

直接法中起始套反射的优化选择方法 (II)

郑 启 泰

(中国科学院生物物理研究所)

古元新 郑朝德 千金子

(中国科学院物理研究所)

1980年6月4日收到

提 要

文通过三个未知结构的测定例子,分别在记号附加法与多解法中采用了起始套反射的优化选择方法。结果表明:优化选择方法为记号附加法提供了一种选择起始套的方法,由此可以获得记号间的明确关系,从而保证结构测定的顺利进行。在多解法中,采用优化选择方法,可以克服由于使用 MULTAN 程序求解结构的失败例,并且由于正确解的品质因素增加,这就提高了以品质因素值判断结构解正确性的效力。

一、引 言

应用单晶X射线衍射方法测定晶态物质的分子结构,通常多以 Patterson 法和直接法(记号附加法、多解法、结构半不变量法等)做为解决相角问题的基本方法。

直接法是根据结构振幅间的各种统计性质,寻找表示相角关系的各种结构不变量、结构半不变量的表达式,如三重积相角关系式、四重积相角关系式等。其中,以各种形式描述的三重积关系式(如熟知的 Σ_2 关系式)又成为记号附加法与多解法解决相角问题的基本公式。

在文献[1]中曾指出:起始套反射的选择是记号附加法与多解法使用中的一个颇为关键的问题,并依据衍射结构振幅指标分量的一致分布性质,提出了起始套反射的优化选择方法。本文通过对三个未知结构的测定例子,分别在记号附加法与多解法(MULTAN-78)中采用了起始套反射的优化选择方法。试验结果表明:以优化选择方法确定的起始套,可以获得附加记号间的确切关系;可以提高正确解的品质因素值;可以克服由收敛图确定的起始套在求解结构时的失败例。

二、优化选择方法在记号附加法中的应用

以三重积相角关系式为基础的记号附加法,以其简捷的数学过程和较少的计算工作量,成为测定中、小分子晶体结构的一种行之有效的方法。使用记号附加法能否成功地确定未知反射的相角,其关键在于能否得到诸记号间的确切关系。

由等同原子组成的有机小分子, 其晶体对称群多属于低级晶系。我们选定空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/C$, $C_2^2-P2_1$ 的两个未知晶体进行优化选择方法的试验。

1. 3,4-次甲二氧苯甲酰哌啶的结构测定^[2]

3,4-次甲二氧苯甲酰哌啶, 分子式为 $C_{13}H_{15}O_3N$, 空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/C$, 属中心对称群。晶胞参数 $a = 10.381 \text{ \AA}$, $b = 7.163 \text{ \AA}$, $c = 16.951 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 31'$, 晶胞内分子数 $Z = 4$ 。最大衍射指标分量 $h_{\max} = 9$, $k_{\max} = 7$, $l_{\max} = 18$ 。指标分量 h, k, l 的出现频率见表 1。

表 1

出现 频率 指标类型		分量 值																										
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
h			11	17	9	16	12	20	14	10	10	9																
k			10	27	24	20	15	11	13	8																		
l			7	11	13	13	12	7	11	7	8	6	10	3	5	3	5	4	1		2							

选择 $|E| \geq 1.60$ 的 130 衍射点, 按照起始套反射的优化选择方法, 分别给出三种起始套反射的选择方案(表 2), 并由此导出记号关系。

在方案 I 中, 由起始套反射确定的待推衍射的指标分量具有一致分布性质, 当 $a = \pi$, $b = \pi$, $c = 0$, $d = 0$ 时获得正确解; 在方案 II 中, 由起始套反射确定的待推衍射指标分量 h 与 k 为一致分布, l 指标, 当 $l \leq 10$ 为一致分布, 当 $a = c = \pi$, $b = 0$, $d = \pi$ 时获

表 2

空间群	方案	起 始 套 反 射		记号关系	指标分量分布形式			多解数目
		原点固定反射	附加反射		$\bar{h}$	$\bar{k}$	$\bar{l}$	
$P2_1/C$	I	8 2 $\bar{3}$ 0 5 4 2 0 0 1 4 π	8 3 1 a 5 1 12 b 1 1 $\bar{3}$ c 1 4 $\bar{11}$ d	$a = \pi$ $c = 0$ $b = -d$	—	—	18*	2
	II	1 4 $\bar{11}$ π 1 1 $\bar{3}$ π 0 1 4 π	8 2 $\bar{3}$ a 0 3 11 b 5 4 2 c 6 2 6 d	$a = c$ $a + b + d = 0$ $d = \pi$	—	—	11 12 16 18	2
	III	8 2 $\bar{3}$ 0 5 4 2 0 0 1 4 0	8 0 $\bar{10}$ a 1 4 $\bar{11}$ b 5 1 12 c 1 1 $\bar{3}$ d	$c = 0$ $b = -d$	—	7	3 4 11 18	4
$P2_1$		9 5 0 0 5 0 $\bar{4}$ π 4 1 $\bar{3}$ 0	9 4 $\bar{1}$ a 4 0 $\bar{4}$ b 8 4 1 c 7 9 $\bar{1}$ d 8 3 2 e	$a = b$ $c = d = 0$ $e = a + \pi$	6 7 10	—	—	2

*为未能组合的指标

得正确解;在方案 III 中,由起始套反射确定的待推衍射指标分量 h 为一致分布,当 $k \leq 6$ 时 k 指标为一致分布, l 指标则偏离一致分布,当 $a = 0, b = \pi, c = 0, d = 0$ 时得正确解(见图 1)。

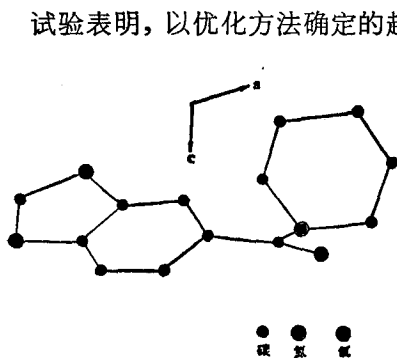


图 1

试验表明,以优化方法确定的起始套反射,在给定的 $|E|$ 值范围内能够给出正确的记号关系,指标分量越靠近一致分布,记号间的关系就越明确,从而减少了可能解的数目(本例的普遍情况为十六套可能解),这就为记号附加法的应用提供了一种选择起始套反射的有效方法。

在文献 [1] 中曾指出:以优化方法选择的起始套反射有可能提高正确解的品质因素值。为此,我们同时以 MULTAN-74 测定了 3,4-次甲二氧苯甲酰哌啶的结构。

由收敛图确定的起始套为

$$\left. \begin{array}{l} 1 \ 1 \ \bar{3} \\ 1 \ 4 \ \bar{1}\bar{1} \\ 8 \ 2 \ \bar{3} \end{array} \right\} \text{原点固定反射} \quad \left. \begin{array}{l} 5 \ 4 \ 3 \\ 8 \ 0 \ \bar{1}\bar{0} \\ 8 \ 3 \ 1 \end{array} \right\} \text{附加反射}.$$

由此得到八个可能解,相应的品质因素值见表 3。

表 3

多解序号	绝对品质因素	ϕ_0	R_{Karlo}	联合品质因素
1	0.9877	0.8069	31.02	0.1542
2	1.0500	0.5955	29.46	1.3111
3	1.0516	0.7583	30.00	0.5557
4	0.9769	0.6526	33.44	0.6905
5	1.3018	0.7684	22.07	1.4469
6	1.4737	0.5838	15.12	3.0000
7	1.4175	0.6001	17.50	2.6829
8	1.3749	0.7714	19.77	1.7061

表 3 中第六套为方案 II 的解,第七套为方案 III 的解,第八套为方案 I 的解。由表 3 所列品质因素值可见,表示正确解的联合品质因素分别为 3.0000, 2.6829, 1.7061, 是八套可能解中的最高品质因素值。

2. 异垂盆草甙元的晶体结构测定^[5]

异垂盆草甙元,分子式为 $C_{11}H_{17}O_7N$, 空间群 $C_2^2-P2_1$, 属非中心对称群。晶胞参数 $a = 12.185 \text{ \AA}$, $b = 10.318 \text{ \AA}$, $c = 4.853 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 48'$, 晶胞内分子数 $Z = 2$ 。最大衍射指标分量值 $h_{\text{max}} = 13$, $k_{\text{max}} = 11$, $l_{\text{max}} = 5$, 指标分量 h, k, l 的出现频率见表 4。选择 $|E| \geq 1.40$ 的 158 个衍射点,按照起始套反射的优化选择方法确定起始套,并由此导出记号关系(表 2)。由起始套反射确定的待推衍射指标分量 k, l 为一致分布, h 虽未能接近一致分布,但其中未优化指标值 (6, 7, 10) 出现频率较低。当 $a = b = c = d = 0, e = \pi$ 时得到具有双解性质的解(图 2)。

表 4

出现频率 分量值 指标类型														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
h	4	12	10	15	19	19	11	11	18	12	7	6	8	6
k	16	14	18	24	28	13	13	12	11	9	7	3		
l	17	42	41	34	18	6								

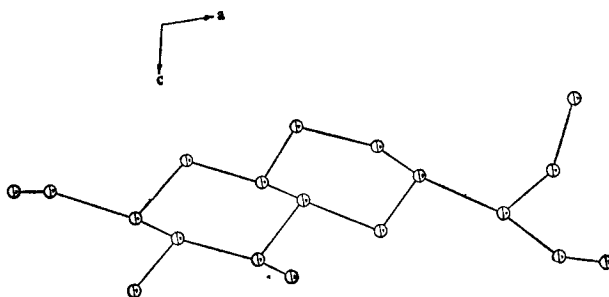


图 2

Schenk 等曾指出^[4]: 由于对映体反射的选择不当, 在 $P2_1$, $P2$, $C2$, 等非中心对称空间群中, 会出现相角的退化问题——即所有的相角均取为中心对称群的值, 本例所得结果就是一种退化型相角值, 由此得到的是每一个原子具有完全等价的两种空间位置, 彼此间互呈对映关系, 即附加了一个赝对称面。因此, 分子结构的确定就变为原子位置双解的判断。应用分量关系式^[5]或多解型相角关系式^[6]能够从双解中获得真正解^[7]。这就为记号附加法在可能具有相角退化问题的空间群中的应用, 开辟了新的途径。对于 $P2_1$, $P2$, $C2$, $P2_12_12_1$ 等空间群, 在起始套反射中采用的全部记号值, 倘若“不幸”退化为中心对称相角值也无需回避, 更不必重新选定起始套, 因为此时对应的解不过是真伪并存的双解形式, 由此去伪存真并非一件难事。

三、优化选择方法在多解法中的应用

按照多解法建立的 MULTAN 程序, 在测定等同原子晶体结构中发挥了很大的作用, 一旦具备了相应的计算系统, MULTAN 程序就提供了测定分子结构的一种标准物理手段。

使用 MULTAN 程序测定分子结构, 首先要从收敛图中获得起始套反射, 最后从诸套可能解中, 用各种品质因素值去判别解的真伪。

我们使用 MULTAN-78 程序测定五乙酰垂盆草甙元的晶体结构^[8]。分子式 $C_{21}H_{27}O_{12}N$, 空间群为 $D_2^1-P2_12_12_1$, 属非中心对称群。晶胞参数 $a = 19.756 \text{ \AA}$, $b = 17.013 \text{ \AA}$, $c = 7.482 \text{ \AA}$, 晶胞内分子数 $Z = 4$ 。最大衍射指标分量值 $h_{\max} = 20$, $k_{\max} = 17$, $l_{\max} = 7$ 。

首先选取 $|E| \geq 1.42$ 的 236 个衍射点, 由收敛图获得起始套反射。

$$\begin{array}{rcl}
 \left. \begin{array}{l} 11\ 0\ 6 \\ 19\ 1\ 0 \\ 0\ 4\ 1 \end{array} \right\} & \text{原点固定反射} & \begin{array}{l} 10\ 3\ 6 \\ 4\ 1\ 1 \\ 2\ 6\ 1 \end{array} \text{对映体反射}
 \end{array}$$

由此得到十套可能解,其品质因素见表 5

表 5

多解序号	绝对品质因素	ϕ_0	R_{Karle}	联合品质因素
1	0.9633	1.988	42.34	1.6908
2	0.7048	1.375	43.88	1.2527
3	0.8522	1.766	44.72	0.9238
4	0.9770	2.069	42.85	1.4668
5	0.8744	1.842	41.74	1.7799
6	0.8426	1.946	42.89	1.1815
7	0.9598	2.010	43.24	1.3751
8	1.0062	2.051	42.74	1.6234
9	0.7673	1.658	44.50	0.8511
10	1.0011	1.985	41.41	2.1009

计算第十套相应的 E 图,经 Fourier 综合未能得到正确结构。

随后,我们扩大了 $|E|$ 值范围,选择 $|E| \geq 1.29$ 的 350 个衍射点,由收敛图获得的起始套为

$$\begin{array}{rcl}
 \left. \begin{array}{l} 3\ 0\ 7 \\ 0\ 3\ 4 \\ 4\ 0\ 7 \end{array} \right\} & \text{原点固定反射} & \begin{array}{l} 7\ 3\ 6 \\ 4\ 1\ 1 \\ 7\ 1\ 5 \\ 4\ 2\ 1 \end{array} \text{对映体反射。}
 \end{array}$$

由此得到十六套可能解,相应的品质因素值见表 6。

表 6

多解序号	绝对品质因素	ϕ_0	R_{Karle}	联合品质因素
1	0.7483	1.699	43.62	2.0000
2	1.0006	2.314	44.85	2.4143
3	0.8808	2.210	46.79	1.5449
4	0.7777	2.299	49.47	0.6653
5	1.0377	2.809	45.45	1.8802
6	0.9093	2.224	45.45	1.8615
7	0.9989	2.270	45.06	2.4143
8	0.8647	2.549	46.98	1.2098
9	0.8918	2.859	44.96	1.4245
10	1.0366	2.848	44.70	1.9765
11	0.9154	2.180	46.26	1.7758
12	0.9051	3.020	46.98	1.0064
13	0.8418	2.057	46.37	1.5933
14	0.8916	3.075	46.16	1.0612
15	0.8664	2.210	44.91	1.8167
16	0.9835	2.432	45.96	1.8806

计算第二套相应的 E 图, 经 Fourier 综合仍未能得到正确结构。

用优化选择方法分析了由该起始套产生的待推衍射指标分量的分布情况, l 指标为一致分布, 当 $k \leq 9$ 时 k 指标一致分布, h 指标则明显地偏离一致分布。进而分析了该起始套中诸反射的 h 指标分布, 其中 h 取值为 4 的共有三个反射——(411), (407), (421), 相应的 α 值为 $\alpha_{411} = 221.4$ $\alpha_{407} = 41.3$ $\alpha_{421} = 27.0$ 。最后, 按照优化选择方法改善 h 指标的分布情况, 我们从收敛图底部选取了 (11 0 6) ($\alpha = 59.2$) 和 (816) ($\alpha = 151.2$) 两个反射取代 (407) 与 (421) 反射, 并以此组成新的起始套

$$\left. \begin{array}{l} 3 \ 0 \ 7 \\ 0 \ 3 \ 4 \\ 11 \ 0 \ 6 \end{array} \right\} \text{原点固定反射}$$

$$\left. \begin{array}{l} 7 \ 3 \ 6 \\ 4 \ 1 \ 1 \\ 7 \ 1 \ 5 \\ 8 \ 1 \ 6 \end{array} \right\} \text{对映体反射。}$$

由此获得十六套可能解, 相应品质因素值见表 7。

表 7

多解序号	绝对品质因素	ψ_0	R_{Karle}	联合品质因素
1	0.9763	2.697	46.20	1.3220
2	0.9970	2.396	44.52	1.9011
3	0.8216	2.173	49.90	0.9584
4	0.9992	2.278	45.10	1.9300
5	0.6339	1.721	48.93	1.1462
6	0.7979	2.280	47.10	1.2239
7	0.8460	1.795	47.06	1.7844
8	1.0336	2.775	46.50	1.3177
9	0.8777	2.405	49.00	0.9781
10	0.8906	2.780	46.90	0.9667
11	1.0052	2.643	44.04	1.7574
12	0.7948	2.215	47.48	1.2212
13	1.0030	1.917	41.95	2.7531
14	0.8738	2.768	49.33	0.5781
15	0.7589	2.027	49.55	1.0142
16	0.9841	2.436	45.75	1.6517

由联合品质因素最高的第十三套相角值计算 E 图, 由 E 图直接获得 27 个正确原子位置, 经两轮 Fourier 综合获得五乙酰垂盆草甙元的分子结构(图 3)。

本试验表明:

1. 当使用 MULTAN 程序测定结构失败时, 应用优化选择方法, 通过改善由收敛图得到的起始套反射中的指标分布, 可以避免失败并得到正确的分子结构。

2. 在 MULTAN 中应用优化方法可以收敛图为基础, 在收敛图底部或靠近收敛图底部处, 按照优化方法寻找取代或增加由收敛图所得起始套中的反射, 以期改善指标分量的分布, 并由此确定出新的起始套。

3. 在 MULTAN 中, 以优化方法选择的起始套, 同样提高了正确解的品质因素值, 这一点可以从本例所列的三个品质因素表中看到。以优化方法改善后的起始套, 在所得诸套多解中, 提高了正确解的品质因素值, 这就提高了以品质因素值来判断结构解正确性的

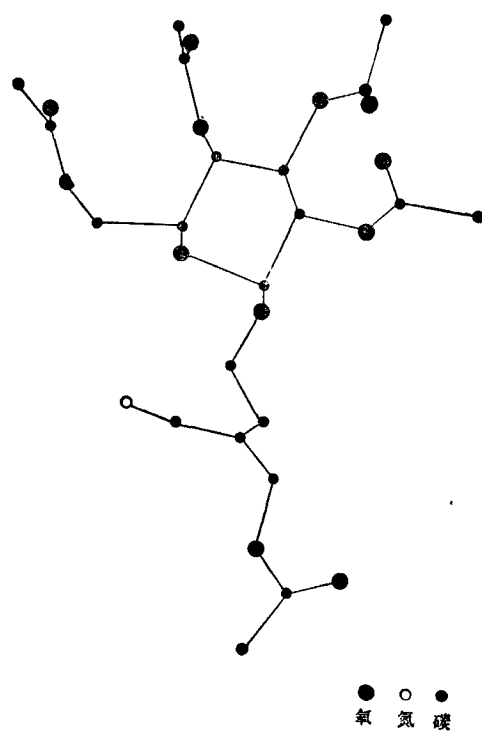


图 3

效力。

参 考 文 献

- [1] 郑启泰, 物理学报, **29**(1980), 447.
- [2] 千金子、古元新、郑朝德、郑启泰, 物理学报, **30**(1981), 418.
- [3] 郑朝德、千金子、古元新、郑启泰, 物理学报, **30**(1981), 242.
- [4] H. Schenk, *Acta Cryst.*, **A28** (1972), 412; S. E. Hull, M. J. Lrwin, *Acta Cryst.*, **A34** (1978), 863.
- [5] 范海福、千金子, 本刊本期.
- [6] 郑启泰、范海福, 物理学报, **29**(1980), 706.
- [7] 范海福、郑朝德、郑启泰, 本刊本期.
- [8] 古元新、郑朝德、千金子、郑启泰, 物理学报, **30**(1981), 383.

OPTIMAL SELECTION ON STARTING REFLECTIONS IN DIRECT METHODS (II)

ZHENG QI-TAI

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

GU YUAN-XIN ZHENG CHAO-DE QIAN JIN-ZI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

During the determination of three unknown structures, the method of optimal selection on the distribution of index among the starting reflections was incorporated with the symbolic addition and the MULTAN procedures respectively. It is proved that the optimal selection method provides a better starting set which in the case of MULTAN leads to increase of the figure of merit corresponding to the correct solution. An example is given that structure which had failed to be solved by MULTAN 78 can be solved successfully by incorporating with the optimal selection method.