7) 式变为

$$x, x + t, x + 2t, \dots, x + (n-1)t. \quad (8)$$

这是一种平移型的 n 重多解. 其中 nt 等于联系轻原子的、平行于 t 的最短平移矢量.

2) 倒反型双解 若 $R = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$, 因在晶体学的对称性中, 倒反同平移不可能

组成一个单独的对称元素. 故此时必有 $t = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. 这样 (7) 式就变成.

$$x, -x. \quad (9)$$

这是一种倒反型的二重解或称倒反双解. 当晶体中轻原子的分布含有偶次的轴对称元素时, 上述倒反双解将同时表现为人所熟知的对映双解.

二、重原子法中轻原子位置的多解以及多解在倒易空间中的表现形式

1. 平移型多解

设重原子的分布比轻原子的分布多含一个平移矢量 $t = T/n$, 此处的 T 是晶体点阵中平行于 t 的最短平移矢量, n 是任意正整数. 这样, 重原子对结构因子的贡献可以写成

$$\begin{aligned} F'(H) &= \sum_{j=1}^{N/n} f_j e^{2\pi i H \cdot r_j} + \sum_{j=1}^{N/n} f_j e^{2\pi i H \cdot (r_j+t)} + \dots + \sum_{j=1}^{N/n} f_j e^{2\pi i H \cdot (r_j+(n-1)t)} \\ &= \sum_{j=1}^{N/n} f_j e^{2\pi i H \cdot r_j} [1 + e^{2\pi i H \cdot t} + e^{2\pi i H \cdot 2t} + \dots + e^{2\pi i H \cdot (n-1)t}], \end{aligned} \quad (10)$$

式中 N 是晶胞中重原子的总数, r_j 是第 j 个重原子的坐标矢量. (10) 式右边方括号内是一个等比数列的前 n 项的和, 其值为

$$S = \frac{e^{2\pi i H \cdot nt} - 1}{e^{2\pi i H \cdot t} - 1} = \begin{cases} n & \text{当 } H \cdot t = \text{整数}; \\ 0 & \text{当 } H \cdot t \neq \text{整数}. \end{cases}$$

注意: $H \cdot nt = H \cdot T = \text{整数}$.

由此可知: 当重原子分布包含一个额外的平移矢量 t 时, 重原子的衍射贡献将出现附加的系统消光. 换言之, 此时凡 $H \cdot t$ 不等于整数的衍射点, 其相位都不可能由重原子位置来决定. 因此它们都不能参加重原子法中第一轮电子密度图的计算, 所得的电子密度图将使轻原子位置出现由 t 联系的平移型多解.

2. 倒反型双解

设重原子的分布比轻原子的分布多含一个倒反中心, 设此倒反中心的坐标矢量为 r_0 . 令 r_1, r_2 代表由这个倒反中心联系起来的两个等同位置. 这样, 若令 $r_1 = r_0 + \Delta r$ 则 $r_2 = r_0 - \Delta r$. 此时重原子对结构因子的贡献可以写成

$$\begin{aligned} F'(H) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{2\pi i H \cdot (r_0 + \Delta r_j)} + \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{2\pi i H \cdot (r_0 - \Delta r_j)} \\ &= 2e^{2\pi i H \cdot r_0} \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi H \cdot \Delta r_j. \end{aligned} \quad (11)$$

(11) 式亦可以写成

$$F'(H) = S'(H) \cdot e^{2\pi i H \cdot r_0} |F(H)|. \quad (12)$$

(12) 式中的 $S'(H)$ 代表 $\sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi H \cdot \Delta r_j$ 的正负号。于是用重原子相位计算的电子密度图可表示为

$$\rho'(r) = \sum_H S'(H) |F(H)| e^{-2\pi i H \cdot (r-r_0)}, \quad (13)$$

其中 $|F(H)|$ 是由实验求得的结构因子绝对值。注意，当衍射矢量从 H 变成 $-H$ 时， $S'(H)$ 及 $|F(H)|$ 均保持不变。因此， $\rho'(r)$ 所表示的是一个以 r_0 为倒反中心的对称图形。在此图中，轻原子的分布将呈现以 r_0 为中心的倒反双解。

通常，当重原子的分布含有额外的倒反中心时，晶胞原点可以选在该倒反中心上或者选在离此倒反中心 $1/4$ 个平移周期处，对于第一种情况，(11) 式中的 $r_0 = 0$ 。此时重原子只对结构因子的实部有贡献；对于第二种情况， $r_0 = T/4$ ，其中 $T = ma + nb + pc$ ，而 m, n, p 是三个互质的整数。此时如果 H 的长度等于倒易点阵在相同方向上的奇数个平移周期，则重原子只对结构因子的虚分量有贡献；如果 H 的长度为倒易点阵在相同方向上的偶数个平移周期，则重原子只对结构因子的实分量有贡献。

三、直接法中轻原子位置的多解

直接法中的基本公式给出了结构因子之间的关系，它可以写成如下形式：

$$E(H) = K \sum_{H'} E(H') E(H - H'), \quad (14)$$

式中的 E 是归一化结构因子， K 是一个常数。(14) 式的一个前提就是假定晶体由相同序数的原子所组成，如果取消这个前提，(14) 式就不能成立。但是这时仍可以得到一个类似的关系式

$$E^{sq}(H) = K' \sum_{H'} E(H') E(H - H'). \quad (15)$$

这里的 E^{sq} 是同真实结构相应的“平方结构”的归一化结构因子。由于在结构未知的情况下无法从实验上求得 $|E^{sq}(H)|$ ，因此 (15) 式在实际上无法应用。但是，对比 (14) 式和

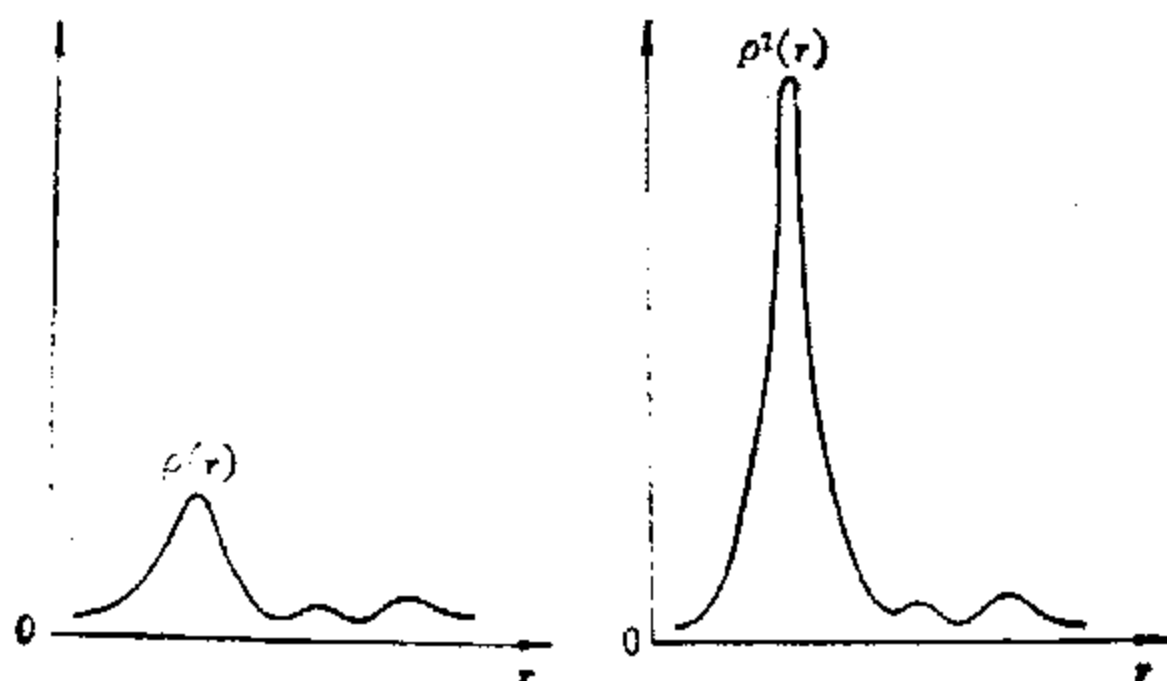


图 1

(15) 式却可知, 如果用直接法, 也就是用 (14) 式来处理含重原子的晶体结构, 所得结果将相当于用“平方结构”来代替晶体的真实结构. 由图 1 可见, 平方结构的内容, 包括所含原子数目和原子坐标, 都和真实结构一样, 只是重原子与轻原子的重量比将大大提高, 因此用直接法推引含重原子晶体的结构因子相位, 实际上得到的将基本上是重原子的相位. 这样, 如果重原子的分布满足上节所述的条件, 使用直接法将和使用重原子法一样引起轻原子位置的多解问题.

四、实 例

1. $C_{34}O_{11}NH_7 \cdot HI$ 晶体

此晶体的空间群为 $P2_1$, 含有一个独立的碘原子, 其坐标为 $x, 1/4, z$. 由于重原子碘的分布包含一个额外的倒反中心(图 2), 这个晶体无论用 Patterson 法, 重原子法或直接法 (MULTAN 78 和 MULTAN 80) 来测定, 其轻原子位置都呈现倒反双解. 即对于每一个轻原子都有 x, y, z 和 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 两个可能的位置. 又因为 $P2_1$ 空间群中包含有偶次的轴对称元素, 所以轻原子的可能位置同时还呈现对映双解的形式: $x, y, z; x, \frac{1}{2} - y, z$. 重原子在倒易空间中只对结构因子的实分量有贡献.

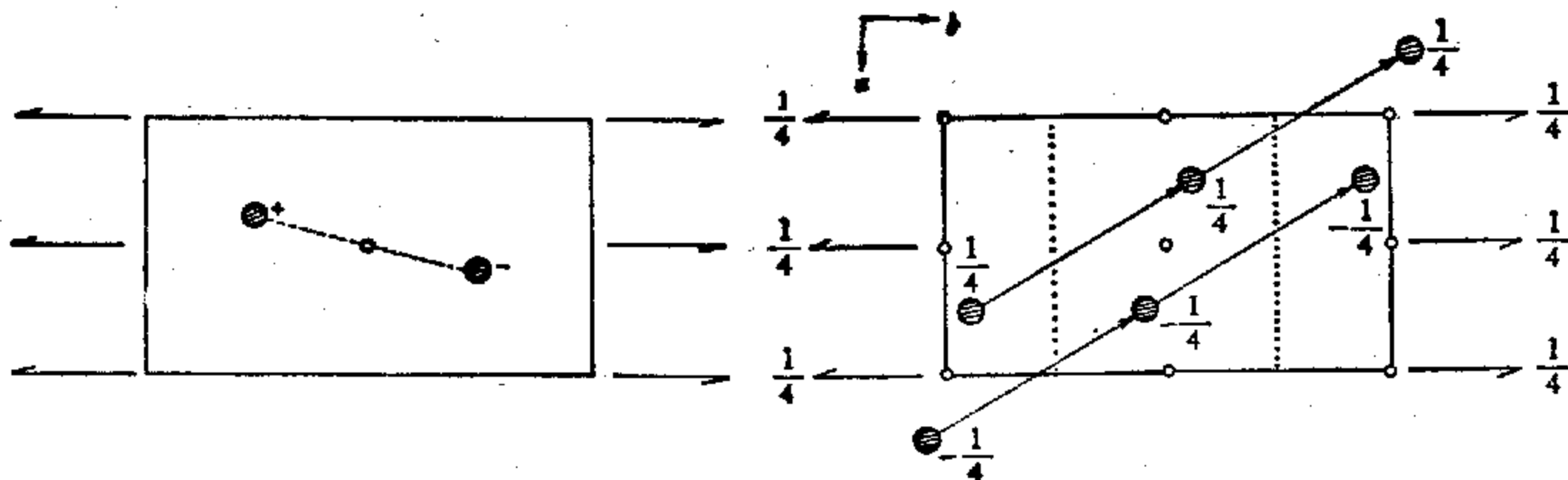


图 2

图 3

2. $(C_6H_5)_3AsO$ 晶体

此晶体属 $P2_1/C$ 空间群. 晶胞中含有一个独立的砷原子, 其坐标为 $1/4, y, 1/4$. 因为重原子砷的分布包含了一个额外的平移矢量 $t = \frac{a}{2} - \frac{b}{2}$ (图 3), 所以轻原子位置出现平移型的二重解: $x, y, z; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$. 由于空间群 $P2_1/C$ 的对称性, 上述二重解同时亦表现为对映二重解 $x, y, z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$. 重原子在倒易空间中只对 $h + k = 2n$ 的衍射点有贡献.

3. $(C_2H_5)_3AsF_2$ 晶体

此晶体属 $Pbcn$ 空间群. 晶胞中含有一个独立的砷原子, 其坐标为 $0, 1/4, 1/4$. 因为

重原子砷的分布含有两个额外的平移矢量 $t_1 = \frac{a}{2} - \frac{c}{2}$; $t_2 = \frac{b}{2} - \frac{c}{2}$ (图 4), 所以轻原子的位置出现平移型的四重解: x, y, z ; $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$; $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$. 重原子在倒易空间中只对 h, k, l 为全奇型或全偶型的衍射点有贡献.

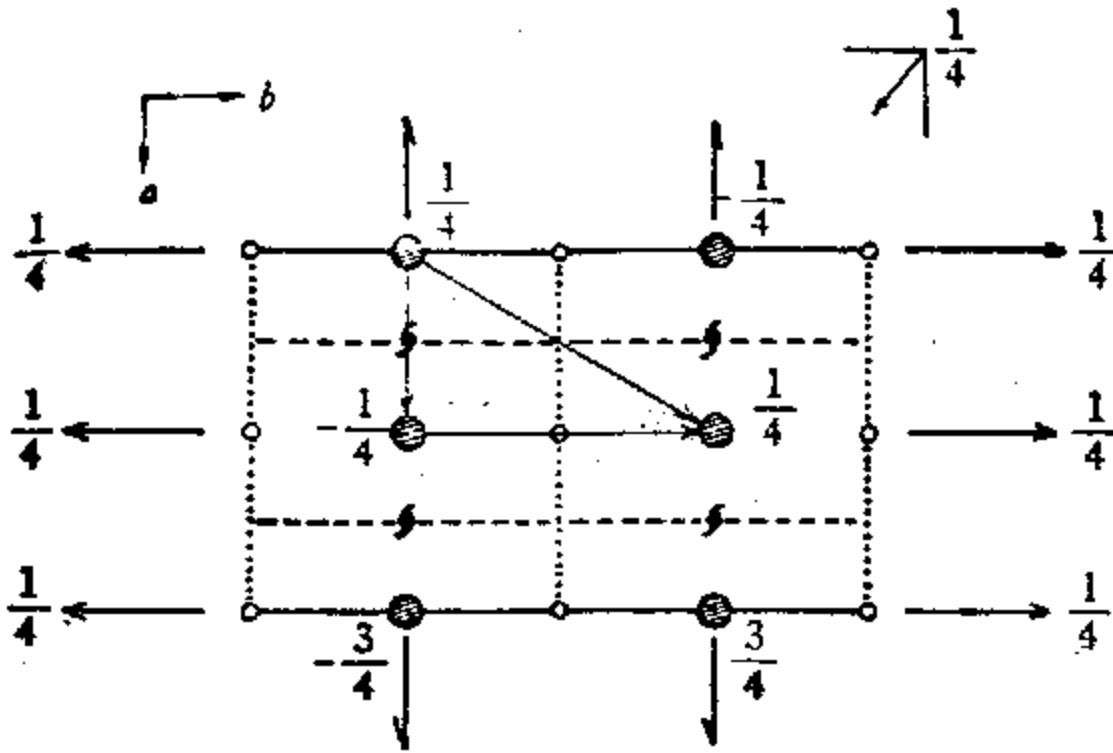


图 4

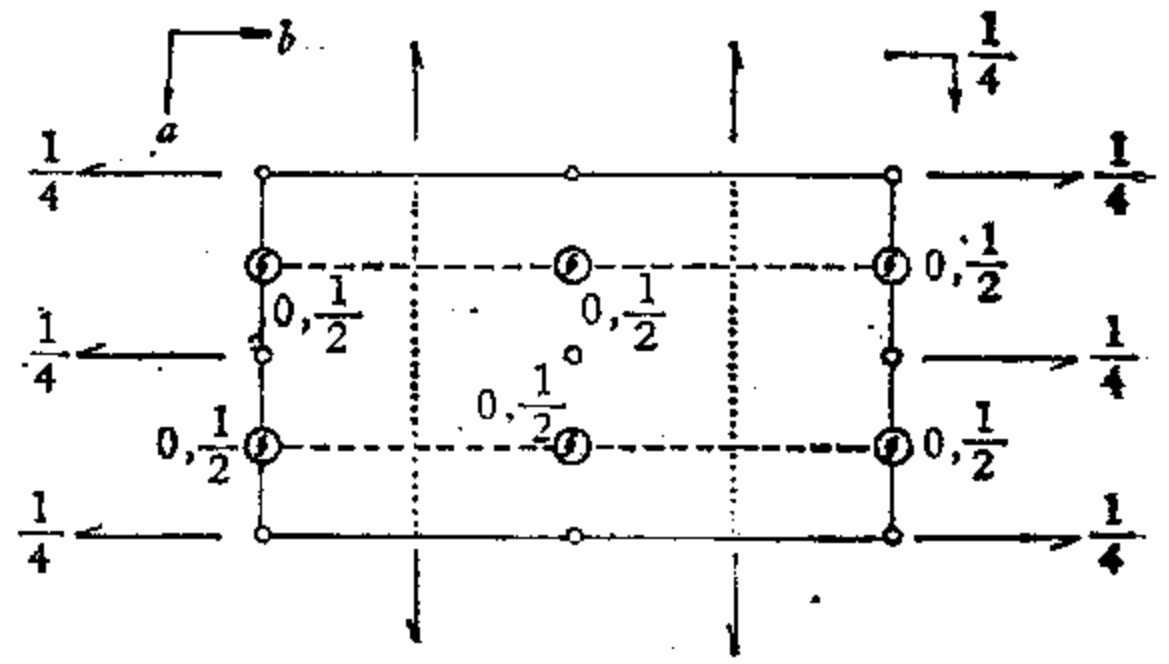


图 5

4. $(C_5H_5)_2 \cdot Ti \cdot (C_6H_5OCH_3)_2$ 晶体

此晶体属 $Pbca$ 空间群, 晶胞中含有一个独立的钛原子, 其坐标为 $1/4, 0, 0$. 因为重原子钛的分布含有三个额外的平移矢量: $t_1 = \frac{a}{2}$; $t_2 = \frac{b}{2}$; $t_3 = \frac{c}{2}$ (图 5), 所以轻原子的位置出现平移型的八重解: x, y, z ; $x + \frac{1}{2}, y, z$; $x, y + \frac{1}{2}, z$; $x, y, z + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$; $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$. 重原子在倒易空间中只对 h, k, l 为全偶型的衍射点有贡献.

5. $C_{23}H_{17}O_2Br$ 晶体

此晶体属 $P2_12_12_1$ 空间群. 晶胞中含有一个独立的溴原子, 其坐标为 $x, 1/4, 1/4$. 因为重原子溴的分布含有一个额外的平移矢量 $t = \frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ 和一个位于 $1/4, 0, 0$ 处的额外的倒反中心(图 6), 所以轻原子位置出现一个混合型的四重解, 其中包含一个平移型的双解和一个倒反型的双解: x, y, z ; $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$. 重原子在倒易空间中只对 $h + l = 2n$ 型的衍射点有贡献. 并且, 在 $h + l = 2n$ 型的衍射中, 当 $h = 2n$ 时, 重原子只贡献于结构因子的实部; 当 $h = 2n + 1$ 时, 重原子只贡献于结构因子的虚部.

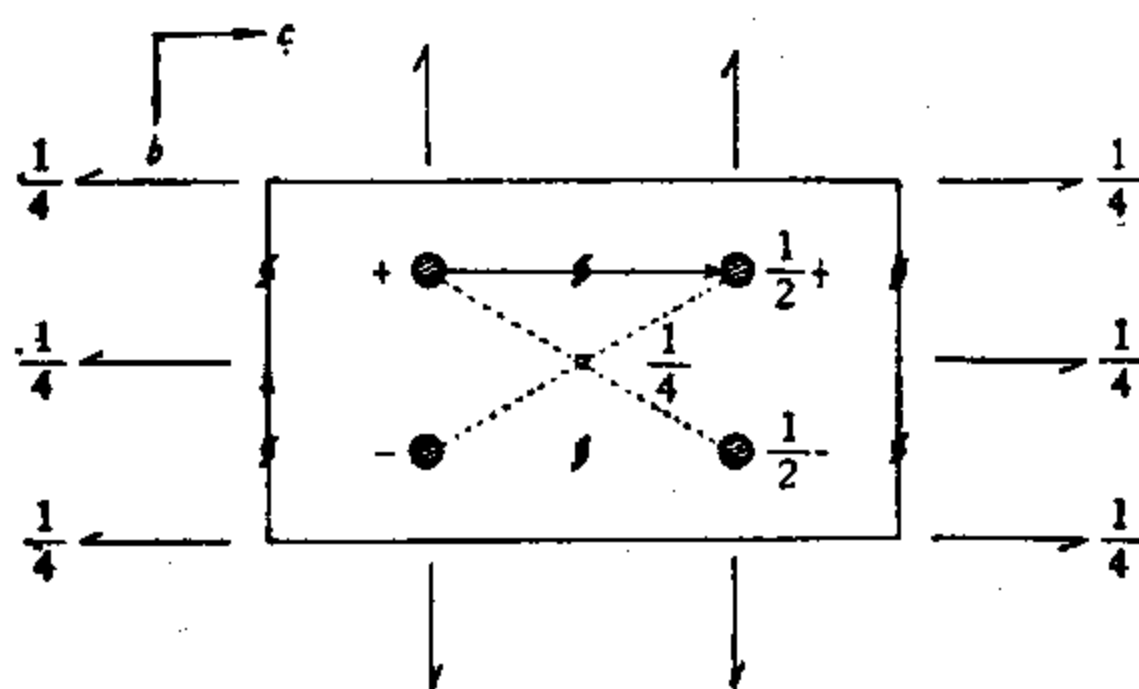


图 6

五、结 语

测定含重原子晶体的结构时，如果重原子的分布较之轻原子有较高的平移对称性或者多一个倒反中心，就有可能导致轻原子的位置出现多解情况。多解的类型有平移型和倒反型两种。在同一个晶体结构中可以同时存在两种类型的多解。联系多解坐标的对称性正好等于重原子分布高出于轻原子分布的平移对称性和倒反对称性的总和。

如所周知，晶体的赝对称性也会引起多重解的问题。本文的分析可以套用于这种情况，并得到类似的结论。

GENERAL RULE ON THE APPEARANCE OF MULTIPLE SOLUTION IN THE DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING HEAVY ATOMS

FAN HAI-FU

ZHENG QI-TAI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the determination of crystal structures containing heavy atoms, special arrangement of the heavy atoms leads often to the failure of determining uniquely the positions of the light atoms. This is the case not only occurred frequently in Patterson analysis but also in heavy-atom method or direct methods. Hence it is a common difficult problem in crystal structure analysis. The authors have proposed systematically a series of procedures to tackle this problem. The present paper deals with the general rule on the appearance of multiple solution in the determination of crystal structures containing heavy atoms. It is concluded that whenever the distribution of heavy atoms possesses higher symmetry than that of the light atoms by an additional inversion centre and/or subperiodicity of translation, multiple solution would be obtained for the light atoms that two or more structure images of the light atom portion related by the additional symmetry would result simultaneously.