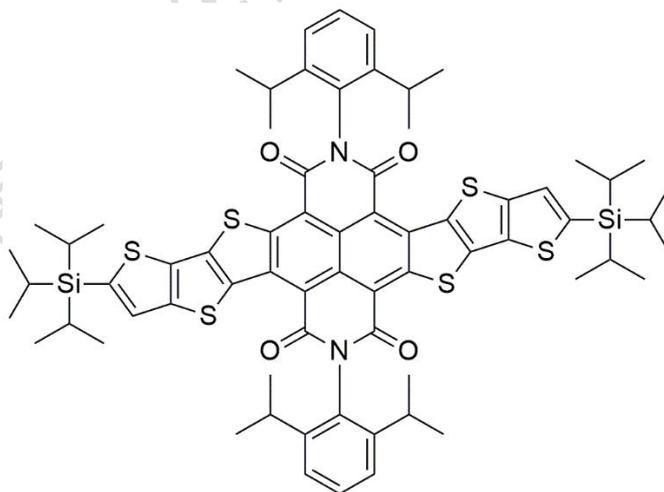


► 梁同玲

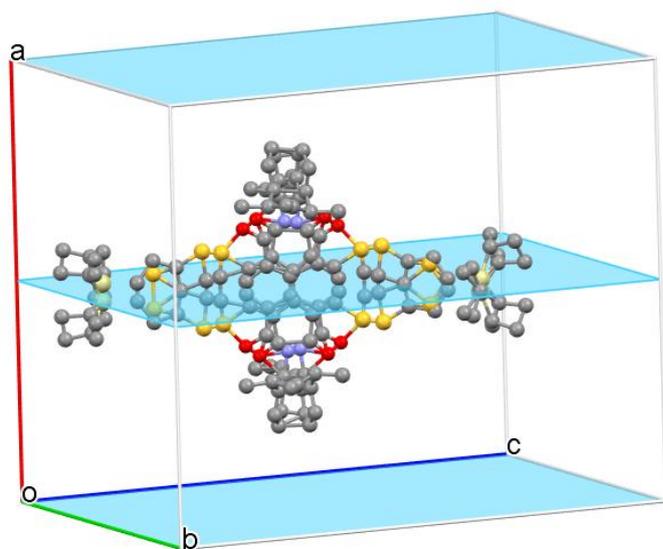
(分析测试中心 X 射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: ltl@iccas.ac.cn)

特殊位置是指该位置上存在一种或多种对称操作。特殊位置无序，是指无序是由于对称操作引起的。如分子处在对称心、对称轴、镜面及滑移面上等，如果分子本身的对称性和晶体学对称性不一致则会出现特殊位置无序的现象。出现特殊位置无序时，在结构解析初期会发现解析出的原子位置比较混乱，构型不合理；如果分子含有较多原子则处理起来非常繁琐，需要对分子结构比较熟悉，有一定的无序处理经验，往往还需要花费很长时间来找到合理的结构模型进行精修。

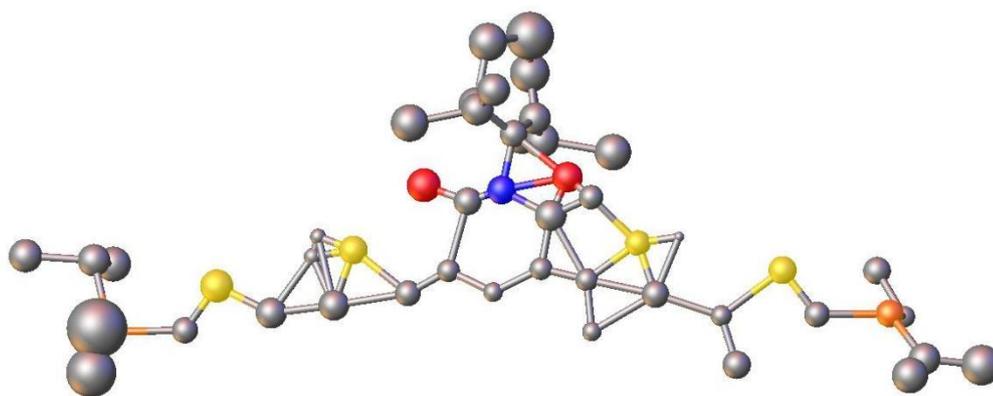
以下这个案例就是典型的全分子特殊位置无序。该化合物的晶胞参数如下： $a = 24.4854(3) \text{ \AA}$ ， $b = 19.90573(19) \text{ \AA}$ ， $c = 29.2454(3) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，晶系为正交，空间群为 $Cmce$ 。这个分子（如图 1）在垂直于纸面的方向上并没有镜面对称性，但是当分子堆积在晶胞中时，却刚好处于晶体学镜面的特殊位置上，导致分子关于镜面呈现全分子无序（如图 2）。



● 图 1、化合物的分子结构示意图

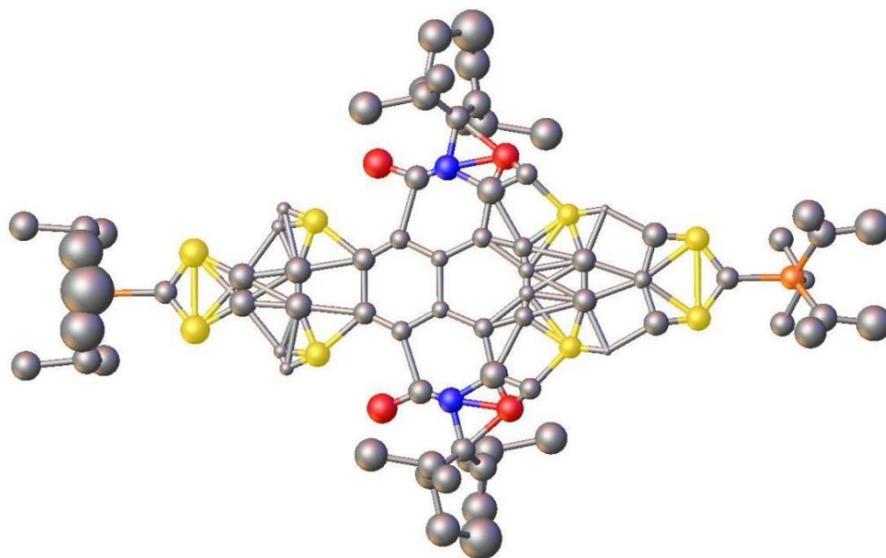


● 图 2、晶胞中分子处于晶体学镜面（浅蓝色面）的特殊位置，导致全分子无序。



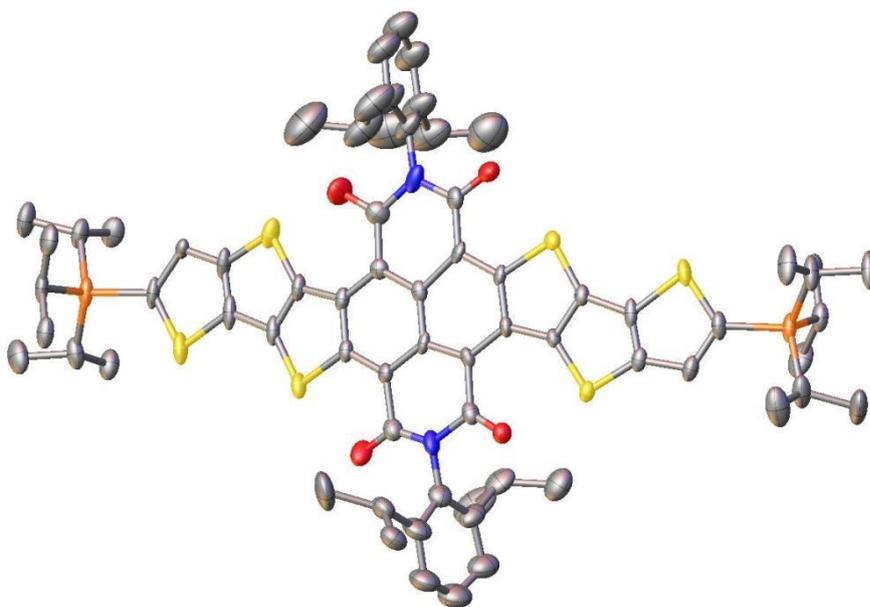
● 图 3、结构解析精修初期独立分子（半个分子）结构图。

由于分子处于镜面的特殊位置，因此独立分子只有半个，即解析时只解析半个分子。全分子无序导致苯环扭曲和硫原子的位置不正确（如图 3），键长有些偏长，有些偏短，键角及原子的温度因子也都不正常。图 4 是通过镜面对称操作后的全分子，表现为两个分子（每个分子占据 50%）的无序叠加，这个构型同样不合理。

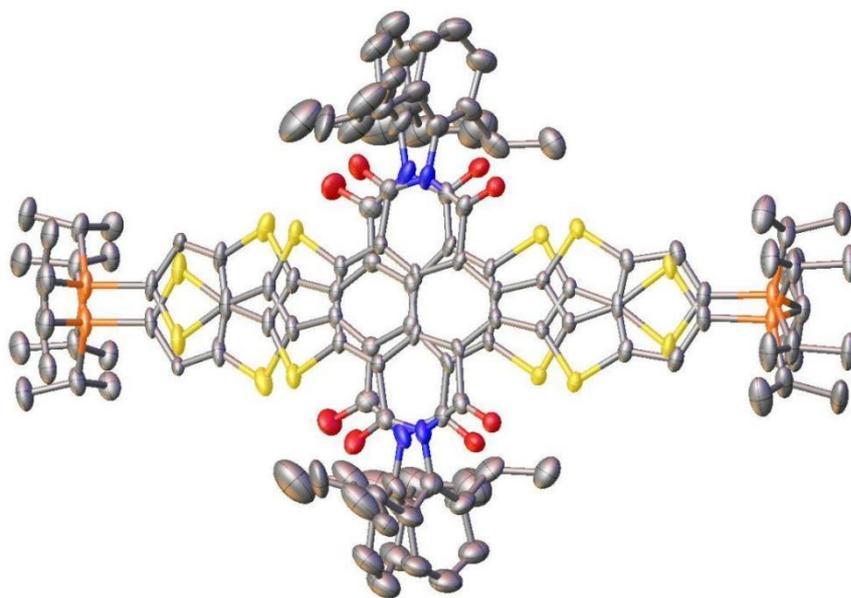


● 图 4、结构解析精修初期全分子无序的结构图。

通常在这种情况下，结构精修不能按照常规的半个分子来精修，而是需要从图 4 这些杂乱的、彼此部分叠加的原子中找出两个关于镜面对称、且构型基本合理的全分子（每个分子占据 50%），任取其中一个分子，设为 PART-1，再将该分子所有原子的占有率定为 50%，然后再进行精修。开始精修时原子可能找不全，甚至有些原子的位置不合理，精修过程需要增加 Q 峰的个数，多次尝试，逐步把所有原子找全；另外精修时要加一些温度因子和键长键角的限制使结构更加合理。



● 图 5、全分子无序处理后的独立分子（占据数 50%）结构图。



●图 6、全分子无序处理后的全分子结构图。

图 5 是做全分子无序处理后精修好的独立分子（占据数 50%）结构图，图 6 是通过镜面对称操作长出了另一个分子（占据数 50%）的结构图，可以看出，从整体上看这两个分子（每个分子占据 50%）是关于镜面对称的。当然，在真实晶体中同一个位置不可能同时存在两个分子，因此每个分子在此位置只有 50% 的占据数。从整颗单晶的角度看，可以认为在构成单晶体的每个晶胞的镜面处，存在两种取向的分子，这两种取向关于镜面对称，每种取向的概率为 50%，当把晶体中所有晶胞平均为一个晶胞后，就出现图 6 的情况。

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！