

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j B_{ij}$$

表 4

键合原子	键长 $\times 10^3 (\text{\AA})$	键合原子	键长 $\times 10^3 (\text{\AA})$	键合原子	键长 $\times 10^3 (\text{\AA})$
C1—C2	1520(11)	C1—C6	1541(11)	C1—C10	1514(12)
C1—O2	1473(9)	C2—C3	1541(12)	C3—C4	1483(13)
C3—O1	1208(12)	C4—C5	1518(13)	C5—C6	1498(11)
C6—C7	1585(11)	C7—C8	1502(13)	C7—C13	1524(13)
C8—C9	1535(15)	C9—C10	1527(14)	C10—C11	1526(11)
C11—C12	1507(13)	C11—C14	1545(16)	C12—O2	1353(14)
C12—O3	1210(12)	C2—H1C2	1081(124)	C2—H2C2	1080(157)
C4—H1C4	1047(101)	C4—H2C4	1072(85)	C5—H1C5	1157(84)
C5—H2C5	937(92)	C6—HC6	1080(43)	C7—HC7	1080(62)
C8—H1C8	1054(109)	C8—H2C8	1049(99)	C9—H1C9	1056(69)
C9—H2C9	1098(74)	C10—HC10	1167(63)	C11—HC11	955(60)
C13—H1C13	1037(83)	C13—H2C13	1132(65)	C13—H3C13	944(105)
C14—H1C14	1032(102)	C14—H2C14	1080(119)	C14—H3C14	1078(128)

表 5

键合原子	键角 $\times 100 (^\circ)$	键合原子	键角 $\times 100 (^\circ)$	键合原子	键角 $\times 100 (^\circ)$
C1—O2—C12	10777(87)	O2—C1—C2	10496(81)	O2—C1—C6	10694(81)
O2—C1—C10	10406(81)	C1—C2—C3	11304(82)	C1—C2—H1C2	10865(99)
C1—C2—H2C2	10867(99)	H1C2—C2—H2C2	10895(114)	O1—C3—C2	11935(95)
O1—C3—C4	12370(98)	C2—C3—C4	11695(84)	C3—C4—C5	11008(83)
C3—C4—H1C4	11155(103)	C3—C4—H2C4	11318(102)	H1C4—C4—H2C4	9978(113)
C4—C5—C6	11397(83)	C4—C5—H1C5	11736(97)	C4—C5—H2C5	11887(112)
C1—C6—C5	11025(82)	C1—C6—C7	10957(79)	C1—C6—HC6	11118(99)
C6—C7—C8	10754(80)	C6—C7—C13	11132(80)	C6—C7—HC7	11043(98)
C8—C7—C13	11190(82)	C7—C8—C9	11364(83)	C7—C8—H1C8	10950(101)
C7—C8—H2C8	9706(97)	C8—C9—C10	11227(82)	C8—C9—H1C9	11251(101)
C8—C9—H2C9	11819(100)	C1—C10—C9	11394(83)	C1—C10—C11	10166(79)
C9—C10—C11	11581(83)	C9—C10—HC10	10694(93)	C10—C11—C12	9959(79)
C10—C11—C14	11607(82)	C10—C11—HC11	11474(109)	O3—C12—C11	12868(98)
O2—C12—O3	11978(100)	O2—C12—C11	11153(88)		

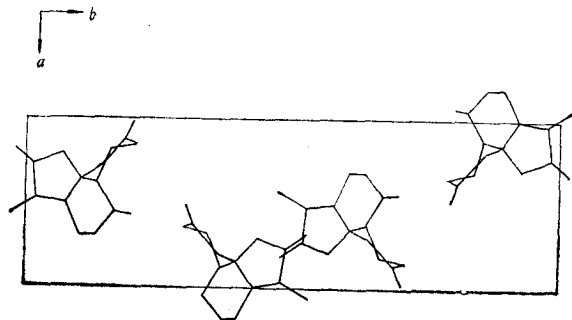


图 3

由最后的各向异性温度系数 B_{11} 换算而来^[2], 式中 a_i 是正空间晶胞的边长。

图 3 为失碳倍半萜内酯的晶体结构图。分子之间是以范德瓦耳斯力相联系。

四、结 语

1. 本结构最初用 MULTAN-80 程序自动分析求解时遭迂到失败。表 2 中自动分析一栏实际上运行了两次。头一次程序没有把标有‘*’的 (2, 9, 0) 衍射点选入起始套, 结果程序运行到 FASTAN 部分就夭折了。究其原因, 很可能是这样的起始套仅能扩展出 $h = 0, 3, 6$ 的反射, 却得不到 $h = 1, 2, 4, 5, 7$ 等的反射所导致。但那次程序在收敛图上发出警告说: 位于 (从收敛图底部算起的) 第 50 号位置上的 (2, 9, 0) 是弱联系的点。所以把 (2, 9, 0) 加入起始套第二次再进行运算还算作是程序自动分析的结果。在这次运算中, 共排列出 30 套可能的解, 选其中综合品质因子最高的一套所得的相角计算 E 图; 从本 E 图上获得了以两个六元环为骨架、由 15 个原子连成的结构碎片。再将本结构碎片进行 Fourier 综合时发现: $R = 0.67$, 偏高; 更糟的是经过综合后并未改善本碎片的结构组态。这些情况表明: 本结构碎片并未包含真实结构信息。

2. 为改选新的起始套而对收敛图 (尤其是其底部) 的衍射指标作进一步的分析时发现: 处于收敛图底部的前 52 个反射中, 前 50 个反射的 h 指标值仅是 0, 3, 6。这意味着, 在正切式迭代过程中重要的第 1 轮的头 50 步内, h 值为其它的反射将不对上述三种反射的相角推引作贡献, 而它们本身的相角的获得是在 50 步之后由上述三种反射来提供。这样获得的相角一般地说具有较大的偏差。为扭转此局面, 我们把 (1, 1, 0) 和 (4, 14, 2) 两个反射选入起始套。为不致因此而使运算套数增加太多, 又将原起始套中的 (3, 10, 0)、(3, 11, 4)、(3, 18, 2) 和 (3, 12, 3) 这四个指标比较接近的反射全部舍弃^[4]而代之以 $|E|$ 值更大, 估计 α 值更高的 (3, 12, 1)。新起始套共排列出 56 套可能解, 从综合品质因子最高的一套所得相角计算的 E 图上, 获得了以两个六元环为骨架、由 13 个原子连成的结构碎片。将本结构碎片进行 Fourier 综合, $R = 0.47$; 综合后, 在 F 图峰表上从第 17 号峰到第 18 号峰峰重有明显的下跌。在这前 17 个峰中包括了本结构的全部原子。图 1 是它们的最小平方平面图。它与提供的已知信息一致^[3]。

人工干预的起始套获得了完全的成功, 但它可能不是最简练的。通过对本起始套作进一步分析就会发现: (0, 2, 1) 反射和 (3, 12, 1) 反射可以组合出 (3, 10, 0) 反射来, 而它又可以和 (2, 9, 0) 反组合出 (1, 1, 0) 反射来。因此, (1, 1, 0) 反射出现在起始套中是乎是多余的。若这样, 运算仅需 28 套, 也许在这 28 套中同样能获得正确结构的信息。

3. 最后结果表明: 失碳倍半萜内酯分子中的 14 个碳原子和 3 个氧原子形成相连的 3 个环: A, B 和 C 环, 如图 2 所示。其中 A, B 均为椅式六元环, C 为五元环内酯。根据原子结构参数, 确定 A/B 呈顺式连接, B/C 也呈顺式连接。A, B 环各自的平面呈 119.6° 角, B, C 环各自的平面呈 80.6° 角。

本工作蒙马喆生、施倪承、陆琦和杨光明等同志帮助收集数据和协助完成了部分计算工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] International Table for X-Ray Crystallography. Vol 1.
[2] P. Swaminathan, J. McAlister and M. Sundaralingan, *Acta Cryst. B*, **36**, (1980) 880.
[3] 许吉祥、吴照华、沈季铭、陈朝环、吴毓林、周维善, 科学通报 **13** (1981), 823.
[4] 郑启泰、古元新、郑朝德、千金子, 物理学报, **30** (1981), 242.

DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURE OF
NORSESQUILERPENOID LACTONE

GU YUAN-XIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The molecular formula of Norsesquilerpenoid Lactone is $C_{14}H_{20}O_2$. The crystal belongs to the orthogonal system, with space group $D_2^4 - P2_12_12_1$. The cell dimensions are $a=7.526(3)$ Å, $b=24.642(10)$ Å, $c=6.887(2)$ Å. Four molecules are contained in a cell ($z=4$). Intensity data were collected on a RASA-IIS four circle diffractometer.

The original MULTAN-80 was proved to be not successful in solving the structure. The correct structure solution was obtained by improving distribution of reflexion indexes.

Finally, we analyse the cause of failure that original start set created and give reason for selecting new one.

求解非中心对称晶体结构的 人工相位退化法 (II)

——试解 $P2_1$ 空间群含重原子的复杂晶体结构

范海福 古元新

(中国科学院物理研究所)

1981 年 11 月 10 日收到

提 要

本文用一个比较复杂的、含重原子的晶体结构试验了人工相位退化法, 获得了满意的结果。

一、引 言

人工相位退化法^[1]是测定非中心对称晶体结构的一种新方法。它的特点是将相位推引过程分作两步。第一步解决结构因子实分量的正负号; 第二步解决结构因子虚分量的正负号。这样, 非中心对称情况下的相位问题就可以简化为类似于中心对称情况下的正负号问题。在文献[1]中已经用一个 $P2_12_12_1$ 空间群的由近似等重的原子组成的晶体结构作了试验。本文提供另一种典型情况下的例子——在一个属 $P2_1$ 空间群、含重原子的复杂晶体结构上的试验。这个试验连同文献[1]的试验有助于较为全面地说明人工相位退化法的效能。

二、试 验 步 骤

用作试验对象的是一个已知的晶体结构, $C_{64}H_{78}N_{10}O_{10}(LiBr)(CH_3CN) \cdot 2(CH_3CN)^{[2]}$; 晶胞参数 $a = 11.912 \text{ \AA}$, $b = 23.206 \text{ \AA}$, $c = 11.864 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 45'$; 空间群为 $P2_1$; 晶胞中含有两个分子。此晶体共有可观察衍射点 4961 个, 其中 $|E|$ 大于 1.45 的衍射点有 490 个, 这些点用于直接法的相位推演。

1. 推引结构因子实分量的正负号

根据文献[1]的讨论, 若将非中心对称晶体当作相应的中心对称晶体来推引结构因子的正负号, 所得结果将基本上是结构因子实分量的正负号。我们首先利用 MULTAN-80 程序获得收敛图底部 60 个衍射点及其 Σ_2 关系。由此出发, 用附加记号法很容易推引出这 60 个衍射点的正负号。这个过程非常简捷, 用手工推导也并不麻烦。所得结果同已知的结构因子相位比较, 发现它们与结构因子实部的正负号完全相同。这又一次证实了

文献[1]的估计.

2. 计算包含两个对映体的 E 图

将上面推出的60个正负号输入 MULTAN-80 程序使作 Karle 迭代, 求出全部 490 个 $|E| > 1.45$ 的衍射点的正负号, 然后计算 E 图. 根据文献[3], 用结构因子实分量的正负号配以归一化结构因子的模来计算 E 图, 所得结果将包含真实结构及其对映体, 还将包含总重量约占 36% 的鬼峰. 在本例中, 从 E 图可以找到与全部 95 个独立轻原子相应的 94 对峰. 此外还包含一些鬼峰. 在最大的 78 对峰中包含了 27 对鬼峰. 鬼峰的数目约占 35%. 这个比例同文献[3]的估计基本上相符.

3. 推引结构因子虚分量的正负号

取上述 E 图的前 78 对峰 (内中含有 27 对鬼峰) 近似地求出结构因子的实分量 A_H , 然后按 (1) 式求出 $|B_H|$

$$|B_H| = (|F_H|^2 - A_H^2)^{1/2}. \quad (1)$$

挑选出 29 个数值大、关系多的 $|B_H|$, 按 (2) 式

$$B_H = \frac{2\varphi}{V} \sum_{H'} A_{H'} B_{H-H'} \quad (2)$$

用文献[4]的方法推引其正负号. 结果得到两套可能的正负号. 其中一套同已知相位完全相符; 另一套则包含了 7 个错误的正负号. 将这两套正负号分别配上 $|B_H|$ 和 40 个 A_H 作 Karle 迭代, 结果由第一套正负号所得的品质因子较佳.

4. 计算消去双解的 E 图

用上述品质因子较佳的一套相位计算 E 图. 在这个 E 图中, 多数原子的对映体已被消去. 在最大的 40 个峰当中, 代表正确原子的峰有 31 个, 占 77.5%. 选取最大的 36 个没有对映体伴随的单峰 (其中包含 10 个鬼峰) 用以计算结构因子的相位并以此作电子密度图. 此图经用 MULTAN-80 中的 SEARCH 分程序处理, 可得一个包含 83 个峰的分片, 其中含有 11 个鬼峰, 而代表正确原子的峰有 72 个, 占 87%. 至此已毫无疑问, 继续通过电子密度图逼近, 很容易解出整个结构.

三、讨 论

1. 本例所用晶体结构原已由 Karle 测定过^[2]. Karle 在解这个结构的过程中遇到了对映双解的问题. 她首先利用结构化学知识辨认出 14 个轻原子的单解, 然后用 Karle 迭代解出整个结构. 在本试验中, 我们最初挑选出 26 个正确的单解时并没有依靠结构化学知识而是通过用分量关系式推引结构因子虚分量的正负号使单解自然地显现出来.

2. 在本例中相位推引的第一阶段——实分量正负号的推引是相当成功的. 原因之一是晶体含有重原子而且重原子只对结构因子的实分量有贡献. 因此人工相位退化法对于属 $P2_1$ 空间群并且含有一个独立的重原子的晶体将会特别有效. 鉴于本例晶体中每 94 个轻原子才含有 1 个溴原子, 如果重原子换成碘, 那么实分量正负号的推引将可能在含有 200—300 个独立轻原子的结构中顺利地进行.

3. 本例相位推引的第二阶段——虚分量正负号的推引是在含有相当大误差的情况下

进行的。因为用以计算 A_H 和 $|B_H|$ 的双解模型只包含 78 对峰, 其中相应于真实原子的峰只有 51 对, 占总数 94 对的 54%, 而鬼峰却有 27 对, 占总数 94 对的 29%。在此情况下分量关系式仍然能够获得比较满意的结果, 这说明分量关系式可以允许相当大的误差。反过来, 如果改善出发的双解模型, 分量关系式将有可能处理比本例还要复杂得多的结构。

4. 本例中关键性的正负号推引都是用手工进行。这表明人工相位退化法的简便易行。另一方面也表明一旦用计算机程序来执行这个过程, 人工相位退化法的效能还可以大为提高。

本工作承蒙 I. L. Karle 教授提供有关晶体的衍射和结构数据, 作者特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 范海福、古元新、许章保, 物理学报, **30** (1981), 1421.
- [2] I. L. Karle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974), 4000.
- [3] 范海福、千金子, 物理学报, **30** (1981), 594.
- [4] 范海福、郑启泰, 物理学报, **27** (1978), 169.

ARTIFICIAL PHASE DEGENERATION IN THE DETERMINATION OF NON-CENTROSYMMETRIC STRUCTURES (II)

—AN EXAMPLE OF SOLVING A COMPLEX HEAVY ATOM CONTAINING
CRYSTAL OF SPACE GROUP $P2_1$

FAN HAI-FU GU YUAN-XIN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, the method of artificial phase degeneration has been examined with a complex heavy-atom-containing crystal structure. The result obtained is satisfactory.