

► 尤爽 郝项

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

在晶体学中，特殊位置是指该位置存在一种或多种对称操作，比如在  $P-1$  空间群中，坐标原点  $(0, 0, 0)$  的位置存在反演中心，该位置就是特殊位置。晶胞中所有的对称操作构成了空间群，由于晶胞具有三维平移性，故空间群中的对称操作分布在整颗晶体中。空间群的对称操作反映了多个分子之间的对称关系，不同于分子的点群。点群是单个分子所有对称操作形成的一个群，所有对称操作可以看成从分子中一个点发出（有的书上说所有对称操作交于一个点），因此称为点群。点群是局部的对称性，不具有平移性，空间群则分布于全空间，有平移性。

全分子特殊位置无序是指分子刚好处于晶胞中的某个特殊位置上，且分子本身的点群对称性与该特殊位置的空间群对称性不一致（既可以是对称操作种类不一致，也可以是对称操作取向不一致）时出现一种比较特殊的无序。这种无序不同于分子由于构象柔性较大导致的有一定随机性的热运动无序，严格来说，它是一种确定性的“无序”。如果我们只讨论一种最简单的情况，就是该特殊位置只有空间群中的一种二重对称操作，那么在这种对称操作的作用下，整个分子在同一个位置居然呈现出两种不同的取向，这两种不同取向正是通过该位置的对称操作关联的。当然，一个位置不会同时存在两个分子，这是一种平均效应引起的，我们可以理解为在这个晶胞中分子是这个取向，在另一个晶胞中的同一位置上，分子呈另一种取向，平均出来就是同一位置出现两种取向，每种取向占据 50%。

我们曾经在《分析测试中心通讯》中报道过两次全分子特殊位置无序案例，第一次是在第 8 期上，报道了几种溶剂分子的全分子特殊位置无序，由于这些溶剂分子比较简单，在结构精修的时候，处理这种无序不算复杂。但是，当分子结构稍微复杂一些，这种无序就比较难处理了。我们第二次在第 12 期上报道的分子就比较复杂，分子所处特殊位置的对称操作是镜面，导致解析时分子中的所有原子均成对出现，解析的原子位置扩大一倍，而且因为该分子的原子较多，这些“双重”的原子在位置上彼此干扰，导致解析的复杂度增大很多。在第 8 期和第

12 期上，虽然分子复杂程度不同，我们使用的无序处理方法都是相同的。本期，我们再次报道一个全分子特殊位置无序的案例，虽然本次案例的无序分子也比较复杂，但是我们使用了另一种处理方法，简化了繁琐的人力寻找原子坐标，避免了人力寻找容易犯错，加快了处理速度。

近日，我们收到本单位某课题组的一个样品，该化合物晶胞参数如下： $a = 16.8128(4) \text{ \AA}$ ， $b = 29.3120(5) \text{ \AA}$ ， $c = 18.5498(3) \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 112.024(3)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，属于单斜晶系，空间群为  $P2_1/m$ 。初步解析发现晶体结构中的  $C_{70}$  分子发生了全分子特殊位置无序。 $C_{70}$  分子（如图 1）属于  $D_{5h}$  点群，本身具有对称镜面，但是在结晶时， $C_{70}$  分子正好处于晶体学镜面的特殊位置（如图 2），同时该镜面与  $C_{70}$  分子本身的点群镜面不重合，取向发生了偏移，从而导致  $C_{70}$  分子发生特殊位置无序。

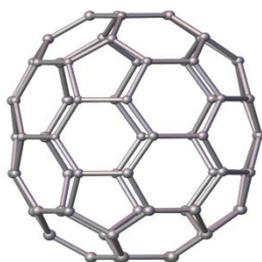


图 1、 $C_{70}$  分子结构

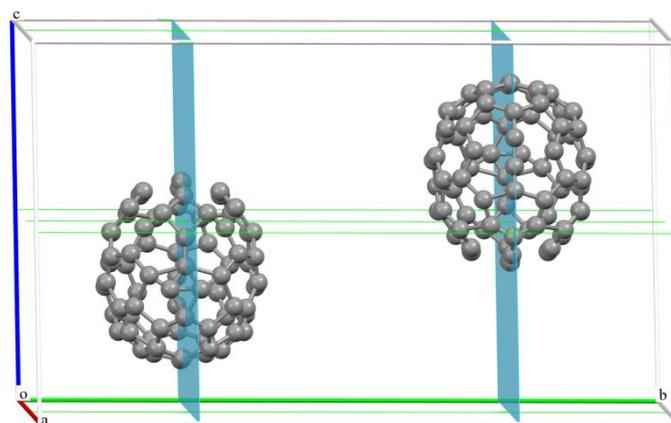


图 2、 $C_{70}$  分子处于晶体学镜面（浅蓝色面）的特殊位置，导致全分子无序

我们先按照第 8 期和第 12 期报道的方法处理无序，在结构解析软件 Olex2 中先用 GROW 命令将两个取向的全分子都“生长”出来，在这些彼此部分叠加的 140 个原子中找到关于镜面对称的两个取向和构型合理的  $C_{70}$  分子，然后任取

其中一个分子设为 PART -1，并将其占有率定为 50%，加入若干距离和温度因子的限制后，再进行精修，结果如图 3。这种方法较为费时费力，而且容易找错原子位置。

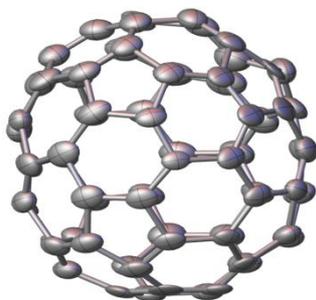


图 3、通过全分子特殊位置无序处理后的 C<sub>70</sub> 分子（任取其一取向）

考虑到 C<sub>70</sub> 分子是一个完全已知的结构，因此我们又采用了另一种方法处理本次无序，即使用精修程序 SHELXL 中的 FRAG 命令。首先，我们在剑桥晶体学数据库（CSD）中找到一个完整且没有无序的 C<sub>70</sub> 分子结构<sup>[1]</sup>，以这个 C<sub>70</sub> 分子作为模版，将我们结构中的 C<sub>70</sub> 分子对照该模版进行结构生长和精修。首先找到模版 C<sub>70</sub> 分子中的 6 个碳原子（即 C1 到 C6）处于 C<sub>70</sub> 分子的相对位置，通过反复对比，找到我们结构中 C<sub>70</sub> 分子同样位置的 6 个碳原子（即 C9 到 C14），如图 4。将我们的 6 个碳原子按照模版 C<sub>70</sub> 的 C1 到 C6 的对应关系记录下来，即我们的 C12 对应模版的 C1，以此类推，如下是我们的 6 个碳原子按照上述对应关系的原子参数行（参数包括元素种类代码，分数坐标，占有率和温度因子）：

表 1、C 原子对应关系的原子参数行

元素种类	元素代码	分数坐标			占有率	温度因子
		x	y	z		
C12	1	0.699165	0.638908	0.540066	11.00000	0.07037
C11	1	0.670048	0.637715	0.603193	11.00000	0.08214
C10	1	0.729223	0.631270	0.674361	11.00000	0.07891
C9	1	0.820139	0.632477	0.690573	11.00000	0.06154
C14	1	0.851508	0.641298	0.630759	11.00000	0.07941
C13	1	0.783254	0.642731	0.546605	11.00000	0.07227

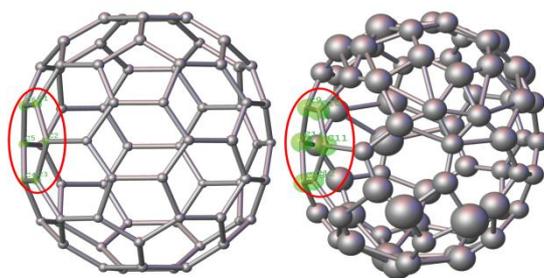


图 4、模版 C<sub>70</sub> (左) 和我们结构的 C<sub>70</sub> (右, 未精修好) 中 6 个碳原子的对应位置

与之前报道的方法不同的是, 此处我们只需找到 6 个合理的原子坐标, 而完全不用管剩余的 64 个原子的坐标是否合理, 这就比之前的方法简化了很多。然后, 用文本编辑器打开 RES 文件, 在命令栏下方输入 FRAG 命令以及模版分子的晶胞参数, 这里根据我们选用的模版, 输入 FRAG 17 32.398 21.103 32.293 90 90 90, 随后将模版 C<sub>70</sub> 分子的 70 个原子参数行按顺序拷贝在下面, 再输入 FEND 命令。接下来, 输入 PART -1 10.5, 表示以下原子处于特殊位置, 其原子占有率为 50%, 在 PART -1 10.5 命令下输入 AFIX 179 命令, 随后按照上述 C12, C11, ... 的顺序依次输入我们结构中的 6 个碳原子的原子参数行。为了让原子编号更清晰有序, 我们将 C12, C11, ... 重新以 C1 到 C6 的顺序命名。随后将剩余 64 个碳原子的坐标全部定为 (0, 0, 0), 表示忽略它们的真实坐标 (因为很多是错的), 取而代之采用模版分子的对应原子计算它们的新坐标, 最后输入 AFIX 0 和 PART 0 命令 (如图 5A), 并将 RES 文件保存。用 Olex2 打开 RES 文件, 我们就可以得到一个基于模版计算出来的 C<sub>70</sub> 结构 (如图 5B), 最后的结构在此基础上进行精修成功。

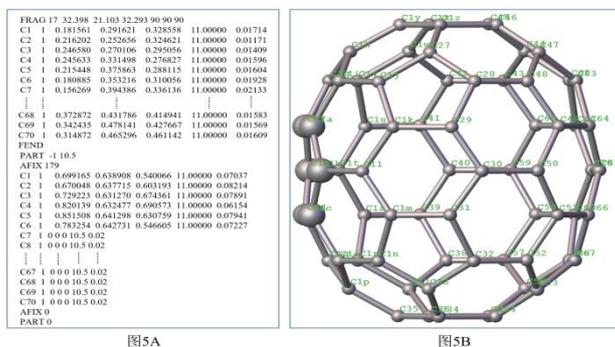


图5A

图5B

图 5、(A) FRAG 命令。(B) 通过模版生长后的 C<sub>70</sub> 结构图

相对于之前报道的找全 70 个原子的方法，此方法只找了 6 个起始原子，而其他 64 个原子通过模版分子“带出来”。我们进一步发现最少找到 3 个起始原子，就可以通过模版分子带出剩余 67 个原子。值得注意的是，在找对应原子的过程中一定要保证与模版分子相应的原子完全对应；另外，经此方法得到的结构虽然完整，但其原子的温度因子以及分子的键长键角却未必准确，在精修过程中，需要依据结构化学知识加入一些适当限制。

综上所述，我们本次报道的全分子特殊位置无序案例的处理方法，明显不同于《分析测试中心通讯》第 8 期和第 12 期报道的方法，对于 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> 以及烷基链等已知模版分子的无序具有显著作用，更为省时省力，避免人在繁琐的寻找中出错，是对之前报道的有益补充。当然，对于全新结构的分子，由于缺少模版，采用之前报道的方法是最可靠的选择。不过，我们也注意到现在的剑桥晶体学数据库 (CSD) 中已经包含了海量的分子结构，即使全新的分子结构，也总能拆解成若干已知的分子片段体，从这个角度讲，本次报道的方法具有一定的普遍性。

#### 参考文献：

1. L. M. Baldauf, K. B. Ghiassi, M. M. Olmstead, and A. L. Balch. Fullerene nanostructures: how the oblong shape of C<sub>70</sub> forms a cocrystal with an enormous asymmetric unit and related cocrystals. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 20356.

#### 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！