

起始套中特殊反射的作用

古 元 新

(中国科学院物理研究所)

1982年1月15日收到

提 要

MULTAN 法推引相角是以起始套反射开始逐轮进行迭代、扩大。由于起始套中的特殊反射包括确定原点的一般反射取值有限,所以一旦由它们组合的新反射的相角值有较大偏差时,就无法利用 MULTAN 的多解值特性从自身来缩小它,而只能依靠正切式中的其它项给以弥补。然而,当这种情况发生在相角推引的最初几步时,由于此时往往仅有很少几项参与运算,加之它们的 $|E|$ 值较大,权也高,势必会左右全过程的成败。处置这类失败的可行办法应该是从分析收敛图入手,改换那些可疑的反射。

本文在一个 MULTAN-80 失败的例子上进行了 7 项试验,其结果充分证实了这一切。

一、引 言

在用直接法测定单晶体结构中,相位测定的多解法 (MULTAN)^[1] 的应用目前已十分广泛,也非常成功。在多数情况下,即使像不对称单位包含 70—80 个独立原子这样复杂结构,都可以获得满意的结果。但有时,对于一些看来并不太复杂的结构,它却由于不能给出任何可资解释的分子碎片的信息而失败。

一般地说,造成 MULTAN 失败的原因往往是由多方面因素引起的一个十分复杂的问题,许多人对此已作过分析。但出现在这里的失败原因不是起始套反射数目不够^[2],或起始套反射指标不合理^[3,4],也不是在正切式推引相角过程中出现了相角退化现象^[5-7]。而是起始套中的特殊反射(包括确定原点的一般反射)导致了失败这样一个新问题。

所谓特殊反射是相对于一般反射而言,前者指它们的相角值受其空间群限制只能取某两种值(例如 0 或 π , 或 $\pm\pi/2$) 之一的那些反射。为便于描述,本文凡提到特殊反射时,其意思也包括了确定原点的一般反射,不再另提。

二、特殊反射在起始套中的作用

起始套中的特殊反射为确定原点带来极大的方便,也能使排列相角的运算套数大为减少。这是它非常可贵的一面,也是人们熟知的一面。但有时,它却能导致整个过程于失败,这一点一般并不为人们注意到,这正是本文想要阐明的内容。

众所周知, MULTAN 测定晶体结构的过程是首先采用收敛图方法确定一个起始套; 然后以此起始套反射开始, 利用加权的正切式(1)式逐轮进行迭代, 直到收敛为止。

$$\tan \varphi_h \approx \frac{\sum_{h'} Q_{hh'} \sin(\varphi_{h'} + \varphi_{h-h'})}{\sum_{h'} Q_{hh'} \cos(\varphi_{h'} + \varphi_{h-h'})} = \frac{T_h}{B_h}. \quad (1)$$

这里

$$Q_{h,h'} = W_{h'} W_{h-h'} |E_{h'} E_{h-h'}| / (1 - |U_h|^2)$$

以及

$$W_h = \tanh(N^{-1/2} |E_h| (I_h^2 + B_h^2)^{1/2}).$$

一般地说, (1)式中的求和项愈多, 相角的推引愈顺利和可靠, 而那些 $|E|$ 值愈大的项给予所推引的相角的影响就愈大。但在推引相角的起始十步左右, 往往仅有少数项(在收敛图最底部常常就是单一项)参与运算。假如它们之中包含着错误的信息(而这又总是不可避免的), 势必将左右着全过程的成败。这里所说的错误信息主要指两个起始套特殊反射没有赋予由它们组合出来的新反射合理的相角初值。一般地说, 一般反射和特殊反射都有可能给出这类错误信息。但是, 成为 MULTAN 主要特点之一的多解值特性使得一般反射比特殊反射容易避免这类错误。换句话说, 特殊反射, 尤其是以确定原点和映体身分出现的特殊反射, 一旦由它们组合出来的新反射的相角初值有较大偏离时, 就很难由它们本身改善(因为只能以 90° 或 180° 的间隔变动)、或者根本就不再能改动。在这里多解值特性无法被充分利用。鉴于这些情况又往往发生在收敛图底部, 加之这些特殊反射的 $|E|$ 值较大, 权也高, 造成的危害自然也就大。为了进一步说明这一点, 让我们设想这样一种情况: 假如相角推引的头一步是仅由两个 $(0, \pi)$ 型特殊反射单一地组合出一个一般反射, 这个一般反射本身的 $|E|$ 值比较大, 之后它又以直接或间接的方式十分活跃地参与对其它反射的相角推引的运算。不难想到, 这个一般反射会对整个过程以很大影响, 很可能整个过程的成败就系在它的相角初值正确与否这一点上。然而单一的关系决定了它的相角初值只能是 0 或 π , 假如这个一般反射的真实值却又是接近 $\pm\pi/2$ 时, 勿容置疑, 由此带来的整个过程的失败多半是不可避免的。

三、起始套中的特殊反射导致 MULTAN 失败的实例

这里共进行了 7 项试验, 所有的试验是在同一个已知结构: 去乙酰土槿甲酸¹⁾上进行的。有关这个结构的基本参数是: 分子式为 $C_{20}H_{26}O_5$, 空间群为 $P2_12_12_1$, 晶胞参数为 $a = 13.383 \text{ \AA}$, $b = 16.522 \text{ \AA}$; $c = 8.704 \text{ \AA}$; $z = 4$ 。表 1 给出了这 7 项试验的内容与结果, 都是在 MULTAN-80 程序上完成的。除个别有说明者外, 这 7 项作业的条件完全相同, 并且差不多全都使用了隐含值。程序自动选用了 250 个强反射, 保存了 4035 个强反射关系式; 同时选取了 31 个弱反射和 1446 个弱反射关系式作 ϕ_0 品质因子用。

表 1 中的头 1 项试验是程序自动分析的结果, 第 2 项与第 1 项的不同仅仅在于在正

1) 内部资料。

切式中使用 SWTF 权来取代 WTF 权,这两项都失败了. 有着稳定对映体功能的 SWTR^[5]法在此未能奏效表明,这里的问题也许不是需要稳定对映体的问题.

应当通过仔细分析收敛图底部来寻找失败的原因. 当起始套反射的指标分布不是非改不可时,应当把分析的注意力首先放在收敛图底部那些由起始套中的少数特殊反射对组合而成,其后又积极参与对其它相位推引的反射上面. 表 2 列出了表 1 中第 1 项试验下的收敛图底部的一部分. 从表 2 看到,收敛图最底部的 6 号反射和次底部的 39 号反射有可能成为“怀疑对象”,应当予以追究. 表 1 中的第 4 和第 5 两项试验正是为此而设计的,其本来的意图是: 让被怀疑的反射直接进入起始套,这样它就可以获得多解值相角. 以便从新起始套的成败中借以辨别以前的失败是否与它有关. 其结果是仅第 4 项试验成功了,从 E 图上获得了由 21 个真实原子坐标 (占全部原子的 84%) 组成的结构碎片. 这表明,以前的失败仅与 6 号反射有关,而它正是由起始套中的 1 号和 5 号两个特殊反射单一组合而成.

在此基础上,我们作了进一步的设想: 如果让 1 号反射,或 5 号反射,或两者都从起始套中除掉,致使 6 号反射不能在相角推引的早期出现,就有可能减弱它的破坏作用. 按此设计的第 6 项试验获得了十分令人满意的结果,其 E 图上前 25 个峰就是本结构的全部原子. 图 1 是本 E 图的最小平方平面图.

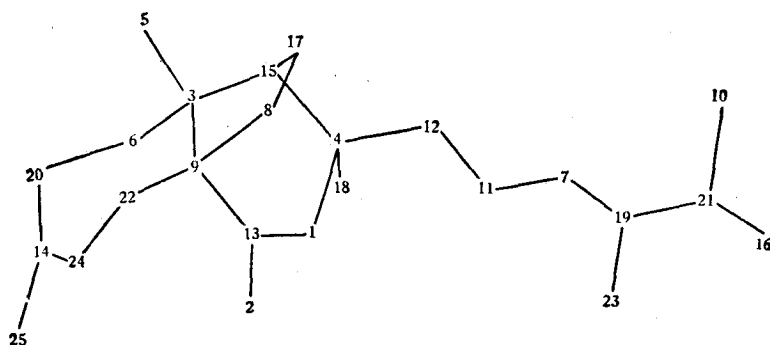


图 1

第 7 项试验则进一步证明了,尽管是在保持了原第 6 项试验的全部条件下又增大了起始套点数,由于 6 号反射又可能出现在收敛图底部,其结果是那已经获得的最好结果又得而复失.

特意安排的第 3 项和第 7 项试验还表明,企图以简单地扩大起始套来获取新的成功机会的办法是不可取的,非但无益,反而有害.

事实证明: 6 号反射的真实相角是 138° ,但从表 2 看到,它在收敛图底部出现时所能获得的相角初值却是 0° .

四、讨 论

我们已经阐明,起始套中的特殊反射能够导致 MULTAN 整个过程的失败,并且在一

表 1

项目	确定原点反射			排列相角反射			总套数	品质因子				E图结果	
	序号	指标	相角 (°)	序号	指标			总的/最高的	ABS.	PSI.	RES.	正 确 原子数	相应E 图序号
1	1	0 2 1	0	4	13 5 2(E)	18	max	1.4655	2.875	54.35	失败		
	2	2 1 0	0	7	1 7 0		min	0.8383	1.991	32.21			
	5	1 9 0	0	14	4 1 3		最高综合品质因子	1.1496	2.034	32.85			
				108	8 1 4		2.6043						
2	同 1, 唯一的差别是用 SWTF 权						18	max	1.1230	2.555	45.15	失败	
								min	0.8143	1.569	29.17		
								最高综合品质因子	0.9415	1.630	31.53		
								2.3957					
3	1	0 2 1	0	4	13 5 2(E)	30	max	1.4766	2.863	54.86	失败		
	2	2 1 0	0	7	1 7 0		min	0.9757	2.017	31.87			
	5	1 9 0	0	14	4 1 3		最高综合品质因子	1.1425	2.070	33.46			
				108	8 1 4		2.4414						
				111	3 9 2								
4	1	0 2 1	0	4	13 5 2(E)	18	max	1.2432	2.654	39.12	21	1--20, 26	
	2	2 1 0	0	7	1 7 0		min	0.9626	1.571	29.27			
	5	1 9 0	0	14	4 1 3		最高综合品质因子	1.2432	1.571	35.90			
				6	1 7 1		2.6924						
5	1	0 2 1	0	4	13 5 2(E)	18	max	1.4749	2.868	54.23	失败		
	2	2 1 0	0	7	1 7 0		min	0.9178	1.910	32.54			
	5	1 9 0	0	14	4 1 3		最高综合品质因子	1.1498	2.046	32.89			
				39	1 9 1		2.4599						
6	1	0 2 1	0	7	1 7 0	28	max	1.2950	2.706	43.78	25	1--25	
	2	2 1 0	0	14	4 1 3		min	0.9005	1.171	28.77			
	4	13 5 2(E)	45	108	8 1 4		最高综合品质因子	1.2379	1.173	28.78			
							2.9106						
7	1	0 2 1	0	7	1 7 0	56	max	1.4877	2.875	55.28	失败		
	2	2 1 0	0	14	4 1 3		min	0.9373	1.886	29.12			
	4	13 5 2(E)	45	108	8 1 4		最高综合品质因子	0.9373	1.886	29.12			
				5	1 9 0		2.4000						

注: 标有 (E) 着为确定对映体反射。

表 2

[illegible]

个已知结构上通过 7 项试验充分证实了这一点. 但并不是说, 起始套中的特殊反射都只能如此. 事实上, 起始套中有特殊反射最终还是成功了例子仍占多数. 有鉴于此, 本文在谈到对这一问题的对策时, 只有事后处置之策, 而无事前防范之举.

有些人总习惯于以增大起始套反射数目的办法来对待 MULTAN 的失败. 不可否认, 这样作有可能增大成功的机会, 但这既要以运算时间激增为代价, 又不能保证就一定成功. 从表 1 中的试验 3 和试验 7 看到, 不加分析地扩大起始套非但无益, 甚至有害. 只有抓住了问题的要害, 就可以有针对性地对那些有怀疑反射略作改动, 便能获得成功. 这样作不仅可以使运算套数不增加, 或增加不多, 而且还可避免冒由于自选原点或对映体不当而使运算夭折或再次失败的危险. 不可否认, 有时程序自动选的起始套非常不合理, 此时非重新选择就难以获得结构真正的解, 那就首先必须重选, 甚至还要扩大起始套, 但这并不与本文的内容相矛盾, 相反, 它会有助于新起始套的选择.

参 考 文 献

- [1] G. Germain, P. Main and M. M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, **27**(1971), 368; P. Main et al., MULTAN-80. A System of Computer Programs for the Automatic of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, Univ. of York, England.
- [2] L. Lessinger, *Acta Cryst. A*, **32**(1976), 538.
- [3] 郑启泰, 物理学报, **29**(1980), 447.
- [4] 郑启泰、古元新、郑朝德、千金子, 物理学报, **30**(1981), 610.
- [5] E. Hull and M. J. Irwin, *Acta Cryst. A*, **34**(1978), 863.
- [6] H. Schenk, *Acta Cryst. A*, **28**(1972), 412.
- [7] 范海福, 千金子, 物理学报, **30**(1981), 594.

THE ROLE OF SPECIAL REFLEXIONS IN A SET OF STARTING PHASES

GU YUAN-XIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Phase development in the MULTAN procedure is based on the permutation of the starting phase set. When a new phase of a general reflection is derived from the combination of two special reflections of the starting set, it may result in large error. If this occurs in the early stage of the phase development, the error is difficult to be eliminated afterwards. The wrong phase should then strongly affect the process of the phase development and leads sometimes to the failure of the structure determination. One way of dealing with this problem is to check the convergence mapping carefully and change some of the reflections in the starting set. Tests have been made on modifying a starting set that led to the MULTAN failure. It turns out that just a slight but proper modification of the starting set can greatly improve the process of phase development and leads to the correct solution of the structure.